

竹炭および竹活性炭による農薬 Simazine の吸着と脱着

小島康夫^{1*}・加藤喜明²・福光里美¹・大原功輝¹・清水 亮¹

(平成27年11月26日受付)

要 約

水質汚濁性農薬の1種である simazine は残留農薬として問題になるケースが多く、分解菌のスクリーニングや選択的な吸着剤の開発が急がれている。この論文では孟宗竹から竹炭、竹活性炭を調製するとともに市販の活性炭を比較試料として用いて、simazine の吸着脱着試験を試みた。竹炭では吸着速度や吸着量にやや難点が認められたが、活性炭では吸着速度が大きく、吸着量も大きかった。一方、脱着試験では、竹炭は吸着した simazine の50%が2週間の脱着試験で溶脱し、吸着・固定化への安定性が不足していることが示された。活性炭では吸着した simazine のほとんどが脱着試験でも溶脱されず、高い吸着・固定化が起きていることが示された。以上の結果から、残留農薬などによる環境汚染の修復において長期間の効果を期待できるのは活性炭であり、賦活していない炭では長期間の固定化は期待できないことが明らかになった。

新大農研報, 68:31-35, 2016

キーワード：竹炭、活性炭、simazine、吸着、脱着

いわゆる残留農薬とは、収穫された農作物に付着したまま残留している農薬や、家畜飼料に付着している農薬を食べた家畜の乳製品や肉に残留している農薬などのことを言う。この残留農薬を摂取すると健康に害を及ぼすことがあるため、農薬の登録に際して安全性に関する厳重な審査が実施されている。Simazine (6-chloro-N2, N4-diethyl-1, 3, 5-triazine-2, 4-diamine) はクロロトリアジン系除草剤として広く用いられているが、難溶性で分解が遅く、薬害が強いため水田よりも畑地で使用される代表的な除草農薬であり、残留農薬として問題とされる例が多い。また、「広範な地域で相当量使用されている農薬で、その使用が水産動植物に著しい被害を発生させるおそれがあるもの」、「水質を汚濁して人畜に被害を及ぼすおそれがあるもの」として水質汚濁性農薬に指定してされており、環境汚染も問題視されている。ラットを用いた亜急性毒性試験および慢性毒性試験における高用量群での体重増加抑制、飼料摂取量の減少などが認められ、また、赤血球系検査値の低下、臓器重量の変動などが認められている(日本チバガイギー, 1990)。

一方、この simazine を微生物で分解する目的で、simazine 分解菌に関する研究がおこなわれてきており、土壌中から simazine 関連農薬の分解菌を単離し、その分解過程が報告されている(Iwasaki ら, 2007; Yamazaki ら, 2008)。また、高木らは CD7 菌群に simazine 分解能があることやそれらを木質炭化素材に固定化する方法を報告している(Takagi ら, 2002)。

一方、環境修復材として炭の利用法が検討されてきている。空気汚染(小畑ら, 2001, 2003)や水質汚染(鹿野ら, 2003; 大島ら, 2007)などへ応用が期待されているのである。確かに炭は吸着能が高く、吸着試験ではそれなりの効果を示すことはこれまでの報告などで明らかではある(小島, 2006)。しかし、この事実は炭の吸着という理論的な考察からは、一時的な現象としてとらえるべきなのである。それはどういうことなのだろうか?たとえば汚染された水に炭を投入したら間違いなく汚染レベルは低下し、汚染物質は炭に吸着される。上述した報告な

どではこの段階の評価が行われている。まず、この水質浄化現象の背景から考えていこう。汚染水といえどもその液体は圧倒的に水分子が多い状態にある。そこに炭を投入すると水分子と汚染物質が汚染水と同じ割合で炭の細孔内へと拡散していくことになる。この状態では汚染水の汚染レベルは変化しない。汚染水がただ炭のなかに拡散しただけだからだ。炭の中に拡散した汚染水は分子運動により外部の汚染水と激しく出入りを行う。このとき汚染物質が水分子より小さな分子運動(ブラウン運動)や炭表面との高い親和性を示す場合、そして水分子より大きな分子サイズである場合に、炭内部からの汚染物質の外部拡散速度が水分子より少なくなる。すなわち炭内部に入る汚染水は汚染レベルを下げて炭外部に拡散することになる。この現象は破過状態(一定濃度の汚染水で炭の汚染物質に対する最大吸着能を超えた状態であり、汚染濃度と汚染物質の物性、それに炭の物性で決定される)まで続き、最終的には平衡状態に達する。この分子の吸着体からの拡散速度の差異を利用したのがクロマトグラフィである。さて、平衡状態にある汚染水と炭は静的状態では変化しないが、さらなる汚染水の汚染レベルが高濃度に変化していけば炭はさらに汚染物質の吸着が進み、最終的に完全破過状態(汚染濃度に関係なく、炭の吸着能を超えた状態)に達する。同様に汚染レベルが低濃度に変化していけば、しだいに炭から汚染物が外部に拡散していく。つまり汚染水の汚染レベルが高くなっていく。こうした吸着物の外部拡散を脱着現象と呼ばれ、汚染水が清浄水に変化する過程で吸着—脱着の現象が生じることになる。通常の炭は物理吸着(ファンデルワールス力)が主体となるので、汚染レベルと炭の吸着能力は平衡関係になる。しかしながら、炭のもうひとつの吸着因子となる化学吸着(化学結合ではなくイオン結合)が大きい炭では、汚染水が低レベルに変化しても汚染物は外部拡散することなく、炭に吸着されたまま固定化される。

以上のことから、環境浄化という目的で考えた場合、汚染浄化を低レベルで許容されるなら吸着という概念だけで事足りる

¹ 新潟大学農学部応用生物化学科

² 株式会社東産商

* 代表者: koji@agr.niigata-u.ac.jp

が、高レベルでの浄化を目標とした場合、脱着現象が重要な因子となってくる。前述したように、炭の吸着能を測定してその環境浄化への応用は状況によっては意味のないものになりかねないのである。

本研究は、そのような背景に基づいて、simazine について、竹炭および竹活性炭による吸着、さらに脱着について試験を行ったので報告する。

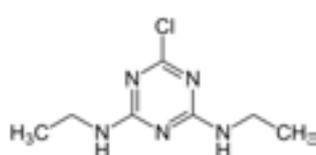
実験方法

Simazine は関東化学より購入したものをを用いた。構造式および物性を図1に示す。竹炭は孟宗竹を粉碎して篩分けを行い、40～80 mesh サイズのものをを用いた。300 g (O.D.) を管状電気炉で120分間600℃にて炭化を行った。活性炭はこの炭化物を用いて水蒸気賦活(賦活温度900℃、賦活時間60分、水蒸気供給量1.5 ml/分)を行うことで調製した。比較のため市販活性炭をA社から購入した。比表面積は1点Bet法で測定した。

ヨウ素吸着試験は、0.05 mol/L ヨウ素溶液50 ml に竹炭、竹活性炭、市販の活性炭をそれぞれ0.06、0.12、0.3、0.6 g を加え、15分間振とうした。混合液はろ過後、ろ液10 ml を取り、0.1 mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定した。

Simazine 吸着試験は、simazine 50 μ g/10 ml 溶液に炭あるいは活性炭0.5、1.0、3.0、5.0、10.0 mg をそれぞれ加えて15分間室温で攪拌したあと、混合液を濾過した。ろ液中のsimazine はHPLCで検出し、予め作成しておいた検量線から濃度を計算し、吸着されたsimazine 量を算出した。

Simazine 脱着試験は、吸着試験を終えた炭および活性炭を用い、脱塩水10 ml 中で1、2週間攪拌した。この脱塩水を濾過後、ろ液は吸着試験と同様にsimazine 濃度を測定し、simazine 脱着量を計算した。



Simazine

MW:201.66
State: Crystalline white powder
Density: 1.3kg/dm³
MP: 225-227℃
Solubility: 6.2mg/l·H₂O (20℃)
570mg/l·ethanol (25℃)

図1 Simazine の構造と物性

結果と考察

1) 竹炭および活性炭の調製

調製した竹炭および竹活性炭の収率および物性について表1に示す。また竹活性炭のSEM写真は図2に示す。ほとんど組織構造は崩れることなく繊維内部の微細構造だけが発達していることが理解される。

炭や活性炭の吸着能は比表面積やヨウ素吸着試験で評価されることが多い。0.05 mol/L ヨウ素溶液を用いて使用試料量を変えてヨウ素吸着試験を行い、吸着等温線を作成した。この曲線から2500 mg/L での炭試料のヨウ素吸着能 (mg/g) を計算し、表2に示した。なお吸着等温線はFruendrich型の初期状態を示した。竹炭では188 mg/g とかなり低く、この竹炭から生成した活性炭は1,476 mg/g と最も高い値を示した。また、市販

表1 竹炭、竹活性炭の収率と比表面積

	竹炭	竹活性炭
収率, (%)	28.8	7.1
比表面積, m ² /g	52.8	1328.5

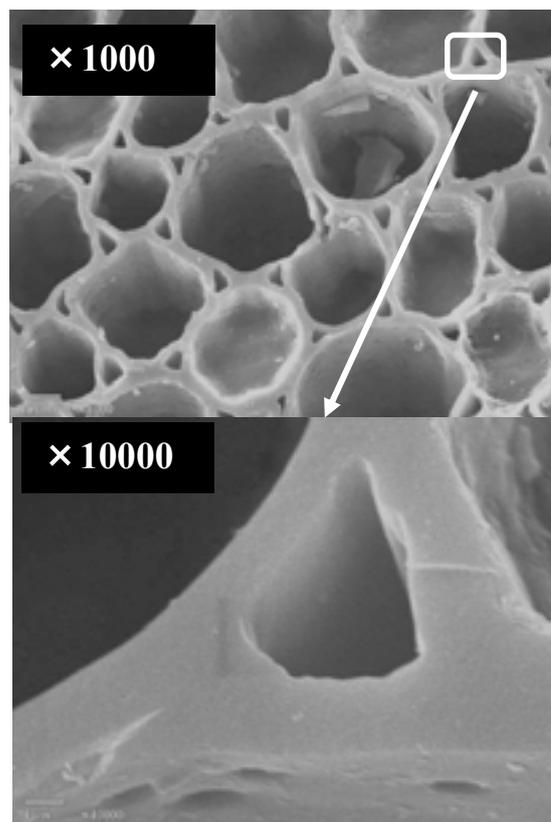


図2 竹活性炭の構造 SEM写真

表2 竹炭、活性炭のヨウ素吸着量

	竹炭	活性炭	市販
ヨウ素吸着性能 mg/g	188.8	1,476.3	1,318.3

活性炭は自家製活性炭よりやや小さい値を示した。

2) Simazine 吸着試験結果

Simazine の検量線は高い相関 ($R^2=0.9992$) を持ち、高精度で定量されることが示された。図3に示したsimazine 吸着の結果から、竹炭と活性炭とは大きな吸着量の差が示された。試験溶液には50 μ g のsimazineが入っており、自家製竹活性炭では1 mg でsimazine を完全に吸着し、市販活性炭でも3 mg でほぼ完全にsimazine を吸着したが、吸着速度ではかなりの差異が示された。竹炭では10 mg でも飽和せず、吸着曲線は微量ながらも緩慢に増加したが、吸着量は汚染物質の14%に過ぎず吸着能力はかなり低いことが示された。この結果

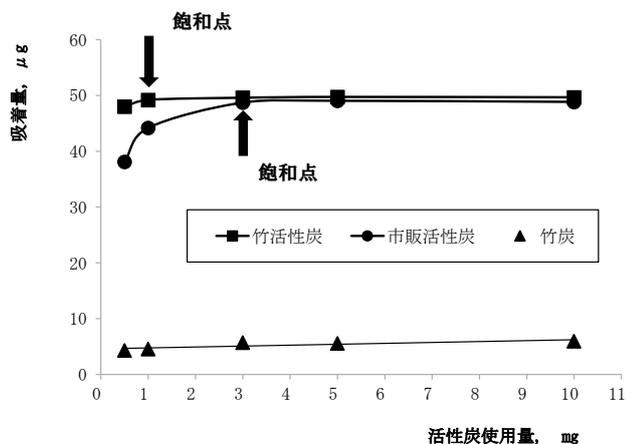


図3 竹炭、活性炭の simazine 吸着曲線

を棒グラフで示したのが図4である。この結果は竹炭の比表面積やヨウ素吸着試験からほぼ予想された通りである。図5にヨウ素吸着量と simazine の吸着量の回帰直線を示した。ここでは相関係数 (R^2) が 0.98 を超える高い相関が認められた。以上の結果は、竹炭（おそらく木炭でも）ではメデイエーションの効果があまり期待されないことが示されたが、活性炭ではその効果が極めて高いことが示された。図6には脱着の試験結果を示す。市販活性炭では2週間の脱着処理でも simazine の脱着は確認されなかったが、自家製活性炭では2週間後にわずかではあるが、simazine の脱着が認められた。一方、竹炭においては吸着した simazine のほぼ30%が1週間で、50%近くが2週間で脱着が確認された。これらの結果は、市販の活性炭や竹炭から調製した竹活性炭の simazine 吸着効果が大きく、脱着することもなく長期間にわたり安定してその効果を持続することを示している。炭や活性炭の脱着試験についての報告は極めて少ないが、農薬の吸脱着試験についての評価は「農業技術体系」（高木、2003）に記載されている。

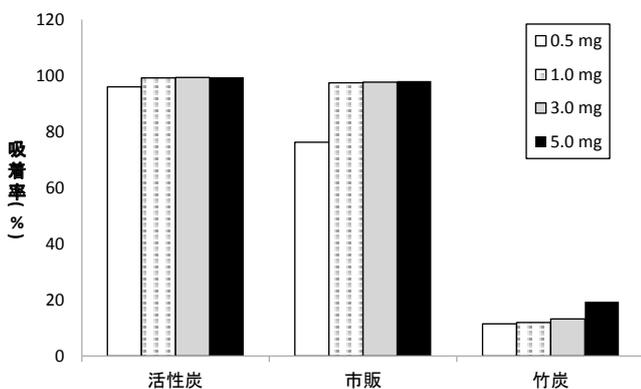


図4 竹炭、活性炭の simazine 吸着率

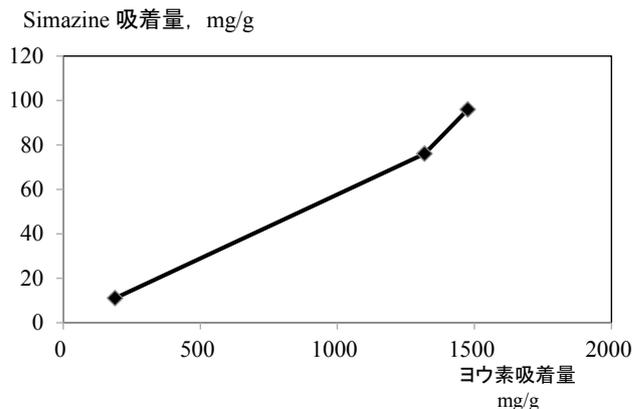


図5 Simazine とヨウ素吸着量との相関

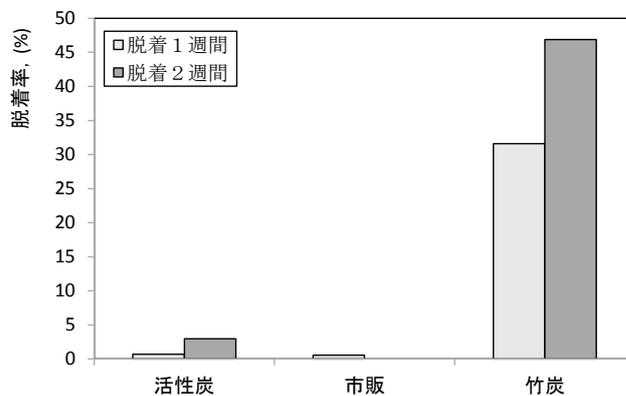


図6 Simazine の脱着率

引用文献

- Akio Iwasaki, Kazuhiro Takagi, Yuichi Yoshioka, Kunihiko Fujii, Yuki Kojima and Naoki Harada. 2007. Isolation and characterization of a novel simazine-degrading β -proteobacterium and detection of genes encoding s-triazine-degrading enzymes. *Pest Manag. Sci.* **63**:261-268.
- 大島久満、北村寿宏、佐藤利夫、石飛裕二、長野和秀. 2007. 廃木材から製造した木炭の水質浄化剤としての吸着性能. *廃棄物学会誌.* **18** (3) 211-217.
- 小畑 透、松永一彦、笠作欣一、前村記代、西 和枝、神野好孝. 2001. 竹炭の吸着化学反応に関する研究. *鹿児島県工業技術センター研究報告.* **15**:35-37.
- 小畑 透、田島英俊、森田慎一、神野好孝. 2003. 炭の VOC 吸着性能に関する研究. *鹿児島県工業技術センター研究報告.* **17** : 33-37.
- Kazuhiro Takagi and Yuichi Yoshioka. 2002. Abstracts of 10th ICCCP (Basel). 2: 56.
- Kenichi Yamazaki, Kazuhiro Takagi, Kunihiko Fujii, Akio Iwasaki, Koji Satsuma and Naoki Harada, Tai Uchimura. 2008. Simultaneous biodegradation of chloro- and methylthio-s-triazines using charcoal enriched with a

- newly developed bacterial consortium, J. Pestic. Sci., **33**: 266-270
- 小島康夫. 2006. 木炭—温故知新を目指して. 「水」、**48**(8):22-31.
- 鹿野厚子、谷内博規. 2003. 木炭を用いた水質浄化に関する研究. 岩手林技セ研報. **11**: 5-9.
- 高木和広. 2003. 粉がら成形炭粉末による農薬の水田系外流出削減. 農業技術体系 (土壌施肥編): 土壌と活用VI、**32**: 8-18.
- 日本チバガイギー株式会社アグロテック開発本部. 1990. CAT 毒性試験の概要. 日本農薬学会誌、**15**:315-318.

Adsorption and desorption of simazine from bamboo char and its activated carbon

Yasuo KOJIMA^{1*}, Yoshiaki KATO², Satomi FUKUMITSU¹, Kouki OHARA¹ and Ryo SHIMIZU¹

(Received November 26, 2015)

Summary

In recent years, pollution of crops, soil, and water with recalcitrant agricultural chemicals has become an environmental issue that needs to be resolved. Simazine (6-chloro-N2, N4-diethyl-1, 3, 5-triazine-2, 4-diamine) is a chlorinated s-triazine herbicide that is widely used in agriculture for the control of various weeds. As a result of drifts or runoffs, simazine has been detected as a relatively persistent pollutant, which can become an endocrine disrupter and a carcinogen, in soil and water in areas adjacent to farmlands. Therefore, bioremediation is considered to be a highly promising technology for the removal of environmental pollutants.

In the present study, char and activated char were prepared from moso-bamboo and were examined about the property of both absorption and desorption of simazine. For comparison, commercial activated carbon was purchased. In the case of simazine absorption, bamboo char absorbed smaller amount than its activated carbon. Two activated carbons, prepared and purchased, indicated same absorbing capacity in higher rate and larger amount. Desorption test was performed using absorbed chars. Approximately 50% of simazine absorbed in the bamboo char are released during desorption test for two weeks. Almost of simazine absorbed in the both activated carbons were not desorbed and fixed in the activated carbon.

Bull.Facul.Agric.Niigata Univ., 68:31-35, 2016

Key words : Bamboo char, Activated carbon, Simazine, Absorption, Desorption

¹ Department of Applied Biological Chemistry, Faculty of Agriculture, Niigata University, 2-8050 Ikarashi, Nishi-ku, Niigata, 950-2181, Japan

² Azuma Sansho Co-Ltd, 4-8 Mukaihama, Akita, 010-1601, Japan

* Corresponding author: koji@agr.niigata-u.ac.jp