

バイオガスプラントにおけるエストロゲンの実態調査と削減技術の検討

宮崎大学大学院	学生員	○古川 隼士
宮崎大学工学部	非会員	久保田 淳
宮崎大学工学部	非会員	菅本 和寛
宮崎大学農学部	非会員	浅野 陽樹
宮崎大学工学部	正会員	鈴木 祥広

1. はじめに

2004 年 11 月に家畜排泄物法が完全施行され、畜産排泄物は管理施設内において管理することが義務づけられており、畜産排水は適切に処理しなければならないが、その処理技術については簡便性や処理コストなどの問題点も多い。一方で、畜産排泄物はバイオガスプラントや有機性肥料の原料となるバイオマス資源としての価値が高いことから、最近、畜産排泄物の有効利用に注目が集まっている。バイオガスプラントでは、畜産排泄物を原料として嫌気性消化処理で生成するメタンによる発電が可能である。しかしながら、消化処理後には、アンモニア性窒素や溶存・懸濁有機物を高濃度に含む消化処理液も発生する。畜産廃棄物には、外因性内分泌攪乱物質のなかでも最も活性度の高い天然エストロゲンの 17 β -エストラジオール (E2) が極めて高濃度に含まれていることが報告されており¹⁾、畜産排水の処理水からも E2 が下水処理水の約 100 倍の高濃度で検出されている²⁾。また、E2 は体内から水溶性の高い抱合体として排出され、その後エストロゲン活性の高い遊離体に変化することが明らかとされている。バイオガスプラントから排出される消化処理液を液肥として農地に還元する場合には、残留 E2 による地下水汚染あるいは降雨による表流水への流出汚染が危惧される。畜産排泄物を資源として有効利用するためには、バイオガスプラントにおける E2 の挙動を的確に把握し、排出される消化液を環境影響に配慮しつつ効果的に利用する方法・技術が必要である。

そこで本研究は、宮崎大学内にある畜産廃棄物利用を目的としたバイオガスプラントにおいて、各処理過程におけるエストロゲンとその抱合体の実態調査を実施した。また、消化処理液に残留するエストロゲンの削減を目的として、粉末活性炭による吸着処理と土壌浸透通水処理による削減効果を検討した。

2. バイオガスプラントにおける実態調査

2. 1 調査概要

宮崎大学内のメタン発酵処理設備において、エストロゲンの実態調査を行った。メタン発酵処理設備の処理フローは以下の通りである；原料投入槽→固液分離機→メタン発酵槽→消化液貯留槽→加熱殺菌槽。本調査における採水ポイントは、固液分離機 (①原料)、メタン発酵槽 (②発酵液)、消化液貯留槽 (③消化液)、加熱殺菌槽 (④殺菌済消化液) とし、各ポイントの表層水を採水し、E2 (以下、E2 遊離体とする) と E2 抱合体の濃度を測定した。本調査は、2007 年 11 月～2008 年 1 月の期間に計 3 回実施した。

2. 2 E2 遊離体の測定方法

試料は、採水した試料水 500 μ L と Milli-Q 水 100mL を混合させてからガラス繊維濾紙 (GF/C, Whatman 製) で濾過した。濾紙上の浮遊懸濁物質はメタノール 4mL で超音波抽出し、抽出液を再濾過して濾液に加えた。濾液とメタノール抽出液の混合液は、コンディショニング済みの C18 固相カートリッジ (J.T Baker 製)、フロリジルカートリッジ (Waters 製) の順で通水し、濃縮・精製した後、抗原抗体反応を利用した酵素免疫定量法の分析キット (ELISA キット、常盤化学工業製) を用いて E2 濃度を測定した。

2. 3 E2 抱合体の測定方法⁴⁾

E2 抱合体は、フロリジルカートリッジ通水後の試料を窒素ガス気流で濃縮乾固後、脱抱合処理を行った。濃縮乾固後の残留物を 1M 塩酸メタノール 1mL で再溶解し、80 $^{\circ}$ C、20 分間密封加熱した。そして、窒素ガス気流で再度、乾固させた。残留物にメタノール 0.1mL 添加と 1M トリメチルアミン/メタノール溶液を一滴添加し、脱抱合処理を行った。その後、精製した溶解液中の E2 を全 E2 (E2 遊離体+E2 抱合体) として ELISA キットで測定した。

2. 4 各処理プロセスにおける E2 濃度変化

図 1 に全 E2 (E2 遊離体+E2 抱合体) と E2 遊離体の濃度を示す。原料と殺菌済消化液の全 E2 濃度はそれぞれ 13.8～18.6 μ g/L と 1.8～5.2 μ g/L の範囲で検出された。本プラントにおいて、E2 は嫌気性分解されると考えられ、その E2 除去率は 72～88%であった。また、原料と殺菌済消化液の E2 遊離体の濃度はそれぞれ 13.1～18.6 μ g/L と 1.8

キーワード：畜産廃棄物、バイオガスプラント、17 β -エストラジオール (E2)、抱合体、粉末活性炭、農地還元

連絡先：〒889-2192 宮崎市学園木花台西 1-1, TEL.0985-58-7339, FAX.0985-58-7344

～5.2 $\mu\text{g/L}$ であった。脱抱合処理による E2 濃度の上昇は最大でも 10%程度であった。エストロゲンは尿中へ排出されるとき、抱合体の形態で排出されるが、環境中で容易に脱抱合するとされる³⁾。本調査においても原料投入槽に投入される段階で、原料中のほとんどの E2 が遊離体として存在していたと推察される。

3. 粉末活性炭吸着と土壌浸透通水処理による E2 の削減効果

3. 1 実験方法

市販の活性炭（和光純薬製）と未利用バイオマスであるスギ間伐材から作成した活性炭は、75 μm のふるいにかけ、ふるいを通した粉末活性炭を電気炉（110 $^{\circ}\text{C}$ ）で二時間乾燥させた。乾燥後、蒸留水に懸濁させスラリー状の粉末活性炭原液を作成した。殺菌済消化液 20mL に粉末活性炭原液が 100mg/L となるように添加し、一時間攪拌させた。攪拌後、静置させた上澄み液を採取し、E2 濃度を測定した。

カラム（直径 32mm）に宮崎大学内農場から採取した土壌を高さ 25cm となるように詰め、採取日の異なる殺菌済消化液（三種類）を通水させた。土壌浸透後の処理水を採取し、処理水中の E2 濃度を測定した。

3. 2 E2 の粉末活性炭への吸着

図 2 に粉末活性炭による E2 の吸着除去の結果を示す。市販活性炭とスギ材活性炭を用いた吸着処理によって、E2 濃度はそれぞれ 0.64 $\mu\text{g/L}$ と 0.46 $\mu\text{g/L}$ まで低減された。

3. 3 土壌浸透通水による E2 濃度変化

表 1 に土壌浸透前後における E2 濃度の変化を示す。処理前と処理後の E2 濃度は、それぞれ 1.5～5.2 $\mu\text{g/L}$ と N.D.～1.1 $\times 10^{-2}$ となり、著しく濃度が低下した。土壌浸透通水によって、消化液中の E2 は土壌に吸着され、除去率は 99%以上であった。また、原液は茶褐色の濃厚な液体であったが、処理水はほとんど無色透明であった（濁度 1.6～2.8 度、色度 3.0～6.1 度）。したがって、消化液を液肥として土壌散布したりしても E2 による地下水汚染を引き起こす可能性は極めて小さいと考えられる。

4. まとめ

（1）本処理設備において原料の E2 濃度（13.1～18.6 $\mu\text{g/L}$ ）は 1.8～5.2 $\mu\text{g/L}$ まで低減され、その除去率は 72～88%であった。

（2）原料の E2 抱合体は全 E2 の 10%程度であり、本設備に投入される段階で、ほとんどの E2 は遊離体として存在していたと考えられる。

（3）粉末活性炭による吸着処理によって、殺菌済消化液中の E2 は 0.46 $\mu\text{g/L}$ （除去率 75%）まで低減された。また、土壌浸透通水処理では、処理後の E2 濃度が 4.6 $\times 10^{-3}\mu\text{g/L}$ を示し、E2 の大部分が土壌によって吸着された。

参考文献

- 1) Hanselman, T. A., Graeta, D. A. and Wikie, A. C. (2003) Manure-borne estrogens as potential environmental contaminants: A review, Environ. Sci. & Technol., 37, 5471-5478.
- 2) 鈴木祥広, 中村孝洋, 小山久男, 関戸知雄, 土手裕, 増田純雄 (2006) 畜産排水処理施設におけるエストロゲンの実態調査, 水処理技術, 47, 17-22.
- 3) 五十嵐正雄 (1978) 内分泌婦人科学-生殖内分泌の基礎と臨床, 南山堂.
- 4) 環境庁水質保全局水質管理課 (1998) 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).

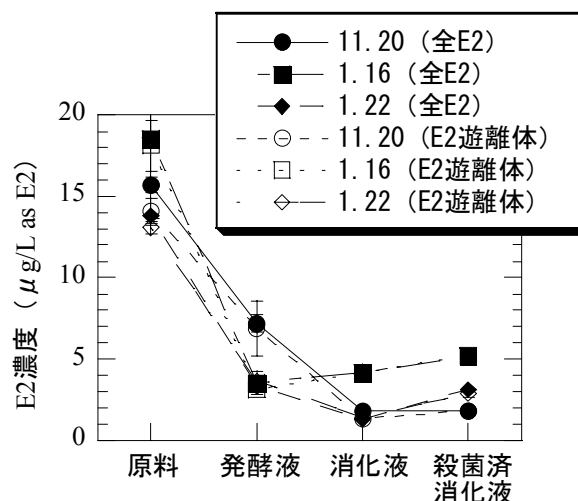


図 1 各処理プロセスにおける E2 濃度変化 (エラーバー: $\pm\text{SD}$, $n=3$)

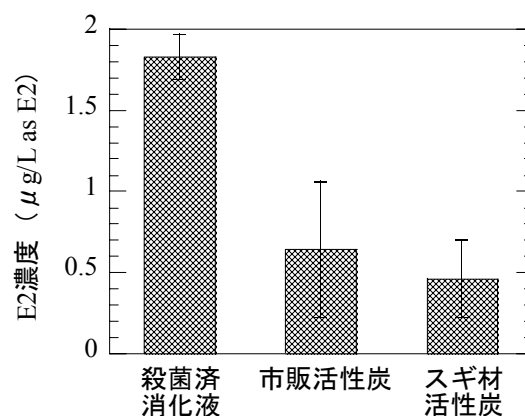


図 2 粉末活性炭による E2 の吸着処理 (エラーバー: $\pm\text{SD}$, $n=3$)

表 1 土壌浸透処理による E2 の除去

試料採取日	E2濃度($\mu\text{g/L}$)		除去率(%)
	処理前	処理後	
8.7	1.5	4.6 $\times 10^{-3}$	99
11.20	1.8	N.D.	99
1.16	5.2	1.1 $\times 10^{-2}$	

N.D.: 検出下限値以下