

(38) 異なる活性汚泥による女性ホルモン類・医薬品等の除去特性

Removal of Estrogens and Pharmaceuticals by Different Activated Sludge

浦瀬太郎*, 田中俊至* **

Taro URASE*, Toshiyuki TANAKA* **

ABSTRACT; The removal of two estrogens, two possible endocrine disruptors and ten pharmaceuticals by seven different types of the activated sludge was investigated. The degradation of 17 α -ethynylestradiol, bisphenol A and benzophenone followed linear adsorption – first order degradation model in which adsorption and degradation can be evaluated separately. Keeping the sludge in the laboratory for a long time increased the adsorption equilibrium onto the sludge. Among pharmaceuticals, ibuprofen and fenopfen were degraded rapidly, while clofibrac acid, propyphenazone and carbamazepine cannot be degraded by any types of sludge except for the sludge taken at a leachate treatment plant located in a solid waste disposal site. The degradation of diclofenac and indomethacin was also slow and required lag time before following first order degradation kinetics. The degradation of gemfibrozil, ketoprofen and naproxen was dependent on the type of the sludge.

KEYWORDS; Pharmaceuticals, Estrogens, Reaction kinetics, Activated sludge, Degradation, Adsorption.

1. はじめに

医薬品やホルモン類は新しい種類の環境汚染物質として注目を集めている。水環境中で検出される人用医薬品やヒト女性ホルモンはともに人のし尿に多くは由来すると考えられる。現在し尿のかかなりの部分は下水道を通じて環境へ放出されているから、し尿由来の化学物質の環境中における濃度を低減させようとするのであれば、下水道における除去率を向上させることが重要である。

水環境中や下水処理過程で水が示す環境ホルモン作用に対しての寄与が大きいと考えられている物質は、天然の女性ホルモンである 17 β -estradiol (E2)である¹⁾。E2 は、下水処理過程で比較的すみやかに Estron(E1)に変化し、さらに E1 は徐々に分解していくと考えられている²⁾。一方で、避妊薬に含まれる合成エストロゲンである 17 α -ethynylestradiol (EE2)は下水処理過程で分解が遅く、その分解に硝化細菌が関与しているとの報告もある^{3,4)}。各国で調査は行われているが、国土交通省による下水道における調査では、E2(ELISA 法)の平均除去率は 77%⁵⁾、イタリアにおける 6 ヶ所の処理場の調査では、E2 の平均除去率は 86.6%⁶⁾であった。必ずしも、低い除去率ではないが、放流水域での環境ホルモン作用を低減させるためには、より高い除去率を目指すことが必要である。

一方、医薬品については、もともと体内での薬効が持続するよう難生物分解の性質を持つものであり、物質によって下水処理過程での除去性は大きく異なる。ドイツにおける調査では、比較的除去されている物質は Propranolol, Ibuprofen などであり、一方、除去されにくい物質として、Carbamazepine が挙げられている⁷⁾。この調査では中程度の除去とされた Diclofenac については、別の報告では難分解であるとされている⁸⁾。下水処理場での除去に影響を与える因子として SRT があり SRT10 日以上で医薬品の除去率が高くな

*: 東京工業大学大学院理工学研究科土木工学専攻(Dept. Civil Engineering, Tokyo Institute of Technology)

***: 現在の所属, 日水コン中央研究所 (Nihon Suido Consultants Co.,Ltd)

るとの報告があるが⁹⁾、こうした除去率のばらつきの原因は明らかではない。

このように、女性ホルモン類や医薬品の活性汚泥法での除去に関して、除去率に影響を与えている因子は、十分に明らかではないが、揮発性の低い物質の活性汚泥法での除去では、汚泥への吸着と生物分解が重要であり、比較的汚泥への吸着の少ない医薬品についても汚泥への吸着能に関する研究が進みつつある¹⁰⁾。著者らは、吸着と分解を別のパラメーターで表現する線形吸着一次反応モデルによって女性ホルモン類の活性汚泥法での除去挙動を評価できることを示した¹¹⁾。さらに、活性汚泥での酸性医薬品の除去率がpHに大きく依存することを見出し¹²⁾、酸性条件では水相から汚泥相へ医薬品の輸送が促進されその結果として分解も速くなることを示した¹³⁾。本研究では、女性ホルモン類や医薬品の除去特性が用いる汚泥の種類によってどのように差があるのかについて調べた。

2. 実験方法

2. 1 実験に用いた活性汚泥

Table 1 に実験で用いた活性汚泥の種類と分解試験をおこなった実験条件(MLSS, pH)を示す。5ヶ所の廃水処理施設で採取した活性汚泥(汚泥 A, C, E, F, G)、および、汚泥 A, C を室温の実験室で培養した汚泥 B, D を用いた。汚泥 B, D の培養は、汚泥量が増加も減少もしない程度に基質を加える比較的飢餓状態に近い培養で、週 1 度、汚泥を沈降させ、リアクター有効体積の半分の上澄を除去し、医薬品を意図的には含まないグルコース・ペプトン・水道水で作成した人工下水で交換し、汚泥 B で 5 ヶ月、汚泥 D で 2 年間培養した。試料を採取した廃水処理施設は、汚泥 A、汚泥 C が通常の都市下水処理場、汚泥 G が純酸素曝気を行っている都市下水処理場から採取した。さらに汚泥 E と汚泥 F は、硝化脱窒素汚泥で、汚泥 E は担体添加活性汚泥法の廃棄物処分場浸出水処理施設から、汚泥 F は膜分離活性汚泥法を用いたし尿処理場から採取した。処理場の運転条件(MLSS, HRT, BOD-SS 負荷)や今回ターゲットとした医薬品やホルモン類の流入水中濃度が 10 $\mu\text{g/l}$ を超えているかどうかについて、情報がある場合には Table 1 に示した。

Table 1. The origins of the activated sludge used in this study.

	Sludge Origin	Remarks
Sludge A	Shibaura municipal wastewater treatment plant	
Sludge B	MLSS 985 mg/l, HRT 8.32hr, BOD-SS loading 0.47 d ⁻¹	Keeping in our laboratory for 5 months
Sludge C	Morigasaki municipal wastewater treatment plant	
Sludge D	MLSS 984 mg/l, HRT 7.03hr, BOD-SS loading 0.27 d ⁻¹	Keeping in our laboratory for 2 years
Sludge E	Tokyo bay landfill site 3rd leachate treatment plant Influent contains BPA, BZP, CA, IBP, NPX and PPZ more than 10 $\mu\text{g/l}$	Nitrification - Denitrification sludge, Attached media added
Sludge F	Ichikawa night soil treatment plant MLSS 5,500 mg/l, HRT 4days Influent contains BPA, IBP and KEP more than 10 $\mu\text{g/l}$	Nitrification - Denitrification sludge, Membrane used for solid - liquid separation.
Sludge G	Todoroki municipal wastewater treatment plant MLSS 1,800 mg/l, HRT 1.70hr, BOD-SS loading 0.50 d ⁻¹ , Influent contains no target compounds more than 10 $\mu\text{g/l}$ level	Mechanical aeration with pure oxygen

2. 2 実験対象物質

対象物質は 2 種類のエストロゲン 17 β -estradiol (E2), 17 α -ethynylestradiol (EE2)、2 種類の合成化学物質 Bisphenol A (BPA)、Benzophenone (BZP) および 10 種類の医薬品 Clofibrac acid (CA)、Gemfibrozil (GFZ)、Ibuprofen (IBP)、Fenoprofen (FEP)、Ketoprofen (KEP)、Naproxen (NPX)、Diclofenac (DCF)、Indomethacin (IDM)、Propyphenazone (PPZ)、Carbamazepine (CBZ) である。さらに Estrone (E1) を E2

の分解生成物として測定した。Table 2 に対象化合物の分子量と水オクタノール分配係数、酸解離定数、GC/MS 測定時のモニターイオン数を示す。

Table 2. Physicochemical properties of target compounds by US-NIH¹⁴⁾ and Hansch *et al.*,¹⁵⁾ and the monitoring mass (*m/z*) in the measurement by GC/MS

Chemical Name		MW	LogKow	pKa	SIM mass	
					Tgt.	Ref.
17 β -estradiol	E2	272.39	4.01	N/A	300	227
Estrone	E1	270.39	3.13	N/A	284	160
17 α -ethynylestradiol	EE2	296.41	3.67	N/A	324	227
Bisphenol A	BPA	228.29	3.32	N/A	256	133
Benzophenone	BZP	182.22	3.18	N/A	105	182
Clofibric acid	CA	214.65	2.57	3.0	394	130
Gemfibrozil	GFZ	250.34	4.77	N/A	309	83
Ibuprofen	IBP	206.29	3.97	4.91	161	118
Fenoprofen	FEP	242.28	3.90	7.30	197	422
Ketoprofen	KEP	254.29	3.12	4.45	209	105
Naproxen	NPX	230.27	3.18	4.15	185	410
Diclofenac	DCF	296.16	4.51	4.15	214	216
Indomethacin	IDM	357.80	4.27	4.5	139	141
Propyphenazone	PPZ	230.31	1.94	N/A	215	230
Carbamazepine	CBZ	236.28	2.45	N/A	193	236

2. 3 分析法

活性汚泥懸濁液は、採取後ただちに 3000rpm, 10 分の遠心分離の後、上澄みを保持径が約 1 μ m のガラス繊維ろ紙(GF/B, Whatman)でろ過し、ろ液試料を水相濃度測定用試料と定義した。一方、沈殿した汚泥に対しては、メタノール 30ml を加え、超音波溶出を 10 分間行い、再度水希釈をし、以降、水相濃度測定用試料と同一の操作により測定し、これによって求めた濃度を汚泥相濃度とした。なお、この溶出方法で測定できるのは、E2, E1, EE2, BPA, BZP であり、医薬品の汚泥吸着態の測定は行わなかった。医薬品の場合には、pH 中性域での汚泥への吸着はわずかである¹⁰⁾¹³⁾ためである。

E2, E2 の分解生成物である E1, EE2, BPA, BZP については、C₁₈ ディスク型固相抽出の後 5ml の酢酸メチルで溶出し、ジメチル誘導体化し、E2-d4 をサロゲート、chrysene-d12 を内標準として添加して、GC/MS 法で分析した¹⁶⁾。医薬品である CA, GFZ, IBP, FEP, KEP, NPX, DCF, IDM は、Sacher ら¹⁷⁾および Koutsouba ら¹⁸⁾を参考に、pH=2 の酸性条件で 2,3-dichlorophenoxyacetate, chrysene-d12 をサンプルスパイクとして加え、C18 固相抽出ディスクにて逆相抽出を行い、メタノールで溶出した。続いて、2,4-dichlorobenzoic acid を誘導体化率を確認するために添加し、窒素気流下で乾固し、PFBBBr 誘導体化の後、再乾固しトルエンに転溶し、GC/MS(島津, GC/17A, QP-5000A)で分析した。なお、PPZ, CBZ については、誘導体化の必要がないが、PFBBBr 誘導体化の操作を経ても、同じクロマトグラム上に残るため、CA などと同時定量した。なお、今回の実験では、初期濃度 100 μ g/l と比較的高濃度で実験をしており、検出限界は機器の性能ではなく、ブランク値とブランク値のばらつきから決定され、その値は、一部の化合物について 3 μ g/l 付近であったが、多くの化合物について約 1 μ g/l であり、今回の実験の目的からは支障のあるものではなかった。

2. 4 分解のモデル化

微量物質の活性汚泥での除去においては、水相中でのフリーの酵素による反応や光分解、加水分解なども

考えられるが、多くの微量物質は水相から汚泥表面あるいは汚泥の中へ移行し、汚泥吸着態の状態で分解反応を受けると考えられる。水相と汚泥相の濃度を別々に測定したデータがあれば、水相から汚泥相への物質の移行と汚泥相での分解とが別々に速度表現できる。著者らは微量物質の活性汚泥での除去について、線形吸着 1 次反応モデルを提案しており¹¹⁾¹³⁾、このモデルでは、Figure 1 に示すように水相と汚泥相間の吸着速度定数 k_b 、水相-活性汚泥相分配係数 k_p 、汚泥相での分解 k_d の 3 つのパラメーターで現象を表現できる。このモデルは吸着・反応それぞれについて線形のモデルとなっており、除去率は初期濃度の影響を受けない。吸着および分解が線形 1 次であるかどうかについては、議論があるが、本モデルを適用して本論文で解析する EE2, BPA, BZP については、分解については 1 次反応的であると実験結果からは判断される。BPA の活性汚泥への吸着について線形吸着でないとの報告もあるが¹⁹⁾、多成分低濃度での速度式として線形吸着を考えることは一応の妥当性はあるものと考えている。(1)式が水相濃度の変化を記述する式で(2)式が汚泥相の濃度を記述する式である。

$$\frac{d(\beta C_w)}{dt} = -k_b(k_p C_w - C_s)X \quad (1)$$

$$\frac{d(C_s X)}{dt} = k_b(k_p C_w - C_s)X - k_d C_s X \quad (2)$$

ここで、 C_w : 水相中での内分泌かく乱物質濃度 [$\mu\text{g/l}$]、 C_s : 単位 MLSS 当たりの活性汚泥相中での内分泌かく乱物質濃度 [$\mu\text{g/gMLSS}$]、 X : 混合液浮遊物質濃度 (MLSS) [gMLSS/l]、 β : 混合液-水相体積補

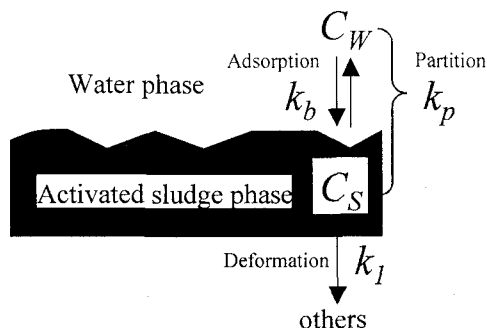


Fig. 1 The concept of linear adsorption - first order degradation model.

正係数[-], k_b : 吸着速度定数 [hr^{-1}], k_p : 水相-活性汚泥相分配係数 [l/gMLSS], k_d : 分解速度定数 [hr^{-1}] である。パラメーターのフィッティングは、任意性を排除するために最小二乗法によって行った。初期濃度は、汚泥相 0、水相 $100 \mu\text{g/l}$ であるはずであるが、マトリクス効果や回収率の問題から水相濃度の初期値を $100 \mu\text{g/l}$ とはせず、水相濃度の初期値も未知数として、式(1)(2)の解を Omega シミュレーション社の統計ソフトウェア EQUATRAN-G を用いて実験値にフィットさせてパラメーターを決定した。

線形吸着一次反応モデルは、比較的汚泥に対象溶質が吸着する EE2 などの物質の挙動解析の場合には有効に機能するが、医薬品については、汚泥への吸着が必ずしも大きくなく、酸性医薬品の吸着が大きくなる pH の低い条件を除いては、大きな意味を持たない¹³⁾。本研究では、医薬品については吸着態の測定を行っていないことから、水相からの除去速度で議論することとし、水相からの除去を一次反応と見た場合の除去速度係数 k' を以下のように定義した。

$$\frac{d(C_w)}{dt} = -k' C_w \quad (3)$$

なお、医薬品の場合と異なり、溶溶性全有機炭素(DOC)は、濃度 0 に漸近せず、実験終了後も 20mg/l 程度残留することから、この方法で DOC について k' を求めることは適当ではない面もあるが、機械的にパラメーター値をフィットさせる方が解析者の恣意を排除できると考え、補正をしなかった。

なお、本研究では、E2 の分解生成物である E1 を除いて分解生成物は測定していないから、「分解」とは必ずしも、完全分解を指すものではなく、初発化合物からそれ以外のものへ転換したという意味で「分解」という語を用いている。

2. 5 分解実験方法

分解実験は、有効体積 2 リットルのリアクターを 20℃ に保ち好氣的に行った。水道水にグルコース、ペプトン、酵母エキス、L-アスコルビン酸(残留塩素除去のためを兼ねる)を重量割合で 10 : 10 : 1 : 2 で溶かし、汚泥と混合し 2 リットルの状態にしたときに、その混合液の TOC が 100mg/l となる濃度で人工下水を調整した。対象ホルモン類・医薬品はそれぞれの初期濃度が 100 μ g/l となるよう、人工下水とともにリアクターに添加し、96 時間にわたって濃度を測定した。このとき、医薬品とともにアセトンおよびメタノール 100 μ l/l がリアクターへ持ち込まれ、アセトンとメタノールに起因する理論的 TOC として 80mg/l が加算されるため、実験初期の DOC は Table 3 に示すように 135~178mg/l であった。実験に用いる汚泥は、現場採取 24 時間以内に実験を開始することにし、重力沈降によって汚泥濃度を MLSS で 4g/l にすることを目指したが、汚泥 D と汚泥 F はやや低い濃度で実験した。pH については、中性に調整したが、廃棄物処分場汚泥(汚泥 E)については、汚泥の緩衝能が高く pH の調整に多量の酸の添加が必要であったため、無理に調整することはせず、pH=8 で実験をした。DOC とホルモン類、医薬品の分析のための汚泥混合液のサンプリングを実験開始後 30 分(DOC のサンプルのみ 0 分)、3 時間、6 時間、12 時間、24 時間、48 時間、96 時間に行った。

Table 3. The conditions for the degradation experiments.

	Initial DOC (mg/l)	DOC after 96 hr degradation (mg/l)	MLSS (g/l)	pH
Sludge A	178	24	4.51	6.3
Sludge B	135	25	4.26	6.5
Sludge C	168	21	4.27	6.5
Sludge D	144	7	2.66	6.7
Sludge E	136	30	5.97	8.0
Sludge F	165	25	2.12	6.7
Sludge G	157	11	2.80	6.6

3. 実験結果と考察

3. 1 EE2, BPA, BZP に対する線形吸着一次反応モデルの適用

Fig. 2 に汚泥 A を使った場合の EE2, BPA, BZP の水相、汚泥相中の濃度変化を示す。初期に吸着が起こり水相濃度が低減し、物質が汚泥相に移行し、以降、水相、汚泥相双方の濃度が減少した。3 つのパラメーターおよび水相初期濃度をソフトウェアで推定すると、図-2 に示したような実線を描くことができた。初期の水相濃度の推定値は、EE2 については、140 μ g/l 程度になり、実際の初期濃度 100 μ g/l と差が出たが、BPA, BZP については 100 μ g/l 程度であり、概ねマスバランスがとれていた。EE2 でマスバランスが取れない理由は不明であるが、活性汚泥に当該物質を添加した場合にクロマトグラム上のピークが標準液の場合よりも大きくなる分析上のマトリクス効果ではないかと考えている。

Figure 2 の結果から 3 つのパラメータ値を求めた結果を Table 4 に示す。まず、汚泥 A(通常の下水処理汚泥)について、Figure 2 のグラフ上で EE2 や BPA より BZP の分解が速いことに対応して、Table 4 の汚泥 A の一次反応速度定数 k_1 を 3 物質で比較すると、BZP の場合が最も大きくなっていることがわかる。また、Figure 2 での BPA の汚泥相濃度の立ちあがりが遅いことに対応して、Table 4 での汚泥 A の吸着速度定数 k_0 は BPA の場合が最も小さくなっている。また、Figure 2 の汚泥相濃度の絶対値が EE2 について最も大きいことに対応して、Table 4 での汚泥 A の分配係数 K_p は EE2 の場合が最も大きくなっている。このように、フィッティングされたパラメーターは、水相、汚泥相の濃度の時間変化の特徴をよく抽出していた。また、物質ごとに k_0 を比較すると、廃棄物処分場汚泥(汚泥 E)における BPA や下水処理場汚泥 C における BZP など分解が早すぎて挙動が追いきれていない場合を除いて、EE2 の k_0 が大きく決定された。 k_0 は、汚泥への

吸着のし易さを表すパラメーターであり、EE2 の k_p が大きいことは、今回の対象物質の中で EE2 の $\log K_{ow}$ が大きいことと関連していると考えられる¹⁰⁾。

Table 4 では、廃棄物処分場汚泥(汚泥 E)での BPA についての係数が求められていないが、これは、廃棄物処分場浸出水が高濃度の BPA を含んでおり、これに馴致しているこの汚泥では、分解が極めて早く起こったため、パラメーター値の同定に十分なデータが得られなかったためである。また、 k_b については、実験初期のデータ採取間隔が重要になるが、吸着が短時間で起こる場合、採水時間が実験開始から 30 分と 3 時間では、十分な精度で決定することができず、決定が難しかったものは、Table 4 では >10 と表示し、計算では $k_b=10$ として他のパラメーターを決定した。

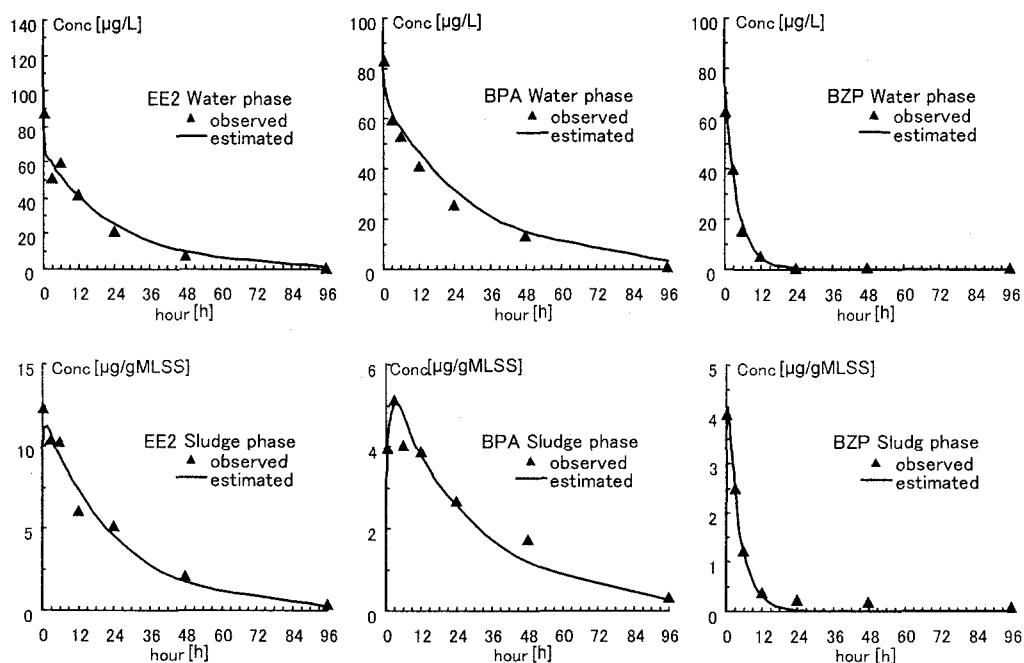


Fig. 2 The change in the concentration of EE2, BPA and BZP in the water phase and in the sludge phase in the case of the sludge A.

Table 4. The parameters estimated by the linear adsorption - first order degradation model.

Activated sludge MLSS[gMLSS/L]		Sludge A 4.508	Sludge B 4.263	Sludge C 4.270	Sludge D 2.663	Sludge E 5.969	Sludge F 2.115	Sludge G 2.797
EE2	k_b [hr ⁻¹]	3.381	1.782	2.635	2.000	1.324	2.264	0.341
	k_p [L/gMLSS]	0.182	0.823	0.097	0.438	0.649	0.823	1.048
	k_f [hr ⁻¹]	0.085	0.200	0.167	0.013	0.043	0.167	0.098
BPA	k_b [hr ⁻¹]	1.678	1.130	>10	2.278	--	2.118	>10
	k_p [L/gMLSS]	0.085	0.377	0.124	0.217	--	0.245	0.259
	k_f [hr ⁻¹]	0.111	0.589	0.117	0.028	--	0.252	0.035
BZP	k_b [hr ⁻¹]	3.699	1.048	>10	3.542	1.657	1.691	1.326
	k_p [L/gMLSS]	0.077	0.664	0.243	0.161	0.881	0.331	0.305
	k_f [hr ⁻¹]	0.931	0.022	1.406	0.363	0.116	0.051	0.058

Figure 3 は、汚泥を実験室で培養した場合のパラメーター値の変化を見たものである。汚泥 A を 5 ヶ月培養した場合が汚泥 B、また、汚泥 C を 2 年間培養した場合が汚泥 D であるが、実験室で汚泥を培養するこ

とにより、汚泥の分解能力 k_1 は増加する場合と減少する場合があったが、 k_p については、汚泥 C と D の BZP を除いて、汚泥を実験室で培養することによってすべて増加し、 k_b はすべての場合で減少した。このことから、実験室で活性汚泥を培養すると、汚泥への微量物質の吸着速度は低下するものの平衡状態での吸着態存在率は大きくなることが明らかになった。なお、水相からの除去される速度は、おおむね k_p と k_1 の積によって決まるが、水相からの除去速度については、さらに後で考察することにする。

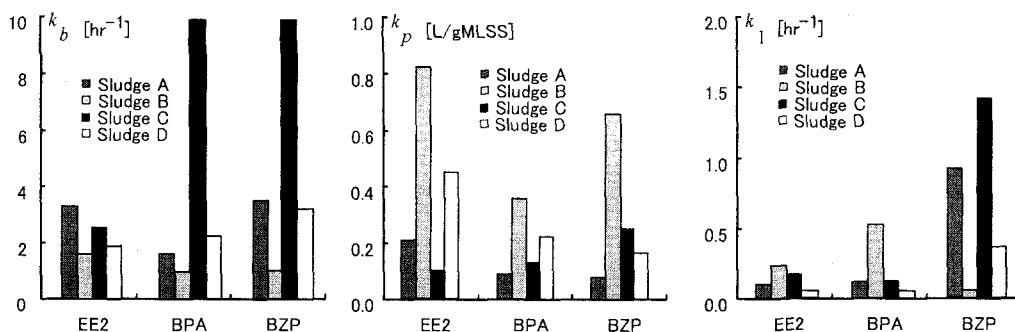


Fig. 3 The difference in the parameters with and without the acclimatization of the sludge.

E1, E2 についても同様の解析が可能であるが¹¹⁾、今回の実験では、分解の遅い医薬品に合わせるために MLSS を高く設定し、サンプリング間隔も長く取ったため、分解の速い E2 のパラメーター値を有意に決定することはできなかった。また、汚泥 E における BPA や汚泥 C における BZP についても、よりパラメーター値を正確に求めるためには、MLSS を低くして実験するか、もしくは、実験の初期のサンプリング間隔を短くする必要があった。

3. 2 医薬品の分解

医薬品の汚泥 A による分解の過程を Figure 4 に示す。CA, PPZ, CBZ については、ほとんど濃度減少が見られなかった。IBP, FEP については、分解の初期から 1 次反応的に濃度が低減しているが、NPX については、分解の開始が 1 次反応で考えられるよりも遅延しており、さらに GFZ, KEP, DCF, IDM については、明らかに分解の開始に遅延が認められた。これについては、2 つの解釈が可能である。1 つは易分解の DOC が高い条件では、医薬品のような難分解性の成分よりも易分解性のメタノール、グルコースなどを選択して摂取する傾向が活性汚泥には認められており¹³⁾、この実験において、実験開始初期の易分解性の基質が豊富な条件では、医薬品の摂取速度が小さくなった可能性が挙げられる。いま一つの解釈は、活性汚泥がこれまで培養されてきた条件よりも著しく濃度の濃い微量物質に触れたときには、分解に十分な微生物が存在しないか、あるいは、酵素が誘導されておらず、分解が遅延した可能性が挙げられる。どちらの効果が支配的であったかは、初期濃度を変化させた実験を行っていないため、結論することはできなかった。

Table 5 は、本実験での対象物質の水相からの除去速度を遅延現象を考慮せず、機械的に一次反応をあてはめて、その一次反応係数を MLSS あたりで一覧にしたものである。表中で <0.001 としたものは、機械的な最小二乗法によるフィッティングで k/X が 0.001 以下になったもので、Figure 4 での汚泥 A の場合の CA, PPZ, CBZ と同じく分解が見られないことをグラフで確認した。また、表で R を付したものは、Figure 4 での汚泥 A の場合の GFZ, KEP, DCF, IDM と同様に分解に遅延の見られたものである。DCF, IDM でこうした遅延現象が見られることが多かった。

ここで対象とした医薬品では、多くの物質が、一般に難分解とされる EE2 よりもさらに難分解性であることが Table 5 に示された。IBP や FEP は比較的分解されやすい医薬品であるが、CA, PPZ, CBZ はどの汚

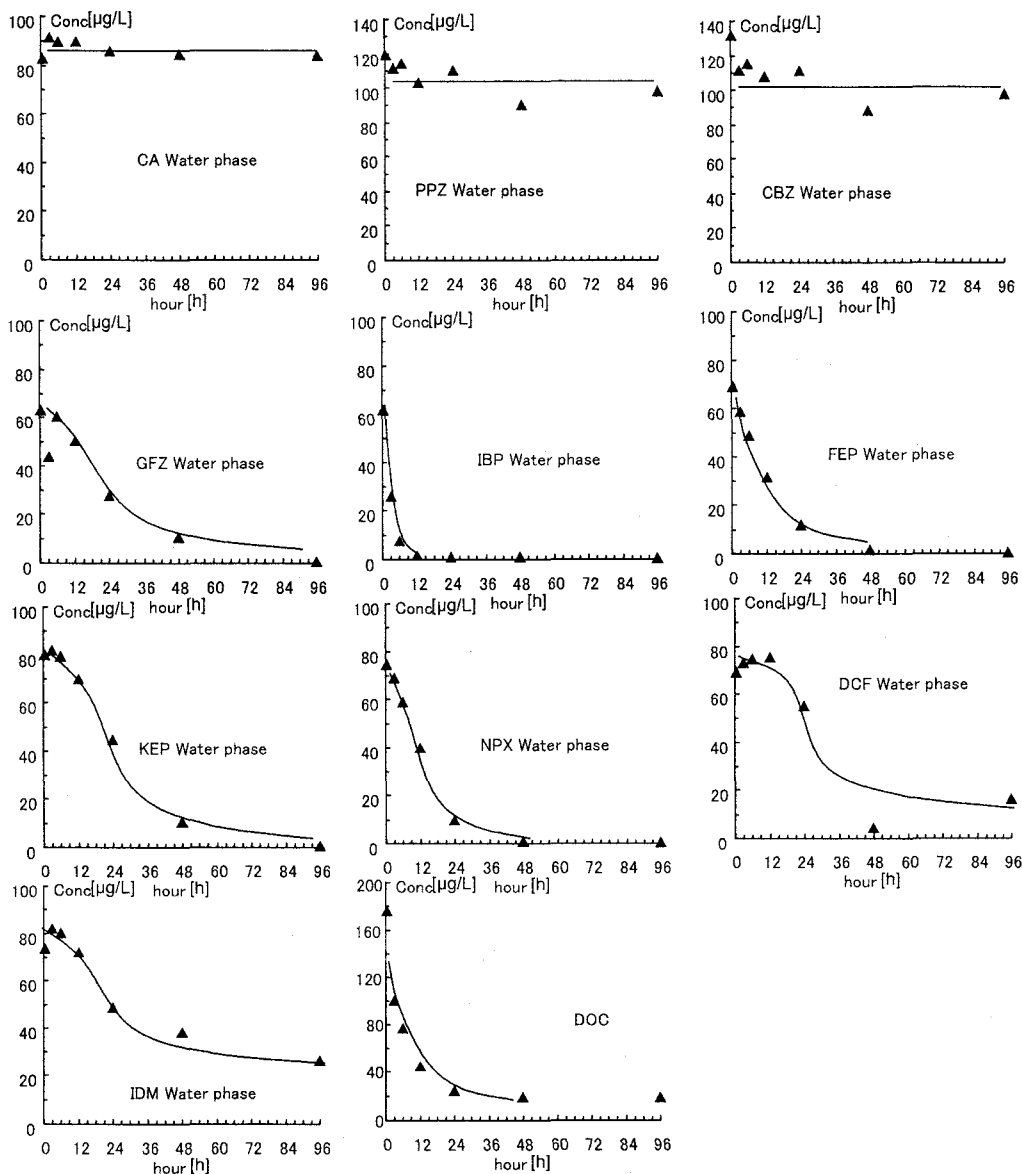


Fig. 4 The change in the water phase concentration of pharmaceuticals and DOC in the case of sludge A.

泥を用いても分解がほとんど見られなかった。DCF, IDM も比較的難分解性で、ほとんどすべての汚泥で EE2 よりも難分解性であった。こうした傾向は、他の研究者らによる報告と矛盾しない⁷⁸⁾。GFZ, KEP, NPX については、これらの物質を分解し易い汚泥と分解しにくい汚泥とがあった。GFZ, KEP, NPX の除去率は pH を低下させると格段に大きくなることがわかっているが¹²⁾、本実験での pH は 6.3-8.0 の中性域でこれまでの知見では除去の難しい領域であり、除去率の差は汚泥の何らかの性状が影響していると考えられる。廃棄物処分場の汚泥(汚泥 E)では、他の汚泥ではほとんど濃度減少の見られない CA, PPZ, CBZ についても、遅い速度ではあるが、濃度が低減した。水相濃度は、徐々に低減していることから、この濃度減少は初期吸着に因るのではない。また、廃棄物処分場の汚泥(汚泥 E)での BPA, し尿処理場汚泥(汚泥 F)での E1+E2, EE2

Table 5. Apparent first order reaction constants in all experiments in this study.

Activated sludge MLSS[gMLSS/L]	Sludge A 4.508	Sludge B 4.263	Sludge C 4.270	Sludge D 2.663	Sludge E 5.969	Sludge F 2.115	Sludge G 2.797
E2+E1 k'/X [L/(hr.gMLSS)]	0.0456	0.0729	0.0113	0.0270	0.0523	0.7441	0.6895
EE2 k'/X [L/(hr.gMLSS)]	0.0108	0.0545	0.0085	0.0050	0.0077	0.0738	0.0405
BPA k'/X [L/(hr.gMLSS)]	0.0081	0.1242	0.0073	0.0068	2.0150	0.0543	0.0084
BZP k'/X [L/(hr.gMLSS)]	0.0477	0.0066	0.2665	0.0183	0.0208	0.0133	0.0110
CA k'/X [L/(hr.gMLSS)]	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.0047R	<0.001	<0.001
GFZ k'/X [L/(hr.gMLSS)]	0.0087R	0.0068	0.0129	0.0026	0.0160	0.0088	0.0213
IBP k'/X [L/(hr.gMLSS)]	0.0872	0.0324	0.2485	0.0087	0.0838	0.0783	0.3257
FEP k'/X [L/(hr.gMLSS)]	0.0166	0.0071	0.0446	0.0046	0.0658	0.0207	0.0562
KEP k'/X [L/(hr.gMLSS)]	0.0095R	<0.001	0.0096	0.0013	0.0955	0.0046	0.0124
NPX k'/X [L/(hr.gMLSS)]	0.0172	0.0049	0.0052	<0.001	0.0023R	0.0017	0.0971
DCF k'/X [L/(hr.gMLSS)]	0.0045R	0.0031R	0.0036R	<0.001	0.0015R	<0.001	0.0060R
IDM k'/X [L/(hr.gMLSS)]	0.0025R	0.0020R	0.0037R	0.0185	0.0067	0.0028	0.0097R
PPZ k'/X [L/(hr.gMLSS)]	<0.001	<0.001	<0.001	0.0010	0.0039R	<0.001	<0.001
CBZ k'/X [L/(hr.gMLSS)]	<0.001	<0.001	<0.001	0.0020	0.0026	0.0010	<0.001
DOC k'/X [L/(hr.gMLSS)]	0.0042	0.0037	0.0044	0.0094	0.0027	0.0085	0.0086

は高速で分解しており、原水にこれらの物質が他より高濃度で含まれると考えられることから、馴致効果であると考えられる。また、医薬品を含まない基質で活性汚泥を培養することにより、医薬品の分解能力はほとんどの場合で低下したが、流入水についての医薬品濃度の情報のある汚泥 E, F, G を比較しても、低濃度の医薬品への活性汚泥の暴露と除去速度には関係が認められなかった。

4. 結論

5 種類の活性汚泥および 2 種類の実験室で培養した汚泥に対して、女性ホルモン類、医薬品類等を添加し、これらの物質の濃度低減過程を調べた。得られた結論をまとめると以下のようになる。

- 1) 除去プロセスを吸着と分解にわけて考察できる線形吸着 1 次反応モデルが 17α -ethynylestradiol, Bisphenol A, Benzophenone についてはよくあてはまり、分解速度定数、水相-活性汚泥相分配係数、吸着速度定数をそれぞれの汚泥、物質に対して決定できた。
- 2) 汚泥を対象化合物を含まない基質によって実験室培養すると、吸着速度定数は小さくなり、水相-活性汚泥相分配係数は増大した。また、培養によって、医薬品の分解速度定数は小さくなった。
- 3) 医薬品の一部のものは、分解実験の過程で濃度の低減しない時期が実験初期に見られることがあり、分解が 1 次反応と仮定した関係から遅延するものがあつた。この遅延に関しては、他の易分解性物質の共存による阻害の可能性と医薬品の分解に必要な酵素などが誘導されるのに時間がかかった可能性が指摘できる。
- 4) Ibuprofen や Fenoprofen は比較的分解されやすい医薬品であつたが、Clofibric acid, Propyphenazone, Carbamazepine は、どの汚泥を用いても濃度の低減がほとんど見られなかった。Diclofenac, Indomethacin も比較的難分解性で、従来より難分解とされる 17α -ethynylestradiol (EE2) より、ほとんどのケースで、さらに難分解性であつた。Gemfibrozil, Ketoprofen, Naproxen については、これらの物質を分解し易い汚泥と分解しにくい汚泥とがあつた。
- 5) 廃棄物処分場の汚泥では、他の汚泥ではほとんど分解しない Clofibric acid, Propyphenazone, Carbamazepine も、遅い速度ではあるが分解した。廃棄物処分場の浸出水処理汚泥での Bisphenol A, し尿処理場汚泥での 17β -estradiol (E2), Estrone (E1), 17α -ethynylestradiol (EE2) などは、高速で分解しており、馴致効果と考えられる。

謝辞：本研究の一部は、クリタ水・環境科学振興財団による補助を受けて行われた。

参考文献

- 1) 松井三郎, 松田知成 (1999): 内分泌かく乱物質, 廃棄物学会誌, 10, 1, 67-74.
- 2) T. A. Ternes, P. Kreckel, J. Mueller, (1999): Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plant – Aerobic batch experiments with activated sludge, *The Science of the Total Environment*, 225, 91-99.
- 3) J. S. Vader, C. G. van Ginkel, F. M. G. M. Sperling, J. de Jong, W. de Boer, J. S. de Graaf, M. van der Most, P. G. W. Stokman (2000): Degradation of ethynil estradiol by nitrifying activated sludge, *Chemosphere*, 41, 1239-1243.
- 4) J. Shi, S. Fujisawa, S. Nakai, M. Hosomi (2004): Biodegradation of natural and synthetic estrogens by nitrifying activated sludge and ammonia-oxidizing bacterium, *Nitrosomonas europaea*, *Water Research*, 38, 2323 - 2330.
- 5) 国土交通省都市・地方整備局下水道部(2001): 平成 12 年度下水道における内分泌かく乱化学物質(環境ホルモン)に関する調査報告
- 6) C. Baronti, R. Curini, G. D'Ascenzo, A. Di Corcia, A. Gentili, R. Samperi (2000) Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving water, *Environmental Science and Technology*, 34, 24, 5059-5066.
- 7) T. A. Ternes (1998): Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers, *Water Research*, 32(11), 3245-3260.
- 8) T. Heberer (2002): Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, *Toxicology Letters*, 131, 5-17.
- 9) M. Clara, N. Kreuzinger, B. Strenn, O. Gans, H. Kroiss (2004): The solids retention time-a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants, *Water Research*, 39, 1, 97-106.
- 10) T. A. Ternes, N. Herrmann, M. Bonerz, T. Knacker, H. Siegrist, A. Joss (2004) A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge, *Water Research*, 38, 19, 4075-4084.
- 11) 菊田友弥, 浦瀬太郎(2002): 活性汚泥法による内分泌かく乱物質除去に関する固液二相数値シミュレーション, 環境工学論文集, 39, 87-96.
- 12) 浦瀬太郎, 香川千絵(2004): 活性汚泥中での医薬品・女性ホルモン様物質の除去に影響を及ぼす因子, 用水と廃水, 46, 11, 955-961.
- 13) T. Urase, T. Kikuta (2005): Separate estimation of adsorption and degradation of pharmaceutical substances and estrogens in activated sludge in acidic operational condition, *Water Research*, 39, 1289-1300.
- 14) US-NIH, 2004. Hazardous Substances Data Bank, TOXNET, National Library of Medicine. <http://toxnet.nlm.nih.gov/>
- 15) C. Hansch, A. Leo, D. Hoekman (1995) Exploring QSAR – Volume 2, Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants. American Chemical Society, Washington, DC. ISBN 0-8412-2991-0.
- 16) 環境庁水質保全局水質管理課: エストラジオール類の分析法(メチル誘導体化-GC/MS-SIM 法), 要調査項目等調査マニュアル, 47-62 (1999).
- 17) F. Sacher, F. T. Lange, H. J. Brauch, I. Blankenhorn (2001) Pharmaceutical substances in groundwaters, Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany, *Journal of Chromatography A*, 938, 199-210.
- 18) V. Koutsouba, Th. Heberer, B. Fuhrmann, K. Schmidt-Baumler, D. Tsipi, A. Hiskia (2003) Determination of polar pharmaceuticals in sewage water of Greece by gas chromatography-mass spectrometry, *Chemosphere*, 51, 69-75.
- 19) 斎藤 剛, 大塚知泰, 庄司成敬, 井上 充, 安部明美 (2002) 化学物質の下水処理工程における除去効果の改善, 水環境学会誌, 25, 2, 97-103.