

水処理施設の維持管理における低コスト処理技術の研究 (I)

---- 生物処理法、凝集沈殿法、活性炭吸着法 の検討 ----

宇都宮高栄 松井利夫

Studies of the Low-cost maintenance management method in Waste Water treatment facilities
 ---Comparison between microorganism processing method, cohesion precipitation method
 and activated carbon adsorption method ---

Takae UTSUNOMIYA Toshio MATSUI

1 はじめに

内分泌攪乱作用を有するおそれがあるビスフェノール A (BPA)は全国の水環境において 0.01 未満～1.4 $\mu\text{g/l}$ の濃度で検出されている。福井県が 1999 年度に行った河川調査結果では 0.01 未満～0.50 $\mu\text{g/l}$ ¹⁾であり、2004～2005 年にかけての調査 ²⁾では、磯部川で 0.02～0.23 $\mu\text{g/l}$ 、木の芽川で 0.001 未満～3.3 $\mu\text{g/l}$ であった。

一方、環境省の「魚類を用いた生態系への内分泌攪乱作用に関する試験結果について(案) 2004 年」によると、ビスフェノール A の最大無作用濃度(NOEC)は、247 $\mu\text{g/l}$ (フルライフサイクル試験) ～470 $\mu\text{g/l}$ (パーシャルライフサイクル試験)とされており、上記の検出濃度では生物の生殖等に影響を与える可能性は低いと推測される。

一方、ビスフェノール A は廃棄物埋立地浸出水から ppm オーダーで検出されることも報告され、プラスチック分解物や塩化ビニルに添加された安定剤の溶出などが原因と考えられている ³⁾。

そこで、ビスフェノール A についてよりコストの小さい除去方法を検討することとした。

平成 17 年度は、生物処理、凝集沈殿処理および活性炭吸着処理の 3 方法について、ジャーテストにより有効性を試験したので報告する。

2 実験方法

2. 1 生物処理法とバッチ式活性炭吸着法 (写真 1)

生物処理法としては、接触酸化ろ床(浸漬ろ床)法を採用した。生物相を形成させる担体として 850℃焼成スギ炭と表面に炭素を担持させたゼオライト炭を用い、河川水に馴致させた後、前報 ⁴⁾⁵⁾ 同様、有機物(カロリーメイト)を加えて表面に生物膜を形成させた。馴致時および試験時は、室温 25℃で、蛍光灯照明(1440 lux)のもと、エアポンプ(0.1～0.20/min)で曝気した。

2 週間かけて生物相を形成させた後、湿重 100g の担体を 20 水槽の中に入れ、BPA 初期濃度が 5ppm になるよう BPA を添加し、BPA の濃度減少を測定した。

バッチ式活性炭吸着法では、活性炭に生物膜を形成させずに曝気し、上記の生物処理法と同様に、BPA の吸着試験を行った。なお、供試材は湿重量 102g の活性炭(フタムラ化学 CW-130A)を用いた。

また、表 1 に示す素材を生物相形成の担体とし(以下、「炭素系担体」と呼ぶ)、上記同様に湿重量 100g を用い、河川水を添加して 40 日以上馴致したのち BPA を添加し、濃度減少を測定した。

2. 2 凝集沈殿法 (写真 2)

凝集剤としてポリ塩化アルミニウム(水澤化学工業 H-PAC)を用い、6 連式攪拌機(ヤマト MG600H)の回転速度を調整し、ジャーテストを実施した。

試験水として SS22ppm の模擬河川水に BPA を 1.6ppm となるよう添加し、各ビーカーに 200ml を分取したのち、PAC を添加した。150rpm 急速攪拌を 5 分、40rpm 緩速攪拌を 15 分したのち、30 分静置し、BPA 濃度を測定した。

2. 3 循環式活性炭吸着法 (写真 3)

湿重量 106g の活性炭をガラスカラム(20mm Φ × 350mm)に入れ、50 水槽に BPA を ppm レベルで添加する。水槽とカラムをシリコンチューブでつなぎ、チューブポンプ(東京理化工機 綱 RP-1000 型)により水を 130 /hour で循環させ、BPA の濃度減少を測定した。なお、完全に吸着されたときは、吸着飽和するまで BPA を追加した。

2.4 BPA の分析

試料水はフィルター(ADVANTEC PTFE 0.45 μm)でろ過したのち、HPLC 法(Waters 2695,2475FLD, 2996PDA,2487UVD, カラム (Atlantis dC18 3 μm 2.1mm × 150mm 40℃ 溶出液(水:アセトニトリル=95:5) 0.3ml/min)、または GC/MS 法(島津 QP2010 JIS K0450-10-10 準拠)で測定した。

3 結果

3. 1 生物処理法とバッチ式活性炭吸着法

Run1のあと、試料水のBPA濃度がゼロとなったので、4日間経過後、再びBPAを5ppmになるよう添加し、Run2を実施した。その結果を図1に示す。

Run1、Run2のいずれの場合も活性炭では速やかに、またスギ炭とゼオライト炭も良好なBPA濃度減少傾向を示した。

Run2の終了後、2ヶ月間曝気を継続したところ、活性炭には藍藻類が発生したので、活性炭に生物膜が形成されたとみなし（以下、「生物活性炭」と呼ぶ）、BPAを添加してRun3を実施した。

Ref(コントロール)を除いて、いずれも濃度減少が認められ、特に生物活性炭では顕著であった。

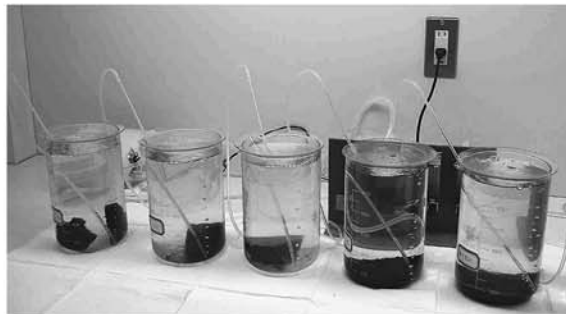


写真1 生物処理法とバッチ式活性炭吸着法の水槽



写真2 凝集沈殿ジャーテスト



写真3 循環式吸着試験

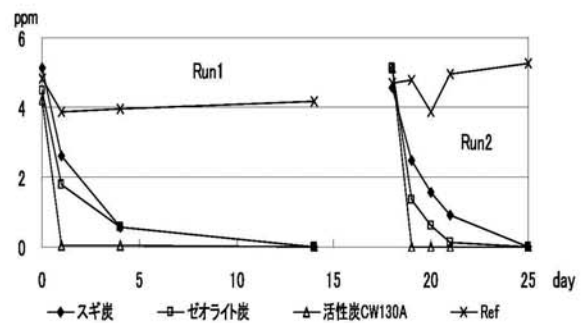


図1 生物処理または活性炭吸着によるビスフェノールAの濃度減少

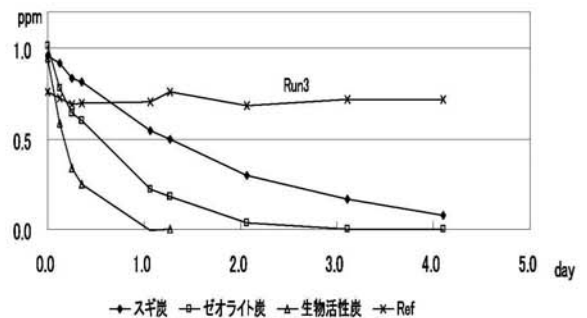


図2 生物木炭(活性炭)によるビスフェノールAの濃度減少

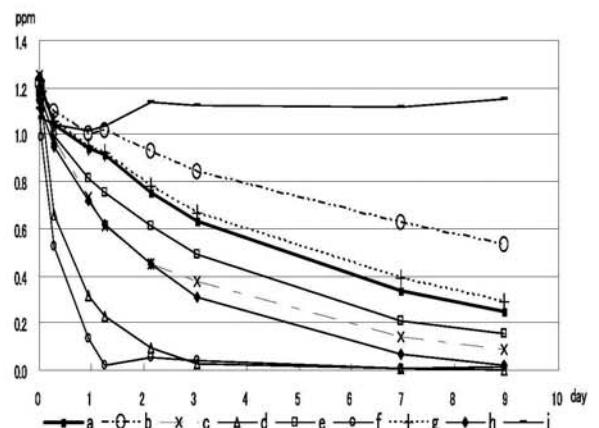


図3 生物を付着させた炭素系担体の性能比較試験（BPA濃度減少）

表1 性能比較試験に供した生物を付着させた炭素系担体

図3 凡例	担体名	性状の説明
a	ノロ炭	株イワタ製で、スギ炭1~2cm片状をセメントノロで固めたもので空隙がある。
b	カーボンコンクリート	岡野コンクリート製で、木炭をコンクリートで固めたもので空隙はない。
c	パーク炭	大野市森林組合製のパーク細粒炭(A炭 5mm)を、更に850℃で2時間改質したもの。
d	活性炭CW130A	フタムラ化学製の破砕活性炭 CW130A
e	ゼオライト炭	アイサ商事製で、ゼオライト表面に有機物を付着して炭化したもの。
f	粒状活性炭	関東化学製 size 3.35~4.75mmの粒状活性炭
g	輪切リスギ炭	K氏が焼成した炭を、850℃で2時間改質したもの。
h	スギ炭	自作のスギ炭で、850℃焼成したもの。
i	(なし)	参照 Ref

次に、表 1 の各種炭素系担体の性能比較を行った。その結果、図 3 のとおり、100g を使用した場合、活性炭系の f 粒状活性炭と d 破碎炭が良く、b カーボンコンクリートが比較的劣っていた。

表2 凝集沈殿(ポリ塩化アルミニウム)によるBPAの減少 (ppm)

	pH5	pH6	pH7	pH8
ref	1.60	1.60	1.61	1.61
2ppm	1.60	1.60	1.61	1.60
10ppm	1.60	1.61	1.61	1.61
50ppm	1.59	1.60	1.60	1.61

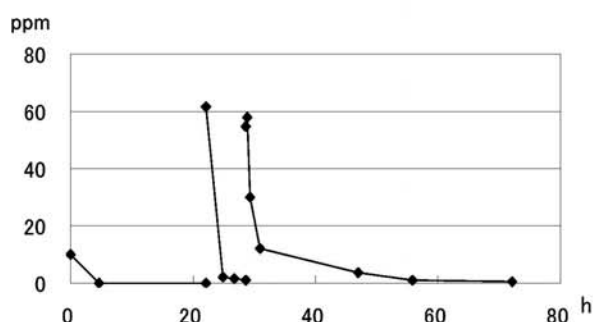


図4 タンク模擬排水(BPA)の濃度推移

3. 2 凝集沈殿法

実験は PAC 濃度で 0, 2ppm, 10ppm, 50ppm、pH レベルで 5, 6, 7, 8 の各 4 段階で試験した。

表 2 に示すとおり、BPA の濃度差はなく、PAC による凝集効果は見られなかった。

3.3 循環型活性炭吸着法

50タンクへの BPA 添加量は、1 回目が 50mg で 10ppm の BPA はすべて吸着された。次いで 2 回目に 250mg を添加し BPA はすべて吸着された。BPA の水に対する溶解は 120ppm 程度であるため、3 回目は 4 時間の間に 900mg 添加して溶解し(BPA の総添加量は合計 1200mg)、BPA を吸着させた。3 回にわたる吸着による BPA 濃度減少を図 4 に示した。

3 回目の BPA 追加で、56～72 時間後の濃度は 0.84～0.32ppm と 1 日間以上継続して BPA が検出されたので、吸着実験を終了した。

4 考察

4.1 生物処理法とバッチ式活性炭吸着法

生物を付着させた担体については、いずれも BPA 浄化性能を確認した。ゼオライト炭については、図 1,2 でスギ炭よりも良好な性能を示していたにもかかわらず、図 3 では逆転していた。これは、ゼオライト表面に被覆されている炭素の吸着力が吸着飽和に到り、浄化力が落ちてきたためと推測した。また、図 3 で示した生物を付着した炭素系担体はいずれも浄化能力があると思われた

が、20ℓ水槽での 9 日程度の短期的な性能比較であり長期間使用の試験でないこと、また、セメントやゼオライトが重量の大部分を占める担体なども一律に 100g 重量で比較していることなどから、性能比較は長期間のプラント試験により判断すべきと考える。

4. 2 凝集沈殿法

いずれの条件でも、BPA に対する除去効果は認められなかった。

4. 3 循環型活性炭吸着法

3.1 の図 1 に示すとおり、活性炭吸着法は生物処理法よりも BPA の浄化速度が大きかった。図 4 においては 72 時間後の濃度は 0.32ppm であり、1 日で模擬排水を浄化することはできなかった。すなわち、この時点で、吸着性能がほぼ限界に到達し、106g の活性炭は 1200mg の BPA で吸着飽和に達したと考えた。なお、活性炭の湿重量の約 1 %重量の BPA を吸着したと思われる。

5 結論

- ①生物処理法として接触酸化ろ床法を用い、スギ炭、ゼオライト炭、その他炭素系担体で BPA を浄化することを確認した。
- ②凝集沈殿処理法(PAC)では BPA 除去の効果は無かった。
- ③活性炭吸着処理法は生物処理法や凝集沈殿処理法よりも浄化速度が速かった。また、活性炭は湿重量の約 1 %の重量の BPA を吸着した。

参考文献

- 1) 福井県 環境ホルモン実態調査業務報告書
平成 11 年 12 月
- 2) 村岡道夫 他 ; 福井県衛生環境研究センター年報,3,123-125,(2004)
- 3) 国立環境研究所 1994～97
http://www.nies.go.jp/seika/gaiyou/a23_98/2-6-2.html
- 4) 宇都宮高栄 他 : 福井県衛生環境研究センター年報,2,107-110,(2003)
- 5) 宇都宮高栄 他 : 福井県衛生環境研究センター年報,3,160-165,(2004)