

特 集 1  
研 究 解 説

## 生物活性炭による浄水処理に関する研究の現状と課題

The Current Status and Related Issues of Studies on Biological Activated Carbon Treatment of Drinking Water

王 建 中\*・迫 田 章 義\*\*・鈴 木 基 之\*

Jianzhong WANG, Akiyoshi SAKODA and Motoyuki SUZUKI

水道水の水源となる水域の富栄養化や水質汚濁の進行に伴い、これまでの浄水処理のみでは安全でおいしい水道水の供給が困難になってきている。そこで、水道水の満たすべき水質を確保するために、オゾン処理や粒状活性炭吸着処理などの高度浄水処理の導入が各地の浄水場で進められている。高度浄水処理のひとつである生物活性炭 (Biological Activated Carbon; BAC) 処理は処理能力とコストとの面で最も注目されているが、いくつかの問題点があると言われ、未だ我が国では本格的な実用化には至っていない。本報では、我が国および海外諸国における生物活性炭による浄水処理についての研究を整理し、今後の研究課題について考察した。

## 1. 緒 言

近年、特に大都市およびその周辺地域における環境水域へは、生態系が本来有している自浄作用による処理容量を超える人間活動による環境負荷が流入し、その結果として水道水の水源となる水域の富栄養化や水質汚濁が進行している。このため、いわゆる浄水場においては従来の浄水処理だけでは安全でおいしい水を供給することが困難となっており<sup>1)~4)</sup>、都市住民が安心して満足できる安全でおいしい水を供給するためには、高度浄水処理を付加することが必要となっている。

従来の浄水処理は、凝集・沈殿・ろ過により不溶性物質 (= 固形物質) の除去と塩素による消毒・滅菌を行うものである<sup>5), 6)</sup>。しかしながら、水道原水の汚濁や富栄養化の進行に伴い、水道水の水質を確保する為に必要な除去対象物質は、トリハロメタン前駆物質 (Trihalomethane (THM) Precursors)、カビ臭原因物質、各種の人為源微量有機物、アンモニア態窒素等で、ほとんどが溶解性物質であり、なおかつそれらの濃度は ppm や ppt のオーダーと低い<sup>2), 6), 7)</sup>。THM 前駆物質とは、塩素と反応して THM を生成する原因となる有機物の総称で、土壌中の天然フミン質や下水処理場などから排出されるフミン質などの有機物の一部である。これらの有機物の分子量は通常 1000~40,000 の範囲と言われている<sup>8)</sup>。カビ臭原因物質としては 2-メチルイソボルネオール (2-MIB, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O)

やジオスミン (Geosmin, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O) が代表的であり、これらは富栄養化した湖沼やダム湖などに大量に繁殖するプランクトンや藻類の代謝物で、ppt オーダーと極めて低濃度であっても人間には不快なカビ臭を感じさせる。特に夏期に大都市およびその近郊で大問題となることが多い<sup>9)</sup>。アンモニア態窒素の増加は、より多量の塩素の注入を必要とし、このことは発ガン性物質として知られている THM の生成量の増加をまねく。従来の浄水処理のみではこれらの溶解性物質を十分に除去できず、安全で快適な飲料水を供給できないことから、これを可能にする高度浄水処理を確立することが緊急課題である<sup>1)~4)</sup>。

浄水処理における各種の単位操作の汚濁物質の除去特性を整理すると Table 1 のようになる<sup>5), 6), 10)</sup>。Table 1 より、高度浄水処理における THM 前駆物質、カビ臭物質、色度、アンモニア態窒素、陰イオン界面活性剤 (MBAS, CTAS, etc.)、農薬等の微量生物難分解性有機物などの除

Table 1 Removal of pollutants by various operations of drinking water treatment

	Sand filtration	Coagulation+ Sedimentation	GAC	Ozonation+GAC (BAC)	Biological treatment
Trihalomethane precursors	×	△	○	○	×
Odorous substances (2-MIB, Geosmin, etc.)	△	×	○	○	○
Ammonia nitrogen	△	×	×	○	○
Coloring substances	×	△	○	○	△
MBAS etc.	×	△	○	○	○
Soluble manganese	×	×	×	○	○
Nonbiodegradable organics (pesticides, etc.)	×	×	○	○	×

○ : Removable

△ : Partly removable

× : Not removable

\*東京大学生産技術研究所 第4部

\*\*東京大学生産技術研究所 附属計測技術開発センター

去に対して、生物活性炭(Biological Activated Carbon, BAC)処理は非常に有効であることが分かる。そこでBAC処理は、すでにヨーロッパ等で実用化されているものの、ブラックボックスとして経験的に扱われているのが現状で、そのため我が国ではまだBACによる浄水処理は本格的な実用化には至っていない<sup>11)</sup>。

本報では、BACによる浄水処理についての既往の研究と現状を整理するとともに、今後の研究課題についても考察する。

## 2. 生物活性炭の浄水処理への応用

### 2.1 生物活性炭

粒状活性炭(GAC)処理において活性炭層内に酸素、有機物、栄養塩が十分に存在するような操作方法をとると、活性炭の外表面上に微生物が繁殖して薄い微生物膜が形成され、いわゆる生物活性炭(BAC)となる。BACは、層内に増殖した微生物による生物分解作用(Biodegradation)と活性炭による吸着作用(Adsorption)を有していることから、微生物による生物分解作用の分だけ、活性炭が本来もっている物理的な吸着能力以上の有機物除去を行うことが報告されている。即ち、微生物による有機物の直接的な生物分解や吸着質の間接的な分解(生物再生)<sup>10), 12), 13)</sup>によって、活性炭層の寿命が極端に長くなり、処理コストの低減につながることも期待されている。また、BAC層内での吸着と生物分解の複合効果によって、原水中のTHM前駆物質、カビ臭物質、色度、濁質、アンモニア態窒素及び生物難分解性の有機物を除去できることなどの利点が期待されている。

### 2.2 高度浄水処理への応用

活性炭による浄水処理の歴史は紀元前にさかのぼるものの、近代水道においては1930年代にはドイツで脱塩素処理のために活性炭が使われており、また1970年代には有機物を除去するために高比表面積を有する活性炭が用いられている<sup>14)</sup>。BACについては、1970年にWeberらが、排水処理において付着微生物がGAC処理に与える影響について報告している<sup>15)</sup>。Sontheimerのグループは、はじめてBACを浄水処理に応用した場合の効果として、有機物の生物分解によって活性炭の寿命がはるかに長くなることを指摘した<sup>16)</sup>。工業などの発展による河川水などの汚濁の進行に伴い、1976年頃からドイツではじめてBACを水道原水処理に応用した<sup>14)</sup>。その後、1978年にアメリカ環境保護庁(USEPA)が暫定第1種飲料水規則改定案を示して、塩素消毒に伴って原水中に含まれる有機物の一部が塩素と反応して生成し発がん性物質として知られているTHMに関して、総THMの基準値を0.1 mg/lとすると、段米においてBACによる浄水処理についての研究および実際の浄水場における応用が広がった<sup>17)~21)</sup>。

我が国では、1981年に厚生省はTHMの暫定基準値として0.1 mg/lと決めたが、この頃から河川水水質の汚濁および湖沼の富栄養化などによるさまざまな問題が生じている。例えば、厚生省の調査によると1986年度には73事業者の1452万人が水道水に異臭味を感じており、その報告例も毎年増加する傾向にあった。このようなことから、日本厚生省によりまとめられた「高度浄水施設導入ガイドライン」では、活性炭処理、オゾン処理、生物処理を高度浄水処理と位置づけている<sup>22)</sup>。この頃から、我が国においてもBACによる浄水処理が目されるようになり、多くの研究がなされてきたが、汚濁物質除去のメカニズムや処理水の水質なども、まだ解明されているわけではない<sup>11)</sup>。したがって、東京都や大阪市などの一部の浄水場でBACによる浄水処理の実証試験が行われているものの<sup>23), 24)</sup>、本格的な実用化には至っていない。

1992年12月には、厚生省は水道法に基づく水道水水質基準の抜本的な改正を行った。改正された水質基準は、より安全でおいしい水道水を供給するための基準値を合計85項目の化学物質などについて示している<sup>25)</sup>。これと共に、厚生省および(社)日本水道浄水プロセス協会は、BACによる浄水処理に関する技術的な知見を集積した「小規模水道における生物活性炭処理設備の標準設計ガイドライン」を作成し、水道原水の水質悪化に対応することを求められている小規模水道事業者や、より安全でおいしい水道水を供給することを目指す事業者に対して、オゾン・BAC処理を浄水場の実状に応じて従来の浄水処理に付加する高度浄水処理を勧めている<sup>6)</sup>。

## 3. 生物活性炭による浄水処理に関する既往の研究

### 3.1 浄水場における通水試験

高度浄水処理における除去対象物質であるTHM前駆物質、カビ臭物質、色度、アンモニア態窒素、陰イオン界面活性剤、農薬等の微量生物難分解性有機物などの除去に対して、BAC処理が高い効果を有することが多く報告されている。特に、BACを実際の浄水場へ導入するにあたっては、BAC処理の位置、操作条件、処理水の安全性を評価する手法などを十分に検討する必要があることから、浄水場における実証プラント規模の実験による研究が基礎研究よりも先行していると言っても過言でないようだ。

河川水中の有機物とTHM前駆物質の除去効果については、藤原らはパイロットプラント規模のBACを用いて通水実験を行い、有機物とTHM前駆物質を長期間にわたってBAC処理で低減化したことを報告している<sup>26)</sup>。また、通常の活性炭吸着は非定常操作であり固定層吸着では破過に達すると活性炭の再生が必要となる。これに対してBACでは、微生物の生物分解作用によって固定層吸着の破過に達する時間が極端に長くなる。これは有機物の生物

分解によって活性炭への負荷が低減されるから、あるいは吸着有機物の生物分解いわゆる生物再生が吸着と同時に進行されるからであると言われており、実際に長期にわたって再生を必要としない疑似定常操作も考えられる。

代表的なカビ臭物質である 2-MIB と Geosmin の除去効果については、Geosmin の方が 2-MIB より生物分解速度が速く<sup>26)</sup> 活性炭にもよく吸着されるため、2-MIB の除去性能で評価されることが多い<sup>27)</sup>。各単位操作ごとに 2-MIB の除去効果が異なり、BAC 処理を付加することによって 2-MIB のほぼ 100% が除去される<sup>28)</sup>。また、オゾン + BAC 処理で長期にわたって 2-MIB をほぼ完全に除去できることが報告されている<sup>23)</sup>。

浄水処理プロセスにおける BAC の位置については、以下のような研究がある。藤原らはパイロットプラントを用いて淀川原水中の微量有機物を除去する処理の実験を行っている。オゾン処理はカビ臭物質、アンモニア態窒素、マンガン除去を行うと同時に、溶存酸素を増加させて BAC の微生物活性を促進し、さらに高分子有機物を低分子有機物に分解したり、生物難分解性有機物を生物易分解性有機物に分解したりして、後続の BAC に良い影響を与える。オゾン処理により除去できない有機物や THM 前駆物質に対して、BAC 処理による除去効果が極めて大きいことが指摘された<sup>26)</sup>。一方、大住らは、生物、オゾン、粒状活性炭の組み合わせによる高度浄水処理プラント実験により、前生物処理は BAC 処理による TOC および THMFP の除去に影響を与えないことを示した<sup>29)</sup>。Heilker らは、実際の浄水場でパイロットプラント規模の BAC を用いて検討した結果、前塩素処理は BAC の微生物活性を低下させるが、前オゾン処理を行うと BAC の生物分解能を増加させて活性炭の寿命が前塩素・GAC より約 3～4 倍伸びると報告した<sup>17)</sup>。

水道原水中の汚濁物質の除去については、海賀らは、千葉県印旛沼の水を原水としてパイロットプラント規模の BAC 処理実験を行い、BAC が十分に形成された以降は、オゾン・BAC 処理で揮発性溶存有機炭素 (NVDOC) の 20～40%、THMFP の 60%、TOXFP の 85%、カビ臭物質のほぼ 100% が除去されると報告した<sup>28)</sup>。谷口らは、東京都金町浄水場の高度浄水処理施設における BAC 処理の状況を次のように報告している<sup>23)</sup>。通水開始から 2 週間後には活性炭層内での微生物が活発化し、2-MIB、アンモニア態窒素は 100% 安定して除去された。また、BAC 処理水の UV<sub>260</sub> 吸光度、KMnO<sub>4</sub> 消費量、THMFP、陰イオン界面活性剤濃度は、いずれも急速ろ過を中心とした凝集・沈殿・ろ過の従来の浄水処理に比べて低い値を示した。梶野らによる大阪市における高度浄水処理実験の報告によると、BAC 処理はマンガン、カビ臭物質を完全に除去し、THMFP も約 75% 低減し、淀川に極微量存在する農業に

対しても高い除去能を持っていた<sup>24)</sup>。

### 3.2 生物再生 (Bioregeneration)

活性炭による浄水処理において、活性炭層内に繁殖した微生物の作用により、活性炭が本来もっている物理的な吸着能力以上の有機物除去を行うことが報告されている。即ち、微生物による有機物の直接的な生物分解や活性炭に吸着した有機物の間接的な分解 (生物再生) によって、活性炭の寿命が極端に長くなると言われている。活性炭の生物再生は Fig. 1 のように種々の機構が考えられる。そのひとつは、原水中の有機物が微生物により分解されるのに伴い、吸着平衡関係に基づいて吸着されている有機物が液相へ脱着する機構であり、別の機構として微生物の分泌する酵素が活性炭に吸着されて、細孔内に吸着されている有機物を分解することも考えられる。

活性炭の生物再生に関して、De Laat らは、生物分解性有機物の 4-ニトロフェノール、生物非分解性有機物 2-メチル 4,6-ジニトロフェノールの混合液を、GAC と BAC にそれぞれ通水し、それらの破過曲線として Fig. 2 を報告している。Fig. 2 から、BAC 層内における微生物による 4-ニトロフェノールの生物分解によって、GAC に比べて 2-メチル 4,6-ジニトロフェノールの吸着量が増加していることが分かる<sup>13)</sup>。Speitel らは、生物分解性有機物としてパラニトロフェノール (PNP)、生物非分解性有機物としてトリクロロエチレン (TCE) を用いて同様の研究を行った<sup>30)</sup>。吸着座を競合する生物分解性有機物が分解されることにより、生物非分解性有機物にとっても間接的

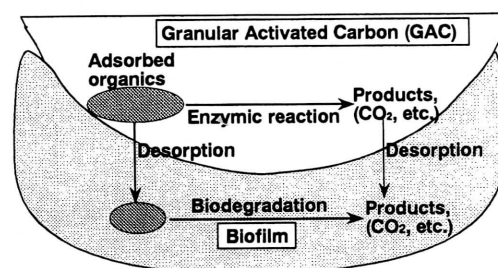


Fig. 1 Possible reactions involved in bioregeneration of BAC

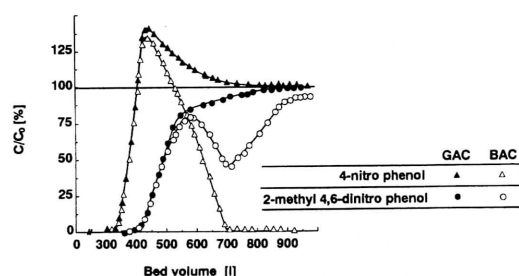


Fig. 2 Breakthrough curves of 4-nitro phenol and of 2-methyl 4,6-dinitro phenol mixture obtained from GAC and BAC (Ref. 13)

に活性炭の吸着容量が増えて、除去効果を高めることを示している。さらに、Speitelらは生物分解性有機物としてPNP, 2, 4-ジクロロフェノール(DCP), 生物難分解性有機物としてペンタクロロフェノール(PCP)を用いて生物再生実験を行い、生物易分解性のPNPの場合のみ、著しい生物再生が生じ、脱着速度の遅いDCPと生物難分解性のPCPの場合には、生物再生がほとんど見られなかったと報告している。すなわち、生物再生速度は吸着有機物の脱着性および生物分解性に支配されることを実験的に明らかにした<sup>31)</sup>。Chudykらは、活性炭の生物再生効果が層内の酸素濃度によって異なることを指摘している<sup>12)</sup>。

微生物の分泌する酵素が活性炭に吸着されて細孔内に吸着されている有機物を分解することによる生物再生について、Zhangらは、微生物の分泌する分解酵素は分子量が13000~35000程度で分子径は約31~44Åに相当することから一般的な活性炭の細孔内に入れないことと、仮に入ったとしてもその酵素反応のためにはさらに約3倍の空間が必要であることから、このメカニズムが不可能であることを理論と実験で示している<sup>32)</sup>。

### 3.3 活性炭の微生物の付着とその特性

原水中の有機物濃度の低い浄水処理においては、活性炭の外表面上に好気性微生物の薄い微生物膜が形成されて、汚濁物質の生物分解や活性炭の生物再生が生じてBACとして機能するものと考えられる。この付着微生物によって、BACは汚濁物質の負荷変動に強くアンモニア態窒素の除去も可能という通常の生物膜処理の利点をも有することとなる。有機物の活性炭吸着が、吸着平衡関係で決まる吸着容量という吸着量の限界を有するのに対して、好気性微生物による生物分解では有機物は最終的に炭酸ガスと水までに分解され得ることから、原理的にはBACは長時間にわたって安定で定常的な処理が可能となる<sup>27)</sup>。

BACにおける付着微生物についての研究には、活性炭表面への微生物の付着とそこでの増殖、各種汚濁物質の生物分解速度および生成物、前処理や水温などの環境条件が微生物活性に与える影響などが見られる<sup>33)</sup>。

鈴木らは、活性炭表面への微生物の付着とそこでの増殖を活性炭表面の化学的性状と関連づけて検討し、表面酸化物が微生物の付着に有効に寄与していることを示している<sup>34)</sup>。

Rollingerらは、浄水場のBACからさまざまな従属栄養細菌、大腸菌群、原生動物および後生動物などを検出している<sup>35), 36)</sup>。しかしながら、BACにおけるさまざまな微生物の増殖やそれらの相互作用などの生態学的な知見や、それらによる有機物の分解などについての知見はまだ不十分である。稲森らはBAC流動床内には、細菌類、鞭毛虫類、藻類などの汚濁物質をろ過摂食する微小動物と、生物膜に付着した凝集状の細菌と藻類を摂食する微小動物

が存在していることから、この2種類の微小動物の代表として、ろ過摂食性の輪虫類のPhilodina erythrophthalmaおよび凝集体摂食性の貧毛類のAeolosoma hemprichiについて、それらの増殖特性および環境因子による影響を実験的に検討した。P. erythrophthalmaの増殖はA. hemprichiに比較して温度による影響を受けやすく、両者共にpH 5.5~8.3の範囲内ではpHの影響を受けないことを示している<sup>37)</sup>。

生物活性については、西嶋らはBACは通常の生物処理においては分解されない有機物をも分解する高い生物活性を持っていると報告している<sup>38)</sup>。黒沢らは、THM前駆物質、カビ臭物質、アンモニア態窒素、微量生物難分解性有機物の除去は、明らかに微生物による分解によるものであることを指摘している<sup>39), 40)</sup>。小林らは、前オゾン処理を行うことによってBACにおける溶存酸素の消費量や有機物の生物分解性が向上することを報告している<sup>41)</sup>。

### 3.4 活性炭の役割

BACにおける活性炭は、微生物に分解されにくい有機物を吸着除去するという役割だけでなく、微生物の増殖を阻害する物質などを吸着して微生物に良好な棲息環境を与えるという役割も考えられる。また、吸着作用によって微生物に高い有機物濃度と酸素濃度を連続的に供給し得ることから、微生物の活性を促進するというものも考えられる。さらに、微生物が分泌する酵素を吸着して保持することが場合によっては可能であるため、有機物分解の為に広い反応場を提供することも期待される<sup>33)</sup>。

活性炭吸着の役割を明らかにするため、有機物を吸着しない担体(砂、アンストラ、ガラスビーズ etc)と活性炭を比較した研究が多く見られる。例えば、黒沢らは、ろ過砂に比して活性炭が懸濁物質、アンモニア態窒素、THM前駆物質などに対して優れた除去機能を有しているという結果を報告している。この理由として、生菌数は生物ろ過砂とBACでほぼ同じであるが、呼吸活性で評価される細菌活性が異なるためと推定している<sup>39), 40)</sup>。Liらは、活性炭、砂、アンストラを担体とした流動床を用いた実験により、付着微生物の比増殖速度および有機物分解速度については、他の担体より活性炭を用いた方が高いという結果を報告している<sup>42)</sup>。西嶋らは、活性炭を担体とする微生物の活性がアンストラを担体とする場合のそれより約3倍高いことを実験的に明らかにしている<sup>38)</sup>。

また、Bouwerらは、活性炭が有機物と酸素を吸脱着し、BACに有機物と酸素を連続供給することによって、有機物と微生物との接触時間が長くなることと、微生物の活性が維持できることなどが考えられると述べている<sup>43)</sup>。

このようにBACにおける有機物の無機化のメカニズムについては、活性炭を単なる微生物膜の担体とする仮説から吸着した微生物の分解酵素が関与するという仮説まで

様々あり、結論はまだ出されていない。

### 3.5 数値モデル化

#### 3.5.1 簡素化と仮定

充填層内で生じる生物分解と吸着等の物質移動についての定量的な記述は、装置設計や操作条件の設定のために最も基礎的かつ重要であることから、これまでに数値モデルの構築に関する研究もよく行われている<sup>33)</sup>。浄水処理においては、BACに流入する原水中の有機物量に対して十分な量の溶存酸素が流入することが一般的であり、活性炭の外表面上には好気性微生物による薄い微生物膜が形成され、その微生物膜の90%以上はバクテリアである。そのため、BAC処理の機構および有機物の挙動を理解するためには、バクテリアの増殖および変化等に対する理解が基礎となる。

微生物の増殖、有機物の生物分解および活性炭による吸着を記述するこれまでの数値モデルの特徴をまとめるとTable 2のようになる<sup>44)~52)</sup>。それぞれの数値モデルにおいて、複雑な現象の解析のために、大幅な簡素化や大胆な仮定や近似を導入している。例として、SpeitelらはGACを用いるBAC層を記述する数値モデルを構築するに当たり、BACを活性炭、その外表面の微生物膜および液相に分け、以下の仮定を導入している<sup>48)</sup>。

- 1) 薄い微生物膜が形成されている。
- 2) 液相内での浮遊微生物の増殖は付着微生物のそれに比べて無視できる。
- 3) 有機物の生物分解はMonod式で表せる。
- 4) 有機物と活性炭の吸着平衡はFreundlich式で表せる。
- 5) 流れ方向混合拡散は無視できる。

このような仮定に基づき、有機物および微生物の濃度を記述する基礎式としてEqs. (1), (2), (3), (4)を提案している<sup>48)</sup>。

液相における有機物の物質収支

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} = -u \frac{\partial C_b}{\partial z} - \frac{3k_f(1-\varepsilon)(R+L_f)^2}{\varepsilon R^3} (C_b - C_{fs}) \quad (1)$$

生物膜内における有機物の生物分解および拡散

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = D_f \frac{\partial^2 C_f}{\partial x^2} - \frac{kX_f C_f}{K_s + C_f} \quad (2)$$

微生物膜と活性炭表面間における有機物の吸着平衡関係

$$q_s = KC_f^{1/n} \quad (3)$$

微生物の増殖

$$\frac{\partial L_f}{\partial t} = \int_0^{L_f} \frac{YkC_f}{K_s + C_f} dx - k_d L_f \quad (4)$$

ここで、 $C_b$ は液相における有機物濃度、 $k_f$ は液境膜内の物質移動係数、 $L_f$ は生物膜の厚さ、 $C_{fs}$ は微生物と流体間の有機物濃度、 $R$ は粒状活性炭の粒子半径、 $t$ は時間、 $u$ は空塔流速、 $z$ は流れ方向の距離、 $\varepsilon$ は充填層内の空隙率、 $X_f$ は付着微生物の濃度、 $D_f$ は生物膜内の拡散係数、 $k$ は最大比増殖速度、 $C_f$ は生物膜内の有機物濃度、 $K_s$ は比増殖速度が最大値を示すときの有機物濃度、 $K$ と $n$ はFreundlich定数、 $k_d$ は微生物の死滅速度、 $x$ は生物膜内の位置、 $Y$ は収率係数である。

Changらは完全混合あるいは流動床BACにおける有機物の物質収支および微生物の増殖を記述する数値モデルを提案した<sup>49)</sup>。前例のSpeitelのモデルと大きく異なる点は、Changのモデルは通常のBAC固定層ではなく、完全混合槽などで、付着微生物濃度と液相内の有機物濃度がBAC層内で均一である場合を対象としていることである。

なお、Speitel, Changらはともに有機物の挙動を実測するために、放射性元素<sup>14</sup>Cを含む有機物(Phenol, PNP)を用いて実験室レベルで検証実験を行っている<sup>48), 50)</sup>。実験値とモデルによる理論値がほぼ一致していることから、それぞれのモデルに導入された簡素化や仮定は妥当であると主張している。

#### 3.5.2 微生物の増殖および有機物の生物分解の記述

Table 2より、BAC層内で生じる微生物の増殖とそれに伴う有機物の消費を記述するため、Monod式(Eq. (5))がよく使われていることが分かる。

$$\left(\frac{\partial C_f}{\partial t}\right)_{\text{rea}} = -\frac{kX_f C_f}{K_s + C_f} \quad (5)$$

このEq. (5)において、流入有機物濃度が極めて小さく $K_s \gg C_f$ が成立する浄水処理の場合には、Eq. (5)はEq. (6)に近似され、この場合の有機物の生物分解は有機物濃度と微生物量に対して1次反応として記述できる。一方、流入有機物濃度が極めて大きく $K_s \ll C_f$ が成立する排水処理のような場合には、Eq. (5)はEq. (7)に近似され、この場合の有機物の生物分解は有機物濃度に対して0次反応となる。

$$\left(\frac{\partial C_f}{\partial t}\right)_{\text{rea}} = -\frac{kX_f}{K_s} C_f \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial C_f}{\partial t}\right)_{\text{rea}} = -kX_f \quad (7)$$

#### 3.5.3 クロマト法モーメント解析

筆者らはクロマト法モーメント解析をBACに応用しようという研究を行っている<sup>51)~55)</sup>。クロマト法とは、充填

Table 2 Mathematical models describing biodegradation and adsorption in BAC treatment

Model Characteristic	Model					
	Ying & Weber <sup>(41)</sup>	Benedek <sup>(45)</sup>	Tien <sup>(46), (47)</sup>	Speitel <sup>(48)</sup>	Chang <sup>(49), (50)</sup>	Wang <sup>(51), (52)</sup>
Biodegradation kinetics	none linear, Monod	zero-order	first-order	none linear	none linear	first-order
Adsorption equilibrium	Freundlich	Freundlich	linear	Freundlich	Freundlich	linear
External film	yes	yes	no	yes	yes	no
Diffusion through biofilm	no	yes, pseudo steady-state	yes, pseudo steady-state	yes, pseudo steady-state	yes, pseudo steady-state	yes, unsteady-state
Internal diffusion	surface diffusion	linear driving force	linear driving force	linear	linear	linear
Reactor	plug flow, stationary and completely mixed bed	plug flow, stationary bed	plug flow	plug flow, stationary bed	dispersive flow, stationary and completely mixed bed	plug flow, stationary bed
Validation	laboratory scale	pilot plant	laboratory scale	laboratory scale	laboratory scale	pilot plant

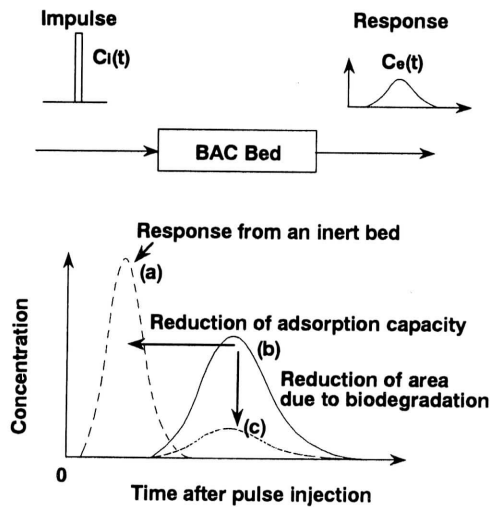


Fig. 3 Basic pulse responses from BAC beds (Ref. 51)

層の入口にトレーサー物質をパルスとして導入し、出口におけるパルス応答から層内で生じる諸現象を評価する手法である。

BAC層を対象とした基本的なパルス応答はFig. 3のように示される<sup>51)</sup>。Fig. 3において、(a)は不活性粒子の充填層の場合で、流体の平均滞留時間前後に導入した有機物の全量が流出する。これに対して吸着能を有する活性炭の充填層の場合においては、有機物の吸着により、(b)のようにパルス応答時間（滞留時間）が長くなる。この滞留時間の大きさはその有機物の吸着容量の大きさに対応する。一方、充填粒子の表面に微生物が付着している場合には、生物分解を受ける有機物については微生物による分解が生じ、流出有機物量は導入量より減少する。そこで、両方の現象が起こるBAC層の場合には、パルス応答時間が長くなり、流出有機物量も減少する。パルス応答時間から吸着能に関する情報が得られ、同時にパルス応答の大きさから

微生物活性に関する情報が得られる。さらに、パルス応答の幅（広がり具合）からBAC層内での物質移動速度に関する情報をも得ることができる。パルスの応答時間、大きさ、形に関して定量的な検討を行うには、これらの情報を数値で表現する必要があり、その手法としてモーメント解析がよく用いられる<sup>56)</sup>。

筆者らは、吸脱着速度が著しく速く、表面拡散や細孔内拡散および液境膜の抵抗を考慮する必要のない活性炭素繊維（Activated Carbon Fiber, ACF）上に微生物を付着させたモデルBACを用い、有機物の生物分解は液相濃度に対して1次反応であって、吸着平衡は直線平衡であるなどの仮定に基づいて、基礎式としてEqs. (8), (9)を、さらに近似モーメント解としてEqs. (10), (11)を提案している<sup>51)</sup>。

$$E_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z} - k_r X C - k_b a_v (C - C_i) = \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} \quad (8)$$

$$k_b a_v (C - C_i) = \gamma K_a \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (9)$$

$$\mu_0 = \exp\left(-k_r X \frac{z}{u}\right) \quad (10)$$

$$\mu_1 = \frac{z}{u} (\varepsilon + \gamma K_a) \quad (11)$$

ここで、 $E_z$ は軸方向混合拡散係数、 $C$ は充填層における液相有機物濃度、 $C_i$ はACF内部での有機物濃度、 $X$ は付着している微生物濃度、 $k_r$ は1次生物分解速度定数、 $k_b a_v$ は生物膜内の物質移動係数、 $\gamma$ はACFの充填密度、 $K_a$ は吸着平衡定数、 $\mu_0$ は0次相対モーメント、 $\mu_1$ は1次絶対モーメントである。

上述のモーメント理論解 ( $\mu_0, \mu_1$ ) と実測値との比較か

ら, BAC 層内で生じる吸着に関するパラメーターとして  $K_a$  を, また生物分解に関するパラメーターとして  $k_r$  を得ることができることを報告している<sup>51)</sup>. また, 同様の手法で ACF 上に微生物が担持されている BAC と, 吸着剤でない担体 (炭素繊維, グラスウール) の場合の微生物活性と分解生成物の挙動について検討を行っている<sup>53)</sup>. さらに, 同様の手法を実際の水道原水を対象としたベンチスケールの BAC に応用し, BAC 処理における吸着能と生物分解能の変化を判断する手法として有効であると報告した<sup>52)</sup>.

### 3.6 処理水の安全性

BAC を浄水処理に応用しようとする場合, 汚濁物質を単に除去すればよいのではなく, 処理水の飲料水としての安全性が最も重要である. 土井らは, オゾン・BAC 処理プラントにおける変異原性物質の動態について検討し, BAC 処理においては変異原活性の増加は認められず, 原水中の変異原性物質が除去されると報告している<sup>57)</sup>. Burlingame らは, BAC による処理水中に剥離して流出する細菌が検出されること, また, 前塩素や前オゾン処理は BAC 処理水に流出する細菌に大きな影響を及ぼさないことを報告した<sup>58)</sup>.

また, 処理水の塩素消毒によって生成する THM については, BAC 処理で THM 前駆物質濃度の指標となる THM 生成能 (THMFP) を長期間にわたって低減化したという報告がいくつか見られる<sup>26), 40), 59)</sup>. しかしながら, BAC 処理によって THMFP が完全に制御されているとは言いがたく<sup>59), 60)</sup>, 処理水の THMFP は使用する活性炭や操作条件によって大きく異なり, 0.1 mg/l の基準値よりも高いという例<sup>60)</sup>も報告されている. これは BAC による浄水処理の実用化に向けて解決しなければならない問題のひとつであろう.

これまでに, 河川水中の THM 前駆物質の分子量分画や生成機構, また除去技術として凝集沈殿, ろ過, 活性炭吸着などについて多くの研究がなされている. しかしながら, BAC 処理における THM 前駆物質の挙動は通常の GAC 処理の場合と基本的に異なるものと考えられる. つまり, BAC においては, Fig. 4 に示すように原水中の THM 前駆物質が吸着や生物分解によって除去される機

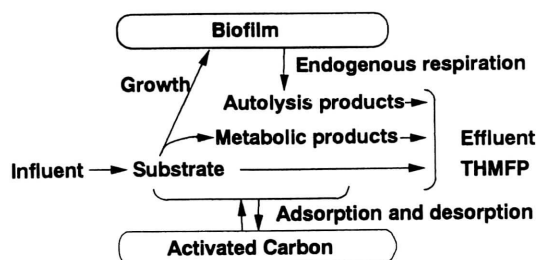


Fig. 4 Possible changes of trihalomethane precursors in biological activated carbon treatment of drinking water (Ref. 61)

構<sup>26), 40), 41)</sup>と, 微生物の代謝・自己消化等によって新規の THM 前駆物質が生成する機構の両方を合わせ持つものと考えられる. しかしながら, このような BAC 処理における THM 前駆物質の挙動に関する研究はあまり見当たらない. 筆者らは, BAC 処理における THM 前駆物質の生成機構と, それらの生物分解性および活性炭への吸着特性を定量的に明らかにし, BAC 処理における THMFP 制御についてのひとつの提案を行っている<sup>61)</sup>.

### 4. 生物活性炭による浄水処理における今後の検討課題

BAC による浄水処理についてはここで整理したように多くの研究が行われているが, まだ不明な点が多く残されているのが現状である.

まず, 微小動物の処理水への流出・混入が問題となることが多い. 例えば, 村元は東京都金町浄水場高度浄水処理実験において, BAC 処理水中に出現した微小動物は輪虫類と線虫類が多く, 次いで腹毛類などであった. 輪虫類を例にすると, 年平均値は一年目が約 6 個/l で, 二年目が約 8 個/l であり, 前オゾン処理の仕方によって BAC 層から微小動物等の処理水への漏出に変化が生じたと報告している<sup>62)</sup>. つまり, 微小動物の処理水への漏出防止の為にオゾンの最適注入量の把握は緊急の研究課題のひとつであろう.

次に, BAC による浄水処理においても, 長期間使用した活性炭は再生が必要となる. しかしながら疑似定常操作となる場合の多い BAC においては, いつ再生すべきかを判断するための合理的な指標が明らかになっていない. また, 再生方法についても, 通常の GAC の再生に一般的に行われている加熱賦活再生が BAC の再生にも有効に適用できるかはまだ不明である. 例えば中野らは超音波前処理により微生物膜を剥離して使用済 BAC を加熱再生することを提案している<sup>63)</sup>. BAC の再生の時期と方法に関する検討も今後必要である.

また, 活性炭に自然に付着する微生物が著しく高い生物分解能を有しているマジックのタネを解明することも重要であろう. このことは, 原水の水質に対応させて微生物相を制御したり, より高い活性を發揮させるような担体を開発することなどにもつながろう.

さらに, 水道原水の新たな汚染物質として農薬類が社会問題となっているが, BAC 処理における農薬の挙動に関する基礎的な研究も必要となろう.

このようにして活性炭の役割が明らかになり, その理解に基づいて BAC 用の活性炭が開発されて活性炭とプロセスが一体化することが望まれる. そうすると GAC として使用することを前題に開発・商品化されている水処理用の汎用活性炭を用いている現在の BAC よりも, 格段に処理能力が高くて使いやすい BAC が実用化される可能性があ

ると思われる。

### 5. おわりに

本報では、BACによる浄水処理に関する既往の研究を整理するとともに、現在の問題点と今後の研究課題についても考察した。水道水質基準が1992年12月に改訂され、より安全でおいしい水道水を供給するために「健康に関連する項目」、「水道水が有すべき性状に関連する項目」、「快適水質項目」と「監視項目」が定められた<sup>25)</sup>。この新しい水質基準を満たすための高度浄水処理におけるひとつの単位操作であるBAC処理は、省エネ・低コスト型で多様な汚染原水を安定して処理できる環境調和型の処理として、将来は我が国の浄水システムの主流となる可能性を有している。今後のBACの研究と実用化に本稿が多少たりとも役立てば幸いである。

(1996年1月16日受理)

### 参考文献

- 1) 鈴木基之, 環境技術, **19**, 610, 1990.
- 2) 真柄泰基, 水質汚濁研究, **12**, 140, 1989.
- 3) Koffskey, W. E. et al., J. AWWA., **82**, 48, 1990.
- 4) Wang, B. Z. et al., Aqua., **6**, 351, 1986.
- 5) 堤行彦, 水質汚濁研究, **12**, 146, 1989.
- 6) 真柄泰基ら, 用水と廃水, **35**, 671, 1993.
- 7) 迫田章義ら, 用水と廃水, **33**, 477, 1991.
- 8) EI-Rehail, A. M. et al., Water Res., **21**, 573, 1987.
- 9) 八木正一, 用水と廃水, **31**(10), 3, 1989.
- 10) 井出哲夫, 水処理工学, 技報堂, 東京, 1976.
- 11) 真田雄三ら, 活性炭, 講談社, 東京, 1992.
- 12) Chudyk, W. A. et al., Environ. Sci. Technol., **18**, 1, 1984.
- 13) De Laat, J. et al., Water Res., **19**, 1565, 1985.
- 14) Sontheimer, H., J. AWWA., **71**, 618, 1979.
- 15) Weber, W. J. Jr., et al., J. WPCF., **42**, 83, 1970.
- 16) Eberhardt, M., et al., Report No. 7, Engler-Bunte-Institute, Dept. of Water Chemistry, Karlsruhe Univ., Federal Republic of Germany, 1979.
- 17) Heilker, E., J. AWWA., **71**, 623, 1979.
- 18) Meijers, A. P. et al., J. AWWA., **71**, 628, 1979.
- 19) Schalekamp, M., J. AWWA., **71**, 638, 1979.
- 20) Schulhof, P., J. AWWA., **71**, 648, 1979.
- 21) Cairo, P. R. et al., J. AWWA., **71**, 660, 1979.
- 22) 厚生省監修, 水道協会雑誌, **57**, 3, 1988.
- 23) 谷口元ら, 水道協会雑誌, **62**(1), 10, 1993.
- 24) 梶野勝司ら, 水道協会雑誌, **62**(1), 14, 1993.
- 25) 八木美雄ら, 水道協会雑誌, **62**(3), 7, 1993.
- 26) 藤原啓助ら, 水道協会雑誌, **56**(8), 23, 1987.
- 27) 中野重和ら, 工業用水, **411**(12), 41, 1992.
- 28) 海賀信好ら, 水道協会雑誌, **60**(6), 2, 1991.
- 29) 大住旦生ら, 水道協会雑誌, **58**(4), 2, 1989.
- 30) Speitel, G. E. Jr. et al., J. WPCF., **61**, 221, 1989.
- 31) Speitel, G. E. Jr. et al., Environ. Sci. Technol., **23**, 68, 1989.
- 32) Zhang, X. J. et al., Water Res., **25**, 165, 1991.
- 33) Committee Report, J. AWWA., **73**, 447, 1981.
- 34) Kutics, K. et al., Wat. Sci. Tech., **26**, 665, 1992.
- 35) Rollinger, V. et al., App. Environ. Microbiol., **53**, 777, 1987.
- 36) Fiessinger, F. et al., The Science of the Total Environ., **47**, 299, 1985.
- 37) 稲森悠平ら, 用水と廃水, **35**, 678, 1993.
- 38) 西嶋渉ら, 水環境学会誌, **15**, 683, 1992.
- 39) 黒沢義乗ら, 水質汚濁研究, **11**, 577, 1988.
- 40) 黒沢義乗ら, 水質汚濁研究, **11**, 590, 1988.
- 41) 小林敏昭ら, 水道協会雑誌, **57**(6), 15, 1988.
- 42) Li, A. Y. L. et al., J. WPCF., **55**, 392, 1983.
- 43) Bouwer, E. J. et al., Environ. Sci. Technol., **16**, 836, 1982.
- 44) Ying, W.C. et al., J. WPCF., **51**, 2661, 1979.
- 45) Benedek, A., Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase (M.J. McGuire and I.H. Suffet, editors). Ann Arbor Science Publishers, 1980.
- 46) Tien, C., Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase (M.J. McGuire and I.H. Suffet, editors). Ann Arbor Science Publishers, 1980.
- 47) Andrews, G.F. et al., J. AIChE., **27**, 396, 1981.
- 48) Speitel, G. E. Jr. et al., J. Envir. Engrg., ASCE, **113**, 32, 1987.
- 49) Chang, H. T. et al., Environ. Sci. Technol., **21**, 273, 1987.
- 50) Chang, H. T. et al., Environ. Sci. Technol., **21**, 280, 1987.
- 51) 王建中ら, 化学工学論文集, **22**(2), 1996.
- 52) 王建中ら, 水道協会雑誌, **65**(2), 1996.
- 53) 王建中ら, 化学工学論文集, 投稿中, 1996.
- 54) Suzuki, M. et al., New Directions in Sorption Technology, p. 227, Butterworths, Boston, 1989.
- 55) Kutics, K. et al., Seisan Kenkyu, **43**, 17, 1991.
- 56) Suzuki, M., Adsorption Engineering, p. 125, Elsevier/Kodansha, Tokyo, 1990.
- 57) 土井均ら, 水道協会雑誌, **58**(11), 8, 1989.
- 58) Burlingame, G. A. et al., Canadian Jour. of Microbiology, **32**, 226, 1986.
- 29) Lykins, B. W. Jr. et al., J. AWWA., **81**, 85, 1988.
- 60) Glaze, W. H. et al., J. AWWA., **77**, 68, 1984.
- 61) 鈴木基之ら, 水環境学会誌, **18**, 405, 1995.
- 62) 村元修一, 水道協会雑誌, **64**(3), 34, 1995.
- 63) 中野重和ら, 第45回全国水道研究発表会, 292, 1994.