

平成21年 6月 3日現在

研究種目：若手研究 (A)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18686043
 研究課題名 (和文) 膜ろ過を核とした次世代型高度下水処理における医薬品の挙動解明と処理条件の最適化
 研究課題名 (英文) Optimization of advanced wastewater treatment systems using membrane technology on the basis of behavior of pharmaceutical compounds
 研究代表者
 木村 克輝 (KIMURA KATSUKI)
 北海道大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：10292054

研究成果の概要：従来型の下水処理技術では除去が難しい医薬品類による水環境及び水道水源の汚染が顕在化している。本研究では、次世代の下水処理技術として注目されている膜処理を用いた場合の医薬品除去性について検討した。膜分離活性汚泥法やナノろ過、逆浸透処理による医薬品の除去性は従来型下水処理と比較して大幅に高くなる。生物処理部の操作条件はシステム全体における医薬品除去性に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。また、下水処理過程において医薬品は完全に分解されるわけではなく、構造が特定されない中間生成物として放流されるものがあることを示した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	8,500,000	2,550,000	11,050,000
2007年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2008年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
年度			
総計	15,700,000	4,710,000	20,410,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム

キーワード：医薬品、下水処理、膜ろ過、膜分離活性汚泥法、ナノろ過、逆浸透

1. 研究開始当初の背景

我々が服用する医薬品の大半は代謝されずに体外に排出され、下水道に流入する。下水処理場に $\text{ng/L} \sim \mu\text{g/L}$ のオーダーで様々な医薬品が流入していることが欧州を中心に報告されており、我が国でも注目を集め出している。現行の主流下水処理技術である活性

汚泥法では医薬品の除去が十分に行われないため、環境水及び下流域における水道水の医薬品による汚染が起こっている。低濃度医薬品を長期摂取した場合の健康影響については明らかになっていないが、問題が顕在化・深刻化するまえに対処技術の準備・評価をしておくことが賢明である。現行の処理と

比較して飛躍的に処理水質を向上させる下水処理技術である膜分離活性汚泥法 (Membrane Bioreactor, MBR) やナノろ過 (NF) / 逆浸透 (RO) 膜処理が注目されており、一部で実用化が始まっている。現時点においては、これら新技術の医薬品除去性能に関する評価は定まっていない。今後、NF/RO 膜処理の下水処理への導入においては、前処理として MBR を配することが一般的になると考えられる。MBR 処理水中には医薬品に比較して 4~5 オーダー高い濃度で微生物代謝産物 (Soluble Microbial Products, SMP) が残存し、後段の NF/RO 膜処理に影響を与えると予測されるが、MBR において生成される SMP の特性、およびこれの医薬品との相互作用についてはこれまでにほとんど検討例が存在しない。

2. 研究の目的

本研究では、次世代の主流下水処理技術となる可能性のある MBR と NF/RO 膜処理の組み合わせに着目し、これらの処理による医薬品除去性、医薬品の除去機構についての検討を行った。

3. 研究の方法

(1) MBR における医薬品処理性

実都市下水処理場に設置したパイロットスケール MBR を使用して実下水の長期連続処理実験を行い、MBR 部における医薬品の処理性が MBR の運転条件によってどの程度影響されるのかを調査した。異なる汚泥滞留時間 (SRT) を設定した MBR を同時に運転し、実下水処理場からの流出水と合わせて医薬品処理性能を評価した。本研究では実下水を使用することから、流入水量・水質の変動を考慮する必要がある。このための配慮として、自動採水器を用いたコンポジット試料を作

成し、分析に供することとした。医薬品の分析については、固相抽出後に GC/MS を用いた分析を行った。

(2) NF/RO 膜における医薬品処理性

医薬品が残存する MBR 透過水 (コンポジット試料として採取) を大学内実験室に持ち帰り、これを膜供給水として脱塩率 (分画分子量) および材質の異なる NF/RO 膜を用いたクロスフローろ過実験を行った。MBR 処理水中残存有機物の影響 (医薬品の収着など) を考察するため、Milli-Q 水に同程度の医薬品濃度となるように試薬をスパイクした水を使ったろ過実験を行うとともに、MBR 処理水残存有機物の付着に伴う NF/RO 膜表面性質の変化 (膜ファウリング) を調査した。この目的のため、各クロスフローろ過実験後における膜表面のゼータ電位および全反射 FT-IR スペクトルの測定を行った。

(3) 処理過程における医薬品の挙動

MBR 部における医薬品除去は、微生物による無機化と共に、汚泥への吸着 (汚泥引き抜き) が結局は重要な役割を果たしている可能性がある。この点を明らかにすることは、より効率的な MBR 運転方法の確立のために有益である。そこで、パイロットスケールの MBR より適宜採取した汚泥中に吸着して存在する医薬品量の測定を行い、物質収支的な検討を行った。平行して放射性同位体炭素を含む医薬品と MBR 汚泥の混合による医薬品の回分解実験を行い、医薬品の無機化の程度についても検討した。

4. 研究成果

実都市下水を原水とした連続処理実験に基づき比較した結果、医薬品除去率は概して MBR において通常の活性汚泥法 (AS) よりも

高い値を示し、MBR の医薬品除去に関する優位性が示された。また、医薬品の種類や SRT によって医薬品の除去性は大きく異なることが確認された。溶媒抽出により汚泥に吸着していた医薬品の量を実測し、AS および MBR 処理において吸着（汚泥の引き抜き）が医薬品の除去へ寄与する度合いを評価したところ、各プロセスでの医薬品除去における吸着の寄与は非常に小さく、生物分解が重要な役割を果たしていることが推測された。医薬品の回分分解実験においても、これを支持する結果が得られた。また、各医薬品の生物分解性は化合物間で大きく異なっていることが示された。

MBR 処理水を原水として数種類のポリアミド製 NF/RO 膜を用いたろ過実験を行った。NF/RO 膜を MBR 後段に配することで、MBR によっても濃度の低減が難しい医薬品（carbamazepine など）の除去が良好に可能となることを確認した。MBR 処理水中には SMP に由来する高分子量有機物が数 mg/L のオーダーで含まれているが、SMP の存在は後段に NF/RO 膜ろ過を配した際の除去性に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。SMP は膜ファウリングを引き起こし、NF/RO 膜の表面特性を変化させることを確認した。また、医薬品が SMP と結合した結果、医薬品単独で存在する場合とは異なる挙動を示すことにより NF/RO 膜での除去性が変化することを確認した。これらの SMP による影響は、NF 膜を用いた場合により顕著に表れた。SMP と医薬品の結合に関しては、透析膜を用いた物質収支の検討を行った。医薬品の種類によっては水中存在量中の 10~40% が SMP と結合しうることが明らかになり、これまでに同様の検討が行われている農薬類や環境ホルモン類と同程度になる場合もあった。MBR 部で発生する SMP の特性分析を行い、MBR の運転条件によって

SMP の特性が変化することを明らかにした。

放射性同位体元素を用いた医薬品の回分分解実験を行い、下水処理過程における医薬品の無機化程度を評価した。本研究の結果より、分解性が高いと考えられている医薬品である ibuprofen の場合でも完全な無機化まで達成することは難しく、相当な割合の ibuprofen が何らかの中間分解物として放流されているものと予想される。これまでの医薬品に関する検討は親物質の濃度消長のみに基づいてなされているが、今後は中間分解物をも検討の対象とする必要性が示唆された。

本研究の結果得られた SMP の医薬品除去性に与える影響、医薬品の無機化に関する知見は極めて新規性の高いものであり、今後の下水処理における医薬品の挙動を検討する際に有益なものとなる。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 6 件）

- ① Kimura, K., Iwase, T., Kita, S., Watanabe, Y., 2009. Influence of residual organic macromolecules produced in biological wastewater treatment processes on rejection of pharmaceuticals by NF/RO membranes. *Water Research*, in press.
- ② Kimura, K., Naruse, T., Watanabe, Y., 2009. Changes in characteristics of soluble microbial products in membrane bioreactors associated with different solid retention times: Relation to membrane fouling. *Water Research*, 43, 1033-1039.
- ③ Kimura, K., et al., 2008. The difference in characteristics of foulants in submerged MBRs caused by the difference in the membrane flux. *Desalination*, 231, 268-275.
- ④ Yamamura, H., Kimura, K., et al., 2008.

Affinity of functional groups for membrane surfaces: Implications for physically irreversible fouling. Environmental Science and Technology, 42, 5310-5315.

- ⑤ Kimura, K., et al., 2008. Baffled membrane bioreactor (BMBR) for efficient nutrient removal from municipal wastewater. Water Research, 42, 625-632.
- ⑥ Kimura, K., Hara, H., Watanabe, Y., 2007. Elimination of selected acidic pharmaceuticals from municipal wastewater by an activated sludge system and membrane bioreactors. Environmental Science and Technology, 41, 3708-3714.

[学会発表] (計6件)

- ① 小川菜穂子、木村克輝、渡辺義公：都市下水処理を行うNF/RO膜における膜ファウリング、第45回環境工学研究フォーラム、2008.11.29、大阪工業大学、大阪
- ② 岩瀬智典、木村克輝、渡辺義公：高度都市下水処理水中に残存する有機物がNF/RO膜処理における医薬品除去に与える影響、第42回日本水環境学会年会、2008.3.21、名古屋大学、名古屋
- ③ 岩瀬智典、喜多修介、木村克輝、渡辺義公：MBR-NF/RO膜処理を用いた都市下水からの中性医薬品の除去、第62回土木学会年次学術講演会、2007.9.14、広島大学、東広島
- ④ 原宏江、木村克輝、渡辺義公：膜分離活性汚泥法と標準活性汚泥法における医薬品の除去機構、第41回日本水環境学会年会、2007.3.16、大阪産業大学、大阪
- ⑤ 岩瀬智典、原宏江、木村克輝、渡辺義公：NF/RO膜を用いた医薬品除去における共存有機物マトリックスの影響、第41回日本水環境学会年会、2007.3.15、大阪産業大学、大阪
- ⑥ 岩瀬智典、原宏江、木村克輝、渡辺義公：NF/RO膜を用いた都市下水からの医薬品の除去、第61回土木学会年次学術講演会、2006.9.22、立命館大学 びわこ・くさつキャンパス、草津

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 克輝 (KIMURA KATSUKI)
北海道大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：10292054

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし