

(22) 水域直接浄化法の農薬除去機構に関する基礎的研究

Study on Removal Mechanism of Agricultural Chemicals in Water Purification System

○松尾 保成*, 荒木 宏之**, 山西 博幸**, 古賀 憲一***

Yasunari MATSUO*, Hiroyuki ARAKI**, Hiroyuki YAMANISHI**, Kenichi KOGA***

ABSTRACT; Recently, the variety of agricultural chemicals is increasingly making complicity in the status of water environment. Gravel-bed oxidation method has been used for improvement of river water quality in Japan. From the viewpoint of the “ZERO EMISSION” concept, applications of plastic media or contact media to the water purification systems have been studied recently. Several studies on removal mechanism of BOD, COD, and SS in these water purification systems are reported, however, the removal mechanism of agricultural chemicals has not been clarified yet. For main purpose to recycle the usable industry resources in Saga as the contact media, the purification mechanism of agricultural chemicals are investigated both in the batch experiment and the continuous flow experiment. As a result, the contact media have little effect on the reduction rate of agricultural chemicals. It is shown that major factor of removal efficiency of the agricultural chemicals is “n-octanol/water (partition coefficient)”. Also it is clear that the agricultural chemicals absorbed by SS can be removed with SS capture in the contact oxidation method.

KEYWORDS; Contact oxidation method, Re-use of solid waste, Agricultural chemical, n-octanol/water (partition coefficient)

1. はじめに

BOD, COD, SSなど従来の汚濁物質に加えて、近年、多種多様な化学物質が環境水中の汚染の実態をますます複雑化させている。これら化学物質の有害性は物質によって多様であり、人や生態系への影響が未だ明らかでない物質も多いようである。環境水中に放出された農薬についても例外ではなく、生態系に与える影響が懸念されている。以前に比べて、遙かに毒性や環境中での残留性が低くなったと言われるものの、近年ゴルフ場や田畑で使用された農薬による水道水源等の汚染を契機に、国民の農薬に対する不安は高まりを見せている¹⁾。また、農業生産性に対する貢献度の高さから、これら農薬の使用量を減らすのが困難なことも事実である。このように社会的関心が高まる中、農薬の環境中での挙動についてはいくらかの文献等²⁾が報告されている。しかし、規制が行われてから期間が短いこともあり、河川など公共水域で具体的な処理が実施されたという報告はない。

河川や湖沼などの公共水域における自然浄化機構の強化として、我が国では河川の水質改善を目指した礫間接触酸化法が用いられてきたが³⁾、近年では、プラスチック接触材を用いた浄化施設が開発されている⁴⁾。また、廃棄物ゼロを目指す「ゼロエミッション」という視点から資源循環型社会を構築するために、地域産業からの未利用資源の有効利用を目指した河川・水路の直接浄化法の研究も行われている⁵⁾。これらの水質

*佐賀大学大学院工学系研究科博士後期課程(Graduate School of Science and Engineering, Saga University, Saga Japan)
(松尾建設(株)技術研究所 (Research & Development Laboratory, Matsuo Construction Co., Ltd., Saga Japan))

** 佐賀大学低平地研究センター (Institute of Lowland Technology, Saga University, Saga Japan)

*** 佐賀大学理工学部都市工学科 (Department of civil engineering, Saga University, Saga Japan)

浄化システムにおいて、BOD、COD、SSなどの除去機構は確認されているが、農薬などの化学物質の除去については明らかにされていない。

一方、最終処分場の逼迫とともに新規立地が近年では困難な状況となっており、産業廃棄物の減量化・再生利用の一層の促進が必要とされている。佐賀県内においても産業廃棄物の処理・処分問題が生じており、これら産業廃棄物の地域未利用資源としての再利用が強く望まれている。

以上の背景から、本研究は佐賀県内の地域未利用資源を水質浄化施設の接触材として再利用することを目的とし、接触酸化法による汚濁河川水からの農薬除去の可能性と、さらに農薬の浄化機構について検討を行ったものである。

2. 未利用資源接触材

本実験で用いた接触材は、主に佐賀県内の未利用資源であるサルボウ貝殻、ALC、石膏、木炭の4種類である。農薬吸着可能性に関する回分実験と生分解可能性に関するカラム連続実験ではこれら4種類の材料を用いて検討を行い、農薬除去収支に関する実験では、上記の実験結果からサルボウ貝殻について検討を行った。

サルボウ貝は、有明海で最も漁獲量の多い種類の一つで、全国の約8割が有明海の沿岸市町村で採れる。特に佐賀県での漁獲量は平成11年度8,171tで近年の有明海水域の環境変化に伴い漁獲量は減少しているとはいえ日本一の生産量となっている。サルボウ貝殻量は年間漁獲量の約60%を占め、これまで一部飼料や消石灰としての利用のほか、水田の圃場整備の暗渠排水管の根巻き材として粉殻と同様に利用されてきた。しかし、今日の農政事情の変化に伴い利用数が減少し、現在は工場の近くに山積みの状態で放置されている⁶⁾。

ALCは、壁材として開発された多孔質の発泡軽量コンクリートである。けい石、石灰石などを原料に高温、高圧の蒸気釜で養生させ、内部に気泡を発生させる。耐火性・断熱性・遮音性等に優れ、間仕切り壁、屋根、床などのパネルや、耐力壁として様々な建物に使われている。ALCは、他の軽量コンクリートに比べてかなり品質が安定しており、外壁材として多く使用されているが、そのALCを原料とした外壁材の製造過程で、大きさをそろえる際に切れ端が生じ、多量の建設廃材が出る。近年、ALCの廃棄処分方法として土壌改良材や養豚場の糞尿処理などに使用されているが、従来の研究結果からALCを下水処理に適用した場合、高いリン除去能を有することが確認されている⁷⁾。

石膏は、陶磁器産業において泥しょう鑄込み成形等の型材として使用され、九州肥前地区（佐賀県有田町、長崎県波佐見町など）における使用量は年間3000～5000tである。使用済みの石膏は再度加熱処理し吸着水を除去することにより再生できるが、当肥前地区にはそのような設備がないため、全て廃棄されている。現在、佐賀県内では、年間少なくとも約5000tの廃石膏が排出されており、リサイクルの現状としてはセメント原料の一部として利用されているにすぎない⁸⁾。

木炭は、よく知られているように透水性、保水性等に優れており、昭和61年には農林水産省により土壌改良材として指定されている。これまでの木炭は、燃料としてカシ、クヌギ、ナラが主流であり、レジャー用等に使われるだけであったが、現在は、スギ、ヒノキの製材の端材や間伐材の有効利用として活用されるようになっている。従来実施が低位であった佐賀県内における間伐も、昭和56年度以降、間伐促進のための補助事業により、毎年2000～2500haが実施されている。

3. 実験方法

除去対象とする農薬は、農薬要覧(1998)、県内水田農薬散布計画表、及び文献による調査からエトフェンブロックス、イソキサチオン、フサライド、ベンチオカーブ、メフェナセットの5種類（表-1）を選定した。佐賀県内で使用頻度が高くかつ全国的に農薬原体としての生産量が多いもの、用途や有効成分（系）が異なるものを選定した。

このことを踏まえ、カラム連続実験の初期濃度は、排水路や小河川において一時的に検出されるおそれのある濃度（環境基準や水質評価指針値の10倍程度）とした。回分実験の初期濃度は各接触材の除去特性を顕著に表すために連続実験の初期濃度の10倍を目安とした。

選定した農薬を水道水と混合し、混合農薬溶液として実験に用いた。接触材には、佐賀県内の産業廃棄物の中からサルボウ貝殻、ALC、石膏、木炭を選定し、これらと比較するために吸着性能の高い材料として粒状活性炭を加えた。表-2に各接触材の物性値を示す。

3. 2 カラム連続実験による生分解可能性実験

農薬が混入した河川水の連続的な浄化検討のためにカラム連続実験を行った。図-2にカラム連続実験装置の概略図を示す。カラムには内径 $\phi 300 \times$ 高さ1000[mm]の円筒状塩ビ管を用い、各接触材をそれぞれ充填した。表-1の農薬濃度となるように混合農薬溶液を混ぜた河川水をカラム下部から上向流で連続通水させた。この時のカラム内の滞留時間は、水域直接浄化の基礎実験⁹から4時間とした。実験開始から毎日カラムの流入水、処理水の各農薬濃度、pH、水温、SS、DO、CODを測定した。実験開始から2週間目に各接触材への生物膜の付着を促進させるために生下水を1週間程度通水させた。その後、農薬を混ぜた河川水を再度通水し所定の水質を毎日測定した。この下水通水前後における生物量の比較から、農薬の生物分解除去の可能性を検討した。実験期間中の水温は $7.5 \pm 1.8^{\circ}\text{C}$ であった。

農 薬 名		回分実験		連続実験
		低濃度	高濃度	カラム
エトフェンブ [®] ロックス	合成β-シロイソト 系殺虫剤	10	500	1
イソキサチオン	有機リン系殺虫剤	10	500	1
フサライド [®]	有機魚素系殺虫剤	10	500	1
ヘンチオカーブ [®]	カーハ [®] メイト系除草剤	2	100	0.2
メフェナセット	酸アミド系殺虫剤	2	100	0.2

	回分実験		カラム連続実験	
接触材名	寸法(mm) 幅×長さ×厚さ	かさ密度 (g/m ³)	寸法(mm) 幅×長さ×厚さ	かさ密度 (g/m ³)
サルボウ貝殻	45×35×12	0.43	45×35×12	0.43
ALC	30×25×20	0.27	40×30×30	0.31
石膏	30×25×20	0.25	50×40×40	0.51
木炭	45×20×10	0.30	120×65×65	0.13
活性炭	5×3×3	0.04	-----	-----

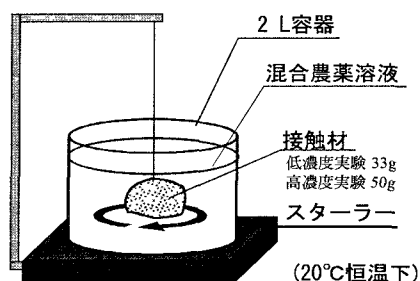


図-1 回分実験装置

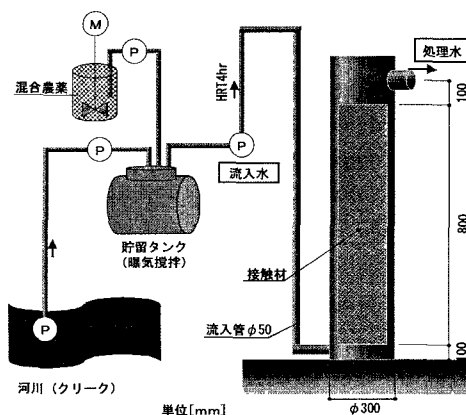


図-2 カラム連続実験装置

3. 3 農薬除去収支に関する実験

農薬除去に対してより定量的に収支をとるために、図-3のような実験装置を用いて実験を行った。カラムには内径φ100×高さ430[mm]の塩ビ管を用い、接触材は回分・カラム連続実験の結果を踏まえサルボウ貝殻を用いた。このカラムに河川水を約1ヶ月通し、接触材に生物膜が付着するまで馴致した。貯留タンクには、表-1低濃度回分実験の初期濃度となるように各農薬と河川水を混合貯留し、農薬が沈殿分離しないようエア―攪拌した。除去対象とする農薬は回分・カラム連続実験と同様のものを用いた。この貯留タンク内の農薬混合河川水を定量ポンプでカラムに連続通水し循環した。貯留タンクへの農薬の追加は、貯留タンク内の農薬濃度が平衡となる1週間間隔を目安とし、約1ヶ月間継続した。対照実験（コントロール）として接触材を入れていないカラム実験も同時に行った。採水箇所は貯留タンク水（以下、流入水）とカラム処理水（以下、処理水）である。測定項目は各農薬濃度、pH、水温、SS、DO、COD、及び塩化物イオン濃度である。実験は、20℃恒温下で遮光して行った。

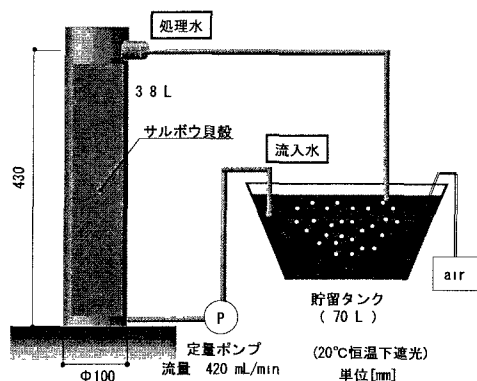


図-3 収支測定用カラム実験装置

4. 実験結果

4. 1 回分実験による農薬吸着可能性実験

(1) 低濃度回分実験

図-4に低濃度回分実験におけるエトフェンプロックスの経時変化を示す。コントロールの農薬減少は、物理化学的消失によるものと考えられる。農薬の物理化学的消失の要因は、水溶解度、温度、湿度、揮発性、太陽光、pH、塩素濃度、半減期などが挙げられ、複雑に関与するとされている¹⁰⁾。今回の実験範囲内では、これらの要因を特定することは出来なかった。各接触材の濃度変化は4時間程度で平衡に達しているのが分かる。その他の農薬についても、平衡時における濃度は異なるがほぼ同じ時間で平衡に達していた。

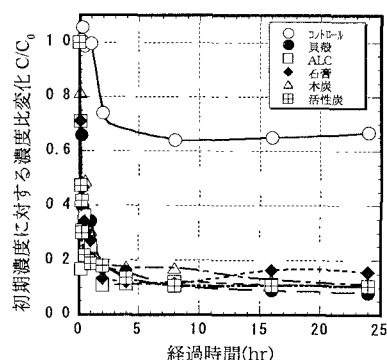


図-4 エトフェンプロックスの経時変化

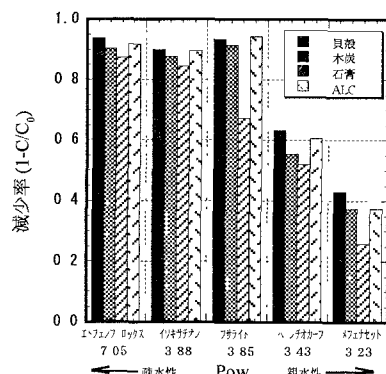


図-5 各農薬の減少率とPowの関係

図-5に各農薬の平衡到達時点での農薬減少率とオクタノール/水分配係数（以下Pow）の関係を示す。農薬の減少率とは、各接触材をいれた回分実験における農薬減少量からコントロールにおける農薬の消失量を差し引いたものを初期農薬濃度で除したものである。オクタノール/水分配係数（Pow）とは、農薬などの有機物がどのくらい水に移行しやすいかを把握するために用いられるものであり、環境中の農薬の挙動を把握するための指標とされている。つまり、対象となる有機物がオクタノール（一価アルコール）と水のどちらに溶解しやすいかを求めることで、有機物の疎水性・親水性を把握することができる。図-5において、接触材が異なっても同一農薬に対する農薬減少率はほぼ同じであること、及び農薬減少率は農薬によって左右されることが認められる。また、Powが大きい農薬ほど、濃度減少率は高くなっている。Powが大きいことは土壌残留性を示すことから¹⁰⁾、疎水性の農薬ほど接触材に吸着されやすく、濃度減少率も高くなったものと考えられる。

図-6に粒状活性炭による農薬減少率を100とした場合における各農薬減少率の比較を示す。エトフェンプロックス、イソキサチオン、フサライドについては、各接触材とも粒状活性炭とほぼ同等の除去率を示しており、使用した接触材による除去が十分可能であることが分かる。これに対し、ベンチオカーブ、メフェナセツによる除去率は粒状活性炭に比べかなり低いことが分かる。粒状活性炭は、本実験で使用した5種の農薬を除去できることが分かる。廃棄物接触材の除去効果は、農薬物性に依存する事が分かる。しかし、本研究で用いた各接触材の全体的な除去率の傾向から判断すると、その効果は期待できるものと思われる。

(2) 高濃度回分実験

各接触材の除去特性を把握するために高濃度回分実験から限界除去量を求めた。図-7に高濃度回分実験で得られた農薬限界除去量を示す。低濃度実験と同様に限界除去量にも農薬の特性が大きく影響している。全体的にはPowの大きい農薬ほど限界除去量の差も大きくなる傾向にあり、サルボウ貝殻、木炭、石膏、ALCの順に限界除去量が多い。比表面積が比較的大きいと考えられる木炭、ALCと比べて、サルボウ貝殻の限界除去量が多いのは材質や形状の効果によるものと推測される⁶⁾。フサライドの限界除去量が他の農薬と比べて高いのは、いずれの接触材も実験溶液中のpHが約8以上であったことから、フサライドが加水分解³⁾されたためと考えられる。

以上の回分実験から、接触材による農薬の吸着除去が期待できることを確認した。また、農薬によりその除去率が左右されることから、本システムの適用に際しては、接触材の適否よりも対象農薬の疎水・親水特性等を十分考慮する必要がある。

4.2 カラム連続実験による生分解可能性実験

図-8に流入水・処理水のベンチオカーブ濃度の関係を示す。下水通水前の処理水濃度はいずれの接触材においても0.25mg/L程度までしか低下していない。これに対し、生物膜付着促進のために下水通水した後の処理水濃度は測定限界以下(0.5 μ g/L)であった。このことから、生物膜の生成により除去効果の促進が確認された。しかし、ベンチオカーブの生物分解性については分解と難分解の両論が報告されており^{1),9)}、この濃度減少が生物分解、あるいは膜吸着のいずれによるものかは、実験条件も異なっておりこの図から判断できない。

図-9に流入水と処理水のイソキサチオン濃度を示す。下水通水前の処理水濃度が0.45mg/L程度であったのに対し、下水通水後では0.35mg/L程度と変化量は少なかった。これは、イソキサチオンがベンチオカーブに比べ生物膜の影響を受けにくいと考えられる。

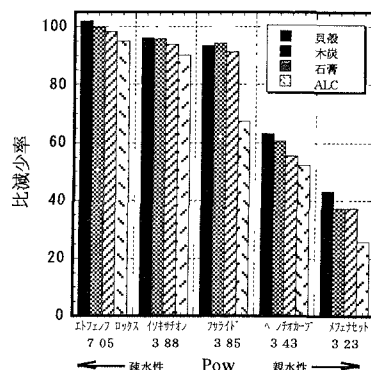


図-6 粒状活性炭を100とした場合の各農薬の減少率

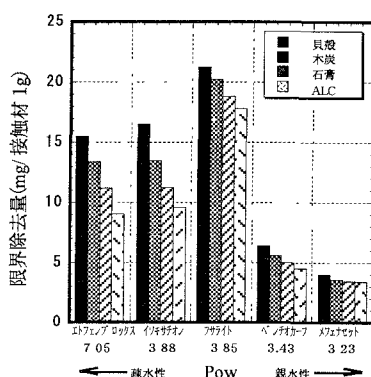


図-7 各農薬の限界除去量とPowの関係

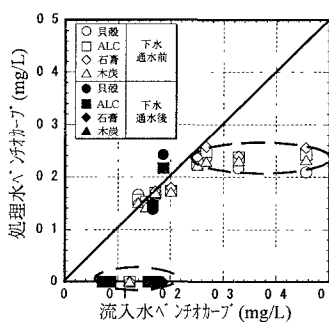


図-8 ベンチオカーブの流入水・処理水の関係

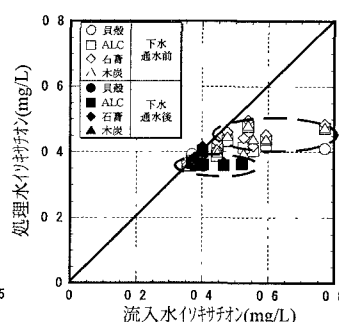


図-9 イソキサチオンの流入水・処理水の関係

以上、カラム連続実験では、生物膜付着により各接触材とも農薬除去効果が促進されること、また農薬の種類により除去効果も異なることから、回分実験同様、除去には農薬の特性が大きく影響すると考えられる。尚、カラム連続実験では、回分実験と異なり接触材及びピオクタノール/水分分配係数の違いが除去効果に及ぼす影響は見られなかった。

4. 3 農薬除去収支に関する実験

図-10にイソキサチオンの実験初期における経日変化を示す。実験開始直後における流入水と処理水の比較から、カラム内において農薬除去が行われていることが分かる。また、その時の流入水と処理水のろ液中農薬濃度の差は、原液中農薬濃度の差と比較してはるかに小さく、農薬除去の大部分がSS捕捉に起因していることが分かる。接触材を充填していないコントロールのイソキサチオンは、経時的に減少している。ろ液中の農薬濃度はほぼ一定であり、溶解性農薬の除去困難性がうかがえる。

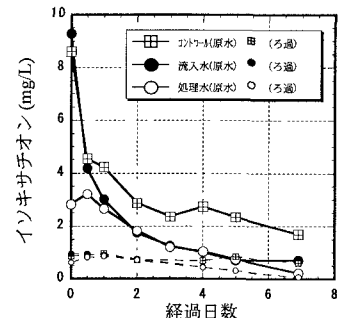


図-10 イソキサチオンの経日変化

図-11にベンチオカーブの経日変化を示す。ベンチオカーブは、他の農薬に比べ、溶解成分が多いことから、実験開始直後のカラム内における農薬除去率は約20%と、他の農薬に比べはるかに低い。これは、後述するように接触酸化法による農薬除去のほとんどがSS捕捉に起因するものであるのに対し、ベンチオカーブのSS依存率が約2割と少ないためである。しかし、ベンチオカーブのろ液中濃度は、他の農薬に比べ大きく減少している。これはベンチオカーブが生物分解されやすいことから、農薬の溶解成分が生物分解されたものと考えられる。さらに、SSに付着したベンチオカーブは、SSとともに接触材に捕捉後溶出し、溶解成分として生物に分解されているものと考えられる。

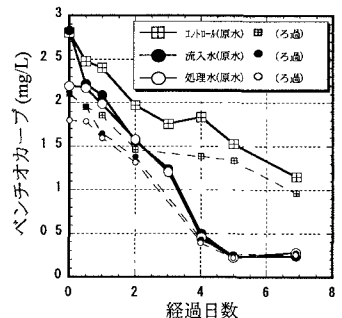


図-11 ベンチオカーブの経日変化

ベンチオカーブは分解過程で脱塩素ベンチオカーブに分解されることから¹⁾、前述した除去効果を再確認するために、接触材の生物膜有無による塩化物イオン生成量の違いを求めた。生成塩化物イオンとベンチオカーブ減少量の収支の精度は良好でなかったが、生物膜有りの接触材におけるベンチオカーブの減少にともなう塩化物イオンの生成量が生物膜無しのものに比べ有意に大きかったことから、生物膜による生物分解効果であるものと考えられた。

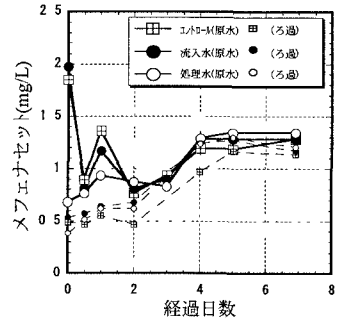


図-12 メフェナセットの経日変化

図-12にメフェナセットの経日変化を示す。メフェナセットは、実験開始直後、SS捕捉により減少したものの、その後接触材に堆積したSSから溶出し溶解成分として実験系内に残存していることが分かる。これは、後述するようにメフェナセットの半減期が長く自然分解率が低いことや、オクタノール/水分分配係数 (Pow) が小さいためと考えられる。

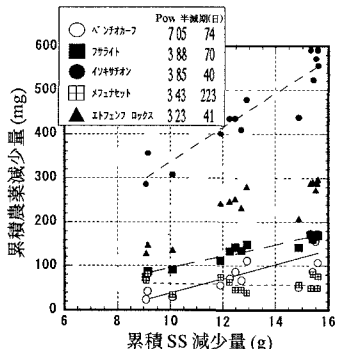


図-13 SSと農薬の関係

図-13に実験系内における累積SS減少量と累積農薬減少量の関係を示す。この図から、農薬減少量とSS減少量との間に相関があると言える。メフェナセットは、Powが小さく、他の農薬に比べ半減期が長いので、SS減少量に関係なくほとんど除去されていないことが分かる。

農薬除去収支に関する実験で貯留タンク内の曝気による農薬の気散が懸念された。そこで、貯留タンク内の曝気とカラムの有無の影響について実験を行った。図-14にイソキサチオン減少量に及ぼすカラムおよび

曝気の有無の影響を示す。カラムを通さず、かつ曝気を行わなかった場合、イソキサチオンがほとんど減少しないのに対し、曝気を行うと徐々に減少している。このことから曝気によるイソキサチオンの気散が確認された。一方、カラムを通した場合、曝気の有無によらず、速やかな除去が確認される。このことから、カラム通水による除去量は気散量より多く、カラム通水を行うことにより十分な農薬除去が可能であると言える。

以上の結果を用いて、約1ヶ月間の農薬収支を求め、結果を表-3に示す。ここでは、コントロールにおける農薬の消失を除いた農薬収支について述べる。カラム内の農薬残留量は、堆積した汚泥、生物膜中の農薬を測定したものである。農薬除去率は、Powの大きい農薬ほど高い傾向にあった。このことから、接触酸化法による農薬除去には、Powが関係していると言える。またカラム内に残留した農薬量は2割程度と低いことから、SS捕捉後にカラム内で生物分解あるいは物理化学的消失により減少したものと考えられる。このことから、水域直接浄化を考慮した場合、施設内に堆積貯留された汚泥中の農薬成分が汚泥処理等に及ぼす影響は少ないものと言える。

5. おわりに

本研究では、産業廃棄物を水質浄化施設の接触材として着目し、その農薬除去の可能性について回分実験、カラム連続実験及び収支に関する基礎的実験を行った。その結果、以下のことが分かった。

- 1) 回分実験から接触材による減少率の違いはほとんど見られなかった。
- 2) 回分実験から、オクタノール/水分配係数が大きい農薬ほど高い減少率となり、吸着限界除去量も多くなることが分かった。
- 3) 回分実験において、エトフェンブロックス、イソキサチオン、フサライドについて、各接触材とも粒状活性炭とほぼ同程度の除去率を示した。しかし、ベンチオカーブ、メフェナセットについて、各接触材の除去率は粒状活性炭に比べて明らかに低い値を示した。このことから、未利用資源接触材の使用に際しては、適用対象となる農薬の選定に留意する必要がある。
- 4) 農薬はSSと連動した挙動を示しており、接触酸化法による農薬除去は、SS捕捉に起因するものが大部分である。
- 5) 本研究で対象とした農薬は、カラム装置内に捕捉後自然分解または生物分解により徐々に減少していくものと考えられる。1ヶ月間における各農薬のカラム残留量は流入量の約2割と少なく、堆積汚泥中の農薬成分が汚泥処理等に及ぼす影響は少ないと考えられる。
- 6) ベンチオカーブの除去過程において、ベンチオカーブの減少とともに脱塩素反応による塩化物イオンの上昇を確認した。このことからベンチオカーブの生物分解が確認された。
- 7) 曝気による農薬気散の影響はカラム通水の影響に比べはるかに小さく、カラム通水による農薬除去が確認された。

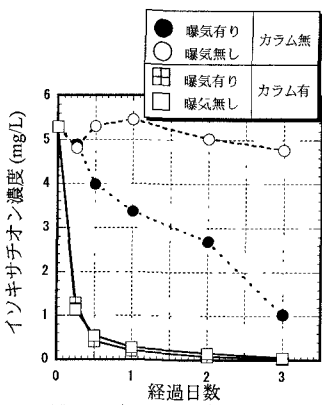


図-14 カラムおよび曝気の影響

表-3 農薬除去収支 (mg)

農薬名	流入量	放流量	残留量	分解量
エトフェンブ ロックス	800(100%)	202(26%)	170(21%)	428(53%)
イソキサチオン	461(100%)	150(33%)	88(19%)	223(48%)
フサライド	192(100%)	82(43%)	76(39%)	34(18%)
ベンチオカーブ	92(100%)	35(38%)	15(16%)	42(46%)
メフェナセット	234(100%)	107(46%)	19(8%)	108(46%)

※コントロールにおける農薬の消失を除く

【謝辞】

尚、本研究の一部は(財)佐賀県地域産業支援センターの地域研究開発促進拠点支援事業(RSP)の一環として行われたものである。また、本研究の農薬分析に御協力いただいた佐賀県農業試験研究センター及び

佐賀県農業技術防除センターの方々に深く感謝するとともに、研究の実施に当たり当時大学院学生堤健一氏と学部学生友枝正典氏の協力を得た。記して謝意を表する。

【参考文献】

- 1) 北森成治他：農薬の水環境における分野に及ぼす物理化学的・生物学的因子の影響，用水と廃水，Vol.34, pp13-20, 1992.
- 2) 水戸部英子他：空中散布による河川水中の農薬の挙動，環境科学，Vol.7, No.3, pp507-513, 1997.
- 3) 長内武逸：礫間接触酸化法による河川水の直接浄化，用水と廃水，Vol.32, No.8, pp.16-25, 1990.
- 4) 島谷幸宏：直接浄化を中心とした河川水質の改善手法の開発動向と今後の課題，用水と廃水，Vol.40, No.1, pp.22-26, 1998.
- 5) 稲森悠平：地域未利用資源を活用した生物膜付着接触担体における微生物活性に基づく充填条件の解明，第33回日本水環境学会年次講演集，pp.452-453, 1999.
- 6) 松尾保成，廣松美希，荒木宏之，古賀憲一：サルボウガイを用いた接触酸化法の河川水質浄化特性に関する研究，低平地研究，No.8, pp22-29, 1999.
- 7) 松川知三，野原昭雄，荒木宏之，古賀憲一：ALCを用いた生物膜ろ過法による高度処理，土木学会第46回年次学術講演会講演概要集第2部，pp.356-357, 1991.
- 8) 古田祥知子：勝木宏昭：石膏廃材を利用した水酸アパタイト多孔体の合成，Phosphorus Letter No.36, pp4-10, 1999.
- 9) 千葉県農業試験場特別報告：水系環境における農薬の動態に関する研究，1991.
- 10) 建設省河川局監修：河川水質試験方法（案）試験方法編，pp1018-1036, 1997.
- 11) 山田忠男：農薬の微生物分解の高まりとその制御，植物防疫，Vol44, No.2, pp12-16, 1990.