

II-643

河川における農薬の自浄能とくに吸着・馴致現象におけるpH、Mg、Caの影響

福井高専 正会員 奥村充司

1. はじめに

本研究では農薬類とくに水田除草剤の河川における自浄作用に着目し、河床泥を用いて、Benthiocarbの吸着および生物分解に及ぼすpH、CaおよびMgの影響について実験を行った。水田で使用される農薬の河川への流出は、一過性のものが多く、農作業の時期が集中する場合短期間に高いピークが検出される。¹⁾ また、浄水生物処理能を評価するにあたって、とくに自然泥を用いて生物分解をさせる場合の馴致現象とpH制御の重要性が指摘されている。²⁾ しかし、河川における農薬の自浄能を評価する場合、馴致現象に言及した報告は少ない。また、わが国の地質は比較的新しい火山岩が広く分布し、そのためラテライト的な風化作用の過程として脱ケイ酸が激しく行われている。したがって、日本の河川水質の特徴として、Caとアルカリ度が低い。³⁾ 以上のような日本の河川の水質特性をふまえて、本研究では、pHおよびMg/Ca比(当量比)を自浄能の説明指標として用いることにした。Mg/Ca比は、淡水のある環境のMgとCaとの比を反映するものであり、淡水の化学的性質の一つの重要な値である。⁴⁾ 本邦河川におけるpHとMg/Ca比の関係を図-1に示す。³⁾ このデータは1940から50年代に取られたもので、人為的汚染の少ない貴重なデータである。ただし、Mg/Ca比は対数をとって $pCa-pMg$ とした。これらの指標間には相関は見られない。

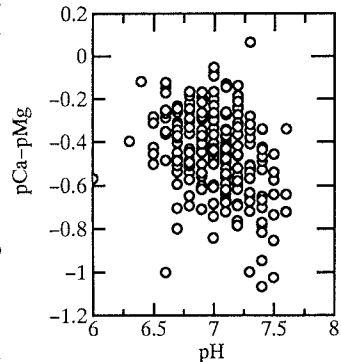


図-1 本邦河川における
pHと $pCa-pMg$ の関係³⁾
n=225

2. 実験方法

(1) 吸着実験: 吸着剤として市販のベントナイトおよび乾燥河床泥を用いた。Mg、Caの炭酸塩、リン酸塩を種々用意し、リン酸緩衝液で吸着剤をなじませる。そこへ、Benthiocarb試料50[mL]を添加し、正確に5分接触させ、上澄みを分析する。Benthiocarb濃度は約2[mg/L]に調整した。

(2) 生分解実験: 200[mL]三角フラスコに、河床泥試料約2[mL] (1[g/L]程度)を入れ、1/3Mリン酸緩衝液4[mL]および固相をCa、Mgの(A)炭酸塩(B)正リン酸塩(C)ピロリン酸塩の3種で強化した。(A)は水源で一般的な炭酸平衡系で、(B)(C)はリン酸平衡系である。実験は採取してきた生の泥(馴致していない)を用いた。馴致時間を48時間とした。泥の状態によって、実験結果が日々変化することが危惧されるので、本実験では、種々の難溶性カルシウムおよびマグネシウム塩を用いることで、泥の性状を一定にすることが可能であると考へた。したがって、本実験では、pH、Mg/Ca比のみを説明変数として考慮することとした。

(3) 分析: 試料は、3000[rpm]、20分間遠心分離して、上澄みのBenthiocarb濃度を測定した。また、さらにガラスファイバー濾紙(GS25)で濾過し、硬度測定用試料とした。Mg、Caは上水試験法による硬度測定、農薬の分析はn-ヘキサン抽出、Yanaco製ガスクロマトグラフG1880(ECD)による分析を行った。¹⁾

3. 実験結果

(1) Benthiocarbの吸着・馴致生分解マップの作成について

Benthiocarbの吸着による5分間除去率を濃縮倍率(固相濃度/水相濃度)[L/kg]として評価し、48時間分解除去率をもって、生分解が開始するに要する時間(馴致時間)が短い領域を評価した。吸着実験結果を図-2に市販ベントナイト、図-3に乾燥河床泥について示し、また生物分解実験結果を図-4に示す。これは、種々のpHおよびMg/Ca比において得られた濃縮倍率、除去率[%]の濃淡図とコンターラインを重ねて描いたものである。

4. 考察

(1) 吸着実験: 市販のベントナイトを用いた実験ではpHが低下すれば、吸着能が高くなるという結果が得られた。河床泥を用いた吸着実験もpHの低下に伴って吸着能は高くなるがpH6から8の間では、必ずしもそうでないことが分かった。Ca、Mgあるいは有機物が存在することによって単純なpH依存型ではないことが示唆された。

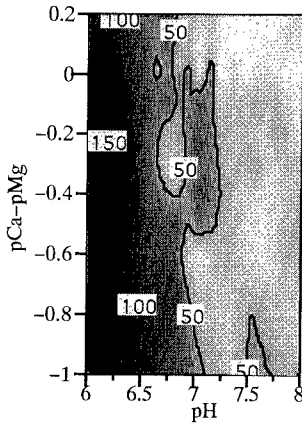


図-2 ベントナイトにおける

吸着マップ：濃縮倍率 $n=190$

(2) 生分解実験：炭酸塩およびリン酸塩添加により、Mg/Ca比が高い領域から低い領域の範囲にわたる実験結果を得られた。これは図-1の本邦河川水質と比較してほぼ全領域をカバーしている。今回の実験は炭酸平衡系（ CaCO_3 添加）を意識しつつ、リン酸塩添加効果について検討した。本実験の結果から、馴致が起り易い領域を探ることが出来る。図-5には乾燥泥 $10[\text{g/l}]$ のときの吸着および生物分解による除去率を示したものである。図中負の領域は吸着による除去が卓越することを示している。この図から40%以上の除去率を示す領域として、pHが6.8から7.2の間の右上がりの領域と pCa-pMg が-0.2から-0.5の間の右下がりの領域が見い出せ、その交わる領域（ $\text{pH}7.0$, pCa-pMg が-0.3, Mg/Ca が0.5）を最適領域と考える。また、浄水前処理として生物処理を位置づければ、pHを制御によって、本邦河川のかかなりの流域で河川中のSSによるBenthiccarbの除去が期待できることも明らかとなった。

5. まとめ

吸着および生物分解性がpHおよびMg/Ca比によって異なることが分かった。Mg/Ca比の世界平均は0.27である。これは、日本における古生層地域の値であり、火成岩地域や中生層地域ではこれより大である。⁵⁾したがって、日本の河川の各流域でBenthiccarbの自浄能（馴致能）が異なることが考えられる。今後、農薬の自浄能が流域の地質のみならず人為的汚染の影響や気象影響としての海塩、酸性雨によっても影響を受けることをこれらの指標を用いて定量的に実証することが重要と考える。

謝辞 本実験を行うに当たりご助言いただいた京都大学工学部住友恒教授に謝意を表します。

- 1) 奥村充司, 松岡謙, 伊藤慎彦: 集水域からの農薬流出に関する調査研究について, 京都大学環境衛生工学研究会シンポジウム講演論文集, 第11号, p306~p313, 1989
- 2) 住友恒: 生物高度処理における臭気とアンモニアの同時分解, 水道協会雑誌, 第62巻, 第11号, p13~p17, 1993
- 3) 小林純: 日本の河川の特質について 用水と廃水, Vol.2, No. 1, p9~p24, 1960
- 4) 半谷高久: 本邦河川及び地下水の化学成分の分布 水道協会雑誌, 第198号, p27~p31, 1951
- 5) 半谷高久: 天然水の化学的性質と地質環境との相関に関する考察(第3報) 日本化学雑誌, 第74巻, 第7号, p522~p525, 1953.7

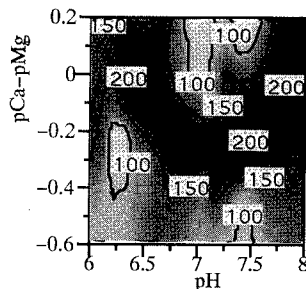


図-3 乾燥河床泥における
吸着マップ：濃縮倍率

$n=96$

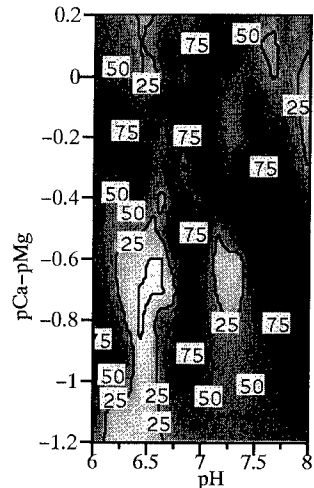


図-4 河床泥による

生物分解マップ：除去率
 $n=196$

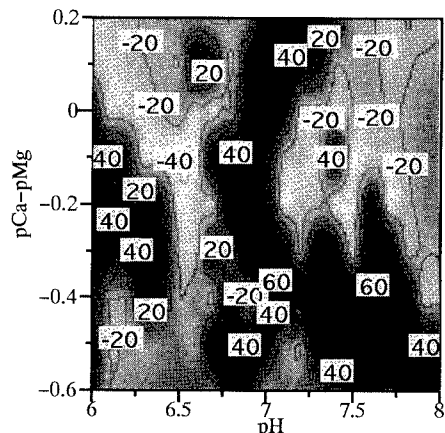


図-5 吸着および生物分解による
除去率評価マップ[%]