

分子量分布からみた降雨時の長良川流出有機物の活性炭吸着特性

岐阜大学大学院工学研究科
岐阜大学工学部土木工学科
岐阜大学工学部土木工学科
岐阜大学工学部土木工学科
岐阜大学流域環境研究センター

○茅原田一
澤田隆志
正員 李 富生
正員 松井佳彦
正員 湯浅 晶

1. はじめに

近年、水道水源となる河川や湖沼などには農薬やフミン質に代表される有機物など様々な物質が流入している。特に発がん性物質であるトリハロメタンの前駆物質であるフミン質は多く、降雨による流入量の影響などはあまり知られてはいない。そこで、本研究では長良川の降雨時と晴天時の河川水を対象として活性炭吸着実験を行い、吸着処理後の試料水中有機物の分子量分布を HPLC 高速液体クロマトグラフにより測定し、分子量分画毎の吸着等温線より、降雨の活性炭吸着特性に与える影響を評価した。

2. 実験内容

原水は長良川の上・中・下流の3地点の晴天時における各1点と下流の降雨前、降雨直後、降雨中の3点の計6点を用いて実験を行った。それぞれの原水を0.2μmのメンブランフィルターでろ過し懸濁質を取り除いた後、供試水として用いた。

吸着実験は20℃の恒温槽で一週間攪拌した。また、活性炭は粉碎した Filtrasorb 400(カルボン社)を用いた。水質指標は260nmにおける紫外吸光度(E260)および全有機炭素(TOC)を測定した。また、吸着実験後の試料水の分子量分布は高速液体クロマトグラフ(HPLC)を用いて測定した。

3. 結果と考察

吸着処理後における HPLC クロマトグラムの変化を下流の降雨中試料水の結果を例として図1に示す。長良川の河川水はいずれも同様な分布を示しており、クロマトグラムのピークの谷間を境界として E260 でまず有機物全体を分子量の異なる4つのグループに分画した(以後、分画分を NO1~NO4 と称す)。

図1からわかるように活性炭添加量の増加に伴い全ての分子量分画にわたり吸着されている。図2はクロマトグラムの各分画分有機物の残留率を示している。いずれの分画分においても、残留率は低下し

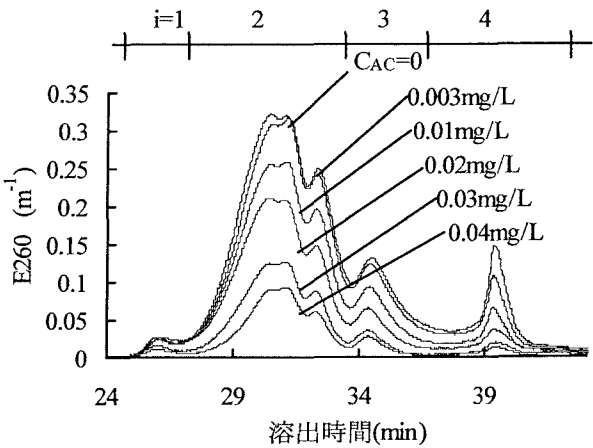


図1 下流の降雨中におけるHPLCクロマトグラム

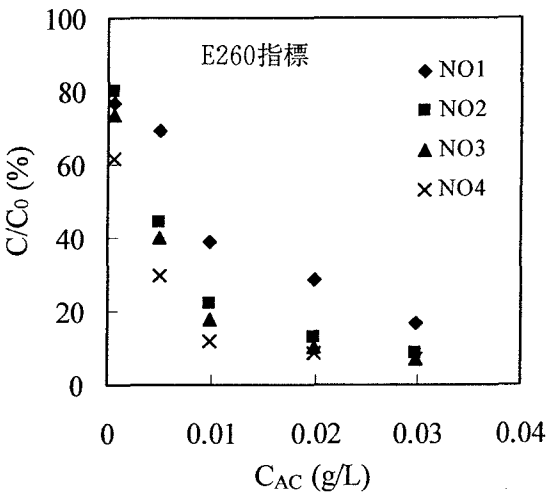


図2 各分子量分画の残留率の変化

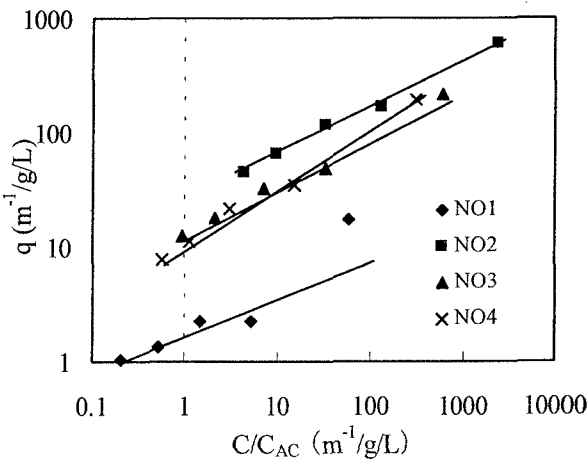


図3 各分子量分画区分の改良型Freundlich式による吸着等温線

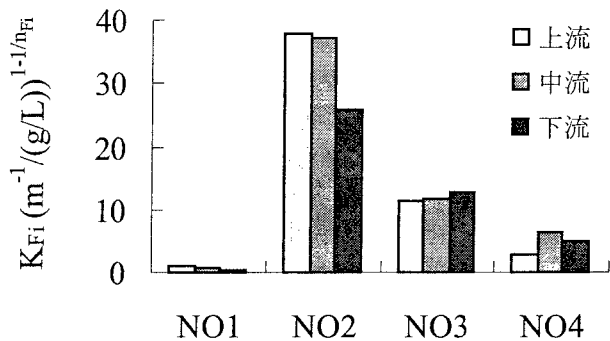


図4 上・中・下流における K_{Fi} の変化

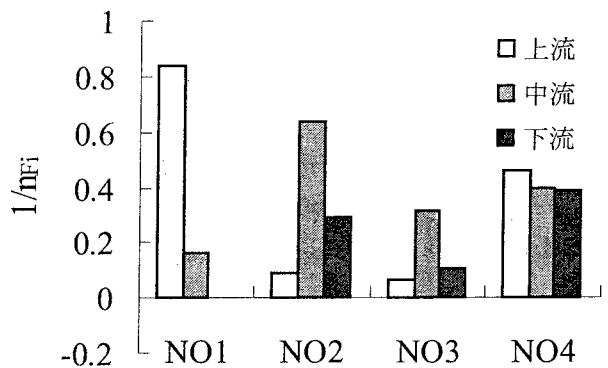


図5 上・中・下流における $1/n_{Fi}$ の変化

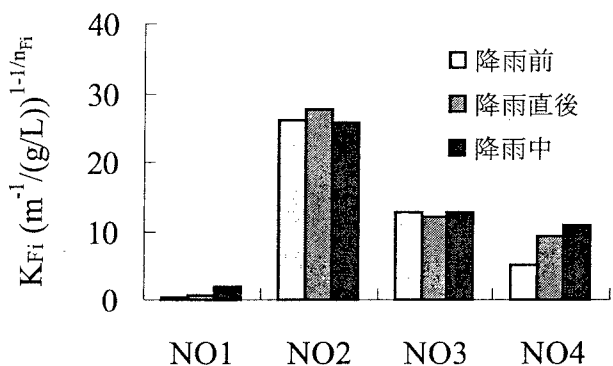


図6 降雨による下流水の K_{Fi} の変化

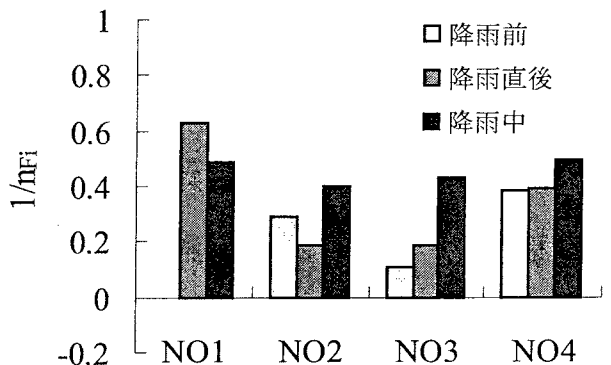


図7 降雨による下流水の $1/n_{Fi}$ の変化

ているが、その値は NO1 に比べて、NO2,NO3 および NO4 の方が小さくなっている。このことは分子量が大きい有機物に比べて、分子量が小さいものの方が吸着されやすく、活性炭による有機物の吸着性はその分子サイズによって異なることが示されている。また、図 1 に示されているように、それぞれの分画分も溶出時間が異なる有機物から構成されているため、各成分系混合有機物の吸着等温線の表現に提案した改良型 Freundlich 式 (1) により実験結果を整理した。ここで解析に用いた改良型 Freundlich 式を次に示す。

$$q_i = K_{Fi}(C_i/C_{AC})^{1/n_{Fi}} \quad (1)$$

$$q_i = (C_{io} - C_i)/C_{AC} \quad (2)$$

ここで、 C_{io} =各分画分の初期濃度(m^{-1})、 C_i =各成分の平衡濃度(m^{-1})、 C_{AC} =活性炭添加濃度(g/L)、 q_i =式(2)により求めた各分画分吸着量($m^{-1}/(g/L)$)、 K_{Fi} =改良型 Freundlich 式の定数($m^{-1}/(g/L)^{1-1/n_{Fi}}$)、 $1/n_{Fi}$ =改良型 Freundlich 式の指数。

改良型 Freundlich 式により整理した吸着等温線を下流の降雨中試料水の結果を例にして図 3 に示す。また、それにより求めた吸着等温線係数(K_F , $1/n_F$)を図 4~7 に示す。上・中・下流においては、図 4

のように吸着容量を示す K_{Fi} は分画分によって大きく異なり、その値は NO2 が最も大きく、NO3 と NO4 の約 3 倍と 4 倍となっている。また、流下過程、特に中流から下流にかけて NO2 分画分の K_{Fi} が大きく低下し、人為社会活動による影響が表されていると考えられる。吸着剤と非吸着剤との親和性を表す $1/n_{Fi}$ については一致した傾向は見られないが、中流から下流にその値が低下し、親和性が強くなっていることが示唆された。さらに、降雨の過程では、図 6 に示されているように、 K_{Fi} は NO4 の方で増大しているが、全体としては、あまり大きな変化は見られなかった。つまり、降雨の河川流出有機物の吸着容量に大きな影響を及ぼしていないことが分かった。また、 $1/n_{Fi}$ については、ほとんどの分画分において、その値が増加しており、親和性が低下している。

4. まとめ

分子量分布からみた長良川水中有機物の活性炭吸着特性を改良型 Freundlich モデルにより検討して、河川の流下過程や降雨における影響を解析より得た吸着係数に基づいて評価した。