

厚生科学労働研究費補助金（健康科学総合研究事業）

分担研究報告書

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に関する研究

分担研究課題：システムの総合評価（遺伝子）

研究要旨

塩素消毒による衛生的な飲料水の供給と下水道の整備による汚水の排除などは、コレラやチフスなど古典的な水系感染症の制圧に絶大な威力を発揮した。しかしながら、それらによって飲料水によって伝播する全ての水系感染症の問題が克服されたわけではない。本分担研究では、潜在的な危険性（リスク）を持つ病原微生物を検出しかつそれらの除去を達成するためのシステムの総合評価に必要な新規なバイオテクノロジーの可能性を探る研究を行った。環境負荷の小さい新規の水循環システムを構築するためには、病原微生物のモニタリング技術の開発においても、物理化学的モニタリング方法だけではなくバイオテクノロジーを駆使した方法が有効であることが明らかとなった。

A. 研究目的

Cryptosporidium 属原生動物は、宿主の組織細胞の内部に寄生して一生を過ごす寄生性の原生動物である。健康なヒトに感染して下痢症の原因となるのは小腸に寄生する小型の *C. parvum* である。*C. parvum* は特定の宿主に限定されずに、広い範囲の哺乳動物に感染することが確認されている。

Cryptosporidium 属原生動物による感染症（クリプトスポリジウム症）の感染源は、オーストに汚染された生水、生野菜などの飲食物、汚染環境に接した手指など多様である。主な症状は、1日平均3リットルにも及ぶ激しい水様下痢、腹痛および吐き気などであり、感染後3～6日の潜伏期間を経て現れ、2～12日間続く。症状の発現と同時に糞便へのオーストの排泄も始まり、次の宿主への感染源となる。また、抗生物質による治療ができず、免疫力

による自然治癒に頼らざるを得ない。今年度の研究においては遺伝子工学を駆使して水系感染病原微生物の遺伝子またはその転写産物の高性能濃縮方法、およびリアルタイム定量PCR法とを組み合わせた分子生物学的方法について総合的に検討するとともに、水管理システムの総合リスク評価における有効性について検討することを研究目的とした。

B. 研究方法

以下の5つの方法を用いて活性汚泥中の *C. parvum* の検出・定量を試みた。

(1) 定量PCR法

定量PCR法によって検出・定量を試みた。

(2) PCR阻害防止剤 (Ampdirect)を用いた定量PCR法

PCR阻害防止剤 (Ampdirect、Amp Addition)を用

いて、定量 PCR 法によって検出・定量を試みた。

(3) MICROCON-PCR (MILLIPORE 社製)を用いた定量 PCR 法

MICROCON-PCR を用いて、*Cryptosporidium* の DNA と活性汚泥を分離させ、DNA を精製・回収した。その後、定量 PCR 法によって検出・定量を試みた。

(倫理面への配慮)

本研究で採用した研究方法は、科学倫理及び人権擁護上の配慮に抵触するものを含んでおらず、倫理面の問題は無いと考える。

C. 研究結果

以下にそれぞれの方法を用いて活性汚泥中の *C. parvum* の検出・定量を試みた結果について述べる。

(1) 定量 PCR 法による検出・定量結果

活性汚泥が存在しない場合に *Cryptosporidium* の DNA を検出・定量することができ、活性汚泥が存在した場合には検出・定量することができなかった。

(2) PCR 阻害防止剤を用いた定量 PCR 法による検出・定量結果

活性汚泥の量を 20 μ L まで設定した場合に *Cryptosporidium* の DNA を検出することができた。しかしながら、定量値は活性汚泥の量に関係なく正確性に欠けていた。

(3) MICROCON-PCR を用いた定量 PCR 法による検出・定量結果

活性汚泥の量を 20 μ L まで設定した場合に *Cryptosporidium* の DNA を検出することができ

た。しかしながら、定量値は活性汚泥の量に関係なく正確性に欠けていた。

D. 考察

既存の病原微生物のリアルタイム定量 PCR 法を用いた分子生物学的検出方法では、さまざまな阻害要因によって検出が困難な水環境リスク要因が存在することが明らかとなった。また、下水処理活性汚泥のような高濃度の混合微生物系中に潜んでいる病原微生物を検出する方法として、より適切な方法を組み合わせることでリアルタイム定量 PCR 法を改良すれば、高感度検出方法としてもリアルタイム定量 PCR 法が利用可能であると考えられる。

E. 結論

本研究で用いた検出・定量方法の中で、最も活性汚泥中の *Cryptosporidium* の DNA を検出できたのは、PCR 阻害防止剤と MICROCON-PCR を用いた定量 PCR 法であることが明らかとなった。しかしながら、定量値が正確性に欠けており、完全に定量することができないことが明らかとなった。今後は正確な定量結果を得るために、さらに改良を加える必要があると考えられる。

F. 健康危機情報

本年度実施した研究は、健康危機情報を直接収集することを目的としておらず、研究機記情報の収集方法を確立することを目的になされたものである。しかし、リアルタイム定量 PCR 法等の分子生物学的方法は、健康危機情報をその危機が発生するのに先だって検出することに利用可能であるという知見を得ることができた。

G. 研究発表

(1) 論文発表

0 件

(2) 学会発表

・小出繭子、熱海裕介、松井一彰、遠藤銀朗：
可動性遺伝子(トランスポゾン)の転移頻度に及
ぼす UV 照射とヒートショックの影響に関する研究、
平成 16 年度東北支部技術研究発表会、2005 年
3 月 11 日(宮城県仙台市)

H. 知的財産権の出願・登録状況

なし

厚生労働科学研究費補助金（健康科学総合 研究事業）
分担研究報告書

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

分担研究者 尾崎 博明 大阪産業大学 工学部 教授

研究要旨

安全で清浄な飲料水を供給する浄水処理技術や、水の再利用を視野に入れて微量有害物質をも確実に除去できる下・排水の新処理システムを構築するために低圧逆浸透膜を用いる内分泌攪乱物質の分離に関する検討を行った。内分泌攪乱物質の同膜による除去率は単独系についてはいくつかデータがあるが、実際にはフミン酸などの自然由来の有機物（NOM、Natural Organic Matter）と共存しており、共存物質による影響があると考えられる。本研究では疎水性が強い内分泌攪乱物質ほど除去率が高くなる結果を得るとともに、NOM の共存下ではとくにフミン酸に吸着して分離されることを示した。これらの結果は、実際の対象水を処理するにあたっての有用な知見であると考えられる。

A. 研究目的

コミュニティーにおいて、安全かつ快適で豊かな自律分散持続型水システムを創生するためには、多様な水源に適用できる浄水技術や、下・廃水中の有害物質を含む様々な汚濁物質を適切に処理した後、水の再利用が可能な水処理技術の開発が重要である。近年では内分泌攪乱物質など微量汚染化学物質による環境汚染が顕在化している。

本研究では3種の内分泌攪乱物質を対象物質として超低圧逆浸透膜による分離を試みた。低圧逆浸透膜は0.3~1MPa程度の低圧下で操作可能であり、従来型の逆浸透膜には及ばないが高い溶質阻止率（最高99%程度）を達成できるため汎用できる実用技術として期待されている。内分泌攪乱物質の低圧逆浸透膜による分離では、溶質の分子量や、被処理水のpHに依存する溶質の解離性と膜電位が支配因子の一部であることをすでに明らかにしている。本研究ではさらに、溶質の疎水性やそれと関連す

る溶質の膜や共存するNOMへの吸着性が膜除去率に及ぼす影響について検討した。

B. 研究方法

実験は、膜モジュールとしてのアクリル樹脂製のテストセルC-10T(日東電工(株)製、有効膜面積60cm²)に低圧逆浸透膜のUTC60(東レ(株)・公称のNaCl除去率55%)を装着し、ポンプ加圧による薄層流クロスフロー方式により行った。実験に用いた3種の内分泌攪乱物質(17β-エストラジオール(E2)、ビスフェノールA(BPA)、ノニルフェノール(NP))の諸特性を表-1に示す。表には、各内分泌攪乱物質のフミン酸とフルボ酸への吸着(吸着係数として表示、蛍光消光法を用いる回分吸着実験による結果)及び、各内分泌攪乱物質の膜への吸着量(単独系及び共存系、回分方式による吸着実験結果)も同時に示している。フミン酸はAldich社製のものを用い、フルボ酸は同フミン酸を基に実験室で作成した。なお各内分泌攪乱物質は1mg/Lとなるように添加した。本供試液温度は

25±2℃に維持し、圧力は 0.30MPa で操作した。供試液の pH は 7.0±0.10 の範囲に保った。試料液中の内分泌攪乱物質の分析は、単独の系の試料は蛍光光度計により、共存系試料の分析は ELISA 法(酵素免疫測定法)を用いて行った。

また実験は各内分泌攪乱物質の単一溶液の分離実験のほか、フミン酸溶液 (TOC ; 10mg/C)、フルボ酸溶液 (TOC ; 2.5mg/C)、下水二次処理水 (DDW、TOC ; 10mg/C) との共存系でも行った。

C. 研究結果

表 1 に示した 3 種の内分泌攪乱物質を単独系及び、フミン酸、フルボ酸、下水二次処理水のいずれかとの混合系において膜により分離した実験結果を図 1 に示す。

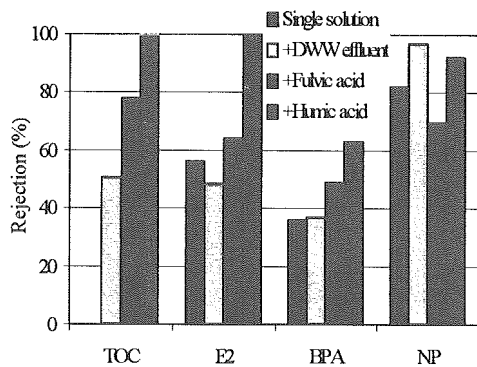


図 1. EDCs rejection behavior with humics

図 1 より、単独系における各内分泌攪乱物質の除去率は低い方から BPA (約 36%)、E2 (約 57%)、NP (約 80%) の順となった。混合系ではとくにフミン酸との混合系において各内分泌攪乱物質とともに単独系よりも除去率が少し上昇したが、NP のように逆に低下するものもあった。下水二次処理水の混合系では NP のように上昇するものもあったが、他では大きな影響は認められなかった。

なお用いたフミン酸の分子量は 6,000~20,000、フルボ酸の分子量は約 300、下水二次処理水中有機物の分子量は 5,000~20,000 でフルボ酸領域の分子量の有機物も認められた。

D. 考察

内分泌攪乱物質の単独系での除去率は NP>E2>BPA であったが、この結果はオクタノール/水分配係数 (Kow) の大きさの順 (疎水性が強い順) と一致する。表 1 にも示したように疎水性の大きい物質ほど膜への収着量が大きく、吸着除去されるとともに、膜の疎水性部分 (水の透過部) へ接近しにくいために除去率が上昇すると考えられる。

また、表 1 から各内分泌攪乱物質はフミン酸への吸着係数が大きく、フミン酸との混合

表 1 用いた内分泌攪乱物質の諸特性

	分子量	pKa	O/W	収着係数 (×10 ⁴ L/kgC)		膜への収着量 (μg/cm ²)		
				フミン酸	フルボ酸	単独	フミン酸共存	フルボ酸共存
E2	272	10.08	4.0	4.8	2.6	0.58	0.61	0.61
BPA	228	9.59-10.56	3.4	4.7	2.4	0.094	0.036	0.561
NP	220	10.3	5.8	10.0	5.0	939	495	513

系において各内分泌攪乱物質の除去率が上昇している。これは、内分泌攪乱物質の一部がフミン酸に収着し、分子量が大きいフミン酸が膜分離されるためと考えられる。

フルボ酸共存時においてE2とBPAの除去率が若干上昇しているが、これらの溶質がフルボ酸に収着し、分離された可能性がある。しかしながら測定されたフルボ酸の分子量は約300であり、一部のフルボ酸は低圧逆浸透膜を通過することから除去率はフミン酸共存時ほど上昇しないと推察される。なお、フルボ酸共存時のNP除去率は単独系の場合よりもむしろ低下している。これについてはさらに検討する必要があるが、表1よりフルボ酸が共存する場合の膜への収着量は単独系の場合より大巾に低下する結果が得られており、このような特性が影響している可能性がある。

下水二次処理中のNPの除去率が単独系より上昇したのは、同水中のフミン酸に吸着した結果と考えられる。一方、NPよりも親水性が高いと考えられるE2とBPAについては下水二次処理水中でも除去率が高くなかった。下水二次処理水中のNOMで卓越するのは親水性酸であるとの報告もあり、それに収着されやすいE2やBPAがこの親水性酸とともに膜を透過した可能性がある。

E. 結論

低圧逆浸透膜による内分泌攪乱物質の分離に関する本研究より得られた結論は主に以下の通りである。

(1) 膜による内分泌攪乱物質除去率は、溶質の分子量や解離性及び膜の電位のほかに、溶質の疎水性が関与している。

(2) NOMの共存下においては、とくに分子量の大きいフミン酸への内分泌攪乱物質の収着により除去率が向上する。共存するNOMが親水性酸である場合は、疎水性の低い内分泌攪乱物質はそれに収着され、膜を通過して除去率が低下する可能性がある。

F. 健康危惧情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

1) 池嶋規人, 尾崎博明ら, 低圧逆浸透膜の内分泌攪乱物質分離に及ぼす共存物質の影響, 環境工学研究論文集, Vol.41, pp.501-507, 2004

2. 学会発表

1) 池嶋規人, 尾崎博明ら, 低圧逆浸透膜法による内分泌攪乱物質の分離における天然有機物質の影響, 第59回土木学会年次学術講演会概要集, VII-71, 2004

2) 児戸睦尚, 尾崎博明ら, 低圧逆浸透膜による内分泌攪乱物質の分離における影響因子, 第39回日本水環境学会年会講演集, 487, 2005

厚生労働科学研究費補助金
分担研究報告書

エネルギー自立型造水センター構想

分担研究者 津野 洋 京都大学大学院工学研究科 教授

研究要旨

水源として、またストックとフローの組み合わせられた地域の健全な水循環に果たす下水道の役割が期待されている。ここでは、生ごみと下水を一緒に処理し、地域にせせらぎ等の水を供給するエネルギー自立型造水センターを提案し、各要素技術の開発により得られたデータから、本システムの実現可能性を検討した。

A. 研究目的

潤いと安らぎのある健全な都市の再構築に当たっては、水と緑の空間が重要であり、この基礎は、きれいで安全な水である。この観点での水源としては、安定して供給できる下水処理水が期待されている。また、ストックとフローの組み合わせられた地域の健全な水循環に果たす下水道の役割も期待されている。

しかしながら、これらのために下水処理水を終末処理場からポンプで逆流送水することは、望ましい方法ではない。現在に我が国の下水道普及率は65%を超え、根幹的な下水道の財産は得られている。この財産を生かしながら、国民の生活を豊かにする高規格の下水道を模索することも重要である。

ここでは、生ごみと下水を一緒に処理し、地域にせせらぎ等の水を供給するエネルギー自立型造水センターの構想についての一提案を試みる。そして、各要素技術の開発により得られたデータから、本システムの実現可能性を検討した。

B. 研究方法

ここで提案する自立型造水センターの構想を図1に示す。ここで重要なことは、従

来の下水道システムを財産として有効に利用していることである。各家庭において生ごみの貯留と収集は大変である。貯留中の衛生の問題、決められた日時でのごみ出しや収集場所での管理の問題などがある。可能な場所ではディスポーザを入れ、そして下水道管の途中の拠点で浮遊物等の有機物を回収する。またディスポーザを入れられない地域では生ごみを生分解性ポリ袋や紙袋に入れ拠点まで自由な日時に運搬してもらう。

そこでこれらを酸発酵し、有機酸を手に入れ一部は高度処理での脱窒の水素供与体として用いる。その残りはメタン発酵しそのガスを発電に用いて熱と電気を手に入れる。熱は効率的な酸発酵・メタン発酵等の熱源のために用い、また電気は高度処理等のために用いる。この拠点で発生する廃水等は下水道管に戻し、終末処理場で処理する。

(倫理面への配慮)

本研究では、人間や動物を対象として扱っていないので、倫理面の問題はないと判断した。

C. 研究結果

下水道管からの浮遊物等の回収については、人工生ごみを作成し、浮上担体濾過、

メッシュ濾過による回収実験を行った。その結果、浮上担体濾過やメッシュ 0.5 mm のスクリーンによる濾過が適用可能であり、回収された SS 濃度は 1~2%程度であった。そして、脱水後には、10%程度まで濃縮可能であることが示された。また、回収 SS のメタン発酵性を回分実験で確認し、本回収技術が適用しうることが示された

生ごみの適正処理およびエネルギーの回収を目的として、生ごみの処理に高温高濃度メタン発酵技術を適用し、基質の分解特性やメタンガスの生成特性などを実験的に考察した。その結果、CODcr ベースで流入有機物の 80%以上をメタンに変換でき、効率的な有機物負荷率として 20 kgCODcr/(m³・d)が適切であることを明らかにした。また、下水生汚泥と生ごみの混合メタン発酵も良好であることが示された。

バイオガスを用いた発電では、マイクロタービンを用いて発電特性と熱回収特性を把握した。バイオガスと都市ガスの混合ガスについての連続実験を行い、発電効率は任意の混合ガス比率で 25%程度と安定して運転可能で、比率の変更はタービンの運転停止をせずに可能であることを実証した。また、熱回収効率は 50%程度であった。

下水の高度処理については、自動制御を有し自動運転可能な前凝集・生物ろ床タイプの物理生物化学的処理プロセス(前凝集槽—沈殿槽—無酸素ろ床—好気ろ床—仕上ろ床)の開発を行った。実下水を用いた連続運転で、全ろ床での処理所要時間を、標準活性汚泥法より短い 6 時間(ろ床ベースでは 3.2 時間程度)に設定して、種々の操作因子の設定を変えた。生物処理が基礎となっているため、冬期も含め 600 日近く継続運転を行った。その結果、BOD は 5 mg/L 程度、全窒素は 2 mg/L 以下、SS は 3 mg/L 以下、そして磷は 0.2 mg/L 以下を、透視度は 100 度以上を、自動運転で安定して得

られることが示された。

D. 考察

上述の各要素技術の開発により得られた成果を元に 100,000 人規模の地区において、ディスポーザを導入し、固形物を回収し、また、廃水の 20%を高度処理により再利用することを想定して、エネルギー収支の概算を行った。一般的な原単位を基本とし、処理に必要なエネルギーは、下水道統計(平成 11 年)および下水道新技術推進機構の浮上ろ材式硝化脱窒法技術資料を参考にして、同規模の施設の必要電力から推定した。

その結果は、図 2 に示すとおりである。1 日あたりで、2,300 kWh の電気および 4,700 kWh の熱エネルギーが回収され、電気エネルギーは、嫌気性処理および水処理に必要なエネルギーと同程度である。また、嫌気性処理は 55℃での高温運転を想定しており、その加温のための熱エネルギーは十分得られている。

ここでは、生ごみのみの有機物を回収するとして算出しているものの、実際にはその他の有機物も混入し回収され、また下水生汚泥と生ごみの混合メタン発酵も良好であることが示されていることから、エネルギーの回収効率はさらに向上することが考えられる。これらの結果より、エネルギー自立型造水センターは十分に実現可能であると考えられる。

E. 結論

ここで提案した自立志向型下水高度処理の構想について、各要素技術の開発を行い、エネルギー収支の観点からも実現可能であることが示された。

G. 研究発表

1. 論文発表

洪 鋒, 津野 洋, 日高 平, 千 智

勲：1日1回給餌操作での生ごみの高温メタン発酵特性に関する研究，廃棄物学会論文誌別冊，Vol.15，No.5，pp.381-388，2004.

都市廃水・廃棄物処理システム技術の開発，環境衛生工学研究，Vol.18，No.3，pp.47-52，2004.

2. 学会発表

津野 洋，宗宮 功，清水 芳久，永禮 英明，日高 平：資源循環・エネルギーミニマム型システム技術：資源回収型の

朴 鏞珍，千 智勲，津野 洋，日高 平：下水汚泥の有機酸発酵特性に関する研究，第41回下水道研究発表会講演集，pp.837-839，2004.

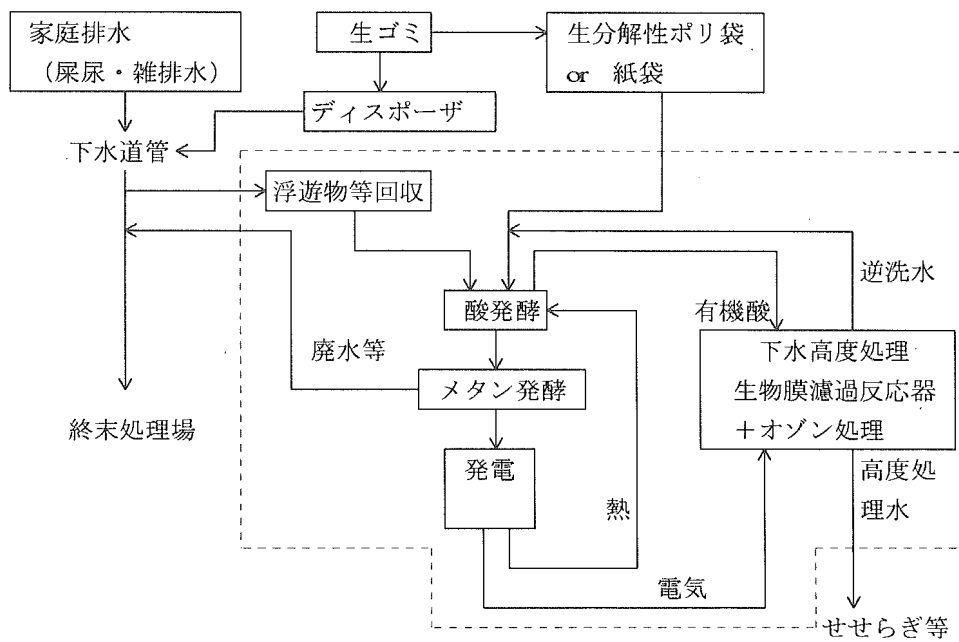


図1 エネルギー自立志向型下水高度処理の構想と要素技術

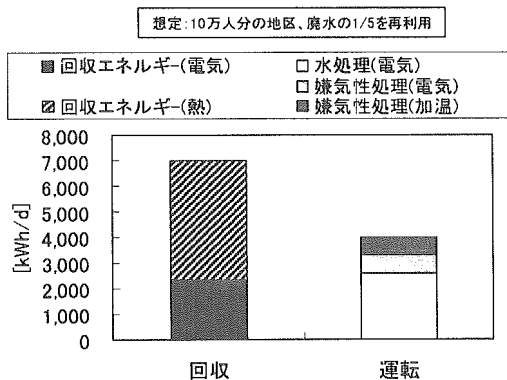


図2 エネルギー収支の概算

厚生労働科学研究費補助金（健康科学総合研究事業）
（分担）研究報告

超微粒度活性炭と凝集剤を添加する MF 膜処理
岐阜大学 松井佳彦 岐阜大学教授

研究要旨 吸着と凝集前処理を伴うMF膜処理における自然由来有機物(NOM)とウイルスの除去性について検討した。吸着剤として通常の粉末活性炭より遥かに微粒度の粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のサブミクロン活性炭を前処理に用いることによって、活性炭接触時間2.4秒の高速前処理が達成された。また、サブミクロン活性炭を使用することによる顕著な膜間差圧の上昇が起こらないことも示された。ウイルス除去に関しては、 1.08mg/L 以上のPAC添加濃度で $6\log$ 以上の除去率が得られた。膜へ流入したウイルスは、ファウリングによって $0.9\log$ 、ケーキ層によって $1.7\log$ 、不活化によって $3.4\log$ 、フロック化によって $3.1\log$ 除去されることが分かった。本研究によりMF前処理としての凝集とサブミクロン活性炭吸着処理の有用性が示された。

A. 研究目的

MF膜処理は、設置面積が小さく、バクテリア等の懸濁物がほぼ確実に除去できる優れた特徴を有するが、自然由来有機物(NOM)のような溶存性物質やA型肝炎ウイルスやポリオウイルスなどの数十ナノメートルサイズのウイルスを除去し得ないという弱点も有する。そこで、溶存性物質の除去率を高めるために凝集処理や活性炭処理を前処理とした複合MF膜処理が提案されている。ところが、凝集により微粒子を膜孔径以上の大きさにするために要する時間は極めて短い反面、活性炭吸着に要する時間が長いため、MF膜処理の利点である設置面積の省スペース性と相容れない。そこで本研究では、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の超微粉化活性炭により吸着速度を飛躍的に増加させ、高速度運転が可能な吸着・MF膜複合処理法を検討した。また、凝集剤を添加するMF膜処理について、異なる条件下におけるウイルス除去性能の比較・検討を行い、ウイルスの効果的な除去条件を調べた。

B. 研究方法

活性炭：市販の粉末活性炭（二村化学太閤 W, 中央粒径 $33\mu\text{m}$ ）と、それをさらに粉砕した超微粉化活性炭を使用した。パイロットプラントの実験で使用した超微粉化活性炭は、中央粒径で $0.5\mu\text{m}$ と $1\mu\text{m}$ であり、ラボスケールの実験で使用したものは $0.8\mu\text{m}$ であった。また、活性炭の粉

砕前後の細孔径分布を測定した。

試料水：純物質である分子量4600のポリスチレンスルホン酸(PSS)を含むPSS溶液と、NOMを含む試料水として水道水源の河川水を使用した。NOMの濃度は 260nm の紫外吸光度(E260)と全有機炭素(TOC)として測定した。

回分式吸着実験：PSS溶液に活性炭を添加後、2~3週間攪拌し、活性炭吸着平衡時の液相濃度を測定し、平衡吸着量を求めた。

活性炭添加MF膜実験：7日間行ったパイロットプラントの実験では、試料水をポンプで送水しつつ、凝集剤をインライン添加後活性炭を添加して1分間接触させMF膜（公称孔径 $0.1\mu\text{m}$ セラミック膜）に通水した。また、逆圧洗浄間隔の120分間に、ろ過水のサンプリングを行って有機物濃度の測定も行った。一方、ラボスケールの実験で、パイロットプラントと同様の実験を行い、活性炭接触時間を2.4~30秒として、接触時間が1分以下の高速処理が可能であるかを調べた。

凝集MF膜実験： $10^6\sim 10^7$ PFU/mLのウイルス(Q β)を加えた豊川河川水を原水とし、定流量(50mL/min)にてポンプで導入した。ここに、凝集剤(PAC:ポリ塩化アルミニウム $0.54, 1.08, 1.62\text{mg/L as Al}$)を連続的に添加し(1mL/min)、スタティックミキサー（凝集時間1.1, 2.4, 60s)によって攪拌を行った。これをセラミックMF膜（膜孔径 $0.1\mu\text{m}$ ）を用いてデッドエンド方式でろ過した。サンプル採取はろ過開始15分後に行い、

以降は1時間後から6時間後まで1時間毎に行って、その時の原水と処理水のウイルス濃度をブラック形成法によって測定した。

C. 研究結果と考察 (NOMの除去性)

図1で示すように、活性炭を超微粉化することにより、メソ孔の表面積が増加した。さらに、メソ孔に吸着するPSSの吸着量も増加することが実験的に示された(図2)。同様に、高分子のNOMの吸着容量の増加も期待できる。次に、パイロットプラントにおける連続式MF膜処理実験で超微粉化活性炭の前処理効果を調べた。活性炭接触1分の高速運転を行った結果、通常活性炭を添加した場合と活性炭無添加の場合では有機物除去率がほとんど変わらなかったが、超微粉化活性炭では高い除去率が達成された(図3)。また、活性炭の超微粉化に伴い膜間差圧の上昇が危惧されたが、活性炭無添加の場合と比べても顕著な増加は観察されなかった(図4)。以上のように、超微粉化活性炭がMF膜処理の前処理として効果が高いことが示された。最後に、ラボスケールの実験により、活性炭接触時間のさらなる短縮を試みた。図5に示すように、2.4~30秒の活性炭接触時間でほぼ同程度の有機物除去率が確認された。すなわち、活性炭接触時間が2.4秒まで短縮可能であり、超微粉化活性炭処理とMF膜処理を組み合わせることにより、高速度処理が可能となることが示された。超微粉化活性炭を用いれば、新たに活性炭接触池等を付加することなく、処理水水質を改善することが可能である。

D. 研究結果と考察 (ウイルスの除去性)

まず、PAC添加濃度がウイルス除去に与える影響について検討した。結果を図6に示す。なお、図中のnは実験回数を表しており、除去率は平均値で示した。また、図中のIは標準偏差を表している。図より0.54mg/L as AlのPAC添加濃度では約1~4logの除去率であったのに対し、1.08および1.62mg/L as AlのPAC添加濃度では約5~8logという結果になった。このことから、1.08mg/L as Al以上のPAC添加濃度では、MF膜で抑止可能なフロックが形成し易いために、高い除去率が得られたと考えられた。

次いで、PAC添加濃度と凝集時間の影響について検討した。PAC添加濃度と凝集時間の組み合わせ

における時間平均除去率(0.25~6hourまでの除去率の平均値)を図7に示す。図より0.54mg/L as AlのPAC添加濃度では、1.1sの凝集時間で2.4log、2.4sでは3.0logの除去率となった。また、凝集時間を1.1sから60secに延長しても1.0logの除去率の増加に留まり、高い除去率は得られなかった。これに対し、PAC添加濃度を1.08mg/L as Alに上げた場合では、1.1sの凝集時間で6.9log、2.4sでは6.4logの除去率となった。また、添加濃度1.62mg/L as Alでは、1.1sの凝集時間で7.5log、2.4sでは6.9logとなり、短い凝集時間でも6log以上の高いウイルス除去を得ることができた。このことから、凝集MF膜処理においては長い凝集時間を確保するよりもPAC添加濃度を上げることがウイルス除去により効果的であると考えられた。

さらに、ウイルス除去のメカニズムについて調べるために、感染性のあるウイルス濃度と不活化されたウイルス濃度をブラック形成法とPCR法を組み合わせることにより定量し、凝集MF膜処理6時間終了後のMF膜エレメント内におけるウイルスの物質収支をとることを試みた。その結果を図8に示す。図よりMF膜エレメントに保持されていると考えられるウイルス量の13%を回収することができたが、残りの87%は回収することができなかった。このことから、未回収のウイルスのほとんどはファウリング物質としてMF膜孔内部に捕捉されているため、回収することができないのではないかと推察された。また、回収されたウイルス量のほとんどが膜の表面に形成されたケーキ層に堆積されていたと考えられた。これらの結果から、凝集MF膜処理6時間終了後のMF膜エレメント内では、ほとんどのウイルスが膜孔内部や膜の表面に捕捉あるいは堆積された状態で存在していると考えられた。

原水から流入したウイルスは、ファウリングによって0.9log、ケーキ層によって1.7log、不活化によって3.4log、フロック化によって3.1log除去されることが分かった。これらの影響については、ウイルスの絶対量から考えれば、ファウリングがウイルス除去に最も影響しているように見えるが、ファウリングとケーキ層を合わせても2.6logの除去率にしかならない。高い除去率を得るためには、不活化やフロック化による除去が必要なのではないかと推察された。また、既存の研究によりMF膜処理のみではほとんどウイルスを除去することができないことが分かっているため、このような作用はいずれも凝集処理を導入するこ

とによって得られる効果であると判断された。

E. 結論

活性炭・凝集剤添加 MF 膜処理：粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の超微粉化活性炭を MF 膜の前処理に用いることによって、活性炭接触時間 2.4 秒の高速処理が達成された。また、超微粉化活性炭を使用することによる顕著な膜間差圧の上昇が起らないことも示された。本研究より、分離膜への流入途中に超微粉化活性炭を添加するだけで処理水質が向上することがわかった。

凝集剤添加 MF 膜処理： 1.08mg/L 以上の PAC 添加濃度で $6\log$ 以上の高いウイルス除去率が得られた。凝集 MF 膜処理においては、長い凝集時間を確保するよりも PAC 添加濃度を上げることがウイルス除去により効果的であると考えられた。原水から流入したウイルスは、ファウリングによって $0.9\log$ 、ケーキ層によって $1.7\log$ 、不活化によって $3.4\log$ 、フロック化によって $3.1\log$ 除去されることが分かった。

F. 健康危機情報

なし

G.

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

(1) 佐野川貴弘, 松井佳彦, 松下拓, 粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の超微粉化活性炭による高速吸着・MF 膜複合処理, 第 39 回日本水環境学会年会講演集, p.???, 千葉, 2005 年

(2) Y. Matsui et al. (2004) Micro-ground Powdered Activated Carbon for Effective Removal of Natural Organic Matter during Water Treatment. *Water Sci. & Tech.: Water Supply* 4(4), 155-163.

(3) T. Matsushita et al. (2004) Effect of Membrane Pore Size, Coagulation Time, and Coagulant Dose on Virus Removal by a Coagulation-Ceramic Microfiltration Hybrid System. *Proc. EDS & IWA Conference on Membranes in Drinking and Industrial Water Production*, CD-ROM, L'Aquila, Italy.

(4) Y. Matsui et al. (2004) Enhancing an

Adsorption-Membrane Hybrid System with Microground Activated Carbon. *Proc. 4th IWA World Water Congress*, CD-ROM, Marrakech, Morocco.

(5) Y. Y. Matsui et al. (2004) Rapid Adsorption Pretreatment with Submicron Powdered Activated Carbon Particles before Microfiltration. *Proc. Water Environment Membrane Technology*, Vol.2, pp.619-626, Seoul, Korea.

(6) Y. Matsui et al. (2005) Enhanced Removal Performances of Ceramic MF by Submicron PAC Adsorption and PACI Coagulation Pretreatments. *Proceedings of AWWA Membrane Technology Conference*, CD-ROM, phoenix, AZ, USA.

H. 知的財産権の出願・登録状況 (予定を含む)

なし

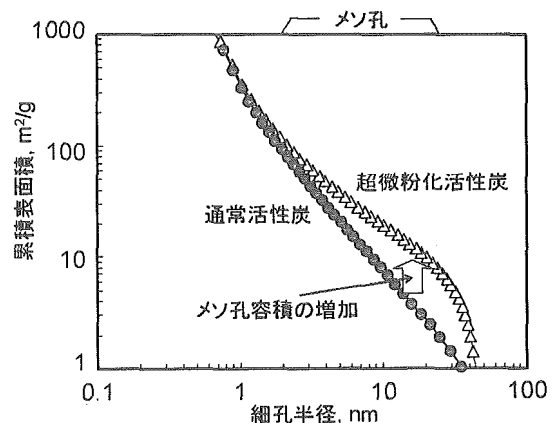


図1 用いた活性炭の細孔径分布

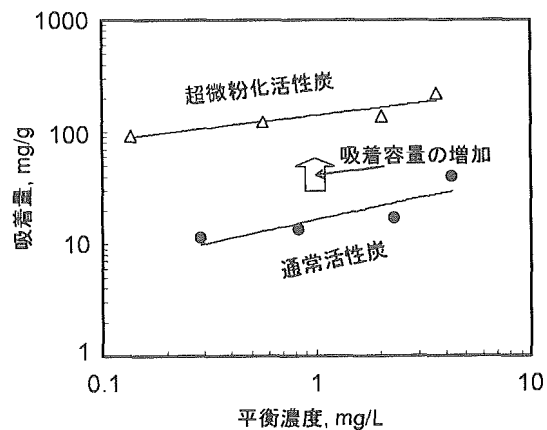


図2 PSSの吸着等温線

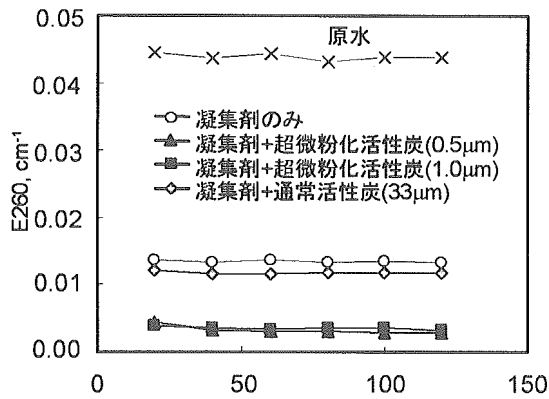


図3 活性炭・凝集処理を前処理としたMF膜実験
活性炭: 20 mg/L, 凝集剤: 25 mg/L as Al

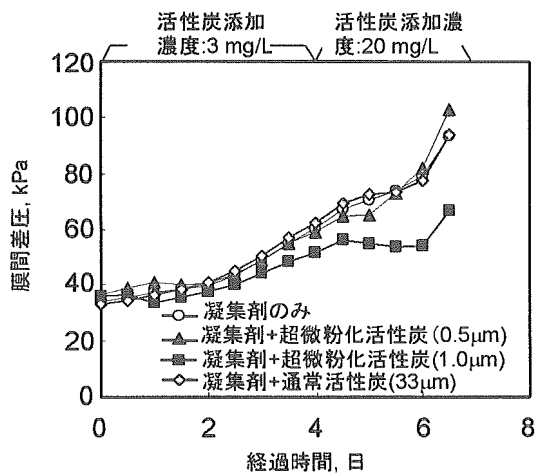


図4 膜間差圧の経時変化

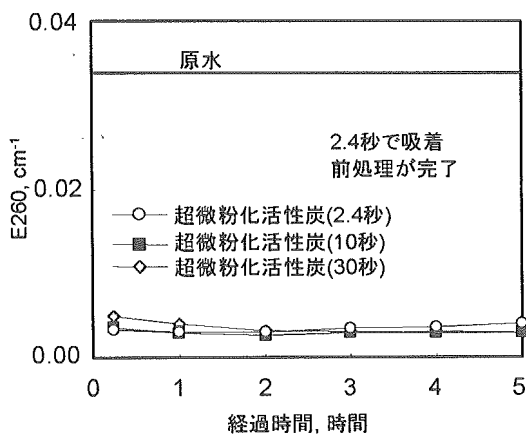


図5 活性炭・凝集処理を前処理としたMF膜実験
活性炭: 3 mg/L, 凝集剤: 3 mg/L as Al

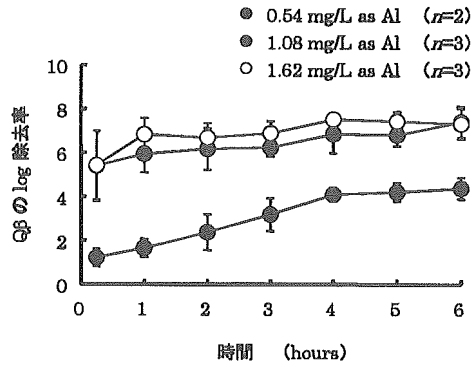


図6 PAC添加濃度の影響 (凝集時間: 2.4s)

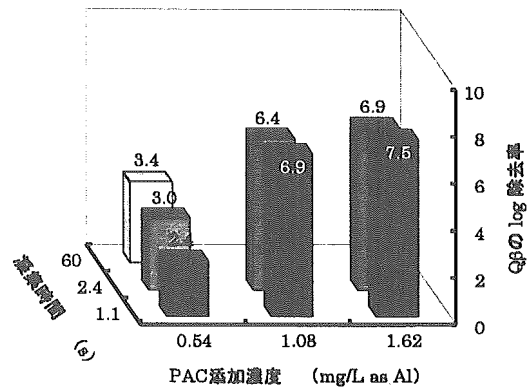


図7 PAC添加濃度と凝集時間の影響

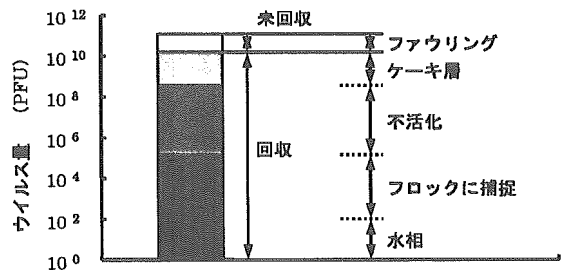


図8 MF膜エレメント内のウイルスの存在箇所

研究要旨

本研究では、長良川本川と支川の各地点から河川水、河床堆積物（底泥）を採取し、水相浮遊微生物と固相生息微生物による E₂ の分解挙動を好気と嫌気の両条件下における回分式生分解試験を通して検討した。また、E₂ の分解に伴って生成される E₁ の挙動を追跡することにより、好気と嫌気条件下における E₂ の分解経路の相違や自然水系における E₂ と E₁ の残存性の強弱を評価した。さらに、実測の分解データを既存の生分解モデルにより解析し、その結果に基づいて、長良川水系における水相浮遊微生物と固相生息微生物による E₂ の分解速度の比較検討を行った。

長良川本川および長良川支川の好気、嫌気の両条件下において E₂ 濃度が低下し、E₂ を分解する微生物が嫌気、好気の両条件下に存在することが示された。また、E₂ 濃度が低下するにつれて E₁ 濃度が上昇し、その後低下していることより、E₂ は脱水素反応により E₁ に変換されたのちに系内から取り除かれたことが確認された。さらに、E₂ から E₁ への形成および E₂ の消失は、嫌気条件下に比べて好気条件の方が早いことが確認された。E₂ 濃度の分解速度は SS 濃度または VSS 濃度との相関は認められなかった。しかし、好気条件下における E₂ を分解する微生物の密度または微生物の活性は、嫌気条件下における E₂ を分解する微生物の密度または微生物の活性よりも高いことが示唆された。

長良川本川における水相浮遊微生物と固相生息微生物の嫌気、好気の両条件下での E₂ 濃度の低下速度は下流に行くにしたがい大きくなった。長良川支川では、全窒素負荷量に対して生活排水系の寄与割合が大きい支川、または下水の流入がある支川ほど水相浮遊微生物による E₂ の低下速度が大きい。長良川水系の E₂ の分解速度は、固相生息微生物に比べて水相浮遊微生物の方が速く、かつ嫌気条件下に比べて好気条件下の方で約 2~3 倍大きいことが示された。水相浮遊微生物と固相生息微生物の分解速度係数の比は、支川ごとに異なるものであった。

A. 研究目的

生体の内分泌系を攪乱する可能性が疑われている物質の総称である外因性内分泌攪乱化学物質（いわゆる環境ホルモン）は、世代を超えて蓄積され暴露する可能性や自然の生態系を破壊する危険性が考えられることから環境汚染問題の一つとして注目を集めている。人間や動物から排出される天然の女性ホルモンである 17β-エストラジオール(E₂)は下水処理工程において一部除去されるが、その残りとし生分解の中間産物であるエストロン(E₁)は河川や湖沼などの水道水源に混入する。これまでに、環境中における E₂ 濃度の実態調査が数多く行われてきたが、自然河川および流下過程における E₂ の分解挙動についての検討は殆どない。そこで本研究では、長良川本川と支川の各地点から河川水、河床堆積物（底泥）を採取し、好気と嫌気の両条件下における回分式生分解試験を通して水相浮遊微生物と固相生息微生物による E₂ の分解挙動を検討した。また、E₂ の分解に伴って生成される E₁ の挙動を追跡することにより、好気と嫌気条件下における E₂ の分解経路の相違や、自然水系における E₂ と E₁ の残存性の強弱を評価した。さらに、実測の分解データを既存の生分解モデルにより解析し、その結果に基づいて、長良川水系

における E₂ の分解に対する水相浮遊微生物と固相生息微生物による E₂ の分解速度の比較検討を行った。

B. 研究方法

長良川本川については上・中・下流の 3 地点、長良川支川については繊維・染色などの工業排水や生活排水の汚染源と流入負荷が大いに異なる 7 地点を調査地点とした。その位置関係を図 1 に、試料水および固相試料の概略を表 1 に示す。実験は振盪培養器による回分実験方式に従い、好気と嫌気の条件下で行った。滅菌済みの反応器（500mL の三角フラスコ）に河川水、または固相生息微生物の混合液を 400mL 採り、振盪培養器を用いて攪拌しながら所定量の E₂ 標準溶液を加えて分解実験を開始した。嫌気実験については、湿潤窒素ガスを連続的に導入することにより、反応器内を完全な無酸素条件に維持した。反応器から経時的に採取した試料水を直ちに 0.45・μm のメンブランフィルター（PTFE 材質）にてろ過した。遠心分離強度は 3000rpm で 3 分間とした。ろ液中における E₂、E₁ の濃度は LC-MS にて定量した。また、E₂ の分解過程に伴

う硝化・脱窒の動きやリンの動きを評価するため、得たろ液に対しては、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 及び DOC の定量分析も行った。実験中における監視項目は、pH、ORP とした。実験条件を表 2 に示す。

C. 研究結果

(水相浮遊微生物による分解特性)

長良川本川および長良川支川の試料水を対象にした分解試験を嫌気、好気の両条件下で行い、水相浮遊微生物による E_2 、 E_1 の分解挙動を検討した。

長良川本川（南濃大橋）の嫌気、好気条件下における E_2 、 E_1 の経時変化を図 2、図 3 に示す。 E_2 濃度は時間の増加に伴って低下し、その度合は下流に行くほど大きかった。 E_2 濃度は、初期段階に緩やかに低下した後に急激に低下した。これは、水相浮遊微生物が嫌気、好気条件下において E_2 に馴致した後に、速やかに E_2 を分解したものと考えられる。長良川支川（津保川、境川）の嫌気条件下における E_2 、 E_1 の経時変化を図 4、図 5 に示す。 E_2 濃度は時間の増加に伴って低下したが、津保川においては初期段階では緩やかに低下し、その後急激に低下した。南濃大橋と津保川を比較すると、SS 濃度は 1.44mg/L、1.47mg/L とほぼ同値であるが、嫌気条件下において E_2 濃度が 0.1・g/L レベルになったのは 115 時間後、280 時間後と 2 倍の差があり、SS 濃度または VSS 濃度との相関は認められなかった。しかし、 E_2 を分解する微生物の密度または微生物の活性は、嫌気条件下に比べて好気条件下の方で高いことが示唆された。 E_1 濃度は、 E_2 濃度が低下するにつれて上昇した後に低下した。 E_1 濃度の上昇度合は河川ごとに異なった。また、伊自良川と境川では、一旦定量下限値以下になった後に 0.3・g/L 程度の E_1 濃度が検出された。

境川の嫌気、好気条件下における $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の経時変化を図 6、図 7 に示す。嫌気条件下では、初期段階に $\text{NO}_3\text{-N}$ から $\text{NO}_2\text{-N}$ への還元反応はみられ、その後は $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ とともにほぼ一定の値で推移した。また、脱窒が生じ、全無機態窒素(TIN)は減少した。好気条件下では、硝化反応が進み、窒素は $\text{NO}_3\text{-N}$ の形で安定した状態になった。境川、逆川では、 E_2 濃度が

0.1・g/L レベルになったのはともに 66 時間後であるが、硝化反応が始まったのは 250 時間後、100 時間後であり、 E_2 の分解挙動と硝化反応速度との関連性は見出せなかった。嫌気、好気の両条件下における $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は、ほぼ一定の値で推移しており、 E_2 の分解挙動との有意な関連性は見出せなかった。

人間活動情報によって推定された全窒素排出負荷原単位に各種人間活動量を乗じて、人間活動ごとの排出量を産出し、重回帰分析の結果である各地点の推定負荷量で割ったものを、各人間活動の負荷量に対する寄与割合と定義した。津保川では、全窒素負荷量からみても農業系が多く、生活系および畜産系が少ないため、 E_2 濃度は初期段階で緩やかに低下した後に速やかに低下したと考えられる。境川においても、全窒素負荷量に対する寄与割合が津保川とほぼ同じであり、 E_2 濃度に馴致するのに時間を要したと考えられる。以上のことより、長良川支川では、全窒素負荷量に対して生活排水系の寄与割合が大きい支川、または下水の流入がある支川ほど E_2 の低下速度は大きいことが示唆された。

(固相生息微生物による分解特性)

長良川本川および長良川支川の河床堆積物を対象にした分解試験を好気と嫌気の両条件下で行い、固相生息微生物による E_2 、 E_1 の分解挙動を検討した。

長良川本川（南濃大橋）の嫌気、好気の両条件下における E_2 、 E_1 の経時変化を図 8、図 9 に示す。 E_2 濃度は時間の増加に伴って低下した。固相試料の添加量は乾燥基準で比較すると 0.8~1.0g/L と大差はないが、その度合は下流ほど大きかった。長良川支川（糸貫川、境川）の嫌気条件下における E_2 、 E_1 の経時変化を図 10、図 11 に示す。 E_2 濃度は時間の増加に伴って速やかに低下した。乾燥基準による固相試料の添加量が糸貫川の約 1.3 倍の境川を比較すると、嫌気条件下で E_2 濃度が 0.1・g/L レベルになったのはほぼ同時間なのに対して、好気条件下では糸貫川のほうで速やかに低下した。これは、固相中の好気、嫌気条件下で E_2 を分解する微生物の密度または微生物の活性の違いによるものと考えられ、乾燥基準による固相試料の添加量と E_2 の分解挙動との関連性は認められなかった。 E_1

濃度は、 E_2 濃度が低下するにつれて上昇した後には低下し、 E_2 濃度の低下が緩慢なときは E_1 濃度の低下も緩やかになり、その後速やかに低下して定量下限値以下になった。 E_1 濃度の上昇度合は河川ごとに異なり、長良川本川では、その上昇度合は下流になるに従って大きくなっている。嫌気条件下においては、一旦定量下限値まで低下した後、実験終了時点までに徐々に上昇し 0.5~1.5・g/L 程度の E_1 濃度が検出された。

境川の嫌気、好気条件下における NH_4-N 、 NO_3-N 、 NO_2-N の経時変化を図 12、図 13 に示す。嫌気条件下では、初期段階に NO_3-N から NO_2-N への還元反応はみられ、その後は NO_3-N 、 NO_2-N とともにほぼ一定の値で推移した。また、脱窒が生じ、TIN は減少した。好気条件下では、硝化反応が進み、窒素は NO_3-N の形で安定した状態になった。水相とは異なり、固相では初期段階から硝化反応は速やかに進行した。TIN の変化をみると 7 支川とも増加傾向にあったが、 E_2 の分解挙動と硝化反応との関連性は見出せなかった。嫌気、好気の両条件下における PO_4-P 濃度は、若干増加傾向がみられ、その増加度合は嫌気条件の方で大きかった。これは、固相中からの溶出または有機リンの分解によるものと考えられる。

長良川支川では、水相の場合と異なり、全窒素負荷量に対する寄与割合または下水の流入の有無と E_2 の分解挙動との関連性は認められなかった。しかし、好気条件下における E_2 を分解する微生物の密度または微生物の活性は、水相の場合と同様で嫌気条件下における E_2 を分解する微生物の密度または微生物の活性よりも高いことが示唆された。

D. 考察

(水相と固相の分解速度の比較検討)

E_2 の分解速度を比較検討するため、 E_2 濃度の経時変化を生分解の 1 次反応式に従うと仮定し、データの解析を行った。解析により得られた近似直線の数値係数 K の値と試料の SS 濃度から乾燥重量基準における E_2 の分解速度係数 k_c を換算した。相関係数はほぼ 0.9 以上であるため、一次反応式による近似は妥当であることが示された。吠谷、南濃大橋では、 k_c は嫌気条件下に比べて好気条件下の方で大きく、かつ固相生息微生物に比べて水相浮遊微生物の方で大きくな

った。新美濃橋においては、若干ではあるが水相浮遊微生物・好気が水相浮遊微生物・嫌気より小さい値となった。長良川流下過程における分解速度係数を比較すると、水相浮遊微生物では吠谷が最も大きく、固相生息微生物・好気では南濃大橋が最も大きい値を示した。長良川支川における k_c は、長良川本川の吠谷、南濃大橋と同様に嫌気条件下に比べて好気条件下のほうが大きく、かつ水相浮遊微生物に比べて固相生息微生物のほうが大きくなっている。固相生息微生物・好気における k_c の値を比較すると、糸貫川で最も大きく、次いで津保川、境川、栗巣川、荒田川、伊自良川、逆川の順になった。水相浮遊微生物・好気における k_c の値を比較すると、固相生息微生物・好気における k_c の順位とは異なっていた。七つの支川とも固相生息微生物・好気での値が最も大きいことが示されたが、その度合は、支川ごとに異なるものであった。

長良川水系においては、固相生息微生物に比べて水相浮遊微生物の E_2 の分解速度が速く、かつ嫌気条件下に比べて好気条件下の方で約 2~3 倍大きいことが示された。水相浮遊微生物と固相生息微生物の分解速度係数の比は、支川ごとに異なるものであった。これは、好気条件下、嫌気条件下において E_2 を分解する微生物の密度またはその活性の違いによるものと考えられる。

E. 結論

長良川本川と支川の各地点から河川水、河床堆積物（底泥）を採取し、水相浮遊微生物と固相生息微生物による E_2 の分解挙動を好気と嫌気との両条件下における回分式生分解試験を通して検討した。さらに、実測の分解データを既存の生分解モデルにより、長良川水系における E_2 の分解に対する水相浮遊微生物と固相生息微生物による E_2 の分解速度の比較検討を行った。本研究で得られた知見を以下にまとめる。

- 1) 長良川水系において、 E_2 を分解する微生物は両条件下に存在することが示された。 E_2 は脱水素反応により E_1 に変換されたのちに系内から取り除かれたこと、 E_2 から E_1 への形成および E_2 の分解は、嫌気条件下に比べて好気条件の方が早いことが確認された。
- 2) E_2 濃度の分解速度は SS 濃度または VSS 濃度

との相関は認められなかった。しかし、E₂を分解する微生物の密度または微生物の活性は、嫌気条件下に比べて好気条件下の方で高いことが示唆された。

- 3) 長良川本川における水相浮遊微生物と固相生息微生物の嫌気、好気の両条件下でのE₂濃度の低下速度は、下流に行くほど大きい。長良川支川では、全窒素負荷量に対して生活排水系の寄与割合が大きい支川、または下水の流入がある支川ほど水相浮遊微生物によるE₂の低下速度は大きい。
- 4) 長良川水系のE₂の分解速度は、固相生息微生物に比べて水相浮遊微生物の方が速く、かつ嫌気条件下に比べて好気条件下の方で大きいことが示された。水相浮遊微生物と固相生息微生物の分解速度係数の比は、支川ごとに異なるものであった。

F. 健康危惧情報
なし。

G. 研究発表
Aerobic batch degradation of 17β-estradiol (E₂) by activated sludge: Effects of spiking E₂ concentrations, MLVSS and temperatures; Fusheng Li, Akira Yuasa, Aya Obara, Alexander P. Mathews, Water Research (2005) (Accepted for publication).

H. 知的財産権の出願/登録状況
なし。

表1 試料水の概略および回分式実験における固相試料の性状と添加率

	SS (mg/L)	VSS (mg/L)	TS (%, w/w)	VS (%, w/w on the dry basis)	固相試料の添加量 (g/L)	
					湿潤	乾燥
吹谷	0.10	0.07	40.3	10.9	2.0	0.81
新美濃橋	0.48	0.19	52.0	4.5	2.0	1.04
南濃大橋	1.44	0.34	47.7	6.3	2.0	0.95
栗巣川	0.32	0.13	37.2	9.3	2.0	0.74
津保川	1.47	0.36	35.6	11.7	2.0	0.71
伊自良川	2.25	0.51	41.3	8.2	2.0	0.83
糸貫川	3.81	1.20	28.6	15.3	2.0	0.57
荒田川	3.14	0.63	33.2	17.3	2.0	0.66
境川	4.65	1.72	35.9	15.5	2.0	0.72
逆川	12.14	3.14	47.8	12.7	2.0	0.96

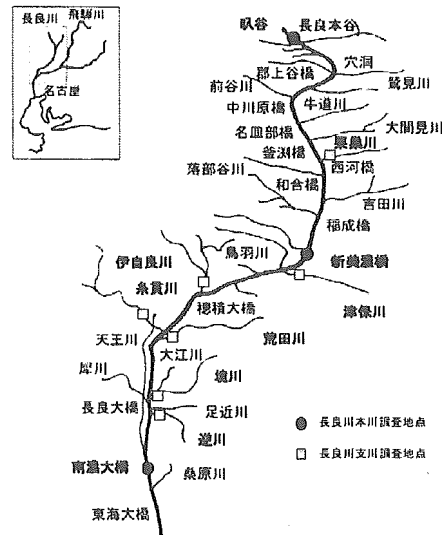


図1 調査地点

表2 実験条件

	水相		固相		
	嫌気	好気	嫌気	好気	
E ₂ (μg/L)	10		30		
水温(°C)	20				
本川	吹谷	Run-1	Run-11	Run-21	Run-31
	新美濃橋	Run-2	Run-12	Run-22	Run-32
	南濃大橋	Run-3	Run-13	Run-23	Run-33
支川	栗巣川	Run-4	Run-14	Run-24	Run-34
	津保川	Run-5	Run-15	Run-25	Run-35
	伊自良川	Run-6	Run-16	Run-26	Run-36
	糸貫川	Run-7	Run-17	Run-27	Run-37
	荒田川	Run-8	Run-18	Run-28	Run-38
	境川	Run-9	Run-19	Run-29	Run-39
	逆川	Run-10	Run-20	Run-30	Run-40

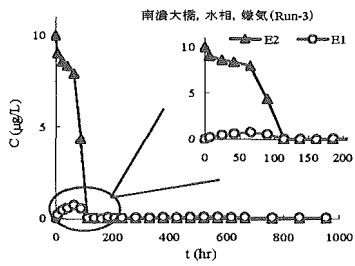


図2 長良川本川(南濃大橋), 嫌気条件下におけるE₂, E₁の分解特性(Run-3)

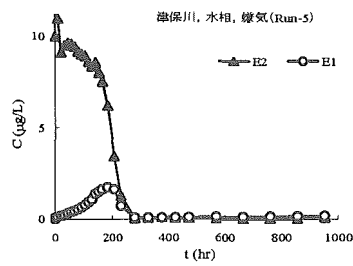


図4 長良川支川(津保川), 嫌気条件下におけるE₂, E₁の分解特性(Run-5)

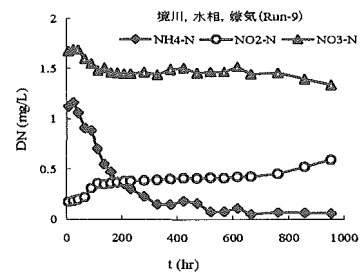


図6 長良川支川(境川), 嫌気条件下における溶存態窒素(NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N)の経時変化(Run-9)

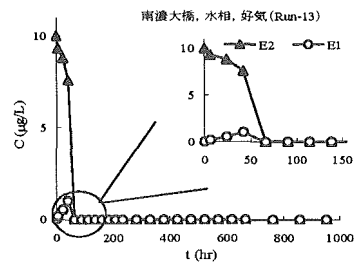


図3 長良川本川(南濃大橋), 好気条件下におけるE₂, E₁の分解特性(Run-13)

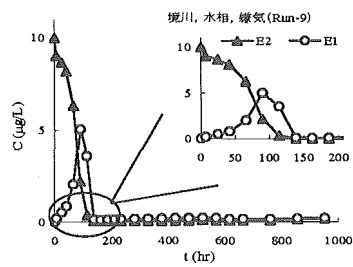


図5 長良川支川(境川), 嫌気条件下におけるE₂, E₁の分解特性(Run-9)

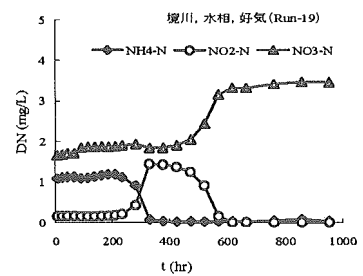


図7 長良川支川(境川), 好気条件下における溶存態窒素(NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N)の経時変化(Run-19)

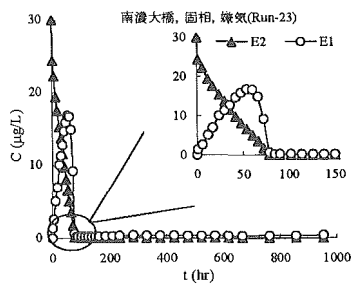


図8 長良川本川(南濃大橋), 嫌気条件下におけるE₂, E₁の分解特性(Run-23)

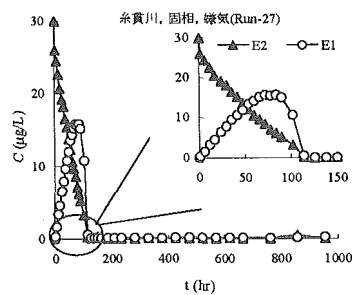


図10 長良川支川(糸貫川), 嫌気条件下におけるE₂, E₁の分解特性(Run-27)

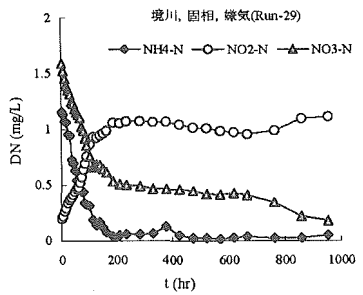


図12 長良川支川(境川), 嫌気条件下における溶存態窒素(NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N)の経時変化(Run-29)

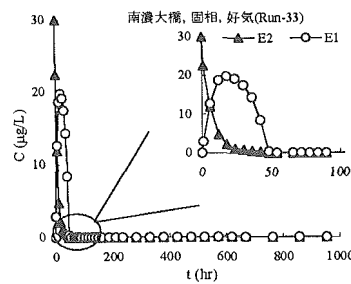


図9 長良川本川(南濃大橋), 好気条件下におけるE₂, E₁の分解特性(Run-33)

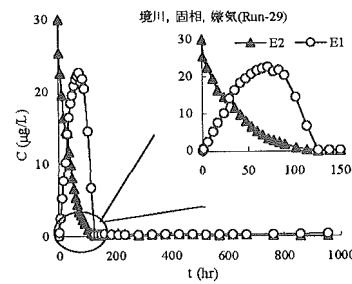


図11 長良川支川(境川), 嫌気条件下におけるE₂, E₁の分解特性(Run-29)

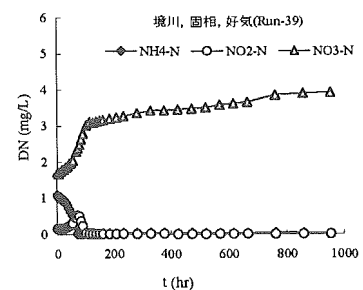


図13 長良川支川(境川), 好気条件下における溶存態窒素(NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N)の経時変化(Run-39)

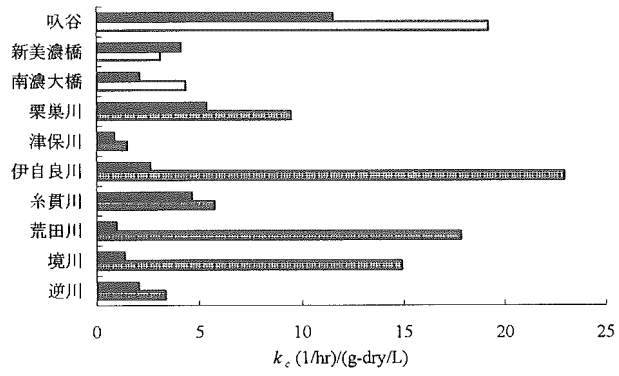


図14 水相浮遊微生物によるSS乾燥重量基準のE₂の分解速度係数

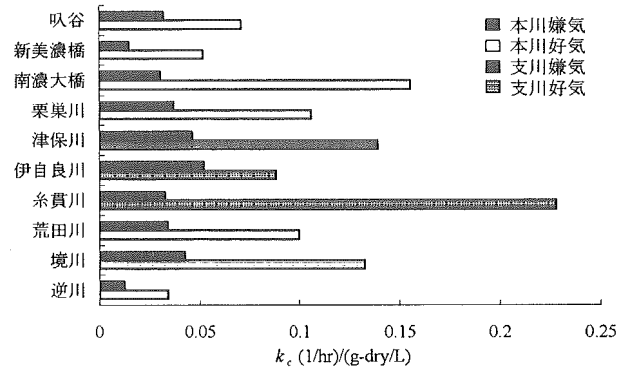


図15 固相生息微生物によるSS乾燥重量基準のE₂の分解速度係数

分担研究報告書

メンブレンバイオリアクターによる医薬品由来有機物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

病院や薬局で処方された医薬品の一部は下水中に存在し、下水処理水中にも残存することが知られている。これら残留医薬品は微生物の抗生物質に対する耐性の形成や生態系へ影響を及ぼす可能性がある。昨年度の研究では、微量汚染化学物質として環境ホルモンを取り上げ、それらはメンブレンバイオリアクター（MBR）によって良好に除去できることを明らかにした。本年度は微量汚染化学物質として医薬品由来有機物を取り上げる。

B. 研究方法

活性汚泥法（AS）を採用している下水処理場の最終沈殿池を採取し、その医薬品濃度を測定した。処理場の最初沈殿池流出水（JMS）は処理場内のMBRプラントに原水として供給される。MBRは原水を直接供給するCMBRと噴流攪拌固液分離槽による凝集沈殿処理水を供給するHMBRの2系を並列運転した。JMSの流入水と流出水、CMBRとHMBRの処理水の医薬品濃度を測定した。本研究では抗炎症剤などの16種の医薬品をターゲットとした。

C. 研究結果および考察

ターゲットとした医薬品のうち、clofibric acid、ibuprofen、ketoprofen、naproxen、fenoprofen、mefenamic acid、diclofenac、primidone、carbamazepine、phenacetinの10種類が原水から検出された。これらの医薬品は各処理プロセスにおける除去特性によって3つのグ

ループに分けることができた。ibuprofenがMBRとASの両方において良好に除去されている一方、diclofenacはどちらの処理法によっても顕著な除去は観察されなかった。また、ketoprofen、mefenamic acid、naproxen、fenoprofen、clofibric acidはASよりもMBRにおいて効果的に除去されていた。これらの医薬品除去性と医薬品の構造との関連性に注目すると、医薬品の構造に含まれるベンゼン環数が除去性に大きな影響を及ぼすようである。すなわち、ベンゼン環をひとつ有する物質（ibuprofen）に対してMBRとASは同程度有効であるが、ベンゼン環をふたつ有する物質（ketoprofen、mefenamic acid、naproxen、fenoprofen）に対してはASよりもMBRが有効であることが示唆される。ベンゼン環とハロゲン基をそれぞれふたつ有するdiclofenacはMBRによっても顕著な除去は見られなかったため、医薬品の構造中にベンゼン環やハロゲン基が多く存在する物質ほど生物処理による除去が困難になるものと推測される。この原因として、ベンゼン環やハロゲン基の存在が分子の構造をより複雑にすること、あるいはハロゲン基が分子の親水性を高めること等が考えられる。

D. 結論

大部分の医薬品に関して、HMBRとCMBRの除去性はほぼ同程度であったが、naproxenに関してはCMBR、clofibric acidに関してはHMBRの除去性がより優れていた。この点についての詳細は不明であるが、生物反応槽内のpHの違いが影響していた可能性がある。