

氏 名（本 籍）	GUO XUAN（中華人民共和国）
学 位 の 種 類	博 士（工学）
学位授与番号	甲第 431 号
学位授与日付	平成 25 年 3 月 25 日
専 攻	生産開発システム工学専攻
学位論文題目	Adsorption behavior of natural organic matter and natural estrogens in fixed bed activated carbon adsorbers (固定層活性炭吸着における天然有機物と天然エストロゲンの挙動)
学位論文審査委員	(主 査) 教 授 佐 藤 健 (副 査) 教 授 李 富 生 准教授 山 田 俊 郎

論文内容の要旨

Natural organic matter (NOM) is present in most drinking water sources at varying concentrations and is a complex mixture of organic compounds of variable molecular sizes, functionality and adsorbability.

The presence of NOM can adversely affect the adsorption capacity and adsorption kinetics of trace organic pollutants. Natural estrogens, like estrone (E1) and 17 β -estradiol (E2), are such trace organic pollutants. E1 and E2 are endocrine disrupting compounds, the endocrine disrupting potency of which are several thousand times higher than that of synthetic ones. Both these compounds are continuously discharged by humans and animals into the environment either directly or after undergoing wastewater treatment processes. Despite certain percentages of discharged estrogens into natural water sources may get dissipated due to various physicochemical and biological reactions occurring therein, the remaining percentages of them will enter drinking water treatment plants. Because of the rather small molecular size, they can hardly be removed by conventional water treatment processes. Activated carbon adsorption, which is highly expected for the removal of trace hazardous organic pollutants from drinking water sources, may become necessary. The presence of NOM in most drinking water sources may reduce the adsorption capacity of natural estrogens onto activated carbon due to competition for adsorption sites.

However, relevant information is limited and the likely competition mechanisms between NOM and the natural estrogens are not clarified. In addition, for adsorption with fixed bed adsorbers, the breakthrough of organic compounds is a complex adsorption behavior, which is controlled not only by the adsorption equilibrium but also by the adsorption kinetics. The operational conditions of adsorbers are also important controlling factors. Thus, a systematic fixed bed adsorption study on the adsorption behavior of simultaneously existent NOM and natural estrogens is highly expected.

In this study, the adsorption behavior of NOM and natural estrogens in the fixed bed activated carbon adsorbers was examined. For this, column studies were performed using four granular activated carbon (GAC) columns and four biological activated carbon (BAC) columns. The GAC columns were packed with activated carbon having particle size of 0.5-0.59 and 1.0-1.19 mm to bed depths of 10 and 20 cm, and the BAC columns were generated by coating four same packed GAC columns with microorganisms from Nagara River. The water of Nagara River (NRW) after removing suspended solids through filtration with a 0.45 μ m membrane filter was consistently introduced into the columns as the base influent containing lower NOM content and E2 was intermittently added into the base influent with or without the addition of a peaty groundwater (GW) that contained higher content of NOM. The removals of NOM and E2 through the columns and their vertical distributions along the packed bed depth of the columns in different running time were obtained, the effect of the influent NOM concentration on the removal behavior of both NOM and E2 were also investigated.

The results obtained from the column study indicated that organic constituents in NOM assessed by UV-absorbance at 260nm (UV260) were more favorably removed and those not detected by UV260 but detected by total dissolved organic carbon (DOC) were not removed as favorably as those detected by UV260; and that NOM in GW contained a larger fraction of adsorbable constituents than the NOM in

NRW. The removal of E2 was found significantly higher than NOM assessed by either UV260 or DOC. The concentration of NOM did not cause obvious differences in the removal of E2 when E2 entered into the columns together with NOM molecules; however, the accumulation of NOM adsorbed onto GAC and BAC did reduce the adsorption performance for removal of the intermittently spiked E2. Linear correlation was also obtained between the residuals of NOM and E2 inside the columns, suggesting that at a given NOM residual, the residual of E2 could be roughly estimated. Furthermore, a multi-component approach proposed by incorporating the ideal adsorbed solution theory (IAST) and a plug flow surface diffusion model was applied to describe the breakthrough data of NOM observed through the present study. The differences in the adsorption behavior of the adsorbable components of NOM were revealed.

Biodegradation of E2 by the coated biofilm inside the BAC columns was found existent from the detection of its biotransformation byproduct E1. However, since the biodegradation potential of the biofilm involved in the removal of natural estrogens by BAC was not clear, batch experiments with the biofilm detached from each BAC column were also conducted to evaluate the capability of the biofilm in degrading both E1 and E2. The biomass based degradation rate parameter for E1 and E2 at 20°C was estimated as 0.686 and 2.253 h⁻¹/g/L, respectively, and was found to increase as water temperature increased. The estimated rate parameter values can be used in future model studies of the behavior of natural estrogens in the fixed bed adsorbers by considering both adsorption and biodegradation involved in BAC adsorbers. The findings of this study will benefit better understanding of the competitive adsorption between NOM and trace organic compounds, and can be used as reference for better operation of activated carbon adsorbers for advanced drinking water production.

論文審査結果の要旨

フミン質に代表される天然有機物(NOM)は水道水源に普遍的に存在する分子量や親水性が異なる様々な成分からなる混合有機物であり、塩素消毒に伴う発がん性物質の生成や着色の問題点から、浄水処理工程で除去されることが望まれる。凝集・沈殿・ろ過・消毒からなる従来の浄水処理方式では、分子サイズの大きい NOM の構成成分は凝集によるフロック化によって除去できるが、分子サイズが小さくフロック化されない成分は残存し、水道水源に混入する農薬、有機塩素系化合物、近年特に注目されている内分泌攪乱作用が著しく高い 17β エストラジオール(E2)やエストロン(E1)といった天然エストロゲンとともに高度浄水処理の対象となっている。一方、活性炭吸着は最も有効な高度処理プロセスとして評価され、近年既存の浄水処理プロセスに付加する浄水処理場が増えている。しかし活性炭の細孔分布などとも関連するが、吸着成分の性状と吸着強度の違いによって、吸着成分間で競合が生じ、除去対象となる成分の吸着除去性が低下するので、競合吸着特性の解明、そして適した活性炭の選定や浄水処理システム全体に対する有効な操作・運転条件の設定が望まれている。

本論文における研究は、固定層活性炭吸着における NOM と E2 の挙動を評価することを目的とし、低濃度 NOM 含有水による連続通水実験と、E2 を低濃度 NOM 含有水または高濃度 NOM 含有水に短時間混入させた通水実験を行い、NOM と E2 及び、E2 の生分解副次生成物質でもある E1 の破過挙動と固定層深さ方向におけるこれらの対象物質の濃度分布の推移を検討するとともに、活性炭に形成させた生物膜による E2 と E1 の分解係数の特定、押出し流れ表面拡散モデルに基づく NOM の破過挙動を推定するための数値解析を行ったものである。本研究の主な成果は以下の通りである。

低濃度 NOM 含有水を長期間通水させた場合、NOM に対する吸着除去性が吸着の進行に伴って低下すること、低下の度合は活性炭の粒径が小さく空筒接触時間が長い場合により小さくなること、UV260 で示されない NOM の中に非吸着性の成分が存在すること、NOM の吸着は構成成分の見かけの分子量に余り依存しないことなどが確認され、活性炭による NOM 吸着効率の向上のためには、粒径の小さい活性炭を選定すること、複数の吸着施設を並列にした通水方式ではなく、直列にした通水方式の方が有効であることが明らかになった。また空筒接触時間を 20 分以上とし、通常の河川水の NOM 濃度より数倍程度高い濃度の NOM を間欠に流入させた実験で、処理水の NOM 上昇が認められなかったことから、十分な空筒接触時間の設定が降雨や融雪に伴う流入水質の悪化への対応に有効であることが明らかになった。

次に、長期通水中に E2 を間欠的に流入させたとき、E2 は NOM に比べて吸着されやすいことや、生物膜を形成させた活性炭カラムにおいて、E2 の生物分解の副次生成物質でもある E1 の生成と効果的な吸着除去が確認されたことから、生物活性炭の場合、E2 は吸着と生分解の両機構によって除去されることなどが明らかになった。活性炭層内における対象物質の鉛直分布を把握するため、活性炭層内の異なる深さから採水できる採水器を作成し、それによって得た NOM と E2 の吸着帯の推移から、NOM に比べて E2 の吸着速度が著しく大きいことが分かった。また、吸着の進行に伴う活性炭層内の異なるレベルでの間隙水中の E2 の残留率の変化を NOM の残留率及び NOM の累積吸着量と関連付けて評価し、E2 の吸着性が NOM の累積吸着量に影響されること、NOM の流出率から E2 の流出率を予測しうることが分かった。

さらに、生物活性炭から剥離した生物膜を用いた E2 と E1 に対する詳細な分解実験と 1 次反応式に基づく解析を行い、得られた結果から、活性炭に付着し形成される生物膜にはこれらの両物質を分解する微生物が生息していること、E2 の分解が E1 より速いこと、温度低下に伴って両物質の分解性は低下するが、分解速度係数の温度依存性はアレニウス式によって表され、また E1 に比べて E2 の方が強いことが明らかになった。

最後に、NOM を 5 つの吸着強度の異なる仮想成分に代表され、成分間の競合吸着容量特性を理想吸着溶液理論－フロインドリッヒ (IAST-Freundlich) モデルで反映させ、押出し流れ表面拡散モデルにより NOM の破過挙動の推定を試みた。それを通じて、推定精度に対する液境膜物質移動係数と細孔内表面拡散係数の影響を考察し、今後検討すべき方向性を示唆した。

以上のように、本論文は、固定層活性炭吸着における天然有機物と天然エストロゲンの挙動を詳細に検討し、活性炭による高度浄水処理の効率向上と競合吸着機構の解明につながる有用な知見を多数もたらし、学術と応用の両面において水処理工学分野への寄与が大きいと評価されることから、博士（工学）の学位論文に適合しているものと判定した。

最終試験結果の要旨

学位審査委員会は、提出論文の基礎となる発表論文（査読付論文 2 編）の内容を確認し、2 月 15 日（金）に開催された学位論文公聴会における論文提出者との質疑応答、その後の口頭試問などに基づき慎重に審査した結果、最終試験に合格と判定した。