

7) 超臨界流体抽出を用いる土壤中の残留農薬分析における

1-ヘキサンスルホン酸ナトリウムの添加効果

吉田 達雄 村川 弘 飛野 敏明

はじめに

当研究所では、農薬使用における環境リスク管理のため、土壤中農薬分析法の開発を行ってきた^{1), 2)}。抽出に超臨界流体 (Supercritical Fluid Extraction 以下「SFE」という。) を用い、モディファイアとして 1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム (以下「1-HXS」という。) を使用することにより、ソックスレー抽出と比較し同等の抽出効率を得ることができた¹⁾。この方法を用いて、農薬 359 成分に対して添加回収試験を行った結果、平均回収率 70-120% (RSD<15%) を満たす農薬成分数は、257 であった²⁾。しかし、1-HXS 添加が土壤試料に対して、どのような影響を及ぼし、どの程度モディファイア効果を示すのかということについては不明な点が多い。また、1-HXS は、分子内に親水基と疎水基を持つ両親媒性分子であるため、界面活性剤としての働きがあり、液体の表面張力を低下させることが知られているが、その効果についての具体的な研究は少ない。超臨界流体抽出において、抽出効率がより良好な分析法を開発するためには、効果的なモディファイアを導入する必要があり、そのためには、現在モディファイアとして用いている 1-HXS の働きを調べる必要がある。

1-HXS のモディファイアとしての働きについて、筆者らは、1-HXS には、水の表面張力を低下させる効果があるため、抽出容器内においても同様に土壤試料中で間隙水の表面張力を低下させ、超臨界流体が試料中の細孔まで拡散浸透しやすい状態となり、そのため試料に吸着した農薬との接触頻度が増し、抽出効率が上がるという仮説を立てている。その仮説の実証のため、今回以下のような検討を行った。

最初に 1-HXS のモディファイア効果確認のため、土壤に強く吸着する残留性有機塩素系農薬であるディルドリン及び p,p'-DDT を含有する汚染土壤試料に対して、1-HXS 添加時と無添加時での抽出効率を比較し、実試料に対する抽出効率の変化について調べた。対照とする抽出法としてソックスレー抽出を用いた。次に 1-HXS の水への表面張力低下効果を確認するため、1-HXS を添加することによる水の形態変化を調べた。

さらに、直径が約 100 μm と細かいため、粒子の比表面積が大きく、粒子間に水を取り込みにくいシリカゲル粉末を用いて、1-HXS の添加有無による水の個体粒子への浸透性変化について調べた。

実験方法

1 1-HXS 添加による土壤中農薬の抽出効率変化

1. 1 試料の調製

ディルドリン及び p,p'-DDT を含有する汚染土壤を土壤試料とした。この土壤の土性は Clay Loam, 有機炭素含量は 6.5%, 土壤 pH は 5.5 である。試料は金属製のヘラで砕き、時々攪拌しながら 5 日間静置して風乾した。これをふるいにかけて 2 mm 以下に調製した。

1. 2 分析方法

1.1 で調製した風乾土壤 2g に水 2ml を加えた後、1-HXS を 0.5g 加えて分析操作を行った試料を 1-HXS 添加試料、1-HXS を添加せずに分析操作を行った試料を 1-HXS 無添加試料とした。SFE 及びソックスレー抽出、精製及び測定は、既報^{1), 2)}に従った。

2 1-HXS 添加による水の表面張力低下効果

スライドガラス (76mm \times 26mm) の片側を、火を灯したロウソクであぶって、全面に炭素薄膜をつくり、これを水の形態変化観測用スライドガラスとした。このスライドガラスに、蒸留水及び 25%1-HXS 水溶液をそれぞれ 0.5ml 滴下し、液滴の形態変化を観察した。

3 シリカゲル粒子間への水浸透性変化

形態観察のため、シリカゲル粉末 (Wakogel C-200, 和光純薬工業) 2g を試料とし、蒸留水及び 25%1-HXS 水溶液をそれぞれ 2ml 加えて混和し、シリカゲル粒子間への水浸透性について、状態変化を観察した。

結果及び考察

1 1-HXS 添加による土壤中農薬の抽出効率変化

ディルドリン及び p,p'-DDT を含有する汚染土壤をソックスレー抽出、1-HXS 添加による SFE 及び 1-HXS 無添加による SFE により分析を行った結果を図 1 に示

した。

ソックスレー抽出では、ディルドリン：0.22mg/kg, p,p'-DDT：0.02mg/kg, 1-HXS 添加による SFE においてはディルドリン：0.23mg/kg, p,p'-DDT：0.02mg/kg, 1-HXS 無添加では、ディルドリン：0.16mg/kg, p,p'-DDT：0.01mg/kg 未満となった。ソックスレー抽出と 1-HXS 添加による SFE で得られた値の比は、ディルドリンで 105%, p,p'-DDT で 100%となり、ソックスレー抽出と同等の抽出効率を示した。一方で、1-HXS 無添加の場合、ソックスレー抽出と比較して、ディルドリンで 73%, p,p'-DDT で 50%未満と抽出効率が低下した。ディルドリンや p,p'-DDT などの有機塩素系農薬は、土壌中の有機炭素成分に強く吸着する³⁾。このため 1-HXS 無添加の SFE では、十分な抽出効率は得られなかったが、1-HXS を添加することにより、土壌に強く吸着した農薬に対しても、十分な抽出効率が得られた。

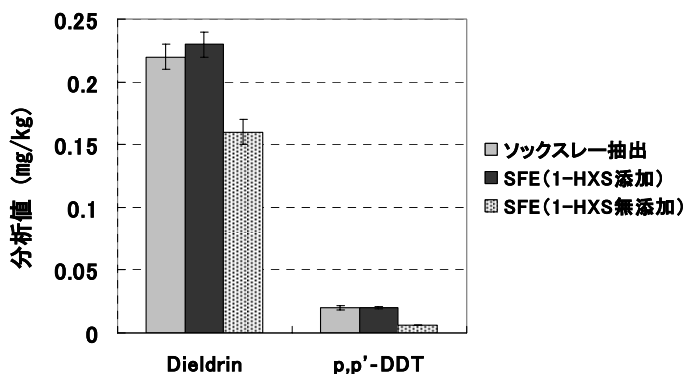


図1 1-HXS 添加による土壌中農薬の抽出効率の変化

2 1-HXS 添加による水の表面張力低下効果

1-HXS 添加による水の形態変化について、観測用スライドガラス上に滴下した液滴を写真1に示した。観測用スライドガラス表面は、炭素薄膜で覆われており、通常の水では、表面張力が働き、写真1の左の液滴のように半球形状となる。このような状態は、図2に示したように、液滴の表面張力が大きいため、液滴表面と観測用スライドガラス表面との接触角 θ が 90° より大きくなることにより観測される現象で、「付着ぬれ」と呼ばれている。一方、1-HXS を添加した場合の液滴は、写真1右のように、液滴表面と観測用スライドガラス表面との接触角が小さくなり、液滴がなじんだ形態が観測された。これは、図2において接触角 θ が小さいときに引き起こされる「拡張ぬれ」と呼ばれ

る現象である。接触角と表面張力の間には、ヤングの式が成り立つので、「付着ぬれ」の液滴が「拡張ぬれ」の状態に変化したことは、液滴の表面張力が大幅に低下したことを示している。



写真1 1-HXS 添加による水の形態変化
(左：蒸留水 右：25%1-HXS 水溶液)

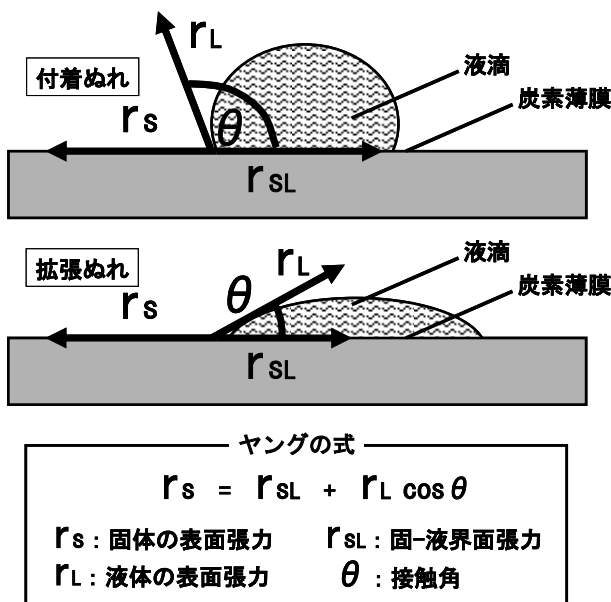


図2 液滴の表面張力と接触角との関係

3 シリカゲル粒子間への水浸透性変化

1-HXS 添加によるシリカゲル粒子間への水浸透性変化について、写真2に示した。形態変化観察用に用いたシリカゲルは、直径が約 $100\mu\text{m}$ と細かく、比表面積が $450\text{m}^2/\text{g}$ と大きいため、粒子間に水を取り込みにくい。1-HXS 無添加 (写真2左) では、水がシリカゲル粒子間まで十分に浸透せず、粗い砂状の状態になった。一方、1-HXS を添加した場合 (写真2右) シリカゲル粒子は、ペースト状態となり、水のシリカゲル粒子間への十分な浸透が観察された。土壌分析時においてもこれと同様に、微細な孔隙を持つ土壌について、1-HXS を添加することにより、水が浸透しやすい状態へ変化しているものと考えられた。

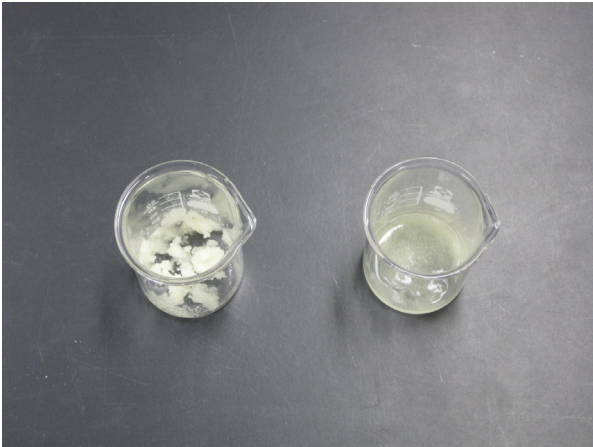


写真2 1-HXS 添加によるシリカゲル粒子間への水浸透性変化

(左：蒸留水添加 右：25%1-HXS 水溶液添加)

まとめ

SFE を用いる土壌中の残留農薬分析において、モディファイアとして添加する 1-HXS について、添加効果及び試料への影響について調べた。最初に、土壌に強く吸着する残留性有機塩素系農薬であるディルドリン及び p,p'-DDT を含有する汚染土壌試料に対して、1-HXS 添加時と無添加時での抽出効率比較を行った。その結果ソックスレー抽出と 1-HXS 添加による SFE で得られた値の比は、ディルドリンで 105%、p,p'-DDT で 100%となり、ソックスレー抽出と同等の抽出効率を示した。一方で、1-HXS 無添加の場合、ソックスレー抽出と比較して、ディルドリンで 73%、p,p'-DDT で

50%未満と抽出効率が低下した。土壌に強く吸着する農薬についても、1-HXS をモディファイアとして添加することにより SFE で十分な抽出効率が得られることがわかった。

さらに炭素薄膜で覆ったスライドガラス上で、1-HXS 無添加の液滴と 1-HXS 添加の液滴の状態について、比較を行った。その結果、無添加の液滴が「付着ぬれ」となった一方で、添加の液滴は「拡張ぬれ」となり、1-HXS の添加により液滴の表面張力が大幅に低下することがわかった。また、1-HXS を添加することにより、粒子間まで水を取り込みにくいシリカゲルへの水浸透性が上昇することが確認された。

以上のことから、SFE を用いる土壌中の残留農薬分析における 1-HXS のモディファイア効果は、1-HXS が土壌試料中で間隙水の表面張力を低下させ、超臨界流体が試料中の細孔まで拡散浸透しやすい状態となり、そのため試料に吸着した農薬との接触頻度が増し、抽出効率が上がることにより引き起こされるものと考えられた。

文献

- 1) 吉田達雄, 村川弘, 福島孝兵, 吉元秀和, 飛野敏明: 分析化学, 58, 931-935(2009).
- 2) 吉田達雄, 村川弘, 福島孝兵, 吉元秀和, 飛野敏明: 熊本県保健環境科学研究所報, 38, 51-57(2008).
- 3) 鍬塚昭三, 山本広基: “土と農薬”, p.84-97(1998), (日本植物防疫協会).