

残留性有機汚染物質（POPs）の土壌吸着特性に関する研究

長野高専 学生会員 ○畠山 卓
長野高専 正会員 酒井 美月

1. 目的

残留性有機汚染物質 Persistent Organic Pollutants（POPs）は国際的に協働して使用中止、削減の対策がとられている、環境中の挙動についても感心の強い物質である。POPs のうち、DDT、クロルデンなどの物質は過去に日本でも農薬として使用されていた。POPs はその K_{ow} （オクタノール/水分分配係数）の大きさから水より土壌に吸着し、作物への移行はないと考えられていた。しかし近年、土壌中の POPs が特にウリ科の作物へ移行するという現象が報告され、その際土壌の POPs 濃度と作物へ移行する POPs の量は比例しないということが明らかになっている¹⁾。この原因として POPs と土壌との吸着強度が異なることが考えられる。POPs と土壌の吸着強度により移行量が異なるとすれば、土壌中濃度を把握しても作物への移行リスクを正確に把握できない。本研究ではこの点に関する知見を得ることを目的とし、POPs と土壌の吸着強度が異なる要因について検討を行った。

2. 実験方法

2-1. 分析試料と抽出方法、パラメータの測定 分析対象試料は、農耕地土壌（4 種）、信濃川下流域（新潟市）において採取された水田土壌（5 種）、信濃川河川底質表層（3 種）および河川底質コア（1 箇所、7 層）である。吸着強度を評価するため、POPs の抽出は、水、水+メタノール（1：1 v/v 混合、以下水メタ）、アセトン、の極性の異なる 3 種の溶媒を用いた逐次抽出により行った。総濃度は各溶媒による抽出濃度の合計とし、吸着強度の検討には、土壌中に含まれる総濃度に対する抽出力の弱い各分の比率（%）を用いた。表 1 に検討のために使用したパラメータを示す。

2-2. 分析方法 固液比 1:5、150rpm にて 24 時間振とう抽出を行った。振とう後、3000rpm で 10 分間遠心分離し、上澄み液を定容し抽出液とした。カラムによる前処理を行い、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計 HR-GC/HRMS にて内部標準法により測定した。国際条約で POPs に指定されている物質のうち 25 種を測定対象とした。

2-3. 検討要因 吸着強度に影響を与える要因として、POPs の物性、土壌の性質、POPs が散布されてからの時間経過（エイジング）、のそれぞれによる違いを検討対象とした。土壌中の全量濃度に対し、上記の逐次抽出によりどの程度抽出可能であるか、抽出率を算出することにより POPs の物性値、土性との比較をした。また、エイジングの評価には 7 層分析した底質コアの、水田土壌から河川を経て底質として堆積した年代の測定の結果を反映させ、使用当時の状況と経年変化後の抽出率に変化があるか確認した。

表 1 検討要因と対象とする試料・パラメータの測定

要因	試料	パラメータ	調査法
POPs の物性	底質コア 底質表層	水溶解度・ K_{ow}	文献調査
土壌性質	水田土壌 農耕地土壌 底質	有機物量 (T-C, 強熱減量), 粒径組成	土質試験
エイジング	底質コア	堆積年代	年代測定

3. 実験結果・考察

3-1. 対象物質の測定結果 対象とした 25 物質のうち、延べ 13 種の物質が各種試料から検出された。底質から農耕地土壌より多くの種類が検出された（図 1）。水田土壌と底質は同じ集水域から採取したものであるが、底質が流入・堆積時の状況を保持していたため、上流に位置する水田土壌より種類として多くの POPs が検出される結果になったと考えられる。

3-2. POPs の物性 (K_{ow} ・水溶解度) と抽出率の関係
年代解析の結果, 1946 年～1996 年に堆積したとされる底質コア試料, 底質表層, 水田土壌から検出された各物質について, POPs の抽出率と K_{ow} の関係を検討した。底質コアの結果を図-2 に示す。水, 水メタともに K_{ow} と抽出率に負の相関が見られた。水溶解度と抽出率の関係ではすべての試料で正の相関が確認されたが, 水田土壌ではばらつきが大きかった。

3-3. 土壌性質と抽出量の関係 Dieldrin を対象に, 有機物量と水および水メタによる抽出率の関係について検討した。水+メタノールの結果を図-2 に示す。抽出率と有機物のパラメータとして強熱減量に負の相関が見られた。土壌の有機物含有量が大きくなるほど POPs の抽出率は低下していることが確認された。また逐次抽出で土性に応じた抽出率が得られることが明らかになった。ただし, 水による抽出では抽出可能な最大量が小さく, 濃度の高い農耕地などの試料には適用の際に考慮が必要であることが示唆された。

3-3. エイジング (時間経過) による影響 γ -HCH, Dieldrin, Chlordane 類について全量濃度に対する水, 水+メタノールの抽出率の経年変化傾向を図-3 に示す。 γ -HCH の抽出率は横ばいであり経年変化が確認できなかった。Dieldrin は, 時間が経つにつれて抽出率は減少していた。Chlordane 類については全量濃度が高くなる 1980 年代に水, 水+メタノール溶媒での抽出率が下がっていた。底質コアは集水域の農耕地土壌の年次経過を反映し, エイジングの影響が抽出量に反映されると考えた。しかしながら, K_{ow} を反映して POPs ごとに経年変化に伴う各溶媒での抽出傾向が異なった。特に, 土壌性質と抽出量の関係でも確認された, 水による抽出可能な最大量が小さいという問題点が, エイジングの影響を抽出率によって把握することにも影響していることが示唆された。したがって, エイジングによる影響を反映させるためには逐次抽出に用いる溶媒の極性について検討が必要であると考えられる。

4. 結論

POPs と土壌の吸着強度に与える要因について検討した結果, 溶媒の極性を変化させた逐次抽出法により土壌性質および POPs の物性に応じた土壌からの抽出量が得られ, 土壌の有機物量と POPs の K_{ow} が抽出率, すなわち土壌吸着に大きく影響していることを明らかにした。エイジングについては, POPs と土壌の吸着を評価するために重要な要因であると考えられるが, 現状では把握することが難しく, この確認のためには抽出方法においても更なる検討が必要であることが示唆された。

5. 参考文献

1) Otani, T.; Seike, N., Comparative effects of rootstock and scion on dieldrin and endrin uptake by grafted cucumber (*Cucumis sativus*). Journal of Pesticide Science 2006, 31, (3), 316-321.

謝辞 本研究は科研費 (25871036) の助成を受けたものである。

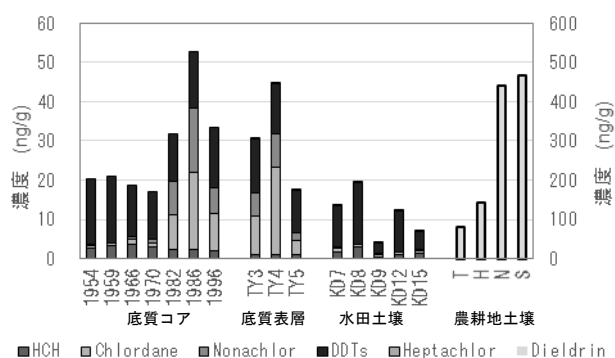


図-1 POPs濃度結果 (農耕地土壌のみ右軸)

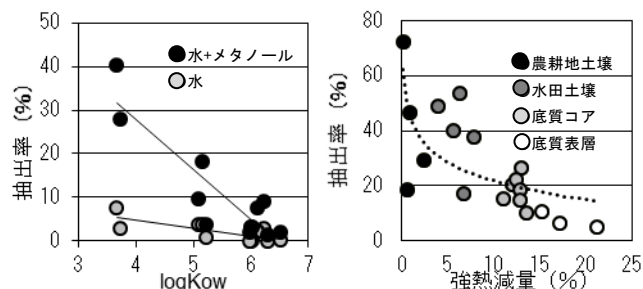


図-2 抽出率と物性 (左図) および土性 (右図) の関係

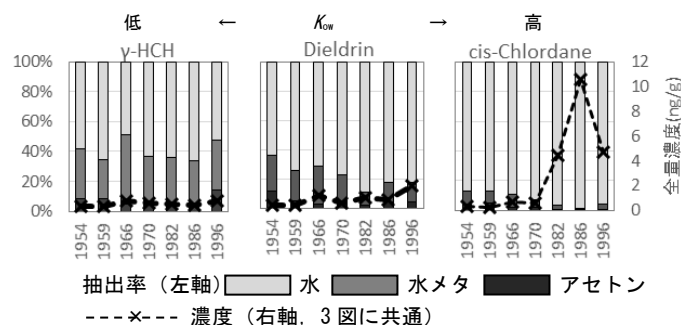


図-3 エイジングに伴う抽出率の経年変化