

II-567

フミン質共存下における各種有機農薬の固定層活性炭吸着処理性

北海道大学工学部 正会員 松井佳彦, 亀井翼, 川瀬悦郎, 古屋勇治, 丹保憲仁

1. 目的

本研究では様々なタイプの農薬のフミン質共存下における固定層活性炭吸着特性をマイクロカラム法を用いて検討した。

2. 実験方法

実験に用いる農薬として、水溶解度の異なるシマジン(水溶解度5mg/l), ダイアジノン(40mg/l), ナプロパミド(73mg/l), ベンタゾン(500mg/l), アシュラム(4000mg/l), ヒドロキシイソキサゾール(85000mg/l)を選定し、蒸留しイオン交換した後さらに活性炭吸着処理した純水と凝集処理を経た泥炭地水(フミン質を含む)それぞれに溶解し実験に用いた。固定層吸着実験は、固定層吸着過程に関する相似率によって実装置をスケールダウンした微細粒径の活性炭を充填したマイクロカラム法で行った¹⁾。

3. 実験結果と考察

3-1 フミン質共存下における農薬の除去性と農薬種

図-1にシマジン, ダイアジノン, ナプロパミドがフミン質に共存している場合の流出率とフミン質の活性炭充填層からの流出率の時間変化を示す。図-2はベンタゾン, アシュラム, ヒドロキシイソキサゾールについての結果である。このような共存系においてフミン質の吸着は農薬からほとんど影響を受ず, 農薬のみの吸着がフミン質より影響を受ける¹⁾。実験に使用した農薬の中で, 水溶解度の低いシマジンなどは共存しているフミン質よりも破過が遅く比較的に高い除去率を示した。除去率が高く破過が遅い順は水溶解度の低くさの順と一致していることから, 水溶解度の高い農薬ほど活性炭吸着性が低いことが予想される。

3-2 活性炭吸着性に及ぼす共存フミン質の影響

破過曲線において20%流出率に至る通水量と農薬の水溶解度の関係を, 純水系とフミン質共存系で比較すると図-3のようである。純水系とフミン質共存系のどちらについても, 水溶解度が5mg/lのシマジン, 40mg/lのダイアジノン, 73mg/lのナプロパミドに関して20%流出率に至る通水量の差はあまり見られない。しかし, 水溶解度が500mg/lベンタゾン, 4000mg/lのアシュラム, 85000mg/lのヒドロキシイソキサゾールの間には, 20%流出率に至る通水量に大きな差が見られた。特にこの差はフミン質共存系で著しい。

また, 純水系とフミン質共存系を比較すると, 水溶解度の低いシマジン, ダイアジノン, ナプロパミドはフミン質が共存することによって通水時間が1/10弱程度に減少しているのに対して, 水溶解度の低い, ベンタゾン, アシュラム, ヒドロキシイソキサゾールは1/25~1/50に大幅に低下している。水溶解度の低い農薬は, フミン質が共存することによる影響をより大きく受け, 水溶解度の高い農薬のとの間の除去率の差はフミン質が共存することによってより拡大する。

図-4はシマジン, ダイアジノン, ナプロパミドと, 凝集沈澱処理後に残留する低分子成分のフミン質の純水系の吸着平衡関係(吸着等温線)を, 比較の

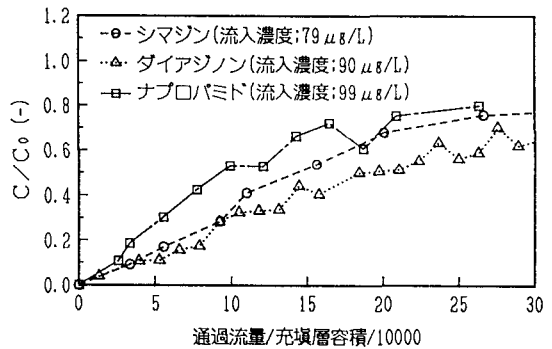


図-1 フミン質共存下における疎水的な農薬の流出率の変化

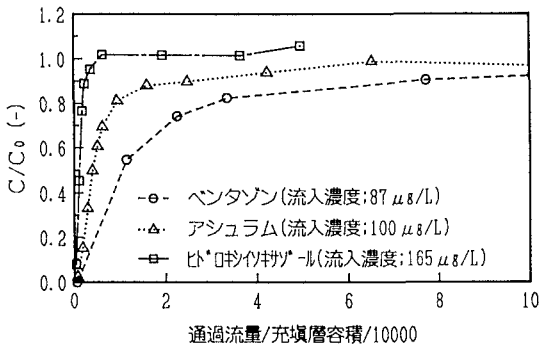


図-2 フミン質共存下における親水的な農薬の流出率の変化

ためモル濃度基準で描いたものである。図-5にベンタゾン、アシュラム、ヒドロキシイソキサゾールとフミン質の平衡吸着関係を示す。フミン質は多成分集合体なので、活性炭吸着性に関与している分子量和親水性によって分類した画分ごとの吸着等温線で示した²⁾。シマジンとダイアジノン、ナプロパミドの吸着性はほぼ同じであり、またフミン質の中で吸着性が強いと考えられる弱親水的で分子量600g/molの画分と同程度の吸着性を有することが分かる。これに対し、ベンタゾン、アシュラムとヒドロキシイソキサゾールは上記の強吸着性のフミン質の画分より吸着性は低く、水中で大多数を占めるフミン質のその他の画分と同程度の吸着性を有することから、共存吸着においてそれらのフミン質からも影響を受けると推定される。

さらに、上述の知見は次のように定性的ではあるが理論的に説明できる。例えば、同一のFleundlich式の指数 n を仮定したIAS理論より、多成分系におけるある成分の吸着等温線は式(1)のように表現される。

$$q_i = c_i K_i^n q_T^{1-n} \quad (1)$$

ここで、 q_i :着目成分の吸着量(mol/g)、 c_i :着目成分の濃度(mol/L)、 K_i :着目成分のフロイントリッヒの係数((mol/g)/(mol/L)ⁿ)、 n :フロイントリッヒの指数(-)、 q_T :全成分の吸着量(mol/g)

したがって、多成分系における強吸着成分と弱吸着成分の同一濃度における吸着量の比は式(2)のように表現される。

$$q_{SM}/q_{WM} = (K_S/K_W)^n \quad (2)$$

ここで、 q_{SM} 、 q_{WM} :それぞれ多成分系における強吸着成分と弱吸着成分の吸着量(mol/g)、 K_S 、 K_W :それぞれ強吸着成分と弱吸着成分のフロイントリッヒの係数で $K_S > K_W$ ((mol/g)/(mol/L)ⁿ)

これに対し、単成分系における強吸着成分と弱吸着成分の吸着量の比は式(3)のように表現される。

$$q_S/q_W = K_S/K_W \quad (3)$$

ここで、 q_S 、 q_W :それぞれ強吸着成分と弱吸着成分の単成分系の吸着量(mol/g)

フロイントリッヒの指数 n は2~5程度の1以上の値をとることから、式(4)に示すように多成分系では単成分系に比べて強吸着成分と弱吸着成分間の吸着量の差は広がる事が分かる。

$$q_{SM}/q_{WM} > q_S/q_W \quad (4)$$

4. まとめ

(1)水溶解度が高い農薬は活性炭吸着性は低い。こ

の傾向は水溶解度が数100mg/L以上の農薬で顕著である。

(2)活性炭吸着性が弱い農薬ほど、フミン質が吸着することによる活性炭吸着性の低下率は大きい。

<参考文献>

1) 松井佳彦, 亀井翼, 丹保憲仁, 重田猛: フミン質共存下における微量有害成分の活性炭吸着特性, 水道協会雑誌, 第62巻第1号, 平5

2) 松井佳彦, 亀井翼, 丹保憲仁, 谷口和彦: フミン質の成分分類と活性炭吸着特性, 水環境学会誌投稿中

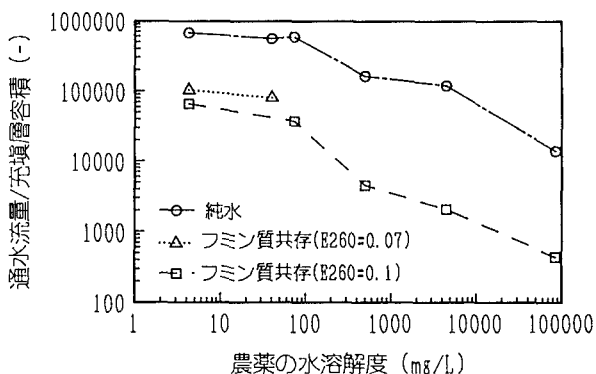


図-3 20%破過に至るまでの
通水量と農薬の水溶解度の関係

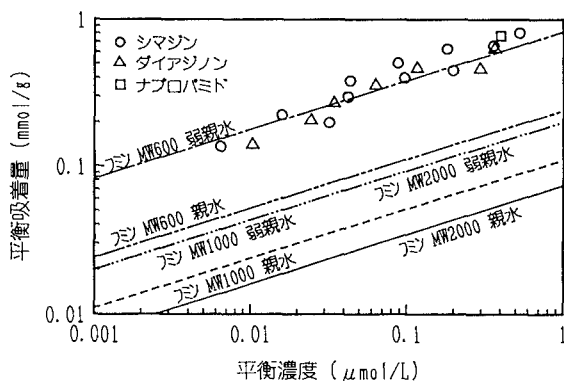


図-4 疎水的な農薬とフミン質の
平衡吸着関係の比較

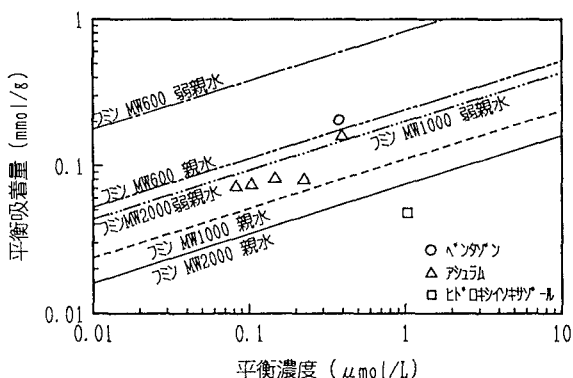


図-5 親水的な農薬とフミン質の
平衡吸着関係の比較