

下水処理に精密な固液分離を適用することの内分泌かく乱物質の除去に対する効果

東京工業大学大学院 学生会員 菊田 友弥

東京工業大学大学院 正会員 浦瀬 太郎

1. はじめに

河川の魚のメス化に代表される水域生態系のかく乱について、合成化学物質に加えて、人間や家畜のし尿由来の女性ホルモン(エストロゲン)が原因であることが疑われている。本研究では活性汚泥処理槽内での挙動を室内実験によって調べ、その分解、汚泥への吸着過程をモデルによって表現し、除去性能を向上する方策を検討する基礎データを提示することを目指した。実験対象物質は天然エストロジェンの 17 β -エストラジオール(E2)、エストロン(E1)、合成エストロジェンの 17 α -エチニルエストラジオール(EE2)、代表的な環境ホルモンであるビスフェノール A(BPA)とした。また膜分離活性汚泥法での除去効果についても実験を行い、モデルによって考察を行った。

2. 実験方法

実験装置(図 1)は活性汚泥処理槽を模擬したもので常にエアレーションを行い、水温を一定(15°C)にした。膜は三菱レーヨン社製の中空糸精密ろ過膜(UMF 0234 L1)で材質はポリエチレン、公称孔径 0.4mm のものを用いた。膜面積は 0.2m² である。t=0[hr]の時に E2,EE2,BPA(20g/l アセトン溶液 1ml)を人工下水 10l と一緒に流入させ、装置内水量を 20l にした。t=3[hr]からチューブポンプを稼働させ、膜による処理を開始させた。t=22[hr]まで(19 時間)に約 10l を処理できるように流量を調整した。処理水は容量 22l のタンクに貯留した。時間毎に活性汚泥混合液のサンプリングを行い(1 回のサンプリング量は 80ml)、遠心分離後の上澄み液をガラス繊維ろ紙(分画径 1mm)でろ過した物を水相分、残さを活性汚泥相分とした。対象物質の濃度は、環境庁の要調査項目等調査マニュアル(エストラジオール類の分析法)に従って、ジメチル誘導体化の後 GC/MS によって測定した。

3. 実験結果

分解実験結果の一例を図 2 に示す(図 2 中 water は水相中濃度, sludge は活性汚泥相中濃度)。E2 が分解されて E1 が生成されることがグラフより確認できる。膜による除去効果は処理槽内の水相濃度に対する精密ろ過処理水の濃度として定義し、結果を表 1 に示した。精密ろ過膜ではほとんど除去が期待できないことがわかった。

表 1 膜による除去効果

化合物名	膜による除去率
E2	20.2%
E1	44.8%
EE2	31.4%
BPA	38.4%

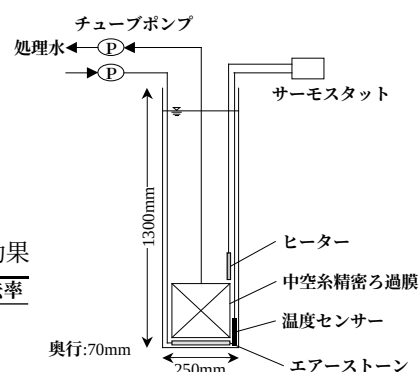


図 1 実験装置

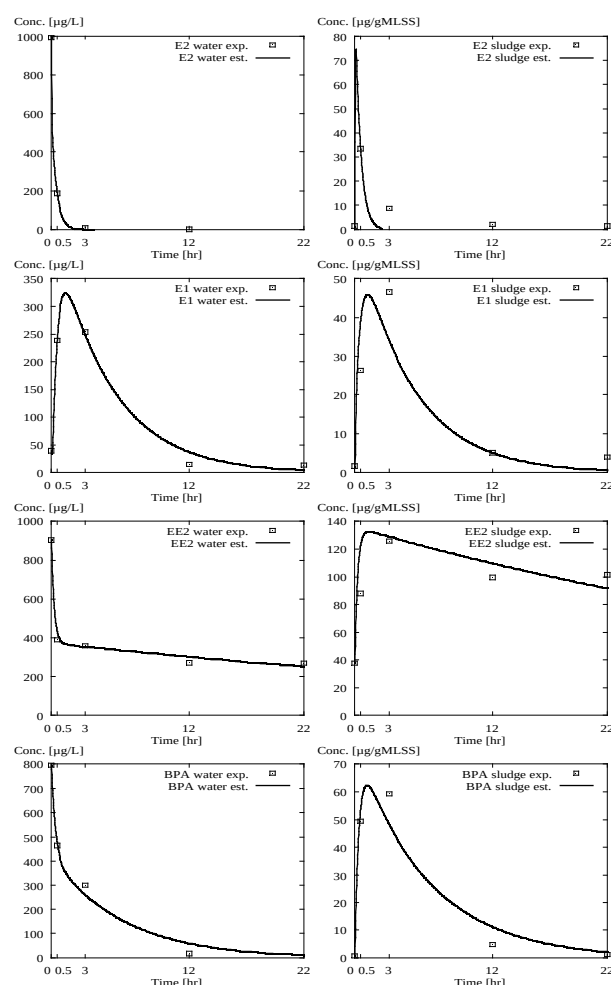


図2 分解実験結果の一例(plot)とフィッティング(実線)の結果

キーワード 下水処理, 内分泌かく乱物質, 膜分離活性汚泥法, エストロゲン, 反応速度モデル

連絡先 〒152-8552 東京工業大学大学院理工学研究科土木工学専攻 (Tel.03-5734-2597 Fax.03-5734-3577)

4. 二相挙動モデルの提案および考察

活性汚泥処理槽内での内分泌かく乱物質の水相と汚泥相間の分解，吸脱着を反応速度論的に考慮した図 3 のような二相挙動モデルを提案する。水相からの分解は無視できるほど小さいことを予備実験で確認しているため，物質の分解は汚泥相のみで行われているとした。図 3 の物質の交換を数式化すると，

$$(\text{水相}) \quad \frac{d(bc_w)}{dt} = -k_b(k_d C_w - C_s)X \quad (1)$$

$$(\text{汚泥相}) \quad \frac{d(C_s X)}{dt} = k_b(k_d C_w - C_s)X - k_1 C_s X \quad (2)$$

図 3，式(1)，(2)中で

C_w ：水相中での内分泌かく乱物質濃度 [mg/l]

C_s ：単位 MLSS 当たりの活性汚泥相中での内分泌かく乱物質濃度 [mg/gMLSS]

X ：混合液浮遊物質濃度(MLSS) [gMLSS/l]

b ：混合液-水相体積補正係数

k_b ：吸着速度定数 [1/hr]

k_d ：水相-活性汚泥相分配係数 [l/gMLSS]

k_1 ：分解速度定数 [1/hr]

式(1)，(2)の連立微分方程式を数値解析を用いて，実験値との残差二乗和が最小になるようにフィッティング

を行い，各パラメータ(k_b ， k_d ， k_1)を決定した。また，E2 が分解されて E1 になることを考慮し，E2 が E1 以外の未知物質に分解する速度を k_1 ，E2 が E1 に酸化する速度を k_2 として計算した。各パラメータの計算結果を表 2 に，フィッティングの例を図 2(実線)で示す。分解速度について物質ごとに大小関係の評価すると，E2>E1>BPA>EE2 の順となった。また，水相と汚泥相の分配を表す k_d と物質の疎水性を表す $\text{Log}K_{ow}$ の大小関係が一致した。

5. 内分泌かく乱物質の除去シミュレーション

式(1)，(2)と表 2 の各物質のパラメータを用いて，実際の下水処理場での標準活性汚泥法と膜分離活性汚泥法での除去性能のシミュレーションを行った。標準法(表 3 中 S-1，S-2)では処理水の SS=10[mg/l]として計算した。膜分離法(S-3～S-5)では S-1 に膜を入れた場合(S-3)，MLSS=10,000[mg/l]で HRT=3[hr]の場合(S-4)，MLSS=10,000[mg/l]で HRT=8[hr]の場合(S-5)とした。膜分離法での処理水の SS の流出は 0 として計算し，膜の除去効果 3 割として処理水濃度を求めた。流入水の E2,EE2,BPA の濃度を 100 として，E1 の濃度を 0 として計算した。シミュレーション条件と結果は表 3 に示した。膜分離法では高い MLSS 濃度でも運転できるという利点がある。それを活かした方法が S-4 で，短い滞留時間でも E2,E1,BPA の 90%以上が除去できる結果になった。難分解性の EE2 は，標準法では 1 割程度しか除去できないが，S-4 では 5 割以上除去できる計算になった。S-5 は S-4 の滞留時間を長くしたもので，E2,E1,BPA では極めて高い除去効果(S-1 の約 10 倍)を得ることができる計算となった。

6. 結論

E2,E1,EE2,BPA の分解挙動を二相モデルによって表すことができた。水相と汚泥相の分配を表すパラメータの k_d と物質の疎水性を表す $\text{Log}K_{ow}$ との関係および物質ごとの分解速度が明らかになった。今回決定したパラメータ値を用いて内分泌かく乱物質の除去シミュレーションを行ったところ，膜分離活性汚泥法の MLSS 濃度を高くできる利点を活用すれば，短い滞留時間でも効果的に内分泌かく乱物質を除去可能であることが示された。

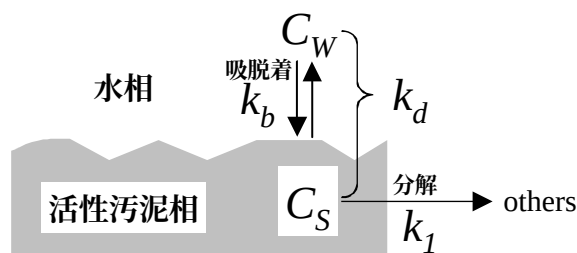


図 3 二相挙動モデル

表 2 計算結果(15°C)と $\text{Log}K_{ow}$

	k_b [1/hr]	k_d [l/gMLSS]	k_1 [1/hr]	k_2 [1/hr]	$\text{Log} K_{ow}$
E2	3.653	0.621	1.033	5.590	4.01
E1	>10	0.255	0.906	—	3.13
EE2	2.661	0.477	0.034	—	3.67
BPA	2.840	0.548	0.600	—	3.32

表 3 シミュレーション結果

シミュレーション番号		S-1	S-2	S-3	S-4	S-5
条件	処理方式	標準	標準	膜分離	膜分離	膜分離
	HRT[hr]	8	3	8	3	8
	SRT[day]	3	3	50	50	50
	MLSS[mg/l]	1000	2000	1000	10000	10000
	水温[°C]	15	15	15	15	15
	SS[mg/l]	10	10	0	0	0
	流入水	100	100	100	100	100
E2	処理水	7.9	10.3	5.5	1.6	0.6
	流入水	0	0	0	0	0
E1	処理水	26.5	30.6	18.5	7.2	3.0
	流入水	100	100	100	100	100
EE2	処理水	89.0	91.6	62.0	47.3	30.7
	流入水	100	100	100	100	100
BPA	処理水	31.6	38.2	22.1	7.7	3.1
	流入水	100	100	100	100	100