

VII-109

オクタノール-水分配係数を指標とした 農薬の活性炭吸着能の評価

国立公衆衛生院水道工学部 正員 ○ 相澤貴子、眞柄泰基、久米智久
胡 建英、浅見真理

1. はじめに

水道原水中に農薬が流入した場合、浄水場では粉末活性炭による単独処理や、オゾン-活性炭による高度浄水処理が制御手段となっている。しかしながら、高極性農薬や熱分解性農薬等は、ガスクロマトグラフ質量分析計（以下、GC/MS）等で測定が困難な場合が多く、浄水処理プロセスにおける処理性が十分に把握されていないのが現状であり、水道水の安全性からみるとこれらの物質の処理をいかに行うかが課題である。

物性の異なる化学物質の活性炭吸着性を表す指標としては、水溶解度や分子量を用いる報告^{1, 2)}があるが、前者は吸着性との相関性がまだ確立されておらず、後者は吸着性との相関性が官能基の種類によって異なるなど、物性と活性炭吸着能に関する一般則は確立されていない。物質の極性を表すオクタノール-水分配係数（以下、logPow値）は、農薬を登録する際の物理化学特性を表す指標として数値を記述することになっているが、他にも物質の生物蓄積性を表す指標や構造活性相関による生態毒性予測モデルのキーパラメーターにもなっている。

本研究では、水中農薬の活性炭処理を行う際の評価指標にlogPow値の導入を試み、高速液体クロマトグラフ（以下、HPLC）によるlogPow値の測定法、ならびに農薬のlogPow値と活性炭吸着能との相関性について検討した。

2. 実験方法

1) 農薬のlogPow値の測定

表-1に示したlogPow値が既知の各標準物質を用い、逆相ODSカラム（Develosil ODS-5HG(150mm×4.6mmφ)）で移動相にメタノール/水=60/40を用いたHPLC分析（フォトダイオードアレイ検出器、測定波長幅190～400nm）により保持時間（RT'）を測定し、logPow値との関係を求めた。

2) 測定対象農薬

測定対象とした農薬は国内での年間使用量が多いものの中から表-2に示すものを選択した。ヒメキサゾールとメソミルは極性が高くGC/MSで測定が不能なものの、チオファネートメチルとリニュロンは熱分解性のためGC/MSによる測定が不利なものであり、NACとチオベンカルブは通常、GC/MSで測定している農薬である。

3) 活性炭吸着実験

各農薬の初期濃度を500μg/lとし（pH 6.2±0.2）、ヤシ殻系粉末活性炭（300 mesh以下）を処理水中の残留農薬濃度がHPLCによる定量下限値以上になるよう活性炭を段階的に注入し、恒温槽内を遮光して攪拌接触させた。また、処理水は加圧ろ過後、残留農薬濃度をShodex RSpak DE-613(150mm×6.0mmφ)カラムで移動相にアセトニトリル/リン酸緩衝液（pH 3.2）を用い、フォトダイオードアレイ検出器によるHPLCで測定した。

3. 結果及び考察

表-1 標準物質のlogPow値と保持時間(RT')

物質	既知のlogPow	RT'
m-アミノフェノール	0.17	0.25
ハイドロキノン	0.59	0.47
o-アミノフェノール	0.62	0.52
カテコール	0.95	0.47
ベンジルアルコール	1.10	0.95
フェノール	1.46	0.96
p-ニトロフェノール	1.91	1.08
ベンゼン	2.14	4.10
p-ジクロロベンゼン	3.38	13.31
チオベンカルブ	3.93	24.18

表-2 各農薬のlogPow実測値とHPLCの定量下限値

農薬名	RT'	logPow	定量下限値 (μg/l)
ヒメキサゾール	0.2	-0.06	10
メソミル	0.3	0.43	10
チオファネートメチル	2.8	1.82	25
NAC	3.7	2.14	10
リニュロン	8.0	2.99	25
チオベンカルブ	25.1	3.98	25

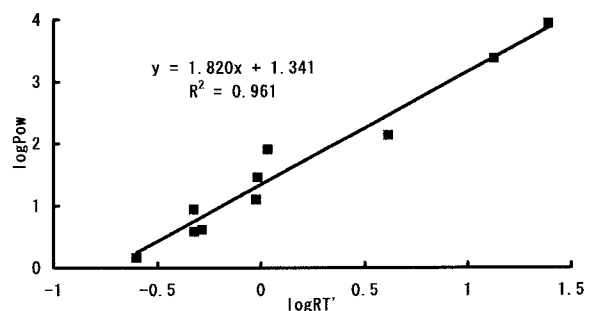


図-1 HPLCによる標準物質の保持時間(logRT')とlogPowの関係

3. 1 モデル農薬のlogPow値

標準物質のlogPow値とメタノールの保持時間で補正したHPLCの保持時間（RT'）の関係は次式で示され、図-1の関係が得られた。

$$\log \text{Pow} = 1.820 \log(\text{RT}') + 1.341 \quad (R^2 = 0.961) \quad \text{-----}(1)$$

モデル農薬のHPLCの保持時間の補正値を(1)式に代入して求めたlogPow値は表-2に示す。

3. 2 モデル農薬の活性炭吸着性とlogPow値との関係

1) 活性炭吸着速度

モデル農薬の中からlogPow値が最小のヒメキサゾール、中間のNAC、最大のチオベンカルブの3農薬について活性炭への吸着速度を求め、結果を図-2に示した。

各農薬が吸着平衡に到達する時間はlogPow値によって異なり、ヒメキサゾールで約30分、NACで約4時間、チオベンカルブでは測定値がばらつきが認められたが、ほぼ5時間であった。したがって、活性炭吸着等温線を求める条件としては、5時間の接触時間を設定した。

また、農薬のlogPow値により活性炭への吸着量にも差異が認められ、logPow値が低いほど吸着量は少なく、処理水中に残留する農薬濃度が高くなった。

2) 活性炭吸着等温線

6種類のモデル農薬の活性炭吸着等温線はフロイントリッヒ式 ($X/M = KC^{1/n}$) で整理し、図-3に示す。また、図-4には吸着等温線の傾きである $1/n$ とlogPow値との関係を示す。農薬のlogPow値が高くなるに連れて $1/n$ が大きくなり、すなわち極性の低い農薬ほど活性炭へ吸着性が良好な傾向が認められる。

また、農薬の活性炭吸着性を比較する目的で、各農薬の初期濃度の90%を除去するのに必要な活性炭注入率を吸着等温式から求めた。水中農薬の90%を除去するのに要する活性炭注入率は、logPow値最小のヒメキサゾールで127mg/l、logPow値最大のチオベンカルブで0.3mg/lであり、両者間では約400倍以上の差となった。

図-5は、各農薬を90%除去するのに必要な活性炭注入率の対数値とlogPow値の関係を示すものであり、農薬の活性炭吸着性がlogPow値によって評価できることが示唆された。したがって、浄水場で農薬除去のために活性炭処理を行う場合には、原水中に検出される農薬のlogPow値に基づき処理条件を設定すればより効率の良い処理が行えることになる。

4. おわりに

本研究より、農薬とその分解物のlogPow値はHPLCによって容易に測定できた。また、物質のlogPow値と活性炭吸着性との間に相関性が見出せたことから、logPow値を指標とした活性炭吸着性の評価ができる可能性がある。

5. 参考文献

- 1) 松井、他、水道協会雑誌 Vol. 63, p. 85, 1994.
- 2) D. M. Giusti, et al, WPCF, Vol. 46, p. 947, 1974.

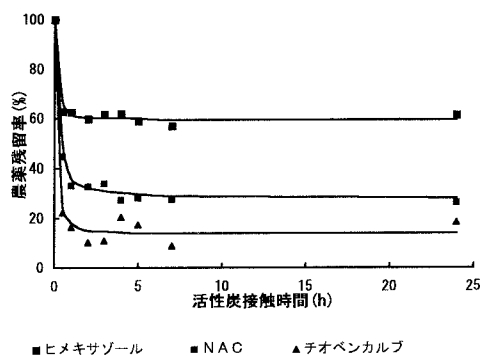


図-2 農薬の活性炭吸着平衡時間の測定結果

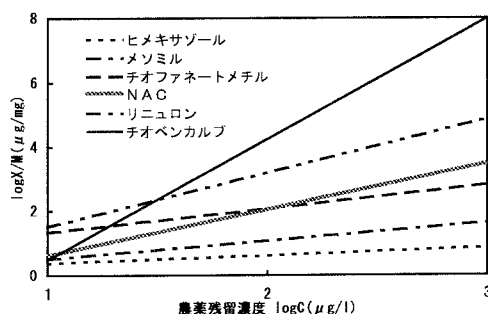


図-3 農薬の活性炭吸着等温線

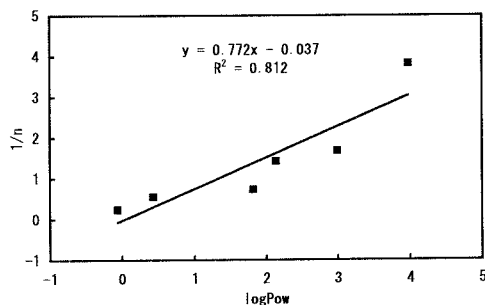


図-4 $1/n$ とlogPowの関係

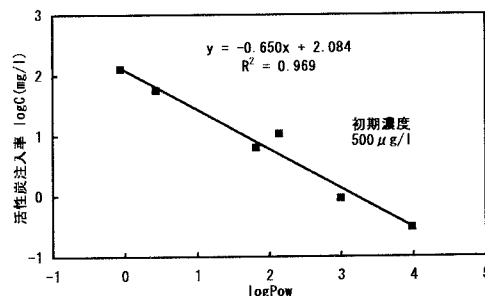


図-5 農薬の90%除去に必要な活性炭注入率とlogPowの関係