

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 6 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360214

研究課題名(和文)放射線物質汚染から水道水の安全を図る - 活性炭によるセシウム吸着能の診断と機構解明

研究課題名(英文) Diagnosis and mechanism clarification of cesium adsorption by activated carbon for securing drinking water safety from pollution by radioactive substances

研究代表者

李 富生 (LI, Fusheng)

岐阜大学・流域圏科学研究センター・教授

研究者番号：10332686

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：放射性物質汚染地域の一部の水道水からセシウムが検出されている。この問題は森林や農地に固着されたセシウムが降雨や融雪に伴って水道水源に流出されることから長期化になると推測され、水道水の安全を図るには、浄水処理システム内での対応が何よりも重要になる。本研究では、農薬やフミン質等の溶解性有機物の除去に最も有効なプロセスは活性炭吸着であること、より安全で美味しい水を供給するために活性炭吸着を付加する水道事業体が増えていることを考慮し、セシウムの吸着特性と吸着機構に関し、固定層活性炭カラムによる吸着実験、脱着実験、貯水池底泥粒子による吸着実験、微生物による摂取実験を通じて詳細に検討した。

研究成果の概要(英文)：To secure the safety of drinking water from the pollution by radioactive substances released in considerable quantities to the catchment of drinking water sources (rivers, lakes, dam reservoirs) in the northeastern part of Japan, taking effective countermeasures in drinking water treatment plants is very important. In this study, the performance of activated carbon in adsorbing cesium in its ionic form was investigated through adsorption and desorption experiments with three coal-based activated carbons. By analyzing the data obtained, the capability of activated carbon adsorption in removing cesium was assessed, and the impacts of a few important factors, together with the likely mechanisms, were discussed. The capability of fixation by sediment particles and that of accumulation by bacteria populated in water environment were also quantitatively studied.

研究分野：水環境工学、水処理工学

キーワード：放射性物質 セシウム 活性炭吸着 生物活性炭 水道水の安全 高度浄水処理 吸着容量 生物蓄積

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 放射性物質汚染地域の一部の水道水からセシウムが検出されている。この問題は森林や農地に固着されたセシウムが降雨や融雪に伴って水道水源に流入することから長期化になると推測され、水道水を守るためには、浄水処理プロセスにおける放射性セシウムの除去性を正しく評価した上で、適した対策を講じることが重要である。

(2) 農薬や内分泌かく乱物質を効果的に除去する最も有効な方法は活性炭吸着である。このプロセスを付加して高度な浄水処理を実現する水道事業者が増えているが、イオン態のセシウムが流入してきた場合、その応答はどうかについての知見は乏しい。

(3) 活性炭による水中汚染物質の吸着特性は活性炭の細孔分布などによって異なり、また生物活性炭の場合には生物膜の関与も重要になる。これらに関しても、詳細な検討がなされていないことは大量の文献調査を通じて分かっている。

### 2. 研究の目的

(1) 高度浄水処理の中核を担う活性炭吸着プロセスに着目し、吸着実験を通じて、活性炭によるセシウムの吸着能を診断する。

(2) 活性炭によるセシウムの吸着に与える活性炭細孔分布、pH、共存金属イオンなどの影響を粘土粒子への吸着機構の検討も含めて評価する。

(3) 微生物によるセシウムの蓄積とそれに対する微生物種、共存イオンの影響を単離・増殖した貯水池及び海域の水系微生物によるセシウムの接触実験を通じて明らかにし、生物活性炭における生物膜の関与の可能性を示唆する。

### 3. 研究の方法

(1) 降雨によって集水域から流出したセシウムの一部が溶存態の形で活性炭を付加した高度浄水処理施設に流入してくることを想定し、細孔分布と表面電位が異なる3種類の石炭系活性炭による固定層活性炭カラムにセシウム 133 を連続的に流入させた吸着実験を行い、セシウムの吸着容量と吸着速度を検討した。実験には、流入するフミン質の影響を排除するため、活性炭によってフミン質を除去した水道水にセシウムを一定の濃度 (1 µg/L) となるように調整したものを Phase 1 の通水実験の供試水として用いた。カラムからの流出濃度が流入濃度に至った後、流入濃度を 5 µg/L に上昇させた通水実験を再開し、完全破過まで継続した。これを Phase 2 と称す。Phase 2 の実験終了時に流入濃度をさらに 10 µg/L に切り替え、Phase 3 として実験を実施した。通水実験は下降流方

式に従い、流量はポンプによって制御した。空塔接触時間は、実際の固定層吸着施設の場合とほぼ同様に約 20 分とした。

(2) 吸着平衡に至った後の固定層活性炭カラムに、セシウムを含まない試料水を通水させた実験を行い、吸着されたセシウムの流出濃度からセシウムの脱着挙動を検討した。実験は、吸着実験終了後に、セシウム添加なしの水道水 (つまり、流入濃度 0 µg/L) を供試水とした。その後、セシウムの流入濃度を 10 µg/L として再び吸着実験を行なった後、脱着実験を行なった。

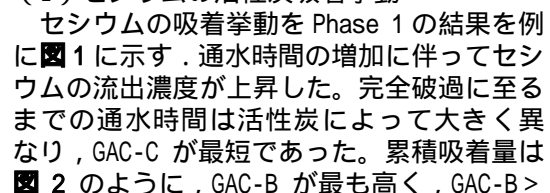
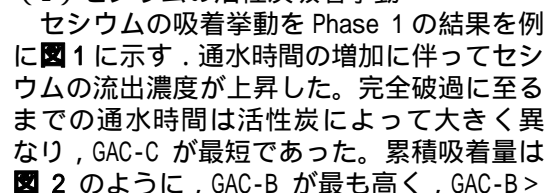
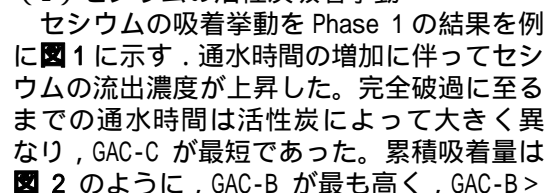
(3) 河川や湖沼水域に存在するフミン質の化学組成や活性炭による吸着強度は、集水域の土地利用、特に集水域に分布している森林や農地の土壌性状によって異なり、それによってセシウムの吸着除去性も異なると考えられるので、異なる pH 条件 (酸性、中性、アルカリ性) で森林土壌と農地土壌からフミン質を溶出させ、それによる吸着実験と吸着モデルによる吸着特性の解析を行った。また、吸着前後における活性炭細孔分布の変化を計測し、セシウムとフミン質の吸着に有効な細孔領域の特定と吸着サイトの相違からセシウムの吸着除去性に対するフミン質の影響の評価を試みた。

(4) 比較検討のため、貯水池の底泥粒子を用いたセシウム吸着実験を水温 (5, 20, 35 °C)、pH (5, 7, 9) 及び EC (130, 160, 190 µS/cm) をそれぞれ 3 段階変化させた条件で行った。吸着されたセシウムの底泥粒子に対し、走査電子顕微鏡 (SEM) による観察、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX)、X 線回折分析を行い、セシウムの表面分布特性を論じた。

同時に、底泥に生息している微生物に対し、平板培養法による培養と単離を経て 16 個のコロニーを抽出し、平板培養法による精製と液体培養による増殖を行った後に、セシウム 133 に水温 (5 °C, 25 °C, 35 °C) とカリウム濃度 (0 mg/L, 5 mg/L and 10 mg/L) をそれぞれ変化させたインキュベーション実験を行った。比較のため、伊勢湾から採取した底泥微生物によるセシウムのインキュベーション実験も行った (ただし、海水中にカリウム濃度が高いため、カリウム濃度を变化させた実験は行われなかった)。微生物の定量と種の評価は real-time PCR, DGGE, DNA シーケンシングを併用して行われた。

### 4. 研究成果

#### (1) セシウムの活性炭吸着挙動

セシウムの吸着挙動を Phase 1 の結果を例に   

GAC-A > GAC-C の順であることがわかった。

実験に使用した各活性炭の細孔分布に基づき活性炭の細孔容積と細孔表面積を細孔直径 0.35-1.0nm, 1.0-3.0nm, 3.0nm 以上の領域に分け、セシウムの累積吸着量との関連を調べた。正の関係が見られたのは細孔直径 0.35-1.0nm の領域の細孔表面積及び細孔容積であり、この領域の細孔が多く含まれている活性炭のほうがセシウムの吸着に有効であることが推測された。

物理吸着の他に化学吸着も考えられるため実験に使用した各活性炭のゼータ電位と累積吸着量の関係を調べた。活性炭のゼータ電位の負の値が小さいほど吸着量が多くなる傾向がみられた。これはゼータ電位の負の値が大きいほどプラスイオンが吸着されやすいという予想に反しており、活性炭の荷電特性がセシウムの吸着量へ与える影響は小さいことが示唆された。

### (2) 吸着されたセシウムの脱着挙動

固定層活性炭吸着平衡に至った後の脱着実験の結果を図3に示す。実験開始直後からセシウムが高濃度で検出され、フミン質といった吸着対象有機物と異なって、一旦吸着されたセシウムは脱着しやすいことがわかった。累計脱着量は図4のように GAC-B > GAC-A > GAC-C の順となっており、累積吸着量と同じである。また、どの活性炭も吸着実験における二回目の累積吸着量は一回目の累積吸着量と比較して増加し、脱着実験における累積脱着量は一回目と比較して二回目は減少した。このことから、セシウムの吸着歴によって活性炭の細孔内の状態が変化し、セシウムが吸着しやすく、脱着しにくい状態になったことが示唆された。

### (3) セシウムの粘土粒子への吸着挙動

水温、pH 及び EC をそれぞれ3段階に変更させた条件下で行った貯水池の底泥粒子によるセシウムの平衡吸着容量特性に関する吸着実験のデータをヘンリー式、フロイドリッチ式、及びラングミュア式でそれぞれ整理し、セシウムの底泥粒子への吸着平衡特性は線形吸着現象を表すヘンリー式で表現できないこと、非線形吸着現象を表すフロイドリッチとラングミュアの両式は良好に表現できること、これら両式のなかでは、ラングミュアによる表現精度がより高いことを明らかにし、その上で全吸着条件に対応した吸着容量特性パラメーターを特定した。ラングミュア式による飽和吸着量パラメーターの値は水温 20 の場合を例にして表1に示す。水温 5, 20, 35 におけるラングミュア式による飽和吸着量は pH と EC によって変化し、それぞれ 23.53-243.39, 57.8-117.65, 42.55-62.11  $\mu\text{g/g}$  の範囲で変化し、平均として水温が低いほど高くなっていることがわかった。

また、吸着されたセシウムの底泥粒子表面

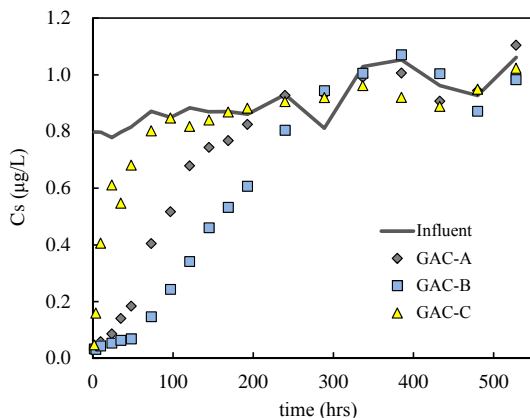


図1 活性炭によるセシウムの吸着挙動 (流入濃度 1.0  $\mu\text{g/L}$  の場合)

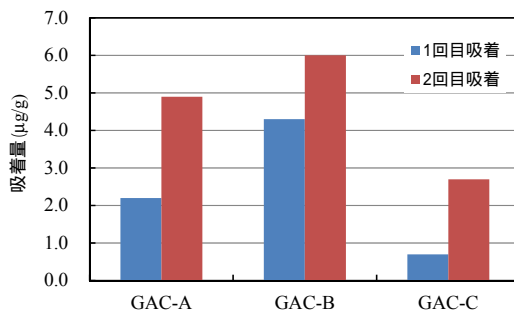


図2 セシウムの累計吸着量の相違

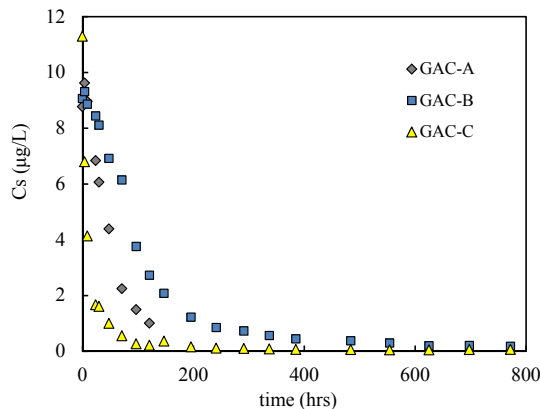


図3 セシウムの活性炭からの脱着挙動

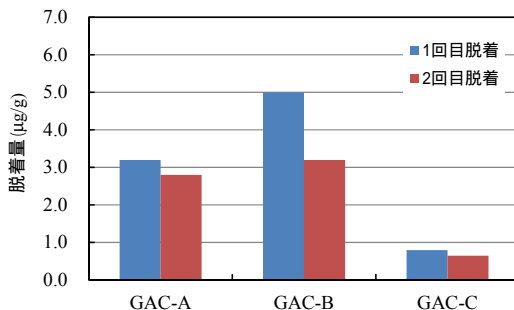


図4 セシウムの累計脱着量の相違

の分布特性を走査電子顕微鏡 (SEM) による観察、エネルギー分散型 X 線分析、X 線回折分析によって検討した。図5のように、セシウムの吸着サイドは不均一に分布していることが分かった。

表1 フロインドリッヒとラングミュアの吸着等温線係数の推定結果 (20 の場合)

pH	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Langmuir model			Freundlich model		
		$q_m$ ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	$b$ ( $\text{L}/\mu\text{g}$ )	$R^2$	$K_F$ [ $(\mu\text{g}/\text{g})/(\mu\text{g}/\text{L})^{1/n}$ ]	$1/n$	$R^2$
5.0	130	64.10 (55.32-76.08)	0.25 (0.21-0.29)	1.00	11.00 (9.81-12.34)	0.61 (0.48-0.75)	0.99
	160	63.29 (54.32-75.92)	0.29 (0.24-0.34)	1.00	11.81 (10.62-13.12)	0.61 (0.49-0.73)	0.99
	190	57.80 (47.33-74.70)	0.33 (0.26-0.40)	1.00	11.83 (10.63-13.16)	0.60 (0.48-0.72)	0.99
7.0	130	65.79 (55.36-81.76)	0.29 (0.24-0.35)	1.00	12.21 (10.81-13.80)	0.60 (0.46-0.73)	0.98
	160	87.72 (52.96-248.40)	0.18 (0.07-0.31)	0.99	11.79 (10.43-13.33)	0.65 (0.50-0.79)	0.98
	190	117.65 (-77.40-33.63)	0.12 (-0.18-0.41)	0.92	11.38 (9.41-13.77)	0.65 (0.42-0.89)	0.96
9.0	130	96.15 (63.64-195.05)	0.15 (0.07-0.23)	0.99	11.26 (9.82-12.91)	0.66 (0.49-0.83)	0.98
	160	64.52 (54.28-80.10)	0.26 (0.21-0.31)	1.00	11.19 (10.36-12.10)	0.64 (0.55-0.73)	0.99
	190	59.52 (49.26-75.48)	0.35 (0.27-0.42)	1.00	12.41 (11.34-13.58)	0.60 (0.50-0.71)	0.99

(4) セシウムの微生物への蓄積特性

ダム貯水池の底泥に生息している微生物に対し、平板培養法による培養と単離を経て16個のコロニーを抽出し、平板培養法による精製と液体培養による増殖を行った後に、セシウム 133 に水温 (5 °C, 25 °C, 35 °C) とカリウム濃度 (0 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L) の条件で曝露させたインキュベーション実験を行った。比較のため、伊勢湾から採取した底泥に生息している微生物によるセシウムのインキュベーション実験も行った (ただし、海水中にカリウム濃度が高いため、カリウム濃度を变化させた実験は行われなかった)。その後実施したリアルタイム - ポリメラーゼ連鎖反応 (real-time PCR) に基づく微生物定量、変性剤濃度勾配ゲル電気泳動 (DGGE) と DNA シーケンシング (DNA sequencing) を併用した微生物同定により、ダム貯水池の底泥に生息している微生物によるセシウムの蓄積濃度は伊勢湾に比べてやや低いこと、いずれの水域の場合も、微生物の種による蓄積濃度の差は最大で約 3log 程であることを明らかにするとともに、両水域に生息する微生物種が異なっていることを明らかにした。図6は、一例として、実験温度 20°C におけるダム貯水池と伊勢湾の両水域の底泥に生息する微生物によるセシウム蓄積濃度の差を示している。

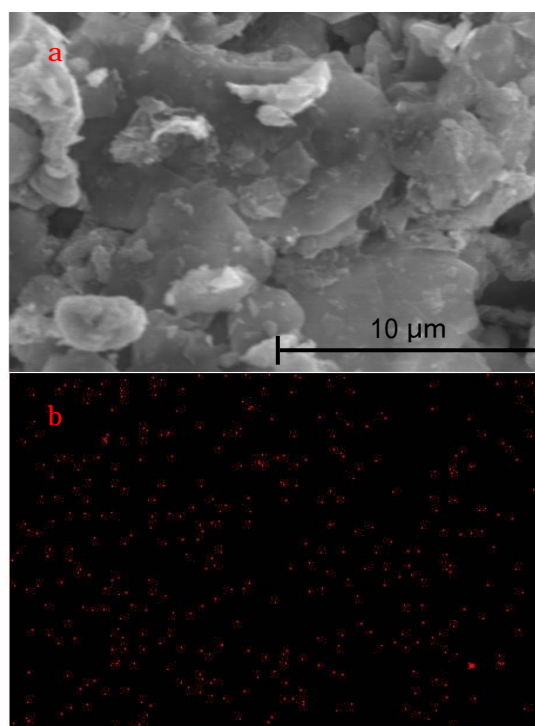


図5 セシウム吸着後のSEM写真(a)とSEM/EDXによるセシウムのシグナル(b)

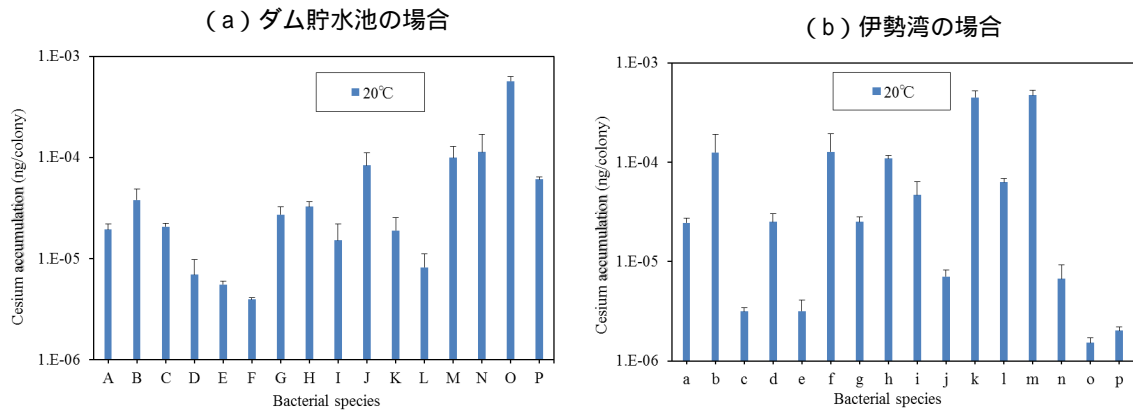


図6 実験温度 20 度の場合における水域底泥に生息している微生物種によるセシウムの蓄積濃度 (a : ダム貯水池の場合 , b : 伊勢湾の場合) .

## 5 . 主な発表論文等

### [雑誌論文] (計 5 件)

Naoki MURATA, Nobuhiro AOKI, Nobuyuki MOTOYAMA, Fusheng LI, "INHIBITION OF MEMBRANE FOULING FOR TREATMENT OF SURFACE WATER CONTAINING ALGAE: INVESTIGATION BASED ON THE LONG TERM PILOT-SCALE CERAMIC MF FILTRATION EXPERIMENT", in Water Supply and Water Quality, eds. Jan F. Lemanski & Sergiusz Zabawa, Polskie Zrzeszenie Inzynierow I Technikow Sanitarnych Oddzial Wielkopolski (Publisher), 査読有, 2014, pp. 821-837.

村田直樹, 青木伸浩, 本山信行, 李富生, 微粉末活性炭と化学的強化逆洗を組合わせた膜ろ過処理における異臭味物質とトリハロメタン前駆物質の除去性能の向上, 土木学会論文集 G (環境), 査読有, Vol. 70, No.7, 81-94, 2014.

Jiefeng Li, Alif Samsey, Wenhan Li, Toshiyuki Kawaguchi, Yongfen Wei, Reni Desmiarti, Fusheng Li, Behavior of Cesium in Dam Reservoir- Investigation Based on Sediment Columns, Journal of Water Resource and Protection, 査読有, Vol. 5, 2013, pp. 124-132.

Jiefeng LI, Alif SAMSEY, Wenhan LI, Toshiyuki KAWAGUCHI, Yongfen WEI, Fusheng LI, Sorption characteristics of cesium onto reservoir sediment, 土木学会論文集 G (環境), 査読有, Vol. 69, No. 7, 2013, 159-165.

Fusheng LI, Yoshihiko Matsui, Adsorbability of DOM after coagulation, ozonation and chlorination, in Water Supply and Water Quality, eds.

Zbyslaw Dymaczewski & Joanna Jez-Walkowiak, 査読有, Vol. II, 2012, pp. 423-436.

### [学会発表] (計 15 件)

李富生, クラクフ工科大学招待講演, Water Quality & Water Treatment- Current Situation and Future Possibilities, 2015 年 3 月 30 日, クラクフ市 (ポーランド).

Fusheng LI, Denny HELARD, Shinta INDAH, Re-recognition of the Roles of Biologically-Based Slow Sand Filtration for Safe Drinking Water Production, Proceedings of the 5th Forum on Studies of the Environmental & Public Health Issues in Asian Mega-Cities, pp. 225-229, November 10-11, 2014, Seoul (Korea).

李富生, 第 12 回中国全国水处理化学大学 学術討論会招待講演, "Water and Wastewater Treatment Systems: Current Status and Future Possibilities", 2014 年 10 月 10-12 日, 広州 (中国).

Fusheng Li, Analysis of adsorption isotherms of dissolved organic matter in water and wastewater, 1st International Seminar of Faculty of Science and Technology (UKM) and Faculty of Engineering (GU) 2014, "Nurturing Science and Technology", O-26. July 31-August 2, 2014, 岐阜大学 (岐阜県・岐阜市).

Pham Xuan Thanh, 田島鉄也, 李富生, 川口倫由, 山田俊郎, 固定層活性炭におけるセシウムの吸着及び脱着挙動に関する検討, 土木学会中部支部平成 25 年度研究発表会講演概要集, pp. 477-478, 2014 年 3 月 7 日, 岐阜大学 (岐阜県・岐阜市). 宮澤徹・李富生・山田俊郎・川口倫由・

廣岡佳弥子, Real-time PCR 法によるウイルス定量精度に対する水中共存物質の影響, 平成 25 年度全国会議(水道研究発表会)講演集, pp.634-635, 2013 年 10 月 23-25 日, ビッグパレットふくしま(福島県・郡山市).

田島鉄也・李富生・川口倫由・郭せん・山田俊郎・廣岡佳弥子, 固定層活性炭にセシウムが流入した場合の吸着除去性に関する検討, 平成 25 年度全国会議(水道研究発表会)講演集, pp.186-187, 2013 年 10 月 23-25 日, ビッグパレットふくしま(福島県・郡山市).

Jiefeng Li, Toshiyuki Kawaguchi, Yongfen Wei, Fusheng Li, Kayako Hirooka, Toshiro Yamada. Cesium accumulation in heterotrophic bacteria from freshwater and seawater environment. Proceedings of the 4th Forum on Studies of the Environmental & Public Health Issues in Asian Mega-Cities, pp. 230-237, October 16-20, 2013, じゅうろくプラザ(岐阜県・岐阜市).

Tetsuya TAJIMA, Pham Xuan Thanh, Fusheng LI, Toshiyuki KAWAGUCHI, Xuan GUO, Toshiro YAMADA. Adsorption and desorption behavior of cesium in activated carbon absorbers. Proceedings of the 4th Forum on Studies of the Environmental & Public Health Issues in Asian Mega-Cities, pp. 215-220, October 16-20, 2013, じゅうろくプラザ(岐阜県・岐阜市).

Alif Samsey, Jiefeng Li, Wenhan Li, Toshiyuki Kawaguchi, Fusheng Li, Fixation potential of cesium by reservoir sediment-impacts of water temperatures, pH, and EC, The 4th IWA Asia-Pacific Young Water Professionals Conference, December 7-10, 2012, 日本科学未来館(東京).

Wenhan Li, Jiefeng Li, Alif Samsey, Toshiyuki Kawaguchi, Fusheng Li, Cesium behavior in a dam reservoir at Fukushima Prefecture, The 4th IWA Asia-Pacific Young Water Professionals Conference, pp. 73-76, December 7-10, 2012, 日本科学未来館(東京).

Alif Samsey, Jiefeng Li, Wenhan Li, Toshiyuki Kawaguchi, Fusheng Li, Fixation potential of cesium onto reservoir sediment, Proceedings of International Symposium on Environmental Leaders Training Program, pp. 35-36, November 30, 2012, 岐阜大学(岐阜県・岐阜市).

Xue Guo, Fusheng Li, Model description of adsorption behavior of natural organic matter in fixed bed

activated carbon adsorbers, Proceedings of International Symposium on Environmental Leaders Training Program, pp. 12-13, November 30, 2012, 岐阜大学(岐阜県・岐阜市).

Wenhan LI, Jiefeng LI, Alif SAMSEY, Toshiyuki KAWAGUCHI, Fusheng LI, Behavior of cesium in drinking water source, The 3rd Forum on Studies of the Environmental and Public Health Issues in the Asian Mega-cities, pp. 40-48, July 5-6, 2012, Beijing (China).

Fusheng LI, Reni DESMIARTI, Jiefeng LI, Yongfen WEI, Effect of sediment bacteria on reservoir water quality, The 3rd Forum on Studies of the Environmental and Public Health Issues in the Asian Mega-cities, pp. 22-29, July 5-6, 2012, Beijing (China).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

李 富生 (LI, Fusheng)

岐阜大学・流域圏科学研究センター・教授  
研究者番号: 10332686

### (2) 研究分担者

山田 俊郎 (YAMADA, Toshiro)

岐阜大学・工学部・准教授

研究者番号: 30335103

川口 倫由 (KAWAGUCHI, Toshiyuki)

岐阜大学・流域圏科学研究センター・助教

研究者番号: 70467215

李 文瀚 (LI, Wenhan)

岐阜大学・流域圏科学研究センター・講師  
(研究機関研究員)

研究者番号: 90638149

魏 永芬 (WEI, Yongfen)

岐阜大学・流域圏科学研究センター・准教授

研究者番号: 00467218