

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：3 3 9 1 9

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：2 3 7 8 0 3 4 2

研究課題名（和文） 土壤中の疎水性有機化学物質の存在形態解析に対する新たなアプローチ

研究課題名（英文） Effects of humic substances on adsorption of dieldrin in soil

研究代表者

村野 宏達 (HIROTATSU MURANO)

名城大学・農学部・助教

研究者番号：0 0 5 7 0 7 9 8

研究成果の概要（和文）：

疎水的有機化学物質の土壤中の存在形態の解明に対する基礎的知見を得、今後の研究の発展に繋げることを目的として研究を行った。腐植物質の種類によりディルドリンの吸着性が異なり、フルボ酸が吸着を阻害する可能性を示した。今後、農薬などの有機化学物質の土壤吸着を調べる際には、腐植の官能基特性などと関連付けて調べていく必要があることを示唆した。現在、得られた結果の裏付けを得るべく、さらに研究を進めている。

研究成果の概要（英文）：

Dieldrin is one of persistent organic pollutants (POPs) and organochlorine pesticides. Although the use of dieldrin has been restricted or banned for more than three decades, the chemical is still detected in some crops, especially in cucurbits. Organic chemicals with high hydrophobicity tightly adsorb on soil particles, and thus usually these chemicals are hardly taken up by plants from soil. Furthermore, the residual dieldrin in soil must have changed to bound residue, and most of it cannot be taken up by plants. However, some POPs including dieldrin, which have existed over three decades, are somehow taken up by cucurbits, which suggests that bioavailable POPs still exist in those soils. In the present study, the existence form of dieldrin in soil was examined.

It has been suggested that the main adsorption sites of POPs on soil are soil organic matters. Therefore, both humic and fluvic acids and humin were extracted from soil, and the adsorptions of dieldrin on these humic substances were examined by batch method.

The adsorption amounts of dieldrin on soil removed humic and fluvic acids were lower than those on the soil without treatment. These results suggest that humic acid and fulvic acids affected on the adsorption of dieldrin on soil.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：境界農学・環境農学

キーワード：難分解性有機汚染物質、土壤、腐植物質、吸着、脱着

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、問題となっている長期に土壤中に残留する疎水性有機化学物質の植物吸収（作物残留）の問題は、既往の理論では説明できない。これにより、作物への残留量削減や土壌浄化対策は対処療法的になってしまっている。土壌に強固に吸着され生物が利用しにくい形態（bound residue、Gevao et al. 2000）になる疎水性有機化学物質がなぜ植物に吸収され土壌溶液中に存在するのかが未解決のままである。

(2) 疎水性有機化学物質は、残留性有機汚染物質（POPs）に代表されるように、ヒトへの蓄積性が高く、発ガン性を有するものが多い。さらに、難分解性で長距離移動性が高いため、地球規模の汚染が問題となっている。これら疎水性有機化学物質は、水溶性が低く、土壌に強固に吸着される（Wauchope et al. 2002）。また、土壌中における存在時間が長いほど、土壌にいつそう強固に吸着されるようになり bound residue になる。それにもかかわらず、土壌中で 30 年を超えて残留する POPs が、植物に吸収されることが報告されており、土壌に強固に吸着するとされている疎水性有機化学物質がなぜ植物に吸収されるのかが未解決のままになっている。本研究では疎水的有機化学物質の代表として POPs を用いて、この問題の解決に取り組むこととした。

(3) POPs の土壌吸着および土壌溶液の溶解を腐植物質との相互作用に着目し、理想系で明らかにする。その後、残留土壌での POPs の動態を明らかにすることとした。残留土壌での POPs などの疎水性有機化学物質の土壌吸着および土壌溶液への溶解に関わっていると考えられる腐植物質を土壌より抽出し、これらの腐植物質を取り除いた土壌もしくは添加した土壌を用いて、腐植物質の疎水性有機化学物質の吸着・溶解への寄与率を吸脱着試験により明らかにすることとした。

2. 研究の目的

(1) 土壌残留 POPs の存在形態を土壌吸着と土壌溶液への溶解の両面から調べることにより、疎水性有機化学物質の土壌吸着機構の解明だけでなく植物が吸収可能な土壌溶液中の疎水性有機化学物質の存在機構を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) バッチ法で、疎水性有機化学物質の土壌吸着および土壌溶液への溶解を腐植物質との相互作用に着目しながら明らかにすることとした。ディルドリンの土壌吸着が土壌のどの構成要素に依存するものかを調べた。

(2) 吸着媒体である土壌は、未処理土壌、有機物除去土壌（無機鉱物）および有機物除

去土壌にそれぞれの腐植（ヒューミン、フミン酸、親水性フルボ酸、疎水性フルボ酸）を処理した土壌を準備し、これらのシリーズの土壌への吸着特性をバッチ法（図 1 左）で調べた。バッチ法は、溶液中のディルドリン濃度を測ることにより、固体と液体の間のディルドリンの分配率が分かるため、固体に吸着されたディルドリン量を測定しなくてよく、迅速かつ正確な操作が可能な方法である。

(3) 次に、土壌構成要素によって吸着したディルドリンの吸着強度が異なるかどうかを、吸着実験で作成した土壌シリーズに対して脱着操作をバッチ法で繰り返すことにより調べた（図 1 右）。

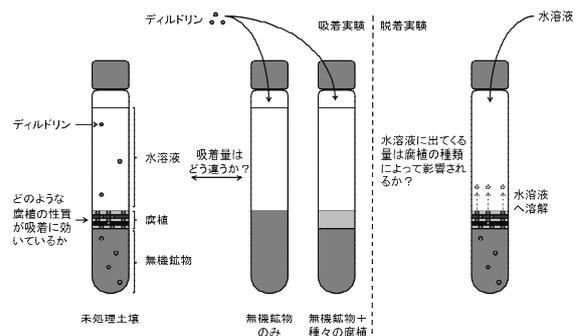


図 1 バッチ法によるディルドリンの土壌吸着・脱着実験の概要

4. 研究成果

(1) ディルドリンの土壌への吸着は、24 時間で平衡に達し、96 時間目まで吸着量に変化は見られなかった（図 2）。無処理土壌への K_d 値は、 $50,000(\text{Kg L}^{-1})$ で、極めて吸着性が高いことが示された。

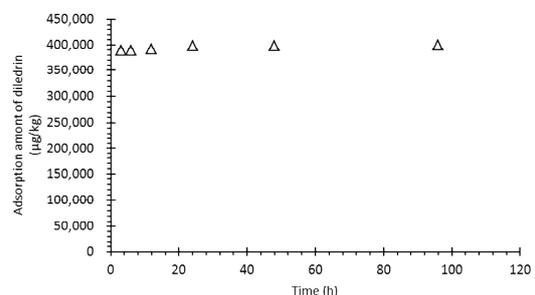


図 2 ディルドリンの土壌への吸着量の経時変化

(2) 土壌からフミン酸とフルボ酸を抽出し、抽出後の残渣（無機成分とヒューミンの混合物）にこれらの腐植物質をそれぞれ添加して、ディルドリンの吸着量の違いを調べた。各処理土壌へのディルドリンの吸着強度は、ヒューミン＋無機成分 > フミン酸＋ヒューミン

+無機成分>無処理土壌>フルボ酸+ヒューミン+無機成分の順(図3)となった。

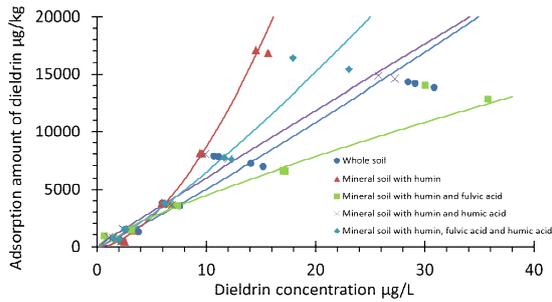


図3 各種処理土壌へのディルドリンの吸着

従来、農薬などの有機化学物質の土壌吸着は、土壌中に存在する腐植などの有機物質を一樣の性質をもつものと捉えて解析される。しかし、本研究の結果は、無処理土壌よりもフミン酸とフルボ酸を抽出した残渣で有機物含量の低い、ヒューミン+無機成分がもっともディルドリンを多く吸着し、次いで、このヒューミン+無機成分にフミン酸を添加したものとなり、腐植物質の種類によりディルドリンの吸着性が異なることを示した。中でも最も水溶性の高いフルボ酸をヒューミンと無機成分の残渣に加えると、未処理土壌よりも低い吸着性を持つことを示した。通常、土壌中の有機物は有機化学物質を吸着する性質を持つ機能のみに注意が払われるが、本研究の成果は、フルボ酸が有機化学物質の吸着に負の影響を与える可能性を示唆するものであった。

(3) フルボ酸が有機化学物質の吸着に負の作用を示す可能性が示唆されたことは、従来の概念とは異なる。そこで、フルボ酸+ヒューミン+無機成分試料への吸着に着目して実験を進めた。フルボ酸はその構造の中に芳香族環やアルキル基などの疎水的な部分とカルボキシル基などの親水的な部分を持つ両親媒性物質である。この両親媒性のせいしつが、ディルドリンの吸着に影響を与えているのではないかと考えた。ヒューミンは他の腐植物質であるフミン酸やフルボ酸と比べると最も疎水的な腐植物質である。すなわち、ヒューミンはディルドリンを吸着するだけでなく、フルボ酸とも疎水的な相互作用を示す可能性が考えられる。そこで、ヒューミンと無機成分の残渣にディルドリンとフルボ酸を添加するタイミングを変えることを試みた。ヒューミン+無機成分にディルドリンを吸着させた後にフルボ酸を添加した実験の方が、ディルドリンとフルボ酸を同時添加した実験よりも吸着性が高くなった。さらに、時間差で添加した試料とヒューミン+無機

成分の吸着傾向が似ていた(図4)。

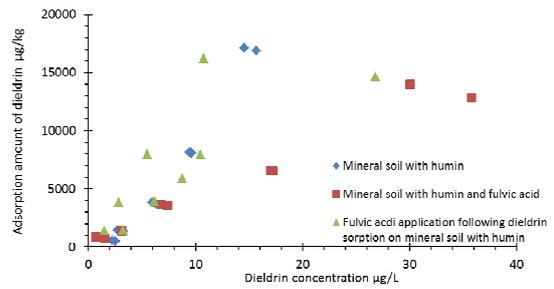


図4 フルボ酸がディルドリンの土壌吸着に与える影響。

(4) これは、無機成分とヒューミンを混合したものにフルボ酸とディルドリンを同時添加すると、フルボ酸の疎水的な部分がヒューミンの疎水的な部分に吸着し、親水的な部分が溶液側を向くことによりディルドリンの吸着が阻害されている可能性を示唆していた(図5)。同時に、一旦ヒューミンに吸着したディルドリンはフルボ酸によって容易に脱着しない可能性が示唆された(図6)。

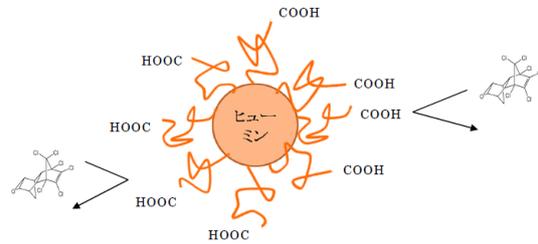


図5 フルボ酸のヒューミン吸着阻害概念図

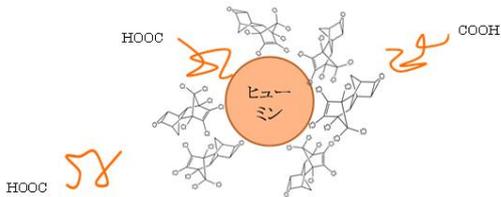


図6 ヒューミンに吸着したディルドリンのフルボ酸による脱着の概念図

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計2件)

- ① 村野宏達・武智まり奈・柿下夏凜・磯井俊行・清家伸康・大谷卓 (2012) 土壌

中における有機化学物質の挙動(第1報)
—ディルドリンの土壌吸着と各腐植物質
の関係—。日本土壌肥料学会 2012 年大会。
(鳥取)

- ② Murano H., M. Takechi, K. Kakishita, T. Isoi, No. Seike, T. Otani (2012) Effects of humic substances on adsorption of dieldrin in soil. SETAC North America 33rd Annual Meeting; Society of Environmental Toxicology and Chemistry. November 2012, Long Beach, US.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村野 宏達 (MURANO HIROTATSU)

名城大学・農学部・助教

研究者番号：00570798

(2) 研究分担者 なし

()

研究者番号：

(3) 連携研究者 なし

()

研究者番号：