

# 多摩川における有機汚濁物質の起源と削減に関する研究 (その3) —高度処理技術による下水処理水中の有機物質の除去特性 (第1報)—

井上 祐子\* 嶋津 暉之 渡辺 剛士\*\*  
(\*非常勤研究員 \*\*埼玉工業大学)

## 要 旨

水道浄水場で実用化されている三つの高度処理技術を用いて下水処理水の処理実験を行い、今後、下水処理場に導入すべき高度処理の方向性を検討した。その結果は主に次のとおりである。

- ① 粉末活性炭吸着で原水のTOCを70%程度除去するためには、吸着時間1時間では200~300mg/ℓの活性炭の添加が必要である。
- ② オゾン処理は、有機物質の低分子化を進行させるが、有機物質を無機化する効果は小さい。オゾン注入率をかなり高めても、TOCの除去率は30%程度にとどまる。ただし、オゾン処理はE<sub>254</sub>発現性有機物質を大幅に減少させるので、生物処理の前処理として有機物質の生分解性を向上させる役割が期待される。
- ③ 生物活性炭処理は、接触時間18分の連続実験で約120日後に60%前後のTOC除去率を維持することができた。生物活性炭の高い除去能の中心をなすのは、活性炭に付着した細菌による遅分解性有機物質の分解であると推測される。今後は生物活性炭処理のように遅分解性有機物質を除去する生物処理技術の開発が必要と考えられる。

Study on Origin and Reduction of Organic Pollution Substances in Tama-gawa (3)  
—Characteristic of Removal of Organic Substances in Treated Sewage Water by Advanced Treatment Process (First Report)—

Yuko Inoue\*, Teruyuki Shimazu and Takeshi Watanabe\*\*  
\* Associate Researcher \*\* Saitama Institute of Technology

## Summary

By experimenting on the removal of the organic substances in treated sewage water with the aid of the three advanced treatment processes in actual use by water purification plants, it was considered as to how to introduce the advanced treatment process into sewage disposal plants in the future. The following results were obtained.

- (1) It was necessary to add 200~300mg/ℓ of activated carbon with an hour's adsorption in order to eliminate about 70% of TOC in treated sewage water by powdered activated carbon adsorption process.
- (2) Ozone oxidation process diminished molecular weight of organic substances, but did not have much effect in inorganizing organic substances. Even with a very high ozone injection rate, the removal rate of TOC remained about 30%. However, ozone oxidation process reduced a lot of organic substances showing E<sub>254</sub>. So it was expected to play a role of pre-treatment of biological treatment process by increasing the organic substances decomposed biologically.

(3) Biological activated carbon process was capable of maintaining TOC removal rate of about 60% after about 120 days in a spell of experiments of 18 minutes' contact time. What mainly contributed to high removal rate was, perhaps, the resolution of the retardedly decomposable organic substances by bacteria attached to activated carbon. There is a need to develop the biological treatment process that can eliminate the retardedly decomposable substances like biological activated carbon process in the future.

### 1 はじめに

前報<sup>1)</sup>では、多摩川の田園調布堰（以下、「調布堰」という。）の河川水に含まれる溶解性有機物質の分子量分布と、当流域の下水処理場処理水に含まれる溶解性有機物質の分子量分布とが相似していることを明らかにした。晴天日における調布堰河川水の有機物質のほとんどは溶解性であるので、調布堰の有機物質の主たる排出源は下水処理場であると推定される。したがって、調布堰の有機物質濃度を下げるためには当流域の下水処理場において処理方式の改善を進める必要がある。

この改善の進め方としては、現在の処理施設の中で改善する方法と、高度処理技術を現在の処理施設に追加する方法がある。前者については下水処理場の実態調査を進めて、処理水の残存有機物質と処理条件との関係を検討することとし、その結果の第一報を本研究（その2）で報告した。後者については、既に水道浄水場の高度処理技術として実用化されているものとして、活性炭吸着、オゾン処理、生物活性炭処理があるが、下水処理場の高度処理技術としてこれらの方法がどの程度有効であるかはあまり明らかにされていない。更に、これらの処理技術の粋にとどまらず、除去効率が優れ、同時に省資源・省エネルギー型の高度処理技術を開発していくことも必要とされている。

そこで、今回、下水処理水を対象として、これらの高度処理技術の有効性と問題点を明らかにするための処理実験を行った。同時に、今後開発すべき高度処理技術の方向性を知ることを目的として、これらの処理技術による下水処理水中の有機物質の除去特性を明らかにするための分析と解析を行った。これらの実験と解析の結果の第一報を報告する。

### 2 方法

#### (1) 実験の方法

##### ア 粉末活性炭吸着実験

##### イ 粉末活性炭

粉末活性炭には、次の前処理をしたものを使用した。まず、CALGON社のF400を乳鉢で粉碎した後、63~74  $\mu\text{m}$ に分級し、水に浸せきした。次に、減圧脱気した後、非沈降粒子を除去し、100~110°Cで8時間乾燥し、デシケーター内に保存した。なお、CALGON社のF400は石炭原料の活性炭で、水処理用として広く用いられているものである。

#### (イ) 吸着実験

500mlの三角フラスコに試料水150mlと所定量の粉末活性炭を入れ、常温槽で20°Cに保ちつつ、一定時間振とうした後、グラスフィルターGFC（孔径 1.2 $\mu\text{m}$ ）でろ過した。粉末活性炭の添加濃度は20、100、500、2000mg/lの4段階とした。それらの各ろ液と試料原液のTOC、E<sub>254</sub>（254nmの紫外外部吸光度）、THMFP（トリハロメタン生成能）、TOXFP（TOX生成能）等を測定した。

#### イ オゾン処理実験

図1に示すとおり、試料水 800mlを2 lのフラスコに入れてスターラーで攪拌し、オゾン発生機から発生するオゾン化空気を平均流量40 l/時で通気させた。通気中のオゾン濃度と反応時間は次のとおりである。

- ① オゾン濃度 5mg/l、反応時間 20分
- ② オゾン濃度 10mg/l、反応時間 1時間
- ③ オゾン濃度 20mg/l、反応時間 2時間

反応液の一部について上記アの粉末活性炭吸着実験を行い、反応液および吸着後ろ液のTOC、E<sub>254</sub>、THMFP、TOXFP等を測定した。

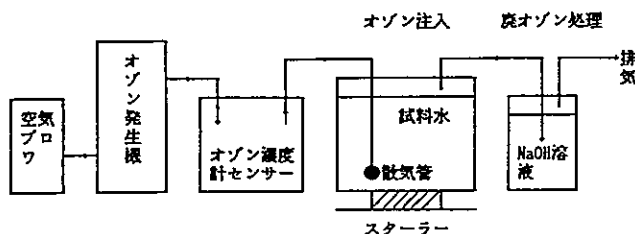


図1 オゾン処理の実験装置

ウ 生物活性炭処理実験

(ア) 粒状活性炭

CALGON社のF400を0.42~0.85mmに分級して水洗し、微粒子を除去した後、100~110℃で4時間乾燥して使用した。

(イ) 処理実験

粒状活性炭を水に浸せきし、減圧脱気した後、直径12mm、長さ20cmのガラスカラムに充填した。図2に示すとおり、2本のカラムを直列に接続し、各カラムの出口にサンプリングコックを設けた。カラムの前にガラスウールを詰めたプレカラムを接続し、装置全体を20℃の恒温室に入れ、試料水を上向流で通水した。通水速度は3.6ℓ/日で、みかけの接触時間は1段目のカラムで9分で、1、2段目合わせて18分である。各カラムからの流出液を数日ごとに採取し、ろ過した上で、TOC、E<sub>254</sub>、THMFP、TOXFP等を測定した。

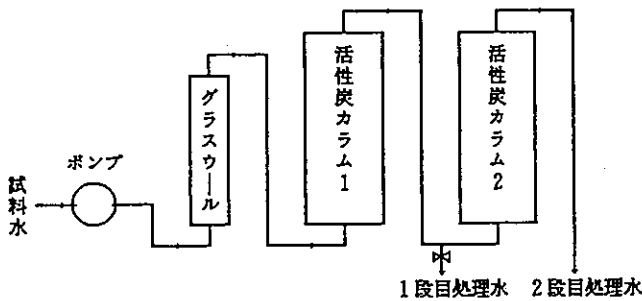


図2 生物活性炭処理の実験装置

(2) 試料水

粉末活性炭吸着実験及びオゾン処理実験には、都M下水処理場放流水をグラスフィルターGFC(孔径1.2μm)とメンブランフィルター(孔径0.45μm)でろ過し、その後、凍結保存した水を解凍したものを使用した。また、生物活性炭処理実験には、都K下水処理場放流水をグラスフィルターGFC(孔径1.2μm)でろ過し、低温保存した水を使用前に室温に戻したものをを用いた。

試料水の水質は表1のとおりである。

(3) 分子量分画

高度処理による有機物質の構成の変化を知るため、粉末活性炭吸着、オゾン処理、生物活性炭処理の各実験における処理前後の試料水についてゲルクロマトグラフィーによる分子量分画を行った。濃縮後のTOC濃度が200mg/ℓ前後になるように試料水を40℃で減圧濃縮した。

セファデックスG-15を充填したカラム(1.7cmφ×70cm)にその濃縮液2mlを注入し、0.01Mりん酸緩衝液で溶離させた。フラクションコレクターで溶離液を4mlずつ分取し、各分画液のTOCとE<sub>254</sub>を測定した。

(4) 分析方法

TOC、THMFP、TOXFP、NH<sub>4</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N、NO<sub>3</sub>-Nの分析方法は前報<sup>1)</sup>と同様である。E<sub>254</sub>は1cmセルで測定した。

表1 各実験の試料水(原水)の水質

	TOC (mg/ℓ)	E <sub>254</sub>	THMFP (μg/ℓ)	TOXFP (μg/ℓ)
粉末活性炭吸着実験	5.81	0.102	97	680
オゾン処理実験	5.75	0.105	92	551
生物活性炭処理実験	5.73 (5.3~6.0)	0.104 (0.097~0.110)	71 (65~79)	572 (523~615)

3 結果と考察

(1) 粉末活性炭吸着実験

ア 添加濃度の影響

試料水に粉末活性炭を添加して振とうし、ろ過水のTOCの経時変化を調べた結果を図3に示す。活性炭添加濃度を100mg/ℓにすると、1時間でTOCの50%程度が吸着され、その後、ゆるやかに吸着が進行して24時間で70%、170時間後の平衡に近い状態で80%が吸着される。添加濃度を500mg/ℓ以上にすると、TOCの約90%が1時間で吸着され、それでほぼ平衡状態になる。一方、添加濃度を20mg/ℓに下げた場合は吸着速度が遅くなり、1時間後で吸着率10%、170時間後でも40%で、

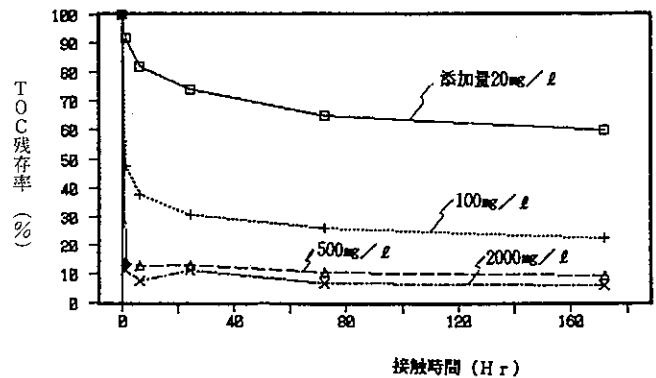


図3 粉末活性炭吸着実験—TOC残存率の時間変化

まだ平衡に達せず、吸着がゆっくりと進行する。

水道の浄水場ではカビ臭対策として原水に粉末活性炭を添加することがある。その場合、臭気濃度がひどく高い場合でも添加濃度は通常は50mg/ℓどまりである。その程度の添加濃度であると、下水処理水を対象とした場合、TOCの除去率があまり高くなり、1時間の吸着では30%程度にとどまると推測される。

図4(1)と(2)はTOCの他に、E<sub>254</sub>、THMFP、TOXFPについて活性炭添加濃度と残存率との関係を見たものである。吸着時間は1時間と24時間である。同図(1)をみると、E<sub>254</sub>の残存率はTOCのそれをいずれも下回っており、E<sub>254</sub>発現性の有機物質、すなわち、不飽和結合を有する有機物質の方が活性炭に吸着されやすい。また、THMFP、TOXFPの残存率もE<sub>254</sub>と同様、TOCのそれを多少下回っており、有機物質全体よりTHM生成物質、TOX生成物質の方が活性炭に吸着されやすい傾向がある。

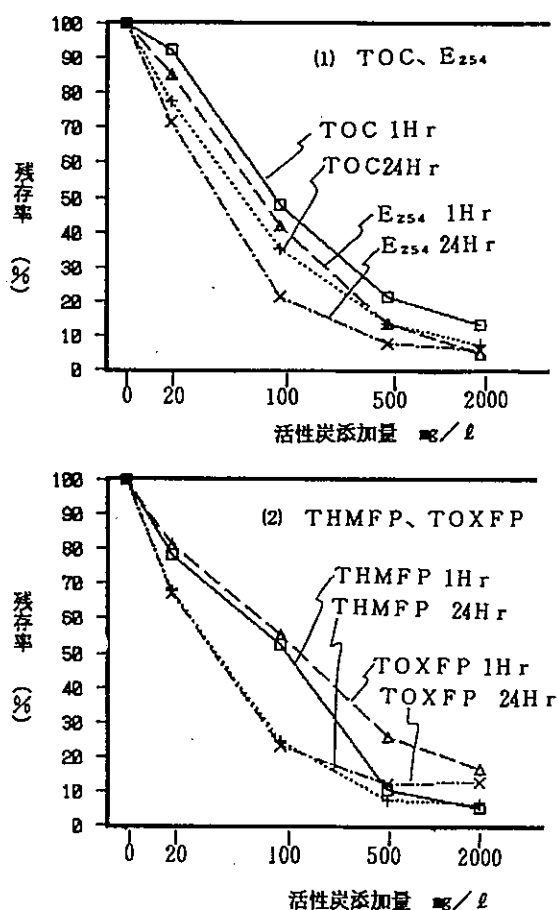


図4 粉末活性炭吸着実験—添加量と残存率

### イ 分子サイズの検討

図5は、活性炭添加濃度 100mg/ℓの場合にすみやかに吸着される物質とその後ゆるやかに吸着される物質の分子サイズの違いをゲルクロマトグラフィで調べた結果である。同図をみると、フラクション番号の大きい、すなわち、分子サイズの小さい方がすみやかに吸着され、時間がたつと、分子サイズの最も大きい画群、Fr. (フラクション) 16~20も吸着されていることが分かる。ただし、Fr.16~20のE<sub>254</sub>は1時間の段階からFr.21以上と同じように低下しているから、E<sub>254</sub>発現性の有機物質は分子サイズにかかわらず、すみやかに吸着されている。

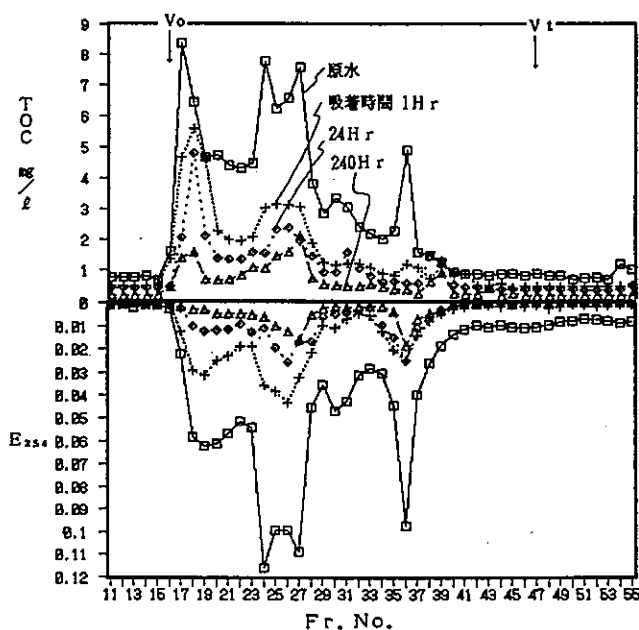


図5 粉末活性炭処理水のゲルクロマトグラム (添加量 100mg/ℓ) (Vo:ゲル粒子外部間隙容積, Vt:カラムのゲル充填容積)

また、図6は、活性炭添加濃度100mg/ℓと500mg/ℓの場合のゲルクロマトグラムを比較したものである。500mg/ℓの場合は分子サイズにかかわらず、1時間後に全分子サイズの有機物質の大半が吸着されている。

このように、活性炭添加濃度が100mg/ℓ程度までの場合は分子サイズの小さい方がまず吸着され、大きい物質がその後、ゆっくりと吸着される。そして、添加濃度を高くすると、分子サイズの大きい物質もすみやかに吸着される。

この吸着速度には活性炭の細孔径と有機物質の分子径が関係する。実験に用いた活性炭F400の細孔径は 2~5

nm (平均 2.5nm) が大半を占め、その前後で一定の広がりを示している<sup>2)</sup>。各細孔が吸着できるのは、分子径が細孔径の数分の一以下の物質であるから、2~5 nmの細孔径の数分の一以下の分子径をもつ有機物質は吸着されやすい。それが上記のとおり、分子サイズの小さい物質がすみやかに吸着される理由である。分子サイズの大きい物質は、活性炭添加濃度が低い場合はその分子径の数倍以上の径の細孔が少ないため、吸着されにくい。添加濃度を高くすると、大きな径の細孔が相対的に多くなり、分子サイズの大きい物質もすみやかに吸着されるようになる。

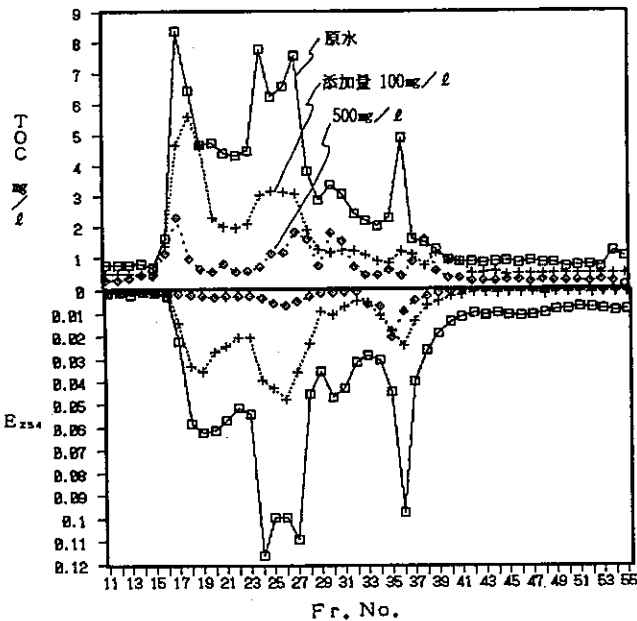


図6 粉末活性炭処理水のゲルクロマトグラム (吸着時間 1Hr)

(2) オゾン処理実験

ア オゾン濃度の影響

通気中のオゾン濃度と反応時間を① 5mg/l × 20min、② 10mg/l × 1Hr、③ 20mg/l × 2Hrの3段階に変えて、TOC、E<sub>254</sub>、THMFP、TOXFPの除去効果を調べた結果を図7(1)~(4)の左側に示す。

なお、水道浄水場の高度処理に使用されているオゾン処理のオゾン注入率 (オゾン注入量/処理水量) は1~3 mg/l、清流復活事業として下水処理水の脱色に使用されているオゾン処理の注入率は3 mg/l程度である。これらの実施は連続処理の場合であり、本実験の回分処理との対応がむずかしいが、あえて対応させれば、次

のようになる。まず、これらの実施では水深4~6 mのオゾン反応槽を使用するとともに、(直列2槽の反応槽の1槽目に2槽目の廃オゾン空気を送る) 向流2段処理を行うことにより、オゾンの吸収効率を100%近くまで高めている。これに対して、本実験の反応槽は水深がわずか6 cmで、1段処理であるから、オゾンの吸収効率がきわめて低い。文献<sup>3)</sup>に示されている水深とオゾン吸収効率の関係図を使うと、本実験のオゾン吸収率は3%程度と推測される。この値を使うと、本実験のオゾン注入率は実施では①の場合が2.5mg/l程度に相当し、金町浄水場等の注入率に近いものと考えられる。そして、②はその6倍、③は24倍に相当し、きわめて高いオゾン注入率になっている。

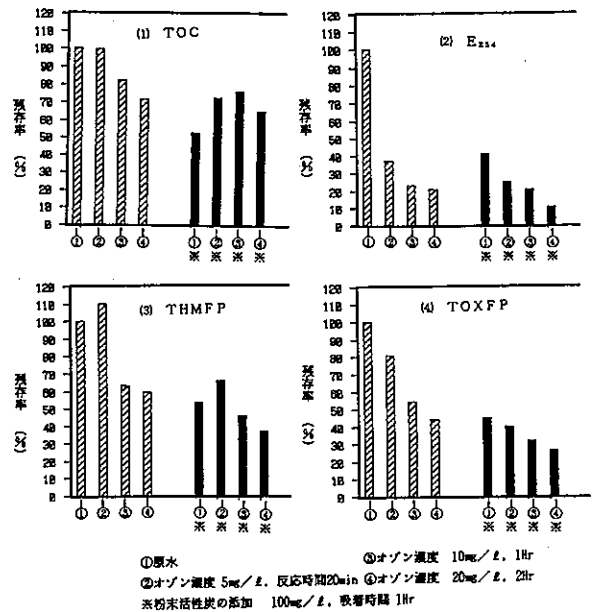


図7 オゾン処理実験

まず、TOCはオゾン濃度5 mg/lでは低下せず、10~20mg/lになってようやく低下するが、削減率は20~30%にとどまる。しかし、E<sub>254</sub>についてはオゾン濃度5 mg/lの段階から削減率が60%と大きく、オゾン濃度の上昇に伴って、削減率が上がっていく。

オゾンは有機化合物の不飽和結合を選択的に酸化して、ケトン、アルデヒド、カルボン酸など多種類の分解生成物を生成する<sup>4)</sup>。不飽和結合有機物質の指標であるE<sub>254</sub>が大幅に低下するのは、オゾンが二重結合に作用して飽和又は開裂させるからである。しかし、オゾンは有機物質を無機化する酸化力が小さいので、オゾン濃度を10

~20mg/ℓに高め、反応時間を長くしても、無機化するのは20~30%にとどまる。

図7(3)をみると、THMFPはオゾン濃度5mg/ℓでは原水より逆に増加しており、トリハロメタンを生成しやすい有機物質への酸化が進行している。オゾン濃度を10mg/ℓまで高めると、THMFPは40%近く削減される。TOXFPの場合はオゾン濃度5mg/ℓの段階から20%削減され、オゾン濃度の上昇とともに、削減率も大きくなる。

イ 粉末活性炭吸着の併用

オゾン処理水に粉末活性炭を添加して、オゾン処理と活性炭の吸着性との関係を調べた。その結果を図7(1)~(4)の右側に示す。活性炭添加後のTOCの残存率はオゾン処理を行わない場合に比べて、むしろ上昇しており、オゾン処理は活性炭の吸着性を低下させている。そして、オゾン濃度を高くするほど、活性炭による低減率が小さくなっている。親水性の物質、すなわち、水への溶解度が高い物質は水に対する親和力が強いので、活性炭に吸着されにくく、被吸着物質が疎水性であるほど、活性炭に吸着されやすい。オゾンによる活性炭吸着性の低下は、オゾンとの反応によって有機物の親水性が増し、疎水性が低下したことを意味している。

E<sub>254</sub>、THMFP、TOXFPの場合、THMFPの一部を除けば、活性炭添加後の残存率は事前にオゾン処理を行った方が低いが、しかし、活性炭の効果だけを見ると、それによる低減率は事前にオゾン処理を行った方が小さくなっている。オゾンと活性炭吸着の併用はこれらの項目についても効率的とはいえない。

ウ 分子サイズの検討

ゲルクロマトグラフィにより、オゾン処理と活性炭併用による有機物質の分子量分布の変化を調べた結果を図8~10に示す。オゾン濃度5mg/ℓの場合は低分子化の傾向はみられず、Fr. 30以上の分子サイズの小さい有機物質が減り、それより分子サイズの大きい有機物質が増えている。これは、オゾン処理による高分子化ではなく、オゾン処理前はゲルへの吸着により、後方のフラクションに溶出されていた有機物質が二重結合の飽和化や親水性基(-COOH)の生成に伴って吸着性がなくなり、前に溶出されるようになったからと推測される。オゾン濃度を10~20mg/ℓに高めると、Fr. 22より前の分子サイズの大きい部分のピークが大幅に小さくなり、Fr.

22~29の二つのピークだけが顕著となるが、これは、オゾンによる有機物質の低分子化が進行したためと考えられる。

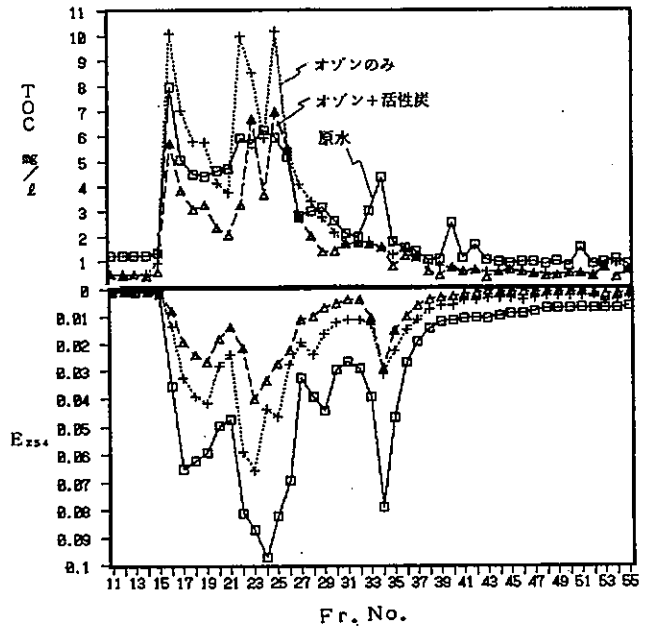


図8 オゾン処理水のゲルクロマトグラム (オゾン濃度 5mg/ℓ, 反応時間 20min)

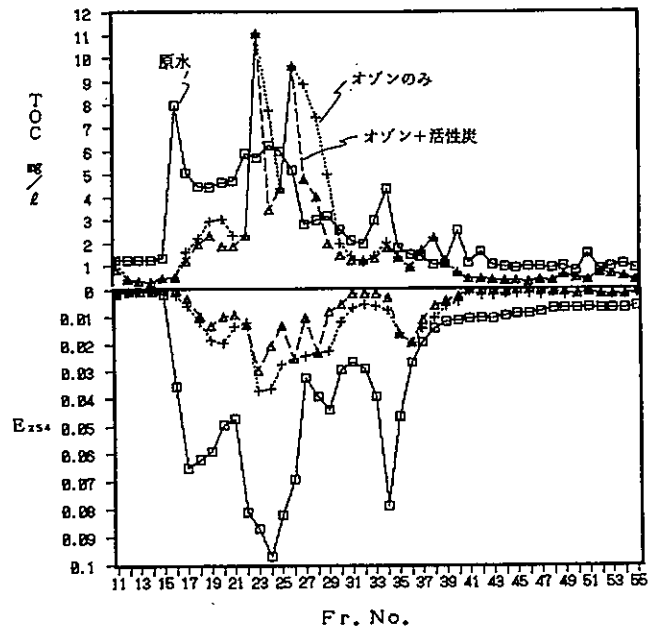


図9 オゾン処理水のゲルクロマトグラム (オゾン濃度 10mg/ℓ, 反応時間 1Hr)

オゾン処理後に活性炭を添加しても、分子サイズの各領域で多少の低下があるだけで、分子量分布はあまり変わらない。オゾン濃度を20mg/ℓまで高めた場合は特にそうで、ほとんど変化がない。

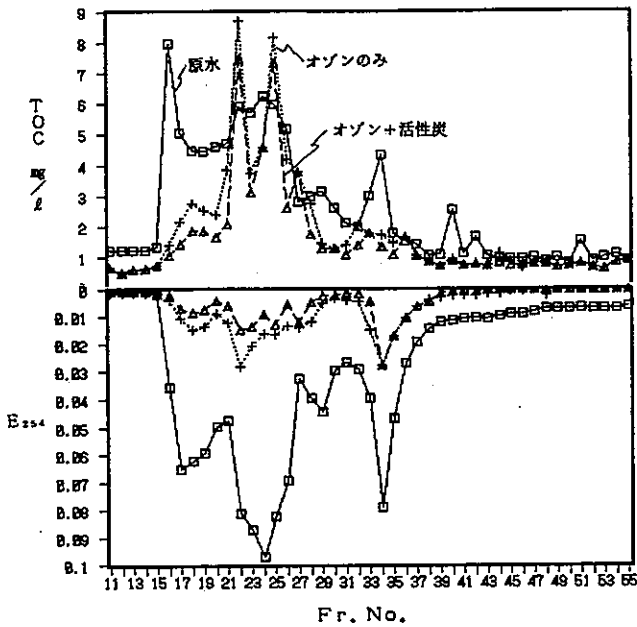


図10 オゾン処理水のゲルクロマトグラム  
(オゾン濃度 20mg/l, 反応時間 2Hr)

E<sub>254</sub>はオゾン処理により、分子サイズの各領域でほとんど一様に低下する。そして、オゾン濃度を大きくすると、活性炭を添加しても、E<sub>254</sub>の分子量分布はほとんど変わらない。オゾン処理後のTOC分布で見られるFr. 22~29の二つピークを示す有機物質はE<sub>254</sub>が小さく、活性炭に吸着されにくいことから、飽和化合物で、親水性基を含む物質であると考えられる。

(3) 生物活性炭処理実験

ア 連続処理実験の結果

直列につないだ粒状活性炭充填カラム2本に下水処理水を通水して、約120日間にわたって有機物質の除去効果を調べた結果を図11、12に示す。LV(線速度)は32m/日で、カラム2本のSV(空塔速度)は80/日、みかけの接触時間は18分である。ちなみに、金町浄水場の高度処理の一部である生物活性炭処理設備のLVは250m/日、SVは100/日、みかけの接触時間は14分である。

1段目のカラム流出液のTOC、E<sub>254</sub>、THMFP、TOXFPは20日目までは原水の20~30%の値を示していたが、その後、徐々に上昇し、123日後の残存率はTOCとE<sub>254</sub>が70%前後、THMFPとTOXFPが80%前後であった。2段目のカラム流出液は50日目まではTOC、E<sub>254</sub>、THMFPが原水の10~20%、TOX

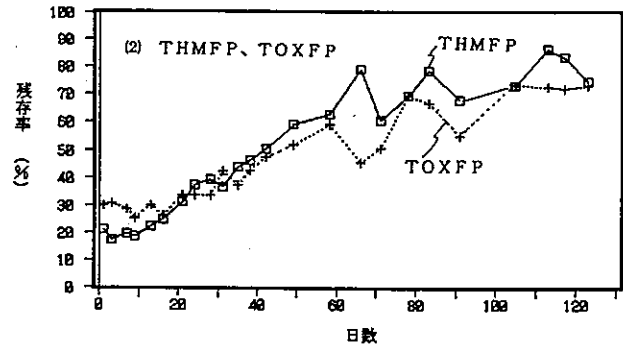
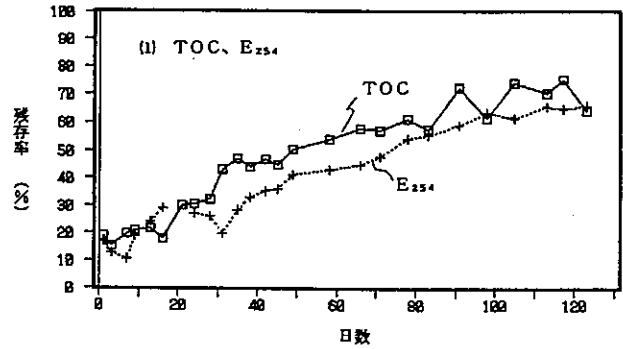


図11 生物活性炭処理実験(1段目)の経時変化

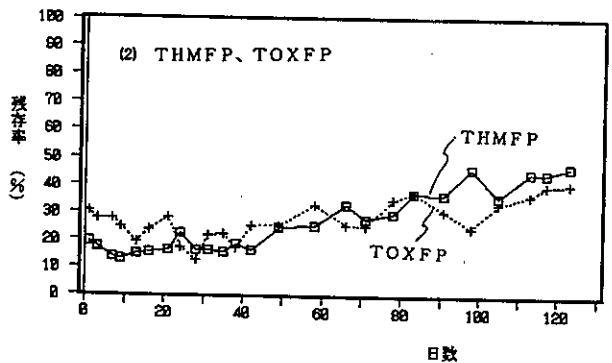
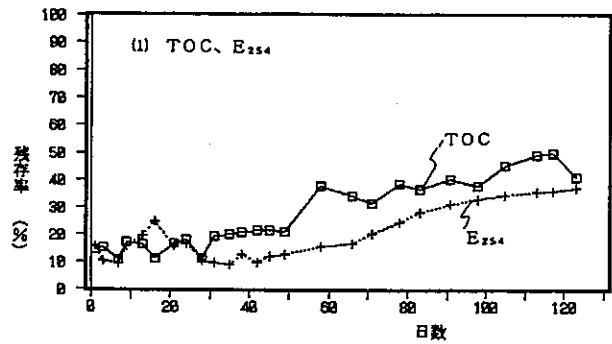


図12 生物活性炭処理実験(2段目)の経時変化

FPが20~30%の低い値を示し、それ以降は徐々に上昇するが、123日後の残存率はいずれも40%前後で、まだかなりの除去効果がある。

この実験に用いたF400の粉末活性炭を使って、20日間の回分式吸着実験を行い、そのデータをFreundlichの吸着等温式に当てはめたところ、次の式が得られた。

$$X/M = 23 \times C^{1/1.36}$$

X : TOC被吸着量(mg) M : 活性炭添加量(g)

C : 試料水のTOC平衡濃度 (mg/l)

この式のCに原水のTOC濃度を代入して得られるX/Mがその濃度に対する粉末活性炭の飽和吸着量を示す。この処理実験の原水の平均濃度は 5.7mg/lであるから、飽和吸着量は83mg/gとなる。

2本のカラムの活性炭量は18.4gであるから、合計の飽和吸着量は1530mgとなる。通水量を3.6l/日として、2段目の活性炭が飽和点に達して破過する日数をこの値から計算すると、75日となる。しかし、この処理実験に用いた粒状活性炭は粉末活性炭とは粒度が著しく異なり、表面積の相違から有効に機能する割合が小さい。その有効機能率を粉末活性炭の50%とすれば、その半分の40日程度、25%とすれば、20日程度が破過日数となる。

それと比べて、本実験の粒状活性炭の寿命は長く、123日経過しても、なお、2本のカラムで原水のTOCの約60%が除去されている。このように、活性炭の吸着能と比較して除去能がはるかに大きいのは、予想どおり、このカラムが生物活性炭の機能を有するようになり、活性炭の表面に付着した微生物が有機物質の分解に大きな役割を果たしたからと考えられる。

西嶋ら<sup>9)</sup>は、生物活性炭における細菌の役割を次のように説明している。細菌の大きさは1000nmのオーダーであるから、細菌が付着できるのは活性炭のマクロ孔だけであって、有機物質を吸着する10nm以下の細孔には付着することができない。また、分解酵素は3~4nmだから、細孔への侵入は可能だが、そこには有機物質と反応するだけの空間がない。したがって、細菌が分解するのは液相中の生分解性有機物質である。細菌による分解で液相中の生分解性有機物質の濃度が低下すると、活性炭に吸着されていた有機物質の脱着が促され、活性炭の吸着座に空きが生じる。その場合、液相中の生分解性有機物質の濃度は低下しているため、主として難分解性有機物質が吸着される。このようにして、生物作用のない活性炭では生分解性有機物質によって占められていた吸着座の多くが難分解性有機物質の吸着のために利用され、その結果、活性炭の寿命が長く維持される。以上が

西嶋らの説であるが、この説では(4)で述べるように遅分解性有機物質の除去の機構を説明することはむずかしい。

#### イ 分子サイズの検討

通水開始後35日、69日、123日目の2段目カラム流出液に含まれる有機物質の分子量分布をゲルクロマトグラフィで調べた結果を図13に示す。35日目の流出液は分子サイズの各領域でTOCがよく除去されている。ただし、Fr.22以下のTOCで小さいピークがあり、分子サイズの大きい有機物質が少し取り残されている。69日になると、Fr.16~22、23~29でTOCのピークがみられるようになり、123日になると、この二つのピークが大きくなる。このように、日数が経過しても、分子サイズの小さい方はかなり除去されるが、Fr.29以下の分子サイズが大きい方の有機物質の一部は除去されなくなる。

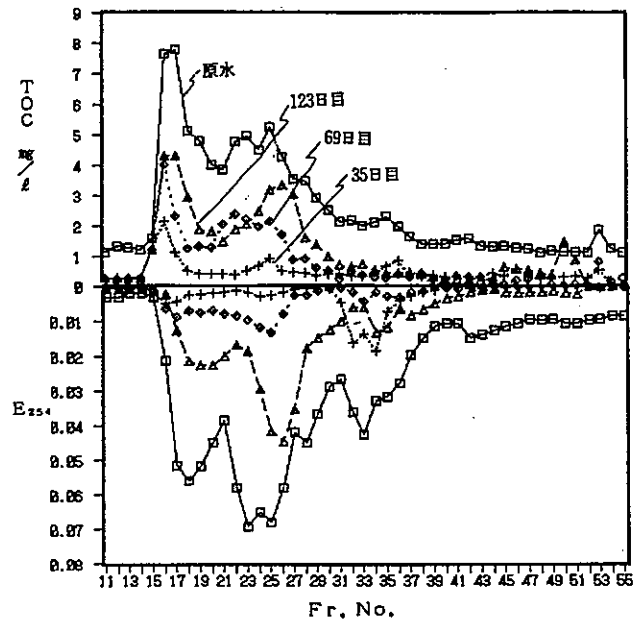


図13 生物活性炭処理水のゲルクロマトグラム

E<sub>254</sub>は35日、69日ではTOCに対応したピークがみられないが、123日になると、TOCに対応したピークがはっきりする。E<sub>254</sub>発現性有機物質は実験期間の中期まではよく除去されたが、その後はその除去率が低下した。

#### (4) 高度処理技術の評価

##### ア 分子サイズの検討の整理

以上報告した粉末活性炭吸着、オゾン処理、オゾン処理+粉末活性炭吸着、生物活性炭処理の処理水について



それぞれの有機物質の分子量分布を三つの画群1~3に分けて、TOCとE<sub>254</sub>/TOCを整理した結果を図14~17に示す。三つの画群Fr.16~22、23~29、30~はゲルによる吸着作用がなければ、それぞれ、分子量が概ね1000以上、200~1000、200以下の有機物質を表している。各図の上段は原水の各画群のTOCに対する処理水のその比率、下段は原水の各画群のE<sub>254</sub>/TOCに対する処理水のその比率を示している。なお、原水の各画群のTOCとE<sub>254</sub>/TOCは表2に示すとおりである。

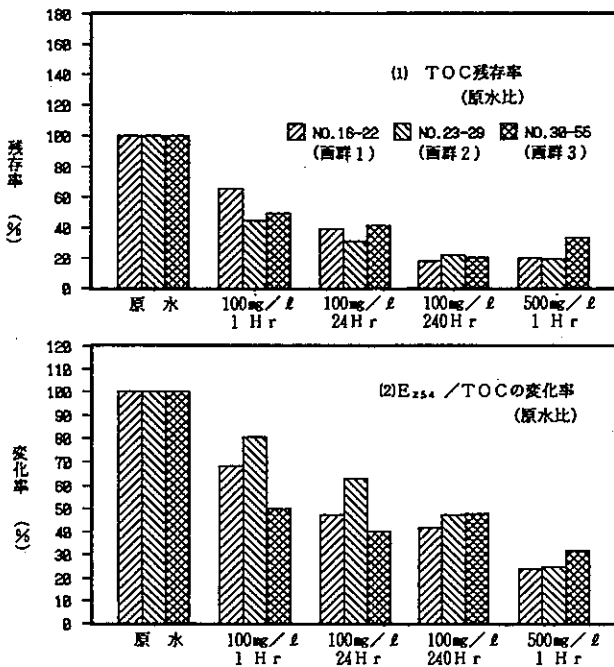


図14 分子サイズのTOC残存率とE<sub>254</sub>/TOC変化率 (粉末活性炭処理)

まず、粉末活性炭の場合は画群1を除く、分子サイズの小さい方の有機物質から吸着されていくが、100mg/lの添加で24時間程度の吸着時間を確保するか、或いは1時間の吸着時間ならば、添加濃度を100mg/lより大幅に、おそらく200~300mg/lまで高めれば、各画群のTOCはほぼ同程度に除去され、全体として70%以上のTOC除去率が得られる。そして、各画群のE<sub>254</sub>/TOCは吸着時間または添加量の増加とともに、低下しており、活性炭にはE<sub>254</sub>発現性有機物質が優先的に吸着される。

次に、オゾン処理は、オゾン濃度10mg/l、反応時間1時間までは低分子化等により、画群2へのTOCの集中が進む。なお、画群3のTOCの減少は(2)で述べたように、二重結合の飽和化や親水性基の生成に伴って分画

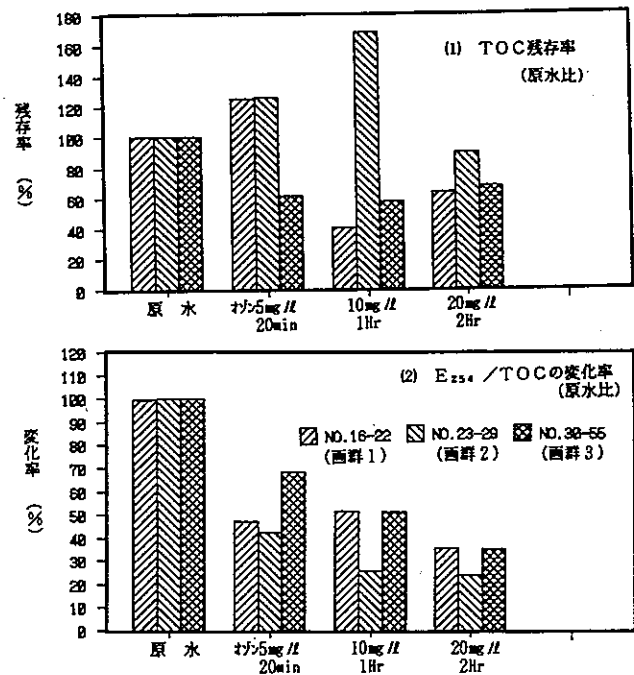


図15 分子サイズのTOC残存率とE<sub>254</sub>/TOC変化率 (オゾン処理)

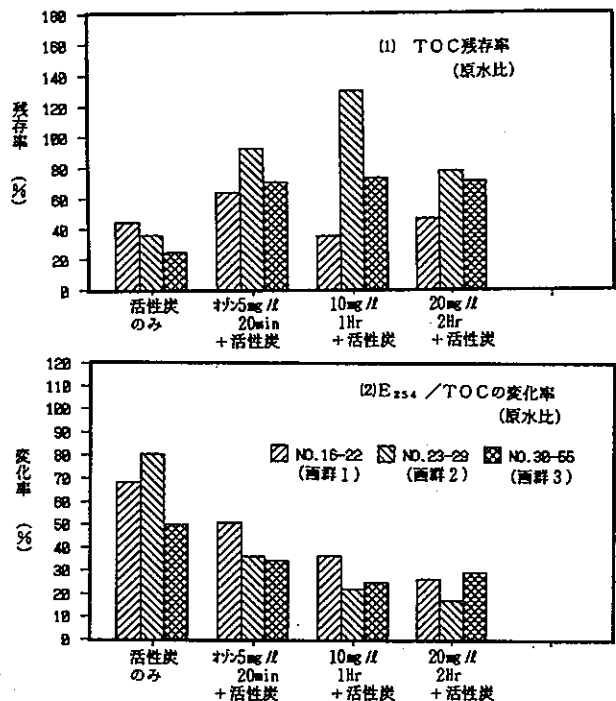


図16 分子サイズのTOC残存率とE<sub>254</sub>/TOC変化率 (オゾン+活性炭処理)

位置が画群1、2へ移動したことによるものと推測される。オゾン濃度を20mg/lまで高め、反応時間を長くすると、有機物質の無機化で、画群1、2も減少するようになるが、全体のTOC除去率は30%程度にとどまる。

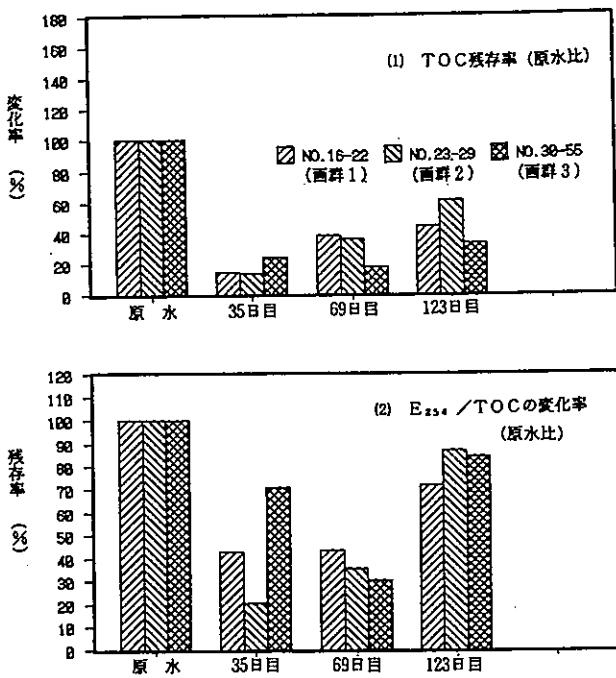


図17 分子サイズのTOC残存率とE<sub>254</sub>/TOC変化率 (生物活性炭処理)

表2 各実験における原水の画群別の水質

	TOC (原水濃度換算 mg/l)			E <sub>254</sub> /TOC (l/mg)		
	第1画群 Fr. 16~22	第2画群 Fr. 23~29	第3画群 Fr. 30~55	第1画群 Fr. 16~22	第2画群 Fr. 23~29	第3画群 Fr. 30~55
粉末活性炭	1.73	1.97	1.93	31.6	56.0	56.0
オゾン処理	1.86	1.61	1.97	40.1	45.2	45.7
生物活性炭	1.90	1.45	2.06	32.2	38.4	44.4

ただし、オゾン処理は、二重結合の飽和化で、オゾン濃度 5 mg/l でも第 1、2 画群の E<sub>254</sub>/TOC を 50%、第 3 画群を 30% 低下させており、E<sub>254</sub> 発現性物質の低減には効果がある。

そして、オゾン処理に粉末活性炭吸着を併用すると、オゾン処理を行わない場合と比べて、各画群とも TOC の除去率が一部の例外を除き、大幅に低下する。

最後に、生物活性炭処理は、通水時間の経過とともに、各画群の TOC がゆるやかに上昇していくが、123 日目段階でも各画群の TOC がある程度除去されており、全体として 60% 程度の除去率が維持されている。しかし、各画群の E<sub>254</sub>/TOC は 35 日、69 日では原水よりかなり小さくなっているが、123 日になると、原水に近い値になり、E<sub>254</sub> 発現性有機物質が優先的に除去される傾

向がなくなる。これは活性炭の吸着座の空きが次第に少なくなると、難分解性有機物質の吸着が進みにくくなったことを示している。

### イ 評価

以上の結果を踏まえて、各高度処理技術の評価してみる。

まず、粉末活性炭の添加で下水処理水中の各分子サイズの有機物質を吸着し、70% 程度の TOC 除去率を得るためには、吸着時間が 1 時間の場合、200~300 mg/l の添加が必要である。現在の下水処理場の汚泥固形物発生量は処理水量 1 l あり 100~150 mg であるから、下水処理水への粉末活性炭の添加に伴う汚泥発生量の増加を考えると、粉末活性炭添加の導入はむずかしい。

次に、オゾン処理は、低分子化を進めるが、TOC の減少にはあまり寄与しない。オゾン濃度を 20 mg/l まで高め、反応時間を長くしても、TOC を 30% 除去できるだけであるから、オゾン処理を単独で導入することの効果は小さい。また、オゾン処理は活性炭の吸着性を逆に低下させるので、活性炭吸着と併用することは合理的ではない。

しかし、オゾン処理はオゾン濃度 5 mg/l の段階から各画群の E<sub>254</sub>/TOC を大幅に減少させている。下水処理水の E<sub>254</sub> は難分解性有機物質の指標となるもので、E<sub>254</sub>/TOC の低下は生分解性有機物質の割合が高まったことを示している。その点で、オゾン処理の後、接触酸化処理や生物ろ過など、通常の生物処理を行えば、有機物を大幅に削減できる可能性がある。それについては今後実証することにしたい。

生物活性炭処理は処理時間が 18 分しかないのに、約 120 日後においても分子サイズの各領域で有機物質を減少させ、60% 程度の TOC 除去率を維持しており、水道浄水場のみならず、下水処理場の高度処理技術としても有望である。120 日後の高い除去率は、活性炭吸着だけでは到底達成できない値であって、活性炭に付着した細菌が有機物質の分解に大きく寄与している。下水処理場で十分な処理がされていれば、下水処理水中の有機物質は通常の生物処理の限界に近いところまで分解されている。その難分解性有機物質を中心とする有機物質が更に分解されることに、生物活性炭処理の意味がある。難分解性といっても、難分解の程度に段階があって、分解不能に近いものから、時間をかければ、分解可能な遅分解

性の有機物質もある。生物活性炭では、この遅分解性有機物質が付着細菌によって分解されることにより、高いTOC除去率が維持されると推測される。ただし、生物活性炭による遅分解性有機物質の除去の機構は、前述の西嶋らの説<sup>9)</sup>で説明することはむずかしい。付着細菌が液相中の有機物質だけではなく、被吸着有機物質をゆっくり分解する機構があると考えられる。

物理化学的処理に比べて、微生物の活動を利用する処理技術は、省資源・省エネルギー型になるものが多い。下水処理場の今後の高度処理技術としても、微生物を利用したものが有望であり、その点で、生物活性炭のように遅分解性の有機物質を分解できるような生物処理方式を今後開発していく必要がある。

#### 4 おわりに

水道浄水場で実用化されている三つの高度処理技術による下水処理水の処理実験を行った結果、次の事実が明らかとなった。

- ① 粉末活性炭吸着で原水のTOCを70%程度除去するためには、吸着時間1時間では200~300mg/ℓの活性炭を添加することが必要で、添加量が100mg/ℓの場合は24時間の吸着時間を必要とした。
- ② 活性炭添加量が100mg/ℓの場合は分子サイズの小さい成分がまず吸着され、大きい成分はゆっくりと吸着される。しかし、活性炭の添加量を大きくすると、分子サイズにかかわらず、すみやかに吸着される。また、活性炭にはE<sub>254</sub>発現性有機物質が優先的に吸着される。
- ③ オゾン処理は、有機物質の低分子化を進行させるが、有機物質の無機化はあまり進まない。オゾン注入率をかなり高めても、TOCの除去率は30%にとどまる。
- ④ オゾン処理はE<sub>254</sub>を大幅に減少させるので、有機物質の生分解性を向上させる効果が期待される。また、オゾンの注入は、活性炭の吸着性を逆に低下させる。この点で、オゾン処理は活性炭吸着ではなく、生物処理の前処理として有効な処理技術である。
- ⑤ 生物活性炭処理は、接触時間18分の連続実験で約120日後に60%前後のTOC除去率を維持することができた。活性炭の吸着作用だけだと、活性炭は計算上は20~40日程度で有機物質で飽和してしまうが、生物の作用を付加すると、このように高い除去能が長期間、維持される。

⑥ 生物活性炭の高い除去能の中心をなすのは、活性炭に付着した細菌による遅分解性有機物質の分解であると推測される。

今後は以上の結果を踏まえ、下水処理水に対して有効な高度処理技術を見出すため、更に研究を進めていくことにしたい。

#### 参考文献

- 1) 嶋津暉之ら：多摩川における有機汚濁物質の起源と削減に関する研究（その1），東京都環境科学研究所年報1994，p.161~172.
- 2) 浦野紘平ら：有機ハロゲン前駆物質の分子量と粒状活性炭の固定床吸着性能，水質汚濁研究，14(7)，p.33~41(1991).
- 3) 宗宮 功編著：オゾン利用水処理技術，公害対策技術同友会，p.145(1989).
- 4) 永瀬久光：水中有機物のオゾン処理生成物とその変異原性，水質汚濁研究，13(12)，p.13~16(1990).
- 5) 西嶋 渉ら：生物活性炭における付着細菌の役割，用水と廃水，35(8)，p.37~45(1993).