

〈ノート〉

下水処理水中に残存するエストロゲンの好気性生物膜法による除去

岡安祐司¹⁾, 小森行也²⁾, 南山瑞彦³⁾, 鈴木 穰⁴⁾

¹⁾ 独土木研究所 水質チーム (〒305-8516 茨城県つくば市南原1-6 E-mail: okayasu@pwri.go.jp)

²⁾ 独土木研究所 水質チーム (同上 E-mail: komori@pwri.go.jp)

³⁾ 独土木研究所 水質チーム (同上 E-mail: minamiya@pwri.go.jp)

⁴⁾ 独土木研究所 材料地盤研究グループ (同上 E-mail: ysuzuki@pwri.go.jp)

概要

下水処理水中に残存するエストロゲン(17β-エストラジオール, エストロン)を効率的に除去するために, 標準活性汚泥法実験プラントの後段に, 好気条件の微生物保持担体処理槽および急速砂ろ過工程を追加し, その除去効率を調査した。追加された処理工程の処理水中の溶解性17β-エストラジオール, 溶解性エストロンの各濃度は, 標準活性汚泥法実験プラント処理水中の濃度に比べて低減され, 英国環境庁から提案されている予測無影響濃度(PNEC)と同等以下となっていた。

キーワード: 下水処理水, 17β-エストラジオール, エストロン, 微生物保持担体

原稿受付 2010.7.26

EICA: 15(2・3) 121-127

1. 研究の背景と目的

化学物質の環境中における残留性や, 野生生物への影響が認識されて以降, 数多くの調査研究が実施されている。これらの中で, 多くの地域の多種類の野生生物種で性器異常, 生殖異常が発見され, 環境中に放出された化学物質の曝露を受けたことが原因ではないかと考えられるようになり, このような作用を示す一連の化学物質は, 内分泌攪乱化学物質や環境ホルモンな

どと呼ばれるようになった。

下水道分野との関連では, 1980年代に英国の下水処理場放流先河川から, 雌性化した雄のローチが頻繁に発見されたことを契機に, 河川水中や下水処理水中の内分泌攪乱化学物質の実態把握が行われてきた。

UK Environment Agency(英国環境庁)やわが国の環境省, 国土交通省による調査結果を総合すると, 一般環境中の濃度に比較的近い濃度で魚類に対して内分泌攪乱作用を有することが推察される物質は6物質あ

Table 1: Monitored Concentration of Suspected Endocrine Disrupting Chemicals in Wastewater Treatment Plant Effluent in Japan

物質名	内分泌攪乱作用を有することが推察される物質の下水中の濃度 [ng/L]							水環境中での 予測無影響濃度	
		最小値	25%値	中央値	75%値	最大値	参考 文献	[ng/L]	参考 文献
ノニルフェノール	流入水	500	1000	1900	3300	66000	1)	608	5)
	処理水	<100	100	300	500	2600			
4-tertオクチルフェノール	流入水	<100	<100	<100	<100	400	2)	9923	5)
	処理水	<100	<100	<100	<100	500			
ビスフェノール A	流入水	<30	—	530	950	9600	2)	24700	5)
	処理水	<10	—	<30	60	520			
17β-エストラジオール	流入水	<0.5	1.9	5.6	8.1	21	3)	1	6)
	処理水	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	11			
エストロン	流入水	10	17	23	29	57	3)	3 - 5	6)
	処理水	<0.5	3.1	12	46	180			
17α- エチニルエストラジオール	流入水	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	4)	0.1	6)
	処理水	<0.05	<0.05	0.07	0.07	0.28			

り、それらの物質の、わが国の下水処理場の放流水中の濃度は **Table 1** に示す範囲であった¹⁻⁴⁾。

わが国では、下水処理水が放流されている都市河川では、その水量の大部分が下水処理水により占められている場合も多く見られることから、内分泌攪乱作用を有することが推察される物質の下水処理場の放流水の水質管理目標値を、水環境中での予測無影響濃度^{5,6)}と同一に設定すると、ノニルフェノール、17 β -エストラジール、エストロン、17 α -エチニルエストラジールの4物質が水質管理目標値を超過することとなる。このうち、エストロンに関しては、以下の2点の観点から、下水処理場放流水中の濃度を低減する必要があると考えられる。

- ・処理水中のエストロン濃度の25%値が既に水質管理目標値と同レベルにしており、75%程度の確率で水質管理目標値を超過する。
- ・下水処理工程では、17 β -エストラジールやエストロン抱合体などの前駆物質の分解に伴いエストロンが生成することが考えられる。生成したエストロンの除去が十分に行われず、流入水中の濃度に比べて、処理水中の濃度の方が大きくなる場合が観測されており、下水処理場がエストロンの発生源となっている場合がある。

そこで、本研究では、わが国の下水処理場で多く採用されている標準活性汚泥法において、下水処理水中に残存するエストロンを効率的に除去する手法の検討を行うこととした。

エストロン除去効率の向上手法としては、エアレーションタンクにおける水理的滞留時間や活性汚泥の固形物滞留時間を長く設定する高度処理の手法が考えられるが、この手法に関しては、既に、既存の下水処理場の調査などの結果、滞留時間と除去効率の間には、正の相関が見られるという一定の知見が得られていることから、本研究の研究対象とはしないこととした。

また、標準活性汚泥法の後段の消毒工程における塩素添加、オゾン添加、UV照射方法の制御によるエストロンの除去効率の向上についても、多くの知見が得られていることから、同様に本研究の研究対象とはしないこととした。

本研究では、下水処理工程の後段に、好気条件の微生物保持担体処理槽および急速砂ろ過工程を追加する手法を検討し、そのエストロン除去効率を調査した。本手法では、下水処理工程で易分解性有機物の大部分を除去し、微生物保持担体処理槽内の担体表面上の生物に供給する易分解性有機物を極力少なくすることで、担体表面上の生物の増殖速度を抑えつつ、一方で担体により生物を系内に保持することで、系内の固形物滞留時間を増大し、増殖速度が小さい生物を積極的に保持・活用しようとするものである。

2. 研究方法

2.1 実験方法

(1) 連続実験

連続実験の概要を **Fig. 1** に示す。連続実験は7~12月の間実施し、茨城県霞ヶ浦流域下水道霞ヶ浦浄化センターへ流入する分流汚水を、実験施設室内に設置した標準活性汚泥法実験プラントに導入し、二次処理水を得た。二次処理水は、下向流急速砂ろ過装置に通水し、急速砂ろ過水を得た。また、二次処理水の一部を、微生物保持担体が添加された反応槽（担体処理槽）に連続的に導入し、下部から曝気を行い、担体表面に自然発生した生物膜により好気処理を行った。担体処理槽流出水は、急速ろ過装置に導入し、担体処理水を得た。

標準活性汚泥法実験装置は、ステンレス製、有効水深2 m、最初沈殿池容量0.5 m³、反応槽容量2 m³、最終沈殿池容量0.5 m³、反応タンクの水理的滞留時間 (HRT)=8 時間、返送比=0.4 に設定し、押し出し流れを再現した4つに区切った反応槽の第1槽の送風を、最低限攪拌が行える程度に絞り、擬似的な嫌気状態とし、生物脱りんを行った。反応タンクにおける固形物滞留時間 (SRT) は、7月には7日程度、8月には21日程度、9~12月は10日程度に制御した。また、7月、8月、10月は送風量を制限し硝化抑制運転を、9月、11月は送風量を増やし硝化促進運転を行った。

担体処理槽は、 ϕ 39 cm、有効水深84 cm、反応槽容量100 Lのポリエチレン (PE) 製円筒を直列に3個並べ連結し、総水理的滞留時間 (HRT) 2 時間、担体充填率は35%とした。担体は、ポリプロピレン (PP) 製、 ϕ 5 mm、長さ5 mm、薄さ1 mmの円筒の形状のものを使用した。

急速砂ろ過装置は、 ϕ 10 cmの塩化ビニール製の円筒内に、アンスラサイト層60 cm、砂層40 cmを設け、ろ過速度を240 m/日 (下向流) に設定した。ろ材の洗浄は、ろ過水 (担体処理水) を用いて、1 m/分の速度で2分間/回、逆流洗浄した。頻度は3時間に1

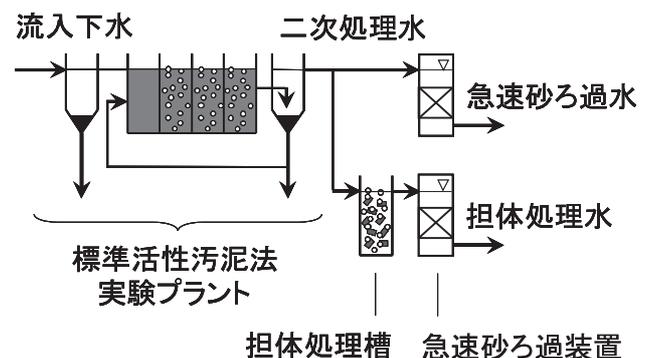


Fig.1: Schematics of the Experiment

回と頻繁に行い、ろ床内のSSの堆積を極力防ぎ、好気条件を維持した。

(2) 水質分析

連続実験期間中の運転条件を確認するために、週2回の頻度で各処理工程のスポット採水試料水中の、有機汚濁指標、全窒素 (T-N) および溶解性各態窒素、全りん (T-P) および溶解性オルトリン酸態りんの各濃度を測定した。また、2週間に1回の頻度で各処理工程のスポット採水試料中の溶解性エストロゲン (溶解性17β-エストラジオール (D-E2)、溶解性エストロン (D-E1) および溶解性17α-エチニルエストラジオール (D-EE2)) を化学分析した。なお、エストロゲン測定用試料は、変質を防ぐために、試料は採水後直ちにガラス繊維ろ紙 (孔径1μm) によりろ過し、ろ液に酸化防止のために試料1Lあたり1gのアスコルビン酸を添加後、冷蔵保存した。なお、ろ紙上の残渣 (懸濁成分) については、今回の調査対象とはしなかった。

さらに、採水日の翌日中には固相抽出による濃縮までを実施した。試料水中のD-E2、D-E1、D-EE2の各濃度は、固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析法により測定した。測定条件、検出下限値、標準物質の添加回収率などの詳細は文献^{4,7)}のとおりである。E2、E1、EE2の標準物質の清水、下水処理水、流入下水への添加回収率は、94~106%の範囲であった。

3. 実験結果

連続実験期間中に測定された、流入下水、二次処理水、急速砂ろ過水、担体処理水中の浮遊物質 (SS)、溶解性有機性炭素 (DOC)、全窒素 (T-N)、全りん (T-P) の各濃度の経日変化を、Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5 に示す。標準活性汚泥法実験プラントでは、硝化促進運転を行った9月、11月には窒素除去率が向上した。担体処理槽を通過した担体処理水では、実験期間を通じてアンモニア性窒素 (NH₄-N) はほとん

ど観測されず、ほぼ完全な硝化が進行していた。亜硝酸性窒素 (NO₂-N) は、運転方法変更時に二次処理水一時的に観測されたが、担体処理水では0.5 mg/Lを超える値は観測されず、低い濃度に抑えられていた。

Fig. 6, Fig. 7 に連続実験期間中に測定された、流入下水、二次処理水、急速砂ろ過水、担体処理水中の溶解性17β-エストラジオール (D-E2)、溶解性エストロン (D-E1) の各濃度の経日変化を示す。図中には、

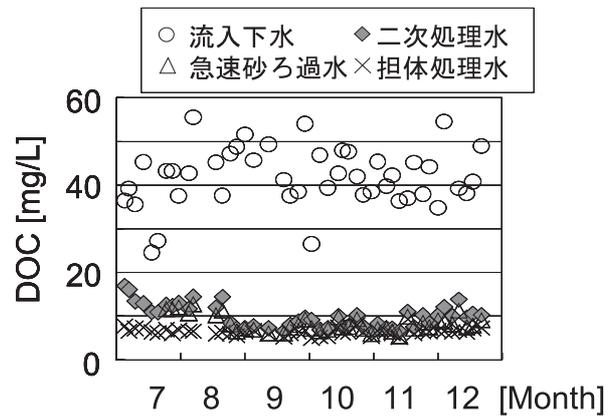


Fig.3: Variation of DOC Concentration during the Experiment

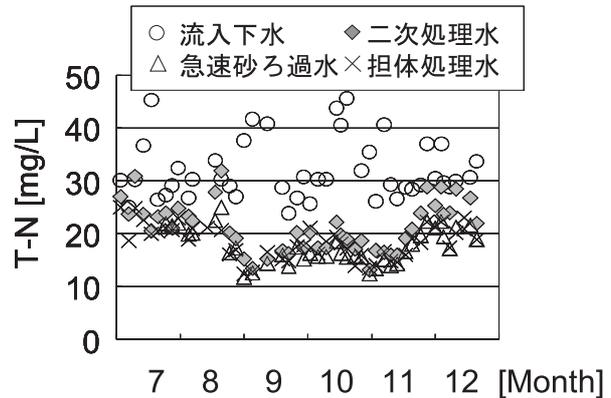


Fig.4: Variation of Total Nitrogen Concentration during the Experiment

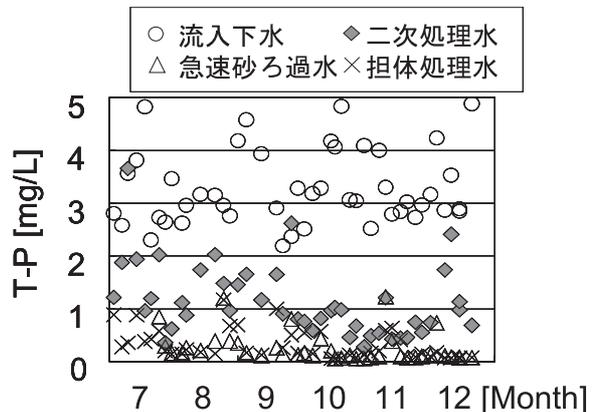


Fig.5: Variation of Total Phosphorus Concentration during the Experiment

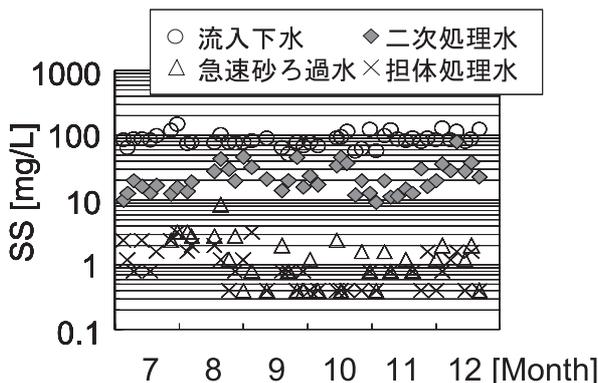


Fig.2: Variation of SS Concentration during the Experiment

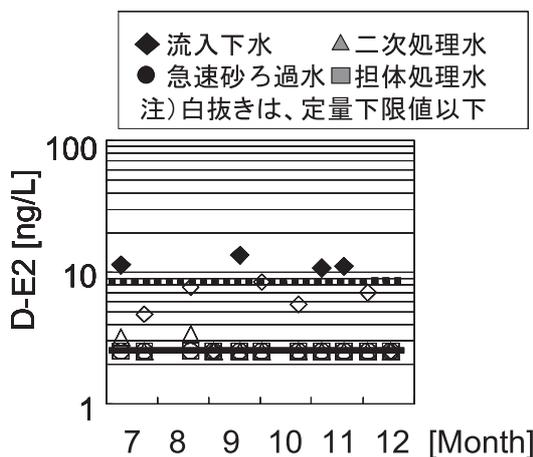


Fig. 6: Variation of Dissolved 17 β -estradiol Concentration during the Experiment

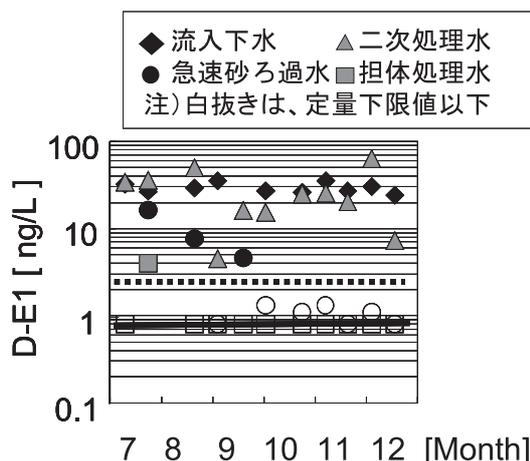


Fig. 7: Variation of Dissolved Estrone Concentration during the Experiment

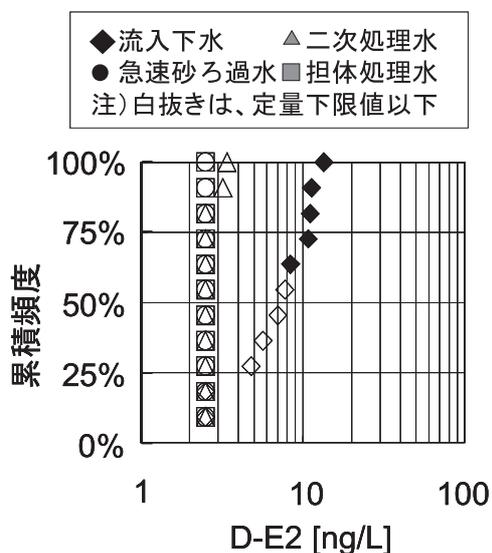


Fig. 8: Non-Exceeding Probability of Dissolved 17 β -estradiol Concentration

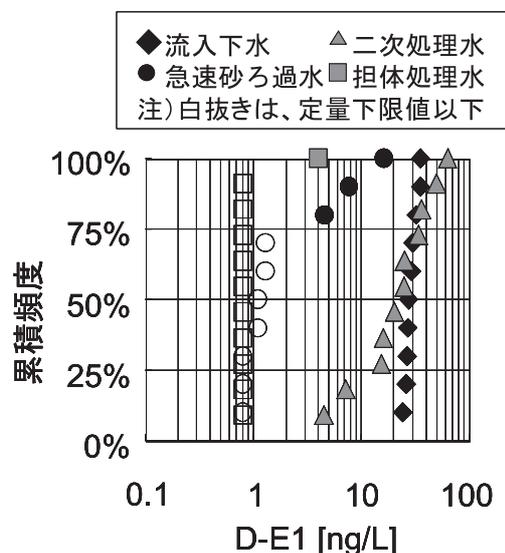


Fig. 9: Non-Exceeding Probability of Dissolved Estrone Concentration

各試料分析時に検討した検出下限値（実線）、定量下限値（点線）を合わせて示した。検出下限値未満の測定結果が得られた場合には検出下限値を、検出下限値以上定量下限値未満の測定結果が得られた場合には測定結果を白抜きで示した。

Fig. 8, Fig. 9 に D-E2, D-E1 の測定結果の累積頻度を示す。D-E2 は、流入下水では 11 回の測定中 5 回、定量下限値以上の測定結果（10.8~13.5 ng/L）が得られたが、二次処理水、急速砂ろ過水、担体処理水では定量下限値以上の測定結果は得られず、担体処理導入による除去効率の改善効果を確認することはできなかった。一方、D-E1 は、流入下水、二次処理水ではすべての試料中から定量下限値以上の濃度で測定結果（24.3~35.5 ng/L, 4.5~49.7 ng/L）が得られた。二次処理工程における水温、SRT、硝化率などと除去効率の間には明瞭な関係は見出されなかった。急速砂ろ過水では 10 回中 3 回定量下限値以上の測定結果（4.6

ng/L, 7.7 ng/L, 16.3 ng/L）が得られた。担体処理水では 11 回中 1 回定量下限値以上の測定結果（4 ng/L）が得られ、検出頻度、検出濃度の結果から、追加的手法導入による除去効率の改善を確認できた。また、担体処理水の測定結果は、英国環境保護庁が提案しているエストロン（E1）の予測無影響濃度（PNEC）値 3~5 ng/L と同程度以下であった。

D-EE2 は、検出下限値は 0.6 ng/L 程度の精度で分析を行ったが、流入下水、二次処理水、急速砂ろ過水、担体処理水のいずれの試料においても検出されなかった。

4. 考 察

Fig. 10, Fig. 11 に D-E2, D-E1 の各処理工程における濃度分布を示す。流入下水と一次処理水の濃度分布を比較すると大きな差はなく、最初沈殿池での変化は

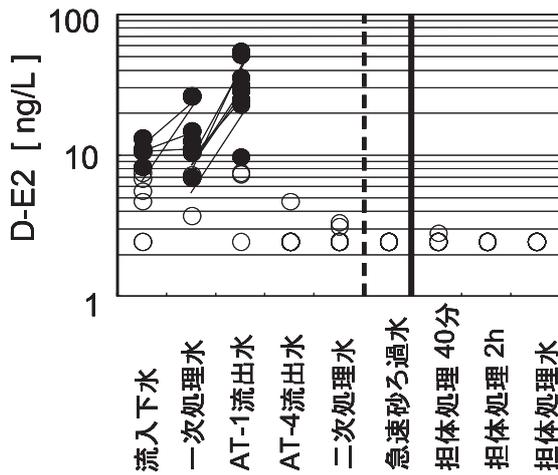


Fig.10: Distribution of Dissolved 17β-estradiol Concentration in Wastewater Treatment Process

ほとんど無いと考えられる。

一次処理水とAT-1（エアレーションタンク第1槽（嫌気条件））流出水を比較すると、濃度が大きく上昇する場所が見られた。AT-1におけるD-E2, D-E1の収支を考えると、AT-1には、一次処理水中のD-E2, D-E1が供給されるのに加えて、最終沈殿池からの返送汚泥に含まれるD-E2, D-E1が供給される。返送汚泥は、最終沈殿池での水相と汚泥相の間の吸着平衡状態を経たものであることから、返送汚泥中のD-E2, D-E1濃度は、二次処理水中の濃度と同程度であると考えられる。一次処理水中および二次処理水中のD-E2, D-E1の濃度とAT-1流出水中の濃度を比較すると、後者の方が著しく大きい場所が見られることから、AT-1内において、D-E2, D-E1が生成しており、その生成速度が除去速度に比べて大きくなっていることが考えられる。

AT-1内でD-E2, D-E1が生成する要因の一つとして、下水中に存在するE2やE1のグルクロン酸抱合体や硫酸抱合体が脱抱合する可能性が考えられる。ヒト体内で作られるE2やE1は、肝臓や小腸でそのほとんどはグルクロン酸抱合体や硫酸抱合体に代謝され、最終的には5%程度が糞として⁸⁾、残りの大部分は尿として⁹⁾排泄されているといわれている。下水処理場におけるE2やE1のグルクロン酸抱合体や硫酸抱合体の実態については調査が実施されている^{1,10)}が、下水試料中のE2やE1の抱合体の分析手法が完全には確立されていないため、本研究の検討では、下水処理工程内におけるE2, E1濃度の増加と抱合体の脱抱合の関連を判定するには至らなかった。今後は、下水試料中のE2やE1の抱合体の分析手法の確立を行う必要があると考えられる。また、AT-1内でD-E2, D-E1が生成する他の要因としては、活性汚泥からの脱着・吐き出しも考えられる。

AT-1流出水とAT-4流出水を比較するとD-E2,

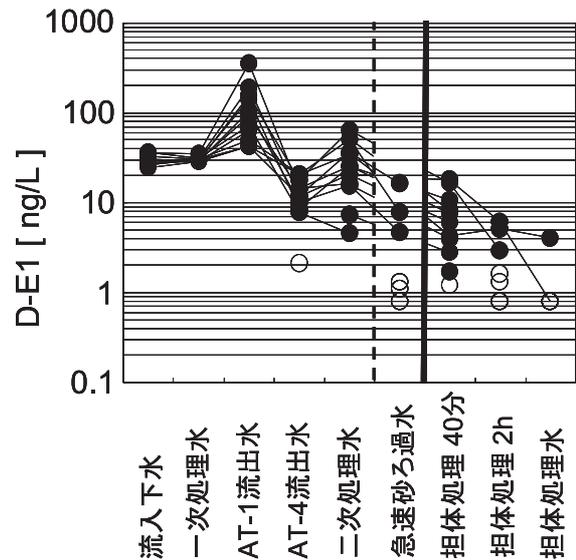


Fig.11: Distribution of Dissolved Estrone Concentration in Wastewater Treatment Process

D-E1濃度が大きく減少していた。好気条件下でのエアレーションタンクでは、活性汚泥への吸着、活性汚泥による取り込み・分解などにより、D-E2, D-E1は、水中から除去されたものと考えられる。

最終沈殿池前後（AT-4流出水と二次処理水）を比較すると、D-E1濃度については増加する傾向が見られた。既述のとおり、E1のグルクロン酸抱合体や硫酸抱合体の脱抱合、活性汚泥からの脱着・吐き出しなどによる生成速度が除去速度を上まわり濃度が上昇する可能性が考えられる。

急速砂ろ過装置の前後（二次処理水と急速砂ろ過水）を比較すると、D-E1濃度は顕著に低下していた。また、Fig.2に示すように、浮遊物質（SS）濃度は、10~40 mg/Lから、おおむね3 mg/L以下に低下していた。この差の分の浮遊物質は、逆流洗浄により系外に排出されるまでの間、急速砂ろ過装置内のアンスラサイトや砂の空隙にトラップされ滞留しており、この浮遊物質によるD-E1の吸着、浮遊物質中の生物による取り込み、分解などにより、D-E1が除去されている可能性が考えられる。また、急速砂ろ過装置内のアンスラサイトや砂の表面に形成された生物膜による吸着、取り込み、分解もD-E1の現象に寄与していた可能性も考えられる。

担体処理槽および急速ろ過装置の前後（二次処理水と担体処理水）を比較すると、急速砂ろ過装置の前後（二次処理水と急速砂ろ過水）の比較の場合と比べて、よりD-E1濃度は低下していた。担体処理槽および急速ろ過装置を設置した場合には、急速ろ過装置のみの場合に比べて、浮遊物質の担体処理槽および急速砂ろ過装置内における滞留時間がより長くなることや、担体表面上に形成された生物膜による吸着、取り込み、分解が追加されると考えられ、これらの追加的効果に

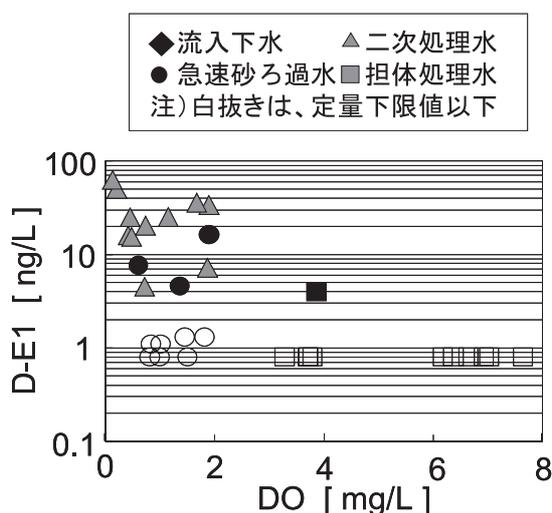


Fig.12: Relationship between Dissolved Oxygen Concentration and Dissolved Estrone Concentration in Wastewater Treatment Process

より、担体処理槽および急速砂ろ過装置を設置した方が、急速砂ろ過装置のみを設置したよりも、D-E1の除去効率の観点では効果的であった。

なお、Fig. 12には、二次処理水、急速砂ろ過水、担体処理水中のDO濃度とD-E1濃度の関係を整理した。二次処理水以降では好気条件が確保されていた。

本研究では、二次処理水から担体処理槽や急速砂ろ過装置に供給される浮遊物質、担体処理槽内の担体表面上の生物膜、急速砂ろ過装置のアンスラサイトや砂の表面上の生物膜、のそれぞれが、D-E1除去への程度寄与していたかの定量的な評価は実施していないため、今後の研究課題とする必要があると考えられる。また、本研究では研究対象としなかった、エアレーションタンクでの水理的滞留時間や活性汚泥の固形物滞留時間を長く設定する手法や、消毒工程における塩素添加、オゾン添加、UV照射などの制御手法などと比較する評価も今後、必要であると考えられる。

5. まとめ

下水処理水中に残存するエストロゲンの効率的な除去方法として、標準活性汚泥法の後段に好気条件の微生物保持担体槽と急速砂ろ過装置を追加することで高度処理（担体処理）を行った。溶解性エストロン（D-E1）については、二次処理水に比べて、その急速砂ろ過水、さらには担体処理水中のD-E1濃度は低減されており、追加した高度処理工程の効果を確認できた。また、担

体処理水中のD-E1濃度は、UK Environment Agency（英国環境庁）が提案している予測無影響濃度（PNEC）と同等程度以下に低減させることが可能であった。

溶解性17 β -エストラジオール（D-E2）、溶解性17 α -エチニルエストラジオール（D-EE2）については、二次処理水において定量下限値以下にまで低減されており、追加した高度処理工程の効果を評価することはできなかった。定量下限値はPNEC値（E2：1 ng/L、EE2：0.1 ng/L）を上回っているため、下水処理水の生物影響の有無を判定するためには、分析における定量下限値を下げる必要があると考えられる。

参考文献

- 1) K. Komori, Y. Okayasu, M. Yasojima, Y. Suzuki and H. Tanaka: Occurrence of nonylphenol, nonylphenol ethoxylate surfactants and nonylphenol carboxylic acids in wastewater in Japan, *Water Science and Technology*, Vol. 53, No. 11, pp. 27-33 (2006)
- 2) 国土交通省都市・地域整備局下水道部：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）に関する調査の結果について、下水道部行政資料，pp.17-56（2001）
- 3) K. Komori, H. Tanaka, Y. Okayasu, M. Yasojima and C. Sato: Analysis and occurrence of estrogen in wastewater in Japan, *Water Science & Technology*, Vol. 50, No. 5, pp. 93-100 (2004)
- 4) 小森行也, 岡安祐司, 鈴木 穰: 下水試料中の合成ホルモンの測定, 第42回下水道研究発表会年会講演集, pp. 61-63 (2005)
- 5) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課: 化学物質の内分泌かく乱作用に関する環境省の今後の対応方針について—ExTEND2005—, 環境保健部行政資料, pp. 3-12 (2005)
- 6) Environment Agency (UK): Research and Development Technical Report P2-T04/1 (2002)
- 7) 社日本下水道協会: 下水試験方法（追補暫定版）—2002年版—, pp. 275-299 (2002)
- 8) R. E. Ranney: Comparative metabolism of 17 α -ethinylsteroids used in oral contraceptives, *Journal of Toxicology and Environmental Health*, Vol. 3, pp. 139-166 (1977)
- 9) F. Andreolini, C. Borra, F. Caccamo, A. D. Corcia and R. Samperi: Estrogen conjugates in late-pregnancy fluids — extraction and group separation by a graphitized carbon black cartridge and quantification by high-performance liquid chromatography —, *Analytical Chemistry*, Vol. 59, No. 13, pp. 1720-1725 (1987)
- 10) A. C. Belfroid, A. Van der Horst, A. D. Vethaak, A. J. Schafer, G. B. J. Rijs, J. Wegener and W. P. Cofino: Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in The Netherlands, *The Science of The Total Environment*, Vol. 225, No. 1-2, pp. 101-108 (1999)

Removal of estrogens in wastewater treatment process effluent by aerobic biofilm process

Yuji Okayasu^{1)†}, Koya Komori²⁾, Mizuhiko Minamiyama³⁾ and Yutaka Suzuki⁴⁾

¹⁾ Water Quality Division, Public Works Research Institute

²⁾ Water Quality Division, Public Works Research Institute

³⁾ Water Quality Division, Public Works Research Institute

⁴⁾ Material and Geotechnical Engineering Research Group, Public Works Research Institute

† Correspondence should be addressed to Yuji Okayasu :

(Water Quality Division, Public Works Research Institute E-mail : okayasu@pwri.go.jp)

Abstract

Removal efficiency of estrogens (i. e. 17β -estradiol and estrone) in an aerobic biofilm process added to a conventional wastewater treatment process was studied. Dissolved 17β -estradiol and dissolved estrone were efficiently eliminated during the aerobic biofilm process and the concentration in the effluent was under the PNEC value proposed by UK Environment Agency.

Key Words : wastewater treatment process effluent, 17β -estradiol, estrone, aerobic biofilm process