

下水処理場における溶存態・懸濁態抗生物質の挙動

京都大学大学院工学研究科 学生会員 奥田 隆 小林 義和
正会員 山下 尚之 田中 宏明

1. はじめに

近年、水環境中の医薬品問題が日本でも注目されてきている。医薬品はヒトに対してあらゆる場所で用いられているが、体内で全て分解されるわけではなく、一部はし尿と共に排泄され、下水処理場を経由し、河川・海域へと放出されていると考えられている。医薬品が環境水中へ流出すると生態系への影響が懸念されることから、医薬品の環境中での実態を把握し、リスク管理を行う必要があると思われる。

そこで本研究では、国内での推定体外排出量の多い人用抗生物質であるレボフロキサシン（LVFX、14～16 t/year）、クラリスロマイシン（CAM、5.4～11 t/year）及びCAMと同じマクロライド系の抗生物質であるアジスロマイシン（AZM、0.3～0.9 t/year）の3物質を対象として凝集剤添加標準活性汚泥法を用いた下水処理場において24時間調査を行い、さらに吸着・生分解に関する実験を行った。

2. 方法

(1)下水処理場調査方法

本研究では凝集剤添加標準活性汚泥法を用いた下水処理場で溶存態及び懸濁態の抗生物質の挙動を調査した。調査は1月上旬の晴天日に行った。試料は時間変動を考慮したコンポジットサンプルを作成し、EDTAを添加したのちに4℃の冷蔵庫に入れて保管した。溶存態成分は採水日に前処理を行い、懸濁態成分は採水翌日に前処理を行った。

(2)回分実験方法

吸着・生分解に関する実験として本研究では、調査を行った下水処理場の曝気槽中間付近の水を用いた回分式リアクターを作成し、そこに実下水中濃度の10～100倍程度の抗生物質を添加して溶存態及び懸濁態抗生物質濃度の経時変化を測定した。実験は3月下旬に行い、活性汚泥混合水は実験当日に下水処理場から採水した。

リアクターはコニカルビーカーに活性汚泥混合水を500 mL入れ、エアーポンプにより曝気を行い、流量計を用いて500 mL/minとなるように調整した。リアクターはアルミホイルで遮光し、光による分解が起きないようにした。実験開始前に約1時間曝気を行い、DO濃度の安定化を図った。リアクター内の試料に3物質をそれぞれ5 µg添加し、この時を0分とした。試験時間は48時間とし、0分、30分、2時間、6時間、12時間、24時間、48時間の7点において温度、pH、DO濃度、DOC、及び抗生物質濃度を測定した。なお、0分の濃度は抗生物質添加直前の試料を濾過したものにリアクターと同じ濃度となるように抗生物質を添加した時の濃度とした。

(3)分析方法

試料を粒子保持能1 µmのガラス繊維濾紙で濾過し、濾液を溶存態試料、濾紙上に付着した固形成分を懸濁態試料とした。溶存態試料はコンディショニングしたOasis HLBカートリッジを用いて固相抽出を行い、0.5%ギ酸：アセトニトリル=3：7の溶媒で転溶したものをCAM及びAZM測定試料とした。さらに1%ギ酸で10倍希釈したものをLVFX測定試料とした。懸濁態試料は高速溶媒抽出装置（ダイオネクス、ASE-200）を用いて抽出を行い、抽出液を濃縮後、濃度約1 g/LのEDTAを含む超純水で希釈し、溶存態試料同様に固相抽出・転溶したものをCAM及びAZM測定試料とし、1%ギ酸で10倍希釈したものをLVFX測定試料とした。

測定はLC/MS/MSを用い、HPLCはalliance waters2695セパレーションモジュール(waters製)、MS/MSはQuattro

キーワード：抗生物質 懸濁態 下水処理場 吸着

連絡先：〒520-0811 大津市由美浜 1-2 京都大学大学院工学研究科附属流域圏総合環境質研究センター

TEL 077-527-6329

FAX 077-524-9869

micro (waters 製)を用いた。同じ試料を繰り返し測定することにより求めた装置の定量下限値 (LOQ) は、表 1 のようになった。

3. 結果および考察

(1)下水処理場調査結果

下水処理場調査により得た抗生物質濃度を表 2 に示した。溶存態・懸濁態を合わせた LVFX、CAM、AZM の量は最初沈殿池流入水中の 77%、-29%、44%が最終沈殿池流出水までに除去された。さらに、AZM に関しては最初沈殿池流入水から流入した計 5.8 g/日に対して、系から外に出て行く最終沈殿池流出水・最初沈殿池引抜汚泥・余剰汚泥を足し合わせた量が約 3.6 g/日となっており、約 38%が無くなっており、生分解の可能性が示唆された。

また、LVFX、AZM は最初沈殿池引抜汚泥、返送汚泥、曝気槽出口といった SS 濃度が高い箇所です懸濁態成分として多く存在していることが分かった。SS 1 kg あたりの懸濁態濃度と溶存態濃度の比である K_d [L/kg] を曝気槽出口の濃度から計算すると、Log K_d の値は LVFX、CAM、AZM でそれぞれ 3.5、2.6、3.5 となった。3 物質の Log K_{ow} (オクタノール-水分配係数) が -0.46、0.88、-1.0 と報告されている¹⁾ ことから、Log K_d と Log K_{ow} との間に相関が見られないことが分かった。

(2)回分実験結果

回分実験による CAM・AZM の濃度変化を図 1 に示した。実験中のリアクター内は pH6.6~7.7、DO5.7~8.9 mg/L、水温 14.2~17.3℃となり、曝気により DO 濃度が漸増したがその他の水質はほぼ一定であった。

CAM・AZM は時間と共に溶存態成分から懸濁態成分へ移行していることが見て取れ、汚泥への吸着が起こっていると思われる。しかし、24~48 時間後に濃度変化は小さくなり、またこの時の Log K_d は、CAM で 2.7、AZM で 3.7 と、処理場調査の時とほぼ同じ値となったことから、吸着平衡状態となっていると思われる。八十島ら¹⁾の溶存態の吸着実験結果と比較すると、CAM はほぼ同じ挙動を示したが、AZM は本実験の方が吸着平衡までの時間が長かった。これには活性汚泥の違いなどが考えられる。

CAM に関しては時間と共に溶存態と懸濁態を足し合わせた合計量が徐々に減少しており、生分解が示唆された。また、AZM に関しては合計量の減少ははっきりと確認されなかった。

4. まとめ

LVFX、AZM はほとんどが懸濁態として存在し、汚泥処理系に移行するとともに曝気槽を活性汚泥とともに循環している量が多いことが分かった。一方、CAM の場合ほとんどは溶存態として存在し、最初沈殿池流入水から放流水まで負荷量としてはあまり変化していないことが分かった。また、CAM と AZM は約 24 時間程度で吸着が平衡状態に達することが分かった。

5. 謝辞

下水処理場において採水にご協力くださいました下水処理場の職員の方々に大変感謝いたします。

参考文献

1) 八十島誠ら：下水処理場における人用抗生物質の挙動；環境工学研究論文集，Vol.42，pp.357 - 368，2005

表 1 定量下限値一覧(μg/L)

	LVFX	CAM	AZM
流入水	2.81	7.10	0.30
返送汚泥	1.01	4.37	1.09
終沈流出	0.45	5.48	2.10

表 2 処理場での SS 及び抗生物質濃度 (ng/L 試料)

	SS (mg/L)	LVFX		CAM		AZM	
		溶存態	懸濁態	溶存態	懸濁態	溶存態	懸濁態
流入水	153.6	6833	920	1669	214	98.4	202
最初沈殿池流入水	444.0	501	950	797	338	235.2	202
最初沈殿池流出水	31.8	950	<LOQ	1081	<LOQ	141.3	65
最初沈殿池引抜汚泥	1918.0	8216	6766	983	<LOQ	<LOQ	512
返流水	145.0	4123	733	1403	<LOQ	218	<LOQ
返送汚泥	3765.0	1029	58262	497	982	49	543
曝気槽出口	2198.0	1840	13922	817	781	71	448
最終沈殿池流出水	10.0	291	47	1430	37	227	20

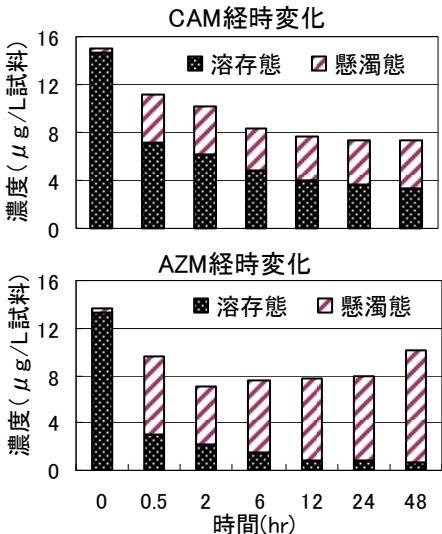


図 1 CAM・AZM 経時的濃度変化