〈論 文〉

水中農薬類の分解に伴う活性炭吸着性の変化

田 村 知 子* 中 野 重 和*

Change of Activated Carbon Adsorbability by Degradation of Some Pesticides in Water

Tomoko TAMURA* and Shigekazu NAKANO*

* Osaka Municipal Technical Research Institute, 1-6-50 Morinomiya, Joto-ku, Osaka 536 Japan

Abstract

Activated carbon adsorption is known as an efficient treatment process for water contaminated with pesticides. The adsorbability of pesticides onto activated carbon after their degradation was investigated. The degradation ratio and adsorption equilibrium were examined in batch experiments on fenitrothion and diazinon as pesticides. These concentrations and also adsorbability fell down after degradation processes including ultraviolet radiation, ozonation, hydrolysis and aerobic biodegradation. The extent of change in activated carbon adsorbability varied with the degradation processes. Degradation was found to have critical effects on adsorbability and to be important to achieve good efficiency in the water treatment system.

Key words: activated carbon, adsorption, degradation, pesticide, water treatment

1. はじめに

近年農薬による水環境汚染が顕在化しているが、農薬類による汚染水の処理に活性炭吸着法は有効な方法の一つである¹⁾。一方農薬の中には、紫外線、微生物、あるいはオゾン、塩素などの酸化剤によって分解を受けるものが多くあることが報告されている^{2),3)}。

水処理システムにおいて農薬類が分解を受けた後に活性炭吸着処理に供される場合、この分解処理は農薬濃度を下げる点と活性炭に対する吸着性を変化させる点とで、活性炭吸着の処理効率に影響を及ぼすと考えられる。ここでは農薬としてフェニトロチオンとダイアジノンを用い、水中での紫外線照射、オゾン酸化、加水分解、好氣的微生物分解に伴う濃度変化の測定と、分解処理前後での活性炭吸着実験を行い、分解に伴う活性炭吸着性の変化を調べた。

農薬類の処理工程での変化を把握しておくことは、高度浄水処理などにおける処理の安全性を期す上で有用な知見を与えるものと考えられる。なお、以後文中で農薬というときにはフェニトロチオンおよびダイアジノンを指す。

2. 実験方法

2.1 試料

使用した農薬を Table 1 に示した。水溶液は農薬を直接精製水に溶解させて調製した。分析用濃縮操作に用いたジクロロメタンは残留農薬試験用のものを、1-オクタノールは分配係数測定用のものをを用いた。また精製水は再蒸留した水を活性炭処理して用いた。使用した活性炭は石炭系粒状炭 F400 (東洋カルボン(株)製)である。吸着実験には粒径を74 μ m 以下に粉砕し、110°C で2時間以上乾燥後放冷して用いた。

Table 1 Properties and structures of fenitrothion and diazinon

Compound	Chemical Composition	M. W.
Fenitrothion	$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{CH}_3) \end{array} $	277
Diazinon	$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \parallel \\ \text{N} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 \end{array} $	304

2.2 吸着等温線の測定

水溶液中での農薬の25℃における活性炭への吸着等温線を求めた。正確に秤量した活性炭約1～5 mgと、10mg・l⁻¹の農薬水溶液100mlとを混合して密栓し、暗所で25℃で1時間振とう攪拌後、ガラス繊維濾紙GS-25で濾過した液の農薬濃度を紫外外部吸光度法(測定波長：フェニトロチオン272nm, ダイアジノン247nm)により定量した。等温線の測定に際しては、振とう時間中にも加水分解等が進行することが懸念されるため、分子量が300程度であることを考慮し最低限の接触時間とした。

2.3 分解処理

10mg・l⁻¹の農薬水溶液に対し、Table 2に示するような方法で紫外線照射、オゾン酸化、加水分解、好気的微生物分解の処理を行い(以後この処理を分解処理と呼ぶ)、この分解処理液と原液の水質分析を行った。分

解処理時間は、予備実験により農薬濃度がおおむね3～7 mg・l⁻¹となるような時間を予測して決定した。なお好気的微生物分解については、分解終了後ガラス繊維濾紙GS-25で濾過した後を水質分析に供した。

水質分析では、農薬濃度、紫外外部吸光度(測定波長：フェニトロチオン272nm, ダイアジノン247nm), pH, オクタノール-水分配係数 log P_{ow}の測定を行った。農薬濃度は、Waters社製 Sep-pak C₁₈カートリッジを用いてジクロロメタンに濃縮(水溶液の50mlをカートリッジに通水し、遠心分離器で脱水後ジクロロメタン5 mlで溶離)した試料を、GC/MSの選択イオン検出法(SIM)で分析を行った。GC/MSの測定条件をTable 3に示した。なおこの試料のトータルイオンクロマトグラム(TIC)も得た。オクタノール-水分配係数は、分解処理を行った水溶液80mlと1-オクタノール8 mlをガラス製容器に密栓し25℃で4時間振とう後遠心分離し、分取したオクタノール層および水層

Table 3 Operating conditions of GC/MS

Gas chromatograph:	HP 5890 (Hewlett-Packard)
Column:	TC-1 1.5 μm 30m×0.53mm φ
Temperature:	Column: 170°C (R.T. 2min) to 250°C at 10°Cmin ⁻¹
	Injection port: 200°C
Carrier gas:	He 9.5ml・min ⁻¹
Mass spectrometer:	JEOL JMS-DX303/JMA-DA5000
	Ionization voltage: 70eV (EI)
	Ionization current: 300 μA
	Scan rate: 1 scan per 10sec
	Selected Ion Method:
	Monitor ion (m/z)
	Fenitrothion: 277
	Diazinon: 304

Table 2 Methods and conditions of degradation of fenitrothion and diazinon

	Method	Time	Note
UV radiation	UV lamp with quartz cover soaked into the test solution	5min	Low pressure mercury lamp radiation unit (made by Eiko Co., LTD.) was used.
Ozonation	Bubbled into bottle with air including ozone of 5ppm	2min	Total quantity of ozone injected was 1.66mg by Mitsubishi Ozonizer.
Hydrolysis	Shaked at 25℃	120h	Test solution was sterilized in autoclave. No microbe was detected.
Aerobic biodegradation	Shaked with acclimated activated sludge at 25℃	40h	Concentration of biomass were 105～125 [mg・l ⁻¹].

の農薬濃度を求め、これらの比の値の常用対数を取り $\log P_{ow}$ とした。

2.4 分解処理液についての活性炭吸着処理

分解処理液100ml と活性炭1.5mg とを混合して密栓し、25°C で1時間振とう攪拌後、過した液について、2.3 と同様に農薬濃度と紫外外部吸光度を測定した。吸着前後の液濃度変化から、活性炭への吸着量を求めた。この操作も2.3 と同様に原液についても行った。

3. 実験結果および考察

3.1 吸着等温線

活性炭に対する農薬の25°C における吸着平衡関係は Freundlich の式 $q = kC^{1/n}$ で整理できた (C : 平衡濃度 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$), q : 平衡吸着量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), k , $1/n$ は Freundlich 式の定数)。 k , $1/n$ の値は、フェニトロチオンでは $k = 392$, $1/n = 0.196$, ダイアジノンでは $k = 271$, $1/n = 0.147$ であった。

3.2 分解処理液の水質変化

農薬の分解処理液の水質を Table 4, 5 に示した。分

Table 4 Results of analysis on fenitrothion solution after degradation

	Control	UV radiation	Ozonation	Hydrolysis	Aerobic biodegradation
Conc. of fenitrothion [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]	10.0	5.96	5.67	7.22	5.14
$E_{272}^{\#}$ [AU per 5cm]	1.232	1.039	0.858	1.035	0.795
pH	5.86	5.90	4.57	5.85	6.24
$\log P_{ow}$	2.01	2.13	2.10	2.06	2.01

Absorbance at 272nm

Table 5 Results of analysis on diazinon solution after degradation

	Control	UV radiation	Ozonation	Hydrolysis	Aerobic biodegradation
Conc. of diazinon [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]	10.0	4.89	3.51	5.58	3.92
$E_{247}^{\#}$ [AU per 5cm]	0.807	0.688	0.702	0.775	0.515
pH	5.48	5.31	4.52	6.17	6.35
$\log P_{ow}$	2.33	2.37	2.37	2.51	2.30

Absorbance at 247nm

解処理により農薬濃度はいずれも低下し、農薬が分解したことが確認された。また極大吸収波長における紫外外部吸光度も低下したが、その低下率はそれぞれの農薬濃度の低下率よりも小さかった。pH については、オゾン酸化の場合に最も低下し4.5程度、好氣的微生物分解が高く6.2~6.4であった。しかし、 $\log P_{ow}$ についてはダイアジノンの加水分解の場合がやや大きくなったほかは、分解処理による明確な差は見られなかった。

フェニトロチオンの分解反応についてはいくつかの報告がある。光分解ではベンゼン環メチル基のカルボン酸への酸化やオキシソンの生成⁴⁾、フェノール誘導体の生成⁵⁾、加水分解ではフェノール誘導体の生成⁶⁾、微生物分解ではアミノフェニトロチオンの生成などが代表的な反応である。しかし分解の経路は単純ではなく、さまざまな化合物を経て CO_2 にまで分解される⁷⁾。一方オゾン酸化では、類似の構造であるパラチオンがオキシソン体となりさらに低分子成分へと分解されるとの報告⁸⁾がある。またオゾン酸化では不飽和結合の開裂を含む複雑な反応が起こるが、脂肪族カルボン酸とオゾンとの反応は遅く、シュウ酸が蓄積する⁹⁾とされる。

ダイアジノンについては、細菌によってヒドロキシピリミジン誘導体を生成したとの報告¹⁰⁾がある。フェニトロチオンと類似の反応も起こり得ると考えられる。

分解処理後の GC/MS による TIC の例として、フェニトロチオンのオゾン酸化を行った場合を Fig. 1 に示したが、複数のピークから分解生成物の存在が推測され、ここで得た分解処理液は、いずれもこのような反応の途中の段階にあると考えられた。

極大吸収波長における紫外外部吸収の低下率が農薬濃度のそれよりも低いのは、これらの分解生成物の中の紫外部に吸収を持つものによる影響であると考えられた。分解処理後の紫外外部吸光度と農薬濃度との比の値を求めると、紫外線照射、オゾン酸化、加水分解、好氣的微生物分解の順に、フェニトロチオンでは0.174、

Fig. 1 Total ion chromatogram of fenitrothion solution after ozonation (m/z : 50-500)

Table 6 Removal ratio of pesticides by degradation and adsorption (measured by UV absorbance)

		unit [%]				
Compound [wave length]	Operation	Control	UV radiation	Ozonation	Hydrolysis	Aerobic biodegrada- tion
Fenitro- thion [272nm]	Degradation	0	16	30	16	35
	Adsorption	72	65	71	66	71
	Total	72	71	80	72	81
Diazinon [247nm]	Degradation	0	15	13	4	36
	Adsorption	51	51	50	55	57
	Total	51	58	56	59	72

0.151, 0.143, 0.155, ダイアジノンでは0.141, 0.200, 0.139, 0.131となり、分解処理によって異なっていた。この比の値の大きいのは、フェントロチオンの紫外線照射の場合とダイアジノンのオゾン酸化の場合であった。紫外部吸光度の変化と分解生成物の種類や濃度との関係は明らかではないが、分解液の何らかの性質の違いを示すものと考えられた。

3.3 分解処理による活性炭吸着性の変化

分解処理を行った水溶液での活性炭への農薬の平衡吸着量を Fig. 2 に示した。図中の直線は分解を行わな

い場合の活性炭への吸着等温線を、◇、◆印は活性炭を15mg・l⁻¹加えたときの平衡濃度と吸着量を示す。

分解処理を行った結果、平衡吸着量は元の吸着等温線のいずれも下側に移動し、農薬の活性炭への吸着性が低下する傾向が見られた。この原因として、前項に述べたような分解生成物と農薬との競争吸着による影響が考えられた。また平衡吸着量の低下が比較的大きかったのは、フェントロチオンを紫外線照射した場合とダイアジノンをオゾン酸化した場合であり、前項での分解処理後の紫外部吸光度と農薬濃度の比の値の傾向と一致した。また、一般に log P_{ow} と活性炭吸着性との相関は高いとされている¹¹⁾が、ここで得られた吸着性の低下と前項で測定した log P_{ow} とは対応しているとは考えられなかった。

Table 6 に分解処理と吸着処理での紫外部吸光度の除去率を示した。最終的な除去率は、分解処理を行わない場合と比較して同程度かまたは高くなり、特に好氣的微生物分解を行った場合には除去率の向上が顕著であった。これらの傾向から、農薬の分解処理により活性炭吸着性は低下するが、分解処理と活性炭吸着処理の組み合わせによって除去率が向上する可能性があると考えられた。吸着処理での紫外部吸光度の除去率については、好氣的微生物分解を行ったものがやや高く、またフェントロチオンの方がダイアジノンよりも除去率が高かった。

本実験における分解処理は前述のように農薬濃度が3～7 mg・l⁻¹程度となるように行ったもので、それぞれの分解処理の内容を定量的に比較評価することは困難であるが、分解処理による濃度低下のほか、pH や紫外部吸光度の変化、および活性炭に対する吸着性の低下が確認され、今後は個別の分解処理と活性炭吸着処理の組み合わせについて定量的な検討を行う意義があると考えられた。

Fig. 2 Change of adsorbability onto activated carbon by degradation of fenitrothion and diazinon

- ◇ Fenitrothion - control
- Adsorption isotherm of fenitrothion
- Fenitrothion - UV radiation
- △ Fenitrothion - ozonation
- ▽ Fenitrothion - hydrolysis
- Fenitrothion - aerobic biodegradation
- ◆ Diazinon - control
- Adsorption isotherm of diazinon
- Diazinon - UV radiation
- ▲ Diazinon - ozonation
- ▼ Diazinon - hydrolysis
- Diazinon - aerobic biodegradation

4. ま と め

フェニトロチオンおよびダイアジノンを用い、水中で紫外線照射、オゾン酸化、加水分解、好氣的微生物分解の分解処理を行ったところ、いずれの分解処理でもこれらの農薬は分解され、複数の分解生成物が生成していることが推測された。また分解処理を行った後の溶液中でのこれらの農薬の活性炭吸着性はいずれも低下する傾向が見られ、その程度は分解処理によって異なった。今後これらの分解処理が活性炭吸着性に及ぼす影響を個別に明らかにすることにより、農薬をはじめとする微量有機汚染物質の処理システムの効率化に寄与できるものと考ええる。

(原稿受付 1992年 6 月 2 日)

(原稿受理 1992年 8 月31日)

引 用 文 献

- 1) 中野重和 (1990) 活性炭による水中からの農薬類の吸着, 科学と工業, 64(3), 90-94.
- 2) 金沢純 (1986) 農業における化学物質の管理, 第10回日本水質汚濁研究協会セミナー「化学物質による環境汚染 (第2回)」講演資料集, 33-51.
- 3) 奥村為男 (1992) 水中農薬の塩素およびオゾンによる分解について, 水環境学会誌, 15(1), 62-69.
- 4) Mikami, N., Imanishi, K., Yamada, H. and Miyamoto, J. (1985) Photodegradation of fenitrothion in water and on soil surface, and its hydrolysis in water, *Journal of Pesticide Science*, 10(2), 263-272.
- 5) Durand, G., De Bertrand, N. and Barcelo, D. (1991) Applications of thermospray liquid chromatography-mass spectrometry in photochemical studies of pesticides in water, *Journal of Chromatographic Science*, 554(1/2), 233-250.
- 6) Aly, O.A. and Badawy, M.I. (1982) Hydrolysis of organophosphate insecticides in aqueous media, *Environment International*, 7(6), 373-377.
- 7) Takimoto, Y. (1984) Studies on the fate in the aquatic environment effects on the aquatic organisms of an organophosphorus insecticide - Fenitrothion, The Agr. Dr's thesis of Kyoto Univ.
- 8) Martin, G. and LaPlanche, A. (1977) Action of ozone on organophosphorus compounds, IOA, Proceedings of 3rd Ozone World Congress.
- 9) 宗宮功編著 (1989) オゾン利用水処理技術, 45pp., 公害対策技術同友会, 東京.
- 10) Forrest, M., Lord, K.A., Walker, N. and Woodville, H.C. (1981) The influence of soil treatments on the bacterial degradation of diazinon and other organophosphorus insecticides, *Environmental Pollution Ser. A, Ecological and Biological*, 24(2), 93-104.
- 11) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫 (1991) 吸着の科学, 132pp., 丸善, 東京.