〈論 文〉

上水の生物活性炭処理におけるトリハロメタン前駆物質の挙動

鈴木 基之*   王   建 中*
 藤 井 隆 夫*   迫 田 章 義*

Behavior of Trihalomethane Precursors in Biological Activated Carbon Treatment of Drinking Water

Motoyuki SUZUKI*, Jianzhong WANG*,
 Takao FUJII* and Akiyoshi SAKODA*

* Institute of Industrial Science, University of Tokyo, 7-22-1 Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106 Japan

Abstract

Biological activated carbon (BAC) treatment of drinking water can remove trihalomethane (THM) precursors by adsorption and biodegradation, and also produce fresh THM precursors by bacterial activities. In this work, the changes in THM formation potential (THMFP) of the broth of mixed batch culture of bacteria were measured during the passage of culture time, the classification of THM precursors produced by bacterial activities was tried, and the biodegradability and adsorbability onto activated carbons of those precursors were investigated. The following was clarified.

The fresh THM precursors produced by bacterial activities in BAC involve the metabolic products released when bacteria are growing and the autolysis products released when they die. The former is easily biodegraded and is not contained in the BAC effluent. On the other hand, since the latter can be regarded to be non-biodegradable, it can flow out of BAC. Also, the latter is well adsorbed onto the activated carbon with mesopores of 1.5-10 nm in radius. The activated carbons with such pore-size distribution are considered to be effective for controlling THMFP of the BAC effluent.

Key words: trihalomethane precursors, biological activated carbon, drinking water treatment, biodegradation, adsorption

1. はじめに

現在、水道水源水の汚濁の進行に伴い、従来よりさらに高度な上水処理が必要な状況になっている。高度上水処理において除去対象となる物質は、トリハロメタン (THM) 前駆物質、カビ臭物質、アンモニア性窒素、各種の微量有機物などである。この中の THM 前駆物質は、天然のフミン質や下水処理場等から排出されるフミン質などの有機物であり、塩素消毒に伴って発がん性物質として知られている THM を生成する。

このような現状を対応するため、近年、生物活性炭 (BAC) による上水処理が注目されており、THM 前駆物質濃度を評価する THM 生成能 (THMFP) を長期間にわたって低減化したなどの報告^{1)~4)}も数多く見られる。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難いようだ^{5),6)}。処理水の THMFP は活性炭や操作条件によって大きく異なり、 $100\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ の基準値より高いという結果⁶⁾も報告されている。これは上水の BAC 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。微生物

* 東京大学生産技術研究所 〒106 港区六本木 7-22-1

Fig. 1 Possible changes of trihalomethane precursors in biological activated carbon treatment of drinking water

物による処理効果の寄与の大きい BAC 処理における THM 前駆物質の挙動は、生息微生物量が微小で、処理にほとんど影響せず、活性炭吸着のみの効果しか期待できないような粒状活性炭 (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 処理は、Fig. 1 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構¹¹⁻¹⁴⁾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。

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、汙過、活性炭吸着などについて多くの研究⁷⁻¹³⁾がなされている。例えば、河川水中の分子量の大きい THM 前駆物質の除去に対しては、凝集や膜処理が有効であり、分子量の小さい前駆物質の除去に対しては、活性炭処理が有効な方法である^{7,8)}。また、河川水中の疎水性前駆物質の THMFP は親水性前駆物質よりかなり高く⁹⁾、前者は後者より凝集沈殿や吸着処理で除去されやすい^{8),9)}。また、前駆物質の活性炭吸着に関しては、活性炭の細孔分布が大きく影響することが報告されている¹⁰⁻¹²⁾。さらに、凝集による前処理を行うと、活性炭吸着による前駆物質除去率が高くなることも報告されている^{10),13)}。しかしながら、BAC 処理における THM 前駆物質の挙動を検討した研究はあまり見当たらない。

そこで本研究は、BAC 処理における微生物活性に伴う 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 処理水の THMFP を支配する前駆物質とその流出制御法を示す第一歩として、混合回分培養における微生物の代謝物による培養液の THMFP の変化を測定し、THM 前駆物質の分類とそれらの生物分解性、活性炭との吸着平衡関係を実験的に検討した。

Fig. 2 Pore size distributions of F-400 and A-15 derived by DH method

2. 実験

2.1 活性炭

本実験では 2 種類の活性炭を試料活性炭とした。ひとつは水処理に一般的に使われている粒状活性炭 (GAC, Calgon, Filtrasorb 400) を 80×150mesh に粉碎しふるい分けしたもの (以下 F-400 と略記) で、もうひとつは比較的小さな細孔しか有さない活性炭素繊維 (ACF, A-15, 大阪ガス, 以下 A-15 と略記) である。窒素吸着法により求めた細孔分布を Fig. 2 に示す。Fig. 2 より、F-400 は半径 1.5~10nm のメソポアを有しているのに対して、A-15 はそのような細孔を有さない。試料活性炭は蒸留水で煮沸し、110°C の乾燥器で乾燥した後に、実験に用いた。

2.2 微生物の混合回分培養と培養液の分析

微生物の混合回分培養には、モデル基質としてポリペプトンを用いた¹⁴⁾。約 350mg·C·l⁻¹ のポリペプトンに栄養塩として 300mg·l⁻¹ の (NH₄)₂SO₄, 500mg·l⁻¹ の KH₂PO₄, 500mg·l⁻¹ の K₂HPO₄, 80mg·l⁻¹ の MgSO₄·7H₂O, 25mg·l⁻¹ の FeSO₄·H₂O, 20mg·l⁻¹ の CaCl₂·2H₂O, 50mg·l⁻¹ の NaCl を加えたイオン交換水溶液 5 l に 5 ml の活性汚泥 (芝浦下水処理場からの返送汚泥を本研究室において約 10 年間継代培養している活性汚泥, SS=3,000mg·l⁻¹) を接種し、pH を 6.5~7.5, 温度を 25°C に制御して、ばっ気を続け、培養液中の全有機炭素 (TOC), 微生物量 (Biomass), トリハロメタン生成能 (THMFP) の経時変化を測定した。

また、基質がほぼ消費された時点 (約 20 時間後) のブロス (以下 Broth A と略記) と自己消化がかなり進行した時点 (約 200 時間後) のブロス (以下 Broth B と略記) を、0.45μm のフィルタで汙過した後に、ゲルク

ロマトグラフィーにより分子量分画し、各分画ごとの TOC, THMFP, 波長260nm と220nm における紫外線吸光度を測定した。

2.3 THM 前駆物質の生物分解速度の測定

上記の Broth A と Broth B を、6,000rpm で20分間の遠心分離を行った後にさらに0.45 μ m のフィルタで濾過し、分画分子量2,000の限外濾過膜（日東電工, NTR-7410）を用いて分子量2,000以下の有機物しか含まない分画と2,000以上の有機物を含む分画に分けた。各試料水500ml に 1 ml の活性汚泥を接種し、2.2と同様の前処理を行い、THMFP の経時変化を測定した。

2.4 THM 前駆物質の活性炭吸着

Broth A と Broth B に2.3と同様の前処理を行い、さらに生物分解を防ぐために 1 mg $\cdot$ l $^{-1}$ になるよう Ag₂SO₄を加えた。このように準備した試料水100ml に、2.1で述べた試料活性炭をそれぞれ20, 50, 100, 250, 500, 1,000mg ずつ加えた。密栓状態で、25 $^{\circ}$ C の恒温槽中で3日間振とうした後に、あらかじめ十分に洗浄した0.45 μ m のフィルタにより試料水と活性炭を分離し、試料水の TOC, THMFP, 波長260nm と220 nm での吸光度をそれぞれ測定した。ここで使用した試料活性炭は、微粉または繊維状で吸着速度は速く、吸着平衡に3日間の振とうで十分に達することを予備的に確認した。

また、10g $\cdot$ l $^{-1}$ の試料活性炭を添加して吸着平衡に達した後の Broth A, B それぞれ200ml を、0.45 μ m のフィルタで濾過した後に、-20 $^{\circ}$ C で Broth A は約30 mg $\cdot$ l $^{-1}$, Broth B は約20mg $\cdot$ l $^{-1}$ となるまで凍結濃縮し、Broth A の濃縮液 5 ml および Broth B の濃縮液 10ml をそれぞれゲルクロマトグラフィーにより分子量分画し、前述のように各フラクションごとに TOC, THMFP, 波長260nm における紫外線吸光度を測定した。

2.5 分析方法

トリハロメタン前駆物質濃度はトリハロメタン生成能 (THMFP) を指標として評価した。THMFP の測定は、日本水道協会の標準法¹⁵⁾に従った。生成した THM は n-ヘキサンで抽出して ECD 付きガスクロマトグラフィーで定量した。

基質の濃度は全有機炭素 (TOC) で評価した。TOC は全有機炭素分析装置 (島津製作所 TOC-500) を用いた。

微生物量は、60 $^{\circ}$ C で48時間乾燥した0.45 μ m のフィルタにより菌体と液を濾過分離し、このフィルタを60 $^{\circ}$ C で48時間乾燥し、濾過前後のフィルタの重量増加を測定して微生物量とした。

波長260nm と220nm の吸光度は紫外可視分光光度

Fig. 3 Variations of THMFP, TOC and biomass during a batch mixed culture of bacteria (Broth A : after 20 hours of culture, Broth B : at 200 hours of culture)

計 (島津 UV-240) を用い、光路長 1 cm の石英セルで蒸留水をブランク水として測定した。

ゲルクロマトグラフィー装置は XK26/40 カラム (138ml, Pharmacia) を、分離用担体は Sephadex G-15 と G-75 (Pharmacia) の混合ゲルを用いた。分子量分画は蒸留水を溶出液として 0.75ml $\cdot$ min $^{-1}$ の押し出し流速で行い¹⁶⁾、ゲルカラムからの流出液をフラクションコレクターで 5 ml ずつサンプリングした。

3. 結果と考察

3.1 微生物による THM 前駆物質の生成

回分式での微生物の増殖と自己消化に伴う TOC, Biomass, THMFP の経時変化の例を Fig. 3 に示す。培養開始から20時間から30時間までの間では微生物の増殖に伴って TOC が急激に減少したにもかかわらず、逆に THMFP は急激に増加した。さらに、基質が消費され尽した30時間後から200時間後においては、自己消化により微生物量が減少し、100時間以後の THMFP が増加する傾向がみられた。いずれも、基質自体の有する THMFP に比べて無視できない大きさの変化量である。すなわち、THMFP は微生物の増殖過程での代謝生成物と自己消化過程での分解生成物起源によるものに大別でき、Broth A (培養20時間後) には前者が、Broth B (培養200時間) においては後者が支配的であると考えられる。微生物の活動は THM 前駆物質の挙動に大きく関与していることが分かった。

3.2 THM 前駆物質の分子量分画

Broth A と Broth B をゲルクロマトグラフィーにより分子量分画し、分画ごとに TOC, THMFP および波長260nm での吸光度を測定した結果を Fig. 4 に示

Fig. 4 Molecular weight distributions of organics contained in broths A and B in terms of (a) TOC, (b) THMFPP and (c) UV absorbance at 260 nm (PEG 400, 6,000 as standard substrates)

す。Fig. 4 には培養液の培養開始前すなわちばっ気をしない時の0.45 μ m フィルタろ過液のゲルクロマトグラフィーについての測定値も並記した。Broth A, B 共に、主に分子量の大きいもの(6,000以上)と分子量の小さいもの(400程度以下)の2つの THM 前駆物質群を含み、特に Broth B においては分子量の大きい THM 前駆物質が支配的であるといえる。また、Broth A 中の分子量(6,000以上)の大きい前駆物質は260nm の吸光度がかなり大きいが、逆に、Broth B における分子量の大きい前駆物質は吸光度が小さい。これは、Broth A, B 中に含まれる分子量の大きい THM 前駆物質は、分子量は同じ程度であるものの、化学構造は異なることを示している。このことは、Broth A に含まれる THM 前駆物質が微生物の増殖中の代謝物起源のものであり、Broth B に含まれる THM 前駆物質が、自己消化の分解生成物起源のものであることから、この相違が説明しうるものと考えられる

3.3 THM 前駆物質の生物分解

分画分子量2,000の限外ろ過膜を用いて、Broth A, B を分子量2,000以下の THM 前駆物質を含む Broth (それぞれ、Broth A1と Broth B1)と2,000以上の THM 前駆物質を含む Broth (それぞれ、Broth A2と Broth B2)に分離し、先に述べている方法で各 Broth 中の THM 前駆物質の生物分解速度を求めた。生物分解の結果は次の1次反応式で近似的に整理した。

$$\frac{d(THMFPP)}{dt} = kr(THMFPP)X \quad (1)$$

ここで、THMFPP は Broth 中の THM 前駆物質濃度 [μ g-THMFPP $\cdot$ l $^{-1}$]、kr は1次生物分解速度定数 [l $\cdot$ mg $^{-1}$ $\cdot$ h $^{-1}$]、X は微生物量[mg-dry biomass $\cdot$ l $^{-1}$]である。

各 Broth 中の THMFPP の経時変化を(1)式に対応させて Fig. 5 にプロットした。Fig. 5 中の直線の傾きから求めた各 Broth 中の THM 前駆物質の生物分解速度を Table 1 に示す。Broth A 中の分子量の大きい THM 前駆物質は生物分解されやすいが、逆に Broth B 中の分子量の大きい THM 前駆物質は極めて生物分解されにくい。すなわち、Broth A, B 中に含まれる分子量の大きい THM 前駆物質は、生物分解性が大きく異なる。Broth A 中に含まれる THM 前駆物質は容易に分解されるため、BAC 中で生成して BAC 中で分解される可能性が考えられるのに対して、Broth B 中に含まれる THM 前駆物質は、BAC 中で生成し、活性炭にも吸着されない場合には、そのまま処理水中に流出する可能性が高いと考えられる。

3.4 THM 前駆物質の活性炭吸着

Broth A および Broth B 中の THM 前駆物質の活

性炭 F-400 および A-15 への吸着平衡関係を Fig. 6 に示す。Fig. 6 から、Broth B 中の前駆物質は Broth A 中のものより吸着されやすく、また Broth A および Broth B のいずれについても、F-400 への吸着量は A-15 への吸着量より大きいことが分かった。また注目すべき点は、両 Broth 共に活性炭添加量を増加させると、残留する THM 前駆物質は減少し一定値に近づき

Fig. 5 Biodegradation rates of THM precursors contained in Broths A and B

Fig. 6 Adsorption equilibria of THM precursors contained in Broths A and B onto activated carbons, F-400 and A-15

それ以下とならない。このような現象は A, B 両 Broth の TOC を指標とした全有機物の吸着の場合にも見られ、河川水等に含まれる有機物の活性炭吸着^{17), 18)}でも同様の結果が報告されている。

この結果と、先述の分子量分画の結果を考えあわせると、分子量の大きい (6,000 以上) THM 前駆物質群の一部がここで用いた試料活性炭には吸着されないものと考えられる。また、試料活性炭 F-400 と A-15 の細孔分布では、F-400 は半径 1.5~10nm のメソポアが A-15 のそれより多い。すなわち、半径 1.5~10nm のメソポアが THM 前駆物質の吸着に大きく関与していると考えられる。このことは、河川水中の THM 前駆物質やフミン酸の吸着には半径 1.5~10nm の細孔が大きく関与しているという報告^{10)~12)}とも一致することが考えられる。

3.5 活性炭に吸着されない THM 前駆物質

10g·l⁻¹の試料活性炭を添加した回分吸着で、吸着平衡前後の Broth A と B をゲルクロマトグラフィーにより分子量分画を行った。その TOC, THMFP および波長 260nm の吸光度を Fig. 7, 8 に示す。TOC については、いずれも活性炭吸着によって Broth A, B 共に減少したが、THM 前駆物質については、F-400 の場合には、Broth A, B とともに減少したのに対し、A-15 の場合には、分子量の小さい THM 前駆物質は減少したが、分子量の大きい THM 前駆物質はあまり減少しなかった。このことは、先に述べているように F-400 は半径 1.5~10nm のメソポアが多いが、A-15 には少ないことに起因することが考えられる。

前述したごとく、Broth B に含まれる自己消化による分解生成物起源の分子量の大きい THM 前駆物質は、ほとんど生物分解を受けない。そこでこの前駆物質の流出を最小限にするために、半径 1.5~10nm のメソポア、なかでも比較的大きいポアを有している活性炭を BAC の活性炭として選択することが、少なくとも THM 制御のためには必要であると考えられる。

4. 結 論

BAC 処理に伴い生成・分解する各種の THM 前駆物質の挙動を実験的に検討したところ、以下のことが明らかになった。

Table 1 Biodegradation rates of THM precursors contained in broths A and B

THM precursors	Biodegradation rate constant [cm ³ ·g ⁻¹ ·sec ⁻¹]
Broth A1(MW<2000)	0.12
Broth A2(MW>2000)	1.26
Broth B1(MW<2000)	0.12
Broth B2(MW>2000)	0.014

Fig. 7 Molecular weight distributions of organics contained in Broth A before and after activated carbon adsorption in terms of (a) TOC, (b) THMFP and (c) UV absorbance at 260 nm

1) THMFPは微生物の増殖中の代謝物と自己消化の分解生成物起源によるものに大別でき、微生物の活動はTHM前駆物質の挙動に大きく関与する。

2) さらに、これらの微生物の増殖中の代謝物と自己消化の分解生成物起源のTHM前駆物質は、主に分

Fig. 8 Molecular weight distributions of organics contained in Broth B before and after activated carbon adsorption in terms of (a) TOC, (b) THMFP and (c) UV absorbance at 260 nm

子量の大きいもの(6,000以上)と分子量の小さいもの(400程度以下)の2つのTHM前駆物質群からなり、特に自己消化の分解生成物起源のTHM前駆物質においては分子量の大きいTHM前駆物質群が有意にTHMを生成することを認めた。

3) 増殖過程で生成する代謝物中に含まれる分子量の大きい前駆物質は生物分解されやすいが、逆に自己消化により生じる分解生成物中に含まれる分子量の大きい前駆物質は極めて生物分解されにくい。

4) この自己消化による分解生成物中に含まれる分子量の大きい前駆物質は、増殖過程で生じる代謝物中に含まれる分子量の大きい前駆物質に比べると、活性炭には吸着されやすい。

5) このような分子量の大きい THM 前駆物質の吸着には、半径1.5~10nm のメソポアをもつ活性炭が有効である。

(原稿受付 1994年7月24日)

(原稿受理 1995年1月23日)

引用文献

- 1) 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.
- 2) 藤原啓助, 梶野勝司, 芦谷和芳, 寺嶋勝彦 (1987) パイロトプラントを用いた淀川原水中の微量有機物の高度処理実験 (II), 水道協会雑誌, **56**, 12-22.
- 3) 小林敏昭, 難波敬典, 松原宗治, 浦野紘平 (1988) オゾン及活性炭による浄水処理, 水道協会雑誌, **57**, 15-29.
- 4) 服部和夫 (1993) オゾン・粒状活性炭処理施設の連続流多重用モデルによる送水過程でのトリハロメタンシミュレーション, 水道協会雑誌, **62**(8), 33-45.
- 5) Lykins, B.W. Jr., Clark, R.M. and Adams, J.Q. (1988) Granular activated carbon for controlling THMs., *Jour. AWWA*, **81**, 85-92.
- 6) Glaze, W.H. and Wallace, J.L. (1984) Control of trihalomethane precursors in drinking water: Granular activated carbon with and without preozonation, *Jour. AWWA*, **77**, 68-75.
- 7) Amy, G.L. et al. (1992) Molecular size distributions of dissolved organic matter, *Jour. AWWA*, **85**, 67-75.
- 8) Semmens, M.J. and Staples, A.B. (1986) The nature of organics removed during treatment of mississippi river water, *Jour. AWWA*, **79**, 76-81.
- 9) Collins, M.R., Amy, G.L. and Steelink, C. (1986) Molecular weight distribution, carboxylic acidity, and humic substances content of aquatic organic matter: Implications for removal during water treatment, *Enviro. Sci. Technol.*, **20**, 1028-1032.
- 10) Lee, M.C., Snoeyink, V.L. and Crittenden, J.C. (1981) Activated carbon adsorption of humic substances, *Jour. AWWA*, **73**, 440-446.
- 11) 浦野紘平, 山本英二, 網谷幸二 (1982) 粒状活性炭のフミン酸吸着性能 水道協会雑誌, **51**, 37-47.
- 12) 迫田章義, 鈴木基之, 河添邦太郎, 井上源之助 (1991) 活性炭素繊維によるトリハロメタン前駆物質の吸着除去, 用水と廃水, **33**, 477-482.
- 13) Randtke, S.J. and Jepsen, C.P. (1981) Chemical pretreatment for activated carbon adsorption, *J. AWWA*, **73**, 411-419.
- 14) 鈴木基之, 尹照熙 (1990) 生物学的脱リンにおける嫌気状態での微生物中のリンおよび有機物の挙動, 化学工学論文集, **16**, 376-383.
- 15) 日本水道協会 (1985) 上水試験方法, 487-491.
- 16) 亀井 翼, 丹保憲仁 (1977) 水質のマトリックスの評価のためのゲルクロマトグラフィー, 水道協会雑誌, **46**(519), 24-41.
- 17) 丹保憲仁, 堤行彦 (1982) トリハロメタン生成能に関する研究 (I) 一有機成分の紫外外部吸収とトリハロメタン生成能一, 水道協会雑誌, **51** (7), 21-32.
- 18) Weber, W.J. Jr. and Jodellah, A.M. (1985) Removing humic substances by chemical treatment and adsorption, *J. AWWA*, **78**, 132-137.