

貯水池底泥微生物による 17β-エストラジオールの分解挙動

岐阜大学工学部 牧野 真補 浅井 将道
同上 正会員 李 富生 松下 拓
岐阜大学流域圏科学研究センター 正会員 湯浅 晶
独立行政法人 土木研究所 正会員 鈴木 穰

1. はじめに

もともと人間や動物の排泄物に含有する天然女性ホルモンである 17β-エストラジオール (E2) やエストロン (E1) は、下水処理場内では完全に除去することができず自然水系へと放出される。このような物質は近年注目されているノニフェノールのような外因性内分泌攪乱化学物質に比べ、エストロゲン様活性が著しく強い。そのため自然水域における物理化学的・生物学的諸挙動を把握することは、水質保全のみならず有効的な処理技術を講じるうえでも重要である。

本研究では国土交通省所管の福島県三春ダムで採取し、1 年間その直上水に湿潤した酸素を供給し続けた底泥カラムを対象に、回分式分解実験を行い、底泥の深さ方向における E2 の分解特性の相違を評価した。また採取した直後の新鮮な底泥による回分式分解実験の結果と比較することにより、好気条件を維持したことが底泥生息微生物に与える影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 試薬の調製

市販の E2 標準物質約 20mg を Milli-Q 水 7L にはかりとって、5℃の冷蔵庫内にて 24 時間攪拌した。未溶解の E2 を 0.2μm のメンブランフィルターにてろ過することで除去し、得られたろ液を E2 の添加用原液とした。

2.2 採泥と好気条件の維持

三春ダムの牛糞前貯水池内でコアサンプラー（直径 4cm, 長さ 50cm）にて採集した底泥（厚さ 30～45cm）をカラム（直径 4cm, 長さ 1m）に攪乱させずに移し、同貯水池で採取した直上水を投入した。このカラムの直上水に湿潤させた酸素を連続的に導入することにより、水相の好気条件を 1 年間維持させた。それにより採取直後の底泥に比べ中部以下に明確な差はないものの、上部では黒から黄色へと転じていることが観察されている。

2.3 回分式分解実験

上述の 1 年間好気条件を維持し続けた底泥層を攪乱させずいくつかの層に切り分け、上部（0～2cm、2～4cm、4～6cm、8～10cm）、中部（14～16cm）、下部（25～28cm）の 6 層を実験に用いた。湿重量で 2g の底泥と直上水 300mL を反応器（500mL の三角フラスコ）に採り、以下のように嫌気と好気の回分式実験を行った。（それぞれの層における SS、VSS を表 1 に示す）嫌気実験の場合、反応器に連続的に湿潤した窒素ガスを導入することで水相の無酸素状態を維持しつつ振盪培養器にて攪拌を行った。好気実験の場合、反応器をアルミホイルで覆うことで酸素の接触を保ちつつ攪拌を行った。E2 の添加濃度は 13μg/L とした。サンプルを経時的に採取し、遠心分離（3500rpm、3 分）した後の上澄み液を 0.45μm のメンブランフィルターでろ過した。そのろ液を E1 と E2 の定量に供した。E1 と E2 の定量には内部標準・液体クロマトグラフィー／質量分析法（LC/MS）に従って行った。内部標準物質としてそれぞれ Estron-¹³C₄ と 17β-Estradiol-¹³C₄ を用いた。

表1. 回分式分解実験における底質の性状

層の深さ (cm)	SS (g/L)	VSS (g/L)	VSS in SS (%)
0～2	2.81	0.326	11.6
2～4	2.75	0.327	11.9
4～6	2.74	0.336	12.3
8～10	2.65	0.322	12.2
14～16	2.55	0.325	12.8
25～28	2.83	0.329	11.6

3. 結果と考察

3.1 好気と嫌気の違いによる E2 消失速度の相違

いずれの層においても同様の傾向が示されたため、その一例として上部の底泥層（4～6cm）の場合の結果を図 1 に示す。好気と嫌気の両条件下においても時間の増加に伴い E2 が減少した。好気と嫌気を比べると、いずれも E2 添加直後は急激に消失したが、嫌気に比べて好気の場合の方が消失速度が大きかった。液相における E2 濃度

は好気の場合では48時間後に、嫌気の場合では90時間後に検出の下
限値以下となった。その後250時間まで測定したが定量下限値以下で
あった。またE2の消失に伴ってE1が生成されていることから、E2
の消失は微生物によって直接無機化されたものと、中間物質として生
成されたE1の分解によるものからなることが明らかである。E2から
E1への転化は酸化反応であると活性汚泥を用いた研究から報告され
た例はあるが今回のような無酸素化した嫌気条件下でもE1への転化
が確認できたのは重要な意義を持つと考えられる。その機構について
は今後追求していく予定である。

3.2 深さ方向によるE2消失速度の相違

E2の経時変化を1次反応と仮定し、消失速度係数 k を求め、それ
によって深さ方向の相違を評価した。その結果を図2に示す。好気の場合、
上部の方で消費速度は大きく、そこから中部まで深くなるのにつ
れて小さくなっている。これに対し中部と下部の間では大差は認めら
れなかった。また好気と嫌気を比較すると、どの層でも好気の方の消
失速度が大きく、上部から中部にかけての深さによる消失速度の変化
も急である結果が得られた。VSSの含有量に有意な差が認められない
測定結果(表1)を考慮すれば、この消失速度の違いは底泥層内にお
ける微生物の種類または活性の違いによるものと推測される。

3.3 水相に酸素を供給し続けた影響

水相に酸素を連続的に供給し続けた影響を評価するため、採泥直後
の底泥を用いた回分実験の結果により得たE2の消失速度係数をも図2
に加えた。好気の場合では上部、中部、下部のそれぞれにおいて、消
失速度が大きくなった。嫌気の場合の中部、下部でも好気と同様に大
きくなっているが、上部では大きな変化は見られなかった。水相を一
年間好気条件に維持させた場合の底泥のORP分布を土壌ORP計によ
り測定した。その結果と採泥時に測定した底泥表面の直上水のORP
を図3に示す。1年間水相を好気条件に維持し続けたにもかかわらず、
4cmより深い部分ではORPは嫌気性を示すマイナスの値となっており、
その区間では嫌気であることが明らかである。図2と図3の結果
を合わせて考察すると、微生物の活性は季節の変動による溶存酸素の
濃度によって変化するものの、好気性と嫌気性の微生物が共存してい
ると推測される。

4. おわりに

1年間水相の好気条件を維持した底泥を用いて行った回分式実験の結果、嫌気実験に比べ、好気実験で行った
方がE2の消失速度が大きかった。また無酸素の嫌気条件下においてもE1の生成が確認された。鉛直深さ方向で
比較すると、好気と嫌気両条件においても上部のE2消失速度が大きく、中部と下部の間に比べ、上部と中部の
間での消失速度の変化が急であった。さらに水相の好気条件を1年間維持したこと後にを行った実験結果と採泥直
後行った実験結果を比較することで、微生物の活性が溶存酸素濃度によることや好気性、嫌気性の両方の微生物
が共存していることが推測された。

参考文献

Andersen H, Siegrist H, Halling-Sorensen B, Ternes TA.: Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant. Environ.
Sci. Technol., 37, 4021-4026, 2003

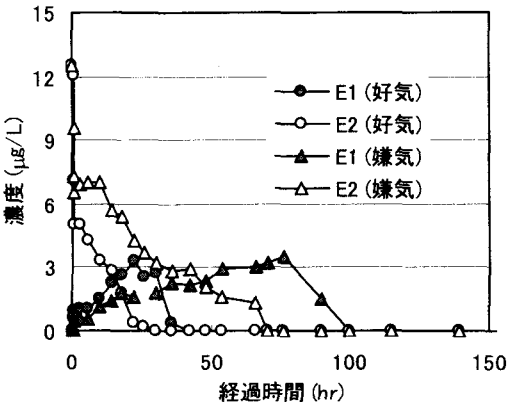


図1. 鉛直深さ4~6cmでのE2、E1の経時変化

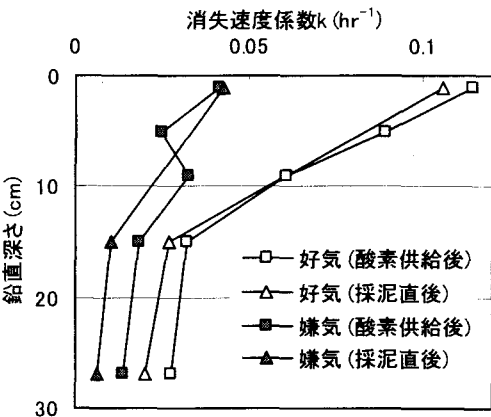


図2. 鉛直深さと消失速度係数の関係

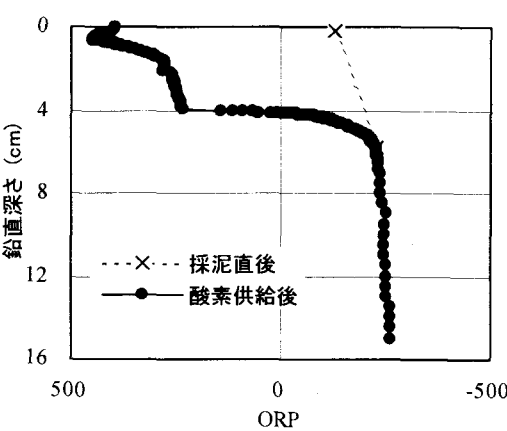


図3. 底泥の鉛直方向でのORP分布