

VII-89

農薬の生物処理における生分解性とpH,Mg,Caの関係

福井高専 正会員 奥村充司

1.はじめに

水道原水に混入する農薬の生物処理は効率性よりも分解性そのものが問題となり、種々の生分解試験法が示されているが、きわめて長時間の馴致時間を要するものは、農地で使用しないことを提言するとの立場で研究を行ってきた。しかし、上水の高度処理における生物処理はある程度有効であることが明らかとなっている。¹⁾ 生物分解能を有する菌は基本的に浄水場へ流入する浮遊物に付着しているものを用い、泥あるいは接触面を確保することにより高い除去率を得ることができる。装置化にあたって、より効率的に生物処理を行うためには、対象となる物質の生物分解特性をあらゆる面から把握し、制御可能なものについて、その制御技術を開発することが課題となる。本研究では、生分解性を左右する因子としてpH,Mg,Caを取り上げた。生物分解には基本的に至適pHが存在すると考えるのが妥当である。しかし、それは液体培地で得られるものと泥に付着した状態とは異なり、また、泥の表面状態によっても異なる。本研究では、この泥の表面状態を交換性のMg,Caによって説明できると考え、農薬の基本骨格であるp-chlorobenzyl alcohol(PCBA)を対象とした室内実験の結果をもとに、河床泥による生物処理の際に、泥中のMgおよびCaを制御する重要性を明らかにする。

2.実験方法

2.1 炭酸カルシウム添加の効果

Mgおよびリン酸を自然水レベルに制御してベンチオカーブで培養した菌群を用いて実験を行った。²⁾ ただし、この菌群は前培養においてCaを添加されていない。その菌体試料を遠心分離器（15000rpm, 10min.）にかけ、集菌する。上澄みを捨て、滅菌蒸留水で2ないし3回洗浄、遠心分離を繰り返し、蒸留水に懸濁させる。200mlの三角フラスコに $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.5g/l, HEPES 20mM, PCBA 100mg/l, KH_2PO_4 をP濃度0~0.1mg/l, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 12.5mg/lになるように添加し、炭酸カルシウム添加系ではさらに CaCO_3 が100mg/lになるように添加した。これを、それぞれ0.2N KOHを用いてpHが6から8の8段階に調整したものを用意する。これをオートクレープで滅菌し室温に戻したのち、ここへ、上記菌体試料を添加し、30℃のインキュベーター中で振とう器を用いて90rpmで培養する。ここでは、PCBA生分解に伴う菌体の増殖およびPCBAの代謝物確認および塩素イオンの放出を確認した。さらに、PCBA代謝物の確認も行った。試料の採水に当たっては滅菌ピペットを使用した。

2.2 分析 塩素イオンの濃度測定にはチオシアン水銀法を用いた。PCBAおよびその代謝物はn-ヘキサン抽出液を無水硫酸マグネシウムで脱水後、ガスクロマトグラフィー：検出器ECD(GC-ECD)、Silicone OV-17 2%、Gas Chrom Q80/100で定性定量分析した。カラム温度は180℃とした。Mg,CaはICP Optima3000で分析した。

3. 実験結果と考察

3.1 PCBA代謝物の推定

PCBAの分解生成物のうち、ガスクロマトグラフィにより確認しうるものについて、図1に示すように簡易的に分解液のリテンションタイムと標準物質のリテンションタイムを比較し同定した。その結果、リテンションタイムは一致したのでこの物質を図2に示すp-chlorobenzaldehydeと推定した。

3.2 炭酸カルシウム添加の効果

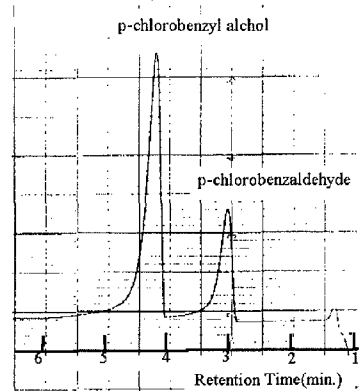


図1 p-chlorobenzyl alcoholとp-chlorobenzaldehydeのガスクロマトグラム

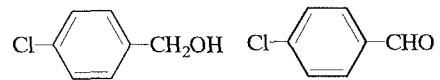


図2 p-chlorobenzyl alcoholとp-chlorobenzaldehydeの構造式

実験結果をまとめたものが図3である。これは48時間後の塩素イオン放出のpHスペクトルを添加したリン酸イオン濃度ごとに表したものである。48時間後において、リン酸イオン添加の効果は著しく、0.025[ppm]でもあるpH範囲ではかなり脱塩素反応が起きていることがわかる。Ca無添加系では最適pHが存在することが指摘できるが、添加系では分解能を発揮するpHが広範囲になる。図4は代謝物生成について同様に表したものであるが右のCa添加系ではアルカリ側で代謝物が蓄積しやすいことがわかる。図5にリン酸濃度が0.025ppmの場合の分解能とMg/Ca比との関係を示したものである。無添加系においても微量にCaが存在し、菌群が前培養から持ち込んだものと考えられる。無添加系ではその比に依存し、添加した系では重要な因子ではない。以上の結果からこれら2価のカチオンは同じアルカリ土類金属で類似の性質を持つが、農薬の生分解にMgはきわめて重要であり、Caにはこれと同様の効果（pH緩衝能）と拮抗性を有すると思われる。

4. まとめ

本研究の結果をまとめる。

（1）PCBAはベンチオカブ分解菌群によって分解される。（2）PCBAの分解はリン酸イオン濃度によって律速され、そのオーダーは通常の河川水濃度範囲で著しく変化すると考えられる。（3）その際、マグネシウムイオンの存在は必須であり、最適pHは6.5前後であり、それよりアルカリ側では若干分解能が低下する。しかし、Caの存在により、このような特異な山がなくなり、酸性側からアルカリ側まで全体的に分解能が高まる。（4）ただし、その際Ca添加系では脱塩素までの完全分解が進むが一方では、アルカリ側で初発段階の代謝物が残存する。（5）河川底泥中や河床泥を用いた装置内でのこれらイオン濃度レベルからPCBAは分解能を有する菌が存在すれば分解可能であると考えられる。その分解の程度はpH、Mg、Caに制限されるがとくにMg/Ca比に配慮する必要がある。今後の課題として、菌群をEDTAで洗浄し、Mg、Caの持ち込みをなくし、液体培地での最適pH条件を明らかにする必要がある。その上で、泥表面におけるこれらの挙動と生分解性の関係を明らかにし、pH、Mg、Caの制御法も開発することが掲げられる。

謝辞 本研究のテーマと御助言を賜りました京都大学工学部住友恒教授に心より謝意を表します。

1) 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

2) 奥村充司：河床泥より分離した菌群によるベンチオカブ代謝生成物，福井高専研究紀要，第29号，1995

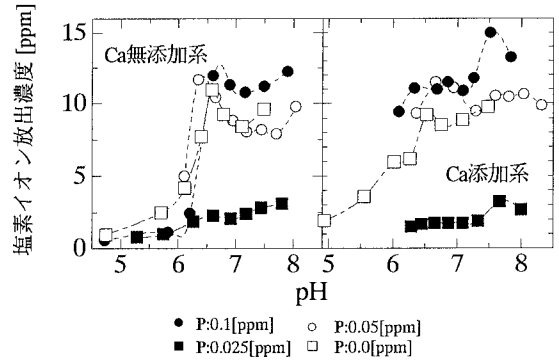


図3 塩素イオン放出のpHスペクトルに及ぼすリン酸イオンの濃度の影響（48時間後）

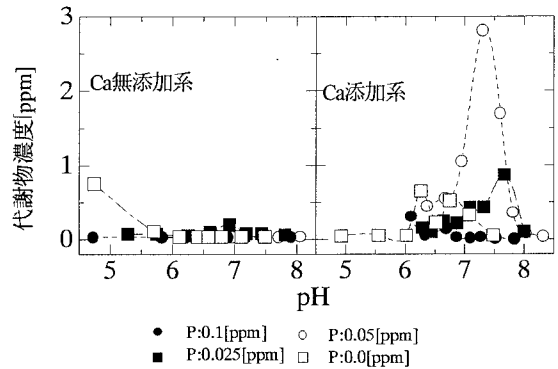


図4 代謝物生成のpHスペクトルに及ぼすリン酸イオンの濃度の影響（48時間後）

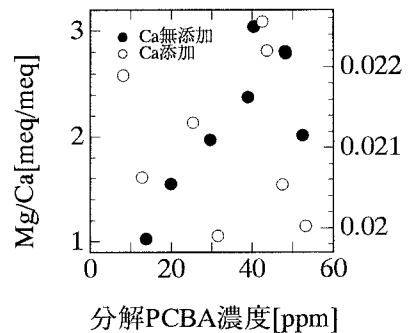


図5 PCBA分解能とMg/Ca比の関係（48時間後）