

5)阿蘇火山灰土による有機化学物質の除去能

誌名	熊本県保健環境科学研究所報 = Annual report of Kumamoto Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science
ISSN	13416480
著者	藤田, 一城 廣畑, 昌章 永村, 哲也 ほか2名,
巻/号	27号
掲載ページ	p. 58-63
発行年月	1998年10月

5) 阿蘇火山灰土による有機化学物質の除去能

藤田 一城 廣畑 昌章 永村 哲也 松下 裕 松岡 良三

要 旨

阿蘇火山灰土には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ることはすでに明らかにしている。今回、阿蘇火山灰土の土壌本来の有機汚染物質の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化合物 (VOC) の吸着除去能に対するいくつかの実験を行った結果、有機汚染物質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、水溶解性、親水性官能基

はじめに

前年度の報告¹⁾により、阿蘇火山灰土はリン酸およびアンモニウムイオン (一般的肥料成分) の高い吸着性が認められることをすでに明らかにしている。今回、阿蘇火山灰土の土壌本来の有機汚染物質の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化合物 (VOC) の吸着除去能に対するいくつかの実験を行ったので報告する。

実 験

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。揮発性有機化合物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。揮発性有機化合物の火山灰土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Ⅰ (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。揮発性有機化合物の測定用の検量線及び希釈のための水は、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 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ツ社製マグナムを使用した。揮発性有機化合物の定量には、GC-MSの日本電子社製磁場型質量分析装置DX-303Sを使用した。

3 火山灰土カラムへの揮発性有機化合物及び農薬の負荷

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調製した¹⁾。カラムに充填した火山灰土の最上層部の10gと揮発性有機化合物及び農薬の混合溶液を混ぜ合わせ、そのままカラム最上層部に静置した。

4 通水実験

揮発性有機化合物および農薬の負荷後のリン酸アンモニウムの通水実験および物理化学的性状の測定は、前年報¹⁾に従って行った。

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

著者らが検討した固相抽出ガスクロマトグラフ質量分析法に従って定量した²⁾。

6 環境基本法に基づく環境基準項目の揮発性有機化合物成分の定量

ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法に従って定量した³⁾。

結果および考察

1 加熱による表面特性および化学成分の変化

農薬などの除去能については、金属や無機イオン成分の場合と違い生物による分解の要素があり⁴⁾、土壌本来の吸着性を検討するため、熱処理をした土壌の有機汚染物質除去能を検討した。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測定し、その結果を表1および2に示す。比表面積は、熱処理によりその面積は減少し、細孔容積も減少している。比表面積では、500℃で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°Cで5分の1、さらに1000°Cによる加熱で400分の1にまで減少している。細孔半径は、僅かではあるが大きくなっている。500°Cで1.2倍さらに1000°Cによる加熱で2倍にまで拡大している。また、蛍光X線による成分分析では非熱処理火山灰土のAl₂O₃, Na₂O, SO₃が14.55, 3.11, 2.01の状態から500°CでND, ND, 3.33になりさらに1000°Cによる加熱で3成分ともNDに変化している。これは、500°Cおよび1000°Cの加熱ではそれぞれの元素の昇華温度には低いため、成分そのものの変化でなく、Al₂O₃, Na₂O, SO₃の蛍光X線が測定できない状態に火山灰土の表面特性が変化したと考えられる。

表1 阿蘇火山灰土の熱による表面特性の変化

	比表面積 m ² /g	細孔容積 ml/g	細孔半径 Å
非熱処理	11.898	0.046	79.34
500°C処理	2.80	0.0076	92.4
1000°C処理	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

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	SO ₃	TiO ₃	K ₂ O	Mn ₂ O ₃
非熱処理	55.5	14.55	13.78	8.03	3.11	2.01	1.56	1.39	0.207
500°C処理	54.07	ND	25.49	11.92	ND	3.33	2.42	2.15	0.425
1000°C処理	54.55	ND	27.7	12.56	ND	ND	2.2	2.29	0.382

ND: 蛍光X線が検出できない

2 阿蘇火山灰土への農薬の負荷

阿蘇火山灰土に通水実験用カラム装置を用い、火山灰土表面に環境基準及びその要監視項目に指定されている農薬 (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) について10, 50, 500 µgを負荷して、水田での一般的リン酸アンモニウムの濃度⁵⁾と考えられる2 µg/mlで流下するときの火山灰土への吸着性を(負荷後のリーチング試験)調べた。その結果を図1, 2及び3に示す。また、今回使用した農薬の水への溶解性⁶⁾および脂溶性指標のLogPo/w⁷⁾を表3に示す。

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

特にBPMC, DDVPは、表3から水に対する溶解

性が高く、吸着はほとんど機能せず流下している。DDVPは芳香環を分子内に有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

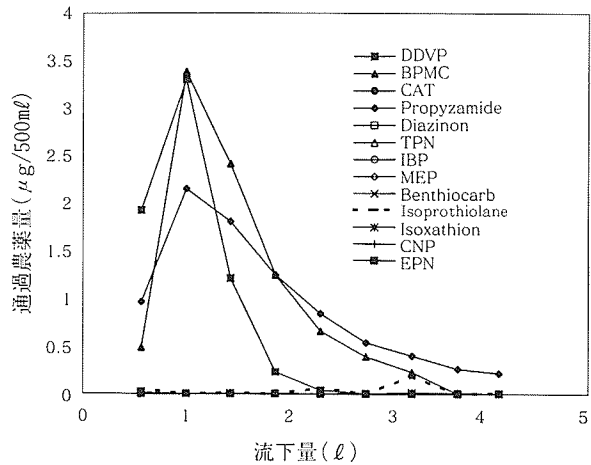


図1 阿蘇火山灰土への農薬負荷後 (10 µg) のリン酸アンモニウム水溶液の流下量との通過農薬

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おり、そのため水溶性が上昇して吸着性が低下していると考えられる。プロピザミドについては、BPMC, DDVPに比較して低い水溶性を示しているにもかかわらず今回実験カラムへは吸着されず流下している。これは、プロピザミドの分子構造がBPMCと同じ酸アミド構造を持つために吸着性が低下している。その他の農薬については、10 µgの負荷では流下していない。

高い濃度の農薬を負荷するとき (50 µg, 500 µg) 図2, 3に示すようにIBP, MEP, イソプロチオラン, ベンチオカーブが吸着後に負荷した農薬の一部が溶出して流下している。この4種の農薬は、水への溶解度が10ppm以上である。しかし、LogPo/wは、2.5から4.0の間であり疎水性も有するため、火山灰土に吸着される。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、しかもこの順番で高濃度で一部が溶出し流下する（負荷した農薬量の40%が溶出している）。ただし、IBP は LogPo/w が3.0を超えているため、分子全体として疎水性を有しているが、親水性官能基リン酸チオエステルを分子内に有し、水への溶解性も 1g/l と高いためかなりの溶出が見られる。しかし BPMC、プロピザミド、DDVP のように負荷した農薬の全ては溶出しない。ただし、図2および3に示すように、明確な分析化学のクロマトグラムピークのような形での溶出が見られる。

ダイアジノン、CNP、CAT、TPN、イソキサチオン、EPN については、CNP が500 μg 負荷後の溶出において一部溶出が見られる、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。表3からもダイアジノン以外は水

への溶解度は 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、ダイアジノンと CAT 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、およびトリア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溶出が見られないと考えられる。

農薬の土壌への吸着性は、土壌に含まれる有機性物質の相互作用である⁸⁾と言われている。今回の非熱処理の火山灰土での有機性物質の量は極微量であるため測定は困難である。そのため、今回の実験では農薬の非加熱火山灰土への吸着に係る相互作用はここでは明確に言及できない。

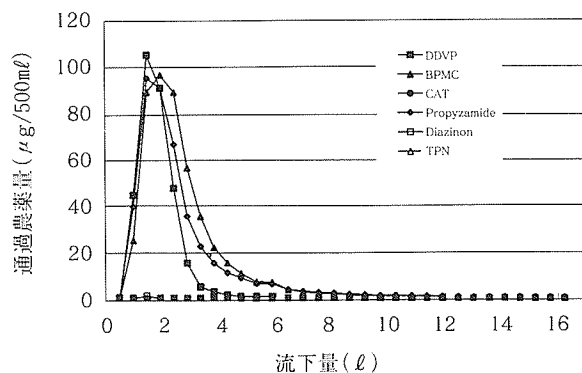
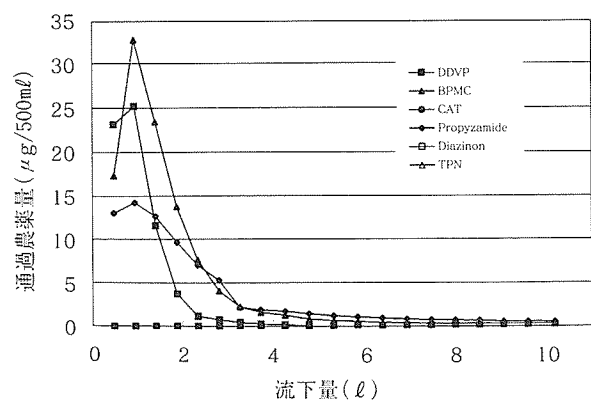
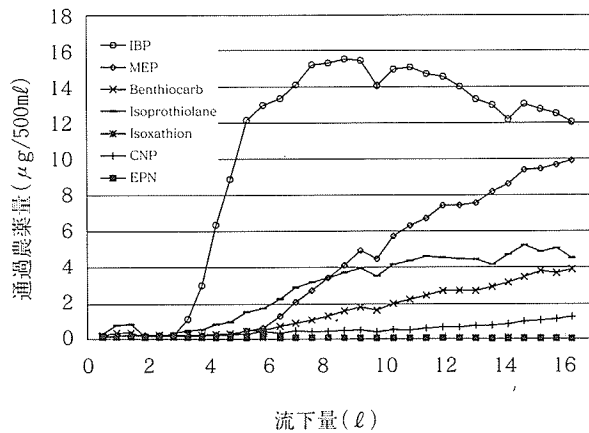
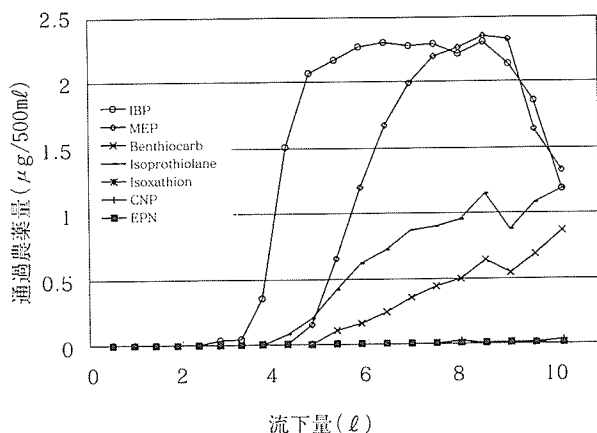


図2 阿蘇火山灰土への農薬負荷後 (50 μg) のリン酸アンモニウム水溶液の流下量と通過農薬量との関係

図3 阿蘇火山灰土への農薬負荷後 (500 μg) のリン酸アンモニウム水溶液の流下量と通過農薬量との関係

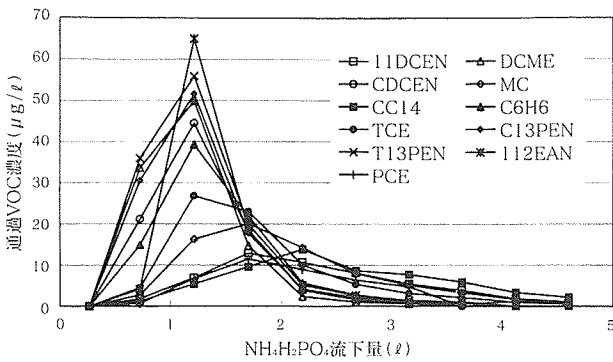


図4(a) 阿蘇火山灰土へのVOC 負荷後のリン酸アンモニウム水溶液の流下量と通過VOC量との関係

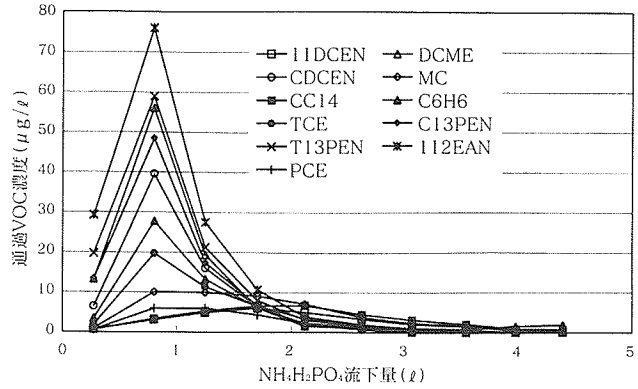


図4(b) 1000°C処理阿蘇火山灰土へのVOC 負荷後のリン酸アンモニウム水溶液の流下量と通過VOC量との関係

表3 環境基準項目農薬の水溶性

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4 揮発性有機化合物の水溶性

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	CCl4	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

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。環境基準項目に指定されている表4に示す11項目の揮発性有機化合物(TCE, PCE, MC, CCl4, DCME, 112EAN, 11DOEN, CDCEN, C13PEN, T13PEN, C6H6(図4(a)及び(b)の略号))を100μg負荷し水田での一般的リン酸アンモニウムの濃度と考えられる2μg/mlで流下するときの火山灰土への吸着性を調べた。結果を図4(a)に示す。なお、環境基準項目に指定されている揮発性有機化合物の水溶解性を表4に示す。

水溶解度が2.0g/lを超えるDCME, CDCEN, C6H6, C13PEN, T13PEN, 112EANを阿蘇火山灰土に負荷しても吸着されることなく分析化学のクロマト

グラムピークのように溶出をしている。ただし11DCENは僅かではあるが吸着される。また、水溶解度2.0g/lより以下のTCE, PCE, MC, CCl4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。これら4物質は、分子内に3個以上のClを有しており炭素の原子の電子密度が高い状態にあるため、阿蘇火山灰土の土壌電子状態との相互作用が考えられる。土壌は、イオン吸着体と呼ばれるため電子密度の高くなる炭素-塩素結合部分を多く持つことにより吸着性が考えられる。

4 加熱処理火山灰土の環境基準農薬及び揮発性有機化合物の吸着

4-1 農薬の吸着

土壌中に含まれると考えられる有機物の影響を除いて検討するため、火山灰土を500°Cおよび1000°Cで処

理したのち実験カラムに充填し、カラム充填土壌の表面に農薬 10 μg を負荷し水田での一般的リン酸アンモニウムの濃度と考えられる 2 μg/ml で流下するときの火山灰への吸着性を調べた。結果を図 5, 6 に示す。

500°C と 1000°C の熱処理では火山灰土は蛍光 X 線による成分分析ではほぼ同一であるが、その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。

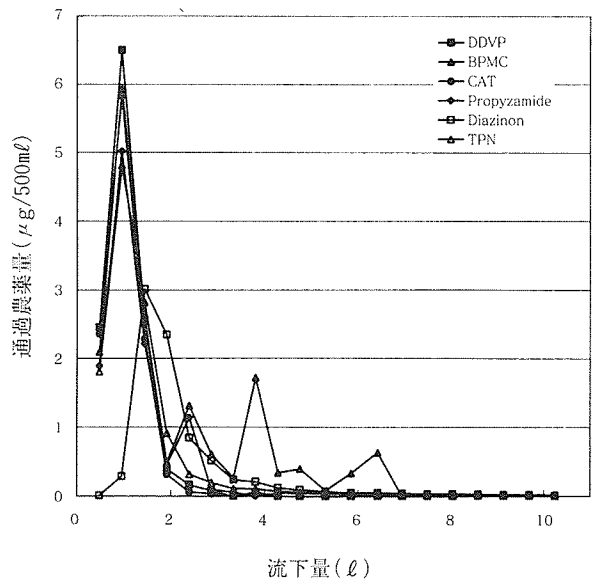
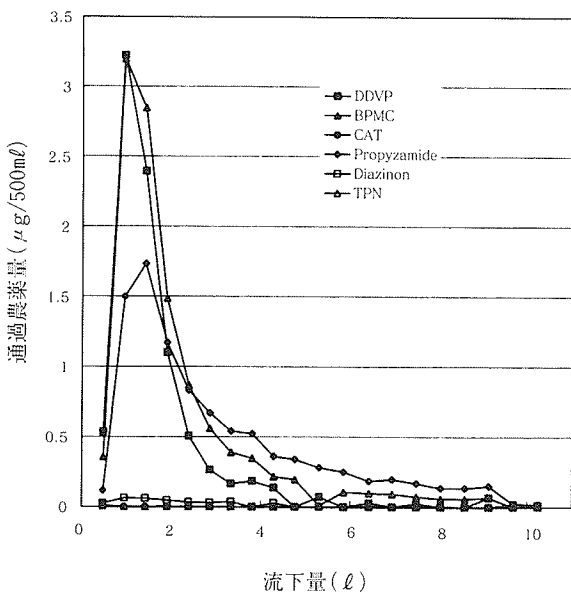
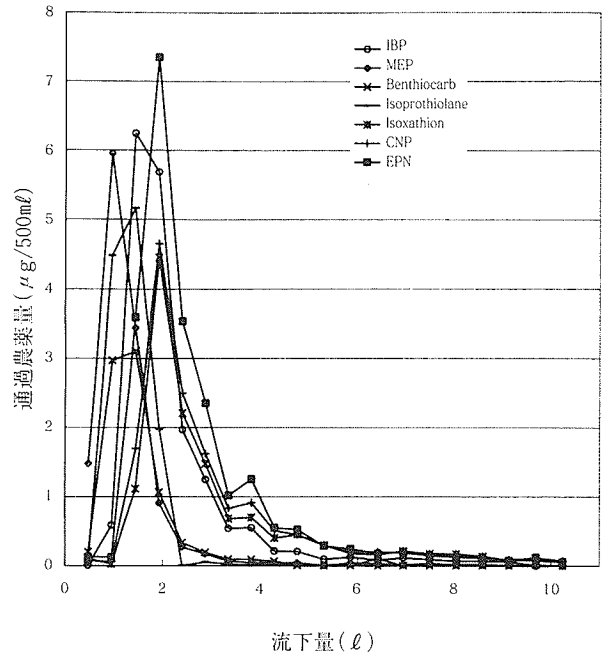
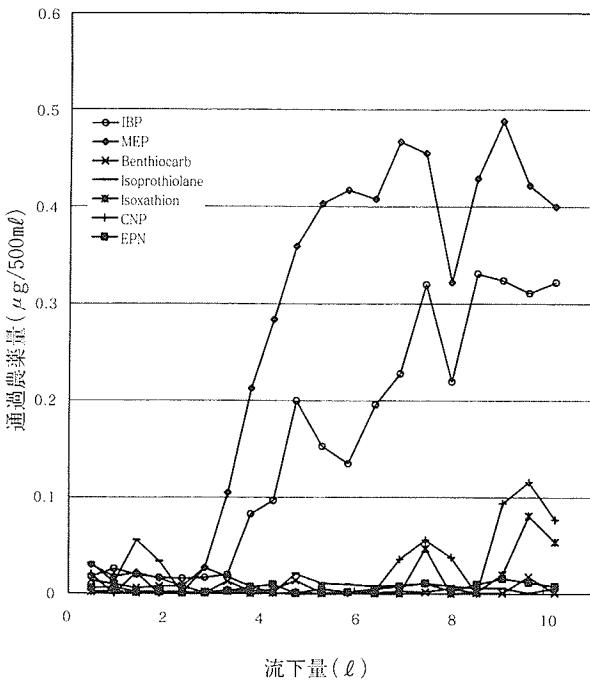


図5 500°C処理阿蘇火山灰土への農薬負荷後のリン酸アンモニウム水溶液の流下量と通過農薬量との関係

図6 1000°C処理阿蘇山灰土への農薬負荷後のリン酸アンモニウム水溶液の流下量と通過農薬量との関係

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°Cで処理した阿蘇火山灰土と相互作用を起こすことなく流出水溶液に流れ出ている。

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ほとん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°C処理火山灰土で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、土壤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。

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、500°Cでの処理においては大きい変化が見られず、さらに未処理の火山灰土への揮発性有機化合物がほとんど吸着されない。そこで揮発性有機化合物の吸着性実験では1000°Cで処理した阿蘇火山灰土についてのみ揮発性有機化合物の負荷後溶出挙動を検討した。

1000°Cで処理した阿蘇火山灰土を実験カラムに充填し、カラム充填土壤の表面に揮発性有機化合物100 μ gを負荷し水田での一般的リン酸アンモニウムの濃度と考えられる2 μ g/mlで流下するときの火山灰への吸着性を調べた。結果を図4(b)に示す。

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-ジクロロプロペンの吸着性はほとんど変化が見られない。1,1,2-トリクロロエタンは、土壤の表面積が大きく低下するとき吸着相互作用が低下することにより溶出濃度が増加している。一方、ベンゼンは1000°C処理により吸着性が上昇し溶出濃度が約3分の2に低下している。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、1,1-ジクロロエチレンは、1000°C処理により僅かではあるが吸着後の溶

出量が減少している、ただし、最大溶出濃度の時間は熱未処理火山灰土の結果と比較するとき今回の11物質で短くなっている。土壤の物理化学的表面特性が変化するとき（1000°C処理）、農薬と比較して分子量が小さく、しかも水溶解性の高い揮発性有機化合物は、阿蘇火山灰土への吸着相互作用が弱く、そのため土壤に負荷されるとき容易に通水により溶出（負荷溶出：リーチング）が起きることが確認できるものである。

ま と め

阿蘇火山灰土を500°Cおよび1000°Cで熱処理するとき表面の特性が大きく変化し一定面積にわずかな大きい穴があいている状態になり吸着に係わる比表面積が低下する状態に変化する。有機化学物質である農薬および揮発性有機化合物の火山灰土に対する吸着性（除去能）は有機化学物質の水溶性および分子内の親水性官能基の種類と数に大きく影響されることが示された。

文 献

- 1) 藤田一城, 廣畑昌章, 松崎達哉, 松下裕, 松岡良三: 熊本県保健環境科学研究所報, **26**, 52 (1996).
- 2) 藤田一城, 廣畑昌章, 松崎達哉, 小笹康人, 松岡良三: 熊本県保健環境科学研究所報, **24**, 30 (1994).
- 3) 環境化学研究会編: “新しい排水基準とその分析法”, p.441-445 (1994).
- 4) 日本化学会編: “土の化学” 学会出版センター p.168-173 (1993).
- 5) 久保清 福留清秀 北岡宏道: 熊本県保健環境科学研究所報, **25**, 21 (1995).
- 6) 日本植物防疫協会編: “農薬ハンドブック”, 日本植物防疫協会 (1994).
- 7) Iijima Kazuaki, Saka Machiko, Odanaka Yoshitugu and Matano Osami: *J.Pesticide Science* **22**, 17 (1997).
- 8) 中野政詩: “土の物質移動学”, 東京大学出版会, p.131-146 (1991).