

下水処理水中の女性ホルモンの紫外線による分解

松山直樹¹・田部井進一²・三島由里³・吉本国春⁴・菅原良行⁵

¹学生会員 東洋大学大学院博士前期課程 (〒350-8585 埼玉県川越市鯨井 2100)

²非会員 アミタ (株) (〒102-0075 東京都千代田区三番町 28 秀和三番町ビル)

³非会員 田島ルーフィング (株) (〒120-0046 東京都足立区小台 1-3-1)

⁴正会員 工博 東洋大学工学部教授 (〒350-8585 埼玉県川越市鯨井 2100)

⁵非会員 (株)西原環境テクノロジー (〒108-0023 東京都港区芝浦 3-15-9)

人体から排出される女性ホルモンは、環境ホルモン作用が示唆されている代表的な化学物質に比べて約 1,000 倍から 10,000 倍のエストロゲン活性を有している。そこで、紫外線を使用して女性ホルモンを効果的に削減するための研究を行った。紫外線と他の技術との併用は、下水処理場における操作管理を複雑化するため、紫外線単独で女性ホルモンの削減を目指した。実験容器はステンレス製で、この中に E2 と E1 を含む試料水や下水処理水を入れ、紫外線照射装置を封入、室内で紫外線の照射時間を変化させて E2 と E1 の削減効果を求めた。実験の結果、紫外線によって女性ホルモンを削減できることが分かった。

KEYWORDS : *endocrine disruption, female Hormone, 17 β -estradiol, estrone, treated Wastewater, ultraviolet rays, disinfection*

1. はじめに

ここ数年、環境ホルモン問題が注目を集めている。環境ホルモンとは内分泌攪乱物質のことで、人間や動物などの体内でホルモンと同様の作用を及ぼす物質であり、本報告で注目している女性ホルモンも、この環境ホルモンの一つである。

女性ホルモンが環境や生物に与える影響として、水棲生物の内分泌系の異常が挙げられる。この他にも、人体の精子数減少・生殖器ガンを引き起こす可能性があるとの報告もある。女性ホルモンである 17 β -エストラジオール(E2)は、エストロン(E1)・エストリオール(E3)と共にエストロジェンの一種であり、高い内分泌攪乱作用を持っている。さらに E2 は、人体で生合成される女性ホルモンであり、環境ホルモン作用が示唆されている代表的な化学物質¹⁾に比べて、約 1,000 倍から 10,000 倍のエストロゲン活性²⁾を有している。E2 は、内分泌攪乱への寄与が高いことに加え人畜由来のため、法令に基づく排出規制による削減が困難である。また一般の下水処理場では、活性汚泥法による

生物処理によって女性ホルモンは削減されており³⁾、さらに塩素系の薬剤によって酸化され減少している⁴⁾が、完全に削減しきれず下水処理水に残存していることがあり、E2 が環境中に及ぼす影響が指摘されている。また、前述の消毒剤の塩素と結びつき、さらなる影響を引き起こしている可能性も危惧される⁵⁾。

こうしたことからオゾン、半導体光触媒、紫外線などを併用する方法などの、いわゆる高度酸化処理技術(Advanced Oxidation Process: AOP)を用い、環境ホルモン類を効果的に分解する研究⁶⁾が活発化しているところである。

本報告は、下水処理水の消毒法として最近採用事例が増加している紫外線^{7)、8)}によって、女性ホルモンの効果的な分解・削減を目指した研究である。紫外線との併用技術(AOP)は実規模の施設において複雑化することが危惧されることから、紫外線単独によって女性ホルモンの分解・除去を目的としたものである。紫外線は塩素系薬剤の添加に比べ、有害な副生成物が認められないこと、アンモニアとの反応がないこと、その殺菌効果は pH に依存しないこ

となどの利点が認められる。このような点を踏まえ、下水処理場において消毒剤を添加する前の下水処理水に紫外線を照射する基礎的な実験を行ったところ、E2 と E1 の削減に関して有益な知見が得られたことから、ここに報告するものである。

2. 実験方法

初めに蒸留水中の E2 と E1 を標準試薬によって所定の濃度に設定し、紫外線の照射時間を変化させて E2 と E1 の削減率などを求める「基礎実験」を行った。

次にこれらの実験結果を基にして、種々の溶解性物質を含む消毒前の下水処理水を対象とした「本実験」を行った。

(1) 実験装置、実験法、E2 と E1 の分析法^{9)・10)}

図-1 に示すステンレス製の実験容器に E2・E1 を含む試料水と紫外線照射装置を入れ、紫外線の照射時間をタイマーで計り、室温にて実験を行った（パッチ試験）。

実験容器の容量は 700ml、紫外線は 25W 低圧水銀ランプ 1 本、波長は 254 nm の紫外線を使用した。

E2 と E1 は、高速液体クロマトグラフィー（HPLC：GL Sciences 社製 MODEL556）¹¹⁾ を使用して定量分析を行った。その際の設定条件は次のとおりである。

① 溶離液

- ・50mmol リン酸二水素カリウム溶液（45%ACN/K₂PO₄）
- ・溶媒はアセトニトリル：超純水を 45：55（v/v）で作成

② 送液ポンプ（PU611）

- ・送液流量：1 ml/min（定流量送液）

③ カラム

- ・充填剤の詳細：Inertsil ODS-3 5 μ m
- ・カラム容量：4.6 I.D. $\times$ 150 mm

④ カラムオーブン（LC COLUMN OVEN MODEL556）

- ・ループ容量 25 μ l、恒温槽温度 40 $^{\circ}$ C

⑤ 検出器

- ・HPLC 用電気化学検出器（ED623B）
- ・設定電位：850 mV
- ・セルオープン温度：35 $^{\circ}$ C

(2) 基礎実験

基礎実験では、試料水として蒸留水に E2・E1 の標準試薬を溶解させ所定の濃度に設定したものを使用した。

試料水中の E2・E1 として、高濃度、低濃度、下水処理水程度の濃度、以上 3 種類の濃度を設定して行った。

a) 高濃度

著者らの予備実験の結果と全国の下水処理場の実態調査

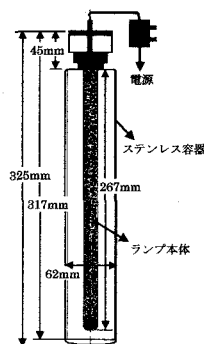


図-1 実験装置

¹²⁾ より、最終沈殿池の流出水の E2・E1 濃度は高くても 50ng/l 程度であることから、E2・E1 濃度を標準試薬によってその 1000 倍である 50 μ g/l の濃度に設定した。この濃度の分析は、高速液体クロマトグラフィーの定量範囲内であることから、試料水の濃縮は行わずに高速液体クロマトグラフィーで定量分析を行った。

b) 低濃度

E2・E1 濃度は、標準試薬によって a) 高濃度の 10 分の 1 である 5 μ g/l の濃度に設定した。この濃度は、高速液体クロマトグラフィーの定量下限値以下であることから、簡易固相抽出法（Varian 社製 Bond Elut を使用）によって 10 倍の濃縮を行い、高速液体クロマトグラフィーで定量分析を行った。なお、簡易固相抽出法の詳細手順は次のとおりである。

① C18 カートリッジ固相濃縮

- ・カートリッジをあらかじめメタノールと精製水で活性化
- ・試料水をカートリッジに通液
- ・蒸留水とヘキサンでカートリッジを洗浄
- ・酢酸エチル/メタノール（v/v, 5：1）5ml で E2・E1 を溶出

② 窒素乾固

- ・溶出液を窒素下 38 $^{\circ}$ C で蒸発乾固

③ 残留物の溶解

- ・総溶解量の 45% の量のアセトニトリルを先に添加
- ・残りの 55% の量の超純水を後で添加
- ・振動器で溶解液を攪拌（残留物を完全に溶解）

c) 下水処理水程度の濃度

標準試薬によって E2 濃度を 100ng/l、E1 濃度を 30ng/l の濃度に設定した。このような低濃度は、高速液体クロマトグラフィーの定量下限値以下であることから、3M エムボアディスク（C18 FF オクタデシル 47nm）によって 1000 倍の濃縮を行い、高速液体クロマトグラフィーで定量分析を行った。なお、3M エムボアディスクによる濃縮の詳細

細手順は次のとおりである。

① エムポアディスク固相濃縮

- ・エムポアディスクを酢酸エチル/メタノール (v/v, 5:1) で洗浄
- ・エムポアディスクをメタノールと蒸留水で活性化
- ・試料水をエムポアディスクに通液
- ・蒸留水とアセトンでエムポアディスク等を洗浄
- ・酢酸エチル/メタノール (v/v, 5:1) 10mL で E2・E1 を溶出

② 窒素乾固

- ・溶出液を窒素下 38℃ で蒸発乾固

③ 残留物の溶解

- ・総溶解量の 45% の量のアセトニトリルを先に添加
- ・残りの 55% の量の超純水を後で添加
- ・振動器で溶解液を攪拌 (残留物を完全に溶解)

(3) 本実験

下水処理水を採水した下水処理場では、一般家庭排水の割合が高く、放流水の BOD は平均で 6mg/l、SS は平均で 5mg/l、透視度も 100cm 以上であった。下水処理水に消毒剤 (次亜塩素酸ナトリウム) を添加する前の最終沈殿池の流出水を試料水として使用した。

なお、本実験では、基礎実験の結果を参照して紫外線の照射時間を決定した。また下水処理水に含まれる E2 と E1 は非常に低い濃度であり、このような低濃度は高速液体クロマトグラフィーの定量下限値以下であることから、3M エムポアディスクによって 2000 倍に濃縮して、高速液体クロマトグラフィーで定量分析を行った。その他の実験条件や実験工程は基礎実験とおおむね同様である。この場合の実験手順を図-2 に示す。

3. 結果・考察

(1) 基礎実験

a) E2 の削減効果

基礎実験での E2 の削減結果を図-3 に示す。

蒸留水中の E2 を高濃度に設定して行った場合の削減率は次のとおりである。実験開始時の濃度 47.2 µg/l が、紫外線照射時間 500 秒で 45.0 µg/l (4.7% : 削減率、以下同じ)、1000 秒で 45.3 µg/l (4.0%)、5000 秒になっても 43.7 µg/l (7.4%) と、低い削減率であった。なお、照射時間が 0 秒時の値は、試料水を図-1 の実験装置に注入しないで高速液体クロマトグラフィーで測定したものである。さらに、削減率計算時の分母の値は、照射時間 0 秒時の値 (実測値) を使用した。

蒸留水中の E2 を低濃度に設定して行った場合の削減率

は次のとおりである。紫外線照射時間が 100 秒で 6.4 µg/l から 5.9 µg/l (7.8%) に、500 秒で 4.6 µg/l から 3.9 µg/l (15.2%) に、1000 秒で 4.6 µg/l から 4.1 µg/l (10.9%) に、5000 秒になると 4.6 µg/l から 2.6 µg/l (43.5%) に削減されていた。

蒸留水中の E2 を下水処理水程度の濃度に設定して行った場合の削減率は次のとおりである。実験開始時の濃度 106.9ng/l が、紫外線照射時間 100 秒で 46.2ng/l (56.8%)、1000 秒で 13.4ng/l (87.5%)、5000 秒になると 2.7ng/l (97.5%) と、高い削減効果が得られた。

b) E1 の削減効果

基礎実験での E1 の削減状況を図-4 に示す。

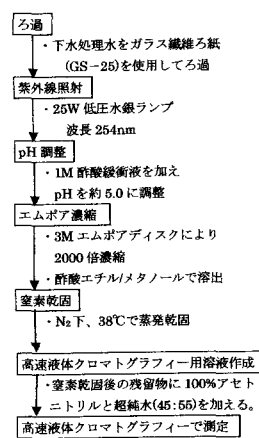


図-2 下水処理中の E2・E1 測定

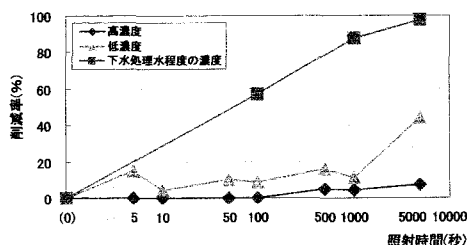


図-3 E2 削減率(蒸留水)

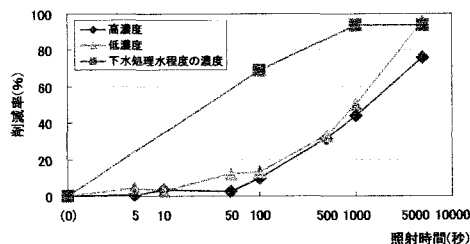


図-4 E1 削減率(蒸留水)

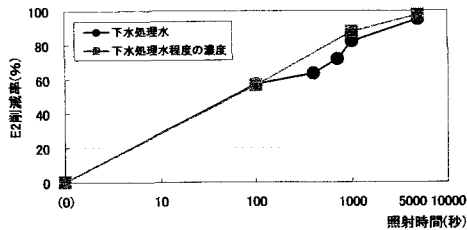


図-5 本実験(下水処理水)と蒸留水
(下水処理水程度の濃度)の比較(E2)

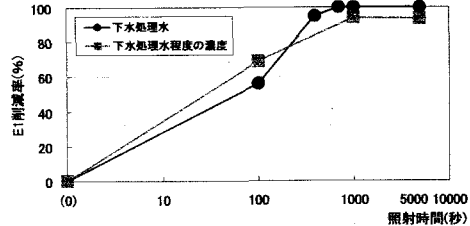


図-6 本実験(下水処理水)と蒸留水
(下水処理水程度の濃度)の比較(E1)

蒸留水中のE1を高濃度に設定して行った場合の削減率は次のとおりである。実験開始時の濃度46.6 $\mu\text{g}/\text{l}$ が、紫外線照射時間500秒で32.0 $\mu\text{g}/\text{l}$ (31.3%)、1000秒で26.1 $\mu\text{g}/\text{l}$ (44.0%)、5000秒になっても11.1 $\mu\text{g}/\text{l}$ (76.2%)であった。

蒸留水中のE1を低濃度に設定して行った場合の削減率は次のとおりである。紫外線照射時間が100秒で4.0 $\mu\text{g}/\text{l}$ から3.5 $\mu\text{g}/\text{l}$ (12.5%)に、500秒で4.1 $\mu\text{g}/\text{l}$ から2.8 $\mu\text{g}/\text{l}$ (31.7%)に、1000秒で4.1 $\mu\text{g}/\text{l}$ から2.0 $\mu\text{g}/\text{l}$ (51.2%)に、5000秒になると4.1 $\mu\text{g}/\text{l}$ から0.2 $\mu\text{g}/\text{l}$ (92.9%)と、ほとんど削減されていた。

蒸留水中のE1を下水処理水程度の濃度に設定して行った場合の削減率は次のとおりである。実験開始時の濃度23.9 ng/l が、紫外線照射時間100秒で7.4 ng/l (69.0%)、1000秒で1.4 ng/l (94.1%)、5000秒になると1.5 ng/l (93.7%)と、高い削減率が得られた。

C) まとめ

以上の実験結果から、E2とE1の濃度が低いケースでは、紫外線による削減効果の高いことが分かった。また、E2と比較してE1の削減効果の高いことも分かった。

E2は酸化によってE1に変化することが知られているが、紫外線による削減ではこのような現象は認められなかった。

(2) 本実験

a) E2の削減効果

下水処理水を対象としたE2の削減効果を図-5に示す。図-5によると、実験開始時の濃度44.9 ng/l が、紫外線照射時間100秒で19.1 ng/l (57.5%)、1000秒で8.1 ng/l (82.0%)、5000秒になると2.3 ng/l (94.9%)という高い削減率が得られた。基礎実験におけるE2濃度を下水処理水程度の濃度に設定した場合の削減効果を図-5にあわせて示すと、試料水が蒸留水か下水処理水かによる差はほとんど認められないことが分かる。

b) E1の削減効果

下水処理水を対象としたE1の削減効果を図-6に示す。図-6によると、実験開始時の濃度16.1 ng/l が、紫外線

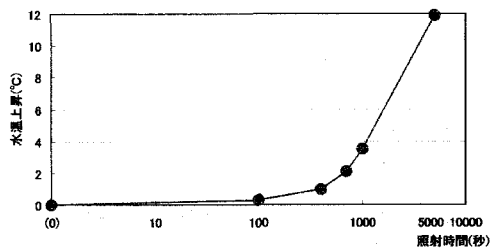


図-7 試料水温の上昇(下水処理水)

照射時間100秒で7.0 ng/l (56.5%)、1000秒を超えると100.0%という高い削減率が得られた。基礎実験におけるE1濃度を下水処理水程度の濃度に設定した場合の削減効果を図-6にあわせて示すと、E2のケースと同様に、試料水が蒸留水か下水処理水かによる差はほとんど認められないことが分かる。

C) 紫外線照射に係る費用の試算

東京都と横浜市他5政令都市の7カ所の下水処理場における放流水のE2の平均値は22 ng/l である¹²⁾。本実験における下水処理水のE2は44.9 ng/l であることから、紫外線を照射して放流水のE2を22 ng/l に削減、すなわち約50%削減するには、図-5から照射時間は70秒となる。また、このときのE1の削減率は図-6より50%であることから、E1は8.1 ng/l となる。

実験装置の1日あたりの処理量

$$= (700\text{ml} / 70\text{秒}) \times 86400\text{秒} = 0.86\text{ m}^3$$

電力量=25W×24時間=0.6kWh

(電力料金は15円/kWh)

∴ 処理下水1 m^3 あたりの費用=10.5円

処理下水1 m^3 あたり10.5円という費用は、実験装置でのデータをもとにして求めた値であり、実規模での費用算出には、実装置による連続実験が必要と考えられる。

なお、通常の紫外線装置は、紫外線照射量30 $\text{mW} \cdot \text{S}/\text{cm}^2$ 以上で設計されており、これによって大腸菌群数の放流基

準である 3,000 個/ml を 1 桁下回る放流水を得ることが出来る。今回使用した実験装置の紫外線強度は 7 mW/cm² であり、照射時間を 70 秒とすると、紫外線照射量は 490 mW・S/cm² となり、大腸菌群数に係る放流基準を満足することは明らかである。

d) その他

紫外線照射による試料水の水温の変化を図-7 に示す。図-7 によると紫外線の照射によって水温の上昇が認められ、各物質の削減率と一致した傾向が見られた。一般に化学反応は温度の影響を受けることから、削減率の向上が温度上昇による可能性もあるが、削減率と温度との関係については今後の課題である。

①バッチ式ではなく連続流入式を採用した実験

②E2 と E1 の削減効果が高く、かつ経済的な紫外線の波長の特定

③下水処理水に紫外線を照射して E2 と E1 が分解された後の物質の特定

④E2 と E1 の分解物質が環境中の生態系に与える影響

⑤削減率と温度との関係

最後に本報告の一部の概要は第 31 回土木学会関東支部技術研究発表会 (2004.3: 防衛大学にて開催) にて発表しているところである。

参考文献

4. まとめと今後の課題

(1) まとめ

本研究は、下水処理水の消毒法として最近採用事例が増加している紫外線による女性ホルモンの分解作用に着目して、下水処理場において消毒剤を添加する前の下水処理水に紫外線を照射し、E2 と E1 の削減効果などを明らかにすることを目的として行ったものであり、次のことが分かった。

なお、使用した下水処理水の BOD は平均で 6mg/l、SS は平均で 5mg/l、透視度も 100cm 以上、次亜塩素酸ナトリウムを消費するようなアンモニア性窒素や亜硝酸性窒素はほとんど検出されなかった。

a) 下水処理水を対象とした E2 と E1 の削減効果

下水処理水を対象とした紫外線による削減効果は、紫外線照射時間 100 秒では E2 と E1 とともに 50~60% 程度、1000 秒では E2 が 80% を超えるとともに E1 は 100%、5000 秒になると E2 が 95%、E1 は 100% という高い削減率が得られた。

b) 試料水の違い (下水処理水と蒸留水) による E2 と E1 の削減効果

E2 と E1 の削減効果に試料水の種類 (蒸留水か下水処理水) による差はほとんど認められなかった。

c) 紫外線による E2 と E1 の削減に係る費用

紫外線によって E2 と E1 を削減する場合の費用について実験装置でのデータを基礎として試算したが、実規模ではないために (実験装置での効率の問題とスケールメリットを考慮していない)、今後の調査研究が必要である。

(2) 今後の課題

紫外線による下水処理水中の女性ホルモンの分解・削減の実用化を目指して、今後はつぎのようなテーマについて、研究を行っていく必要がある。

- 1) 椎葉茂樹他：環境ホルモン問題の実態と今後の対応、環境ホルモン汚染対策 (測定・評価から企業対応まで)、エヌ・ディー・エス、pp. 3-18、1999。
- 2) 河合真一郎、山本義和：明日の環境と人間—地球をまもる科学の知恵、(株)化学同人、pp. 199-208、1998。
- 3) 田中美奈子、栗栖太、矢木修身：活性汚泥によるエストロジェン分解に関する基礎的検討、第 56 回土木学会年次学術講演会、VII-186
- 4) 田巻由剛、吉本國春：下水処理水に含まれる女性ホルモンの消毒剤による削減、用水と廃水、Vol. 46、No. 2、2003。
- 5) 朝日新聞：女性のホルモんで魚メス化、2004.4.3 (夕刊)、15 面
- 6) 例えば男成安夫、吉岡理、岩崎誠二、高橋正昭：オゾン、半導体触媒、過酸化水素及び紫外線を利用する高度酸化による環境ホルモン類の酸化分解、三重県環境年報、第 4 号 (通巻第 47 号)、pp. 98-101、2002。
- 7) 日本下水道事業団技術開発部：最近の消毒技術の評価に関する報告書、1997。
- 8) 金子光美：水の消毒、(財)日本環境整備教育センター、pp. 221-255、1997。
- 9) 環境庁水質保全局水質管理課編：外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル (水質、底質、水生生物)、XI-1-10、1998。
- 10) 彼谷邦光：エストロジェンの抽出及び測定法、第 26 回日本環境化学学会講演会予稿集 (日本環境化学会編)、pp. 157-165、1998。
- 11) ジーエルサイエンス (株)：内分泌攪乱化学物質 (環境ホルモン) の分析Ⅲ、pp. 57-60、88、91、1998。
- 12) (財)下水道新技術推進機構：季刊 新機構情報、Vol. 8、No. 30、pp. 18-25、2000。

DECOMPOSITION OF FEMALE HORMONE IN TREATED WASTEWATER BY ULTRAVIOLET RAYS

**Naoki MATSUYAMA, Shinichi TABEL, Yuri MISHIMA,
Kuniharu YOSHIMOTO and Yoshiyuki SUGAWARA**

The female hormone exhausted from the human body has from about 1,000 to 10,000 times stronger estrogens activity than a typical chemical to which the endocrine disrupter's action is suggested.

We researched the effective reduction of the female hormone with an experimental apparatus of the batch formula using only ultraviolet rays because usage of ultraviolet rays together with other technologies complicates the operation management in a sewage plant. We put sample water with E1 and E2 or treated wastewater in an experimental container made of stainless steel, enclosed it in an apparatus radiating ultra violet rays and measured reduction effect of E1 and E2 while changing the length of radiation period. It has been understood to be able to reduce the female hormone by ultraviolet rays as a result of the experiment.