

活性汚泥によるビスフェノールA除去特性

白子定治 池田広数 武本敏男*

(*東京都土木技術研究所)

要 旨

ごみ廃水で馴養された活性汚泥にビスフェノールAを添加し、上澄水及び汚泥中のビスフェノールA濃度を経時的に追跡した。その結果、活性汚泥は、約186 $\mu\text{g/g}$ のビスフェノールAを保持し続け、MLSS約1000mg/Lのもとで約0.6 $\mu\text{g/L/分}$ の早さで処理可能と考えられた。また、ビスフェノールAは、主として代謝除去されることが想定された。

キーワード：

1 はじめに

我々は、日常生活で多くの機会にビスフェノールA(以下「BPA」という)に接している。このため、日常生活で使用される物質の最終到達点であるごみに由来する廃水(以下「ごみ廃水」という)中に含まれる可能性が示唆され、含有が確認されている¹⁾。他方、BPAは微量であっても摂取された場合、生物の発生にさまざまな影響を及ぼすことが報告されている²⁾。良好な生態環境を維持する上でこの種の化学物質の環境中への排出は極力少なくすることが好ましい。

これらのことから、ごみ廃水処理に適していると考えられる活性汚泥法によるBPA処理実験が行われた結果、良好に除去されることが確認されている¹⁾。活性汚泥による有機物質の除去は、ズーゲラ等の活性汚泥細菌により吸着除去される場合と、微生物に一旦取り込まれ代謝除去される場合が考えられる³⁾。この2つの除去機構のうちどちらが支配的かを調べるため、活性汚泥混合液中にBPAを添加し、上澄み液と汚泥中のBPA濃度などの経時変化を測定した。この結果、活性汚泥法によりBPAは代謝除去されることが判明した。

2 実験概要

(1) 実験方法概略

十分ごみ廃水に馴養されている活性汚泥曝気槽混合

液3.45リットルを、約1時間静置後、上澄みを抜き取る。次にこれと同量のごみ廃水原水を残留汚泥上加える。これに予めごく少量のジクロロメタンに溶解されたビスフェノールA約7mgを投入し、5L/minでボールガラスフィルターを用いて曝気を続けた。

(2) 試料

この曝気槽から、1回500mLの混合液を抜き取り、そのうち100mLをMLSS測定用に、400mLをBPA測定用として用いた。曝気槽混合液を遠心分離し、溶液部を上澄水とし、遠沈管下部の残留物を汚泥として分析に供した。

(3) 分析方法

ア MLSS

下水試験法に準拠して分析を行った。

イ 試料の前処理

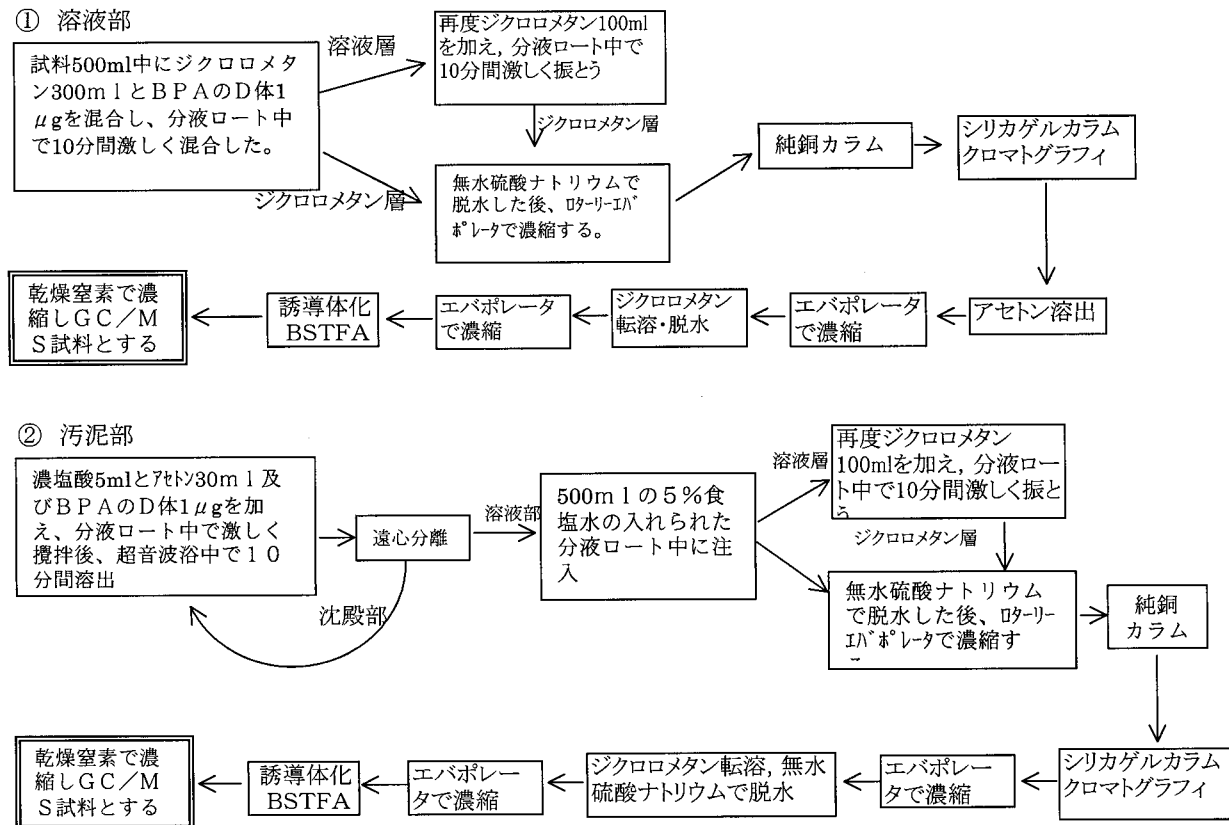
次のフロー図に従い、前処理を行った。

ウ GC/MSによる分析

N, O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセタミド100 μL を添加し1時間放置後、GC/MSでm/z357、372、368、386を測定し、サロゲート物質のm/z357と368を基準にし、面積を求め、定量した

3 結果及び考察

混合液中の微生物を殺して直接物理的吸着によるBPA



フ ロ - 図

除去特性を測定することが考えられる。しかし、混合液はきわめて繊細であり、内部の微生物を殺すことにより、液性は大きく変化してしまう。そこで、混合液中のBPAの経時変化を追うことにより、必要な情報を得ることを試みた。

得られた活性汚泥混合液上澄水と汚泥中のBPA濃度結果を、表1に示す。

表中、活性汚泥中濃度BPAを、 $\mu\text{g/L}$ でも示してある。これは、混合液1リットル中に含まれる活性汚泥が含有しているBPAの重量を示している。

曝気時間に対する、汚泥中BPA濃度を調べると、測定初期（10分後）とそれ以降で連続性を持ち、単調に変化している。また、上澄み液中のBPA濃度と、汚泥中のその比は、表1に示されるように大きく変化していない。これらのことから、測定開始当初から、加えられた溶液中のBPAは汚泥と平衡状態に達していたと考えられる。

液相のBPA濃度は、曝気時間200分付近までは、比較的速く減少し、それ以降減少速度は低下している（図1参照）。本実験濃度では、混合液中では、BPAは液相

表1 曝気時間とビスフェノールA濃度

曝気時間(分)	上澄水濃度($\mu\text{g/L}$)	汚泥中含有濃度($\mu\text{g/g}$)	汚泥中含有率($\mu\text{g/g}$)	上澄水/汚泥中割合	M L S S (mg/L)
10	1097	184	186	5.96	986
75	1037	---	---	---	---
180	938	179	188	5.23	950
320	910	168	186	5.37	912

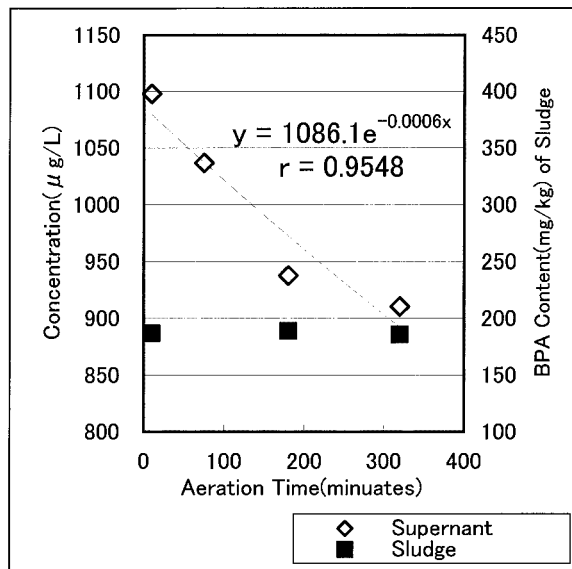


図1 曝気時間とビスフェノールA濃度

部分に比較的高濃度で存在しており、汚泥相の5倍程度の濃度であった。これは、汚泥相中と液相中の濃度が同程度であるという前報¹⁾の結果と大きく異なる。本研究では、比較的高濃度のBPAを添加したため生じた違いと考えると、活性汚泥に取り込まれるBPA量には、上限が存在することが示唆される。表1のデータもこのことを支持している。混合液中の活性汚泥は測定当初から186 μg/g程度のBPAを保持し続けており、活性汚泥のBPA保持量はこの程度と考えられる。汚泥の吸着という観点からすれば、実験に用いたBPA濃度近辺では、活性汚泥上では、破過された吸着状態が継続していたことになる。今後このことをさらに明確にするため、より長時間にわたるBPA濃度変化を追うことが求められる。

このような汚泥と溶液相中のBPAの挙動は、汚泥への移行、汚泥による分解、溶液相への移動そして溶液相内での分解を考慮した、次のような現象論的速度式で表現できると考えられる。

$$\frac{dCaq}{dt} = -\alpha Caq + \beta Cs \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{dCs}{dt} = \gamma Caq + \delta Cs \dots\dots\dots (2)$$

注. ここで、Caq、Csはそれぞれ、液相と汚泥相のBPA濃度を、α、β、γ、δは定数を示す。

この連立微分方程式は厳密に解くことが出来、一般解は二つの指数関数の和として表される。しかし、本実験での汚泥中のBPA含有率は、10分後から320分後とほぼ同一の数値を示していたことから以下に示すように、このような連立微分方程式を扱う必要はないと考えられる。

上記の汚泥中のBPAの挙動は、測定精度の範囲内で固液相間に迅速に平衡が達せられることを示している。このため、平衡条件Caq/Cs=Kph(定数)が加えられ、(1)、(2)式は、次のように二つの独立した方程式に書き換えることが出来る。

$$\frac{dCaq}{dt} = (-\alpha + \beta/Kph) Caq ,$$

$$Caq = A \text{ Exp } (\alpha - \beta/Kph) t \dots\dots (3)$$

$$\frac{dCs}{dt} = (\gamma Kph - \delta) Cs ,$$

$$Cs = B \text{ Exp } (\gamma Kph - \delta) t \dots\dots\dots (4)$$

(3)、(4)式の係数を最小自乗法により決めると、次のようになる。

$$Caq = 1086 \text{ Exp } (-0.00061t) \dots\dots\dots (5)$$

$$Cs = 185 \text{ Exp } -(0.00027t) \dots\dots\dots (6)$$

4 おわりに

今回の調査により、汚泥相と溶液相でのBPAの挙動を垣間見ることができた。

溶液相中のBPAは、本実験の減少速度に対して平衡状態を仮定しても良い速さで汚泥相に、移行すると考えられる。また、汚泥のBPA保持量は思ったより少なく、186 μg/g程度であった。本実験でのMLSSが1000mg/Lに満たない比較的低濃度の活性汚泥であり、(5)式をマクロリン展開し、tの一次の項までとり、近似すると、1 mg/L程度のBPAを含む廃水ならば、0.6 μg/L/min程度の速度で除去が可能と考えられる。このため、この種の廃水に対して活性汚泥処理を行えば、1日1Lの混合液あたり約1 mgのBPAが分解可能であり、BPAの一般環境への流出の未然防止に貢献出来ると考えられる。本研究により得られた除去速度等の数値は実機に直接適用出来るとは限らない。しかし、除去速度等のオーダーから、実用レベルで活性汚泥法によるBPA処理が可能と考えられる。

最後になってしまったが、本研究で用いた活性汚泥は、現場の連続処理装置で馴養されている。この装置がおかれている東京23区一部事務組合中防処理施設管理事務所の方々の御協力に心から感謝いたします。

参考文献

- 1) 白子、池田、武本、疋田、
第10回廃棄物学会研究論文発表会講演論文集、pp934-936
- 2) Frederick S. vom Saal, 日本内分泌攪乱化学物質学会研究発表会要旨集, Vol. 2, p194 久保和彦, 栗生修司, 堀哲郎 *ibid*, p140
- 2) 化学工学協会編, 生物的水処理技術と装置, 培風館 (昭和55年)

Reduction of BPA on Activated Sludge Processing

Sadaharu Shirako, Kazuhiro Ikeda and Toshio Takemoto

Summary

Bisphenol A (hereafter will be abbreviated as "BPA") was added to the activated sludge mixture and the mixture was aerated. Hereafter, the change of BPA concentration in supernatant and in sludge of the mixture was respectively observed with aeration time.

As a result, it was expected that BPA will be removed by metabolism of microbial in the mixture.

BPA concentration in the sludge had been maintained at about $186 \mu\text{g/g}$ and the removal rate of BPA was about $0.6 \mu\text{g/L/min}$.

Keywords: activated sludge, Bisphenol A, metabolism,