

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 18 日現在

機関番号：53601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25871036

研究課題名(和文)長期土壌残留性汚染物質の時間経過に伴う生物利用可能性変化の評価

研究課題名(英文)Evaluation of availability changes with long time aging of Persistent organic pollutants (POPs) in soil

研究代表者

酒井 美月 (Sakai, Mizuki)

長野工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：50418688

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：長く土壌に蓄積する残留性有機汚染物質(Persistent Organic Pollutants)について、生体への影響を「アベイラビリティ=利用可能性」という指標で表し、残留する全量濃度によらない、実際に作物、生物などへの影響の可能性のある部分を選択的に抽出する分析手法を用いて土壌のリスクを正確に評価するための要因を把握することを目的とした。土壌の性質、物質の物性、エイジングの影響、を要因と想定し、抽出率との検討を行った結果溶媒の極性を变化させた抽出法によって、評価できることが明らかになった。現状のリスクを把握するための選択抽出において土壌性質が大きな要因であると結論付けられた。

研究成果の概要(英文)：Availability of Persistent Organic Pollutants in agricultural soil and sediment was characterized by the sequential solvent extraction using series of shaking with water, and 50% methanol-aq, and finally with acetone. Effects of POPs in soil to cultivated plant does not depend on total concentration that defined by availability of POPs in soil. It was assumed that availability was changed by 1) Soil character shown in ignition loss, 2) Chemical properties of POPs shown in n-octanol water partition coefficient (Kow), 3) long time aging of POPs in agricultural soil. The 50% methanol-aq extractability of POPs with low ignition loss tended to be high. The POPs extracted by 50% methanol-aq tended to be high with low Kow values in soil. These results can be indicated that availability of POPs in soil for a half century can be shown by the sequential solvent extraction. It is suggested that main factor of effect on availability is soil properties for evaluate risk of POPs pollution soil.

研究分野：環境科学

キーワード：POPs 土壌残留濃度 アベイラビリティ 逐次抽出

1. 研究開始当初の背景

1-1 研究対象物質に関わる状況

残留性有機汚染物質 (Persistent Organic Pollutants, POPs) とは、残留性(難分解性)、生物蓄積性、長距離移動性および毒性のすべての特性を有する物質として定義され、適切な対応と管理が求められる物質である。「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」により国際的に協調して使用の削減、廃絶等が推進されている。とくに日本国内では、過去に多く使用され、禁止措置により現在は使用されていない農薬等が POPs に含まれており、この条約の発効に基づいた環境モニタリングによって、概ねその環境中での分布実態は把握されつつある。使用停止後には環境媒体中濃度が減少したが、その減少速度は近年鈍化していることが報告されている¹⁾²⁾。土壌中での POPs 濃度の減少は、分解・溶出・揮発・脱着等の物理・化学的な消失と、小動物・微生物・植物への吸収など生物学的な消失で説明されている。近年の減少速度の鈍化は、これに加え、物質の環境中への放出後の時間経過すなわち、エイジングが減少に影響していることを示唆する。

1-2 近年の影響事例とリスク評価の現状

近年、POPs 残留土壌から作物への移行は土壌中の残留量に比例しない、との報告がある³⁾。この理由として、土壌から作物への物質の移行には、土壌特性、化学物理特性に加え先に述べた散布からの時間経過「エイジング」が関係しているためと思われる。このことは、土壌中での全量をモニタリングにより把握しても、その値により生物影響を評価できない、事を意味する。

土壌中の POPs について、「土壌中での存在状態による、物理・化学的な移動のしやすさ、動植物への利用されやすさ」などをすべて包括し「availability・アベイラビリティ」と定義した場合、先の土壌特性、化学物理特性、エイジングのすべてを考慮した評価が必要となる。しかし、現在一般的に行われている POPs 濃度の測定法では、土壌と物質の吸着度合いなどを加味できずアベイラビリティの把握は不可能である。すなわち、土壌中の物質のリスクを正確に評価できていない可能性がある。

2. 研究の目的

本研究では、POPs の「アベイラビリティ＝生物利用・化学的・物理的移動のしやすさ」について、土壌性質、化合物の物性、およびエイジングによる変化を把握し、評価することを目的とする。

汚染土壌から生体への POPs 吸収・移行について、土壌に残留する全量が影響する訳ではなく、土壌性質などによって利用可能濃度(移行可能性)が異なり、植物への吸収量が変化するという事は、土壌から作物・生体への影響を把握するためにはそれに適した土壌濃度測定および評価法が必要となるこ

とを示唆する。本研究では、POPs アベイラビリティの評価には、①残留する土壌の性質 ②残留する物質の物性 ③エイジングの影響、の3つの検討が必要であると考え、それぞれを把握するとともに、3つの指標の影響度合いを判断し、包括した評価を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

3-1 対象物質

測定対象とした POPs は、国際条約で POPs に指定されている物質のうち、HCB, Drins (Ardrin, Dieldrin, Endrin), Heptachlor, Heptachlor Epoxide, DDE(*o,p'*, *p,p'*), DDD(*o,p'*, *p,p'*), DDT(*o,p'*, *p,p'*), Chlordane(*cis,trans*), Nonachlor(*cis,trans*), Oxychlordane, HCH(α , β , γ , δ), Mirex, Endsulfan I, II, Endsulfansulfate の 25 物質である。

3-2 対象試料

分析対象試料は全国各地にて採取された農耕地土壌 (n=4, 試料名:T, H, N, S)、新潟県の信濃川下流域において採取された水田土壌 (n=5, 試料名:KD7, KD8, KD9, KD12, KD15)、信濃川河川底質表層 (n=3, 試料名:TY3, TY4, TY5) および河川底質コア (n=1, 堆積年代別に7層, 1954~1996) の4種類、19試料である。

3-3 測定項目

対象とした試料について、POPs 濃度の測定と、検討用パラメータの測定をそれぞれ行った。

3-3-1 POPs の濃度測定

1) 全量濃度の測定

通常 POPs の全量濃度の測定はアセトンによるソックスレー抽出などを利用し、土壌に残留すると考えられる POPs をできる限り抽出する強い方法がとられる。対象の試料についてもアセトン・ソックスレー抽出を行い全量濃度を把握した。一方で、本研究における検討課題である「アベイラビリティ」を評価するためには、穏やかな抽出法で抽出出来る濃度を把握する必要があり、同一の試料について極性を変えた溶媒による選択抽出法を試みた。そのため、選択抽出法による濃度の総和として全量濃度を算出することも可能であり、この全量濃度にたいし選択抽出法による抽出率を算出することが妥当であると判断した。ソックスレー抽出の結果と、選択抽出法による総和に大きく差違が無いことを確認の上、総和値を全量濃度として使用した。

2) 選択抽出法

土壌に残留する全量が生物や植物に影響するわけではない、と言う事情から、利用可能な部分的な抽出を土壌から行い、土壌残留濃度の評価をする必要がある。清家ら⁴⁾は POPs の土壌残留濃度とそこで生育した植物体中の濃度から、土壌の溶媒による部分抽出

法により植物体への影響を評価した。また、溶媒抽出の極性を変化させることで、土壤吸着強度に応じた土壤からの抽出率が得られることを示唆している⁵⁾。本研究では土壤と POPs の吸着強度を評価するため、POPs の抽出は水、水+メタノール（比率 1:1、以下水メタ）、アセトンという、極性の異なる 3 種類の溶媒を用いた逐次抽出により行った。これにより各種の溶媒による抽出しやすさは、土壤との結びつきの強さに反比例するものとして結果の検討を行う。

3) 前処理・測定法

すべての試料で溶媒ごとに固液比 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。逐次抽出のため、1 つの試料について水、水メタノール混合液（以下水メタ）、アセトンの順に 3 回上記の行程を繰り返しそれぞれを抽出液とし分析した。各抽出液に内部標準物質を加え、ケイソウ土カラムにより分配抽出し、エバポレーターで 1ml 程度に濃縮した。さらにカラム (ENVI-CARB+PSA) 処理後、100 μ l に窒素濃縮し分析試料とした。底質試料には硫黄が含まれることによる測定の妨害が考えられたため、銅による硫黄除去処理を加えて行った。測定は高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計 HR-GC/HRMS にて内部標準法を用いて行った。

3-3-2 アベイラビリティを評価するパラメータの測定

吸着強度への影響を評価するためのパラメータは要因ごとに必要な項目を測定した。表 1 に示す。

表 1 検討要因とするパラメータの測定

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
土壤性質	水田土壤 農耕地土壤 底質	有機物量 (炭素含量 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	年代解析

4. 研究成果

4-1 対象物質の濃度測定結果

対象とした 25 物質のうち、延べ 21 種の物質が検出された。振とう抽出の結果から、安定して分析が可能と判断された 13 種類 (HCH 類, Chlordane 類, drin 類, DDT 類) について結果の検討をした。それぞれの試料の分析結果を全量濃度として図 1 に示す。

農耕地土壤では、T、N、S の試料から Dieldrin、H から Dieldrin 及び、Heptachlor が検出された。検出物質は主にこの 2 種類で

あり、その他の物質はほとんど検出されなかった。農薬の使用が禁止されてから約 40 年経過後も、農耕地に残留し検出されることが確認された。底質では HCHs (α , β , δ), DDTs 類, Dieldrin, Chlordane 類の 14 物質が検出された。その他の 8 物質については回収率の低い値や、定量、検出下限以下の値だったため、結果から除いた。

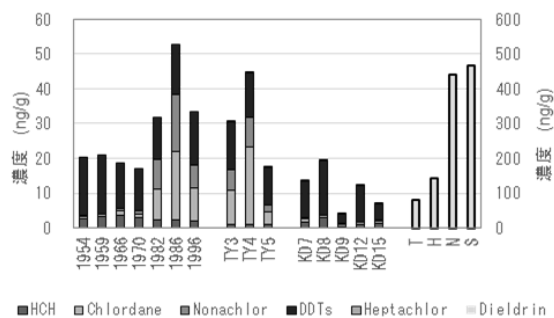


図 1 土壤中 POPs 全量濃度結果 (農耕地土壤のみ右軸)

底質コア、表層で水田土壤より多くの種類の POPs が検出された。水田土壤と底質は同じ集水域から採取したものであるが、底質では使用当時の状況がある程度保持されているのに対し、水田土壤では使用停止後、環境中における分解、流出などの影響を経て堆積している物質が減少している可能性が考えられる。農耕地土試料は検出物質が少ないが濃度は底質や水田試料の 10 倍以上の濃度が検出されている試料があることが確認された。また底質コア試料の結果から、年代により濃度、物質構成が異なり、DDTs、HCHs は農薬としての使用が多かった 40 年前付近にピークを持ち、一方 Chlordane, Nonachlor 類は農薬使用でなくシロアリ駆除剤として使用された 1980 年代後半にピークとなった。このことから使用時期が底質土の濃度に反映されていることが示された。

4-2 土壤性質の測定結果

検討対象とするためのパラメータとして、土壤性質の測定を行った。表 2 に底質コア試料の強熱減量 (有機物量の指標) および土壤密度と底質の堆積年代を示す。農耕地土壤、水田土壤ではとくに有機物量の指標となる強熱減量、T-C が試料によって大きく異なり、POPs の使用された地点により残留した際の吸着強度に影響を与えていることが考えられる。底質では表層、コアともに農耕地、水田にくらべ強熱減量が大きく観測され、POPs が残留した場合の吸着強度が大きくなる可能性が示唆された。これらのパラメータと、POPs の物性、底質コアの年代測定結果を基に土壤吸着強度を選択抽出による抽出率として検討した。

表 2 底質コアの土性測定結果

体積年代	1954	1959	1966	1970	1982	1986	1996
強熱減量(%)	13.0	12.0	12.4	12.8	13.6	12.8	11.0
密度 (g/cm ³)	2.464	2.488	2.484	2.466	2.472	2.457	2.451

4-3 強熱減量と抽出率の関係

すべての試料に共通して検出された Dieldrin を対象に、強熱減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。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。本研究で使用した試料では、土壌種ごとに強熱減量が比較的近い値を示していたため、抽出率と強熱減量が負の相関を示す際に同一種の試料が集合して表示され、反比例の状態を示す結果となった。ただし、同一種の試料のみによる結果でもそれぞれの抽出率と強熱減量原料は負の相関を示し、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。

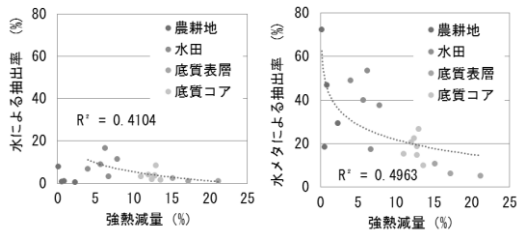


図2 土壌性質（強熱減量）と抽出率の関係

4-4 物性 (Log Kow) 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（平均、n=7）と K_{ow} の関係を図3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。すべての試料において、水、水+水メタノールともに水溶解度と抽出率に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。

4-5 エイジングと抽出率の関係

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、POPs ごとに経年変化に伴う各溶媒での抽出傾向が異なり、エイジングの影響がはっきり把握できない結果となった。エイジングによる抽出効率は一律の傾向を示さず、その傾向が少なくとも3種（横ばい、近年に向けて抽出率が減少、濃度に応じて抽出率が変動）のパターンに分類された。結果を図4に示す。とくに、土壌性質と抽出量の間でも確認された、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。底質への堆積は、調査対象地域の集水状況を考えても散布から堆積までに長期間を要しない環境にあるため、底質中の土壌吸着強度が散布

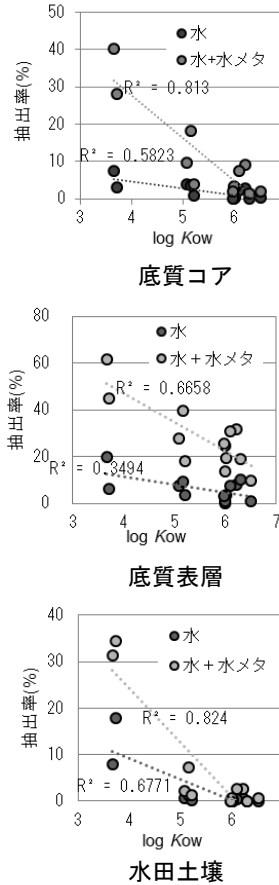


図3 POPs の物性 (K_{ow}) と抽出率の関係

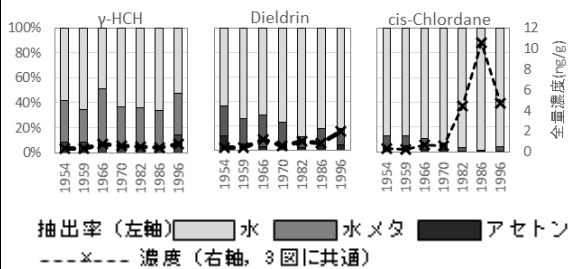


図4 エイジングと抽出率、物質濃度の関係

時の状況がある程度反映していると考えたが、結果からは同時期に堆積したと考えられる底質中の物質でも K_{ow} の違いにより土壌への吸着強度が異なり、選択抽出の溶媒極性を K_{ow} にあわせて変化させる必要があることが示唆された。

4-6 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 の物性と、一部の物質についてはエイジング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。POPs の K_{ow} は環境中における状態により大きく変化する

ことは考えられないため、生体への影響を考慮する場合にはとくに土性とエイジングによる影響が大きいと考えられる。またエイジングの進行度合いが物性および土性に影響を受けることが考えられるため、エイジングについては、同時に堆積したと考えられる底質コア中においても、土壌吸着強度、すなわちアベイラビリティが変化していることが結果から示唆された。

POPsのように土壌吸着の強い物質については、初期（散布直後）の土壌中の濃度減衰が大きく、圃場でのエイジングによる土壌吸着強度変化が底質に保存されている堆積年代時の土壌吸着強度変化と必ずしも同時に議論できないことが考えられる。以上の検討結果から、総合的に土性、物性、エイジングの3要素をアベイラビリティに考慮した場合、現状のリスクを把握するための選択抽出において大きな要因となるのは土性によるものであろうと結論付けられる。

<引用文献>

- 1) 水田土壌における残留性有機汚染物質 (POPs) の長期的消長- 秋田県米代川流域を例として -, 小林淳, 酒井美月, 梶原秀夫, 高橋敬雄, 環境化学 vol.18, No. 1, pp. 81-93(2008)
- 2) Mass balance and long-term fate of PCDD/Fs in a lagooned sediment and paddy soil, Niigata, Japan., Mizuki Sakai, Nobuyasu Seike, Jun Kobayashi, Hideo Kajihara, Yukio Takahashi, Environmental Pollution 156, pp. 760-768 (2008)
- 3) Otani, T.; Seike, N., Comparative effects of rootstock and scion on dieldrin and endrin uptake by grafted cucumber (*Cucumis sativus*). Journal of Pesticide Science, 31, (3), 316-321 (2006)
- 4) Relationship between dieldrin uptake in cucumber (*Cucumis sativus*) fruits growing in fields and 50% (v/v) methanol-water extractable residue in soil. Nobuyasu Seike; Mizuki Sakai; Hiro-tatsu Murano; Mari Okamoto; Takashi Saito; Itsumi Narita; Yoshiko Hashimoto; Yuri Ikeda; Masanobu Endo; Takashi Otani, Journal of Pesticide Science, 37 (3): 252-257 (2011)
- 5) 逐次抽出による農耕地土壌における有機塩素系農薬のエイジング過程評価の試み, 清家 伸康, 小原 裕三, 大谷 卓, 環境化学 Vol. 23 No. 2 p. 83-89 (2013)

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)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 4 件)

- 1) 降旗晃徳, 中澤駿一, 酒井美月: 残留性有機汚染物質 (POPs) の土壌吸着特性に関する検討, 第 49 回日本水環境学会年会, (2015. 3)
- 2) 酒井美月, 清家伸康, 中澤駿一, 降旗晃徳, : 残留性有機汚染物質 (POPs) の土壌吸着要因に関する検討, 第 24 回環境化学討論会 (2015. 5)
- 3) 畠山卓, 酒井美月: 残留性有機汚染物質 (POPs) の土壌吸着特性に関する研究, 平成 27 年度土木学会中部支部研究発表会 (2016. 3)
- 4) 市川亮, 酒井美月: 環境水中に含まれる農薬分析のための簡易前処理法の検討, 平成 27 年度土木学会中部支部研究発表会 (2016. 3)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

酒井 美月 (SAKAI Mizuki)

長野工業高等専門学校・環境都市工学科・
准教授

研究者番号: 50418688