

ゴルフ場排水の微生物による農薬除去

浅野 孝幸, 佐々木雄真, 鎌田 樹志
三津橋浩行

Removal of Pesticides in Drain water of Golf Links by Biodegradation

Takayuki ASANO, Takema SASAKI, Tatsuyuki KAMADA
Hiroyuki MITSUHASHI

抄 録

ゴルフ場で使用される農薬の1種であるメコプロップの微生物による分解除去について検討した。ゴルフ場調整池水中では自然に存在する微生物によって分解されるが、1週間程度の時間を要した。また、5℃のような低温では分解されなかった。しかし、生物付着担体を充填した槽に通水することにより、水温20℃、滞留時間2時間で80~90%を除去できた。水温2℃においても速度は低下するが分解されることがわかった。試作した活性炭被覆吸着材を生物付着担体として使うとより高い除去率が得られた。この特性は活性炭が飽和吸着した後も持続した。以上のことから生物付着担体を利用した微生物による農薬除去が可能であることが示された。

1. はじめに

ゴルフ場排水中の農薬除去システムについては、相当数のメーカーによって技術開発がなされているが、それらの多くは活性炭などによる物理吸着を利用する方法である。しかし、単なる物理吸着では飽和吸着に達した場合には交換が必要となるなど、その厳密な管理は現場では難しい面もある。一方、調整池などの環境水中では微生物の作用により農薬が分解することが知られているが、一般に遅かったり、ほとんど分解されない場合もあり、農薬除去システムへの応用は難しいとされている。

上水処理の分野においては近年、生物活性炭処理法が注目されている。生物活性炭は、活性炭に付着した微生物による生分解作用の結果、活性炭寿命の延長効果があるといわれているほか、難分解性有機化合物の生分解促進効果があるという報告もされている¹⁾。

生物活性炭がゴルフ場使用農薬に対してもこのような効果があれば、活性炭処理と微生物処理とが補完しあう農薬除去システム開発の可能性がある。このため本研究においては活性炭と微生物を利用した農薬の分解除去について検討した。

処理対象としては調整池水を想定した。このため、市販の

粒状活性炭では粒径が小さく、調整池水を通水すると懸濁物や付着微生物によって閉塞しやすいので、懸濁物の除去装置など種々の周辺装置が必要となる。そこで、懸濁物の影響を少なくするため、活性炭を含む大粒径の吸着材を試作し、これを生物付着担体として利用した農薬除去システムを検討することとした。

試作した吸着材は、ガラスビーズ表面に粒状活性炭を単層接着コーティングしたもの（活性炭被覆吸着材）である。これらの吸着材と比較のため砂利石などの非吸着性材料を生物付着担体として、ゴルフ場調整池の水で室内において小型装置を用いた試験を行い農薬除去能の評価、検討をした。また、スケールアップした試験装置を用いて実際のゴルフ場において実証試験を行った。

2. 実験方法

2.1 吸着試験

供試した吸着材は、活性炭（石油ピッチ系粒状活性炭、クレハビーズBAC）、ゼオライト（クリノプチロライト系）、木炭（ナラ材、炭化温度700℃）、無煙炭（ペンシルバニア）、褐炭（宗谷小石）、珪質頁岩（稚内層、声間層）、廃タイヤ炭化

物(窒素雰囲気, グレーキング炉乾留)で, 200 メッシュ以下に粉碎後乾燥した。供試農薬としては, 北海道内で除草剤として使用頻度が高く, 環境水中でしばしば検出される農薬の中からメコプロップ (MCP) を選定した。試験では標準試薬を用いた。吸着操作は室温で2時間振とうして行い, フロイドリッヒ吸着等温線で整理した。

2.2 ゴルフ場調整池水中での農薬の分解性試験

農薬として MCP (標準試薬), オキシ銅 (有機銅水和剤), トルクロホスメチル (グランサー水和剤) を, 三角フラスコに採った A ゴルフ場調整池水中に溶解して密栓のうえ, 室温 (20℃前後) と 5℃ で暗所に静置して濃度の経日変化を調べた。対照として純水に溶解して同条件で比較した。

2.3 農薬除去試験

試験装置は図 1 に示したような内径 12cm のアクリル樹脂製円筒型水槽の底部に種々の担体材料を充填したものである。この時の担体の層高は 4cm, 水槽の水深は 9cm, 有効容積は約 1l である。これを恒温水槽に入れて所定温度に保った。ここに MCP (標準試薬) を添加した A ゴルフ場調整池水を原水として連続的に 0.5l/h で通水した。原水と担体の接触が十分行われるよう水槽内を 100rpm で攪拌した。また処理水は水槽の最下部からパイプで導水し出口から排水した。装置内での滞留時間は約 2 時間である。

担体材料として, ガラスビーズ (15mmφ), 砂利石 (1~3cm), 珪質頁岩成型物 (20mmφ), 活性炭被覆吸着材を用いた。珪質頁岩成型物は稚内層珪質頁岩を粉碎, 分級して 325 メッシュ以下とし, 水を 70% 加えて混練後, 球形に成型し 600℃ で 1 時間焼成したものである。活性炭被覆吸着材はガラスビーズ (15mmφ) を基材としてその表面に粒状活性炭 (平均粒径 0.6mm, クレハビーズ BAC) を単層接着コーティングしたものである。

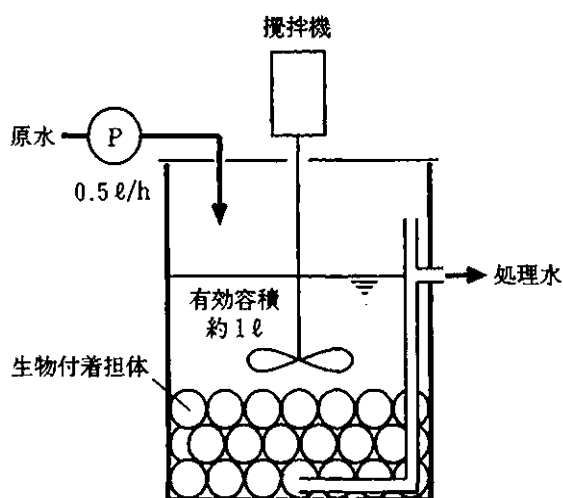


図 1 農薬除去試験装置

2.4 現地試験

生物付着担体を利用した室内での農薬除去試験結果に基づき, スケールアップした試験装置を用いて実際のゴルフ場において現地試験を行った。試験装置は塩化ビニル樹脂製で, 図 2 に示したように生物付着担体として砂利石 (1~3cm) を約 110l 充填した。この時の空隙率は 45% であった。この装置を A ゴルフ場調整池横に設置し, サイホンで調整池水を導水バルブで所定流量に調整して通水した。装置に流入する直前に適当な濃度に調製した農薬溶液を貯留タンクから毎分約 10ml で連続滴下して混合した。

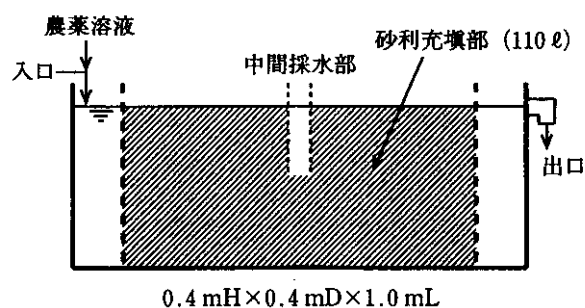


図 2 現地試験装置

2.5 農薬分析方法

試料中の各農薬を以下の方法により分析した。MCP は 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過した後, 高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で, オキシ銅, トルクロホスメチルは常法に従ってジクロロメタンで抽出後, 前者は HPLC, 後者は FPD 付きガスクロマトグラフィーにより分析した。

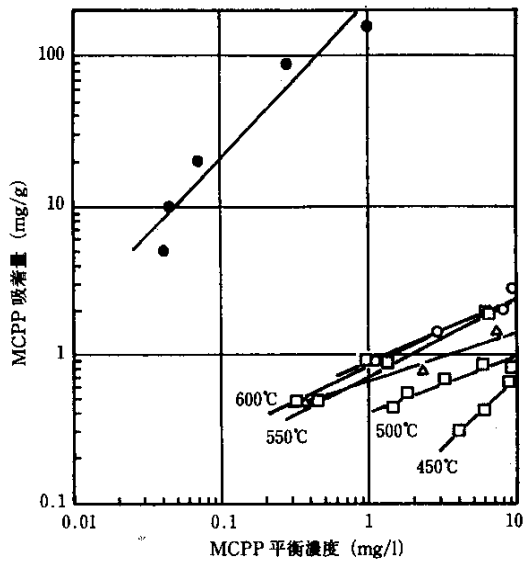
3. 試験結果と考察

3.1 MCP の吸着試験

結果を図 3 に示す。試験した吸着材の中では活性炭が最も良好な吸着性を示した。平衡濃度 1mg/l では他の吸着材の 100 倍以上の吸着量となった。木炭は最近, 吸着剤や生物付着担体として注目されており, ゴルフ場でも使われている例がある。MCP に対しては活性炭に比べわずかであるが吸着性を示した。石炭については, 無煙炭が木炭と同様の吸着性を示したが, 褐炭はほとんど吸着しなかった。廃タイヤ炭化物については処理温度によって吸着性が変化する傾向が見られ, 400℃ では全く吸着性を示さなかったのに対し, 600℃ では木炭や無煙炭と同程度の吸着性を示した。ゼオライト, 珪質頁岩についてはほとんど吸着性を示さなかった。

3.2 ゴルフ場調整池水中での農薬の分解性

試験結果を図 4, 図 5 に示す。純水中での対照試験結果は図に示していないが, いずれの農薬, 温度においても変化が



● 活性炭 ○ 木炭 △ 無煙炭 □ 廃タイヤ炭化物

図3 MCPPの吸着等温線

なかった。一方、調整池水中では室温の場合、MCPPは8日目に検出されなくなり、オキシ銅は残留率が11%まで低下した。トルクロホスメチルは最も安定していたが残留率は72%になった。しかし、5℃においてはいずれの農薬も変化が見られなかった。Aゴルフ場調整池水の分析結果を表1に示したが、窒素、磷ともに高濃度で水質は富栄養化状態にあり、微生物が増殖しやすい条件にある。また、調整池から得られた微生物浮遊液をMCPP含有培地で培養した実験では、浮遊液をオートクレーブで滅菌処理するとMCPPの分解は見られなくなると報告されている²⁾。

以上の結果から、純水中では試験したいずれの農薬も安定であるが、ゴルフ場調整池水中では温度に依存するものの微生物によって分解されると考えられる。

3.3 農薬除去試験

3.3.1 非吸着性材料を生物付着担体としたMCPP除去試験結果

MCPPに対する吸着能を持たないガラスビーズ、砂利石、珪質頁岩成型物を生物付着担体としてMCPP除去試験を

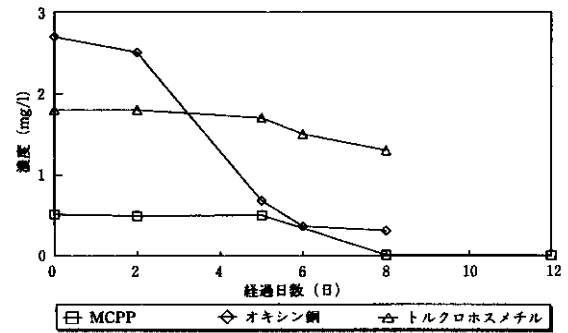


図4 ゴルフ場調整池水中での農薬の分解(室温)

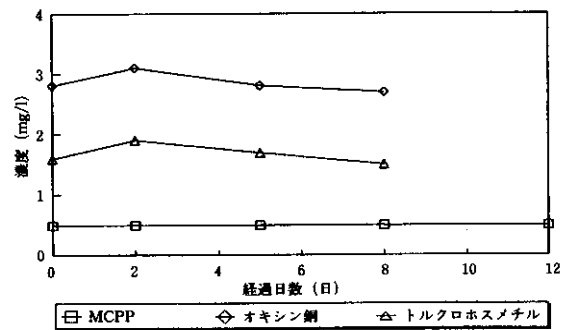


図5 ゴルフ場調整池水中での農薬の分解(5℃)

行った。温度は20℃とした。図6に原水と処理水のMCPP濃度の経日変化を示す。試験開始後数日間は処理水濃度と原水濃度がほぼ等しく、除去効果は認められない。日数経過とともに担体、アクリル製水槽内壁のいずれにも微生物と思われる付着物が認められ、徐々に増加した。MCPPの除去効果は約5日経過後に現れ、除去率は徐々に高くなり2週間後に安定した。いずれの担体においても80~90%の高い除去率が得られ、担体間の差はなかった。試験終了後の各担体の付着物の総量(乾燥質量)は、ガラスビーズ0.45g、砂利石0.67g、珪質頁岩成型物0.62gであった。

このように生物付着担体を用いることによってMCPPを微生物によって速やかに分解除去できることがわかった。

3.3.2 活性炭被覆吸着材によるMCPP除去試験結果

図7に1回目の試験結果を示した。コントロールとしてガラスビーズを担体として比較した。温度は12℃とした。前半の95日間は純水にMCPPを添加し、0.5mg/lに調製して原

表1 ゴルフ場調整池水の分析結果

採水年月	pH	DO (mgO/l)	BOD (mgO/l)	NO ₃ ⁻ (mgNO ₃ /l)	PO ₄ ³⁻ (mgPO ₄ ³⁻ /l)	SS (mg/l)
92.8	8.2	10.8	6	0.12	0.12	19
92.8	8.3	10.4	6	0.11	0.46	11
92.10	6.8	10.2	—	3.28	0.26	12
92.11	6.2	11.8	4	3.18	1.02	11
92.12	6.9	—	—	2.92	0.43	3

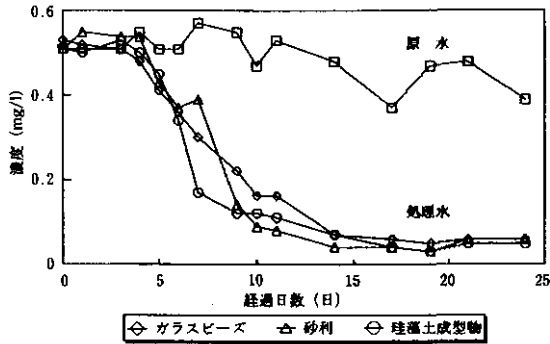


図6 MCPPP濃度の経日変化(非吸着性材料担体)

水とした。活性炭被覆吸着材では活性炭の吸着能があるため、50～60%の除去率を示した。しかしガラスビーズは吸着能を持たないため除去率はほぼ0%である。調整池水にMCPPPを添加した原水に切り替えてからも、ガラスビーズでは微生物が付着して除去効果が現れるまでに1週間ほど経過している。その後は付着微生物による分解によって両担体とも除去率が上昇しているが、おおむね活性炭被覆吸着材の方が高い除去率が得られている。

ガラスビーズの除去率は150日後で60%位であり、20℃での試験結果が80～90%であったことと比較すると明らかに低い。これは温度の影響と考えられる。活性炭被覆吸着材では約80%の除去率が得られているが、物理吸着で50～60%の除去率を示しており、さらに付着微生物による分解によりガラスビーズの除去率と同様60%位の除去が可能とすると、実際に得られた除去率は低すぎるように思われる。これは活性炭被覆吸着材の表面が付着微生物によって覆われたためMCPPPの拡散が阻害され、活性炭の吸着能が低下したためではないかと考えられる。

次にあらかじめMCPPPを含む純水中において平衡濃度0.80mg/lで静的に飽和吸着させた活性炭被覆吸着材を担体として2回目の試験を行った。温度は12℃とした。結果を図8に示す。この試験では最初から調整池水で原水を調製した。試験中15～24日目の間は原水通水を休止している。ガラスビーズではこれまで同様、最初は除去効果はなく、一定期間経過後から除去率が徐々に高くなっていく。それに対して活性炭被覆吸着材では1日後から除去効果が現れている。原水のMCPPP濃度は約0.8mg/lなので、この除去効果は飽和吸着させた活性炭による物理吸着ではなく微生物による分解と考えられる。その後、十分に日数が経過後は両者の差が小さくなるが、活性炭被覆吸着材の方が高い除去率を示している。微生物による除去効果が活性炭被覆吸着材ではガラスビーズに比較して早く現れる理由については明らかではない。また、飽和吸着した活性炭被覆吸着材においてもガラスビーズより高い除去効果が得られたが、生物活性炭処理において、活性炭の有効性は付着微生物の有機物分解活性を高めることによると説明³⁾されており、本試験においても同様の効果が得ら

れたものと考えられる。

図8の試験後に装置内の水を付着微生物が流失ないように捨て去り、新たにMCPPPを添加したAゴルフ場調整池水を700ml入れて、水温を2℃に保ちながら攪拌し、MCPPP濃度の時間変化を調べた。

結果を図9に示す。両担体ともに濃度が減少し、24時間後には検出されないことがわかった。前述のように調整池水にMCPPPを溶解し、5℃で静置して微生物による分解性を試験した結果では8日後でも全く濃度変化がなかった。この試験結果は生物付着担体を使って微生物数を増すことによって、このような低温下でもMCPPPを分解可能であることを示している。また、担体として活性炭被覆吸着材を使うことによりさらに効率的な除去が可能であることがわかった。

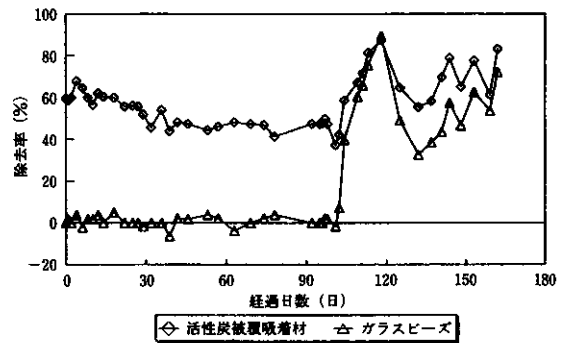


図7 活性炭被覆吸着材によるMCPPP除去

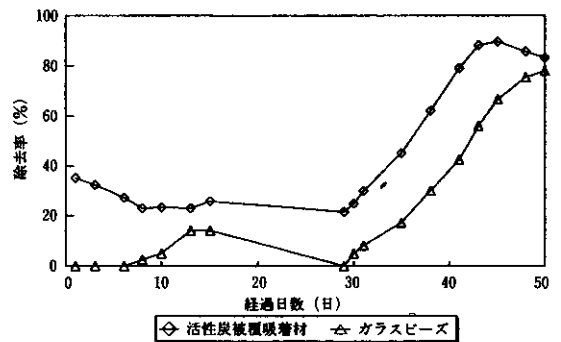


図8 飽和吸着処理活性炭被覆吸着材によるMCPPP除去

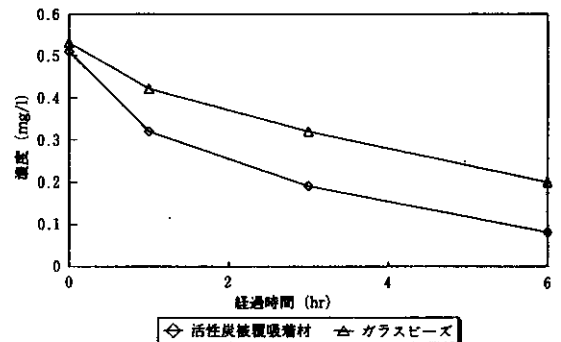


図9 活性炭被覆吸着材による低温でのMCPPP除去

3.3.3 現地試験結果

MCPP (MCPH 液剤) の除去試験結果を図 10, 図 11 に、オキシシン銅(有機銅水和剤)の除去試験結果を表 2 に示した。

図 10 の試験(8月,水温 25℃)は,試験装置に新しく 110l の砂利石を充填した後, MCPH 入口濃度を約 0.5mg/l, 通水流量は 1l/分として約 4 週間経過してから試験当日に通水流量を 1~4l/分の範囲で変化させて行った。試験装置の有効容積は約 120l なので滞留時間は 0.5~2 時間となる。室内試験では滞留時間は 2 時間であったので, 同じ滞留時間の現地試験における装置出口の MCPH 濃度を比較すると両者ともほぼ同じ結果であることがわかる。なお, 通水開始直後は室内試験同様, 除去効果はなかった。

図 11 の試験(10月,水温 12℃)は前記の試験終了後, 約 40 日間 MCPH の添加を中止し, その後再度 MCPH の添加を始めてから 10 日後に行った。この結果では現地試験の方がやや除去率が低いようであるが室内試験結果の変動の範囲内である。このように MCPH に関する現地試験ではほぼ室内試験結果が実証された。

オキシシン銅の試験は MCPH 除去試験終了後, 約 1 ヶ月間農薬の添加を止めて池水だけを通水してから行った。通水流量は約 1l/分とした。結果を表 2 に示す。オキシシン銅入口濃度は添加量の変動しやすいために 1~5mg/l となった。既に水温は 5℃以下になっていたが, オキシシン銅の添加を始めた直後で除去率 63% となり, MCPH に比べると高い除去効果が得られている。これは微生物による分解ではなく, 物理化学的な吸着によるものと考えられる。これらの現象は土壌カラムによる農薬浸透試験⁴⁾において MCPH に比べオキシシン銅は浸透性が極めて低かったという結果と一致する。

以上, 現地試験装置への調整池水の通水は, 夏期から初冬までの 4 ヶ月間で, その間に砂利石には多量の生物付着が見られたが, 充填部の目詰まりによる障害はなかった。

4. まとめ

ゴルフ場使用農薬 MCPH の微生物による分解除去について検討し, 次のような結果が得られた。

- 1) 純水中では安定であるが, ゴルフ場調整池水中では自然に存在する微生物によって 1 週間程度で分解された。し

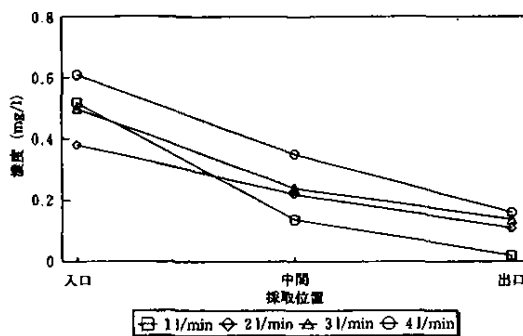


図 10 現地試験装置による MCPH 除去 (25℃)

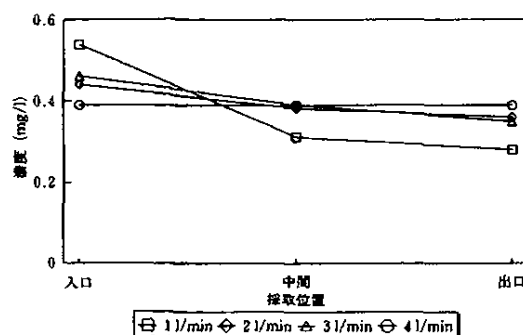


図 11 現地試験装置による MCPH 除去 (12℃)

かし, 5℃のような低温では分解されなかった。

- 2) 非吸着性材料の生物付着担体を充填した槽に MCPH を添加したゴルフ場調整池水を通水することにより, 水温が 20℃であれば滞留時間 2 時間で 80~90% を除去することができた。水温 2℃においても速度は低下するが分解されることがわかった。
- 3) 試作した活性炭被覆吸着材を生物付着担体として使うと, 非吸着性材料よりも特に低温時において高い除去率が得られた。この特性は活性炭が飽和吸着した後も持続した。

以上の試験結果から, ゴルフ場内の水路あるいは調整池内に生物付着担体を浸漬しておき, 農薬を含む排水と十分な接触時間を保持することにより, 微生物による農薬除去が可能であると考えられる。

表 2 現地試験装置によるオキシシン銅の除去

DATE (年/月/日)	経過日数 (日)	流 量 (l/min)	濃 度 (mg/l)		除 去 率 (%)	水 温 (℃)
			入 口	出 口		
95/11/21	0	1.00	0.63	0.23	63	5
11/22	1	0.99	1.70	0.66	61	4.5
11/24	3	—	2.50	0.73	71	—
11/27	6	0.86	0.96	0.93	3	3.5
12/01	10	0.65	5.20	0.43	92	4

5. 謝 辞

本研究を進めるに当たりご協力をいただいたゴルフ場関係者の皆様、ならびに農薬分析で便宜を図っていただいた衛生研究所小川廣主任研究員、桂英二科長に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 西嶋 涉ほか：用水と廃水, Vol.35 No.8 p703(1993)
- 2) 北海道立衛生研究所ほか：平成6年度共同研究（重点）報告書 ゴルフ場の環境保全対策技術に関する研究開発, p36（1995）
- 3) 西嶋 涉ほか：水環境学会誌, Vol.15 p683（1992）
- 4) 北海道衛生研究所ほか：平成2年度共同研究報告書 農薬のエコシステムにおける挙動の意義解明に関する基盤的研究,（1991）