

(E1(Estron), E2, E3(Estriol))ELISA キット¹⁶⁾を用いた。

3. 結果と考察

3.1 エストロゲン様物質の処理性

最初沈殿池の流入(沈砂池流出水)と流出を比べることで、沈殿プロセスによる除去効果の検討を行うことができ、JMSの流入(最初沈殿池流出水)と流出を比べることで、凝集沈殿プロセスによる除去効果の検討を行うことができる。最初に、最初沈殿池の流入と流出を比較すると、有機物は約30%除去されたのに対して、EstrogenおよびE2は、その濃度にほとんど変化が観察されなかった。よって、最初沈殿処理は、女性ホルモン様物質の除去に関して、ほとんど影響を与えないということが認められた。

次にJMSの流入(最初沈殿池流出水)とJMS流出を比較すると、有機物は約50%除去されているのに対して、EstrogenおよびE2は、最初沈殿池の場合と同様に、流入と流出でその濃度にほとんど変化は認められなかった(図-2)。この結果より、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。他の報告においても⁹⁾、標準活性汚泥法の沈殿処理(最初沈殿地)において、女性ホルモン様物質はほとんど除去されていないという報告がなされている。また、天然由来の女性ホルモンではないが、性質や分子量の似ている医薬品を対象として行った研究では、Jar-Test及び実規模浄水場での測定の結果、凝集沈殿処理は医薬品の除去に関して効果的でないという結果が得られている⁶⁾。これらの報告は、本研究で得られた結果と一致するものであった。

図-2に各処理過程における処理水のTOC及びE2濃度を示した。標準活性汚泥法(A.S.)では、有機物に関しては、最初沈殿池において約30%除去され、エアレーションタンク内の生物処理及び最終沈殿池におい

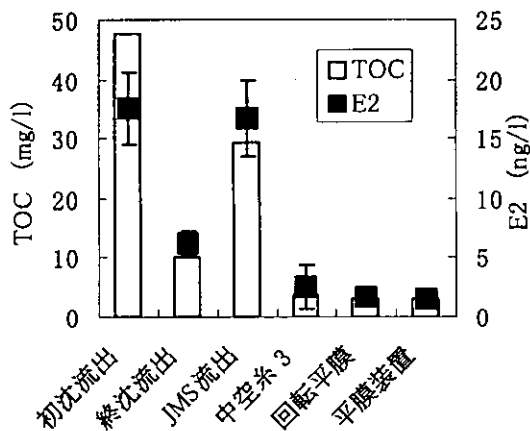


図-2 A.S.とMBRsのE2処理性の相違

て残りの6割が除去されていた。一方、E2に関しては、最初沈殿池においてその濃度はほとんど減少していなかった。しかし続くエアレーションタンク内の生物処理において、E2濃度は約65%減少していた。既往の研究では、標準活性汚泥法の生物処理においてE2は60~90%以上除去できると報告されている^{3,5,7-10)}。この除去率のばらつきは、もちろん流入水中のE2濃度や生物処理方法、生物活性の違いによるものであると考えられるが、E2の測定方法によっても大きく変わってくる。測定方法としてELISA法を適用しているMatsuiらの論文⁹⁾とNasuらの論文¹⁰⁾では、生物処理でのE2の除去率は、本研究で得られた結果とほぼ同範囲(60~70%)であった。またその後の高度処理によって、2次処理水中に残存するE2のうち約半分をさらに除去することが可能であった。

Estrogenに関しては、E2と同様に、最初沈殿池においてその濃度はほとんど減少していなかった。しかし続くエアレーションタンク内の生物処理において、Estrogenは、約80%除去されていた。そして高度処理においては、2次処理水中に残存するEstrogenのうちさらに約40%を除去することが可能であった。E2とEstrogenの除去率を、プロセスごとに単純比較すると、最初沈殿池においてはほぼ同程度であり、活性汚泥処理においては、E2が約65%に対し、Estrogenは約80%とEstrogenの方が高い除去率を示し、砂ろ過プロセスにおいては、E2が約50%に対し、Estrogenが40%とE2の方がやや高い除去率を示した。しかしながら、E2とEstrogenの除去率の差は僅かであり、標準活性汚泥法においてE2とEstrogenは、ほぼ同じ挙動を示すことが認められた。

一方、前凝集沈殿-MBRプロセスにおいて有機物は、まずJMSにて流入水中の有機物の約半分が除去され、その後の膜分離活性汚泥法による生物学的酸化と精密な固液分離によって、残存する有機物の90%が処理されている。また前凝集沈殿を行っていない中空糸膜ろ過装置NO.2においても、MBR内の活性汚泥処理および膜による固液分離によって流入水(最初沈殿池流出水)中の有機物のおよそ95%が除去されていた。E2に関しては、MBRを用いた処理は最高で90%(平膜装置)に達し高い除去率を得ることが出来た。この理由として、MBR内ではA.S.に比べてMLSS濃度が高いうえSRTが極めて長いため、E2のより高度な除去がなされていたと考えられる。

図-3に流入水中のE2、Estrogenの存在形態を示す。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。凝集沈殿処理において女性ホルモン様物質がほとんど除去されなかったのは、この流入水中の存在形態のためであったと考えられる。

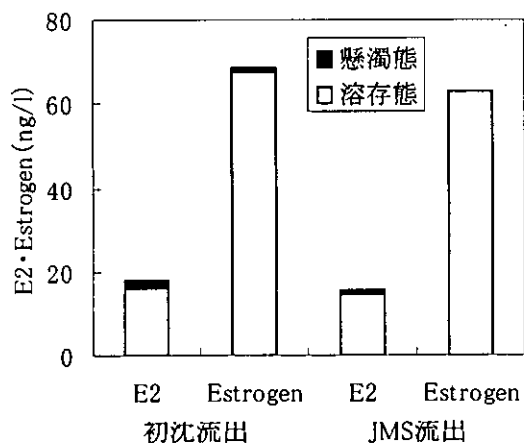


図-3 E2, Estrogenの流入水中存在形態

図-4 に各処理過程における処理水の Estrogen 濃度及び E2/Estrogen 率を示す。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¹²⁾。よって同程度の Estrogen 濃度においても、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 30%以下まで減少していた。これらのことから MBR を用いた処理では、生物学的酸化により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。

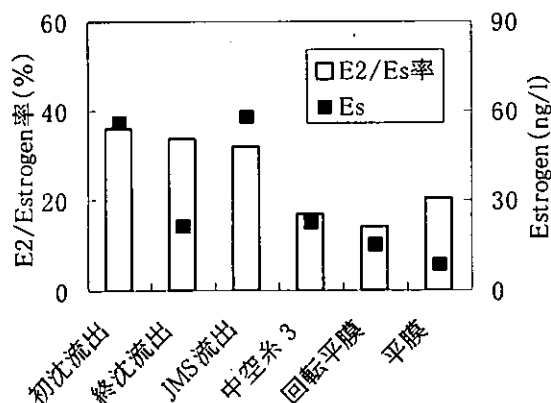


図-4 A.S.とMBRsのEstrogen処理性の相違

連続運転中、ポンプ故障に伴い運転を4日間停止した。運転再開後は MBR の処理性能が一時的に低下することが予想された。図-5 に運転再開3日後および

25日後の MBR 流入水及び透過水の TOC 及び Estrogen 濃度を示す。グラフから時間の経過に伴い TOC 及び Estrogen の除去率がともに改善されたことが分かる。このことから、MBR において低有機物濃度の透過水が得られている時には、Estrogen に関してもより低濃度の透過水が得られるということが示唆された。

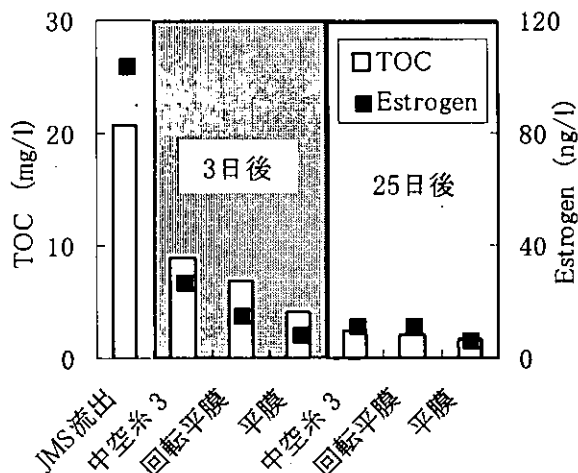


図-5 MBR透過水のTOC、Estrogen濃度

他の透過水に比べて、中空糸膜ろ過装置:系列4の透過水のみ、高い値の Estrogen が観察された。そして同時に有機物に関しても、他の MBR 透過水中の濃度と比べると高い値を示した。またこの時、膜間差圧の上昇が中空糸膜ろ過装置:系列4のみで観察された。この結果から、MBR 内の生物処理性を良好な状態で保ち、低有機物濃度の透過水を安定して得られるように MBR を運転し、なおかつ膜間差圧の上昇をできるだけ抑えるような運転をする事が、Estrogen のより高い除去率につながる、ということが示唆された。

凝集沈殿の有無および MLSS 濃度の違いによって、女性ホルモン様物質の除去率に大きな違いは認められなかった。しかしながら、MBR 内の生物処理性を良好な状態で保ち、低有機物濃度の透過水を安定的に得られるようにするには、中空糸膜ろ過装置の場合、前凝集沈殿を行い、膜分離槽内 MLSS 濃度を 10000 mg/L 付近で制御し運転することが重要である¹³⁾。また、長期的な視点で考えると女性ホルモン様物質を安定的に高い除去率を得るためには、中空糸膜ろ過装置の場合、系列4の運転が最良であるといえる¹³⁾。

E2 と TOC および E260 との間の相関、Estrogen と TOC および E260 との間の相関を考察すると、E2 に関しては、TOC との間に重相関係数 0.7 の正の相関関係が認められ、有機物処理と E2 処理がある程度連動して行われていることが認められた。また E260 と E2 との間にも正の相関関係が認められ(重相関係数 0.67)、

E260 で検出される有機物の処理と E2 処理もある程度連動して行われていることが認められた。また Estrogen に関しても、TOC および E260 との間に正の相関関係が認められ(重相関係数、TOC:0.75、E260:0.88)、Estrogen 処理と有機物および E260 で検出される有機物の処理とが連動して行われていることが認められた。

3.2 Estrogen 様物質の MBR 処理過程における挙動

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)、汚泥への吸着、生物分解の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あまり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、多種多量の共存物質が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、汚泥への吸着と生物分解が MBR における女性ホルモン様物質の主な除去メカニズムであると考えられる。

表-2 MBRおよびA.S.のE2、DOC濃度及びE260値

Sample	E2 (ng/l)	DOC (mg/l)	E260 (1/cm)
中空糸1			
槽内容存態	0.95	4.05	0.066
汚泥吸着分	12.1	—	—
透過水	1.06	2.78	0.056
中空糸2			
槽内容存態	7.07	16.24	0.145
汚泥吸着分	20.84	—	—
透過水	3.49	4.27	0.098
中空糸4			
槽内容存態	3.44	14.72	0.128
汚泥吸着分	14.14	—	—
透過水	2.72	4.41	0.103
平膜			
槽内容存態	1.24	7.64	0.09
汚泥吸着分	12.3	—	—
透過水	1.08	3.02	0.07
A.S.			
槽内容存態	9.9	16.63	—
汚泥吸着分	8.36	—	—

運転条件	No.1	No.2	No.4	平膜	A. S.
凝集沈殿	有	無	無	有	2
MLSS (g/l)	8	8	6	16	
HRT (h)	5.2	6	11	5.8	

表-2 に 2003/11/27~12/4 に採水した A.S.、中空糸 MBR 装置及び平膜装置内の E2、DOC 濃度、E260 値及びその時の運転条件を示した。表-2 中、槽内容存態とは、MBR 内および A.S.エアレーションタンク内の混合液を吸引ろ過(0.45 μm)した試料中の濃度である。また MBR 内及びエアレーションタンク内の活性汚泥に吸着して存在していた E2 濃度を汚泥吸着分として表示した。表-2 中の MBR 及び A.S.の汚泥吸着分 E2 濃度を比べると MBR の方が高い値を示し、有機物及び E2 の除去率が低かった No.2 においても、A.S.の2倍以上の E2 が汚泥に吸着していた。MBR は高 MLSS 濃度で運転を行うため、単位槽内容積あたりの汚泥吸着分 E2 量が大きくなり、さらに膜により厳密な固液分離を行えるため、透過水の E2 を低濃度にできたと考えられる。

また MBR 内では膜により膜細孔径以上の粒径を持つ溶存有機物を槽内に保持することができるため、透過水に比べて槽内混合液のほうが高い DOC 濃度および E260 値を示していた。E2 などステロイド類の女性ホルモン様物質は、E260 で検出される有機物と強く結合することが報告されており^{11, 14)}、本実験においても透過水に比べて槽内混合液は E2 をより多く結合できる有機物を保持していたと予想される。表-2 中の MBR 槽内容存態および透過水の E2 濃度を比較すると(特に No.2)、透過水のほうが低濃度であった。これは膜細孔径以上の粒径を持つ溶存有機物と E2 が結合し、透過水への流出を防いだためであったと考えられる。A.S.の場合には、槽内容存態の全て(0.45 μm 以下の有機物)が処理水中に流出してしまうため、上述の除去メカニズムは MBR 特有であると考えられる。

表-3 MBR及びA.S.のE2、Estrogen及びDOC濃度

Sample	E2 (ng/l)	Es (ng/l)	DOC (mg/l)
中空糸1			
槽内容存態	1.30	6.64	2.34
汚泥吸着分	13.69	92.52	—
透過水	1.30	7.38	1.78
中空糸2			
槽内容存態	1.57	9.87	7.51
汚泥吸着分	31.89	251.91	—
透過水	2.44	6.24	2.57
中空糸3			
槽内容存態	1.16	8.06	4.57
汚泥吸着分	18.03	150.22	—
透過水	1.37	5.07	2.93
A.S.			
槽内容存態	9.28	41.38	—
汚泥吸着分	5.62	29.78	—

運転条件	No.1	No.2	No.3	A. S.
凝集沈殿	有	無	無	1.5
MLSS (g/l)	12.2	12.8	11	
HRT (h)	4.6	5	10	

表-3 に 2004/1/14 に採水した A.S.及び中空糸 MBR 装置の E2、Estrogen、DOC 濃度及びその時の運転条件を示す。表-2 の結果と同様に本採水日においても、MBR 内の汚泥吸着分の E2 は、すべての系列において A.S.の汚泥吸着分 E2 よりも高濃度検出された。この傾向は、Estrogen に関してより顕著に表れており、No.2 では、A.S.の 8 倍の Estrogen が同体積中の汚泥に吸着されていた。

膜細孔径以上の粒径を持つ溶存有機物と E2 が結合し、透過水への溶存態 E2 の流出を防ぐという MBR 特有の除去メカニズムは、表-2 で示したように生物活性が低下し、槽内に多くの溶存有機物が蓄積していた場合 (No.2) に、より顕著に観察されていた。しかし本採水日においては、すべての MBR において良好な生物処理が行われていたため、上述の除去メカニズムは E2 に関して観察されなかった。一方、Estrogen に関しては、特に No.2 では槽内水中の溶存 Estrogen のうち約 30% が、膜細孔径以上の粒径を持つ溶存有機物との結合によって除去されていた。

3.3 エストロゲン様物質の MBR 内物質収支概算

表-2 で得られた値をもとに、流入及び流出水中の E2 濃度を一定、E2 初期槽内蓄積量=0、揮発拡散=0 と仮定して、MBR 内における E2 の物質収支を概算したところ、MBR に流入してきた E2 のほとんど (No.1:95%、No.2:80%) が、生物分解されていたことが分かった。このことから MBR は、No.1 のように生物処理が良好な場合は、その高い生物分解能によって E2 を迅速に分解する。No.2 のように何らかの原因で生物活性が低下した場合においても、汚泥などに多量の E2 を吸着させ、同時に A.S.に比べてはるかに長い SRT を維持できるため、汚泥等に吸着した E2 の生物分解が促進されることが示唆された。

また同様の概算を表-3 で得られた値をもとに、Estrogen に関しても行ったところ、流入してきた Estrogen のほとんど (No.1:85%、No.2:80%) が、生物分解されていたことが分かった。よって MBR における Estrogen の処理に関しても生物分解が最も重要なメカニズムであることが確認された。

3.4 ELISA および LC-MS-MS 定量比較結果

本研究においては、女性ホルモン様物質の評価および定量に ELISA 法を用いてきた。ELISA 法は同時に多サンプルを比較的短時間に定量できることから現在広く用いられている手法である。また高価な分析機器、熟練した技術、煩雑な濃縮・クリーンアップ操作等を必要としないなどの長所も持っている。しかしながら、

精度・感度の両面で優れており信頼性の高い測定方法である GC-MS や LC-MS-MS に比べて ELISA 法は、女性ホルモン様物質を過剰評価してしまうという欠点が報告されている¹⁵⁾。そこで、最初沈殿池流出水、JMS 流出水、最終沈殿池流出水、膜透過水 (5 系列) について、ELISA 法と LC-MS-MS 法の両分析法を用いて定量比較を行った。

E2 に関しては、ELISA 法で測定した方が、全体的に高い値を示していた。しかしながら、LC-MS-MS と ELISA との定量関係は、一般的に報告されている範囲内のものであり^{15, 16)}、LC-MS-MS、ELISA 共に適切な定量が行われていたと考える。一方で、Estrogen および E1+E3 に関しては、LC-MS-MS に比べて、ELISA のほうが低く定量していた。これらは、ELISA が LC-MS-MS に比べて、過剰定量してしまうという欠点と相反するような結果であるが、Estrogen ELISA キットの交差反応性から説明がつく。Estrogen ELISA キットは、E2 との交差性が 100% であるのに対し、E1 とは 87%、E3 とは 55% の交差性しか持っていない¹⁶⁾。また今回採水した試料は、そのほとんどにおいて E3 が 1 番高濃度に存在していた。この 2 つの事実もあわせて考えると、Estrogen 定量において ELISA のほうが低く定量していたのも当然の結果と考えられる。

4. 結論

本研究の結果から以下の結論を得た。

- 女性ホルモン様物質は、そのほとんどが流入下水中では溶存態として存在するため、凝集沈殿処理においては、ほとんど除去できなかった。
- E2 は、標準活性汚泥法の生物処理において約 65% の除去率を得ることができたが、MBR は最高で 90% (平膜装置) とさらに高い除去率が得られていた。また、標準活性汚泥法に比べて MBR は、高度の生物分解により、E2/Estrogen 率が小さくエストロゲン活性のより低い処理水を得ることができていた。
- MBR の女性ホルモン様物質の主な除去メカニズムは、①高 MLSS 濃度のため高い汚泥吸着容量を有し、かつ長時間かけて生物分解すること、②膜細孔径以上の粒径を持つ溶存有機物と結合し膜分離され透過水中へ流出しないがあげられる。
- TOC と E2 および E260 と E2 との間に重相関係数 0.7 の正の相関関係が認められ、E2 の処理特性は TOC または E260 を指標として評価できる可能性が示唆された。

以上のことより A.S. に比べて MBR は、有機物と同様女性ホルモン様物質に対しても、より高度で安定した処理を行えることが確認された。

5. 参考文献

- 1) **Desbrow, C., Routledge, E. J., Brighty, G. C., Sumpter, J. P. and Waldock, M.** (1998) Identification of Estrogenic Chemicals in STW Effluent. 1. Chemical Fractionation and in Vitro Biological Screening. *Environmental Science & Technology* **32**, 1549–1558.
- 2) **Routledge, E. J., Sheahan, D., Desbrow, C., Brighty, G. C., Waldock, M. and Sumpter, J. P.** (1998) Identification of Estrogenic Chemicals in STW Effluent. 2. In Vivo Responses in Trout and Roach. *Environmental Science & Technology* **32**, 1559–1565.
- 3) **Johnson, A. C. and Sumpter, J. P.** (2001) Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works. *Environmental Science & Technology* **35**, 4697–4703.
- 4) **Williams, R. J., Johnson, A. C., Smith, J. J. L., and Kanda, R.** (2003) Steroid estrogens profiles along river stretches arising from sewage treatment works discharges. *Environmental Science and Technology* **37**, 1744-1750
- 5) **Andersen, H., Siegrist, H., Halling-Sorensen, B. and Ternes, T. A.** (2003) Fate of Estrogens in a Municipal Sewage Treatment Plant. *Environmental Science and Technology* **36**, 4021 – 4026.
- 6) **Ternes, T. A., Meisenheim, M., Derek McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.-J., Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U. and Zulei-Seibert, N.** (2002) Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environmental Science and Technology* **36**, 3855-3863.
- 7) **Baronti, C., Curini, R., D'Ascenzo, G., Di Corcia, A., Gentili, A. and Samperi, R.** (2000) Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water. *Environmental Science and Technology* **34**, 5059 – 5066.
- 8) **Ternes, T. A., Stumpf, M., and Mueller, J.** (1999) Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *The Science of the Total Environment* **225**, 81-90.
- 9) **Matsui, S., Takigami, H., Matsuda, T., Taniguchi, N., Adachi, J., Kawami, H., Shimizu, Y.** (2000) Estrogen and estrogen mimics contamination in water and role of sewage treatment. *Water Science and Technology* **42**, 173-179.
- 10) **Nasu, M., Goto, M., Kato, H., Oshima, Y. and Tanaka, H.** (2001) Study on endocrine disrupting chemicals in wastewater treatment plant. *Water Science and Technology* **43**, 101-108.
- 11) **Yamamoto, H., Liljestrand, H. M., Shimizu, Y. and Morita, M.** (2003) Effects of physical-chemical characteristics on the sorption of selected endocrine disruptors by dissolved organic matter surrogates. *Environmental Science & Technology* **37**, 2646–2657.
- 12) **Ternes, T. A., Stumpf, M., and Mueller, J.** (1999) Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – II. Aerobic batch experiments with activated sludge. *The Science of the Total Environment* **225**, 91-99.
- 13) **Itonaga, T. and Watanabe, Y.** Performance of membrane bioreactor combined with pre-coagulation/sedimentation, Proceedings of international Specialized Conference on Creative Water and Wastewater treatment Technologies for Densely Populated Urban Areas, Hong Kong, Pp.303-304, (2002)
- 14) **Holbrook, R. D., Novak, J. T., and Love, N. G.** (2002) The role of particulate and colloidal material in the fate and transport of endocrine disrupting compounds from engineered systems. *WEFTEC* 2002.
- 15) 郷田泰弘(2002)ELISA 法による環境ホルモンの分析, 環境技術 Vol.31, No.8.
- 16) 日本エンバイロケミカルズ(株)環境汚染診断薬 17β エストラジオール ELISA キット 使用説明書

光利用型水処理の展開

分担研究者 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

研究要旨

光利用型水処理は、薬品注入を行わない、副生成物が少ない、残留性がないという長所を持つ。本研究では紫外光を用いた消毒処理と可視光を利用する処理として可視光照射下において光合成細菌及びその細胞外物質を利用する脱色処理について検討した。紫外光を用いた消毒処理については、異なる光源ランプとして低圧UVランプとパルスUVランプを用いた場合のウイルスの消毒効果について比較した。結果として特に濁質が存在する場合に、パルスUVランプの場合にテーリング現象が見られなくなり、低圧UVランプとの差違が生じることが明らかとなった。また光合成細菌による染料排水の脱色処理を行ったところ、可視光存在下においては、光合成細菌による生物的な脱色と、細胞外物質による無生物的な脱色が行われていることが明らかとなった。この細胞外物質は高圧蒸気滅菌処理においてもその活性が失われないことから新しい機能材料として利用できる可能性が考えられる。

1. はじめに

光利用型水処理は、物理化学的処理の中でも薬品注入を行わずに、そのため処理による副生成物が少なく、かつ処理後の残留性がないという長所を持つ。

紫外光照射による消毒処理は、放流水中の副生成物と残留性の心配が少ないということから下水処理の消毒としての応用が期待されている。また近年、塩素消毒耐性の非常に高いクリプトスポリジウムに関して、特に効果的であるといった報告が相次ぎ、実処理への適用例が欧米において顕著に増加してきている。しかしこの紫外線処理は処理水中の濁質、吸光物質による透過光減衰の影響を受けやすく、高濁度排水への適用に関しては、解決すべき問題が多い。本研究では、高濁度水における消毒効果について、2種類の紫外線ランプを用いた実験を行い、その効果を比較した。特に対象微生物としてウイルスと細菌を用いた実験を行った。

可視光照射の水処理への適用としては光合成細菌による溶存物質の代謝分解処理がその一つ

として考えられる。可視光の光源としては蛍光灯といった人工光源だけでなく、太陽光が利用できるという大きな長所がある。近年、脱窒汚泥と安定して共存する光合成細菌によって効率よく染料排水の脱色が行えることが報告された。特にアゾ系染料について高い脱色能力を示すことがわかっている。しかしこの処理の短所としては可視光照射により、反応に関与しない生物の増殖、主に藻類の増殖を招くことが問題となる。この藻類増殖の効果は可視光透過壁面への付着による透過光の減衰だけでなく、バルク中の透過光減衰による反応効率低下の影響が考えられる。本研究においては、長期運転における藻類増殖による反応効率低下の要因を詳細に調べると共に、この光合成細菌の反応特性を調べることにした。

2. 紫外光照射による消毒

2. 1. 実験方法

高濁度水試料として上水濃縮汚泥を Mili-Q 水にて希釈した溶液を用意した。対象微生物と

して大腸菌ファージQ β と大腸菌 *E.coli* (NBRC 3301)を用いた。それぞれウイルスと細菌のモデル微生物として使用した。

大腸菌ファージQ β の濃度は *E.coli* K12 F+(A/ λ)を宿主菌とする二重層寒天法にて測定した。また大腸菌 *E.coli* K12 (NBRC 3301)の濃度は、デソキシコール酸塩培地による二重層寒天法にて測定した。

それぞれあらかじめ培養処理を行い、高濃度溶液を用意した。この時のファージQ β と大腸菌の濃度は、それぞれ約 10¹⁰ PFU/mL 及び 10⁷ CFU/mL であった。

この高濃度溶液を高濁度溶液及び濁度無し溶液中に適当な初期濃度となるように投入した。

実験装置の概要図を図1に示した。光源としては低圧UVランプ(東芝製:30W)とパルスランプ(岩崎電気製:1.5kW)を用いた。図2にそれぞれのランプの照射光スペクトル分布を示した。

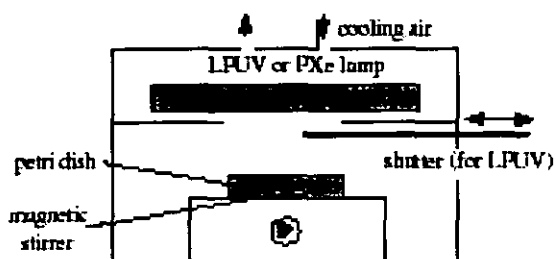


図1 消毒効果実験装置概要

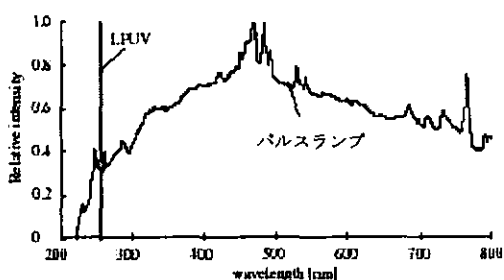


図2 低圧ランプとパルスランプの照射光スペクトル

低圧UVランプは254nmのみの単波長光照射であるのに対し、パルスランプは広い範囲にわたる波長光をもつ。低圧UVランプは一定の強度光を試料に照射する方式であるのに対し、パルスランプは瞬間的に高強度の光を対象水に照射するものである。

2. 2 実験結果と考察

1) 照射線量の標準化

低圧紫外線ランプとパルスランプではその照射方式が異なるため、試料に投入されたエネルギー量即ち照射線量の測定が異なる。本研究においては2種のランプを同じ評価方法の線量値で比較するために、生物線量計によって測定されるエネルギー量を用いた。これは254 nm 光に対する不活化感受性が既知の微生物を用いて、その不活化率から照射された線量値を算定するものである。本研究においては、既知の微生物としてファージQ β を用いた。即ち、濁度が0の溶液中において、2種のランプによる不活化実験を行い、同じ不活化率を得ることのできる照射条件を同じ線量を照射したと見なすこととした。

2) ファージQ β の不活化効果

ファージQ β の不活化実験における濁度溶液は0, 234, 500, 1000 NTUとなるように調整した。このうち0 NTU溶液における結果は上述の生物線量計による両ランプの照射線量の標準化の為に用いることになる。

図3に低圧紫外線ランプによる高濁度溶液中における不活化を示した。

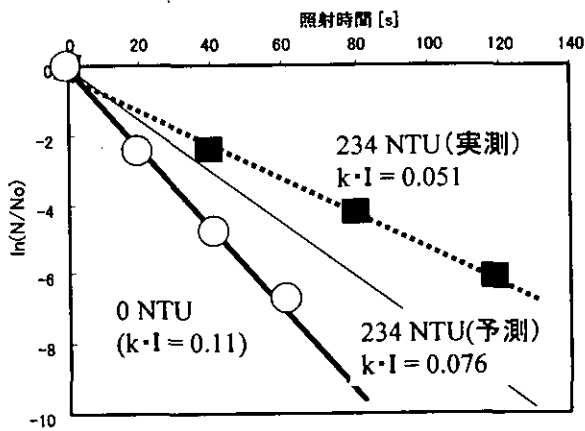


図3 低圧UVランプによるファージQβの不活化 (0 NTU & 234 NTU)

一般にファージQβの不活化は下式(1)に示される一次反応式に従うことがわかっている。

$$N_t / N_0 = \exp(-k \cdot I \cdot t) \quad (1)$$

N_t : 照射後Qβ濃度 [PFU/mL]
 N_0 : 照射前Qβ濃度 [PFU/mL]
 k : 不活化速度定数 [cm^2/mJ]
 I : 溶液中平均線量率 [mW/cm^2]
 t : 照射時間 [s]

濁度による透過光の減衰は溶液中の平均線量率に影響する。この平均線量率は Lambert-Beer 則に従って下式(2)により計算することができる

$$I = I_0 \{1 - \exp(-2.3AL)\} / (2.3AL) \quad (2)$$

I_0 : 入射光線量率 [mW/cm^2]
 A : 試料溶液の吸光度 [cm^{-1}]
 L : 光路長 [cm]

従って本実験で用いた高濁度溶液においては、濁質による吸光度を測定することにより、不活化速度への影響を予測することが可能となる。

図2に示すように濁度がない場合の測定結果より濁度有り(234 NTU)の不活化率の予測ができる。しかし濁度有りの実測値の結果はこの予測値よりも更に低い不活化効率であったことを示している。この様に低圧紫外線ランプにおける高濁度溶液の消毒処理においては、その不活化効率の予測を行うにあたり、吸光度のみを指標とすると過剰評価となってしまう可能性があることがわかる。

このような予測値と実測値の相違の原因としては、ファージが濁質へ吸着したことによる紫外光の遮蔽効果が考えられる。紫外線照射を行った溶液をフィルターでろ過し、溶液中に浮遊しているQβのみでその不活化率を測定したところ、その効率は予測値に近い値となることがわかっている。

図3はパルスランプの結果である。

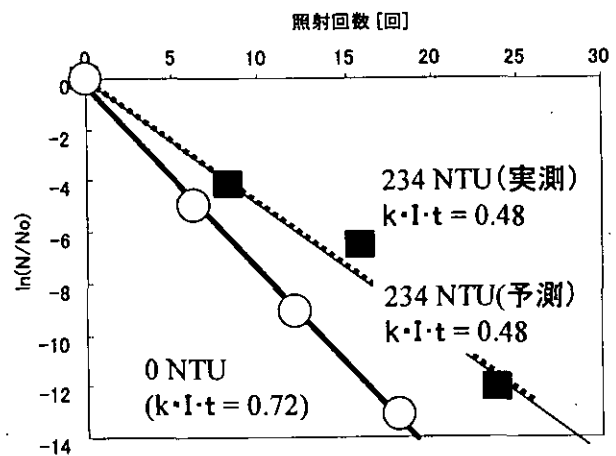


図4 パルスランプによるファージQβの不活化 (0 NTU & 234 NTU)

低圧紫外線ランプの場合と異なり、この場合は高濁度存在下における予測値と実測値が合致している。つまり吸光度による予測不活化効率の算定が適用することが可能であるということである。低圧ランプの場合では濁質へのファージの吸着が効率低下の大きな要因であることが考察されているが、パルスランプの場合にその

影響が小さくなっていることが示された。この原因については不明であり今後の検討課題であると言える。

図5は更に高濁度である500, 1000NTU溶液における実験結果である。

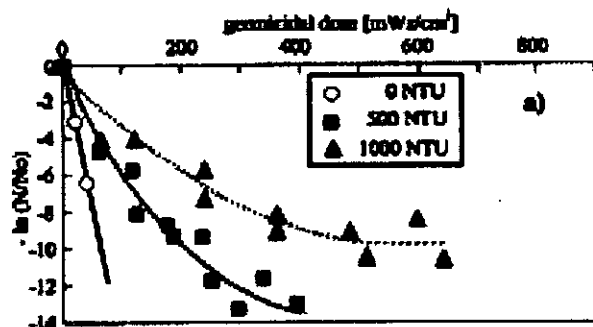


図5 高濁度 (500, 1000NTU) におけるファージQβの不活化 (低圧ランプ)

図に示されるとおり非常に高い濁度の条件においては、高線量照射時においてファージQβの不活化効率が低下していくテーリング現象が見られている。特に1000NTUにおいてはその傾向が顕著に見られた。これは図3について考察されたファージの濁質への吸着効果によるものであると考えられる。即ち濁度が高く濁質量が大きいほど、吸着されて紫外光の遮蔽効果を受けるファージの割合が高くなるために500 NTUよりも1000NTUの場合にテーリングに達する不活化率が高いものと考えられる。

図6は同条件におけるファージQβの不活化実験をパルスランプで行った結果である。この結果においては、500, 1000 NTUのいずれにおいても図5に見られたようなテーリング現象が見られなかった。

従って、パルスランプの不活化においては、低圧ランプの場合に見られたようなファージによる濁質吸着による紫外光の遮蔽の影響を受けにくいということが考えられる。これは前述の図3及び4に関して行った考察と同様である。つまり吸光度による予測との整合性及びテーリ

ング現象の有無という2点において、濁質吸着による遮蔽効果がパルスランプにおいては低減される可能性が示唆された。

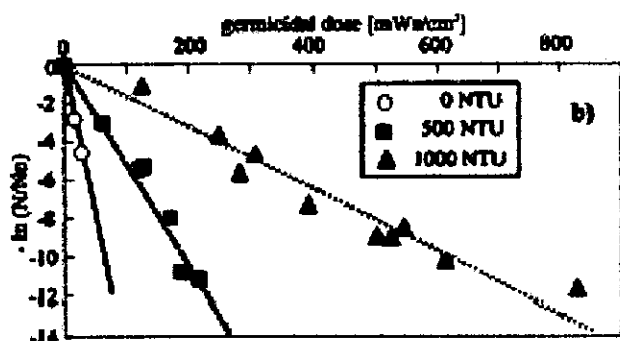


図6 高濁度 (500, 1000NTU) におけるファージQβの不活化 (パルスランプ)

3) 大腸菌の不活化効果

大腸菌 *E.coli* の不活化実験における濁度溶液は0, 234 NTUとなるように調整した。その他の条件はファージQβの実験と同様にしておこなった。

図7に低圧紫外線ランプによる高濁度溶液中における大腸菌の不活化を示した。図3に示されたファージQβの結果と同様に、大腸菌の場合でも濁度無し (0 NTU) の不活化結果を基にした濁度有りの不活化率の算定結果と実測データは合致していなかった。即ち、高濁度条件下においては細菌である大腸菌の不活化効率を溶液の吸光度を用いて予測することは過剰評価になってしまう可能性が示唆された。この理由としては、ファージQβの場合と同様に濁質への吸着による紫外光の遮蔽が考えられる。濁質と対象微生物とのサイズ比を考えるとファージよりも大腸菌の方が100~1000倍大きいことから紫外光の遮蔽効果もファージに比べると小さいのではないかと考えられる。

図3と図7における実測値と予測値の比率を見ると、若干ではあるが大腸菌の場合の方が予測値と実測値に近い比率になっていることから、

この考察が支持されると考えられる。

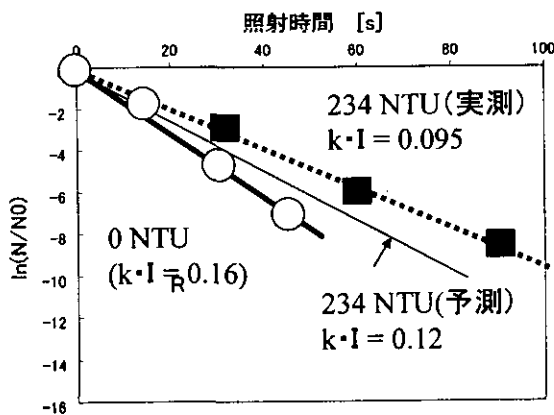


図7 低圧ランプによる大腸菌の不活化
(0 NTU & 234 NTU)

図8は同条件におけるパルスランプの結果である。低圧紫外線ランプの場合と異なり、この場合は高濁度溶液中における予測値よりも実測値の不活化効率が高くなっている。従って吸光度による予測不活化効率の算定は過小評価になっていしまう可能性があるということである。

この理由については細菌の光回復能が関係していると考えられる。パルスランプの場合大腸菌の光回復に必要な近紫外光の放射も見られる。従って、このランプによる不活化においては、遺伝子損傷による不活化と、光回復酵素による遺伝子損傷の回復が同時に起きていると考えられる。濁質による吸光度の増加率を測定したところ不活化を担う遠紫外における増加率は低く、光回復を担う禁止外における増加率は高かった。即ち、濁質共存において、不活化はあまり影響を受けないものの、光回復は抑制されたと考えられる。図に示された生残率は不活化分と回復分の差として現れる見かけの不活化を表すとすれば、上記の考察によりこの現象が説明される。

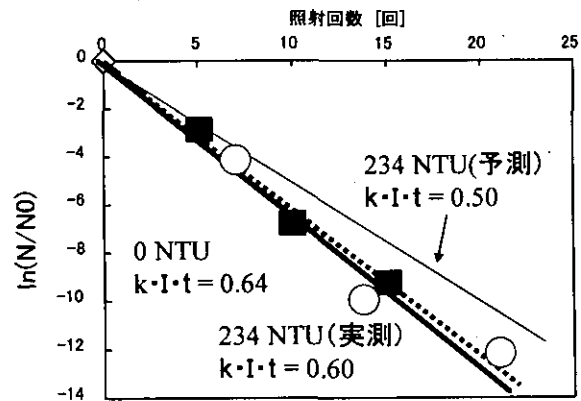


図8 パルスランプによる大腸菌の不活化
(0 NTU & 234 NTU)

3. 可視光照射下における光合成細菌による脱色処理

3. 1. 実験方法

光合成細菌として、脱窒汚泥より単離された株 (*Rhodobacter sphaeroides*) を用いた。処理対象物質としてアゾ系酸性染料である Acid Blue 92 (AB92) を用いた。この溶液を供試試料として用い、図9に示す装置において連続運転及び回分式運転にて処理をおこなった。

可視光の供給においては、蛍光灯(東芝製:6W)を3本用いた。AB92の濃度は560nmにおける吸光度によって測定した。また試料によっては200nm~800nmの吸光スペクトルも併せて測定した。測定には分光光度計(島津製:V-160)を用いた。

また連続運転においては藻類の増殖による処理効率の低下が見られる。溶液中の藻類の定量はクロロフィルa濃度の測定によって行った。

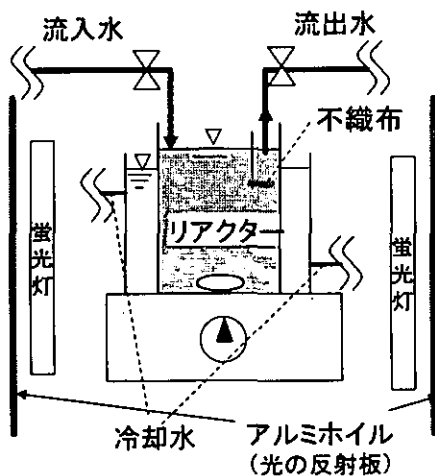


図9 光合成細菌による可視光照射脱色装置の概略図

また光合成細菌の単離培養液の上澄水にも可視光照射下において脱色能力があることが確かめられている。そこで図10に示すフローによって光合成細菌由来の細胞外物質を含む溶液を精製して、AB92の脱色試験を行った。脱色試験は試験管に蛍光灯照射することにより行った。AB92の濃度測定は前述の通りとした。

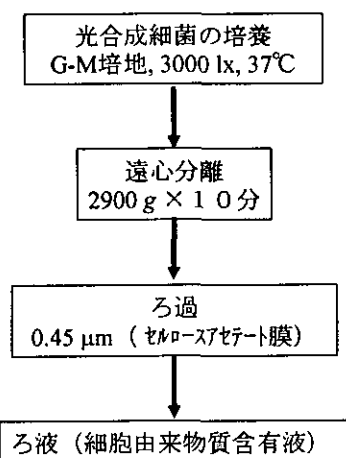


図10 細胞外物質溶液の精製法

3. 2. 実験結果と考察

1) 光合成細菌リアクターの脱色効率変化

図11に、AB92の脱色処理における溶液の

吸光スペクトル変化を示す。可視光域のスペクトルが減少しており、脱色効果が現れていることがわかる。また脱色に伴い、近紫外域にピークが生じている。これは生物による代謝副生成物と考えられる。まだ同定には至っていない。溶液の色は視覚試験においては無色に近づいているので、この代謝副生成物による着色の効果は小さいと考えられる。

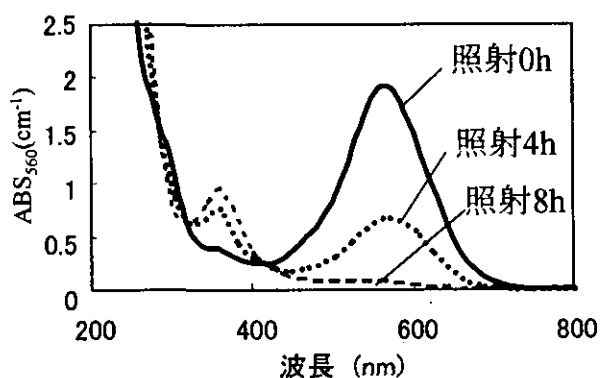


図11 光合成細菌によるAB92溶液のスペクトル変化

図12に連続運転における光合成細菌溶液の脱色処理能力の変化とその溶液中のクロロフィルa濃度の関係を示す。連続運転中の溶液を適宜取り出し、可視光照射下においてAB92の脱色能力を調べた。

連続運転するに従って、クロロフィルa濃度が高くなり、またそれに伴いAB92の脱色効率が悪くなっていることがわかる。クロロフィルa濃度が0.03 mg/L及び1.6 mg/Lの溶液の脱色速度係数はそれぞれ1.08 (1/hr)及び0.025 (1/hr)であった。つまり速度係数が1/44まで低下したことがわかる。この2つの条件下における溶液の可視光域の吸光度を測定し、式(2)において溶液中の平均光強度の比を算定したところ、その値は1:0.84となった。既存の研究により光合成細菌の脱色能力は透過光強度に比例することがわかっている。もしこの脱色能力低下が、溶液中の光強度の低下によってもたらされたも

のであるならば、脱色速度係数の比は光強度の比と同等となる。従って、本実験結果からは光合成細菌の脱色能力の低下は光強度の低下だけでなく別の機構も関わっていることが示唆された。

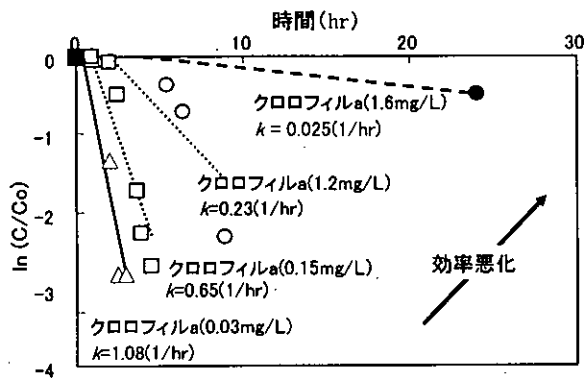


図 1 2 連続運転における処理効率とクロロフィル a 濃度変化

藻類増殖後の光合成細菌溶液を顕微鏡により観察した結果、藻類が光合成細菌を取り囲み群落を形成していることが観察された。即ち光合成細菌とバルク溶液の固-液界面の低下により脱色能力が低下したのではないかと考えられる。

いずれにせよ、藻類の増殖により脱色能力が著しく低下することが明らかとなり、連続運転においては、この増殖抑制を図ることが効率の向上に役立つことが示された。

2) 細胞外物質による脱色処理

図 1 0 に従って精製された細胞外物質溶液に AB92 を投入して、その脱色効果を測定した。図 1 3 は、脱色処理前後の溶液中のスペクトル変化である。図 1 1 に示された生物的な脱色処理前後のスペクトル変化とほぼ同じ傾向を持つことが観察された。従って光合成細菌による AB92 の分解は今回分離された細胞外物質による脱色反応の寄与が大きいことが示唆された。

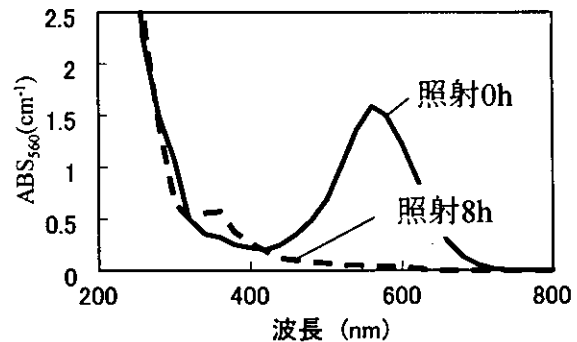


図 1 3 光合成細菌由来の細胞外物質による AB92 溶液のスペクトル変化

図 1 4 は光源の違いによる反応性の違いを示したものである。暗条件下は勿論、ブラックライト (BL) 照射下においてもほとんど脱色効果が現れていないことがわかった。

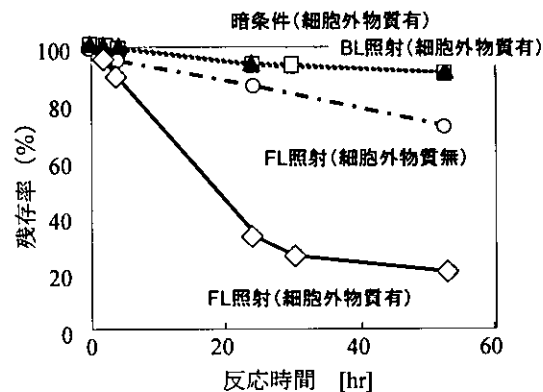


図 1 4 光源及び細胞外物質の有無による AB92 の濃度変化

可視光 (FL) 照射下においては、細胞外物質がない場合でも多少脱色が起こっている。これは対照実験として光合成細菌培養液 (G-M 培地) を投入して行ったため、溶液中に含有する鉄イオンがフェントン反応を起こしたものと考えられる。細胞外物質がある場合では、可視光照射を行った場合他の条件に比べて顕著な脱色効果が現れたことが示された。従って、この細

胞外物質は可視光と特異的に反応し、着色成分である AB92 の分解において触媒として働く物質であることがわかった。

図 15 はオートクレーブによる高圧情景滅菌処理 (120℃, 15 分) を行う前後の細胞外物質溶液を用いた AB92 の脱色処理能力を比較したものである。結果が示すとおり、この細胞外物質は高圧蒸気滅菌によって脱色能力が失活することがないことが示された。通常のタンパク質酵素は熱耐性があまり大きくないと考えられる。従ってタンパク質酵素でない物質である可能性も考えられるが、その点については今後の課題である。

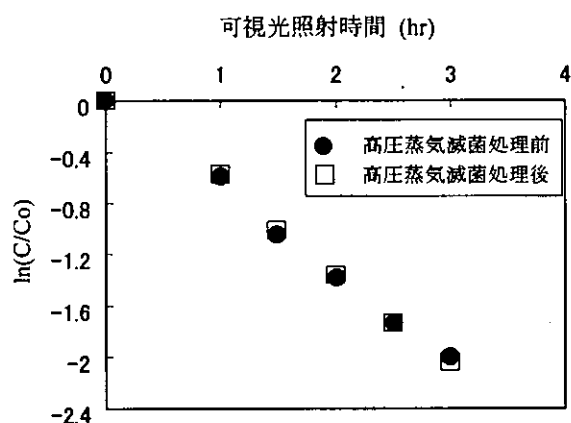


図 15 高圧蒸気滅菌 (120℃, 15 分) 前後の細胞外物質溶液の AB92 の脱色能力

この熱耐性をもつという特性は、その応用性が広く考えられる。例えば滅菌環境が要求される食品関連用水の脱色処理に関する適用などもその一例と考えられ、今後の展開が期待される。

4. まとめ

光利用型の水処理技術として、紫外光による消毒処理と可視光による生物学的もしくは無生物学的な脱色処理について検討を行い、以下の知見を得た。

1) 低圧紫外線ランプとパルスランプの 2 種類の紫外線ランプによるウイルス及び細菌

の消毒効果を濁質共存下において比較したところ、低圧ランプにおいては、濁質への吸着による遮光効果やテーリング現象が見られた。この場合、試料溶液の吸光度によって算定される平均紫外光強度は過剰評価となる可能性が示唆された。

一方パルスランプにおいては、濁質への吸着によるテーリング現象が見られず、ウイルスの場合は吸光度により算定される予想値と同等かそれ以上の消毒効率が得られることがわかった。

2) 光合成細菌を用いた染料 AB92 の脱色処理において、藻類増殖によって連続運転における処理能力が低下することがわかった。原因としては藻類増殖による可視光透過率の減少ではなく、藻類が光合成細菌と群落を形成することによる細菌の固-液界面の現象によることが示唆された。

3) 光合成細菌より分離された細胞外物質により可視光照射下で AB92 の脱色反応が起こることがわかった。またこの物質は高圧蒸気滅菌処理後においても脱色能力の低下がおきないこともわかった。今後の応用が期待される。

5. 論文発表

- 1) M. Otaki, A. Okuda, K. Tajima, T. Iwasaki, S. Kinoshita and S. Ohgaki "Inactivation Differences of Microorganisms by Low Pressure UV and Pulsed Xenon Lamps", Water Science and Technology, Vol.47, No. 3, 185-190, 2003
- 2) 洪静蘭、大瀧雅寛、膜光触媒による藻類および光合成細菌付着の抑制に及ぼす透過光の影響、環境工学研究論文集、Vo.40, 573-578, 2003

研究要旨

膜分離活性汚泥法では、ばっ気による膜面の洗浄効果により、長期間安定して運転可能となるが、本研究は、ばっ気による膜面の洗浄効果の効率化に焦点を当て、気泡流を発生させた際、膜壁面近傍に沿って働くせん断応力の影響を、定量的に評価する事を目的とした。実験結果より、膜面に働くせん断力へ与える諸因子（ばっ気風量、汚泥粘性、MLSS、膜形状）の影響が明らかになった。

A. 研究目的

膜分離活性汚泥法、健全な水循環系の構築のための排水処理システムとして不可欠な技術であるが、システムのメンテナンスの簡便化、省エネルギー化、システムの長寿命化など課題も多い。

膜分離活性汚泥法では、ばっ気による膜面の洗浄効果により、長期間安定して運転可能となる（Fig. 1 参照）。本研究は、ばっ気による膜面の洗浄効果の効率化に焦点を当て、気泡流を発生させた際、膜壁面近傍に沿って働くせん断応力の影響を、定量的に評価する事を目的とする。本研究の成果により、膜分離リアクターのより効率的な設計と運転手法の開発が期待できる。

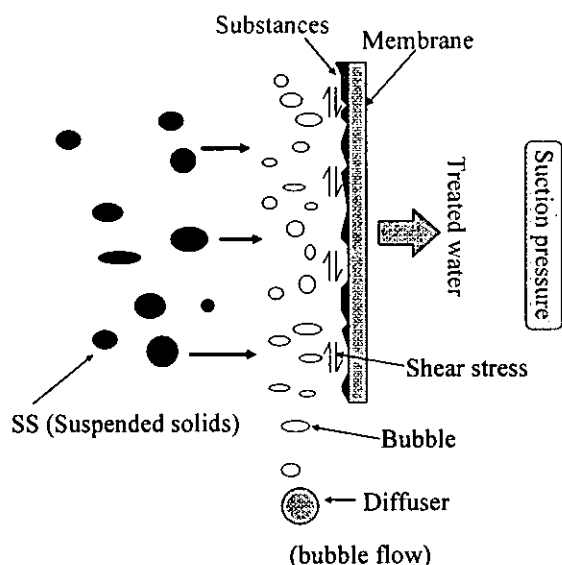


Fig. 1 Mechanism of membrane surface cleaning by bubble flow.

B. 研究方法

1. 平膜における気泡流実験

1. 1 実験装置

Fig. 2 に実験装置概略を示す。有効容積(7.2cm×40cm×100cm)の実験槽であり、気泡流を循環させる目的で、水槽壁面から 3.2cm の奥行きでアクリル板を設置した。気泡流を発生させ前後左右を囲う事で、気泡の上昇挙動に制限をかけ、平膜を浸透させた状態に見立てた。せん断力の測定には、SSK 社製せん断力センサー(S10W-1)を、パソコンの入力にはインタフェース社製 A/D コンバータ(PCI-3135)を用いた。サンプリング周波数は 100Hz で 8200 件の測定を行った。

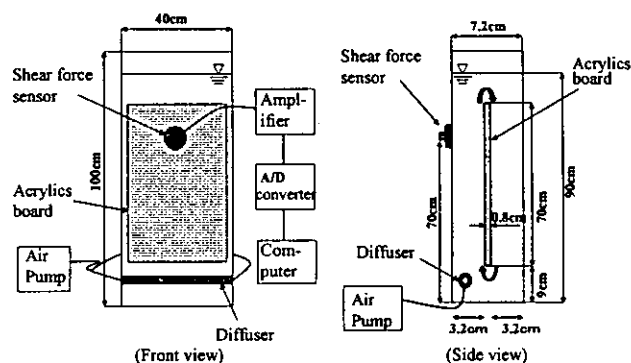


Fig. 2 Experimental setup.

1. 2 せん断力センサー

Fig. 3 にせん断力センサーを示す。測定には SSK 社製 S10W-1 を用いた。レンジ±1.0gf, 測定面積 0.785cm², 使用温度範囲-15~75(°C)である。S10W-1 は感受部に平行バネ構造を有しており、センサー一部を直接水に接触させることで、せん断応力のみを測

れるように設計されているものである。

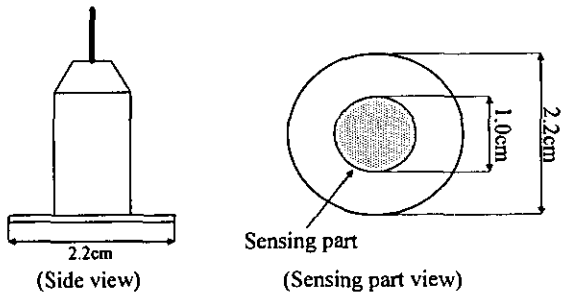


Fig. 3 Shear force sensor (SSK, S10W-1)

1. 3 せん断力センサー検定

せん断力センサーの精度を確認するため、検定を行った。あらかじめ電子天秤(株式会社エー・アンド・デイ社製, HR-200)を用いて質量を測定しておいた、二種類のテープをせん断力センサーに設置し、荷重(せん断力)を測定した。Fig. 3. 2. 2に電子天秤の結果とせん断力センサーの結果の関係図を示す。測定結果から最小二乗法を用い、原点 0 を通る回帰直線を求めた。

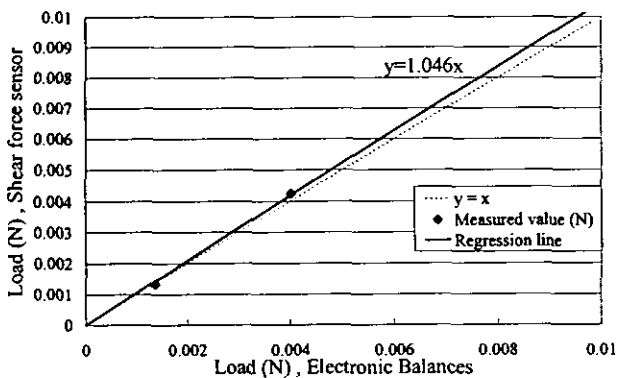


Fig. 4 Relationship between Electronic Balances value and Shear force sensor value

せん断力センサーの検定結果は、回帰直線の結果より電子天秤と 5%程度の誤差があった。しかし気泡流によって発生するせん断力は 10^{-4} (N) 程度のオーダーであり、今回検定に使用したテープの測定値よりも小さいため、誤差の影響はほとんど無いと考えられる。

1. 5 ディフューザ

Fig. 5 に気泡発生ディフューザを示す。外径 18.05 (mm) の塩化ビニル製管を用い、直径 0.85 (mm) の穴 63 個開けたものを使用した。



Fig. 5 Diffuser

1. 6 空気流束の定義

本実験では、空気流入量の単位として空気流束を用いた。空気流束とはディフューザから放たれた気泡の上昇挙動に制限がかかる面積 ($40 \times 3.2 \text{ cm}^2$) を、エアポンプから送り込まれた時間あたりの空気量 ($\text{cm}^3 \text{ sec}^{-1}$) から除すことにより求めた。単位は ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) である。

1. 7 ゼロ点補正及びドリフト補正

平膜想定における実験及び中空糸膜における実験では、いずれも測定結果にドリフト現象(測定値が一方方向に徐々にずれていく現象)が含まれている。気泡流を発生させる前状態を水道水が静止した状態と仮定し、測定結果から回帰直線を求めた。その値を気泡流が発生した状態で測定した値から差し引くことにより 0 点補正及びドリフト補正とした。

1. 8 $\tau_{3\sigma}$ について

正規分布に従うものは、平均値の ± 3 倍の標準偏差の範囲に入る確率が約 99.7%とされている¹⁾。測定結果の評価方法として、式(2)の計算式で求める $\tau_{3\sigma}$ を本研究の指標とする。 $\tau_{3\sigma}$ を用いることで、平均値、標準偏差ともに考慮に入れ、せん断応力最大値付近での評価を行った。

$$\tau_{3\sigma} = \text{平均値} + \text{標準偏差} \times 3 \quad (2)$$

1. 9 測定条件

活性汚泥のサンプル数は 20Case あり、空気流束 $0.521\text{--}2.47$ ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) の範囲で 6 点測定を行った。また水道水の測定を行い、活性汚泥との測定結果と比較を行った。Table 3. 8 に実験条件を示す。各空気

流束で3-4回データを取り，平均値を計算した。

Table 1 Experimental condition

Sample	20 Case
Range of MLSS(mg/l)	3050-11700
Range of Viscosity(mPa sec)	4.1-17.3
Range of Air flux($\text{cm}^3\text{cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$)	0.911-2.47

また今回，活性汚泥を用いた測定結果と，過去の研究で行った，水道水をメチルセルローズによって粘性を上げた時の測定結果 (Nagaoka, 2003) との比較を行った。そのときの粘性条件は 4(mPa s), 8(mPa s) であり，ともに固形物濃度は 0 である。

2 中空糸膜における気泡流実験装置

2.1 実験装置の概要

Fig. 6, Fig. 7 に実験装置概略図を示す。中空糸膜は直径 $540\mu\text{m}$ のものと，直径 $780\mu\text{m}$ のものを使用し，センサーに 1 本接続と 3 本接続での測定を行う。ディフューザにはエアストーン型のものを用い，気泡が安定して上昇するように，平行に 2 本設置した。2 方向荷重の測定には SSK 社製二分力計 (LV30-1) を用い，パソコンの入力にはインタフェース社製 A/D コンバータ (PCI-3135) を用いた。サンプリング周波数は 100Hz で 4100 件の測定を行った。

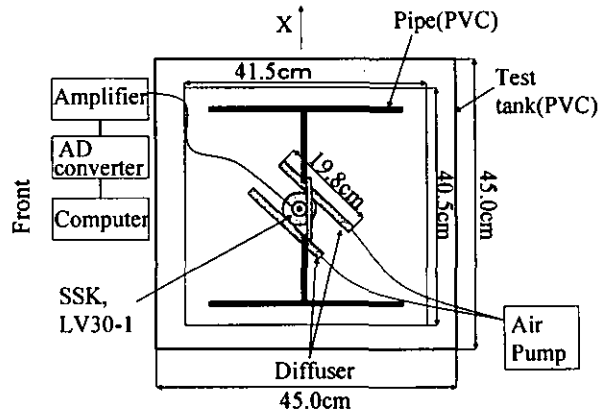


Fig. 7 Experimental set-up (Top side view)

2.2 二分力計

Fig. 8 に二分力計を示す。測定には SSK 社製二分力計 LV30-1 を使用した。レンジ 1.0(kgf), 使用温度範囲 $-15\sim+75(^{\circ}\text{C})$ である。LV30-1 は完全防水型であり，直接水中に浸漬させ，二方向荷重を測定できるように設計されたものである。

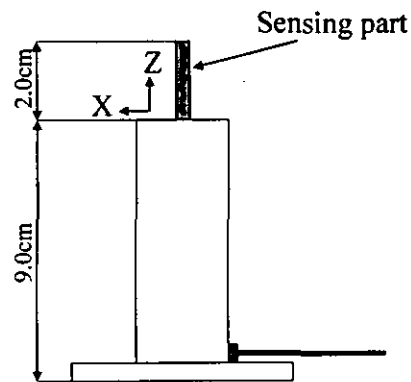


Fig. 8 Two direction load sensor (SSK, LV30-1)

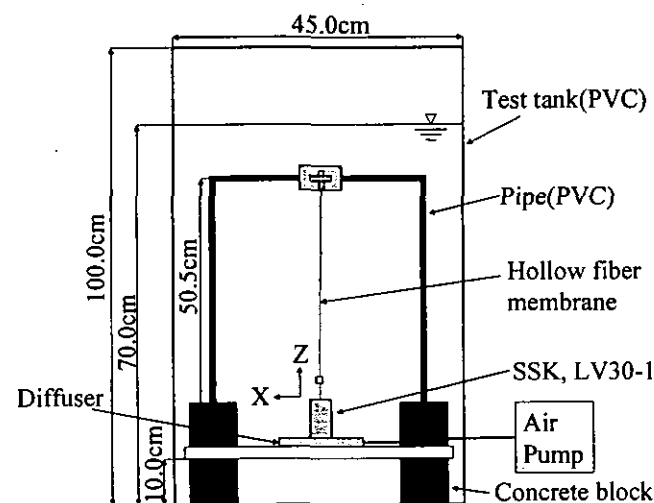


Fig. 6 Experimental set-up (Front view)

2.3 応力への変換方法

電圧値の求め方は，3 章 3.5 での説明と同様であり，電圧値 1 (V) = 荷重 0.1 (kgf) の関係から荷重を求めた。

得られた荷重は，中空糸膜表面積で除すことにより応力に変換した。ただし X 軸方向 (水平方向) の応力は，中空糸膜を部材と考え，測定されて得られた応力を 2 倍し，合力とした (Fig. 9)。

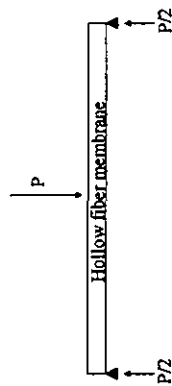


Fig.9 Calculation model of stress (X direction)

2. 4 ゼロ点補正及びドリフト補正

中空糸膜実験においてもゼロ点補正及びドリフト補正を行った。補正方法は平膜の場合と同様である。

2.5 測定条件

実験には、ポリエチレン製の中空糸膜を使用した。中空糸膜の張力を一定にするため、基準長さを設定した。中空糸膜の長さ方向に荷重を加え、3.94(GPa)の応力を作用させたときの中空糸膜の長さを基準長さとし、その99.7%の長さで実験装置に設置した。

水道水を満たした実験槽内に実験装置を沈め、二分力の測定には二分力計を用い測定し、アンプ、A/Dコンバータを経由し、パソコンに取り込む。空気量を5,10,15,20(L/min)に変化させ測定を行った。また各空気量で4回データを取り、平均値を計算した。Table2に測定条件を示し、使用した中空糸膜の写真をPhoto.1(Case1),Photo2(Case2),Photo3(Case3),Photo4(Case4)に示す。

Table2 Experimental condition

	Case1	Case2	Case3	Case4
Air flowrate(L/min)	5,10,15,20			
Outer diameter(μm)	540	540	780	780
Inner diameter(μm)	350	350	540	540
Length(mm)	378.2	379.7	377.2	371.3
Connected number	1	3	1	3

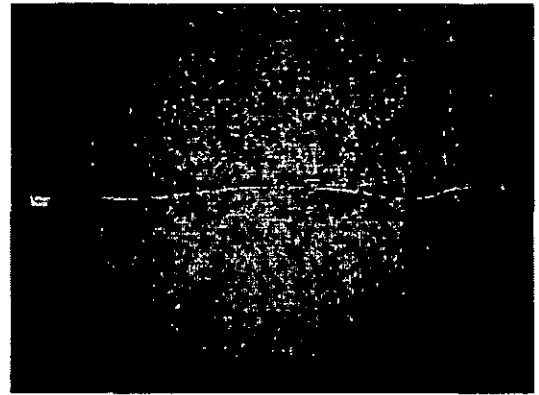


Photo1 Hollow fiber membrane (Case1)



Photo2 Hollow fiber membrane (Case2)



Photo3 Hollow fiber membrane (Case3)

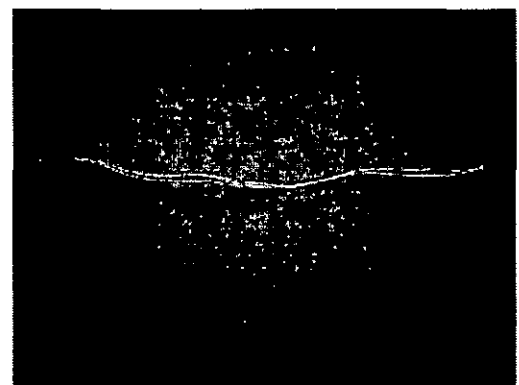


Photo4 Hollow fiber membrane (Case4)

C 研究結果および考察

1. 平膜における実験結果

Fig. 10. Fig. 11 Fig. 12 に MLSS 9065(mg/l), 粘性 6.4(mPa s), MLSS 3785(mg/l), 粘性 4.5(mPa s)の空気流束 0.521-2.47($\text{cm}^3\text{cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$)におけるせん断応力の経時変化グラフを示す. MLSS 3785(mg/l)の方が, 平均値が小さく測定されていることがわかる.

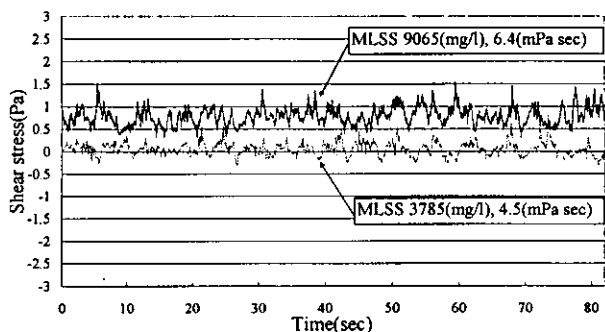


Fig. 10 Variation of Shear stress, 0.521($\text{cm}^3\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)

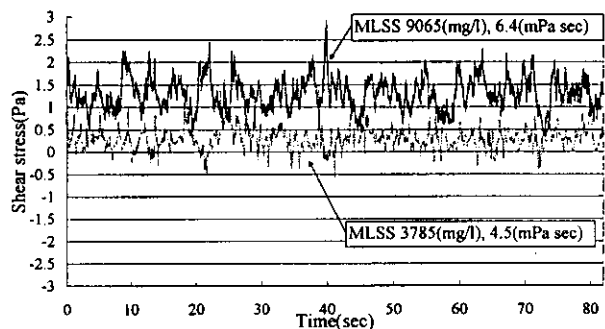


Fig. 11 Variation of Shear stress, 1.30($\text{cm}^3\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)

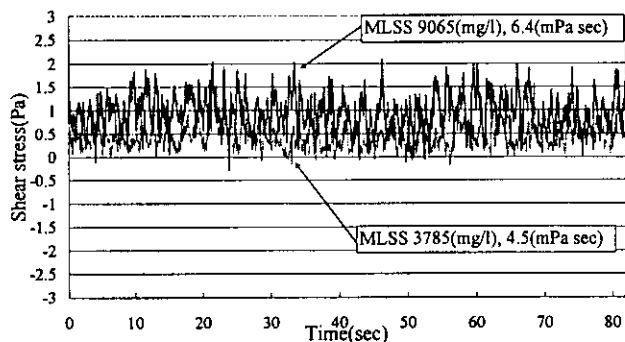


Fig. 12 Variation of Shear stress, 2.47($\text{cm}^3\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)

Fig. 13 に MLSS 3785mg/l, 7500mg/l, 9065mg/l と水道水における, 時間平均せん断応力と空気流束

の関係を示す. また Fig. 14 に MLSS 3785(mg/l), 空気流束 2.08($\text{cm}^3\text{cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$) (4 回測定中の 1 つ)におけるヒストグラムを示す. 測定されたせん断応力の頻度は, ほぼ正規分布を示すため, $\tau_{3\sigma}$ によるせん断応力の評価とした.

Fig. 15 に $\tau_{3\sigma}$ と空気流束の関係図を示す. 全体の傾向として, 空気流束が増加すると, せん断応力が増加傾向を示していることが分かる. MLSS 3785(mg/l)と 7500(mg/l)では, 粘性の差が 0.4(mPa sec)であるのに対し, 空気流束が増加した場合には, MLSS 7500(mg/l)のほうが, $\tau_{3\sigma}$ の増加の傾きが大きい. また MLSS 9065(mg/l)では他の Case よりも, 大きな値を示した. そこで, せん断応力へ与える影響が MLSS, 粘性のどちらが大きいのか確認をするために, 過去, 鳥居塚¹⁾らが行った, メチルセルロースを用い, 水の粘性を変化させた測定結果と比較を行った.

Fig. 16 に, 水道水の粘性を 4 倍(4 mPa se), 8 倍(8 mPa sec)に変化させて測定を行った結果と, 粘性状態が 6.4(mPa sec)と比較的近い, MLSS 9065(mg/l)における結果の, $\tau_{3\sigma}$ と空気流束の関係図を示す. 粘性が 4(mPa sec), 8(mPa sec)の場合では, 水道水と比較しても, MLSS 9065(mg/l), 粘性 6.4(mPa sec)の測定結果ほど変動していないことが分かる. 水道水の粘性をメチルセルロースにより変化させた場合と, 活性汚泥との条件が大きく異なる点は, 活性汚泥中に存在する, 浮遊物質による影響である. このことから, 発生するせん断応力は, 活性汚泥中の浮遊物質 (MLSS) による影響が大きいと考えられる.

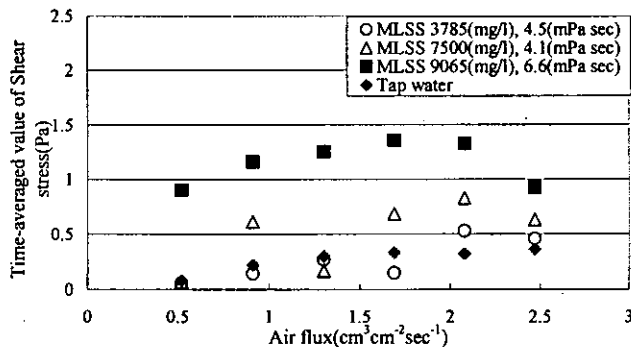


Fig. 13 Relationship between Time-averaged value of Shear stress and Air flux

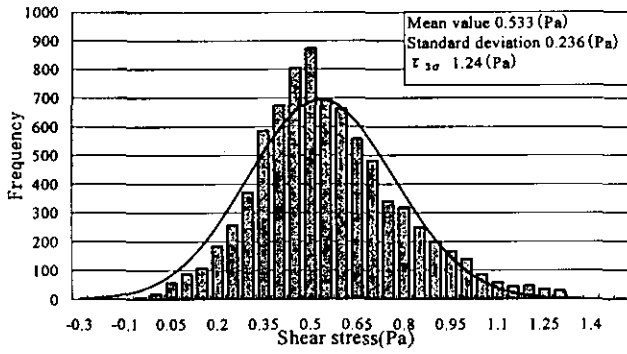


Fig. 5. 1.8 Histogram of Shear stress variation (MLSS 3785mg/l , Viscosity 4.5mPa sec , Air flux 2.08 cm³cm⁻²sec⁻¹)

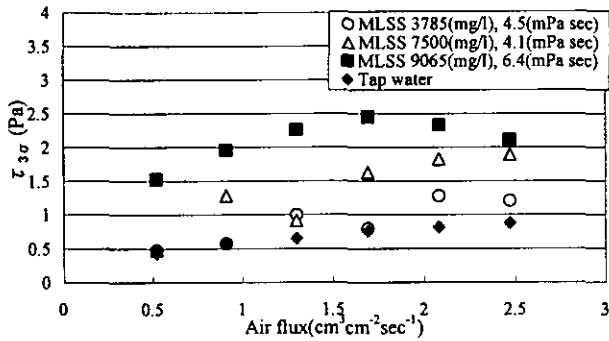


Fig. 15 Relationship between τ_{30} and Air flux

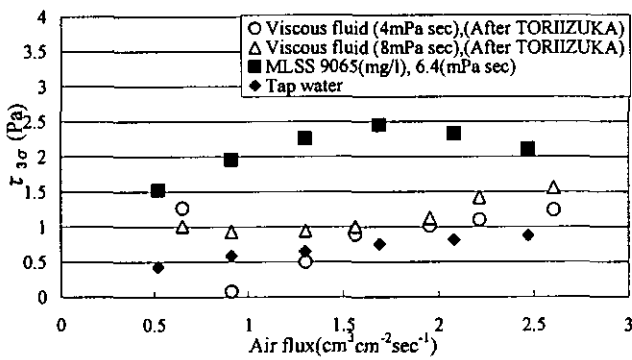


Fig. 16 Relationship between τ_{30} and Air flux

Fig. 17、Fig. 18、Fig. 19 に τ_{30} と活性汚泥状態における粘性の関係を示す。粘性 1.0 (mPa sec) 上に存在する黒塗りの点は、水道水における結果である。粘性が 4 (mPa sec) - 8 (mPa sec) の範囲での、 τ_{30} の測定値は大きな幅を持っている。このことから τ_{30} と活性汚泥状態における粘性との関連性は見出せなかった。

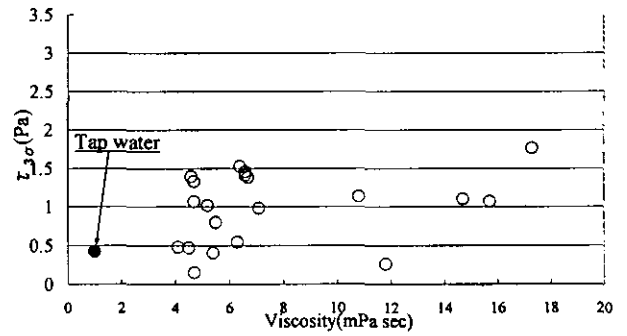


Fig. 17 Relationship between τ_{30} and Viscosity (0.521cm³cm⁻²sec⁻¹)

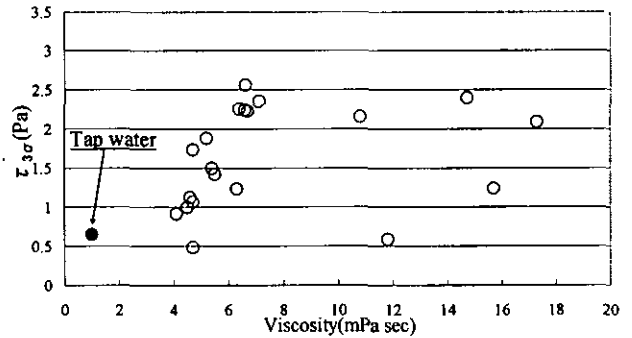


Fig. 18 Relationship between τ_{30} and Viscosity (1.30cm³cm⁻²sec⁻¹)

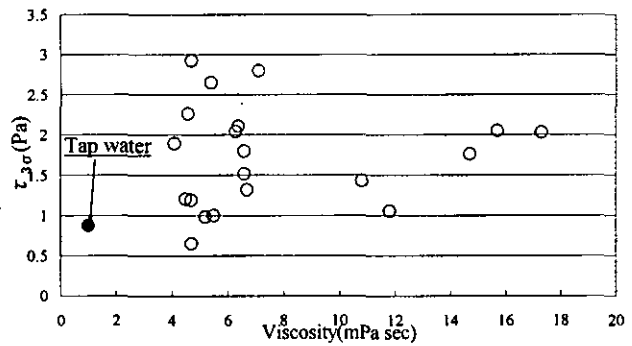


Fig. 19 Relationship between τ_{30} and Viscosity (2.47cm³cm⁻²sec⁻¹)

Fig. 20、Fig. 21、Fig. 22 に τ_{30} と MLSS の関係を示す。MLSS 0 (mg/l) 上の点は、水道水における結果である。MLSS 濃度が増加するにつれて、 τ_{30} も増加傾向を示している。これは活性汚泥中の浮遊物質が、壁面に接触しながら移動したことで、せん断応力が発生したことに起因するものと推測する。高 MLSS 濃度では、活性汚泥中の浮遊物質が多いことを意味している。存在する浮遊物質が多くなったことで、壁面単位面積に接触する浮遊物質の頻度が増加し、

発生するせん断応力も増加したのだと考える。ただ Fig. 22 で示す空気流束 $2.47(\text{cm}^3\text{cm}^{-2}\text{sec}^{-1})$ の関係図からは MLSS が増加した場合、 $\tau_{3\sigma}$ の増加傾向は確認できなかった。これは空気流束が大きいときでは、気泡流が水面で反射を受け、装置内の循環流が正しく行われていないと思われる様子が観察された。このことからセンサー付近の気泡流に乱れが生じ、 $\tau_{3\sigma}$ の上昇傾向が確認できなかったのではないかと考える。

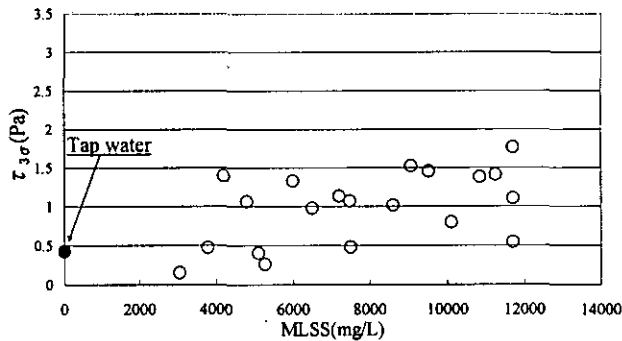


Fig. 20 Relationship between $\tau_{3\sigma}$ and MLSS ($0.521\text{cm}^3\text{cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$)

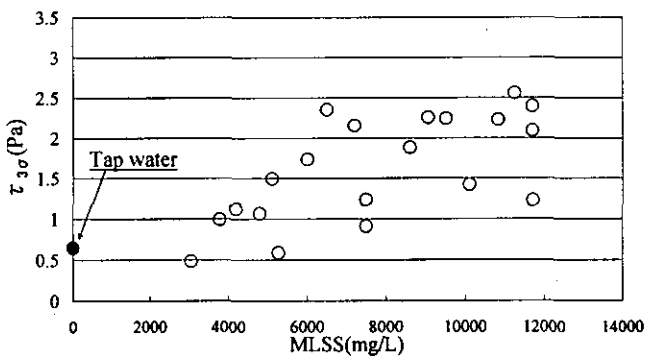


Fig. 21 Relationship between $\tau_{3\sigma}$ and MLSS ($1.30\text{cm}^3\text{cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$)

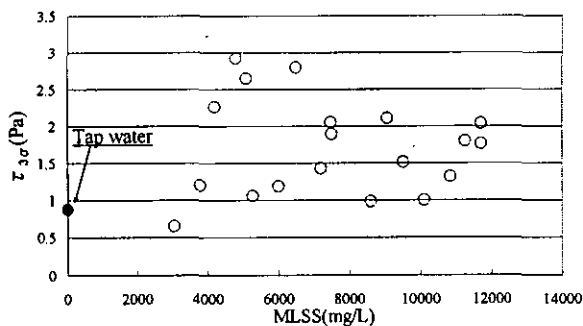


Fig. 22 Relationship between $\tau_{3\sigma}$ and MLSS ($2.47\text{cm}^3\text{cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$)

2. 中空糸における実験結果

Fig. 23、Fig. 24、Fig. 25、Fig. 26 に各 Case1-4 で空気量 $20(\text{L}/\text{min})$ における経時変化グラフを示す。ほぼすべての Case において X(水平方向)軸方向より Z(水深方向)軸方向の時間平均値が上回った。これは気泡流を安定して上昇させるために、ディフューザを平行に 2 本設置しているため、水平方向に作用する外力が打ち消しあっているのだと考える。

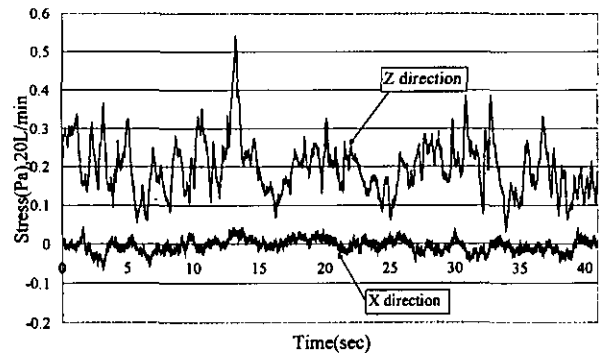


Fig. 23 Variation of Stress (Case1, 20L/min)

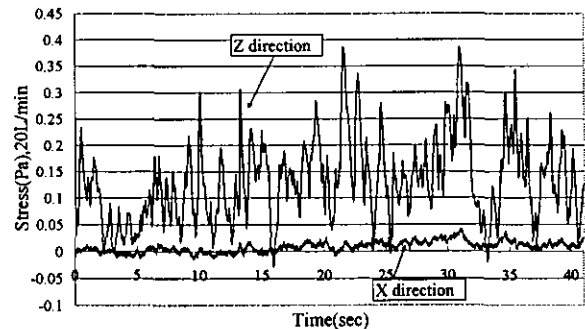


Fig. 24 Variation of Stress (Case2, 20L/min)

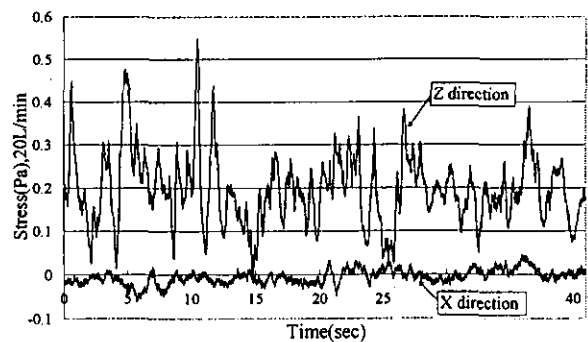


Fig. 25 Variation of Stress (Case3, 20L/min)