

(28)

下水生物処理水中内分泌攪乱物質の物理化学的手法による除去効果

Performance of Physical and Chemical Treatment Processes to Remove
Endocrine Disruptors in Sewage Effluent

北中 敦*、鈴木 穰**

Atsushi KITANAKA* . Yutaka SUZUKI**

ABSTRACT: Several physical and chemical treatment processes for endocrine disruptors removal from sewage effluent were studied with laboratory and pilot scale experiments. The treatment processes investigated were chlorination, coagulation-filtration, ozonation and granular activated carbon adsorption. Nonylphenol (NP) and human-origin estrogen were chosen as target compounds. Ozonation was found to be the most effective in removing endocrine disruptors compared to the other methods, although reduction of total organic carbon (TOC) was not significant. Estrogenic effects in residual TOC after ozonation were then determined using the yeast screen assay and the receptor-binding assay by fluorescence polarization method. The results showed that residual TOC had no estrogenic effects. Granular activated carbon (GAC) was also found to be an effective method for endocrine disruptors removal during the three-month period of operation. The performance of GAC beyond this period, however, has yet to be examined. Degradation of NP by chlorine was influenced by ammonia, TOC and contact time. High chlorine dosage was effective in removing estrogen in sewage effluents containing very low ammonia concentrations. More studies, however, are needed to address the carcinogenic or mutagenic byproducts which might be formed during chlorination. Coagulation-filtration process was found to remove only small amounts of NP and had small effect on estrogen removal.

KEYWORDS: Endocrine Disruptors; Nonylphenol; Estrogen; Sewage Effluent; Physical and Chemical Treatment.

1. はじめに

近年、野生生物の孵化率・出生率の低下や生殖器の異常などが世界各地で報告され、内分泌を攪乱し生態系へ悪影響を及ぼす環境中の化学物質（環境ホルモン）の問題が顕在化している。こんな中、日本の河川についても全国実態調査が行われ¹⁾²⁾、検出状況が明らかになりつつある。

* 国土交通省 国土技術政策総合研究所 下水道研究部 下水処理研究室

National Institute for Land and Infrastructure Management, Wastewater and Sludge Management Division

** 独立行政法人 土木研究所 材料地盤研究グループ リサイクルチーム

Public Works Research Institute, Material and Geotechnical Engineering Research Group, Recycling Team

下水処理場についても、内分泌攪乱物質に関する実態を把握するため調査が行われており、物質の種類により相違はあるものの、多くの物質で従来の生物処理プロセスにより、90%以上減少することが明らかになっている。

一方最近では生物処理プロセスだけではとり除くことができないような難分解性の有機物や微量化学物質などを、付加的な物理化学処理で除去する試みがなされている。水中に残存する有機物を除去もしくは分解する方法としては、活性炭吸着、凝集沈殿、逆浸透、オゾン酸化などがあげられ³⁾、環境保全や下水処理水の再利用目的の際、しばしば適用される。

本研究では、生物処理水に残存している内分泌攪乱物質をさらに高度に除去するため、物理化学処理を適用しその除去効果を実験的に調べることにした。他の共存有機物等の含まれる、実際の下水処理場の生物処理水を用い、測定対象物質としては今までの調査、研究⁴⁻⁷⁾から生態系などへ影響が懸念されるノニルフェノールエトキシレート(NPEO)、そしてその生物分解産物でよりホルモン活性が高いとされるノニルフェノール(NP)、人畜由来女性ホルモンで活性が相対的に高い17βエストラジオール(E2)、エストロン(E1)、エストリオール(E3)を中心に評価することとした。

2. 実験方法

ほぼすべての下水放流水に施されている塩素処理、および高度処理として用いられる、凝集沈殿・ろ過処理、オゾン処理、活性炭処理について検討した。なお原水として、塩素、凝集沈殿処理についてはK処理場に設置してある標準活性汚泥法パイロットプラントの二次処理水を、オゾン処理、活性炭処理についてはK処理場の三次処理水（塩素・りん除去の高度処理+砂ろ過）を使用した。

塩素、凝集沈殿・ろ過処理の評価は室内実験で、オゾン処理、活性炭処理はK処理場内に設置しているパイロットプラントを運転し評価した。

2.1 塩素処理

塩素は有機物と反応することにより塩素化反応や酸化反応がおこる。このため塩素が内分泌攪乱物質のような有機物と反応し形態を変化させることは十分に考えられる。ここでは、二次処理水を塩素処理し放流することを想定し、以下の実験を行った。

K浄化センター内に設置している標準活性汚泥法パイロットプラントの二次処理水をガラス製の容器に採水し、次亜塩素酸ナトリウム溶液(5%溶液)を希釈後、添加攪拌した。塩素の注入率は有効塩素濃度で0, 1, 5, 10, 20mg/Lとし、静置反応時間は通常の塩素混和池での反応時間である15分、および長時間反応させた24時間の2種類とした。塩素反応後は、チオ硫酸ナトリウム溶液で塩素を還元してから、分析に供した。なおアンモニア残留の有無および共存する有機物により、塩素反応の機構が変わると考えられるため、アンモニアが存在し有機物濃度が若干高め(TOCで約15mg/L)の処理水、アンモニアがほとんど硝化されて比較的有機物濃度が低い(TOCで約9mg/L)の処理水、2ケースについて実験を行った。

2.2 凝集沈殿・ろ過処理

一般に、水中に浮遊している微粒子は主に負に帯電しており、凝集剤を添加することにより電荷が中和されるため凝集しやすくなる。同時に浮遊物や一部溶解性有機物を包含して沈殿し、それらが除去される。内分泌攪乱物質には、NP のように疎水性の高いものも多く、生成したフロックに吸着除去される可能性がある。

ここでは、ジャーテストにより凝集沈殿・ろ過処理の除去性能を評価した。二次処理水にポリ塩化アルミニウム(PAC 水処理用 酸化アルミニウム 10%)を Al 換算でそれぞれ 0, 2, 5, 10mg/L 添加し、2 分の急速攪拌(120rpm)、15 分の緩速攪拌(40rpm)でフロックを形成、30 分静置しフロックを沈殿させた。静置後の上澄みをガラス繊維ろ紙 (GF/B) でろ過し、分析試料とした。

2.3 オゾン処理

オゾンは、強い酸化力を有しており、生物処理水中に残存する有機物の酸化、大腸菌や一般細菌の殺菌、ウイルスの不活化、脱色、臭気除去に効果がある⁸⁾。オゾンと有機物の反応で特徴的なのは、不飽和結合などを選択的に攻撃するということである。今回対象とする NP 類および E2 などは、化学構造をみてもフェノール系の環状構造を含んでおり、一般にオゾンとの反応性は高いと考えられる⁹⁾。一方で、下水処理水中には溶解性有機物が残存しており、オゾンが有効に内分泌攪乱物質に作用するかどうかの問題がある。そこでオゾン処理の除去効果をみるため、K 浄化センターに設置したオゾン反応塔で処理実験を行った。オゾンの注入率は、注入オゾンガス濃度を変化させることにより設定した。表・1 にオゾン処理実験装置の概要および実験条件を示す。

2.4 活性炭処理

水中の溶解性有機物の除去に、活性炭処理は使用されることから、内分泌攪乱物質への適用も十分考えられる。しかし、他の有機物がより高い濃度で存在するため、内分泌攪乱物質が有効に除去されるかどうかは明確ではない。そこで活性炭処理の除去効果を調べるため、K 処理場に設置した実験装置で連続実験を行った。ろ過速度などは通常の活性炭処理での運転例を参考にして設定した。活性炭処理実験の概要を表・2 に示す。活性炭は、水処理用の粒状のもので、石炭およびヤシ原料の 2 種類を用いた。

表・1 オゾン処理実験概要

項目	概要
オゾン反応塔	φ120mm H4150mm 容量:45L
オゾンガス流量	2L/min
処理水量	2L/min
滞留時間	22.5 分
反応方式	向流方式、下方注入(ボールディフューザー)
オゾン注入率	0.2,5,10.mg/L 注入オゾンガス濃度を変化させることにより設定
原水	K 浄化センター三次処理水(活性汚泥処理+砂ろ過)

表・2 活性炭処理実験概要

項目	概要
活性炭処理塔	径φ150 mm 活性炭充填層 1000mm 充填容量:17.7L
活性炭	1. 石炭系活性炭 2. ヤシ系活性炭 サイズ:0.85~2.0mm
処理	下向流方式 LV6.8m/h SV6.8h 流量:120L/h 接触時間:9分 逆洗浄:損失水頭より判断し空気+逆洗浄
原水	K 浄化センター三次処理水(活性汚泥処理+砂ろ過)

2.5 分析方法

水中の内分泌攪乱物質は、固相抽出で濃縮後、分析に供した。

NP および NPEO に関しては、サンプル水および SS 抽出物を C18 カートリッジ(Waters)に負荷した。メタノール溶出、ヘキサン転溶後、シリカゲルカラムでそれぞれを分画し、NP は

GC/MS(Hewlett Packard: HP 5973)により、NPEO は HPLC(Waters 2690)により分析した。基本的に前処理等の分析方法は建設省手法¹⁰⁾に準拠した。なお本分析法における NP の定量下限値は $0.3 \mu\text{g/L}$, NPEO の水試料の定量下限値は $0.6 \mu\text{g/L}$ である。NPEO に関してはエチレンオキシド (EO) の付加モル数が $n \leq 4$ のものと $n \geq 5$ のものを測定対象とし、標準品 (東京化成) はそれぞれ EO の $n = 2$ および EO の $n = 10$ のものを使用した。

人畜由来の女性ホルモン類の分析に関しては、ELISA 法 (抗原抗体反応) により評価した。ELISA 法には交差反応性があり、他の共存有機物の影響をうける。このため、一般に機器分析の値と比較し高くでてしまうことが指摘されている¹¹⁾。しかし処理の傾向を見る上で定量下限値が比較的 low、操作が簡便である本方法は有効であり、本研究では ELISA 法を採用した。

まずサンプル水および SS 抽出物を C18 カートリッジで固相抽出し、最終的に 10% のメタノール溶液に 1000 倍濃縮した。前処理等の分析方法は、環境庁手法¹²⁾に準拠し、タケダ社製 ELISA (抗原抗体反応) キットにより評価した。なお ELISA キットは E2 を選択的に検出するキット、および ES (エストロン (E1)、エストラジオール (E2)、エストリオール (E3)) をトータルで検出するキットの 2 種類を使用した。本法による水試料の定量下限値は、E2: 0.05ng/L ES: 0.1ng/L である。

3. 実験結果および考察

3.1 塩素処理

まずアンモニアを含み、有機物濃度が若干高めの二次処理水 (アンモニア性窒素: 3.5mg/L , TOC: 15mg/L , pH: 6.5, NP の $C_0 = 0.98 \mu\text{g/L}$) に塩素処理を行った。NP に関する結果を図・1 に示す。また塩素の状態を図・2 に示す。15 分の接触時間では、NP 濃度は低下しなかったが、24 時間接触することにより濃度が低下した。また結合塩素が多く生成されていることがわかる。次にアンモニアおよび有機物の影響をみるため、硝化を行いアンモニアをほとんど含まず、有機物濃度の比較的 low の二次処理水 (アンモニア性窒素: 0.1mg/L , TOC: 9mg/L , pH: 6.7, NP の $C_0 = 0.20 \mu\text{g/L}$) についても塩素処理を行った。結果を図・3 に示す。この場合 15 分接触でも、NP の濃度低下がみられた。アンモニアについては塩素と反応、結合塩素が生成され、15 分程度の接触では濃度が低下しなかったものと考えられた。これらの結果から下水処理水中に含まれる NP の塩素による分解は、アンモニアや有機物のような共存物質の影響をうけることが明らかとなった。

次に二次処理水 (アンモニア性窒素: 3.5mg/L , TOC: 15mg/L , pH: 6.5, E2 の $C_0 = 4.8 \text{ng/L}$ ES の $C_0 = 34.1 \text{ng/L}$) を塩素処理した場合の女性ホルモンの変化を図・4 に示す。なお接触時間 15 分と接触時間 24 時間の傾向はほぼ同様であったため、ここでは 15 分接触の場合について示す。実験の結果、女性ホルモン類は、塩素注入率を増加するとともに減少する傾向がみられる。このことから、多量の塩素を注入することにより女性ホルモンの濃度は減少していくものと思われた。

しかしながら、実際の処理場で使用される塩素量は数 mg/L 程度の注入率であることが多く、塩素の消毒過程において NP、女性ホルモン類とも大幅な削減効果は期待できないと考えられる。

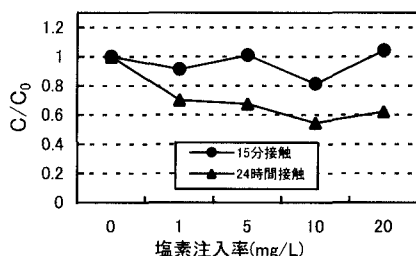


図-1 塩素処理におけるNPの変化
(アンモニアあり、TOC高め)

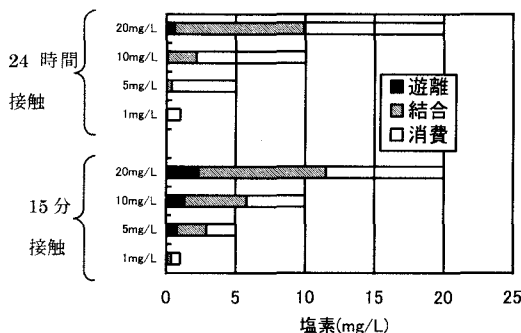


図-2 塩素処理による塩素形態の変化
(アンモニアあり)

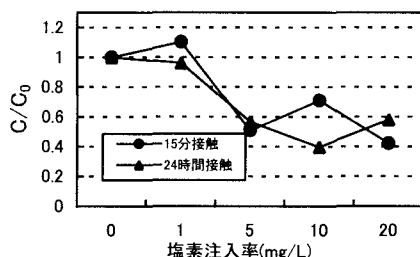


図-3 塩素処理におけるNPの変化
(アンモニアなし、TOC低め)

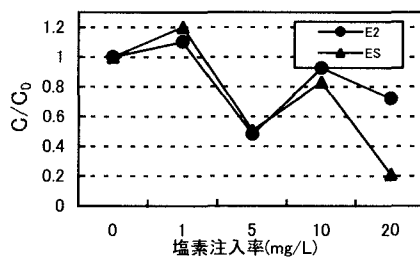


図-4 塩素処理における女性ホルモン類の変化(アンモニアあり 15分接触)

塩素処理によりエストロゲン活性がどのように変化するかといった研究について、伊藤ら¹³⁾はMLVN細胞を用いたルシフェラーゼ・アッセイにより、塩素処理によって琵琶湖水中フミン質のエストロゲン活性が増大すると報告している。一方赤塚らは¹⁴⁾、酵母 Two-Hybrid 法により浄水過程の塩素添加において、添加直後ではエストロゲン活性が低減しなかったが、十分に反応時間をとることでエストロゲン活性が低減したと報告している。また下水については、Sumpterの組換え酵母により矢古宇ら¹⁵⁾が消毒後の活性は若干増加傾向にあると報告している。このように水質や評価方法などの実験方法が違えば結果が異なっている。またNPやNPEOの塩素処理により、毒性を増した副生成物が生成される、といった報告¹⁶⁾¹⁷⁾もあり、塩素処理についてはさらに検証する必要がある。

3.2 凝集沈殿、ろ過処理

凝集沈殿・ろ過処理の実験は、SSを12.8mg/L含んだ二次処理水で行った。TOCの除去について図-5に示す。またNPに関する除去についてNPEOの結果とあわせて、図-6に示す。

実験の結果、ろ過のみでもNP類の除去がみられる、すなわちNP類は一部SS等に吸着した形態で存在していると考えられる。また凝集剤の濃度とともに除去率が増加し、ほぼ水中のTOCと同様の除去傾向を示した。

エトキシレート基のモル数については、モル数の多いほうの除去率が高かった。これは人工濁水で行われたもの¹⁸⁾ともよく対応したものとなった。すなわち NPEO の濁質への吸着率は、EO 付加モル数が大きい鎖長ほど増加した。

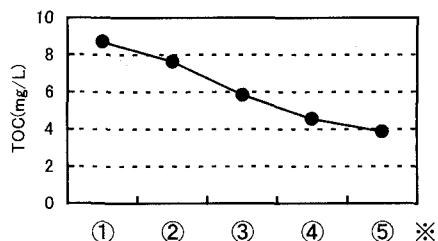


図-5 凝集沈殿・ろ過によるTOCの除去

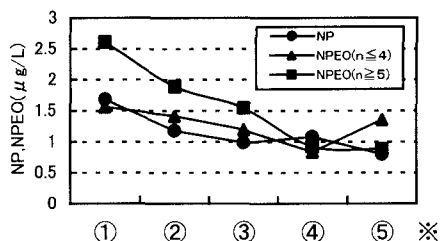


図-6 凝集沈殿・ろ過によるNP類の除去

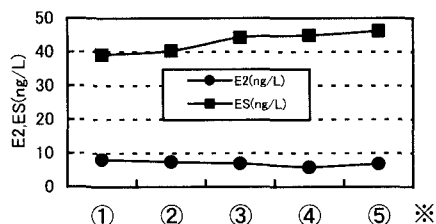


図-7 凝集沈殿・ろ過による女性ホルモン類の除去

※ 図-5～7について

- ① 二次処理水
- ② 二次処理ろ過水
- ③ PAC 2mg/L
- ④ PAC 5mg/L
- ⑤ PAC 10mg/L

女性ホルモン類に関する実験結果を図-7に示す。ガラス繊維ろ紙（GF/B）でろ過のみをおこなってもほとんど濃度に減少はみられず、上記分析方法に従えば、女性ホルモン類は懸濁態では存在していないと考えられた。また凝集剤濃度を増しても濃度はほとんど変化せず凝集沈殿・ろ過では除去されることが明らかとなった。

3.3 オゾン処理

オゾン処理については、連続通水処理により評価した。オゾンの注入率は、注入オゾンガス濃度を変化させることにより調整した。TOC ($C_0=5.5\text{mg/L}$)、紫外外部吸光度 260nm ($C_0=0.064$ 1cm cell)の結果を図-8に示す。あわせて NP (図-9)、E2、ES (図-10)に関する実験結果も示す。

TOC については、ほとんど濃度の減少がみられないが、紫外外部吸光度 260nm についてはオゾン処理により減少している。これはオゾン処理により、有機物の二重結合等の酸化は起こっているが、無機化までにはいたっていないことを示している。

一方 NP (定量下限値: $0.3\mu\text{g/L}$) に関してはオゾン注入により、ほぼ定量下限程度まで減少している。E2 および ES についても定量下限値 (それぞれ 0.05ng/L 0.1ng/L) 近くまで減少している。他の有機物の存在にもかかわらず選択的にオゾンが反応しているようである。TOC としてみた有機物全体の挙動からすると、NP 等もオゾン処理により無機化まではいたっていないと考えられる。そこで、残存した有機物にエストロゲン活性が残存しているかを調べるため、矢古宇らの方法⁷⁾により、酵母を用いたバイオアッセイ、および蛍光偏光度法 (商品名: Beacon 2000) に

より、レセプター結合能を調べる試験もあわせて行った。なおオゾン注入率 5 mg/L の場合についてのみ測定を行った。結果を表-3 に示す。今回使用した 2 つの評価法では、E2 換算の値が大きく異なるが、これは検出のメカニズムに起因すると考えられる。しかしいずれの検出方法でもオゾン処理水にエストロゲン活性はほとんど検出されず、オゾン処理は NP、女性ホルモン類の削減に有効であり、さらに残存有機物中にもほとんどホルモン活性が残らないことが明らかとなった。

従来下水処理場で大腸菌の殺菌等の目的で使用されるオゾン注入率は 2～5 mg/L であることが多く、本研究では、これと同程度のオゾン注入率で当該物質が十分に分解できることがわかった。

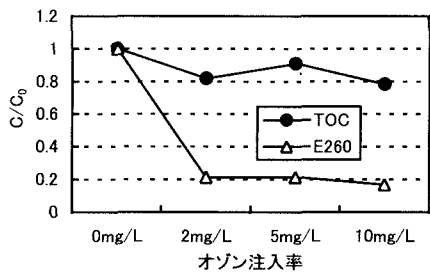


図-8 オゾン処理によるTOC,E260の変化

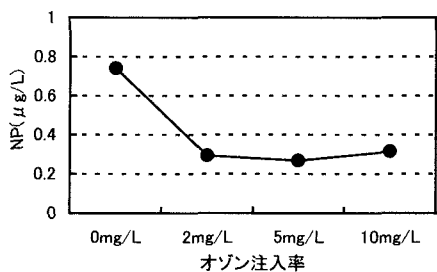


図-9 オゾン処理によるNPの変化

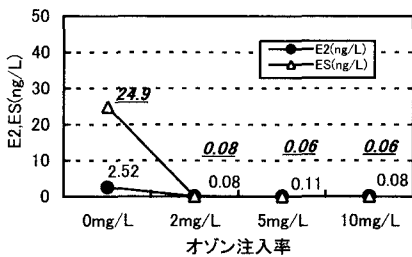


図-10 オゾン処理による女性ホルモン類の変化

表-3 オゾン処理水のホルモン活性

	原水	処理水
酵母法(ng/L)	0.56	N.D
蛍光偏光法(μg/L)	0.67	0.05

*オゾン注入率: 5mg/L、測定値は、E2 換算値

3.4 活性炭処理

NP および E2 の活性炭の吸着特性¹⁹⁾²⁰⁾については既報の文献からも、単独物質では良好のようである。しかし下水の生物処理水中には、これらの物質の他に活性炭の吸着特性を支配する COD や色度成分のようないわゆる共存有機物の割合のほうが高い。そこで二次処理後の砂ろ過水を連続的に活性炭に通水し、その運転期間における処理特性をみた。COD に関する実験結果を図-11 に、NP に関する実験結果を図-12 に、E2 に関する実験結果を図-13 に、ES に関する実験結果を図-14 に示す。なお、原水 (K 処理場三次処理水) 中の NP 濃度が低下し定量下限値を下回る場合がいくつかあったが、参考値として示す。

本実験では、石炭原料、ヤシガラ原料の 2 種類の活性炭を使用した。が、全般的に若干石炭原料が良好な結果を示した。

まず NP については、本実験で採用している分析の定量下限値が $0.3 \mu\text{g/L}$ であることから、正確な定量的議論はできないが、活性炭処理水は、概ね原水と比較し濃度が低くなっている。また女性ホルモン類について、運転期間中（3ヶ月強）は、COD 除去と同程度もしくはそれ以上が除去されており、有効な処理法の 1 つだと考えられた。

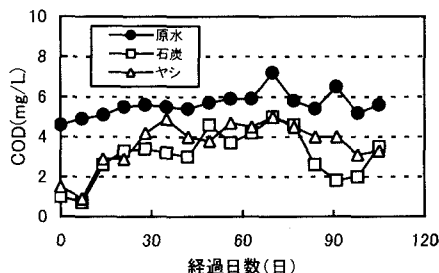


図-11 活性炭によるCODの除去

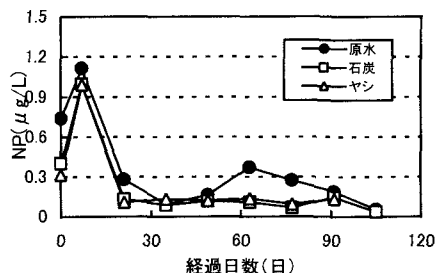


図-12 活性炭によるNPの除去

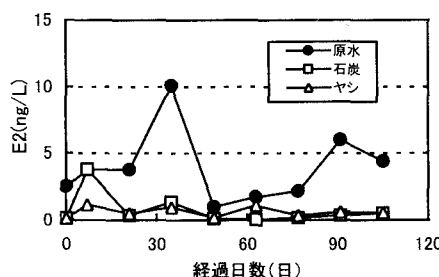


図-13 活性炭によるE2の除去

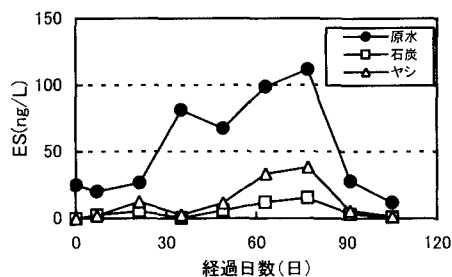


図-14 活性炭によるESの除去

4. まとめ

下水の生物処理水について、NP 類、女性ホルモン類を対象に各種高度処理を調査検討し、以下が明らかとなった。

- (1) 塩素処理は、塩素との接触時間、塩素の注入率、水質（被処理水のアンモニアや有機物などの共存物）の違いにより、濃度の低下に差がみられた。しかし、通常消毒に用いられる塩素は、数 mg/L 程度であるので、NP、女性ホルモン類とも大幅には除去されないと考えられた。また塩素処理後のホルモン活性や副生成物などについては、今後さらに検討が必要である。
- (2) 凝集沈殿・ろ過処理により、NP 類は溶解性有機物と同様に除去されることが確認されたが、女性ホルモン類については、ほとんど除去されなかった。
- (3) 有機物の共存にもかかわらず、オゾンではNP、女性ホルモン類の濃度低下に有効であった。しかしオゾンによる酸化分解は、基本的に化学的構造を変換するものが主であるため、有機物を無機化するまではいたっていないと考えられる。またオゾン処理により残存した有機物について、ホルモン活性を調べる試験を行ったが、大幅に低減していることが確認された。

- (4) 約3ヶ月強の活性炭連続処理により、処理水 NP は原水と比較し濃度が低くなる傾向がみられた。また女性ホルモン類については、COD と同程度もしくはそれ以上が除去され、有効な処理法の1つと考えられた。

<謝辞> 酵母を使った、ホルモン活性の測定に関しては 前土木研究所 水質研究室研究員高橋 明宏氏(現東京都)に便宜を計っていただいた。謝意を表す。

<参考文献>

- 1) 建設省河川局、建設省都市局下水道部；平成10年度 水環境における内分泌攪乱化学物質に関する実態調査結果、平成11年3月
- 2) 建設省河川局、建設省都市局下水道部；平成11年度 水環境における内分泌攪乱化学物質に関する実態調査結果、平成12年7月
- 3) 村田 恒雄；下水の高度処理技術、理工図書
- 4) 磯部 友彦、高田 秀重；水環境中におけるノニルフェノールの挙動と環境影響、水環境学会誌 Vol.21 ,No.4 ,203-208 ,1998
- 5) 松井 三郎；環境ホルモン対策と下水道の役割について（講演）、新機構情報 Vol.8, No.30,18-25, 2000
- 6) C.Desbrow, E.J.Routledge, G.C.Brighty, J.P.Sumpter, M.Waldock; Identification of Estrogenic Chemicals in STW Effluent.1. Chemical Fractionation and in Vitro Biological Screening, Environmental Science & technology Vol.32, No11 ,1549-1558 ,1998
- 7) 矢古宇 靖子、高橋 明宏、東谷 忠、田中 宏明；組み換え酵母を用いた下水中エストロゲン活性の測定、環境工学論文集,Vol.36,199-208 ,1999
- 8) 宗宮 功；オゾン利用水処理技術、公害対策技術同友会,1989
- 9) 山田 春美；AOP と環境ホルモン対策、水,16-27,2000,7月
- 10) 建設省都市局下水道部；下水道における内分泌攪乱化学物質調査マニュアル（案）,平成12年
- 11) 小森 行也、高橋 明宏、谷古宇 靖子、田中 宏明；下水試料中のエストロゲンの測定、第38回下水道研究発表会(2001)講演集,897-899
- 12) 環境庁水質保全局水質管理課；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）,平成10年
- 13) 伊藤 禎彦、長坂 俊樹、中西 岳、野中 愛、百々 生勢；水道水のエストロゲン様作用の特性と制御性に関する研究、環境工学研究論文集,Vol.37,333-344,2000
- 14) 赤塚 靖、鎌田 素之、竹田 誠、亀井 翼、眞柄 泰基、西川 淳一、西原 力；水処理プロセスにおける Estrogen 活性の挙動に関する研究、第34回日本水環境学会(2000)要旨集,204
- 15) 矢古宇 靖子、高橋 明宏、東谷 忠、田中 宏明；下水処理場内でのエストロゲン様活性の挙動、第34回日本水環境学会(2000)要旨集,419
- 16) H.Maki, H.Okamura, I .Aoyama, M. Fujita ; Halogenation and toxicity of the biodegradation products of anionic surfactant, nonylphenol ethoxylate, Environmental Toxicology and Chemistry,Vol.17 ,No.4,650-654 ,1998

- 17) 胡 建英、謝 国紅、相澤 貴子；ノニルフェノールの塩素処理による内分泌攪乱作用の活性変化とその評価、第 35 回日本水環境学会(2001)要旨集,102
- 18) 相澤 貴子、浅見 真理、守田 康彦、伊藤 安紀；非イオン界面活性剤の水道水源における検出実態と浄水処理による除去性、日本水環境学会第 3 回シンポジウム講演集(2000),9-10
- 19) 阿部 郁夫、岩崎 訓、福原 知子、岡崎 敬夫、森内 隆代、渋谷 康彦、柳 寿一、福井 輝男、岩島 良憲；ノニルフェノール類の活性炭吸着特性、第 33 回日本水環境学会(1999)要旨集,57
- 20) 吉留 剛、柳 寿一、郷田 泰弘、毛利 元哉、岩島 良憲；ELISA 法による 17 β エストラジオール(E2)の活性炭吸着特性評価、日本水処理生物学会誌,Vol.20,別巻,31,2000