

NOM 共存下における固定層活性炭によるエストロゲンの除去

岐阜大学工学部
岐阜大学大学院工学研究科
岐阜大学工学部
岐阜大学流域圏科学研究センター
岐阜大学工学部

田中 秀典
鄭 恩貞
正会員 李 富生
正会員 湯浅 晶
正会員 松下 拓

1 はじめに

河川や湖沼などの水道水源に存在する微量汚染有機物質として 17βエストラジオール (E2) やエストロン (E1) などの天然女性ホルモンなどが懸念されている。これらの物質は、凝集-沈殿-砂ろ過からなる従来の浄水処理では除去しきれないため、活性炭を付加した高度な浄水処理が必要となると考えられる。粒状活性炭を充填した固定層吸着処理を行う場合、連続的な通水により活性炭の表面には生物膜が形成され、固定層内における有機物の除去は吸着と生物分解の両機構の働きにより行われる。こうした処理プロセスに E2 などのエストロゲンが流入した場合の除去性について検討した例はほとんどない。本研究では粒状活性炭カラム (GAC) と生物を植種させた生物活性炭カラム (BAC) に長良川の河川水をそれぞれ通水し、そこに E2 を間歇的に添加した場合の E2 に対する除去性能を検討した。

2 実験方法

2.1 生物種の剥離

BAC カラムの微生物源として、長良川下流に位置する採水地点 (長良橋) の河床堆積物を用いた。この堆積物に Mill-Q 水を加えて攪拌を 10 分程度行った後、5 分間静止しその上澄み液を微生物懸濁液とした。この懸濁液の MLSS は 5.1g/L、それに占める MLVSS の割合は 6.2%であると測定した。

2.2 回分式生分解実験

2.1 で獲得した懸濁液を反応器 (500mL の三角フラスコ) に 300mL 取り、ここに E2 を 25μg/L になるように添加した。これを好気と嫌気の両条件下において以下のように回分式生分解実験を行った。嫌気条件では湿潤した窒素を連続的に反応器に導入することにより系を嫌気に保った。好気条件では三角フラスコの口をアルミホイルで覆い、酸素の供給を図った。これらを振盪培養器で攪拌し、経時的にサンプル (10mL 程度) を採取した。採取したサンプルを速やかに遠心分離 (3500rpm、3 分) にかけて、その上澄み液を孔径 0.45μm のメンブランフィルターでろ過し、そのろ液を分析に供した。

2.3 連続通水試験

内径 2.5cm のカラムに粒径 0.425~0.59 と 1.0~1.19mm に篩い分けた 2 種類の粒状活性炭 F400 を充填厚さがそれぞれ 10cm と 20cm となるように正しく秤量したのちに、カラムに充填した。これらに 2.1 で獲得した懸濁液を流量 9mL/min で、2 日間循環させることにより微生物を活性炭へ固着させた。さらに比較検討のため、微生物を固着させないカラムも設けた。これらのカラムを表 1 のように称す。それぞれのカラムに連続的に導入させる水として、長良川の調査地点で採取した河川水 (TOC=0.6mg/L、E260=1.2m⁻¹) を、微生物を取り除くために予め孔径 0.45μm のフィルターでろ過したものを用いた。また、いずれのカラムにおいても、通水流量は 2.5mL/min とした。通水開始から 740 時間 と 834 時間経過した時点で、E2 をそれぞれ 70μg/L と 30μg/L となるよう添加し、E2 が間歇的に流入した場合のカラムの応答を検討してみた。

2.4 エストロゲン測定方法

E2 と E1 の分析は内部標準 LC/MS 測定法で行

表 1 カラムの構成

充填厚さ (cm)	活性炭 (mm)	生物なし	生物あり
10	0.425~0.59	GAC-1	BAC-1
	1.0~1.19	GAC-2	BAC-2
20	0.425~0.59	GAC-3	BAC-3
	1.0~1.19	GAC-4	BAC-4

った。また、E2 濃度が低いサンプルについては、固相抽出による濃縮を行った。ただし、濃縮は試料水 100mL に対し、固相抽出(Sep-Pak PS-2 カートリッジにより)、溶出(メタノール 5mL により)、乾固(N_2 流により)、再溶解(1mL の 20%メタノールにより)の手順を経て行われた。

3 結果と考察

3.1 回分式生分解実験

回分式実験の結果を図 1 に示す。好気と嫌気の両条件とも、E2 は経時的に減少し、それに伴って、E1 が増加し、その後次第に減少していく傾向が分かった。このことは E2 が E1 を経由して分解されたことを意味する。このプロセスの生起は暗所条件下では生分解によるものしか考えられないため、2.1 で獲得した懸濁液には E2 を分解する微生物が存在していることが明らかになった。

3.2 連続通水試験

通水 900 時間までの E260 の平均除去率と除去率の範囲を図 2 に示す。いずれの場合も、GAC カラムに比べて、BAC カラムの方が NOM に対する除去率が高くなっている。

通水開始から 740 時間を経過したときに、E2 が $70\mu\text{g/L}$ になるように河川水に添加した実験では、どのカラムにおいても、流出水から E2 と E1 は検出されなかった(定量下限値 5ng/L)。今回の実験条件では、E2 は活性炭の吸着のみによっても除去されることが明らかであり、BAC における生物の寄与を読み取ることはできない。その原因は、活性炭の吸着容量が十分に残されていること、E2 と競合吸着する NOM の濃度が低いことが考えられる。

そこで、通水 834 時間のときに、NOM 濃度を高くさせた供試水に E2 を再度添加した実験を行った。この供試水は $\text{TOC}=8\text{mg/L}$ の泥炭地水を長良川の河川水と混合することによって調整されたものであり、 $\text{TOC}=3\text{mg/L}$ であった。この供試水による通水時間は 24 時間とした。NOM の濃度が高いにも関わらずそれに対する除去率は通常の長良川水による通水試験の場合とほぼ同程度であった。E2 を $30\mu\text{g/L}$ となるように 4.5 時間添加し続けたときの LC/MS により測定した結果を図 3 に示す。前述の添加実験の場合と同様に、E2 と E1 の流出は見られず、除去率の視点から考えると、E2 または E1 は NOM に比べて吸着されやすいことが示唆された。

4 まとめ

剥離させた生物群種を用いる回分式生分解実験より、長良川の河床微生物の中には E2 を分解する菌種が存在すること、E2 の分解は嫌気下に比べ好気下の方が速いこと、好気と嫌気とも E2 は分解生成物である E1 への変換を通して分解されていることを明らかにした。また、E2 を間歇的に添加した連続カラム通水実験より、E2 は NOM に比べて除去率が高く、吸着処理されやすいことが分かった。

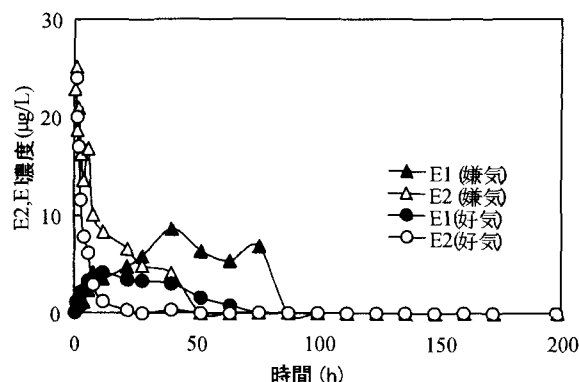


図1 好気と嫌気下におけるE2の分解挙動

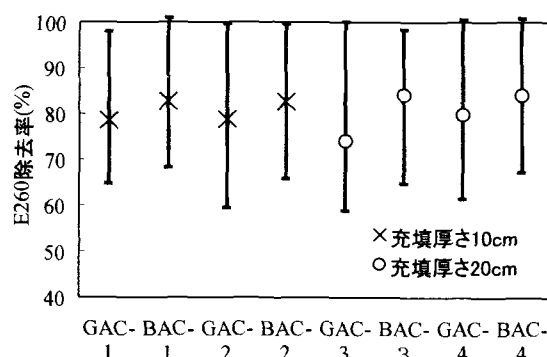


図2 通水試験における除去率の比較

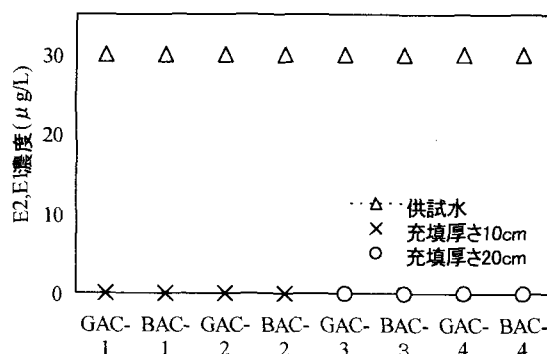


図3 高NOM下におけるE2,E1の除去性の比較