

医薬品由来塩基性有機物質の土壌における吸着挙動

— 土壌特性と溶液組成の影響 —

SORPTION BEHAVIOR OF BASIC PHARMACEUTICALS IN SOIL: INFLUENCES OF SOIL CHARACTERISTICS AND SOLUTION COMPOSITION

環境化学分野 福井 幹紘

Environmental Chemistry Mikihiro FUKUI

環境水中の塩基性有機汚染物質の動態を知るためには、土壌に対する吸着親和性の把握が重要である。そこで様々な溶液組成において実験を行い、5種類の土壌に対する塩基性有機物質の吸着挙動を調査した。また得られた吸着データを既往研究のモデルを用いた計算結果と比較した。その結果、土壌特性と溶液組成は吸着親和性に大きく影響を及ぼすことや、既往研究のモデルは一部の特異な吸着挙動を除けば高精度の予測が可能であることが判明した。

In order to know the dynamics of basic organic pollutants in environmental water, it is important to grasp the adsorptive affinity to soil. Therefore, experiments were conducted with various solution compositions, and the adsorption behavior of basic organic substances on soil was investigated. The obtained adsorption data was compared with the model calculation result proposed in the past study. As a result, it was found that soil properties and solution composition greatly influence the adsorptive affinity, and that the model of the past study can predict with high precision except for some specific adsorption behavior.

1. 研究背景, 研究目的

1.1. 研究背景

現在、多くの種類の有機汚染物質が環境中で検出されている。また、医薬品や身体ケア用品(PPCPs: pharmaceuticals and personal care products)の多くの種類の有機物質は環境中でイオンとして存在する^[1]。

有機汚染物質の環境中の動態を知るうえで土壌に対する吸着親和性の把握が重要である。土壌に対する吸着親和性が高い有機物質は土壌中に長期間滞留し、安定な状態となり微生物による分解の影響も受けづらい。しかし、土壌に対する吸着親和性が低い有機物質は地下水に移行し、やがて海に移行する。そして、吸着性が低く、かつ難分解性のものは環境水中に残留することになる。

また、有機イオンの吸着においては最も重要な要因はクーロン力によるイオン交換吸着であるといわれている。土壌に対する吸着においては、土壌は一般に酸性として存在しており、陽イオン性有機物質がイオン化しやすいため、陽イオン交換吸着が吸着親和性全体に強く影響を及ぼす^[2]。

したがって、有機陽イオンの環境中の動態を知るためには、有機陽イオンの土壌に対する吸着親和性、

特に陽イオン交換プロセスを理解することが重要である。

1.2. 研究目的

中性有機汚染物質の土壌における吸着挙動についてはすでに多くの研究が行われてきた。一方で、環境水中でその多くが有機陽イオンとして存在する医薬品などの有機汚染物質の土壌における吸着挙動に関する研究は少なく、未だに解明されていないことが多い。そこで本研究では、医薬品由来塩基性有機物質の土壌吸着について、①特に土壌パラメータ値と溶液組成が吸着に与える影響を解明すること②実験で得られた吸着データを、既往研究における土壌吸着モデルの計算結果と比較し、モデルの妥当性を評価することの二点を目的とする。この研究により得られる知見は、陽イオン性有機物質の環境動態の解明やその予測に繋がると考えられる。

2. 方法と理論

2.1. 研究対象

2.1.1. 土壌

大阪府羽曳野市の森林土壌2種類と農業用土壌3種類の計5種類の土壌を対象とした(表1)。

表 1 対象土壌

土壌種類	備考
農業土壌無肥料区	肥料の施肥なし
農業土壌化学肥料区	化学肥料区のみを施肥
農業土壌堆肥連用区	化学肥料と堆肥の両方を施肥
森林土壌A層	深さ0~5cmから採取
森林土壌B層	深さ5~10cmから採取

2.1.2. 対象有機物質

陽イオン性有機物質のモデル物質として、プロプラノロールを選択した。プロプラノロールは、主に高血圧症、狭心症、不整脈・心房細動・片頭痛などの効能があり、プロプラノロール塩酸塩として服用される医薬品である。一对の鏡像異性体を持ち、図 1 の構造式で表される。酸解離定数 pK_a は 9.00 である^[2]。環境中の検出濃度は数 ng/L である^[3]。

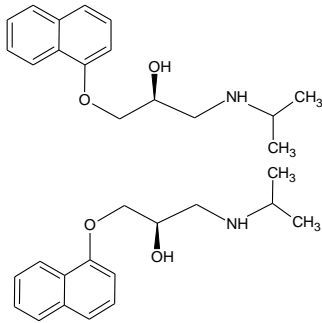


図 1 プロプラノロールの構造式

2.2. 土壌の有機炭素含有量の測定

各土壌の有機炭素含有量は酸処理後、105℃、2時間乾燥し、CN コーダーにより測定した。

2.3. 陽イオン交換容量 CEC の測定

陽イオン交換容量 CEC_{soil} (一定量の土壌が保持できる陽イオンを当量であらわしたもの (meq/100g)) は既往研究を参考にバッチ試験を行い測定した^[4]。

2.4. バッチ吸着実験

土壌を用いたバッチ吸着実験は OECD テストガイドライン No.106^[5]を参考に行った。実験の概要は以下①~④の通りである。

- ① 遠沈管に土壌 1g と $CaCl_2$ 溶液 9.8mL を加え 4 時間振とうし土壌を平衡化した。
- ② 濃度既知のプロプラノロール溶液 0.2mL を加え 24 時間振とうした(n=3)。
- ③ 遠心分離を行い上澄み液のプロプラノロール濃度 C_w 、pH、 Ca^{2+} 濃度を測定した。
- ④ 質量保存則から、プロプラノロールの土壌吸着濃度 C_s を求めた。

2.4.1. 競合イオン濃度依存性試験

競合イオン (対象有機物質と同様にイオン交換サイトにイオン交換吸着するイオン。本研究においてはカ

ルシウムイオンを指す。)濃度が吸着に与える影響を調査するために行った。 $CaCl_2$ 溶液は 0、5、15、50 mM の 4 段階の濃度のものを使用した。プロプラノロールの初期濃度 (吸着前濃度) は 0.1 mg/L に統一し、pH 調整は行わなかった。(表 2 参照)

2.4.2. 対象物質濃度依存性試験

溶液中の対象物質濃度が吸着に与える影響を調査するために行った。プロプラノロールの初期濃度は 0.01、0.1、1、10 mg/L の 4 段階にして実験を行った。 $CaCl_2$ 溶液は濃度 5 mM のものを使用し、pH 調整は行わなかった。(表 2 参照)

2.4.3. pH 依存性試験

溶液 pH が吸着に与える影響を調査するために行った。1M 塩酸溶液または 1M 水酸化ナトリウム溶液を用いて、吸着平衡後の pH が 4~11 の範囲内で 4 段階になるように設定した。 $CaCl_2$ 溶液は濃度 5 mM のものを使用し、プロプラノロールの初期濃度 (吸着前濃度) は 0.1 mg/L に統一した。(表 2 参照)

表 2 吸着実験における溶媒条件

実験	初期溶液中 $CaCl_2$ 濃度(mM)	対象物質 初期濃度(mg/l)	pH
競合イオン濃度 依存性試験	0、5、15、50	0.1	無調整
対象物質濃度 依存性試験	5	0.01、0.1、1、10	無調整
pH依存性試験	5	0.1	pH 4~11の範囲で 4段階に設定

2.5. 吸着係数

吸着係数とは、ある溶質の固相における吸着の強さを定量的に表す係数である。式(2)のように表される。

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \dots \dots \dots \text{式(2)}$$

ここで、 K_d は吸着係数(L/kg)、 C_s は土壌に吸着した有機物質濃度(mg/kg)、 C_w は溶液中の有機物質濃度(mg/L)である。

2.6. 土壌吸着モデル

中性有機物質の土壌に対する吸着は土壌中の有機炭素に影響され、吸着係数 $K_{d,n}$ は式(3)のように表される。

$$K_{d,n} = K_{oc} f_{oc} \dots \dots \dots \text{式(3)}$$

式中の文字はそれぞれ $K_{d,n}$: 中性有機物質に由来する吸着係数(L/kg)、 K_{oc} : 有機炭素/水分配係数 (L/kgoc)、 f_{oc} : 土壌の有機炭素フラクション(kgoc/kg) である。有機炭素/水分配係数 K_{oc} は既往研究における予測値^[2]を用いた。

有機陽イオンの土壌吸着モデルは、Droge ら(2013)により提案されたものを用いた^[6]。そのモデルは、吸着係数を粘土鉱物の寄与によるものと有機炭素の寄与によるものに区別したモデルであり式(4)で表される。

$K_{d,IE} = K_{CEC,CLAY}(CEC_{soil} - 3.4f_{oc}) + f_{oc}D_{OC,IE}$ 式(4)
 式中の文字はそれぞれ $K_{d,IE}$: 有機イオンに由来する吸着係数(L/kg)、 $K_{CEC,CLAY}$: 粘土鉱物のイオン交換ベースの吸着係数(L/eq)、 CEC_{soil} : 土壌の陽イオン交換容量(eq/kg)、 f_{oc} : 土壌中有機炭素フラクション(kgoc/kg)、 $D_{OC,IE}$: 有機炭素のイオン交換ベースの吸着係数(L/kg)である。 $K_{CEC,CLAY}$ と $D_{OC,IE}$ の値はそれぞれ既往研究の値⁽⁷⁾⁽⁸⁾を用いた(表3)。既往研究の $K_{CEC,CLAY}$ と $D_{OC,IE}$ は、溶媒条件が土壌溶液中カルシウム濃度5mMにおける値であったため、換算値を用いて本研究に必要な土壌溶液中カルシウム濃度範囲における $K_{CEC,CLAY}$ と $D_{OC,IE}$ の値に換算した。なお、 $K_{d,IE}$ を計算する際には、粘土鉱物のイオン交換吸着による寄与が負の値になったものは0として計算した。

表3 モデルに使用する変数

変数	値
$\log D_{OC,IE}$ (pH 4.5, $[Ca^{2+}] = 5 \text{ mM}$)	3.74 (l/kg)
$\log D_{OC,IE}$ (pH 6.8, $[Ca^{2+}] = 5 \text{ mM}$)	3.38 (l/kg)
$\log K_{OC}$ (予測値)	3.00 (l/kg)
$\log K_{CEC,CLAY}$ (pH 6.0, $[Ca^{2+}] = 5 \text{ mM}$)	2.66 (l/eq)

本研究においては陽イオン性物質であるプロプラノロールを対象物質としているため、中性物質とイオンが混在し、その割合は溶液pHに応じて変化する。このことを考慮し、式(3)と式(4)にそれぞれ中性フラクション f_n (溶液中に存在する対象物質のうち、中性物質として存在している物質の割合のこと)とイオンフラクション f_{ion} (溶液中に存在する対象物質のうち、有機イオンとして存在している物質の割合のこと)を乗じて、合計した式(5)を全体の吸着係数とした。

$$K_d = f_n K_{d,n} + f_{ion} K_{d,IE} \dots \dots \dots \text{式(5)}$$

3. 実験結果

3.1. 土壌特性

各土壌における有機炭素含有量 f_{oc} と陽イオン交換容量 CEC_{soil} の測定結果を図2、図3に示す。図中のエラーバーは標準偏差を示す。

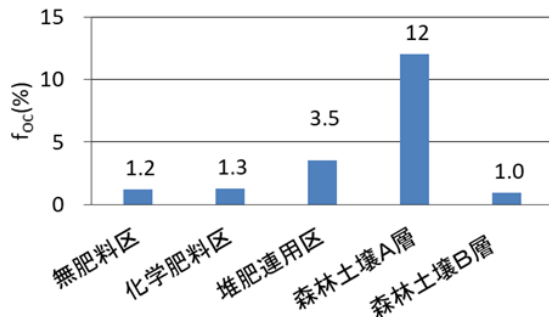


図2 有機炭素含有量

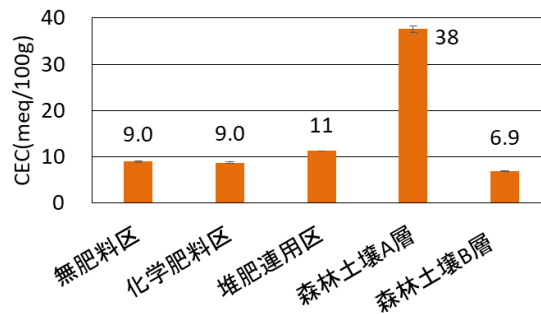


図3 陽イオン交換容量

有機炭素含有量、陽イオン交換容量ともに、森林土壌A層>堆肥連用区>化学肥料区≒無肥料区>森林土壌B層という結果が得られた。そのため吸着の強さにおいても等しい関係になることが予想された。

3.2. 競合イオン濃度依存性試験

各土壌における競合イオン濃度依存性試験の結果を図4に示す。図4は横軸に吸着平衡後の溶液中カルシウム濃度の常用対数を取ったものを、縦軸に吸着係数の常用対数を取ったものをプロットしたグラフである。

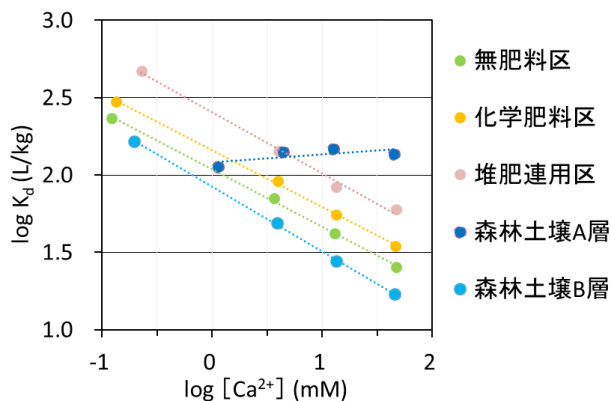


図4 競合イオン濃度依存性試験

森林A層の土壌以外について、カルシウム濃度の増加に伴い吸着係数は減少した。近似式の傾きは溶液中カルシウム濃度の増加による吸着係数の減少の程度を表すが、その値が-0.42~-0.37の範囲にあり、類似した傾向を示した。また本研究の実験範囲内では、どの溶液中カルシウム濃度においても、吸着係数は大きいものから順に、堆肥連用区>化学肥料区>無肥料区>森林B層となった。この傾向は各土壌の有機炭素含有量と陽イオン交換容量の傾向と一致し、有機炭素含有量と陽イオン交換容量が大きい土壌ほど吸着係数が大きかった。森林土壌A層の土壌については、カルシウム濃度が増加に伴う吸着係数の減少は見られなかった。また、森林土壌A層の土壌は有機炭素含有量と陽イオン交換容量が研究対象土壌の中で最も大きいにも関わらず、溶液中カルシウム濃度が低濃度の場合には吸着係数の大きさが他の土壌と同等かまたはそれ以下となった。溶液中カルシウム濃度が高濃度の場合には他の土壌よりも吸着係数が大きくなった。

3.3. 対象物質濃度依存性試験

3種類 of 土壌について、対象物質濃度依存性について調べた。土壌は3.2の実験結果から、競合イオン濃度の増加により吸着係数の減少が見られた土壌の中で、有機炭素含有量と陽イオン交換容量が最も大きく吸着が最も強い堆肥連用区 of 土壌、有機炭素含有量と陽イオン交換容量が最も小さく吸着が最も弱い森林土壌 B 層 of 土壌、吸着挙動において競合イオン濃度依存性がほとんど見られなかった森林土壌 A 層 of 土壌を用いた。吸着等温線を図 5 に示す。近似直線とその回帰式、相関係数を凡例の下に示す。

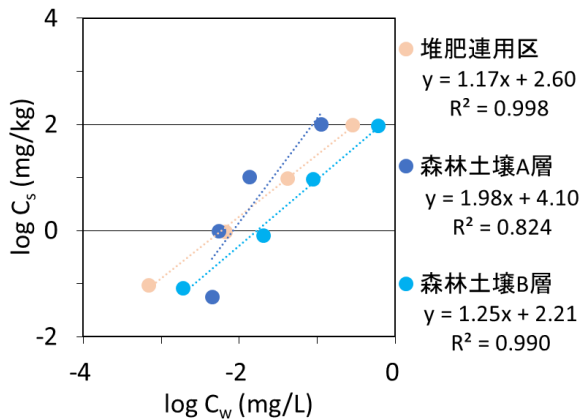


図 5 吸着等温線

堆肥連用区と森林土壌 B 層 of 土壌における吸着等温線の両対数グラフは線形になり Freundlich 式が成立した。また一般的に近似式の傾きは 1 以下となることが多いが、堆肥連用区と森林土壌 B 層 of 土壌における吸着等温線の傾きは 1.17、1.25 と 1 を超える結果となった。つまり、プロプラノロール濃度の増加とともに吸着係数がやや増加した。これは、プロプラノロール濃度の増加に伴い pH が低下した（堆肥連用区 pH 6.9→6.7、森林土壌 A 層 pH 7.9→7.7、森林土壌 B 層 pH 6.8→6.4）ことが一因と考えられる。また、森林土壌 A 層 of 土壌について、最低濃度の点 ($\log C_w = -2.3$: $C_w = 4.5 \times 10^{-3}$ mg/L、 $\log C_s = -1.2$: $C_s = 5.7 \times 10^{-2}$ mg/kg) に着目すると、他の点と比較して明らかに吸着が弱く ($K_d = 1.3 \times 10$ L/kg)、低濃度における吸着挙動が他の土壌と異なることが分かった。しかしその原因については不明である。

3.4. pH 依存性試験

3.3. と同様に堆肥連用区、森林土壌 A 層、森林土壌 B 層 of 3つの土壌を用い、pH 依存性試験を行った。結果を図 6 に示す。また図 6 には、各 pH におけるプロプラノロールイオンフラクション f_{ion} と中性フラクション f_n も示している。

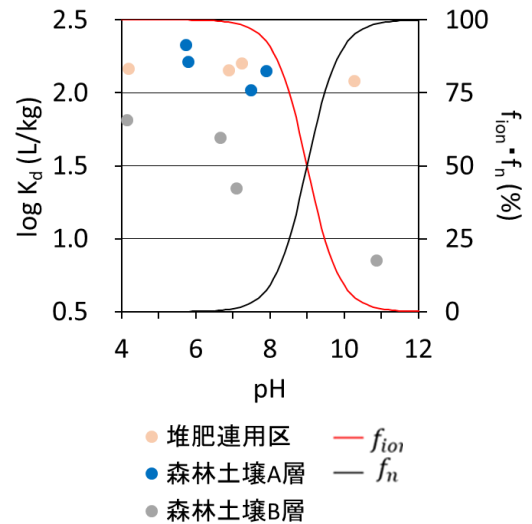


図 6 pH 依存性試験の結果

堆肥連用区 of 土壌は pH 依存性は見られなかったが、森林土壌 A 層と森林土壌 B 層 of 土壌において pH が高くなるにつれて吸着係数が減少する傾向が見られた。森林土壌 B 層 of 土壌の吸着係数は特に大きく減少し、pH 4.1 のときの吸着係数に比べ pH 10.9 の吸着係数は対数目盛で約 1.8 減少した。この原因を考えるために、まず pH 8 以下のケースについて着目する。pH 8 以下では、イオンフラクション $f_{ion} > 90\%$ であるため、土壌に対するプロプラノロールイオンのイオン交換吸着が重要となり、pH が高くなる（溶液中 H^+ が減少する）につれて、イオン交換吸着が活発になり吸着係数が増加することが予想されたが、その反対の結果となった。このことから、pH の変化により吸着に関する土壌パラメータ値も変化したことが考えられる。続いて pH 10 以上のケースでは、中性フラクション $f_n > 90\%$ となり、土壌に対する中性のプロプラノロールの吸着が重要となる。そのため、有機炭素フラクションの大きい土壌ほど強く吸着する。ある程度有機物の存在する堆肥連用区 of 土壌は中性物質の吸着が主な吸着プロセスになっても吸着係数が大きく減少することはなく、森林土壌 B 層 of 土壌は有機物が少ないため吸着係数が大きく減少したことが考えられる。

3.5. 土壌吸着モデルによる計算結果

3.5.1. 競合イオン濃度依存性試験における比較

競合イオン濃度依存性試験の実験値と式(5) of モデル計算結果をプロットしたグラフを図 7 に示す。図 7 は横軸に吸着平衡後の溶液中カルシウム濃度の常用対数を取ったものを、縦軸に吸着係数の常用対数を取ったものをプロットし、さらに吸着実験における土壌溶液 pH の測定値を載せたグラフである。

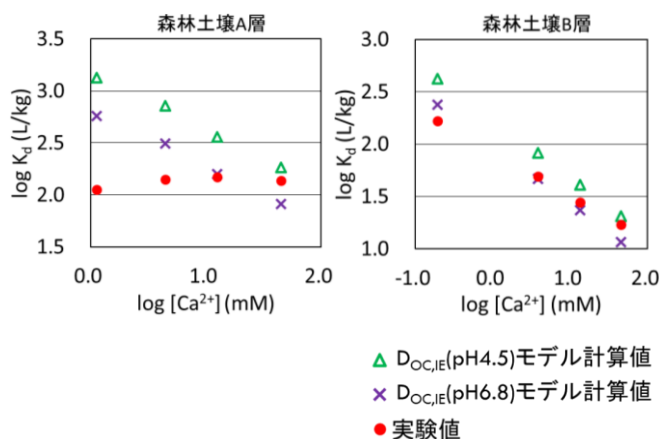


図 7 モデル計算結果（競合イオン濃度依存性試験）
 森林土壌 A 層は、カルシウム濃度が低くなるにつれて、モデル計算値と実験値の $\log K_d$ の差が大きくなった。 $\log [Ca^{2+}]$ が 0.055 ($[Ca^{2+}] = 1.1 \text{ mM}$) のとき、より近いモデル計算値においても実験値の $\log K_d$ との差は 0.73 であった。カルシウム濃度が高いとき ($\log [Ca^{2+}] > 1$ のとき) は、モデル計算値と実験値の $\log K_d$ の差は ± 0.40 以内であった。森林土壌 B 層は、どのカルシウム濃度においてもモデル計算値と実験値の $\log K_d$ の差は ± 0.41 以内であり予測は高精度だったといえる。他の 3 種類の土壌に関しても、森林土壌 B 層と同様に予測は高精度だった。

3.5.2. 対象物質濃度依存性試験における比較

対象物質濃度依存性試験の実験値と式(5)のモデル計算結果をプロットしたグラフを図 8 に示す。対象物質濃度依存性試験における土壌溶液 pH はすべて $\text{pH} > 6.4$ であったため、モデル計算をするにあたってより pH の近い条件下で得られた $D_{OC,IE}$ の値 $D_{OC,IE}$ ($\text{pH} 6.8$) を用いたモデル計算結果をグラフに使用した。なお、モデル計算において分配定数 K_{OC} 、 $K_{CEC,clay}$ 、 $D_{OC,IE}$ に対する有機物質濃度の影響は考慮していない。

森林土壌 A 層の土壌については、実験値において C_w が最も低いとき ($\log C_w = -2.3$, $C_w = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$) の $\log K_d$ が非常に小さく、実験値の $\log K_d$ よりもモデル計算値の $\log K_d$ は約 1.4 大きくなった。他の 3 点については、実験値とモデル計算値の $\log K_d$ の差は ± 0.5 以内であった。低濃度域における吸着挙動が明らかに他の土壌と異なり、モデル計算の精度が非常に低かったといえる。森林土壌 B 層の土壌については、プロプラノロール濃度 C_w が低いとき ($\log C_w < -1.5$, $C_w < 3.2 \times 10^{-2} \text{ mg/L}$) は、実験値とモデル計算値の $\log K_d$ の差は ± 0.2 以内となりモデル計算の精度は非常に高かったといえる。しかし C_w が高くなるにつれ徐々に実験値の $\log K_d$ が大きくなり、実験値とモデル計算値の $\log K_d$ の差は大きくなった。 C_w が最も高いときの実験値とモデル計算値の $\log K_d$ の差は 0.53 だった。堆肥連用区の土壌においても、森林土壌 B

層と同様に低濃度域 ($\log C_w < -1.5$, $C_w < 3.2 \times 10^{-2} \text{ mg/L}$) ではモデル計算の精度が高く、高濃度域 ($\log C_w > -1.5$) ではモデル計算の精度が低くなるという結果が得られた。環境中の医薬品由来塩基性有機物質の土壌吸着を考えるうえでは低濃度域における予測がより重要であり、堆肥連用区と森林土壌 B 層の土壌に対しては環境中濃度範囲においてモデルが適用可能であると考えられる。

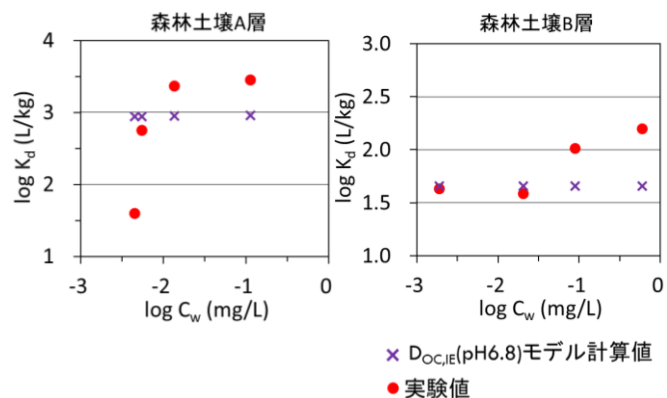


図 8 モデル計算結果（対象物質濃度依存性試験）

3.5.3. pH 依存性試験における比較

pH 依存性試験の実験値と式(5)のモデル計算結果をプロットしたグラフを図 9 に示す。また図 6 と同様に各 pH におけるプロプラノロールのイオンフラクションと中性フラクションも示している。

堆肥連用区の土壌のモデル計算結果より、プロプラノロールイオンフラクション $f_{ion} > 90\%$ である $\text{pH} 8$ 以下のケースに着目すると、実験値とモデル計算値の $\log K_d$ の差は ± 0.24 以内であり比較的高精度の予測ができたといえる。しかし、実験値の $\log K_d$ は $4.2 < \text{pH} < 7.3$ の範囲でほとんど変化しなかったが、土壌吸着モデルの計算では $\text{pH} 4.5$ の $D_{OC,IE}$ を使用したときに比べ、 $\text{pH} 6.8$ の $D_{OC,IE}$ を使用したときの $\log K_d$ は約 0.4 程度低かった。次に、プロプラノロール中性フラクション $f_n > 90\%$ である $\text{pH} 10$ 以上のケースに着目すると、モデル計算値の $\log K_d$ は実験値の $\log K_d$ よりも約 0.5 程度小さく、 $\text{pH} 8$ 以下のケースよりも予測の精度が低下した。森林土壌 B 層の土壌のモデル計算結果より、 $\text{pH} 7.1$ を除けば、実験値とモデル計算値の $\log K_d$ の差は ± 0.17 以内であり比較的高精度の予測ができたといえる。 $\text{pH} 7.1$ では実験値の $\log K_d$ は IV のモデル計算値 ($\text{pH} 4.5$ の $D_{OC,IE}$ を使用) の $\log K_d$ よりも 0.31 小さかった。これは $\text{pH} 7.1$ ではプロプラノロールイオンフラクション $f_{ion} > 98\%$ でありイオン交換吸着が吸着を支配するが、実験において pH 調整のために加えた水酸化ナトリウム ($[\text{NaOH}] = 10 \text{ mM}$) に由来するナトリウムが競合イオンとして働き、吸着係数が小さくなったことが考えられる。森林土壌 B 層の土

壤では pH 10 以上における $\log K_d$ の低下もモデルにより正確に再現できた。

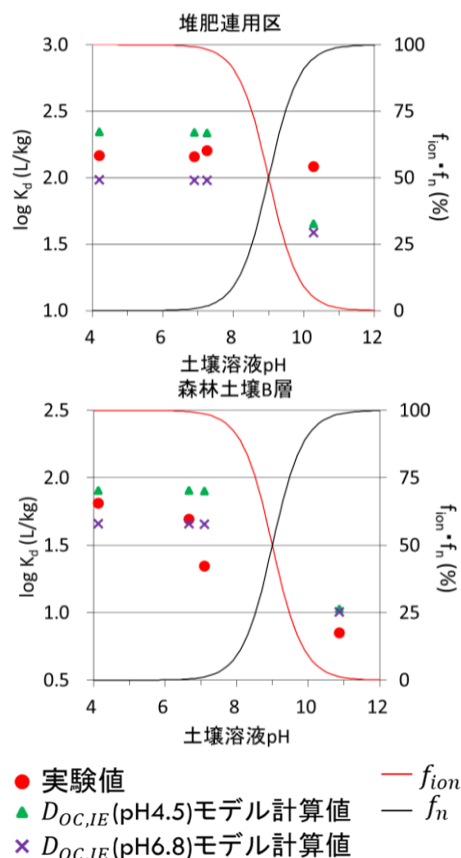


図 9 モデル計算結果 (pH 依存性試験)

4. まとめ

- 等しい溶媒条件であれば有機炭素含有量と陽イオン交換容量が大きい土壤ほど吸着係数が大きい傾向があった。しかし森林土壌 A 層は競合イオン濃度が低いとき ($\log [Ca^{2+}] < 0.65$, $[Ca^{2+}] < 4.5$ mM) や溶液中対象物質濃度が低いとき ($\log C_w < -2.3$, $C_w < 4.5 \times 10^{-3}$ mM) にその傾向に当てはまらなかった。
- 競合イオン濃度依存性試験において、5 種類中 4 種類の土壤は競合イオン濃度の増加に伴い吸着係数が減少した。それらの土壤に対するモデル計算は高精度だった。しかし競合イオン濃度の影響を受けない土壤に関しては競合イオン濃度が低いときのモデルの精度が低かった。
- 対象物質濃度依存性試験を行った 3 種類の土壤において、対象物質濃度の増加に伴い吸着係数が増加した。このことからモデル内の変数 $K_{CEC,CLAY}$, $D_{OC,IE}$, K_{OC} は対象物質濃度依存性を考慮すべきであると考えられる。
- pH 依存性試験を行った 3 種類の土壤のうち 2 種類の土壤は pH が高くなるにつれて吸着係数が減少した。このことからモデル内の変数 $K_{CEC,CLAY}$, $D_{OC,IE}$ は pH 依存性を考慮すべきであると考えられる。

- 特異な吸着挙動を示した場合 (競合イオン濃度が低いとき ($\log [Ca^{2+}] < 0.65$, $[Ca^{2+}] < 4.5$ mM) または溶液中対象物質濃度が低いとき ($\log C_w < -2.3$, $C_w < 4.5 \times 10^{-3}$ mM) の森林土壌 A 層の吸着挙動) を除けばモデル計算値は高精度だった。特異な吸着挙動の原因を解明することによりモデルの精度を向上することが可能になると考えられる。

<参考文献>

- (1) Steven T. J. Droge · Kai-Uwe Goss. (2013). Development and Evaluation of a New Sorption Model for Organic Cations in Soil: Contributions from Organic Matter and Clay Minerals. Environmental Science & Technology. 2013,47,14233-14241.
- (2) Patrick S. Bäuerlein, Jodie E. Mansell, Thomas L. ter Laak, Pim de Voegt. (2012). Sorption Behavior of Charged and Neutral Polar Organic Compounds on Solid Phase Extraction Materials: Which Functional Group Governs Sorption? Environmental Science & Technology. 2012, 46, 954-961.
- (3) 小森行也・鈴木穰. (2009). 生活排水の処理状況が異なる都市域小河川における医薬品の存在実態と生活リスク初期評価. 水環境学会誌 Journal of Japan Society on Water Environment, Vol.32, No.3, pp.133-138.
- (4) 村本穰司・後藤逸男・蜷木翠. (1992). 振とう浸出法における土壤の交換性陽イオンおよび陽イオン交換容量の迅速分析. Japanese Society of Soil Science and Plant Nutrition, 63(2), 210-215.
- (5) OECD. (2000). OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 1. Test No. 106: Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method
- (6) Steven T. J. Droge · Kai-Uwe Goss. (2013). Development and Evaluation of a New Sorption Model for Organic Cations in Soil: Contributions from Organic Matter and Clay Minerals. Environmental Science & Technology. 2013,47,14233-14241.
- (7) Steven T.J. Droge · Kai-Uwe Goss. (2013). Sorption of organic cations to phyllosilicate clay minerals: CEC-normalisation, salt dependency, and the role of electrostatic and hydrophobic effects. Environmental Science & Technology. 2013, 47, 14224-14232.
- (8) Steven T.J. Droge · Kai-Uwe Goss. (2012). Ion-exchange affinity of organic cations to natural organic matter: influence of amine type and nonionic interactions at two different pHs. Environmental Science & Technology. 2013, 47, 798-806.