

(29) 活性炭によるエストロゲンの平衡吸着容量特性に関する検討

Equilibrium Adsorption Capacity of Estrogens onto Activated Carbon

鄭恩貞^{*}, 湯浅晶^{**}, 李富生^{***}, 松井佳彦^{****}

Eunjeong CHEONG^{*}, Akira YUASA^{**}, Fusheng LI^{***}, Yoshihiko MATSUI^{****}

ABSTRACT ; Batch activated carbon adsorption experiments were performed for investigation of the adsorption capacity of estrone, 17 β -estradiol and estriol using single-solute and mixed-solute solutions. The single-solute isotherm data for all three adsorbates were well described by the Freundlich isotherm expression and the associated adsorption parameters (Freundlich constant K and exponent 1/n) were thus determined. The K values were relatively large, 493.6, 347.8 and 194.4(mg/g)/(mg/L)^{1/n} for E1, E2 and E3, respectively, which indicated strong adsorbabilities. In regard of 1/n, the determined values fell in a range below 0.3 (0.264, 0.227 and 0.197 for E1, E2 and E3, respectively), suggesting strong affinity of these compounds to the activated carbon used (Filtrisorb 400). When subjected to adsorption in mixed solutions with different solute and concentration combinations, the adsorption capacity of all these three compounds decreased obviously, as compared to that in single-solute solutions. However, the order assessed in terms of the magnitude of adsorption capacity was found not changed as it was in single solute solutions, i.e., E1>E2>E3.

KEYWORDS; Estrogens, Activated Carbon, Adsorption, Isotherm

1. はじめに

近年, エストロゲン(女性ホルモン)やアンドロゲン(男性ホルモン)が下水処理放流水や自然水域で頻繁に検出されている。正常なヒトの血液中のホルモン濃度は0.1~10 $\mu\text{g/L}$ 程度であり, 1日当たりの体内分泌量はエストロゲン(エストラジオール, エストロン)200~500 μg , アンドロゲン(テストステロン)500~12,000 μg である¹⁾。また, 1日当たりの尿からのエストロゲンの排出量は男性で4~25 μg 程度, 女性で5~60 μg 程度であると報告されている¹⁾。これまでの魚類や酵母を用いたバイオアッセイの研究報告によると, 下水処理放流水, 及び河川水や湖沼水などに存在するエストロゲン活性は, 人獣由来のホルモン物質のなかでは, 主に 17 β -エストラジオール(E2)とエストロン(E1)に起因するものである¹⁻⁴⁾。

下水中のエストロゲンは下水処理場や浄化槽などの活性汚泥処理プロセスを経て河川や海などの自然水域に放出される。2001年度の国土交通省の調査報告によると, 下水処理場に流入するE2とE1の濃度はそれぞれ約42ng/Lと43ng/Lであり, 処理水からもそれぞれ10ng/Lと6.4ng/Lが残留している^{3,5)}。さらに, 2000年度の環境省の調査では, 河川124ヶ所の調査地点の43.5%に相当する54地点で, 検出下限値(0.0001 $\mu\text{g/L}$)を超える濃度のE2が検出された。また, 湖沼, 海域, 地下水の水域についても, それぞれ調査対象となった6地点中の2地点, 17地点中の10地点, 24地点中の3地点でE2が検出された。底質を対象とした調査でも,

^{*} 岐阜大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Gifu University)

^{**} 岐阜大学流域圏科学研究センター (River Basin Research Center, Gifu University)

^{***} 岐阜大学工学部社会基盤工学科 (Department of Civil Engineering, Gifu University)

^{****} 北海道大学大学院工学研究科環境創生工学専攻 (Graduate School of Engineering, Hokkaido University)

河川、湖沼、海域からそれぞれ33地点中20地点(60.6%相当)、4地点中4地点(100%相当)、11地点中11地点(100%相当)でE2が検出下限値(0.01 µg/kg-dry)以上の濃度で検出されるなど、エストロゲンは低濃度ながら広範囲に分布していることが確認された⁶⁾。

微量汚染有機物の除去に有効な方法として活性炭吸着処理やオゾン処理が考えられる。活性炭吸着については、農薬、ノニルフェノールエトキシレート系非イオン界面活性剤、ハロゲン有機化合物などを対象とした研究が多くなされ、これらの被吸着質の基礎的な吸着容量特性や吸着速度特性が明確になってきている。また、吸着特性に及ぼす共存物質や活性炭細孔分布の影響についても、アトラジンとメチレンブルーの繊維活性炭による吸着特性、MIBと天然有機物の競合吸着特性、細孔分布が異なる石炭系活性炭によるフェノプロフェンやチオベンカルブの吸着特性などの研究を通じて、基礎と応用の両面において有用な知見が得られている⁷⁻¹²⁾。しかしながら、E1やE2などのエストロゲンの基礎的な吸着容量特性や混合吸着の影響については、検討例が少ない。

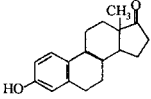
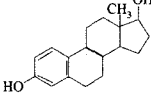
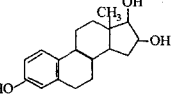
本研究では、E1(エストロン)、E2(17β-エストラジオール)、E3(エストリオール)の単成分系水溶液を対象とした回分式活性炭吸着実験を行い、吸着等温線データと Freundlich 吸着等温線式に基づいた解析結果により、これら3種類のエストロゲンの平衡吸着容量特性を検討した。次いで、これらの3物質による混合水溶液(2成分系と3成分系)を対象とした吸着実験を行い、混合吸着下における各々の物質の平衡吸着容量特性とそれに及ぼす共存物質の影響を評価した。

2. 実験方法

2.1 試料水

吸着実験の対象物質はE1、E2およびE3とした。これら3種類のエストロゲンの化学的性質を表-1に示す¹³⁻¹⁶⁾。実験は各々の対象物質の初期濃度を ppb レベルに設定した条件下で行うため、微量有機化合物の吸着容量特性に影響を与えると考えられる有機溶媒は使用せずに、水溶液を以下の手順に従って超純水(超純水製造装置 WEX10-SUS-S、ミリポア社)にて調整した。市販のE1、E2およびE3の標準物質(和光純薬)をそれぞれ一定量(0.01~0.1g)を秤りとして超純水(4~6L)に溶解させ、室温で24時間以上撹拌したのち、0.2 µmのメンブランフィルターでろ過を行った。次いで、各々のろ液を遠心分離(16,000 rpm×4℃×30分)した上澄液を保存用水溶液とした。各々の水溶液をLC/MSで定量したところ、E1、E2およびE3の濃度はそれぞれ371 µg/L、668 µg/Lおよび2,283 µg/Lであった。

表-1 エストロゲンの化学的性質¹³⁻¹⁶⁾

物質名	分子式	分子量(g/mol)	構造式	logK _{ow}
エストロン (E1, estrone)	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	270.39		3.4 ¹⁶⁾
17β-エストラジオール (E2, β-estradiol)	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	272.39		3.1 ¹⁵⁾
エストリオール (E3, estriol)	C ₁₈ H ₂₄ O ₃	288.39		2.7 ¹⁶⁾

上述の水溶液を超純水(ただし、超純水はあらかじめ 0.1N-NaOH を添加して pH7.0 に調整した)により希釈および混合して表-2 に示す吸着実験用原水を調整した。いずれの溶液も、被吸着質の吸着容量特性に及ぼす初期濃度の影響を調べるため、当該溶液中における各々の対象物質の初期濃度は約 25, 100 および 250 $\mu\text{g/L}$ になるように 3 段階に設定して供試水とした。この供試水の pH は pH7.0 からほとんど変化しなかった。

表-2 吸着実験原水の初期濃度

分類	Run No.	初期濃度(C_0 , $\mu\text{g/L}$)			分類	Run No.	初期濃度(C_0 , $\mu\text{g/L}$)		
		E1	E2	E3			E1	E2	E3
単成分系	S1-L	25.0			2成分系	M12-L	25.3	24.8	
	S1-M	95.8				M12-M	109.4	99.5	
	S1-H	242.0				M12-H	253.7	249.9	
	S2-L		24.6			M23-L		24.6	24.6
	S2-M		104.5			M23-M		100.2	100.1
	S2-H		242.2			M23-H		250.1	250.0
	S3-L			26.0		M13-L	25.3		25.3
	S3-M			104.9		M13-M	99.9		104.1
	S3-H			253.6		M13-H	249.8		250.5
					3成分系	M123-L	24.2	24.9	24.9
						M123-M	103.8	100.3	102.9
						M123-H	251.3	250.0	248.0

2.2 回分式吸着実験

活性炭として、粒状炭 F400(Filtrisorb-400; Calgon Carbon Co., USA)を 47 μm 以下になるように粉碎した微細炭を用いた。回分式吸着実験は被吸着質の初期濃度を一定とし、活性炭の添加量を変えていく実験方式に従った。ただし、活性炭の添加量が微少であるため、予め正確に調製した活性炭の懸濁液(500mg/L, 2000mg/L, 脱気処理により細孔内の気泡を除去済み)をマグネチックスターラーで攪拌しながら、マイクロピペットを用いて 10~1000 μl をすばやく採取して反応容器(100ml のバイアル瓶)に移し入れた。次いで、試料水 100mL を反応容器に入れて、直ちにテフロンシートをのせてから栓をして密封し、20°Cの恒温室で回転振とう機により 5 日間攪拌した。攪拌停止後、上澄液を 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し、ろ液を E1, E2 および E3 の定量に供した。なお、ろ過後の pH は 6.8~7.0 の範囲であった。

定量した各々のエストロゲンの平衡濃度(C)、初期濃度(C_0)、および活性炭の添加濃度(C_{AC})から、以下の物質収支式(1)により、平衡吸着量(q)を算出した。

$$q = (C_0 - C)/C_{AC} \quad (1)$$

2.3 エストロゲンの定量

エストロゲンの定量は内部標準・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。LC/MS の設定条件などを表-3 に示す。

E1, E2 および E3 の定量用標準原液は各々の物質の濃度が 0.1mg/mL になるように、メタノールに溶かしたものを用いた。対応のサロゲートはそれぞれ林純薬のエストロン-1,2,3,4-¹³C₄(E1-¹³C₄)、和光純薬の 17β-エストラジオール-16,16,17-d₃ (E2-d₃)および林純薬のエストリオール-1,2,3,4-¹³C₄ (E3-¹³C₄)とし、メタノールにて溶かして用いた。

表-3 LC/MS の測定条件

測定機器		HP1100MSD			
L C 条 件	カラム	ZORBAX Eclipse XDB-C8 (4.6×150mm)		イオン化モード	API-ES/ Negative
	移動相	(E1, E2) A: 60%CH ₃ CN / B: MeOH		乾燥ガス流量	12L/min (N ₂)
		(E3) A: 40%CH ₃ CN / B: MeOH		乾燥ガス温度	350℃
	流速	0.4mL/min		ネブライザ圧力	50psig (N ₂)
	カラム温度	40℃		フラグメンタ電圧	120V
	試料注入量	50μL		キャピラリー電圧	4000V

各々のエストロゲンの標準検量線は 0, 1, 5, 10, 50, 100 μg/L の 6 段階に希釈した標準溶液に一定量のサロゲート物質を添加して測定した。1 μg/L の標準希釈溶液を 5 回繰り返し測定した結果により、E1, E2 および E3 の検出下限値と定量下限値を表-4 に示す。ただし、検出下限値と定量下限値はそれぞれ標準偏差値(SD)の 3 倍と 10 倍の値とした。

表-4 LC/MS の検出下限値および定量下限値

測定物質	濃度 (μg/L)	平均値 (n=5)	SD	CV(%)	検出下限値	定量下限値
E1	1	0.981	0.017	1.7	0.05	0.17
E2	1	0.997	0.051	5.1	0.15	0.51
E3	1	0.998	0.028	2.8	0.08	0.28

3. 結果と考察

3.1 エストロゲンの単成分系水溶液における吸着容量特性

E1, E2, E3 の初期濃度がそれぞれ約 25 μg/L の場合における活性炭添加量と除去率の関係を図-1 に示す。活性炭添加濃度の広範囲にわたって、除去率は E1 が大きく、E2, E3 の順で低下している。他の初期濃度レベルについても同様な傾向が認められた。

E1, E2 および E3 の単成分系吸着等温線を図-2 に示す。いずれの物質についても、平衡吸着量と平衡濃度の関係は初期濃度に依存せず、対数上で直線に近似されるため、下記の Freundlich 吸着等温式により解析を行った。

$$q = KC^{1/n} \quad (2)$$

ここで、K は吸着定数、1/n は吸着指数である。解析により得た K と 1/n の値を表-5 に示す。

E1, E2 および E3 の 3 物質とも、活性炭との親

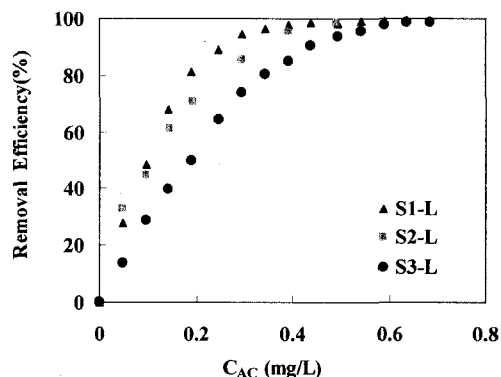


図-1 エストロゲンの単成分系吸着における活性炭添加量と除去率

和性が比較的強いことを反映するように、 $1/n$ の値が小さく、それぞれ 0.264, 0.227 および 0.197 であった。

一方、 K の値を比較すると、質量濃度基準ではそれぞれ 493.6, 347.8 および 194.4(mg/g)/(mg/L)^{1/n} であり、E1, E2, E3 の順で吸着容量が低下している。この順位はモル濃度基準による K の値の場合にも同様であり、分子量の差が殆どないこれらの 3 化合物の吸着容量特性の相違は主に親水性(又は疎水性)の違いによって生じていることが、表-1 に示すオクタノール・水の分配係数(log K_{OW})から推測される。

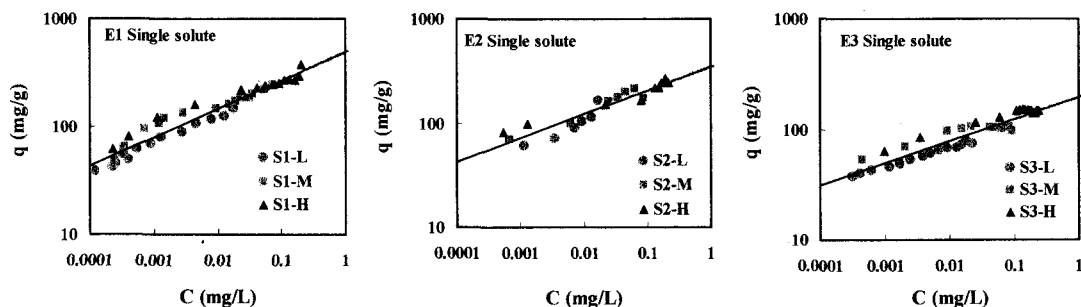


図-2 エストロゲンの単成分系水溶液における吸着等温線

K と $1/n$ の値を式(2)に代入して、平衡濃度が $1 \mu\text{g/L}$ の場合における E1, E2 および E3 の平衡吸着量を求めたところ、それぞれ 79.4, 72.4 および 49.8mg/g となった。同平衡濃度におけるエトキシレート(EO)の付加モル数が 1 と 6 のノニルフェノールエトキシレート(NPEO1)と(NPEO6)の平衡吸着量は 70.2 と 63.4mg/g であることから¹⁷⁻¹⁸⁾、E1 と E2 はこれらの両 NPEO 化合物、又は、EO 鎖がより長い NPEO 系混合化合物¹⁹⁾と同様に、活性炭によって吸着除去されやすいことが明らかとなった。

表-5 エストロゲンの単成分系吸着での Freundlich 係数など

化合物	K		$1/n$	R^2
	(mg/g)/(mg/L) ^{1/n}	($\mu\text{mol/g}$)/($\mu\text{mol/L}$) ^{1/n}		
E1	493.6	1291.9	0.264	0.937
E2	347.8	950.2	0.227	0.876
E3	194.4	527.7	0.197	0.885

3.2 エストロゲンの混合系水溶液における吸着容量特性

(I) E1 と E2 の混合水溶液の場合

E1 と E2 の初期濃度がそれぞれ約 25, 100 および 250 $\mu\text{g/L}$ になるように調整した 3 つの混合水溶液 (Run M12-L, M12-M および M12-H) における吸着等温線を図-3 に示す。実線で示した E1 と E2 の単成分系水溶液での吸着等温線と比べて、両物質の混合水溶液での吸着量は明らかに減少している。

吸着等温線データから、平衡濃度 $10 \mu\text{g/L}$ に対する平衡吸着量を内挿法により求めた結果を図-4 に示す。単成分系の場合と同様に E1 と E2 の混合系においても E2 に比べて E1 の吸着量が若干高いことが示された。類似した減少度合は平衡濃度がそれぞれ $1 \mu\text{g/L}$ と $100 \mu\text{g/L}$ の場合も認められた。

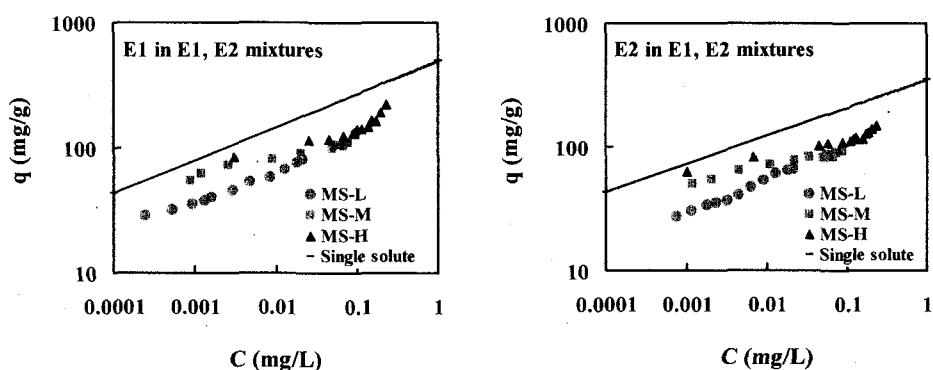


図-3 E1 と E2 の混合水溶液における回分吸着等温線

活性炭添加量の増加に伴う E1 と E2 の除去率の変化を図-5 に示す。混合系の場合でも、E1 は E2 より若干高い除去率を示している。初期濃度が低い場合(Run M12-L)には、E1 と E2 の初期濃度の 50% を除去するに要する活性炭の添加量はそれぞれ 0.19 と 0.22mg/L となり、差異が小さい。初期濃度が高い場合(Run M12-H)には、E1 と E2 の初期濃度の 50% を除去するに要する活性炭の添加量はそれぞれ 0.89 と 1.07mg/L となり、明らかな差異が認められる。

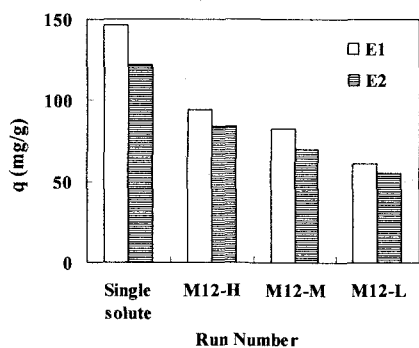


図-4 平衡濃度 10 $\mu\text{g/L}$ における E1 と E2 の吸着量の比較

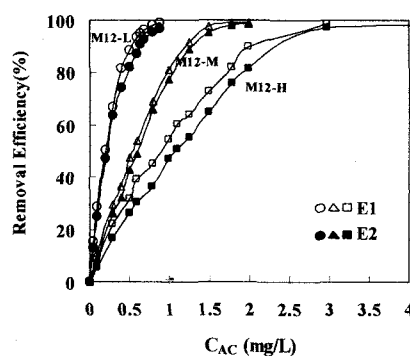


図-5 E1 と E2 の混合水溶液における E1 と E2 の除去率の比較

(2) E2 と E3 の混合水溶液の場合

E2 と E3 の混合水溶液 (Run M23-L, M23-M および M23-H) におけるこれら両物質の吸着等温線を図-6 に示す。E1 と E2 の混合水溶液の場合と同様に、E2 と E3 の両物質の平衡吸着量は平衡濃度の広範囲にわたって、単成分系水溶液の場合と比べて減少している。

吸着等温線データから、平衡濃度が 10 $\mu\text{g/L}$ の場合に対応した両物質の平衡吸着量を図-7 に示す。単成分系の場合と同様に E2 と E3 の混合系においても E3 より E2 の方が高い値を示した。類似した減少度合は平衡濃度がそれぞれ 1 $\mu\text{g/L}$ と 100 $\mu\text{g/L}$ の場合も認められた。

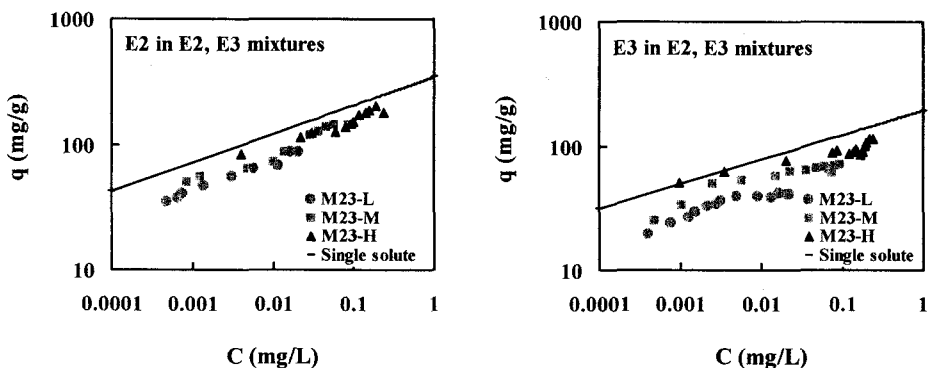


図-6 E2 と E3 の混合水溶液における回分吸着等温線

図-8 には活性炭添加量の増加に伴う E2 と E3 の除去率の変化を示す。混合系の場合でも、E2 は E3 より若干高い除去率を示している。初期濃度が低い場合(Run M23-L)には、E2 と E3 の初期濃度の 50% を除去するに要する活性炭の添加量はそれぞれ 0.17 と 0.31mg/L となり、E3 の方が若干多い。初期濃度が高い場合(Run M23-H)には、E2 と E3 の初期濃度の 50% を除去するに要する活性炭の添加量はそれぞれ 0.72 と 1.42mg/L となり、明らかな差異が認められる。

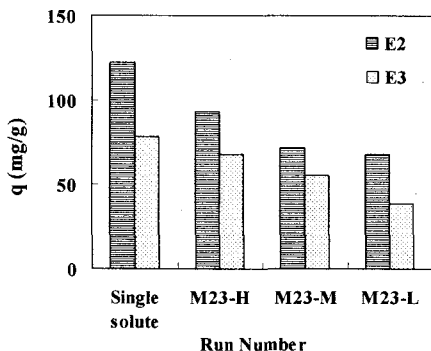


図-7 平衡濃度 10 $\mu\text{g/L}$ における E2 と E3 の吸着量の比較

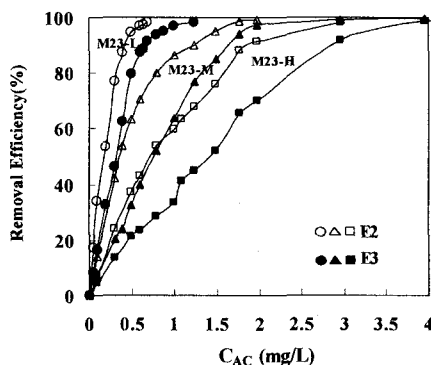


図-8 E2 と E3 の混合水溶液における E2 と E3 の除去率の比較

(3) E1 と E3 の混合水溶液の場合

E1 と E3 を混合させた場合 (Run M13-L, M13-M および M13-H) における両物質の吸着等温線を図-9 に示す。上述の E1 と E2 および E2 と E3 を混合させた場合のように、E1 と E3 の吸着等温線は単成分系の吸着等温線を下回っている。

吸着等温線データから、平衡濃度が 10 $\mu\text{g/L}$ に対する両物質の平衡吸着量を図-10 に示す。単成分系の場合と同様に E1 と E3 の混合系においても E3 に比べて E1 の吸着量が若干高いことが示された。類似した減少度合は平衡濃度がそれぞれ 1 $\mu\text{g/L}$ と 100 $\mu\text{g/L}$ の場合も認められた。

活性炭添加量の増加に伴う E1 と E3 の除去率の変化を図-11 に示す。混合系の場合でも、E1 は E3 より若干高い除去率を示している。初期濃度が低い場合(Run M13-L)には、E1 と E3 の初期濃度の 50% を除去するに要する活性炭の添加量はそれぞれ 0.15 と 0.27mg/L となり、E3 の方が若干多い。初期濃度が高い場合(Run M13-H)には、E1 と E3 の初期濃度の 50% を除去するに要する活性炭の添加量はそれぞれ 0.81 と 1.41mg/L となり、明らかな差異が認められる。

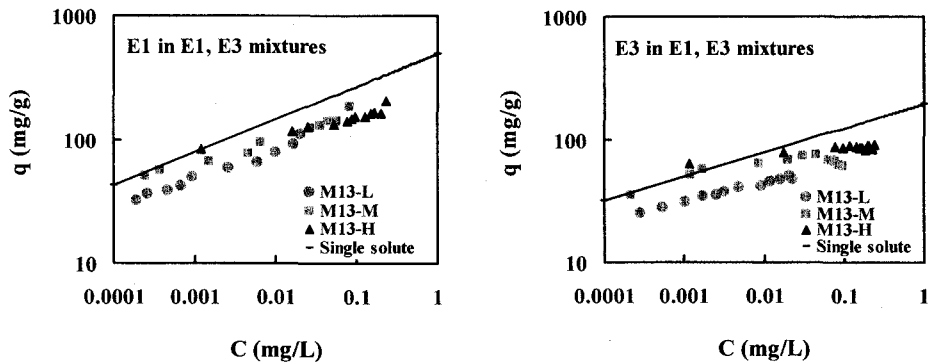


図-9 E1 と E3 の混合水溶液における回分吸着等温線

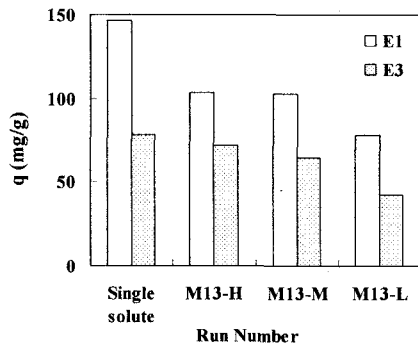


図-10 平衡濃度 10 $\mu\text{g/L}$ における E1 と E3 の吸着量の比較

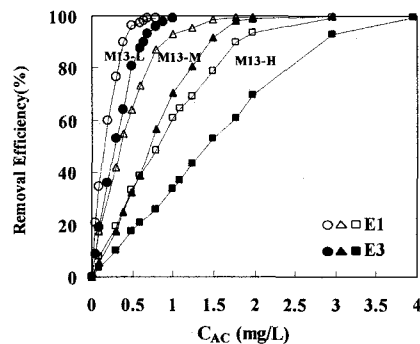


図-11 E1 と E3 の混合水溶液における E1 と E3 の除去率の比較

(4) E1, E2 および E3 の混合水溶液の場合

E1, E2 および E3 の 3 物質を混合させた水溶液 (Run M123-L, M123-M および M123-H) における各々の物質の吸着等温線を図-12 に示す。各物質の吸着等温線は単成分系の場合に比べて下方にシフトしている。

吸着等温線データから、平衡濃度 10 $\mu\text{g/L}$ に対する各物質の平衡吸着量を図-13 に示す。単成分系の場合と同様に 3 物質の混合系においても吸着量 $E1 > E2 > E3$ の順となっている。この順位は単成分系吸着の 3 物質の Freundlich 定数 K の大小順位と一致しており、混合水溶液中における被吸着質の構成比 (濃度比) が同じ場合(今回ではほぼ 1:1:1)における被吸着質の吸着挙動は単成分系の吸着特性 (K と $1/n$ の大小) を反映することが示された。ただし、吸着量はいずれの物質においても単成分系吸着の場合に比べて低下する。

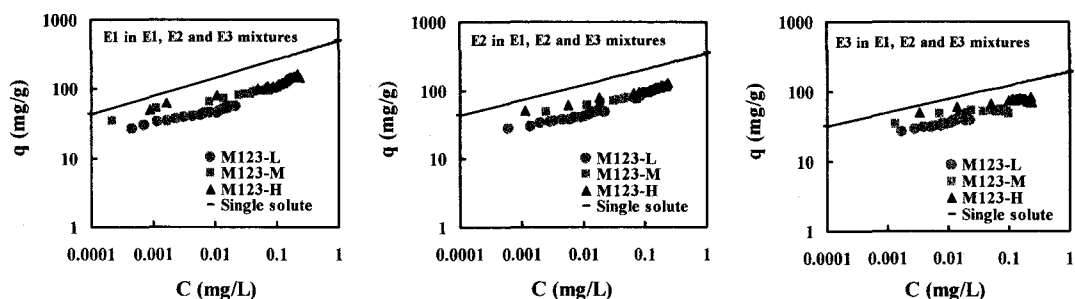


図-12 E1, E2 と E3 の混合水溶液における回分吸着等温線

活性炭添加量の増加に伴う E1, E2 および E3 の除去率の比較を図-14 に示す。いずれの物質も、初期濃度が高くなるほど除去率が低下し、同一の除去率に至るのに必要な活性炭の添加量が高くなる。混合系の場合でも、E1 は E3 より若干高い除去率を示している。初期濃度が低い場合(Run M123-L)には、E1, E2 と E3 の初期濃度の 50% を除去するに要する活性炭の添加量はそれぞれ 0.25, 0.28 と 0.34mg/L となり、差異が小さい。初期濃度が高い場合(Run M123-H)には、E1, E2 と E3 の初期濃度の 50% を除去するに要する活性炭の添加量はそれぞれ 1.04, 1.21 と 1.63mg/L となり、明らかな差異が認められる。

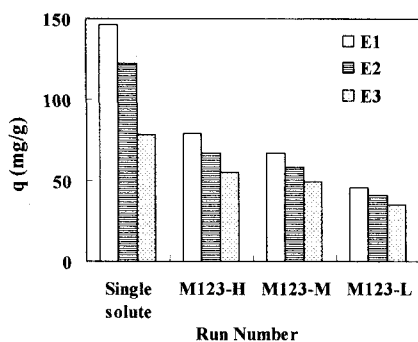


図-13 平衡濃度 10 $\mu\text{g/L}$ における E1, E2, E3 の吸着量の比較

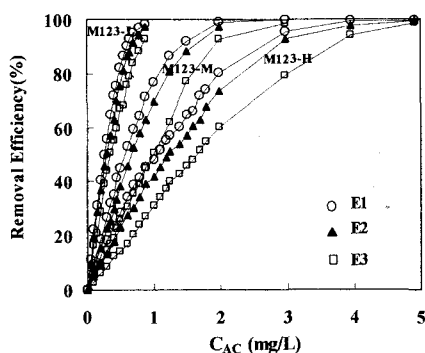


図-14 E1, E2 と E3 の混合水溶液における除去率の比較

一般に、多成分系混合水溶液の活性炭吸着処理の場合、構成する各々の成分の吸着容量は低下するが、低下の機構は分子サイズが類似した場合には、構成成分による吸着サイトの競合によるものと理想吸着溶液理論から推測される。ある混合水溶液に対して、競合の影響の度合はどの程度であるのかは構成成分の吸着強度と存在割合（濃度割合）によって異なる²⁰⁾。存在割合が同じで、構成成分の単成分系における吸着特性が著しく異なる場合には、吸着性が弱い成分の吸着量の低下は吸着性の強い成分に比べてより顕著になる。特に、活性炭の添加濃度が低く、平衡濃度が初期濃度の近傍にある領域では、吸着性の強い成分の吸着により、吸着性が弱い成分が吸着サイトから排斥され、それにより吸着性の弱い成分の吸着量は平衡濃度が高くなるにつれて急激に低下する。E1, E2 および E3 の場合には、各成分の分子量に差があまりなく、各成分の存在割合を同じに設定したので、初期濃度近傍で吸着性が最も弱い E3 の吸着量が急激に低下する傾向は現れなかった。

4. まとめ

本研究では、E1, E2 および E3 のエストロゲン 3 種類の活性炭による平衡吸着容量特性を回分式吸着実験により検討し、以下の知見を得た。

- 1) E1, E2, E3 の単成分系吸着等温線は Freundlich 吸着等温線式により表される。3 物質とも活性炭との親和性が強く、Freundlich 指数($1/n$)は 0.3 以下(それぞれ 0.264, 0.227 および 0.197)と比較的小さい。吸着強度の大小を表す Freundlich 定数(K)は E1 が E2 より若干高く、E3 が最も低い。平衡濃度の広範囲(0.1 ~ 250 $\mu\text{g/L}$) にわたって平衡吸着量の大小順位は $E1 > E2 > E3$ である。
- 2) E1, E2, E3 の 3 物質を同じ濃度割合で混合した水溶液 (2 成分系, 3 成分系) の場合には、混合吸着の影響を受けて、各物質の吸着容量は単成分系の場合に比べて低下し、その低下度合は混合溶液中における他の物質の存在割合(初期濃度割合)に依存する。
- 3) E1, E2, E3 の 2 成分系, 3 成分系混合水溶液における各物質の吸着容量の順位は、単成分系の場合と同様に $E1 > E2 > E3$ であった。

参考文献

- 1) 日本水環境学会関西支部編 (2003) アプローチ環境ホルモン, 技報堂出版。
- 2) 松井三郎, 足立淳, 松田知成 (2002) 家庭排水中の内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン), 用水と廃水, 44(1), 34~38.
- 3) 栗林栄, 二階堂悦生, 杉本束 (2002) 下水処理場における環境ホルモンの全国調査, 用水と廃水, 44(1), 39 ~45.
- 4) Susan J, Monique N, Charles RT, Geoff B, and John PS (1998) Widespread sexual disruption in wild fish, Environment Science Technology, 32(17), 2498-2506.
- 5) 環境省環境管理局(2002) 平成 13 年度 水環境中の内分泌攪乱化学物質実態調査結果の概要.
- 6) 国土交通省(2001) 平成 12 年度下水道における内分泌攪乱化学物質に関する調査報告書.
- 7) Pelekani C, Snoeyink VL (1999) Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size, Water Research, 33(5), 1209-1219.
- 8) Ebie K, Li FS, Azuma Y, Yuasa A, Hagishita T (2001) Pore size effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water, Water Research, 35(1), 167-179.
- 9) Newcombe G, Morrison J, Hepplewhite C and Knappe DRU (2002) Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon: II. Competitive effects, Carbon, 40(12), 2147-2156.
- 10) Laszlo K and Szucs A (2001) Surface characterization of polyethyleneterephthalate (PET) based activated carbon and the effect of pH on its adsorption capacity from aqueous phenol and 2,3,4-trichlorophenol solutions, Carbon, 39(13), 1945-1953.
- 11) Pelekani C and Snoeyink VL (2001) A kinetic and equilibrium study of competitive adsorption between atrazine and Congo red dye on activated carbon: the importance of pore size distribution, Carbon, 39(1), 25-37.
- 12) Pelekani C and Snoeyink VL (2000) Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution, Carbon, 38(10), 1423-1436.
- 13) Susan B (1996) Merck index 12th Edition, Merck & Co., Inc.
- 14) David RL (1997) Handbook of chemistry and physics 77th Edition, CRC press.
- 15) Johnson JAC, White C, Bhardwaj L, Jürgens MD (2000) Potential for octylphenol to biodegrade in some english rivers, Environmental Toxicology and Chemistry, 19, 2486-2492.
- 16) Lai KM, Johnson KL, Scrimshaw MD and Lester JN (2000) Binding of Waterborne Steroid Estrogens to Solid Phases in River and Estuarine Systems, Environment Science Technology, 34 (18), 3890 -3894.
- 17) 鄭恩貞, 湯浅晶, 李富生, 松井佳彦(2004) ノニルフェノールエトキシレート(ノニルフェノールエトキシレート)の粉末活性炭への平衡吸着

容量特性, 第 38 回日本水環境学会年会講演集, 633.

- 18) 鄭恩貞, 湯浅晶, 李富生, 衣斐武宜, 松井佳彦(2003) 活性炭によるノニルフェノールエトキシレート混合化合物の平衡吸着容量特性, 第 3 回環境技術研究協会年次大会 研究発表会予稿集, 123-124.
- 19) Yuasa A, Li FS and Matsui Y, Adsorption isotherms of nonionic surfactants onto activated carbon-Alkylphenol polyethoxylates and alcohol polyethoxylates, *Fundamentals of Adsorption*, Vol. 7, 193-200.
- 20) Najm IN, Snoeyink VL and Richard Y (1991) Effect of initial concentration of a SOC in natural water on its adsorption by activated carbon. *Journal of the American Water Works Association*. 83(8), 57-63.
- 21) Li FS, Yuasa A, Chiharada H and Matsui Y (2003) Polydisperse adsorbability composition of several natural and synthetic organic matrices, *Journal of Colloid & Interface Science*, 265(2), 265-275.