

農薬の土壌吸着特性に関する考察

（株）福山コンサルタント 正員 ○野間由紀子
愛媛県 森 貴樹
広島大学工学部 正員 山口登志子
広島大学工学部 寺西 靖治

1. はじめに 農薬は防除効果が大きく大変便利なものであるが、近年、ゴルフ場などで使用される農薬の流出による水質汚染が問題となっている。農薬による環境汚染を防止するためには、農薬の土壌への吸着特性を十分に把握する必要がある。そこで本研究では、農薬の土壌吸着特性を評価する指標として吸着係数と遅延係数に着目し、吸着係数と遅延係数の間に存在する関係を考察した。また、土の種類や粒径の違いが吸着係数や遅延係数に与える影響を検討した。

2. 実験方法 農薬の土壌への吸着がHenry式（ $S=KC$ ）に従うと仮定して移流分散方程式（1）に代入すると、（2）式への変形途中で吸着係数 K と遅延係数 R の関係式（3）が得られる。

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial (\rho S)}{\partial t} = \theta D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u_0 \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

$$\text{ただし、} R = 1 + \frac{\rho K}{\theta} \quad (3)$$

ここで、 θ ：体積水分含有率、 C ：溶質濃度、 ρ ：バルク密度、 S ：吸着層濃度、 D_0 ：分散係数、 v ：ダルシー流速、 x ：土壌内距離、 u_0 ：間隙内平均流速である。

吸着係数はbatch試験において、遅延係数はflow試験において求め、（3）の関係式が実際に成り立つかどうかを検討した。図1に分析及び実験装置（高速液体クロマトグラフ）を示す。batch試験の農薬濃度分析にはODSカラムを用いた。flow試験時には土壌マイクロカラムを作成して用い、切り替えコックで試料溶液と移動相を切り替えてマイクロカラム法により遅延係数を決定した。遅延係数決定の際に必要な移動相のカラム内平均流速は、 CaCl_2 をトレーサーとして決定した流速と、カラム内の空隙率から推定した流速の2つを用いた。検出器は農薬検出時には紫外線分光光度計を用いたが、 CaCl_2 検出時には屈折率計を用いた。農薬はアシュラムとシマジンの2種類の農薬標準品を、土壌はマサとロームの2種類を使用した。また、土壌の種類や粒径を変えてbatch試験を行い、これらの因子が吸着現象に与える影響を調べた。さらに吸着等温線に当てはめて吸着係数を決定した。

3. 結果と考察

（1）農薬の土壌吸着の時間依存性

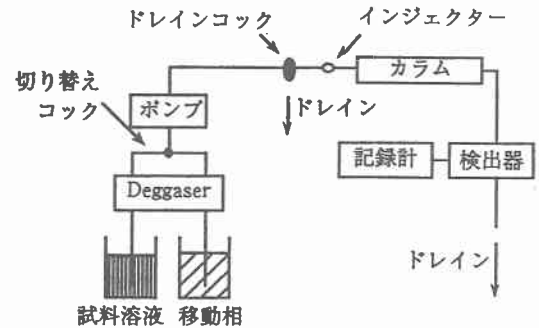


図1 分析及び実験装置

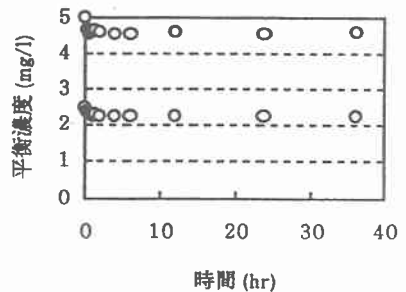


図2 シマジンの吸着量の変化

batch試験の振とう時間を決定するため、時間ごとの吸着量の変化を調べた。シマジンの結果を図2に示す。このグラフから、シマジンは振とう開始直後に吸着が始まり、徐々に平衡に達していることがわかる。約4時間で平衡に達していることから、余裕を見て振とう時間を8時間に決定した。また、この実験では2種類の初期濃度から吸着試験を始めたが、吸着の速さに対する濃度の依存性は明らかにできなかった。

(2) 土壌の種類と粒径が農薬の吸着に与える影響

本研究では粒径425~212 μm のマサ、粒径150~75 μm のマサ、粒径1mm以下のロームの3種類の土壌を用いてbatch試験を行った。batch試験の結果をアシュラムの吸着量は図3に、シマジンの吸着量は図4に示す。これらの図より、土の粒径が小さいほど吸着が大きくなり、また、マサよりも粘土分と有機物を多く含むロームの方が吸着が大きくなることわかる。

(3) 吸着等温線への適用

代表的な吸着等温式であるHenry, Langmuir, Freundlichの3型について検討した。その結果、アシュラム、シマジンの両者とも吸着はFreundlich式にほぼ従うことがわかった。しかし、Henry型の適合度も高く、Henry式の適用も可能である。

(4) 農薬の遅延係数

粒径150~75 μm のマサ、粒径1mm以下のロームの2種類の土壌で土壌マイクロカラムを作成し、flow試験を行った。得られた遅延係数の値をマサについて表1に示す。農薬の遅延係数は流速の増大とともにわずかに減少するが、流速による差は小さく、流速の遅延係数に対する影響は少ないと思われる。また、シマジンのロームでの遅延係数はマサの約20倍であった。

(5) 吸着係数と遅延係数の相関

実際のbatch試験とflow試験で得られた吸着係数 K と遅延係数 R が、関係式 $R=1+\rho K/\theta$ に従うかどうかを検討した。土壌がマサの時の結果をマサについて表1にあわせて示す。その結果、土壌がマサで農薬がアシュラムの時は関係式にほぼ従った。土壌がロームの時はアシュラムとシマジンの両者ともややBatchとFlowの差が大きい。

4. まとめ

(1) 農薬の土壌への吸着は厳密には瞬間平衡ではなく、やや時間依存性がある。

(2) 農薬の土壌への吸着は、土の粒径の大きさに左右され、粒径が小さい土壌に強く吸着される。土の種類にも大きく影響され、粘土や有機物を多く含む土壌に強く吸着される。

(3) アシュラムとシマジンの土壌への吸着はFreundlich式に従う。

(4) 農薬の遅延係数は、流速にわずかに影響されるがその影響は小さい。シマジンの遅延係数は土壌の種類に大きく影響されるが、アシュラムはほとんど遅延が見られなかった。

(5) 土壌がマサの時、シマジンの遅延は低濃度域でのみHenry式に従い、ロームの時は従わなかった。

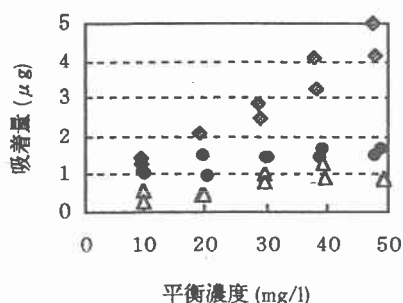


図3 アシュラムの吸着量

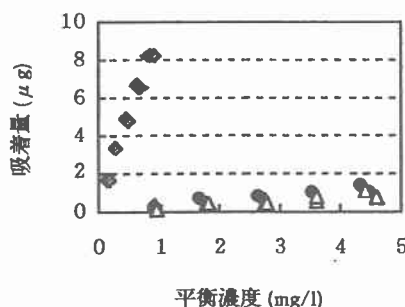


図4 シマジンの吸着量

	Batch	Flow	
		Q=0.04	Q=0.1
アシュラム	1.097	1.105	1.083
シマジン	1.629	1.351	1.292

表1 農薬の遅延係数

● マサ 150-75
△ マサ 425-212
◆ ローム