

土壌マイクロカラム法により測定された農薬の遅延に関する考察

東日本旅客鉄道株式会社 正会員 上戸 章義
 広島大学大学院工学研究科 正会員 尾崎 則篤
 広島大学大学院工学研究科 正会員 小松 登志子
 筑波大学地球科学系大学院 正会員 福島 武彦

1. はじめに

農薬や有機塩素化合物、重金属などによる土壌・地下水汚染は深刻な環境問題の一つで、このような問題に対処するためには、有害化学物質の土壌内での挙動を把握する必要がある。

本研究では、特に農薬に着目し、農薬の土壌内移動特性の指標となる遅延係数(R)を求め、評価する。遅延係数の測定法としては、小松ら¹⁾によって提案されたインパルス型 HPLC マイクロカラム法を用いる。この方法は、迅速かつ簡便で環境に対する負荷の少ない測定法であるが、この方法で得られた遅延係数はBatch試験から求めた遅延係数と比べて 1/5 程度の値であった。本研究ではこの原因解明を目的として、HPLC マイクロカラム法により土壌内での農薬の移動特性（遅延係数）を測定し、農薬の遅延現象解について調べる。

2. 実験方法および条件

農薬の土壌内移動特性を調べるために、HPLC マイクロカラム法（以後HPLC-MC法と呼ぶ）を用いて、遅延係数を測定する。HPLC-MC法はHPLCに土壌カラムを組み込んだもので、装置の概略図をFig.1に示す。移動相には0.005M CaSO_4 溶液を用い、カラムオーブンを25℃に設定する。作成した土壌カラム特性をTable1に示す。5種類の農薬（〔 〕内は測定波長）は、除草剤（Bentazone〔225〕、2,4-D〔206〕、Simazine〔260〕、Linuron〔244〕）、殺虫剤（Carbofuran〔272〕）を用い、マイクロカラム法によりRを求めた。土壌は、Sandy Loam（広島大学生物生産学部圃場）、Brown Forest Soil（香川県四国農場試験場）、Loam（東広島市原地区）の3種類を使用した。

3. 結果と考察

3.1 間隙内流速と遅延係数の関係

得られた遅延係数と、間隙内流速の関係の1例をFig.2に示す。農薬と土壌との組み合わせによって傾向に多少の差はあるが、間隙内流速が遅くなるにつれて、遅延係数は高くなっていることが分かる。またその値

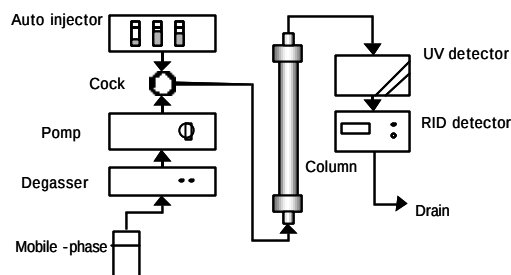


Fig.1 Experimental equipment.

Table1 Properties of soil columns.

Column names	L (mm)	I.D. (mm)	D (mm)	ϕ (%)	foc(%)
SL	150	4	~ 1.00	30.88	0.43
BFS	150	4	~ 1.00	37.27	2.29
Loam	50	4	~ 1.00	41.28	2.97

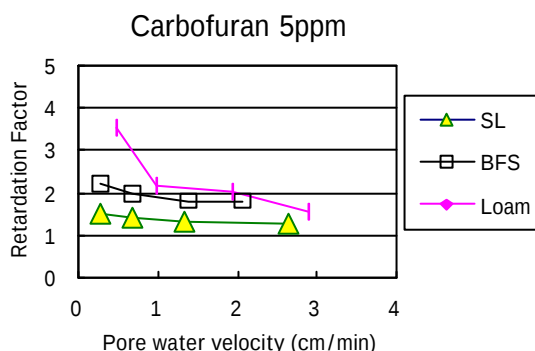


Fig.2 Effect of pore water velocity on retardation factors.

は、Sandy Loam、Brown Forest Soil、Loamの順で高くなっており、農薬の吸着性が土壌に含まれる有機物と強い相関があることが示された。

3.2 各土壌における農薬の遅延係数

同じ土壌における各農薬の遅延係数の比較の1例をFig.3に示す。遅延係数の値は流速により変化するため（前節）、ここでは流速の速い場合（2.0cm/min）と遅い場合（0.5cm/min）との両方を示す。この結果、農薬の吸着性はBentazone、Carbofuran、2,4-D、Simazine、Linuronの順で高くなっており、特にSimazineとLinuronの吸

キーワード：土壌・地下水汚染、HPLC マイクロカラム法、遅延係数、農薬、非平衡吸着モデル

連絡先：〒739-8257 東広島市鏡山1-4-1 TEL & FAX：0824-24-7824

着性が高い．その理由として他の農薬と比べると疎水性が強いため土壤中の有機物により吸着されやすいからであると考えられる．他の土壌でも同じような傾向が見られた．

3.3 Flow型試験とBatch試験での遅延係数の比較

HPLC-MC法(Flow型)で得られた遅延係数とBatch試験で求めた遅延係数の比較を行った．Batch試験からの遅延係数は $R=1+\rho K/\theta$ (ρ :かさ比重, K :吸着係数, θ :体積水分含有率)で求めた．Batch試験において振とう時間が6時間以下のものを非平衡吸着と仮定し,その非平衡吸着係数から求めた R の平均値と,Flow型試験の R の平均値とを比較した．その結果,土壌によっては2倍程度の差を示すものもあったが,BatchとFlowの遅延係数はほぼ一致した(Table2)．

3.4 HPLC-MC法での非平衡吸脱着モデル適用

以上の解析結果はカラム法が非平衡吸着であることを示唆している．そこで,次のような「非平衡吸脱着モデル」を提案し,そのモデルの適用性について検討した．

$$q \frac{\partial C}{\partial t} = qD_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - qI_0 \frac{\partial C}{\partial x} - k_1 rC + k_2 rS \quad (1)$$

$$r \frac{\partial S}{\partial t} = k_1 \cdot r \cdot C - k_2 \cdot r \cdot S \quad (2)$$

ここで, k_1 を吸着速度係数[1/T], k_2 を脱離速度係数[1/T]と定義すると吸着係数は $K_p=k_1/k_2$ となる．従来の瞬間可逆吸脱着モデルは K_p 一定の条件のもと k_1 , $k_2 \rightarrow \infty$ にしたことを意味し,本モデルはより一般化したモデルということになる．ここでBatch実験で得られた K_p の条件下で速度定数を任意変数としてピーク時間の一致性でフィッティングしたところ,SLでは良好な結果が得られた．一方BFS, Loamでは適合性が悪かった．これは有機物が多く吸着が多い状況では不可逆性が大きくなるためではないかと考えられた．良好な適合性を示したものをFig.4に例として示す．あわせて瞬間可逆吸脱着モデルにおいて,バッチと異なる K_p を用い,ピーク時間を一致させることによって適合させることを試みた結果を示す．瞬間可逆吸脱着モデルと比較しても適合性は良好であり,本モデルによる予測の可能性を示したといえる．

4. 結論

本研究では,インパルス型HPLC-MC法により種々の農薬と土壌を用いて様々な条件下で R を測定し,そ

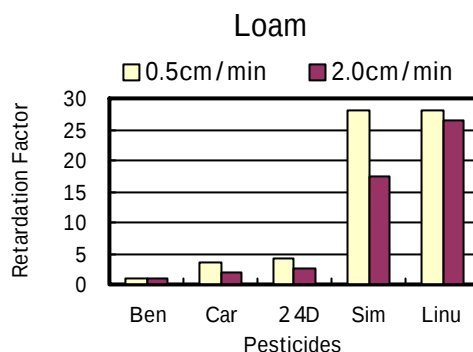


Fig.3 Retardation factor of pesticides for Loam soil .

Table2 Comparison of Retardation factor between Batch and Flow .

Carbofuran (5ppm)				Simazine (5ppm)			
	Loam	BFS	SL		Loam	BFS	SL
Flow	1.3	2.0	1.3	Flow	17.2	10.9	1.8
Batch	5.6	2.5	1.6	Batch	18.9	5.9	3.8

2,4-D (5ppm)				Linuron (50ppm)			
	Loam	BFS	SL		Loam	BFS	SL
Flow	2.9	2.5	1.4	Flow	34.0	15.8	3.1
Batch	7.1	3.0	1.7	Batch	73.5	19.9	7.5

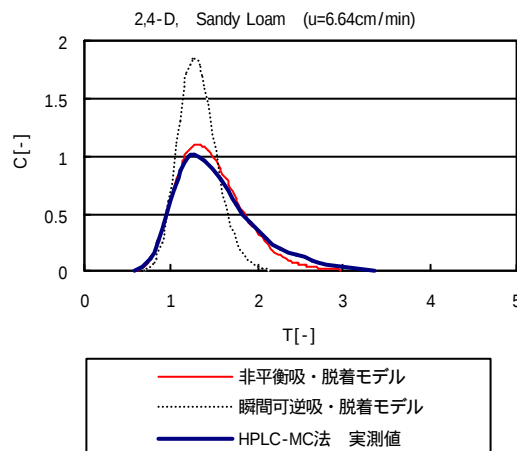


Fig.4 Model fitting to measured BTC.

の結果をBatch法と比較し,また非平衡吸着モデルを適用することにより,土壌における農薬の非平衡吸着(遅延)をある程度説明することができた．今後さらに,Flow条件下での非平衡吸着について詳しく考察していくことが必要と考えられる．

参考文献

- 1)小松,河島,福島: HPLCマイクロカラム法による環境インパクト化学物質の土壌内移動特性,土木学会第56回年次学術講演会講演概要集, -257 ~ 258, 2001.