

微量有害成分の活性炭競合吸着における一般有機成分の組成の影響

岐阜大学工学部 O学生員 大平紘伸 岐阜大学大学院 学生員 岩城健二朗
岐阜大学工学部 正員 松井佳彦 岐阜大学流環研 正員 湯浅 晶

1. 研究目的

近年導入されつつある高度浄水プロセスにおける活性炭吸着処理の主な除去対象成分は、フミン質や微量有害成分である。フミン質は、トリハロメタンの前駆物質であり、河川や湖沼に ppm レベルで存在する。特徴として、広い分子量の幅を持ちその分子量の大きさによって流出特性や除去特性が異なる。一般に高分子のフミン質は凝集処理で除去されるが、低分子のフミン質は凝集処理では除去されにくい。活性炭吸着処理の主な除去対象成分と考えられている。これに対し、農薬などの微量有害成分は、フミン質より低い濃度で存在し、降雨によって流入濃度に変化する。そこで本研究では、有機成分の分子量分布や親疎水性が、農薬が間欠的に流入する固定層活性炭吸着除去性に及ぼす影響について検討した。

2. 実験の方法

2.1 試料水

泥炭地水を凝集処理、塩素処理、オゾン処理、UF 膜処理後、濃度 (E260) を 0.05(1/cm) に調整した試料水を用いた。凝集処理では凝集剤の量を 10.6(mg/L-Al) (凝集処理水 1) と 42.4(mg/L-Al) (凝集処理水 2) として凝集を行なった。UF 膜処理では、分子量 3000 の膜を用いてろ過をした。オゾン処理では、オゾン発生機 (空気発生量 1.0L-Air/min、印加電圧 60V、オゾン発生量 9.76mg-O₃/L-Air) によって 50 分の曝気を行なった。塩素処理では、塩素を 9.0mg/L 添加し 24 時間経過後、チオ硫酸ナトリウムで脱塩素し 3 日間放置した。

試料水中の有機成分の組成の指標として分子量分布と親疎水性成分の割合を測定した。分子量分布については、第 1 の方法として試料水を分画分子量 1000、3000、10000 の 3 種類の UF 膜を用いてろ過し、ろ液の紫外部吸光度 (波長 220、254、260 nm) についてと全有機炭素濃度 TOC を測定した。第 2 の方法として高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いて分子量分布を測定した。親疎水性成分の割合については、ODS 系のカートリッジフィルター (Sep-Pak C-18) を用いてろ過を行い、その前後の紫外部吸光度を測定することによって求めた。

2.2 農薬

農薬の性質と種類を表-1 に示す。

表-1 農薬の化学的性質

化学名称	アシュラム	シマジン
用途	除草剤	除草剤
分子式	C ₂ H ₁₀ N ₂ O ₄ S	C ₇ H ₁₂ ClN ₅
分子量	230.2	201.7
水溶解度(mg/L)	4000	5.0

ここで、アシュラムは親水的な性質であるのに対してシマジンは疎水的な性質であることが分かる。また、農薬の流入濃度は、アシュラムが 30μg/L、シマジンが 10μg/L とした。農薬の測定には、高速液体クロマトグラフィーを用いて保持時間とピークの大きさから農薬の濃度を測定した。

2.3 活性炭

カルゴン社の F400 を粒径 22~26 μm に微粉碎したものを

使用した。

2.4 実験手順

固定層活性炭吸着実験には実規模固定層をスケールダウンしたミニカラムを用いた RSSCT 法 (Rapid Small Scale Column Test) を用いた。活性炭を充填させたミニカラムに連続して試料水を流している間に、同試料水の中に農薬を混入させた別の試料水をあらかじめ用意しておき、それを間欠的に切り替えることによって農薬が間欠的に混入する状況を作った。試料水中の一般有機成分の濃度として紫外部吸光度と全有機炭素濃度 TOC を測定した。農薬の濃度は HPLC によって測定した。RSSCT 法では、直径 2mm、長さ 1cm のミニカラムを用いた。活性炭の充填量と流量は、14.59mg、6.75mL/min である。通水時間は、アシュラムについては 10 時間、シマジンについては 60 時間とした。

3. 結果と考察

各試料水を用いた場合の通水量とアシュラムの除去率の関係を図-1 に示す。試料水間でアシュラムの除去率の低下に大きな違いは見られず、通水量 (通水時間) に応じて同じようなアシュラムの除去率を示した。

アシュラムは実験期間中間欠的に短時間流入したため、試料水の通水量 (通水時間に比例) に伴うアシュラムの除去率の低下は、フミン質の活性炭への吸着によって生じている。そこで、フミン質の吸着量とアシュラムの除去率の関係をプロットすると図-2、3 の関係が得られた。図-2 は TOC を指標としてフミン質の吸着量を算定した場合で、図-3 は E260 を用いた場合である。オゾンや塩素による酸化処理では TOC/E260 比が増加し、E260 に感度を示さない有機成分の割合が増加しているにもかかわらず、TOC に比べて E260 の方が、有機成分吸着量とアシュラム除去率の関係について試料水によらず同じような関係が得られた。

図-4、5 より、凝集処理前後の分子量分布を比較すると凝集処理を行なうことによって分子量 1000~3000 の割合は大きくなり、10000 以上の割合は小さくなっている。また、凝集剤の量が多くなるに連れてその傾向も大きくなっている。このことから、凝集処理水は凝集処理を行なうことによって大きな分子量のものが除去され、小さな分子量の割合が大きくなる傾向にある。図-6 に示すように、HPLC による分子量分布も同様の傾向を示した。親疎水性については図-7 に示すように、凝集処理により、親水的な成分の割合が減少する傾向にある。一般に、低分子で疎水的な成分ほど吸着性が強く、アシュラムなどの微量成分の吸着性の低下を生じやすいと考えられている。しかし、図-4、5、6 に示すように、凝集処理によって低分子で疎水的な成分の比率が増加したにもかかわらず、同一有機成分吸着量でアシュラムの除去率は同じく増加している。この傾向は有機成分濃度として TOC 用いた場合に顕著であった。

UF 膜処理によって分子量 10000 以上の高分子のフミン質成分の割合が減少し、分子量 1000 以下の低分子成分の割合が増加しているにもかかわらず、アシュラムの吸着阻害性の増加は見られなかった。

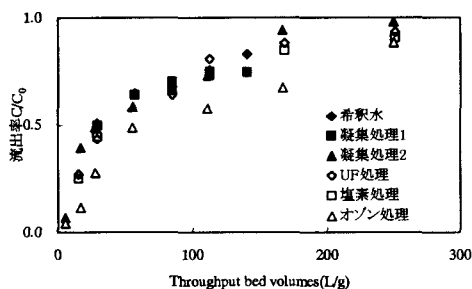


図-1 Throughput bed volumes(L/g)と流出率

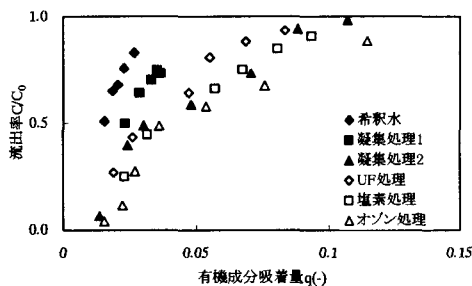


図-2 全有機炭素濃度による有機成分吸着量q(-)とアシュラムの流出率の関係

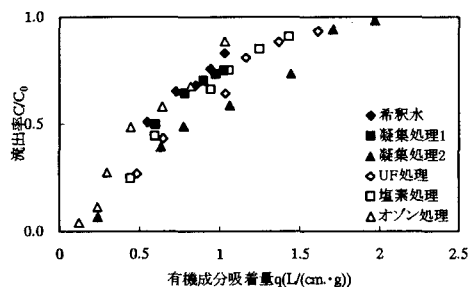


図-3 吸光度(E260)による有機成分吸着量q(L/(cm²·g))とアシュラムの流出率の関係

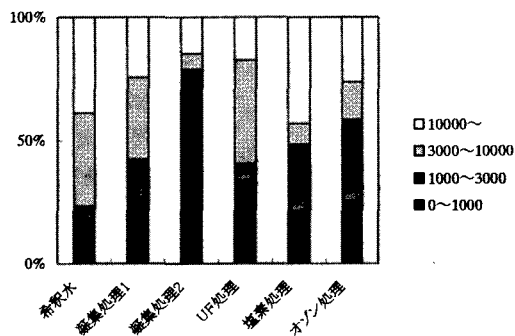


図-4 分子量分布(吸光度)

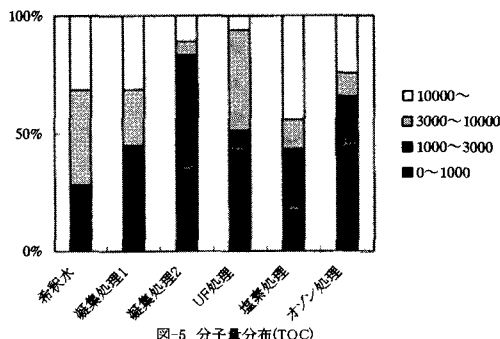


図-5 分子量分布(TOC)

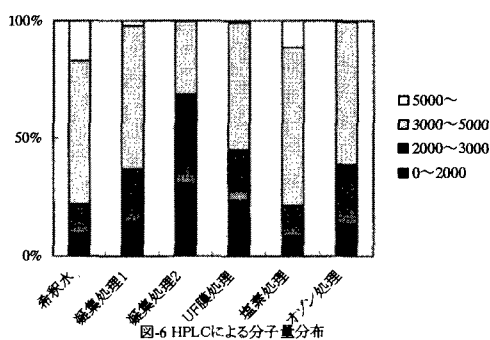


図-6 HPLCによる分子量分布

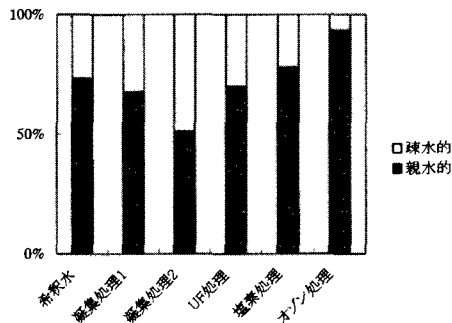


図-7 親疎水性成分の割合

参考文献

- 1) 松井佳彦: マイクロカラム法による固定層吸着過程の迅速評価 水道協会雑誌 平成4年4月 第691号
- 2) 松井佳彦: 固定層活性炭吸着処理において間欠的に流入する農薬の除去特性 水道協会雑誌 平成6年2月 第713号
- 3) 松井佳彦: 有機農薬のフミン質共存系における固定層活性炭吸着処理特性 水道協会雑誌 平成6年3月 第714号