

(11) 固定層活性炭カラムによる NOMと17 β エストラジオールの除去特性の検討

李 富生^{1*}・田中 秀典²・片峯 由裕²・湯浅 晶³

¹ 岐阜大学工学部社会基盤工学科 (〒501-1193 岐阜市柳戸1番1)

² 岐阜大学大学院工学研究科 (〒501-1193 岐阜市柳戸1番1)

³ 岐阜大学流域圏科学研究センター (〒501-1193 岐阜市柳戸1番1)

* E-mail: lifs@gifu-u.ac.jp

粒径が異なる2種類の粒状活性炭(GAC)を2種類の厚さに充填したカラム(GAC-1~GAC-4)と、同様のGACカラムに河床微生物を予め植種させた生物活性炭カラム(BAC-1~BAC-4)に、低濃度のNOMを含有する河川水を連続的に流入させた通水実験と、この河川水に17 β エストラジオール(E2)と高濃度の天然有機物(NOM)を含有する泥炭地水を短時間で単独または同時に添加した通水実験を行い、流出水中と固定層深さ方向でのNOMとE2の濃度変化、NOMの分子量分布、E2から生成したE1の挙動などを通じて、固定層活性炭によるNOMとE2の除去特性を検討してきた。NOMは分子量の広範囲に渡って吸着されること、波長260nmにおける吸光度(UV260)で示されない成分の一部は植種した生物により分解されること、E2はNOMより高い除去率で吸着(GACカラム)または、吸着と生分解の両機構(BACカラム)により水中から取り除かれること、などの重要な知見を得た。

Key Words : estrogens, NOM, adsorption, biofilm, granular activated carbon, molecular weight distribution

1. はじめに

人畜由来の天然女性ホルモン物質のうち17 β エストラジオール(E2)はエストロゲン様活性が著しく高いものとして懸念されている。この物質は活性汚泥処理プロセスにおいて他の生分解性の有機物とともに一部は除去されるが、除去しきれなかった分は河川や湖沼などの水道水源域に放出される¹⁻³⁾。

自然水域におけるE2の実態について、環境省は河川124ヶ所に対する濃度調査を行い、約4割にあたる54ヶ所でE2が検出された(検出下限値は0.0001 μ g/L)。また、湖沼、海域、地下水を対象とした調査では、それぞれ6地点中の2地点、17地点中の10地点、24地点中の3地点でE2が低濃度ながら検出された⁴⁾。自然水域に放出されるE2の大半は水中における様々な物理化学的・生物学的作用を受けて消失するが、その残りはそのままか、またはエストロン(E1)のような中間副次生成物質として水道原水に残存すると考えられ

る。このような物質は農薬や異臭味物質のように、分子サイズが小さいため、凝集・沈澱・砂ろ過からなる従来の浄水処理プロセスでは除去されず、活性炭吸着などの高度な浄水処理手法が必要となると考えられる。

活性炭によるE2やE1の吸着除去性に関して、単成分系水溶液を対象とした平衡吸着容量特性実験⁵⁾やフミン質が中心となる水中天然有機物(NOM)の吸着容量に与える影響を調べるための混合水溶液実験⁶⁾は幾らか報告されているが、吸着特性を表すもう一つの重要な指標である吸着速度特性についての検討は未だにないのが実態である。一般に、NOM存在下における特定な有機成分の平衡吸着容量特性はこれらの両被吸着質の相対的な吸着強度の相違のみならず、その存在割合(濃度割合)によっても変化する⁷⁾。その変化は両者による吸着サイトの奪い合いと、分子サイズが大きいNOMの吸着によって分子サイズの小さい有機成分の吸着に有効と考えられる活性炭の微細孔が閉塞されたことによるものと推測され、これらの機構により特

定の有機成分の吸着容量は著しく低下すると報告されている⁸⁾。しかし、こうした報告は平衡吸着容量を調べる回分式吸着実験の視点から得たものであり、被吸着質の吸着速度特性や吸着施設の操作・運転条件によってもその効率が大きく影響される固定層活性炭吸着プロセスによるものではない⁹⁾。一方、NOM 自身の吸着については、紫外外部吸光度や DOC の指標による NOM 全体を対象とした検討は多いものの、分子量や親水性などの物理化学的性状からみた検討は少ない。特に、固定層の層内における NOM の吸着に伴う分子量分布の変化パターンについては、報告が大変乏しい。さらに、固定層内に処理対象水を連続的に通水させると、活性炭の表面に生物膜が形成される。それによる効果、特に E2 に対する分解効果については報告が少なく、対応した研究が求められている。

そこで、著者らは市販の粒状活性炭を 2 種類の粒径の異なるものに篩い分け、それぞれを 2 種類の厚さで充填した固定層吸着カラム (4 本) と、長良川の河床底質から分離した生物を植種させた生物活性炭カラム (4 本) を作成し、それぞれのカラムに長良川の河川水を連続的に流入させた通水実験を実施した。また、降雨に伴う河川水中の NOM 濃度の上昇を想定し、その場合における各々のカラムの応答をも評価するため、長良川の河川水による通水期間中に高濃度の NOM を短時間流入させた通水実験と E2 を間歇的に流入させた通水実験を行い、NOM に対する除去特性を濃度変化と分子量分布の視点から検討するとともに、固定層深さ方向における E2 とその生分解副次生成物質である E1 の動きを追跡してきた。本論では、これまでに得た結果について報告する。

2. 実験条件と方法

2.1 活性炭と NOM を含有する試料水

活性炭として、有効径が 0.62mm、均等係数が 1.77 の粒状活性炭(GAC, Filtrasorb-400/Calgon / USA)を用いた。この活性炭をボールミルにて粉碎し標準篩いにより篩い分けし、粒径 $d=0.5\text{--}0.59\text{mm}$ と $d=1.0\text{--}1.19\text{mm}$ の二種類のものを回収した。回収した活性炭を Milli-Q 水にて洗浄することにより灰分を取り除き、105°C で乾燥させた後に、固定層吸着実験用活性炭とした。この粒状活性炭のみかけ密度と細孔孔隙比はそれぞれ 0.75g/cm^3 と 0.59 であった。

NOM を含有する試料水として、岐阜市を流下する長良川下流の河川水を用いた。この試料水を週 1 回の頻

度で採水地点から採取し、実験室内で予め Milli-Q 水 (約 1L) にて洗浄した孔径 $0.45\mu\text{m}$ のカプセルフィルター (ADVANTEC 社製、ポリエーテルサルホン材質) によりろ過した後に冷蔵貯蔵した。使用する前に室温に戻して実験用水槽に注いだ。ろ過は試料水中の微生物を含む懸濁物質を取り除くための前処理である。これまでに通水させた試料水の NOM については、UV260 (SHIMADZU 社製、UV-1600) と DOC (SHIMADZU 社製、TOC-V_{WS}) の両指標からみた濃度の変動が小さく、平均値としてそれぞれ $\text{UV260}=1.2\text{m}^{-1}$ 、 $\text{DOC}=0.54\text{mg/L}$ であった。また高濃度の NOM が流入してきた時の応答を調べる実験の場合、上述の試料水に高濃度の NOM を含有する泥炭地水を一定の割合で混合させた。この泥炭地水は北海道空知郡北村から採取した地下水であり、それに存在する NOM の分子量分布の形状や平衡吸着容量特性が長良川水中の NOM と類似していることから^{9,10)}、台風や降雨時で長良川に流入する NOM の代替物として用いた。ただし、混合に先立ち、冷蔵貯蔵の泥炭地水は長良川の河川水の場合と同様に、孔径 $0.45\mu\text{m}$ のカプセルフィルターによりろ過した。ろ過後の水質は $\text{UV260}=25.3\text{m}^{-1}$ 、 $\text{DOC}=8.2\text{mg/L}$ であった。

2.2 エストラジオール(E2)の原液

市販の E2 標準物質 (和光純薬) 約 0.2g を計りとして Milli-Q 水 (約 7L) に移し、室温 20°C の恒温室にて 24 時間攪拌した後、孔径 $0.2\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過した。そのろ液を E2 の原液として添加実験に供した。原液中の E2 濃度は約 $900\mu\text{g/L}$ と定量した。

2.3 固定層活性炭カラムの構成

内径 2.5cm の塩化ビニル管をカラムとして用いた。カラムに正しく秤量した $d=0.5\text{--}0.59\text{mm}$ と $d=1.0\text{--}1.19\text{mm}$ の 2 種類の活性炭を充填厚さがそれぞれ $L=10\text{cm}$ と $L=20\text{cm}$ になるように湿式法にて充填し、GAC-1, GAC-2, GAC-3, GAC-4 の固定層活性炭カラムとした。ただし、カラムへの充填に先立ち、秤量した活性炭を Milli-Q 水に入れ、吸引脱気により細孔内の空気の排除を図った。これらの GAC カラムにおける活性炭の充填量などを表-1 に示す。

また、GAC カラムと対照させるため、生物を植種した生物活性炭カラムを設けた。上述の GAC カラムと同様な手順で設けた 4 本の GAC カラムに、長良川の採水地点で採取した河床底質から剥離した懸濁液 ($\text{MLSS}=5100\text{mg/L}$ 、 $\text{MLVSS}=322\text{mg/L}$) 0.5L をそれぞれ流量 9mL/min で 48 時間循環させ、それにより河床微生物の活性炭表面への植種を図った。これらのカラムを

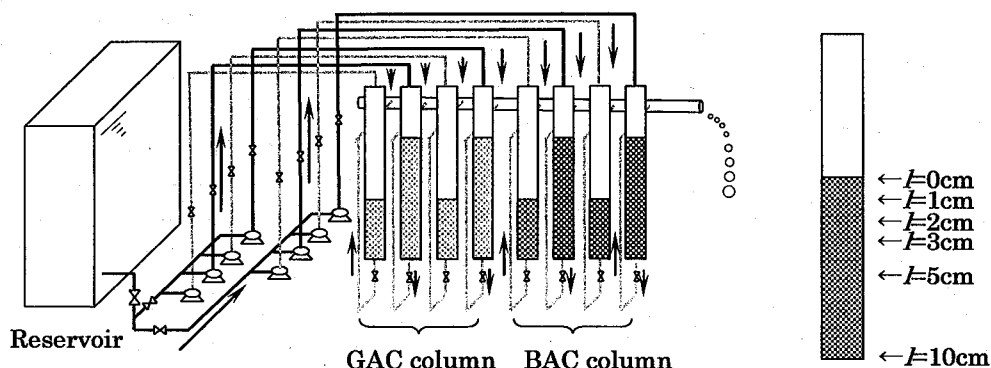


図-1 固定層活性炭カラム実験のフローと鉛直方向におけるサンプリングの位置

表-1 固定層活性炭カラムの充填厚さや空塔接触時間などの設定条件

カラム	粒径 (cm)	充填量 (g)	充填厚さ (cm)	みかけ間隙率 (%)	空塔接触時間 (min)
GAC-1	0.5-0.59	25	10	32.1	19.5
GAC-2	0.5-0.59	50	20	32.1	39.0
GAC-3	1.0-1.19	32	10	13.0	19.5
GAC-4	1.0-1.19	64	20	13.0	39.0
BAC-1	0.5-0.59	25	10	32.1	19.5
BAC-2	0.5-0.59	50	20	32.1	39.0
BAC-3	1.0-1.19	32	10	13.0	19.5
BAC-4	1.0-1.19	64	20	13.0	39.0

表-2 採水地点(長良川下流)の河床から剥離させた懸濁液の循環通水による生物種の植種条件

カラム	粒径 (mm)	循環懸濁液量 (L)	循環通水前SS (g/L)	循環通水後SS (g/L)	活性炭に付着したSS (mg-SS)/(g-GAC)
BAC-1	0.5-0.59	0.5	5.1	2.2	58.8
BAC-2	0.5-0.59	0.5	5.1	2.2	29.1
BAC-3	1.0-1.19	0.5	5.1	1.3	59.7
BAC-4	1.0-1.19	0.5	5.1	1.6	27.1

BAC-1, BAC-2, BAC-3, BAC-4 とした。循環前後の懸濁液の MLSS 濃度からこれらのカラムに植種した浮遊物質の量は 29.1~76.4(mg-SS/g-GAC)であることがわかった。BAC カラムにおける活性炭の充填量などを表-1 に、また、それぞれの BAC カラムに植種した浮遊物質の量を表-2 に示す。

剥離した懸濁液中における生物群種の有無と活性を確認するため、予備実験として、E2 とグルコースをそれぞれ添加した回分式生分解実験を好気と嫌気の両条

件下で行った¹¹⁾。これら両物質の添加濃度はそれぞれ 30μg/L と 10mg/L とし、MLSS の濃度は 5100mg/L と 1000mg/L の 2 段階とした。その結果、表-3 に示されているように、①好気と嫌気の両条件とも、E2 とグルコースは分解されること、②嫌気に比べると好気の方が分解が速いこと、③E2 の消失に伴って E1 が形成され、その後次第に減少していくことなどが示され、剥離した懸濁液には E2 とグルコースを分解できる菌種が存在していることが明らかになった。実際に活性炭表面

に付着された浮遊物質（表-2）のなかに、このような菌種が含まれているとすれば、生物活性炭としての E2 に対する分解効果が期待される。ただし、植種した生物の菌種別密度からみた組成（個数百分率）が剥離した懸濁液中と一致するかどうかは MLSS と MLVSS の両指標から判断できないので、表-3 に示す予備回分式実験の結果から直接に E2 の BAC 内での分解挙動を推測することはできない。

2.4 通水実験

通水実験のフローを図-1 に示す。貯水槽から試料水を一定の流量（2.5mL/min）となるようにポンプにて下降流方式でカラムの上端から流入させ、カラムの下端の流出口から処理水を経時的にサンプリングした。カラム内の水位の低下を防ぐため、カラムからの流出水は高い位置に設けられた排水管に流出させる配管方式

表-3 回分式生分解実験による E2 と Glucose の半減期 ($t_{1/2}$, hr) (表-2 の剥離懸濁液を対象)

MLSS (mg/L)	Glucose ($C_0=10\text{mg/L}$)		E2 ($C_0=30\mu\text{g/L}$)	
	嫌気	好気	嫌気	好気
1000	10.8	8.1	14.3	8.6
5100	8.6	3.8	6.5	1.6

0.45 μm のメンブランフィルターでろ過した試料水を対象とした。評価項目は溶存有機炭素 (DOC)、波長 260nm における吸光度 (UV260)、分子量分布、E2 及び E1 とした。分子量分布の測定は高速サイズ排除クロマトグラフィー (HPSEC) によって行った¹²⁾。また、E2 と E1 の分離定量は内部標準・液体クロマトグラフィー/質量分析法 (LC/MS) によって行った¹³⁾。ただし、内部標準物質としてそれぞれ E1 と E2 の同位体元素であ

表-4 E2 と高濃度の NOM を短時間流入させた実験条件

添加実験	添加物質	添加時までの 連続通水時間 (hr)	NOM 濃度		E2 濃度 ($\mu\text{g/L}$)
			DOC (mg/L)	UV260 (m^{-1})	
第1回	E2	742	0.5	1.2	30.0
第2回	NOM _{pw}	834	2.7	9.0	—
	NOM _{pw} +E2	854	3.0	9.0	30.0
第3回	NOM _{pw}	1149	3.0	9.0	—
	NOM _{pw} +E2	1156	3.0	9.0	30.0
第4回	① E2	1360	0.5	1.0	30.0
	② NOM _{pw} +E2	1365	3.0	9.5	30.0
第5回	① E2	2351	0.5	0.8	17.0
	② NOM _{pw} +E2	2356	3.0	9.5	14.0
第6回	NOM _{pw} +E2	2927	3.0	9.0	160.0

NOM_{pw} は連続的に通水させた長良川の試料水と混合させた泥炭地水中の NOM である。ただし、DOC と UV260 の値は混合後の試料水に対する測定結果である。添加時間は 5-20 時間とした。第 6 回の実験では、E1 が 18 $\mu\text{g/L}$ 含まれた E2 原液を用いた。

をとった。長良川の試料水を連続的に通水させる実験期間中に、先述の高濃度の NOM を含有する泥炭地水を短時間（5-20 時間）混合させた通水実験と E2 を短時間（5-20 時間）添加した通水実験をそれぞれ計 6 回実施した。これらの実験における NOM と E2 の濃度などを表-4 に示す。また、固定層内におけるこれらの両被吸着質の挙動を評価するため、GAC-3 と BAC-3 の両カラム ($d=0.5-0.59\text{mm}$, $L=10\text{cm}$) に対しては、鉛直方向における採水を図-1 に示す位置で行った。水質評価は、

る Estron-¹³C₄ と 17 β -Estradiol-¹³C₄ を用いた。E2 と E1 に対する検出下限値はそれぞれ 0.15 $\mu\text{g/L}$ と 0.05 $\mu\text{g/L}$ であった。ただし、測定結果がこの検出下限値を下回った試料水については、固相抽出 (Sep-Pak PS2 カートリッジ)・溶出 (メタノール 5mL)・乾固 (N₂ 吹き付け)・再溶解 (1mL の 20%メタノール) などの手順による濃縮を行った¹³⁾。このことにより E2 と E1 の検出下限値はそれぞれ 0.0015 $\mu\text{g/L}$ と 0.0005 $\mu\text{g/L}$ に低下させた。

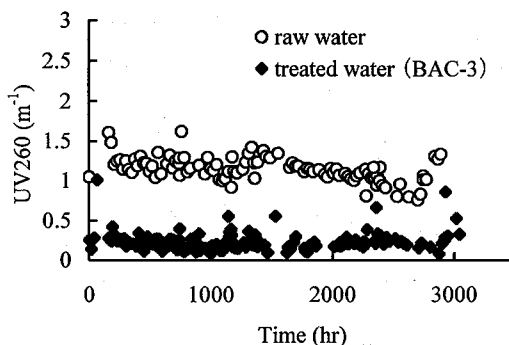
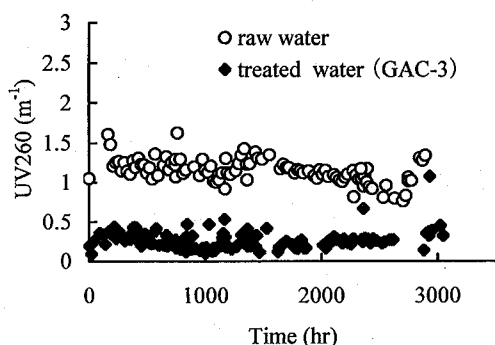


図-2 低濃度のNOM試料水による連続通水実験におけるNOMの除去挙動(UV260指標)

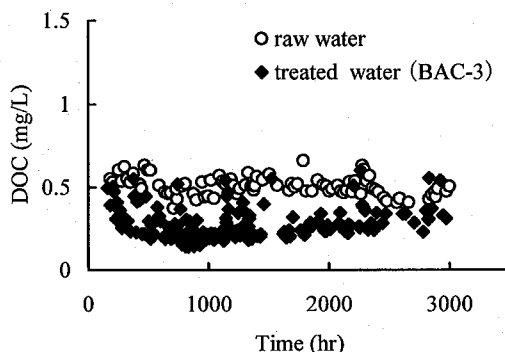
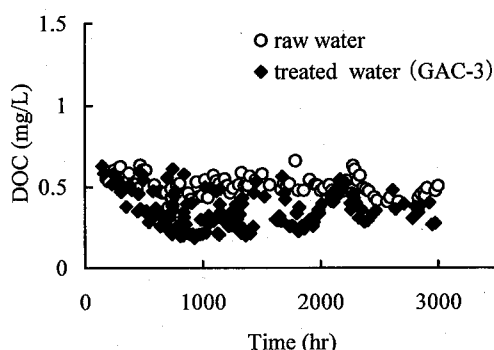


図-3 低濃度のNOM試料水による連続通水実験におけるNOMの除去挙動(DOC指標)

3. 結果と考察

3.1 NOMに対する吸着除去性

(1) 低濃度のNOM試料水を連続的に通水させた場合

低濃度のNOMを含有する長良川の河川水を連続的に通水した場合におけるUV260とDOCの動きをGAC-3とBAC-3の場合を例にしてそれぞれ図-2と図-3に示す。また、通水期間中における流入水と流出水の平均濃度に基づいて求めた平均除去率を図-4に示す。UV260の動きに着目すると、流入濃度に上下の変動はあったものの、流出水中ではUV260の値はGACとBACの両カラムとも低いレベルで推移している。これまでの通水期間(約3000時間)中における流出濃度の明確な上昇は示されなかった。同様の傾向は粒径の小さい活性炭を充填したGAC-1とBAC-1及び、充填層厚を倍に増大させたGAC-2、GAC-4とBAC-2、BAC-4の場合も確認されている。UV260に対する平均除去率をみると、いずれの場合も82%程度であり、活性炭の粒径と充填厚さによる相違は今までの運転期間中では

認められなかった。一般的に、有機物に対する吸着除去性は、粒径の小さい活性炭の使用と充填厚さの増大により改善されるが¹⁴⁾、今回のように吸着初期から有機物がほぼ一定の濃度で流出していること(平均流出率として約18%)は、流入してきた全UV260成分のうち、流出した分は活性炭によって除去されない非吸着性のものであることを意味している。このことは平衡吸着容量特性についての実験結果とモデル解析結果からも裏付けられる^{9, 10)}。また、GACカラムによる平均除去率(82%程度)に対し、生物を植種したBACカラムによる平均除去率は85%程度となっており、生物による効果は僅かしか現れなかった。このことは、河川水中のUV260で表される有機成分は主にフミン質からなる生物難分解性のものであるといったこれまでの指摘を考慮すれば推測されるものである。

UV260の動きと異なって、DOCの場合では流入濃度に対する流出濃度の低下度合いが小さく、DOCの平均除去率は28~51%程度であった。GAC-1~GAC-4の活性炭カラムによるDOCの平均除去率(28~36%)を比べ

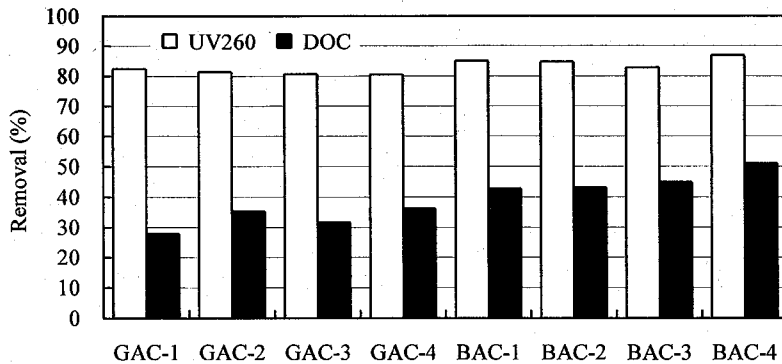


図-4 低濃度のNOM試料水による連続通水期間中でのNOMの平均除去率

表-5 E2と高濃度のNOMを短時間流入させた実験による平均除去率

添加実験	添加時までの 連続通水時間 (hr)	添加物質	GAC-3			BAC-3		
			DOC	UV260	E2	DOC	UV260	E2
第1回	742	E2	—	81.9	100	—	81.6	100
第2回	834	NOMpw	87.5	96.8	—	91.9	97.8	—
	854	NOMpw+E2	87.5	97.2	100	91.9	98.2	100
第3回	1149	NOMpw	83.9	96.7	—	87.2	96.7	—
	1156	NOMpw+E2	83.9	80.2	100	87.2	80.7	100
第4回 ①	1360	E2	52.7	80.0	100	53.9	78.1	100
	1365	NOMpw+E2	87	96	100	89.8	96.8	100
第5回 ①	2351	E2	21.9	70.4	100	44.3	73.9	100
	2356	NOMpw+E2	81.6	93	100	82.7	93	100
第6回	2927	NOMpw+E2	78.6	88.1	100	81.5	90.4	100

ると、粒径が小さく充填厚が長いGAC-2の方で除去率が最も高く、DOCで表す有機物全体に対して比較的高い吸着効果が見られた。一方、BACカラムの場合には、DOCに対する平均除去率（42～51%）がGACカラムより15%程度高く、これはUV260で表されない有機成分のうち、その一部は生分解性を有するものであり、今回接種した生物によって分解されたことによるものと推測される。GACカラムへの流入水は孔径0.45μmのフィルターにて固液分離を行った後のものではあるが、完全な滅菌とは言えず、長期的な通水により活性炭表面に0.45μm以下の微生物種の付着・繁殖が生じ、それによる生分解も考えられる。ただし、生物の量はBACカラムの場合と比較して著しく少ないことが損失水頭の上昇傾向から読み取れるため、生分解の寄与はBACカラムに比べると小さいと言える。

GACとBACのカラムとも、有機物に対する除去率

がDOC指標の方がUV260指標に比べて著しく低いことは全有機成分のうち、吸着されない成分の多くはUV260で示されない有機成分であることを示唆している。著者らは2001年8月に採取した暴雨前後の長良川下流の河川水を用いた吸着容量特性実験と理想吸着溶液理論に基づいた数値解析を行った。その結果、吸着しない成分の割合はUV260では3%であったのに対し、DOCでは13～22%と高いことを報告した⁹⁾。今回の実験で得た結果は固定層吸着特性の視点から既存の報告結果を裏付ける。

(2) 高濃度のNOM混合水を短時間通水させた場合

高濃度のNOMを含有する泥炭地水を、長良川の河川水に添加して行われた通水実験において、流出水中の有機物濃度が短い添加時間（5～20時間）のなかで殆ど同じであったため、採水はそれぞれ2回～5回と

した。それにより得た UV260 と DOC の平均値を基にした平均除去率を表-5 に示す。高濃度の NOM を添加した実験 (NOM_{pw}) の場合における平均除去率は、GAC-3 の場合にはそれぞれ 80.2~97.2% (UV260) と 78.6~87.5% (DOC) であった。E2 と一緒に混合させた実験 (NOM_{pw}+E2) の場合でも、NOM に対する除去率は上述と同程度であった。それに対し、生物を植種させた BAC-3 の場合には、UV260 と DOC の平均除去率はそれぞれ 80.7~98.2% と 81.5~91.9% であった。DOC の除去率は BAC-3 の方が GAC-3 に比べて平均として 5% 程度高くなっている。また、GAC-3 と BAC-3 の両カラムとも、高濃度 NOM に対する除去率が、連続通水させてきた低濃度の長良川試料水に E2 を添加した場合の NOM に対する除去率 (例えば GAC-3 の場合、UV260 の除去率は 70.4~80.0%, DOC の除去率は 21.9~52.7%) より数十% 程度高く、降雨などによる流入水の水質悪化の場合にも対応しうることを、泥炭地水中に存在する非吸着性成分の濃度割合は長良川水中に比べて小さいことが示された。このことは今回の 2 種類の試料水を含めた用廃水 9 種類に対する吸着強度に基づいた組成分類の解析結果からも示されている¹⁰⁾。

(3) 処理前後における分子量分布の動き

図-5 に高濃度 NOM を添加した場合における処理前後の試料水中有機物の分子量分布を GAC-3 と BAC-3 の場合を例にして示す。クロマトグラム上の保持時間を、ポリスチレンスルホン酸 (PSS) を標準物質として得た分子量と保持時間との関係式に代入すると、今回検討した NOM 成分の分子量は 1000~5200 の範囲内であることがわかった。また、クロマトグラム上で現されたピークの数により有機物全体を分画すると、4 つ

の成分群が得られ、各々の成分群の分子量は対応したピークの保持時間から 4000、3500、2800、1500 と特定された。これらの成分群のうち、分子量が一番小さい成分群が僅かながら処理水中に残存するが、その他の成分群は殆ど吸着除去されている。この傾向は GAC と BAC のいずれのカラムでも確認された。

次に、固定層活性炭カラムの深さ方向における NOM の吸着挙動を評価するため、GAC-3 と BAC-3 の両カラムの第 6 回目の添加実験に対して、活性炭深さ方向における処理水の分子量分布を測定した。その結果を図-6 に示す。深さ方向に流下するにつれてクロマトグラムが下降にシフトし、有機成分は活性炭の表層から下層へと順次吸着除去されている (GAC-3 の場合)。高分子成分に比べて低分子成分が優先的に吸着除去されることは示されなかった。このことは様々な自然水中の有機物の平衡吸着容量特性実験で得た分子量分布の結果と類似しているが、土壌や泥炭から抽出したフミン質による実験の結果とは異なっている¹⁰⁾。こうした違いは自然水にはフミン質以外の有機成分が少量ながら存在し、それらの吸着特性がフミン質と異なっていること、または、抽出などの化学的プロセスがフミン質の物理化学的性状に変化をもたらしたことによるものと考えられる。このようなことから、河川や湖沼などの自然水中の有機物に対する吸着除去性を評価する場合には、市販のフミン質などからの調整液を用いるより、自然水をそのまま用いた方が適切であると言える。生物を植種させた BAC-3 については、処理後に残留する有機成分は、流出口に当たる充填厚さ ($l=10\text{cm}$) のレベルでは、GAC-3 の場合と同様に低濃度ながら分子量分布の広範囲に渡っているが、 $l=5\text{cm}$ の中間深さまでの段階では流入水中の分子量分布と極めて接近して

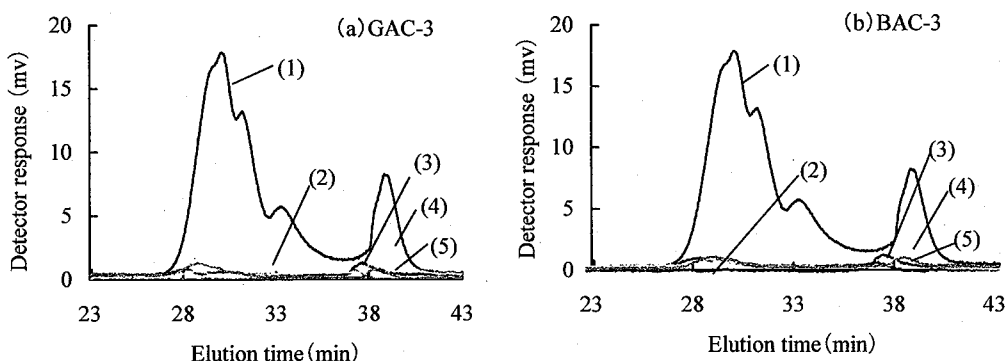


図-5 高濃度のNOMを添加した場合における処理前後の有機物の分子量分布
(1) 原水; (2) 第2回, (3) 第3回, (4) 第4回の②, (5) 第5回の②, に対応した処理水

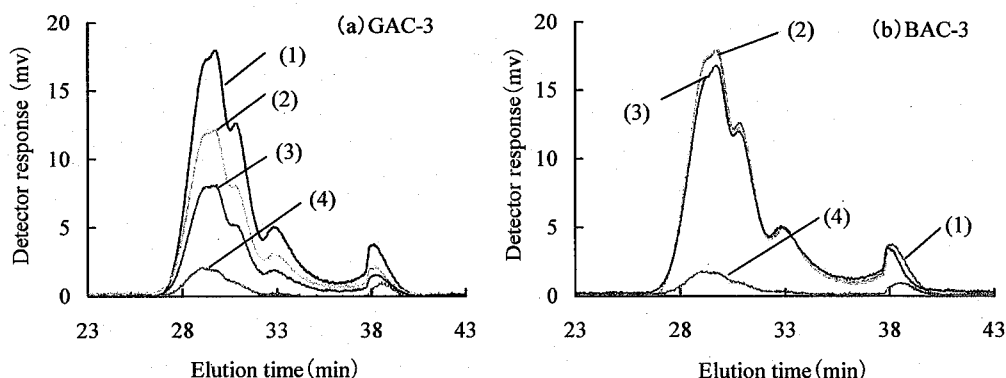


図-6 高濃度のNOMを添加した場合の固定層深さ方向におけるNOMの分子量分布(第6回の添加実験)

(1) $l=0\text{cm}$, (2) $l=3\text{cm}$, (3) $l=5\text{cm}$, (4) $l=10\text{cm}$

いる。つまり、見かけ上で有機成分に対する除去は生じなかった。これは、上層部で形成された生物膜によってフミン質の活性炭細孔への進入が妨げられたことによるものと、生物の代謝により高分子の有機成分が形成され、通過した水に新たに加えられたことによるものと推測される。これに関しては、この通水実験を継続させることにより明らかにしたい。

3.2 E2に対する吸着除去性

低濃度のNOMの試料水(長良川の河川水)と高濃度のNOMの試料水(泥炭地水を長良川の河川水に混合したもの)に、E2をそれぞれ短時間添加した場合におけるE2の除去率を表-5に示す。いずれの場合も、固相抽出による濃縮(100倍)が行われたにも関わらず、E2の流出は認められず(検出下限値 $0.0015\mu\text{g/L}$)、除去率はGAC-3とBAC-3の両カラムとも100%であった。UV260とDOCの除去率に比べてE2の除去率が著しく

高いのは、水中NOM分子よりE2分子が吸着除去されやすいことを意味している。E2がNOM分子に収着された形式でカラムから流出する可能性も考えられるが、その量は活性炭への吸着量に比べると無視できるほど小さいと推測される。Fukuharaらは銘柄の異なる数種類の活性炭を用いたE2とE1に対する平衡吸着容量特性実験を行い、平衡濃度 $1\mu\text{g/L}$ に対応する両成分の平衡吸着量はそれぞれ $25.6\sim 73.5\text{mg/g}$ と $21.3\sim 67.6\text{mg/g}$ であり、活性炭による吸着性が高いことを報告している⁹⁾。類似な結果は著者らの今回用いた活性炭と同様の活性炭による単成分系吸着容量特性把握のための回分式吸着実験でも得られている⁹⁾。

固定層内におけるE2の吸着挙動と生物膜による分解挙動を評価するため、GAC-3とBAC-3を対象に、固定層鉛直方向でのE2とその生分解副次物質であるE1の濃度分布を測定した。低濃度のNOMの試料水を2350時間連続的に通水させた条件下で、E2を $17\mu\text{g/L}$

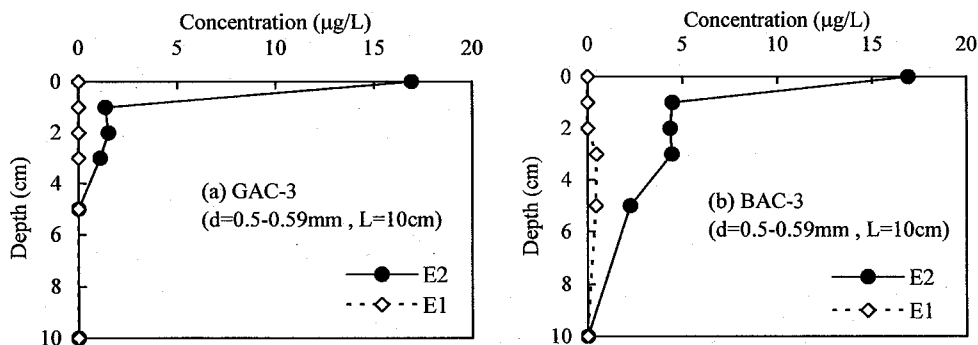


図-7 低濃度のNOM含有水($\text{DOC}=0.5\text{mg/L}$, $\text{UV260}=0.8\text{m}^{-1}$)にE2($17\mu\text{g/L}$)を5時間添加した場合のE2とE1の固定層内での濃度分布(第5回の①)

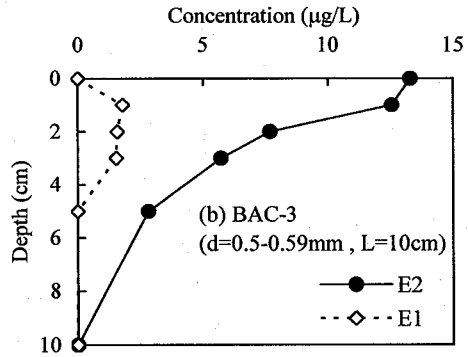
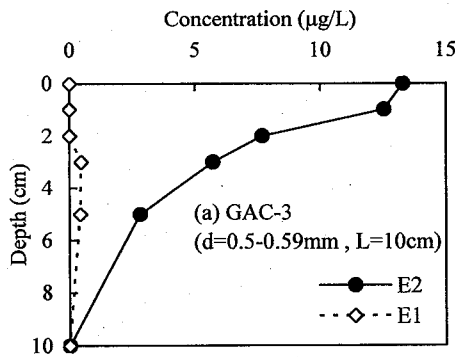


図-8 高濃度のNOM含有水(DOC=3mg/L, UV260=9.5m⁻¹)にE2(14μg/L)を5時間添加した場合のE2とE1の固定層内での濃度分布(第5回の②)

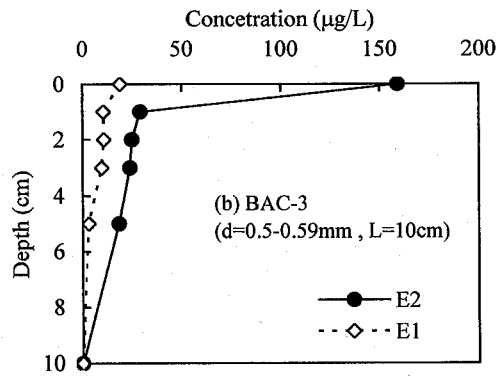
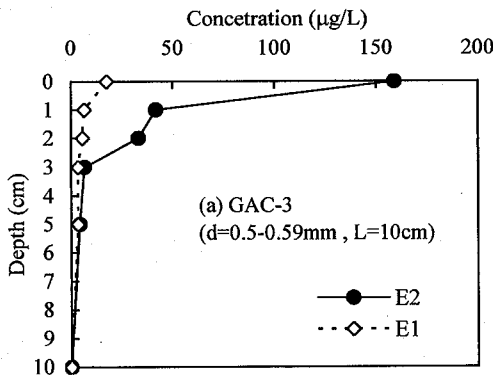


図-9 高濃度のNOM含有水(DOC=3.0mg/L, UV260=9.0 m⁻¹)にE2(160μg/L)を5時間添加した場合のE2とE1の固定層内での濃度分布(第6回)

となるように5時間添加した場合の結果を図-7に示す。その後、高濃度のNOMの試料水にE2を14μg/Lとなるように添加した場合の結果を図-8に示す。低濃度のNOMの場合、図-7に示されるように、GAC-3とBAC-3とも、E2が下層へと流下するにつれてその濃度は減少するが、減少の度合は上層5cmの範囲で大きかった。E2の生分解副次生成物質としてのE1はBAC-3の中層部付近で微量ながら検出されたが、流出口のレベルではE2とともに完全に除去された。それに対し、高濃度のNOMの場合には、図-8のように添加したE2は深さ方向で減少していくが、減少の度合は低濃度NOMの場合(図-7)に比べると緩慢であった。これはE2と競合するNOM成分の濃度が高くなったことによるものと推測される。一般に、NOM存在下におけるある特定の有機成分の平衡吸着容量特性は両者の吸着強度のみならず、その存在割合(濃度割合)によって異なる⁷⁾。つまり、E2のような吸着強度が強い成分であっても、

NOMの存在量が多くなると、前者の吸着に対する後者の影響が増大し、その結果、E2のような成分の吸着容量がさらに低下する。これはNOMによる吸着サイトの奪い合いと、E2のような低分子の吸着に有効と考えられる活性炭の微細孔がNOMによって閉塞されたことによるものと推測される^{7,8)}。また、生物膜の効果として、図-8(b)に明示されているように、深さ方向におけるE2の低下に伴ってE1が形成されている。ただし、形成されたE1は中層までの段階で除去された。

上述の添加実験から低濃度のNOMの試料水をさらに500時間程度通水させた時点で、E2を泥炭地のNOMとともに高濃度で加えた(E2=160μg/L)場合の実験結果(第6回目)を図-9に示す。E2の添加濃度を第5回目の添加実験の約10倍と高くさせたにも関わらず、添加したE2の殆どは5cmまでの上層部で除去された。生物活性炭カラム(BAC-3)内における生物分解の寄与については、この第6回目の添加実験で用いたE2

原液に E1 の混入があったため(18 μ g/L), 図-8(b)のように E2 から E1 への転換を通じて解釈することできない。

4. まとめ

GAC と BAC のカラムによるこれまでの連続通水実験(通水時間 3000 時間程度)より, 以下の知見を得た。

① 低濃度の NOM の試料水を連続的に通水させると, 粒径と空塔接触時間が異なるにも関わらず, GAC と BAC のカラムによる UV260 の除去率が高く, その値は平均値としてそれぞれ 82%と 85%程度であった。DOC の場合, UV260 で示されない有機成分に占める非吸着性の成分の割合が高いことを示唆したように, DOC の吸着効果が低く, 4 本の GAC カラムと 4 本の BAC カラムによる除去率はそれぞれ 28~36%と 42~51%であった。また, GAC に比べて BAC の方が DOC に対する除去率が 15%程度高く, UV260 以外の有機成分のうち, 生分解を有する成分が植種した生物膜により分解されたことが示唆された。

② 高濃度の NOM の試料水を短時間で混合・通水させた場合, 粒径が大きく滞留時間が短いカラムでも, UV260 と DOC の除去率が低濃度 NOM の場合よりそれぞれ 10%と 40%程度と高く, 泥炭地水中の非吸着性成分の割合が長良川水中のものより小さいことが示された。固定層深さ方向における有機物の分子量分布の形状には明確な差異がなく, NOM の構成成分は分子量の広範囲(1000~5200)に渡って効率よく除去されている。

③ 長期に渡って流入させた低濃度の NOM と短時間流入させた高濃度の NOM 試料水に E2 を数回間歇的に流入させた場合も, 流出水中での E2 の残留は認められず, NOM より高い除去率で水中から取り除かれた。高濃度の NOM の方が E2 の吸着に与える影響が大きく, E2 の吸着帯は充填層の下方へと徐々に推移した。BAC カラム内における E2 の除去は吸着と生分解の両機構により行われることも活性炭層内におけるその中間物質である E1 の動きから示された。

今後は, 活性炭の上層部の NOM に対する吸着余命が徐々に減ってくると予測されるため, その段階における E2 の添加実験を通じて生物膜による分解効果をさらに検討するとともに, NOM の吸着挙動とそれの E2 の吸着除去に与える影響を定量的に予測する方法を試みたい。

謝辞:本研究の一部は科学研究費補助金基盤研究(B)

(研究代表:李富生, H17~H19 年度)によるものである。

参考文献

- 1) 日本水環境学会関西支部編: アプローチ環境ホルモン, 技報堂出版, 2003.
- 2) 松井三郎, 足立淳, 松田知成: 家庭排水中の内分泌攪乱化学物質, 用水と廃水, 44(1), pp.34-38, 2002.
- 3) 栗林栄, 二階堂悦生, 杉本東: 下水処理場における環境ホルモンの全国調査, 用水と廃水, 44(1), pp.39-45, 2002.
- 4) 環境省環境管理局: 平成 13 年度 水環境中の内分泌攪乱化学物質実態調査結果の概要, 2002.
- 5) 鄭恩貞, 湯浅晶, 李富生, 松井佳彦: 活性炭によるエストロゲンの平衡吸着容量特性に関する検討, 環境工学研究論文集, Vol.42, pp.253-263, 2005.
- 6) Fukuhara T., Iwasaki S., Kawashima M., Shinohara O., Abe I.: Adsorbability of estrone and 17 β -estradiol in water onto activated carbon, *Water Research*, vol.40, pp.241-248, 2006.
- 7) Najm I.N., Snoeyink V.L. and Richard Y.: Effect of initial concentration of a SOC in natural water on its adsorption by activated carbon, *Journal of the American Water Works Association*, Vol.83 (8), pp.57-63, 1991.
- 8) Newcombe G., Morrison J., Hepplewhite C. and Knappe D.R.U.: Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon: II. Competitive effects, *Carbon*, vol.40 (12), pp.2147-2156, 2002.
- 9) Li F., Yuasa A., Chiharada H., Matsui Y.: Storm impacts upon the composition of organic matrices in Nagara River-A study based on molecular weight and activated carbon adsorbability, *Water Research*, Vol.37, pp. 4027-4037, 2003.
- 10) Li F., Yuasa A., Matsui Y., Cheong E.: Polydisperse Adsorption Characteristics of Aqueous Organic Matrices in Water and Wastewater Sources, *Adsorption*, Vol.11, pp.691-696, 2005.
- 11) 田中秀典, 鄭恩貞, 李富生, 湯浅晶, 松下拓: 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, 土木学会中部支部研究発表会講演概要集, pp.607-608, 2006.
- 12) 李富生, 湯浅晶, 松井佳彦: 用廃水中有機物群の組成分類と活性炭吸着特性に関する研究, 土木学会論文集, No.678, VII-19, pp.37-48, 2001.
- 13) 小森行也, 高橋明広, 矢古宇靖子, 田中宏明: LC/MS/MS による下水試料中のエストロゲンの測

定, 世界湖沼会議, 9, pp.225-228, 2001.

- 14) Li F., Yuasa A., Ebie K., Azuma Y.: Microcolumn test and model analysis of activated carbon adsorption of dissolved organic matter after precoagulation: effects

of pH and pore size distribution, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.262, pp.331-341, 2003.

(2006. 5. 26 受付)

Removal of NOM and 17 β -estradiol by Fixed-bed Granular Activated Carbon Columns

Fusheng LI¹, Hidenori TANAKA², Yoshihiro KATAMINE² and Akira YUASA³

¹Department of Civil Engineering, Gifu University

²Graduate School of Engineering, Gifu University

³River Basin Research Center, Gifu University

Four granular activated carbon (GAC) columns (GAC-1~GAC-4) were designed by packing two types of GAC achieved by pulverizing and sieving a market-available GAC (F-400/Filtrisorb/USA) into two particle size ranges ($d=0.5$ - 0.59 mm and $d=1.0$ - 1.19 mm). In parallel, four biological GAC columns (BAC-1~BAC-4) were also established by coating identical GAC columns with microorganisms detached from the river bed sediment at the river water sampling site. River water containing lower content of NOM was pumped continuously into the columns to examine the behavior of NOM. Besides, 17 β -estradiol (E2) was intermittently added into the river water with/without the addition of a peat water that contains a high NOM content to investigate the removal of E2 and the responses of all columns to the influent NOM increases. The results after running for about 3000 hours showed that: (1) NOM constituents (excluding non-adsorbable ones) were well removed over the wide range of molecular weights; (2) a portion of DOC species not reflective by UV260 was removed through degradation by attached microbes; and (3) E2 was readily removed via adsorption (for GAC columns) and a combination of adsorption/ biodegradation (for BAC columns), with its removals being significantly higher than those of NOM.