

施設栽培に利用する被覆資材および施設周辺土壤とコマツナにおけるフタル酸ジエチルヘキシルの残留

橋 本 良 子

I 緒 言

農業用ハウスフィルムやトンネル・マルチ栽培等での農業用プラスチック被覆資材の利用は、新たな作型の開発と作業の省力化を可能にし、農作物の周年安定供給や高品質作物の供給に貢献してきた¹⁾。現在の農業ではこれらの資材は欠かせないものとなってきている。これまで、農業用被覆資材の主流は塩化ビニール系製品であったが、これらには可塑剤として、主にフタル酸ジエチルヘキシルが含まれていた^{2)~7)}。最近の報告で、フタル酸ジエチルヘキシルは空中飛散して農地土壤や農作物を汚染する可能性が懸念されてきたが⁵⁾⁷⁾⁸⁾、さらに、このフタル酸ジエチルヘキシルは発癌性や内分泌攪乱作用を示唆する報告もされている^{9)~12)}。

一方、使用済みの農業用被覆資材の廃棄処理が大きな社会問題となってきており、被覆資材の開発は生分解性フィルムをはじめとする環境への負荷の少ない資材開発の方向へと移行しつつある。被覆資材は生分解性資材を含め、栽培期間中は作物を覆い、作物に接触し、さらに使用後は畠土壤にすき込む場合もある。生分解性フィルムは使用後に土壤微生物等で分解されるため、環境への負荷は少ないと考えられる。その一方で、フタル酸ジエチルヘキシルを含有する被覆資材が使用された場合には土壤や農作物への安全性に問題が生じる可能性がある¹⁾。

そこで、①現在流通している各種の被覆資材のフタル酸ジエチルヘキシルの含有量を調査した。さらに、東京都内でハウスフィルム等の被覆資材を用いた栽培の多いコマツナに着目して、②フタル酸ジエチルヘキシルを土壤に添加して土壤とコマツナにおける残留変化を明らかにした。あわせて、③フタル酸ジエチルヘキシルを含有するハウスフィルムを用いて栽培して、実際の栽培現場での土壤とコマツナにおける残留変化を明らかにした。以上の結果を踏まえて、農業用被覆資材由来のフタル酸ジエチルヘキシルが農地土壤と農作物を汚染する可能性について考察する。

II 材料及び方法

1. 被覆資材のフタル酸ジエチルヘキシルの分析

5 cm × 5 cmに切断した被覆資材を100mlのアセトン、蒸留水、あるいは緩衝液に浸し、1時間振とう抽出した。アセトンは留去し、これに100mlの蒸留水を加えた。さらに50mlの5%食塩水と50mlの転溶溶媒を加えて液々抽出を2回行い、溶媒を留去してトルエン5mlに定容し分析試料とした。GC-MSを用いて表1に示した条件でSIM測定した。転溶溶媒はヘキサン、酢酸エチル、ジクロロメタンの3種類の中で回収結果(表2)の高いジクロロメタンを用いることとした。試料の分析とともに試料を入れずにアセトンのみを分析する空試験区を設けた。試料の分析値から空試験区の分析値を差し引いた値を結果とした。

21種類のマルチフィルム、4種類のトンネル用資材、2種類のべたがけ用資材、1種類のすそ張りシート及び2種類のハウスフィルムの合計30種類の資材について分析した。

表1 GC-MS測定条件

| | |
|----------|--|
| 装置 | HP6890GCsystem, MSD5973 |
| 分離カラム | HP-1MS(30m×0.25mm, 膜厚0.25 μm) |
| キャリアガラス | ヘリウム(99.9999%)、1ml/min |
| カラム温度 | 100°C(2分)→10°C/min→300°C |
| 注入口温度 | 250°C |
| 検出器温度 | 280°C |
| 注入量 | 1 μl(スプレットレス) |
| 測定法 | SIM |
| モニターアイオン | 149/z(定量イオン)(153) 167/z(参照イオン)(171) |

表2 溶媒の違いによる液々抽出の回収率

| 溶媒 | 回収率(%) |
|---------|--------|
| ヘキサン | 83 |
| 酢酸エチル | 84 |
| ジクロロメタン | 91 |

2. フタル酸ジエチルヘキシルのポット土壌添加試験

黒ぼく土(3.75kg)を入れた1/2000aワグネルポットにコマツナを播種(11/20)し、その上から187mgのフタル酸ジエチルヘキシル標準品を100mlの蒸留水によく懸濁した状態でポット表面全体に分布するように与えた。同時に無添加区を設け、ガラス室内に静置し、2~3日おきに水道水を与え、経時的にコマツナと土壌を採取した。コマツナはポットそれぞれから1~数株ずつ抜き取り、細かく刻んで混合した中から5gを取って分析した。土壌はランダムに選んだ数箇所の表面から5cmの深さまでを直径2cmに抜き取り、混合して2mmの篩にかけたものを試料とした。

3. 施設栽培試験

被覆資材を使用した施設内でコマツナを慣行栽培(11/19播種)し、経時にコマツナと土壌を採取した。コマツナは20株をランダムに抜き取り、細かく刻んで混合した中から5gを取って分析した。土壌は栽培部分の適当な数カ所に直径7cmの円筒をさし込んで、15cm深さまでの土壌を採取し、よく混和した後、その一部を2mmの篩にかけたものを試料とした。

4. コマツナ及び土壌のフタル酸ジエチルヘキシルの分析

コマツナは生重量として、土壌は乾重量として、いずれも5gを図1に示した方法で分析した。フロリジルは130°Cで活性化して用いた。

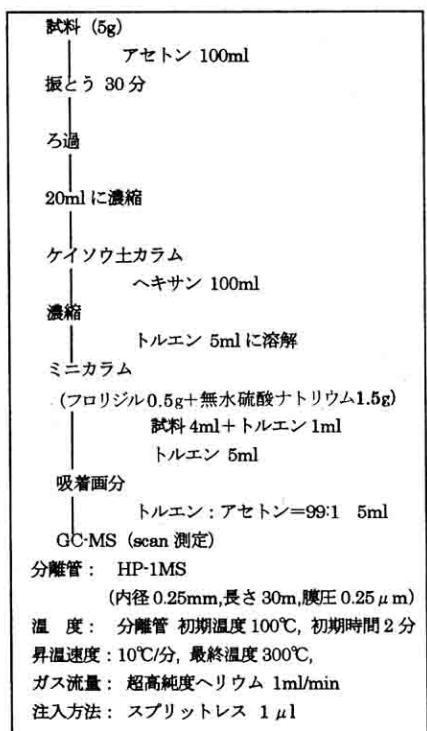


図1 コマツナ及び土壌の分析法

III 結 果

1. 分析方法及び回収率

フタル酸ジエチルヘキシルの重水素標識標準物質を添加して、回収率を求めた結果、被覆資材分析の添加回収率は91%、検出限界は資材1m²当たり10ngであった。土壌及びコマツナ分析の添加回収率は土壌で109%、コマツナで105%であり、検出限界はいずれも0.007μg/gであった。フタル酸ジエチルヘキシルの分析は比較的平易である一方で分析途中に器具や外気からの汚染が激しいため、汚染を全くない状態にすることが困難である事が多く、空試験でも0.5~17μg/gの検出が報告されている^{13)~16)}。本研究でも空試験から常に0.5~1μg/gのフタル酸ジエチルヘキシルが検出された。そこで、試料の分析は常に空試験と共にを行い、分析結果は空試験の分析値を差し引いた結果を示した。

2. 農業用被覆資材に含まれるフタル酸ジエチルヘキシル

農業用被覆資材のフタル酸ジエチルヘキシルの分析結果を表3に示した。30種類の資材の中には、微生物等によって分解される生分解性のもの、紙製のもの、光分解性のもの、添加剤等が加えられていて自然に分解するもの、さらに従来から広く使われている化学合成系のものを含んだ。30種類のうち、トンネル用被覆資材1種(F-3)と、ハウス用フィルム1種(I-2)からフタル酸ジエチルヘキシルがアセトン抽出で検出された(表3、DEHP含有量)。さらに、この被覆資材から、蒸留水抽出でもフタル酸ジエチルヘキシルが検出された(表3、DEHP溶脱量)。これら2つの資材はいずれも塩化ビニール系のものであった。表3の資材Hのそぞ張り資材は使用済みの塩化ビニール系農業用資材を再利用して造られたものであるが、これからはフタル酸ジエチルヘキシルは検出されなかった。他の生分解性などの資材からはフタル酸ジエチルヘキシルは検出されなかった。

pH3程度の酸性傾向の雨が時々観測されており¹⁷⁾、フタル酸ジエチルヘキシルのハウス資材からの溶出に及ぼすpHの影響をみたが、差異は認められなかった(表4)。

表3 農業資材中のフタル酸ジエチルヘキシル含量

| 資材名 | 用途・性質等 | DEHP含有量 ($\mu\text{g}/\text{m}^2$) | DEHP溶脱量 ($\mu\text{g}/\text{m}^2$) |
|-----|---------|---|---|
| A-1 | 生分解性マルチ | <0.01 | <0.01 |
| A-2 | 生分解性マルチ | <0.01 | <0.01 |
| A-3 | 生分解性マルチ | <0.01 | <0.01 |
| A-4 | 生分解性マルチ | <0.01 | <0.01 |
| A-5 | 生分解性マルチ | <0.01 | <0.01 |
| A-6 | 生分解性マルチ | <0.01 | <0.01 |
| A-7 | 生分解性マルチ | <0.01 | <0.01 |
| A-8 | 生分解性マルチ | <0.01 | <0.01 |
| B-1 | 紙製マルチ | <0.01 | <0.01 |
| B-2 | 紙製マルチ | <0.01 | <0.01 |
| B-3 | 紙製マルチ | <0.01 | <0.01 |
| B-4 | 紙製マルチ | <0.01 | <0.01 |
| B-5 | 紙製マルチ | <0.01 | <0.01 |
| C-1 | 光分解性マルチ | <0.01 | <0.01 |
| C-2 | 光分解性マルチ | <0.01 | <0.01 |
| D-1 | 自然分解マルチ | <0.01 | <0.01 |
| D-2 | 自然分解マルチ | <0.01 | <0.01 |
| E-1 | 非分解性マルチ | <0.01 | <0.01 |
| E-2 | 非分解性マルチ | <0.01 | <0.01 |
| E-3 | 非分解性マルチ | <0.01 | <0.01 |
| E-4 | 非分解性マルチ | <0.01 | <0.01 |
| F-1 | トンネル | <0.01 | <0.01 |
| F-2 | トンネル | <0.01 | <0.01 |
| F-3 | トンネル | 15 | 10.7 |
| F-4 | トンネル | <0.01 | <0.01 |
| G-1 | べたがけ資材 | <0.01 | <0.01 |
| G-2 | べたがけ資材 | <0.01 | <0.01 |
| H | すそ張り資材 | <0.01 | <0.01 |
| I-1 | ハウスフィルム | <0.01 | <0.01 |
| I-2 | ハウスフィルム | 42 | 8.2 |

(注) <0.01は検出限界未満

表4 農業用資材からのフタル酸ジエチルヘキシル溶脱に及ぼすpHの効果

| 資材 | 回収率(%) | | |
|-----|--------|-----|------|
| | pH3 | pH5 | pH10 |
| I-1 | 90 | 100 | 104 |
| I-2 | 100 | 100 | 100 |

(注) I-1, I-2は表3を参照

3. 土壤に添加したフタル酸ジエチルヘキシルの土壤、コマツナでの残留変化

処理区ポットの土壤には実験期間を通してフタル酸ジエチルヘキシルが残留していた(表5)。無処理区ポットの土壤からも僅かながらフタル酸ジエチルヘキシルが検出された。栽培条件を統一するために処理区のポットと無処理区のポットはやむを得ず同一ガラス室内に数メートルの間隔をおいて静置した。上昇気流が生じないように留意はしたが処理区ポットからの若干の混入があったと思われる。

処理区土壤で生育したコマツナの地上部には処理後28日に0.9 $\mu\text{g}/\text{g}$ の残留があったが、すみやかに減少し

た(表6)。無処理区土壤で生育したコマツナの地上部にはほとんど残留は認められなかった(表6)。また、フタル酸ジエチルヘキシルのコマツナの生育に及ぼす影響を葉長と株重の変化からみると、その差異は認められなかった(図2)。

表5 ポット土壤中のフタル酸ジエチルヘキシル

| 処理後日数 (日) | 処理区 ($\mu\text{g}/\text{g}$) | 無処理区 ($\mu\text{g}/\text{g}$) |
|--------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| 28 | 84.3 | 0.522 |
| 42 | 38.8 | 0.117 |
| 49 | 27.9 | 0.567 |
| 63 | 23.3 | 0.457 |
| 69 | 44.8 | 0.247 |

(注) 検出限界値は0.007 $\mu\text{g}/\text{g}$ (注) 空試験の分析値は1.093 $\mu\text{g}/\text{g}$

表6 ポット栽培したコマツナにおけるフタル酸ジエチルヘキシル

| 処理後日数 (日) | 処理区 ($\mu\text{g}/\text{g}$) | 無処理区 ($\mu\text{g}/\text{g}$) |
|--------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| 28 | 0.895 | <0.007 |
| 42 | 0.058 | 0.294 |
| 49 | <0.007 | 0.294 |
| 63 | <0.007 | <0.007 |
| 69 | 0.011 | <0.007 |

(注) <0.007は検出限界未満

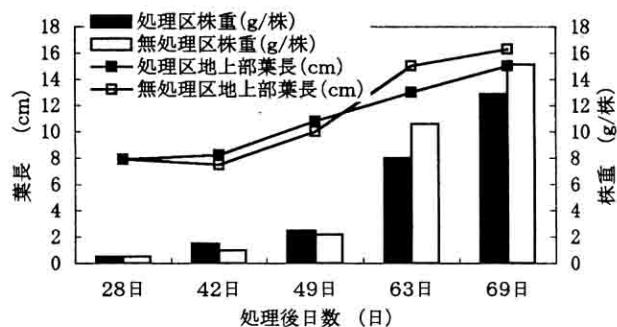
(注) 空試験の分析値は0.570 $\mu\text{g}/\text{g}$ 

図2 ポット栽培コマツナの生育状況

4. フタル酸ジエチルヘキシルを含む塩化ビニール系のビニールハウス周辺の土壤のフタル酸ジエチルヘキシル残留

図3に示したハウスにフタル酸ジエチルヘキシルを含んでいたI-2(表3)の塩化ビニール系のハウスフィルムを展張し、A～D地点の土壤を分析した。ハウスフィルムの外側の真近土壤(D地点)からフタル酸ジエチルヘキシルが検出されたが、ハウス内土壤や近接する畑土壤からは検出されなかった(表7)。

IV 考 察

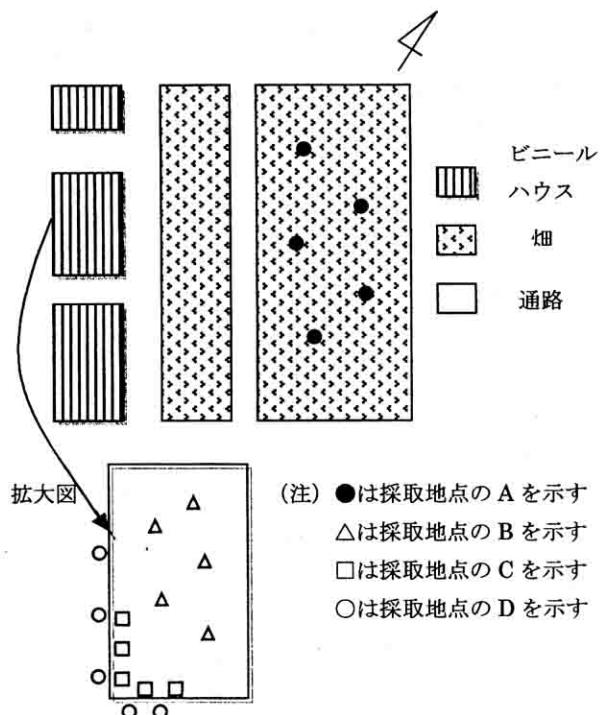


図3 土壤採取地点

表7 農地土壤におけるフタル酸ジエチルヘキシル

| 調査地点 | $\mu\text{g/g}$ |
|------|-----------------|
| A | <0.07 |
| B | <0.07 |
| C | <0.07 |
| D | 8.89 |

(注) A～Dの詳細は図3を参照

(注)<0.07は検出限界未満

(注)空試験の分析値は $1.12 \mu\text{g/g}$

5. フタル酸ジエチルヘキシルを含む塩化ビニール系のビニールハウス内の栽培土壤、コマツナでの残留変化

フタル酸ジエチルヘキシルを含んでいたI-2(表3)の塩化ビニール系のハウスフィルムを展張した施設内でコマツナを栽培した。その結果、試験期間中の土壤とコマツナにはフタル酸ジエチルヘキシルの残留はほとんど認められなかった(表8)。また、低濃度のフタル酸ジエチルヘキシルがコマツナから検出される事例もあったが、土壤とコマツナの残留値の相関はみられなかった。

表8 施設栽培における土壤及びコマツナのフタル酸ジエチルヘキシル

| 処理後日数 (日) | 土壤 ($\mu\text{g/g}$) | コマツナ ($\mu\text{g/g}$) |
|--------------|---------------------------|-----------------------------|
| 20 | <0.007 | <0.007 |
| 35 | <0.007 | <0.007 |
| 41 | <0.007 | 0.25 |
| 48 | <0.007 | 0.17 |

(注)<0.007は検出限界未満

(注)空試験の分析値は $1.000 \mu\text{g/g}$

調査した30種類の農業用被覆資材のうち、塩化ビニール系の被覆資材2種類にフタル酸ジエチルヘキシルが含まれていた。フタル酸ジエチルヘキシルは水にも溶出されることから、雨水などがあたることによってこれらの被覆資材から環境中へフタル酸ジエチルヘキシルが流出すると考えられる。しかし、雨水のpHの変動がフタル酸ジエチルヘキシルの溶出に影響を及ぼすことはなかった。

フタル酸ジエチルヘキシルを添加した土壤で栽培したコマツナにはフタル酸ジエチルヘキシルが残留することもあったが、その残留量は土壤中の濃度がかなり高いにもかかわらず低濃度に推移した。農業試験場内の圃場の土壤調査では高濃度のフタル酸ジエチルヘキシルは検出されなかつた(表7)。これらの結果から、現実には土壤からの吸収によるフタル酸ジエチルヘキシルのコマツナにおける作物残留は問題がないと考えられる。

フタル酸ジエチルヘキシルを含むハウスフィルムに雨があたるとフタル酸ジエチルヘキシルが雨水に溶出してハウスフィルムのすぐ外側に位置する土壤に残留した。この結果はトマトとキュウリの栽培ハウスの内外土壤のうち、ハウスフィルム外側の真近土壤からフタル酸ジエチルヘキシルを多く検出した中村らの報告と類似していた⁵⁾。一方、ハウスの内部やハウスに近接する畑の土壤に残留していないことから、通常、フタル酸ジエチルヘキシルを含む被覆資材を使用してもそれに含まれるフタル酸ジエチルヘキシルが飛散して周囲の農地の土壤に残留する程度は低いのではないかと考えられる。

フタル酸ジエチルヘキシルを含む被覆資材で覆ったハウスではコマツナにフタル酸ジエチルヘキシル残留がみられることがあったが、土壤には残留がみられなかつたことからコマツナと土壤の間に相関関係は認められず、コマツナにおける残留は土壤からの吸収に起因していないと考えられる。大気中にはフタル酸ジエチルヘキシルは普遍的に存在しており、その発生源は特定が困難なほど多様であると報告されている⁶⁾⁸⁾¹⁶⁾¹⁸⁾。ここから施設で栽培されたコマツナに検出されたフタル酸ジエチルヘキシルは大気由来のものと思われる。また、フタル酸ジエチルヘキシルは土壤中で速やかに分解されるという報告もあることから^{19)~21)}、農業用被覆資材から雨によって溶出され、土壤中に残留するフタル酸ジエチルヘキシルは長期にわたって残留する可能性は少ないと考えられる。

V 摘 要

30種類の農業用被覆資材におけるフタル酸ジエチルヘキシルの含有量を調査した。その結果、2種類の塩化ビニール系資材からフタル酸ジエチルヘキシルが検出された。フタル酸ジエチルヘキシルは雨水により環境中へ溶出する可能性が示唆された。生分解性資材等はフタル酸ジエチルヘキシルを含まなかった。

また、フタル酸ジエチルヘキシルを土壤に添加し、土壤と農作物の残留を調査した。フタル酸ジエチルヘキシルを添加した土壤で栽培されたコマツナには低濃度のフタル酸ジエチルヘキシルが残留することもあった。さらに、フタル酸ジエチルヘキシルを含むハウスフィルムからの雨水によるフタル酸ジエチルヘキシルの溶出により、ハウス外側の直下に位置する土壤に残留がみられた。しかし、周囲の農地の土壤には残留はなかった。フタル酸ジエチルヘキシルを含む被覆資材で覆ったハウスで栽培したコマツナからフタル酸ジエチルヘキシルが一部検出されたが、コマツナと土壤残留値との相関関係は認められず、この場合のコマツナにおける残留は土壤からの吸収に起因していなかった。農業用資材に由来するフタル酸ジエチルヘキシルの土壤とコマツナの残留は全体的に極めて低濃度、あるいは検出限界未満のレベルであり、これら被覆資材のフタル酸ジエチルヘキシルによる環境汚染への影響はほとんどみられなかった。

引 用 文 献

- 1) 小寺孝治 (1999) 生分解性フィルム 施設と園芸 106, 23-28
- 2) M. H. W. Morelli-Caedoso, E. R. Lachter, D. Tabak, S. Abrantes, O. M. G. Moraes (1998) Determination of the specific migration of DEHP into food simulants using high performance liquid chromatography. *HRC* 22 (1), 70-72
- 3) S. Jayaraman, K. K. R. Anila (1994) Di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) plasticized PVC bags for long-term storage of potable water—an appraisal. *Indian Food Packer* 48 (6), 107-110
- 4) F. Fiala, I. Steiner, K. Kubeschk (2000) Migration of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and diisonyl phthalate (DINP) from PVC articles. *Rundschau* 96 (2), 51-57
- 5) 中村幸二, 柴英雄 (1982) 農業資材に含まれる有機化合物の土壤・作物への影響 埼玉県農業試験場研究報告 38, 95-120
- 6) S. C. Rastogi (1998) Gas chromatographic analysis of phthalate esters in plastic toys. *Chromatographia* 47 (784), 724-726
- 7) G. D. Bella, S. Meracello, P. Mariacristina, S. Francesco, D. Giacomo (1999) Contamination of Italian citrus essential oils: presence of phthalate esters. *J. Agric. Food Chem.* 47, 1009-1012
- 8) L. Muszkat, L. Bir, D. Raucher (1997) Identification of mixed o-phenyl alkyl phthalate esters in an agricultural land. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 58, 348-355
- 9) L. G. Parks, J. S. Ostby, C. R. Lambright, B. D. Abbott, L. E. Jr. Gray (1999) Perinatal butyl benzyl phthalate (BBP) and bis-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) exposures induce antiandrogenic effects in sprague-dawley (SD) rats. *Biology of Reproduction* 60 (1), 192-192
- 10) A. S. Charles, J. A. William, F. P. Thomas, W. G. Joseph, R. B. Gregory, H. R. Kevin (1997) Aquatic toxicity of eighteen phthalate esters. *Environ. Toxicol. Chem.* 16 (5), 875-891
- 11) E. Meek, P. K. L. Chan (1994) Bis-(2-ethylhexyl) phthalate: evaluation of risks to health from environmental exposure in CANADA. *Environ. Carcinogen. & Ecotox. Revs* 12 (2), 179-194
- 12) K. Sudo, K. Nagai, M. Maeda, H. Lizuka, M. Kato (1998) Estrogenic activity of phthalate esters in vitro and in vivo. *The Journal of Toxicological Sciences* 23 (24), 329-329
- 13) 高橋保雄 (1998) フタル酸エステル等の分析法 第24回日本環境科学会講演会資料集, 87-91
- 14) 高橋保雄 (1998) フタル酸エステル類の抽出及び測定法 第26回日本環境科学会講演会資料集, 31-50
- 15) C. S. Sabrina, Y. G. Benjamin (1993) Phthalate esters as potential contaminants during GC analysis of environmental samples using electron capture and mass spectrometric detectors. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 50, 528-532
- 16) 高橋哲夫他 (1999) 食品中のフタル酸エステル類の分析について 北海道衛生研究所報告 49, 199-122
- 17) 関東地方環境対策推進本部大気環境部会 (1999) 酸性雨調査報告書
- 18) G. H. Tan (1995) Residue levels of phthalate esters in water and sediment samples from the

- Klang river basin. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **154**, 171-176
- 19) F. A. Banat, S. Prechtl, F. Bischof (1999) Experimental assessment of bio-reduction of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) under aerobic thermophilic conditions. *Chemosphere* **39** (12), 2079-2106
- 20) R. L. Irvine, J. P. Earley, J. K. George, B. T. Delaney (1993) Bioremediation of soils contaminated with bis-(2-ethylhexyl) phthalate (BEHP) in a soil slurry-sequencing batch reactor. *Environmental Progress* **12** (1), 39-44 (1993)
- 21) R. Kurane (1986) Microbial degradation of phthalate esters. *Microbiol. Sci.* **3**, 92-95

Residue of Di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in covering materials used for cultivation under cover, soil around facilities, and komatsuna plants.

Yoshiko Hashimoto

Summary

The content of DEHP in 30 kinds of farm covering materials was investigated. As a result, the DEHP was detected from two kinds of vinyl chloride system materials. The possibility that DEHP flowed out by rain into the environment was suggested. Biodegradation materials etc. did not contain the DEHP.

Moreover, when DEHP was added to the soil, the residue in the soil and the agricultural products was investigated. A low density of DEHP residue was detected in the komatsuna plants grown on the soil added DEHP. In addition, DEHP was detected in the soil located right under outside of the house. This was a result of the outflow by rain from the covering material containing the DEHP. However, there was not remaining in the soil of a surrounding farmland. The DEHP was sometimes detected from the komatsuna plants grown in the house that was covered with the covering material containing the DEHP. However, the correlation of the residue value in komatsuna plants and soil was not admitted. Therefore, the DEHP residue detected in the komatsuna plants did not originate in absorption from the soil. In addition, the amount of the DEHP detected in the soil and the komatsuna plants was a low density or extremely a level of less than limit of detection. From the above-mentioned result, the DEHP derived from farm covering materials has hardly polluted the environment.