

## 環境教育の資料作成IX

—活性炭による水の浄化—

相浦 哲・河野慎也\*・大久保道太\*\*・佐藤成哉

## Teaching Materials for Environmental Education IX

—Water Clarification using Activated Carbon—

Satoshi AIURA, Shinya KAWANO \*, Michita OHKUBO \*\* and Shigeya SATO

(Received September 1, 2000)

As one of the teaching materials for environmental education, the clarification power of activated carbon (granular), especially for the ammonium ion ( $\text{NH}_4^+$ ) in river water, has been investigated. It was found that about 60% of ammonium ions can be easily eliminated by dipping activated carbon in its solution. Moreover, by passing the solution through a column of the activated carbon, more than 90% can be removed. It was found that chacoal could adsorb ammonium ions similarly to activated carbon, and that this adsorptive activity is remarkably influenced by the specific surface area and raw materials. Both activated carbon and chacoal were applied to the removal of ammonium ions in river, and satisfactory results were obtained.

These results support the idea that activated carbon is of great value for teaching about the environmental in compulsory education.

**Key words :** Environmental Education, Water pollution, Activated Carbon

### 1. 緒 言

水は、人間はもとよりすべての生き物の生命維持にとって必要不可欠なものである。そのためいついかなる時にも安全な水の供給確保が私たち全生物の恒久の願いである。しかし水の主要な供給源である河川は、私たちの生活様式の急変に伴う生活雑排水や産業排水などによって汚染され、深刻な社会問題としてマスコミ等で報道されている。本研究室でも平成4年度より熊本県および九州各県の主要河川の汚染の状況を調査し続けているが、河川によっては水質悪化が進んでいる結果も観測されている。このような現状を鑑み、各地方自治体や環境保護団体はさまざまな河川の保護・保全運動を展開している<sup>1~4)</sup>。

一般家庭においては、安価で美味しい水を得るために浄水器が急速に普及してきた。これは活性炭の極めて広い表面積 ( $800 \sim 1600\text{m}^2/\text{g}$ ) に起因する高い吸着能を利用したものである。また、冷蔵庫の脱臭剤や観賞用熱帯魚の水槽内の水質浄化など、日常生活のさまざまな分野で広汎に利用されている<sup>5~7)</sup>。

そこで、これから理科教育の教材（環境教育、選択理科や総合的な学習の時間など）として

\* 玉名市立玉名中学校

\*\* 熊本大学大学院教育学研究科

活性炭や木炭は十分活用できるのではないかと考え、それらの有用性について研究を行ったので、ここに報告する。

## 2. 実験

### 2.1 装置

- 吸光光度計（日本分光 可視紫外分光光度計 UVTEC-660 (10mm ガラスセル)）
- イオン分析システム II (東亜電波 ICA-3000 (カラム PCI-201S))
- 攪拌機 (タレンスター F6-A)

### 2.2 試薬

〈アンモニウムイオン標準溶液：1000ppm〉

- 市販の塩化アンモニウム（特級 3.82g / ドル）を調製して保存溶液とし、適宜希釀して用いた。なお本文中の試料溶液はアンモニウムイオン標準溶液 [10ppm] とする。

〈アンモニウムイオン定量法〉

- フェノールブルシッド Na : フェノール [5g] とニトロブルシッド [25mg] を水で [500ml] に調製

- 次亜塩素酸 Na : 次亜塩素酸 [20ml] と水酸化ナトリウム [10g] を水で [1ドル] に調製

〈イオンクロマト法〉

- 溶離液 [pH4]: 10mM- フタル酸 [250ml] と 0.1M- ト里斯ヒドロキシメチルアミノメタン [24ml] を水で [1ドル] に溶解した後、吸引ろ過（メンブランフィルター 0.22μm）・脱気 (30 ~ 60 分) して調製

〈その他〉

- 溶液の調製にはすべてイオン交換水を用いた。

### 2.3 標準操作法

〈定量法〉

- |                           |                   |
|---------------------------|-------------------|
| ○比色法 (アンモニウムイオン: ~ 10ppm) | ○イオンクロマト法         |
| 試験管 (10ml)                | ・流速: 1.0ml / min. |
|                           | ・注入量: 100 μl      |
| ニトロブルシッド Na               |                   |
| 次亜塩素酸 Na                  |                   |
| 室温放置 (60 分)               |                   |
|                           |                   |
| 吸光度測定 (630nm 対照: 水)       |                   |

## 3. 結果及び考察

### 3.1 活性炭の吸着力

一口に炭といっていろいろな種類がある。そこで、まず最初に比較的安価で誰にでも簡単に

入手可能な観賞魚用の顆粒状活性炭（以後活性炭とする）を選び、活性炭の吸着・除去能についてアンモニウムイオンを指標として詳細な検討を行った。なお、アンモニウムイオンの空気酸化による亜硝酸及び硝酸イオンへの変化については、本実験中には認められなかった（操作1参照）。

〈操作1〉ビーカー（1ヶ月）に試料溶液[200ml]を入れて4時間攪拌（300rpm）後、得られた上澄み液中の亜硝酸・硝酸イオン濃度をイオンクロマト法で測定する。

### （1）静置法

操作2に従い、静置法による活性炭の吸着量を調べてみたが、表1に示すように吸着量は用いたアンモニウムイオン量に関わらず、1日で約6割が、その後は緩やかに吸着されていった。本法は、水溶液中に活性炭をただ入れただけの実験としては一番簡単な方法であるにもかかわらずこのような結果（1日で約6割の除去）が得られたことは、「活性炭のすごさ」を再認識させる優れた教材として十分学校現場で活用できるものと思われる。

〈操作2〉PETボトル（500ml）に活性炭[100g]と試料溶液[0.5・1・10ppm, 200ml]を入れて密閉し、室温で一定期間静置後、上澄み液中のアンモニウムイオン濃度を比色法で測定する。

### （2）攪拌法

#### ① 攪拌速度

前述の静置法は、活性炭と水溶液との動き（攪拌）が全くない状態での測定であり、活性炭の働きから考えるともっとも悪い実験条件である。そこで吸着率を高めるために、攪拌法によるアンモニウムイオンの吸着量について調べてみた（操作3参照）。その結果、表2に示すように、ゆっくりとした攪拌（100rpm）でも12時間でほぼ100%の吸着量が得られ、静置法に比べ遙かに短時間で効率よく吸着除去できることが分かった。さらに、攪拌速度を上げて吸着時間の短縮と吸着率の向上を目指したが、これ以上の結果を得ることはできなかった。

〈操作3〉ビーカー（1ヶ月）に活性炭[100g]と試料溶液[200ml]を入れて一定時間攪拌し、得られた上澄み液中のアンモニウムイオン濃度を比色法で定量する。

#### ② 形状

活性炭と溶液との接触頻度が吸着率に影響を与える事が分かったので、次に活性炭の表面積（顆粒状:800m<sup>2</sup>/g ~ 1600m<sup>2</sup>/g）と吸着量との関係について調べてみた。その結果、粉末状活性炭は、非常に短時間で吸着除去す

表1 アンモニウムイオンの吸着量（μg）

放置 (日)	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]		
	100	200	2000
1	56	122(61)	1170(59)
3	57	148(74)	1327(66)
7	70	166(83)	1415(70)
10	87	173(87)	1527(76)
14	88	176(88)	1678(84)

活性炭:[100g] ( ):吸着%

表2 攪拌速度と吸着量（μg）

攪拌 (H)	攪拌速度(rpm)		
	100	200	300
1	1502(75)	1476(74)	1376(69)
3	1560(78)	1573(79)	1457(73)
5	1737(87)	1714(86)	1783(89)
9	1945(98)	1907(95)	1911(95)
12	1970(99)		

活性炭:[100g] ( ):吸着%

試料:10ppm(2000 μg/200ml)

表3 形状と吸着量（μg）

攪拌 時間 (H)	活性炭量(g)		
	粉末 (50)	顆粒 (50)	顆粒 (100)
1	71	22	37
3	—	30	55
5	—	34	71
12	76	49	96

試料:100 μg(0.5ppm×200ml)

ることができ（操作4および表3参照），活性炭の表面積を広げる（活性炭粒子を小さくする）ことは吸着時間の短縮・効率化に対して顕著な効果をもたらすことが分かった。なお、活性炭（粉末状）は実際に汚水処理場や浄水施設でも不純物の除去に使われている。

〈操作4〉活性炭（顆粒）を乳鉢で潰して得られた粉末状活性炭 [50g] を試料溶液 [0.5ppm, 200ml] に入れて一定時間攪拌する。その後、得られた上澄み液 [数 ml] をろ過し比色法で定量する。また、対照実験として顆粒状活性炭 [50g] でも同様の実験をした。

### (3) カラム法

次に活性炭の吸着力を調べる方法として塩ビ管に活性炭を詰めて、そこに試料を流すカラム法が考えられる。実際、河川水は一方向（上流→下流）に流れしており、本法は実際の河川水の流れを想定していると考えることができるので、本法での吸着・除去能について詳細な検討を行った。

#### ① 流速

カラム中の試料溶液の流速と吸着量との関係について、操作5に従って調べてみた。なお、流速のおおよその目安は、 $1\text{cm}^3/\text{秒} = \text{試料液 [200ml]} / \text{流し終わるまでに約4分かかる程度}$ とする。その結果、流速を遅くする一すなわち、長い時間をかけてゆっくりとカラムを流すと吸着率が上昇することが分かった（表4参照）。

〈操作5〉活性炭 [100g] を詰めたカラム ( $\phi 1.6\text{cm} \times 1\text{m}$ ) に試料溶液 [200ml] を流し、得られた溶出液中のアンモニウムイオン濃度を比色法で定量する。

#### ② 滞留

流速を遅くすると吸着率の上昇が認められた。そこで、さらに流速を遅くすればどうなるかを調べる目的で滞留を行ってみた。その結果、滞留させることにより吸着率が上がる（約10%の増加）ことはわかつたが、滞留時間（1～7時間）に関しては顕著な違いは見られなかった（表5参照）。

〈操作6〉活性炭 [100g] を詰めたカラム ( $\phi 1.6\text{cm} \times 1\text{m}$ ) に試料溶液 [200ml] を流し、一定時間放置後滴下する（流速： $24\text{秒}/\text{cm}^3$ ）。得られた溶出液中のアンモニウムイオン濃度を比色法で定量する。

#### ③ カラムの長さ

用いるカラムを長くすればそれだけ吸着量が増えるのではないか（カラムが長いとその分活性炭層が長くなる⇒接触回数が多くなる⇒吸着量が増える）と考え、活性炭の量を一定にしてカラムの長さと吸着量との関係について調べてみた。その結果、カラムの長さと吸着量との間には正の相関が認められ、活性炭層を長くする

表4 流速と吸着量

流速	吸着量( $\mu\text{g}$ )
1	761(38)
12	1059(58)
24	1260(63)

活性炭 : [100g]

( ) : 吸着%

表5 滞留時間と吸着量

時間	吸着量( $\mu\text{g}$ )
0	1260(63)
1	1480(74)
7	1439(72)

活性炭 : [100g]

( ) : 吸着%

表6 カラムの長さと吸着量

長さ( $\phi \text{cm} \times \text{m}$ )	吸着量( $\mu\text{g}$ )
$2.0 \times 0.5$	1047(52)
$1.6 \times 1.0$	1260(63)
$1.3 \times 1.6$	1322(66)

活性炭 : [100g]

( ) : 吸着%

⇒流域面積を小さくする⇒活性炭 1粒 1粒に対して溶液 1滴 1滴が効率よく接する⇒吸着率が上昇することが分かった（表 6 参照）。

〈操作 7〉 活性炭 [100g] を詰めたカラム ( $\phi$  2.0cm × 0.5m,  $\phi$  1.3cm × 1.6m) に試料溶液 [200ml] を流して 1 時間放置する。その後自然滴下 (24 秒/cm<sup>3</sup>) して得られた溶出液中のアンモニウムイオン濃度を比色法で定量する。

#### ④ 形状

活性炭の吸着量は、前述したように、接触面積と正の相関がある。しかしながら今まで取り扱いの容易さから顆粒状を使って実験を行ってきた。今回は、攪拌法の時と同様に顆粒を潰して得られた粉末を用いて吸着量を測定した（操作 8 参照）。その結果、粉末状は顆粒状の約 2 倍の吸着力があることが分かった（表 7 参照）。

表 7 形状と吸着量 (μg)

形 状	粉 末		顆 粒		
	使用量 (g)	50	100	50	100
試料濃度 (μg)	100	100	2000	100	100
吸着量 (μg)	82	100	1933	32	76

試料 : 2000 μg (10 ppm × 200 ml)

〈操作 8〉 粉末活性炭を詰めたカラム ( $\phi$  1.6cm × 1.0m) に試料溶液 [200ml] を流し、得られた溶出液中のアンモニウムイオンの濃度を比色法で定量する。

#### ⑤ 活性炭の種類と吸着量

市販の活性炭にはいろいろな種類があるので、活性炭の種類と吸着量との関係について調べてみた（操作 9 参照）。その結果、実験用 (2300 円 / 500g) は観賞魚用 (400 円 / 500g) よりもわずかに高い吸着率（実験用 = 81%，観賞魚用 = 74%）を示したが、吸着除去の実験に用いる場合は安価な方で十分であると思われる。一方、実験用活性炭からは気泡が激しく吹き出してきたので、「活性炭が不純物を吸着している」という実感が体験できるので、教材として十分活用できるものと思われる。

〈操作 9〉 実験用活性炭 [100g] を詰めたカラム ( $\phi$  1.6cm × 1.0m) に試料溶液 [200ml] を流し、カラム内で 1 時間放置する。その後自然滴下（流速：24 秒/cm<sup>3</sup>）して得られた溶出液中のアンモニウムイオン濃度を比色法で定量する。

### 3・2 木炭の吸着力

活性炭は、高い吸着能を得るために木炭に薬品処理して製造した、いわば人工吸着物の王様である。そこで、処理する前の木炭ではどれくらいの吸着力があるのか調べてみることにした。なお、使用した木炭は一般に市販されているナラ炭を用いた。

#### ① 粒径

これまで述べてきたとおり、炭の吸着力は表面積と比例関係にあるので、ナラ炭も粒径をいろいろと変えながら、粒径の大きさと吸着力との関係をカラム法（操作 10 参照）と攪拌法（操作 11 参照）によって調べてみた。その結果、どちらの方法で実験をしても、活性炭同様、粒径が小さくなる（つまり表面積が広くなる）につれて吸着率が向上することが確認できた（表 8 参

照). また、カラム法については、表面積の効果だけでなく、木炭粒子が小さくなつたことによるカラム内の高い木炭密度のため、溶液が効率よく木炭と接しながら通過することで、高い吸着率を示すようになったと推測される。

また、活性炭 100g の吸着率(約 74%)を得るためにには、3 ~ 5mm 程度の木炭が必要(吸着率 = 75%)である。つまり自然のままの状態である木炭であっても粒径を細かく(表面積を広げる)するだけで十分に活性炭と同等もしくはそれ以上の吸着率が得られることが分かった。また搅拌法においても活性炭同様にまず一気に吸着を始めその後は徐々に吸着していくようである。ただし木炭は活性炭に比べ粒子が崩れやすい。

〈操作 10〉ナラ炭を金槌で碎き、粒径を揃える(粒径: ①粉末状 ②1 ~ 3mm ③3 ~ 5mm ④5 ~ 10mm)。得られた炭 [100g] を詰めたカラム (1.6cm × 1m) に、試料溶液 [200ml] を流しカラム内で 1 時間放置後、滴下する(流速: 24 秒/cm<sup>3</sup>)。滴下終了後、流出液中のアンモニウムイオン濃度を比色法で測定する。なお、粉末状の場合は自然滴下で行う。

〈操作 11〉ビーカー (1L) に粒径を揃えたナラ炭 [100g] と試料溶液 [200ml]を入れ、速度 [100rpm] で搅拌する。その後一定時間毎に上澄み液をとり比色法で定量する。なお、粒径は粉末、1 ~ 3mm, 3 ~ 5mm を用いた。

## (2) 木炭の種類と吸着量

一概に木炭といつてもその種類は原木や製造方法により数十種類にも分類される。従って、木炭の吸着能は原木の種類やその製法によりかなり異なるのではないかと考え、比較的入手可能な数種類の木炭を選び、これら木炭の吸着率をカラム法(操作 12 参照)と静置法(操作 13 参照)によって調べてみた。なお、選考基準は以下の通りである。

[製造法から] 黒炭: 400 ~ 700°C で炭化 → 窯内で冷却 → 軟質

白炭: 1000°C 以上で炭化 → 窯外に出し灰の中で冷却 → 硬質

[原木の種類から] 主な木炭: ナラ・カシ・クヌギ・クリ・マツ・カエデ等(計 20 以上)

その結果、全体的に白炭よりも黒炭の方が高い吸着率を示し、特にクヌギ炭と竹炭が優れていたことが分かった。また、黒炭はすべて比較的簡単に金槌で碎く、または手で引き裂くことができたのに対し、白炭(特に備長炭の場合)はなかなか細かくならず何度も金槌で叩かなければならず、黒炭と白炭との硬度差(白炭 = 黒炭 × 2 ~ 5)を切実に体験した。さらに内部表面積に関しても、黒炭(約 400m<sup>2</sup>/g)と白炭(約 200m<sup>2</sup>/g)とでは明確な違いが認められた。従って、本実験で得られた吸着率の違いは密度や内部表面積に起因しているためと思われる(表 9, 10 参照)。

表 8 木炭の粒径と吸着量

粒径 (mm)	カラム法		搅拌法	
	吸着量 (μg)		吸着量 (μg)	
粉末	1961(98)		①1888(94)	
1~3	1782(89)	①1290(65) ③1787(89) ⑤1932(97)		
3~5	1506(75)	①1184(59) ③1333(67) ⑤1715(86)		
5~10	834(42)			

ナラ炭: [100g] 試料: 2000 μg (10 ppm × 200 ml) ( ): 吸着%

[注] ①~⑤: 搅拌時間(H) 回転速度: 100 rpm

表9 種類と吸着量 一カラム法-

木炭 種類	吸着量 ( $\mu\text{g}$ )	表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
黒炭:ナラ	1644(83)	395
カシ	1506(75)	375
クヌギ	1731(87)	392
竹	1843(92)	300~400
白炭:備長炭	1456(73)	277
活性炭	1480(74)	800~1600

木炭: [3~5mm × 100g] ( ): 吸着 %

試料: 2000 $\mu\text{g}$  (10ppm × 200ml)

備長炭(ウバメガシ)

表10 種類と吸着量 一静置法-

放置	ナラ	カシ	クヌギ	竹	備長炭
1	562(56)	542(54)	584(58)	623(62)	548(55)
3	666(67)	642(64)	751(75)	785(79)	617(62)
7	826(83)	868(87)	949(95)	992(99)	796(80)

[注]木炭: [3~5mm × 50g] ( ): 吸着 %

試料: 1000 $\mu\text{g}$  (10ppm × 100ml)

〈操作12〉それぞれの木炭（ナラ炭、カシ炭、クヌギ炭、竹炭、備長炭）[3~5mm × 100g]を詰めたカラム（1.6cm × 1m）に試料溶液[200ml]を流し、カラム内で1時間滞留させる。その後、自然滴下（流速：24秒/cm<sup>3</sup>）して得られた溶出液中のアンモニウムイオン濃度を比色法で定量する。

〈操作13〉PETボトル（500ml）に木炭[3~5mm × 50g]と試料溶液[100ml]を入れ、そのまま密閉して室温静置する。その後得られた上澄み液を比色法で定量する。

### 3・3 実試料への応用

市販の木炭にも活性炭と同様かなりの量のアンモニウムイオンを吸着・除去する力があることが分かったので、木炭を使って実際の河川水中のアンモニウムイオンの吸着除去を行ってみた。その結果、表11に示すように、実際の河川水中のアンモニウムイオンも吸着除去できることが確認できた。しかし、アンモニウムイオンの吸着率は実験室レベルと比べ、低い結果（10%~30%の減少）しか得られなかった。河川水中にはアンモニウムイオンだけでなくいろいろな共存イオンや界面活性剤などが混在している。そのためカラム（木炭）で吸着を行う際には当然アンモニウムイオン以外の共存イオンも吸着している可能性があり、そのために低い吸着率を示したものと思われる。そこで、河川水中のアンモニウムイオン以外の吸着量を調べたところ、表12に示すような結果が得られ、木炭は陽イオンだけでなく陰イオンをも吸着することが確認できた。さらにCODの値が減少していることからイオンの吸着だけではなく有機物の吸着も確認できた。

表11 河川水中のイオン吸着 一カラム法-

河川名 (場所)	$\text{NH}_4^+$		$\text{Cl}^-$		$\text{NO}_3^-$	
	後/前	後/前	後/前	後/前	後/前	後/前
白川(小閻橋下)	25/47(47)	3.84/3.99(4)	3.03/3.22(6)			
井芹川(上熊本駅裏)	38/71(46)	3.97/4.22(6)	2.71/3.02(10)			
坪井川(熊本駅裏)	297/820(64)	5.55/6.26(11)	3.18/3.73(15)			
健軍川(月出付近)	56/116(52)	5.86/6.50(10)	3.08/3.52(13)			

木炭: [3~5mm × 100g] ( ): 吸着 %

[注]前・後:  $\mu\text{g}/200\text{ml}$  河川水 ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ : mg/200ml 河川水)

〈操作14〉カシ炭[3~5mm × 100g]を詰めたカラム（φ1.6cm × 1m）に河川水[200ml]を注ぎ、1時間放置後滴下する（流速：24秒/cm<sup>3</sup>）。得られた流出液中のアンモニウムイオン濃度を比色法で定量する。

表 12 木炭による浄化 (坪井川)

	$\text{NH}_4^+$ [ $\mu\text{g}$ ]	$\text{Cl}^-$ [ $\mu\text{g}$ ]	$\text{NO}_3^-$ [ $\mu\text{g}$ ]	$\text{SO}_4^{2-}$ [ $\mu\text{g}$ ]	COD [ppm]	酸性度 [pH]	導電率 [MS/cm]
浄化前	820	5898	3570	2988	3.1	7.5	0.33
	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
浄化後	260	5626	3473	2929	2.9	9.0	0.51

ナラ炭[3~5mm 100g] 河川水=200ml カラム=1m 滴下時間=100分

## 4. 結 語

活性炭はその強い吸着力を活かして冷蔵庫の脱臭剤や净水器として製品化され我々の日常生活に大いに貢献している。そこで、今回、活性炭や木炭が環境教育の教材として活用できなかどうか、アンモニウムイオンを指標として詳細な検討を行った。3種の異なった方法（静置法・攪拌法・カラム法）で活性炭の吸着率を測定した結果、溶液中に活性炭をただ入れただけの静置法でさえも約6割の、さらに攪拌法を用いれば数時間で約8割の吸着率を得ることができ活性炭の吸着能の凄さを再確認することができた。カラム法では粉末状活性炭を用いればほぼ完全に吸着・除去できることがわかったが操作上やや難がある（目詰まり飛散するなど）ので、教材として活用する場合には顆粒状活性炭（高価な薬品用ではなく市販の安価な観賞魚用）でも十分である。

市販の木炭についても活性炭と同様にその吸着能について調べてみたが、粒径を細かく（～5mm）すれば活性炭と同様の吸着能を示すことがわかり、木炭でも教材として十分活用可能であることが分かった。また、実際の河川水における調査でも確かにアンモニウムイオンを吸着・除去するが、同時にアンモニア以外の共存イオンも吸着していることが確認できた。そこで今後の課題としては今回指標としたアンモニウムイオン以外の水質汚染物質の種類と除去量の相關、特に窒素循環の観点から、亜硝酸・硝酸イオンを中心として調査していきたい。

森林国日本が生み出した伝統製品である木炭は、我々に燃料としての恩恵を与えてきた。そのように身近な木炭がもつ環境（水質）の浄化能の凄さを確認することで、環境保全－自然と人間との調和－を子どもたちに考えさせる環境教育の啓発運動・教材として十分に価値があるものと思われ、教材化や授業実践に活用できるものと確信している。

本研究の一部は、文部省科学研究費補助金（No.10680192）によって実施したものです。

## 参考文献

- 1) 熊本県；平成8年度 環境白書
- 2) 熊本市；平成6年度 熊本市公害白書
- 3) 保田仁資；やさしい環境科学 化学同人（1996）
- 4) 小島貞男；おいしい水の探求 日本放送出版協会（1985）
- 5) 小倉紀雄；調べる・身近な水 講談社（1987）
- 6) 岸本定吉；炭 創森社（1999）
- 7) 池嶋庸元；竹炭は効く 致知出版社（1999）