阿蘇火山灰土における有機汚染物質の吸着実験*

藤田一城**・廣畑昌章**・榮田智志**・永村哲也**・松下 裕**・松岡良三**

Adsorption Experiments of Organic Contaminant Compounds by Aso Volcanic Ash Soil*

Itsusei FUJITA**, Masaaki HIROHATA**, Satoshi SAKAEDA**,
Tetsuya NAGAMURA**, Hiroshi MATSUSHITA** and Ryoza MATSUOKA**

Abstract

To investigate the adsorbability of organic contaminants on original Aso volcanic ash soil, the removal volatile organic compounds (VOC), pesticides components in the monitoring items and the environmental quality standard items in the Kankyou-kihon-hou adsorbed on the soil packed in a large column were examined in this paper. The results showed that their adsorbability was influenced by water solubility of organic contaminants and the number and kinds of hydrophilic functional groups in the compounds.

Key Words: Aso volcanic ash soil, pesticides, water-solubility, hydrophilic functional group

要 旨

阿蘇火山灰土の有機汚染物質に対する吸着性を明らかにするために大型カラムを用いて環境基本法に基づく環境基準項目および要監視項目の農薬成分および揮発性有機化合物(汚染物質)((VOC))の負荷及びその溶出に対するいくつかの実験を行った。その結果、阿蘇火山灰土の吸着性は有機汚染物質のそれぞれの水溶解性および分子内の親水性官能基の種類、数に影響する事が明らかになった。

キーワード: 阿蘇火山灰土、農薬、揮発性有機化合物(有機汚染物質)、水溶解性、親水性官能基

* 本論文の一部は日本地下水学会1998年秋季講演会(富山、1998年10月16日—18日)にて発表。

** 熊本県保健環境科学研究所 地下水科学室()

1. はじめに

熊本平野は、従来豊かな地下水に恵まれてきた(熊本県企画開発部、1996)。しかし、地下水の揚出量の増加と農業形態の変化等による地下水涵養水量の減少により地下水量には変化が見られている(栗城、1996)。そのため熊本の地下水も僅かではあるが減少しているといわれている(熊本県企画開発部、1996)。そこで地下水量の増加のために人工涵養の試みがなされている(菊池ら、1987)。

この豊かな熊本の地下水には、今も活動が続いている阿蘇火山の火山活動噴出物の堆積が少なからず関与しているといわれている。このような阿蘇火山噴出物堆積物の起源の一つと考えられる現在の阿蘇中岳火山灰土について、一般的肥料成分の一つであるリン酸およびアンモニウムイオンの高い吸着性が認められ、さらにイオン成分の溶出結果は、阿蘇火山灰の関わる地域での地下水水質特性に関与することを明らかにした(藤田ら、1998)。

地下水の涵養において地下に浸透する水は農業用水さらに実験的人工涵養には河川等の公共域の水が用いられる。これらの水にはリン酸およびアンモニウムイオン以外に様々な有機汚染物質の存在が考えられる。そこで、今回阿蘇火山灰土の有機汚染物質に対する吸着性を明らかにするため、環境基本法に基づく環境基準項目および要監視項目の農薬成分および揮発性有機汚染物質の吸着除去能について、化学構造(化学物質の持つ官能基の種類と数)を一つの因子として考察した。

2. 実験

2.1 試薬

アセトン、n-ヘキサン、ジクロロメタン、酢酸エチルは和光純薬社製残留農薬測定用300を使用した。揮発性有機汚染物質の測定用メタノールは、和光純薬社製インフィニティピュアメタノールを使用した。揮発性有機汚染物質の火山灰土への負荷及び溶出水溶液測定には、関東化学社製揮発性有機化合物混合標準液Ⅱを使用した。農薬の火山灰土への負荷及び溶出水溶液測定には、関東化学社製農薬混合標準液 1 (GC 対象13種)を使用した。農薬測定用の固相抽出剤は、ジーエルサイエ

ンス社製 GL-pak PLS-2を用いた。揮発性有機汚染物質を測定するための水(検量線作成及び希釈用)は、住友精密工業社製 VOC 測定水を煮沸しケミカルクリーンルームで冷却して使用した。

2.2 機器

電気炉は、柴田科学社製セラミックマッフル CM-3000を使用した。農薬の定量には、MSD 付きガスクロマトグラフのフィニガンマット社製マグナムを使用した。揮発性有機汚染物質の定量には、日本電子社製磁場型質量分析装置 GC-MS DX-303S を使用した。

2.3 火山灰土カラムへの揮発性有機汚染物質及び農薬の負荷

阿蘇火山灰土および熱処理後の阿蘇火山灰土を充填したカラムを既報と同様に調整した(藤田ら、1998)。有機汚染物質の負荷実験を行うため、カラムに充填した火山灰土の最上層部の10gと揮発性有機汚染物質及び農薬の混合溶液をそれぞれに混ぜ合わせ、そのままカラム最上層部に静置した。

2.4 通水実験および物理化学的性状の測定

揮発性有機汚染物質及び農薬の負荷後のリン酸アンモニウム水溶液による通水実験及び物理化学的性状の測定は、既報(藤田ら、1998)に従い行った。

2.5 環境基本法に基づく環境基準項目および要監視項目の農薬成分の定量

固相抽出ガスクロマトグラフ質量分析法に従い定量した(環境化学研究会編、1993 pp377-400)。

2.6 環境基本法に基づく環境基準項目の揮発性有機汚染物質の定量

ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法に従い定量した(環境化学研究会編、1994 pp441-450)。

3. 結果および考察

3.1 加熱による表面特性および化学成分の変化

阿蘇火山灰土の有機汚染物質に対する吸着性を検討するため、熱処理をした阿蘇火山灰土を用い

て検討した。阿蘇火山灰土について、電気炉を使用して500℃および1000℃で24時間加熱し、自然冷却により処理した火山灰土についてその表面特性(比表面積、細孔容積、平均細孔半径)さらに蛍光X線による酸化体の成分分析を行った。その結果を表1及び2に示した。比表面積は、500℃処理火山灰土で非処理の4分の1に、さらに1000℃による加熱で100分の1に減少している。細孔容積は500℃処理火山灰土で5分の1、さらに1000℃による加熱で400分の1にまで減少している。細孔半径は、500℃処理火山灰土で非処理の1.2倍さらに1000℃による加熱で2倍にまで拡大している。

3.2 阿蘇火山灰土への農薬の負荷

既報(藤田ら、1998)で使用した通水実験用カラム装置を使用し、カラム充填火山灰土上部に環境基準及びその要監視項目に指定されている農薬のBPMC、DDVP、プロピザミド、MEP、IBP、イソプロチオラン、ベンチオカーブ、ダイアジノン、CNP、CAT、TPN、イソキサチオン、EPNを10 μg 、50 μg 、500 μg 負荷し、水田での一般的リン酸アンモニウムの濃度(日高、1998)と考えられる2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ で流下するときの火山灰土への農薬の吸着性を調べ、その結果を図1、2及び3に示した。また、今回使用した農薬の水への溶解性(mg/ℓ) (日本植

物防疫協会編、1994)および脂溶性指標のLogPo/w (Iijima et al、1997)を表3に示した。

図1に示すように10 μg を負荷しても実験カラムの下の方よりBPMC、プロピザミド、DDVPの3種類は、火山灰土への吸着はほとんど行われることなく負荷した農薬の90%が溶出している。

BPMCとDDVPは、共に水溶解性が500 mg/ℓ 以上と高い。さらにDDVPは芳香環を分子内に有

表3 環境基準項目農薬の水溶性

Table 3 Water-solubility of pesticides in the Kankyo-kihon-hou

農薬名	水溶解度(mg/ℓ)	LogPo/w
IBP	1000	3.2
DDVP	1000	1.4
BPMC	610	2.2
イソプロチオラン	50	2.6
ダイアジノン	40	3.3
ベンチオカーブ	30	3.7
プロピザミド	15	2.5
MEP	14	2.7
CAT	5	1.6
イソキサチオン	1.9	3.3
TPN	0.6	2.8
CNP	0.25	4.8
EPN	不溶解	3.3

表1 阿蘇火山灰土の熱による表面物性の変化

Table 1 Change of surface properties by heat of Aso volcanic ash soil

	比表面積	細孔容積	平均細孔半径
	m^2/g	ml/g	$\text{\AA}$
未処理	11.898	0.046	79.34
500℃	2.80	0.0076	92.4
1000℃	0.17	0.0012	169

表2 阿蘇火山灰土の熱による蛍光X線の成分変化

Table 2 Change of components of fluorescence X-ray by heat of Aso volcanic ash soil

	%								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	SO_3	TiO_2	K_2O	Mn_2O_3
未処理	55.5	14.55	13.78	8.03	3.11	2.01	1.56	1.39	0.207
500℃	54.1		25.49	11.92		3.33	2.42	2.15	0.425
1000℃	54.6		27.70	12.56			2.20	2.29	0.382

図1 阿蘇火山灰土への農薬負荷後(10 µg)のリン酸アンモニウム溶液による溶出挙動

Fig. 1 Elution behavior of pesticides (10 µg each) from the column packed with Aso volcanic ash soil using ammonium phosphate as an eluent (Column I.D. 89cm, length 75cm flow rate 450ml/hr)

しない直鎖のリン酸エステルであり、BPMC は分子内に芳香環を有しているが、酸アミド結合さらにエステル結合の親水性の高い官能基を二つ有している。この2つの物質は高い水溶解性及び官能基の土壌への疎水性相互作用による土壌吸着がほとんど機能しないために溶出したと考えられる。プロピザミドは、BPMC、DDVP に比較して低い水溶解性であり、MEP とほぼ同じ水溶解性および LogPo/w を示しているにもかかわらず今回実験火山灰土カラムへは吸着されず溶出している。これは、プロピザミドが BPMC と同じ酸アミドの親水性官能基を持つために土壌への疎水性相互作用による土壌吸着がほとんど機能しないために溶出していると考えられる。その他の農薬については、10 µg の負荷では溶出は見られない。

50 µg と 500 µg の農薬を負荷したときの結果を図2、3に示した。MEP、イソプロチオラン、ベンチオカーブは LogPo/w の低い順番に、負荷した農薬量の40%が溶出している。また水溶解性が 500mg/l 以上の IBP は(BPMC、プロピザミド、DDVP のように負荷した農薬の90%量の溶出ではないが)60%近くの溶出がみられる。

500 µg 負荷後の溶出において CNP が僅かに溶出が見られるが、その他のダイアジノン、CAT、TPN、イソキサチオン、EPN は全く負荷後の溶

出が見られない。ダイアジノン以外は水への溶解度(表3)は 5 mg/l 以下で非常に水溶解性が低いために土壌への吸着反応が起きていると考えられる。ただし、ダイアジノンは、CNP、TPN、イソキサチオン、EPN に比較して水溶解度は高い値を有しているが、分子内のピリミジン骨格による分子内のイオン性による吸着が大きく働いている可能性が高いために溶出が見られないと考えられる。

3.3 阿蘇火山灰土への揮発性有機化合物の負荷

農薬成分は水溶解性が低く、火山灰土に対して負荷後に溶出が見られないものがある。そこで農薬より低分子であり水溶解性も高い揮発性有機化合物に対する吸着性を検討した。11項目の揮発性有機汚染物質を 100 µg 負荷し 2 µg/ml のリン酸アンモニウム水溶液で流下するときの火山灰土への吸着性を調べ結果を図4に示した。なお、11項目の揮発性有機汚染物質の略号と水溶解性(g/l) (環境庁 1994)を表4に示した。水溶解度が 2.0g/l をこえるジクロロメタン、シス1,2-ジクロロエチレン、シス1,3-ジクロロプロペン、トランス1,3-ジクロロプロペン、1,1,2-トリクロロエタンを阿蘇火山灰土に負荷しても吸着されることなく溶出をしている。ただしシス1,2-ジクロロエチレンは僅かではあるが吸着される。また、水溶解

図2 阿蘇火山灰土への農薬負荷後(50 μ g)のリン酸アンモニウム溶液による溶出挙動

Fig. 2 Elution behavior of pesticides (50 μ g each) from the column packed with Aso volcanic ash soil using ammonium phosphate as an eluent (Column I.D. 89cm, length 75cm flow rate 450ml/hr)

性が2.0g/l以下のトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素は、一部が火山灰土に吸着され一部がカラムより溶出している。

3.4 加熱処理火山灰土への有機汚染物質の吸着

3.4.1 農薬の吸着

農薬の土壌への吸着性は、一般的には土壌に含まれる有機性物質との相互作用である(中野、1991)と言われている。阿蘇火山灰土中に含まれると考えられる有機物の影響を検討するため及び吸着のための表面特性を変化させ未処理火山灰土の有機汚染物質(今回の実験で使用)に対する吸着

性を明らかにするため、火山灰土を500℃および1000℃で処理して実験カラムに充填し、農薬10 μ gを負荷し2 μ g/mlのリン酸アンモニウム水溶液で流下するときの火山灰土への吸着性を図5、6に示した。

500℃および1000℃で熱処理した火山灰土は比表面積が非加熱の火山灰土に比較し1/4から1/100に変化するときの農薬の吸着性は、図6に示すように大きく変化している。図1および図5では、全くカラムより溶出の見られないダイアジノン、CNP、CAT、TPN、イソキサチオン、EPN(火山灰土に完全に捕集されている)についても、1000℃で処理した阿蘇火山灰土と相互作用を起こ

図3 阿蘇火山灰土への農業負荷後(500 µg)のリン酸アンモニウム溶液による溶出挙動

Fig. 3 Elution behavior of pesticides (500 µg each) from the column packed with Aso volcanic ash soil using ammonium phosphate as an eluent (Column I.D. 89cm, length 75cm flow rate 450ml/hr)

図4 阿蘇火山灰土へのVOC負荷後(10 µg)のリン酸アンモニウム溶液による溶出挙動

Fig. 4 Elution behavior of VOC (10 µg each) from the column packed with Aso volcanic ash soil using ammonium phosphate as an eluent (Column I.D. 89cm, length 75cm flow rate 450ml/hr)

表4 揮発性有機化合物の水溶性

Table 4 Water-solubility of Volatile organic compounds in the Kankyo-kihon-hou

揮発性有機化合物名	略号	水溶解度(g/l)
トリクロロエチレン	TCE,	1.07
テトラクロロエチレン	PCE	0.15
1,1,1-トリクロロエタン	MC	0.044
四塩化炭素	CCl ₄	0.8
ジクロロメタン	DCME	20
1,1,2-トリクロロエタン	112EAN	4.5
1,1-ジクロロエチレン	11DCEN	2.25
シス1,2-ジクロロエチレン	CDCEN	3.5
シス1,3-ジクロロプロペン	C13PEN	2.7
トランス1,3-ジクロロプロペン	T13PEN	2.8
ベンゼン	C6H6	1.8

すことなく溶出している。

ただし、ダイアジノンは、分子内にピリミジン骨格を有するために他の農薬に比較して表面積を殆ど有していない状態(含有有機物も皆無と考えられる)の1000℃処理火山灰土とも相互作用を有している。ダイアジノンはCNP、CAT、TPN、イソキサチオン、EPNに比べ高い水溶解性を有しているにもかかわらず非熱処理の火山灰土に対し負荷後の溶出がCNP、CAT、TPN、イソキサチオン、EPNと同様全く見られないことを裏付けるものである(図1)。ダイアジノンは、土壌そのものへの高い吸着性があることを示していると考えられる。

図5 500℃熱処理阿蘇火山灰土への農薬負荷後(10 μg)のリン酸アンモニウム溶液による溶出挙動

Fig. 5 Elution behavior of pesticides (10 μg each) from the column packed with Aso volcanic ash soil treated at 500°C using ammonium phosphate as an eluent (Column I.D. 89cm, length 75cm flow rate 450ml/hr)

図 6 1000℃熱処理阿蘇火山灰土への農薬負荷後(10 μg)のリン酸アンモニウム溶液による溶出挙動

Fig. 5 Elution behavior of pesticides (10 μg each) from the column packed with Aso volcanic ash soil treated at 1000℃ using ammonium phosphate as an eluent (Column I.D. 89cm, length 75cm flow rate 450ml/hr)

3.4.2 揮発性有機化合物の吸着

農薬の阿蘇火山灰土への吸着性は、未処理火山灰土と500℃熱処理火山灰土との間に大きい違いは見られない。さらに未処理火山灰土への揮発性有機汚染物質の吸着性が殆ど見られていない。そこで1000℃で処理した阿蘇火山灰土に揮発性有機汚染物質100 μgを負荷し2 μg/mlのリン酸アンモニウム水溶液で流下するとき揮発性有機汚染物質の負荷後溶出挙動を検討した。

揮発性有機汚染物質の土壌負荷後の溶出濃度において1000℃で処理した阿蘇火山灰土と未処理のあいだには大きい変化は見られない(結果は示さず)。

4. まとめ

熊本の地下水には今も活動を続けている阿蘇火山の火山活動噴出物の堆積が少なからず関与しているといわれている。このような阿蘇火山噴出物堆積物の起源の一つと考えられる現在の阿蘇中岳火山灰土について、人工涵養実験の一つとして有機汚染物質に対する吸着性を明らかにするために大型カラムを用いて環境基本法に基づく環境基準項目および要監視項目の農薬成分および揮発性有機汚染物質の負荷及びその溶出に対するいくつかの実験を行った。その結果、阿蘇火山灰土の吸着

性は有機汚染物質のそれぞれの水溶解性および分子内の親水性官能基の種類、数に影響する事が明らかになった。

参考文献

- 栗城 稔(1996)：人工涵養の技術、地下水学会誌39、33-45.
- 熊本県企画開発部(1996)：『熊本の水資源』、p11-33.
- 菊池良介・井原邦明・依光春実(1987)：阿蘇西麓台地における散水実験について、地下水学会誌、29、9-18.
- 藤田一城・廣畑昌章・松崎達哉・松下 裕・松岡良三(1998)：阿蘇火山灰土によるリン酸及びアンモニウムイオンの吸着と地下水のイオン組成への影響、衛生化学、44、386-391.
- 環境化学研究会編(1993)：『環境水質分析法マニュアル』P377-400.
- 環境化学研究会編(1994)：『新しい排水基準とその分析法』P441-450.
- 日高 伸(1998)：土と水と食品の硝酸をめぐる諸問題 シンポジウム講演資料 pp68-75、東京.
- 日本植物防疫協会編(1994)：『農薬ハンドブック』日本植物防疫協会.
- Iijima K., Saka M., Odanaka Y. and Matano O. (1997) "Multiresidue Analytical Method of Pesticides by GC-MS" *J. Pesticide Science* 22, 17-26.
- 環境庁編(1994)：『化学物質環境データ集』.
- 中野政詩(1991)：「土の物質移動学」東京大学出版会、p131-146.
- 日本化学会編(1993)：「土の化学」学会出版センター P168-173.
- (受付：1998年12月4日、受理：1999年3月30日)