

8. 活性炭による PRTR 第 1 種指定化学物質の処理性について

巽 有紀子
鶴田 朋子
吉村 誠司

1. はじめに

利根川水系で発生した水質事故を契機として、国は水道事業者等へ水道水源における水質事故に備えた対策の実施を要請した¹⁾。また国は、化学物質の管理を促進し、環境リスクを低減することを目的に国内事業所に対して事業所から排出される有害化学物質の量を国に届け出る PRTR 制度（化管法）を整備している。そこで本市では、PRTR 制度（平成 20 年度改正）を活用することで、第 1 種指定化学物質 462 物質に対して淀川流域での使用量²⁾を把握するとともに、浄水処理性の評価を進めてきた³⁾⁴⁾。本報告では、液体クロマトグラフ-タンデム質量分析(LC-MS/MS)法で分析可能な 48 物質を対象（付表）として、室内実験により粒状活性炭(GAC)及び粉末活性炭の処理性を評価したので報告する。

2. 調査方法

2. 1 GAC 処理実験

内径 2.5cm、長さ 100cm のアクリル製円筒型カラムに、未使用の GAC(新 GAC)と、約 5 年間使用した GAC(経年 GAC)を、それぞれ層厚 60cm となるよう充填し、2 種類の GAC カラムを作製した。本市柴島浄水場砂ろ過水(水温 29~31℃)に対象物質の標準原液をそれぞれ 500µg/L となるよう添加し、GAC カラムに空間速度(SV)が 7 (1/h)となるよう通水した。60 分間通水後、カラム流入・流出水を採水し、各物質の濃度を鶴田らにより確立された LC-MS/MS 法⁵⁾で測定した。GAC カラムによる除去率は、各カラムの流入水濃度に対する流出水の濃度から算出した。なお、実験に用いた経年 GAC カラムは、水温 30℃において 95%以上のアンモニア態窒素除去率を示した一方、新 GAC カラムではアンモニア態窒素が全く除去されなかったことから、新 GAC カラムでは生物処理作用は働いていないと考えられた。また、砂ろ過水を通水した時の各カラムの流入水と流出水の紫外線吸光度(UV260)を測定したところ、新 GAC カラムの流出水は流入水に対して 90%低下したが、経年 GAC カラムの流出水は流入水を上回ったことから、経年 GAC カラムでは GAC に吸着した有機物が脱着し、物理吸着能が著しく低下していることが推察された。

2. 2 粉末活性炭処理実験

本市柴島浄水場原水(水温 24~26℃) 1 L に調査対象物質の標準原液をそれぞれ 500µg/L となるよう添加し、試料溶液を調製した。試料溶液に粉末活性炭を 0、5、10、30、50mg/L(乾燥重量換算)となるよう添加し、ジャーテスターで攪拌した(攪拌速度: 120rpm)。0、10、20、30、60 分後、試料を採取し、フィルターを通過後、各物質の濃度を 2. 1 と同様の方法で測定した。粉末活性炭処理による除去率は、処理時間毎に粉末活性炭注入率 0mg/L とそれぞれの注入率の濃度から算出した。

3. 調査結果

3. 1 GAC 処理実験

新 GAC 及び経年 GAC による除去率を図-1、図-2 に示す。なお、図中の番号は付表に示した物質に対応している。調査対象物質中 44 物質については、新 GAC カラムにより 80%以上の除去率を示した。一方、80%未満の除去率であった物質は、No. 6、9、24、28 の 4 物質であった。これら 4 物質は、いずれもベンゼン環を持たない脂肪族アミンであり、100g/L 以上の水溶解度⁶⁾であった。また、経年 GAC により 80%以上の除去率を示した物質は 32 物質であり、10 物質は 20%以上 80%未満、6 物質は 20%未満の除去率であった。これらの結果から、経年 GAC 処理では新 GAC 処理よりも除去性の低い物質が多いことが示された。経年 GAC での除去率が 80%未満であった 16 物質のうち、脂肪族アミンと脂肪族アミドが半数を占めており、新 GAC での除去率が 80%未満であった 4 物質が含まれていた。これら 16 物質の水溶解度は、1 物質を除き、いずれも 10g/L 以上であった。

経年 GAC での各物質の除去率と水溶解度の関係を図-3 に示す。水溶解度 10g/L を境に、除去率の傾向に違いが見られた。水溶解度 10g/L 未満の 22 物質のうち、除去率が 80%以上の物質は 20 物質あり、そのうち 16 物質はベンゼン環を持つ物質であった。一方、水溶解度が 10g/L 以上の 26 物質のうち、除去率が 80%以上の物質は 12 物質あり、そのうち両性界面活性剤(No. 23)

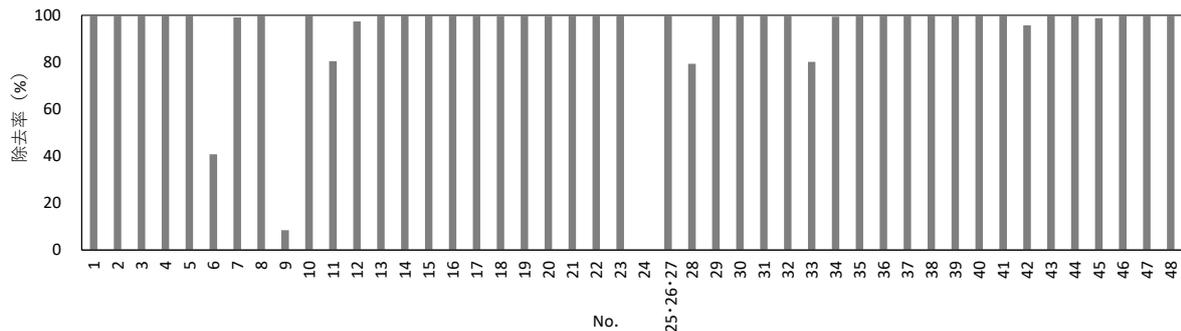


図-1 新 GAC カラムによる調査対象物質の除去率

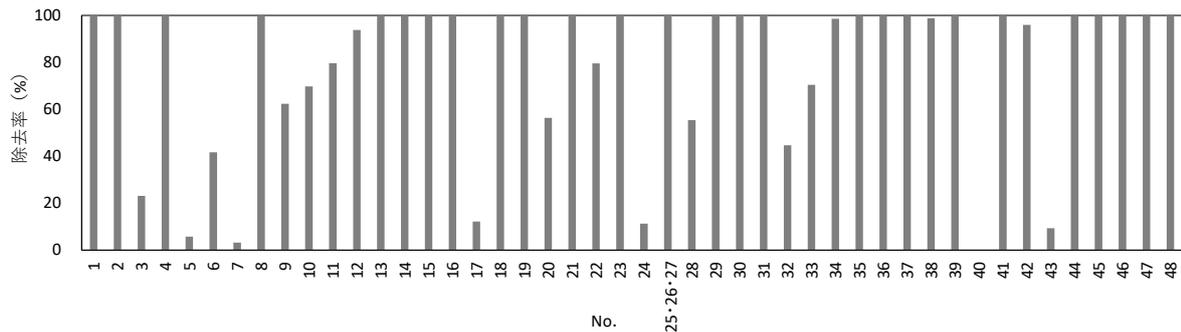


図-2 経年 GAC カラムによる調査対象物質の除去率

1物質を除く11物質はベンゼン環を有していた。以上の結果から、ベンゼン環を持つ物質は高い GAC 処理性を示すことが推察された。また各物質について、新 GAC と経年 GAC の除去性を比較したところ、No. 5、7、40、43 は新 GAC で除去性が高いことから物理吸着能による除去が有効であると推察された。一方で、9、24 については、上述と逆の傾向であることから、GAC に生息する生物の処理作用が期待できると推察された。

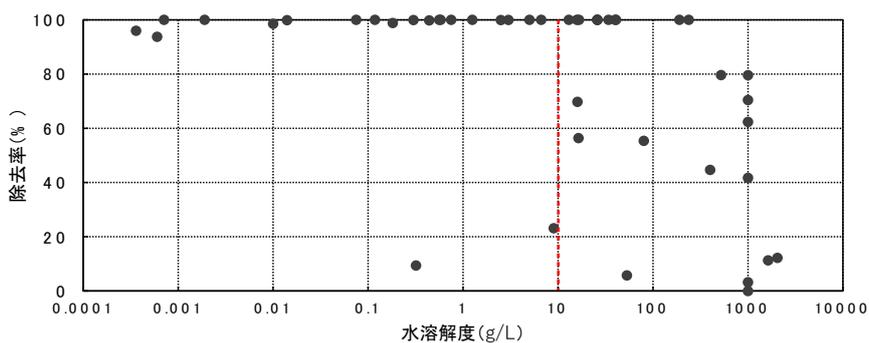


図-3 水溶解度と経年 GAC カラムによる除去率の関係

3. 2 粉末活性炭処理実験

粉末活性炭の注入率と除去率の関係について調査した。調査結果の一例として、各粉末活性炭注入率において除去性が認められた物質 (No. 35) の結果を図-4 に示す。除去性が確認された物質については、概ね処理時間 30 分までは処理時間が長くなるにつれて除去率は上昇したが、それ以降はほぼ横ばいとなった。また、粉末活性炭注入率が高いほど除去率は向上し、30mg/L 以上の注入率とした場合、処理時間 30 分でほぼ完全に除去された。本市の原水水質異常時対応判断マニュアルにおいて、粉末活性炭注入時の第一段階の注入率である 10mg/L の条件では、80%以上の高い除去率を示した物質は 2 物質にとどまり、20%以上 80%未満の除去率であった物質は 30 物質、20%未満の除去率であった物質は 16 物質であった。これらの結果から、PRTR 対象物質を粉末活性炭処理によって除去することを期待するには、

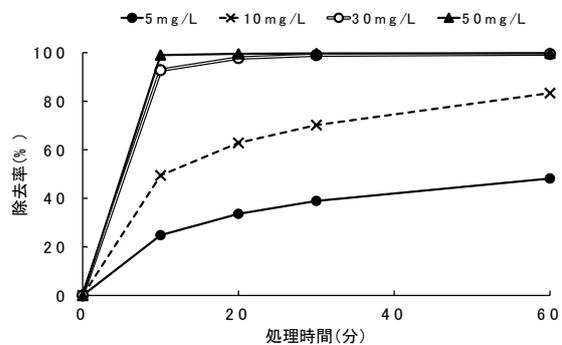


図-4 粉末活性炭処理実験結果 (物質 : No. 35)

注入率 10mg/L 以上が必要であることがわかった。

注入率 10mg/L での除去率が 20%未満であった 16 物質の中には 3. 1 の経年 GAC カラムでの除去率が 80%未満の 13 物質が含まれていた。一方、その 16 物質の中には、3. 1 の GAC 処理実験において高い除去性を示した分子内にベンゼン環を持つ 3 物質 (No. 14、15、29) が含まれており、GAC 処理とは挙動が異なった。

注入率 10mg/L 処理時間 30 分での各物質の除去率と水溶解度の関係を図-5 に示す。図-5 から、粉末活性炭処理での除去率は、図-3 の経年 GAC 処理の場合とは異なり、分子内のベンゼン環の有無によらず水溶解度と負の相関がある傾向が確認された。但し、両性界面活性剤 (No. 23) は、水溶解度が高いにもかかわらず高い除去性を示し (図-5 内の○)、3. 1 の経年 GAC 処理での調査結果と同様に、他の物質とは異なる挙動を示した。

4. まとめ

PRTR 対象物質のうち、本報告では LC-MS/MS 法による分析が可能な 48 物質について、室内実験により活性炭での除去性を調査した結果、以下の知見を得た。また、その活性炭除去性の一覧を付表に示した。

- (1) 新 GAC 処理では、48 物質中 44 物質が 80%以上の高い除去率を示した一方、水溶解度 100g/L 以上の脂肪族アミン 4 物質については 80%未満の除去率であった。
- (2) 経年 GAC 処理では、80%以上の高い除去率を示した物質は 48 物質中 32 物質であった。各物質の水溶解度と除去率の関係を調査した結果、分子内にベンゼン環を持つ物質は高い除去性を示すこと、水溶解度が 10g/L 以上かつベンゼン環を有しない物質は、経年 GAC 処理では中程度以下の除去性である傾向が確認された。
- (3) 粉末活性炭処理では、本市マニュアルによる 10mg/L の注入率において、80%以上の高い除去率を示した物質は 2 物質にとどまった。各物質の水溶解度と除去率の関係を調べた結果、両者の間には負の相関があり、GAC 処理とは異なりベンゼン環の有無によらないことが推察された。

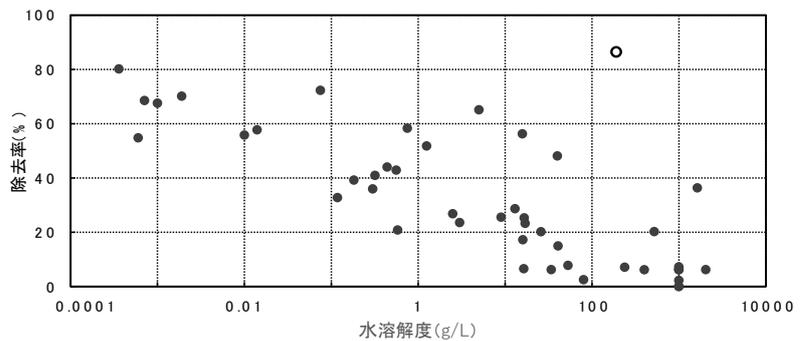


図-5 水溶解度と粉末活性炭処理による除去率の関係
(粉末活性炭注入率：10mg/L、処理時間：30分)

【参考文献】

- 1) 厚生労働省：「浄水処理対応困難物質」の設定について、平成 27 年 3 月 6 日付 厚生労働省健康局水道課長通知
- 2) 経済産業省：PRTR 制度に基づく届出データの公表について
https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/prtr/6a.html
- 3) 藪内宣博、北本靖子：大阪市における PRTR 第 1 種指定化学物質の水質事故リスク評価、令和元年度全国会議(水道研究発表会)講演集、日本水道協会、856-857 (2019)
- 4) 人見文隆、藪内宣博、北本靖子、平林達也：大阪市の水質事故リスク評価に基づく HS-GCMS 及び GC-TOF を用いた PRTR 第 1 種指定化学物質の迅速測定法の検討、第 63 回研究発表会概要集、日本水道協会関西地方支部、214-217 (2020)
- 5) 鶴田朋子、吉村誠司：LC-MS/MS 法による PRTR 第 1 種指定化学物質の測定法の検討、第 68 回研究発表会概要集、日本水道協会関西地方支部、48-51 (2025)
- 6) 厚生労働省：職場のあんぜんサイト https://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen_pg/GHS_MSD_FND.aspx

本報告は、日本水道協会関西地方支部研究発表会にて発表したものである。

(巽有紀子、鶴田朋子、吉村誠司：活性炭による PRTR 第 1 種指定化学物質の処理性について、第 68 回研究発表会概要集、日本水道協会関西地方支部、40-43 (2024).)

付表 調査対象物質の活性炭除去性

No.	物質名	除去性		
		新GAC	経年GAC	粉末活性炭
1	4-ヒドロキシ安息香酸メチル	◎	◎	○
2	4-ターシャリ-ブチルフェノール	◎	◎	○
3	1,3,5-トリス(2,3-エポキシプロピル) -1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン	◎	○	○
4	1,3-ジフェニルグアニジン	◎	◎	○
5	イプシロン-カプロラクタム	◎	×	×
6	3-アミノ-1-プロペン	○	○	×
7	N,N-ジメチルホルムアミド	◎	×	×
8	ビスフェノールA	◎	◎	○
9	2-アミノエタノール	×	○	×
10	N,N-ジシクロヘキシルアミン	◎	○	×
11	ペルオキシ二硫酸の水溶性塩	◎	○	○
12	2,6-ジ-ターシャリ-ブチル-4-クレゾール (BHT)	◎	◎	○
13	4,4'-メチレンジアニリン	◎	◎	○
14	o-フェニレンジアミン	◎	◎	×
15	m-フェニレンジアミン	◎	◎	×
16	p-フェニレンジアミン	◎	◎	○
17	アクリルアミド	◎	×	×
18	4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	◎	◎	○
19	フタル酸ノルマル-ブチル=ベンジル	◎	◎	○
20	無水フタル酸	◎	○	×
21	p-ノニルフェノール	◎	◎	○
22	ピリジン	◎	○	×
23	N,N-ジメチルドデシルアミン=N-オキシド	◎	◎	◎
24	ジメチルアミン	×	×	×
25	o-クレゾール	◎	◎	○
26	m-クレゾール	◎	◎	○
27	p-クレゾール	◎	◎	○
28	トリエチルアミン	○	○	×
29	アニリン	◎	◎	×
30	o-トルイジン	◎	◎	○
31	p-トルイジン	◎	◎	○
32	無水マレイン酸	◎	○	×
33	モルホリン	◎	○	×
34	フタル酸ジ-ノルマル-ブチル	◎	◎	○
35	りん酸トリフェニル	◎	◎	○
36	二アクリル酸ヘキサメチレン (HDDA)	◎	◎	○
37	2-メルカプトベンゾチアゾール	◎	◎	○
38	フタル酸ジアリル	◎	◎	○
39	オルト-アニジン	◎	◎	○
40	N,N-ジメチルアセトアミド	◎	×	×
41	トリブチルアミン	◎	◎	○
42	りん酸トリトリル	◎	◎	◎
43	テレフタル酸	◎	×	○
44	3,3'-ジシクロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン	◎	◎	○
45	ヘキサデシルトリメチルアンモニウム=クロリド	◎	◎	○
46	ベタナフトール	◎	◎	○
47	N-(1,3-ジメチルフェニル)-N'-フェニルパラフェニレンジアミン	◎	◎	○
48	m-トルイジン	◎	◎	○

* 除去率 80%以上を◎、20%以上 80%未満を○、20%未満を×として示した。

* 粉末活性炭については、注入率 10mg/L、処理時間 30 分での除去性で評価した。