

2003/369

厚生労働科学研究研究費補助金
がん予防等健康科学総合研究事業

健康で豊かな水環境を創造するための新しい水管理システムの可能性
—その戦略的構築と支援技術開発

平成15年度 総括・分担研究報告書

主任研究者 山本 和夫

平成16(2004)年 4月

目 次

I. 総括研究報告	1
健康で豊かな水環境を創造するための新しい水管理システムの可能性	3
ーその戦略的構築と支援技術開発に関する研究 山本和夫, 東京大学環境安全研究センター, 教授/センター長	
II. 分担研究報告	15
1. メンブレンバイオリアクターによる環境ホルモンの除去に 関する研究	17
渡辺 義公, 北海道大学大学院工学研究科, 教授	
2. 塩素および二酸化塩素処理水の染色体異常誘発性の生成 ・低減過程に関する研究	19
伊藤 禎彦, 京都大学大学院工学研究科, 教授	
3. システムの総合評価 (遺伝子) に関する研究	31
遠藤銀朗, 東北学院大学工学部, 教授	
4. 微量汚染化学物質除去への膜分離法の適用に関する研究	33
尾崎 博明, 大阪産業大学工学部, 教授	
5. 自立志向型下水高度処理システムの開発に関する研究	38
津野 洋, 京都大学大学院工学研究科, 教授	
6. 長良川水系の水中有機物のコロイド荷電特性に関する研究	40
湯浅 晶, 岐阜大学流域圏科学研究センター, 教授	
7. 超微粒度活性炭を添加する MF 膜処理に関する研究	50
松井佳彦, 岐阜大学工学部, 教授	
8. 健全な水環境の水質モニタリングに関する研究	56
亀屋隆志, 横浜国立大学大学院工学研究院, 助教授	
9. 化学物質による健康影響リスクを回避した自律・分散型の水システムの構築	62
高梨啓和, 鹿児島大学工学部, 助教授	
10. メンブレン関連技術に関する研究	68
浦瀬太郎, 東京工業大学大学院理工学研究科, 助教授	
11. 前凝集沈殿ーメンブレンバイオリアクターを用いた都市下水処理 における女性ホルモン様物質の挙動に関する研究	78
岡部 聡, 北海道大学大学院工学研究科, 助教授	
12. 光利用型水処理の展開に関する研究	85
大瀧雅寛, お茶の水女子大学大学院人間文化研究科, 助教授	

1 3. 膜分離活性汚泥法の膜洗浄効果の効率化	93
長岡 裕, 武蔵工業大学工学部, 助教授	
1 4. 機能性タンパク質を利用した選択的無機有害物質の除去のためのバイオ プロセスの開発に関する研究	103
福士謙介, 東京大学環境安全研究センター, 助教授	
III. 研究成果の刊行に関する一覧表	107

I 総括研究報告書

厚生労働科学研究費補助金（がん予防等健康科学総合研究事業）
総括研究報告書

健康で豊かな水環境を創造するための新しい水管理システムの可能性－その戦略的構築と
支援技術開発

主任研究者 山本和夫 東京大学環境安全研究センター教授/センター長

研究要旨

水は有限な地球の財産であり、すべての人間の、また地球上すべての生物の共有財である。それが、現在、危機にさらされている。1995年の世界銀行による「水危機に直面する地球」により明らかにされてから、その認識は一般的になっている。直近では、南アフリカにおける「環境と開発」サミットにおいて、先の世界水フォーラムにおいても、「持続可能な開発」における水の重要性が特に注目を集めている。

水の大循環研究などに代表される世界環境の立場からの水環境の研究は、近年大学や研究所などで国際的な活動として精力的に行われてきた。しかし、厚生労働省が掲げている「健康で豊かな水環境」というのはそのようなグローバルな意味での水の健全な環境とは異なるコミュニティレベルでの水環境のことであり、それは安全で快適かつ豊かな親水空間、飲料水、雑用水などの提供のことを指す。その場合、その安全性や快適さの方向や程度を定義するのは国などの大きな単位ではなく、まさにその地域に居住しているコミュニティに属する市民であるべきである。しかし、コミュニティが主体となり、身近な水環境の管理を行うためには現在の浄水技術や管理手法では様々な技術的・管理的な問題があり、まさにその方面の研究が必要とされている。

以上の考えから、平成14年度から2年間厚生労働科学研究費の助成により、コミュニティが主体となって水を管理可能なシステム開発とそのシステムを構成する要素技術ないしはモニタリング技術を開発してきた。平成15年度は本研究グループとして「コミュニティレベルの自律的水管理」を標榜し、総合的なシステムの成り立ちを模索すると同時に、新しいシステムに対応する技術群の開発にも力を入れてきた。技術的な研究内容は基本的には高度に水を浄化するプロセスの開発と水を高感度かつ多角的に評価する方法の開発の二つに分類される。高度処理の分野は主にメンブレンによる高度処理、吸着による高度有害物質除去技術、そして小規模循環型水利用では問題となりやすい病原微生物を不活化させる高度な消毒技術の開発にターゲットを絞っている。一方、水の評価面ではバイオアッセイを主な評価ツールとして開発を進めている。

分担研究者名	所属機関	所属機関における職名
大瀧雅寛	お茶の水女子大学 大学院人間文化研究科	助教授
岡部 聡	北海道大学大学院 工学研究科	助教授
浦瀬太郎	東京工業大学大学 院理工学研究科	助教授
高梨啓和	鹿児島大学工学部	助教授
長岡 裕	武蔵工業大学工学 部	助教授
福士謙介	東京大学環境安全 研究センター	助教授
亀屋隆志	横浜国立大学大学 院工学研究院	助教授
伊藤禎彦	京都大学大学院工 学研究科	教授
遠藤銀朗	東北学院大学工学 部	教授
尾崎博明	大阪産業大学工学 部	教授
津野 洋	京都大学大学院工 学研究科	教授
松井佳彦	岐阜大学工学部	教授
湯浅 晶	岐阜大学流域科学 研究センター	教授
渡辺義公	北海道大学大学院 工学研究科	教授
小越 真佐司	(財) 下水道事業 団	

総括研究報告書は第1部として本研究の構想の新しい提案と今後の研究方針を産官学の研究者が集まり論議した結果をまとめた物を示し、第2部として主任研究者が行った技術的報告を示す。

総括研究報告書 第1部 研究の構想と今後の研究方針

本総括研究報告書では主任研究者と分担研究者、そして産官学の専門家を交えて討議を重ねてきたコミュニティレベルの分散型・自律型の水システムの具体的な構想やその実現に際しての問題点や開発すべき研究テーマの提案を行う。

本研究の目指すところ

持続可能な都市の形成は、今世紀における人類の喫緊の課題である。すなわち、既存の都市は再生されなければならない。水がなければ都市が存在し得ないという点で、水は都市の欠くべからざる構成要素である。本研究は、水技術の革新という側面から、都市における水活用の新しい形態を作り出し、持続可能な都市の形成に貢献する。都市に存在する水を再生する技術、或いは都市を水で再生する技術を、都市水再生技術と位置付け、水活用社会の実現のため、或いは新しい水利用を展開するための研究を推進する。水活用社会のあるべき水システム像の理念の下で水再生技術の開発と体系化を行い、都市水再生学を構築する。

背景と問題の所在

「水危機に直面する地球」の問題は、持続可能な開発における水の問題であり、畢

竟、人口爆発による食料不足及び衛生危機の問題である。このような全地球的環境問題に取り組むことに加えて、我が国においては、近い将来に予測される大幅な人口減少の局面にどう対応するかが問われている。或いは先進諸都市においては、成長の終焉した都市をどう活性化させ再生していくかが問われている。高度成長期の都市を支えるために、遠くにダムを建設し水資源を開発してきた時代は過ぎ去り、ダム開発に頼らない水活用社会の実現が力説されている。しかし現実の都市を見ると、都市の水は意外に活用されていない。活用できる水システムとなっていないからである。

確かに、明治以来の近代水道の普及により、全国ほぼ限なく飲料水として衛生的な水の供給が実現し、水系感染症を激減させた。このことは医療・保健の長足の進歩と相俟って、長寿命国の実現に貢献した。高度成長期に激甚であった未処理の都市生活排水による河川水質汚濁は、近年の急速な下水道の普及により、大きく改善された。しかし、現在の都市の水システムはいささか硬直化している。飲用以外の用途の水利用が多いにもかかわらず、「おいしい水」を一律に長距離輸送して供給している。それにもかかわらず特に若い世代に顕著になってきているが、高度処理しコストと手間をかけてつくった水道水すらも飲まずに、ペットボトルの水を飲む皮肉な現象が常態化しつつある。都市の水ストックとしての浅層地下水は正当に評価されるべきであるはずなのに、地盤沈下対策としての地下水の汲み上げ規制と水資源の表流水転換が図られてきた経緯もあり、浅層地下水の利用は必要以上に抑制されている。それは多大な

効果を挙げたが、その結果都心部では地下水位が上昇し、地下構造物に影響を与えないため地下水を引き抜く必要があるものを利用できないため、無駄に下水道に捨てるという皮肉な事態も生じている。また、地下水を利用しないため却って地下水汚染が放置されてしまった側面も否定できない。地下水の利用は地下水涵養とのバランスの問題でもある。雨水浸透は地下水涵養に重要な役割を担うが、その雨水の水質管理については、まだ検討が十分になされていない。また社会問題となる水不足は渇水時に顕在化するが、雨が降らない渇水時に雨水浸透は望めない。都市活動が維持される限り排水され処理される污水こそ、長期にわたる渇水時にも安定した地下水涵養源であるはずなのに、大規模集約化が進んだ下水道ではそのような活用法は期待できない。水活用社会を真に実現するためには、既存の都市の水システムを更新し再生していく必要がある。

さらに、都市における水の需要は新しい局面を迎えようとしている。飲料水や雑用水などの従来型需要に加え、様々な潜在的な需要がある。例えばヒートアイランド現象に苦しむ東京などでは水を積極的に都市の熱管理に利用することが有効となるはずである。たとえば、屋根・外壁面或いは路面散水や緑化等、直接間接の蒸発潜熱の利用、水冷冷房方式の復活、或いは水を廃熱媒体とし下水道で集め熱回収する等々、様々な工夫が可能である。その際、発生するエアロゾルやミスト中に病原体が存在して空気中に飛散しないよう、その安全性を確実に担保する水を作り出す技術が必要となる。

上位概念としての水システムの方向性

地球及び地域の持続可能性 (Sustainability) は、3Es (Economy, Environment, Equity) の三位一体として実現すると指摘されている。水活用社会の実現にあたって、「持続可能性」はその前提となる上位概念である。「持続可能性」を支える経済産業構造として、メンテナンス産業の重要性が指摘されている。付加価値を生む財やサービスの生産のみの経済産業構造から、付加価値を再生するメンテナンスを中心とした経済産業構造への転換が迫られている。大量生産・大量消費の時代から、循環型社会への転換においても、長寿命製品とそのメンテナンスの確立が不可欠である。このような視点で、従来の水システムを構成する技術群を見直すと、ややもすると効率優先でスケールメリットを追求する大量生産型の価値観を引きずった技術開発の結果として実現してきたものが多く、必ずしも地球環境時代における持続可能な維持管理のあるべき姿を体現していない。

本申請グループの中核メンバーは、厚生労働省科学研究費や社団法人土木学会環境工学委員会高度水処理技術・システム小委員会の活動の下、上記問題の解決の糸口を探る討議を重ねてきた。その結果、上記ミッションを体現する水システムのあるべき姿は「自律分散持続型」水システムにあるとの結論に至った。自律とは、システムの経営において自律していることであり、技術的には多様な水資源の利用が前提となる。また、自律システム間のネットワーク型の調整が可能な重層的自律システム群が構築されなければならない。分散とは、システ

ムの経営範囲が小規模で分散していることであり、コミュニティレベルにおける多様なリスクベネフィットに関わる参加型意志決定を可能とし、また重層的システム群においてはシステムリスクを分散することにある。持続とは、持続可能なメンテナンスをシステムとして実現することであり、総体としての自律分散持続型水システムにおいては、3Esを実現するコミュニティにおける参加型の経営、維持管理を通じて、地域における持続型の雇用を創出し、さらに重層的システム群の自律的調整により、グローバルな視点での持続可能性を追求する自主的システム改善が継続的に行われるべきものである。このような「理想」水システムを構成することにより、持続可能な水活用社会を実現し、新しい水利用が展開されると考えられる。

水活用社会における分散システムの位置づけ

終末処理場や大規模浄水場に代表されるような集約型水管理システムはスケールメリットがあることは確かであるが、水を集約し、汚染物質も集約する。一方、都市における排水源は散在しており、また、需要源も都市中に散在する。都市で排出される下水は散在する水資源としてとらえることができるが、その水を利用するためには小型かつ高度な水浄化システムが必要である。また、浄化された水の貯蔵を考えると、浅層地下水を都市における貯留池として考えると分散型のシステムが効率的に機能する。熱管理のための水も分散的に利用してこそ効果を発揮する。

一般に、分散型水システムは維持管理が

困難で、かつエネルギー消費が大きくなると考えられている。現状技術のままでは、それは正鵠を射た評価といえる。しかし、家庭用燃料電池の実用化が目前に迫り、未利用エネルギーとしての廃棄物バイオガスを都市ガス燃料電池システムに組み合わせることにより、例えば、デイスポージャー対応エネルギー節約型高度浄化システムの実現は俄然と現実味を増しているし、太陽光発電などの分散型エネルギー供給と組み合わせるには、分散型水システムの方がむしろ合理的となる。維持管理の問題解決の鍵は、参加型システムの構築にあるが、それも情報技術の革新によりユビキタス社会が到来しようとしており、いわば素人が参加する維持管理を支援する技術群の土壌は醸成されてきている。従って、現在はおもかく将来においては、分散型水システムの「維持管理が困難で、かつエネルギー消費が大きい」という隘路は解消される可能性

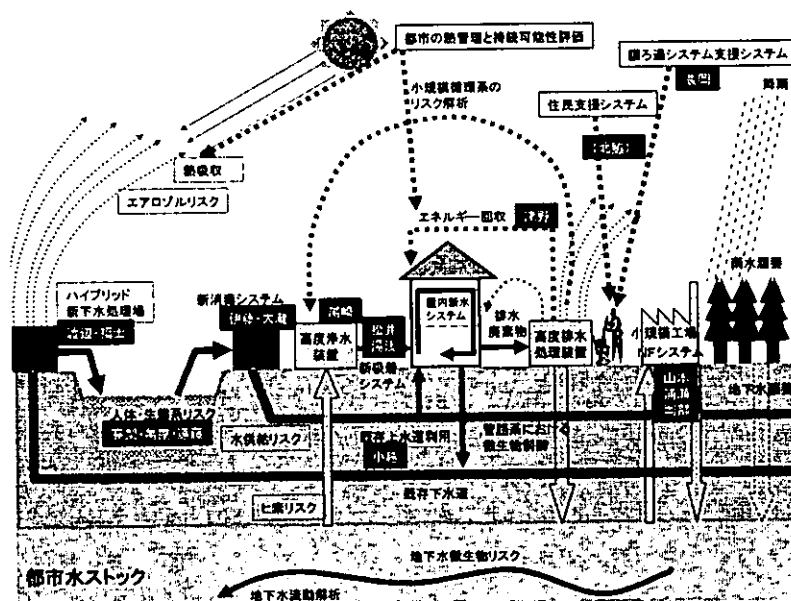
が大きい。だからこそ、そのための技術開発を推進する必要がある。

想定される研究の具体的項目

今後、このコミュニティレベルの水管理を効率的に研究を行うためには、この提案システムの有する利点を考慮しつつも現存する技術では安全かつ持続的にシステムを構築できない現実を踏まえ、下記のように研究分野を分けて今後活動をして行くのが望ましい。

- 1) 新しい水利用形態と水再生技術に関する研究
- 2) 水再生システムの実現性、安全性評価に関する研究

具体的には、地下水創造研究、地下水利用研究、都市雨水水質管理研究、都市熱管理研究、市民参加・メンテナンス研究、そして安全性評価等が特に必要な研究分野となる。下に本構想のコンセプト図を載せる。



コミュニティレベル水管理システムの概略図

(図中の研究者名は該当項目を専門とする我が国の代表的な研究者である)

1. はじめに

膜分離活性汚泥法(Membrane Bioreactor: MBR)とは、活性汚泥法と膜分離法を組み合わせたプロセスであり、通常、分離膜としては精密濾過膜(Microfiltration: MF)ないしは限外濾過膜(Ultrafiltration; UF)が使用される。膜分離活性汚泥法は膜の固液分離作用で汚泥流出が阻止されることにより、バイリアクターの生物濃度を高められるので、装置の小型化が可能であることや余剰汚泥の生成量が少ないこと等が利点である。特に膜分離により、汚泥の沈降性に処理水質が全く影響されないと言う大きな長所を有する。最近では、大量製造により膜モジュールの販売コストも低下し、廃水処理への適用にあたって経済的な妥当性もより高まっている。このような背景をもとに、現在日本を筆頭に世界で小規模の下水処理を中心に様々な分野で広範囲に適用されはじめている^{1), 2), 5)}。

一方、近年UF膜と逆浸透(Reverse Osmosis; RO)膜との中間領域の阻止性能を持つナノ濾過(Nanofiltration; NF)膜の開発が進められている。NF膜は、以前はルーズ逆浸透膜と呼ばれていたが、適用範囲が広がることで現在はNF膜という新たな分類がなされている。NF膜は、おおよそ2nmより小さい程度の粒子や高分子が阻止される圧力駆動の膜分離プロセスとされている(なお、精密濾過(MF): >0.1 μ m, 限外濾過(UF): 0.1 μ m~2nm)。しかし、一般的にNF膜はUF膜とRO膜の中間の細孔径をもつ(細孔径1-2nm, 分画分子量200-1000程度)ことに加えて、膜素材表面に荷電を持つ膜を指している。すなわちNF膜では、(1)細孔による分離効果(篩い効果)、(2)膜表面の荷電による静電的な分離効果、(3)水中物質の膜への親和性による分離効果等が組み合わされて、その膜固有の阻止性能及び透過性能を示す。NF膜の中には膜自身の荷電により、1価イオン(例えばNa⁺)は通し、2価イオン(例えば

Mg²⁺)は阻止できるものもあり、また細孔径も製造法を変えることにより制御できるので、NF膜はこれら細孔と荷電の違いにより特徴のある分離性を付与することができる。

この特性により、最近の環境分野の複雑かつ高度な要求に応えるものとしてNF膜の水浄化プロセスへの応用が注目されている。欧米においてはNF膜は地下水・河川水からの有機溶剤、農薬除去を目的とした浄水プロセスとして多く適用されており、大規模なNF膜プラント(例えば、処理量140,000m³/日)が続々と採用されている。また、フミン質、難分解性有機汚染物質(Persistent Organic Pollutants, POPs)、重金属イオン、内分泌攪乱物質(Endocrine Disrupting Chemicals, EDCs)等の分離除去の要望が多いので、今後NF膜の分離特性が有効に利用されると予想されている²⁾。更に、低圧下で運転できるNF膜モジュールが続々開発されて来っており、電気料金等ランニングコストの面でもまた、膜モジュールそのもののコストも下がってきており、水浄化への適用可能性が高まっている。

2. 研究目的

前述のように、精密濾過(MF)及び限外濾過(UF)膜を用いた膜分離活性汚泥法は既に小規模排水処理を中心に実用化されている。近年、再生水利用や難分解性有機汚染物質、内分泌攪乱物質、医療起源の抗生物質等の微量有害物質の存在などがクローズアップされ、より高度な汚水浄化設備の開発が求められている。このような要求に応えるために、既存のMF・UF膜より分離性能の優れたNF膜を膜分離活性汚泥法に導入検討を考える事を考え筆者らの研究グループは近年研究を続けてきた。現在、実用的な面においても、超低圧で運転が可能であるNF膜モジュールが各社から続々と開発されており、処理水を低コストで市

場に提供できるようになってきた。

NF膜を用いたバイオリアクター (NFMBR) は小規模の分散化された処理施設として、図1に示したように下水再生及び再利用に適用させることができる⁴⁾。

処理水の TOC 1mg/L 以下は得られなかった。この実験の結果を基にし、本研究では実下水を処理対象として浸漬ナノ濾過膜分離活性汚泥法の運転を試みその特性を調べた。

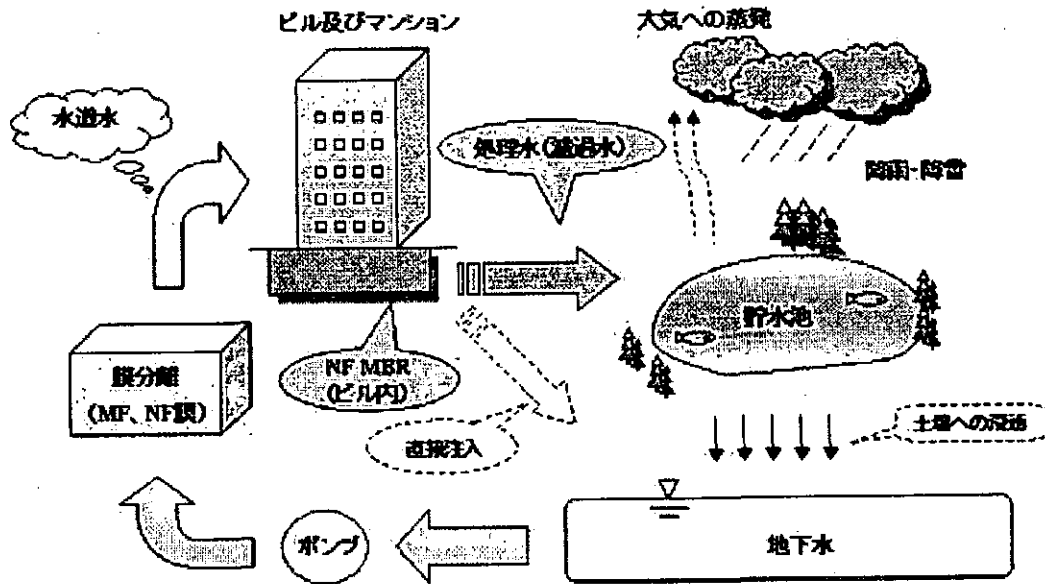


図1. ナノ濾過膜分離活性汚泥法 (NFMBR) の利用例

しかし、実際に NF 膜を下水処理に適用した例としては標準活性汚泥法による前処理及びその処理水を NF 膜で処理したもの以外は全く報告されていない。また、下水をそのまま NF 膜で処理することは急速な膜ファウリングが起こるため、実用化できない。そこで、筆者らの研究グループは溶解性や有機物や微細有機物などの膜ファウリングにかかわる物質を微生物によって除去し、ファウリングを起こさないようにデザインされた新たなシステムとして NFMBR を提案してきた。

本研究を行うに先立ち、人工下水を浸漬型ナノ濾過膜分離活性汚泥法を用い、処理を試みた^{5),6)}。その結果、膜間圧力及び濾過水量は大きく変化せず、約2ヶ月間にわたって安定した運転が可能であり、その際の濾過水の TOC 濃度は 2.5mg/L 前後であり、筆者らの研究グループが目標としている

3. 実験方法

本研究に使用された NF 膜の諸元を表1に示した。今回の実験では東洋紡績(株)の3酢酸セルロース (Cellulose Triacetate ; CTA) 系 (HA3110EI, 表面積 9 m², 塩阻止率 94 %) とポリアミド (Polyamide ; PA) 系 (HS3110EI, 表面積 9 m², 塩阻止率 94 %) のナノ濾過中空糸膜モジュールを用いた。実験設備は東京都芝浦下水処理場内に設けられた。実験装置の概略図を図2に示した。有効容積 33 L の透明 PVC 製円筒形リアクター2つに各々3つの NF 膜モジュールを浸漬させた。更に、酢酸セルロース膜の場合、微生物による加水分解及による膜材質の劣化が起こる事が予測されるので、それを防止するため (ポリアミドの場合は3酢酸セルロース膜との比較の為) 水道水による膜洗浄を行った。洗浄の方法によって洗浄無

表 1. 使用した膜の仕様

膜	製造社	膜材質	膜モジュールの形式	塩阻止率(平均値)*
NF : HA3110E1**	東洋紡績(株)	3 酢酸セルロース (CA)	中空系式	94 %
NF : HS3110E1**	東洋紡績(株)	ポリアミド (PA)	中空系式	94 %
MF	三菱レイヨン(株)	ポリエチレン	中空系式	-

*実験条件 : 500 mg/L NaCl 水溶液、操作圧力 0.98 Mpa、温度 25 °C、回水率 30 %

**膜表面積 : 9.0 m²

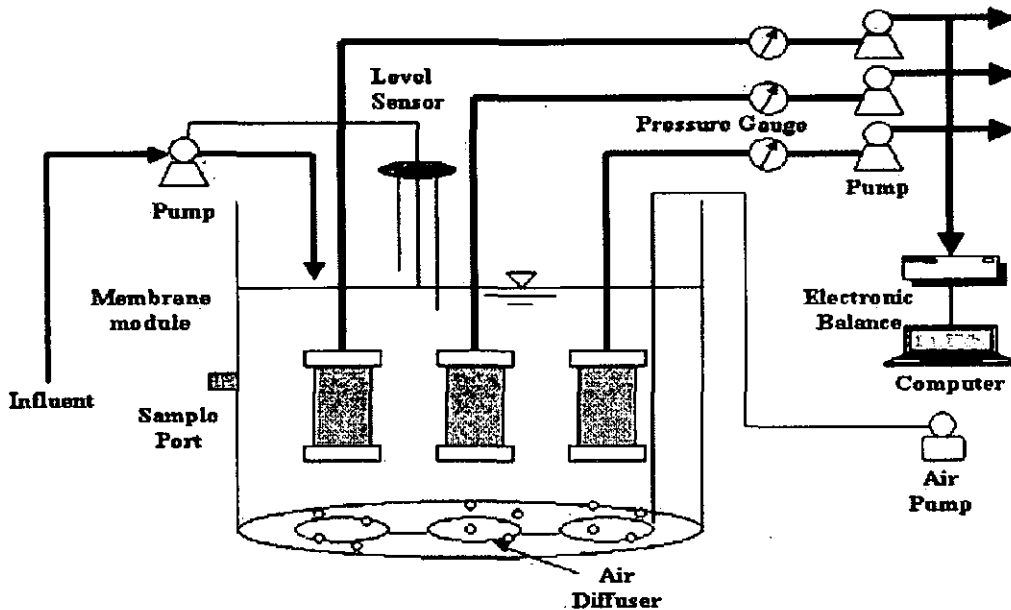


図 2. 実験装置概略図

しの系を CTA1 ならびに PA1, 1 回/日の洗浄を行った系を CTA2 並びに PA2, そして 2 回/日の洗浄を行った系を CTA3 及び PA3 とした。

連続実験は表 2 に示した条件下で行った。急速なファウリングを防止する為、低透過流束、かつ、間歇式の条件でポンプ吸引を行った。本実験では膜透過流束の変化、有機物質除去性能、窒素及びリン除去性能等をモニタリングした。また、既存の MFMBR との諸パラメータの比較を行うため、容量 10 L のリアクターに三菱レイヨン製 MF 膜 (表面積 0.2 m²) を浸漬させ、同実験条件下で運転を行った。

表 2. 実験条件

リアクター容量	33 L
水理的滞留時間	24 hrs
汚泥滞留時間	20 days
初期投入汚泥濃度	約 2,400 mg/L
吸引モード	間欠式運転 (5 分運転、5 分休止)

4. 実験結果及び考察

4.1. 膜間差圧及び膜透過水量の変化

図 3 に 3 酢酸セルロース (CTA) 膜を用いた NF MBR の膜間差圧及び膜透過水量の経時変化を示した。それによると、実験開日からかなり高い

膜間差圧 (約 60 kPa) を観測し、そのまま運転を続けたところ 10 日後には膜間差圧は約 80 kPa 以上に達し、正常運転を続けられない状態になった。

た NF 膜はスパイラル状に巻き上げたものであり、膜系の間が非常にタイトであるので、膜系の間には物質伝達流 (convection flow) が起こりにくい状

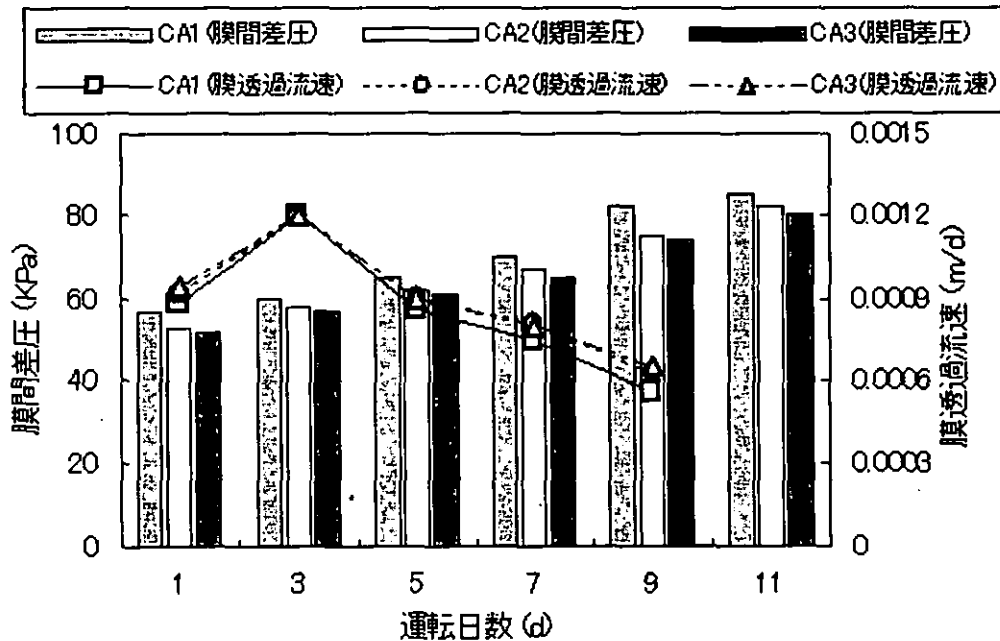


図3. 3 酢酸セルロース膜 (CA) の膜間差圧 (TMP) と流速の関係

筆者らが以前に行った 2 酢酸セルロース膜を使った実験⁵⁾では膜間差圧は 20-40kPa の間に収まっており、特に運転が進むに従って特に上昇することも見られなかった。この違いは、1) 3 酢酸セルロースの高い塩及び有機物除去率とそれによる膜表面での濃度分極現象 (Concentration Polarization; CP) の発生とバイオリアクター内の物質蓄積、または、2) 実験で使われた膜モジュールの独特な形状による濃度分極現象の深化であると推察する。

1) の原因は実験企画当初から予想していたことで、それを抑制する為、バイオリアクター内の汚泥を適宜引き抜き MLSS 濃度の調整を行い、SRT を約 20 日に維持し運転を行った。しかし、汚泥を引き抜いても膜間差圧の増加と膜透過水量の低下問題は解決できなかった。これは、NF 膜の高い塩阻止率のみならず膜モジュールの独特な形状によることと考えられる。本研究で用い

態だったと思われる。それによって、阻止された塩による濃度分極現象が一層顕著になって膜間差圧の増加とそれに伴う膜透過水量の低下という現象を招いたものと思われる。これを解決するために、実験 2 日目から強制的にポンプによって、膜モジュール内外の液を循環させた。その結果、2, 3 日間は効果があったが結局、膜間差圧の増加の解決には至らなかった。

図 4 は、ポリアミド膜を用いた NF MBR の膜間差圧及び膜透過水量の経時変化を示した。このプロセスでは 3 酢酸セルロース膜より膜間差圧の上昇及び膜透過水量の低下が顕著に現れた。この原因としては、膜モジュールの形状は同じものに関わらず、3 酢酸セルロース膜より塩阻止率が高いからであると考えられる。膜間差圧及び膜透過水量の変化傾向は PA 膜と CTA 膜でほぼ同様であった。この高い塩阻止率は廃水の浄化をする上では必ずしも必要な物ではなく、むしろ高い有機物

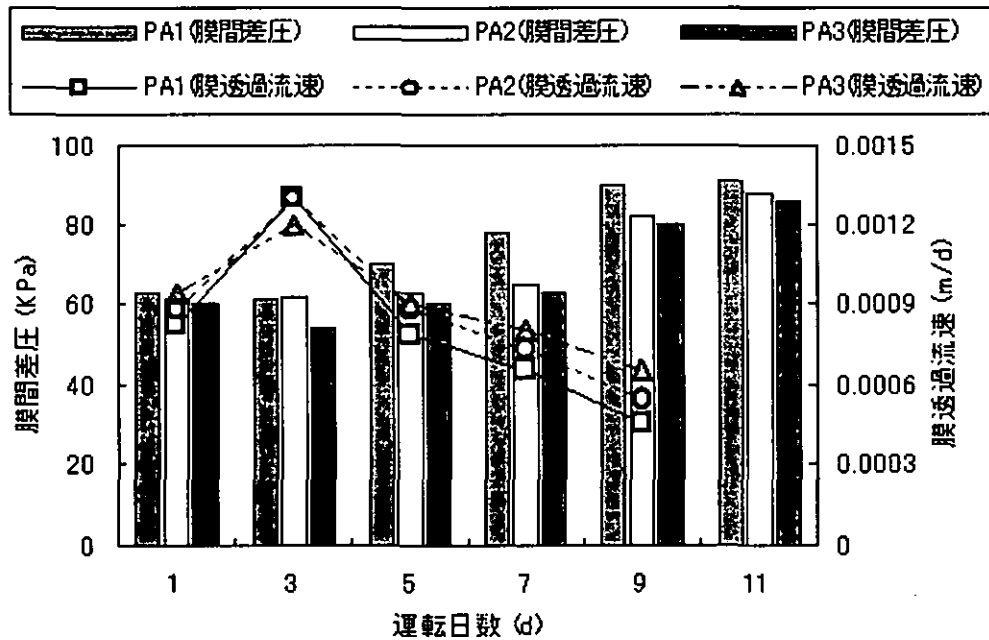


図4. ポリアミド膜 (PA) の膜間差圧 (TMP) と流速の関係

の阻止率を持つが濃度分極現象を起こす原因ともなる塩阻止率は低いNF膜が水の浄化への応用には適している。しかし、現在のところ、そのようなNF膜は一般に市販されていない。

4.2. 各NFMBRプロセスでの処理水質

表3に各リアクターの上澄み水及び濾過水のDOC濃度, pH, 電気伝導度, 陰イオン濃度 (Cl⁻,

SO₄²⁻)の平均値(実験期間:10日間)をそれぞれのモジュール(CTA1~3とPA1~3)毎に示した。その結果, 予想通り全般に良好な濾過水が得られた。特に, ポリアミド系の膜の場合, DOC 1.0 mg/Lを下回る水質が得られた。一方, 陰イオンに関して, Cl⁻は60-70%, SO₄²⁻は90%以上の阻止率を得られた。この結果から, NFMBRを擁したバイオリアクターでは塩類が非常に蓄積されやす

表3. 各リアクター内の上澄水及び処理水の平均水質 (1)

項目	DOC (mg/L)	pH	電気伝導度 (mS/m)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	
原水(流入下水)	84.5 (TOC)	7.53	200	590	60.5	
MF MBR	上澄水	10.2	6.26	146	449	74.3
	濾過水	6.48	6.16	137	424	75.4
CA MBR	上澄水	12.0	6.19	180	512	178
	濾過水 #1	1.55	6.46	85.1	223	18.7
	濾過水 #2	1.36	6.53	60.5	143	11.1
	濾過水 #3	1.74	6.48	67.8	163	16.0
PA MBR	上澄水	11.9	6.20	185	525	397
	濾過水 #1	0.86	6.40	83.1	255	4.56
	濾過水 #2	0.99	6.39	82.9	238	4.76
	濾過水 #3	0.68	6.40	82.7	241	2.89

いことが分かった。この現象は膜近傍の塩濃度を高め（濃度分極）、膜間差圧を増大させる要因であり、これはこの実験で使用した NF 膜の欠点である。前述したように、今後、塩の阻止率は低い有機物の阻止率の高い NF 膜の開発が望まれる。

表 4 は、栄養塩類である窒素 (N) とリン (P) 濃度の平均値 (実験期間: 10 日間) をそれぞれのモジュール (CTA1~3 と PA1~3) 毎に示した。窒素もリンも洗浄の方法による大きな違いは見られなかった。NF 膜の全窒素の除去率は CTA 膜が平均 43% (硝酸イオン除去率は 45%), PA 膜の場合は 44% (硝酸イオン除去率は 45%) であり、全リン (T-P) 除去率は CTA 膜が 87% (リン酸イオン除去率: 99%), PA 膜は 93% (リン酸イオン除去率: 100%) であった。このような処理結果は主に膜の荷電性による硝酸イオン (NO_3^-) 及びリン酸イオン (PO_4^{3-}) の阻止によるためと考えられる。そして、リン酸イオンの場合、硝酸イオンよりイオン価が大きく、阻止率が高かったことも明らかになった。

一方、以前 2 酢酸セルロース NF 膜を用いた実

験においては運転を長期間続けると膜自身の物理的強度が劣化してくるといった問題が生じたが、この研究で使用した CTA 並びに PA 膜に関してはそのようなことはなく、物理的強度も保たれた。PA 膜の方は元々生物分解しない材料であるが、TCA は生物分解される可能性があったが、この実験条件においては生物分解しにくい材料であったと思われる。

5. まとめ

本研究は今まで例の無かった NF 膜とバイオリアクターの組み合わせを実下水に対してその適用性を検討した物である。特に今回の研究では、高品質の処理水質と高い耐微生物分解性を狙い密度の高い 3 酢酸セルロース膜とポリアミド膜を使用した。

約 10 日間の運転結果から、NFMBR は MFMBR より良い処理水質が得られることがわかった。ポリアミド膜の場合、DOC 濃度が 1.0mg/L 以下になり満足できる処理水質となった。更に、リンの場合、3 酢酸セルロース系及びポリアミド系 NF 膜

表 4. 各リアクター内の上澄水及び処理水の平均水質 (2)

項目	硝酸化合物		リン化合物		
	$\text{NO}_3\text{-N}$ (mg/L)	T-N (mg/L)	$\text{PO}_4\text{-P}$ (mg/L) ¹⁾	T-P (mg/L) ²⁾	
原水 (流入下水)	N. D.	40	4.09	9.65	
MF MBR	上澄水	28.9	39	5.29	7.28
	濾過水	29.1	38	4.94	6.47
CA MBR	上澄水	40.6	55	8.86	11.4
	濾過水 #1	26.4	35	1.10	2.08
	濾過水 #2	19.2	28	N. D.	1.23
	濾過水 #3	21.2	31	N. D.	1.60
PA MBR	上澄水	39.8	54	11.3	14.1
	濾過水 #1	21.1	29	N. D.	0.85
	濾過水 #2	22.6	31	N. D.	1.05
	濾過水 #3	22.3	31	N. D.	1.21

1) リン酸イオン ($\text{PO}_4\text{-P}$) の場合、イオンクロマトグラフィ (IC7000、横河) 法をもちい、リン酸イオン濃度が 1 mg/L 以下の場合、測定が出来なかった。

2) 全リン (T-P) はペルオキシニ硫酸カリウム分解 - アスコルビン酸還元 吸光度法で測定した。

は膜分離のみの除去効率で 80 - 90%を得た。しかし、窒素の除去率はリンより低く、35 - 45%だった。ただし、窒素は生物学的にも除去が可能であるため、膜の分離性能に多く依存せず、嫌気-好気微生物を組み込んだ脱窒システムなどを構築することも考えられる。

本研究では使用した NF 膜では膜間差圧が高くなり、NFMBR プロセスの長期間に亘る安定運転はできなかった。長期運転を実現するためには、膜で起こっている濃度分極現象を解決しなければならない。この現象を解決するためには塩の阻止率が低く有機物の阻止率の高い NF 膜の開発が望まれる。結果として長期運転はできなかったが、処理水質の面と耐生物分解性の面では高い評価が得られ、NF 膜を使用した膜分離活性汚泥法の新しい応用分野が考えられる。

<参考文献>

1. T. Stephenson, S. Judd, B. Jefferson and K. Brindle, Membrane bioreactors for wastewater treatment, IWA Publishing, London, 2000
2. C. Visvanathan, R. Ben Aim, and K. Parameshwaran, Membrane separation bioreactors for wastewater treatment, Critical Reviews in Environ.Sci. Technol., 30 (2000), 1-48.
3. T. Wintgens, M. Gallenkemper and T. Melin, Endocrine disrupter removal from wastewater using membrane bioreactor and nanofiltration technology, Desalination, 146 (2002), 387-391
4. W. W. Eckenfelder, J. F. Malina, Jr., J. W. Patterson, and T. Asano, Wastewater reclamation and reuse, Water quality management library, Vol. 10, Technomic Publishing, (1998)
5. S. Dockko and K. Yamamoto, Wastewater treatment using directly submerged nanofiltration membrane bioreactor, Proceeding of the International Conference on Membrane Technology for

Wastewater Reclamation and Reuse, Tel-Aviv, Israel, 21-31, 2001.

6. J.H. Choi, S. Dockko, K. Fukushi and K. Yamamoto, A novel application of a submerged nanofiltration membrane bioreactor (NF MBR) for wastewater treatment, Desalination, 146 (2002), 413-420

論文発表

福士謙介、山本和夫、崔宰薫、実下水への適用を目的とした浸漬型ナノ濾過膜分離活性汚泥法の開発、用水と廃水、46巻、P61-66、2004

杉村昌紘、福士謙介、島崎 大、山本和夫、バングラデシュにおけるヒ素汚染地下水の浄化装置の評価とヒ素除去機構の解明、土木学会論文集、掲載決定

学会発表

M. Thanuttamavong, K. Yamamoto, K. Fukushi, Ultra Low-Pressure Nanofiltration of River Water for Drinking Water Treatment: A New Approach of Steric Hindrance Modeling for Prediction of Mixed Solute Rejections, Presented in the Oral Session at Asian Waterqual, Bangkok, Thailand, 2003.

Faisal Ibney Hai, Kensuke Fukushi, Kazuo Yamamoto, Treatment of textile wastewater: membrane bioreactor with special dye-degrading microorganisms, Presented in the Oral Session at Asian Waterqual, Bangkok, Thailand, 2003.

知的財産権の出願・登録状況
なし

II 分担研究報告書

厚生科学労働研究費補助金（がん予防等健康科学総合研究事業）
分担研究報告書

メンブレンバイオリアクターによる環境ホルモンの除去に関する研究

分担研究者 渡辺 義公 北海道大学大学院工学研究科教授

研究要旨

21世紀型リサイクル社会に対応するための統合的水管理を目指した新しい水代謝システムのための超高度下水処理法について提案し、微量汚染化学物質の除去率が飛躍的に高まることを明らかにした。

A. 研究目的

前凝集沈殿・メンブレンバイオリアクター(MBR)を用いた都市下水処理は、現行標準活性汚泥法(A.S.)に比較して、省スペースで短時間に高度な処理水が得られることが既往の研究において報告されている。しかしそれは有機物、窒素およびリンに関してであり、微量有害物質の除去性については知見がほとんど得られていない。そこで本研究では微量有害物質のうち女性ホルモン様物質に着目し、A.S.および前凝集沈殿・MBRにおける除去性の相違について検討を行った。また処理過程における女性ホルモン様物質の挙動についても検討を行った。

B. 研究方法

札幌市A下水処理場内(合流式下水道区域)にパイロットスケールの前凝集沈殿・MBR装置を設置して連続運転を行った。同処理場の最初沈殿池流出水を噴流攪拌固液分離装置(JMS:処理能力50m³/day)による凝集沈殿処理を施した後に、MBRに通水した。JMSでの水理的滞留時間(HRT)は1.5時間である。MBRは、回転平膜装置(UF

膜:75万Da:ポリスルホン)、中空糸MBR装置(4系列、MF膜:0.2μm:ポリエチレン)、平膜装置(MF膜:0.1μm:PVDF)の3種類を運転し、それぞれの流入水及び透過水を採水して試料とした。またA.S.に関しては、同処理場内の最初沈殿池流出水と最終沈殿池流出水を採水して試料とした。溶解性エストロゲン様物質濃度測定には抗原抗体反応に基づいたELISA法(ELISAキット:日本エンバイロケミカルズ社製)を用い、E2とEstrogen(E1、E2およびエストリオールの総量)について定量を行ったろ紙上に残存する活性汚泥を、ろ紙とともにメタノール/1M酢酸緩衝液(9/1)100mlを入れたメジューム瓶に入れ、強振後、20分間の超音波処理を施した。その後抽出液を遠心分離、ガラス繊維ろ紙で吸引ろ過したものを懸濁態試料とした。その後の手順は溶解成分と同様であり、C18を用いて濃縮後、ELISAキットを用いてE2及びEstrogenの定量を行なった。

C. 研究結果及び考察

E2は、A.S.によって平均で約60%の除去がなされていた。しかしMBRを用いた処

理は最高で90%（平膜装置）に達し、さらに高い除去率を得ることが出来た。MBR内ではA.S.に比べてMLSS濃度が高かったため、E2のより高度な除去がなされていたと考えられる。また懸濁性有機物等に関しては非常に有効な除去手段である凝集沈殿は、E2に関して、除去効果がほとんど認められなかった。また Estrogen に関しても同様に、凝集沈殿による除去効果はほとんど認められなかった。最初沈殿池流出水中の有機物は、30~40%程度が懸濁態として存在していた。しかし E2 の場合には90%以上が、Estrogen の場合には99%が溶存態として存在していた。E2は生物分解によりエストロゲン活性がE2の0.2~0.5倍のE1へと変化する。よって同程度の Estrogen 濃度において、Estrogen に占めるE2の割合が小さいほど、エストロゲン活性は低くなる。A.S.と比べてMBRは、E2と同様に Estrogen の除去に関しても、同等もしくは優れた除去率が得られていた。また E2/Estrogen の存在割合を見ると、A.S.ではその割合が変化していないのに対し、MBRでは減少していた。これらのことから MBR を用いた処理は、エストロゲン活性のより低い処理水を得られることが認められた。MBRにおける女性ホルモン様物質の処理は、膜による除去（ふるいわけ+膜への吸着）、生物分解、汚泥への吸着の3種類のメカニズムが考えられる。膜によるふるいわけに関しては、本実験で使用した膜のうち最も小さな細孔径を持つ膜の分画分子量（回転平膜：75万Da）と対象としている女性ホルモン様物質の分子量（E2：272、E3：288）との間に大きな差異が存在する。したがって膜によるふるいわけは、女性ホ

ルモン様物質の処理に寄与していなかったと考えられる。また女性ホルモン様物質の膜への吸着に関しては、共存物質が多種多量に存在する実下水の連続運転において膜の吸着容量は短期間で飽和に達すると考えられ、女性ホルモン様物質の処理にはほとんど影響を与えていないと考えられる。よって生物分解と汚泥への吸着が MBR による女性ホルモン様物質除去に大きく寄与していたと考えられる。

D. 結論

- ・MBRはA.S.と比べて、女性ホルモン様物質に関して高い除去率を示した。
- ・MBRは女性ホルモン様物質の処理に関して、①高い生物分解能を持つ、②高MLSS濃度のため大きな汚泥吸着容量を持つ、③膜細孔径以上の粒径を持つ溶存有機物と結合し透過水への流出を防ぐ、という3つの長所を持つことが分かった。
- ・MBRは高MLSS濃度を保持できるため、生物活性が低下した場合においても、汚泥等に多量のE2を吸着させ膜により分離し、長時間かけて生物分解が進行することが示唆された。

G. 研究発表

2. 学会発表

久保広明、岡部聡、木村克輝、渡辺義公、MBR(Membrane Bioreactor)を用いた都市下水処理システムにおける女性ホルモン様物質の挙動に関する研究、第38回日本水環境学会年会講演集、P363、2004.3

塩素および二酸化塩素処理水の染色体異常誘発性の生成・低減過程に関する研究
分担研究者 伊藤 禎彦 京都大学大学院工学研究科・教授

研究要旨

消毒処理後の染色体異常誘発性の変化を測定するとともに、塩素および二酸化塩素の染色体異常誘発性の大小関係の相対的な変化を推定した。塩素処理水と二酸化塩素処理水の染色体異常誘発性が緩やかに生成し、最大となった後、低減する過程を把握した。また、塩素処理水と二酸化塩素処理水では、染色体異常誘発性の生成に要する時間や、その後の低減過程での染色体異常誘発性の低下速度が異なることがわかった。さらに、処理水中に消毒剤が残留するほど、染色体異常誘発性の低減は緩やかであるが、その傾向は特に塩素処理水で顕著であった。この染色体異常誘発性の低下速度は、二酸化塩素処理水の方が1.4～1.9倍小さく、より安定であった。以上の結果から、消毒方法を、現行の塩素消毒の運用条件をそのままとして二酸化塩素に変更するならば、処理水の変異原性を塩素の場合の70～80%程度に低減できると推定した。しかし、滞留時間が増大するほど、塩素処理水と二酸化塩素処理水の変異原性の差が縮まっていくことを指摘した。また、二酸化塩素を使用すれば、有機塩素化合物の生成量は塩素の場合と比較してはるかに少なくなるものの、処理水の変異原性の強さを大きくは低減できないことを指摘した。

A. 研究目的

水道原水が多種多様な有害化学物質を含んでいる現状にあって、望まれる浄水処理とは、微量化学物質を分解・除去して有害性を減少させ、かつ、フミン物質を中心とする有機物からの有害性の生成を最小限に抑えることが可能な処理法である。本研究は、この課題の中で、特に消毒処理にともなう副生成物による有害性の生成問題を取り扱う。

水道水の消毒法について、塩素の代替消毒剤に関する調査研究が進められ、導入のための有益な情報が蓄積されてきた^{1, 2, 3, 4, 5)}。これに伴い消毒処理水の変異原性に関しても知見が集積されてきている。住友ら^{6, 7)}は、独自に検討を行い、処理水の変異原性、微生物の不活化力、および消毒剤の残留性の観点から、単一の消毒剤としては二酸化塩素が消毒剤として優れた特性を有していることを示している。高効率浄水処理開発研究（ACT21）の成果¹⁾でも、二酸化塩素は十分に実用化の域に達した技術であると評価されている。

これまでに、特に塩素処理水については、副生成物の有害性の観点から、数多くの調査研究が行われてきている。その結果、塩素処理水の変異原性そのものの特性についての知見がいくつか得られてきた。そのうちの代表的なもののひとつは、変異原活性は、水環境中のpHや温度の影響を受けやすく、高pH条件や高温の条件では変異原性は低下しやすいというものである^{8, 9)}。他のひとつは、変異原性試験のための試料調製段階において、脱塩素を目的として還元剤を添加すると、変異原性は大きく低下する事実で

ある^{9, 10, 11)}。これらの結果は、塩素処理水の変異原性は、安定なものではなく、水中における種々の因子によって変化しうることを示していると考えられる。

このような観点から著者らは、塩素および二酸化塩素をとりあげ、その処理水の変異原性の安定性に着目した検討を行った^{12, 13)}。変異原性は、染色体異常試験によって測定している。この結果、塩素および二酸化塩素処理水の染色体異常誘発性は安定なものではなく、次第に低下していくことを示し、その原因は加水分解と考えられることを示した。実際の水道水を用いた実験でも、塩素処理によって生成した変異原物質が時間とともに分解し、pH値が高いほど低下速度が大きいことが示されている^{14, 15)}。さらに、その低下速度は二酸化塩素処理水の方が塩素処理水の11倍小さく、より安定であることが明らかとなった¹³⁾。したがって、処理を行った時点では、二酸化塩素処理水の方が変異原性は低いものの、給水過程においてその差は縮まっていくことを指摘した。

以上の結果は、消毒処理水の変異原性には、それが生成する過程と、やがて低減していく過程とがあることを示すものである。そして、塩素と二酸化塩素では、生成した変異原性の強さ、生成および低減の速度が異なる。したがって、二酸化塩素の導入にあたっては、これらの特性を塩素と比較しつつ把握し、適切に使用することが重要であるといえる。以上をふまえて本研究は、消毒剤注入後の変異原性について、その生成から低減に至る変化過程を詳細に調べ、給配水過程における変異原性の変化を推定する