

8. 内分泌かく乱物質等の発生源と処理対策手法に関する調査

下水道処理研究室 室長 中島 英一郎
研究官 齋野 秀幸

1. はじめに

近年、河川中に微量に存在する内分泌かく乱物質（環境ホルモン）による生態系への影響（河川中の水生生物のメス化等）が懸念されている。国土交通省の平成10～12年度の内分泌かく乱物質に関する実態調査¹⁾によれば、下水処理場の放流水中からも、ノニルフェノール（以下、NP）や17βエストラジオール（以下、E2）等の内分泌かく乱物質が微量に検出されているため、下水処理場でも内分泌かく乱物質を極力除去していくことが望まれる。また、平成13年8月には環境省も正式にNPが環境ホルモンであると断定し、内分泌かく乱物質の問題はさらに注目を浴びているところである。

以上のような状況を踏まえると、各種排水を処理し水環境中に放流している下水処理場においてより高度な内分泌かく乱物質除去が求められることが想定される。そこで本調査では、生物処理及びオゾン、活性炭等の物理化学処理による下水中の内分泌かく乱物質等の除去性能を調査することにより、下水中の内分泌かく乱物質のより効果的な除去のための下水処理方式・運転方法を確立することを目的とした。

2. 過年度の調査概要

2.1 平成11年度の調査概要

2.1.1 生物処理による内分泌かく乱物質の除去機構の調査

実下水を用いた標準活性汚泥法及び嫌気・無酸素・好気法（A₂O法）パイロットプラントにおける内分泌かく乱物質の挙動を調査した。その結果、E2は標準活性汚泥法およびA₂O法のどちらでも除去率が90%以上となっていたが、NP及びベンゾフェノンについては除去率がやや落ちた。また、A₂O法の方が標準活性汚泥法よりも除去率が高かった。また、これらの物質収支をとった結果、①NP及びノニルフェノールエトキシレート（以下、NPEO）は汚泥中への吸着により水中から除去されること、②E2は汚泥にはほとんど吸着せずに、好氣的生物分解により水中から除去されていることがわかった。

2.1.2 オゾン・活性炭処理による内分泌かく乱物質の高度除去法の調査

生物処理水のオゾン及び活性炭処理による除去性能を調査した。オゾン処理は、NP、NPEO、ベンゾフェノン、E2の除去に有効であり、オゾン添加濃度を10～20mg/lまで上げることにより、かなりの高い効率で除去できた。活性炭吸着についても、全ての物質において高効率で除去できた。

2.2 平成12年度の調査概要

2.2.1 好氣的生物処理による内分泌かく乱物質の効果的除去方法の検討

国土交通省の実態調査では、SRTやHRTが長い処理場では内分泌かく乱物質の除去率が高くなっているが、SRTやHRTの短い処理場では除去率にばらつきが生じることとなったり。そこで、実下水を用いた生物処理実験装置を用い、SRTやHRTと内分泌かく乱物質の除去率の関係について調査した。その結果、SRTと除去率との関係は見出せず、SRTに関わらず良好に内分泌かく乱物質が除去されていた。また、処理水中のE2の濃度には違いが見られなかったものの、HRTが短くなるほど、エストロン（以下、E1）の濃度が高くなる傾向が見られた。また、NP類（NP、NPEO類、NPEC類）は汚泥やSS中に付着していることが多いが、E2、E1はほとんど付着しておらず、砂ろ過や凝集沈殿での除去には不向きであることがわかった。

2.2.2 物理化学処理による内分泌かく乱物質の高度除去手法の調査

生物処理水を対象に物理化学処理をほどこし、内分泌かく乱物質除去の観点からこれらの処理方法を評価した。その結果、凝集沈殿+ろ過では E2 はあまり除去されないものの、NP 類は良好に除去されていた。オゾン処理では E2 も NP も除去されていたが、特に E2 の除去率は 95% を超えていた。活性炭処理では、E2 が良好に除去されており、NP も E2 ほどではないが、良好に除去されていた。これらのことから、E2 の除去にはオゾン処理、活性炭処理が、NP の除去には凝集沈殿+ろ過処理が有効であることがわかった。

3. 好氣的生物処理による内分泌かく乱物質の効果的除去方法の検討

3.1 目的

前述のように、国土交通省の実態調査では、SRT や HRT により内分泌かく乱物質の除去率に差が生じることとなったが、平成 12 年度の調査では、これらのことは確認できなかった。この原因として、①使用したパイロットプラントの DO が非常に高く、実際の下水处理プロセスを再現できていなかった点、②HRT が十分に長かったために SRT に関わらず内分泌かく乱物質が十分に除去されてしまい、差が見られなかった点、が考えられる。そこで、平成 13 年度は平成 12 年度よりも大きなパイロットプラントを用いて①の問題を解決し、さらに反応槽の途中からも採水することにより②の問題を解決した上で、平成 12 年度に引き続き、SRT の違いによる内分泌かく乱物質の除去率の差について調査した。

3.2 調査方法

実下水を用いたパイロットプラントを用いて内分泌かく乱物質の挙動や除去性能を調べた。パイロットプラントの模式図を図-1 に示す。このパイロットプラントの容量は全体で 10m³ あり、2m³ ずつ 5 槽に分けられている。実験は同一流量 (1.25m³/hr、HRT8 時間) のもとで SRT を 8.3 日 (12 月実施)、10 日 (2 月実施)、12.5 日 (3 月実施) と変えて行った。なお、本実験では SRT を調整するにあたり、それぞれの SRT に設定してから 1 ヶ月強の馴致期

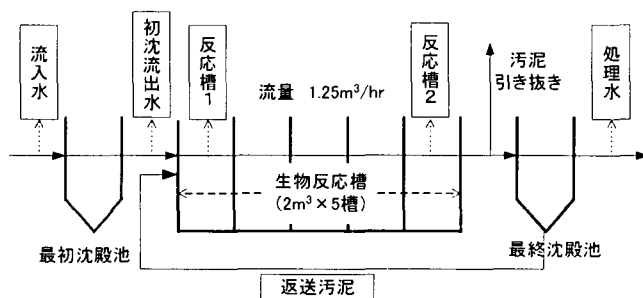


図-1 パイロットプラント

間をおいた。試料は図-1 に四角囲いで示してある「流入水」、「初沈流出水」、「反応槽 1」、「反応槽 2」、「処理水」、「返送汚泥」から採取した。試料は 4 時間ごとの 24 時間混合試料とし、反応槽 1、反応槽 2、返送汚泥は採水するたびに遠心分離し、それぞれを上澄水、濃縮汚泥に分離した上で、最終的には混合試料を作成した。

分析項目は NP、NPEO、NPnEO、E2 としたが、ELISA 法で測定した E2 は類似の物質も合わせて測定するなどの問題があるために 2)LC/MS/MS でも測定した。更に E2 とエストロン (以下、E1) は相互に形態が変化し、E1 もホルモン活性を有することから、E1 も対象物質とした。測定は下水試験方法 3) に準じて NP は GC/MS 法、NPEO 類は HPLC 法、E2 は ELISA 法で行い、E2 は LC/MS/MS 法でも測定した。E1 は LC/MS/MS 法で E2 と同時に測定した。

3.3 結果

水試料中の内分泌かく乱物質濃度を表-1 に示す。表中の「N.D.」は検出下限値未満、灰色塗りつぶしは定量下限値未満の値を表す。最初沈殿池では内分泌かく乱物質の除去は認められず、逆に上昇している場合もあった。SRT8.3 日の反応槽 1 では LC/MS/MS 法による E2、E1 の濃度が上昇しており、特に E1 の上昇は著しかった。ELISA 法による E2 濃度は減少しているため、この原因は明らかでないが、E1 に関しては小森

ら 4)も同様に、最初沈殿池から反応槽に入る際に E1 が急に増加する傾向を見出している。

次に、各採水箇所での除去率を図-2、3、4 に示す。これは流入水に対する除去率を示しており、検出下限値未満は100%除去されているものとし、定量下限値未満は棒グラフの上に★印を付けた上で参考値として記載した。NP では、SRT12.5 日の反応槽 1 における除去率が低かった。これは SRT12.5 日の場合 (3月8日) の流入

水中の NP 濃度が低かったため、SRT10 日、8.3 日と同程度の濃度まで除去されていたにも関わらず、見かけ上除去率が低くなってしまったものと考えられる。したがって、事実上 SRT の違いによる NP の除去率の差は見られず、いずれの場合でも高い除去率が得られたと言える。NPEO、NPnEO も同様に、SRT の違いによる顕著な差は見られなかった。

一方、E2 (ELISA) は SRT に関わらず最終的にはほぼ除去されているものの、反応槽 1 での濃度は SRT の長さによって差が生じ、SRT が短いほど反応槽 1 における E2 濃度は高くなった。LC/MS/MS 法による E2 分析では、定量下限値未満が多くはっきりした結果は見られなかったが、ELISA 法による分析と同様の傾向が出ており、反応槽 2 では良好に除去されているものの、反応槽 1 では除去率に差が生じた。これらのことから、SRT が長い方が E2 は速やかに除去されるものと考えられる。また、SRT に関わらず反応槽 2 では NP、E2 ともにほとんどが除去されていた。

図-5 には、E2 のプラント内での物質収支を示す。単位は mg/hr で、一定時間あたりに通過した E2 量を示し、以下の式によって算出した。

$$\text{水中移動量} = E2\text{濃度}(mg/l) \times \text{水量}(l/hr)$$

$$\text{汚泥中移動量} = E2\text{濃度}(mg/mgSS) \times MLSS\text{濃度}(mgSS/l) \times \text{水量}(l/hr)$$

この図では、矢印の太さが E2 の移動量に対応している。また、矢印は遠心分離後の上澄水と濃縮汚泥の合計から成り立っており、色の濃い部分が濃縮汚泥、色の薄い部分が上澄水中に対応している。

表-1 内分泌かく乱物質濃度

		(μg/L)					
		NP	NPEO	NPnEO	E2 (ELISA)	E2 (LC/MS/MS)	E1 (LC/MS/MS)
SRT 8.3日 (12月11日)	流入水	9.09	43.91	100.11	0.0508	0.0088	0.0222
	初沈流出水	6.96	32.69	96.55	0.0498	0.0062	0.0208
	反応槽1	1.02	3.17	15.30	0.0454	0.0095	0.0750
	反応槽2	0.64	1.31	1.04	0.0068	N.D.	0.0005
	処理水	0.42	1.20	0.54	0.0069	N.D.	0.0048
SRT 10日 (2月1日)	流入水	8.14	26.08	54.48	0.0498	0.0093	0.0246
	初沈流出水	4.68	26.28	57.23	0.0423	0.0086	0.0244
	反応槽1	0.69	3.66	6.04	0.0331	0.0075	0.0540
	反応槽2	0.56	2.22	2.12	0.0061	N.D.	0.0056
	処理水	1.64	3.57	1.95	0.0064	N.D.	0.0072
SRT 12.5日 (3月8日)	流入水	7.78	7.29	20.48	0.0580	0.0147	0.0228
	初沈流出水	7.53	7.53	18.75	0.0547	0.0204	0.0237
	反応槽1	1.65	1.99	1.92	0.0141	0.0041	0.0131
	反応槽2	0.36	0.39	0.37	0.0051	N.D.	N.D.
	処理水	0.25	0.64	0.00	0.0045	0.0015	N.D.

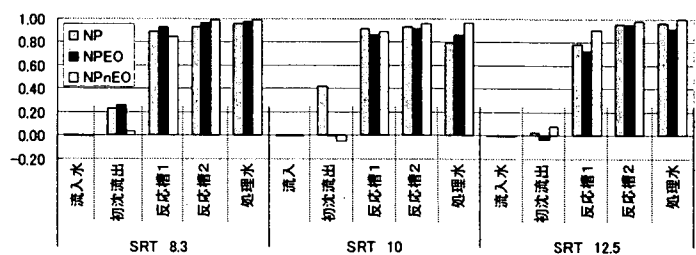


図-2 NP の除去率

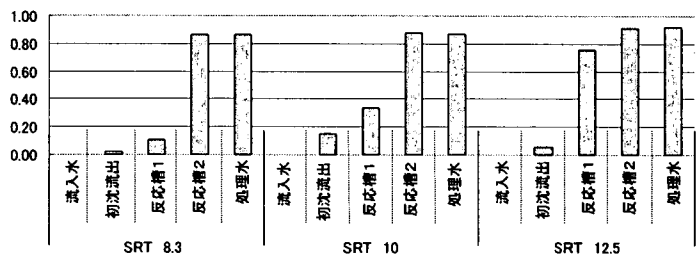


図-3 E2 (ELISA) の除去率

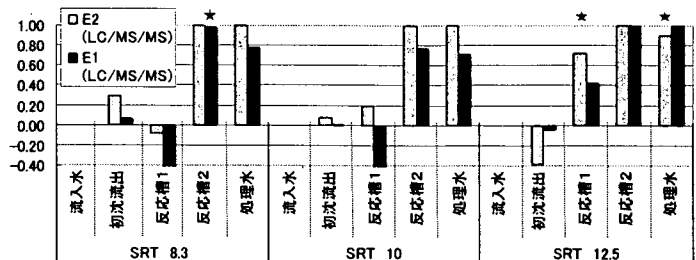


図-4 E2、E1 (LC/MS/MS) の除去率

図-3、4と同様にこの図からも、反応槽2からの水中にはE2はほとんど含まれない点、及び反応槽1からの水中E2の移動量はSRT8.3日の場合で0.017mg/hr、SRT12.5日の場合で0.007mg/hrとなっており、SRTが長くなるにしたがって反応槽1からの水中のE2濃度が小さくなっている点がわかった。しかし、汚泥中E2については増加を示していた。

この理由の一つとして、抱合体の影響が考えられる。すなわち、本調査では測定していないが、抱合体で存在するE2があるといわれており^{2) 5)}、本調査においても流入してきたグルクロン酸抱合体や硫酸抱合体が反応槽内で活性汚泥へ吸着し分解され、分解生成物のE2が汚泥中に検出されたことが考えられる。また、SRTが長くなるにつれて汚泥中のE2移動量は減少しているが、これはSRTを長くすると抱合体の分解とそれに続くE2の分解までが反応槽1の段階で行われるためであると考えられる。

図-6には、E1に関して図-5と同様に移動量を示す(ただし、スケールは図-5とは異なる。)。E1もE2と同様に、SRTが短いほどE1の移動量が多い結果となったが、E2とは逆に特に水中においてその増加が見られた場合もあった。

前述したように、小森らもこの傾向を見いだしているが、この原因は明らかでない。なお、E1はE2に比べて分解速度が遅いという報告⁶⁾や、E1はE2に比べて生物処理過程での除去率が安定せず低くなるという報告⁷⁾があり、また、E2抱合体およびE2の分解も影響した可能性もあり、今後さらに詳細な調査が必要である。

また、総じてE1はE2に比べて分解速度が遅く、活性汚泥(返送汚泥も含む。)に残留している傾向があったが、これは、E1はE2の分解生成物であるため^{1) 8)}、E2分解によるE1の生成があったものと考えられた。また、E1の分解速度はE2の分解速度よりも遅いと言われていること⁴⁾とも一致する結果となった。

図-7には、SRT10日のNPに関して図-6と同様に移動量を示す。NPはほぼすべてが汚泥中に存在していた。NP類では汚泥中の移動量はほぼMLSSに比例していた。また、それ以外はNP類量とSRTとの関係

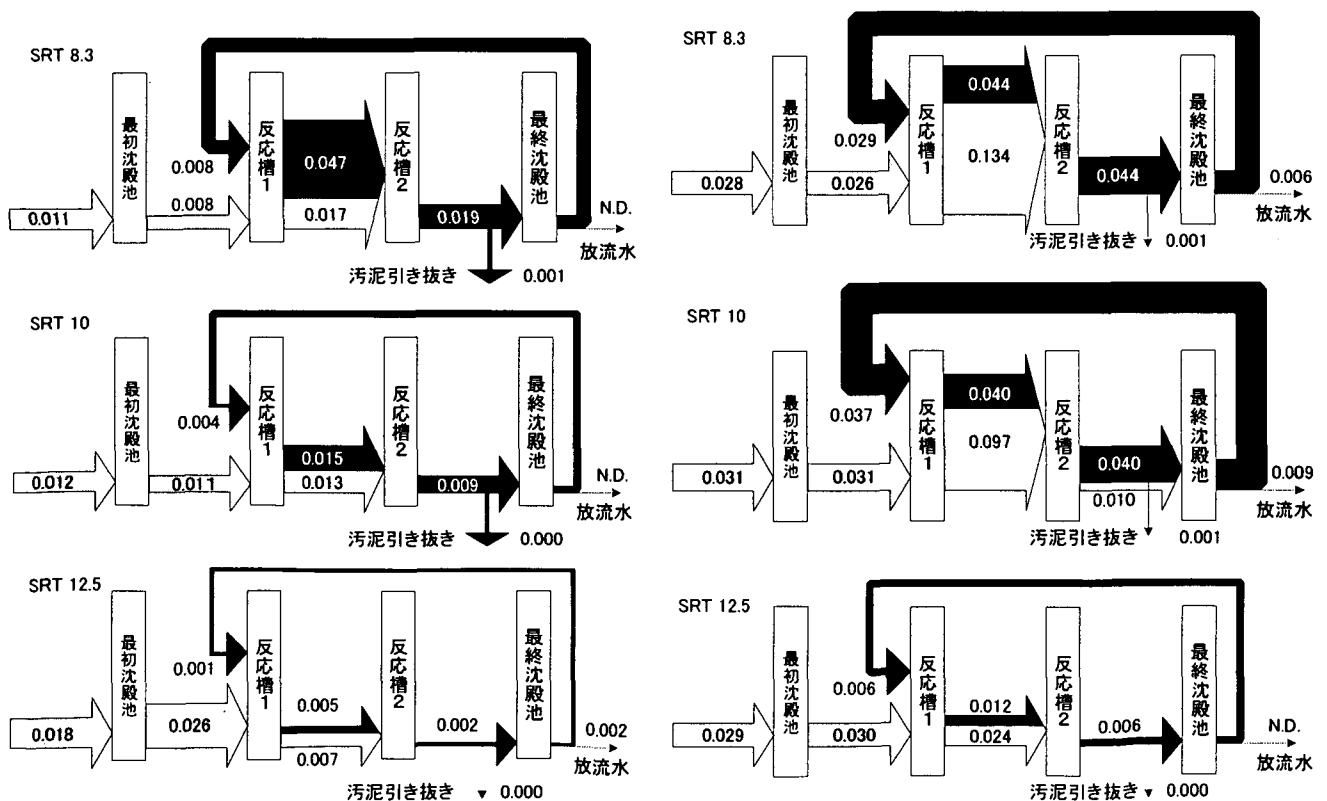


図-5 E2の反応槽内収支 (mg/hr)

図-6 E1の反応槽内収支図 (mg/hr)

については、顕著な差は見られなかった。これは、過年度の研究の通り、NP 類は活性汚泥に速やかに吸着されて、その後引き抜かれると予想されたが、活性汚泥には NP 類を吸着できる容量がまだ十分にあるため、SRT を変えても（すなわち MLSS 濃度が変わっても）、吸着速度や吸着量について有意な差が見られなかったものと考えられる。ただし、本実験では過年度の調査とは異なり、NP 類の流入量よりも引き抜き汚泥中の NP 類量の方が少ないため、NP 類も E2、E1 と同様に活性汚泥により分解されている可能性がある。

3.4 考察

本調査では、E2、E1 は反応槽 2 では SRT による除去率に差は見られないものの、反応槽 1 ではその挙動に差が出ることとなった。このことを以下に示す簡易な微生物反応モデルにより考察した。

まず、E2 抱合体の存在を仮定し、E2 抱合体が E2 に、E2 が E1 に、E1 が他の物質に 0 次反応で分解されるものとした。E2 抱合体、E2、E1、及びその分解生成物の Reactor 1 における濃度をそれぞれ C、E2、E1、O、それぞれを分解する微生物濃度を X_n 、反応速度係数を k_n とすると、それぞれの物質の Reactor 1 における収支は式(1)~(3)のように表される。

$$\begin{aligned}
 C &\xrightarrow[k_1]{x_1} E2, & E2 &\xrightarrow[k_2]{x_2} E1, & E1 &\xrightarrow[k_3]{x_3} O \\
 \frac{dC}{dt} &= \frac{Q}{V} C_{in} - k_1 X_1 - \frac{Q}{V} C = 0 \dots (1) \\
 \frac{dE2}{dt} &= \frac{Q}{V} E2_{in} + k_1 X_1 - k_2 X_2 - \frac{Q}{V} E2 = 0 \dots (2) \\
 \frac{dE1}{dt} &= \frac{Q}{V} E1_{in} + k_2 X_2 - k_3 X_3 - \frac{Q}{V} E1 = 0 \dots (3)
 \end{aligned}$$

t: 時間 (T), Q: 流量 (L³T⁻¹), V: Reactor 1 の容量(L³), k_n : 反応速度係数 (MM⁻¹T⁻¹), X_n : 微生物濃度 (ML⁻³)
 $C_{in}, E2_{in}, E1_{in}$: Reactor 1 への流入濃度 (ML⁻³)

Reactor 1 内での E2、E1 の増加量をそれぞれ $\Delta E2$ 、 $\Delta E1$ とすると、式(2)、(3)より

$$\Delta E2 = \frac{Q}{V} (E2 - E2_{in}) = k_1 X_1 - k_2 X_2 \dots (4)$$

$$\Delta E1 = \frac{Q}{V} (E1 - E1_{in}) = k_2 X_2 - k_3 X_3 \dots (5)$$

と表すことができる。

一方、図-5、6 から各 SRT での $\Delta E2$ 、 $\Delta E1$ は表-2 のとおりである。なお、表-4 中の「+」は Reactor 1 を経ることにより増加したこと、「-」は減少したことを表している。

表-4 および式(4)、(5)から $k_n X_n$ の大小は表-3 のように表すことができる。E2 抱合体の分解速度に比べて E2 分解速度は SRT8.3 日の時に小さく、E2 の分解速度に比べて E1 分解速度は SRT8.3 日および 10 日の時に小さい結果となった。この速度差が反応槽 1 において E2 あるいは E1 が生成された原因であると考えられる。

一方、SRT が増加するにつれて $k_1 X_1$ が減少することはないものと仮定すれば、 $k_2 X_2$ および $k_3 X_3$ は SRT

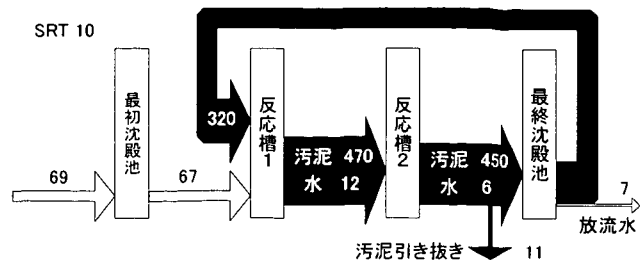


図-7 NP の反応槽内収支図 (mg/hr)

表-2 反応槽 1 における E2、E1 の増減

SRT(d)	$\Delta E2$	$\Delta E1$
8.3	++	++
10	±0	+
12.5	-	±0

表-3 各 SRT における $k_n X_n$ の大小関係

SRT(d)	$k_1 X_1$	$k_2 X_2$	$k_3 X_3$
8.3	$k_1 X_1 \gg k_2 X_2 \gg k_3 X_3$		
10	$k_1 X_1 \approx k_2 X_2 > k_3 X_3$		
12.5	$k_1 X_1 < k_2 X_2 \approx k_3 X_3$		

の増加方向（表-3における縦方向）で見ると、ともに増加していると見なせる。すなわち、SRTを長くすれば反応槽1におけるE2、E1の分解量は増加するものと考えられる。

また、反応速度係数 k_n は SRT が異なっても一定であるとする、反応速度の増加は分解微生物量の増加によると考えられる。ところで、E2 または E1（以下、 E_s ）分解微生物の比増殖速度を μ (d⁻¹) とし、 $SRT^* = 1/\mu$ とすると、 E_s 負荷量一定の完全混合反応槽においては、SRT と X_n 、 E_s との間には図-8 の関係が概ね成立すると考えられる。すなわち、 SRT^* 付近で X_n は急上昇し、SRT を SRT^* 以上に確保すれば SRT に応じて X_n は増加する。また、 SRT^* より大きい SRT において、 E_s は低い値をとるようになる。

Table 7 の X_n に関する大小関係からすると、 X_2 は SRT が 8.3 日から 10 日に増加する際に大きく増加し、 X_3 は SRT 12.5 日まで増加の幅が大きいと考えられる。また、E2 では SRT 8.3 日の場合、E1 では SRT 8.3 日および 10 日の場合に、汚泥中に E2 または E1 がある程度残存している。以上のことから、E2 に関しては SRT 10 日が、また E1 に関しては SRT 12.5 日が、 SRT^* に概ね相当しているものと考えられる。したがって、汚泥中も含めた確実な除去は、E2 では SRT 10 日以上、E1 では SRT 12.5 日以上が必要であると考えられる。

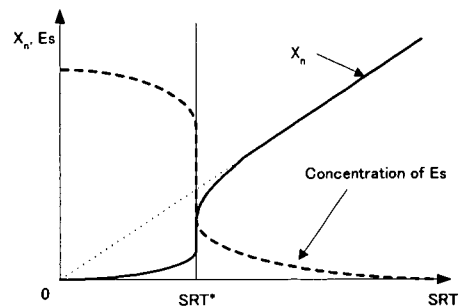


図-8 完全混合層における SRT と X_n 、 E_s の関係

4. まとめ

平成 13 年度は SRT を変えることによる内分泌かく乱物質の除去率の変化について、パイロットプラントを用いて調査した。その結果、以下の知見を得た。

- 1) E2 は SRT の違いにより除去速度に差が見られ、SRT が長い方が除去速度は速かった。一方、NP では SRT の違いによる除去速度の差は確認できなかった。
- 2) SRT が短い場合に、E2 および E1 が好気槽で生成される傾向が見られた。この原因として E2 抱合体の存在を仮定すると、E2 抱合体、E2、E1 の分解速度の差によること、および SRT が短い場合には E2 および E1 分解速度が十分でないことが考察された。
- 3) E2 および E1 分解微生物が十分に増殖するために必要な SRT は、それぞれ 10 日、12.5 日程度であることが推定された。

参 考 文 献

- 1) 国土交通省都市・地域整備局下水道部（2001）平成 12 年度下水道における内分泌攪乱化学物質（環境ホルモン）に関する調査報告
- 2) 小森行也ほか（2001）LC/MS/MS による下水試料中のエストロゲンの測定、第 9 回世界湖沼会議、225-228
- 3) （社）日本下水道協会（2002）下水試験方法（追補暫定版）
- 4) 小森行也ほか（2002）下水処理プロセスにおけるエストロゲンの挙動、下水道研究発表会講演集、39、47-49
- 5) 勢川利治ほか（2001）下水処理過程における内分泌攪乱化学物質およびエストロゲン様活性の挙動に関する研究、下水道研究発表会講演集、38、157-159
- 6) 田中美奈子ほか（2002）エストラジオールおよび類縁物質の活性汚泥による分解とその経路、日本水環境学会年会講演集、36、160
- 7) 恩田建介ほか（2002）生物処理工程における天然女性ホルモンの処理特性、下水道研究発表会講演集、39、50-52
- 8) 恩田建介ほか（2001）生物処理工程における女性ホルモン様物質の挙動、下水道研究発表会講演集、38、160-162