

第1章 序論

第1節 はじめに

琵琶湖は滋賀県と下流の京阪神地域の水道の水源である。広大な水田地域を有する滋賀県では、水田に散布された農薬が、排水路や河川等を経て琵琶湖に流入することが考えられる。さらに、琵琶湖の水や底泥に残留する農薬が人間や生態系へ影響を及ぼすことが懸念されている¹⁾。

現在使用されている一部の農薬類は、凝集沈殿、砂ろ過、後塩素による現行の急速ろ過浄水処理においては分解されず、原水中に検出された濃度とほぼ同じ濃度で上水中にも検出される農薬もある。通常、原水中の農薬は水質基準の数十分の1の濃度である²⁾。しかし万が一事故などにより、農薬が多量に河川へ流入すると環境や人体に様々な影響を及ぼす可能性がでてくる。

同じように、水田に存在する窒素やリン等の栄養塩が排水路や河川等を経て琵琶湖へ流入している³⁾。その結果、琵琶湖が富栄養となり植物プランクトンが異常繁殖し、水面を藻類が覆ってしまい水中の底部まで光が到達せず、藻類が腐敗し分解が起こる。この際、酸素が多量に消費され、湖沼の下層は嫌気性となり、魚類などの水生生物が死滅し、カビ臭が発生する。

また、これら農薬類や窒素、リンは、一年のうち灌漑期に最も多く河川に流入することが明らかにされている⁴⁾。その濃度は1997年において農薬がおおよそ1ppb前後⁵⁾、窒素がおおよそ30ppm、リンがおおよそ2ppmである⁶⁾。

そこで本研究では、水田の排水口付近に処理槽を設置し、炭によって農薬類や窒素、リンを吸着処理する事を想定し、農薬類や窒素、リンを除去するための基礎的な室内実験を行った。

第2節 農薬

1. 農薬の定義⁷⁾

殺虫剤、殺菌剤、除草剤、殺そ剤、植物成長調整剤など、農作物や農産物に被害を与える生物を防除したり、生育をコントロールするための薬剤を一般に農薬という。

2. 農薬の種類

1) 殺虫剤

農作物を害する昆虫を殺すための薬剤である。作用形態としては、昆虫に直接接触して殺す接触毒、薬剤が付着した作物部位を昆虫が食べることによって作用する食毒、昆虫が気門から呼吸することによって効果を示すガス毒などがある。

例) D D 剤、クロルピクリンくん蒸剤、エチルチオメトン粒剤、マシン油乳剤アセフェート粒剤

2) 殺菌剤

農作物等を害する細菌、カビ、ウイルスが繁殖するのを抑制する薬剤である。作物への直接散布だけではなく、種子消毒や土壌消毒にも使われる。

例) 石灰硫黄合剤、プロベナゾール粒剤、フルスルファミド粒剤、マンゼブ水和剤、フルアジナム粉剤

3) 除草剤

雑草や灌木の発芽を抑制したり、枯死させるのに用いる薬剤である。農作物にあまり影響を与えず雑草だけを枯らす選択性除草剤と、植物の種類にかかわらず、すべてを枯らす非選択性除草剤がある。作用形態としては、薬剤が付着した部分を枯らす接触型と、根や茎葉から薬剤が吸収され植物体内を移行して全体を枯死させる移行型がある。

例) プレチラクロール乳剤、テニルクロール・ピラゾキシフェン・プロモブチド水和剤、トリフルラリン粒剤、塩素酸塩粒剤、ダイムロン・ベンスルフロロンメチル・メフェナセット粒剤

4) 殺そ剤

畑や山林で農作物を食べ荒らす野ネズミ類を駆除する薬剤で、食餌にまぜて毒だんごとして与える。

例) リン化亜鉛剤

5) 植物成長調整剤

植物ホルモンともいい、農作物の生理機能に影響を与え、その成長を促進または抑制する薬剤である。

例) イナベンフィド粒剤

3. 農薬の毒性

毒性とは生物の正常な生命現象を阻害し、マイナス効果を与える有害な性質のことをいう。摂取後すぐに現れる急性毒性、がんのように何年もかかって発現するもの、子孫への影響を残すものなどさまざまである。以下にその内のいくつかをあげる。

1) 急性毒性

農薬の摂取直後に有害な作用が現れる性質をいう。この毒性が強いものは生物を急死に致らしめる。

2) 発がん性

農薬を摂取した場合に、がんを引き起こす性質をいう。発がん性農薬には、DNAに直接作用してがんを誘発するもののほか、生体内で生成した農薬代謝物が発がん性を示すものがある。

3) 慢性毒性

急性毒性を示さない程度の薬剤を、その動物の一生にわたり、摂取させ続けたときに現れる生理学的に有害な作用をいう。成長に伴って増えるはずの体重増加が遅れ、血液検査などで、生化学的データが正常値から外れたり、臓器に異常が見られたり、腫瘍やがんの発現をみることもある。

4) 遺伝毒性

親が農薬を摂取したときに、その子孫に異常が現れるような有害な性質をいい、遺伝情報を伝える染色体が傷つくと起こる。子に影響が現れなくても、世代を経るごとに異常の出方が大きくなる場合もある。

4．農薬の残留

散布された農薬やこれに含有される不純物は、施用直後から日光や微生物などの作用により、別の化学物質に分解されるが、その一部は散布後も長く農作物や環境中に残り続ける。このような現象を残留といい、長く残留することを、残留性が強いあるいは、残留性が高いという。

1) 水系への農薬の残留

散布された農薬が水に溶け出て、河川、湖沼、海水や地下水に長く残留することがある。水田に施用される殺虫剤や除草剤は、散布直後から河川水に検出されるようになり、その濃度は夏季に高く冬季に低いという季節変化を示す。除草剤で汚染された河川中に成育する魚介類および、それら河川水を水源とする水道水中にも農薬が検出され、その汚染度は夏季に高い。

2) 生態系への農薬の影響

農薬は農作物に害を与える昆虫類や細菌類を殺すが、その使用により薬剤抵抗性を持つ種が出現して、生理的復活力を呼び起こし、死滅すべきものがかえって増えたりする。また農薬使用は、病害虫の天敵をはじめ自然界で共存している様々な生物にも影響を及ぼし、生態系を狂わせてしまう。例えば、土壌中の微生物や昆虫などの生物相が貧困になると、有機質の多い肥沃な土地の無機化が促進される。

第3節 栄養塩

1. 窒素

窒素は自然界では、種々の形態をとりつつ循環しており、水中では動植物体に由来する有機性窒素と、アンモニア性窒素、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素等の無機性窒素の形態で存在する。有機性窒素であるたんぱく質あるいはその分解産物であるポリペプチド等は水中の微生物によって分解されてアンモニア性窒素を生成する。さらに、アンモニア性窒素は溶存酸素が存在する状態では、酸化されて亜硝酸性窒素を経て硝酸性窒素になる。また、亜硝酸性窒素や硝酸性窒素は、溶存酸素が不足している場合は、脱窒菌の働きで窒素ガスとなって揮散する。

2. リン

水中のリンは、オルトリン酸塩、メタリン酸塩、ピロリン酸塩、ポリリン酸塩等の無機性リン酸塩や、リン酸エステル、リン脂質等の有機性リン化合物など種々の形態で存在する。リンの形態を分析方法によって分類すると、リン酸イオン態リン、加水分解性リン及び全リンの3種類に分けられ、これらはさらに溶解性と不溶解性に分けられる。これら種々のリン化合物は、前処理によって最終的にすべてオルトリン酸とし、リン酸イオン固有の反応を利用して測定し、リンまたはリン酸の量で表す。

リンは地中に広く存在する元素であり、したがって、自然水中にも含まれているが、水中にリンが増加するのは、し尿、洗剤、肥料等に多量に含まれているため、生活排水、工業排水、農業排水等の混入に由来する場合が多い。

リンは、生物の増殖活動に重要な役割を果たしており、下水の生物処理においては必須の元素である。しかしリンは、湖沼、海域等の富栄養化を促進する一因とされており、水中のリン化合物の増加は好ましくないとされている。

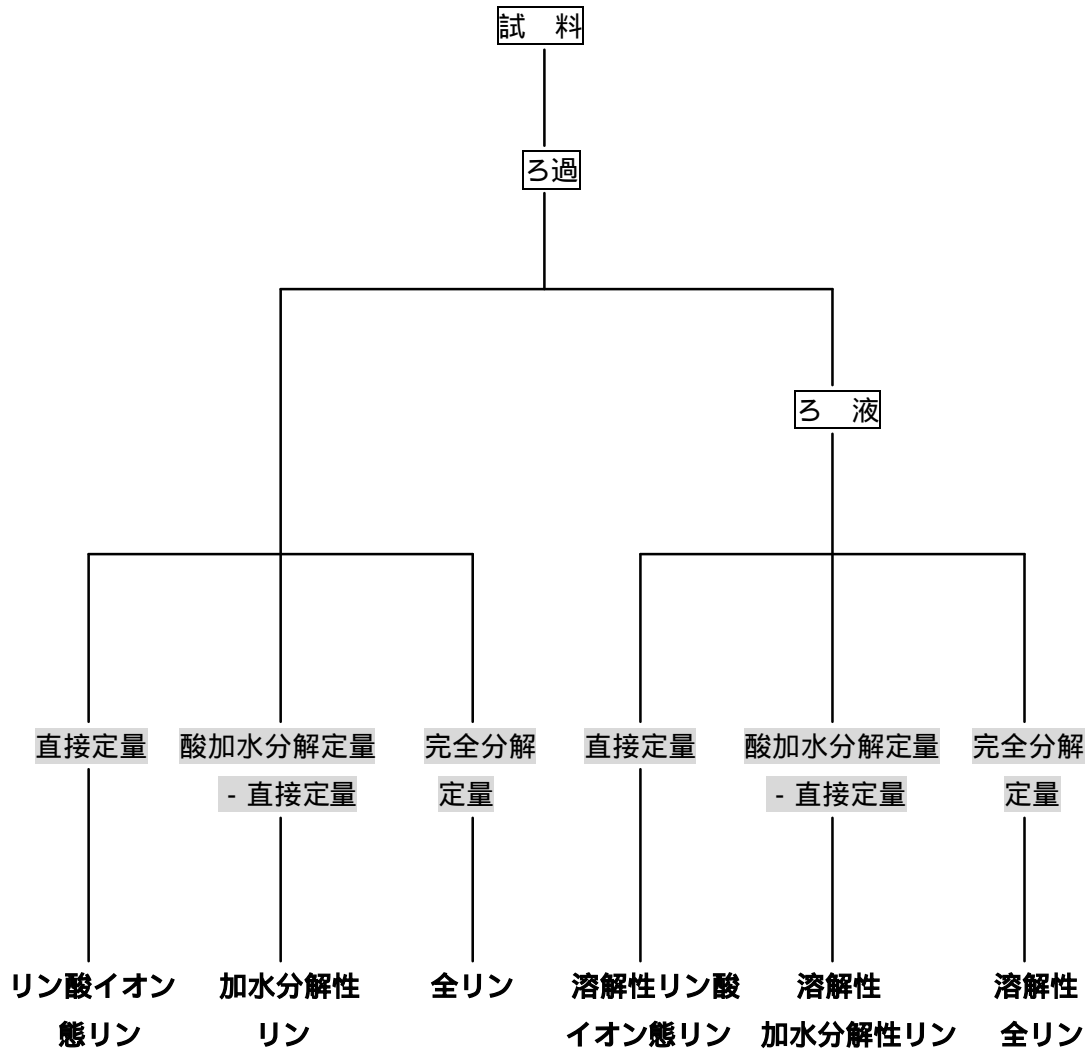


図1 リンの形態と分析方法

第4節 炭

1. 炭の性質⁸⁾

木材は、主成分の炭水化物とリグニンおよび少量の油脂、樹脂、色素、タンニン、灰分などからなっており、炭水化物とリグニンに含まれる炭素は熱分解の際、炭水化物、酸、アルコール、ケトンなどの化合物として残る。

また木材が炭化するときに行われる生成物は、炭、メチルアルコール、酢酸のほかに、炭酸ガス、一酸化炭素、メタン、エチレン、アセチレンなどの気体、アセトン、蟻酸、プロピオン酸、カプロン酸、エステル類、アルデヒド類、炭化水素類、フェノールなどである。

木材の炭化は 150 で始まり、275 で発熱反応を起こして分解する。しかしこの程度ではただ有機物の燃えカスという程度で、炭素が少なく、炭としては劣等品である。よって高熱になるほど純炭素に近くなるため、硬い良質の炭を得るためには、原木を低温で炭化してから、終わりに高温で加熱精錬を行う。また乾燥した木材を急に高温で加熱して炭化させると、ガス体が多く発生して、液体生産物が少なく、炭の質が粗くなる。日本で作られている黒炭はおよそ 400 で炭化、終わりにおよそ 700 で精錬し、白炭はおよそ 300 で炭化し、終わりにおよそ 900~1100 で精錬を行う。

炭の主成分は無定形の炭素であり、275 の発熱反応で炭化したものの炭素成分は 81%であるが、備長炭は 96%に達し、炭素の純度が高い。

2. 炭の製法

日本の炭は主に築窯製炭法で生成され、さらにこの方法は釜内消火法、釜外消火法の 2 種類がある。

釜内消火法：土で窯を築いて材料をつめ、火をつけて炭化させ、赤熱のまま密閉して消火する方法で黒炭が生成される。

釜外消火法：土と石で窯を築き、炭化後に高温で精錬して、白熱したものをかき出し、消粉（炭に炭粉、灰を混ぜたもの）を被せて消火する方法で白炭が生成される。

これら 2 つの方法で同じ種類の原材を用いた場合、一般に白炭の方が黒炭より硬質であるため、白炭を堅炭、黒炭を軟炭と呼ぶ。また、備長炭は白炭の中でもウバメガシを用いて作られている。

第5節 吸着

吸着とは、固相 液相、固相 気相、液相 液相および気相 - 液相などの相と相の界面において、流体中に存在する成分の濃度が流体本体のそれよりも大きくなる現象を言う⁹⁾。また吸着質が界面から離れ吸着量が減少する現象を脱着という。吸着される物質を吸着質、吸着するほうを吸着剤、吸着材あるいは吸着媒という。吸着剤は一般に多孔質の内部表面積が大きい固体で、これらを用いて気体あるいは液体混合物の分離、精製、不要成分の除去、有効成分の回収などが行われる。

またこれらの吸着現象を利用した分離操作を一般に吸着操作という。さらに吸着操作は、気相吸着と液相吸着に分けられる。気相吸着には、空気またはガスの脱湿、有害成分の回収・除去、排ガスからの希薄な溶剤の回収操作などがある。また、空気中の酸素と窒素の分離などにも広く用いられている。液相吸着には、ショ糖やアミノ酸発酵液の脱色、石油製品の脱色や微量成分の除去、上下水や工業廃水の2次および3次処理、あるいは芳香族と脂肪族炭化水素混合体の成分分離などがある。

界面において吸着質の分子やイオンは吸着と脱着を動的に繰り返しており、吸着する量と脱着する量が動的に等しい状態を吸着平衡という。吸着平衡の状態での吸着量と気相の圧力あるいは液相の溶質濃度の関係を吸着平衡関係という。吸着平衡関係は、温度、圧力および濃度に依存する。温度一定の条件下で求めた吸着平衡関係を特に吸着等温線という。吸着等温線は、吸着質と吸着剤の組み合わせからさまざまな曲線となる。その形は固体表面の物理的および化学的状态、細孔の大きさと吸着分子の大きさに強く依存する。

第2章 炭の吸着による窒素、リンおよび農薬の処理実験

本実験は実験槽内での炭の吸着による水質浄化実験である。今回、実験は炭による吸着実験とそこで使用した炭からの各物質の溶出確認実験の2種類を行った。

第1節 分析項目

本実験において分析した物質はT-N、T-P、農薬のプレチラクロール、及びプロモブチド、TOC、pHの6項目である。以下にその各々の分析方法の概要と原理を示す。

1. T-N (全窒素)

全窒素とは、無機性窒素および有機性窒素の総量である。無機性窒素とは、アンモニア性窒素、亜硝酸性窒素、および硝酸性窒素を指し、有機性窒素とは、タンパク質をはじめ種々の有機化合物の窒素をいう。本実験ではJIS法による紫外線吸光光度法で測定した。これは試料に水酸化ナトリウムペルオキシ二硫酸カリウム溶液を加え、約120℃に加熱して窒素化合物を硝酸イオンに変え、るとともに有機物を分解する。その後、塩酸を加えpHを2~3にして吸光光度計を使用し、硝酸イオンによる波長220nmの吸光度を測定して定量する方法である。

2. T-P (全リン)

全リンとは、水中のリン化合物の総量をそのリンの量で表したものである。本実験ではJIS法によるペルオキシ二硫酸カリウム分解法で測定した。これは試料にペルオキシ二硫酸カリウム溶液を加え、約120℃に加熱して有機物などを分解して、モリブデン酸アンモニウムアスコルビン酸混合溶液を加え、吸光光度計を使用し、リン酸イオンによる波長880nmの吸光度を測定して定量する方法である。

3. プレチラクロール、プロモブチド

本実験の測定方法は外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(環境庁水質保全局水質管理課 H10,10月)の農薬類多成分(水質中)の分析法を参考にして、ジクロロメタンによる溶媒抽出法を行った。これは試料に塩化ナトリウムを加え、ジクロロメタンで2回抽出し、ヘキサンを加えてKD濃縮器で濃縮し、その後GC-MSを使用して定性、定量をする方法である。

4 . T O C (全有機体炭素)

有機性炭素とは、水中に存在する有機物中の炭素のことを指す。本実験では J I S 法の燃焼酸化 赤外線式 TOC 自動計測法で測定した。これは計測器に連続的に供給した試料に酸を加えて pH を 2 以下にし、通気して無機体酸素を除去した後、その一定量をキャリアーガスとともに高温の全炭素測定管に送り込み、有機物中の炭素を二酸化炭素とし、その濃度を非分散形赤外線ガス分析計で測定して有機物の濃度を求める方法である。

5 . p H

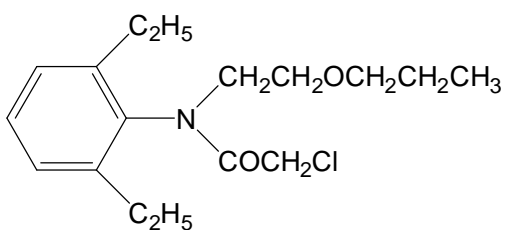
pH とは水素イオン濃度の逆数の常用対数であり、水素指数ともいう。本実験では J I S 法によるガラス電極法で測定した。これは校正したガラス電極を用いた pH 計によって測定する。

第2節 使用農薬

使用した農薬は、プレチラクロール、プロモブチドの2種類である。以下にその各々のデータを示す。

1. プレチラクロール (pretilachlor)

化学構造式：



化学正式名：2-chloro-2',6'-diethyl-N-(2-propoxyethyl)acetanilide

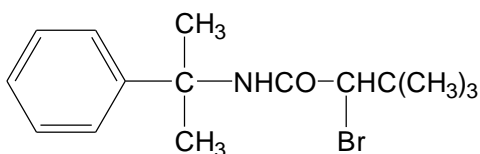
物理性¹⁰⁾：液体、mp；0.3、bp；135 /0.001mmHg、蒸気圧； 1×10^{-6} mmHg/20、溶解度；水 50ppm/20、メタノール、塩化メチレン、ベンゼン、ヘキサンには易溶。

分子式、分子量：C₁₇H₂₆ClNO₂、311.9

効果、種類、毒性¹¹⁾：非ホルモン系吸収移行型の 位ハロゲン置換酸アミド系水稻除草剤に属し、雑草幼芽部及び幼根部より吸収され、除草効果を発揮する。毒性は普通物であり、魚毒性は低い。

2. ブロモブチド (bromobutide)

化学構造式 :



化学正式名 : (RS)-1-bromo-N-(, -dimethylbenzyl)-2,2-dimethylpropanamide

物理性¹⁰⁾ : 類白色細粒、白色ないし黄白色結晶性粉末 (純品) mp ; 180.1 、蒸気圧 ; 15.7mmHg/200 、溶解度 ; 水 3.54ppm/25 、ヘキサン 0.5ppm/26 、アセトン 39ppm、エタノール 27ppm、クロロホルム 73ppm

分子式、分子量 : C₁₅H₂₂BrNO、312.3

効果、種類、毒性¹¹⁾ : 酸アミド系の水稲除草剤で雑草の根部、茎葉基部から吸収され、生長点にも移行して細胞分裂を阻害する。その結果、雑草の新葉展開が阻害され、生育停止状態となり枯死に至る。毒性は普通物であり、魚毒性はかなり低い。

第3節 使用吸着剤

使用した吸着剤は、木炭、備長炭、特殊炭（田中建材製）特殊炭（大木工芸製）の4種類の炭である。以下にその各々のデータを示す。またこれら炭の孔の体積および、比表面積は滋賀県東北部工業技術センターで測定した。

1．木炭

マレーシア産のマングローブの木を用いて作られた、一般的な燃料用の黒炭を使用した。製法などは不明である。また1gあたりの孔の体積は0.4610ccであり、1gあたりの表面積は22.0591m²である。

2．備長炭

ウバメカシを用いて作られた白炭で、釜外消火法によって作られたものを使用した。また1gあたりの孔の体積は0.1348ccであり、1gあたりの表面積は22.1805m²である。

3．特殊炭（田中建材製）

田中建材製の特殊な炭で、建築廃材を1000～1200℃で1週間ほど蒸し焼きし、窯から取り出し灰の中で2～3日冷却した炭である。また1gあたりの孔の体積は0.6524ccであり、1gあたりの表面積は27.5058m²である。

4．特殊炭（製）

製の特特殊な炭で、竹炭と活性炭を800℃前後で焼き、そこにセピオライト、ホタテ貝、銀、トルマリン等を加え、600~650℃で焼かれた特殊な炭である。セピオライトはバインダーの働きをして、銀は抗菌作用のために含まれている。これらは竹炭と活性炭がそれぞれ30%、セピオライトは35%、ホタテ貝、銀、トルマリン等は5%含まれている。また1gあたりの孔の体積は0.3337ccであり、1gあたりの表面積は38.6223m²である。

第4節 各炭を用いた吸着実験

1. 概要

1) 吸着実験の概要

本実験は、水田排水口付近の農業排水処理槽を想定した各炭を用いた室内吸着基礎実験である。まず、実験槽として長さ 550 cm、幅 400 cm、高さ 325 cm、容量 45 L のポリプロピレン製の容器を用いた。この容器に窒素、リン、プレチラクロール、プロモブチドを含む水溶液 20 L を入れた。その後、炭を投入して 48 時間放置し、その炭による室内吸着実験を行った。

2) 吸着実験の種類

本実験の吸着剤として用いた炭は先に述べた 4 種類である。これらの炭を用いた吸着実験を各 1 回ずつ行った。また、備長炭についてのみマグネットポンプ；IWAKI MD 6A（流量 = 10L/min）で水を循環した状態の吸着実験も行った。他の 3 種の炭においてはその炭がポンプに詰まるという問題が発生したために、循環実験を行わなかった。よって、本実験では合計 5 種の室内吸着実験を行った。

3) 条件の設定

本実験において T - N、T - P の初期濃度を T - N は 30ppm、T - P は 2ppm に設定し、プレチラクロール、プロモブチドでは水 20 L に対して、農薬原液を 5 mL 添加した。T - N、T - P の濃度は灌漑期の水田における栄養塩の最高濃度である。またプレチラクロールとプロモブチドの添加容量はその各々の農薬の使用法を参考にして設定した。

次に各炭の使用量を 10 kg と設定した。しかし、特殊炭 については軽くかさばるために 4 kg で実験を行った。

次に採水時間を 0 min、5 min、10 min、30 min、1 hour、2 hour、4 hour、6 hour、12 hour、24 hour、48 hour と設定した。これは吸着が早い時間帯に行われると想定したからである。

また採水量を T - N では 5 mL、T - P では 50 mL、プレチラクロール、及びプロモブチドでは 10 mL と設定し、採水後 T - N、プレチラクロール、プロモブチドともに 10 倍に希釈し測定した。

さらに採水場所を実験槽の中央部分の中心地点付近とした。またポンプを用いた実験においてはポンプから流出してくる水を採水した。

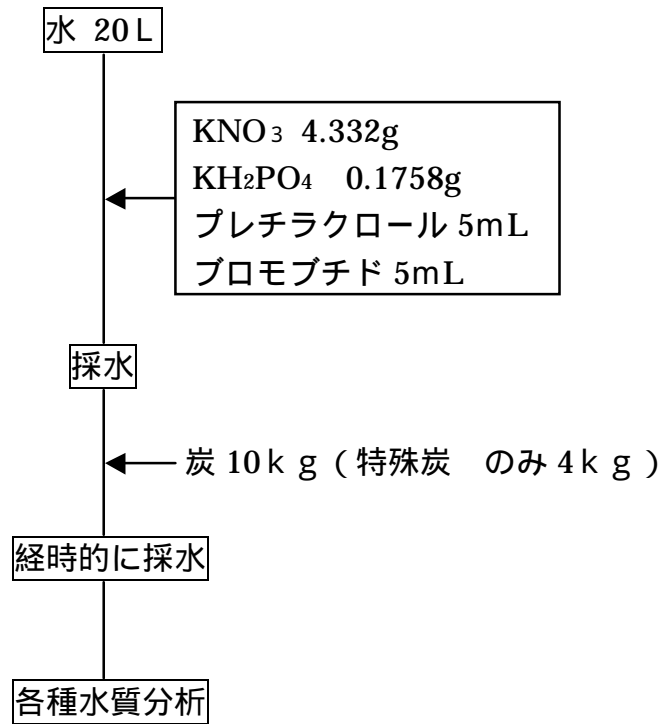


図2 吸着実験フローチャート

2. 水質分析方法

1) T Nの分析

経時的に採水した試料 5mL を水で 50mL にメスアップし、これを分解瓶に移し、水酸化ナトリウム ペルオキシ二硫酸カリウム溶液を 10mL 加え、オートクレーブで 120℃、30 分間加熱分解して、この上澄み液 25mL を比色管に移し塩酸 5mL 加え、吸光光度計 (SHIMDZU UV 2200) を使用し、波長 220nm の吸光度を測定し定量した。さらに、この定量した値と次式によって T N 量を求めた。

$$N = a \times (60 / 25) \times (1000 / 50)$$

ここで、N : 全窒素 (mgN/L)

a : 比色管に採取した上澄み液 25mL 中の全窒素 (mg)

2) T - Pの分析

経時的に採水した試料 50mL を分解瓶に移しペルオキシ二硫酸カリウム溶液を 10mL 加え、オートクレーブで 120℃、30 分間加熱分解して、この上澄み液 25mL を比色管に移しモリブデン酸アンモニウム アスコルビン酸混合溶液を 2mL 加え、15 分静置して吸光光度計 (SHIMDZU UV 2200) を使用し波長 880nm の吸光度を測定し定量した。さらにこの定量した値と次式によって T P 量を求めた。

$$P = a \times (60 / 25) \times (1000 / 50)$$

ここで、P : 全リン (mgP/L)

a : 比色管に採取した上澄み液 25mL 中の全リン (mg)

3) プレチラクロール及び、プロモブチドの抽出および分析

経時的に採水した試料 10mL を 100mL にメスアップしてこれを分液ロートに移し、塩化ナトリウム 5g 加え、ジクロロメタン 20mL で 2 回抽出した。このジクロロメタン層を無水硫酸ナトリウムで脱水して、ヘキサン 20mL を加え KD 濃縮器でおよそ 5mL 以下に濃縮し、その後 GC MS (SHIMDZU GC 17A と SHIMDZU QP 5000) を使用して定性、定量を行った。次に条件を示した。(表 1)

表 1 GC - MS の条件

運転条件：キャリアーガス；He 10mL/min、イオン化法；EI 法 イオン源温度；220 、イオン化電流；10 μ A イオン化電圧；70eV、注入口温度；250 カラム昇温条件；60 (1min) 10 /min 200 (0min) 2 /min 220 (0min) 10 /min 270 (30min)
--

4) TOC (全有機体炭素) の分析

経時的に採水した試料 (SS が存在する場合、ろ過をした) を TOC 用のサンプル瓶に移し、TOC 装置 (SHIMADZU TOC Vcsn) で定量した。

5) pH の分析

経時的に採水した試料をサンプル瓶に移し、pH 計 (DKK PHL 20) で測定した。

第5節 各炭を用いた溶出実験

1) 溶出実験の概要

本実験は吸着実験が終了した炭 300g (特殊炭 は 150g) を 30 分室内で風乾させた後、蒸留水 500mL に浸し一日放置して溶出した水質の分析を行った。

2) 溶出実験の種類

本実験では吸着実験で使用した炭 4 種類を用いて、溶出実験を各 1 回ずつ行った。

3) 条件の設定

本実験においての採水量は第4節 1 - 3 と同様にした。

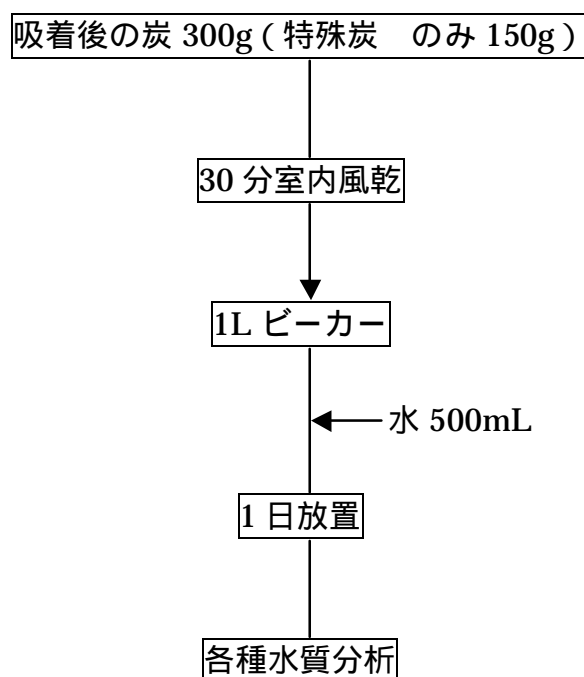


図3 溶出実験フローチャート

また、各種水質分析は第4節 2 と同様に行った。

第3章 炭の吸着による窒素、リンおよび農薬の処理実験に関する結果および考察

第1節 各炭の吸着処理

表2に、各炭を用いた吸着実験における水質測定結果を示す。また、その内T-N、T-P、プレチラクロール、プロモブチドに関して、時間的な濃度変化を図4~図7に示す。

1. T-N

図4及び表2では、測定した初期濃度はおよそ40ppmとなっており、計算上設定した濃度30ppmよりおよそ10ppm程度高くなっていた。この理由は農薬中に含まれる窒素の影響であると考えられる。また、図4では木炭、特殊炭、備長炭においてあまり吸着が認められず、値もばらつきがある。これは、炭に含まれている窒素分の溶出などの影響があるものと考えられる。特殊炭においては吸着作用が認められ、最初のT-N濃度はおよそ40ppmであったが11ppmまで値が減少した。このことから窒素の処理に対してはこの特殊炭が有効であると考えられる。

2. T-P

図5及び表2では、木炭、特殊炭、備長炭においてはT-Pの吸着は認められず、逆に値が増加している。これはその炭に含まれているリン酸が溶出したためと考えられる。しかし、特殊炭では720min(12hour)以降では吸着が認められる。このことからこの特殊炭は吸着される状態となるまでに、時間を要するものと考えられる。

3. プロモブチド

図6及び表2において、木炭と特殊炭では緩やかにプロモブチドの濃度が下がっており、吸着平衡となった。備長炭の場合も緩やかに濃度が下がっていき、およそ720minで吸着平衡となった。特殊炭ではかなり早い段階から吸着が進み、120minで吸着平衡となった。また備長炭と特殊炭では最終的にプロモブチドの濃度がかなり下がった。このことから、備長炭と特殊炭はプロモブチドに関しては有効な吸着剤であると考えられる。また、これらの実験においては初期濃度が一定とならなかった。これはこの農薬が初期の段階では完全に溶けずに5分から10分の間に溶けたためと考えられる。

4 . プレチラクロール

図 7 及び表 2 において、木炭ではプロモブチドの場合と同様に緩やかにプレチラクロールの濃度が下がっており、吸着平衡には至らなかった。特殊炭 と備長炭の場合は同様に濃度が変化していき、おおよそ 240min 前後で吸着平衡となった。特殊炭 の場合もプロモブチドと同様に、かなり早い段階から吸着が進み、60min で吸着平衡となった。このことから特殊炭 、特殊炭 、備長炭はプレチラクロールに関しては有効な吸着剤であると考えられる。

5 . T O C

表 2 では、ほぼすべての場合において初期水に対して T O C の値は高かった。これは吸着剤である炭から溶解性の炭素分が溶出してきたためであると考えられる。

6 . pH

表 2 では木炭と特殊炭 では pH6 ~ 7 程度であるのに対して特殊炭 と備長炭の場合はおよそ pH 10 であった。この pH 値の違いは炭化の程度の違いによる。つまり、炭の材料である木の炭化が高温によって進むと、その木に含まれているミネラル分が溶出し、pH がアルカリ側へ偏ってしまう。つまりこのことから木炭と特殊炭 の場合はあまり炭化が進んでいない柔らかい炭であり、また、特殊炭 と備長炭の場合は炭化が進んでいる堅い炭であると考えられる。

第2節 各炭の吸着量

表3に、各炭を用いた吸着実験における表面積あたりの吸着量を示す。各炭の表面積は滋賀県東北部工業技術センターで測定した比表面積を用いて以下の式を用いて求めた。また、その内プレチラクロール、プロモブチドに関して、時間的な吸着量変化を図8、図9に示す。

$$S = \{ 20 (a - x) \cdot 1000 \} / (w \cdot m \cdot 1000)$$

ここで、S：表面積あたりの吸着量（ $\times 10^{-3} \text{mg/m}^2$ ）

a：各炭の初期濃度（ppm）

x：各時間の濃度（ppm）

w：各炭の比表面積（ m^2/g ）

m：各炭の重量（kg）

1．プロモブチドの吸着量

図8及び表3において特殊炭は他の炭に比べて表面積あたりの吸着量が大きかった。これは特殊炭の添加量が他の炭より少ないことが影響しているかもしれないと考えられる。また、特殊炭は炭の表面積あたりの吸着量がほぼ一定で、さらにその値が他の炭より低かった。これはまず、特殊炭の初期濃度が他の炭より低く、さらにこの炭の比表面積が他の炭に比べて高いためにこのような結果になったと考えられる。

2．プレチラクロールの吸着量

図9及び表3では、プロモブチドの場合と同様に特殊炭の場合は他の炭に比べて表面積あたりの吸着量が大きく、特殊炭の場合は他の炭に比べ表面積あたりの吸着量がほぼ一定で、その値は他の炭より低かった。

第3節 GC-MS データ

図12、図13にプロモブチド、プレチラクロールの測定データを示す。

第4節 各炭の溶出量

表4に各炭の溶出実験における水質分析結果、及び表面積あたりの溶出量を示す。また、その内T-N、T-P、プロモブチド、プレチラクロールに関する溶出濃度を図10に示し、またT-N、T-P、プレチラクロール、プロモブチドに関して、各炭の表面積あたりの溶出量を図11に示す。

1. T-N

図10及び、表4-aでは木炭と特殊炭の場合、溶出濃度はおよそ10ppm、16ppmとなった。特殊炭の場合、溶出濃度は1ppmとなり、あまり溶出していなかった。また備長炭に関しては、T-Nは検出されず溶出していなかった。

次に図11及び、表4-bでは、木炭での溶出濃度が特殊炭の溶出濃度を上回った。これはこの2つの炭の比表面積が違うためである。

2. T-P

図10、及び表4-aでは木炭の場合、溶出濃度はおよそ1.6ppmとかなりの値となった。特殊炭に関しては、検出されず溶出していなかった。特殊炭と備長炭の場合、溶出濃度はそれぞれ0.033ppm、0.0078ppmとほとんど溶出していなかった。

3. プロモブチド

図10及び、表4-aでは木炭の場合、溶出濃度はおよそ7.3ppmとかなりの値となっていた。特殊炭、特殊炭、備長炭の場合、溶出濃度はおよそ0.4ppmとあまり溶出していなかった。

4. プレチラクロール

図10及び、表4-aでは木炭の場合、溶出濃度はおよそ6ppmとかなりの値となっていた。特殊炭では溶出濃度は0.5ppmとあまり溶出していなかった。特殊炭と備長炭の場合、溶出濃度は0.06ppmとほとんど溶出していなかった。

第4章 結論

本実験で行った吸着実験と溶出実験の結果を炭ごとにまとめると次のようになる。

1. 木炭

木炭にT Nはほとんど吸着せず、さらに水への溶出量がかなり多かった。T Pは吸着せずに逆に溶出しており、さらに水への溶出量が多かった。プロモブチドは緩やかではあるが吸着していたが、水への溶出量が多かった。プレチラクロールの場合も緩やかではあるが吸着を示していたが、水への溶出量が多かった。以上のことから木炭は吸着剤としてはほとんど機能していないと考えられる。

2. 特殊炭

特殊炭 にT Nはほとんど吸着せず、溶出量はかなり少なかった。T Pの場合は緩やかではあるが少しは吸着しており、また溶出はなかった。プロモブチドの場合は緩やかではあるが吸着しており、溶出量はさほど多くなかった。また表面積あたりのプロモブチドの吸着量は他の炭に比べるとかなり多かった。プレチラクロールの場合は吸着しており、溶出量はかなり少なかった。また表面積あたりのプレチラクロールの吸着量は他の炭に比べるとかなり多かった。以上のことから、特殊炭 は他の炭に比べるとかなり吸着剤として効果があると考えられる。またこの炭は水に浮くため、この問題について工夫が必要になってくる。

3. 特殊炭

特殊炭 にT Nは少し吸着していたが、水への溶出量はかなり大きい結果となった。T Pの場合は吸着せず、逆に溶出しているがプレチラクロールの水への溶出量はかなり少ない。プロモブチドの場合は吸着されており、水への溶出量はかなり少なかった。またプレチラクロールの場合も吸着されており、水への溶出量はかなり少なかった。しかし、プロモブチドとプレチラクロールにおける表面積あたりの吸着量はほぼ一定であるが、その値がかなり少なかった。以上のことから、特殊炭 には吸着能力があるがその容量が小さいため、大量に使用しなければならないと考えられる。

4．備長炭

備長炭にT Nはほとんど吸着せず、溶出もなかった。T Pの場合は吸着せず逆に溶出しており、水への溶出量は少ない。プロモブチドの場合は吸着されており、水への溶出量は少なかった。またプレチラクロールの場合も吸着されており、水への溶出量はかなり少なかった。以上のことから、備長炭は農薬に関して有効的な吸着剤であると考えられる。またこの炭においてのみ、静置実験と循環実験を行ったが、どちらも吸着量と吸着速度に大差がなかった。しかし、実際の水田においては流水中に泥が含まれていることが考えられ、吸着量が下がるおそれがある。

参考文献

- 1) 須戸幹、国松孝男、海老瀬潜一、大久保卓也：琵琶湖流域における水田施用農薬の流出、日本水環境学会年会講演集、Vol. 34、p. 242 (2000)
- 2) 森口泰男、宮崎一、竹中勝信：粉末活性炭による各種農薬の吸着性の室内実験、大阪市水道局水質試験所調査研究ならびに試験成績、Vol. 43、p. 29~44 (1992)
- 3) 多賀光彦、那須淑子、菅正彦：地球のすがたと環境、p. 69~70、74~78、三共出版 (1997)
- 4) 須戸幹、国松孝男、海老瀬潜一、大久保卓也、中村正久：水田流域から琵琶湖へ流入する農薬の濃度と流入量、第9回世界湖沼会議発表文集(第3分科会)、p. 31~33
- 5) 瀧野昭彦、津田泰三、小嶋美穂子、原田浩之、中嶋温子、和田稔：河川水及び生息魚類の農薬調査、滋賀県立衛生環境センター所報、Vol. 33、p. 96~98 (1999)
- 6) 宇土顕彦、竺文彦、大久保卓也、中村正久：灌がい期の水田における水量収支と栄養塩収支、水環境学会誌、Vol. 23、No. 5、p. 298~304 (2000)
- 7) 植村振作、河村宏、辻万千子、富田重行、前田静夫：農薬毒性の辞典改訂版、p. 328~379、三省堂 (2000)
- 8) 立本英機：おもしろい炭のはなし、p. 29~34、日刊工業新聞社 (2000)
- 9) 化学工学会：基礎化学工学、p. 133~136、培風館 (1997)
- 10) 富澤長次郎、上路雅子、腰岡政二：最新農薬データブック、p. 45、305、ソフトサイエンス社 (1989)
- 11) クミアイ農薬総覧、p. 1128~1129、1516~1518、1950~1951、全農 (2001)