



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	包括固定化担体を用いた下水中環境ホルモン除去技術
Author(s)	青山, 光太郎; 井坂, 和一; 中村, 裕紀 他
Description	第12回衛生工学シンポジウム (平成16年11月4日 (木) -5日 (金) 北海道大学クラーク会館) . 一般セッション . 4 水処理 . 4-6
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 12, 133-136
Issue Date	2004-10-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/1248
Type	departmental bulletin paper
File Information	4-6_p133-136.pdf



4-6 包括固定化担体を用いた下水中環境ホルモン除去技術

○青山光太郎, 井坂和一, 中村裕紀, 角野立夫 (日立プラント建設)

1.はじめに

現在, 多種多様な化学物質による水環境の汚染が問題視されており, 特に外因性内分泌攪乱物質 (以下, 環境ホルモン) は数年前から生態系や人の健康への影響が懸念されている代表的な物質である。環境省 (当時, 環境庁) は「環境ホルモン戦略計画 SPEED' 98」で環境ホルモンと疑われる物質として 67 のリストアップを行い¹⁾, 全国の環境実態調査等を進めてきた。その結果, 工場廃水や埋立地浸出水とともに下水処理場においても様々な環境ホルモンの検出例が報告されている²⁾。以上の経緯から本研究では, 下水処理場における効率的な環境ホルモン除去技術の確立を目的として, これまで主に窒素除去を目的として適用されている包括固定化担体とそれに生物活性向上のために活性炭を複合固定化させた担体を用いて連続処理実験を行い, 各担体の硝化性能と環境ホルモン除去性能および除去特性を基礎的に検討した。

2.実験材料及び方法

2.1 供試排水と供試担体

供試排水は, A 下水処理場より採水した初沈流出水を膜ろ過して, 浮遊物質を除去したものをを用いた。本研究で対象とした環境ホルモンは, 実態調査による下水中からの検出頻度, 検出濃度及び今後検出される可能性などを考慮して, 2,4-ジクロロフェノール (DCP), 4-t-オクチルフェノール (OP), ノニルフェノール (NP), ビスフェノール A (BPA), フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DOP), フタル酸ジ-n-ブチル (DBP), フタル酸ジエチル (DEP), アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル (DOA), ベンゾフェノン (BZP) の 9 物質を選定した。これら 9 物質は膜ろ過下水からほとんど検出されなかったため, 実験には膜ろ過下水中に各標準物質を添加したものを供試排水として用いた。

供試担体は, 従来から窒素除去に用いられている活性汚泥をゲルで包括固定化した担体 (以下, 従来担体) と活性炭を複合固定化することで吸着・濃縮効果を有することで高密度な微生物の増殖を可能とし, 難分解性物質分解能を高めた担体³⁾ (以下, 高機能担体) の 2 種類を用いた。固定化材料には, ポリエチレングリコール系のゲル材料を用いた。

2.2 実験方法

2.2.1 連続処理実験

従来担体, 高機能担体, 担体を充填していないブランクの 3 系列で実験を行った。反応槽はエアリフト式リアクターを用い, 担体を 10% 添加して空気を供給し完全混合させた (図 1)。実験装置および実験の詳細な条件は表 1 に示した。

本実験は微量な環境ホルモンを扱ことから, 装置への吸着を極力避けるために実験装置はすべてガラス製とし, 配管はテフロン管を使用した。

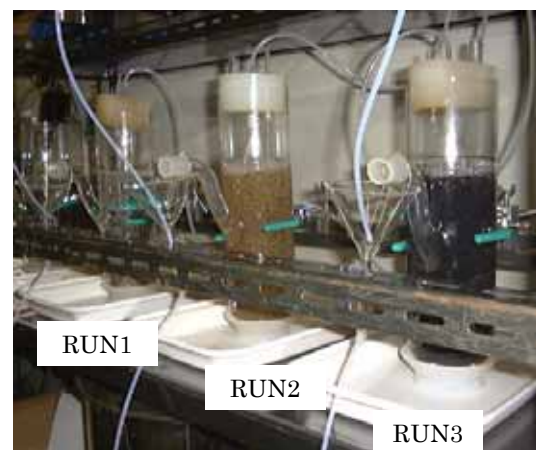


図 1 実験装置

2.2.2 回分実験

原水として環境ホルモン添加無機合成排水を用い、連続実験と同様に従来担体、高機能担体、担体をブランクの3系列で実験を行った。詳細な実験条件は表1に示した。

表1 実験条件

	連続実験		回分実験
温度	20°C		同左
反応容積	1.2L(エアリフト型リアクター)		200mL(三角フラスコ)
担体条件	RUN1	ブランク	同左
	RUN2	従来担体	同左
	RUN3	高機能担体	同左
充填率	10%		同左
HRT	12h, 3h		0~80min

2.3 分析方法

外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(環境庁,平成10年10月)に準じて、試料500mLを2N塩酸でpH3前後に調整後、共栓付メスフラスコ1000mLにとり、塩化ナトリウムおよびサロゲート物質を加え、十分混合して溶解した。酸性にした試料にジクロロメタンまたはヘキサン25mLを加え10分間振盪抽出した。この抽出を計2回行った後に、ジクロロメタンまたはヘキサン層を合わせた。無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーターで濃縮し、GC/MS測定により定量を行った。また、NH₄-Nは下水試験法に従って測定した。

3.実験結果及び考察

3.1 各担体の硝化性能

図2にHRT3hの連続処理運転における原水及び処理水のNH₄-N濃度の経日変化を示す。原水濃度平均19.5mg/Lに対して、従来担体と高機能担体を用いた場合のいずれも処理水NH₄-N濃度は約1mg/Lまで低下できていることが確認でき、高い硝化性能を有していることがわかった。さらにこの両担体を比較すると、硝化の立ち上がりは高機能担体のほうが早く、従来担体よりも馴養を短期間で進めることが明らかとなった。

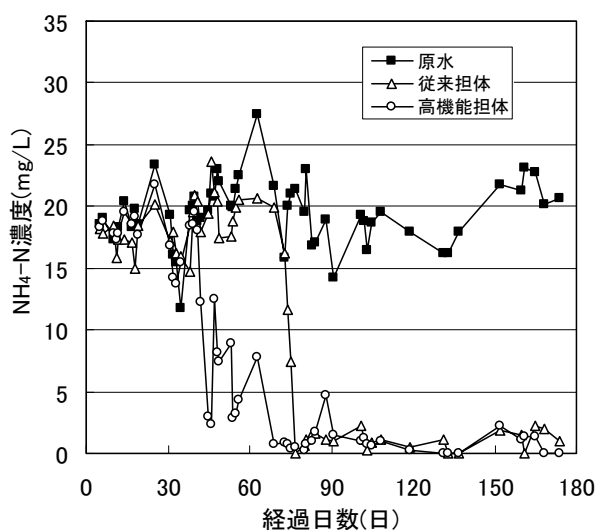


図2 各担体のNH₄-N連続処理性能

3.2 各担体における環境ホルモン除去性能

3.2.1 アルキルフェノール類

DCPの各HRTでの連続処理実験結果を図3,4に示す。HRT12hでの除去率は両担体とも同等であり、平均95%以上と非常に高い値であった。高負荷条件であるHRT3hにおいては、従来担体で平均83.3%、高機能担体では平均88.5%となり、両担体ともに除去率は低下したものの依然高い除去性能を有していることが確認できた。OPについてもDCPと同様の結果とな

っており、HRT12h で平均 95%以上、HRT3h では平均 86.8%と高機能担体は高い除去性能を保持していた。

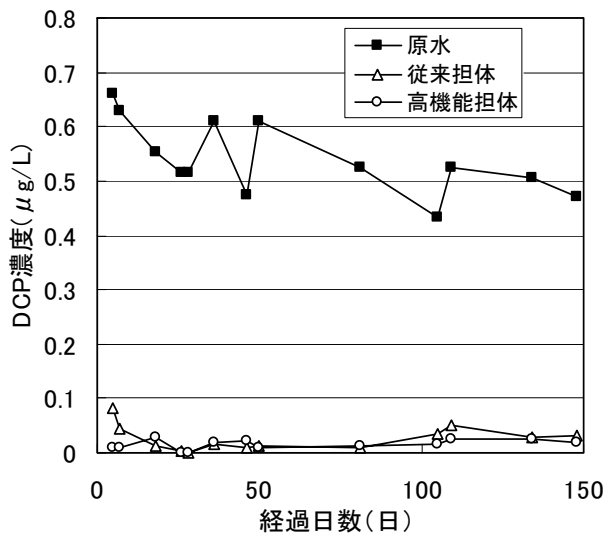


図 3 DCP 連続処理結果 (HRT12h)

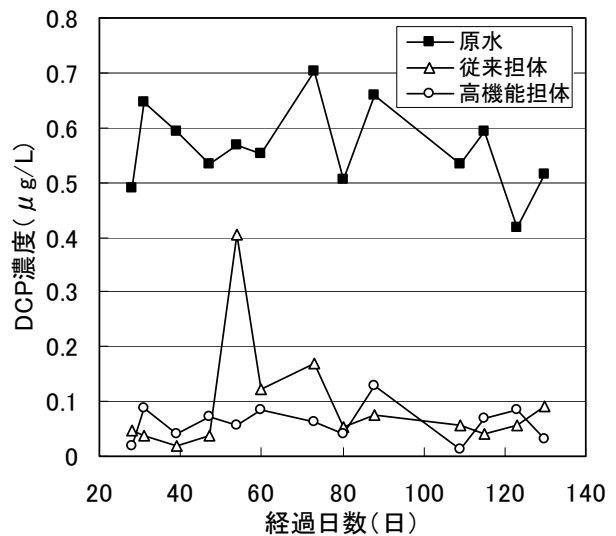


図 4 DCP 連続処理結果 (HRT3h)

3.2.2 フタル酸エステル類

DEP, DBP および DOP は、ブランクにおいて大きな減少が確認され、各担体の処理性能を評価することが困難であった。フタル酸エステル類は揮散性が高い物質であることから、エアレーションによって大気中へストリップしている可能性が高いと考えられる。そこで、フタル酸エステル類 (DEP, DBP, DOP) のエアレーションによる影響を評価した結果、三種ともに 50~60%の低下が確認できた。このときガラス器具への吸着はほとんどなかったことから、フタル酸エステル類はエアレーションによる影響を大きく受けていることが明らかとなり、連続処理実験においても大気中への揮散が大きく関与していることが推察される。

3.2.3 ベンゾフェノン, アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル

BZP の結果を図 5 に示す。HRT12h においては、従来担体で平均 75.8%, 高機能担体で平均 81.1%, HRT3h では、従来担体で平均 53.1%, 高機能担体で平均 61.2%の除去率が得られた。BZP においても高機能担体のほうが高い除去性能を有していたものの HRT の違いによって 20%以上の除去率の低下がみられたことから、担体の BZP 除去性能は HRT に大きく影響を受けることが明らかとなった。さらに他の環境ホルモンと比較して除去性能が低い結果となっており、実態調査においても流入水のみではなく処理水から検出されていることから、BZP は難分解性物質であると考えられる。

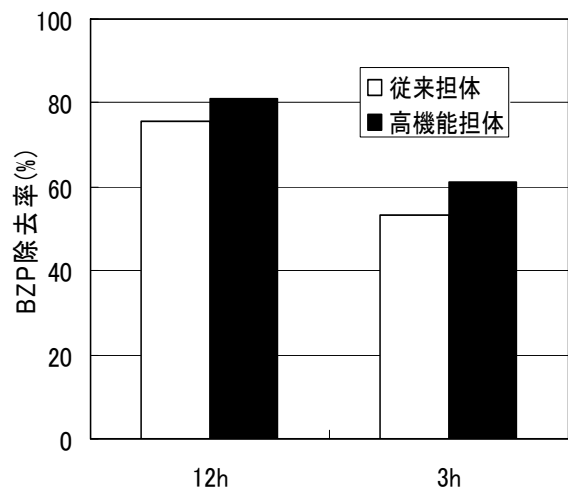


図 5 各担体による BZP 除去性能

3.2.4 環境ホルモン処理における BOD 影響評価

下水中に存在する BOD (有機物) の影響を確認する目的で各担体を用いた回分実験を行った。ここに代表例として DCP と BZP の結果を図 6, 7 に示す。DCP では従来担体と高機能担体による処理性能の差はあったものの、BOD 有無による処理性能への影響はあまりみられなかった。しかし、BZP では BOD 添加条件で処理性能の低下がみられ、担体の BZP 処理性能に関しては有機物の存在が影響することが確認できた。これらの結果から、連続処理実験と同様に従来担体よりも高機能担体は高性能であることが確認できた。さらに環境ホルモンによって BOD 阻害を受ける物質とそうでないものがあり、それぞれの物質ごとに除去特性が異なることを明らかとした。

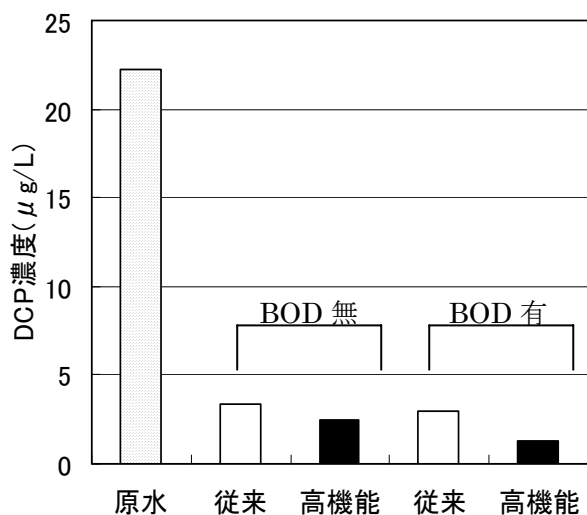


図 6 DCP 処理における BOD 影響評価

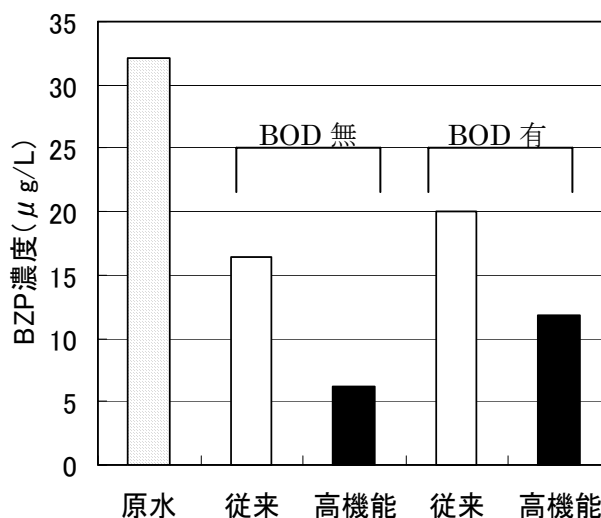


図 7 BZP 処理における BOD 影響評価

4. まとめ

包括固定化担体の環境ホルモン除去性能を評価するために、膜ろ過下水を用いた連続処理実験を行った。その結果、高機能担体は従来担体よりも除去性能が高く、HRT12h でほとんどの物質を 90%以上除去可能であり、NH₄-N 処理においても従来担体と同等の硝化性能を有し、馴養期間は短期間で行えることが確認できた。さらに環境ホルモン処理における有機物および HRT の影響を確認したところ、各環境ホルモンによって除去特性が異なることが明らかとなった。以上のことから、高機能担体は硝化とともに環境ホルモン処理において高い除去性能を保持しており、下水中環境ホルモン処理において有効な技術であると考えられる。

参考文献

- 1) 環境庁リスク対策検討会：環境ホルモン 外因性内分泌攪乱化学物質問題に関する研究班中間報告書 (1997)
- 2) 建設省河川局・都市局下水道部：平成 10 年度水環境における内分泌攪乱物質に関する実態調査結果 (1999)
- 3) 井坂和一, 角野立夫, 古山貴士, 稲森悠平：活性炭複合担体法による埋立地浸出水中のダイオキシン類除去特性, 第 35 回日本水環境学会年会講演集 (2001) p.p.305