

HPLC マイクロカラム法による環境インパクト化学物質の土壌内移動特性評価

広島大学工学部 正会員 小松 登志子
 日本上下水道設計 河島 宏典
 広島大学工学部 正会員 福島 武彦

1. はじめに

農薬や肥料などによる土壌・地下水汚染は深刻な環境問題の一つである。本研究では、環境に影響を与える有害化学物質を環境インパクト化学物質 (Environmental Impact Chemicals; EICs) と定義し、EICs の土壌内移動特性の指標となる遅延係数 (R) を求め、評価する。遅延係数の測定法としては、山口ら¹⁾によって提案された HPLC マイクロカラム法を改良し、使用する土壌と有害化学物質の量をさらに低減させ、より迅速かつ簡便で、環境に対する負荷の少ないインパルス HPLC マイクロカラム法を提案する。また、Batch 試験で得られた吸着係数から求めた遅延係数との比較を行うことで、静的な状態での EICs の土壌への吸着とマイクロカラム法による吸着とを比較する。

2. 実験方法および条件

本実験で用いた装置図を Fig.1 に示し、作成した土壌カラムを Table 1 示す。遅延係数を求めた化学物質 ([] 内は波長) は、除草剤 (Asulam [260], Bentazone [225], 2,4-D [206], Simazine [220], Linuron [244]), 殺虫剤 (Carbofuran [272]), 殺菌剤 (Thiram [207]), 硝酸性窒素 (NO_2^- [214], NO_3^- [209]) を UV 検出器を用いて、比較物質 (重水 (D_2O), 塩素イオン (Cl^-)) を RID (屈折率) 検出器を用い、移動相は 0.005M の CaSO_4 溶液を用いて測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 間隙内流速と遅延係数の関係

得られた遅延係数 (NO_3^- , Linuron: 50ppm) と、間隙内流速の関係の一部を Fig.2 に示す。大部分の物質は間隙内流速が変化しても、遅延係数は変化せず一定であったが、Simazine や Linuron のように流速が遅くなるにつれて、遅延係数が大きくなっている例も見られた。また、Simazine や Linuron において、遅延係数 R が 1 に近い土壌は、Masa,

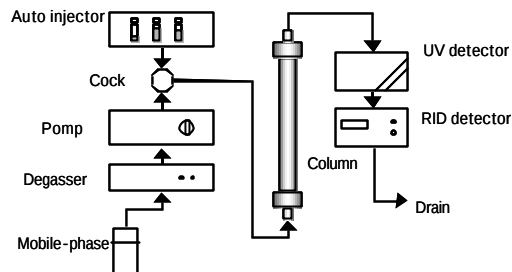


Fig.1 Experimental equipment.

Table 1 Properties of soil columns (Length=150mm, Inner diameter=4mm).

Soil type	Name	D (mm)	foc (%)	Sampling location
Sandy loam	(SL1000)	~ 1.0	0.43	Higashihiroshima
Sandy loam	(SL0425)	~ 0.425	0.43	Higashihiroshima
Masa	(Masa)	~ 1.0	0.02	Higashihiroshima
HJOERRING	(HJOE)	~ 1.0	0.18	Denmark
Loam	(Loam)	~ 1.0	2.97	Higashihiroshima
Brown forest soil	(BFS)	~ 1.0	2.29	Kagawa

(D: Particle size, foc: Organic carbon content)

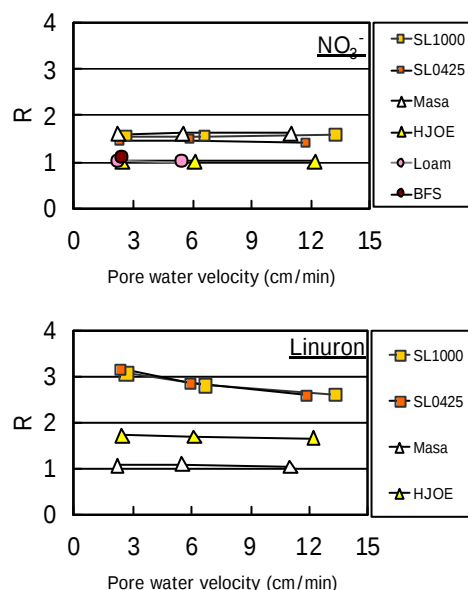


Fig.2 Effect of pore-water velocity on retardation factors.

HJOERRING, Sandy loam, (BFS, Loam) の順となった。ここで、Masa や HJOERRING の土は、砂質土でほとんど有機分を含んでいない。このことより、農薬の吸着機構が土壌に含まれている有機物量

キーワード：HPLC マイクロカラム法、環境インパクト化学物質 (EICs)、遅延係数、Batch 吸着試験、吸着係数

連絡先：〒 739-8257 東広島市鏡山 1-4-1 TEL&FAX : 0824-24-7824

に關係するのものと考えられる。

3.2 有機物含有率 foc と遅延係数の關係

有機物含有量 (foc) と遅延係数の關係一部を Fig.3 に示す。いくつかの農薬において、有機物含有量と遅延係数は比例關係にあることが分かった。特に Linuron においては、有機物含有率が1%未満の土壤でも、有機物に強く吸着して、流出が遅くなっていることが分かる。

3.3 EICs の濃度が遅延係数に与える影響

EICs の濃度が遅延係数に影響を与えるのかを調べた。結果の一部を Fig.4 に示す。どの農薬についても、本研究で用いた濃度の範囲においては、遅延係数の値は一定であった。しかし、Sandy loam においては、陰イオンの NO_2^- 、 NO_3^- 、 Cl^- で、濃度の低い場合に遅延係数が大きい値を示す結果となった。これは、この土壤の陰イオン交換容量が他の土壤より高いためであると思われる。

3.4 Flow 試験とBatch 試験での遅延係数の比較

Table 2 に Flow 試験と Batch 試験から求めた遅延係数 R を示す。Batch 試験からの遅延係数は $R=1+\rho K/\theta$ (ρ : かさ比重, K : 土壤吸着係数, θ : 体積水分含有率) で求めた。その結果、土壤に吸着しにくい Bentazone では、同程度の値を得た。Simazine に関して、Batch 試験から求めた遅延係数の方が大きいことがわかった。

4. 結論

5 種類の土壤, 11 種類の化学物質について、遅延係数を求め、間隙内流速, EICs の濃度, 土壤の有機物含有量について検討を行った結果、間隙内流速, EICs の濃度の変化に対して、遅延係数の値はほぼ一定であった。Asulam はどの土壤でもほとんど吸着せず、吸着性の強い Simazine や Linuron の遅延係数は、有機物含有量との間に高い相関が見られた。

HPLC マイクロカラム法から得られた遅延係数と Batch 試験の吸着係数から求めた遅延係数の比較を行った結果、両者に差がみられ、Batch 試験から求めた遅延係数の方が大きい値を示した。この原因としては、完全吸着平衡である Batch 試験に比べて、Flow 法では、完全吸着ではなく、非平衡吸着であることが考えられる。実環境中では土壤内を雨水などが浸透し、EICs が移動するため、その状況は非平衡と考えられるので、むしろ完全吸着平衡である

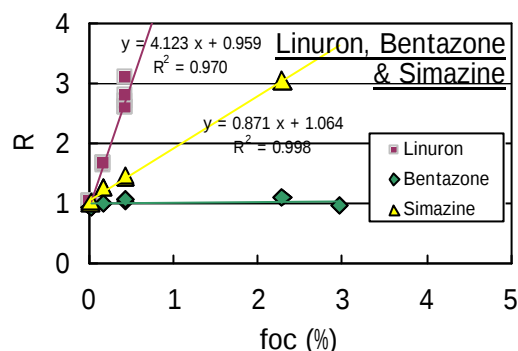


Fig.3 Effect of foc on retardation factors.

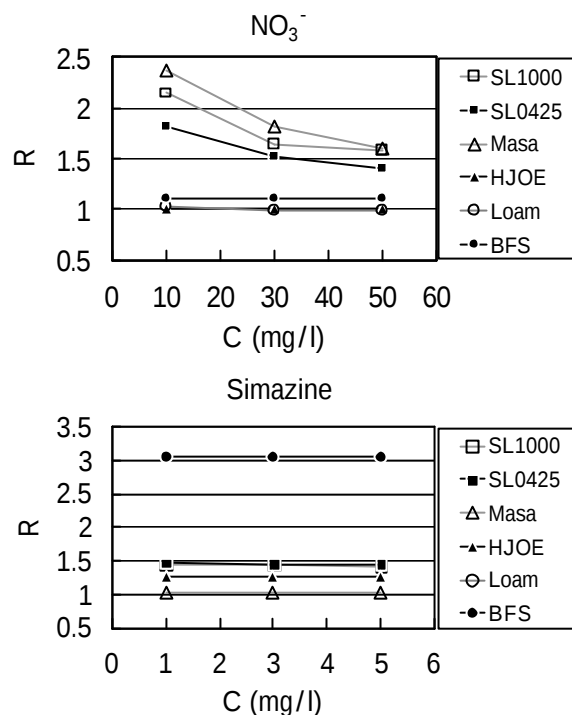


Fig.4 Relation between retardation factor and concentration.

Table 2 Comparison between retardation factors from flow experiment and batch experiment.

	Retardation factor R			
	Simazine		Bentazone	
	Flow	Batch	Flow	Batch
Sandy loam (<1.0mm)	1.4 ~ 1.6	2.6	1.1	1.1
Sandy loam (<0.425mm)	1.5 ~ 1.6	2.5	1.1	1.1
Loam (<1.0mm)	8.5	43.7	1.1	1.3

Batch 吸着試験によって求めた吸着係数で評価することには問題がある。したがって、EICs の移動特性を評価する際には、非平衡吸着における物質移動パラメータを考慮することが必要であると考えられるが、これについては、今後さらに検討が必要である。

参考文献

- 1) T. Yamaguchi et al.: Test of HPLC micro-column method for direct measurement of pesticide retardation in soils, Soil and Foundations, Vol.40, No.5, 143-148, 2000.