

B-19 膜分離活性汚泥法における低pH運転の効果

○金子 琴絵¹・小俣 拓己¹・浦瀬 太郎^{1*}

¹東京工科大学大学院バイオ情報メディア研究科 (〒192-0982 東京都八王子市片倉町1404-1)

* E-mail:urase@bs.teu.ac.jp

1. はじめに

膜分離活性汚泥法(MBR)では、微生物フロック形成の必要がないので、pH3以下などの極端な条件での運転ができる可能性がある。工場廃水等には、様々な有害微量物質が含まれ、放流水域で生態系への影響の観点から処理水質が規制された場合、より高度な処理が求められる可能性が指摘されている。著しい酸性で生物処理プロセスを運転することができれば、難分解性の有機物を含む酸性廃水を中和などの前処理なしで処理した後、他の廃水と混合し、pHの水質基準を満たすことができる可能性がある。

本研究では、膜分離活性汚泥法を用い通常の生物処理の範囲外であるpH3以下の低pHで運転することにより、pHの違いによる処理特性(有機物質除去、硝化)、微小動物群集の変化、微量物質の除去について調べ、酸性運転MBR法の効果を調べる。

2. 実験方法

(1)実験装置

図1に示す10ℓの有効容積を持つ活性汚泥リアクターにポンプで流入水を供給し、活性汚泥リアクターから膜を通して処理水を引き抜き、曝気をしながら連続運転を行った。水温は、16～22℃とした。流入水は、本学下水処理水にグルコースを200mg/ℓ、ペプトンを100mg/ℓの濃度で加え、表1に示す高脂血症治療薬や非ステロイド性抗炎症薬など10種類を難分解性有機物質の例としてそれぞれ1μg/ℓになるように添加したものをを用いた。酸性リアクターへの供給水はpHを2～3とし、中性リアクターはpH6～7とした。リアクターの水理学的滞留時間(HRT)は、2.0～3.3日であった。リアクター内には親水化PTFE精密ろ過平膜(孔径0.45μm、φ142mm)を設置し流出水を引き抜いた。

実験期間中に汚泥の引き抜きは、MLSS測定や汚泥の顕

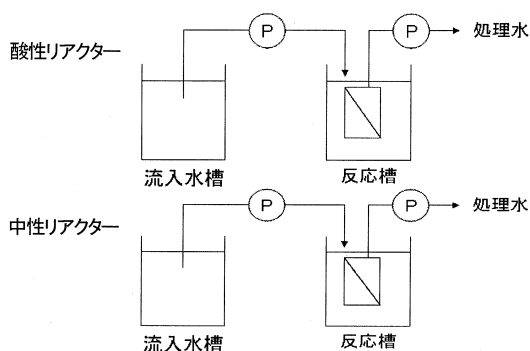


図1. 実験に用いた MBR

表1. 微量物質の例として添加した医薬品

略称	和名	薬効
CA	クロフィブリック酸	高脂血症治療薬
GFZ	ゲンフィブロジル	
IBP	イブプロフェン	非ステロイド性 抗炎症薬
KEP	ケトプロフェン	
DCF	ジクロフェナック	
FEP	フェノプロフェン	
NPX	ナプロキセン	
IDM	インドメタシン	
PPZ	プロピフェナゾン	抗てんかん薬
CBZ	カルバマゼピン	

微鏡観察の際のサンプリングを除いて行わなかった。

(2) MBRの運転状況

流入水と流出水のCOD、硝化率、反応槽内のMLSSとpHを週1回測定し、反応槽内の汚泥群集の顕微鏡観察を行った。

CODは、HACH社のCOD_{Cr}測定キットを用い、2時間加熱反応後に残った重クロム酸溶液の吸光特性から求めた。また、MBR処理水の硝酸性窒素(NO₃-N)、亜硝酸性窒素(NO₂-N)、アンモニア性窒素(NH₃-N)の測定を簡易水質検査試験紙(シーメンスメディカルソリューションズ・ダイアノス

ティクス株式会社)を用いて行い、全無機態窒素中の硝酸・亜硝酸の割合で処理水硝化率を求めた。MLSSは遠心分離と洗浄を繰り返した沈殿物の重量により求められた。pHは、ガラス電極(SK-20PH, 佐藤計量器製作所)で測定した。

(3)微生物群集の測定

顕微鏡観察では、活性汚泥のフロックの状態と原生動物・後生動物の観察を行った。活性汚泥フロックの状態は、活性汚泥フロックの色と大きさ、糸状菌の存在状態、フロック間の水の清澄具合を観察した。また、鞭毛虫類、肉質虫類、繊毛虫類などの原生生物および輪虫類などの後生動物を観察した。

(4)微量物質の分析方法

流入水と流出水に含まれる対象医薬品の濃度を測定し、除去率を求めた。流入水と流出水の医薬品の微量物質の分析方法は、固相抽出(C_{18})、PFBB_r誘導体化後、GC/MS(GC-2010およびMS-Parvum2, 島津製作所)で分析した。定量の際の内標準としてchrysene- d_{12} と2,3-dichlorophenoxyacetic acidを用いた。

3. 結果と考察

(1)MLSS, COD 除去率, 硝化率, pH

運転開始から94日目までのリアクター内それぞれの水理学的滞留時間(HRT), pH, MLSS, COD 除去率, 硝化率の変化を図2に示す。MLSS濃度は、酸性リアクター1,300mg/l ~2,500mg/l, 中性リアクター4,700mg/l ~6,900mg/lの範囲で、酸性リアクターは、中性リアクターに比べ微生物濃度が低い値で安定した。どちらのリアクターもCOD除去率は、85%以下となることが数回あったが、おおむね90%程度であり有機物の除去は良好に行われた。MBR処理水の硝化率は、酸性リアクターでは33.3%以下であり、アンモニアの形で窒素の流出が見られ硝化が十分でなかった。pHは、酸性リアクターの反応槽はpH5以上になることが数回あったがおおむねpH2~4で安定し、中性リアクターの反応槽はほぼpH6~7で運転できた。

(2)汚泥の顕微鏡観察

反応槽内の活性汚泥の顕微鏡観察像を図3に示す。

酸性リアクターの活性汚泥は、実験期間を通してフロックを形成していた。運転開始直後の酸性リアクターは糸状菌が観察されたが、運転終盤では、糸状菌は観察されなかった。

中性リアクターの実験開始直後の活性汚泥は全体的に糸状菌が汚泥に絡みついており、実験終盤にSVを測定

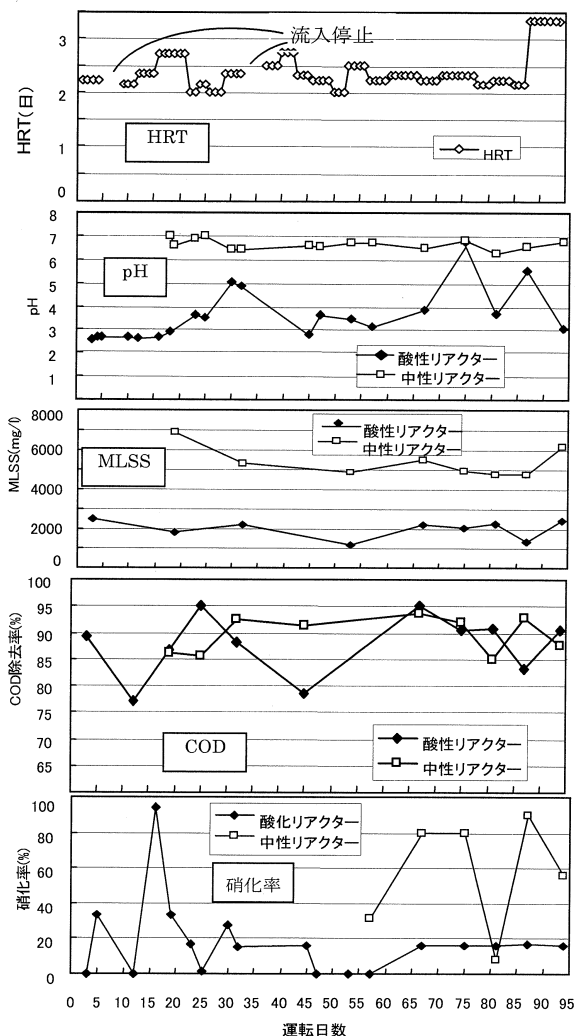


図2. MBRの運転状況

したところ99%であり、ほとんど自然沈殿しなかった。また、糸状菌の密度も実験開始直後と比べてさらに高くなっていった。

実験開始直後の酸性リアクターの活性汚泥中には、肉質鞭毛虫類が見られたが数は少なかった。実験終盤では、原生動物・微小動物が多く観察され、最も多くみられた微小動物は袋形動物輪虫類の*Rotaria*属であった。また、肉質虫類の*Euglypha*属や同じく肉質虫類の*Hartmannella vermiformis*も見られた。

中性リアクターでは、実験開始直後の活性汚泥中に、多種多様な原生動物・微小動物が見られた。特に、肉質虫類の*Arcella*属などが多くみられ、また、環形動物門貧毛類の*Aelosoma hemprichi*も見られた。実験終盤では、繊毛虫類の*Aspidisca*属、肉質虫類の*Centropyxis*属が最も多くみられ、さらに繊毛虫類の*Multifasciculatum elegans*と鞭毛虫類の*Peranema trichophorum*が観察された。

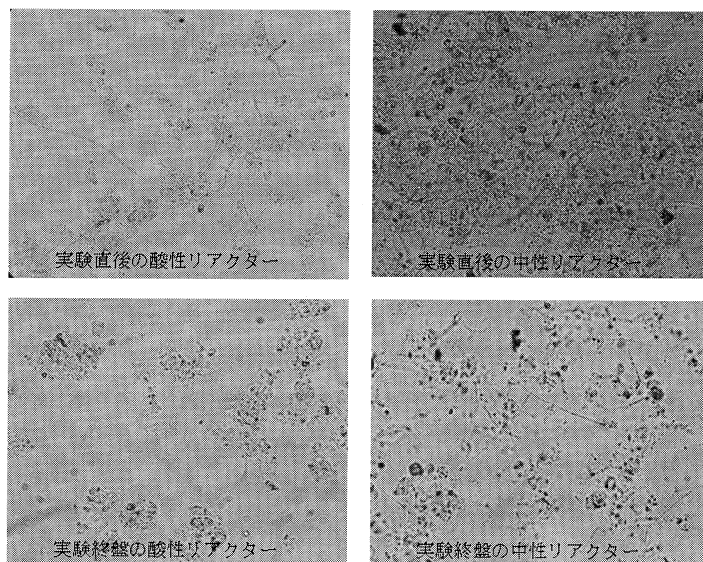


図3. 活性汚泥フロックの顕微鏡観察像(×400)

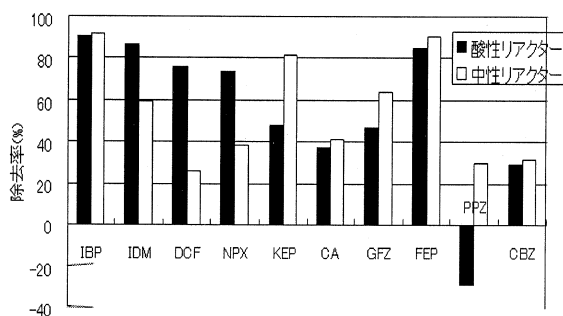


図4. 医薬品の平均除去率(2~53日目)
(酸性リアクター: n=11, 中性リアクター: n=4)

(3) 医薬品除去率

2~53日目の酸性リアクター計11回, 中性リアクター計4回の測定での平均医薬品除去率を図4に, 57~94日目の酸性リアクター計3回, 中性リアクター計4回の測定での平均医薬品除去率を図5に示す。前半と後半での除去率の差はほぼなく, 微量物質の除去率は定常状態であった。中性化合物のPPZ, CBZは, pHが低い条件でも除去されにくく, pHの影響は受けなかった。IDM, DCF, NPXの酸性化合物は中性リアクターでは低除去率だったにもかかわらず, 酸性条件では除去率が向上した。一方, CA, GFZについては, 酸性運転の効果がなく, KEPについては, むしろ中性リアクターで除去が進み, 中性リアクターで生物量が多いことが関与していると考えられる。FEP, IBPについては, いずれのリアクターでもよく除去された。分子内にカルボキシル基をもつ酸性化合物は, pHを低くすることによって汚泥への取り込みが進み, 一部の化合物の除去が促進されたと考えられる。

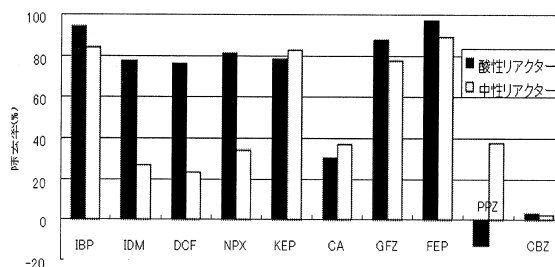


図5. 医薬品の平均除去率(57~94日目)
(酸性リアクター: n=3, 中性リアクター: n=4)

4. まとめ

膜分離活性汚泥法の反応槽を pH3 付近の酸性で運転し中性条件での運転結果と比較した。

- 1) 酸性でも中性条件と同様, 90%以上の COD の除去率が得られた。
- 2) 硝化は酸性条件では抑制された。
- 3) 汚泥は, 中性の方で糸状菌が多く発生しバールキング状態であった。酸性条件では, MLSS が 2,000mg/l 程度のより低い濃度で安定した。
- 4) 酸性条件下では初めは微小動物の出現が少なかったが, 日数が経過していくうちに, 中性条件下と同等程度, 多数多様な微小動物が確認された。一時 pH が上昇をした影響もあるかもしれないが, 微小動物は酸性環境にも適応していく可能性がある。
- 5) 酸性条件下で膜分離活性汚泥法 (MBR) を運転することによって, インドメタシン, ジクロフェナック, ナプロキセンなど一部の難分解性の医薬品除去が促進されたが, プロピフェナゾン, カルバマゼピン, クロフィブリック酸は pH を酸性にしても除去できなかった。