

VII-108

フミン質と共存する農薬の活性炭吸着特性に関する基礎的研究

北見工業大学 正 員 海老江 邦 雄
北見工業大学 学生員 東 義 洋
北見工業大学 学生員 土 井 克 哉

1. まえがき……フミン質と共存する農薬の吸着は、活性炭の性質、特に活性炭の細孔径分布に大きく依存すると考えられる。農薬などの微量有機成分の活性炭吸着に関しては、フミン質の共存による吸着性能の低下や、親水性農薬よりも疎水性農薬の方が吸着され易いことなどが既に指摘¹⁾²⁾されている。しかしながら、農薬の性状は種類によって大きく異なり、活性炭も表面特性や細孔径分布が多岐にわたっていることから、農薬の吸着現象に関しては未だ不明な点が多い。そこで、著者らは、活性炭の細孔径分布がフミン質と農薬との競合吸着に及ぼす影響を回分式実験により検討し、その結果をここに報告する。

表1 疎水性有機農薬の吸着等温式中の定数(20℃)

活性炭	フロイントリッヒ吸着等温式係数 (K値)					
	純水 (E ₂₆₀ =0)		ろ過水 (E ₂₆₀ =0.117)		原水 (E ₂₆₀ =0.245)	
	ファベンカブ ³⁾	MEP	ファベンカブ ³⁾	MEP	ファベンカブ ³⁾	MEP
A	107.960	110.770	16.970	16.647	7.827	5.239
B	71.097	93.399	25.667	34.280	15.194	24.504
C	64.106	73.441	33.036	51.642	20.192	27.864

2. 実験方法と実験条件……JIS規格内の基礎特性を持ち、細孔径分布が異なる活性炭 (A, B, C) を粉砕 (325メッシュのふるいで 95%通過) した後、吸着容量実験と吸着速度実験に供した。フミン質試料としては、原水 (北見市常呂川表流水、E₂₆₀=0.245) とそのろ過水 (最適凝集条件で凝集・急速砂ろ過、E₂₆₀=0.117) を 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過したものを用いた。農薬としては、同河川流域における使用実態調査から、ファベンカブ³⁾、MEP、DDVP、BPMC の4種類を用いた。これらを試料水中に所定濃度になるように注入し、10時間程度の攪拌後に吸着実験に使用した。前処理として試料を 0.3 μm のガラス繊維ろ紙でろ過した後、固相抽出を行い、GC-MSにより農薬の濃度を測定した。ここでは、農薬の水に対する溶解度から、ファベンカブ³⁾と MEP を疎水性、DDVP と BPMC を親水性農薬として扱った。

表2 親水性有機農薬の吸着等温式中の定数(20℃)

活性炭	フロイントリッヒ吸着等温式係数 (K値)					
	純水 (E ₂₆₀ =0)		ろ過水 (E ₂₆₀ =0.117)		原水 (E ₂₆₀ =0.245)	
	DDVP	BPMC	DDVP	BPMC	DDVP	BPMC
A	16.726	21.678	0.980	0.606	0.841	0.487
B	10.434	18.194	0.688	0.685	0.610	0.477
C	7.006	11.554	0.350	0.494	0.505	0.490

3. 実験結果と考察

3-1 有機農薬の吸着定数……表1は、純水、ろ過水、原水における2種類の疎水性農薬の吸着等温線から算出したフロイントリッヒ定数を示している。ファベンカブ³⁾と MEP のいずれにおいても、純水の中では径 0~15Å の細孔を多く持つ活性炭 A の吸着効果が最も優れており、径 15~30Å に細孔が集中している活性炭 C の効果が一番小さかった。しかしながら、純水中における吸着結果とは異なり、フミン質を含むろ過水と原水中における吸着効果は活性炭 C で大きく、逆に活性炭 A の k 値は最も小さかった。また、いずれの活性炭においても、試料中の E₂₆₀ が高くなるに従って k 値は小さくなる傾向を示した。表2は2種類の親水性農薬の吸着定数を示している。疎水性農薬の場合と同様に、純水中における k 値は DDVP と BPMC

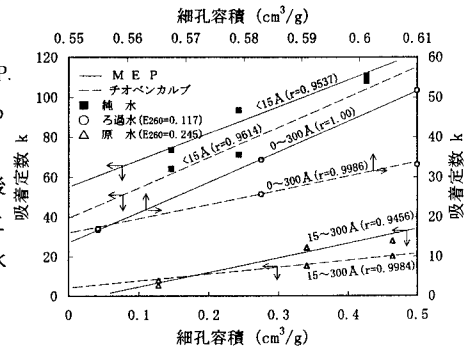


図1 吸着定数 k と細孔容積の関係

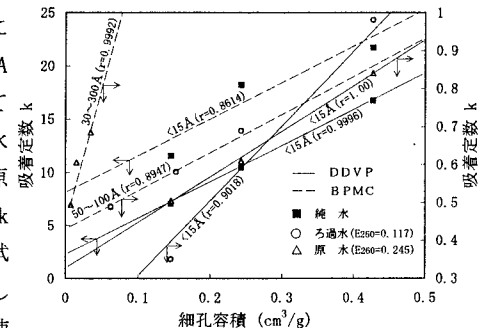


図2 吸着定数 k と細孔容積の関係

のいずれにおいても、活性炭 A, B, C の順に大きかった。以上の結果から、疎水性と親水性農薬の k 値を比較すると後者の k 値が数倍小さかったが、この結果は既往の指摘と一致している。

3-2 回帰分析による解析……活性炭の細孔径を 13 領域に分画し、各領域にある細孔容積と個々の吸着物質の k 値との関係を回帰分析した。図 1 と図 2 は、各試料水において最も強い相関の場合を示している。いずれの農薬においても、純水中では 15 Å 以下の細孔径が強く関与していた。しかしながら、DDVP についてはろ過水と原水とにおいても 15 Å 以下の細孔径で高い相関が得られた。また、BPMC はろ過水で 50~100 Å、原水で 30~300 Å の領域で、チオベンカルブと MEP はろ過水で 0~300 Å、原水で 15~300 Å の細孔径が強く関与していた。この結果より、純水中における分子量が数百程度の農薬の吸着は、分子量が大きいフミン質とは異なり径 15 Å 以下の細孔が強く関与していることが分かった。他方、フミン質と共存する場合には、径 15 Å 以下の細孔との相関は低下し、径 15~300 Å の細孔との相関が大きくなった。しかしながら、農薬の吸着量は圧倒的に大量に存在するフミン質の吸着により著しく減少している。

3-3 有機農薬の吸着速度と粒内拡散係数……図 3 は一例として、純水中におけるチオベンカルブの活性炭 1g 当たりの吸着量と経過時間の関係を示している。活性炭 A, B, C のいずれにおいても初期 3 時間までの吸着量の増加が激しく、吸着 5 時間後には緩慢な推移となっている。表 3 と表 4 は、浦野⁴⁾が Boyd らのイオン交換速度の解析式を吸着速度に適用した式（吸着初期のみ）を用いて、各試料における農薬の粒内拡散係数 (D_i) を計算した結果である。MEP を除けば、試料水中のフミン質濃度が上昇するにつれ、粒内拡散係数は大きくなっている。特に、親水性農薬である DDVP と BPMC においてはその傾向が顕著であり、吸着速度が速いにも関わらず、また吸着容量の多い活性炭ほど粒内拡散速度は低かった。この結果より、フミン質と共存する農薬の吸着速度は、粒内拡散速度よりも、活性炭の吸着容量やフミン質と農薬との相互作用などによって大きく影響されると考えられる。

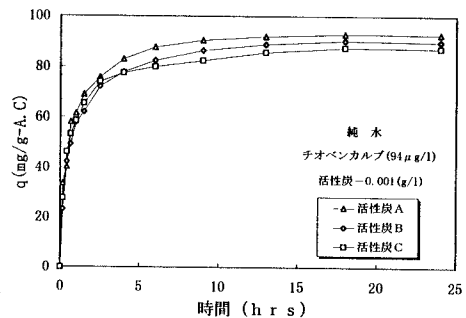


図 3 チオベンカルブの吸着量の推移

表 3 疎水性有機農薬の粒内拡散係数

活性炭	粒内拡散係数 D_i (cm^2/sec)					
	純水 ($E_{260}=0$)		ろ過水 ($E_{260}=0.117$)		原水 ($E_{260}=0.245$)	
	チオベンカルブ	MEP	チオベンカルブ	MEP	チオベンカルブ	MEP
A	8.73E-08	1.11E-07	1.92E-07	2.17E-07	1.76E-07	2.53E-07
B	1.30E-08	1.65E-07	2.18E-07	3.06E-07	1.62E-07	1.35E-07
C	1.11E-07	1.29E-07	1.93E-07	2.02E-07	1.40E-07	1.28E-07

表 4 親水性有機農薬の粒内拡散係数

活性炭	粒内拡散係数 D_i (cm^2/sec)					
	純水 ($E_{260}=0$)		ろ過水 ($E_{260}=0.117$)		原水 ($E_{260}=0.245$)	
	DDVP	BPMC	DDVP	BPMC	DDVP	BPMC
A	3.87E-08	3.89E-08	5.23E-07	8.70E-07	8.66E-07	1.54E-06
B	9.14E-08	6.89E-08	9.10E-07	7.49E-07	1.12E-06	1.21E-06
C	1.33E-07	9.77E-08	2.00E-06	8.54E-07	1.71E-06	1.27E-06

6. あとがき……ここでは、フミン質と共存する農薬の吸着に及ぼす活性炭の細孔径分布の影響を中心に報告した。その結果、試料水中のフミン質の量および活性炭の細孔径分布によって農薬の吸着量が大きく左右されることが分かった。したがって、農薬の効果的な吸着処理には、共存するフミン質の前処理における徹底的な除去と、最適な細孔径分布を持つ活性炭の選定が重要であると考えられる。

〈 文 献 〉

- 1) 松井 佳彦・亀井 翼ら：水道協会雑誌、第 700 号, pp19-29 (1993, 1)
- 2) 松井 佳彦・亀井 翼ら：水道協会雑誌、第 713 号, pp30-38 (1994, 2)
- 3) 海老江 邦雄・李 富生ら：土木学会北海道支部論文報告集、pp708-711 (1994, 2)
- 4) 浦野 紘平ら：水道協会雑誌、第 573 号, pp37-47 (1982, 6)
- 5) 海老江 邦雄・東 義洋ら：第 47 回全国水道研究発表会講演集 (1996, 5)