

(9) 活性汚泥法による内分泌かく乱物質除去に関する固液二相数値シミュレーション

Solid-liquid two phase numerical simulation on removal of endocrine disruptors in activated sludge process

菊田友弥*, 浦瀬太郎*

Tomoya KIKUTA*, Taro URASE*

ABSTRACT; A two phase reaction kinetic model was proposed to describe the fate of endocrine disruptors in activated sludge process. The water-sludge partition coefficients, the water-sludge transfer rate constants and the degradation rate constants in the model were determined for 17 β -estradiol (E2), estrone (E1), 17 α -ethynilestradiol (EE2) and Bisphenol A (BPA). The calculation by the parameters determined in the model showed that the removal of E2 and BPA increased with the increase in HRT and MLSS, though the removal of EE2 was less than 38% even at infinite SRT. The effect of complete removal of suspended solids by membrane separation activated sludge process was negligible, because the target compounds were less adsorbed onto sludge particles. However higher MLSS operation in the membrane process is advantageous for the efficient removal of endocrine disruptors even if it is operated with short HRT.

KEYWORDS; wastewater treatment, endocrine disruptors, membrane separation activated sludge process, estrogen, reaction kinetic model

1. はじめに

今日の下処理の主流である活性汚泥処理においては、種々の化合物は、大きく分けて吸着・分解の2つのメカニズムで除去される。難分解性といわれるダイオキシン類であってもその性質から汚泥に吸着しやすいとするならば、活性汚泥で除去できる。この場合、汚泥の流出を完全に抑止することが高い阻止率につながるとされ、ダイオキシン類の排水基準が設定される以前は、廃棄物最終処分場浸出水の処理施設での処理水中のSSを10mg/l以下に管理することをダイオキシン対策とした¹⁾。このように、吸着過程と分解過程とを正確にモデル化して考えることは、処理施設における化学物質の除去率を向上させるための対策を考えるうえで極めて重要になる。

これまで、ダイオキシンのように疎水性で蓄積性の化合物については様々な知見が集積されてきたが、内分泌かく乱物質の問題は、疎水性で蓄積性のある物質以外にも注目すべき問題があることを改めて明らかにした。たとえば、医薬品は、生体への取り込みをしやすくするために親水性のあるものも多く、生体内での効果が持続するように難分解性であり、もともとの化合物の性質として生物に対して何らかの活性を持っている²⁾。このように、ある程度親水性を持っているが難分解である物質群に対しての活性汚泥処理の有効性を改めて検討しておく必要がある。筆者らは、このような性質を持つ消毒副生成物であるハロ酢酸について、活性汚泥処理での処理特性を実下水処理場で調査したが、純酸素曝気等を採用している滞留時間の短い処理場での除去率が低いことが示唆された³⁾。

*東京工業大学大学院理工学研究科土木工学専攻 (Dept. of Civil Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology)

人工化学物質以外にも、尿などに含まれる女性ホルモンは、下水処理水の環境ホルモン作用のかかなりの部分を説明できるとされる物質である⁴⁾。国土交通省の平成 12 年度の 47 の下水処理場での調査によれば、女性ホルモンであるエストラジオールの水処理工程での除去率は、66%で、他の人工化合物の環境ホルモンといわれている物質よりも除去率が低いことが明らかになっている⁵⁾。エストラジオールの除去率は処理場の生物反応槽滞留時間が長いほど除去率が高い傾向が得られているが⁵⁾、これは、筆者らのハロ酢酸についての結果³⁾と同一の傾向を示している。

膜分離活性汚泥法は、活性汚泥を高濃度で反応槽内に保持でき、汚泥の沈降性に関係なく処理が行えることから、小規模な処理施設向けに技術開発が盛んになされている。反応槽内の汚泥濃度を高く保持できる利点から、滞留時間を短縮しても処理が可能であるが、微量の化学物質の除去に滞留時間や汚泥濃度などの操作因子や完全な懸濁物質の除去がどのように関わっているかは明らかではない。

そこで、本研究では、水相-汚泥相の二相モデルを活性汚泥での物質の挙動を表すモデルとして採用することにより、処理場の汚泥滞留時間や汚泥濃度などの操作因子がエストラジオールなどの多少水溶性を持っている物質の除去に与える影響についてシミュレーション解析した。さらに、完全な懸濁物質の除去の効果や MLSS 濃度を高く設定できる効果をシミュレーションで示すことにより、膜分離活性汚泥法の微量物質の除去への有効性の程度を明らかにした。

2 モデルの構築

2.1 対象物質

本研究の解析対象物質を天然エストロジェンの 17β-エストラジオール(E2)、E2 の副生成物の一つであるエストロン(E1)、合成エストロジェンの 17α-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)の 4 物質とした。対象物質の物性値を表 1 に示す。

2.2. 二相モデル

本研究では活性汚泥処理槽内での水相と汚泥相での対象物質の挙動を分けて考えて、二相間の分解、吸着、脱着を反応速度論的に考慮した二相挙動モデルを提案する(図 1)。水相内をフミン質相、フミン質以外の溶

表 1 解析対象物質の物性値

化合物名	略称	組成式	分子量	ヘンリー定数(25℃)*	水溶解度(25℃)*	Log K_{ow} *
				[atm·m ³ /mol]	[mg/l]	
17β-エストラジオール	E2	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	272.39	3.64×10^{-11}	3.6	4.01
エストロン	E1	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	270.37	3.8×10^{-10}	30	3.13
17α-エチニルエストラジオール	EE2	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	296.41	7.94×10^{-12}	11.29	3.67
ビスフェノール A	BPA	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228.29	1×10^{-11}	120	3.32

*SRC PhysProp Database, <http://esc.syrres.com/>

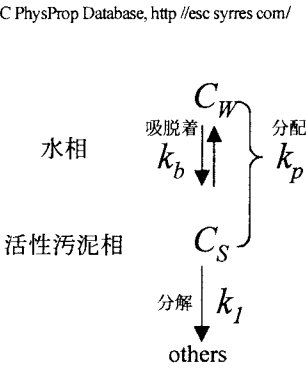


図 1 二相挙動モデル

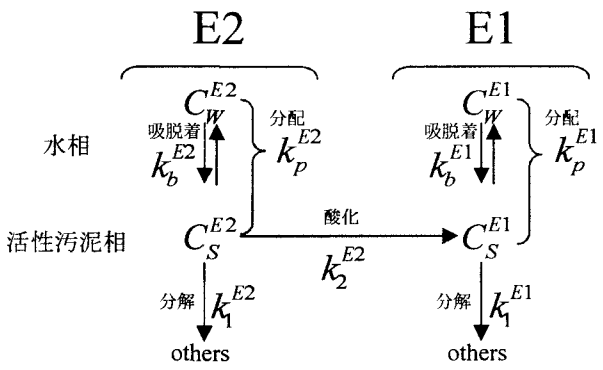


図 2 E2 から E1 への酸化を考慮した二相挙動モデル

存有機物質相、遊離体相の 3 つに分けて、汚泥相とあわせて四相での挙動モデルが提案されているが⁶⁾、フミン質の組成、構造などが明らかになっていないため、本論文では「水相」とまとめて定義した。図 1 中で C_W は水相中での内分泌かく乱物質濃度、 C_S を単位 MLSS 当たりの活性汚泥相中での内分泌かく乱物質濃度とする。吸着平衡が有限の速度で達成されることをモデル化して、水相と汚泥相間の吸着速度定数を k_b と定義し、吸脱着の平衡状態に達したときの内分泌かく乱物質の分配係数を k_p と定義する。また、活性汚泥微生物による内分泌かく乱物質の分解速度定数を k_f とする。予備実験で水相からの分解が無視できるほど小さいことを確認しているため、モデルでは汚泥相のみからの分解を考えた。また、対象物質のヘンリー一定数は、揮発性を示す限界となる条件である 1.0×10^{-3} [atm-m³/mol]程度と比べてはるかに小さく、揮散する量が極めて少ないと考えることができるため⁷⁾、モデルには組み込まないこととした。ここでは図 1 を数式化するにあたり、吸脱着現象についてはフロイントリッヒの非平衡タイプの 1 次の吸着等温式⁸⁾を用い、活性汚泥相からの分解を 1 次反応とすると水相、活性汚泥相についてそれぞれ以下の式を立てることができる。

水相での挙動

$$\frac{d(\beta C_W)}{dt} = -k_b(k_p C_W - C_S)X \quad (1)$$

活性汚泥相での挙動

$$\frac{d(C_S X)}{dt} = k_b(k_p C_W - C_S)X - k_f C_S X \quad (2)$$

ここで、 C_W :水相中での内分泌かく乱物質濃度[μg/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[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_f :分解速度定数[hr⁻¹]である。

式(1)中の βC_W は、 C_W が水相の容積あたりの濃度であるため、それを活性汚泥処理槽内の混合液容積あたりの濃度に変換するために補正係数 β を掛けている。式(2)中の $C_S X$ は、 C_S が単位 MLSS 当たりの濃度であるため、それを活性汚泥処理槽内の容積あたりの濃度に変換するために MLSS 濃度 X を掛けている。式(1)、(2)中の $k_b(k_p C_W - C_S)X$ は吸脱着による水相-汚泥相間の物質交換を表す項である。式(2)中の $k_f C_S X$ は 1 次反応による分解項である。

図 1 の二相モデルを E2 から E1 への酸化を考慮した拡張モデルを図 2 に示す。水相-汚泥相間の物質の交換は図 1 のモデルと同様であるが、汚泥相中で E2 が E1 と他の未知物質に分解すると考え、他の未知物質に分解する速度を k_1^{E2} [hr⁻¹]、E1 に(酸化)分解する速度を k_2^{E2} [hr⁻¹]とする。図 2 の拡張モデルを数式化すると、

次の 4 元連立微分方程式となる。

E2 の水相での挙動

$$\frac{d(\beta C_W^{E2})}{dt} = -k_b^{E2}(k_p^{E2} C_W^{E2} - C_S^{E2})X \quad (3)$$

E1 の水相での挙動

$$\frac{d(\beta C_W^{E1})}{dt} = -k_b^{E1}(k_p^{E1} C_W^{E1} - C_S^{E1})X \quad (4)$$

E2 の活性汚泥相での挙動

$$\frac{d(C_S^{E2} X)}{dt} = k_b^{E2}(k_p^{E2} C_W^{E2} - C_S^{E2})X - k_1^{E2} C_S^{E2} X - k_2^{E2} C_S^{E2} X \quad (5)$$

E1 の活性汚泥相での挙動

$$\frac{d(C_S^{E1} X)}{dt} = k_b^{E1}(k_p^{E1} C_W^{E1} - C_S^{E1})X - k_1^{E1} C_S^{E1} X + k_2^{E2} C_S^{E2} X \quad (6)$$

式(3)~(6)が式(1)、(2)と異なるのは、式(5)の右辺、式(6)の右辺に E2 と E1 の交換を表す $k_2^{E2} C_S^{E2} X$ の項が付け加えられている点である。E1 の生成は E2 の活性汚泥相中の濃度に依存し、1 次反応であると考えた。

2. 3. 活性汚泥処理槽の運転条件による内分泌かく乱物質の除去シミュレーション

これまでに活性汚泥処理槽内の化学物質の挙動を表すモデルとして、揮発性有機化合物(VOC)の挙動を推定するモデル⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾、ニトリロ三酢酸やアルキルベンゼンスルホン酸など多くの化学製品に使われる有機化合物の挙動を推定するモデル¹²⁾、リン化合物の挙動を推定するモデル¹³⁾、ダイオキシン¹⁰⁾や PCB¹¹⁾などの

疎水性の強い物質の挙動を推定するモデルなど数多く提案されている。本研究では水相と汚泥相の物質交換を考慮した二相モデルを基にした完全混合型の標準活性汚泥法(図 3)と膜分離活性汚泥法(図 4)の除去モデルを考えた。

図 3, 4 中で、 Q :下水流量、 C_{w0} :流入水の水相中の内分泌かく乱物質濃度、 C_w :活性汚泥反応タンク内水相中での内分泌かく乱物質濃度、 C_{s0} :流入水の懸濁物質中の単位 SS 重量あたりの内分泌かく乱物質濃度、 C_s :活性汚泥反応タンク内汚泥相中の単位 MLSS 当たりの内分泌かく乱物質濃度、 V :反応タンクの容積、 X :混合液浮遊物質濃度(MLSS)、 X_I :流入水中の浮遊物質濃度、 X_E :処理水中の浮遊物質濃度、SRT:汚泥滞留時間とする。

二相モデルで流入水濃度から処理水濃度を求める際に、流入水、処理水、余剰汚泥の物質収支を考慮する必要がある。全体が定常状態に達したとして、全体の物質収支を水相、汚泥相のそれぞれについて立式する。

水相中の内分泌かく乱物質の単位時間あたりの流入量を QC_{w0} 、流出量を QC_w 、汚泥への吸着量を式(1)と同様に考えて $k_b(k_p C_w - C_s)XV$ とすると、(流入量)-(汚泥への吸着量)=(流出量)として、

$$\text{水相中} \quad QC_{w0} - k_b(k_p C_w - C_s)XV = QC_w \quad (7)$$

汚泥に吸着した内分泌かく乱物質について、懸濁質に吸着して流入する量を $QC_{s0}X_I$ 、分解量を $k_1 C_s XV$ 、余剰汚泥として系外に排出される量を $\frac{VX}{SRT} C_s$ 、SS に吸着して流出する量を $QC_s X_E$ とすると、(懸濁質に吸着して流入する量)+(汚泥への吸着量)=(分解量)+(余剰汚泥による系外排出量)+(SS に吸着して流出する量)となるから、

$$\text{汚泥相中} \quad QC_{s0}X_I + k_b(k_p C_w - C_s)XV = k_1 C_s XV + \frac{VX}{SRT} C_s + QC_s X_E \quad (8)$$

となる。ただし、今回対象の化合物の性質から $C_{s0}=0$ とし溶解成分として処理系内にこれらの物質が流入すると考えた。なお膜分離活性汚泥法では $X_E=0$ となる。式(7)、(8)を C_w 、 C_s についての連立方程式と見なし、得られた解から処理水中の濃度を計算することができる。E2、E1 についても同様に考えて、E2 の水相、E2 の汚泥相、E1 の水相、E1 の汚泥相の 4 元連立方程式を解くことから処理水中の濃度を計算することができる。

今回のシミュレーションでは、下水流量 Q と反応タンク体積 V を生物反応槽滞留時間(HRT)を用いて、 $HRT=V/Q$ として条件を与えた。汚泥の引き抜き量は HRT、MLSS などを与えることにより SRT を計算して求めた。すなわち、流入水の BOD 濃度を S_0 、菌体収率を Y 、死滅係数を k_d として、

$$QX_I - QX_E + QYS_0 - k_d VX = \frac{VX}{SRT} \quad (9)$$

を満たす。ただし SRT の計算においては X_I の効果は YS_0 に内包されと考え、また X_E は X と比較して無視し得るため、 $X_I=X_E=0$ とした。したがって SRT について整理すると次式が与えられる。

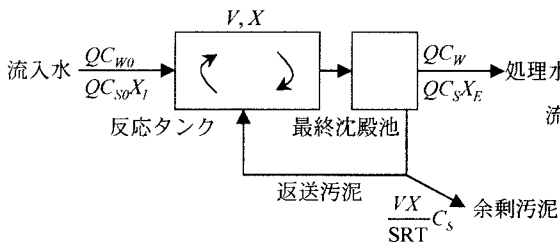


図3 標準活性汚泥法のフロー

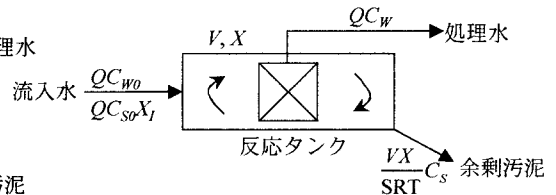


図4 膜分離活性汚泥法のフロー

$$\text{SRT} = \frac{1}{\frac{Y S_0}{X \cdot \text{HRT}} - k_d} \quad (10)$$

この式と表 2 に示した定数値から SRT を計算し、汚泥引き抜き量を決定した。

2. 4. モデルパラメータの推定

東京都内の下水処理場の活性汚泥を人工下水で馴致した活性汚泥を用いて、対象物質(E2, E1, EE2, BPA)の分解過程を調べた。室内に容量 20l のバイオリアクターを作成し、常にエアレーションを行い、水温を一定(15℃)にした。t=0[hr]の時に人工下水 10l を流入させ、t=23[hr]でエアレーションを停止し、

上澄み液 10l を捨て、t=24(=0)[hr]に再び人工下水 10l を流入させる 24 時間連続運転を行った。実験開始時(t=0[hr])に E2, EE2, BPA(20g/l アセトン溶液 1ml)を人工下水と一緒に流入させた。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 1μm)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、環境庁のマニュアル¹⁵⁾に従って、ジメチル誘導体化の後 GC/MS によって測定した。二相モデルを用いて、連立微分方程式(1)~(6)を数値解析的に解き、実験値との残差二乗和が最小になるようにカーブフィッティングを行い、各パラメータ(k_b , k_p , k_1 , k_2)を推定した。3 回実験を行い、それぞれの実験で推定したパラメータの平均値を表 3 に示す。また E1 の k_b は 10[hr⁻¹]以上と推定されたため、計算の都合上 $k_b=10$ [hr⁻¹]とした。

表 2 代表的な S_0 , Y , k_d の値¹⁴⁾

S_0	[mgBOD ₅ /l]	150
Y	[mg/mgBOD ₅]	0.6
k_d	[d ⁻¹]	0.06

表 3 パラメータの推定結果

	k_b [hr ⁻¹]	k_p [l / gMLSS]	k_1 [hr ⁻¹]	k_2 [hr ⁻¹]
E2	3.653	0.621	1.033	5.590
E1	>10	0.255	0.906	—
EE2	2.661	0.477	0.034	—
BPA	2.840	0.548	0.600	—

3. 結果と考察

3. 1. 標準活性汚泥法の運転条件の違いによる除去効果

対象物質の流入水 C_{in} の条件を E2=100, E1=0, EE2=100, BPA=100 とし、HRT=3, 5, 8[hr]について計算した結果を図 5 に示す。なお式(1)~(8)は濃度について線形であることから初期濃度の分解率への影響が

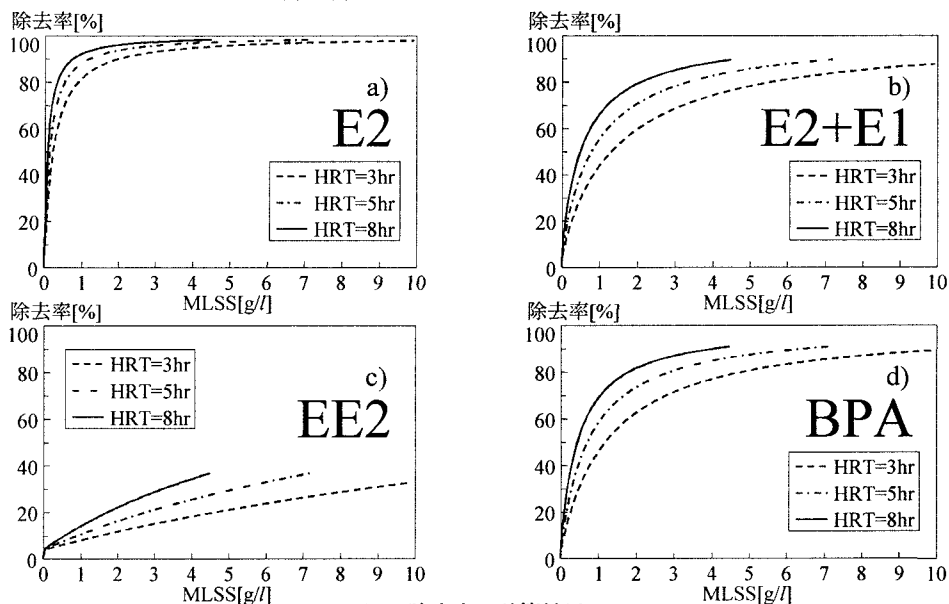


図 5 除去率の計算結果

ないため、濃度を無単位で与えることができる。HRT=5, 8[hr]の場合、グラフが途中で切れているが、このグラフの端点は式(10)で SRT が無限大になる点である。E2 の除去率は流入水 100 に対する処理水中の E2 濃度から計算した(図 5a)。MLSS=1[g/l]以上ではいずれの HRT の場合でも 80%以上の除去が期待できる結果となった。また、MLSS が大きくなるに従って、HRT 毎の除去率の差が小さくなることが確認できた。図 5b は処理水中の E2 と E1 を足し合わせたものから E2 の除去率を計算した。図 5a の E2 だけの場合に比べ、HRT 毎の除去率の差が大きくなった。例えば、MLSS=1[g/l]では、HRT=8[hr]の除去率は 70%だが、HRT=3[hr]では 40%となった。この違いは E2 の分解速度が $k_1+k_2=6.6[\text{hr}^{-1}]$ 程度で、E1 の分解速度が $k_1=1.0[\text{hr}^{-1}]$ 程度(表 3)と、分解速度に大きな差があるためであると考えられる。EE2 に関しては、グラフが直線的になり、運転条件を変えても除去率が飛躍的に向上する結果にはならなかった(図 5c)。また、除去率は最大でも 38%(SRT=∞の場合)となり、EE2 の除去に限界があることが確認できた。BPA については MLSS=1[g/l]、HRT=8[hr]で約 70%の除去率と計算された(図 5d)。

3. 2. 除去効果の内訳

活性汚泥処理における内分泌かく乱物質の除去の効果は、活性汚泥微生物による生物的分解と、活性汚泥に吸着し余剰汚泥として排出される 2 つの経路に分けることができる。ここでは E2, EE2, BPA の流入量をそれぞれ 100 として、MLSS=1000, 1500, 2000[mg/l]のそれぞれで HRT=3, 5, 8[hr]の場合の計 9 通りについてそれぞれの寄与率の計算を行った。

E2 については、酸化して生成した E1 となって処理水中に残る量、E2 のまま処理水中に残る量、余剰汚泥に吸着して系外に排出される量 (E2, E1 それぞれ)、E2, E1 以外の他の未知物質に生分解する量について計算を行った(図 6a)。余剰汚泥に吸着して系外に排出される量は、E2 と E1 の合計でも 0.2%~1.2%程度となり、生分解量に比べて極めて小さく、除去のほとんどが生分解によるものであることがわかった。処理水中の濃度は E2 に対して E1 の占める割合が大きく、MLSS 濃度や HRT を増加させることによって処理能力を向上させた場合にも E1

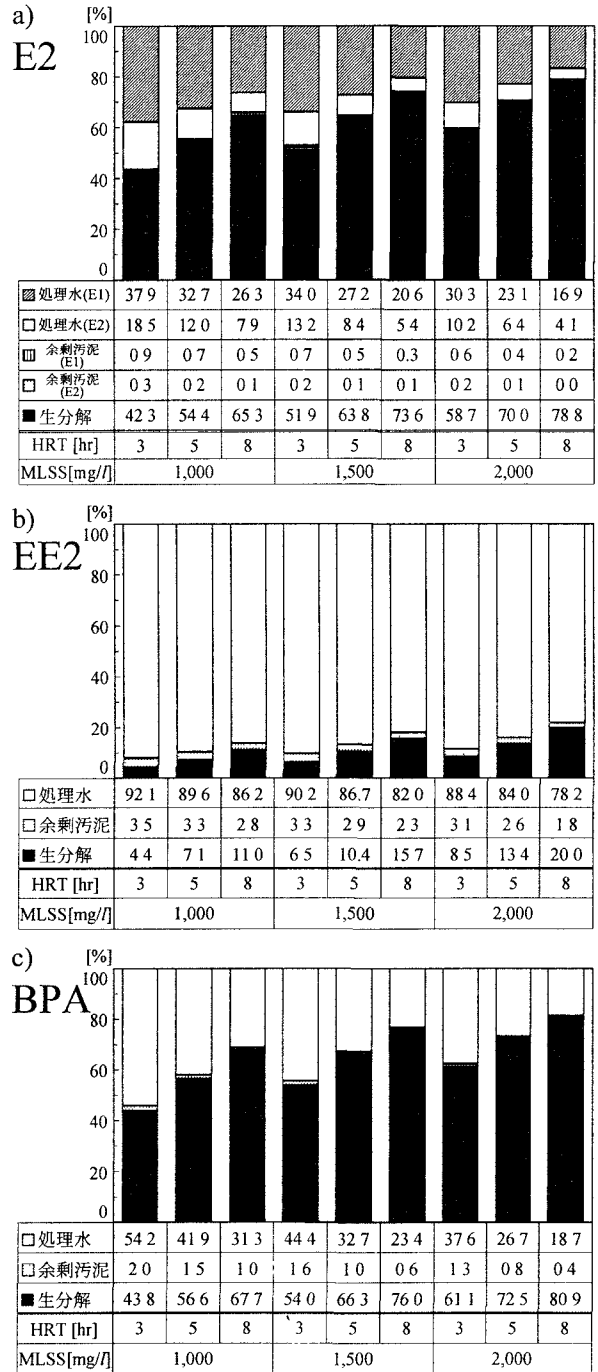


図 6 除去効果の内訳

表4 SS 残留の有無の処理水濃度への影響

	流入水 C_{w0}	C_w	C_s [gMLSS ⁻¹]	$C_s X_E$	標準法 処理水	膜分離法 処理水
E2	100	7.9	1.7	0.02	7.9	7.9
E1	0	26.3	7.0	0.07	26.3	26.3
EE2	100	86.2	40.5	0.40	86.6	86.2
BPA	100	31.3	14.1	0.14	31.4	31.3

HRT=8[hr], MLSS=1g/l, 標準法の処理水中のSS=10mg/lとして計算

表5 処理方法の違いによる処理水濃度の比較

		(i) 標準法	(ii) 純酸素法	(iii) 膜分離法
条件	MLSS [mg/l]	1,000	2,000	10,000
	HRT [hr]	8	3	3
	SRT [d]	4.76	3.33	83.33
	流出SS [mg/l]	10	10	0
	流入水	処理水	処理水	処理水
E2	100	7.9	10.2	2.2
E1	0	26.3	30.4	10.3
EE2	100	86.6	88.8	67.3
BPA	100	31.4	37.8	11.0

の処理水中の残留率は高かった。例えば、MLSS=1,000[mg/l]で HRT を 3[hr]から 8[hr]に増加させた場合、E2 の処理水中の濃度は 57%低減するが、E1 の低減率は 31%となる。また、MLSS 濃度を増加させた場合にも E1 の濃度の低減率が小さいことがわかった。

EE2 は他の物質と比較して除去率が小さく、大部分が処理水に含まれてしまうことは図 5 から確認できるが、ここでは余剰汚泥への吸着の割合が他の物質に比べて高く、除去の 1 割から 4 割を占めていた(図 6b)。これは汚泥に吸着したもののうち、他の物質の場合はそのほとんどが生分解されるが、EE2 は分解速度が小さく、吸着した EE2 がそのまま余剰汚泥として排出されるためであると考えることができる。

BPA の除去率の内訳は E2 の場合と同様、生分解が除去の主因であることが図 6c より確認できた。

3. 3. 膜分離活性汚泥法と標準活性汚泥法の比較

膜分離活性汚泥法では懸濁物質を完全に除去することができる。標準活性汚泥法では処理水中に浮遊物質が残留することを考慮して、SS 吸着分濃度についても評価することにし、処理水中の $SS:X_E=10$ [mg/l]とした。計算結果の一例を表 4 に示す。SS 吸着分濃度($C_s X_E$)は水相中濃度 C_w に比べて極めて小さいことがわかった。そのため処理水中での E2, E1, EE2, BPA のほぼ全量が水相内に存在し、SS への吸着量は無視できるほど小さく計算された。このことから精密な固液分離をする膜分離活性汚泥法での SS 流出阻止の内分泌かく乱物質除去に及ぼす効果は極めて小さいと予想できる。また、筆者らは中空糸精密ろ過膜での、汚泥が膜面に付着することによるエストラジオール類の捕捉効果を評価する実験を行っているが、効果が顕著ではなく、さらに検討を要する段階であるため、ここでは計算に含めなかった。

しかしながら、膜分離活性汚泥法には活性汚泥を高濃度で反応槽内に保持できるという利点がある。処理方法の違いによる処理水濃度の比較を行うために、i)標準活性汚泥法の一般的な運転条件として、MLSS=1,000[mg/l], HRT=8[hr]の場合、ii)純酸素曝気を採用している滞留時間の短い処理場の運転条件として、MLSS=2,000[mg/l], HRT=3[hr]の場合、iii)膜分離活性汚泥法の運転条件として、MLSS=10,000[mg/l], HRT=3[hr]の場合の 3 つの方法で計算を行った(表 5)。純酸素法と標準法を比較すると僅かではあるが純酸素法の処理水濃度が高い計算結果となった。また膜分離法は HRT=3[hr]と短い滞留時間ではあるが、MLSS=10,000[mg/l]と高汚泥濃度で運転できると仮定したため、他の 2 法に比べて高い除去効果を得ること

のできる計算となった。

3. 4. 実際の下水処理場とシミュレーション結果の比較

本研究のシミュレーションの妥当性について、ここでは、実際の処理場での測定値と比較して検討する。

E2 の処理水中の濃度について、流入水濃度を 100 として、国土交通省の 47 の下水処理場の調査⁵⁾では E2(ELISA 法)の処理水濃度の中央値は 34 である。辻村らの下水処理場の調査¹⁶⁾によると、E2(LC/MS 法)の処理水濃度は同じく流入水濃度を 100 として 8.3 である。中村らの団地下水処理場の調査¹⁷⁾によると、E2(LC/MS 法)の処理水濃度は同じく 6.1 である。東京都の小台処理場の調査¹⁸⁾では E2(LC/MS 法)の処理水濃度は流入水濃度を 100 として 67.9 である。本研究のシミュレーションでは E2 の処理水濃度は 7.9(HRT=8[hr], MLSS=1000[mg/l]の場合)となった。辻村ら、中村らの調査結果は本研究の結果と一致するが、国土交通省、東京都の調査とは一致しなかった。この原因として、国土交通省の調査結果は ELISA 法での測定濃度であるため、処理水中の残存率を高く評価している可能性がある。また、国土交通省、東京都の調査とも微量化学物質に対して除去性能の高くない結果を含んでいる可能性も挙げられる。本研究では流入水中で E2 のおよそ 10 倍の濃度で存在する E2 抱合体の流入¹⁹⁾を考えていないため、処理過程で E2 抱合体の一部が E2 に分解する影響もあると考えられる。

BPA の処理水中の濃度について、流入水濃度を 100 として、国土交通省の調査⁵⁾では BPA の初沈流出水濃度の中央値は 40、処理水濃度の中央値は定量下限値未満となり、流入した BPA の 6 割が初沈で除去されている結果が得られている。辻村らの下水処理場の調査¹⁶⁾によると、BPA の処理水濃度は流入水濃度を 100 として 40.1 である。東京都の小台処理場の調査¹⁸⁾では BPA の処理水濃度は同じく 63.2 となっている。本研究のシミュレーションでは BPA の処理水濃度は、流入水濃度を 100 として 31.3(HRT=8[hr], MLSS=1000[mg/l]の場合)となった。本研究のシミュレーションでは、 $C_{s0}=0$ と仮定することにより対象物質の流入を全て溶存態とし、初沈の寄与分を無視したため BPA の汚泥への移行分を過小に評価している可能性があるが、辻村ら、東京都の調査結果は本研究の結果とおおむね一致する。ただし、国土交通省の調査結果は、処理水濃度が定量下限値未満となっているため、単純に比較することは困難である。

東京都の小台処理場の調査結果¹⁸⁾から余剰汚泥に吸着する量を計算した。発生汚泥量を処理水あたり 0.12[kg/m³]として計算した。E2(LC/MS 法)の流入量を 100 としたときの余剰汚泥に吸着する量は 2.4、BPA の流入量を 100 としたときの余剰汚泥に吸着する量は 10.1 となった。E2、BPA とも、余剰汚泥に吸着する量が小台処理場の運転条件(HRT=5[hr], MLSS=1000[mg/l])に合わせた本研究でのシミュレーション結果(図 6)より高くなる計算となった。この原因の一つとして、流入固形分に吸着した量を無視した影響を考慮することができ、いずれにしても、汚泥へ移行する E2、BPA は流入水の 10%程度あるいはそれ以下である。本研究では汚泥処理工程を考えていないが、汚泥への移行が少ないことから考えて、下水処理場で余剰汚泥の脱水ろ液の返流水が、流入下水中の E2、BPA の濃度を大きく増加させることはないと考えられる。

Takigami らのし尿処理場の調査²⁰⁾によると、流入してきた E2 のうち汚泥処理へ引き抜かれるものは 30%ほどであるという結果が得られている。汚泥系への移行が少ないとする本研究のシミュレーション結果との大きな差の原因として、し尿処理では流入固形物質が多いこと、し尿処理は下水処理に比べて高負荷で処理されていることなどが挙げられ、Takigami らの結果を単純に通常の下水処理に拡張して考えるわけにはいかない。

以上、総合して、本研究のシミュレーションで得られる、処理水水質、汚泥への移行量は、初沈で除去される固形分に付着した E2、BPA などを考慮すれば妥当な範囲にあると考える。

実験により推定したモデルパラメータについて、物質ごとの k_p と $\text{Log}K_{ow}$ (表 1)の大小関係はおおむね一致しており、疎水性の溶質がより固形分へ吸着する関係を示している。さらに、東京都の小台処理場の調査結果¹⁸⁾から E2 の k_p を計算し、パラメータ値の妥当性を調べた。水-汚泥間の平衡状態を仮定し、返送汚泥中の E2 濃度と処理水中の E2 濃度(いずれも LC/MS 法)から求めた結果、 $k_p=0.395[\text{l/gMLSS}]$ となり、表 3 の結

果と比べてオーダーが一致していることが確認できる。

モデルパラメータの推定実験は、実際の処理場の流入水濃度より高い 1[mg/l]で行っているが、水溶解度(表 1)に比べて低い濃度で実験しており、分解が 1 次反応に従う範囲なら影響がないと考えた。しかしながら、汚泥性状の違い(実際の処理場の活性汚泥と実験室の馴致汚泥の違い)による各パラメータ値の変化を筆者らは確認しており、フミン質の影響、MLSS 濃度の違いによる分解速度の変化、反応槽内水温の違いがパラメータ値に及ぼす影響等と併せて今後検討する必要がある。また、3 回の実験の推定値のばらつきも無視し得ないため、今後さらに検討を要する。

4. 結論

本研究では、活性汚泥処理槽内の内分泌かく乱物質の水相と汚泥相間の吸脱着・汚泥相での生物分解を反応速度論的に考慮した二相挙動モデルを構築し、17 β -エストラジオール(E2)、エストロン(E1)、17 α -エチニルエストラジオール(EE2)、ビスフェノール A(BPA)の投与分解試験により求めたパラメータを用いて、下水処理場での分解挙動のシミュレーション解析を行った。得られた知見は以下の通りである。

- (1) E2 は MLSS 濃度が大きくなるに従って、除去率は向上し HRT 毎の除去率の差が小さくなった。EE2 は、今回用いたパラメータ値では操作条件の MLSS 濃度や HRT を大きくしても、除去率は最大でも 38%(SRT=∞の場合)となり、EE2 の除去に限界がある計算となった。また、純酸素曝気を採用する処理と標準活性汚泥処理とを典型的な MLSS 濃度、HRT を設定し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、わずかの差ではあるが純酸素法の処理水に内分泌かく乱物質が残留しやすい結果となった。
- (2) 除去効果の内訳を計算したところ、E2、E1、EE2、BPA の汚泥への吸着は少なく、生分解される量が処理水濃度の差になった。また E2 を処理した場合の処理水中の濃度は E2 に対して E1 の占める割合が大きく、MLSS 濃度や HRT を増加させることによって処理能力を向上させた場合にも E1 の処理水中の残留率は高くなった。
- (3) 標準活性汚泥法での処理水濃度に対する SS 吸着分濃度は極めて小さく、そのため処理水中での E2、E1、EE2、BPA のほぼ全量の水相内に存在し、SS への吸着量は無視できるほど小さいという結果が得られた。このことから精密な固液分離をする膜分離活性汚泥法での SS 流出阻止の内分泌かく乱物質濃度低減に対する効果は極めて小さいことが示された。しかし、膜分離活性汚泥法の高 MLSS 濃度での運転が可能であるという利点を活用すれば、短い滞留時間でも効果的に内分泌かく乱物質を除去することが示された。

(謝辞) 本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金 特定領域研究(A)(2)課題番号 14042212 の補助を受けました。

<参考文献>

- 1) 平岡正勝 (1997): 廃棄物処理におけるダイオキシン対策をめぐる最近の動向, 廃棄物学会誌, **8**, 4, 265-278.
- 2) B. Halling-Sorensen, S. Nors Nielsen et al. (1998): Occurrence, fate, and effects of pharmaceutical substances in the environment - a review, *Chemosphere*, **36**, 2, 357-393.
- 3) 名本伸介, 浦瀬太郎, 根橋和也 (2002): ハロ酢酸類の下水処理過程および水環境中での挙動, 水環境学会誌, **25**, 5, 285-288.
- 4) 松井三郎, 松田知成 (1999): 内分泌攪乱化学物質, 廃棄物学会誌, **10**, 1, 67-74.
- 5) 国土交通省都市・地域整備局下水道部 (2001): 平成 12 年度下水道における内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)に関する調査報告.
- 6) 山本裕史, 原田淳, 清水芳久, 松井三郎 (1998): 活性汚泥処理プロセスにおける微量有害物質の挙動: フミン質の影響, 土木学会論文集, **608**, VII-9, 1-12.
- 7) (社)日本下水道協会 (2001): 下水道における化学物質リスク管理の手引き(案), 226-237.
- 8) 藤縄克之 (1997): 土の環境圏, フジ・テクノシステム, 1221-1230.
- 9) Eun Namkung, Bruce E. Rittmann (1987): Estimating volatile organic compound emissions from publicly owned treatment works, *J. Water Pollut. Control Fed.*, **59**, 7, 670-678.
- 10) Geoff Byrns (2001): The fate of xenobiotic organic compounds in wastewater treatment plants, *Water Research*, **35**, 10, 2523-2533.
- 11) B. Clark, G. Henry, D. Mackay (1995): Fugacity analysis and model of organic chemical fate in a sewage treatment plant, *Environmental Science and Technology*, **29**, 6, 1488-1494.
- 12) Christina E. Cowan, Robert J. Larson, Tom C.J. Feijtel, Robert A. Rapaport (1993): An improved model for predicting the fate of consumer product chemicals in wastewater treatment plants, *Water Research*, **27**, 4, 561-573.
- 13) M. Maurer, M. Boller (1999): Modeling of phosphorus precipitation in wastewater treatment plants with enhanced biological phosphorus removal, *Water Science and Technology*, **39**, 1, 147-163.
- 14) Metcalf & Eddy, Inc. (1991): Wastewater Engineering –Treatment, Disposal, and Reuse–, McGraw-Hill, Inc., 378-403.
- 15) 環境庁水質保全局水質管理課 (1999): エストラジオール類の分析法(メチル誘導体化・GC/MS-SIM 法), 要調査項目等調査マニュアル, 47-62.
- 16) 辻村和也, 田嶋晴彦 (2000): LC/MS/MS による環境中エストラジオールおよび類縁物質の同時分析法の開発, 第 9 回環境化学討論会講演要旨集, 58-59.
- 17) 中村由美子, 恩田健介, 山口晶, 高東智佳子, 宮晶子 (2001): 下水試料中エストラジオール類の定量分析, 第 10 回環境化学討論会講演要旨集, 134-135.
- 18) 東京都下水道局 (2001): 平成 12 年度下水道における内分泌かく乱化学物質の実態調査結果.
- 19) 松井三郎, 足立淳, 松田友成, 滝上英孝, 清水芳久 (2001): 天然及び人工エストロゲンの下水道と環境中での挙動, 内分泌かく乱物質研究の最前線, 季刊 化学総説, **50**, 86-92.
- 20) H. Takigami, N. Taniguchi, T. Matsuda, M. Yamada, Y. Shimizu, S. Matsui (2000): The fate and behavior of human estrogens in a night soil treatment process, *Water Science and Technology*, **42**, 7-8, 45-51.