

(18) インパルス型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

Retardation of Multiple Environmental Impact Chemicals in Soils: Direct Measurement by Impulse Type HPLC Micro-Column Method

小松登志子*, 河島宏典**, 本下晶晴*, Per MOLDRUP***, 尾崎則篤*, 福島武彦****

Toshiko KOMATSU*, Hironori KAWASHIMA**, Masaharu MOTOSHITA*, Per MOLDRUP***,
Noriatsu OZAKI*, Takehiko FUKUSHIMA****

ABSTRACT; Rapid and accurate measurement methods for chemical sorption onto different soil types are needed to evaluate transport and fate of hazardous chemicals in soils and for risk assessment of new chemicals. Retardation of seven Environmental Impact Chemicals (EICs) in five different soils was measured using a high performance liquid chromatograph (HPLC) micro-column method. The HPLC micro-column system requires only small amounts of soil (3g) and chemicals (0.02mL impulse injection), and experiments are rapid and easy to perform compared to the traditional batch or larger-scale column experiments. Retardation factors for seven EICs (bentazone, carbofuran, 2,4-D, linuron, simazine; all organic pesticides and nitrate and nitrite) were determined by HPLC micro-column method. The retardation factors of the pesticides were mostly constant with varying flow velocity and concentration. Retardation factors for five out of seven pesticides showed a significant correlation with soil organic matter content. For comparison, traditional batch experiments were carried out for two pesticides and two soils. The retardation factor from batch experiments were generally larger than when determined by the micro-column method, suggesting non-equilibrium adsorption under the flow condition.

KEYWORDS; HPLC micro-column method, Retardation factor, Impulse application, Environmental Impact Chemicals (EICs)

1. はじめに

土壌・地下水汚染は土壌への有害化学物質の浸入によって引き起こされるが、それらの化学物質は、農地やゴルフ場へ散布される農薬類、肥料として農地に供給される硝酸性窒素、さらには自動車排ガス等により環境中へ放出される多環芳香族炭化水素類 (PAHs) など様々である。本研究ではこれらの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) と呼ぶ。こうした多様なEICsが土壌に浸入した際にどのように土壌内を移動するかを把握することは、土壌・地下水汚染対策さらには周辺水域の保全対策の基礎であり、非常に重要な課題である。

EICsの土壌内挙動を把握するには、様々な条件下での実験からより多くの実測データを蓄積することが重要である。これまでに農薬などのEICsの土壌内挙動をBatch吸着実験、土壌カラム実験あるいはライシメータ実験により明らかにしようとする試みは数多くなされてきたが^{1)~5)}、これらの実験方法によりEICsの土壌内挙動を解明する十分なデータを得るには相当の労力と時間を要する。そのため、様々な条件下でのEICs土壌内移動特性を迅速かつ簡

* 広島大学大学院工学研究科社会環境システム専攻 (Dept. of Social and Environ. Eng., Graduate School of Eng., Hiroshima Univ.)

** 日本上下水道設計株式会社 (Nippon Jogesuidou Sekkei Co., Ltd.)

*** Dept. of Environ. Eng., Aalborg Univ.

**** 筑波大学大学院生命科学環境研究科生命共存科学専攻 (Dept. of Integrative Environ. Sci., Graduate School of Life and Environ. Sci., Tsukuba Univ.)

便に把握することのできる手法が求められている。

近年、HPLC（高速液体クロマトグラフ）を利用して種々の有害化学物質の吸着特性を測定する方法が提案されているが^{9)~14)}、これらの研究の多くは実際の土壌ではなく、シリカゲルなどの多孔質媒体を用いている。筆者らは既報¹⁴⁾において、実際の土壌を充填したマイクロカラムをHPLCに組み込み、遅延係数（Retardation factor: R）を測定するHPLCマイクロカラム法を提案した。遅延係数とは土壌への吸着がない物質に比べ、対象物質が土壌内をどの程度遅れて移動するかを表す指標である。

既報¹⁴⁾ではEICsの供給をパルス型としており、HPLCの移動相をある一定時間EICsの溶液に切り替えて、EICsの流出曲線を求めたが、この供給方法では比較的多量の試料溶液を必要とする。そこで、試料の供給を少量注入型（インパルス型）にすれば、分析時間が短縮され、より多くの条件下での実験が可能となる。揮発性有機化合物（VOCs）などの気体の土壌内移動における遅延係数の測定に関しては、筆者らは既に土壌マイクロカラムをGC（ガスクロマトグラフ）に組み込み、試料の供給をインパルス型としたGCマイクロカラム法を提案している¹⁵⁾。この供給法をHPLCマイクロカラム法に適用すれば、パルス供給法よりさらに測定が迅速になり、EICsの土壌内移動特性評価のためのデータの蓄積に貢献できる。また、近年では環境分析に伴う多量の化学物質の利用により、環境への負荷が増大することが懸念されており、インパルス型HPLCマイクロカラム法は環境への負荷の低減にも貢献できる。

そこで、本研究ではインパルス型HPLCマイクロカラム法における諸条件（カラムサイズ、充填土壌の粒径等）を決定し、再現性の確認など実用化に向けて有効性を確認することにより、新たなEICsの土壌内移動特性評価法としてのインパルス型HPLCマイクロカラム法を提案する。また、実際にインパルス型HPLCマイクロカラム法により、土壌内移動特性を表す指標である遅延係数を求め、EICsの土壌内挙動がどのような要因（間隙内流速、土壌の有機物含有量など）により影響を受けるのかなど、EICsの土壌内移動特性を評価する。さらに、EICsの土壌内移動特性評価法として従来広く用いられてきたBatch吸着実験を行い、それにより得られる遅延係数とインパルス型HPLCマイクロカラム法（Flow試験）から得られる遅延係数を比較する。

2. 理論

連続浸透流中における土壌内での溶質移動を表す一次元移流分散方程式は次式で表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta} \cdot \frac{\partial S}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u_0 \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

ここで、C：溶質濃度、S：吸着相の濃度、 θ ：体積水分含有率、 ρ ：かさ比重、 D_0 ：分散係数、 u_0 ：間隙内平均流速、t：時間、x：距離である。

溶質の土壌への吸着が、線形瞬間平衡吸着であると仮定すると次式で示す関係式が成り立つ。

$$S = KC \quad (K: \text{吸着係数}) \quad (2)$$

式(2)を微分して式(1)へ代入すると、

$$\left(1 + \frac{\rho \cdot K}{\theta}\right) \frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u_0 \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3)$$

ここで,

$$R=1+\frac{\rho \cdot K}{\theta} \quad (R: \text{遅延係数}) \quad (4)$$

とすると, 式(3)は次式のようなになる.

$$R \frac{\delta C}{\delta t} = D_0 \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} - u_0 \cdot \frac{\delta C}{\delta x} \quad (5)$$

ここで, 溶質を瞬間的に供給した場合 (インパルス供給) の境界条件の下で式(5)を解くと, その解から次式のような関係が得られる.

$$\frac{R_a}{t_a} = \frac{R_b}{t_b} \quad (6)$$

式(6)より, ある物質の遅延係数 R_a が既知ならば, ピーク時間 t_a , t_b を実測することによって他の物質の遅延係数 R_b を決定することができる.

本研究では以上のようなインパルス供給に対する応答からの遅延係数決定法を「インパルス法」と呼ぶ.

3. インパルス型HPLCマイクロカラム法の提案

本研究では, 既報¹⁴⁾にて提案したHPLCマイクロカラム法におけるEICsの供給方法をインパルス型にすることにより, さらに迅速かつ簡便で, 環境への影響が少ない測定法に改良することを試みた.

インパルス型HPLCマイクロカラム法により遅延係数を決定するためには, カラムからのEICsの流出曲線から流出時間 (ピーク時間) を求める必要がある. そこで, カラムサイズ, 充填土壌の粒径が, インパルス型HPLCマイクロカラム法におけるEICsの流出曲線のピーク形状に与える影響, およびピーク時間の再現性について確認・検討する.

3.1 実験方法および条件

実験装置の概略図および機器類の概要をFig. 1, Table 1に示す. 移動相には0.005M CaSO₄溶液を用い, カラムオープンに25°Cに設定し, 土壌は広島大学生物生産学部圃場にて採取したSandy loamを使用した.

3.2 カラムサイズ・土壌粒径に関する検討

カラムサイズ・土壌粒径がEICs流出曲線のピーク形状に与える影響について検討を行うにあたり, サイズの異なる3種類のカラム (S, M, L) にそれぞれ2種類の粒径の土壌を充填し, 合計6種類のカラムを使用した. Table 2に6種類のカラムの詳細を示す. EICsとしては除草剤であるSimazineの5ppm溶液を用いた.

L, Mサイズでは鋭いピークを得ることができなかったため, Sサイズのカラムの結果のみをFig. 2に示す. ピークが確認できたカラムはS1000, S0425 (ポンプ流量: Q=0.5, 0.8mL/min), M1000 (Q=1.5, 2.0mL/min), M0425

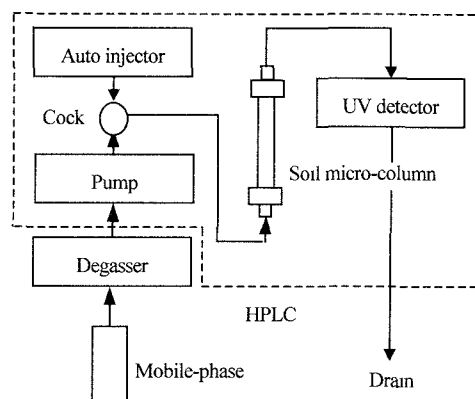


Fig.1 Schematic experimental set-up of HPLC micro-column method.

Table 1 Model number of the equipments.

System controller	SCL-10A _{vp} (SHIMADZU CO.)
Liquid chromatograph	LC-10AD _{vp} (SHIMADZU CO.)
Auto injector	SIL-10AD _{vp} (SHIMADZU CO.)
UV-VIS detector	UV10-A (SHIMADZU CO.)

Table 2 Properties of soil columns.

Name	Column length (mm)	Inner diameter (mm)	Particle size (mm)	Porosity (%)
L1000	250	10	<1	33.1
M1000	150	10	<1	32.4
S1000	150	4	<1	30.9
L0425	250	10	<0.425	37.1
M0425	150	10	<0.425	38.1
S0425	150	4	<0.425	35.0

($Q=1.0, 1.5, 2.0\text{mL/min}$)であった。Sサイズのカラムではピーク形状が鋭く、ピーク時間が正確に確認できたが、Mサイズにおいてはピークは認識していたもののピークの形状が鋭くないため、波形処理方法によってはピーク時間がずれてしまう可能性が大きい。

さらにMサイズカラムではピークの検出に時間がかかるため、測定時間がSカラムに比べて2倍以上になる。以上より、使用するカラムサイズは、Sサイズ（内径4mm×長さ150mm）が適当であると思われる。

次にカラムに充填する土壌の粒径（ $<1.0\text{mm}$ 、 $<0.425\text{mm}$ ）の影響について検討する。ピークの形は 0.425mm 以下のカラムの方が若干鋭くなっているが、ほとんど大差はなく、粒径 1.0mm 以下のカラムに関しても十分ピーク時間を確認することができた。粒径 1.0mm 以下を充填した方が自然土壌により近いと考えられる。したがって、HPLCマイクロカラム法では粒径 1.0mm 以下の土壌を長さ150mm、内径4mmのカラムに充填したものを使用するのが最適であると考えられる。

3.3 再現性に関する検討

Sサイズのカラム（内径4mm×長さ150mm: S1000, S0425）を使用してピーク時間の再現性について検討した。EICsのサンプルは NO_2^- 、 NO_3^- 、除草剤（Bentazone, Linuron, Simazine）を用い、UV検出器にて波長をそれぞれ214, 209, 225, 244, 220nmと設定し、測定した。カラムS1000の結果をTable 3に示す。

Table 3より分かるように、変動係数が最も大きいものでも1%未満であり、繰り返し精度に問題は見られなかった。S0425のカラムもS1000の場合と同様の結果を示した。したがって、前節での考察もふまえて、本研究では直径4mm、長さ150mmに粒径 1mm 以下の土壌を充填した土壌マイクロカラムを装着し、EICsの供給法をインパルス型にしたものをインパルス型HPLCマイクロカラム法とした。

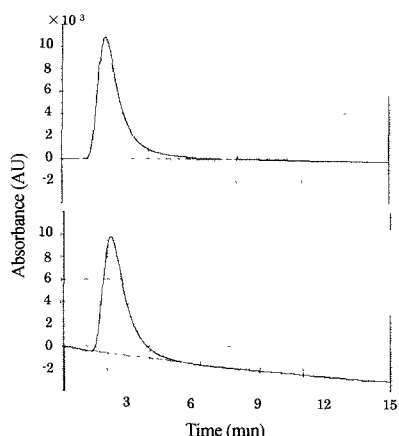


Fig. 2 Comparison of chromatograms with different soil particle sizes

Table 3 Reproducibility of peak time. Repetition number of the experiment was 3 for each chemical.

	Peak time (min)	Standard deviation	Coefficient of variation (%)
D_2O	1.93	0.002	0.1
NO_2^-	2.42	0.014	0.6
NO_3^-	2.31	0.003	0.1
Bentazone	1.53	0.002	0.1
Linuron	3.13	0.003	0.1
Simazine	1.98	0.001	0.1

4. インパルス型HPLCマイクロカラム法によるEICsの土壌内移動特性評価

本章では、前章において提案したインパルス型HPLCマイクロカラム法を用いて、実際に7種類のEICsの遅延係数を測定し、間隙内流速・土壌の有機物含有量・EICs濃度などの要因が遅延係数に与える影響について検討する。

4.1 実験方法および条件

以下の手順で実験を行い、式(6)を用いて遅延係数を算定する。

①土壌マイクロカラムの作成。

②移動相は 0.005M CaSO_4 溶液を使用。サンプルは移動相と同じ溶液に各物質の水溶解度を参考しにして溶かしたものを準備。

③土壌マイクロカラムをHPLCに接続し、HPLCシステムを起動させ、移動相を流す。

④カラムオープン温度・ベースラインの安定を確認した後、オートインジェクターによって流路にサンプルを注入し、カラムからの流出挙動をUV検出器によりモニタリング。

Table 4 Soil properties.

Soil name(abbreviated name)		Particle size (mm)	Organic carbon (%)	Particle density (g/cm ³)
Sandy loam (SL)	SL1000	<1.0	0.43	2.65
	SL0425	<0.425		
Masa (Masa)		<1.0	0.02	2.66
HJOERRING (HJOE)		<1.0	0.18	2.67
Loam (Loam)		<1.0	2.97	2.61
Brown Forest Soil (BFS)		<1.0	2.29	2.63

Table 6 Porosity and pore-water velocity for each soil column.

Column name※	Porosity (%)	Pore-water velocity (cm/sec) at each flow rate (Q: mL/min)		
		Q=0.10	Q=0.25	Q=0.50
SL1000	29.9	0.044	0.11	0.22
SL0425	33.6	0.039	0.099	0.20
Masa	36.2	0.037	0.092	0.18
HJOE	32.6	0.041	0.10	0.20
Loam	36.0	0.037	0.092	0.18
BFS	32.3	0.041	0.10	0.21

本研究で用いた土壌は、Sandy loam (広島大学生物生産学部園場: 粒径<1.0mm, <0.425mm), Masa (東広島市), HJOERRING (デンマーク), Loam (東広島市), Brown Forest Soil (香川県善通寺市)の5種類である。各土壌の土性をTable 4に示す。除草剤であるBentazone[225nm: 測定に用いたUV波長。以下同様], 2,4-D[206nm], Linuron[244nm], Simazine[220nm], 殺虫剤であるCarbofuran[272nm], その他に硝酸性窒素 (NO₂[214nm], NO₃[209nm]) についてUV検出器によりピーク時間を測定し、遅延係数を求めた。各農薬の特性をTable 5に示す。

4.2 遅延係数の算出法について

式(6)より対象物質の遅延係数 (式(6)における R_b) を算出することが出来るが、そのためには対象物質の流出のピーク時間 t_b と基準物質の遅延係数 R_0 、ピーク時間 t_0 が必要である。基準物質 (遅延係数: $R=1$) のピーク時間として、水の流出時間を用いる。水の流出時間はカラムの間隙率、ポンプの流量から算出した。 t_0 が既知であれば、対象物質のピーク時間 t_b をHPLCマイクロカラム法により測定すると、式(6)から対象物質の遅延係数 R_b が算出できる。本研究ではこのようにして対象物質の遅延係数を求めた。

4.3 間隙内流速と遅延係数の関係

本節では間隙内流速の違いにより、EICsの遅延係数がどのように変化するかについて検討する。HPLCのポンプ流量を0.1, 0.25, 0.5 (mL/min) と設定し、間隙内流速を変化させた。各流量における各土壌カラムの間隙率と間隙内流速をTable 6に示す。

得られた遅延係数と、間隙内流速の関係の一例をFig. 3に示す。LinuronやSimazineのように疎水性の高い物質 (Table 5参照) は、流速の増加と共に、遅延係数がやや減少する傾向を示したが、その他の物質は間隙内流速が変化しても、遅延係数はほぼ一定であった。疎水性の高い物質の遅延係数の変化に関しては、Table 3に示したピーク時間の変動係数を考慮しても、十分に有意な差であることは明らかである。

Table 5 Pesticide properties.

Name	Molecular weight	Water solubility: mg/L (°C)	LogKow
Bentazone	240.3	570 (20)	0.35
Carbofuran	221.3	320 (25)	1.89
2,4-D	221	311 (pH 9.2)	1.92
Linuron	249.1	81 (24)	3.00
Simazine	201.7	6.2 (20)	3.43

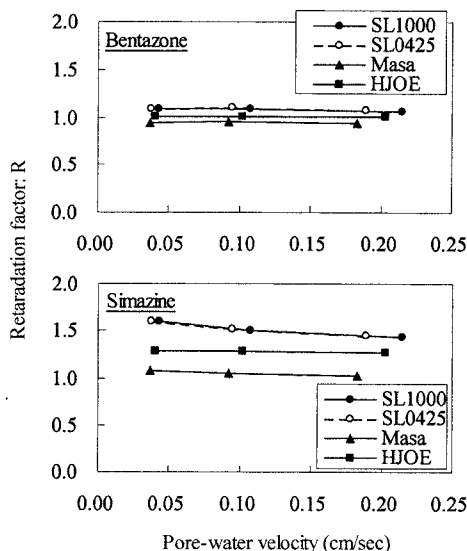


Fig. 3 Effect of pore-water velocity on retardation factors.

Table 7 Retention time of each chemical for different soils
($Q=0.1\text{mL/min}$).

Soil name	Retardation factor: R						
	Ben	Car	2,4-D	Lin	Sim	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
Masa	0.94	0.97	0.98	1.07	1.08	1.60	1.59
HJOE	1.01	1.15	1.04	1.71	1.29	1.02	1.01
SL1000	1.09	1.25	1.32	3.07	1.60	1.57	1.54
BFS	1.11	1.72	1.57	—	3.05	1.09	1.10
Loam	1.01	—	—	—	—	1.01	1.01

Table 8 Concentrations of applied EICs.

EICs	Concentration (mg/L)
NO ₂ ⁻	10, 30, 50
NO ₃ ⁻	10, 30, 50
Bentazone	10, 30, 50
Carbofuran	10, 30, 50
2,4-D	10, 30, 50
Linuron	10, 30, 50
Simazine	1, 3, 5

またTable 7に示すように、各物質の遅延係数R (>1)は、Masa<HJOERRING<Sandy loam<Brown Forest Soilの順に大きくなっている。ここで、Loamに関しては、得られたデータが少なく、その他の土壌と比較することが困難であったため、比較は行わなかった。Table 7には流量 $Q=0.1$ (mL/min) のみの結果を示しているが、その他の流量においても同様の傾向が見られている。MasaやHJOERRINGは砂質土であり、ほとんど有機分を含んでおらず、それらに比べてBrown Forest Soilは有機物含有量が高い (Table 4)。したがって、この結果は土壌の有機物含有量が多いほどRが大きくなることを示している。

4.4 有機物含有量 f_{oc} と遅延係数の関係

4.3において測定した各EICsの遅延係数と各土壌の有機物含有量 (f_{oc}) との相関関係について検討した。その結果の一部をFig. 4に示す。水溶性のNO₃⁻や親水性の強いBentazoneなどは遅延係数と有機物含有量との相関は見られなかった。しかしFig. 4に示すように、Carbofuran, 2,4-D, SimazineやLinuronといったlogKowが大きく (Table 5)、疎水性の高い有機化合物については、遅延係数と有機物含有量との間に強い正の相関が見られた。さらに、logKowの値が大きい農薬ほど回帰式の傾きが大きい、すなわち有機物量の多い土壌中で遅延しやすいことが分かる。以上より、土壌内におけるEICsの移動性にはEICsの疎水性の度合い (logKowなど) や有機物含有量等の要因が深く関わっていることが確認できた。

4.5 EICsの濃度が遅延係数に与える影響

実際の土壌汚染では汚染物質の濃度は様々であり、汚染レベルの違いによりEICsの移動特性が異なる可能性も考

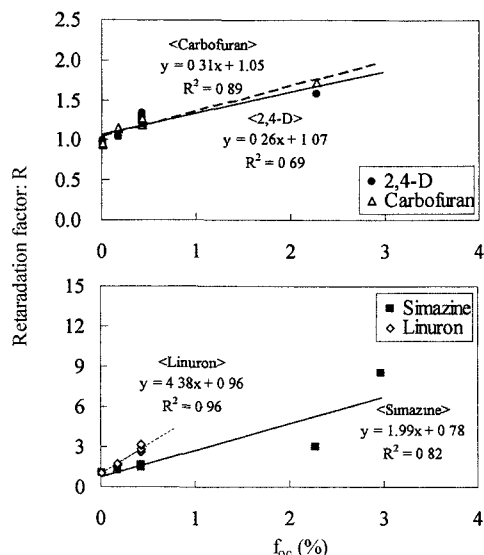


Fig 4 Relationship between f_{oc} of each soil and retardation factor..

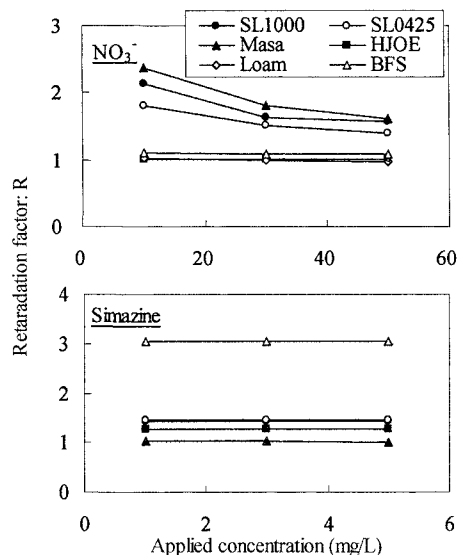


Fig 5 Relationship between applied concentration of EICs and retardation factor.

えられる。そこで、各EICsの土壌カラムへの供給濃度をTable 8に示すように設定し、EICsの濃度の違いが遅延係数に影響を与えるのかについて検討した。その結果の一部をFig. 5に示す。

陰イオンの NO_2^- 、 NO_3^- は、Sandy loamにおいて遅延している ($R > 1$) ことが分かる。これはSandy loamは陰イオン交換容量を持つ土壌であることを示していると考えられる。また低濃度の供給の場合に陰イオンの遅延係数が大きく、供給濃度の増加と共に遅延係数が減少していく傾向が見られた。これは、陰イオン交換容量に比べて陰イオン供給濃度が低濃度であると、陰イオンの交換が十分に行われるため、遅延が起こる。しかし、陰イオン供給濃度が高濃度になると、土壌の陰イオン交換座に対して陰イオンの浸入量が過剰となるため、十分な陰イオン交換が行われず、結果的に遅延が起こりにくくなったのではないかと考えられる。

農薬については、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、後述するBatch吸着実験により、農薬の供給量は土壌の吸着容量に比べてはるかに低いことが明らかとなっており、陰イオンの場合と同様に考えると、矛盾が生じる。これには陰イオンの土壌へのイオン交換速度と農薬のような有機化合物の土壌への吸着速度の違いなどがその要因として考えられるが、この点に関する検討は今後の課題である。

5. Batch試験法によるEICsの遅延係数の算出

5.1 実験方法および条件

EICsの遅延係数を求めるための従来法であるBatch試験を行った。用いた土壌はSandy loamとLoamである。対象とするEICsとしてBentazone, Simazineを選んだ。農薬を溶解させた溶液10mLと土壌（風乾土）5gを混合し、一定時間（Sandy loam: 1,2,4,8,12,24時間, Loam: 1,2,4,8,12,24,36,48時間）振とうした。その後、その混合溶液を遠心分離（8000rpm, 30min）し、上澄み液を孔径0.2 μm （ADVANTEC社製 MENBRAN FILTER）のろ紙でろ過し、そのろ液を採取した。ろ液中の農薬濃度をHPLCにて測定し、添加した農薬量から、ろ液中の農薬量を減ずることにより、土壌への農薬の吸着量を求めた。HPLCでの測定において、移動相は $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}=55/45$ （ $\text{CH}_3\text{COO}-\text{NH}_3$ にて $\text{pH}=6.8$ に調整）を用いた。カラムはODS-IIカラムを用い、カラムオープンの温度は25 $^{\circ}\text{C}$ 、ポンプ流量は1.0mL/minに設定した。

5.2 農薬の土壌吸着に関する時間的依存性

土の粒径・種類がBentazone, Simazineの土壌吸着の時間的変化に与える影響を調べた。その結果をFig. 6に示す。この結果、Bentazone, SimazineともにSandy loamに対する吸着は4~8時間程度で平衡状態に達していることが分かる。Loamに対するSimazineの吸着はSandy loamに対する場合に比べてよく吸着している。これは、LoamがSandy loamに比べて、土壌中の有機物含有量が多く、Simazineの疎水性が高いため吸着しやすいものと考えられる。この結果は前述したHPLCマイクロカラム法における結果と一致しており、農薬の土壌への吸着にはその農薬の疎水性の高さや土壌の有機物含有量が影響を与えることを示している。

5.3 吸着係数の決定

農薬の土壌への吸着現象は、吸着量と平衡濃度の関係を示す吸着等温線によって表される。そこで、Bentazone

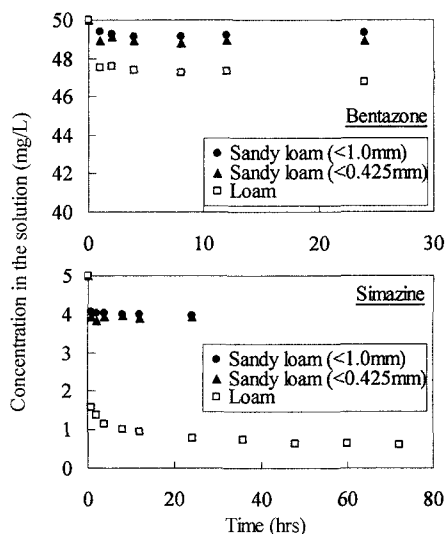


Fig. 6 The change of concentration in the solution with time. Initial concentrations are 50 mg/L (Bentazone) and 5 mg/L (Simazine).

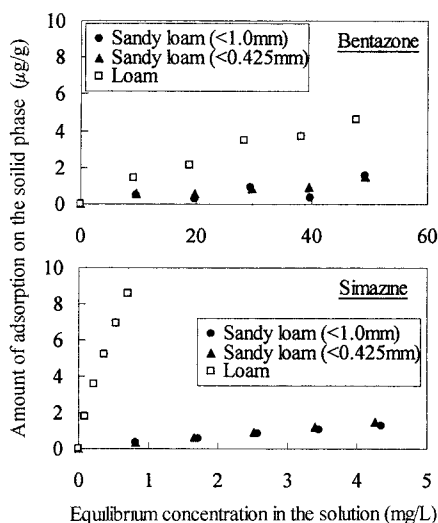


Fig. 7 Relationship between equilibrium concentration in the solution and amount of adsorption on the solid phase.

Table 9 Regression coefficient (R^2) obtained by the application of the adsorption isotherm (Linear) to the data from batch experiments.

EICs	Soil	R^2
Bentazone	Sandy loam (<1.0mm)	0.58
	Sandy loam (<0.425mm)	0.83
	Loam (<1.0mm)	0.97
Simazine	Sandy loam (<1.0mm)	0.99
	Sandy loam (<0.425mm)	0.99
	Loam (<1.0mm)	0.99

Table 10 Comparison of retardation factors from Flow and Batch experiments.

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

とSimazineの平衡濃度と吸着量の関係（吸着等温線）をFig. 7に示す。ここで、各農薬の土壌への吸着が平衡に達する時間として、前節5.2の結果をもとに、BentazoneについてはSandy loamで8時間、Loamで12時間とし、SimazineについてはSandy loamで8時間、Loamで48時間と設定した。

吸着等温線の傾きは吸着の強さを示しており、Fig. 7より、Sandy loam に比べてLoamへのSimazineの吸着は非常に強いことが確認できた。Bentazoneについても同様な結果が得られ、Loamの方が多く吸着している。また、Bentazoneに比べてSimazineの吸着等温線の傾きが大きく、Simazineの吸着性の強さを示している。

次に、平衡濃度と吸着量の関係に以下の吸着式を適用した。その適合度を表す指標である回帰係数 R^2 をTable 9に示す。

$$S=KC \quad (8)$$

ここで、S：吸着量、C：平衡濃度、K：吸着係数である。

Table 9より、Bentazone、Simazine共によく適合していることが分かる。Fig. 7からも、農薬の平衡濃度と吸着量の関係は明らかに線形関係であり、視覚的にも線形式の適合性が高いことが分かる。そこで、本研究では農薬の土壌への吸着は線形型であるとみなす。したがって、2.において述べたように、農薬の吸着が線形型であるとする、吸着係数と遅延係数の間には式(4)の関係が成立する。この式(4)を利用し、吸着係数から遅延係数を求める。

6. Flow実験・Batch試験から得られる遅延係数の比較

本章では、従来型のEICs移動特性評価法であるBatch試験法と、新たに筆者らが提案したインパルス型HPLCマイクロカラム法（Flow実験）から得られたEICsの遅延係数を比較する。

Table 10にFlow実験とBatch試験から得られた遅延係数Rを示す。Table 10より、土壌への吸着性の弱いBentazoneに関しては、それぞれの方法により得られる遅延係数に大きな差は見られない。しかし、土壌への吸着性の強い

Simazineに関しては、Batch試験から求めた遅延係数の方が大きく、特にLoamにおいてはその差が顕著である。これは、Batch試験とFlow実験における農薬と土壌との接触時間の違いに起因しているものと考えられる。すなわち、Batch試験においては土壌への農薬の吸着が平衡となるよう振とう（接触）時間を設定しているが、Flow実験では接触時間は最大でも1時間程度である。そのため、吸着平衡に達するまでに長時間を要するSimazineなどの農薬では吸着は平衡に達しておらず、非平衡吸着状態における遅延係数を測定している可能性が高い。このことは式(2)における吸着係数 K が、Flow実験の場合には非平衡吸着係数であることを意味する。この点については現在検討中である。このようにBatch試験とFlow実験で起こっている現象が違うものと思われる。したがって、従来Batch試験によって行われていた土壌内におけるEICs移動特性評価は適切ではない可能性がある。Batch試験とFlow実験がそれぞれどのような現象を記述しているのかについては、今後更なる検討が必要である。

7. 結論

筆者らが既報¹⁴⁾にて提案したEICsの土壌内移動特性評価法であるHPLCマイクロカラム法を、EICsの供給法をインパルス型にすることにより、より迅速かつ簡便な手法に改良することを試みた。使用するカラムサイズ、充填土壌の粒径の決定、実験結果の再現性の確認などを行い、新たなEICsの土壌内移動特性評価法としてインパルス型HPLCマイクロカラム法を提案することができた。

インパルス型HPLCマイクロカラム法を利用して実際にEICsの移動特性の評価を行った。本研究における流速の範囲内（0.037～0.22（cm/sec））では、疎水性の高いLinuronやSimazineに関しては間隙内流速の変化により若干の遅延係数の変化が見られたが、その他のEICsでは間隙内流速は遅延係数に大きな影響を与えていなかった。LinuronやSimazineといった疎水性の高い物質については、遅延係数と土壌の f_{oc} との間に強い相関が見られた。しかし、Bentazoneなどの親水性の高い物質の遅延係数は土壌の f_{oc} に関わらずほぼ一定であった。また、陰イオン交換容量を持つ土壌では、陰イオン供給濃度が低いほど遅延係数は増加したが、農薬は濃度によらず遅延係数はほぼ一定であった。

EICsの土壌内移動特性評価に従来用いられてきたBatch試験法から得られた遅延係数と、HPLCマイクロカラム法から得られる遅延係数との比較を行った。その結果、Batch試験から求めた遅延係数の方が高い値を示していた。両実験から得られた吸着係数が、Batch試験では平衡吸着係数であるのに対し、Flow試験では非平衡時の吸着係数であるものと推測され、これが両者の差の主な原因ではないかと考えられる。しかし、この点に関しては、今後より詳細な検討が必要である。

インパルス型HPLCマイクロカラム法は使用する土壌やEICs量が少ないため、環境分析に伴う環境負荷を低減させるのに有効であり、測定時間の短縮により多くの条件下での実験が可能となる。また、Flow型の実験であるため、土壌内の間隙水の移動に伴う実際のEICsの土壌内移動現象をより正確に記述する手法であるといえる。今後は本研究において明らかとなったBatch試験とFlow実験における遅延係数の差の原因を解明することにより、それぞれの試験法がどのような現象を測定しているのかを明らかにすることが必要である。それにより、さらに詳しく土壌内におけるEICsの挙動を解析することが可能となり、新たなEICsの土壌内移動特性評価法としてのインパルス型HPLCマイクロカラム法の確立に大きく貢献するであろう。

参考文献

- 1) Kookana, R. S., Aylome, L. A. G. and Gerriste, R. G.: Time-depend sorption of pesticides during transport in soils, Soil Science, Vol.154, No.3, pp.214-225, 1992.
- 2) 尾島勝, 李圭太, 堀勝也, 高橋英二, 坂本純二, 岩田光一郎: ゴルフ場グリーンにおける散布農薬の降雨に伴う土中浸透と拡散に関する実験的研究, 水工学論文集, Vol.35, pp.635, 1991.

- 3) 尾島勝, 松浦史登, 田村新吾, 李圭太: 芝地上の散布農薬の表面流出と土中浸透に関する基礎的実験, 水工学論文集, Vol.35, pp.627, 1991.
- 4) 堀秀郎, 加藤充哉, 塚林裕, 矢田峯子, 橋場久雄: 簡易ライシメーターを用いたゴルフ場農薬の降雨時流出挙動の検討, 全国公害研究誌, 17(1), pp.23, 1992.
- 5) Suzuki, T., Kondo, H., Yaguchi, K., Maki, T. and Suga, T.: Estimation of leachability and persistence of pesticides at golf courses from point-source monitoring and model to predict pesticide leaching to groundwater, Environ. Sci. Technol., Vol 32, pp.920-929, 1998.
- 6) Zhong, W. Z., Lemley, A. T. and Wagenet, R. J. Quantifying pesticide adsorption and degradation during transport through soil to ground water, American chemical society, Vol.31, No.5, pp 61, 1986.
- 7) Szabo, G.: Adsorption coefficient (K_{oc}) and HPLC retention factors of aromatic hydrocarbons, Chemosphere, Vol.21, No.4-5, pp.495-505, 1990
- 8) Szabo, G.: Prediction of the adsorption coefficient (K_{oc}) for soil by a chemically immobilized humic acid column using RP-HPLC, Chemosphere, Vol.21, No.6, pp.729-739, 1990.
- 9) Szabo, G.: Determination of the adsorption coefficient (K_{oc}) of some aromatics for soil by RP-HPLC on two immobilized humic acid phase columns, Chemosphere, Vol.21, No.6, pp.777-788, 1990
- 10) Pussemier, L., Szabo, G. and Bulman, R. A.: Prediction of the soil coefficient K_{oc} for aromatic pollutants, Health Physics, Vol.21, No 10-11, pp.1199-1212, 1990.
- 11) Kordel, W., Stutte, J. and Kotthoff, G. HPLC-screening method to determine the adsorption coefficient in soil-comparison of immobilized humic acid and clay mineral phases for cyanopropyl columns, Sci. Total Environ., Vol.162, No.2-3, pp.119-125, 1995.
- 12) Xu, F., Liang, X. -M., Su, F., Zhang, Q., Lin, B. -C., Wu, W. -Z., Yediler, A. and Kettrup, A.: A column method for determination of soil organic partition coefficients of eight pesticides, Chemosphere, Vol.39, No.5, pp.787-794, 1999.
- 13) Xu, F., Liang, X. -M., Lin, B. -C., Su, F., Schramm, K. -W. and Kettrup, A.: Soil column chromatography for correlation between capacity factors and soil organic partition coefficients for eight pesticides, Chemosphere, Vol.39, No.13, pp.2239-2248, 1999.
- 14) Yamaguchi (Komatsu), T., Poulsen, T.G., Moldrup, P. and Rolston, D. E.: Test of HPLC Micro-column Method for Direct Measurement of Pesticide Retardation in Soils, Soils and Foundations, Vol 40, pp. 143-148, 2000.
- 15) Yamaguchi (Komatsu), T., Inoki, H. and Moldrup, P.: Gas chromatography micro-column method for measuring retardation of volatile organic chemical gas transport in soils, Japan Society of Civil Engineering (JSCE) J. of Environmental Systems and Engineering VII-2, pp 13-22.