固液間の化学物質の分配に着目した医薬品の活性汚泥法での吸着分解挙動

東京工業大学院	学生会員	香川千絵
東京工業大学院	正会員	浦瀬太郎
国土交通省北陸均	也方整備局	菊田友弥

1.はじめに

医療・畜産分野で大量に使用される医薬品は,1990年以降に環境汚染物質として注目され始め,下水処理放流水 や河川,湖などでの検出例が報告されている。もともと医薬品は生物に対して生理活性を持つように作られている ので,これらの化学物質が環境に放出されることによって水環境中に生息する生物への影響が心配される。本研究 では,活性汚泥処理における医薬品の除去のメカニズムを明らかにするために,実験室内の反応器にて投与分解試 験を行い,反応器内での吸着と分解過程とを分けて評価できる反応速度モデルを構築することを目的とした。 2.実験方法

2.1.実験対象物質

本研究での実験対象物質は,10種の医薬品 Clofibric acid(CA), Gemfibrozil(GFZ), Ibuprofen(IBP), Fenoprofen(FEP), Ketoprofen(KEP), Naproxen(NPX), Diclofenac(DCF), Indomethacin(IDM), Carbamazepine(CAZ)と3種のエストロゲン17 -Estradiol(E2), Estrone(E1),17 -Ethynilestradiol(EE2),2 種の合成化学物質 Bisphenol A(BPA), Benzophenone(BZP)とした。

2.2.分解試験

実験室内に活性汚泥処理装置を設けることによって対象物質の 分解試験を行った。活性汚泥は東京の下水処理施設から採取した

ものである。活性汚泥にはグルコース,ペプトンを主成分とする人 工下水を毎日与えた。実験に使用する際に、混合液を採取し、MLSS を 約 2500mg/L に調整し、図1に示す4L の活性汚泥リアクターで20 に 保って分解実験を行った。リアクター内のpH は約6.7 とした。t=0 時に人工下 水とともにそれぞれの対象物質が100µg/L になるようにリアクター内に投下し、 時間ごとの対象物質の濃度変化を水相と汚泥相に分けて調べた。初期のDOC は 140mg/L となるようにした。混合液を160m L 採水後,直ちに遠心分離とガラス繊 維ろ紙によって水相と汚泥相とに分けた。汚泥相についてはメタノールによる超 音波抽出を行い、水相・汚泥それぞれ固相抽出,誘導体化の後、GC/MS によって 定量した⁽¹⁾。



図1 活性汚泥リアクター



3.二相吸着分解モデル構築

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2のよう な二相吸着分解モデルを提案する。物質の分解は汚泥相のみで行われているとした。以下で図2を数式化する。

水相での挙動
$$\frac{d(\beta C_w)}{dt} = -k_b (k_p C_w - C_s) X$$
(3.1)

活性汚泥相での挙動 $d(C_s X) = (L C - C) X + C X (3.2)$

$$\frac{h(C_s X)}{dt} = k_b \left(k_p C_W - C_s \right) X - k_1 C_s X \quad (3.2)$$

- Cw: 水相中での微量有害物質濃度 [µg/L]
- *Cs* : 単位 MLSS 当たりの活性汚泥相中での 微量有害物質濃度 [μg/gMLSS]
- X : 混合液浮遊物質濃度(MLSS) [gMLSS/L]
- β : 混合液-水相体積補正係数
- k_b : 吸着速度定数 [hr-1]
- k_p : 水相-活性汚泥相分配係数 [L/gMLSS]
- *k*₁ : 分解速度定数 [hr⁻¹]

時系列の実験値からモデル内のパラメータ(*k_b*, *k_p*, *k_l*)を推定する方法は、式(3.1), (3.2)の連立微分方程式の解析解 を求めて,実験値と推定値の推定誤差の2乗和を最小にする正規方程式を立式したが(最小2乗法),本モデルの正 規方程式は非線形連立方程式になるために,数値解析の手法を用いることとした。本研究では,最適化計算と積分 計算の問題を同時に解くことのできる,方程式解法ソフト EQUATRAN-G (株式会社オメガシミュレーション社製) の言語を用いて,数値解析プログラムを作成した。推定したパラメータを用いて,式(3.1), (3.2)の数値積分を行い, それを実験結果のモデルによる推定曲線(フィッティングカーブ)とした(図3)。

キーワード 下水処理,活性汚泥,医薬品,エストロゲン,反応速度モデル 連絡先 〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1 緑が丘1号館 518 号室 東京工業大学浦瀬研究室 TEL: 03-5734-2597



た。上段のグラフはす水相濃度を示し,下段のグラフは汚泥相濃度を示している。



4.結果と考察

推定曲線から得られた物質ごとの k_b, k_p, k₁の実験結果を図 4,5,6 に示し,その考察を以下で述べる。

- (1) 水相濃度は、投与した 100 µg/L から単調に減少しており、一方、汚泥相濃度は一旦増加してから減少している ことから、医薬品はいったん汚泥に吸着してから分解するという過程が明らかになった。
- (2) 対象とした医薬品類の水相-活性汚泥相分配係数(kp)は 0.1L/gMLSS 以下で,エストロゲン(E2, E1, EE2),や環境ホルモン(BPA, BZP)に比べて医薬品は汚泥へ吸着しにくいことがわかった。
- (3) 分解速度定数 k1を見ると、E2 は極めて速く分解し、E1 も比較的易分解性であり、EE2 が難分解性であるという従来の知見が確かめられたが、医薬品は分解されやすいものも分解しにくいものもあった。

5.結論

水相・汚泥相を分離定量する投与分解実験により,水相中の医薬品・エストラジオール類等がいったん汚泥 相に吸着し、分解するというモデル化ができることが示された。そして実験結果のモデル解析から,医薬品は エストロゲンや Bisphenol A などの代表的環境ホルモンに比べて吸着しにくいことがわかった。また分解速度 は、E2 のように易分解性のものから EE2 のように難分解性のものまであるが、医薬品は種類に依存して易分 解性のものから難分解性のものまであった。

参考文献: (1) V. Koutsouba, Th. Heberer, B. Fuhrmann, K. Schmidt-Baumler, D. Tsipi and A. Hiskia Chemosphere, Volume 51, Issue 2, April 2003, Pages 69-75