

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22760403

研究課題名（和文）

広範な親水性有機汚染物質の高効率除去を追求する複数吸着剤ブレンド浄水処理法の開発

研究課題名（英文）Study on water purification method by multiple adsorbents for effective removal of broad-spectrum organic pollutants

研究代表者

大野 浩一 (OHNO KOICHI)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00322834

研究成果の概要（和文）：浄水処理において粉末活性炭は高度処理と位置づけられ、他の複数の処理プロセスと同時に進行することからその影響について調べた。粉末活性炭処理と塩素処理を行うことにより、活性炭が酸化され、一度吸着された物質の一部が脱着されることがあることが示された。また、凝集処理と粉末活性炭の処理においては、カチオン系の汚染物質は凝集剤による影響を受け吸着量が減少する場合がある。複数の粉末活性炭を使用した実験では相加的な影響が見られたが、相乗的な影響については実験を行った範囲では認められなかった。

研究成果の概要（英文）： Adsorption process by Powdered Activated Carbon (PAC) is regarded as an advanced drinking water treatment process, and thus the PAC adsorption process is performed with other conventional processes. In this study, the effect of chlorination on the adsorption capacity of PAC was evaluated. As a result, the capacity decreased when PAC contacted with chlorine. Furthermore, some part of contaminants once adsorbed onto PAC was desorbed by the chlorine addition to the bulk water. Adverse effect could be observed for the adsorption of cationic contaminants by use of coagulants and PAC. Successive addition of two different types of PAC was conducted and synergistic performance could not be obtained; only additive effect could be observed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：環境工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム

キーワード：粉末活性炭、浄水処理、吸着

## 1. 研究開始当初の背景

浄水処理において吸着処理はそれ自身が単独で行われることはほとんどなく、高度処理プロセスの一つとして、他の浄水処理プロセスに付随した形で行われる。

浄水処理における微量汚染物質の除去に

おいて、粉末活性炭処理は重要な役割を果たしている。また、前塩素処理は沈でん池や砂ろ過池における藻類の増殖抑制などの目的で、使用される場合がある。

従って、粉末活性炭処理を中心とした吸着処理を行う場合には、他の処理プロセスとの

相互影響を視野に入れた評価を行う必要がある。

また、吸着剤としての粉末活性炭は浄水処理においては、複数種の活性炭が使用されることはまれであるが、粉末活性炭の特性は材質を含めて様々であり、吸着特性もさまざまあることから、複数の吸着剤を効率的に使用できる可能性がある。

## 2. 研究の目的

本研究では、研究の背景を基に、活性炭吸着処理と併用して行われることが多い処理プロセスとの併用の影響を調べることを目的とした。具体的には、粉末活性炭と塩素添加との複合処理による吸着への影響、及び、粉末活性炭と凝集処理における吸着能力の違いについて検討を行った。

また、タイプの異なる粉末活性炭処理を直列に行うことにより、汚染物質の吸着能力に与える影響を調べることを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 粉末活性炭と塩素添加との複合処理による吸着への影響に関する研究

実験原水は、純水である Milli-Q 水にアルカリ度が 20 mg/L となるように炭酸水素ナトリウムを用いて調整した水を使用した。pH を変化させる実験以外では、吸着対象物質を添加した後の活性炭添加前の pH が 7.0~7.3 の範囲に入るように 1M 塩酸により調整を行った。

粉末活性炭としては、市販の木質系粉末活性炭 (N-PAC, D50=7.6 $\mu$ m, 太閤 W, 二村化学製) および、この活性炭を微粉化したもの (S-PAC, D50=0.7 $\mu$ m) を用いた。

被吸着物質として、医薬品イブプロフェンとメトクロプラミド、臭気物質 2-MIB とジェオスミン(すべて和光純薬製)を使用した。被吸着物質の物理化学特性(SciFinder®の推定中央値)を表 1 に示す。

表 1 対象物質の物理化学特性(推定中央値)

	分子量	log Kow	pKa	解離状態
イブプロフェン	206.3	3.72	4.41	[0 / -]
メトクロプラミド	299.8	2.22	9.65	[+ / 0]
2-MIB	168.3	3.25	-	
ジェオスミン	182.3	3.85	-	

実験方法として、被吸着物質を設定初期濃度添加し、その後活性炭を所定量添加する。被吸着物質がほとんど (9 割以上) 吸着したのちに、塩素を添加する。所定時間後に採水、メンブレンフィルターでろ過したのちに対象物質濃度を測定し脱着量を計算した。なお医薬品測定には LC-MS-MS, 臭気物質測定にはパージアンドトラップ-GC-MS を用いた。

### (2) 粉末活性炭の表面分析

数 mg/L の塩素を含む水と活性炭を密閉した状態で 1 週間攪拌することで塩素酸化された活性炭を作成した。活性炭表面を FE-SEM (電界放射型走査型電子顕微鏡) を用いて撮影を行った。また XPS (X 線光電子分光法) を用いて、活性炭表面の酸素量について測定した。

### (3) 粉末活性炭と凝集処理の複合処理

粉末活性炭による吸着処理と凝集処理は浄水処理において、一般的に行われている方法である。本研究においては、自然水を用いた実験系において、活性炭添加と凝集剤添加の順序を変化させた。具体的には、粉末活性炭の添加のタイミングを凝集剤添加の (a) 5 分前、(b) 同時、(c) 9 分後にておこなった。凝集 pH は 6 付近とした。被吸着剤としては、医薬品のスルファメトキサゾールとトリメトプリンを使用して、最終的な除去率により評価した。

### (4) タイプの異なる複数の活性炭による直列処理

木質系と石炭系の粉末活性炭を用いて、医薬品のスルファメトキサゾールとトリメトプリンを添加した自然水に対し、木質系活性炭処理、メンブレンフィルターによるろ過、石炭系活性炭処理の順、あるいは、逆の処理を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 粉末活性炭と塩素添加との複合処理による吸着への影響について

#### ① 医薬品の脱着について

図 1 に塩素添加濃度を変化させた場合のイブプロフェン脱着率を示す。塩素の添加濃度が低い場合は脱着率も低く、さらに脱着した物質が数時間経過後に再吸着する様子が見られた。しかし、高濃度で添加した場合(図 1, 下)には脱着を示した後に再吸着が見られなかった。この原因は、塩素が残留しているかどうかによるものと推測された。また、塩素添加濃度と脱着率の間には比例関係が成り立った。塩素 20mg/L のときの脱着率が比例関係にないのは、高濃度の塩素によりイブプロフェン自体が分解するためであった。

図 2 に原水 pH を変化させた場合の最大脱着率を示す。イブプロフェン、メトクロプラミドのいずれも pKa 前後で脱着量が大きく変化した。酸性医薬品は非解離からアニオンになることで脱着量が増え、塩基性医薬品はカチオンから非解離状態になることで脱着量が増えるという結果であった。この傾向の違いは、使用した活性炭の違いに由来しており、

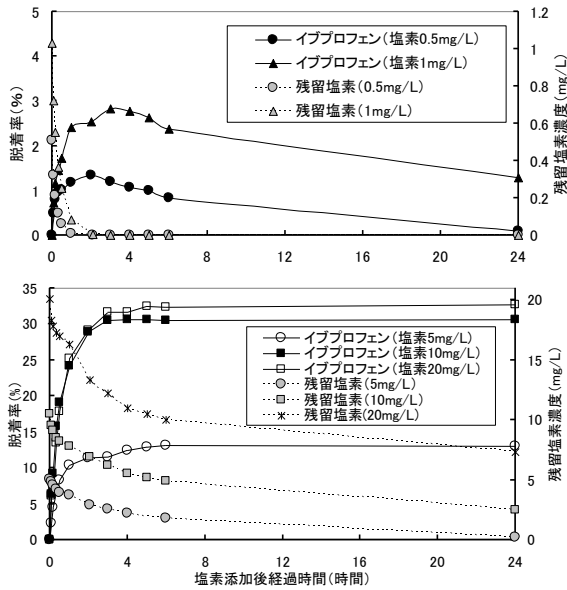


図1 塩素添加濃度とイブプロフェン脱着率の関係  
(初期イブプロフェン濃度 0.1mg/L, N-PAC 添加 10 mg/L,  
上図:塩素添加濃度 0.5-1 mg/L, 下図:5-20 mg/L)

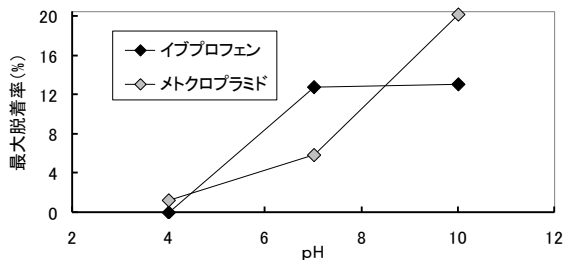


図2 pHと医薬品の最大脱着率との関係  
(医薬品初期濃度 0.1mg/L(同時添加), N-PAC 添加濃度  
10mg/L, 塩素添加濃度 5mg/L)

被吸着物質の pKa に加えて、活性炭表面の荷電状態なども影響していることが推測される。

## ② 臭気物質の脱着について

まず臭気物質の吸着能について、ジェオスミンと 2-MIB を用い、吸着速度および平衡吸着量について調べた。その結果、吸着速度・平衡吸着量ともにジェオスミンの方が 2-MIB よりも大きい結果となった。理由の一つとして、2-MIB の方が親水性が高いため吸着能が低いことが推測された。

次に、S-PAC を用いて吸着・脱着実験を行った結果(図3)、この実験条件においてジェオスミン脱着率は 1 割弱なのに対し、2-MIB は 5 割強の脱着率を示した。Log Kow から推定するとジェオスミンの方が吸着されやすく、脱着量が少ないと考えられる。2-MIB の脱着率が大きい原因には、吸着性の弱さに加え、S-PAC が持つ大きな単位質量あたり表面積、及び反応性のよさが含まれる可能性がある。

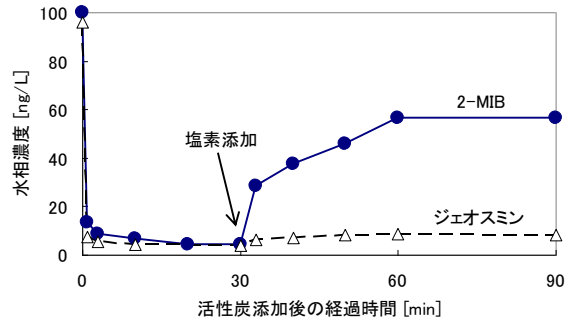


図3 塩素添加による臭気物質の微粉化活性炭からの脱着  
(S-PAC 添加濃度 2mg/L, 塩素添加濃度 1.8 mg/L)

## (2) 粉末活性炭の表面分析について

塩素酸化されることにより、明らかに活性炭の表面構造が変化している様子が観察された(図4)。XPS を用いて塩素酸化前後の活性炭表面における酸素含有率を測定した結果、酸化後に増加が見られた。XPS における深さ方向の測定範囲は数 nm であることから、エッチングにより活性炭深さ方向における酸素量の変化を調べた。その結果、深さ 1nm 程度のごく表面において酸素量が増加していることが示唆された(図5)。

## (3) 粉末活性炭と凝集処理の複合処理について

粉末活性炭と凝集処理のタイミングを変化させて実験を行った結果、被吸着剤にスルファメトキサゾールを用いた場合は、タイミングによる最終的な除去率に大きな違いは

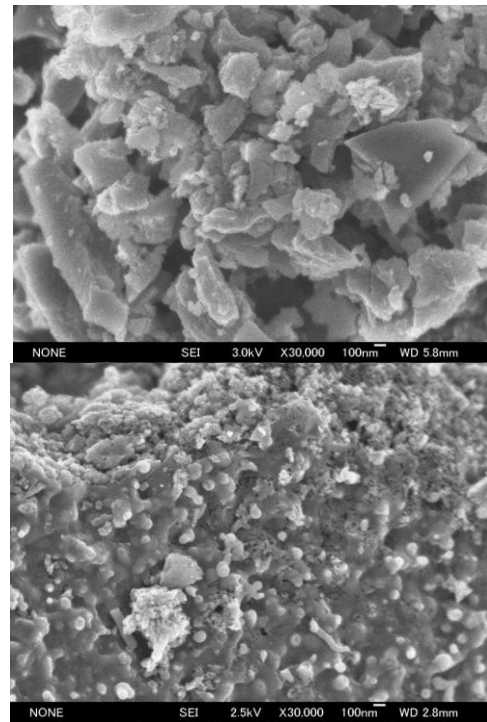


図4 活性炭表面のSEM写真  
(上)酸化前(下)酸化後

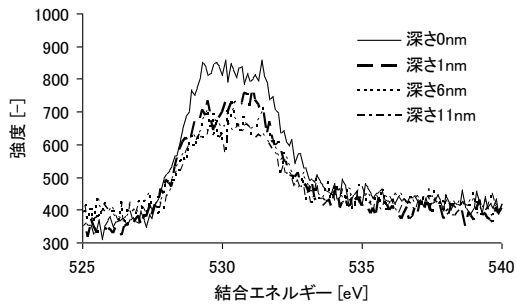


図5 エッチングによる活性炭深さ方向の酸素量の変化(酸化後, XPSによる)

見られなかった。一方、トリメトプリンを被吸着剤とした場合は、凝集剤を添加することにより、粉末活性炭単独の処理よりも除去率が減少した。また、その中でもトリメトプリンの除去率は凝集剤と同時添加の時が最も低く、次に5分前に活性炭を添加した場合であり、9分後に活性炭を添加した場合において、活性炭単独処理の次に良い除去率が得られた。この理由として、トリメトプリンは今回の凝集pHの範囲においてカチオンとして存在しているため、凝集剤の正荷電の影響を受けたためと考えられた。

この実験においては自然水を実験原水としていることから、濁度の除去性能についても調べた。複合処理の際の濁度の除去性能については、活性炭を事前に入れるかあるいは同時に添加した場合に、事後に入れるよりも良い除去性能が得られた。このことから、医薬品のような微量汚染物質と濁度とを同時に除去する場合は、粉末活性炭は凝集剤添加よりも前に行うことが望ましいことが示唆された。

#### (4) タイプの異なる複数の活性炭による直列処理

木質系と石炭系の粉末活性炭について直列的な処理を行ったが、今回実験を行った範囲内においては相加的な影響が得られるにとどまった。本研究においては検討を十分に行うことができなかったため、今後のさらなる研究の発展が望まれる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- 1) Matsui, Y., Ando, N., Yoshida, T., Kurotobi, R., Matsushita, T. and Ohno, K., Modeling high adsorption capacity and kinetics of organic macromolecules on super-powdered activated carbon, *Water Research*, **45**, 1720-1728, 2011.

査読有.

- 2) Ando, N., Matsui, Y., Matsushita, T. and Ohno, K., Direct observation of solid-phase adsorbate concentration profile in powdered activated carbon particle to elucidate mechanism of high adsorption capacity on super-powdered activated carbon, *Water Research*, **45**, 761-767, 2011. 査読有.
- 3) Matsui, Y., Nakano, Y., Ando, N., Sasaki, H., Ohno, K. and Matsushita, T., Geosmin and 2-methylisoborneol adsorption on super-powdered activated carbon in the presence of natural organic matter, *Water Science and Technology*, **62** (11), 2664-2668, 2010. 査読有.
- 4) Ando, N., Matsui, Y., Kurotobi, R., Nakano, Y., Matsushita, T. and Ohno, K., Comparison of natural organic matter adsorption capacities of super-powdered activated carbon and powdered activated carbon, *Water Research*, **44**, 4127-4136, 2010. 査読有.

[学会発表] (計10件)

- 1) Ando, N., Matsui, Y., Matsushita, T. and Ohno, K., Direct observation and modeling of solid-phase macromolecules concentration profile in powdered activated carbon particle. *The 4th IWA Specialty Conference on Natural Organic Matter*, Costa Mesa, CA, USA, 27-29 July 2011.
- 2) 大野浩一, 白鳥良樹, 松下拓, 松井佳彦, 塩素との接触による粉末活性炭の臭気物質 2-MIB、ジェオスミン吸着能の低下とその機構に関する検討, 第62回全国水道研究発表会, 大阪, 2011/5/18-20, 2011.
- 3) 大野浩一, 白鳥良樹, 前田達矢, 松井佳彦, 松下拓, 粉末活性炭に吸着させた医薬品や臭気物質の塩素との接触による脱着, 第45回日本水環境学会年会講演集, 札幌 (中止のため誌上発表), 2011/3/18-20, 384, 2011.
- 4) Dunn, S., Deng, Q., Ohno, K., Matsui, Y. and Knappe, D. R. U., Removal of natural organic matter and trace organic pollutants by superfine powdered activated carbon, *Proceedings of AWWA Water Quality Technology Conference and Exposition*, Savannah, GA, USA, 14-18 November 2010.
- 5) Matsui, Y., Ando, N., Sasaki, H., Yoshida, T., Matsushita, T. and Ohno, K., Super-powdered activated carbon:

- optimizing adsorbent particle size for enhancing taste and odor removal, *Proceedings of IWA World Water Congress*, Montreal, Canada, 19–24 September 2010.
- 6) Ando, N., Matsui, Y., Nakano, Y., Yoshida, T., Matsushita, T. and Ohno, K., Mechanism of natural organic matter adsorption on super-powdered activated carbon: observation of internal adsorbed-phase concentration distribution, *Proceedings of IWA World Water Congress*, Montreal, Canada, 19–24 September 2010.
  - 7) 安藤直哉, 松井佳彦, 松下拓, 大野浩一, 超微粉末活性炭が示す天然有機物質の高い吸着容量のメカニズムの解明, 第13回水環境学会シンポジウム, 京都, 2010/9/8-9, 2010.
  - 8) 安藤直哉, 松井佳彦, 松下拓, 大野浩一, 吉田智明, 粉末活性炭の微粒度化に伴う NOM 吸着容量増加メカニズムの解明: 粉末活性炭粒子断面の直接観察, 第65回土木学会年次学術講演会, 札幌, 2010/9/1-3, 2010.
  - 9) 安藤直哉, 吉田智明, 松井佳彦, 松下拓, 大野浩一, 活性炭の微粒度化に伴う NOM 吸着容量増加メカニズムの解明: 粒子断面の直接観察, 第61回全国水道研究発表会, 新潟, 2010/5/19-21, 2010.
  - 10) 吉田智明, 安藤直哉, 松井佳彦, 松下拓, 大野浩一, 粉末活性炭の微粒度化による NOM 吸着容量増加のメカニズムとモデル化, 第61回全国水道研究発表会, 新潟, 2010/5/19-21, 2010.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大野 浩一 (OHNO KOICHI)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 00322834