

生物活性炭における活性炭と
微生物の相互作用に関する
研究

1997年10月

西嶋 渉

目次

第1章 緒論	1
1.1 本研究の背景	1
1.2 浄水処理における生物活性炭	2
1.2.1 浄水処理における生物活性炭の定義	4
1.2.2 生物活性炭上での微生物作用	4
1.2.2.1 生物付着担体としての付着特性	4
1.2.2.2 活性炭上での生物活性	6
1.2.2.3 生物再生	8
1.2.3 浄水処理プロセスへの生物活性炭の適用	12
1.2.3.1 浄水処理プロセス中での生物活性炭の位置	12
1.3 排水処理における生物活性炭	13
1.3.1 活性炭添加活性汚泥法における粉末活性炭の添加効果	14
1.3.2 活性炭流動床	15
1.3.3 高度処理としての活性炭処理	16
1.4 本研究の目的	16
1.5 本研究の流れ	18
参考文献	19
第2章 生物付着担体としての活性炭の特性	27
2.1 本章の目的	27
2.2 実験装置及び実験方法	27
2.2.1 供試有機物の吸着試験及び生分解試験	27
2.2.2 実験装置及び操作方法	28
2.2.3 分析方法	29
2.3 実験結果及び考察	29
2.3.1 供試有機物の活性炭に対する吸着性及び生分解性	29
2.3.2 易分解性有機物の分解	31
2.3.3 難分解性有機物の分解	37

2.4	結論	38
	参考文献	39
第3章	活性炭付着細菌の活性に及ぼす吸着物質の影響	41
3.1	本章の目的	41
3.2	実験装置及び実験方法	41
3.2.1	供試細菌	41
3.2.2	実験装置及び操作方法	43
3.2.3	分析方法	44
3.3	実験結果及び考察	44
3.4	結論	46
	参考文献	46
第4章	微生物との共存系における活性炭の存在が微生物に及ぼす影響	49
4.1	本章の目的	49
4.2	実験装置及び実験方法	49
4.2.1	実験系列	49
4.2.2	人工排水	50
4.2.3	実験装置及び操作方法	51
4.2.3.1	A、B系列	52
4.2.3.2	C系列	53
4.2.4	分析方法	54
4.2.4.1	水質及び汚泥の分析	54
4.2.4.2	有機物分解活性	54
4.2.4.3	生物相の評価	55
4.3	実験結果及び考察	55
4.3.1	生物活性阻害物質を対象とした実験 (A、B系列)	55
4.3.1.1	処理特性	55
4.3.1.2	有機物分解特性	61
4.3.1.3	微生物相の評価	62

4.3.2	易分解性物質を対象とした実験 (C 系列)	68
4.3.2.1	フラックス	68
4.3.2.1	反応槽内の水質	68
4.3.2.2	処理水質	69
4.3.2.3	反応槽内 PAC の吸着能力	71
4.3.3	活性促進機構に関する考察	72
4.4	結論	73
	参考文献	74
第 5 章	生物活性炭上における生分解性有機物の挙動	77
5.1	本章の目的	77
5.2	実験装置及び実験方法	78
5.2.1	溶存有機物の分画方法	78
5.2.2	実験装置及び操作方法	81
5.2.3	フルボ酸の作成	82
5.2.4	抽出フルボ酸の吸着特性	82
5.2.5	オゾン注入率と EBCT の影響	83
5.2.6	分析方法	83
5.3	実験結果及び考察	83
5.3.1	溶存有機物の分画方法の検討	83
5.3.1.1	濃縮率の検討	83
5.3.1.2	分画時の吸着条件の検討	84
5.3.1.3	分画時の培養条件の検討	84
5.3.1.4	分画精度	87
5.3.2	処理水質	87
5.3.3	有機物の分画	89
5.3.4	オゾン注入率と EBCT の影響	91
5.3.5	生分解性 DOC の生物活性炭上での挙動	92
5.4	結論	94
	参考文献	95

第 6 章	水道原水を用いたテストプラントによる生物活性炭処理	
	の有機物除去特性	99
6.1	本章の目的	99
6.2	実験装置及び実験方法	100
6.2.1	実験装置及び操作方法	100
6.2.2	微量化学物質	101
6.2.3	供試有機物の活性炭に対する吸着性及び生分解性	102
6.2.4	分析方法	102
6.3	実験結果及び考察	102
6.3.1	原水水質	102
6.3.2	オゾン-BAC と BAC の比較	104
6.3.3	フェノール及びプロモフェノールの吸着性及び生分解性	107
6.3.4	微量化学物質除去実験時のプラントの運転状況	108
6.3.5	微量化学物質の除去特性	111
6.4	結論	115
	参考文献	115
第 7 章	総括及び結論	119
	謝辞	125
	論文一覧	127

第 1 章 緒 論

1.1 本研究の背景

高い吸着性あるいは触媒性を持つ活性炭は、古くは工業用吸着剤として、現在では分離、精製、触媒、溶剤回収の各プロセス、医薬品工業、浄水処理、排水処理等において幅広く利用されている¹⁻²⁾。近年、水処理の分野において、特に浄水処理においてその利用が広がっている³⁻⁵⁾。活性炭処理は高度浄水処理法の一つに位置づけられ⁶⁾、生物活性炭 (Biological activated carbon、BAC) という言葉とともに、本来の吸着作用とともに活性炭上に付着、増殖する微生物の働きに注目が集まっている⁵⁾。一方、排水処理の分野においては、活性汚泥法の曝気槽への粉末活性炭 (Powdered activated carbon、PAC) の添加、生物膜法の生物付着担体、高度処理等で利用されており、特に活性汚泥法の曝気槽への添加では、活性炭の添加が活性汚泥微生物に及ぼす影響に関心が集まっている⁷⁻⁹⁾。

いずれも活性炭と微生物という組み合わせの反応系であるが、活性炭と微生物の量的な関係、活性炭及び微生物の存在形態、処理の主体が大きく異なる。そのため、活性炭と微生物の相互作用を考える場合、大きく二つの系に分けて考える必要がある。一つは、微生物が活性炭上に付着した状態で存在する系、今一つは活性炭と微生物が同一の溶液中に共存する系である。

前者には、粒状活性炭 (Granular activated carbon、GAC) を充填した活性炭カラムあるいは活性炭流動床のような反応装置が含まれ、具体的には浄水処理におけるいわゆる BAC 処理及び排水の高度処理に用いられる活性炭カラムがある。この系では、生物量に対して活性炭量が大きく、処理の主体は活性炭の吸着作用である場合が多いが、オゾン-BAC 処理のように積極的に活性炭上の生物作用を利用する場合もある。ここでは、活性炭は微生物の付着担体としての役割を果たし、活性炭の持つ吸着能力が微生物の付着、付着微生物の活性にいかなる影響を及ぼすかということを中心に活性炭の微生物付着担体としての特性を明らかにすることが求められている。

後者には、曝気槽中に PAC を添加した活性汚泥法が含まれ、処理の主体は微生物反応であり、活性炭は補完的に用いられる。ここでは、活性炭は直接活性汚泥微生物に影響を与えることも考えられるが、溶液中の物質濃度を制御することなどによって間接的

に微生物に影響を与えている可能性がある。また、排水処理法の一つに、活性炭を生物膜の付着担体として用いる生物膜法がある。これは、活性炭流動床と呼ばれ、微生物が活性炭上に付着する点では前者の活性炭カラムと同じであるが、活性炭量に比較して生物量が大きく、活性炭と接触して存在する生物の割合は小さいと考えられる。そのために、微生物が活性炭上に付着した状態で存在する系と考えるよりは活性炭と微生物が同一の溶液中に共存する系に近いと考えられる。この場合も処理の主体は微生物反応であり、活性炭には生物付着担体としての働きが期待される。

本研究では、活性炭上に微生物が存在する系での活性炭だけでなく、活性炭と微生物が同一反応槽内に存在する系での活性炭も含めて広く BAC としてとらえ、有機物除去を中心に活性炭と微生物の相互作用を解明していく。

1.2 浄水処理における生物活性炭

浄水処理における活性炭の利用の歴史は古く、1925 年にチェコスロバキアの Adler で用いられたのが最初であるとされている。1927 年にはシカゴ市において水道原水中に混入したフェノールと消毒用の塩素が反応し、生成したクロロフェノールによる異臭味障害に対して PAC が使用された。それ以後、アメリカ、ヨーロッパ各国の浄水場で異臭味の除去を目的に活性炭の利用が広がっていった¹⁾。

我が国においても、汚濁の進んだ水源を有する水道にあっては異臭味等に対して PAC の注入によって対応している例は多い⁶⁾。昭和 61 年の統計では、水道水での異臭味被害人口は 1,452 万人（給水人口の約 13 %）にのぼり、年々増加傾向にある¹⁰⁾。異臭味の原因物質の代表的なものは、2-メチルイソボルネオール (2-MIB) とジェオスミンであり、いずれも従来の懸濁物質の除去を目的とした浄水処理では除去できない物質である⁶⁾。

また、水源における汚濁の進行と一方で分析技術の進歩によって、従来検出されることがなかった ppb、ppt レベルの種々の有害な微量有機化学物質や浄水処理過程において生成される消毒副生成物等の存在が明らかになり、水道における新たな対応が必要となってきた。厚生省は平成 4 年 12 月に水道法に定める水質基準を改正し、新たにテトラクロロエチレン (PCE)、トリクロロエチレン (TCE) 等の揮発性有機塩素化合物、消毒副生成物であるトリハロメタン (THM)、シマジン等の農薬など 29 項目にわ

たる基準項目を設定、また農薬等微量有機化学物質を中心に 26 項目を新たに要監視項目に指定し、指針値を設けた。THM を始めとする消毒副生成物は、水道原水中に存在するフミン質等のそれ自体毒性のない有機物が消毒過程で塩素と反応することによって生成するものである¹¹⁾。また、近年発癌性の疑いがある PCE、TCE 等揮発性有機塩素化合物による地下水汚染が指摘されており、地下水を水源とする水道では深刻な問題となっている。昭和 60 年度までの厚生省の調査では、水道水源用の井戸 65 本で揮発性有機塩素化合物による汚染が報告され、そのうち 39 本は取水を停止している¹⁰⁾。

これら現在問題となっている異臭味物質、消毒副生成物の前駆物質、揮発性有機塩素化合物、農薬といった物質は、いずれも微量な溶存有機化合物である。しかし、従来行われてきた浄水処理は、懸濁物質を除去するための凝集沈殿・砂ろ過プロセスと消毒プロセスからなり、溶存有機物の除去は期待できない。そのため、水質の低下する時期に一時的に PAC を注入することによって対応している水道も多いが、水源の汚濁の進行に伴い、一時的な PAC の注入といった方法では対応しきれない水道が多くなってきている。このため、これらの微量溶存有機化合物に対する恒久的な対策としてオゾン処理、活性炭処理、生物処理を用いた高度浄水処理の導入が検討、実施されているところである⁶⁾。

各高度浄水処理における除去対象物質を Table 1-1 に示す^{6, 12)}。PAC 処理は高度浄水処理に含まれるが、一時的な処理であり、基本的には GAC と同じ処理特性を示す。オゾン処理については、注入率を高くすれば農薬、揮発性有機塩素化合物の除去が可能である。また、高注入率ではトリハロメタン前駆物質 (THMFP) の質的な変化、すなわち難分解性から易分解性への変化が期待でき¹³⁻¹⁵⁾、オゾン処理の後に BAC 処理を含めた生物処理を組み合わせれば、THMFP の除去が可能であり、後段に BAC 処理を組み合わせる用いることが多い¹⁶⁾。また、オゾン処理による副生成物として、アルデヒド、ケトン、オキソカルボン酸、カルボン酸等が報告されている¹⁷⁾。これらの内、カルボニル化合物としてホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリオキサール、メチルグリオキサール等が検出されており¹⁸⁻¹⁹⁾、これらは試験管内テストで発癌性や遺伝毒性、変異原性が確認されている²⁰⁻²²⁾。そのため、副生成物の除去の目的でも我が国においては活性炭処理と併用して用いることが推奨されている¹⁶⁾。

異臭味物質はいずれの高度浄水処理でも除去可能であるが、THMFP、農薬、揮発性有機塩素化合物、着色物質等難分解性有機物は生物処理では除去が難しい。GAC 処理

及びBAC処理はほとんどの対象物質の除去が可能であるが、ここで示したBAC処理は吸着能力が十分残っているときの性能であり、長期間BACを運転する場合には異なる処理性能を示すものと考えられる。

Table 1-1 Removal of dissolved pollutants by advanced drinking water treatments^{6, 12)}

	GAC	BAC	Ozonation	Biological treatment
Odorous substances (2-MIB, Geosmin, etc.)	○	○	○	○
Trihalomethane precursors	○	○	△	×
Nonbiodegradable substances (Pesticides, PCE, TCE, etc.)	○	○	△	×
Coloring substances	○	○	○	×
Ammonia nitrogen	×	○	×	○
Anionic surfactant (LAS, etc.)	○	○	○	○

Note : ○, Removable; △, Partly removal; ×, Not removable

1.2.1 浄水処理における生物活性炭の定義

活性炭処理は高度浄水処理の一つに位置づけられ、高度浄水施設技術資料では特に活性炭処理の前に塩素処理を行わないものをBAC処理としている^{2, 3)}。しかし、実際には前塩素の有無に関係なく、GAC上の生物活性が重要な役割を果たすと考えられる場合、例えば、活性炭処理の前にオゾン処理等の酸化処理を行い、有機物の生分解性が高められる場合等をBACと呼ぶことが多く³⁾、GAC処理とBAC処理を分ける厳密な定義があるわけではない。そのため、活性炭処理において、生物作用が付加されることによって、より効果的な処理が期待できる場合をBAC処理と呼ぶのが適当ではないかと考える⁵⁾。

1.2.2 生物活性炭上での微生物作用

1.2.2.1 生物付着担体としての付着特性

活性炭を生物付着担体と考えた場合、まず細菌の付着量及び付着速度が問題となる。付着速度は活性炭がBACとしての機能を発現するまでの期間を決定し、付着量はBAC

における有機物の分解速度、アンモニア性窒素の硝化速度等生物作用を決定する重要な因子である。van der Kooij²⁴⁾ はパイロットプラントを使った実験で、活性炭上の付着細菌数が最大に達するのに要する時間は20～30日であるとした。しかし、Cairoら²⁵⁾ の Delaware 河川水を原水としたパイロットプラントの実験では10日前後、Camperら²⁶⁾ の行った小河川水を原水とした実験室規模のカラム実験では3日で最高に達したことを報告している。いずれの実験においても植菌は行っておらず、流入水中の細菌が活性炭に付着・増殖するのにまかせているが、実験に用いた原水水質、水温等環境条件、運転条件が異なるため、付着細菌が最大に達する期間が異なると考えられる。

活性炭の生物付着担体としての特徴は、他の担体との比較により、明確になると考えられる。Liら²⁷⁾ は、活性炭、砂、アンスラサイトを充填したカラムに植菌水を循環させたところ、活性炭では8～10時間で目視によって細菌の付着が確認されたものの、砂及びアンスラサイトでは細菌の付着が確認されるまでに1～8日かかったことを報告している。しかし、最終的には活性炭、砂、アンスラサイトに付着した細菌数に違いがなかったことも合わせて示している。同様にカラム実験で、Camperら²⁶⁾ は砂及びアンスラサイトとの比較、Maloneyら²⁸⁾、黒沢ら²⁹⁾ は砂との比較で、担体による付着細菌数の違いはないことを示している。付着速度については、Voiceら³⁰⁾ が、賦活前の炭に比べ、活性炭では生物膜を形成する速度が速いことを示し、活性炭が持つ吸着能が細菌の付着速度に影響を与えていることを示唆している。

次に活性炭上に付着する細菌相に特徴があるかどうかであるが、Wernerらをはじめとする活性炭の付着細菌相に関する8つの研究結果³¹⁻³⁶⁾ をまとめたものをTable 1-2に示す³⁷⁾。 *Pseudomonas* が優占することが多いが、これは活性炭上で特異的に増殖しているわけではなく、流入水中で *Pseudomonas* が優占していた結果であり、砂ろ過の付着細菌相とも等しいことが報告されている³⁷⁾。Stewartら³⁸⁾ も、前塩素処理を行なった浄水処理パイロットプラントのろ過処理後に活性炭カラムを設置した研究で、活性炭カラム流入水中の細菌相と活性炭カラム付着細菌相が等しいことを示し、活性炭上である種の細菌が特異的に増殖することがないことを示した。一方、黒沢ら²⁹⁾ は、脱塩素処理した水道水にし尿二次処理水 1 mgC.l⁻¹ を加えた水を流入水とした実験で、平板上に形成された活性炭付着細菌とろ過砂付着細菌を比較し、コロニーの呈色、形態から異なる細菌相を持っていたと報告している。しかし、特定の基質を添加した実験ではなく、実水道原水を用いた実験、あるいは実施設においては、流入水中に含まれる細

菌は、一般にはその水質に適応、順化した細菌相になっていると考えられるため、活性炭上に特異な生物相が形成されることはないと推定される。

Table 1-2 Compilation of GAC bacteria identification^{3 7)}

Genera isolated	Occurrence of indicated bacteria in various studies							
	Berlingame et al. 1985 ^{3 0)}	Werner et al. 1979 ^{3 1)}	Wilcox et al. 1983 ^{3 2)}	Donlan and Yohe 1983 ^{3 3)}	Persons et al. 1980 ^{3 4)}	Benedek 1980 ^{3 5)}	E.Chang, M.S.thesis	Wood et al. 1984 ^{3 6)}
<i>Pseudomonas</i>	Dom.	Dom.	Dom.	Dom.	Dom.	Dom.	Dom.	Com.
<i>Acinetobacter</i>	Dom.	Isol.	Isol.	Dom.	Dom.		Com.	Com.
<i>Bacillus</i>	Dom.	Dom.	Dom.	Isol.			Dom.	
<i>Alcaligenes</i>	Dom.		Isol.	Isol.	Dom.		Com.	Com.
<i>Micrococcus</i>		Isol.	Isol.	Dom.	Isol.		Com.	Com.
<i>Flavobacterium</i>	Dom.				Isol.	Dom.		Com.
<i>Actinomyces</i>	Isol.		Isol.	Dom.				
<i>Aeromonas</i>	Isol.		Isol.		Isol.		Isol.	
<i>Corynebacterium</i>		Isol.	Isol.		Isol.		Isol.	
<i>Chromobacterium</i>	Isol.	Isol.	Isol.				Com.	
<i>Achromobacter</i>		Isol.	Isol.	Isol.			Isol.	
<i>Cytophaga</i>	Isol.					Dom.		
<i>Staphylococcus</i>		Isol.			Isol.			
<i>Moraxella</i>					Dom.			Com.
<i>Azomonas</i>		Dom.						
<i>Gluconobacter</i>		Isol.						
<i>Arthrobacter</i>	Isol.							
<i>Micromonospora</i>		Isol.						
<i>Azotobacter</i>	Isol.							
<i>Paracoccus</i>			Isol.				Isol.	

Note : Dom., dominant; Isol., isolated; Com., common.

1.2.2.2 活性炭上での生物活性

活性炭の持つ吸着能が付着細菌の活性に影響を及ぼすのではないかと考えられることから、活性炭付着細菌の活性に関する研究がなされてきた。

Yagiら^{3 9)}は、*Bacillus subtilis* IAM 12118 を植種したカラム実験で、活性炭、砂、ゼオライトの3つの担体を用いて臭気物質である2-MIBとジェオスミンの分解実験を

行っている。その結果、両物質とも活性炭を充填したカラムでのみ生分解が確認され、他の担体上では分解されなかったことを報告している。Liら²⁷⁾は、活性炭、砂、アンスラサイトを担体とした流動床による実験で、*o*-クレゾール、アセトフェノン、フェノール、安息香酸 50 mg.l⁻¹を流入基質として付着細菌の比増殖速度と有機物分解活性について検討している。比増殖速度、有機物分解速度については、活性炭付着細菌は他の担体付着細菌より高い値を示したことを報告している。有機物分解速度は、他の担体を充填した反応槽に比べ、活性炭槽では約 2 倍高く、比増殖速度は 1.4 ~ 2.7 倍高い値を示している。活性炭が付着細菌の活性を高める理由としては、活性炭内部に吸着された物質が脱着することによって有機物の供給が行なわれること²⁷⁾、活性炭表面における酸素の吸着⁴⁰⁻⁴¹⁾、生物と有機物の接触時間の増加³⁾等が考えられている。また、細胞外酵素、あるいは細菌の自己消化によって放出された細胞内酵素が、細孔内に侵入して吸着物質を分解、あるいは活性炭表面や生物膜表面に付着して固定化酵素のような挙動を示すことにより、BAC の有機物分解活性が高くなる³⁾とする考えもあるが、いずれの仮説に関しても全く証明はなされていない。

一方で、活性炭付着細菌の有機物分解活性は、吸着能を持たない担体の付着細菌の活性と変わらないことを示唆する報告もある。Zhangら⁴²⁾は、活性炭、コークス、Shale ceramicsite、砂を用いたカラム実験で、20 mg.l⁻¹のフェノール溶液を 10 m.h⁻¹ (EBCT 1.2 分) で流したところ担体によるフェノール除去率に差がないことを明らかにし、活性炭上で微生物の活性が促進されることはないとしている。しかし、彼らの実験では、付着微生物量に関しては言及されておらず、厳密には微生物の有機物分解活性の比較ではなく、反応槽単位の比較となっている。また、Voiceら³⁰⁾は、微生物の有機物分解活性ではないが、活性炭を充填した反応槽の有機物除去能力を評価する目的で、地下水に 1 mg.l⁻¹のベンゼン、トルエン、キシレンを添加した流動床による実験を行い、賦活されていない炭と活性炭では、それぞれの有機物の除去速度に違いがないことを明らかにした。この時の負荷は、6.0 kgCOD·m⁻³·d⁻¹であった。また、負荷を低くした実験 (活性炭槽で 3.8 kgCOD·m⁻³·d⁻¹、炭槽で 2.9 kgCOD·m⁻³·d⁻¹) では、活性炭槽の方が負荷が高いにも関わらず除去率が高かったもののそれほど大きな差はなかったことを報告している。

また、細菌によって生成された菌体外酵素あるいは菌体内酵素が活性炭の細孔内で吸着有機物を分解するのではないかとした AWWA の Committee Report の仮説³⁾ に対

して、Zhangら⁴²⁾は、細菌の生成した酵素が細孔内で吸着物質を分解することはないと論じている。その理由は、構造的に最も単純な単量体酵素であれば分子量は13,000～35,000程度であり、大きさは3.1～4.4 nmであることから細孔内への酵素の侵入は可能であるが、酵素が十分に反応するにはその3倍の空間が必要であり、主として吸着に関与している10 nm以下の細孔では働けないためとしている。渡辺ら⁴³⁾は、分子量60,000～90,000のグルコアミラーゼを用いた実験で、活性炭の細孔に侵入、吸着した酵素の活性は低下することを報告している。

活性炭上の付着細菌の有機物分解活性に関しては、ここに示したように相反する研究結果が報告されているが、必ずしも有機物分解活性を明らかにするのに十分なデータがそろっているわけではない。活性炭上における微生物の有機物分解活性を正確に議論するためには、反応槽単位の分解速度を明らかにするだけでなく、同時に反応槽内の微生物量、微生物相、微生物の存在形態を含めて、総合的にみていく必要がある。また、活性を高めるという結論において、その理由として提示されている仮説の根拠が全く証明されていないことも、活性炭上に存在する微生物の生物活性が他の担体上に存在する微生物の生物活性に比べて高いかどうかに関する評価が定まらない一つの理由であると考えられる。

1.2.2.3 生物再生

生物再生の意味は、一度吸着された有機物が生物分解を受けることにより吸着座が再生されることである。生物再生は、活性炭に吸着している生分解性有機物が選択的に分解され、難分解性有機物の吸着容量を高める働きがあると考えられる点で重要である。

Speitalらは、¹⁴Cでラベルした基質を用いた一連の実験⁴⁴⁻⁴⁷⁾でフェノールを吸着した活性炭の生物再生について報告している。フェノール（一部が¹⁴C-フェノール）で破過に達した活性炭を充填したカラムに、順養した細菌を付着させ、¹⁴Cでラベルされていないフェノールを流入して、吸着¹⁴C-フェノールの生分解を¹⁴C-CO₂生成量で評価した。約2日の流入の後、液相フェノール濃度の急激な減少と同時に吸着フェノールの生分解が起こり、生物再生が行なわれたことが明かとなった⁴⁴⁾。次に、新炭を用いて、Houston浄水処理場の処理水に¹⁴C-フェノール5 μg.l⁻¹を添加した流入水でろ過実験を行なった⁴⁶⁾。活性炭カラムは2本を直列でつなぎ、第1カラムはすぐに破過に達するEBCT 0.2分、第2カラムは実験期間中は破過に達しないEBCT 1.4分に設定した。この時の第1カラム処理水中のフェノール濃度と第1、2カラムを合わせ

た生物分解速度を Fig. 1-1 に示す。第 1 カラム処理水中のフェノール濃度はすぐに流入水中濃度と等しくなったが、30 日目前後に急激な減少が起こった。同時に第 2 カラム処理水の $^{14}\text{C}-\text{CO}_2$ 濃度が急激に増加した。この時、第 2 カラムは破過に達していなかったため、生成した $^{14}\text{C}-\text{CO}_2$ のほとんどは一度吸着したフェノールが生分解されたためと結論づけている。

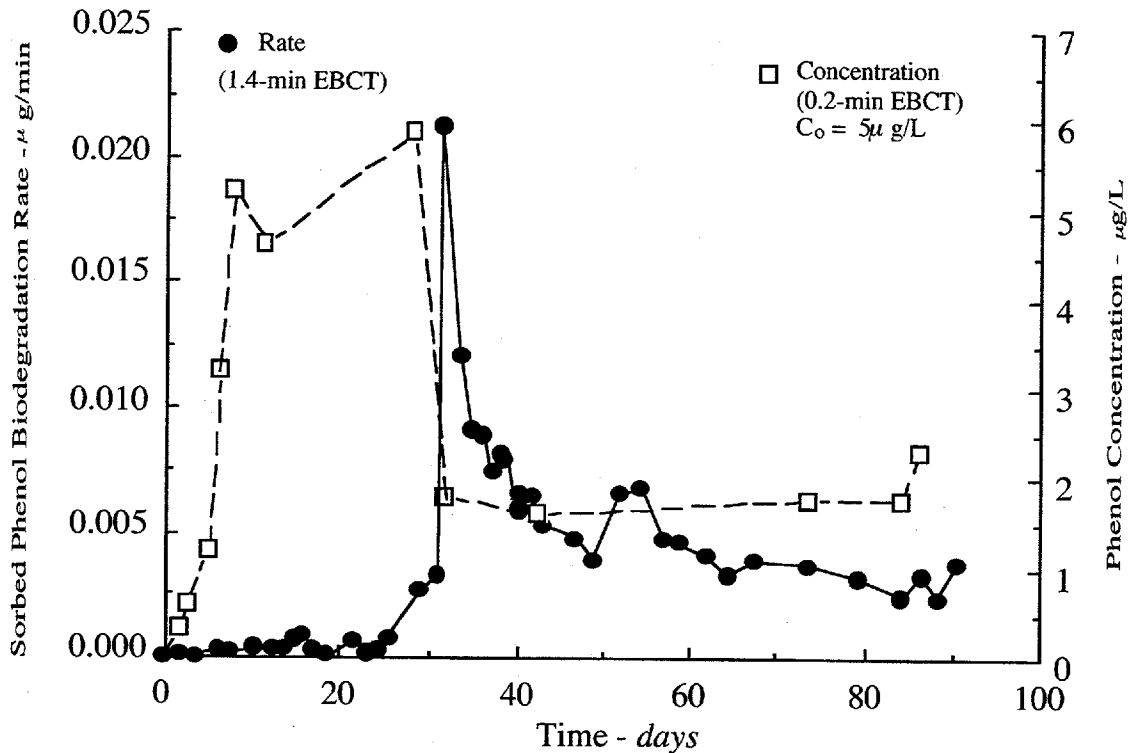


Fig. 1-1 Bioregeneration rate in first and second columns (1.4-min EBCT) and liquid-phase concentration after first column (0.2-min EBCT) for phenol^{4,5)}

同じくフェノールを基質とした新炭を用いた実験で、液相濃度の減少と同時に吸着フェノールの生物分解が起こったことを Chang らが報告している^{4,8)}。また、Chudyk ら^{4,9)} は、 1 mg.l^{-1} のフェノールを流入している活性炭カラムに 150 mg.l^{-1} 前後のフェノールを瞬間的に流入し、その時の処理水中のフェノール濃度の変化を無菌条件と生物付着条件で比較した。一時的な高濃度フェノールの流入に対して、生物付着前には処理水フェノール濃度の増加が見られたものの生物付着後には処理水フェノール濃度はほとんど増加しなかったことを報告している。これは無菌条件下で吸着していたフェノールが生物再生によって除かれ、活性炭の吸着容量が増加していたためと結論づけている。

さらに Speitel ら^{5,0)} は、生分解性と吸着性の異なる有機物における生物再生につい

でも検討している。用いた有機物は、ともに生分解性は高く、脱着性の高い *p*-ニトロフェノールと脱着性の低い 2,4-ジクロロフェノールである。液相では、両有機物ともよく分解されたが、吸着相では、脱着性の高い *p*-ニトロフェノールのみ高い分解性を示した。このため、生物再生においては、吸着有機物の直接的な分解がない以上、吸着有機物の脱着性が重要な因子となると考えられる。

Laat ら^{5 1)} は、生分解性有機物である 4-ニトロフェノール $20 \mu\text{mol.l}^{-1}$ と非生分解性有機物である 2-メチル 4,6-ジニトロフェノール $20 \mu\text{mol.l}^{-1}$ を滅菌した活性炭カラムと BAC カラムに通水した実験を行ない、両有機物の破過曲線を示した (Fig. 1-2)。酸素消費と二酸化炭素生成量の測定から 4-ニトロフェノールの生分解が 40 日目前後に始まったことが明らかとなった。その後 4-ニトロフェノールの処理水濃度が低下しただけでなく、2-メチル 4,6-ジニトロフェノールの処理水濃度の低下が起こった。これは、4-ニトロフェノールの吸着していた吸着座が生物再生された結果、空いた吸着座に非生分解性有機物である 2-メチル 4,6-ジニトロフェノールが吸着したためと考えられる。

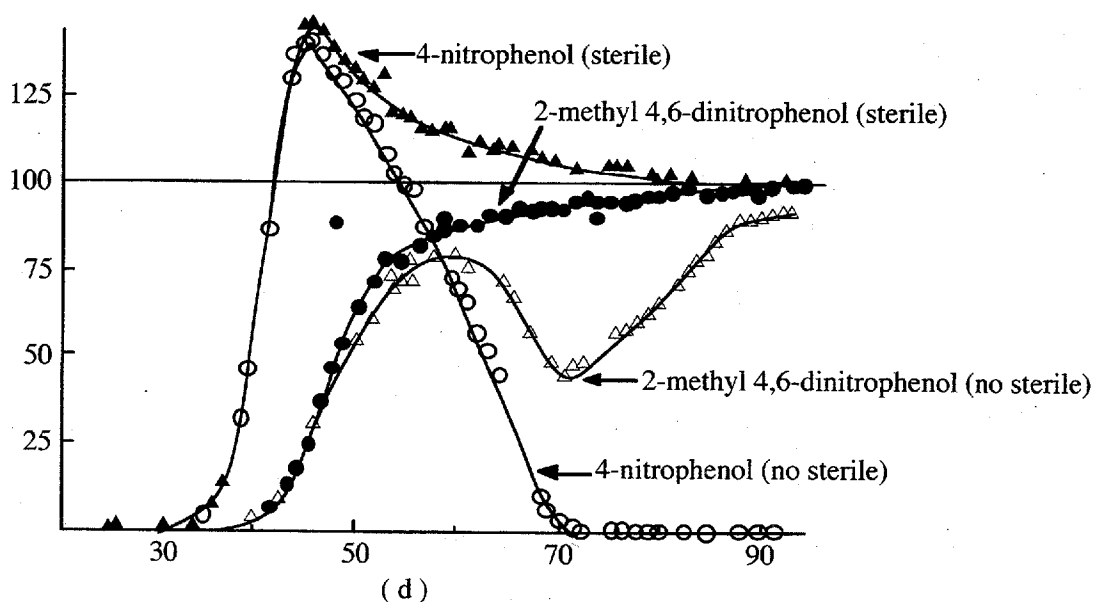


Fig. 1-2 Breakthrough curves for 4-nitrophenol and 2-methyl 4,6-dinitrophenol with and without sterile^{5 1)}

また、Gerald ら^{4 7)} は予め易生分解性有機物であるパラニトロフェノール (PNP) を吸着させた活性炭カラムに、PNP と非生分解性有機物である TCE を流入し、吸着 PNP の分解と TCE の吸着について検討している。その結果、実験開始から 5 日後に吸

着 PNP の分解が始まり、処理水中の TCE 濃度も同時に減少を始めることを示した。このように、生物再生が起こることにより、生分解性有機物の処理能力が向上するだけでなく、非生分解性有機物の吸着容量が増加し、結果として活性炭の寿命を延ばすことが明らかとなっている。

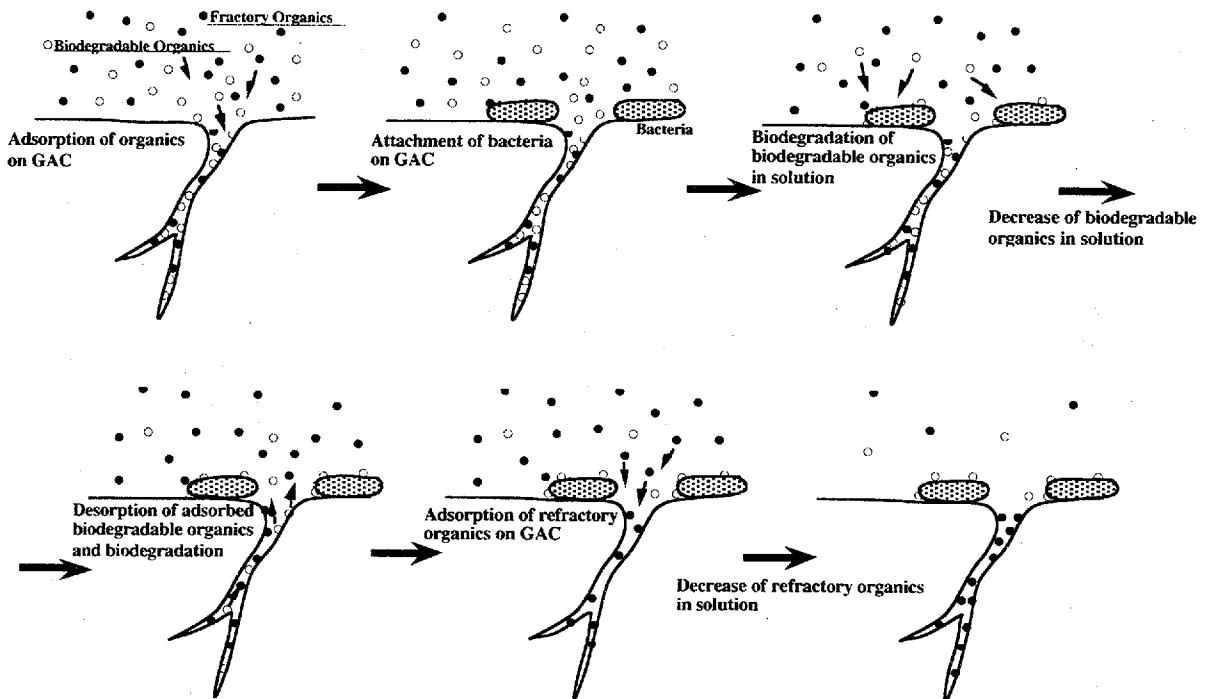


Fig. 1-3 Concept of bioregeneration of GAC⁵⁾

以上結果から生物再生の機構は Fig. 1-3 のように整理できる⁵⁾。1) 活性炭に有機物が吸着し、液相の生分解性有機物及び難分解性有機物濃度が低下する、2) 活性炭表面に流入水中の細菌が付着する、3) 活性炭上に付着、増殖した細菌によって液相中の生分解性有機物が選択的に分解され、液相中の生分解性有機物濃度がさらに低下する。この時点では液相中の難分解性有機物濃度は細菌の影響を受けていない、4) 液相中の生分解性有機物濃度の低下にともなって、吸着有機物の脱着が促される。脱着有機物のうち生分解性有機物は液相に拡散する過程、あるいは液相中で付着細菌による分解を受ける、5) 脱着によって空いた吸着座に液相中の有機物が吸着する。この時、液相中の生分解性有機物濃度は低いため、主として難分解性有機物の吸着が促進される、6) 難分解性有機物の液相中の濃度低下が起こる。以上のように、活性炭に吸着されている有機物のうち生分解性のものは、生物再生によって分解を受け、徐々に難分解性有機物と置き変わるものと考えられる。結果として、BAC では、生物活性のない活性炭では

生分解性有機物によって占められている吸着座の多くが難分解性有機物の吸着のために利用することができ、活性炭の寿命を長く維持することができると考えられる。

1.2.3 浄水処理プロセスへの生物活性炭の適用

1.2.3.1 浄水処理プロセス中での生物活性炭の位置

BAC 処理を組み込んだ基本的な高度浄水処理のプロセスフローを Fig. 1-4 にまとめた^{23, 52)}。原水水質によってはこれらの基本フローに前塩素処理、中塩素処理、前オゾン処理、中オゾン処理等が組み合わせられる。また、原水濁度が極めて低い地下水や伏流水を対象にする場合には、各プロセスの凝集沈殿は省略される場合がある⁵²⁾。

BAC を単独で用いるプロセスとオゾン処理と組み合わせたプロセスがあるが、BAC を単独で用いる場合は大抵の場合砂ろ過の後に設置される (1) のプロセスである。

(2) と (3) は、オゾン処理を組み合わせた処理プロセスである。オゾン処理と活性炭処理は通常連続したプロセスとして用いられる。(2) の砂ろ過後にオゾン処理と活性炭処理を付加するプロセスは最も一般的である。このプロセスでは、凝集沈殿、砂ろ過処理によって完全に懸濁物質が除去されるため、オゾン及び BAC の処理効果が高まる。(3) のように砂ろ過前にオゾン-BAC 処理を設置する場合もあり、東京都金町浄水場ではこのプロセスがとられている⁵³⁾。砂ろ過前に BAC プロセスを設置する利点は、BAC 上で増殖し、活性炭処理水中に漏出する恐れのある輪虫類等微小後生動物^{54, 55)} を砂ろ過プロセスで除去、低減できることにある。(3) のプロセスとは若干異なるが、ヨーロッパでは活性炭処理後に緩速ろ過を行っている例もある^{56, 57)}。

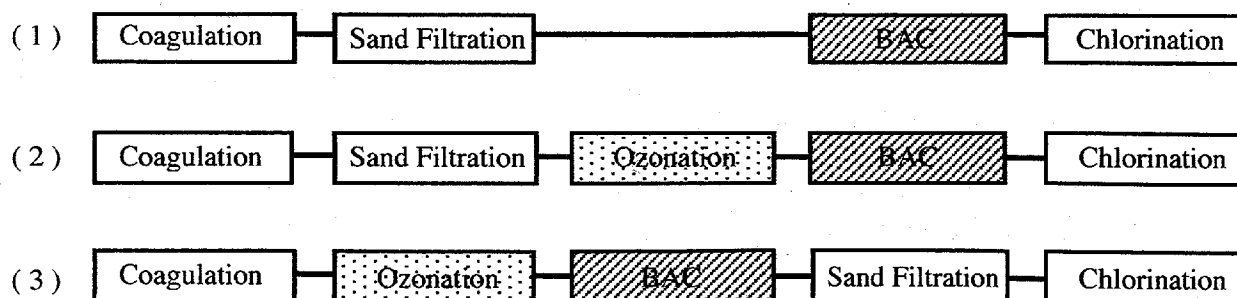


Fig. 1-4 Process flows of advanced drinking water treatment including biological activated carbon

(2) (3) のオゾン処理は、異臭味原因物質や農薬等微量有害有機物の分解除去、

色度除去、鉄・マンガンの酸化及びウイルス等の消毒の目的で行われるが、特に BAC との関係では、オゾン注入率を高く設定した場合、有機物の生分解性の向上により、後段の BAC との相乗効果により溶存有機物及び THMFP の低減が期待できる。

1.3 排水処理における生物活性炭

排水処理における BAC は、大きく三つに分けて考えることができる。一つ目は二次処理として一般的に広く用いられている活性汚泥法の曝気槽に PAC を添加した活性炭添加活性汚泥法、二つ目は生物膜法の付着担体に活性炭を用いた活性炭流動床、三つ目は二次処理後の処理水をさらに高度処理する際の BAC 処理である。この内、活性炭添加活性汚泥法は活性炭と微生物が同一の溶液中に共存する系であり、高度処理 BAC は活性炭上に微生物が付着した系である。活性炭流動床では、活性炭上に微生物が付着しているものの、活性炭量に比較して微生物量が大きく、活性炭と接触している微生物量はごくわずかであると考えられることから、活性炭と微生物の関係は、活性炭上に微生物が付着した系というより活性炭と微生物が同一の溶液中に共存する系に近いのではないかと考えられる。

活性汚泥法の曝気槽に PAC を添加する方法は PACT 法として知られ、主として米国、ヨーロッパで多くの実施例や研究例が報告されている^{5,8)}。PACT 法は生物処理では除去困難な難分解性有機物や生物処理に悪影響を及ぼす生物活性阻害物質を含有する排水に適用されており、このような難分解性物質や生物活性阻害物質の物理的除去だけではなく、生物活性を高める効果があることが指摘されおり⁷⁻⁹⁾、活性汚泥微生物と活性炭吸着の相互作用の面で興味深い。

流動床においては、ろ材の一つとして活性炭が検討されている。ここでは、生物膜と活性炭の吸着作用との関連を検討するというよりも、生物膜の付着担体として、微生物の付着しやすさ、付着生物量等が主として検討されている。

排水の高度処理における活性炭処理は、基本的には浄水の BAC 処理と同様の活性炭カラム上に微生物が付着した系である。しかし、浄水の BAC 処理と比較して、一般に有機物レベルが高く、処理対象となる有機物は主に生物処理の結果生成した有機物である点が異なる。

1.3.1 活性炭添加活性汚泥法における粉末活性炭の添加効果

活性汚泥の曝気槽に PAC を添加する方法は、古くは 1927 年に米国での特許があり⁵⁹⁾、米国、ヨーロッパを中心に都市下水、工業排水の処理のための実プラントが数多く存在する。

活性汚泥中への PAC の添加効果については、Sublette らのまとめた総説がある⁷⁾。それによると通常の活性汚泥法に比べて優れている点は、1) BOD 除去、2) COD や難分解性物質除去、3) ショックロード、毒物の流入に対する安定性、4) 汚泥の沈降、脱水性、5) 処理水の魚類に対する毒性の低さ、6) 曝気による発泡の減少であるとしている。これらの内、微生物との関連では 1)、2)、3)、5) が重要であろう。PAC の添加による活性汚泥法の主要な改善機構として、生物活性を阻害する物質、毒物、難分解性物質の吸着があることは異論のないところである。そのため、吸着による処理水質の改善とともに、阻害物質あるいは毒物が吸着によって液相から除去されることによって、活性汚泥の微生物作用が保護されることは容易に考えられ、生物活性阻害物質や毒物を含む排水の処理^{58、60-64)}、一時的な毒物の流入^{65、66)}に関する報告は多い。

一方、PAC の添加は上述の単なる吸着による流入水中の生物活性阻害物質や毒物の除去とそれに伴う微生物作用の保護にとどまらず、別の機構による活性汚泥微生物の活性促進を示唆する報告がある。Specchia らは、グルコースを主基質とし、難分解性の染料を含む模擬排水の活性汚泥処理を行い、吸着能のないセミシリカ耐火レンガの粉体を添加した場合には、染料の分解は全く起らなかったにも関わらず、PAC あるいは GAC を加えた活性汚泥では、活性炭の吸着容量を上回る染料の除去が確認され、活性炭の添加により難分解性物質である染料の生分解が起ったことを報告している⁹⁾。最も染料の活性汚泥に対する毒性は触れられていない。また、他にも、単なる生物活性阻害性物質の吸着除去だけではない活性汚泥微生物の活性促進効果があるのではないかと考察している報告がある^{7、65)}。

しかし、吸着による除去とそれに伴う生物活性の保護、維持と全く別の機構による生物活性の促進を明確に分けて議論できる報告はない。また、その評価も処理水質からがほとんどであり、生物活性の促進について述べていながら生物活性及び微生物相を詳しく論じた報告はない。このため、PAC の添加による処理能力の変化、改善が単なる生物活性阻害物質や毒物の吸着除去によるものなのか、微生物相の変化を伴うものである

のか、有機物の分解活性に変化は生じているのか等を明らかにしていく必要がある。

1.3.2 活性炭流動床

流動床型のリアクターでは、岩石、溶融スラグ、セラミック、プラスチック担体、活性炭等のろ材が反応槽内に充填され、空気あるいは水の上昇流によって反応槽内でろ材が分散、流動する。流動床に使用するろ材に関する研究も多く、GACの適用についても種々検討されている。生物付着担体としてのろ材の性能は、基本的にはろ材表面の自由エネルギー、表面電荷、細菌が利用可能な表面積、表面の粗さ、孔の容積に左右され、それらの担体としての特性は細菌の初期付着にも影響を及ぼすとされている⁶⁷⁻⁶⁹⁾。

ろ材への初期の微生物の付着速度について検討した研究では、Bhamidimarriら⁷⁰⁾やKindzierskiら⁶⁸⁾の報告がある。Bhamidimarriらの報告では、GAC、アンスラサイト、脱炭素処理した頁岩 (Decarbonized retorted shale)、砂を担体とした40分間での短期の付着実験で、GACが最も高い付着量を示した。さらにフェノールを基質とした人工排水を流動床に通水した実験では、GACでは4~5日で表面に生物膜が形成され、付着生物量も大きいことを示した。他のろ材ではアンスラサイトが10日目に生物膜の形成がみられたが、頁岩、砂での10日までに生物膜は観察されなかったとしている。しかし、Kindzierskiらの研究では、全表面積が活性炭と同等であり、細菌が利用可能であると考えられる4 μm 以上の孔面積が活性炭の10倍あるイオン交換樹脂を用い、2時間における*Pseudomonas aeruginosa*の付着量を比較した実験では、4 μm 以上の孔面積の大きいイオン交換樹脂の方が高い付着量を示すことが明かとなった。

またKidaら⁶⁹⁾は嫌気性流動床のろ材としてGAC、クリストバライト、ゼオライト、粒状クレイ、陶石 (pottery stone)、パーミキュライト、火山灰、スラグを用いた連続運転を行い、高負荷においても高い処理性能を示すろ材としてクリストバライトが優れていることを示した。ろ材の性能は表面の荒さ (roughness) と電荷に依存しており、比較的表面は滑らかであるものの多数の孔を有するGACはクリストバライトほどではないが、ゼオライトと同等で、他のろ材よりは高い処理性能を示した。

一方で、フェノール等の生物活性阻害物質を多く含む排水を対象にした嫌気性流動床の実験では、活性炭がプラスチック担体、砂やアンスラサイトに比較して優れたろ材であることが報告されている⁷¹⁻⁷⁴⁾。Edwardsら⁷¹⁾は砂と比較して、負荷の変動に強いことを示し、これは負荷が急激に変化したとき活性炭の吸着作用が緩衝的に働くため

としている。また、Gardnerら⁷²⁾は賦活前の炭と比較して、CODの除去率、メタンの生成量が高いことを示した。その理由として、毒性の高い有機物の吸着による除去により生物活性の低下が起らないためと考察している。

逆に、フェノール類と窒素を含有する芳香族化合物の分解において砂とGACをろ材とした場合を比較し、生物量はGACをろ材とした時の方が高いもののDOCの除去速度でみるとむしろ砂をろ材とした方が良い結果が得られたとする報告もある⁷⁵⁾。

異なる結果が存在するものの、活性炭は細菌が利用可能な表面積が大きく、表面が負に帯電しているため細菌の付着担体としては優れていると考えられる。また、生物活性阻害物質を含む排水を処理する場合、吸着作用によって生物活性阻害物質を除去できるという優位性から高い処理水質を得ることができ、反応槽中から吸着によって生物活性阻害物質が除去される結果として付着生物の活性の低下が起らず、特に効果的であると思われる。この活性炭の優位性を保つためには、定期的な活性炭の交換が必要とされている⁷⁶⁻⁷⁸⁾。

流動床に関する研究では、担体としての検討が中心であるためか、活性炭添加活性汚泥法で注目されているような生物と活性炭の相互作用に関する研究は、生物活性阻害物質の吸着効果を示した研究以外には見当たらない。

1.3.3 高度処理としての活性炭処理

下水の高度処理法として活性炭処理が行われる場合がある。高度処理は、二次処理では十分な処理水質が得られない場合、あるいは処理水を再利用する目的で再利用用途に適した水質まで処理するために行われる。下水の高度処理における活性炭処理は、浄水の高度処理と同様に活性炭カラムを用いた処理である。処理対象水は生物処理後の二次処理水であるため、有機物濃度が比較的高いという特徴があり、特定の有機物が対象となる場合は少なく、BOD、COD、色度の除去が目的となる場合が多い。排水の高度処理における活性炭処理をBACとして扱った研究は見当たらないが、オゾン処理と組み合わせて用いられる場合もあり、今後BACの視点からの研究が必要となろう。

1.4 本研究の目的

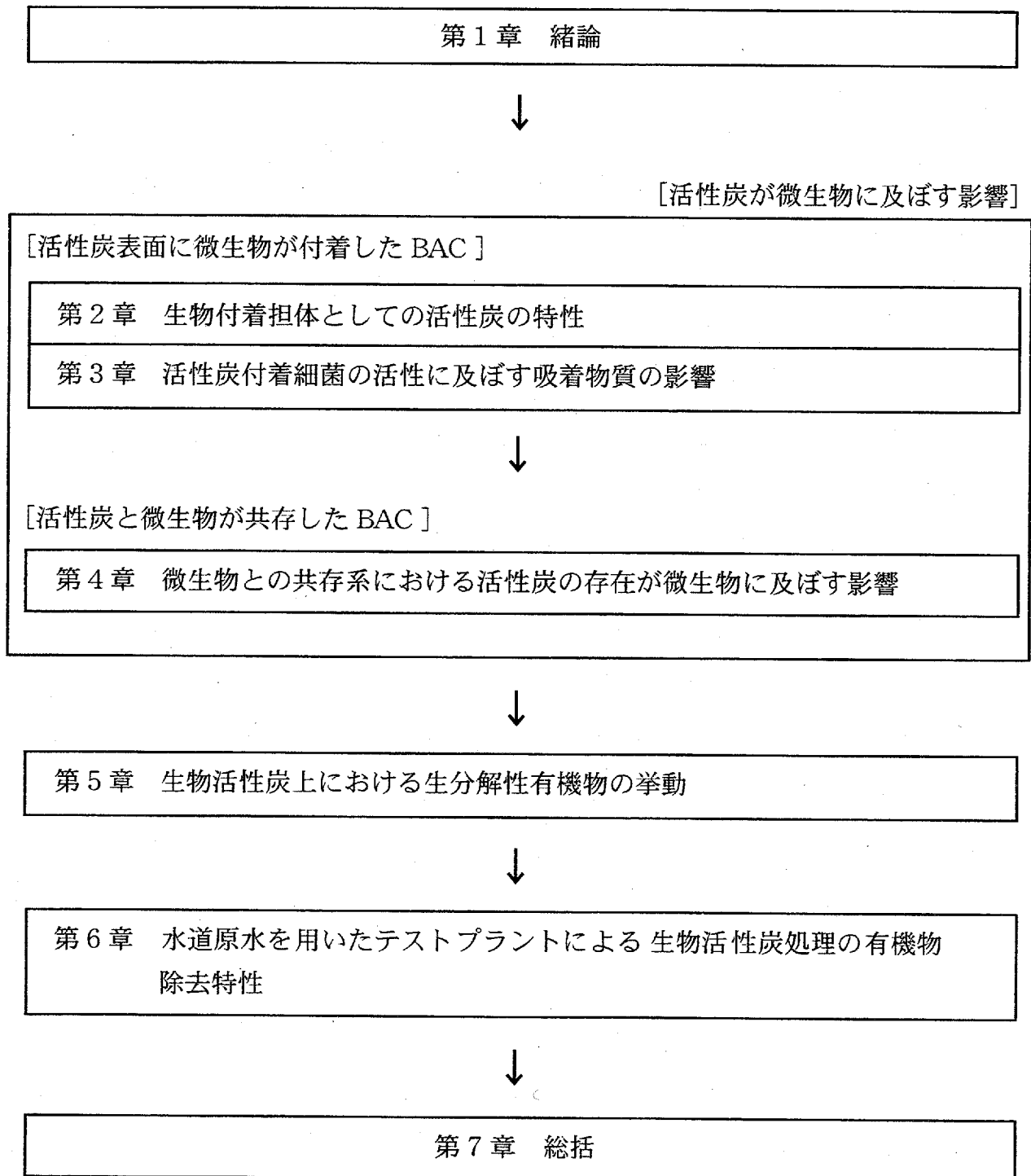
ここまで示してきたように、BACは浄水処理、排水処理の分野で広く使用されてい

る。しかし、それぞれの場における活性炭と生物の相互作用という面ではいまだ十分な解明が行われていないのが現状である。そのため、BAC を用いた処理というものはいかなるもので、どのような有用性があるのかといった基本的な処理特性についても十分理解されていない。

本研究では、微生物の存在形態として活性炭表面に付着している場合と活性炭と同一溶液中に共存する場合に分けて、それぞれの場における活性炭と生物の相互作用について検討し、BAC を用いた処理の特性を明らかにすることを目的とした。

第2章では、活性炭表面に微生物が付着した BAC については、付着担体が活性炭であることが微生物に及ぼす影響として、有機物分解、生物量、生物相の面から検討した。第3章では、活性炭が付着微生物に影響を及ぼす機構について検討した。第4章では、活性炭が同一溶液中に共存する微生物に及ぼす影響を有機物分解、生物量、生物相の面から検討した。第5章では、吸着と生物作用が同時に起りうる BAC の評価方法について検討し、その評価方法を用いて BAC 上における生分解有機物の挙動を解析、BAC の生物作用が吸着作用に及ぼす影響について検討した。第6章では、活性炭表面に微生物が付着した BAC として最もよく用いられている高度浄水処理について、水源地に設置したテストプラントによる BAC の評価を試みた。ここでは、水道原水中の主成分である高分子有機物と一時的に流入する農薬等の低分子の微量化学物質の除去について評価した。最後に第7章で、本研究をまとめた。

1.5 本研究の流れ



参考文献

- 1) 炭素材料学会編 (1975). 活性炭—基礎と応用、講談社、東京
- 2) 真田雄三、鈴木基之、藤元薫 (1992). 新版活性炭、講談社、東京
- 3) Committee Report (1981). An Assessment of Microbial Activity on GAC, *Journal AWWA*, 73, 447-454.
- 4) 茂庭竹生 (1993). 生物活性炭処理、水道協会雑誌、62、1、2-9.
- 5) 西嶋 渉、岡田光正 (1993). 生物活性炭における付着細菌の役割、用水と廃水、35、703-711.
- 6) 厚生省生活衛生局水道環境部監修 (1988). 高度浄水施設導入ガイドライン、日本水道協会
- 7) K.L.Sublette, E.H.Snider and N.D.Sylvester (1982). A Review of the Mechanism of Powdered Activated Carbon Enhancement of Activated Sludge Treatment, *Wat.Res.*, 16, 1075-1082.
- 8) J.R.Schults and T.M.Keinath (1984). Powdered Activated Carbon Treatment Process Mechanisms, *J. WPCF*, 56, 143-151.
- 9) V.Specchia, B.Ruggeri and A.Gianetto (1987). Mechanisms of Activated Carbon Bioremoval, *Chem. Eng. Comm.*, 68, 99-117.
- 10) 坂本弘道 (1988). 上水道における高度浄水施設の導入について、環境技術、17、546-551.
- 11) 丹保憲仁編著 (1983). 水道とトリハロメタン、技報堂出版.
- 12) 堤 行彦 (1989). 浄水処理における高度処理、水質汚濁研究、12、146-150.
- 13) J.P.Malley Jr.、T.T.Eighmy、M.R.Collins、J.A.Royce and D.F.Morgan (1993). The Performance and Microbiology of Ozone-Enhanced Biological Filtration, *Journal AWWA*, 85, 12, 47-57.
- 14) B.Murphy, G.Amy and M.Siddiqui (1993). Ozone-Induced Conversion of DBP Precursors (DOC) to Biodegradable By-Products (BDOC), *A WWA 1993 Annual Conference Proceedings (Water Quality)*, 389-416.
- 15) C.Volk, C.Renner, P.Roche, H.Paillard and J.C.Joret (1993). Effects of Ozone on the Production of Biodegradable Dissolved Organic Carbon (BDOC) during Water Treatment, *Ozone:Sci.&Eng.*, 15, 389-404.

- 16) 茂庭竹生 (1995). 浄水処理におけるオゾン処理の動向、水道協会雑誌、64、10、2-6.
- 17) 山田春美 (1995). 副生成物とTHMFPの挙動、水道協会雑誌、64、10、21-26.
- 18) I.N.Najm and S.W.Krasner (1995). Effects of Bromide and NOM on By-product Formation, *Journal AWWA*, 87, 106-115.
- 19) H.Yamada and I.Somiya (1989). The Determination of Carbonyl Compounds in Ozonation Water by the PFBOA Method, *Ozone: Science & Engineering*, 11, 127-141.
- 20) Y.Sayato, K.Nakamuro and H.Ueno (1987). Mutagenicity of Products Formed by Ozonation of Naphthoresorcinol in Aqueous Solution, *Mutation Research*, 189, 217-222.
- 21) S.Matsui, R.Yamamoto and H.Yamada (1988). The Bacillus subtilis / microsome Rec-assay for the Detection of DNA Damaging Substances which may Occur in Chlorinated and Ozonated Water, *Wat.Sci.Tech.*, 21, 875-887.
- 22) Y.Ono, I.Somiya and M.Kawamura (1990). The Evaluation of Genotoxicity Using DNA Repairing Test for Chemicals Produced in Chlorination and Ozonation Processes, *Wat.Sci.Tech.*, 23, 329-338.
- 23) 厚生省生活衛生局水道環境部水道整備課監修 (1988). 高度浄水施設技術資料 (活性炭処理施設、日本水道協会)
- 24) D.van der Kooij (1978). Investigations Concerning the Relation between Microorganisms and Adsorption Processes in Granular Activated Carbon Filters, *the Conference on Oxidation Techniques in Drinking Water Treatment*.
- 25) P.R.Cairo, J.McElhaney and I.H.Suffet (1979). Pilot Plant Testing of Activated Carbon Adsorption Systems, *Journal AWWA*, 71, 660-673.
- 26) A.K.Camper, S.C.Broadaway, M.W.LeChevallier and G.A.McFeters (1987). Operational Variables and the Release of Colonized Granular Activated Carbon Particles in Drinking Water, *Journal AWWA*, 79, 70-74.
- 27) A.Y.L.Li and F.A.DiGiano (1983). Availability of Sorbed Substrate for

- Microbial Degradation on Granular Activated Carbon, *Journal WPCF*, 55, 392-399.
- 28) S.W.Maloney, K.Bancroft and W.O.Pipes (1984). Bacterial TOC Removal on Sand and BAC, *J.ASCE*, 110, 519-533.
- 29) 黒沢義乗、真柄泰基、武藤暢夫 (1988). 生物活性炭処理による有機性汚染物質の除去、*水質汚濁研究*, 11, 590-598.
- 30) T.C.Voice, D.Pak, X.Zhao, J.Shi and R.F.Hickey (1992). Biological Activated Carbon in Fluidized Bed Reactors for the Treatment of Groudwater Contaminated with Volatile Aromatic Hydrocarbons, *Wat.Res.*, 26, 1389-1401.
- 31) P.Werner, M.Klotz and R.Schweisfurth (1979). Microbiological Studies on Activated Carbon Filtration, *In Oxidation Techniques in drinking water* (Edited by W.Kuhn and H.Sontheimer), U.S.Envirn.Prot.Agency, EPA-570/9-79-020, 678-688.
- 32) D.P.Wilcox, E.Chang, K.L.Dickson and K.R.Johansson (1983). Microbial Growth Associated with Granular Activated Carbon in a Pilot Water Treatment Facility, *Appl.Environ.Microbiol.*, 46, 406-416.
- 33) R.M.Donlan and T.L.Yohe (1983). Microbial Population Dynamics on Granular Activated Carbon Used for Treated Surface Impounded Ground Water, *In Treatment of Water by Granular Activated Carbon* (Edited by M.J.McGuire and I.H.Suffet), Am.Chem.Soc.Adv.Chem.Ser, No.202, 337-354.
- 34) F.Parsons, R.R.Wood and J.Demarco (1980). Bacteria Associated with Granular Activated Carbon Columns, *Proc.AWWA.Water Qual.Technol. Confer.8th*, 271-296.
- 35) A.Benedek (1980). Simultaneous Biodegradation and Activated Carbon Adsorption - A Mechanistic Look, *In Activated Carbon Adsorption of Organics from Aqueous Phase. Vol.2*, (Edited by M.J.McGuire and I.H.Suffet), Ann Arbor Science Publishers, MI, 273-302.

- 36) P.R.Wood、F.Z.Parsons、R.F.Lang、S.S.Espinet-Tracey、D.H.Waddel、R.A.Coates、R.D.Diaz、M.S.Goldberg and F.W.Curtis.Jr (1984). Pilot Plant Project for Removing Organic Substances from Drinking Water、U.S.Enviro.n.Prot.Agency、EPA600/S2-84-009.
- 37) G.A.Burlingame、I.H.Suffet and W.O.Pipes (1986). Predominant Bacterial Genera in Granular Activated Carbon Water Treatment Syatems、*Can.J.Microbiol.*、32、226-230
- 38) M.H.Stewart、R.L.Wolfe and E.G.Means (1990). Assessment of the Bacteriological Activity Associated with Granular Activated Carbon Treatment of Drinking Water、*Appl.Environ.Microbiol.*、56、3822-3829.
- 39) M.Yagi、S.Nakashima and S.Muramoto (1988). Biological Degradation of Musty Odor Compounds、2-Methylisoborneol and Geosmin, in a Bio-activated Carbon Filter、*Wat.Sci.Tech.*、20、255-260.
- 40) R.Prober、J.J.Pyeha and W.E.Kidon (1975). Interaction of Activated Carbon with Dissolved Oxygen、*AIChE Journal*、21、1200-1204.
- 41) W.C.Ying and W.J.Weber.Jr. (1979). Bio-physicochemical Adsorption Model Systems for Wastewater Treatment、*Journal WPCF*、51、2661-2677.
- 42) X.Zhang、Z.Wang and X.Gu (1991). Simple Combination of Biodegradation and Carbon Adsorption - The Mechanism of the Biological Activated Carbon Process、*Wat.Res.*、25、165-172.
- 43) 渡辺昭、山下茂樹、北川政美 (1992). 活性炭の生物再生機構に関する研究、荏原インフィルコ時報、106、2-8.
- 44) G.E.Speitel Jr. and F.A.DiGiano (1987). The Bioregeneration of GAC Used to Treat Micropollutants、*Journal AWWA*、79、64-73.
- 45) G.E.Speitel Jr.、M.H.Turakhia and C.-J.Lu (1989). Initiation of Micropollutant Biodegradation in Virgin GAC Columns、*Journal AWWA*、81、168-176.
- 46) G.E.Speitel Jr.、C.-J.Lu、Murakhia and X.-J.Zhu (1989). Biodegradation of Trace Concentrations of Substituted Phenols in Granular Activated Carbon Columns、*Environ.Sci.Technol.*、23、68-74.

- 47) G.E.Speitel Jr., C.-J.Lu and M.H.Turakhia (1988). Biodegradation of Synthetic Organic Chemicals in GAC Beds, *Wat.Sci.Tec.*, 20, 463-465.
- 48) H.T.Chang and B.E.Rittmann (1987). Verification of the Model of Biofilm on Activated Carbon, *Environ.Sci.Technol.*, 21, 280-288.
- 49) W.A.Chudyk and V.L.Snoeyink (1984). Bioregeneration of Activated Carbon Saturated with Phenol, *Environ.Sci.Technol.*, 18, 1-5.
- 50) G.E.Speitel Jr., C.-J.Lu, X.J.Zhu and M.H.Turakhia (1989). Biodegradation and Adsorption of a Bislute Mixture in GAC Columns, *Journal WPCF*, 61, 221-229.
- 51) J.de Laat, F.Bouanga and M.Dore (1985). Influence of Microbiological Activity in Granular Activated Carbon Filters on the Removal of Organic Compounds, *The Science of the Total Environment*, 47, 115-120.
- 52) 真柄泰基、伊藤雅喜、川西敏雄 (1993). 水道水の水質管理と生物活性炭処理技術、*用水と廃水*, 35, 671-677.
- 53) 谷口 元、村元 修一 (1993). 東京都金町浄水場の高度上水処理における生物活性炭処理、*水道協会雑誌*, 62, 1, 10-1.
- 54) 三輪雅幸、森實圭二 (1988). オゾン・粒状活性炭処理における微小後生動物の挙動、*用水と廃水*, 30, 880-886.
- 55) F.Fiessinger, J.J.Rook and J.P.Duguet (1985). Alternative Methods for Chlorination, *The Science of the Total Environment*, 47, 299-315.
- 56) E.Heilker (1979). The Mülheim Process for Treating Ruhr River Water, *Journal AWWA*, 71, 623-627.
- 57) 海賀信好 (1985). ヨーロッパにおける最近の上水浄化、*水道協会雑誌*, 54, 5, 21-33.
- 58) V.Specchia and A.Gianetto (1984). Powdered Activated Carbon in an activated sludge treatment plant, *Wat.Res.*, 18, 133-137.
- 59) A.Ng, M.K.Stensrom and D.R.Marrs (1987). Nitrification Enhancement in Powdered Activated Carbon-Activated Sludge Process for the Treatment of Petroleum Refinery Wastewaters, *Journal WPCF*, 59, 4, 199-211.
- 60) A.B.Scaramelli and F.A.DiGiano (1973). Upgrading the Activated Sludge

System by Powdered Carbon, WATER & SEWAGE WORKS, 10, 90-94.

- 61) Y.M.Chao , T.F.Yeh and W.K.Shieh (1986). PAC-Activated Sludge Treatment of a Steel Mill Coke-Plant Wastewater, *Journal WPCF*, 58, 333-338.
- 62) C.Ramakrishna, D.Kar and J.D.Desai (1989). Biotreatment of Acrylonitrile Plant Effluent by Powdered Activated Carbon-Activated Sludge Process, *J.Ferment.Bioeng.*, 67, 430-432.
- 63) R.J.de Jonge , A.M.Breure and J.G.van Andel (1991). Enhanced Biodegradation of *o*-Cresol by Activated Sludge in the Presence of Powdered Activated Carbon, *Appl Microbiol Biotechnol*, 34, 683-687.
- 64) W.J.Weber , J.E.Jones and L.E.Katz (1987). Fate of Toxic Organic Compounds in Activated Sludge and Integrated PAC Systems , *Wat.Sci. Tech.*, 19, 471-482.
- 65) D.W.Sundstrom, H.E.Klei, Tien Tsui and Suresh Nayar (1979). Response of Biological Reactors to the Addition of Powdered Activated Carbon , *Wat.Res.*, 13, 1225-1231.
- 66) G.T.Thibault , K.D.Tracy and J.B.Wilkinson (1977). PACT Performance Evaluated, *Hydrocarbon Processing*, 56, 5, 143-146.
- 67) M.Kuroda, M.Yuzawa, Y.Sakakibara and M.Okamura (1988). Methanogenic Bacteria Adhered to solid supports, *Wat.Res.*, 22, 653-656.
- 68) W.B.kindzierski, M.R.Gray, P.M.Fedorak and S.E.hrudey (1992). Activated Carbon and Synthetic Resins as Support Material for Methanogenic Phenol-Degrading Consortia - Comparison of Surface Characteristics and Initial Colonization, *Water Environ.Res.*, 64, 6, 766-775.
- 69) K.Kida, S.Morimura, Y.Sonoda, M.Obe and T.Kondo (1990). Support Media for Microbial Adhesion in an Anaerobic Fluidized-Bed Reactor , *J.Ferment.Bioeng.*, 69, 6, 354-359.
- 70) R.M.R.Bhamidimarri, P.F.Greenfield and P.R.F.Bell (1987). Oxidation of Refractory Organics in Attache Growth Systemes : Initial Bacterial Adsorption, *J.Ferment.Technol.*, 65, 4, 449-456.

- 71) D.E.Edwards , W.J.Adams and M.A.Heitkamp (1994). Laboratory-Scale Evaluation of Aerobic Fluidized Bed Reactors for the Biotreatment of a Synthetic High-Strength Chemical Industry WasteStream , *Water Environ.Res.*, 66, 1, 70-83.
- 72) D.A.Gardner, M.T.Suidan and H.A.Kobayashi (1988). Role of GAC Activity and Particle Size during the Fluidized-Bed Anaerobic Treatment of Refinery Sour Water Stripper Bottoms, *Journal WPCF*, 60, 505-513.
- 73) M.T.Suidan, C.E.Strubler, S.-W.Kao and J.T.Pfeffer (1983). Treatment of Coal Gasification Wastewater with Anaerobic Fiter Technology , *Journal WPCF*, 55, 1263-1270.
- 74) K.A.Khan, Makram T.Suidan and Wendall H.Cross (1982). Role of Surface Active Media in Anaerobic Filters, *J.Environ.Eng.*, 108, 269-285.
- 75) B.Koch , M.Ostermann , H.Hoke and D.-C. Hempel (1991). Sand and Activated Carbon as Biofilm Carriers for Microbial Degradation of Phenols and Nitrogen-Containing Aromatic Compounds, *Wat.Res.*, 25, 1, 1-8.
- 76) G.F.Nakhla, M.T.Suidan and J.T.Pfeffer (1988). Operational Control of an Anaerobic GAC Reactor Treating Hazardous wastes, *Wat.Sci.Tech.*, 21 , 167.
- 77) B.R.Kim, M.J.Matz and F.Lipari (1989). Treatment of a Metal-Cutting-Fluids Wastewater Using an Anaerobic GAC Fluidized-Bed Reactor, *Journal WPCF*, 61, 1430-1439.
- 78) J.R.V.Flora, M.T.Suidan, A.M.Wuellner and T.K.Boyer (1994). Anaerobic Treatment of a Simulated High-Strength Industrial Wastewater Containing Chlorophenols, *Water Environ.Res.*, 66, 21-31.

第 2 章 生物付着担体としての活性炭の特性

2.1 本章の目的

BAC における微生物の存在形態は、大きく 2 つに分けられる。1 つは、浄水の高度処理等でみられる活性炭上に微生物が付着した形態、今 1 つは、同一溶液中に活性炭と微生物が共存し、微生物が溶液中に浮遊した形態である。前者の微生物が活性炭表面に付着している場合、活性炭は微生物の付着担体と見なすことができ、活性炭という吸着作用を有する担体は他の吸着作用を持たない担体と比較していかなる特性を有するかを明らかにする必要がある。

生物付着担体としての視点から活性炭を研究した例はいくつかあるが、特に微生物活性に関する研究が多い。活性炭表面で微生物の活性が促進されるとする報告¹⁻²⁾がある一方で、Zhang ら³⁾の破過に達した活性炭では砂等の非吸着性の担体と同様な有機物分解速度しか示さず、微生物活性の促進効果は存在しないとする報告もある。また、Voice ら⁴⁾の研究でも活性炭槽と賦活されていない炭を充填した槽で有機物分解速度に違いがなかったことを報告している。ただし、彼らの研究では生物量に関する記述はなく、活性を議論するには十分ではない。微生物の活性自体は変わらなくても反応槽内の付着微生物量が多ければ反応槽単位での分解速度は高くなる、あるいは、異なる微生物相が形成されたことによって活性が異なるなど、活性炭上における微生物の有機物分解活性を正確に議論するためには、反応槽単位の分解速度を明らかにするだけでなく、同時に反応槽内の微生物量、微生物相、微生物の存在形態を含めて、総合的にみていく必要がある。

本章では、活性炭の生物付着担体としての特性、特に活性炭の吸着作用あるいは物理的特性が付着微生物の有機物分解活性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

2.2 実験装置及び実験方法

2.2.1 供試有機物の吸着試験及び生分解試験

それぞれの供試有機物に対する活性炭の吸着性は、25℃における吸着等温線により

評価した。吸着等温線の作成は、日本工業規格⁵⁾に準拠した。また、供試有機物の生分解性は、OECD法⁶⁾に準拠した。水温は25℃とし、植種源は二次処理水、土壌及び表層水からの植種の混合とした。

2.2.2 実験装置及び操作方法

実験に用いた活性炭槽の概略を Fig. 2-1 に示す。活性炭処理は、通常カラムに GAC を充填した活性炭カラムを使用することが多いが、カラム中では高さ方向に付着微生物量に違いが生じる。本研究は、生物付着担体としての活性炭の有効性を明らかにすることを目的としているので、カラム処理における高さ方向の付着生物量の違いは解析を困難にする。そこで、カラムを用いず、微生物が均一に付着する流動床形式の反応槽を用いた。

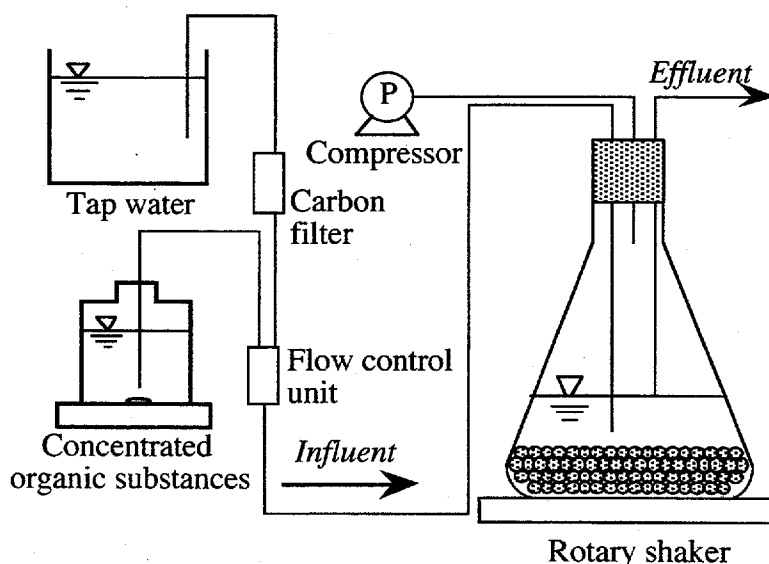


Fig. 2-1 Schematic diagram of experimental apparatus

活性炭反応槽 (BAC 反応槽) は 110 ml 容積の GAC (カルゴン社製 Filtrasorb 400) を含む有効容積 220 ml の三角フラスコを用い、ロータリーシェイカーにより振とう攪拌 (125 rpm) を行なった。対照として吸着能のないアンスラサイトを同容積充填したアンスラサイト反応槽 (AN 反応槽) を設定した。担体の粒径は、GAC、アンスラサイトともに 12-16 メッシュとした。GAC は吸着作用による有機物除去の影響を除くため、予め流入有機物濃度 (DOC 10 mg.l⁻¹) で吸着平衡に調整し、植種のために供試有機物 10 mgC.l⁻¹ を含む河川水中で 6 時間振とう後実験に供した。

流入水は、混合後の有機物濃度が DOC 換算で 10 mg.l⁻¹ になるように、pH 7.0 に調

整した有機物濃縮液（滅菌）を残留塩素除去用のフィルター（オルガノ株式会社製）を通した水道水（非滅菌）で希釈し、流速 $14.7 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ で流入した。滞留時間（EBCT）は 15 分である。実験は 25°C の恒温室で行なった。供試有機物には、吸着性、生分解性の異なるフェノール、安息香酸、グルコース及び m-アミノ安息香酸の 4 種の低分子有機物を用いた。

2.2.3 分析方法

有機物濃度の指標として DOC を用いた。DOC はサンプルをグラスファイバーろ紙（Whatman GF/C）でろ過した後、全有機炭素分析計（島津製作所製 TOC-500）を用いて測定した。

付着細菌数の測定は以下の方法に従った。まず、反応槽から担体約 0.2 g を滅菌試験管に取り、 1 ml の滅菌生理食塩水で 2 回軽く洗浄した。洗浄済みの担体に 2 ml の滅菌生理食塩水を加え、30 秒間試験管攪拌器を用いて攪拌し（ $2,800 \text{ rpm}$ ）、試験管のまま 80 W 超音波処理水中で 5 分間処理、再度数秒間攪拌することによって付着細菌を活性炭から剥離した。上澄水中の細菌数から担体容積当たりの付着細菌数（ $\text{cells}\cdot\text{ml}^{-1}$ ）を求めた。細菌数の表記は、GAC とアンスラサイトで比重が異なるため担体容積当たりの値で示した。

細菌数の測定は、高栄養細菌生育培地として NB 培地、低栄養細菌生育培地として 100 倍希釈の NB 培地（以下 DNB 培地と呼ぶ）を用いた平板培養法で行った⁷⁾。NB 培地の組成は、pepton $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ 、meat extract $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ 、NaCl $5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ 、agar $15 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ 、pH 7.0 である。DNB 培地は、agar $15 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ であることを除いては 100 倍希釈の NB 培地と等しい。また、m-アミノ安息香酸を供試有機物とした実験では、同時に m-アミノ安息香酸を唯一の炭素源とする選択培地を用いた。組成は、m-aminobenzoic acid $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 NH_4Cl $29 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 KH_2PO_4 $6.7 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 NaHCO_3 $14.3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $2.0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 CaCl_2 $0.4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0.03 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、agar $15 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ 、pH 7.0 である。

2.3 実験結果及び考察

2.3.1 供試有機物の活性炭に対する吸着性及び生分解性

供試有機物の 25°C における吸着等温線は Freundlich 式で整理できた (Fig. 2-2)。

$$\ln q = 1/N \ln c + \ln k$$

ここで、 q は活性炭単位重量当たりの吸着量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)、 c は平衡濃度 ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)、 $1/N$ 及び k は吸着定数である。

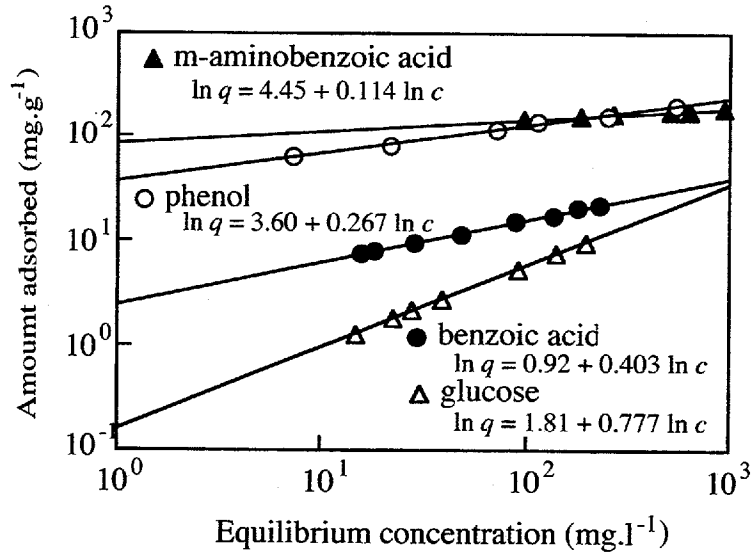


Fig. 2-2 Adsorption isotherms for phenol, benzoic acid, glucose and m-aminobenzoic acid at 25 °C
 q : amount adsorbed, c : equilibrium concentration

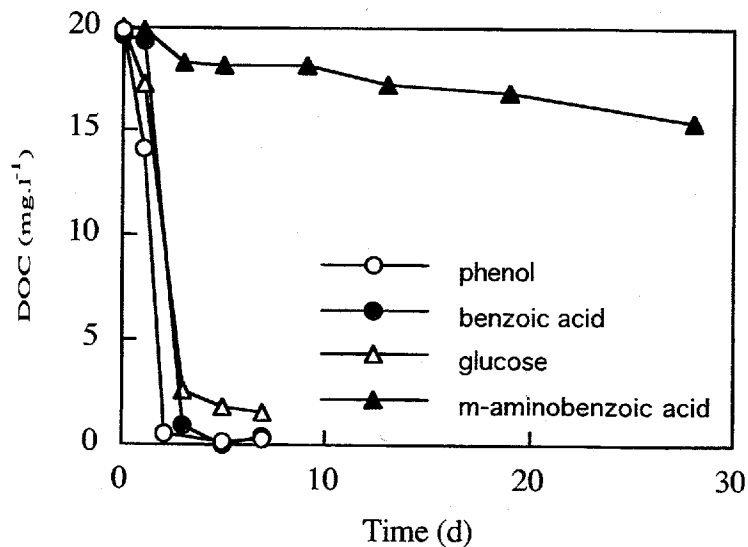


Fig. 2-3 Degradability of organic substances assessed by OECD method

吸着等温線から低濃度における吸着性は、m-アミノ安息香酸、フェノール、安息香酸、グルコースの順に高いことがわかった。また、吸着定数 $1/N$ は小さいほど活性炭

と吸着物質の親和性が高いことを示しており⁸⁾、*m*-アミノ安息香酸、フェノール、安息香酸、グルコースの順で小さな値を示し、*m*-アミノ安息香酸が最も親和性が高いことがわかった。

OECD 法による生分解試験の結果を Fig. 2-3 に示す。生分解試験から、フェノール、安息香酸、グルコースは易分解性、*m*-アミノ安息香酸は難分解性有機物であることがわかった。

2.3.2 易分解性有機物の分解

フェノール、安息香酸及びグルコースを供試有機物とした実験での処理水 DOC 濃度の経日変化を Fig. 2-4 ~ 2-6 にそれぞれ示す。処理水質は約 2 週間で安定した。2 週間目以降のフェノールの分解速度は Table 2-1 に示したように、BAC 反応槽で $121 \text{ mg DOC}\cdot\text{d}^{-1}$ 、AN 反応槽で $47 \text{ mg DOC}\cdot\text{d}^{-1}$ となり、BAC 反応槽は AN 反応槽に比べて約 2.6 倍高い分解速度を得た。安息香酸、グルコースを供試有機物とした実験でもフェノールと同様な処理速度となり、BAC 反応槽はそれぞれ約 3.4、3.1 倍高い分解速度を得た (Table 2-1 参照)。BAC 反応槽と AN 反応槽における分解速度の比は、安息香酸、グルコース、フェノールの順で大きく、有機物の活性炭に対する親和性も含めた吸着性との間に相関はみられず、吸着性の違いは活性炭上での有機物の分解速度に影響を与えなかった。

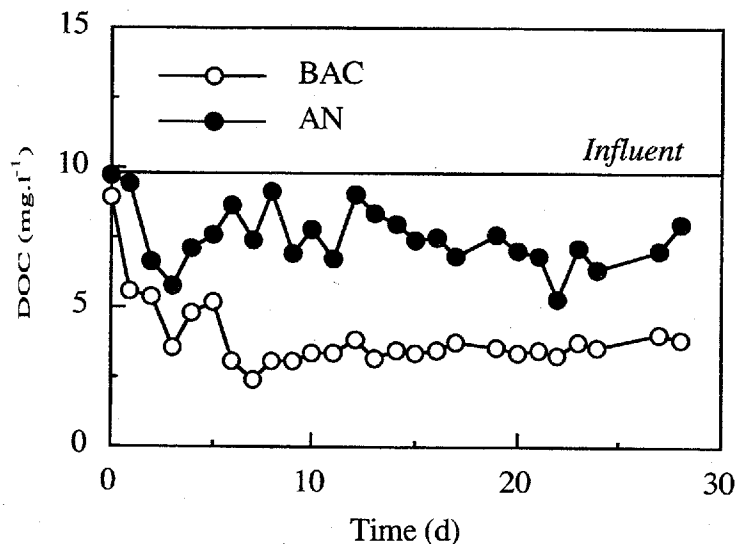


Fig. 2-4 Time course of effluent DOC concentration in the experiment fed with phenol

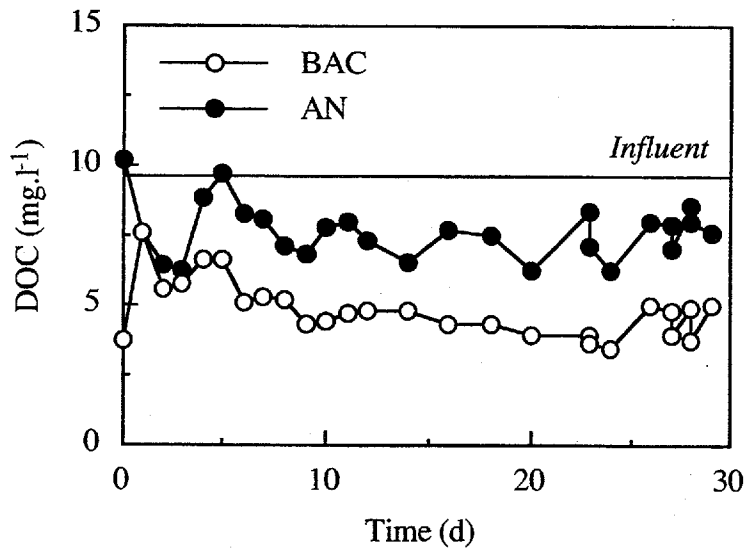


Fig. 2-5 Time course of effluent DOC concentration in the experiment fed with benzoic acid

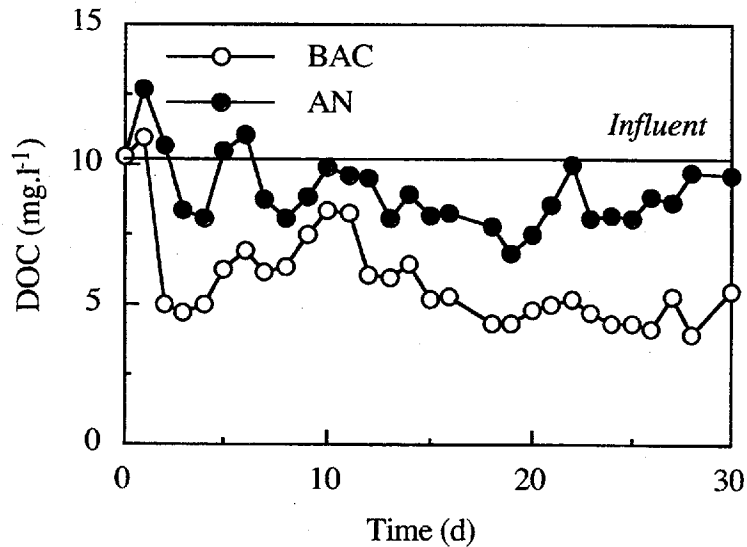


Fig. 2-6 Time course of effluent DOC concentration in the experiment fed with glucose

フェノールを供試有機物とした実験での付着細菌数の経日変化を DNB 培地と NB 培地を使って測定した。付着細菌数は、DNB 培地成育菌数が常に NB 培地成育菌数より高く、NB 培地に成育した細菌について、DNB 培地での成育性を検討した結果、全て DNB 培地で成育可能であった。そこで付着細菌数として DNB 培地成育菌数を取り、その経日変化を Fig. 2-7 に示す。また、安息香酸及びグルコースを供試有機物とした実験の結果を Fig. 2-8、2-9 にそれぞれ示す。付着細菌数は BAC、AN 反応槽とも最初急激

に増加し、処理水質と同様に2週間程度で安定した。フェノールを供試有機物とした場合の2週間目以降の付着細菌数の平均値は、Table 2-2 に示したように BAC 反応槽では AN 反応槽より若干高い値を示した。しかし、安息香酸、グルコースを供試有機物とした実験の結果も合わせてみると、個々に若干の違いはあるが、付着 DNB 細菌数は全系列で $1.2 \times 10^7 \sim 2.3 \times 10^7 \text{ cells.ml}^{-1}$ の範囲であり、剥離操作後の測定であり、誤差も大きいことを考慮に入れると担体、供試有機物による違いはほとんどないと考えられる。また、NB/DNB 値にも大きな違いは認められなかった。Maloney ら⁹⁾、黒沢ら¹⁰⁾ は活性炭と砂をろ材とした比較実験でやはり担体付着細菌数に違いがないことを報告しており、本実験の結果と一致した。

Table 2-1 Degradation rates of organic substances in the reactors with BAC or anthracite

organic substances	degradation rates (mgDOC d ⁻¹)		BAC/AN
	BAC	AN	
phenol	1.21×10^2	0.47×10^2	2.6
benzoic acid	0.96×10^2	0.28×10^2	3.4
glucose	1.15×10^2	0.37×10^2	3.1
m-aminobenzoic acid	1.04×10^2	0	—

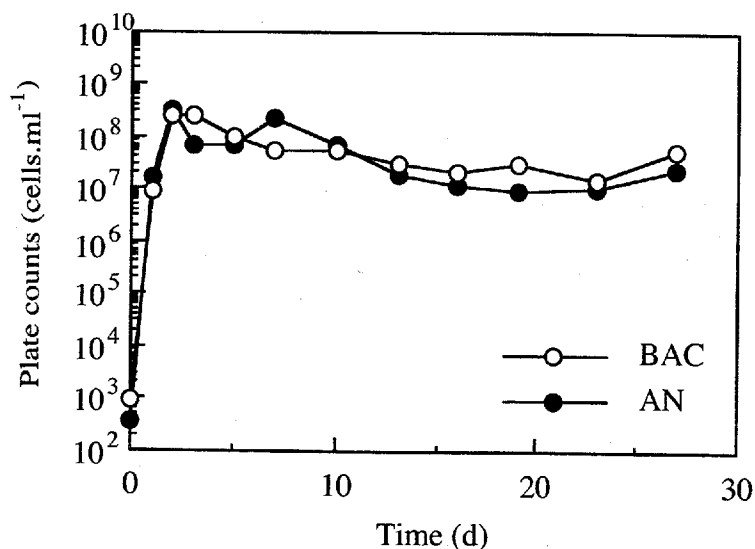


Fig. 2-7 Time course of attached bacterial population counted by DNB medium in the experiment fed with phenol

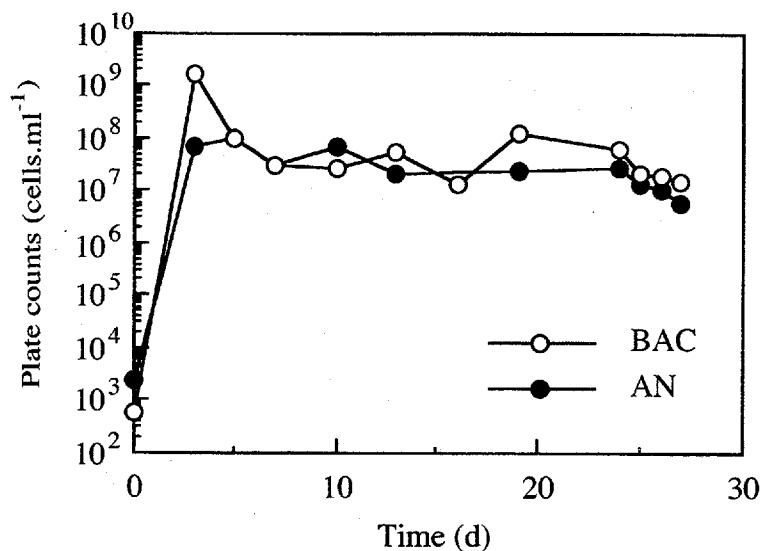


Fig. 2-8 Time course of attached bacterial population counted by DNB medium in the experiment fed with benzoic acid

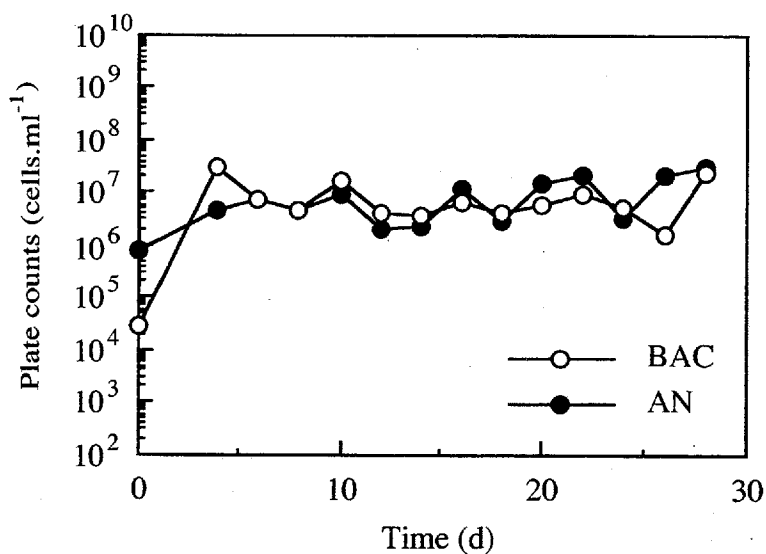


Fig. 2-9 Time course of attached bacterial population counted by DNB medium in the experiment fed with glucose

次に処理水中の細菌数について測定した結果を Table 2-3 に示す。流入水中には約 3.0×10^5 cells.ml⁻¹ 程度の細菌が存在し、実験期間中を通じてほぼ一定であった。処理水中の細菌数から流入水中の細菌数を引いた値は、反応槽内での増殖分と考えられるが、易分解性有機物を用いた場合は BAC 反応槽で AN 反応槽の約 2 倍高い細菌数を示し、活性炭表面で活発な増殖が起こっていることが推定された。

Table 2-2 Attached bacterial population on BAC or anthracite counted by NB or DNB medium

organic substances	reactor	viable counts (cells ml ⁻¹)		NB/DNB
		NB	DNB	
phenol	BAC	1.5×10^7	2.3×10^7	0.65
	AN	9.9×10^6	1.4×10^7	0.71
benzoic acid	BAC	3.8×10^6	1.2×10^7	0.32
	AN	3.7×10^6	2.1×10^7	0.18
glucose	BAC	1.3×10^7	1.7×10^7	0.76
	AN	8.6×10^6	1.6×10^7	0.54
m-aminobenzoic acid	BAC	1.9×10^7	2.1×10^7	0.90
	AN	1.3×10^7	1.2×10^7	1.08

Table 2-3 Number of bacteria in influent and effluent counted by NB or DNB medium

organic substances	reactor	viable counts (cells ml ⁻¹)		
		influent	effluent	effluent - influent
phenol	BAC		2.0×10^6	1.8×10^6
	AN	2.4×10^5	1.3×10^6	1.1×10^6
glucose	BAC		2.2×10^6	1.9×10^6
	AN	3.2×10^5	1.2×10^6	0.9×10^6
m-aminobenzoic acid	BAC		8.1×10^5	5.3×10^5
	AN	2.8×10^5	4.5×10^5	1.7×10^5

付着生物相についてはさらに検討する必要があるが、AN 反応槽と BAC 反応槽で、付着細菌数に違いがなかったこと、生物相の 1 つの指標としての NB/DNB 値に違いがなかったことから、活性炭がアンスラサイトに比較して、特殊な生物相を形成したり、多数の細菌を保持できる等の特性は持っていないと推定される。それ故に、BAC 反応

槽で得られた AN 反応槽に比べて約 3 倍高い有機物分解速度は、個々の微生物の有機物分解活性が BAC 反応槽で高いことを示している。また、処理水中の細菌数が BAC 反応槽で約 2 倍高く、活性炭表面での細菌の増殖速度が大きいことから、活性炭表面の付着細菌の活性が高いことが推定される。

吸着能のない担体との比較において、活性炭が微生物活性促進効果があるという結果は、生物活性炭における有機物分解速度は吸着能をもたない生物付着担体の場合と大差ないとした Zhang ら³⁾ や Voice ら⁴⁾ の報告と異なる。本実験と Zhang らの実験の大きな違いは、本実験が流動床を使用し、Zhang らはカラムを使用した点及び Zhang らの実験は本実験に比べ高負荷な点である。

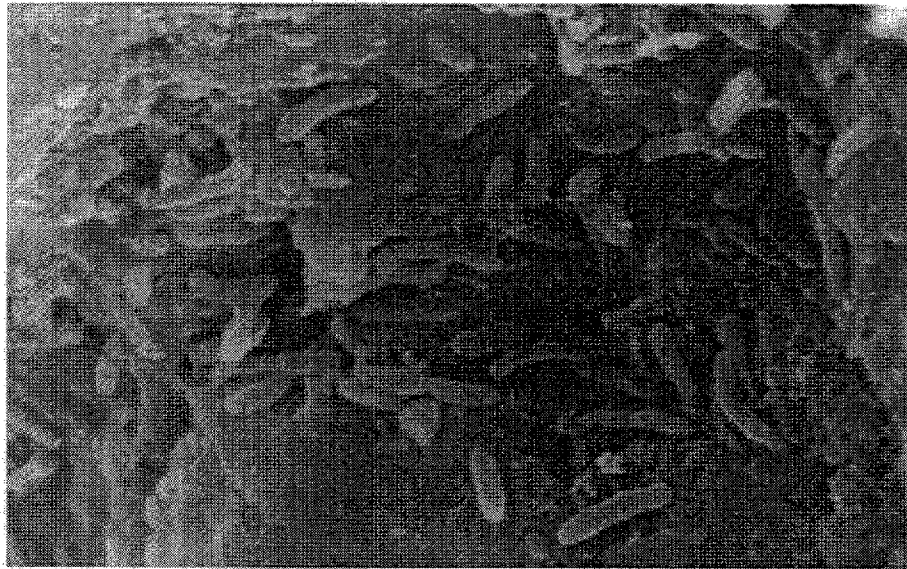


Fig. 2-10 SEM of biofilm on a granular activated carbon surface in the experiment fed with m-aminobenzoic acid ($\times 11,000$)

Bouwer ら¹¹⁾ は、易分解性有機物を使ったカラム実験で、カラムの流入口付近は厚い生物膜が形成され基質の消費に従って生物膜の厚さが減少することを報告している。Zhang らの実験ではどのような生物膜が形成されていたかについての記述はないが、供試有機物であるフェノールが処理水中にも残留する条件であったことから、少なくとも流入口付近の活性炭は厚い生物膜に覆われていたのではないかと推定される。また、Voice らは活性炭上の生物膜の厚さは $100 \sim 200 \mu\text{m}$ であったことを報告している。活性炭表面が厚い生物膜で覆われてしまうと活性炭表面での有機物濃度あるいは酸素濃度の増加等活性炭が持つと考えられている吸着物質としての有効性が失われてしまうと

考えられる。本実験での付着細菌は Fig. 2-10 に示したように、活性炭表面に単層の生物膜を形成しており、そのために活性炭の有効性がよりはっきりと表れたと推定される。このように活性炭表面に形成される生物膜の厚さは BAC における付着微生物と活性炭の相互作用を評価する場合重要な因子になると考えられる。

2.3.3 難分解性有機物の分解

難分解性有機物である m-アミノ安息香酸を供試有機物とした実験での処理水 DOC 濃度の経日変化を Fig. 2-11 に示す。易分解性有機物での結果と異なり、AN 反応槽では m-アミノ安息香酸はほとんど分解されなかった。一方、BAC 反応槽では易分解性有機物と同程度の $104 \text{ mgDOC}\cdot\text{d}^{-1}$ の分解速度が得られた。

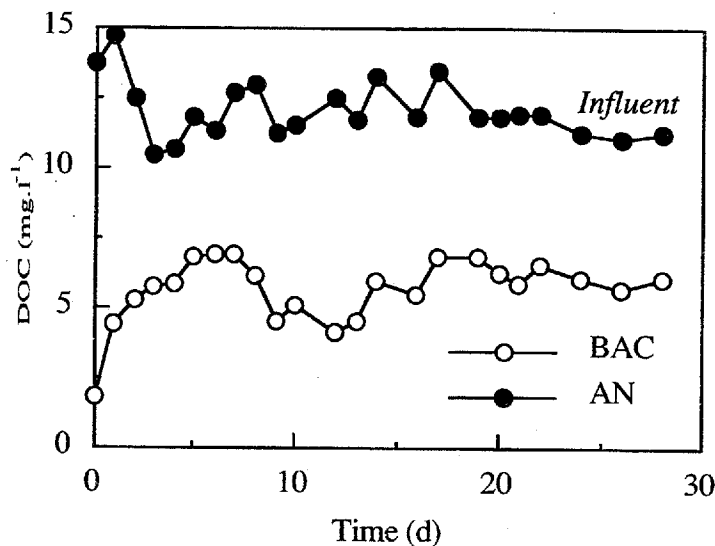


Fig. 2-11 Time course of effluent DOC concentration in the experiment fed with m-aminobenzoic acid

Fig. 2-12 に m-アミノ安息香酸を供試有機物とした場合の付着細菌数の経日変化を示す。AN 反応槽における付着細菌数、NB/DNB 値は、分解が起こっていないにも関わらず BAC 反応槽とほとんど変わらなかった。

そこで、m-アミノ安息香酸選択培地を用いて、m-アミノ安息香酸資化菌と DNB 細菌数の比率を求めたところ、BAC 反応槽で 0.43、AN 反応槽で 0.42 とほとんど変わらず、NB/DNB 値が等しいだけでなく、AN 反応槽にも同程度の m-アミノ安息香酸資化菌が存在することがわかった。この結果から、易分解性有機物の場合と同様、BAC

反応槽と AN 反応槽では付着細菌数、細菌相に違いはないものと考えられる。しかし、Table 2-3 に示した処理水中の細菌数が、BAC 反応槽では AN 反応槽の約 3.1 倍高く、易分解性有機物の結果よりさらに両反応槽での微生物活性の違いが大きいことがわかった。

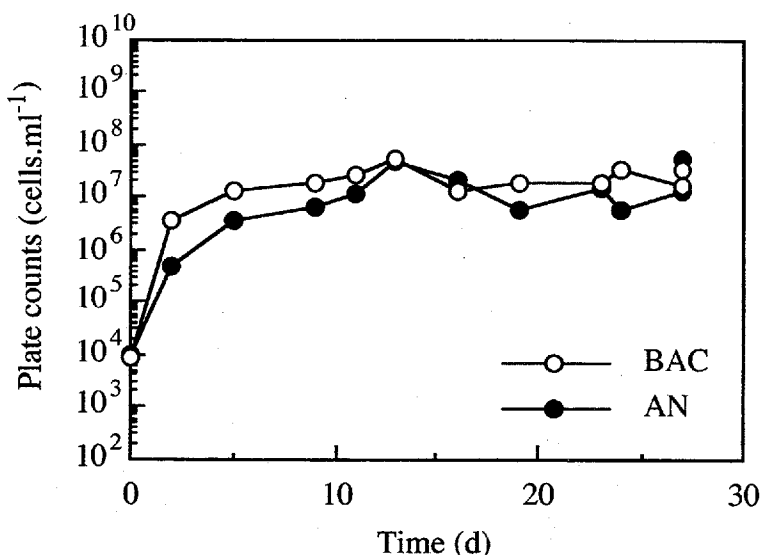


Fig. 2-12 Time course of attached bacterial population counted by DNB medium in the experiment fed with m-aminobenzoic acid

難分解性有機物については、Specchiaら^{1,2)}が、セラミックスを添加した活性汚泥では全く分解が起こらなかった染料が活性炭を添加した系では分解されたことを報告しているが、その分解機構については明らかではない。本研究における易分解性有機物の分解実験の結果からは、BAC 反応槽の有機物分解活性が約 3.1 倍 AN 反応槽より高く、増殖速度も大きいことが明らかになっており、この微生物活性の違いが BAC 反応槽で難分解性有機物の分解を可能にした 1 つの理由であると考えられる。

2.4 結論

生物付着担体としての活性炭の特性を、吸着能のないアンスラサイトとの比較において明かにすることを目的として研究を行った結果、以下の知見を得た。

1. 易分解性有機物であるフェノール、安息香酸、グルコースはともに BAC 反応槽で

AN 反応槽の約 3 倍の分解速度を得た。有機物の活性炭に対する親和性も含めた吸着性と、BAC 反応槽と AN 反応槽における分解速度の比に相関はみられず、吸着性の違いは有機物の分解速度に影響を与えなかった。

2. 難分解性有機物である m-アミノ安息香酸は BAC 反応槽のみで分解を受け、AN 反応槽では全く分解を受けなかった。BAC 反応槽における m-アミノ安息香酸の分解速度は易分解性有機物と同程度であり、活性炭は難分解性有機物の生分解を促進する効果があることがわかった。
3. BAC 反応槽における付着細菌数及び細菌相は、AN 反応槽と大きな違いはなかった。生物付着担体としての活性炭には、高濃度に細菌を保持する能力や特別な細菌相を形成するといった特性はないと考えられる。
4. 易分解性あるいは難分解性有機物の分解にみられた活性炭の有効性は、付着細菌数、細菌相に違いが見い出せず、BAC 反応槽での増殖速度が大きかったことから、付着細菌の活性を増加させることにあると推定される。

参考文献

- 1) Alan Y.L.Li and Francis A.DiGiano (1983). Availability of Sorbed Substrate for Microbial Degradation on Granular Activated Carbon, *Journal WPCF*, 55, 392-399.
- 2) M.Yagi, S.Nakashima and S.Muramoto (1988). Biological Degradation of Musty Odor Compounds, 2-Methylisoborneol and Geosmin, in a Bio-activated Carbon Filter, *Wat.Sci.Tech.*, 20, 255-260.
- 3) X.Zhang, Z.Wang and X.Gu (1991). Simple Combination of Biodegradation and Carbon Adsorption - The Mechanism of the Biological Activated Carbon Process, *Wat.Res.*, 25, 165-172.
- 4) T.C.Voice, D.Pak, X.Zhao, J.Shi and R.F.Hick (1992). Biological Activated Carbon in Fluidized Bed Reactors for the Treatment of Groundwater Contaminated with Volatile Aromatic Hydrocarbons, *Wat.Res.*, 26, 1389-1401.
- 5) 日本工業規格 JIS K1474-27
- 6) 須藤隆一編 (1983). 環境微生物実験法、講談社

- 7) H.Ohta and T.Hattori (1983). Oligotrophic Bacteria on Organic Debris and Plant Roots in a Paddy Field Soil, *Soil. Biol. Biochem.*, 15, 1-8.
- 8) 安部郁夫、幾田信生、汐見勝彦、井浦征英 (1983). 水道用粉末活性炭フェノール価試験方法と吸着特性の評価、水道協会雑誌、61、28-33.
- 9) S.W.Maloney, K.Bancroft and W.O.Pipes (1984). Bacterial TOC Removal on Sand and BAC, *Journal of ASCE*, 110, 519-533.
- 10) 黒沢義乗、真柄泰基、武藤暢夫 (1988). 生物活性炭処理による有機性汚染物質の除去、水質汚濁研究、11、590-598.
- 11) E.J.Bouwer and P.L.McCarty (1982). Removal of Trace Chlorinated Organic Compounds by Activated Carbon and Fixed-Film Bacteria, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 836-843.
- 12) V.Specchia, B.Ruggeri and A.Gianetto (1988). Mechanisms of Activated Carbon Bioremoval, *Chem.Eng. Comm.*, 68, 99-117.

第 3 章 活性炭付着細菌の活性に及ぼす 吸着物質の影響

3.1 本章の目的

活性炭を微生物の付着担体として見たとき、高濃度の細菌を保持する能力や特別の細菌相を形成するといった特性はないものの付着細菌の有機物分解活性を高める効果があることが活性炭に対する吸着性と生分解性の異なる 4 種の低分子有機物を用いた第 2 章の実験において明かとなった。この活性促進効果については、これまでも Li ら¹⁾ や Yagi ら²⁾ が一部報告している。活性促進効果はないとする報告³⁻⁴⁾ が存在したこともあるが、活性促進の機構が不明であったために、活性炭上での微生物の活性促進の有無についてははっきりとしたコンセンサスが得られなかったと考えられる。

活性炭上での細菌の活性促進機構についてはいくつかの仮説が提出されている。主なものとして、1) 活性炭内部に吸着された物質が脱着することによる有機物の供給¹⁾、2) 活性炭表面では有機物濃度が高まること⁵⁾、3) 活性炭表面における酸素の吸着⁶⁻⁷⁾、4) 生物と有機物の接触時間の増加⁸⁾、5) 細胞外酵素あるいは細菌の自己消化によって放出された細胞内酵素が、細孔内に侵入して吸着物質を分解、あるいは活性炭表面や生物膜表面に付着して固定化酵素のような挙動を示すこと⁸⁾ により活性炭付着細菌の有機物分解活性が促進されるというものがある。

本章では、活性炭に吸着している有機物が活性炭表面に付着している細菌に影響を及ぼすのではないかと考え、吸着物質が付着細菌の活性に与える影響について検討した。

3.2 実験装置及び実験方法

3.2.1 供試細菌

本実験では、国立環境資源研究所の諏訪裕一博士より分譲いただいた *Nitrosomonas* sp. を供試細菌として用いた。*Nitrosomonas* sp. は、アンモニアを亜硝酸に酸化する細菌であるが、アンモニア及び亜硝酸は活性炭に吸着しないことから、溶液中の亜硝酸量の経時変化を測定することによって担体の種類に関係なく細菌の活性を正確に測定できるという利点がある。また、先に述べた推定される活性炭上での微生物活性の促進機

構の内、酸素の影響（上記仮説 3）及び酵素の影響（上記仮説 5）と他の機構を分けて評価できる。すなわち、*Nitrosomonas* sp. の増殖基質であるアンモニアは活性炭に吸着しないので基質の吸着を前提とした上記仮説 1）、2）、4）の機構では *Nitrosomonas* sp. のアンモニア酸化活性は促進されない。酸素及び酵素の影響があれば、*Nitrosomonas* sp. の活性は促進されることになる。さらに、酸素及び酵素の影響による活性促進がないことが明らかな場合、*Nitrosomonas* sp. と *Nitrosomonas* sp. の活性を阻害し、活性炭に吸着する有機物の組み合わせを用いることによって、吸着物質が付着細菌に影響を及ぼすか否かを明確にできる。

Table 3-1 Culture medium of *Nitrosomonas* sp.

regent	1 L
(NH ₄) ₂ SO ₄	3.56 mM
KH ₂ PO ₄	1.10 mM
Na ₂ PO ₄	13.40 mM
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.20 mM
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.16 mM
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.01 mg
MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.02 mg
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.01 mg
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.20 μg
CuSO ₄ ·5H ₂ O	2.00 μg
Fe-EDDHA soln.*	1.00 ml
Phenol red soln.**	0.60 ml

* 0.087 gram of FeCl₃·6H₂O was dissolved in oneliter of distilled water. 0.065 gram of ethylenediamine-di(*o*-hydroxyphenylacetic acid) was added to this solution. This solution was heated and stirred at 40 - 50 °C, and adjusted at pH 8.0 by adding 0.2 N NaOH.

** Ten milligrams of phenol red was dissolved in 50ml of distilled water and filtered by 0.2 μm pore membrane filter.

Nitrosomonas sp. の培養は Table 3-1 に示した培地を用いて、25 °Cで行った。対数増殖期の細胞を遠心分離（3,500 rpm、10 分）によって集菌し、培地で洗浄した後、*m*-アミノ安息香酸を添加した培地に OD 610 が 0.07 になるように再懸濁し、実験に供した。アミンは *Nitrosomonas* のアンモニア酸化を阻害する作用があることが報告されており⁹⁾、本実験では、活性炭吸着物質であり、アミノ基を有する *m*-アミノ安息香酸

を *Nitrosomonas* sp. の阻害物質として使用した。

3.2.2 実験装置及び操作方法

実験装置の概略を Fig. 3-1 に示す。実験装置は担体を充填したカラム部と循環液を貯留するフラスコからなる。カラムの容積は 10 ml で、12-16 メッシュの GAC (カルゴ社製 Filtrasorb 400) あるいは比較担体として同粒径の沸石 (片山化学工業製) を 7 ml 容量充填した。沸石の原料は吸着能のない酸化アルミニウムである。各担体は充填する前に希塩酸で洗浄し、蒸留水で十分ゆすいだ後 105-110 °C で乾燥した。循環フラスコは有効容積 50 ml である。溶液はカラムとフラスコの間をペリスタルティックポンプ (東京理化工機製 EYELA MP-3) を用いて、 $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ の速度で循環させた。実験は 25 °C の恒温室で行った。

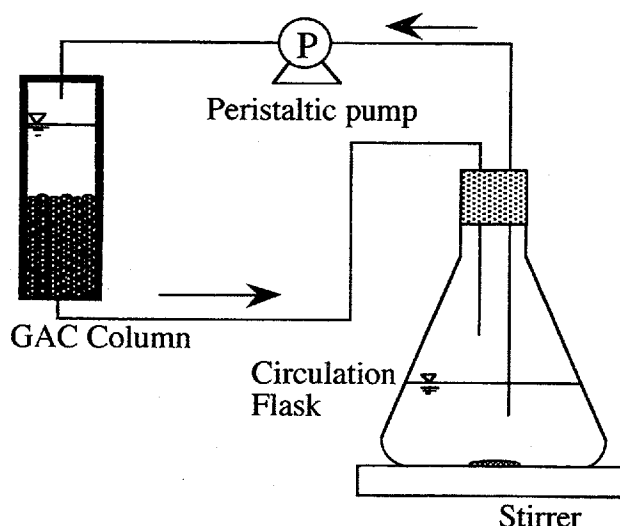


Fig. 3-1 Schematic diagram of experimental apparatus

m-アミノ安息香酸を含む 7 ml の細菌懸濁液を GAC あるいは沸石を充填したカラムに添加し、担体上に細菌を付着させるためにフラスコを通さずに $5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ の速度で 5 時間循環した。細菌を担体に付着させた後、カラムとフラスコを接続し、m-アミノ安息香酸を含む培地 (循環溶液) を $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ の速度で 15 時間循環した。この間の亜硝酸濃度の経時変化を測定し、*Nitrosomonas* sp. の活性を明らかにした。

循環溶液中の m-アミノ安息香酸濃度は $0 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ とした。実験に使用した GAC は予め、循環溶液中の m-アミノ安息香酸濃度で吸着平衡にした。m-アミノ安息香酸

は *Nitrosomonas* sp. によって資化されないため、その濃度は5時間の細菌の付着期間及び15時間の活性測定期間中一定濃度であった。GACを充填した系でも活性炭は循環溶液中の m-アミノ安息香酸濃度で吸着平衡に達しているため、一定濃度を維持した。

3.2.3 分析方法

m-アミノ安息香酸濃度はアゾ色素生成による芳香族第一アミンの定量法¹⁰⁾によって測定した。亜硝酸濃度はN-(1-ナフチル)-エチレンジアミン吸光法¹¹⁾を用いて測定し、亜硝酸濃度の経時変化から *Nitrosomonas* sp. のアンモニア酸化速度を求めた。

3.3 実験結果及び考察

実験はまず、m-アミノ安息香酸を全く含まない循環溶液を用いて行った。担体を充填しない場合の *Nitrosomonas* sp. (7×10^7 cells.reactor⁻¹) のアンモニア酸化速度は、0.13 mg.l⁻¹.h⁻¹であった。アンモニア酸化速度は担体に付着することによって低下し、GACに付着した *Nitrosomonas* sp. では0.039 mg.l⁻¹.h⁻¹ (担体なしの30%)、沸石に付着した *Nitrosomonas* sp. では0.087 mg.l⁻¹.h⁻¹ (担体なしの67%)であった。活性炭を充填した系では *Nitrosomonas* sp. はほぼ完全にGACに付着していたが、沸石を用いた場合、5時間の付着期間中に担体に付着した菌は供試菌の約70%であった。このため、沸石を充填した系では一部浮遊菌が存在し、アンモニア酸化速度が高かったものと考えられる。

沸石を充填した系に比べ、GACを充填した系のアンモニア酸化速度がむしろ小さかったことから、活性炭に全く吸着しないアンモニウムイオンを基質とする *Nitrosomonas* sp. の活性は活性炭上で促進されないことがわかった。この結果より、先に示した活性炭上で細菌の活性が促進される機構として提案されているものの内、活性炭表面における酸素の吸着(3)と細胞外酵素あるいは細菌の自己消化によって放出された細胞内酵素が、細孔内に侵入して吸着物質を分解、あるいは活性炭表面や生物膜表面に付着して固定化酵素のような挙動を示す(5)の機構による活性促進効果は起らないことが確認された。ただし、本実験は20時間の短期実験であることから、長期的に運転されたBACにおいて(5)の機構が起らないことを否定するものではない。

次に循環溶液中の m-アミノ安息香酸濃度を変えて、GACに付着した *Nitrosomonas*

sp. と沸石に付着した *Nitrosomonas* sp. のアンモニア酸化速度を比較した結果を Fig. 3-2 に示す。各 m-アミノ安息香酸濃度に対するアンモニア酸化速度は m-アミノ安息香酸無添加時の活性に対する比活性で示してある。両系列とも m-アミノ安息香酸存在下では明らかに活性の低下が起っているが、その低下の割合は GAC を充填した系で顕著であった。比活性が 50 % に低下した時の m-アミノ安息香酸濃度で比較すると、GAC を充填した系では 60 mg.l^{-1} 、沸石を充填した系では 330 mg.l^{-1} と明らかに GAC を充填した系ではより低濃度の m-アミノ安息香酸で活性の低下が起っていた。予め循環溶液中の m-アミノ安息香酸濃度で吸着平衡に達しさせた GAC を実験で使用しているため、両系列の循環溶液中の m-アミノ安息香酸濃度に違いはなく、m-アミノ安息香酸は *Nitrosomonas* sp. によって資化されないために実験期間中の m-アミノ安息香酸濃度の変化も起らなかった。

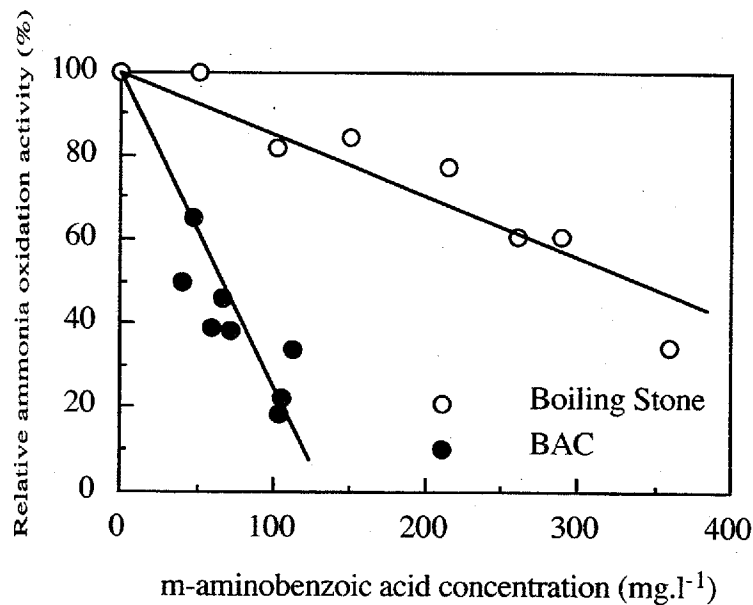


Fig. 3-2 Inhibitory curves of ammonia oxidation by attached *Nitrosomonas* sp.

しかし、実際には活性炭上には循環溶液中に存在するよりはるかに多量の m-アミノ安息香酸が存在する。循環溶液中の m-アミノ安息香酸濃度 60 mg.l^{-1} を例にとると循環溶液中に存在する全 m-アミノ安息香酸量は 3.42 mg 、活性炭上に吸着されている m-アミノ安息香酸量は 360 mg である。m-アミノ安息香酸の吸着しているサイトは活性炭上のミクロ孔 ($0.8 - 2.0 \text{ nm}$) であると考えられ、 $1.0 - 1.5 \mu\text{m}$ の *Nitrosomonas* sp. が吸着している m-アミノ安息香酸と直接接触し、阻害を受けることは考えられない。

しかし、本実験の結果からは吸着平衡の状態においても活性炭上の *Nitrosomonas* sp. は明らかに吸着している m-アミノ安息香酸の影響を受けて阻害が起った。

以上の結果から、活性炭上の吸着物質が付着細菌の活性に影響を及ぼすことが明かとなり、活性炭上で生物活性の促進が認められる機構として、活性炭上に付着細菌の基質となる有機物、あるいは細菌の増殖、活動に必要な栄養塩等が吸着している場合、付着細菌は液相濃度の基質あるいは栄養塩濃度に活性を規定されるのではなく、吸着物質の影響でより高濃度の基質あるいは栄養塩濃度にさらされている状態になるものと推定された。

3.4 結論

本実験は活性炭に吸着している物質が付着細菌の活性に及ぼす影響についてアンモニア酸化細菌とアンモニア酸化細菌の活性を阻害する物質を用いて検討した。その結果、液相の阻害物質濃度が等しい条件では吸着能を持たない沸石に比較して活性炭ではより強い阻害が起ることがわかった。これは液相の阻害物質濃度が等しくても活性炭に吸着している阻害物質が付着アンモニア酸化細菌の活性に影響を及ぼしたためと考えられ、吸着物質が付着細菌の活性に影響を及ぼすことが明かとなった。

参考文献

- 1) Alan Y.L.Li and Francis A.DiGiano (1983). Availability of Sorbed Substrate for Microbial Degradation on Granular Activated Carbon, *Journal WPCF*, 55, 392-399.
- 2) M.Yagi, S.Nakashima and S.Muramoto (1988). Biological Degradation of Musty Odor Compounds, 2-Methylisoborneol and Geosmin, in a Bio-Activated Carbon Filter, *Wat.Sci.Tech.*, 20, 255-260.
- 3) X.Zhang, Z.Wang and X.Gu (1991). Simple Combination of Biodegradation and Carbon Adsorption - The Mechanism of the Biological Activated Carbon Process, *Wat.Res.*, 25, 165-172.
- 4) T.C.Voice, D.Pak, X.Zhao, J.Shi and R.F.Hick (1992). Biological Activated Carbon in Fluidized Bed Reactors for the Treatment of Groundwater

- Contaminated with Volatile Aromatic Hydrocarbons , *Wat.Res.* , 26 , 1389-1401.
- 5) A.A.Kalinske (1972). Enhancement of biological oxidation of organic wastes using activated carbon in microbial suspensions, *Water and Sewage Works*, 119, 62-64.
 - 6) R.Prober, J.J.Pyeha and W.E.Kidon (1975). Interaction of Activated Carbon with Dissolved Oxygen, *AIChE Journal*, 21, 1200-1204.
 - 7) W.C.Ying and W.J.Weber.Jr. (1979). Bio-physicochemical Adsorption Model Systems for Wastewater Treatment, *Journal WPCF*, 51, 2661-2677.
 - 8) Committee Report (1981). An Assessment of Microbial Activity on GAC, *Journal AWWA*, 73, 447-454.
 - 9) M.R.Hockenbury, C.P.L.Grady Jr. (1977). Inhibition of Nitrification-Effects of Selected Organic Compounds, *Journal WPCF*, 49, 768-777.
 - 10) M.Pesez *et al.* (1974). Colorimetric and fluorimetric analysis of organic compounds and drug, Marcel Dekker.
 - 11) APHA-AWWA-WPCF (1989). Standard methods for the examination of water and wastewater, 17th edition. American Public Health Association, Washington, D.C.

第 4 章 微生物との共存系における活性炭の存在が微生物に及ぼす影響

4.1 本章の目的

第 2、3 章で対象とした活性炭上に微生物が付着した系では、活性炭量に比較して微生物量が小さい。一方、微生物と活性炭が共存する一般的な系、すなわち活性汚泥中に粉末活性炭を添加した系では、活性炭量に比較して微生物量が大きい。そのため、活性炭上に微生物が付着した系では微生物が活性炭と常に接触した状態で相互に作用しあっているのに対して、微生物と活性炭が共存する系では、系内の微生物の多くは活性炭と一時的に接触することはあっても常時接触していることはないと考えられる。このため、活性炭上に微生物が付着した系と同じ相互作用は起りにくいと考えられ、活性炭は反応槽内の物質濃度の制御などを通じて間接的には微生物に影響を与えたと考えられる。

活性汚泥曝気槽に PAC を添加する処理法は、生物活性阻害物質や難分解性物質を含む排水に適用されることが多い¹⁻⁷⁾。生物活性阻害物質を含む排水の場合、吸着により反応槽内の生物活性阻害物質濃度が低下し、活性汚泥が阻害物質の影響を受けにくくなる。また、難分解性物質を含む排水の場合、難分解性物質を PAC が吸着することによって処理水質が向上することが報告されている。これらは PAC が排水中の成分を吸着除去したことから起る直接的な効果であるが、別の機構によって活性汚泥微生物群の生物活性に影響を及ぼすとする研究結果もいくつか報告されている⁸⁻¹⁰⁾。しかし、これらの研究は、吸着作用以上の処理効果が得られたとする処理水質の面からの報告に限られ、活性汚泥微生物群の生物活性の変化を直接計測しているものではなく、生物相の変化も含めた PAC の添加が活性汚泥微生物に与える影響が明確になっていない。

本章では、生物活性阻害物質を主成分とする排水と生物活性阻害物質を含まない易分解性有機物を主成分とする排水を対象に、活性汚泥曝気槽に PAC を添加した時の処理水質及び活性汚泥微生物群の生物相、微生物活性に及ぼす影響について検討した。

4.2 実験装置及び実験方法

4.2.1 実験系列

生物活性阻害物質を主成分とする排水を対象とした処理実験をコントロールの担体を変えて2系列（A、B系列）、易分解性物質を主成分とする排水を対象とした処理実験を1系列（C系列）行った。

A系列では、PAC（Darco G-60）を活性汚泥に添加したPAC添加系、親水性のペントナイト（アルドリッチ社製）を活性汚泥に添加したBEN添加系、担体を添加しないAS系を設定した。B系列では、PACを活性汚泥に添加したPAC添加系、疎水性の原料炭（クラレケミカル社製）を活性汚泥に添加したNAC添加系、担体を添加しないAS系を設定した。

微生物の付着面積を等しくするため、用いた担体は全て230～325メッシュとし、活性汚泥への担体の添加量は、重量ではなく容積を等しくした。すなわち、PAC添加系では $1,500 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、BEN添加系では $2,040 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、NAC添加系では $1,800 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の同容積の担体を添加した。汚泥の引き抜きに伴う担体の減少分についてはそのつど添加した。

C系列は、PAC（カルゴン社製 Filtrasorb 400）を活性汚泥に添加したPAC添加系と担体を添加しないAS系を設定した。用いたPACは230～325メッシュとした。PACの添加濃度は $3,000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ とした。C系列では、MLSSの測定目的以外では汚泥の引き抜きは行わなかったため、汚泥の引き抜きによるPACの減少量は小さいと考えられ、運転期間中にPACの追加は行わなかった。

4.2.2 人工排水

実験に使用したA、B両系列の人工排水の組成をTable 4-1に示す。A系列では、運転開始後63日目まで（第I期）は生物活性阻害物質であるフェノール $3,500 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ （ $\text{TOC} = 2,700 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ）を唯一の炭素源とする人工排水を供給した。それ以降（第II期）は、前述の人工排水に難分解性物質であるm-アミノ安息香酸（m-ABA） $250 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ を添加した人工排水に切り替えた。B系列では、A系列の第II期の人工排水を始めから供給した。

C系列で使用した人工排水の組成をTable 4-2に示す。C系列には、生物活性阻害物質を含まず、易分解性有機物であるポリペプトンを主炭素源とし、 $244.7 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ のm-ABAを含む人工排水を供給した。

実験に使用する際には、オートクレーブ（ $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、20分）で予め滅菌した濃縮排水

を、水道水で所定濃度に希釈して反応槽に供給した。

Table 4-1 Composition of the synthetic wastewater in series A and B

component	concentration (mg.l ⁻¹)	
	I	II
phenol	3,500	3,500
m-aminobenzoic acid		250
NH ₄ Cl	1,000	1,000
KH ₂ PO ₄	240	240
NaHCO ₃	700	700
MgSO ₄ · 7H ₂ O	70	70
CaCl ₂	14	14
FeCl ₃ · 6H ₂ O	0.88	0.88
TOC	2,700	2,800

Table 4-2 Composition of the synthetic wastewater in series C

component	concentration (mg.l ⁻¹)
polypepton	3,351
m-aminobenzoic acid	244.7
KH ₂ PO ₄	143.7
NaHCO ₃	916.7
MgSO ₄ · 7H ₂ O	42.8
CaCl ₂	8.6
FeCl ₃ · 6H ₂ O	0.54
TOC	1,650

4.2.3 実験装置及び操作方法

生物活性阻害物質を対象としたA、B両系列と易分解性物質を対象としたC系列では異なる固液分離方式を用いた、すなわち、A、B両系列はスポンジフィルターによる分

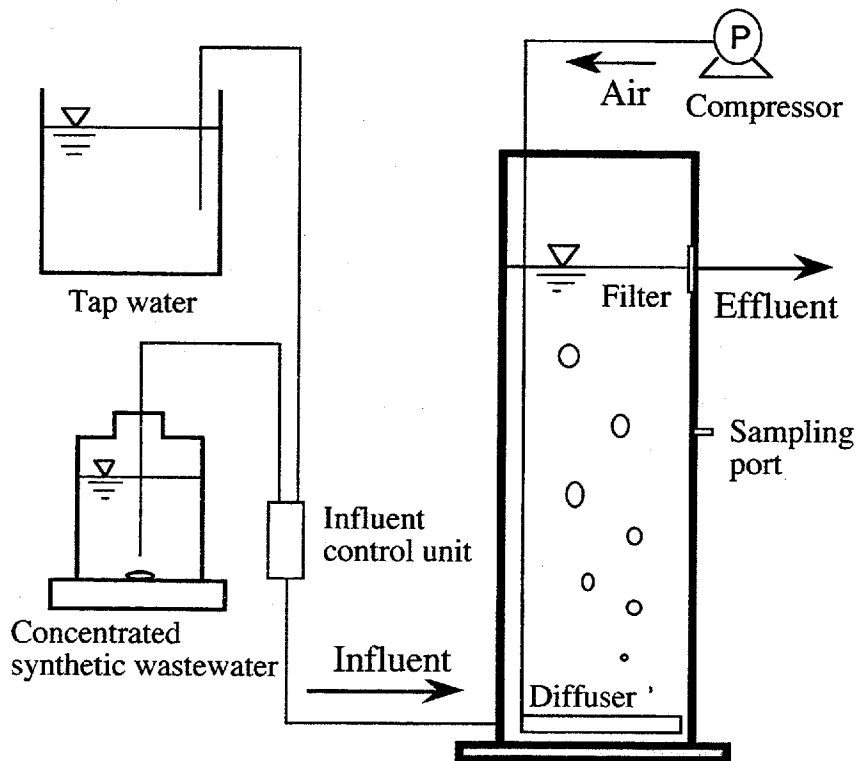


Fig. 4-1 Schematic diagram of experimental apparatus in series A and B

離、C系列は膜分離である。それぞれの実験装置の概略を Fig. 4-1、4-2 に示す。

4.2.3.1 A、B系列

A、B両系列では、反応槽はアクリル製のカラム（内径 142 mm）で、実働体積は 5 L である。流入排水は、人工排水濃縮液を流入調製ユニットで所定濃度に希釈した後、15分に1回反応槽に供給した。反応槽内は底部から常時十分な曝気を行うことにより、 $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以上の DO レベルを維持すると同時に、槽内の攪拌を行った。固液分離には流出口に設けたフィルター（ブリヂストン製エバーライトスコットフォーム）を用いた。

実験は $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ の恒温室で行い、排水の供給量は $1 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ 、MLVSS は $3,000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ に設定した。この運転条件における TOC 容積負荷は、第 I、II 期でそれぞれ 0.54 、 $0.57 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 、TOC 汚泥負荷はそれぞれ 0.18 、 $0.19 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{MLVSS} \cdot \text{d}^{-1}$ である。

実験はまず A 系列から始めた。フェノールを含まない都市下水処理施設の返送汚泥を植種汚泥とし、初期の MLVSS 濃度が $3,000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ となるように反応槽に投入した。汚泥を Table 4-1 の I に示すフェノールを唯一の炭素源とする人工排水で約 1 ヶ月間馴養した。処理能が安定した 37 日目に PAC 及びベントナイトをそれぞれ汚泥に添加し、フェノール分解能の変化について検討した。さらに難分解性物質の処理能を明らかにするために、64 日目以降は Table 4-1 の II に示す m-ABA を加えた人工排水を供給した。

A 系列の実験終了後、B 系列の実験を開始した。各反応槽に A 系列の実験終了時の

AS系の活性汚泥を植種し、Table 4-1 のIIに示す人工排水を供給し、生物量 (MLVSS) が $3,000 \text{ mg.l}^{-1}$ に達した時点をも 0 日目とし、PAC 及び原料炭をそれぞれ汚泥に添加した。

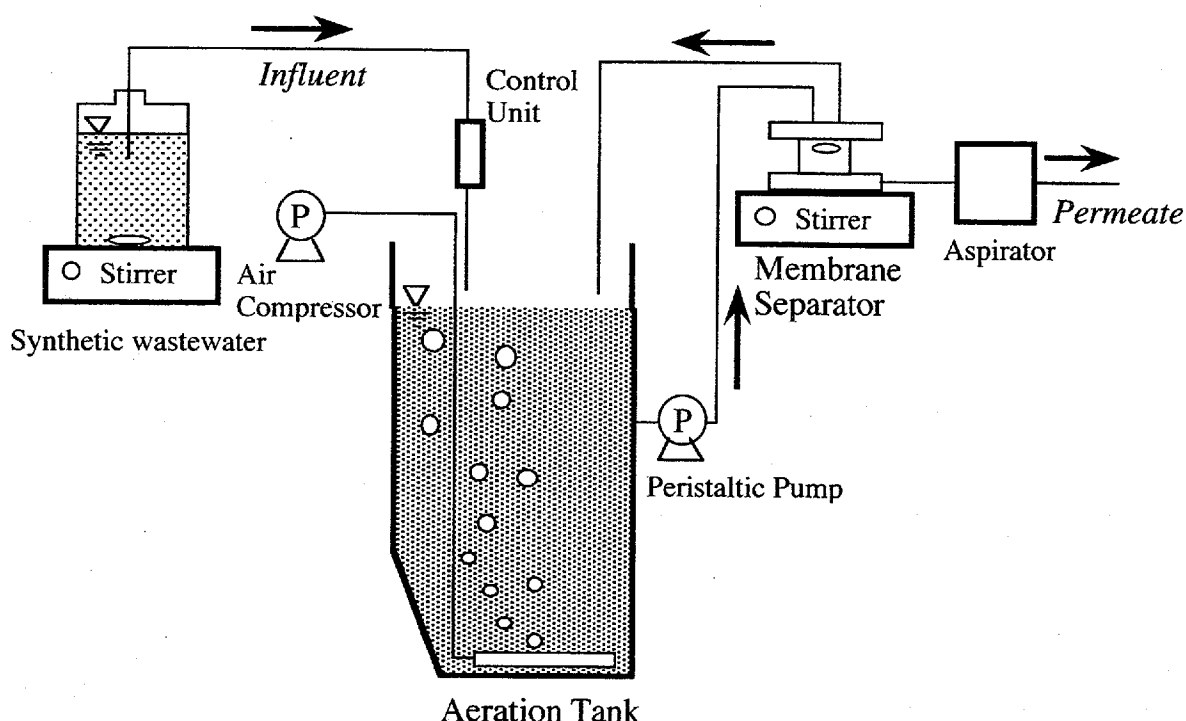


Fig. 4-2 Schematic diagram of experimental apparatus in series C

4.2.3.2 C 系列

C 系列では、反応槽内の活性汚泥混合液は、循環ポンプによって生物反応槽と膜分離槽を循環させた。クロスフロー流速は $0.8 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ と小さいため、膜分離槽内をスターラーで攪拌することによって膜面流速を高めた。生物反応槽の実働体積は 2.5 L、膜分離槽は 0.2 L である。

実験に用いた膜は、分画分子量 200 万の限外ろ過膜 (栗田工業 (株) 製スルホン化ポリスルホン UF 膜、K-4 膜) で、膜面積 $0.44 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ の平膜である。ろ過方式はアスピレータを用いた吸引とし、吸引圧は 10 kPa とした。

生物反応槽内の水位を一定に保つように、センサーを用いて人工排水の供給を制御した。生物反応槽内は底部から常時曝気し、溶存酸素濃度を $2 \sim 5 \text{ mg.l}^{-1}$ に維持すると同時に槽内の攪拌を行った。生物反応槽内の pH は 7.0 ± 0.5 に維持し、液温は $20 \text{ }^\circ\text{C}$ に設定した。

生物反応槽には、生活排水を処理している下水処理場の返送汚泥を $7,000 \text{ mg.l}^{-1}$ の濃度になるように入れ、両系とも PAC 無添加の AS 系と同一の運転条件で 3 ヶ月間馴養した。その後、両系の汚泥を一旦混合した後、2 等分して、両系とも全く同じ汚泥で実

験を開始し、この時点を経営開始0日目とした。この時、膜は新しいものに交換した。

なお、実験期間中はサンプリング以外に汚泥の引き抜きは行わなかった。膜表面に形成されたケーキ層及びゲル層は、3日に1回程度スポンジを用いて除去したが、それ以外に薬品洗浄等の洗浄は行わなかった。また、実験期間中に膜の交換は行わなかった。

4.2.4 分析方法

4.2.4.1 水質及び汚泥の分析

水質の分析には、グラスファイバー濾紙 (Whatman GF/C) でろ過したサンプルを用いた。m-ABAの測定には、アゾ色素生成による芳香族第一アミンの定量法¹⁾¹⁾を用いた。タンパク質の定量はウシ血清アルブミンを標準物質とした Lawry 法¹⁾²⁾、糖の定量はグルコースを標準物質としたフェノール-硫酸法¹⁾³⁾で行った。E₂₆₀は光路長10 mmの石英セルを用いて測定した。DOCの分析は、全有機炭素分析計 (島津製作所製 TOC-500) を使用した。その他の水質分析方法は、主として下水試験方法¹⁾⁴⁾に準じて行った。

PAC添加系、NAC添加系の炭量とMLVSSの測定には、汚泥及び活性炭の温度による揮発率の差を利用した Arbuckle らの方法¹⁾⁵⁾を用いた。ベントナイト濃度はMLSSからMLVSSとAS系での無機分を差し引いた値とした。

4.2.4.2 PACの吸着能

フェノール及びm-ABAに対する新しい活性炭の吸着能は、25℃における吸着等温線により評価した。吸着等温線の作成は、日本工業規格¹⁾⁶⁾に準拠した。

C系列においては、反応槽内に存在するPACの吸着能を知る目安として、ポリペプトンに対する吸着能を測定した。100 mgC・l⁻¹のポリペプトン溶液90 mlにPAC添加系列の汚泥10 ml (PAC 30 mgを含む) と生物分解を抑えるためにHgCl₂ 50 mg・l⁻¹ (終濃度) を添加し、20℃、4時間攪拌 (120 rpm) し、ポリペプトンの減少分を吸着量とした。PACの吸着能は、汚泥10 mlの代わりに蒸留水10 mlに未使用のPAC 30 mgを懸濁させた溶液を用いた時の吸着量に対する比率で表した。

4.2.4.3 有機物分解活性

A、B両系列においては、フェノール及びm-ABAに対する汚泥の分解活性を測定した。分解活性は、25℃における汚泥単位重量当りの分解速度として定義した。各系列から引き抜いた活性汚泥を3,000 rpm、5分間遠心分離し、沈殿をフェノール濃度が200 mg・l⁻¹になるように希釈した人工排水 (I) にm-ABAを50 mg・l⁻¹を添加した混

合液 70 ml に、汚泥濃度が約 2,000 mg.l⁻¹ になるように再懸濁した。懸濁液は 100 ml 三角フラスコ中で常時曝気し、定期的に懸濁液中のフェノール、m-ABA 濃度を測定することによって分解活性を決定した。ただし、PAC 添加系においては、PAC の吸着作用による基質の減少が考えられる。このため、塩化第二水銀を 10 mg.l⁻¹ 添加することによって生物活性を抑え¹⁷⁾、活性炭の吸着作用のみによる基質の減少速度を同時に測定した (PAC-HgCl₂ 系)。PAC 添加系の基質減少速度から PAC-HgCl₂ 系の基質減少速度を差し引いた値を PAC 添加系の分解速度とした。

4.2.4.4 生物相の評価

A、B 両系列においては、活性汚泥中の微生物相の一つの評価方法として、選択寒天培地を用いた生菌数測定を行った。培地は基質濃度をそれぞれ 100 mg.l⁻¹ にしたフェノール選択培地、m-ABA 選択培地、DNB 培地 (pepton 100 mg.l⁻¹, meat extract 100 mg.l⁻¹, NaCl 50 mg.l⁻¹, agar 15 g.l⁻¹, pH 7.0) の 3 種類とした。フェノール選択培地、m-ABA 選択培地は、それぞれフェノール、m-ABA を唯一の炭素源とし、栄養塩は炭素源を除いた人工排水を 1/35 に希釈し、agar 15 g.l⁻¹ を加え、pH 7.0 に調整したものをを用いた。反応槽から採取した汚泥は、氷冷しながらホモジナイザーで 300 rpm、1 分間処理し、さらに超音波細胞破碎機による分散処理 (80 W, 3 分) を施した後、直ちに 10⁴ ~ 10⁷ 倍に滅菌生理食塩水で希釈した。希釈したサンプルを上記の各培地に 0.1 ml 塗布し、25 °C で 2 週間培養した。出現したコロニーは、実体顕微鏡によりカウントし、単位 MLVSS 当りの生菌数とした。

また、微生物の化学的分類法であるキノプロファイル法¹⁸⁾ を用いて生物相を評価した。装置から引き抜いた汚泥を直ちに凍結乾燥し、凍結乾燥粉体からキノンを有機溶媒 (クロロホルム:メタノール = 2:1, v/v) によって抽出した。抽出物中のキノンは薄層クロマトグラフィー (TCL) により精製した後、高速液体クロマトグラフィー (島津製作所製 LC3A) でキノン組成を分析した。

4.3 実験結果及び考察

4.3.1 生物活性阻害物質を対象とした実験 (A、B 系列)

4.3.1.1 処理水質

処理水中のフェノール濃度は、馴養期間を除き、全ての系で 3 mg.l⁻¹ 以下を維持した。

Fig. 4-3、Fig. 4-4に A、B 両系列の処理水 DOC 濃度の経日変化を示す。上段の A 系列における運転開始直後の DOC 濃度の増加は、馴養初期のフェノール濃度の上昇によってもたらされたと考えられるが、その後は全系とも 20 mg.l^{-1} 前後で安定し、担体を添加した 37 日目以降も系間における有意な差はなかった。難分解性物質の m-ABA を人工排水に加えた 64 日目以降、全系で DOC 濃度は上昇した。その後、PAC 添加系の DOC 濃度は 20 mg.l^{-1} 前後に低下したが、他の 2 系列では DOC 濃度の減少は起らず、 140 mg.l^{-1} 前後の高い値を示した。下段の B 系列において、PAC 添加系の DOC 濃度は A 系列の場合と比較しやや高いものの 40 mg.l^{-1} 前後で安定した。一方、NAC 添加系、AS 系の DOC 濃度は 120 mg.l^{-1} 前後と高い値を示した。

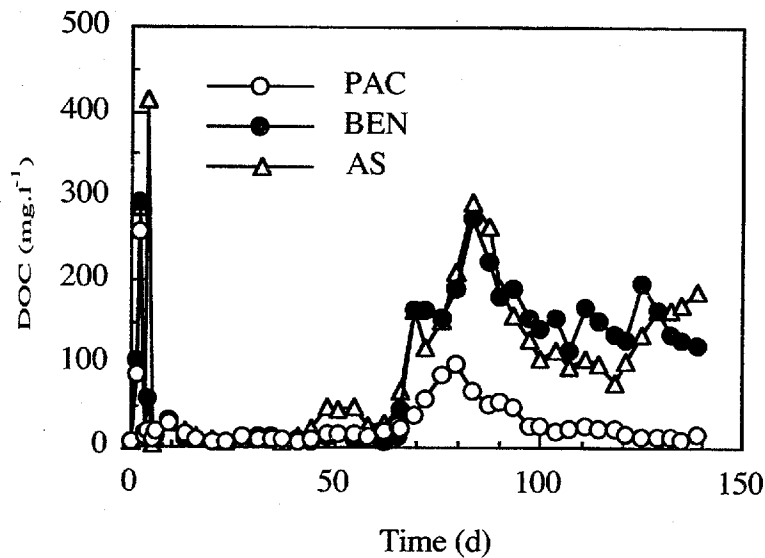


Fig. 4-3 Time course of effluent DOC in series A

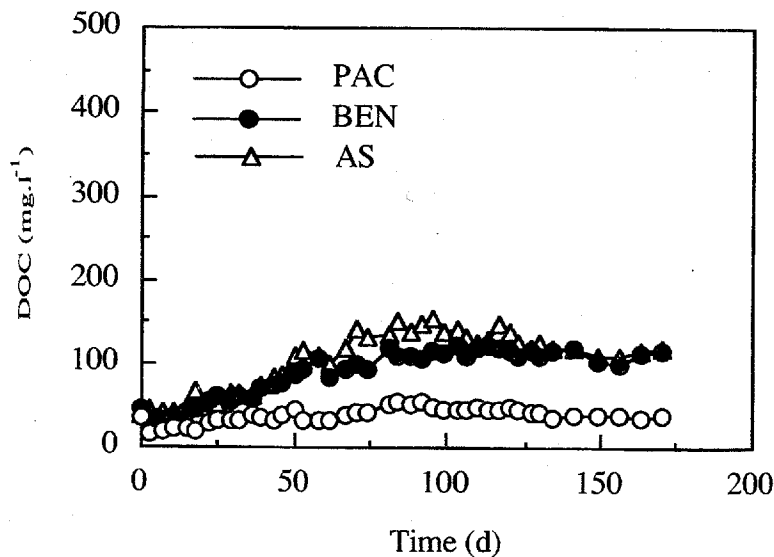


Fig. 4-4 Time course of effluent DOC in series B

A 系列の 64 日目に、 250 mg.l^{-1} の m-ABA を加えた人工排水 (II) に切り替えた。Fig. 4-5、Fig. 4-6 に A、B 系列における処理水中の m-ABA 濃度の経日変化を示す。A 系列において m-ABA 流入直後、全系で処理水中の m-ABA 濃度は 100 mg.l^{-1} 前後まで上昇した。PAC 添加系では、80 日目以降は、 1 mg.l^{-1} 以下を維持した。一方、BEN 添加系、AS 系ではばらつきが大きいものの処理水中の m-ABA 濃度は 80 mg.l^{-1} 前後の高い値を示した。B 系列においても PAC 添加系の処理水中の m-ABA 濃度は 1 mg.l^{-1} 以下を維持した。一方、NAC 添加系、AS 系の処理水中の m-ABA 濃度は 75 mg.l^{-1} 前後の高い値を示した。A 系列の BEN 添加系、AS 系と比較して、B 系列の NAC 添加系、AS 系の処理水中の m-ABA 濃度がやや安定しているのは、スタート時までの m-ABA に対する汚泥の馴養によるものと考えられる。

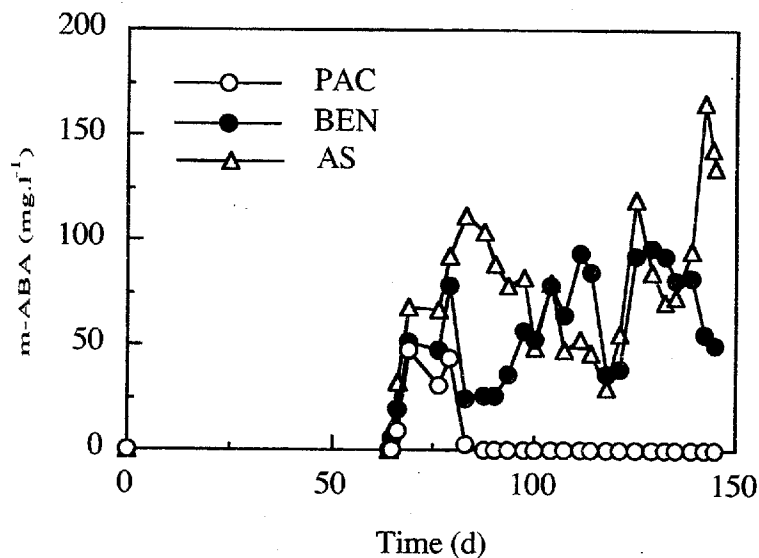


Fig. 4-5 Time course of effluent m-aminobenzoic acid in series A

Fig. 4-7、Fig. 4-8 は処理水中の m-ABA 濃度を DOC 濃度に換算した値と、実際の処理水中 DOC 濃度とを比較した結果を示す。A 系列では、m-ABA 添加直後を除く 100 日目以降の値で比較すると、BEN 添加系、AS 系の処理水中 DOC 濃度は m-ABA の DOC 換算値に比べて 90 mg.l^{-1} 程度高い 140 mg.l^{-1} 前後の値を示した。m-ABA の流入濃度 250 mg.l^{-1} を DOC に換算すると 153 mgDOC.l^{-1} となり、処理水中の DOC 濃度とほぼ一致する。なお、残存フェノールによる寄与は高々 2 mg.l^{-1} 程度である。このことから、BEN 添加系、AS 系では流入した m-ABA は全く分解を受けないか、分解を受けた場合も無機化まで至らず、中間生成物として残存していると推定される。一方、PAC 添加系では処理水中に m-ABA はほとんど検出されず、DOC 濃度も m-ABA 添

加前と大差ない値を示した。m-ABA はほぼ完全に生分解により除去されたと考えられる。なお、吸着による除去量は後述のように最大でも 16 % 程度である。B 系列においても A 系列と同様の傾向を示した。

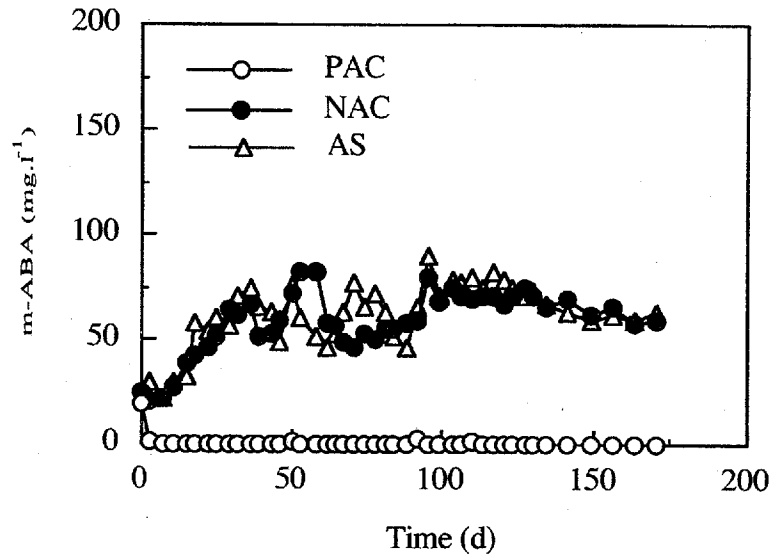


Fig. 4-6 Time course of effluent m-aminobenzoic acid in series B

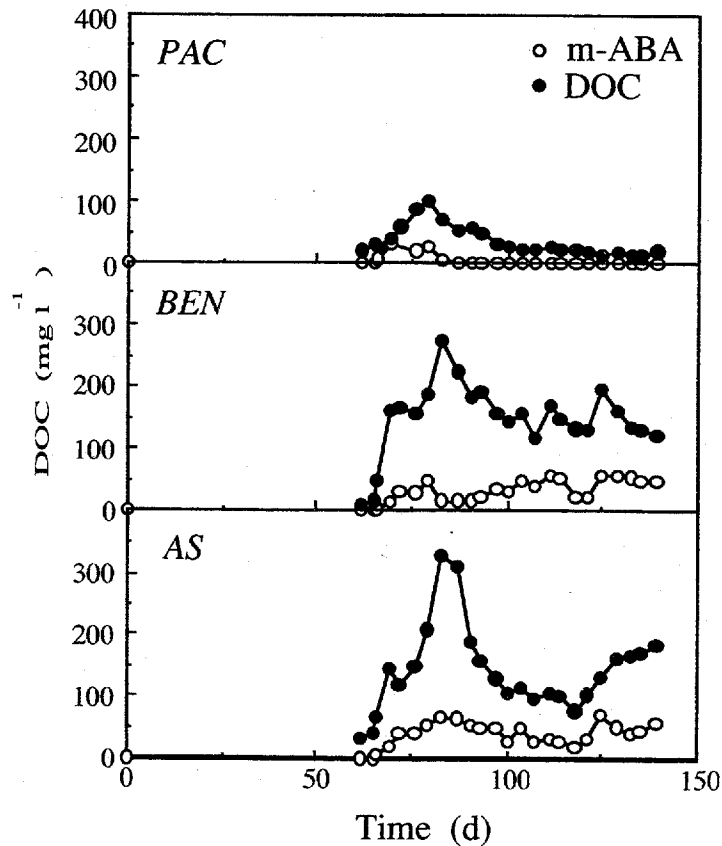


Fig. 4-7 Comparison of DOC derived from m-aminobenzoic acid in the effluent and effluent DOC in series A

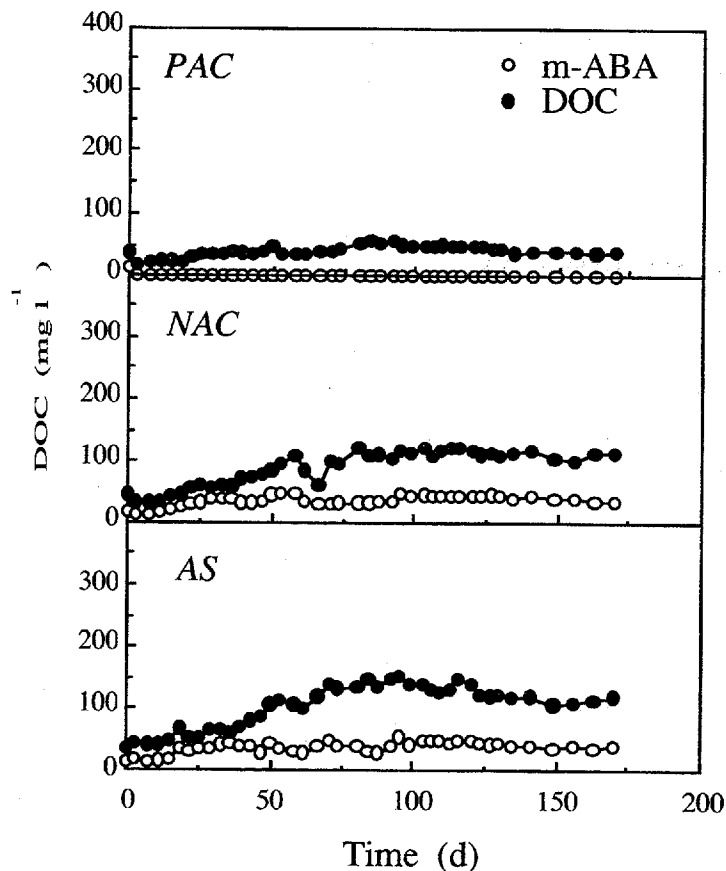


Fig. 4-8 Comparison of DOC derived from m-aminobenzoic acid in the effluent and effluent DOC in series B

このように無添加の活性汚泥（AS系）中では、難分解性物質である m-ABA は十分処理されず、処理水中に中間生成物と考えられる多量の有機物が残ったが、これは吸着能を持たないベントナイトの添加（BEN 添加系）及び原料炭の添加（NAC 添加系）によっては改善されなかった。また、吸着能のない担体では親水性、疎水性によって有意の差はないと思われる。一方、吸着能を持つ PAC を添加すること（PAC 添加系）によって m-ABA 及び DOC はほぼ完全に除去できることがわかった。

Fig. 4-9、Fig. 4-10 に実験に使用した PAC の 25℃におけるフェノール及び m-ABA に対する吸着等温線を示す。PAC 添加系における m-ABA の反応槽内濃度は A、B 両系列ともに 100 日目以降の平均値で約 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ であり、この時 m-ABA に対する吸着容量は Fig. 4-9、Fig. 4-10 から外挿すると約 $70 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ である。汚泥の引き抜きに伴う PAC の損失分については新しい PAC を添加することによって補った。添加量から反応槽内での PAC の滞留時間を計算すると A、B 系列でそれぞれ 13、15 日であった。汚泥の引き抜きに伴って反応槽内から取り出される PAC が、m-ABA だけを吸着

し、 0.2 mg.l^{-1} に平衡な濃度で破過に達していると仮定すると、1日にPACによって吸着除去される m-ABA 量は 40 mg.d^{-1} となり、1日に供給される m-ABA 250 mg.d^{-1} の内、16%がPACの吸着作用によって除去されたことになる。実際にはフェノール、生物の代謝産物、中間生成物等も競合吸着していると考えられるので、吸着による m-ABA の除去量は 40 mg.d^{-1} より低い値になると考えられ、m-ABA の除去に対するPACの吸着の寄与は16%以下である。このことから、PAC添加系における高い m-ABA 除去には、吸着の寄与は小さく、微生物の分解活性が強く関与していると考えられる。

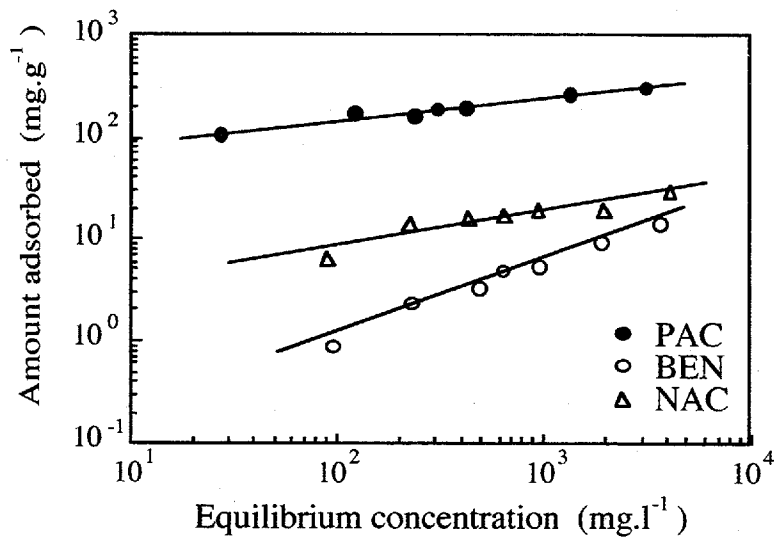


Fig. 4-9 Freundlich adsorption isotherms for phenol at 25 °C

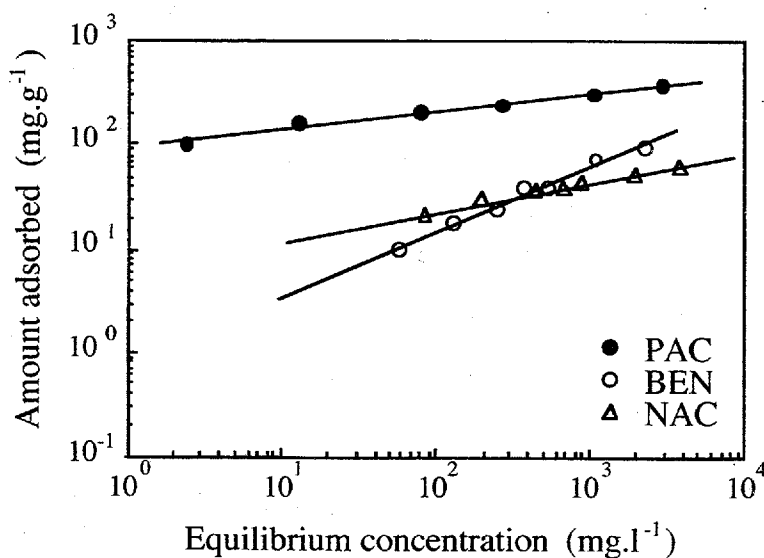


Fig. 4-10 Freundlich adsorption isotherms for m-aminobenzoic acid at 25 °C

4.3.1.2 有機物分解活性

A 系列における運転開始後 130 日目、及び B 系列における 65 日目の各系から取り出した汚泥のフェノール分解活性、m-ABA 分解活性を Table 4-3 に示す。A 系列の BEN 添加系と AS 系及び B 系列の NAC 添加系と AS 系でのフェノール分解活性、m-ABA 分解活性はそれぞれほぼ等しいことがわかった。A、B 両系列とも PAC 添加系の分解活性は他の 2 系に比べて高く、A 系列ではフェノールで約 10 倍、m-ABA では約 7 倍の値を示した。B 系列ではその比は低いもののフェノール、m-ABA とも約 4 倍の値を示し、吸着能を持つ PAC の添加はフェノール及び m-ABA の生分解活性を増加させる効果があることがわかった。対照として行なった PAC-HgCl₂ 系では基質の減少は起こらなかった。

Table 4-3 Degradation activities of phenol and m-aminobenzoic acid in activated sludge

Run	reactor	degradation activity (mg.mgMLVSS ⁻¹ .h ⁻¹)	
		phenol	m-aminobenzoic acid
A	PAC	2.0 × 10 ⁻¹ (0.0)	3.1 × 10 ⁻³ (0.0)
	BEN	2.3 × 10 ⁻²	4.6 × 10 ⁻⁴
	AS	2.1 × 10 ⁻²	4.9 × 10 ⁻⁴
B	PAC	1.5 × 10 ⁻¹ (0.0)	2.3 × 10 ⁻³ (0.0)
	NAC	4.4 × 10 ⁻²	5.9 × 10 ⁻⁴
	AS	3.5 × 10 ⁻²	6.8 × 10 ⁻⁴

(): added HgCl₂

分解活性から求めた装置内のフェノール除去速度は、最も活性の低い A 系列の AS 系でも 7560 mg.d⁻¹ となり、装置の負荷 (3500 mg.d⁻¹) を大幅に上回った。このことが、処理水フェノール濃度が常に低く維持され、系間で相違が生じなかった理由と考えられる。一方、分解活性から求めた装置内の m-ABA 除去速度は、A 系列の BEN 添加系、AS 系で、それぞれ 166、176 mg.d⁻¹ となり処理結果とほぼ一致したが、B 系列では、NAC 添加系、AS 系で、それぞれ 214、244 mg.d⁻¹ とやや高い値を示した。PAC 添加系では A、B 両系列とも負荷 (250 mg.d⁻¹) を上回る 1105、830 mg.d⁻¹ となり、処理

結果を裏付けるデータが得られた。また、A、B 両系列の PAC 添加系で負荷の 3 倍以上の除去速度が得られたことが、単に m-ABA を除去できただけでなく、無機化まで分解が進んだ原因と考えられる。以上のように分解実験で得られた値は、B 系列の NAC 添加系、AS 系でやや高いものの処理結果を反映していた。

分解実験の結果、PAC 添加系では、フェノール及び m-ABA の分解活性が他系に比べかなり高いことが明らかとなった。しかし、生物活性阻害物質であるフェノールは、AS 系及び他の吸着能のない担体を添加した対照系においても十分除去されており、生物阻害物質であるフェノールの吸着除去による生物活性の維持といった直接的な吸着の影響で有機物の分解活性が PAC を添加した系で高かった訳ではない。Specchiaら⁸⁾及び、Chaoら¹⁰⁾も PAC の添加によって有機物分解活性の増加が起こったと本実験と同様な結果を報告しており、活性炭の添加は、活性汚泥の微生物活性を促進する効果があると推定される。

4.3.1.3 微生物相の評価

Table 4-5 及び Table 4-6 は、A、B 両系列の活性汚泥中の生菌数を、選択培地を用いた平板培養法により測定した結果である。A、B 両系列の全ての系において基質の流入直後に生菌数は増加し、特に、120 日間で m-ABA 資化菌は 2～3 オーダー増加した。PAC 添加系、BEN 添加系、AS 系のいずれにおいても、それぞれの基質を資化する菌数はほぼ等しかった。運転開始後 120 日目の生菌数は、各培地とも $2 \sim 4 \times 10^8$ cells.mg⁻¹MLVSS 程度の値となった。B 系列においても同様の傾向を示した。

細菌のイソプレノイドキノンをバイオマーカーとして各系列における微生物相の評価を行った。A、B 各系列のメナキノン (MK) 組成比の経日変化を Fig. 4-11、Fig. 4-12 に示す。また、ユビキノン組成比の経日変化を Fig. 4-13、Fig. 4-14 に示す。A 系列の初期汚泥には様々な MK が存在していたが、フェノール流入後の安定時には、MK-9 が全系で優占し、その組成比は全ての系で約 80 % を示した。m-ABA の追加によってもその傾向に変化はなく、各系間にも大きな相違はなかった。ユビキノンについても各系間に相違はなかった。B 系列では、MK-7、MK-8 の組成比がやや増加したが、MK-9 が全系で優占し、その組成比は全系とも 106 日以降は 70 % 以上を示し、A 系列と同様に B 系列においても、各系間における大きな相違はなかった。

生菌数測定、キノン分析の結果から、A、B 両系列における各系の生物相、生菌数に違いはないことがわかった。これより PAC 添加系の分解活性が他の系よりも優っていた原因は、生菌数の増加もしくは生物相の相違によるものではなく、個々の細菌の分解

活性が他系に比べて高かった結果と考えられる。

また、A 系列において、m-ABA 追加後、m-ABA 資化菌数が 10^8 cells.mg⁻¹MLVSS まで増加し、希釈した普通寒天培地 (DNB) に成育した菌数の 1/2 程度になったにも拘わらず MK、ユビキノン組成の変化として表れなかったことから、m-ABA 資化菌の多くはフェノール資化菌が m-ABA 資化能を獲得することによって増加したのではないかと推定される。

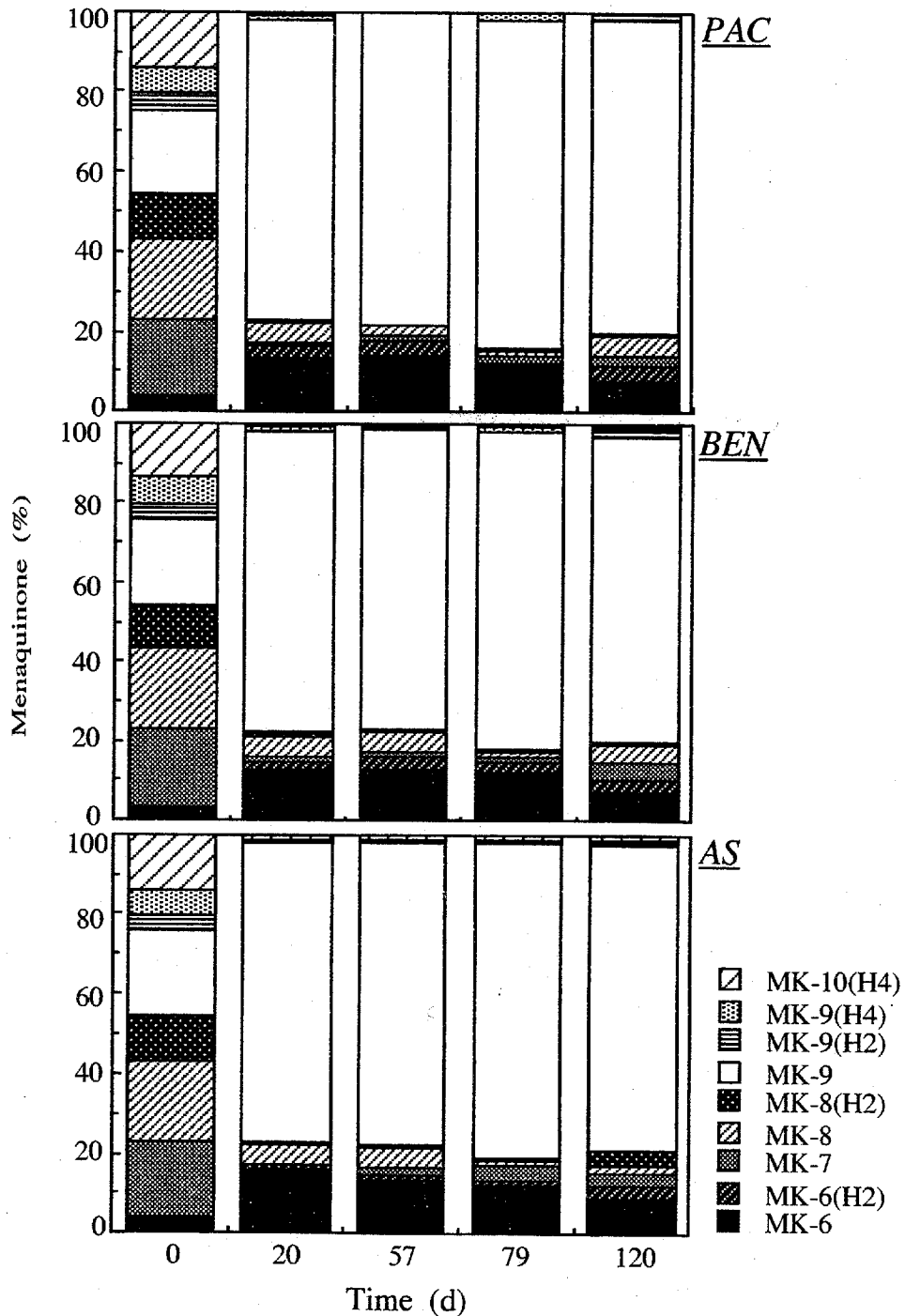


Fig. 4-11 Profile of the relative contents of menaquinones in each activated sludge in series A

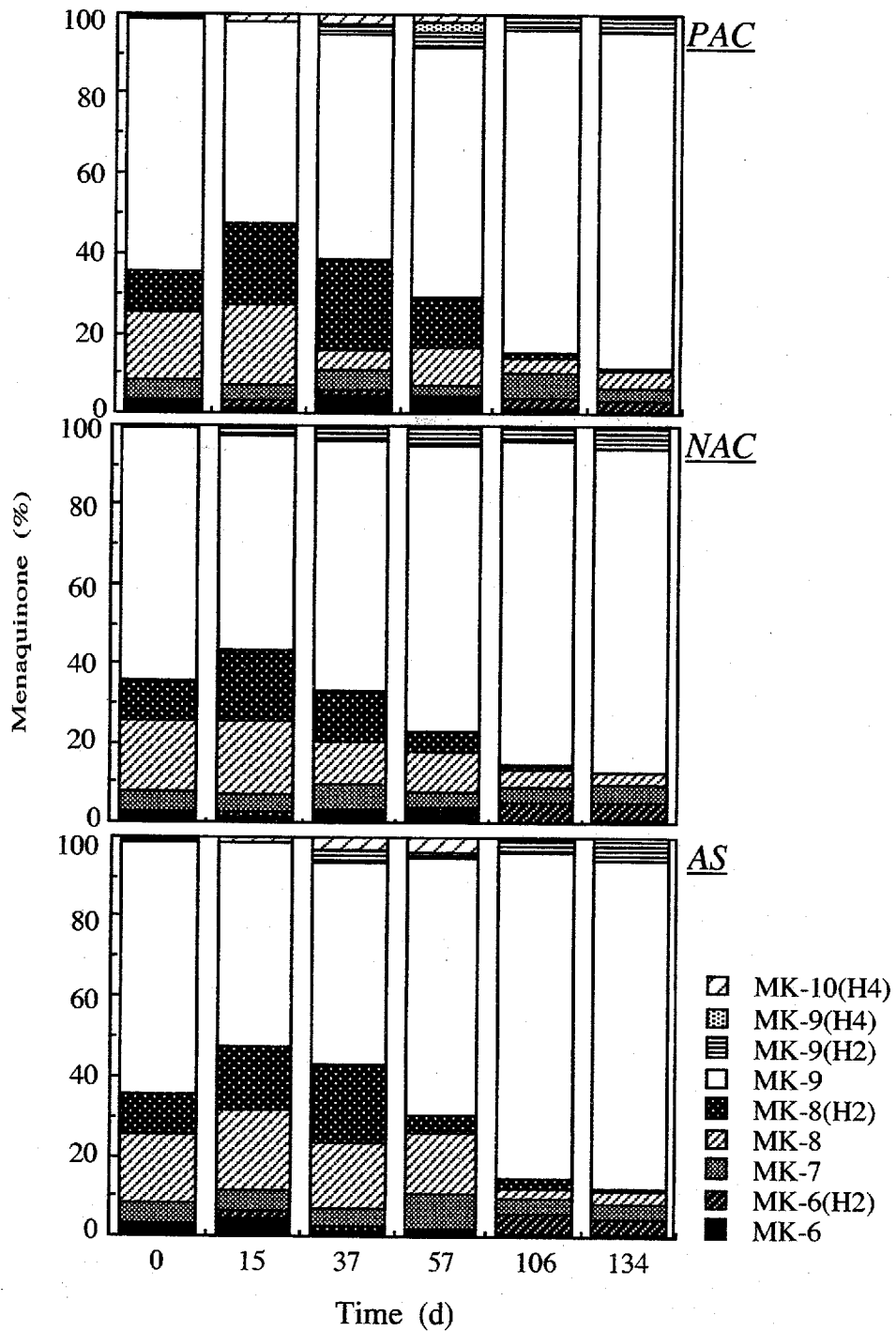


Fig. 4-12 Profile of the relative contents of menaquinones in each activated sludge in series B

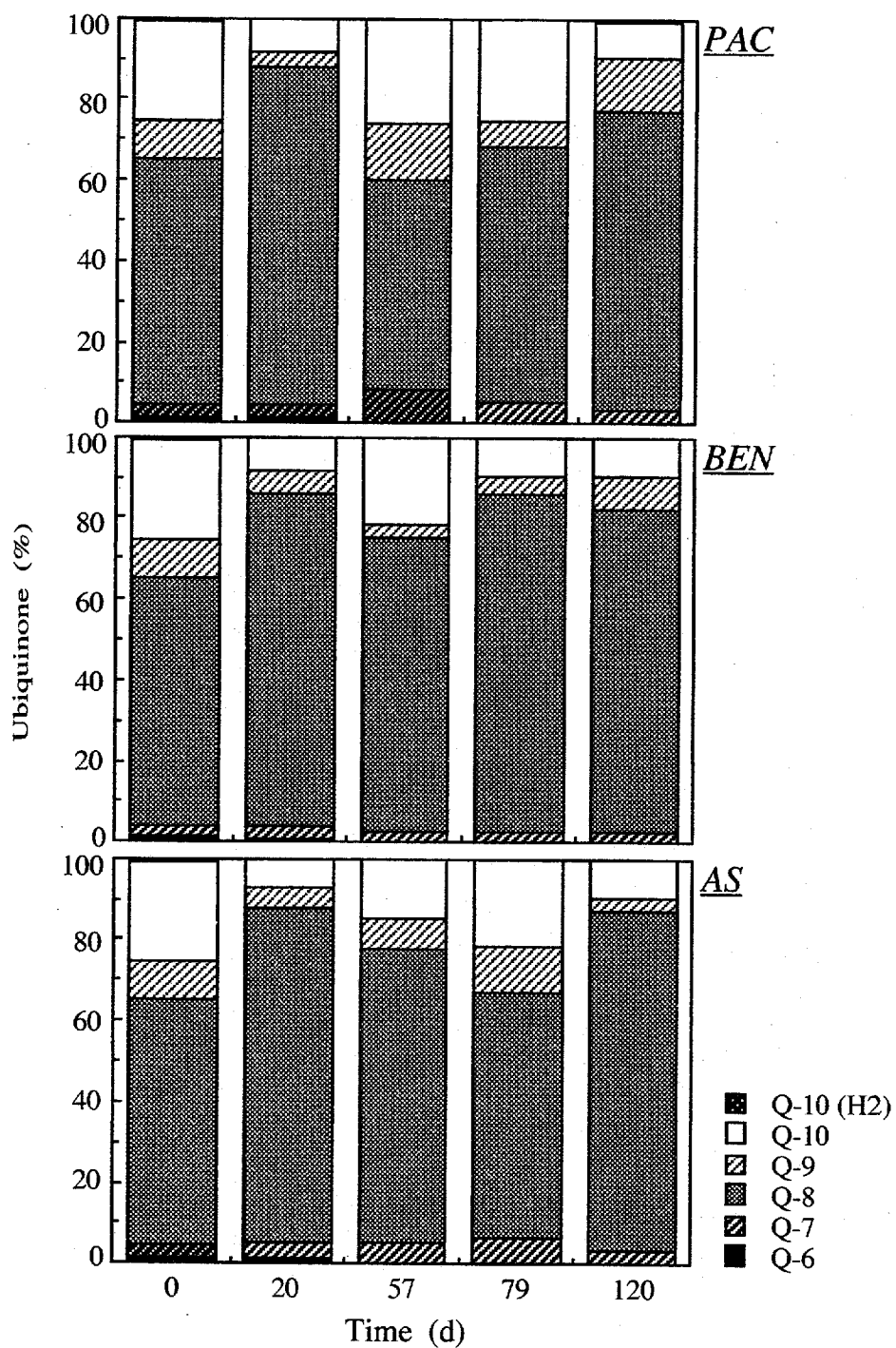


Fig. 4-13 Profile of the relative contents of ubiquinone in each activated sludge in series A

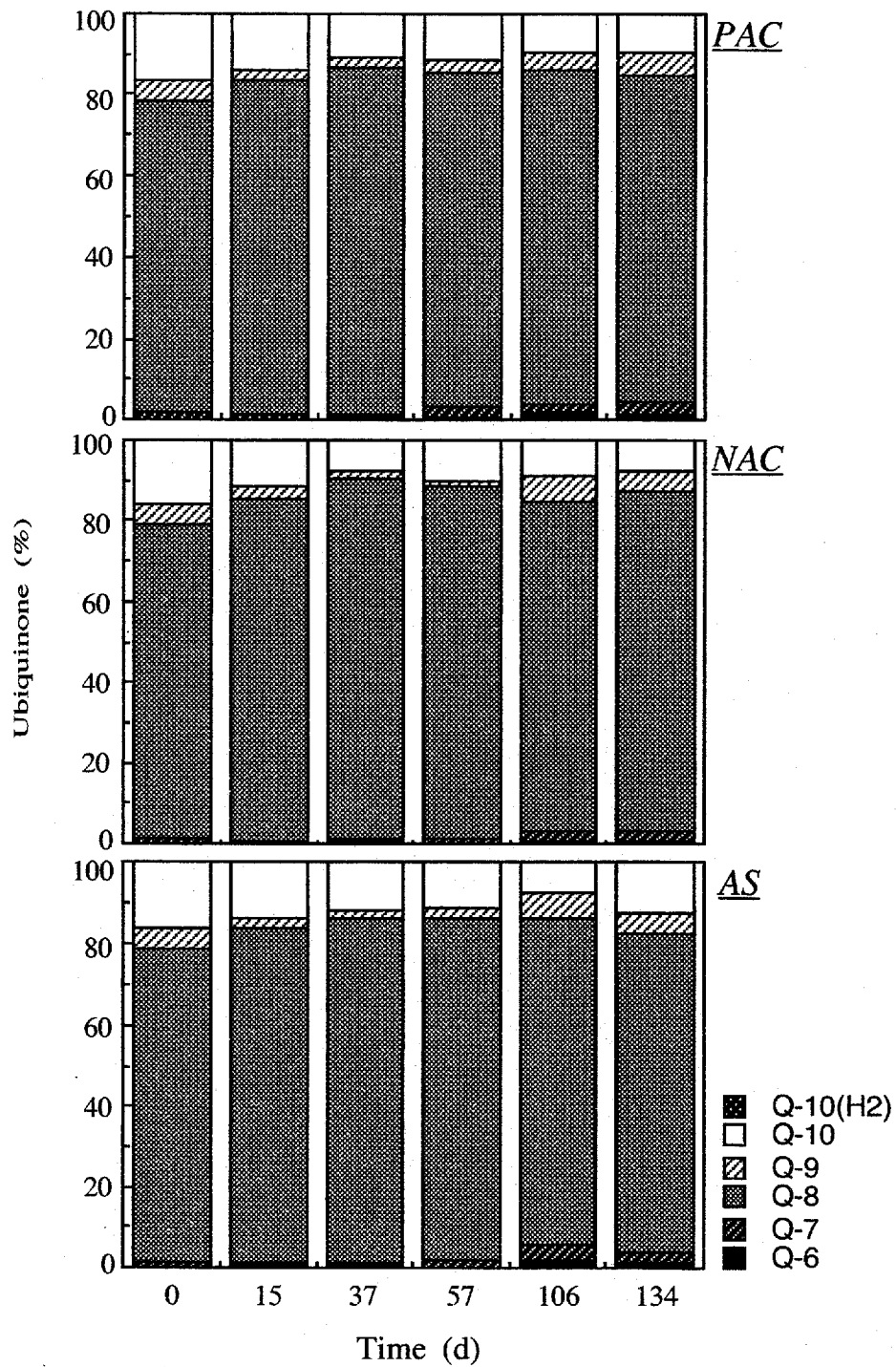


Fig. 4-14 Profile of the relative contents of ubiquinone in each activated sludge in series B

Table 4-4 Viable counts of bacteria in activated sludge with selective media in series A

medium	time (d)	Run (cells mgMLVSS ⁻¹)		
		PAC	BEN	AS
DNB	0	1.3×10^8	1.3×10^8	1.3×10^8
	20	2.3×10^8	2.4×10^8	2.0×10^8
	60	1.7×10^8	1.6×10^8	2.1×10^8
	120	4.2×10^8	3.7×10^8	3.3×10^8
phenol	0	7.2×10^7	7.2×10^7	7.2×10^7
	20	2.2×10^8	2.1×10^8	1.8×10^8
	60	1.7×10^8	1.5×10^8	1.2×10^8
	120	3.4×10^8	3.3×10^8	2.6×10^8
m-aminobenzoic acid	0	6.3×10^5	6.3×10^5	6.3×10^5
	60	3.2×10^6	3.3×10^6	3.4×10^6
	120	2.2×10^8	1.8×10^8	1.5×10^8

Table 4-5 Viable counts of bacteria in activated sludge with selective media in series B

medium	time (d)	Run (cells mgMLVSS ⁻¹)		
		PAC	NAC	AS
DNB	0	3.2×10^8	2.2×10^8	4.2×10^8
	35	1.7×10^8	2.1×10^8	1.8×10^8
	57	1.7×10^8	3.5×10^8	3.8×10^8
	107	1.7×10^8	1.6×10^8	1.8×10^8
phenol	0	2.7×10^8	1.8×10^8	2.2×10^8
	35	1.2×10^8	3.1×10^7	4.6×10^7
	57	9.3×10^7	2.0×10^8	7.9×10^7
	107	1.5×10^8	1.4×10^8	1.5×10^8
m-aminobenzoic acid	0	2.9×10^6	2.3×10^6	2.9×10^6
	35	1.8×10^6	1.5×10^6	2.1×10^6
	57	5.9×10^6	1.9×10^6	1.4×10^6
	107	2.0×10^7	3.4×10^7	2.6×10^7

4.3.2 易分解性物質を対象とした実験 (C 系列)

4.3.2.1 フラックス

実験期間中のフラックスの経日変化を Fig.4-15 に示す。実験開始 10 日間の平均フラックスは、PAC 添加系 $0.281 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 、AS 系 $0.285 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ となり、両系でほぼ等しい初期フラックスが得られた。

時間の経過とともに両系のフラックスは低下したが、PAC 添加系のフラックスは常に AS 系のフラックスを上回った。フラックスが比較的安定した 50 日目以降の平均では、PAC 添加系 $0.188 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 、AS 系 $0.153 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ となり、PAC 添加系が約 23 % 高いフラックスを示し、活性汚泥への PAC の添加はフラックスの維持に有効であることがわかった。

なお、50 日目以降の平均 MLSS 濃度は PAC 添加系で $8,400 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (PAC 相当分の $3,000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ を除く)、AS 系で $7,800 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ であった。

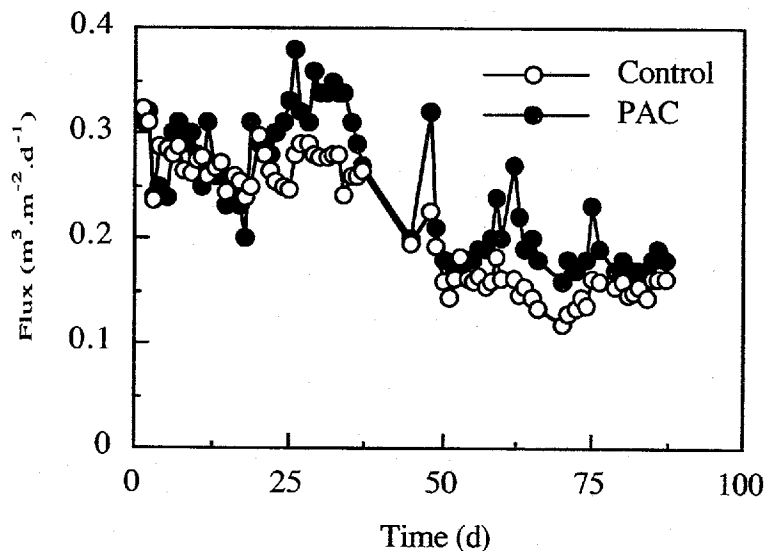


Fig. 4-15. Time course of flux

4.3.2.2 反応槽内の水質

反応槽内の DOC、タンパク質、糖濃度の経日変化を Fig. 4-16 ~ 4-18 に示す。運転開始時に糖の蓄積と考えられる DOC の増加がみられ、両系で DOC が上昇した。20 日目以降では、PAC 添加系の DOC は 44 日目を除いて $13 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ と低く維持された。一方、AS 系の DOC は常に PAC 添加系より高く、特に 50 日目以降では平均 $78 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ と同時期の PAC 添加系 ($23 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) の 3.4 倍の値を示した。タンパク質、糖濃度で

みても PAC 添加系は、AS 系より常に低い値を示し、PAC の添加は反応槽内でのタンパク質、糖を含む有機物質の蓄積を抑制する効果があることがわかった。

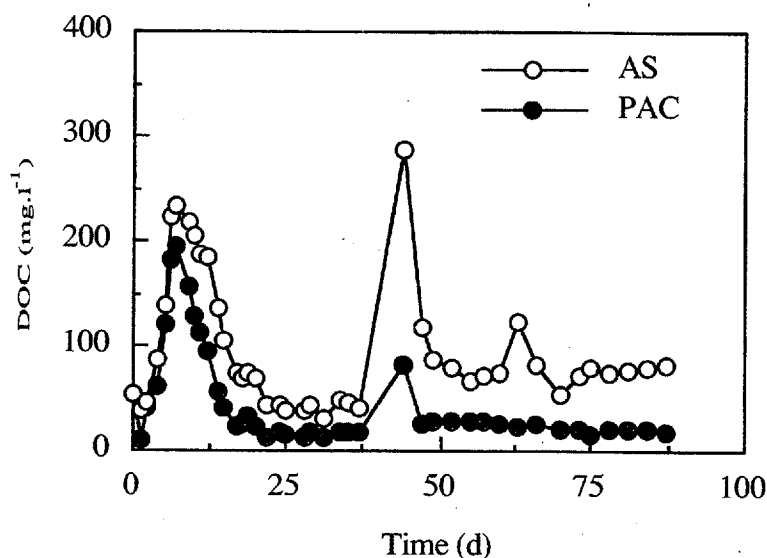


Fig. 4-16 Time course of DOC concentration in aeration tank

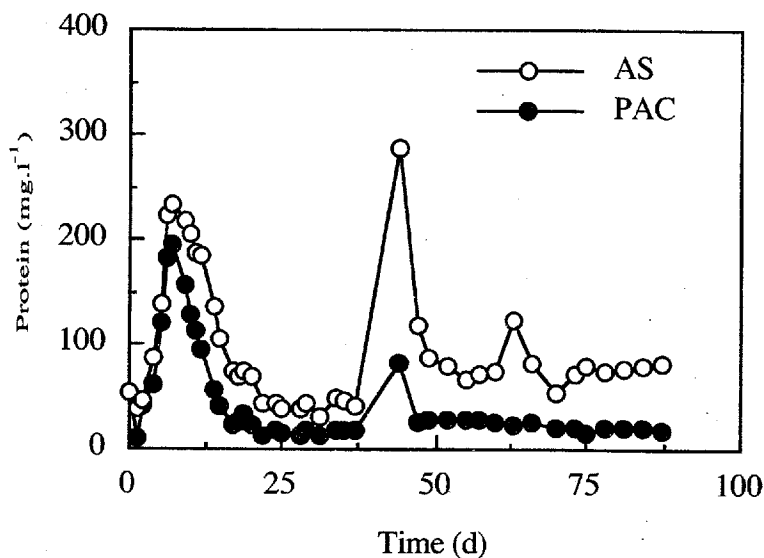


Fig. 4-17 Time course of protein concentration in aeration tank

4.3.2.3 処理水質

膜透過水の DOC 濃度及び m-アミノ安息香酸濃度の経日変化を Fig. 4-19、4-20 に示す。膜透過水の DOC 濃度は、実験期間中常に PAC 添加系が低い値を示し、PAC の添加は処理水質の向上にも効果があることがわかった。難分解性物質である m-アミノ安息香酸は両系ともよく除去され、系列間の差はなかった。

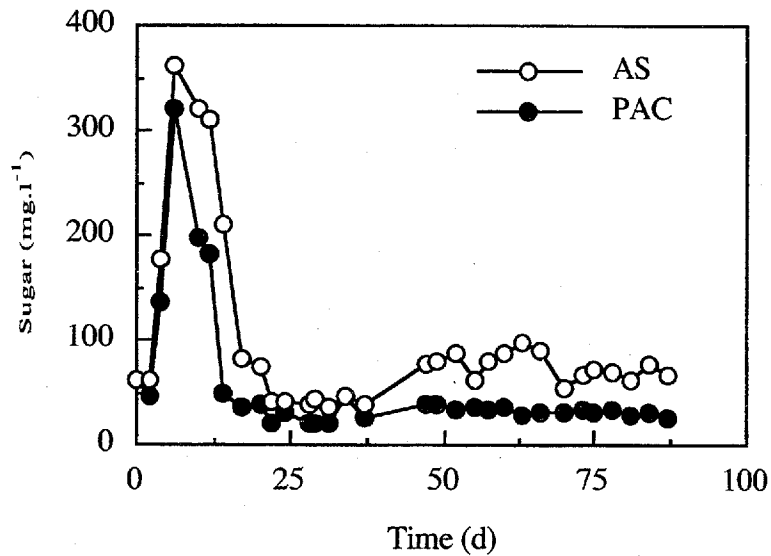


Fig. 4-18 Time course of sugar concentration in aeration tank

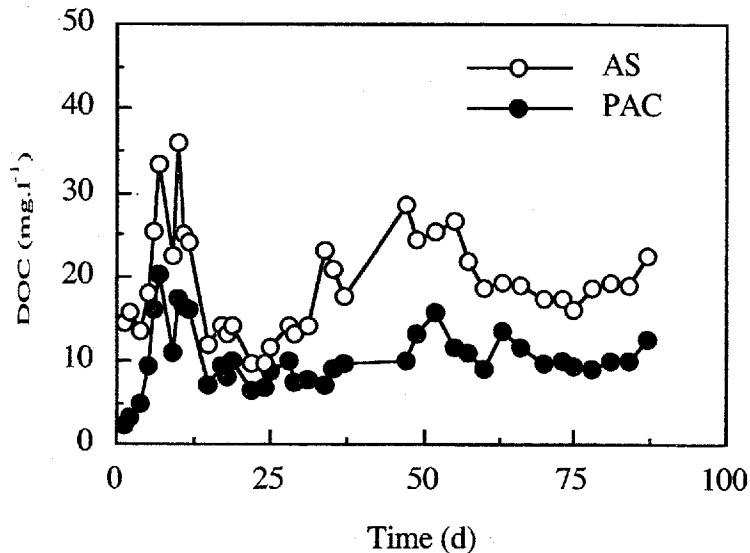


Fig. 4-19 Time course of DOC concentration in permeate

AS系の膜透過水に若干の着色が見られたため、膜透過水の吸収スペクトルをとった。その結果 300 nm 以下の紫外部に強い吸収を持つことがわかったので、着色成分はフミン質様の物質であると考え、 E_{260} の吸収を定期的に測定した。結果を Fig. 4-21 に示す。 E_{260} の吸収は着色のあった AS 系で高く、着色の見られなかった PAC 添加系では低い値を示した。

下水処理水のトリハロメタン生成能の推定に紫外部 260 nm の吸収を用いることができるとされており¹⁹⁾、活性汚泥曝気槽への PAC の添加は、膜透過水中のトリハロメタン前駆物質の低減にも効果があるものと推定される。

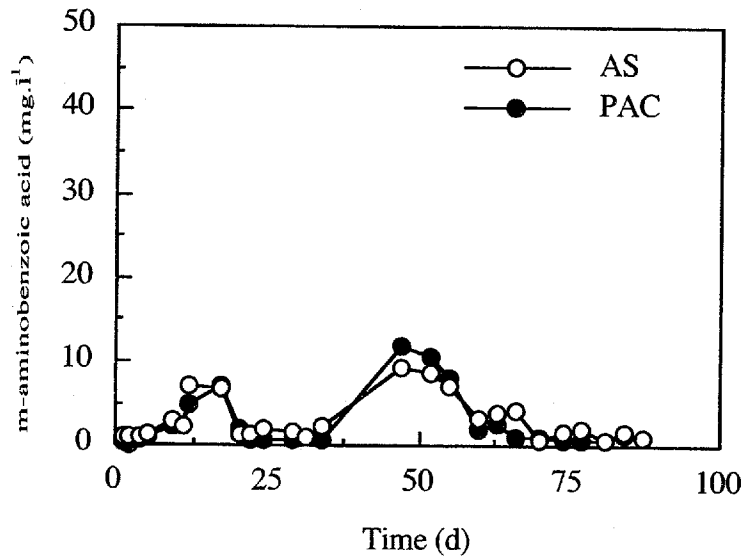


Fig. 4-20 Time course of m-aminobenzoic acid concentration in permeate

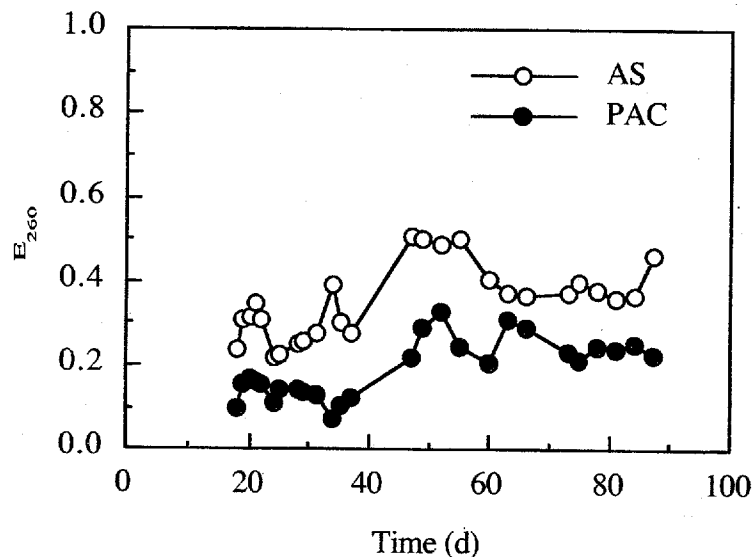


Fig. 4-21 Time course of E₂₆₀ in permeate

4.3.2.4 反応槽内 PAC の吸着能力

実験開始 20 日目に AS 系の活性汚泥混合液をろ過し、ろ液の一部に未使用の PAC を 3,000 mg.l⁻¹ になるように添加したところ、85 % の DOC が除去され、PAC は反応槽内に蓄積された有機物を吸着除去する能力があることが確認された。しかし、PAC の吸着能力は時間とともに低下することが予想されるため、PAC の吸着能力の経日変化を測定した。Fig. 4-22 にその結果を示すが、実験開始 5 日でポリペプトンに対する吸着能力がほとんどなくなっていることがわかった。反応槽内に蓄積された有機物に対する

吸着能力がポリペプトンに対する吸着能力と全く同様な変化を示したとは断定できないが、88日間にわたり PAC 添加系で反応槽内の有機物濃度が低く維持され、良好な処理水質が得られた原因は単純な吸着作用ではないものと推定される。

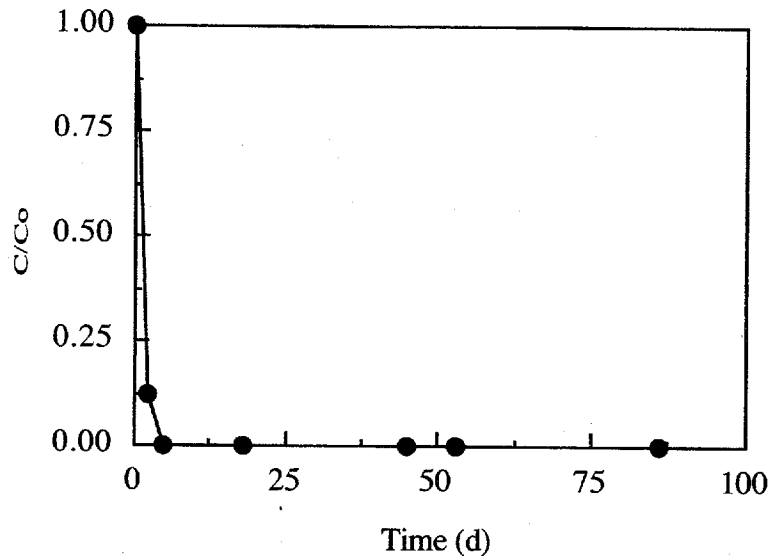


Fig. 4-22 Residual adsorption capacity of PAC in aeration tank for polypepton

C 系列では、汚泥の有機物分解活性の測定は行っていないが、反応槽内 PAC の吸着能力はほとんどないにも関わらず、88日間にわたって反応槽内、処理水の有機物濃度を低く維持していることから、生物活性阻害物質を対象とした実験（A、B 系列）で得られた結果と同様に、PAC の添加は汚泥の有機物分解活性が高めたことが推定される。

4.3.3 活性促進機構に関する考察

生物活性阻害物質を対象とした実験において、PAC の添加は汚泥の有機物分解活性を高めることが示された。また、易分解性物質を対象とした実験においても同様の結論が示唆された。生物活性阻害物質を対象とした実験において、排水に主成分として含まれるフェノール（阻害物質）は反応槽中でほとんど検出されていない。また、易分解性物質を対象とした実験では、排水中に阻害物質は存在していない。そのため、単に排水中の阻害物質を活性炭が吸着除去し、活性汚泥の生物活性が維持されるといった機構で対照系に比べて高い有機物分解活性を示した訳ではなく、別の機構によって対照系に比べ相対的に高い生物活性を示したものと考えられる。

本実験で得られた活性炭の添加による生物の有機物分解活性の向上は、活性炭上に微

生物が付着した系で起った作用と現象的には同じであるが異なる機構によるものと考えられる。活性炭上に微生物が付着した系では、活性炭に吸着している物質の影響を受けることにより、付着微生物の活性が促進されることがわかっているが、本実験のような微生物と活性炭が共存する系では、微生物と活性炭は常に接触しているわけではなく、接触を前提とした機構による微生物活性の促進が起るとは考えられない。このため、微生物と活性炭が共存する系における微生物の活性促進は、活性炭による反応槽中の物質濃度の制御を通じて間接的には微生物に影響を与えたと考えられる。

本実験における水理学的滞留時間 (HRT) は A、B 系列 (生物活性阻害物質を対象とした実験) で 5 日、C 系列 (易分解性物質を対象とした実験) では時間とともにフラックスの減少があったために一定ではないが、1.6 ~ 5.4 日と長い値であった。特に易分解性物質を対象とした実験では、膜分離を用いているために反応槽内の有機物濃度は処理水中より大きく、反応槽内での有機物の蓄積が観察された。微生物が基質を分解することによって生じる代謝産物には、微生物の増殖抑制や死の原因となる有害物質が含まれていることが知られている^{20, 21)}。有害物質としては有機酸²¹⁾、脂肪酸^{22, 23)}などが報告されている。HRT が長い場合、あるいは固液分離に膜分離を用いた場合には、反応槽内に高分子の代謝産物が蓄積されやすく、活性炭が活性汚泥微生物の活性に阻害作用を示す代謝産物を吸着除去することによって微生物の活性低下を抑制しているのではないかと考えられる。ただし、このような有害な代謝産物が主基質に対して吸着作用を示さない活性炭によって吸着除去し得るか否かについては不明である。本文では、活性炭の添加は微生物の有機物分解活性を促進するという表現を用いたが、活性炭の添加は微生物が本来持っている有機物の分解活性を低下させない働きがあるという表現の方が正しいかもしれない。

4.4 結論

本研究では、生物活性阻害物質及び易分解性物質を対象として、PAC を添加した活性汚泥法において PAC の持つ吸着作用が活性汚泥微生物群の有機物分解活性に及ぼす影響について検討し、以下の結論を得た。

1. 処理対象物質が生物活性阻害物質、易分解性物質のどちらの場合においても、PAC の添加は、処理水質を向上させた。また、PAC の添加によって汚泥の生物相を変化させることなく、有機物分解活性が高められることがわかった。

2. 生物活性阻害物質を対象とした実験では、排水中に主成分として含まれるフェノール（阻害物質）は反応槽内にほとんど検出されず、易分解性物質を対象とした実験では、排水中に阻害物質は存在しておらず、PAC 添加による生物活性の促進作用は、単純な排水中の生物活性阻害物質の吸着除去ではないことがわかった。

微生物と活性炭が共存する系において、活性炭は微生物の活性を高める作用があることがわかったが、この作用は、排水中に生物活性を阻害する物質が含まれる場合に限らず、排水中に全く阻害物質が含まれない場合においても生じることが確認された。これは、PAC の存在が単に排水中に含まれる阻害物質の吸着除去という役割を果たすのみならず、二次的に生成する有害な代謝産物の吸着除去を通じて微生物活性を高く保つ作用を示すものと考えられる。

参考文献

- 1) V.Specchia and A.Gianetto (1984). Powdered Activated Carbon in an activated sludge treatment plant, *Wat.Res.*, 18, 133-137.
- 2) A.B.Scaramelli and F.A.DiGiano (1973). Upgrading the Activated Sludge System by Powdered Carbon, *WATER & SEWAGE WORKS*, 10, 90-94.
- 3) C.Ramakrishna, D.Kar and J.D.Desai (1989). Biotreatment of Acrylonitrile Plant Effluent by Powdered Activated Carbon-Activated Sludge Process, *J.Ferment.Bioeng.*, 67, 430-432.
- 4) R.J.de Jonge, A.M.Breure and J.G.van Andel (1991). Enhanced Biodegradation of *o*-Cresol by Activated Sludge in the Presence of Powdered Activated Carbon, *Appl Microbiol Biotechnol*, 34, 683-687.
- 5) W.J.Weber, J.E.Jones and L.E.Katz (1987). Fate of Toxic Organic Compounds in Activated Sludge and Integrated PAC Systems, *Wat.Sci. Tech.*, 19, 471-482.
- 6) D.W.Sundstrom, H.E.Klei, Tien Tsui and Suresh Nayar (1979). Response of Biological Reactors to the Addition of Powdered Activated Carbon, *Wat.Res.*, 13, 1225-1231.
- 7) G.T.Thibault, K.D.Tracy and J.B.Wilkinson (1977). PACT Performance

- Evaluated, *Hydrocarbon Processing*, 56, 5, 143-146.
- 8) V.Specchia, B.Ruggeri and A.Gianetto (1988). Mechanisms of Activated Carbon Bioremoval, *Chem. Eng. Comm.*, 68, 99-117.
 - 9) H.Bettman, H.M.Ehrhardt and H.J.Rehm (1984). Degradation of Phenol by Immobilized Microorganisms, *Eur. Congr. Biotechnol.*, 3, 27-33.
 - 10) Y.M.Chao, T.F.Yeh and W.K.Shieh (1986). PAC-Activated Sludge Treatment of a Steel Mill Coke-Plant Wastewater, *Journal WPCF*, 58, 333-338.
 - 11) M.Pesez et al. (1974). Colorimetric and Fluorimetric Analysis of Organic Compounds and Drug, 210, Marcel Dekker
 - 12) 福井哲哉、伊藤正樹 (1991). タンパク質定量法、廣川書店
 - 13) 日本生化学会編 (1990). 新生物化学実験講座 3、糖質特糖タンパク質 (上)、東京化学同人、東京
 - 14) 日本下水道協会 (1984). 下水試験方法 -1984年版-
 - 15) W.B.Ar Buckley and A.A.Griggs (1982). Determination of biomass MLVSS in PACT Sludges, *Journal WPCF*, 54, 1553-1557.
 - 16) 日本工業規格 JIS K1474-27
 - 17) L.Jean-Michel, P.H.James, M.C.Mark and M.Joel (1989). Effects of Ultrafiltration Membrane Composition, *Journal AWWA*, 81, 61-67.
 - 18) 駒形和男編 (1982). 微生物の化学分類実験法、学会出版センター、東京
 - 19) 丹保憲仁編著 (1983). 水道とトリハロメタン、技報堂出版、東京
 - 20) 柳田友道著 (1983). 微生物科学 2 - 成長・増殖・増殖阻害 -, 学会出版センター、東京
 - 21) P.Landwall and T.Holme (1977). Removal of inhibitors of bacterial growth by dialysis culture, *Journal of General Microbiology*, 103, 345-352.
 - 22) C.W.Sheu and E.Freese (1972). Effects of fatty acids on growth and envelope proteins of *Bacillus subtilis*, *Journal of Bacteriology*, 111, 2, 516-524.
 - 23) C.W.Sheu, W.N.Konings and E.Freese (1972). Effects of acetate and other short-chain fatty acids on sugar and amino acid uptake of *Bacillus*

subtilis, *Journal of Bacteriology*, 111, 2, 525-530.

第 5 章 生物活性炭上における生分解性有機物の挙動

5.1 本章の目的

第 2 章から第 4 章で、活性炭の存在は、活性炭に付着した微生物あるいは共存する微生物の有機物分解活性を高めるという結果が得られた。ここで実際の BAC 処理を想定すると、活性炭添加活性汚泥法に代表される活性炭と微生物が共存する BAC では、その処理の主体は生物作用であり、微生物活性の促進効果は直接処理性能の向上に結びつく。しかし、浄水の高度処理を始めとする活性炭上に微生物が付着した BAC では、一般に処理の主体は吸着作用であり、吸着作用が働く中で、生物作用がどう機能するかが明らかにされなければならない。活性炭は幅広い有機物を吸着する能力を有しているため、生物作用によって除去され得る生分解性有機物も吸着によって除去される可能性を考慮する必要がある。そこで本章では、活性炭上に微生物が付着した BAC を対象に吸着作用が働く中で、生物作用がどう機能するかを明らかにする。

活性炭処理の対象となる水は、高度浄水処理においては凝集沈殿等懸濁物質を除去した水道原水、排水の高度処理においては二次処理水であり、ともに生分解性有機物はほとんど含まれず、活性炭表面の付着細菌による生物作用は期待できない。そのため、活性炭付着細菌による生物作用を積極的に活用する目的で、BAC の前処理として天然有機物等の難分解性有機物の生分解性を高める目的でオゾン処理（オゾン-BAC 処理）が行われることが多い¹⁻⁵⁾。オゾン処理による生分解性有機物の増加は、生分解性有機物が BAC 上で生分解され、BAC の吸着負荷の低下を引き起こし、活性炭寿命の延長や処理水質の向上が期待できることから重要である。しかし、先に述べたように BAC の吸着能力が残っている時に、生分解性有機物が BAC 上で分解によって除去されるとは限らず、オゾン処理による生分解性有機物の増加が BAC の吸着負荷の削減に直接結びつくかどうかは不明である。

既往のオゾン-BAC 処理の研究では、オゾン処理を伴わない生物活性炭処理とオゾン-BAC 処理を比較し、処理水質の差からオゾン処理の効果を明らかにしている⁶⁻¹²⁾。これらの研究では、確かにオゾン処理の併用によって水質が向上することが明らかとなっているもののオゾン処理による生分解性有機物の生成量、生成した生分解性有機物の

BAC 上での除去機構が定量的に検討されていない。言い換えれば、どの程度のオゾン処理を行えば、どの程度の活性炭の寿命延長あるいは処理水質の向上が望めるのかが予測できない状態にある。

生分解性有機物の BAC 上での挙動を定量的に明らかにする研究が行われていない一つの原因として、適当な評価方法がないことが上げられる。生分解性有機物 (BDOC) の定量法については、水道水の配水過程における微生物の再増殖防止の観点から、いくつかの方法が提案されている。BDOC は浄水場から採取された生物の付着したろ過砂¹³⁾あるいはその環境中に存在する細菌^{14, 15)}をサンプル水に植種する方法、細菌を付着させたカラムにサンプル水を循環する方法¹⁶⁾等を用いて DOC の減少濃度から計算される。特に低濃度の BDOC を精度よく測定するため、Van der Kooij ら¹⁷⁾は、サンプル液中での細菌の最大増殖量と DOC の減少量が比例関係を示すことに着目し、細菌の最大増殖量から BDOC を求めることを提案している。Servais ら¹⁴⁾は、さらに培養中の細菌の死亡率を考慮に入れて BDOC を求めている。しかし、生分解性有機物の BAC 上での挙動を明らかにするためには、生分解性有機物の活性炭に対する吸着性を併せて明らかにする必要がある。

そこで本章では、まず生物活性炭の評価方法として、溶存有機物を活性炭に対する吸着性と生分解性に基づいて分画する方法を確立し、その評価方法を用いてオゾン処理によって生成した生分解性有機物の BAC 上での挙動を定量的に明らかにした。

5.2 実験装置及び実験方法

5.2.1 溶存有機物の分画方法

サンプル水中の有機物は、活性炭に対する吸着性のみ有する ADOC、生分解性のみ有する BDOC、吸着性とともにも生分解性を有する A&BDOC、吸着性も生分解性も示さない NRDOC の 4 つに分類した (Fig. 5-1)。ここでいう BDOC は、従来使用されている BDOC より狭義で、活性炭に対して吸着性を示さない生分解性有機物を示す。活性炭に対して吸着性を示す生分解性有機物は別に A&BDOC と定義した。

本分析は、サンプルの DOC 濃度が低い場合、分析精度が低下する。そのため、DOC 濃度が低い場合、予めサンプルを濃縮する必要がある。この場合、サンプル 400 ml をロータリーエバポレーターを用いて、40 °C の条件でサンプルの DOC 濃度に応じて濃縮

した。濃縮したサンプルは、0.2 μm ポリカーボネイトメンブレンフィルターでろ過し、除菌した（除菌サンプル）。

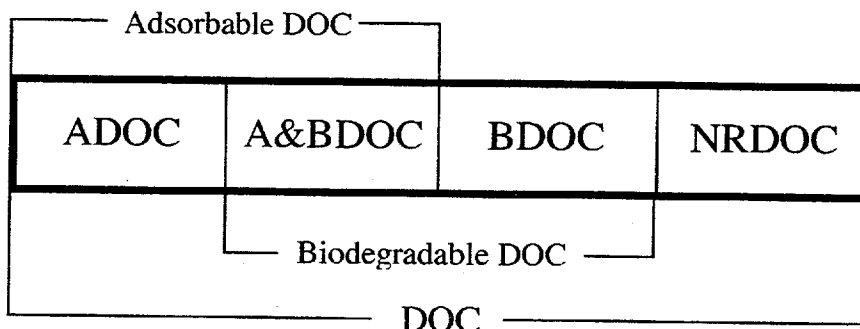


Fig. 5-1 Classification of dissolved organic carbon

吸着性 DOC (ADOC + A&BDOC) は、以下の方法で測定した。乾熱滅菌した 200 ml 容三角フラスコに除菌サンプル 100 ml と PAC (カルゴン社製 Filtrasorb 400) 0.25 ~ 4.0 g を加え、無菌状態で 20 °C、3 日間、ロータリーシェーカー (125 rpm) で攪拌し、活性炭吸着に必要な活性炭量、吸着時間について検討した。この操作によって除去された DOC を吸着性 DOC と定義した。吸着性 DOC は次式で計算した。

$$\text{DOC } a = \frac{(\text{DOC}_i - \text{DOC}_{af}) \times 100}{CR} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、DOC *a* : 吸着性 DOC 濃度 (mg.l⁻¹)、DOC_{*i*} : 除菌サンプルの DOC 濃度 (mg.l⁻¹)、DOC_{*af*} : 吸着処理後の DOC 濃度 (mg.l⁻¹)、C : サンプルの濃縮倍率、R : サンプルを濃縮した際の DOC の回収率 (%)

生分解性 DOC (BDOC + A&BDOC) は、Servais ら¹⁴⁾の方法に準じて測定した。濃縮・ろ過除菌前のサンプル水を植物プランクトン、動物プランクトンや他の懸濁性物質を除くために 2 μm ポリカーボネイトメンブレンフィルターでろ過し、そのろ液を植種液とした。ただし、サンプル水の種類によっては必ずしもサンプル水を植種液とはしない。例えば、オゾン等の化学処理水などの場合その殺菌作用によってサンプル水中に十分な微生物が存在していないことが考えられる。その場合、化学処理前の原水等、微生物が十分存在する水を植種液としなければならない。そういった理由で本実験の湖水の高度処理水については、湖水を植種液とした。

乾熱滅菌した 300 ml 容三角フラスコに除菌サンプル 200 ml と植種液 2 ml を加え、

暗所、20℃で28日間静置し、DOC濃度の経日変化を測定することによって生分解に必要な培養時間を検討した（培養サンプル）。培養期間中に除去されたDOCを生分解性DOCと定義した。生分解性DOCは次式で計算した。

$$\text{DOC } b = \frac{(\text{DOC}_i - \text{DOC}_{bf}) \times 100}{\text{CR}} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、DOC *b* : 生分解性DOC濃度 (mg.l⁻¹)、DOC_{bf} : 生分解処理後のDOC濃度 (mg.l⁻¹)

生分解処理によって生分解性DOCが除かれた培養サンプルには、なおADOCとNRDOCが含まれる。そこで、培養サンプルを先に示した吸着性DOCを測定する方法で、PAC処理し、ADOCとNRDOCに分けた。すなわち、除去されたDOCがADOCで、残ったDOCがNRDOCである。ADOC、NRDOCは次式で計算した。

$$\text{ADOC} = \frac{(\text{DOC}_{bf} - \text{DOC}_{baf}) \times 100}{\text{CR}} \dots\dots\dots (3)$$

$$\text{NRDOC} = \frac{(\text{DOC}_{baf}) \times 100}{\text{CR}} \dots\dots\dots (4)$$

ここで、DOC_{baf} : 培養サンプルを吸着処理した後のDOC濃度 (mg.l⁻¹)

さらに、A&BDOC、BDOCは次式で計算した。

$$\text{A\&BDOC} = \text{DOC}_a - \text{ADOC} \dots\dots\dots (5)$$

$$\text{BDOC} = \text{DOC}_b - \text{A\&BDOC} \dots\dots\dots (6)$$

分画方法の検討には、三永水源地（広島県東広島市）の湖水及びそのオゾン処理水、黒瀬川河川水（広島県東広島市）、また、比較のために生活排水を活性汚泥処理している田口処理場（広島県東広島市）の二次処理水を使用した。オゾン処理水は、Fig. 5-2に示した高度処理のパイロットプラントから採取した。プラントのフローは、懸濁物質の除去と生物処理を目的とした生物ろ過処理、オゾン処理、BAC処理である。

生物ろ過槽は、2~3mmの不定型発泡ポリプロピレンを67%充填した高さ3m、有効容積24Lの反応槽で、接触時間15分（ろ過速度12m.h⁻¹）で運転した。オゾン接触塔は、有効容積2.9Lで、接触時間24分で運転した。オゾン注入率3mg.l⁻¹とした。

BAC 反応槽は、平均粒径 1 mm の GAC（カルゴン社製 Filtrasorb 400）を 2.5 L 充填した有効容積 2.9 L の反応槽で、接触時間（EBCT）15 分で運転した。

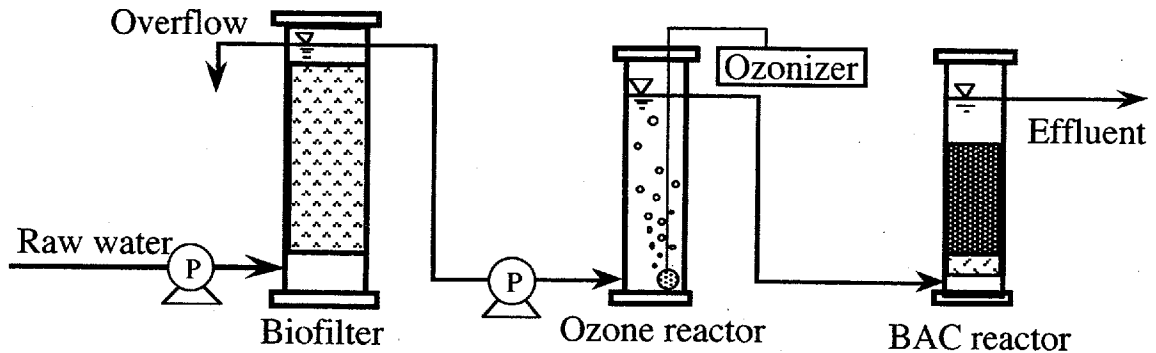


Fig. 5-2 Schematic diagram of the pilot plant in Minaga Reservoir

なお、DOC は全有機炭素分析計（島津製作所製 TOC-5000A）を用いて測定した。TOC の検量線は、低濃度標準液を超純水にした 2 点検量線を作成し、補正法により超純水中に含まれる DOC による誤差を除いた。なお、標準液の作成に用いた超純水は、カートリッジ純水器 G-10 型（オルガノ製）とピューリック-Z（オルガノ製）の組み合わせで作成し、DOC 濃度は $0.1 \sim 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ であった。

5.2.2 実験装置及び操作方法

実験装置の概略を Fig. 5-3 に示す。実験系列には、オゾン処理後、活性炭処理するオゾン-BAC 系列、直接活性炭処理する BAC 系列を設定した。

オゾン接触塔の有効容積は 110 ml、接触時間は 15 分とした。オゾン注入率は $1.5 \text{ mg O}_3 \cdot \text{mg}^{-1} \text{ DOC}$ とし、残留オゾンを除去するため滞留槽を通した（接触時間 15 分）。BAC 槽は 110 ml 容積の GAC（カルゴン社製 Filtrasorb 400）を含む有効容積 220 ml の三角フラスコを用い、ロータリーシェーカーにより振とう（125 rpm）を行なった。GAC は 12-16 メッシュ（平均 1 mm）のものを用い、EBCT は 30 分で運転した。

水道原水では有機物の主な成分は天然由来のフミン質であり、高分子のフミン酸は凝集沈澱で除去され、BAC に流入する有機物は低分子のフルボ酸であると考えられる¹⁸⁾。そこで本研究では、腐葉土からフミン質を抽出し、凝集沈澱処理後、その上澄み液を pH 7.0 に調整して流入水とした。流入水濃度は $10 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ である。

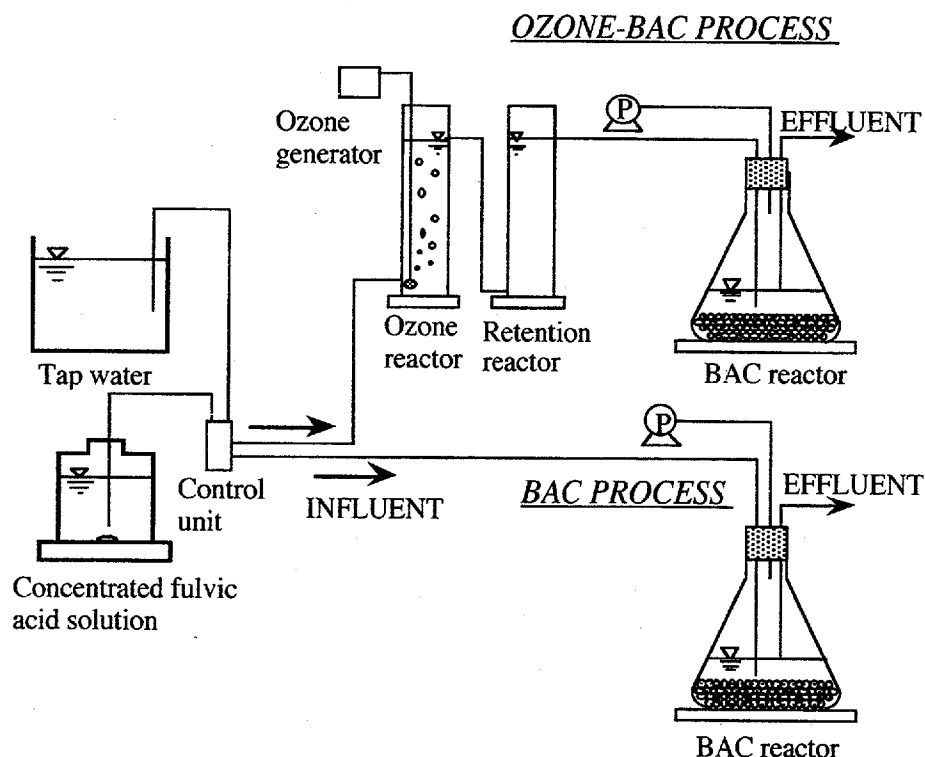


Fig. 5-3 Schematic diagram of experimental apparatus

5.2.3 フルボ酸の作成方法

500 ml の三角フラスコに 60 メッシュをかけた腐葉土 50 g と 0.1N NaOH 300 ml を入れ、100 °C で 40 分間加熱し、上澄水を採取した。残滓に再び 0.1N $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 300 ml を入れ同じ方法で抽出してろ過後、ろ液を先程の上澄みと混合した¹⁹⁾。抽出したフミン質は高分子を除くためポリ塩化アルミニウム ($1.3 \text{ mg Al} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ TOC}$) を加え、pH 7.0 の条件で 3 分間攪拌 (125 rpm) 後、5,000 rpm で 10 分間遠心分離した。上澄水を pH 7.0 に調整し、水道水で希釈し、フルボ酸として用いた。実験に用いたフルボ酸の分子量は約 6,000 であった。

5.2.4 抽出フルボ酸の吸着特性

Kaastrup ら⁸⁾ 及び Harrington ら²⁰⁾ はオゾン処理によって有機物の活性炭吸着性が低下することを報告している。そこで、本研究の BAC 処理水の DOC 範囲である $3 \sim 7 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ で、抽出フルボ酸及びオゾン処理したフルボ酸の吸着等温線を作成した。フルボ酸のオゾン処理は Fig. 5-3 に示した実験装置を用い、連続実験と同条件で処理を行った。吸着等温線の作成方法は、まず 170 ml のバイアル瓶に試料を 100 ml を入れ、200

メッシュ以下の PAC を添加量を変えて注入し、ロータリーシェーカーを用いて 250 rpm で攪拌した。吸着平衡に達した後、ガラス繊維ろ紙 (Whatman GF/C) でろ過し DOC を測定した。実験は 25 °C で行なった。

5.2.5 オゾン注入率と EBCT の影響

オゾン注入率と生分解性 DOC 生成量の関係を明らかにするために、連続運転しているオゾン接触塔を用いてオゾン注入率を変化させ、処理水の生分解性 DOC を測定した。オゾン注入率は $0 \sim 3 \text{ mgO}_3 \cdot \text{mg}^{-1} \text{ DOC}$ とした。処理水はオゾン注入率を変化させた 1 時間後に採水し、分析を行った。

実験開始約 130 日目に BAC の EBCT を変える実験を行った。この実験は活性炭付着細菌による生分解性 DOC の除去能と EBCT の関係を明らかにするために行った。実験ではオゾン-BAC 系列の BAC を用いた。

5.2.6 分析方法

試料はガラス繊維ろ紙 (Whatman GF/C) でろ過し、ろ液について紫外部 260 nm の吸光度 (E_{260})、溶存有機炭素 (DOC)、トリハロメタン生成能 (THMFP) を測定した。 E_{260} は波長 260 nm における吸光度を光路長 50 mm の石英セルを用いて測定した (島津製作所製 UV-180)。DOC は高感度触媒を充填した全有機炭素分析計 (島津製作所製 TOC-5000A) を用いて測定した。THMFP はヘッドスペース法により、電子捕獲型検出器付ガスクロマトグラフ (島津製作所製 GC-14B) を用いて測定した。

活性炭からの細菌の剥離方法は第 2 章に示した方法に従った。ただし、活性炭から剥離した細菌の計測は、蛍光色素として DAPI (4,6-diamidino-2-phenylindole) を使用した直接計数法²¹⁾ を用いた。

5.3 実験結果及び考察

5.3.1 溶存有機物の分画方法の検討

5.3.1.1 濃縮率の検討

Fig. 5-4 に濃縮過程での DOC の回収率を示す。サンプルは、三永水源地湖水及びその高度処理水である。5 倍濃縮時の回収率で見るとサンプルの DOC 濃度が $0 \sim 1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の場合、回収率の平均は 62 %、 $1 \sim 2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ で 72 %、 $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以上で 82 % となり、低濃度になるほど低い回収率を示した。低濃度では回収率が低くなるものの、そのまま分

析すると精度が悪いため、本実験では、濃縮後の DOC 濃度 $3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以上を目安に濃縮を行った。濃縮過程で生じる蒸留水中には最大 $0.4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の DOC が存在しており、濃縮過程における DOC の減少は、蒸留水中に一部の有機物が溶解していたためであった。

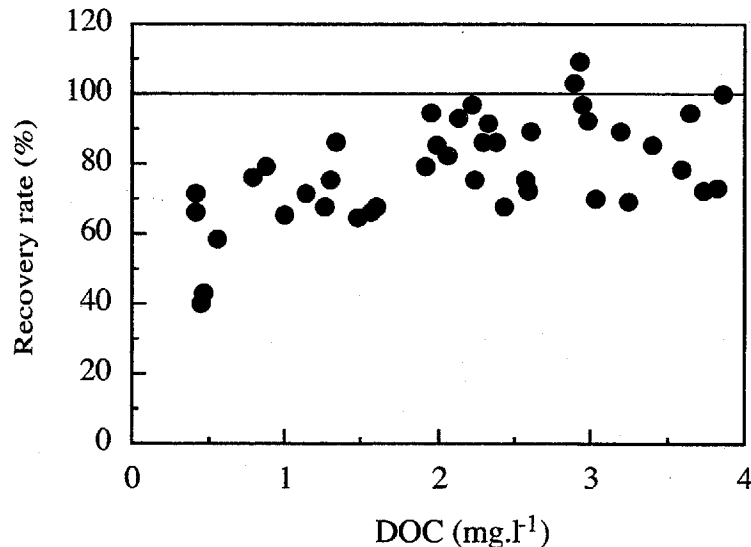


Fig. 5-4 Recovery rate of DOC in concentration process

5.3.1.2 分画時の吸着条件の決定

吸着性 DOC を決定するための PAC の添加量及び吸着時間について検討した。Fig. 5-5 に PAC 量を変えて、吸着試験を行った結果を示す。サンプルは、三永水源地湖水を 5 倍濃縮した水を用いた。その結果、今回検討した PAC 量の範囲 ($0.25 \sim 4.0 \text{ g}$) では、吸着量は PAC 量に依存しないことがわかった。また、1 日の吸着時間でほぼ完全に吸着し終わることがわかった。この結果から、安全をみて PAC 量 1 g 、吸着時間 3 日で吸着試験を行い、ここで吸着した DOC を吸着性 DOC と定義した。

次に三永水源地湖水をオゾン処理した水、黒瀬川河川水、下水二次処理水の 5 倍濃縮水についても PAC 量 1 g で吸着試験を行った (Fig. 5-6)。他のサンプルについても三永水源地湖水と同様に PAC 量 1 g の条件では、1 日でほぼ吸着が終了していることが確認され、吸着時間は 3 日で十分であることがわかった。

5.3.1.3 分画時の培養条件の決定

生分解性 DOC を決定するための培養時間について検討した。Fig. 5-7 に生分解試験の一例を示す。DOC の減少パターンは、2 つに分けられる。下水二次処理水を除く、他のサンプルでは、最初の 4 日、あるいは 7 日で急激な DOC の減少が起こり、その後

一定で 14 日、あるいは 21 日以降再び若干の DOC の減少が起こる 2 段階の分解パターンを示した。下水二次処理水では、最初の 4 日に急激な DOC の減少が起こりその後は 28 日まで一定の値を示す 1 段階の分解パターンであった。2 段階の分解の場合、初期の分解は比較的分解しやすい有機物の分解であり、後段の分解は比較的難分解性の有機物の分解であると推定される。

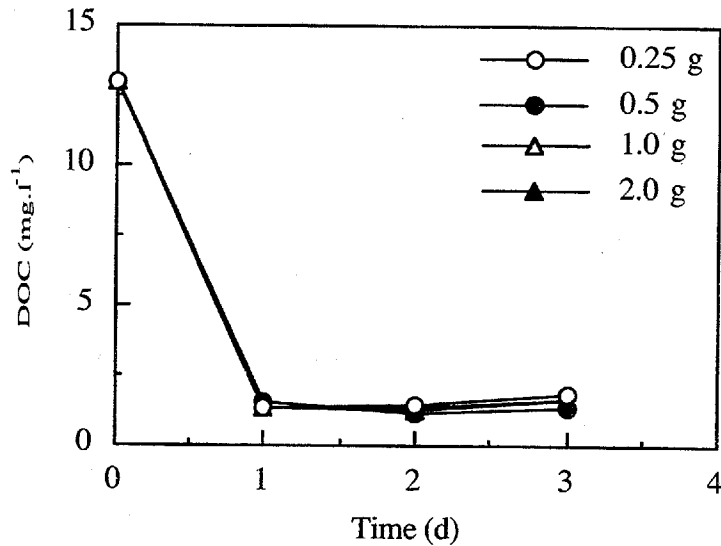


Fig. 5-5 Decrease of DOC concentration on various powdered activated carbon dosages in the adsorption treatment

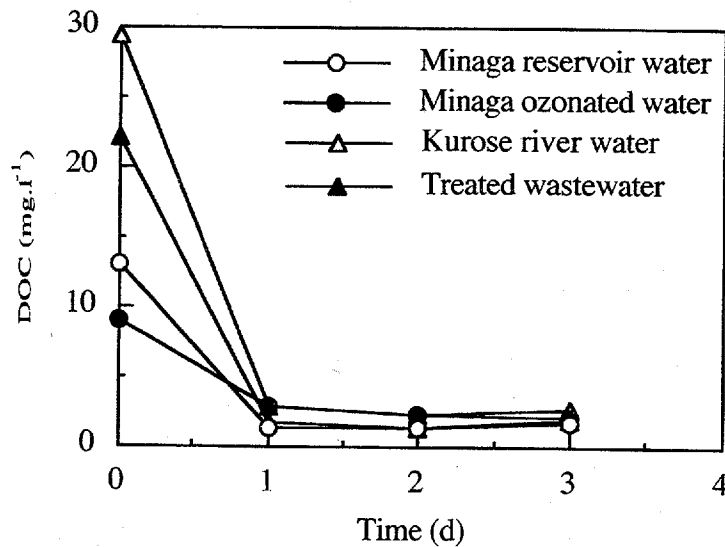


Fig. 5-6 Decrease of DOC concentration on various source waters in the adsorption treatment

実際の生物処理を考えると、接触曝気等の生物処理では水の滞留時間は数十分～数時間程度であり、BACの場合は数十分程度である。生分解試験と実際の生物処理装置では分解に参与する微生物量は異なると考えられるものの、14日、あるいは21日以降分解される難分解性有機物は実際の生物処理で分解されるとは考えにくく、処理法の検討、処理結果の解析のために溶存有機物を分画する際には、初期に分解される有機物を生分解性有機物と定義したほうが実用的である。そこで、生分解試験の培養時間は7日間とし、ここで減少したDOCを生分解性DOCと定義した。

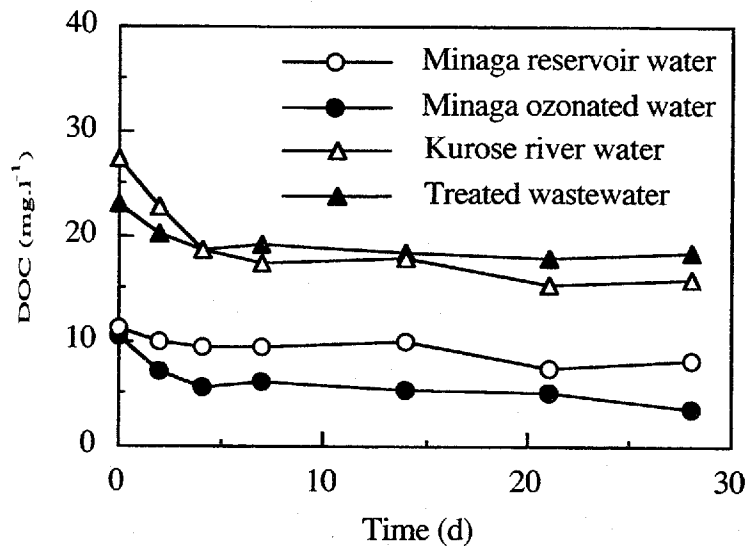


Fig. 5-7 Decrease of DOC concentration on various source waters in the biodegradation treatment

Table 5-1 Confidence of DOC classification

Sample	Fraction	DOC	ADOC	A&BDOC	BDOC	NRDOC
1		2.8	0.23	0.84	1.32	0.41
2		2.8	0.14	0.88	1.46	0.32
3		2.8	0.30	0.39	1.72	0.39
4		2.8	0.27	0.55	1.64	0.34
5		2.8	0.30	0.52	1.66	0.32
Average (mg.l ⁻¹)		2.8	0.25	0.64	1.56	0.36
Standard deviation			0.07	0.21	0.17	0.04

5.3.1.4 分画精度

吸着試験の吸着時間 3 日、生分解試験の培養時間 7 日で、三永水源地湖水のオゾン処理水（5 倍濃縮水）をサンプルとし、5 回繰り返し測定した時の各成分の平均値と標準偏差を Table 5-1 に示す。試験水の DOC は 2.8 mg.l^{-1} であった。値のばらつきは、最も大きかった A&BDOC で $\pm 30\%$ 程度であった。

5.3.2 処理水質

原水及び両系列処理水の DOC の経日変化を Fig. 5-8 に示す。両系列とも運転初期の処理水 DOC は 3 mg.l^{-1} 前後と違いはなかった。処理水 DOC 濃度は、BAC 系列で 32 日目から増加が始まり、オゾン-BAC 系列では 45 日目から増加した。このように、DOC の破過曲線はオゾン処理を併用することによって明らかに右にシフトし、オゾン処理は BAC の寿命を延長する効果があることが明らかになった。

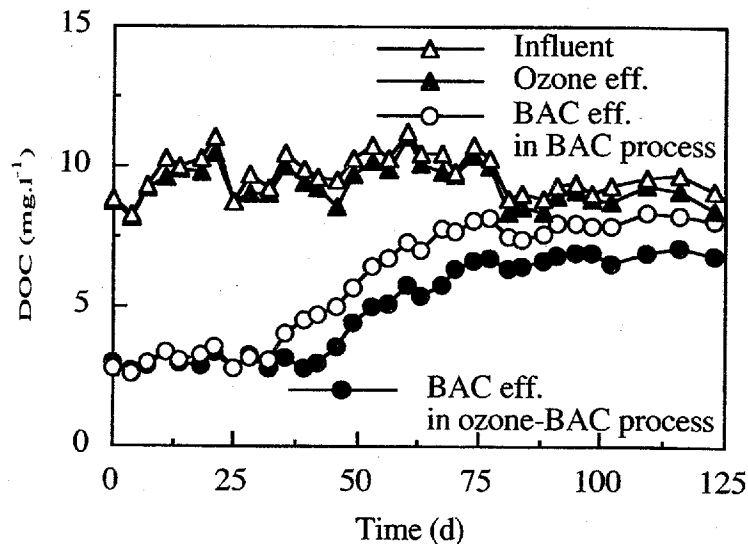


Fig. 5-8 Time course of influent and effluents DOC in the BAC and the ozone-BAC processes

両系列で 80 日目以降処理水 DOC はほとんど変化していないことから BAC、オゾン-BAC 系列の活性炭とも 80 日目にはほぼ破過に達していると考えられる。破過後の DOC 濃度は BAC 系列で 7.9 mg.l^{-1} 、オゾン-BAC 系列で 6.8 mg.l^{-1} となり、オゾン-BAC 系列では破過後も高い DOC 除去率を示した。この時、オゾン処理単独での DOC の除去は、 0.4 mg.l^{-1} であり、オゾン処理による間接的な DOC の除去、すなわちオゾン処理による難分解性有機物の易分解性有機物への変換により BAC 上で分解除去され

たとえられる DOC は 0.7 mg.l^{-1} に上った。

Fig. 5-9 と Fig. 5-10 に原水及び処理水中の THMFP、 E_{260} を示す。THMFP、 E_{260} ともに DOC と同じ傾向を示した。60 日目前後までは両系列で処理水 THMFP がほぼ同じであり、それ以降はオゾン-BAC 処理水が低く維持された。BAC が破過に達した 80 日目以降、原水の THMFP は平均 $200 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ であり、BAC 系列では処理水 THMFP は $120 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ 、オゾン-BAC 処理水では $100 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ であり、オゾン-BAC 系列が破過後も高い THMFP 除去能を示した。

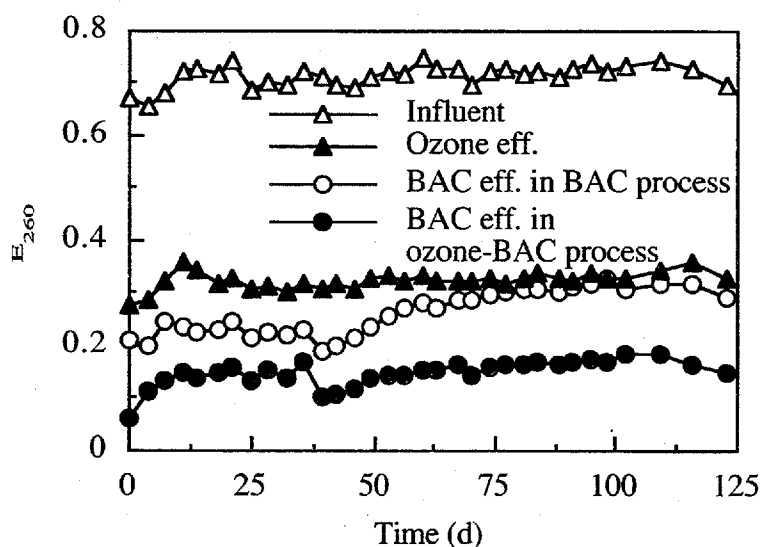


Fig. 5-9 Time course of influent and effluents E_{260} in the BAC and the ozone-BAC processes

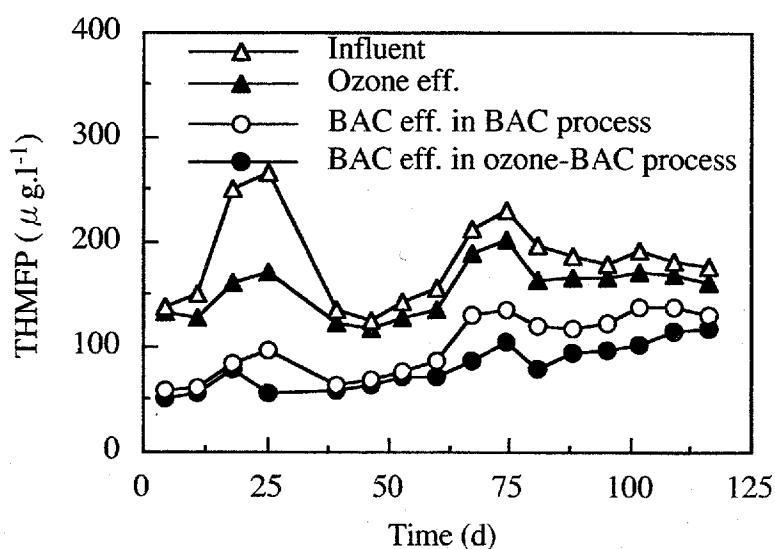


Fig. 5-10 Time course of influent and effluents THMFP in the BAC and the ozone-BAC processes

E_{260} はオゾン処理による低減率が高く、オゾン処理によって約 60 % 低下した。BAC 処理による低減率も高く、32 日目までは両系列で約 80 % 低下した。オゾン-BAC 系列においてはオゾン処理による低減率が高いために 32 日目以降も常に低い値を維持した。BAC 系列とオゾン-BAC 系列とも E_{260} は DOC に比べて高い低減率を示した。

5.3.3 有機物の分画

Fig. 5-11 ~ 5-14 に、流入水、オゾン処理水及び両系列のBAC 処理水中の各分画成分の経日変化をそれぞれ示す。流入水では生分解性 DOC (BDOC + A&BDOC) は約 1.06 mg.l^{-1} と全 DOC の 11 % にすぎず、多くは活性炭の吸着作用によってのみ除去可

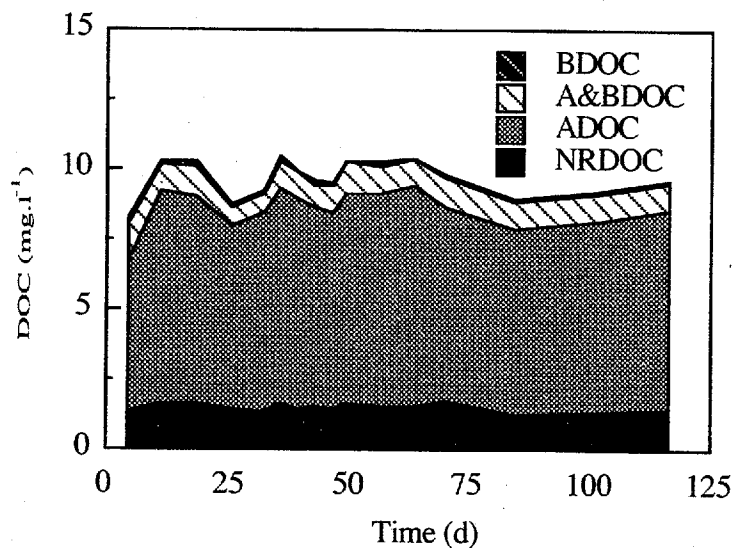


Fig. 5-11 Time course of fractionated DOC in influent

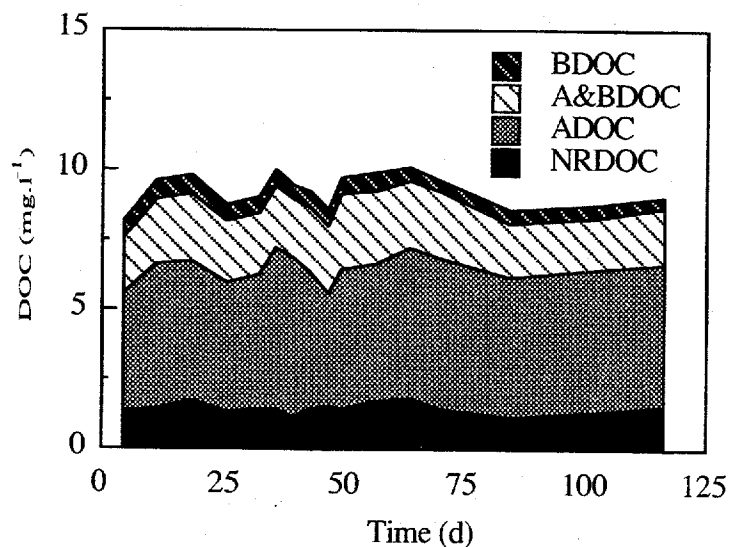


Fig. 5-12 Time course of fractionated DOC in the ozonated water

能な ADOC (74%) であった。オゾン処理後生分解性 DOC は 2.89 mg.l^{-1} に増加した。BAC 処理水をみると両系列とも生分解性 DOC はほとんど検出されていない。

破過後 (80 日目以降) は両系列とも BAC による ADOC の除去はほとんど起きていなかった。そのため、先に示した破過後のオゾン-BAC 系列における処理水 DOC 濃度が BAC 系列の値より低かった理由は、オゾン処理による ADOC の生分解性 DOC への変換とその生分解性 DOC の BAC 上での生分解という機構による。また、オゾン-BAC 系列において DOC の破過時間が延長された理由も同様の機構によって活性炭に対する吸着負荷の減少が起きたためと考えられる。

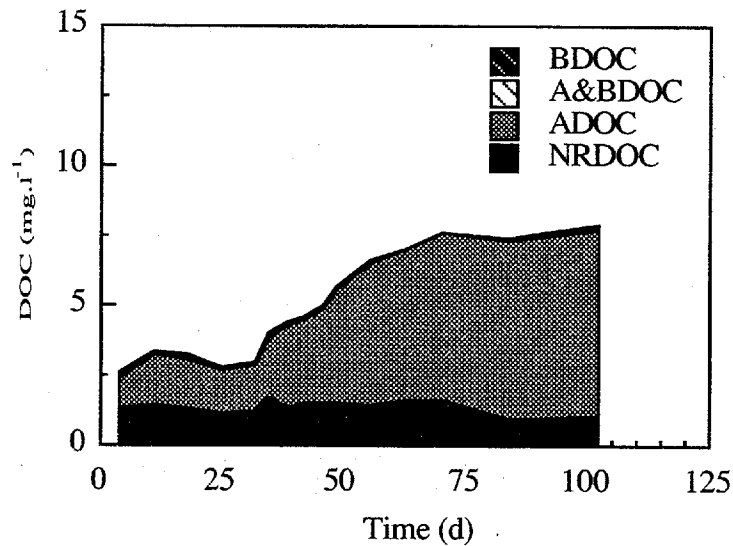


Fig. 5-13 Time course of fractionated DOC in the BAC effluent in the BAC process

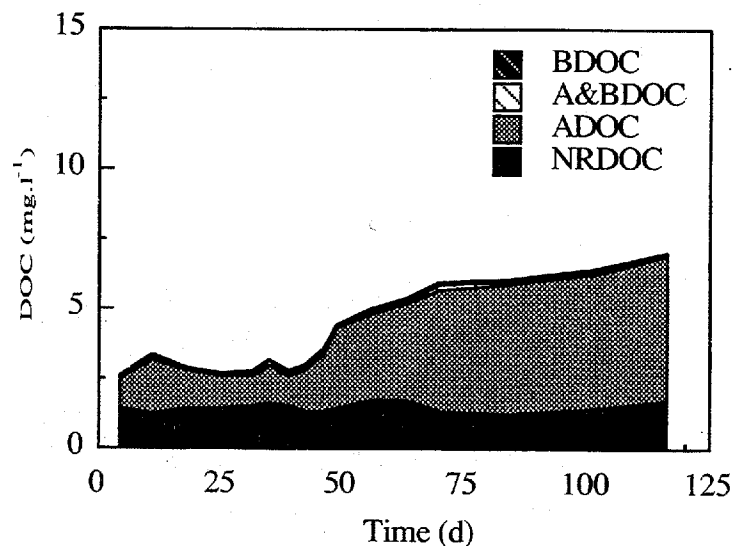


Fig. 5-14 Time course of fractionated DOC in the BAC effluent in the ozone-BAC process

5.3.4 オゾン注入率及び EBCT の影響

オゾン注入率を変化させて、オゾン処理による直接的な DOC 除去及び生分解性 DOC の増加について比較した結果を Fig. 5-15 に示す。オゾン注入率増加による直接的な DOC 除去はあまり起こらなかったが、生分解性 DOC はオゾン濃度の増加に伴って増加し、オゾン注入率 $1.0 \text{ mgO}_3 \cdot \text{mg}^{-1} \text{DOC}$ で 30 % (初期 DOC に対して) に達した。これ以上のオゾン注入率では生分解性 DOC のさらなる増加は起こらなかった。このことから本実験に使用したオゾン注入率 $1.5 \text{ mgO}_3 \cdot \text{mg}^{-1} \text{DOC}$ は、ほぼ最大の生分解性 DOC の生成量が得られる注入率であることを確認した。

次に、活性炭付着微生物による生分解性 DOC の除去能を EBCT を変化させて検討した (Fig. 5-16)。吸着平衡になった実験開始 130 日目の BAC を実験に用いた。そのため除去された DOC は生分解のみによって除去されたとみなすことができる。Fig. 5-16 より、流入水をオゾン注入率 $1.5 \text{ mgO}_3 \cdot \text{mgDOC}^{-1}$ で処理し、生成した生分解性 DOC をほぼ完全に分解するには 20 分の EBCT が必要であることがわかり、本実験で用いた EBCT 30 分はオゾン処理によって増加した生分解性 DOC を除去するのに十分な接触時間であった。

以上の結果から、今回の実験で設定したオゾン注入率 $1.5 \text{ mgO}_3 \cdot \text{mg}^{-1} \text{DOC}$ は生分解性 DOC を増加させる目的から妥当な注入率であった。また、BAC の EBCT 30 分はオゾン処理によって増加した生分解性 DOC がほとんど除去される滞留時間であった。

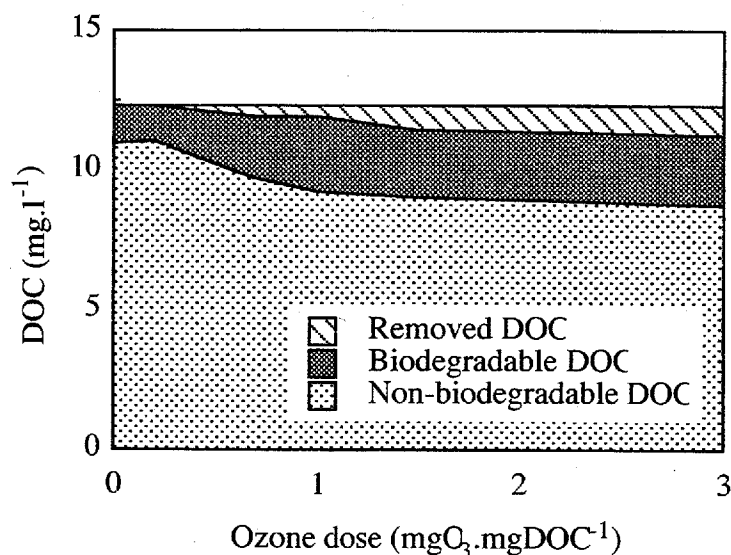


Fig. 5-15 Effect of ozone dosage on DOC removal and production of biodegradable DOC in the ozonation process

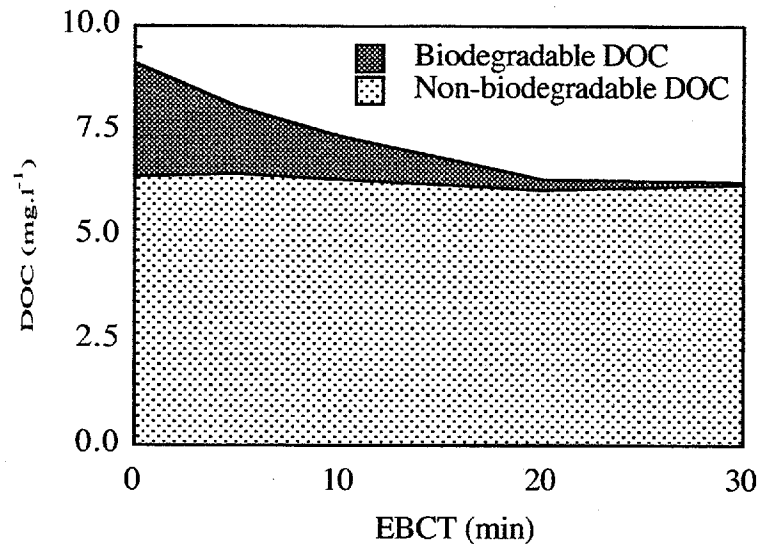


Fig. 5-16 Effect of EBCT on biodegradable DOC degradation in the BAC process

5.3.5 生分解性 DOC の生物活性炭上での挙動

オゾン処理によって生成した生分解性 DOC が BAC 上で分解する機構によって、オゾン-BAC 系列において DOC の破過時間の延長及び破過後の DOC 濃度の低下が起ることが明かとなった。また、破過後には生成した生分解性 DOC がほとんど全て BAC 上で生分解によって除去されていることが明かとなった。しかし、破過時間の延長については、BAC の吸着能が残っている期間における生分解性 DOC の分解が関与している。Fig. 5-12 から生成した生分解性 DOC のほとんどは吸着性も併せ持つ A&BDOC であることがわかり、生分解性 DOC は吸着によって除去されている可能性もある。そこで破過に達するまでの期間に生成した生分解性 DOC の内どれだけの DOC が生分解によって除去され、オゾン処理による生分解性 DOC の生成が BAC の破過時間の延長にどの程度寄与するものなのかを BAC 系列及びオゾン-BAC 系列における分画した各 DOC 成分のマスバランス取ることによって明らかにした。

まず、時間 t において BAC 上に吸着している DOC 量は、同時間までに BAC 上で除去された DOC 量から分解によって除去された DOC 量を除いた値として表され、次式で示される。

$$\frac{X_t}{M_c} = \left[\int_0^t \frac{Q(C_{it} - C_t)}{M_c} dt \right] - \frac{B_t}{M_c} \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 X_t : 時間 t において BAC 上に吸着している DOC 量 (mgC)、 M_c : BAC 反

応槽中に存在する活性炭量 (g)、 B_t : 時間 t までに BAC 上で生分解された DOC 量 (mgC)、 Q : 流入速度 (L.d⁻¹)、 C_{it} : BAC 流入水中の DOC 濃度 (mg.l⁻¹)、 C_t : BAC 流出水中の DOC 濃度 (mg.l⁻¹)。

さらに、 B_t は次式で表すことができる。

$$\frac{B_t}{M_c} = R_t \int_0^t \frac{Q(F_{it} - F_t)}{M_c} dt \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 F_{it} : BAC 流入水中の生分解性 DOC 濃度 (mg.l⁻¹)、 F_t : BAC 流出水中の生分解性 DOC 濃度 (mg.l⁻¹)、 R_t : 時間 t までに BAC 上で生分解された生分解 DOC の割合。

A&BDOC は BAC 上で生分解によって除去される可能性と吸着によって除去される可能性がある。一方、BDOC は生分解によってのみ除去される。そのため R_t の範囲は次式で表すことができる。

$$\frac{\int_0^t (A_{it} - A_t) dt}{\int_0^t (F_{it} - F_t) dt} \leq R_t \leq 1.0 \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 A_{it} : BAC 流入水中の BDOC 濃度 (mg.l⁻¹)、 A_t : BAC 流出水中の BDOC 濃度 (mg.l⁻¹)。最小値は A&BDOC の全てが吸着された場合であり、最大値は全ての生分解性 DOC が生分解された場合で 1.0 である。

ここで、仮に $C/C_0 = 0.5$ の値 (オゾン-BAC 系列) を破過点とすると、 $C_0 = 6.8$ mg.l⁻¹ (80 日目以降)、 $C = 3.0$ mg.l⁻¹ (運転開始から 40 日目まで) であるため、破過点の DOC は 5.0 mg.l⁻¹ である。この DOC 濃度に達するまでの期間 (t) は、オゾン-BAC 系列で 56 日、BAC 系列で 46 日であった。

BAC 系列においては、 R_t (t=46) は 0.11 ~ 1.0 の範囲である。 R_t の値から時間 t における B_t/M_c は 0.86 ~ 7.75 mg.g⁻¹ (式 8)、 X_t/M_c は 45.4 ~ 52.3 mg.g⁻¹ (式 7) となった。オゾン処理されたフルボ酸に対する使用活性炭の吸着容量は平衡濃度 5.0 mg.l⁻¹ においてオゾン未処理のフルボ酸の 80 % である (Fig. 5-17)。それゆえ、オゾン-BAC 系列における X_t/M_c (t=56) は BAC 系列の X_t/M_c (t=46) の 80 %、すなわち 36.3 ~ 41.8 mg.g⁻¹ になる。 B_t/M_c (t=56) は 22.0 ~ 27.5 mg.g⁻¹ (式 7) となることから、オゾン-BAC 系列の R_t は 0.78 ~ 0.98 の範囲となった (式 8)。

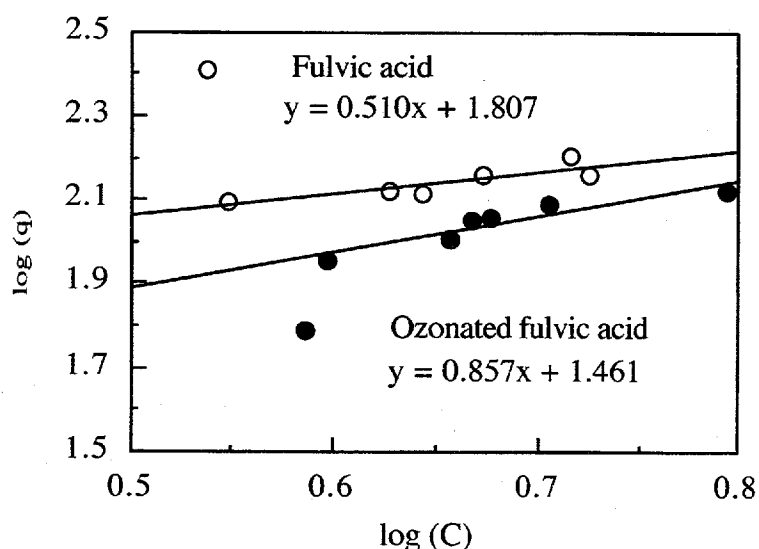


Fig. 5-17 Adsorption isotherms for fulvic acid before and after ozonation at 25 °C

オゾン処理によって生成する生分解性 DOC のほぼ 90 % は活性炭によって吸着除去される可能性を併せ持つ A&BDOC であった。しかし、生成した生分解性 DOC の 78 % 以上は、活性炭が吸着能力を維持している破過前においても生分解によって除去されていることがわかった。本実験で設定した BAC 槽の EBCT 30 分は実装置の値に比べやや高いものの、流入水 DOC 10 mg.l⁻¹、オゾン処理によって生成した生分解性 DOC 2.89mg.l⁻¹ はいずれも実際の浄水処理のレベルよりかなり高い。実際に高度浄水処理に流入する DOC レベルは高くても 4.0 mg.l⁻¹ 程度であると考えられ、一般に BAC の EBCT としては 12 ~ 25 分 (EBCT/DOC = 3.0 ~ 6.3) が設定される²²⁾。本研究では DOC 濃度は高いものの EBCT/DOC は 3.0 となり、むしろ短い。そのため本研究で得られた結果は実際の浄水処理の運転条件においても適用可能であると考えられる。

5.4 結論

生物活性炭の評価方法として、溶存有機物を活性炭に対する吸着性と生分解性に基づいて分画する方法を確立し、オゾン処理によって生成した生分解性有機物の BAC 上での挙動を定量的に明らかにすることを目的とし、検討を行ったところ、以下の知見が得られた。

1. PAC を用いた吸着試験とサンプル水中に存在する細菌を用いた生分解試験によっ

て水中の溶存有機物を ADOC、A&BDOC、BDOC、NRDOC に分画することができた。

2. 有機物の分画の結果、オゾン処理によって生成した生分解性 DOC の約 90 % は活性炭によって吸着除去される可能性を併せ持つ DOC (A&BDOC) であることがわかった。しかし、生成した生分解性 DOC の 78 % 以上は、BAC の吸着能力が十分ある存在する破過前においても、生分解によって除去され、BAC の吸着負荷の削減に寄与していることがわかった。
3. オゾン-BAC 処理は、BAC の吸着能力が破過した後も、オゾン処理による難分解性有機物の生分解性有機物への変換とその生分解性有機物の BAC 上での生分解という機構によって高い DOC 及び THMFP 除去能を示した。

参考文献

- 1) J.P.Malley Jr.、T.T.Eighmy、M.R.Collins、J.A.Royce and D.F.Morgan (1993). The Performance and Microbiology of Ozone-Enhanced Biological Filtration, *Journal AWWA*, 85, 47-57.
- 2) B.Murphy、G.Amy and M.Siddiqui (1993). Ozone-Induced Conversion of DBP Precursors (DOC) to Biodegradable By-Products (BDOC), *AWWA 1993 Annual Conference Proceedings (Water Quality)*, 389-416.
- 3) C.Volk、C.Renner、P.Roche、H.Paillard and J.C.Joret (1993). Effects of Ozone on the Production of Biodegradable Dissolved Organic Carbon (BDOC) during Water Treatment, *Ozone:Sci.& Engi.*, 15, 389-404.
- 4) Committee Report (1981). An Assessment of Microbial Activity on GAC, *Journal AWWA*, 73, 447-454.
- 5) 茂庭竹生 (1993). 生物活性炭処理、水道協会雑誌、62、2-9.
- 6) W.H.Glaze and J.L.Wallace (1984). Control of Trihalomethane Precursors in Drinking Water: Granular Activated Carbon with and without Preozonation, *Journal AWWA*, 76, 68-75.
- 7) S.W.Maloney、I. H.(Mel) Suffet、K.Bancroft and H.M.Neukrug (1985). Ozone-GAC Following Conventional Drinking Water Treatment, *Journal AWWA*, 77, 66-73.

- 8) E.Kaastrup and T.M.Halmo (1989). Removal of Aquatic Humus by Ozonation and Activated-Carbon Adsorption , *I.H.Suffet and P.MacCarty Editor; Advances in Chemistry 219*, American Chemical Society, Washington, DC, 697-726.
- 9) G.Bablon and G.Dagois (1989). Recent Development in the Use of Ozone and Biological Activated Carbon Reactors , *WATER NAGOYA 89, ASPAC IWSA*, 483-492.
- 10) S.Suzuki , Y.Magara , N.Kaigo , K.Ishikawa and M.Nishijima (1989). Advanced water purification treatment by ozone and biological activated carbon, *WATER NAGOYA 89, ASPAC IWSA*, 503-511.
- 11) Jan E. Dewaters and Francis A. DiGiano (1990). The Influence of Ozonated Natural Organic Matter on the Biodegradation of a Micropollutant in a GAC Bed, *Journal AWWA*, 81, 69-75.
- 12) J. De Laat, M. Dore and J. Mallevialle (1991). Effects of Preozonation on the Adsorbability and the Biodegradability of Aquatic Humic Substances and on the Performance of Granular Activated Carbon Filters , *Wat.Res.* , 25 , 151-164.
- 13) J.C.Joret , Y.Levi and C.Volk (1991). Biodegradable Dissolved Organic Carbon (BDOC) Content of Drinking Water and Potential Regrowth of Bacteria, *Wat.Sci.Tech.*, 24, 95-101.
- 14) P.Servais , G.Billen and H.-C.Hascoet (1987). Determination of the Biodegradable Fraction of Dissolved Organic Matter in Waters, *Wat.Res.*, 21, 445-450.
- 15) J.C.Block , L.Mathieu , P.Servais , D.Fontvieille and P.Werner (1992). Indigenous Bacterial Inocula for Measuring the Biodegradable Dissolved Organic Carbon (BDOC) in Waters, *Wat.Res.*, 26, 481-486.
- 16) A.Frias, F.Ribas and F.Lucena (1992). A Method for the Measurement of Biodegradable Organic Carbon in Waters, *Wat.Res.*, 26, 255-258.
- 17) P.Van der Kooij , A.Visser and W.A.H.Hijnen (1982). Determining the Concentration of Easily Assimilable Organic Carbon in Drinking Water ,

- Journal AWWA*, 74, 540-545.
- 18) 丹保憲仁、亀井 翼 (1979). 処理性評価のための水質変換マトリックス (I)、有機成分の凝集処理による除去の予測と評価、水道協会雑誌、48、8-18.
 - 19) 熊田恭一 (1981). 土壌有機物の化学 (第2版)、学会出版センター、東京
 - 20) G.W.Harrington and F.A.DiGiano (1986). Adsorption Equilibria of Natural Organic Matter After Ozonation, *Journal AWWA*, 81, 93-101.
 - 21) K.G.Porter and Y.S.Feig (1980). The Use of DAPI for Identifying and Counting Aquatic Microflora, *Limnol.Oceanogr*, 25, 119-125.
 - 22) H.Sontheimer (1979). Design Criteria and Process Schemes for GAC Filters, *Journal AWWA*, 71, 618-622.

第 6 章 水道原水を用いたテストプラントによる生物活性炭処理の有機物除去特性

6.1 本章の目的

これまで、BAC の基本的な特性について、微生物と吸着の相互作用を中心に明らかにしてきた。本章では、BAC の利用用途として最も注目されている高度浄水処理を対象に、実際に BAC を現場に適用することを想定した現場テストプラントによる BAC の処理特性を検討した。

現場においては、有機物の濃度や特性、pH を始めとする流入水質、気温等の環境条件が常に変化する条件下で BAC 処理が運転されることになる。流入水質及び環境条件の変動は当然、BAC 処理に大きな影響を与えることが予想され¹⁾、その中での BAC 処理の有機物除去特性を除去能の安定性を含めて明らかにする必要がある。

BAC 処理の主要な目的の 1 つは、消毒副生成物の前駆物質となる有機物（個別には THMFP 等の指標があるが総括的には DOC が指標となる）の除去であるが、農薬を始めとする微量化学物質の除去も重要な除去対象物質である。農薬等の微量化学物質は、常時浄水システムに流入することはないが、特定の時期に降雨等によって一時的に流入するという特徴を持つ。その濃度は水道原水中の主要有機物成分であるフミン質等の天然由来の有機物（Natural organic matter、NOM）に比較して一桁以上小さく、分子量も異なる。

NOM と微量化学物質が共存した水を活性炭処理した場合、活性炭の微量化学物質に対する吸着能が低下することが報告されている²⁻⁹⁾。また、NOM をあらかじめ吸着させた活性炭では NOM のために微量化学物質の吸着容量が低下することが明かにされている¹⁰⁻¹²⁾。しかし、これらの研究はあくまでも微量化学物質に対する活性炭の吸着容量が低下することを示しているにすぎず、実際の BAC 処理において一時的に流入する微量化学物質が吸着除去できないことを示しているわけではない。農薬等微量化学物質の BAC による除去能を評価する場合は、特に微量化学物質の実際の流入パターン、流入量を考慮した実験で評価する必要がある。

そこで本章では、実際の水源地である三永水源地にパイロットプラントを設置し、約

1050 日間にわたって連続的にプラントを稼働し、DOC で測定される溶存有機物の除去と微量化学物質の除去の両面から総合的に BAC 処理を評価した。

6.2 実験装置及び実験方法

6.2.1 実験装置及び操作方法

実験に用いたパイロットプラントを Fig. 6-1 に示す。パイロットプラントは三永水源地（広島県東広島市）に設置した。実験系列はオゾン処理後、活性炭処理するオゾン-BAC 系列、直接活性炭処理する BAC 系列を設定した。実験は 1994 年 8 月に開始し、オゾン-BAC 系列は 1994 年 8 月から 1997 年 7 月の約 1050 日間、BAC 系列は 1994 年 8 月から 1995 年 10 月の約 420 日間運転した。また、微量化学物質の除去能をみるために、新たにオゾン-BAC 系列とオゾン-生物ろ過系列を設定し、1995 年 11 月から 1997 年 7 月までの約 590 日間運転した。

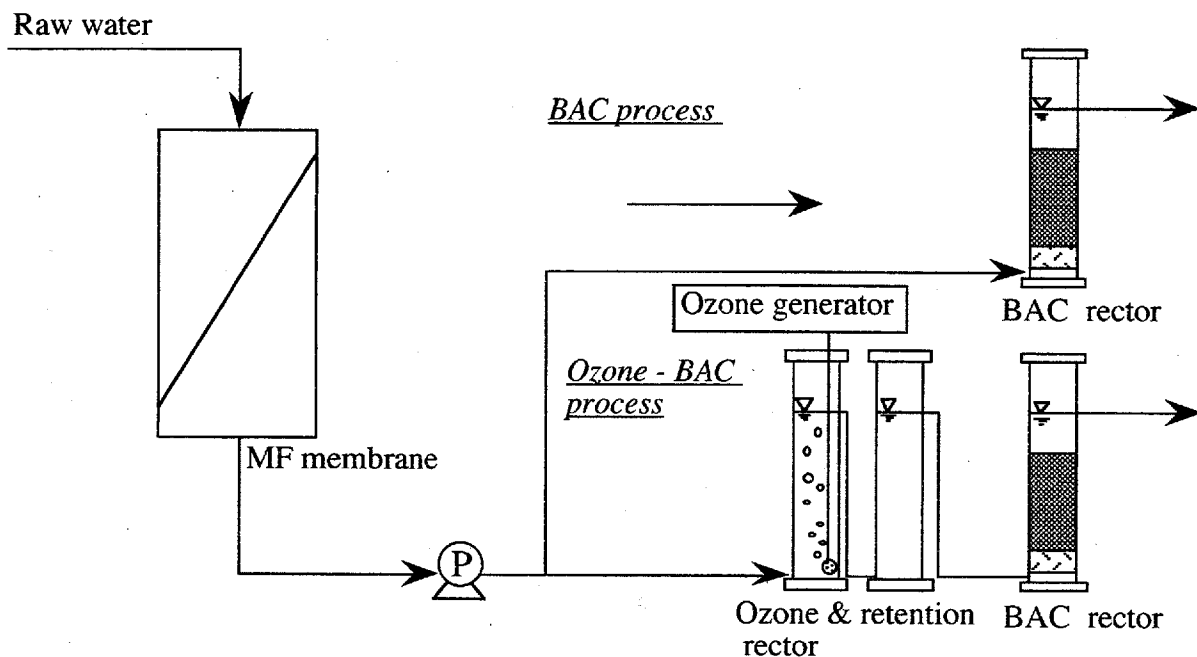


Fig. 6-1 Schematic diagram of the pilot plant in Minaga reservoir

水道原水はまず懸濁物質を除去する目的で精密ろ過膜（日本メムテック 1M1）を通した。使用した膜の孔径は $0.2 \mu\text{m}$ 、膜面積 1m^2 である。オゾン接触塔には有効容積 3.9L の塩化ビニル製カラムを使用し、接触時間は 24 分とした。溶存有機物に対する

オゾン注入率は $2.5 \text{ mg O}_3 \cdot \text{mg}^{-1} \text{ DOC}$ とし、残留オゾンを除去するため滞留槽を通した。滞留槽の形状、材質はオゾン接触塔と全く同じで接触時間は24分である。ただし運転開始490日目にオゾン注入率は変化させずにオゾン接触塔及び滞留槽の接触時間を24分から8分に変更した。新たに設定したオゾン-BAC系列とオゾン-生物ろ過系列のオゾン槽の接触時間は8分である。BAC槽には有効容積2.9 Lの塩化ビニル製カラムを使用し、活性炭支持部として砂10 cm、GAC 50 cm (2.5 L)を充填した。GACはカルゴン社製 Filtrasorb 400 (平均粒径1 mm)を用いた。EBCTは15分で運転した。生物ろ過槽はBAC槽と同じカラムを使用し、支持部として砂10 cm、平均粒径2 mmのアンスラサイト50 cm (2.5 L)を充填した。

6.2.2 微量化学物質

本実験では微量化学物質としてフェノール及びブロモフェノールを用いた。ブロモフェノールは特に浄水処理における微量化学物質の範疇には入らないが、後述の吸着性を考慮して微量化学物質の代替物質として使用した。フェノールあるいはブロモフェノールを精密膜ろ過水に $200 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ になるように添加し、オゾン反応槽を通さず直接BAC槽及び生物ろ過槽に供給し、処理性を検討した。添加実験は2回行なった。農薬等の微量化学物質が長時間水道原水に流入することはないと考えられるため、1回目は注入時間を3時間とし、その後フェノールあるいはブロモフェノールを添加していない精密膜ろ過水に切り替え7時間まで処理水を採取した。安全サイドをとり、現実にはほとんどないと考えられるものの長時間の流入実験を行なった。すなわち2回目は注入時間を24時間とし、48時間まで処理水を採取した。まずフェノールの添加実験を先に行い、1週間後にブロモフェノールの添加実験を行った。

実験に用いたBACは、1994年8月に通水したオゾン-BAC系列のBAC（ここでは区別のためBACaと表記する）と1995年11月に通水したオゾン-BAC系列のBAC（BACb）とし、対照としてオゾン-生物ろ過系列の生物が付着した担体を用いた。1回目の実験時、BACaは通水開始後16ヵ月、BACbと生物付着担体は2ヵ月であった。2回目の実験時、BACaは通水開始後20ヵ月、BACbと生物付着担体は6ヵ月であった。

6.2.3 供試有機物の活性炭に対する吸着性及び生分解性

フェノール及びブロモフェノールに対する活性炭の吸着能は、25℃における吸着等温線により評価した。吸着等温線の作成は、日本工業規格^{1.3)}に準拠した。また、生分解性は River die-away 法^{1.4)}に準拠した。水温は25℃とし、植種源は実験に使用した水源地の原水を使用した。

6.2.4 分析方法

試料はガラス繊維ろ紙 (Whatman GF/C) でろ過し、ろ液について溶存有機炭素 (DOC)、トリハロメタン生成能 (THMFP) を測定した。DOC は高感度触媒を充填した全有機炭素分析計 (島津製作所製 TOC-5000A) を用いて測定した。THMFP はヘッドスペース法により、電子捕獲型検出器付ガスクロマトグラフ (島津製作所製 GC-14B) を用いて測定した。フェノール及びブロモフェノール濃度は4-アミノアンチピリンを用いた吸光度法^{1.5)}で定量した。紫外部 260 nm 吸光度 (E_{260}) は波長 260 nm における吸光度 (島津製作所製 UV-180) を光路長 10 mm の石英セルを用いて測定した。また、第5章で示した方法を用いて有機物の分画を行った。

付着細菌数の測定のための担体からの細菌の剥離方法は第2章に従った。ただし、剥離した細菌の計数は、蛍光色素として DAPI (4,6-diamidino-2-phenylindole) を用いた直接計数法^{1.6)}によった。

6.3 実験結果及び考察

6.3.1 原水水質

実験期間中の三永水源地原水の水温及び pH の変化を Fig. 6-2 に示す。水温は5～30℃の範囲で変化したが、pHは6.5～7.7とほぼ中性であった。Fig. 6-3 に原水中の DOC 濃度と THMFP 濃度、Fig. 6-4 に DOC を分画した結果を示す。DOC は比較的安定した値を示したが、1996年の春 (600～660日目) には4.4-5.7 mg.l⁻¹と高い値を示した。他の期間の DOC 濃度は2.4-4.2 mg.l⁻¹であった。DOC の分画結果からは、原水中の DOC にはほとんど生分解性 DOC (BDOC + A&BDOC) が含まれていないことがわかった。生分解性 DOC の割合は約6%に過ぎなかった。活性炭に対する吸着性を持つ成分 (A&BDOC + ADOC) は多く、全 DOC 中の90%以上であった。分

画された DOC 成分の割合は実験期間中ほとんど変化しなかった。

原水中の THMFP 濃度は $70 \sim 156 \text{ mg.l}^{-1}$ であった。THMFP/DOC の比を計算すると $22 \sim 58 (\mu\text{g}/\text{mg})$ と大きく変動しており、生分解性 DOC 及び吸着性 DOC の割合には大きな違いは見いだせなかったものの実験期間中の溶存有機物の特性はかなり変動していたものと考えられる。

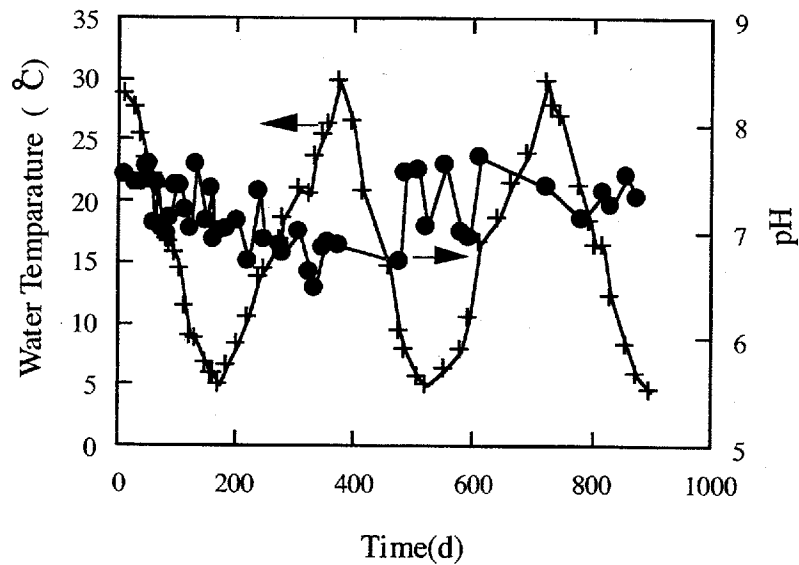


Fig. 6-2 Time course of water temperature and pH in Minaga water

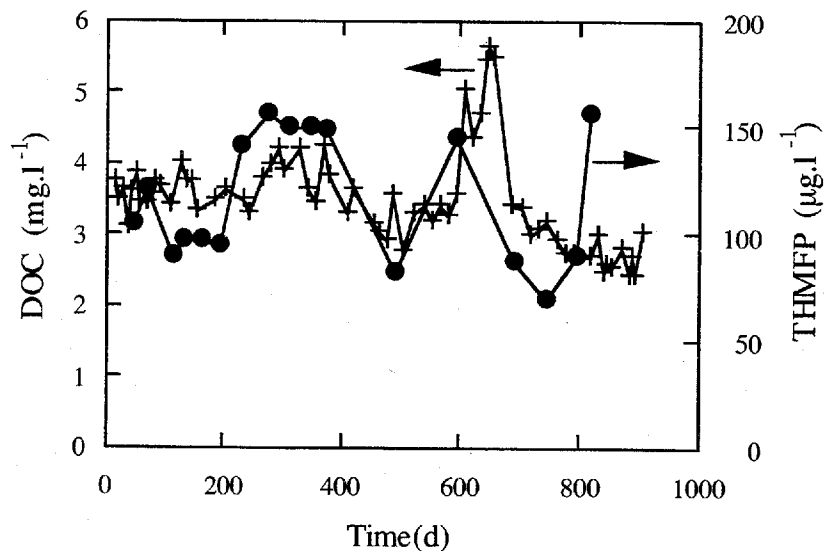


Fig. 6-3 Time course of DOC and THMFP in Minaga water

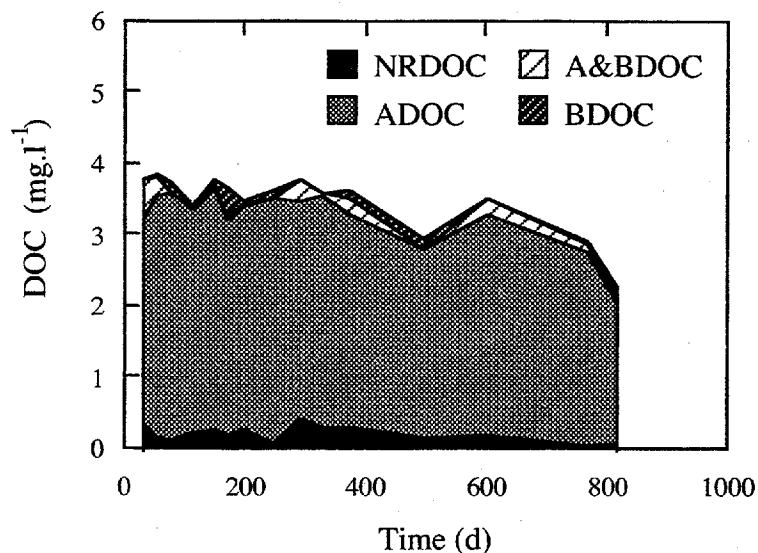


Fig. 6-4 Time course of DOC fractions in Minaga water

6.3.2 オゾン - BAC と BAC の比較

Fig. 6-5 と Fig. 6-6 に精密膜ろ過水及びオゾン - BAC 系列、BAC 系列の各処理水の DOC、THMFP 濃度をそれぞれ示す。オゾン処理による DOC の除去は小さく、約 9 % であった。しかし、オゾン処理による THMFP の低下は著しく 22 % の THMFP が除去された。しかし、運転初期にはオゾン処理を併用した効果は表れず、オゾン - BAC 系列と BAC 系列の処理水 DOC、THMFP 濃度はほとんど変わらなかった。

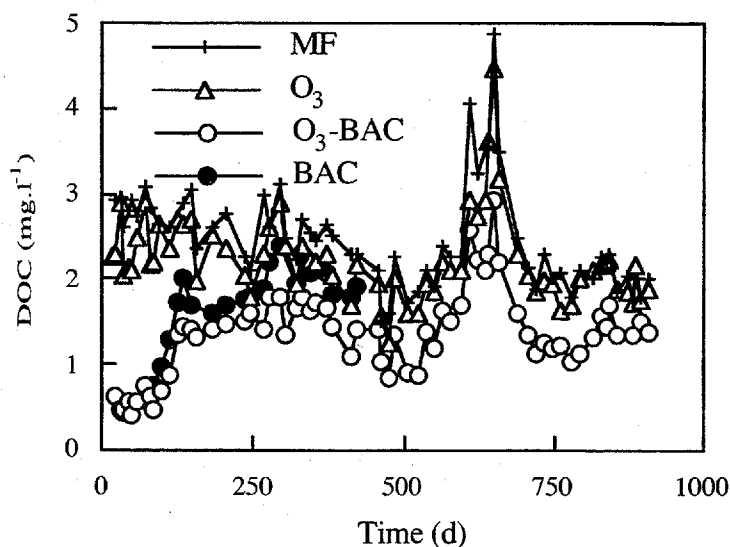


Fig. 6-5 DOC in the membrane filtrate (MF), the ozonated water (O₃) and the BAC effluent in the ozonation - BAC process (O₃ - BAC) and BAC effluent in the simple BAC process (BAC)

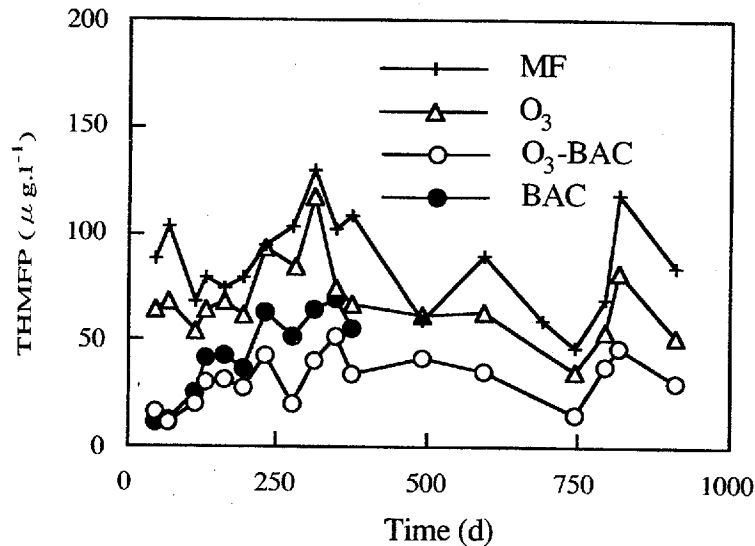


Fig. 6-6 THMFP in the membrane filtrate (MF), the ozonated water (O₃) and the BAC effluent in the ozonation - BAC process (O₃ - BAC) and BAC effluent in the simple BAC process (BAC)

80日目以降処理水 DOC は急激に増加したが、オゾンを用いた BAC では約 15 日処理水の増加が遅れ、破過時間の延長が起こった。80日目以降オゾン - BAC 系列の処理水 DOC、THMFP 濃度は常に BAC 系列より低く、高い処理性能を示した。

以上の結果から、定期的に活性炭を交換し、BAC 処理を活性炭の吸着能力が高い状態で運転する場合、オゾン処理の併用は処理水質の改善にはあまり効果がないものの活性炭の破過時間の延長には効果的であることがわかった。一方、BAC 処理を破過後も長期間しようする運転では場合、オゾン処理の併用は処理性能の向上に強く寄与することがわかった。

Fig. 6-7 に精密膜ろ過水 DOC 及びオゾン - BAC 系列、BAC 系列の各処理水 DOC の分画結果を示す。精密膜ろ過水は原水同様ほとんど生分解性 DOC を含まず、生分解性 DOC の割合は 7% であった。しかし、オゾン処理によって生分解性 DOC は大きく増加し、7% から 32% になった。BAC 処理水を見ると両系列とも実験期間を通じて生分解性 DOC はほとんど検出されず、よく除去されていた。

Fig. 6-7 から、300日目以降吸着によってのみ除去可能な ADOC は両系列においてほとんど除去されておらず、活性炭の DOC に対する吸着容量は約 300 日ではほぼ破過に達したと推定された。オゾン - BAC 系列における破過後の DOC、THMFP の除去率をみるとそれぞれ 36%、57% と高い値を示した。この時、オゾン処理による DOC、

THMFP 除去率は 8 %、24 % であり、オゾン処理による間接的な DOC、THMFP の除去、すなわちオゾン処理による難分解性有機物の易分解性有機物への変換、その易分解性有機物の BAC 上で分解による DOC、THMFP の除去はそれぞれ 28 %、33 % に上った。以上の結果から、オゾン-BAC 系列における破過後の高い除去率は、オゾン処理による生分解性 DOC の生成とその生分解性 DOC の BAC 上での付着細菌による分解除去が大きな役割を示していることがわかった。

490 日目にオゾン接触塔及び滞留槽の接触時間を変えた影響は、オゾンによる DOC 及び THMFP の除去率、生分解性 DOC 生成量の面からはほとんどなかった。

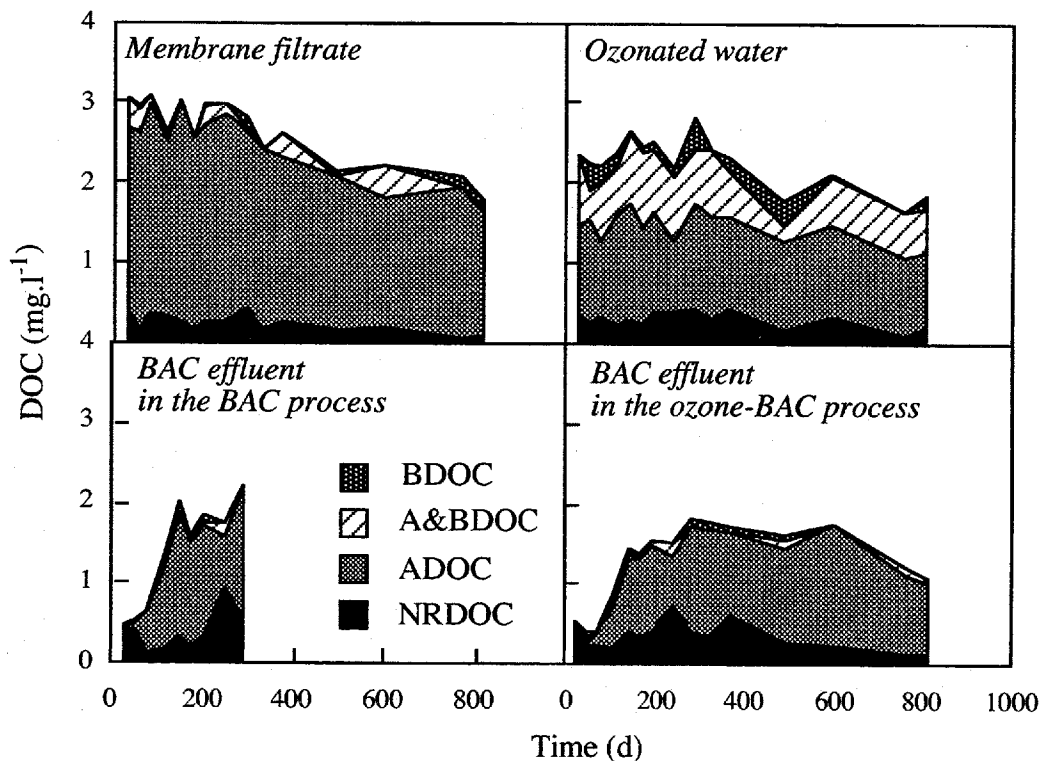


Fig. 6-7 Time course of DOC fractions in the membrane filtrate, the ozonated water and the BAC effluents

オゾン処理による生分解性 DOC の生成量は実験期間中大きく変化しなかった。また、オゾン-BAC 系列における DOC、THMFP 除去率の顕著な季節変化は観察されなかった。BAC 上の生物活性は一般的には冬期に低下する。しかし、本プラントでは破過後の水温 10 °C 以下の DOC 除去率は平均 35 % であり、高水温期（破過後の水温 10 °C 以上）とほとんど同じ値を示した。また、同時期の BAC 処理水中には生分解性 DOC は検出されなかった。以上の結果から、水温低下時には BAC の生物処理能力が低下する

ものと考えられるが、本実験で適用した EBCT 15 分の運転条件は、水温 5 ~ 30 °C、生成した生分解性 DOC 濃度 0.50 ~ 0.99 mg.l⁻¹ の範囲では生成した生分解性 DOC を除去するために十分な EBCT であったと考えられる。

6.3.3 フェノール及びブロモフェノールの吸着性及び生分解性

微量化学物質の除去実験に用いたフェノール及びブロモフェノールの吸着等温線を 9 種類の農薬の吸着等温線¹⁷⁾とともに Fig. 6-8 に示す。9 種類の農薬の内、6 種類は水道水質基準の健康に関する項目、あるいは監視項目に含まれている。フェノールは DDVP より吸着性が高いものの、他の農薬より低い吸着性を示した。ブロモフェノールはフェノールに比べ高い吸着性を示し、イソプロチオランとはほぼ同等の吸着性を示した。一方、ここで用いた農薬の分子量は 221 ~ 351 であり、フェノールの分子量は 94、ブロモフェノールの分子量は 173 である。農薬に比べてフェノールとブロモフェノールの分子量は若干小さいが極端には異なる。このため吸着性と分子量の面から、フェノール及びブロモフェノールは BAC における農薬の処理性を検討するモデル物質として適切であると判断した。フェノールはそれ自身水道原水に混入する可能性のある有機物であるが、活性炭への吸着性が農薬より低いため、吸着性に関しては安全サイドから農薬の代替物質としても使用できる。

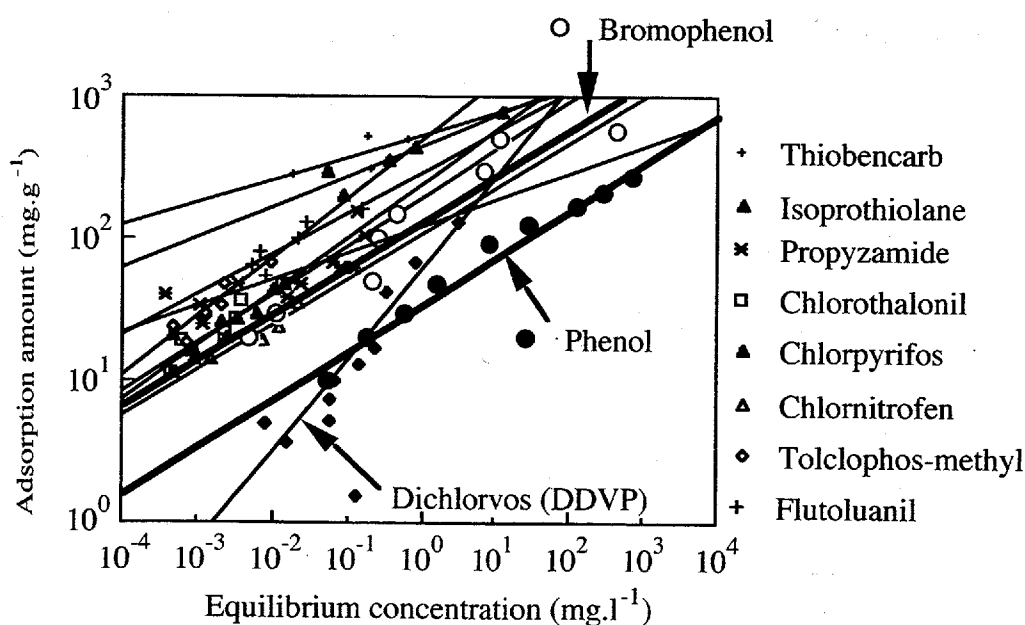


Fig. 6-8 Adsorption isotherms for phenol, bromophenol, pesticides and herbicides at 25 °C¹⁷⁾

フェノール及びブロモフェノールの生分解性を Fig. 6-9 に示す。生分解実験の結果、フェノールは易分解性物質であり、ブロモフェノールは難分解性物質であることがわかった。このため、フェノールについては BAC 上で吸着とともに生分解によって除去される可能性を考慮する必要があるが、ブロモフェノールについては吸着のみを考慮すればよいことがわかった。

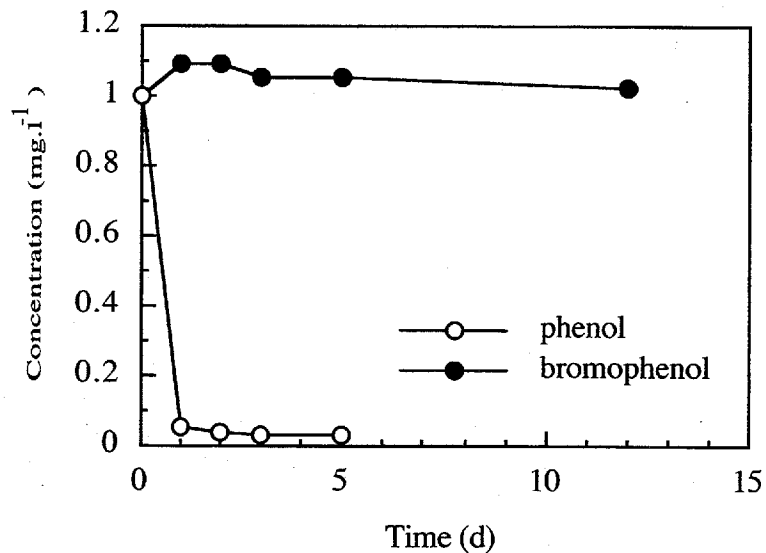


Fig. 6-9 Biodegradability of phenol and bromophenol estimated by river die-away method

6.3.4 微量物質除去実験時のプラントの運転状況

フェノール及びブロモフェノール添加実験時のオゾン処理水（BAC 及び生物ろ過流入水）の水質を Table 6-1 に示す。1 回目実験時は $\text{DOC} = 2.2 \text{ mg.l}^{-1}$ 、 $E_{260} = 0.025$ 、水温 $10.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、2 回目実験時は $\text{DOC} = 3.2 \text{ mg.l}^{-1}$ 、 $E_{260} = 0.035$ 、水温 $17.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ であった。

Table 6-1 Water quality of ozonated water (BAC and biofilter influents) at two experiments

	First exp.	Second exp.
DOC (mg.l^{-1})	2.2	3.2
E_{260}	0.025	0.035
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	10.5	17.5
pH	7.5	7.4

Fig. 6-10 に DOC 濃度の経日変化を示す。BAC 及び生物ろ過の流入水となるオゾン処理水の DOC は BACa の通水期間の平均が 2.2 mg.l^{-1} ($1.3 \sim 3.6 \text{ mg.l}^{-1}$)、BACb 及び生物ろ過の通水期間の平均が 2.2 mg.l^{-1} ($1.3 \sim 3.6 \text{ mg.l}^{-1}$) であった。先に示した通り、BACa は実験開始 300 日ではほぼ破過に達しており、微量化学物質の添加実験を行った運転開始 16 カ月及び 20 カ月には NOM に対する吸着能はない状態であった。

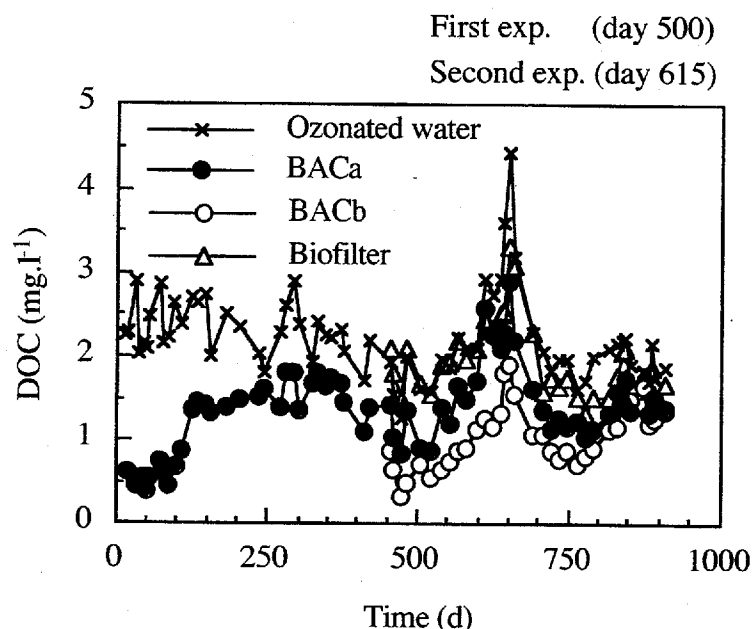


Fig. 6-10 Time course of DOC in ozonated water, BAC and biofilter effluents

1、2 回目のフェノール及びブロモフェノールの添加実験を行なった時の BACa、BACb 及び生物ろ過の流入水及び処理水中の有機物を分画した結果を Fig. 6-11、Fig. 6-12 に示す。BACa は吸着性のみを有する ADOC がほとんど除去されていないことから NOM に対して活性炭の吸着能力はないことが確認された。しかし、生分解性 DOC (BDOC + A&BDOC) の除去率が 73 % (1 回目)、94 % (2 回目) であることから生分解能力は高かった。

BACb では 1 回目の実験時には ADOC の除去率は 70 % であった。2 回目の実験時には ADOC の除去率は低下しているものの約 40 % であり、ともに NOM に対して吸着能力を有している状態であった。

生物ろ過では生分解性 DOC の除去率は 89 % (1 回目) と 79 % (2 回目) で、BACa と同様に高い生分解能力を示した。なお、生物ろ過では流入水より処理水で高い

濃度の ADOC が検出されたが、これはアントラサイトからの DOC の溶出が原因であることを確認した。

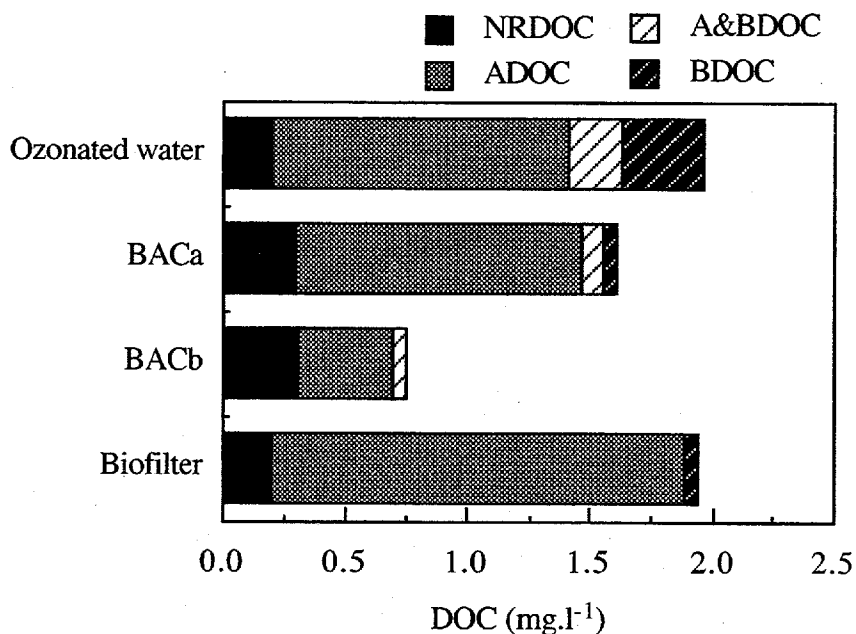


Fig. 6-11 DOC fraction in ozonated water, BAC and biofilter effluents at the first experiment

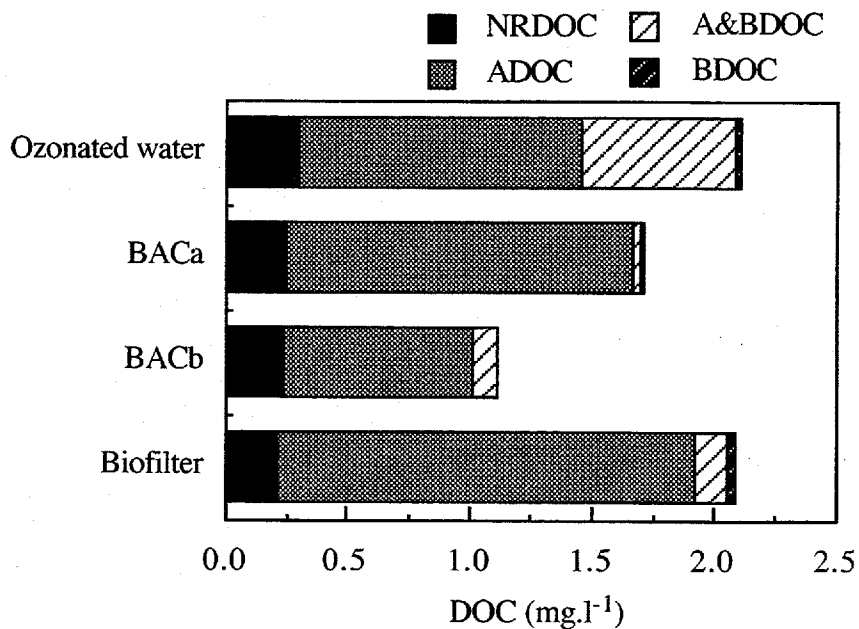


Fig. 6-12 DOC fraction in ozonated water, BAC and biofilter effluents at the second experiment

各プロセスの生分解能力を確認するため、各反応槽に易分解性であり、かつ難吸着性（第2章）であるグルコース $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ を添加する生分解実験を行った。この結果、BACaとBACbは90%以上の除去率を示し、生物ろ過においても80%以上が除去され、各槽とも生分解能力を十分持っていることが確認された。

各反応槽の生分解能の目安として付着細菌数を測定し、Table 6-2に示す。1回目の実験時に比較して、2回目の付着細菌数はいずれの反応槽でも大きくなった。長期間運転しているBACaにおいても付着細菌数の増加が起ったことから、増加の原因は水温の上昇等に伴う季節的な変化であると考えられる。また、いずれの反応槽でも流入口である底部で高い細菌数を示し、特に生物ろ過槽ではその傾向が顕著であった。しかし、系列間での明確な違いは認められなかった。

Table 6-2 Bacterial population on BAC and biofilter at the first and second experiment

	Sampling site	BACa	BACb	Biofilter
First exp.	Top	1.4×10^7	6.2×10^6	1.8×10^6
	Middle	1.1×10^7	4.7×10^6	3.6×10^6
	Bottom	2.5×10^7	2.5×10^7	5.6×10^7
Second exp.	Top	3.0×10^7	2.8×10^7	5.0×10^6
	Middle	1.7×10^7	2.5×10^7	1.0×10^7
	Bottom	1.4×10^8	1.3×10^8	8.1×10^7

(cells.g⁻¹)

6.3.5 微量化学物質の除去特性

1回目のフェノール及びプロモフェノールの添加実験は、NOMに対する吸着能力を示さない16ヵ月通水したBACa、NOMに対して吸着能力を有する2ヵ月通水したBACbと2ヵ月通水した生物ろ過を用いて行なった。フェノール $200 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ を3時間流入 ($0.004 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ GAC}$) させた時の結果を Fig. 6-13に示す。BACa並びにBACb

ではフェノール通水中の3時間、その後の4時間とも処理水中にフェノールは検出されなかった。一方、生物ろ過では1時間後には処理水フェノール濃度は192 $\mu\text{g.l}^{-1}$ となり、フェノールはほとんど除去されなかった。本来フェノールは分解されやすい物質であるが、本プラント運転期間中にフェノールの流入はなかったと考えられることから、フェノールで馴化されていない付着微生物群では分解されなかったものと推定される¹⁸⁻¹⁹⁾。このため、BACa、BACbで除去されたフェノールはいずれも吸着によって除去されたと考えられる。Fig. 6-14にプロモフェノールを添加した実験の結果を示す。BACa、

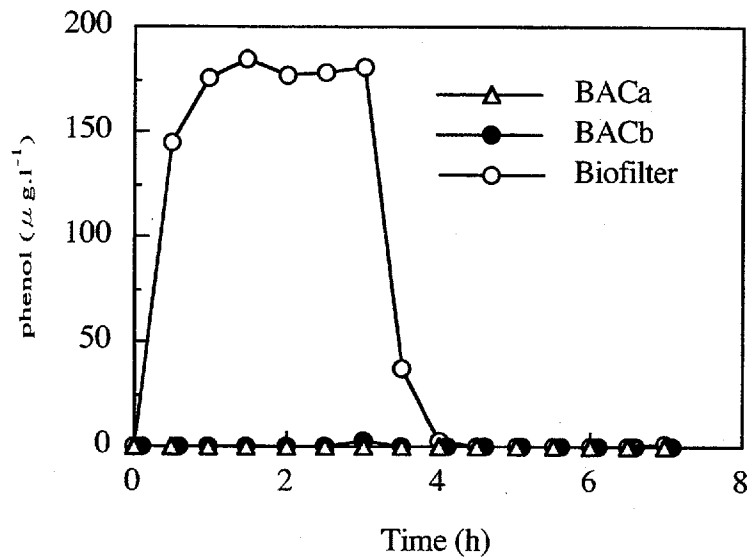


Fig. 6-13 Responses of BAC and biofilter after the shock loading of phenol (the first experiment)

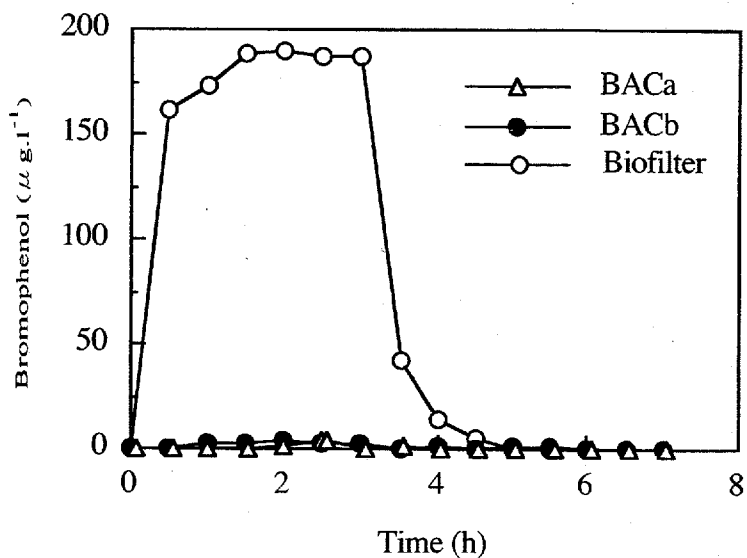


Fig. 6-14 Responses of BAC and biofilter after the shock loading of bromophenol (the first experiment)

BACbともフェノールと同様にブロモフェノールはほぼ完全に除去されたが、生物ろ過では除去されなかった。

以上の結果より NOM に対して吸着能力を示さない BACa のような 16 ヶ月通水後の BAC おいても一時的に流入したフェノール及びブロモフェノールを吸着によって十分除去できることがわかった。また、Fig. 6-13、Fig. 6-14 に示したように通水停止後も処理水中にフェノール及びブロモフェノールは検出されず、その脱着は起こらなかったと考えられる。

2 回目の添加実験は、20 ヶ月通水した BACa、6 ヶ月通水した BACb 及び 6 ヶ月通水した生物ろ過を用いて行った。フェノール $230 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ を 24 時間通水 ($0.038 \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ GAC) した時の結果を Fig. 6-15 に示す。通水時間を 24 時間に延ばしても BACa、BACb では処理水中にフェノールは検出されず、完全に除去された。しかし、生物ろ過では 1 時間後に処理水のフェノール濃度は $220 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ となり、ほとんど処理されなかった。その後流出フェノール濃度が減少したが、これは徐々に付着細菌がフェノールに馴化し、微生物分解が起り始めたためと推定される。13 時間経過後の処理水中フェノール濃度は $41 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ となり、ほとんどが分解された。Fig. 6-16 に、ブロモフェノール ($160 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) を 24 時間流入 ($0.026 \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ GAC) した時の結果を示す。ブロモフェノールは BACa、BACb では完全に除去されたが、生物ろ過によってはほとんど除去されなかった。

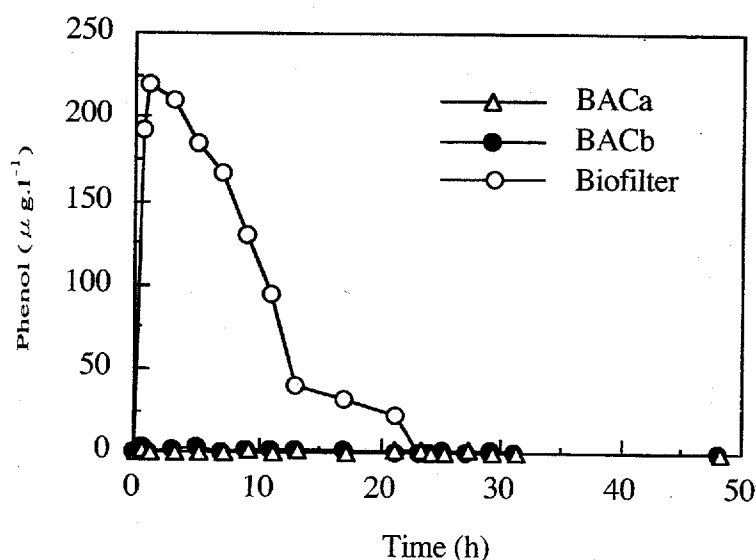


Fig. 6-15 Responses of BAC and biofilter after the shock loading of phenol (the second experiment)

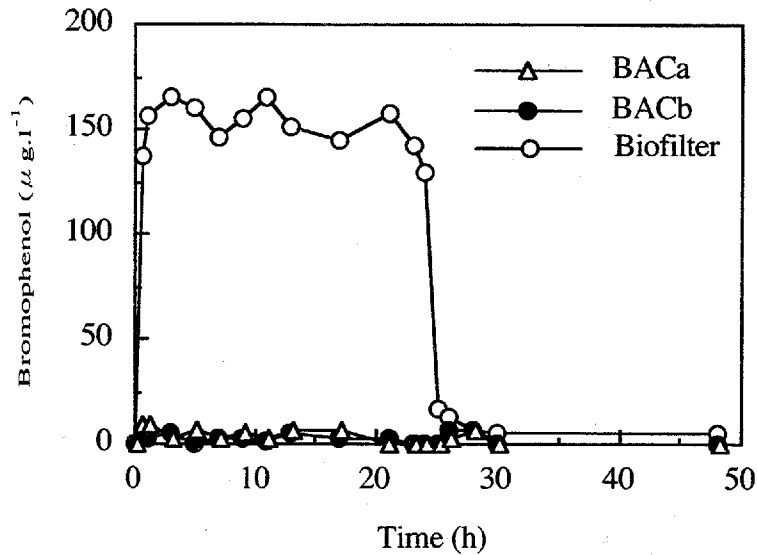


Fig. 6-16 Responses of BAC and biofilter after the shock loading of bromophenol (the second experiment)

フェノール及びプロモフェノールの流入時間を 24 時間に延長しても、3 時間流入の結果と同様に BAC では完全に除去され、脱着も起こらないことが確認できた。この際、プロモフェノールは吸着のみによって除去されたが、フェノールは吸着とともに生物分解によって一部除去されたと推定される。

以上の結果より、NOM に対して吸着能力のなくなった 20 ヶ月通水した BAC においても、NOM より分子量の小さい低濃度の微量化学物質が $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ の濃度で 24 時間程度 ($0.033 \text{ mg.g}^{-1} \text{ GAC}$) 流入しても十分対処できることがわかった。吸着作用を持たない生物ろ過では、難分解性の微量化学物質は全く除去できず、分解性であっても馴化の必要なフェノールのような化学物質の場合には分解が起こるまでに一定の時間が必要であることがわかった。

本実験では、モデル微量化学物質としてフェノール及びプロモフェノールを用いた。プロモフェノールの吸着性は今回検討した 9 種類の農薬の中で中間的なところに位置し、難分解性物質である。フェノールは農薬よりむしろ低い吸着性を示し、その分解には馴化を必要とする生分解性物質である。本研究の結果から、プロモフェノール程度の吸着性を有する農薬等微量化学物質の一時的な流入に対しては、NOM に対して吸着能を有しない破過に達した BAC でも吸着によって除去できると考えられる。また、フェノールのような馴化を要する低分子量の比較的吸着性の低い微量化学物質においても、破

過に達した BAC において吸着と分解によって完全に除去できることが明かとなった。

6.4 結論

実際の水源地である三永水源地にパイロットプラントを設置し、約 1050 日間にわたって連続的にプラントを稼働し、DOC で測定される溶存有機物の除去と微量化学物質の除去の両面から BAC 処理を評価した。

1. 定期的に活性炭を交換し、BAC 処理を活性炭の吸着能力が高い状態で運転する場合、オゾン処理の併用は処理水質の改善にはあまり効果がないものの活性炭の破過時間の延長には効果的であることがわかった。一方、BAC 処理を破過後も長期間しようする運転では場合、オゾン処理の併用は処理性能の向上に強く寄与することがわかった。
2. オゾン-BAC 系列における DOC、THMFP 除去率の顕著な季節変化は観察されなかった。そのため本実験で適用した EBCT 15 分の BAC の運転条件は、水温 5 ~ 30 °C、生成した生分解性 DOC 濃度 0.50 ~ 0.99 mg·l⁻¹ の範囲では生成した生分解性 DOC を除去するために十分な EBCT であったと考えられる。
3. ブロモフェノール程度の吸着性を有する農薬等微量化学物質の一時的な流入に対しては、NOM に対して吸着能を有しない破過に達した BAC でも吸着によって完全に除去できることが明かとなった。また、フェノールのような馴化を要する低分子量の比較的吸着性の低い微量化学物質においても、破過に達した BAC において吸着と分解によって完全に除去できることが明かとなった。

参考文献

- 1) P.Servais, G.Billen, P.Bouillot and M.Benezet (1992). A Pilot Study of Biological GAC Filtration in Drinking-Water Treatment, *J Water SRT-Aqua*, 41, 163-168.
- 2) R.M.Narbaitz and A.Benedek (1994). Adsorption of 1,1,2-Trichloroethane from River Water, *J Envir. Engrg. Div.-ASCE*, 120, 1400-1415.
- 3) I.N.Najm, V.L.Snoeyink, M.T.Suidan, C.H.Lee and Y.Richard (1990). Effect of Particle Size and Background Natural Organics on the Adsorption

- Efficiency of PAC, *Journal AWWA*, 82, 1, 65-72.
- 4) R.S.Summers, B.Haist, J.Koehler, J.Ritz, G.Zimmer and H.Sontheimer (1989). The Influence of Background Organic Matter on GAC Adsorption, *Journal AWWA*, 81, 5, 66-74.
 - 5) W.J.Weber Jr. and M.Pirbazari (1982). Adsorption of Toxic and Carcinogenic Compounds from Water, *Journal AWWA*, 74, 4, 203-209.
 - 6) 海老江邦雄、李 富生、湯浅 晶 (1995). 活性炭によるフミン質及び微量有害有機成分の吸着特性、水道協会雑誌、64、9、38-48.
 - 7) 松井佳彦、亀井 翼、丹保憲仁 (1993). フミン質共存下における微量有害成分の活性炭吸着特性、水道協会雑誌、62、7、19-29.
 - 8) 松井佳彦、川瀬悦朗、亀井 翼、古屋勇治、丹保憲仁 (1994). 有機農薬のフミン質共存系における固定層活性炭吸着処理特性、水道協会雑誌、63、3、85-93.
 - 9) 松井佳彦、川瀬悦朗、亀井 翼、丹保憲仁 (1994). 固定層活性炭吸着処理において間欠的に流入する農薬の除去特性、水道協会雑誌、63、2、30-38.
 - 10) Y.Matsui, T.Kamei, V.L.Snoeyink and N.Tambo (1994). GAC Adsorption of Intermittently Loaded Pesticides, *Journal AWWA*, 86, 9, 91-102.
 - 11) T.F.Speth and R.J.Miltner (1989). Effect of Preloading on the Scale-Up of GAC Microcolumns, *Journal AWWA*, 81, 4, 141-148.
 - 12) T.F.Speth (1991). Capacities of GAC Preloaded with Natural Water, *J. Environ. Eng.*, 117, 66-79.
 - 13) 日本工業規格 JIS K1474-27.
 - 14) 須藤隆一 (1988). 環境微生物実験法、講談社、東京.
 - 15) 日本水道協会 (1985). 上水試験方法、小葉印刷所、東京.
 - 16) 日本海洋学会編 (1985). 沿岸環境調査マニュアル (II) 水質・微生物篇、恒星社厚生閣、東京
 - 17) 鈴木基之、和田洋子、藤井隆夫、迫田章義 (1995). オゾン・活性炭一括処理による農薬除去の検討、化学工学会第28回秋季大会、研究発表講演要旨集 (第2分冊)、228.
 - 18) 中村 剛、岡田光正、村上昭彦 (1991). 活性汚泥のフェノール分解能力獲得過程に関する研究、水質汚濁研究、13、374-381.

- 19) A.F. Rozich and A.F. Gandy (1985). Response of Phenol-Acclimated Activated Sludge Process to Quantitative Shock Loading, *Journal WPCF*, 57, 795-804.

第7章 総括及び結論

本研究では、微生物の存在形態として活性炭表面に付着している場合と活性炭と同一溶液中に共存する場合に分けて、それぞれの場における活性炭と生物の相互作用について検討し、BACを用いた処理の処理特性を明らかにすることを目的とした。

微生物の存在形態の異なる2つの系における活性炭が微生物の活性に及ぼす影響について検討した(第2~4章)。

第2章では、活性炭表面に微生物が付着している系について、4種の活性炭に対する吸着性と生分解性が異なる低濃度有機物を対象に、活性炭の生物付着担体としての特性、特に活性炭の吸着作用、物理的特性が付着細菌の有機物分解活性に及ぼす影響について検討した。その結果、活性炭はその表面に高濃度に細菌を保持する能力や特別な細菌相を形成するといった特性はないことが明かとなった。しかし、BACでは対照として用いた吸着能のないアンスラサイトと比較して、易分解性有機物に対して約3倍高い分解速度を示した。また、難分解性有機物に対してはアンスラサイトを担体とした場合には全く分解が起こらなかったにも関わらず、BACでは易分解性有機物と同程度の分解速度が得られた。活性炭上の細菌数、細菌相が対象担体上のものと違いがないにも関わらず、BAC槽の有機物分解速度が高かったことから、活性炭には付着微生物の活性を高める働きがあることが明かとなった。この結論は、BAC反応槽で付着細菌の増殖速度が対象反応槽のものより大きかったことから裏付けられた。

第3章では、第2章の結果を受け、なぜ活性炭上で微生物の活性が高められるのかについてその機構を検討した。その結果、活性炭上に吸着している高濃度の基質、あるいは栄養塩は、その吸着サイトから考えて直接付着細菌と接してはいないものの付着細菌の活性に影響を及ぼしていることが明かとなった。このことは、活性炭上の付着微生物は液相の有機物濃度より高い濃度の有機物濃度にさらされていることになり、結果として付着細菌の有機物分解活性が高められるものと推定された。

第4章では、活性炭と同一溶液中に微生物が共存する系について、生物活性阻害物質及び易分解性物質を対象に、活性炭の存在が微生物の有機物分解活性、生物相に及ぼす影響について検討した。その結果、活性炭の存在は微生物群の生物相に影響を及ぼさないものの共存する微生物の有機物分解活性を高める働きが示された。この作用は、生物

活性阻害物質を対象した場合においてだけでなく、阻害物質を含まない易分解性物質を対象とした場合においても確認された。生物活性阻害物質を対象した場合においても、活性炭無添加の対照系で反応槽中に生物活性阻害物質は検出されておらず、活性炭による対象阻害物質の吸着除去という機構が微生物活性を高めた、あるいは微生物活性の低下を抑制した原因ではないと推定された。

微生物の存在形態が異なる2つの系において、いずれも生物相の変化を伴わず、微生物の有機物分解活性を高めるという同じ結果が得られた。しかし、活性炭表面に微生物が付着している系において明かとなった活性の促進機構は、活性炭と微生物が接触することによって起る現象であると考えられる。活性炭と同一溶液中に微生物が共存する系では、活性炭と微生物は常に接触しているわけではなく、活性炭表面に微生物が付着している系と同様な機構による活性の促進は考えにくく、2つの系における微生物の有機物分解活性の促進機構は異なると考えられる。活性炭と同一溶液中に微生物が共存する系は、一般に活性炭量に比較して微生物量が大きく、水理学的滞留時間(HRT)を長くって運転される。そのため、代謝産物の蓄積しやすい系である。代謝産物には微生物の増殖抑制や死の原因となる有害物質が含まれることが知られており、反応槽内における代謝産物の蓄積は反応槽内に存在する微生物の活性を低下させるものと推定される。それ故、活性炭と同一溶液中に微生物が共存する系における活性炭の役割は、微生物の活性を高めるのではなく、有害な代謝産物を吸着除去することを通じて本来微生物が持っている有機物分解活性を維持することにあるのではないかと推定した。

微生物の存在形態の異なる2つの系において、活性炭添加活性汚泥法に代表される活性炭と同一溶液中に微生物が共存する系では、その処理の主体は生物作用であり、微生物活性の促進効果は直接処理性能の向上に結びつく。しかし、浄水の高度処理を始めとする活性炭表面に微生物が付着している系では、一般に処理の主体は吸着作用であり、吸着作用が働く中で生物作用がどう機能するかが明らかにされなければならない。第5章では、まず吸着と生物作用が同時に起りうるBACの評価方法について検討し、溶存有機物を活性炭に対する吸着性のみ有するADOC、生分解性のみ有するBDOC、吸着性とともにも生分解性を有するA&BDOC、吸着性も生分解性も示さないNRDOCの4つに分画できることを示した。この評価方法を用いて、BAC上における生分解性有機物の挙動を解析し、BACの生物作用が活性炭の吸着に及ぼす影響を明らかにした。その

結果、一般的に BAC 処理の前処理として用いられることの多いオゾン処理によって生成した生分解性有機物の内、90 %は活性炭によって吸着除去される可能性を併せ持つ A&BDOC であったが、生成した生分解性有機物の 78 %以上は、活性炭が吸着能力を維持している破過前においても付着微生物による生分解によって除去されていることがわかった。この結果は、BAC の吸着能力が存在する条件においても吸着によって除去され得る生分解性有機物のほとんどは生分解によって除去されることを意味し、オゾン処理等の難分解性有機物を生分解性有機物に変換する処理は BAC の吸着負荷削減に効果的であることがわかった。

第 6 章では、BAC の利用用途として最も注目されている高度浄水処理を対象に、実際に BAC を現場に適用することを想定した現場テストプラントによる BAC の処理特性を検討した。テストプラントは約 1050 日間にわたって連続的運転し、原水中の主成分であり、消毒副生成物の前駆物質の指標となる溶存有機物 (DOC) の除去と農薬等の一時的に流入する低分子量の微量化学物質の除去の両面から総合的に BAC 処理を評価した。ここでは、BAC の持つ生物作用を積極的に利用したオゾン-BAC 処理と BAC 処理を比較した。その結果、定期的に活性炭を交換し、BAC 処理を活性炭の吸着能力が高い状態で運転する場合、オゾン処理の併用は処理水質 (DOC、THMFP) の改善にはあまり効果がないものの活性炭の破過時間の延長には効果的であることがわかった。一方、BAC 処理を破過後も長期間しようする運転では、吸着作用が強く働く運転初期を除いてオゾン処理の併用は処理性能の向上に強く寄与することがわかった。活性炭の破過後のオゾン-BAC 処理の高い DOC、THMFP 除去能には、オゾンによる直接的な除去より、オゾン処理による生分解性有機物の生成とその生分解性有機物の BAC 上での付着細菌による分解除去が大きな役割を示していることがわかった。また、一般的にとられている EBCT 15 分という BAC の操作条件では、オゾン-BAC 系列における DOC、THMFP 除去率の顕著な季節変化は観察されず、安定した除去が行われた。

また、微量化学物質の除去能については、農薬とほぼ等しい分子量と吸着性を有する難分解性有機物のブロモフェノールと吸着性が比較的 low、生分解性であるフェノールを用いて検討を行った。長期運転された BAC における有機物の分解は生物処理と同じ生物作用によるものであることがわかったが、ブロムフェノール程度の吸着性を有する低分子の微量化学物質の一時的に流入に対しては、流入水中の主成分である DOC とし

て測定される高分子の有機物に対して破過に達した BAC においても吸着によって完全に除去し得ることが明かとなった。また、フェノールのような生分解に際して馴化を必要とする低分子の比較的吸着性の低い微量化学物質においても、破過に達した BAC においては吸着と生分解によって完全に除去し得ることがわかった。

以上の結果をまとめると、BAC は微生物の存在形態として活性炭表面に付着している場合と活性炭と同一溶液中に共存する場合の 2 つに分けて考えることができるが、いずれの BAC においての活性炭の存在は、生物相の変化を伴わずに微生物の有機物分解活性を高める働きがあることがわかった。しかし、その有機物分解活性を高める機構は異なっており、活性炭表面に微生物が付着している場合には、BAC に吸着している物質が付着微生物に影響を与えることによって有機物分解活性を高めることが明らかとなったが、微生物が活性炭と同一溶液中に共存する場合には、基質の分解によって生じる有害な代謝産物の吸着によって共存微生物の有機物分解活性の低下が抑制され、結果として対象系に比べて有機物分解活性が高くなったのではないかと推定した。ここで示された活性炭による微生物活性の促進作用は、活性炭と同一溶液中に微生物が共存する系では、処理の主体が生物作用であるため、直接処理性能の向上に結びついた。しかし、活性炭表面に微生物が付着している系では、一般に処理の主体は吸着作用であり、付着微生物の活性促進は必ずしも処理性能の向上に結びつくとはいえないが、吸着作用が働く条件下でも、吸着作用によっても除去可能な生分解性有機物のほとんどが BAC 上の微生物の働きによって分解除去され、吸着負荷削減に寄与することが明かとなった。

最後に BAC を高度浄水処理を対象に現場テストプラントを用いて評価した。定期的に活性炭を交換し、BAC 処理を活性炭の吸着能力が高い状態で運転する場合、オゾン処理の併用は処理水質 (DOC、THMFP) の改善にはあまり効果がないものの活性炭の破過時間の延長には効果的であることがわかった。一方、BAC 処理を破過後も長期間しようする運転では、吸着作用が強く働く運転初期を除いてオゾン処理の併用は処理性能の向上に強く寄与することがわかった。その機構はオゾン処理による生分解性有機物の生成とその生分解性有機物の BAC 上での付着細菌による分解除去が大きな役割を示していることが示された。同時に、一般的にとられている EBCT 15 分という BAC の操作条件においては DOC、THMFP 除去率の顕著な季節変化は観察されず、

安定した除去が行えることが明かとなった。オゾン-BAC 処理を活性炭の交換なしに長期間運転する場合、有機物の除去は BAC の生物作用に依存することが明かとなったが、その場合破過に達した活性炭で一時的に流入する微量化学物質が除去できるかどうか問題となる。しかし、DOC で表される流入水中の主成分である有機物に対して破過に達した BAC においても主有機物と分子量、濃度の異なる微量化学物質は吸着作用によって十分除去し得ることが明かとなり、長期運転した BAC は、単なる生物処理とは異なる優れた処理法であることが明かとなった。

謝 辞

本論文は、東京農工大学博士課程在籍中から今日までの研究の成果をまとめたものであります。その間、様々な方に御指導、御教示をいただき、様々な方の御助力をいただきました。ここに深く感謝の意を表します。

広島大学工学部 岡田光正教授には、筑波大学在籍中から、東京農工大学博士過程、広島大学と長年にわたり、研究の指導を賜りました。本研究におきましても、研究全般について常に熱心で厳しい御指導を賜り心より感謝いたします。

東京農工大学在籍中に御指導、御教示いただいた東京農工大学工学部 村上昭彦教授（当時）、広島大学中央廃液処理施設での研究活動において多大な御支援をいただくと同時に御指導、御助言をいただきました正藤英司助教授に深く感謝いたします。

筑波大学在籍中に国立公害研究所（現：国立環境研究所）陸水環境研究室長として、研究のいろはから御指導いただきました東北大学工学部 須藤隆一教授に深く感謝いたします。

三永水源地のテストプラント設置に際し、御助力をいただくと同時に研究の方向性に関して貴重な御助言をいただきました国立公衆衛生院水道工学部長 真柄泰基博士（現：北海道大学工学部教授）、プラントの設置場所を提供していただき、様々な便宜を図っていただいた徳本 威呉市水道管理者をはじめとする呉市水道局の皆さまに深く感謝いたします。また、実験に使用しました *Nitrosomonas* sp. を快く分譲していただき、培養方法を御指導いただいた国立環境資源研究所の諏訪裕一博士に深く感謝いたします。

「生物活性炭に関する共同研究プロジェクト」において、的確な御助言と御指導を賜りました東京大学生産技術研究所長 鈴木基之教授、同研究所 迫田章義助教授、東京大学先端科学技術研究センター 花木啓祐教授、国立環境研究所 稲森悠平博士に深く感謝いたします。鈴木基之教授及び迫田章義助教授におきましては、共同研究者と

しても御指導をいただきました。

東京農工大学工学部物質生物工学科の山根晶子助手、大久保卓也博士（現：琵琶湖研究所）、広島大学環境基礎化学講座の瀧本和人助教授、伊藤一明助手、向井徹雄助手、Aloysius U.Baes 助手、張小春助手（現：富士通テン）には研究室の仲間として、様々な御助言をいただくと同時に、研究活動を公私両面から助けていただき深く感謝いたします。

共同研究者として研究をサポートしていただいた東京農工大学工学部 細見正明教授、東京大学生産技術研究所 藤井隆夫技官、王 建中博士（現：水道機工株式会社）、栗田工業株式会社 澤田繁樹氏、国立公衆衛生院水道工学部水質管理室 相沢貴子室長、浅見真理研究員、東京農工大学工学部学生（当時） 伊藤裕之氏、東條光峰氏、谷口日出雄氏、鈴木幸治氏、広島大学工学部学生（当時）金 于伉博士、赤間貴朗氏、船石圭介氏、Fahmi 氏、今井勇治氏、難波秀明氏、吉岡真路氏、寺垣博之氏、近畿大学工学部学生（当時）戸田浩史氏、檜垣忠宏氏、近藤浩二氏、山内 徹氏、藤岡優貴氏、川人敏氏に深く感謝いたします。

研究生生活を楽しく、有意義なものにしていただいた東京農工大学工学部物質生物工学科村上研究室及び岡田研究室の皆様、広島大学工学部環境基礎化学講座の皆様から感謝いたします。

最後に、長年にわたり、物心両面から研究生生活を支えてくれた家族に心より感謝します。

論文一覽

第2章 生物付着担体としての活性炭の特性

- 1) W.Nishijima, M.Tojo, M.Okada and A.Murakami (1992). Biodegradation of Organic Substances by Biological Activated Carbon - Stimulation of Bacterial Activity on Granular Activated Carbon -, *Water Science and Technology*, 26, 9-11, 2031-2034.
- 2) 西嶋 渉、東條光峰、岡田光正、村上昭彦 (1992). 生物活性炭による低濃度有機化合物の分解除去、水環境学会誌、15、683-689.

第3章 活性炭付着細菌の活性に及ぼす吸着物質の影響

- 3) Wataru Nishijima, Takao Akama, Eiji Shoto and Mitsumasa Okada (1997). Effects of Adsorbed Substances on Bioactivity of Attached Bacteria on Granular Activated Carbon, *Water Science and Technology*, 35, 8, 203-208.

第4章 微生物との共存系における活性炭の存在が微生物に及ぼす影響

- 4) 西嶋 渉、伊藤裕之、岡田光正、村上昭彦 (1993). 生物付着担体を添加した活性汚泥法および固定床法によるフェノール含有廃水からのフェノールとアンモニア性窒素の同時除去、水環境学会誌、16、284-290.
- 5) 谷口日出雄、西嶋 渉、村上昭彦、岡田光正、細見正明 (1993). PAC 添加活性汚泥法における活性炭の効果、水環境学会誌、16、577-584.
- 6) 西嶋 渉、正藤英司、岡田光正、澤田繁樹 (1997). 膜分離活性汚泥法における粉末活性炭の添加効果、下水道論文集、34、419、1-7.

第5章 生物活性炭上における生分解性有機物の挙動

- 7) 西嶋 渉、金 于伉、正藤英司、岡田光正 (1996). 活性炭に対する吸着性及び生分解性に基づく溶存有機物の分画、水道協会雑誌、65、4、25-30.
- 8) Woo Hang Kim, Wataru Nishijima, Eiji Shoto and Mitsumasa Okada (1997). Competitive Removal of Dissolved Organic Carbon by

Adsorption and Biodegradation on Biological Activated Carbon, *Water Science and Technology*, 35, 7, 147-153.

第6章 水道原水を用いたテストプラントによる生物活性炭処理
の有機物分解特性

- 9) Woo Hang Kim, Wataru Nishijima, Eiji Shoto and Mitsumasa Okada (1997). Pilot Plant Study on Ozonation and Biological Activated Carbon Process for Drinking Water Treatment, *Water Science and Technology*, 35, 8, 21-28.
- 10) 金 于伉、西嶋 渉、岡田光正 (1997). 浄水処理におけるオゾン-生物活性炭プロセスの評価、水環境学会誌、20、2、103-107.
- 11) 金 于伉、西嶋 渉、岡田光正 (1997). 生物活性炭による微量汚染物質の除去特性、水環境学会誌、20、3、203-207.

関連論文

- 1 2) 西嶋 渉、岡田光正、須藤隆一 (1986). オキシデーションディッチ法シミュレータの開発、水質汚濁研究、9、3、179-182
- 1 3) 西嶋 渉、岡田光正、須藤隆一 (1987). オキシデーションディッチ法による有機物、窒素、リンの同時除去に関する実験的研究、水質汚濁研究、10、10、609-617.
- 1 4) 西嶋 渉、赤間貴朗、伊藤一明、正藤英司、岡田光正 (1994). 処理水の再利用にともなうスライムの形成、用水と廃水、36、5、379-383.
- 1 5) 西嶋 渉、Sigit Setiadi、X.C.Zhang、正藤英司、岡田光正 (1994). 生物ろ過法の浄化槽への適用、浄化槽研究、6、1、3-10.
- 1 6) 胡 海軍、西嶋 渉、正藤英司、岡田光正 (1995). 生物ろ過法の浄化機構、水環境学会誌、18、5、412-418.
- 1 7) 西嶋 渉、Sigit Setiadi、正藤英司、岡田光正 (1996). 生物ろ過法の処理特性、浄化槽研究、8、1、3-9.
- 1 8) 王 建中、迫田章義、藤井隆夫、金 于伉、西嶋 渉、岡田光正、鈴木基之 (1996). パルス応答法による水道原水の生物活性炭処理における吸着能と生物分解能の定量、水道協会雑誌、65、2、12-19.
- 1 9) 伊藤一明、西嶋 渉、正藤英司、岡田光正 (1996). 鉄鋼スラグ散布による沿岸海域でのリン除去の基礎的研究—室内実験と長期現場実験—、水環境学会誌、19、6、501-507.
- 2 0) 李 正奎、西嶋 渉、向井徹雄、滝本和人、清木 徹、平岡喜代典、岡田光正 (1997). 自然及び人工干潟における構造と有機物分解能の比較—広島湾におけるケーススタディー—、水環境学会誌、20、3、175-184.
- 2 1) Aloysius U.Baes、Tetsuji Okuda、Wataru Nishijima、Eiji Shoto and Mitsumasa Okada (1997). Adsorption and Ion Exchange of Some Groundwater Anion Contaminants in an Amine Modified Coconut Coir、*Water Science and Technology*、35、7、89-95.
- 2 2) 金 于伉、西嶋 渉、岡田光正 (1997). 急速ろ過法の前処理としての生物ろ過法の検討、用水と廃水、39、5、12-16.

- 2 3) 西嶋 渉、船石圭介、正藤英司、岡田光正 (1997). リン添加による生物活性炭の有機物分解能の改善、水環境学会誌、20、12 (printing)
- 2 4) Wataru Nishijima and Mitsumasa Okada (1997). Particle Separation as a Pretreatment of Advanced Drinking Water Treatment Process by Ozonation and Biological Activated Carbon、*Water Science and Technology* (printing)
- 2 5) Wataru Nishijima, Eiji Shoto and Mitsumasa Okada (1997). Improvement of Biodegradation of Organic Substance by Addition of Phosphorus in Biological Activated Carbon、*Water Science and Technology* (printing)
- 2 6) 李 正奎、西嶋 渉、向井徹雄、滝本和人、清木 徹、平岡喜代典、岡田光正 (1997). 自然及び人工干潟の有機物浄化能の定量化と広島湾の浄化に果たす役割、水環境学会誌 (submitted)
- 2 7) Jeoung Gyu Lee, Wataru Nishijima, Tetsuo Mukai, Kazuto Takimoto, Tohru Seiki, Kiyonori Hiraoka and Mitsumasa Okada (1997). Factor to Determine the Functions and Structures in Natural and Constructed Tidal Flats、*Water Research* (submitted)

総説

- 2 8) 山田耕路、西嶋 渉、村上浩紀 (1988). 低温酵素の発見とその利用、化学と工業、41、7、640-642.
- 2 9) 西嶋 渉、岡田光正 (1993). 生物活性炭における付着細菌の役割、用水と廃水、35、8、703-711.

著書

- 1) マリンバイオ (1989). シーエムシー、東京 (分担執筆)
- 2) 水質環境工学—下水の処理・処分・再利用— (1993). 技報堂出版、東京 (分

担執筆)

- 3) 浄化槽用語事典 (1996). 東京法令出版、東京 (分担執筆)

国際学会

- 1) Wataru Nishijima, Mitsuo Tojo, Mitsumasa Okada and Akihiko Murakami (1992). Biodegradation of Organic Substances by Biological Activated Carbon - Stimulation of Bacterial Activity on Granular Activated Carbon -, Water Quality International '92, Washington, D.C.
- 2) Wataru Nishijima, Takao Akama, Eiji Shoto and Mitsumasa Okada (1995). Effects of Adsorbed Substances on Bioactivity of Attached Bacteria on Granular Activated Carbon, 5th I.A.W.Q. Asian Regional Conference on Water Quality and Pollution Control, Manila.
- 3) Woo Hang Kim, Wataru Nishijima, Eiji Shoto and Mitsumasa Okada (1995). Pilot Plant Study on Ozonation and Biological Activated Carbon Process for Drinking Water Treatment, 5th I.A.W.Q. Asian Regional Conference on Water Quality and Pollution Control, Manila.
- 4) Wataru Nishijima, Eiji Shoto and Mitsumasa Okada (1996). Improvement of Biodegradability of Organic Substance by Addition of Phosphorus in Biological Activated Carbon, 5th Japan/Korea Symposium on Water Environmental Engineering, Sapporo.
- 5) Wataru Nishijima, Woo Hang Kim, Eiji Shoto and Mitsumasa Okada (1996). Competitive Removal of DOC by Adsorption and Biodegradation on Biological Activated Carbon, Adsorption in Water Environment and Treatment Processes, Shirahama.
- 6) Aloysius U.Baes, Tetsuji Okuda, Wataru Nishijima, Eiji Shoto and Mitsumasa Okada (1996). Adsorption and Ion Exchange of Some Groundwater Contaminants in an Amine Modified Coconut Coir, Adsorption in Water Environment and Treatment Processes, Shirahama.

- 7) Eiji Shoto, Kazuaki Ito, Wataru Nishijima and Mitsumasa Okada (1996). Removal of Phosphorus and Sulfide in Seawater by Converter Slag, The United States - Japan Experts Meeting on Management of Bottom Sediments Containing Toxic Substances, Oakland.
- 8) Wataru Nishijima, Woo Hang Kim, Eiji Shoto and Mitsumasa Okada (1997). Improvement of Biodegradability of Organic Substance by Addition of Phosphorus in Biological Activated Carbon, 6th I.A.W.Q. Asian-Pacific Regional Conference, Seoul.
- 9) Woo Hang Kim, Wataru Nishijima, Aloysius U.Baes, Eiji Shoto and Mitsumasa Okada (1997). Micropollutant Removal with Saturated Biological Activated Carbon (BAC) in Ozonation - BAC Process, 6th I.A.W.Q. Asian-Pacific Regional Conference, Seoul.
- 1 0) Jeoung Gyu Lee, Wataru Nishijima, Tetsuo Mukai, Kazuto Takimoto and Mitsumasa Okada (1997). An Assessment of Physico-Chemical and Biological Condition from Comparison of Natural and Constructed Tidal Flats, 6th I.A.W.Q. Asian-Pacific Regional Conference, Seoul.
- 1 1) Yoichi Nakano, Wataru Nishijima, Eiji Shoto and Mitsumasa Okada (1997). Effects of Trichloroethylene (TCE) Toxicity on TCE Degradation Using Phenol-Utilizing Bacteria, 6th I.A.W.Q. Asian-Pacific Regional Conference, Seoul.
- 1 2) Wataru Nishijima and Mitsumasa Okada (1997). Particle Separation as a Pretreatment of Advanced Drinking Water Treatment Process by Ozonation and Biological Activated Carbon, IAWQ/IWSA Joint Specialist Group on Particle Separation Workshop, Sapporo.