

NOMを長期通水させた固定層活性炭による天然女性ホルモンの除去

岐阜大学大学院工学研究科

田中 秀典

岐阜大学工学部

○森川 潤也

岐阜大学工学部

正会員

李 富生, 吉村 千洋

1 背景と目的

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、最近では17 β -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が問題視されている。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殆ど除去されないため、活性炭を付加した高度な浄水処理が必要になると考えられる。粒状活性炭を充填した固定層吸着処理を行う場合、河川水の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活性炭による吸着と生物膜による生物分解の両機構の働きにより行われる。一方、フミン質を中心とした天然有機物 (NOM) は自然水域に普遍的に存在し、このような水源水を長期通水させた場合、NOM の吸着により活性炭の吸着サイトが減少し、それにより天然女性ホルモンの吸着除去性が低下すると予測される。しかし、こうした処理プロセスに天然女性ホルモンが流入した場合の除去性についての検討例はほとんどない。

そこで、本研究では河川水を長期にわたって通水させた粒状活性炭 (GAC) カラムと生物を植種させた生物活性炭 (BAC) カラムに、E2 を添加した吸着実験を行い、吸着除去性を検討すると共に、活性炭吸着処理における生物膜の寄与や、関連物質の生分解経路を検討した。

2 実験方法

2.1 固定層活性炭カラム

本研究では、粒状活性炭(GAC)カラムとそれと対照させるため長良川の河床底質から剥離した生物を植種させた生物活性炭(BAC)カラムを用いた。活性炭と

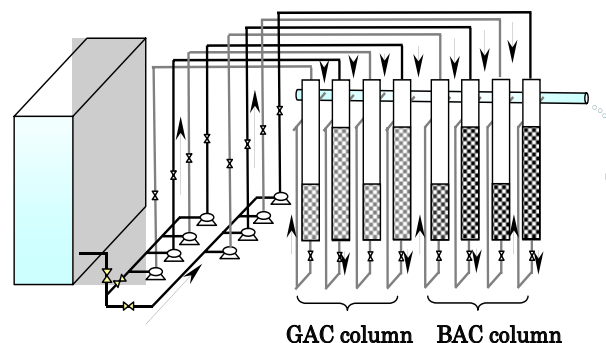


図1 固定層活性炭カラム実験のフロー

して粒径 $d=0.5-0.59\text{mm}$ 、 $1.0-1.19\text{mm}$ の2種類に篩いわけした活性炭を充填厚さがそれぞれ $L=10\text{cm}$ と $L=20\text{cm}$ になるように各々のカラムに充填した。固定層活性炭カラムの構成を表1に、通水実験のフローを図1に示す。

2.2 連続通水実験と E2 間歇添加実験

長良川河川水をそれぞれのカラムに 2.5mL/min で連続的に通水させ、原水及び処理水をサンプリングし、NOM の指標である UV260、DOC により除去性の検討を行った。

間歇添加実験は通水期間中に E2 をそれぞれ長良川河川水、又は高濃度の NOM を含有する泥炭地水に混合させた形で 5 時間程度行った。ただし、本実験で用いた長良川河川水、泥炭地水は微生物を取り除くために予め孔径 $0.45\mu\text{m}$ のフィルターでそれぞれろ過した。また、固定層内における E2 の挙動を把握するため、流出口だけでなく、流下方向でのサンプリングも行い、表層から 1, 2, 3, 5, 7, 10, 13, 16cm の深さの level で行った。E2 の分析は、内部標準 LC/MS 測定法で行った。

3 結果と考察

連続通水実験 (累積通水=540 日) における UV260 指標での NOM の流出挙動を図2に示す。通水時間が増すにつれて活性炭による吸着除去性が低下してきている。また、BAC カラムに比べて、GAC カラムの方が NOM の流出率が若干高い。活性炭粒径

表1 固定層活性炭カラムの構成

活性炭粒径 (mm)	充填厚さ (cm)	生物膜	
		なし	あり
0.5~0.59	10	GAC-1	BAC-1
	20	GAC-2	BAC-2
1.0~1.19	10	GAC-3	BAC-3
	20	GAC-4	BAC-4

d=1.0-1.19mm の場合を例にして比較すると、540 日までの累積吸着量が BAC3 と BAC4 はそれぞれ 0.354g、0.453g であるのに対し、GAC3 と GAC4 は 0.315g、0.389g とそれぞれ 12%、15%高くなっている。E2 を間歇的に添加した場合における固定層内の E2 の流出率（累積通水 5338、7506、9779、12851 時間経過時）を図 3 に示す。カラムの上層では累積時間が増えるにつれ、流出挙動が右にシフトしている。これは、河川水を連続通水させたことによって、NOM が吸着され、活性炭の吸着サイトが減少したことが考えられる。また、中層から下層で E2 の流出率に差がないのは、中層から下層の活性炭には E2 に対する吸着サイトが依然残っているためと考えられる。E2 を泥炭地水と混合して流入させた場合における NOM の累積吸着量と E2 の流出率（上層 2cm、中層 5cm、下層 10cm）の関係を図 4 に示す。NOM の吸着履歴により吸着除去性が低下し、流出率が徐々に高くなると予測されたが、上層を除けば流出率に大きな変化がみられなかった。このことから E2 と NOM は吸着サイトが異なると窺われた。E2 を間歇的に添加した場合における層内の DOC、UV260、E2 の流出率（12299 時間経過時）を図 5 に示す。固定層内の上層から下層へ向かって、E2、NOM が順次吸着されていくことがわかった。また、上層部において DOC と UV260 の流出が多くなっているが、それに比べると E2 の流出は著しく少なくなっている。この傾向から E2 は NOM 成分に比べて吸着除去されやすいことがわかった。また、UV260 に比べると DOC の方が流出率が高く、UV260 で検出される不飽和結合を有した成分以外の DOC 成分の吸着性は比較的弱いことがわかった。

4 まとめ

連続通水により、NOM の吸着時間の増加に伴って流出率が高くなること、GAC カラムより BAC カラムの方が吸着除去性が若干高いことがわかった。E2 の間歇添加実験より、固定層内において上層から下層へ向かって順次吸着されること、E2 の方が NOM に比べて吸着性が高いことがわかった。

参考文献

Li F., Yuasa A., Katamine Y., Tanaka H.: Breakthrough of natural organic matter from fixed bed adsorbents: investigations based on size-exclusion HPLC, *Adsorption*, Vol.13, pp.569-577, 2007

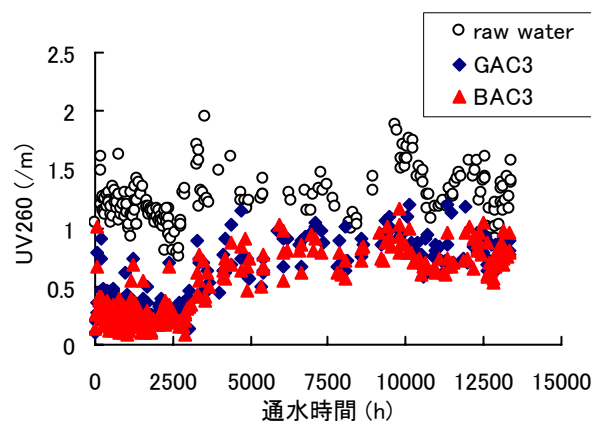


図2 低濃度 NOM の流出挙動(UV260 指標)

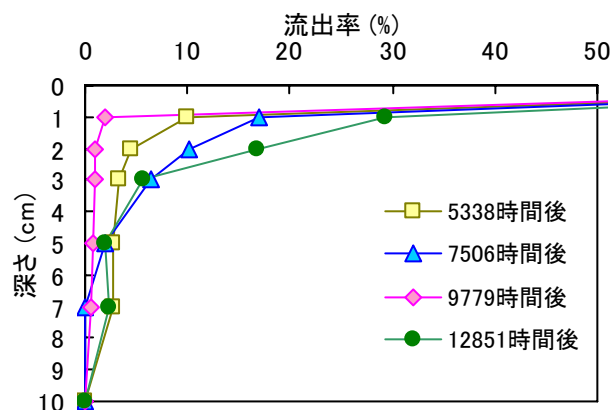


図3 低濃度 NOM 試料水に E2 を間歇的に添加した場合における E2 の固定層内の分布 (GAC3)

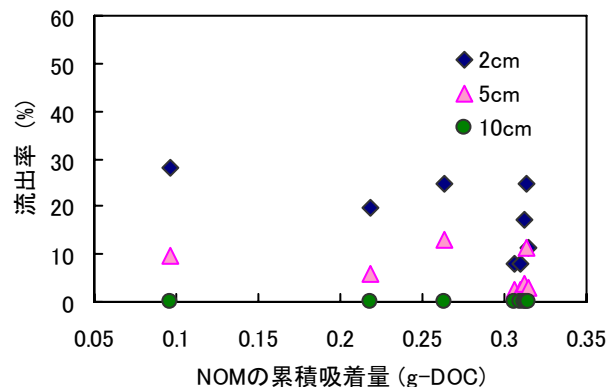


図4 NOM の累積吸着量と E2 の流出率 (高濃度 NOM と同時に加えた場合) の関係 (GAC3)

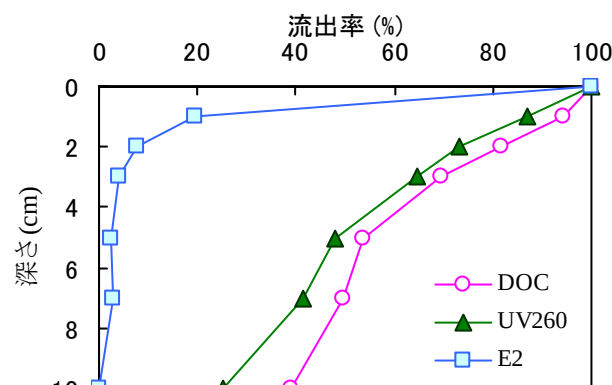


図5 活性炭層内における DOC、UV260、E2 の分布 (E2 と高濃度 NOM を同時に加えた場合)