

3 種類の土壌における生活系医薬品に対する吸着量の定量的解析

Adsorption of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in three soils

久米 崇¹、治多伸介¹KUME Takashi¹ and HARUTA Shinsuke¹

1. はじめに

農業集落排水施設の処理水(以下、処理水)は、例えば島嶼等において、渇水時には灌漑水の代替水源としてその利用が期待できる。しかし、処理水中には微量であっても生態系への悪影響が懸念される生活系医薬品(以下、PPCPs)の残留が確認されている¹⁾。よって処理水を灌漑水として用いる際には、農地土壌や流域内でのPPCPsの動態を明確にしておく必要がある。本研究では、これらの状況から、処理水の再利用が検討されている沖縄県²⁾に分布する隆起珊瑚礁を母岩とするジャーガル及び安山岩を母岩とするマージ³⁾と呼ばれる代表的な2種類の土壌と、処理水が灌漑水として利用されている愛媛県の水田土壌を用いて、現場の実情を反映しているng/Lからμg/LレベルでのPPCPsの土壌吸着量の定量的解析と吸着要因について検討することを目的とした。

2. 試験方法

PPCPsに対する異なる土壌の吸着特性を比較・検討するために振とう試験を行った。本試験で試料としたジャーガルはサトウキビ畑、マージはマングローブ林から採取した。本研究では、処理水中での検出頻度の高い5種類のPPCPs¹⁾を分析対象とした。その化学物質の疎水性を示すオクタノール/水分配係数(logK_{ow})を併せて表1に示す。また、各土壌に対し粒度分析を行い、有機物含有量、pHをそれぞれ測定した。

表1 分析対象PPCPsとオクタノール/水分配係数(logK_{ow})^{5), 6)}Table 1 PPCPs and logK_{ow} studied in this research

分類	化合物	logK _{ow}
解熱鎮痛 消炎剤	Indomethacin	3.53
	Ketoprofen	3.12
強心剤	Caffeine	-0.07
坑てんかん剤	Carbamazepine	2.45
坑潰瘍剤	Sulpiride	1.30

試験に用いた土壌は、微生物による分解の影響を避けるため滅菌処理を施した。密閉容器に滅菌土壌(2 g)と各PPCPs濃度を10 μg/L、5 μg/L、1 μg/L、0.5 μg/Lとした混合試験溶液(50 ml)を入れ24時間振とうした後、上澄み液を固相抽出しPPCPs濃度をLC/MS/MSで定量した。得られた結果を用いて(1)式に示すフロイントリッヒの吸着等温式(以下、吸着等温式)に当てはめ、吸着定数 k_f 、形状係数 n を求め、吸着等温線を描いた。試験時の室温は20°Cに保ち、PPCPsの光分解を防ぐため遮光条件下で試験した。

$$C_s = k_f C_w^n \quad (1)$$

ここで、 C_s :100g土壌あたりのPPCPs吸着量(μg/100g)、 C_w :平衡濃度(μg/L)、 k_f :吸着定

表2 フロイントリッヒ型吸着等温線から得られた k_f 、 n 、 R^2 Table 2 k_f , n , and R^2 obtained from adsorption isotherms of Freundlich

	Indomethacin			Ketoprofen			Caffeine			Carbamazepine			Sulpiride		
	k_f	n	R^2	k_f	n	R^2	k_f	n	R^2	k_f	n	R^2	k_f	n	R^2
水田	5.62	2.03	0.98	1.53	1.14	0.82	3.20	1.05	0.98	1.01	0.99	0.98	1.39	0.58	0.92
マージ(マングローブ林)	3.97	1.47	0.98	1.71	0.93	0.91	2.71	0.77	0.99	0.76	0.93	0.94	1.34	0.70	0.98
ジャーガル(畑)	1.39	1.04	0.85	1.37	0.96	0.90	1.07	0.84	0.85	0.41	1.18	0.95	0.71	0.61	0.98

¹ 愛媛大学大学院農学研究科 Graduate school of Agriculture, Ehime University

キーワード: 生活系医薬品 (PPCPs)、土壌吸着、フロイントリッヒ

数、 n :形状係数とする。

3. 結果と考察

得られたデータは吸着等温式で整理した結果、最小二乗の決定係数 R^2 は一部を除き 0.9 以上と非常に高い値を示した(表 2)。

表 2 および図 1 (Indomethacin) に示すように水田、マージ、ジャーガルの順で PPCPs の吸着量が多かった (Sulpiride を除く)。例えば Indomethacin の k_f は水田が 5.62、ジャーガルが 1.39 であり明確な差が認められた。一般に PPCPs は土壌中の有機物含有量及び粘土含有量が多いほど吸着されやすい²⁾。ここでは表 3 に示すように、水田土壌におけるそれらの含有量が最も多かったことがその原因であると考えられる。一方、ジャーガルとマージの有機物含有量はそれぞれ 4.2% と 3.9%、粘土含有量は 17.0% と 16.8% とほぼ同じであったにも関わらず吸着量には差が生じていた。これは、ジャーガルの pH が 8.3 とマージの 5.9 に比べて高いことから、塩基飽和度が高くなっていたことがその要因の一つとなり、ジャーガルの PPCPs 吸着量が全体的に小さくなったと考えられる。

PPCPs ごとの結果では、例えばマージの k_f は Indomethacin が 3.97 で Carbamazepine は 0.76 であり、 $\log K_{ow}$ はそれぞれ 3.53、2.45 であった。土壌中の有機物と PPCPs は、PPCPs の疎水性が高いほど結合しやすい傾向がある⁴⁾ ことから、 $\log K_{ow}$ の値が大きい Indomethacin の k_f が大きくなったと考えられる。ただし Caffeine は Sulpiride、Carbamazepine に比べて $\log K_{ow}$ の値が小さいにもかかわらず、それらよりも高い k_f の値を示した。これは、Caffeine は土壌の粘土中に多く吸着される傾向がある⁷⁾ ことが要因と考えられる。しかし、ジャーガルとマージの粘土含有量はほぼ同じであったが、 k_f の値はジャーガルが 1.07、マージは 2.71 と明確な差がみられた。これはジャーガルには粘土鉱物の層間に水和物を含めないイライトが多く含まれており³⁾、親水性である Caffeine の水和物がそこに吸着されないことが要因と考えられた。

4. おわりに

測定データは吸着等温式を用いて定量的に整理することができた。PPCPs の土壌吸着量と有機物含有量及び粘土含有量の関係など一連の結果が、先行研究の物理化学的考察内容と合致し、その要因を説明することができた。このことから、本試験結果および試験方法は、実際の処理水再利用時における濃度レベルで吸着量の定量的解析に貢献できるものと結論された。

<謝辞>

本研究は、公益財団法人河川財団による平成 27 年度河川基金助成事業(代表: 治多伸介)の助成を受けて実施した。

また、現地調査時には、琉球大学農学部・中野拓治教授に多大なご協力を賜った。ここに感謝の意を表します。

<引用文献> 1) 治多伸介ら(2013): 農村計画学会誌、32 巻論文特集号、pp257-262, 2) 山下正(2011): 農工研報 50、p103-135, 3) 渡嘉敷義浩(1993): ペドロジスト第 37 巻、第 2 号, 4) 福嶋正巳ら(2011): BUNSEKI KAGAKU、Vol.60、pp895-909, 5) 篠原裕之ら(2006): 環境科学会誌 19(5)、p435-444, 6) Yuki SHA ら (2015): Japan Journal of Food Engineering、Vol. 16、pp. 167-170, 7) Todd A. Anderson ら(2010): Texas Tech University、FINAL REPORT、2009TX319B

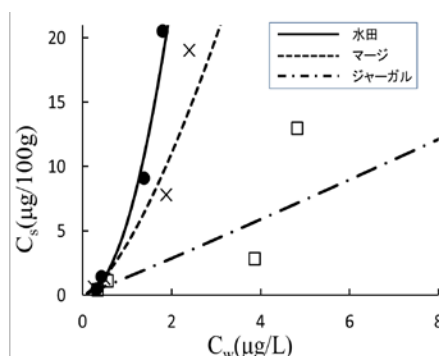


図 1 3 土壌におけるインドメタシンの吸着等温線

Fig.1 Adsorption isotherms of Indomethacin in three soils

表 3 土壌の物理化学性(土性は国際土壌学会の分類法による)
Table 3 Soil physical and chemical properties

	砂(%)	シルト(%)	粘土(%)	土性	有機物含有量(%)	pH
水田	55.7	24.7	19.6	CL	6.8	6.2
マージ (マングローブ林)	73.5	9.5	17	SCL	4.2	8.3
ジャーガル (畑)	77.8	5.4	16.8	SCL	3.9	5.9