

(40) 紫外線照射による下水処理水中の女性ホルモンの削減に関する基礎的研究

Reduction of Female Hormone in Treated Wastewater by Ultraviolet Rays

松山直樹\*, 大塚光明\*\*, 吉本国春\*\*\*, 菅原良行\*\*\*\*

Naoki MATSUYAMA\*, Mitsuaki OHTSUKA\*\*, Kuniharu YOSHIMOTO\*\*\* and Yoshiyuki SUGAWARA\*\*\*\*

ABSTRACT ; The female hormone exhausted from the human body has from about 1,000 to 10,000 times stronger estrogens activity than a typical chemical to which the endocrine disrupter's action is suggested. Therefore, the research on effective reduction of the female hormone was conducted with an experimental apparatus by the continuous supply method using only ultraviolet rays because combination of ultraviolet rays with other technologies complicates the management of operation in the sewage plant. The treated wastewater was continuously supplied into the experimental apparatus, ultraviolet ray was radiated, and the reduction effect of E1 and E2 were measured while changing the irradiation time. The result of the experiment reveals the possibility to treat female hormone in the treated wastewater by ultraviolet rays.

KEYWORDS ; Endocrine Disruption; Female Hormone; Treated Wastewater; Ultraviolet Rays; Disinfection

1. はじめに

女性ホルモンである $17\beta$ -エストラジオール(E2)は、エストロン(E1)、エストリオール(E3)と共にエストロジェンの一種であり、高い内分泌攪乱作用を持っている。さらにE2は人体で生合成される女性ホルモンであり、環境ホルモン作用が示唆されている代表的な化学物質<sup>1)</sup>と比べて約1,000倍から10,000倍のエストロゲン活性<sup>2)</sup>を有している。またE2は、内分泌攪乱への寄与が高いことに加え人畜由来のため、法令に基づく排出規制による削減は困難である。

一方、通常の下水処理場では、活性汚泥法などの生物処理によって女性ホルモンは削減されており<sup>3)</sup>、さらに下水処理水を消毒する塩素系の薬剤によっても酸化され減少している<sup>4)</sup>。しかし完全には削減しきれず下水処理水中に残存しており、E2が環境生態中に及ぼす影響が指摘される。また前述の消毒剤の塩素と結びつき、さらなる影響を引き起こしている可能性も危惧される<sup>5)</sup>。

こうしたことからオゾン、半導体光触媒、紫外線などを併用する方法などの、いわゆる高度酸化処理技術(Advanced Oxidation Process: AOP)を用い、環境ホルモン類を効果的に分解する研究<sup>6)</sup>が活発化しているところである。

著者らは、下水処理水の消毒法として採用事例が最近増加している紫外線<sup>7), 8)</sup>によって、女性ホルモンの効果的な削減を目指した研究<sup>9)</sup>を行ってきた。紫外線単独によって女性ホルモンの除去を目的とした理由

\*昭永ケミカル(株)(SHOEICHEMICAL Co., Ltd.)

\*\* (株)エム・テック (Co., Ltd. M・TEC)

\*\*\* 東洋大学工学部 (Faculty of Engineering, Toyo University)

\*\*\*\* (株)西原環境テクノロジー (NISHIHARA ENVIRONMENT TECHNOLOGY, INC.)

は、紫外線と他の技術との併用は、実規模の施設に適用する場合により複雑化することが危惧されるからである。本研究は、これまでのパッチ方式での実験装置からより実用化を目指して、下水処理水をステンレス製の実験容器に連続的に送水するとともに、実験容器中の紫外線ランプによって下水処理水に紫外線を照射し、紫外線の照射時間によるE2とE1の削減効果を求める実験を行った。

実験の結果、紫外線単独によってE2とE1の削減が出来ることなどの知見が得られたことから、ここに報告するものである。

## 2. 実験方法

次亜塩素酸ナトリウムによる消毒前の浮遊物質や溶解性物質を含む最終沈殿池の流出水（以下「下水処理水」と呼ぶ）を連続的に実験容器に送水しながら紫外線の照射を行った。

### 2. 1 実験装置、実験法、E2とE1の分析法<sup>10), 11)</sup>

図-1に示す内径62mm、高さ280mm、容量700mlのステンレス製の実験容器と定量送液ポンプを使用し、下水処理水を連続的に流しながら紫外線を照射した。紫外線照射時間は、容器内での下水処理水の水理的滞留時間に等しいものとして取り扱い、定量送液ポンプの送水量を変化させて紫外線照射時間とE2・E1の削減効果との関係を調べた。また、紫外線は25W低圧水銀ランプ1本、波長254nmのみのオゾンレス紫外線ランプを使用した。紫外線強度は約7mW/cm<sup>2</sup>である。

E2とE1の分析は、高速液体クロマトグラフィー（HPLC：GL Sciences社製MODEL556）を使用して定量を行った。また、E2とE1をガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS：日立製M-9000）で測定し確認を行った。以上の設定条件は次のとおりである。

#### ●HPLC<sup>12)</sup>

##### ①溶離液

- ・50mmol リン酸二水素カリウム溶液（45%ACN/K<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>）
- ・溶媒はアセトニトリル：超純水を45：55（v/v）で作成

##### ②送液ポンプ（PU611）

- ・送液流量：1ml/min（定流量送液）

##### ③カラム

- ・充填剤の詳細：Inertsil ODS-35 μm
- ・カラム容量：4.6 I. D. ×150 mm

##### ④カラムオーブン（LC COLUMN OVEN MODEL556）

- ・ループ容量25 μl，恒温槽温度40℃

##### ⑤検出器

- ・HPLC用電気化学検出器（ED623B）
- ・設定電位：850 mV
- ・セルオープン温度：35℃

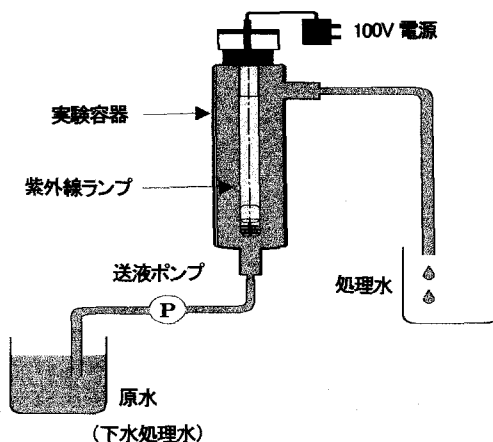


図-1 実験装置

## ●GC/MS

### ①カラム

- ・DB5-MS 0.25 I.D. ×30m(0.25 μm)

### ②注入口温度

- ・250℃

### ③昇温プログラム

- ・100℃～1minHold～20℃/min～320℃～20minHold

### ④キャリアガスの流量

- ・2.0 ml/min

### ⑤スキャンレンジ

- ・40～650

### ⑥イオン源温度

- ・250℃

### ⑦イオン化モード

- ・EI

## 2. 2実験手順

下水処理水を採水した下水処理場は、一般家庭排水の割合が高く、下水処理水のpHは6.0～6.8、浮遊物質は2.0～6.0 mg/l、透視度は90～100 cmであった。また、水温は20～28℃であった。下水処理水に含まれるE2とE1は非常に低濃度であり、このような低濃度は使用した高速液体クロマトグラフィーの定量下限値以下であることから、3Mエムポアディスクによって下水処理水を2,000倍に濃縮して、高速液体クロマトグラフィーで定量分析を行った。この場合の分析手順を図-2に示す。3Mエムポアディスクによる濃縮の手順は次のとおりである。

### ①エムポアディスク固相濃縮

- ・エムポアディスクを酢酸エチル/メタノール (v/v, 5:1) で洗浄
- ・エムポアディスクをメタノールと蒸留水で活性化
- ・下水処理水をエムポアディスクに通液
- ・蒸留水とアセトンでエムポアディスク等を洗浄
- ・酢酸エチル/メタノール (v/v, 5:1) 10mlでE2・E1を溶出

### ②窒素乾固

- ・溶出液を窒素下38℃で蒸発乾固

### ③残留物の溶解

- ・総溶解量の45%の量のアセトニトリルを先に添加
- ・残りの55%の量の超純水を後で添加
- ・振動器で溶解液を攪拌(残留物を完全に溶解)

## 3. 実験結果と考察

### 3. 1 実験結果

(1) 実験条件の確認(紫外線照射開始から採水を始めるまでの時間差によるE2濃度の変化)

実験容器内に下水処理水を満たし、紫外線ランプと定量送液ポンプの電源を入れる。その際、ランプが安

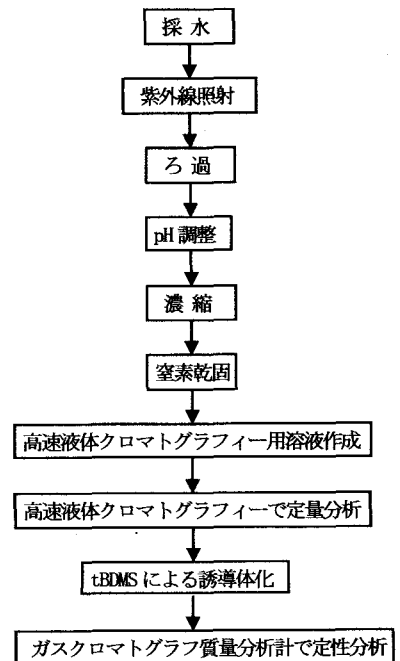


図-2 E2・E1測定手順

定するとともに、滞留時間に相当する紫外線の照射効果が得られるまでの時間を把握する実験を行った。

滞留時間が100秒の場合、紫外線照射開始から採水を始めるまでの時間として滞留時間の5倍の500秒の場合、10倍の1,000秒の場合、20倍の2,000秒の場合、それぞれの時間が経過してから採水しE2濃度の測定を行った。その結果を図-3に示す。図-3によると、紫外線照射開始から滞留時間の5倍以上の時間が経過した後に採水を始めればE2濃度は安定している。したがって滞留時間の5倍の時間が経過してから採水を始めることとした。

### (2) E2の削減効果

紫外線照射による下水処理水中のE2の削減結果を図-4に示す。図-4によると、送水量を変化させて紫外線照射時間が50秒から1,000秒までは、実験開始時のE2濃度が39ng/lであったものが、50秒の照射時間では14ng/l・削減率63%、100秒で13ng/l・削減率65%、500秒で7ng/l・削減率82%、1,000秒で5ng/l・削減率87%であった。また、3,500秒の時は、実験開始時のE2濃度が92ng/lであったものが、3ng/l・削減率97%と高い削減効果が得られた。ここで、3,500秒のケースは、下水処理場での採水日が異なることから、実験開始時のE2濃度が50秒から1,000秒までと違っているが、参考として図-4に併せて示した。

なお、実験開始時点のE2濃度は、下水処理水に紫外線は照射せず図-1の実験装置を流下させた後で採水し測定したものである。

### (3) E1の削減効果

紫外線照射による下水処理水中のE1削減の結果を図-5に示す。図-5によると、紫外線照射時間が50秒から1,000秒までは、実験開始時のE1濃度が3.8ng/lであったものが、紫外線照射時間50秒で2.2ng/l・削減率42%、100秒で0.8ng/l・削減率79%、500秒と1,000秒では定量下限値(0.5ng/l)以下であることから、削減率としては100%となり、高い削減効果が得られた。

### (4) まとめ

以上の実験結果から、連続流入状態での紫外線単独照射によってE2とE1の削減は十分に可能であること、E2と比較してE1の削減効果の高いことが分かった。またE2は酸化によってE1に変化することが知ら

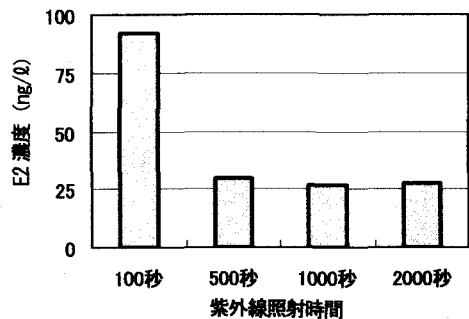


図-3 紫外線照射開始から採水を始めるまでの時間差によるE2濃度変化 (滞留時間100秒)

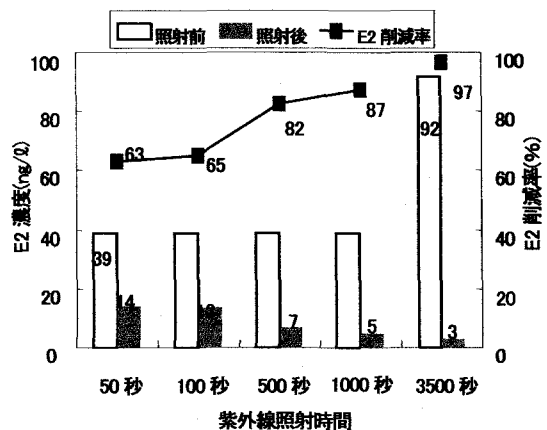


図-4 下水処理水中のE2削減率

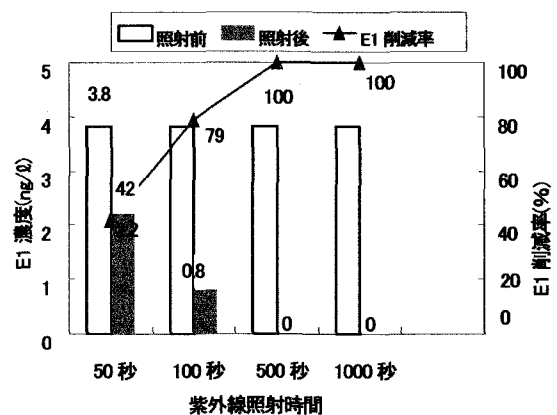


図-5 下水処理水中のE1削減率

れているが、紫外線による削減ではこのような現象は認められなかった。

### 3. 2 下水処理水の連続流入方式とバッチ方式での削減効果の違い

本実験は、下水処理水を実験容器に連続的に流入させる以外は、筆者らがこれまでにを行ったバッチ方式での実験<sup>9)</sup>とすべて同じであることから、連続流入方式の本実験結果とバッチ方式の実験結果<sup>9)</sup>の比較を行った。E2の削減効果を図-6に、E1の削減効果を図-7に示す。なお、実験データは次の内容のものである。

- ・連続流入方式における下水処理水中のE2とE1の削減効果
- ・バッチ方式(既報告<sup>9)</sup>)における下水処理水中のE2とE1の削減効果。ここで、E2とE1の初期濃度は、それぞれ44.9ng/lと16.1ng/lである。
- ・下水処理水中のE2とE1濃度を想定して、精製水中のE2とE1濃度をE2とE1の標準試薬を用いて作成し、バッチ方式(既報告<sup>9)</sup>)におけるE2とE1の削減効果。ここで、E2とE1の初期濃度は、それぞれ106.9ng/lと23.9ng/lである。

図-6と図-7によると、下水処理水を対象とした連続流入方式とバッチ方式におけるE2の削減効果は、紫外線照射時間が1,000秒以下の場合、連続流入方式がバッチ方式よりも高い削減率であった。1,000秒を超えると両者の差異は少ない。E1については、紫外線照射時間が500秒以下の場合、連続流入方式がバッチ方式よりも高い削減率であり、500秒を超えると両者の削減率はほとんど同じである。

下水処理水を対象とした連続流入方式とE2・E1の標準試薬を用いて濃度設定を行った精製水(バッチ方式)におけるE2の削減効果は、連続流入方式がわずかに高い削減率であった。E1についても、同様に連続流入方式がわずかに高い削減率であった。

### 3. 3 紫外線照射による下水処理水のpHと水温変化

紫外線照射による下水処理水のpHと水温の変化(連続流入方式)を把握するための実験を行った。この際、それぞれの紫外線照射時間において、照射前後のデータを取り終えた後、次の照射時間での測定を行った。この間、10数分程度の準備時間を要し、

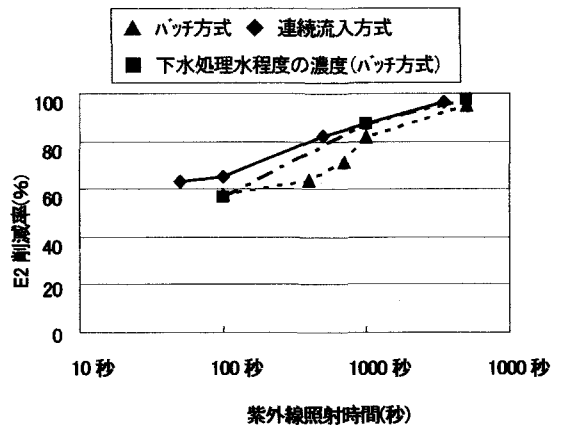


図-6 連続流入方式とバッチ方式のE2削減率の比較

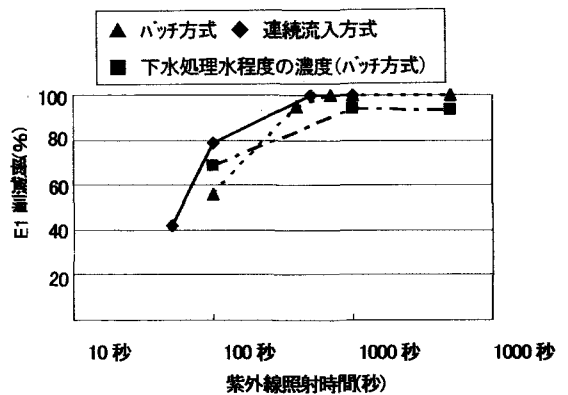


図-7 連続流入方式とバッチ方式のE1削減率の比較

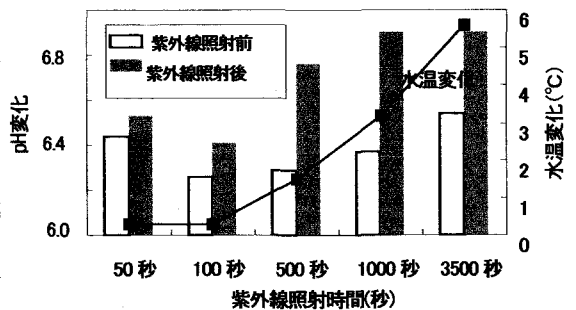


図-8 下水処理水のpHと水温の変化

この際にpHの変化が認められた。図-8に示すように紫外線の照射によってpHは上昇しており、E2とE1の削減率と同様の傾向が認められる。また紫外線の照射による水温の上昇を図-8に併せて示す。紫外線の照射による水温の上昇(増分)はE2とE1の削減率と類似の傾向が見られる。

なお、一般に化学反応は温度の影響を受けることから、E2とE1の削減率向上の一部は温度上昇による可能性もある。また、紫外線の照射によって下水処理水のpHが上昇した原因として、下水処理水中には女性ホルモンの他に様々な化学物質が含まれており、それらが紫外線照射によって分解された結果と考えられる。以上の点の詳細については今後の課題である。

### 3. 4 紫外線による女性ホルモンの削減機構

紫外線は、可視光線に比べると強いエネルギーを有しており、また発光波長が細胞内核酸の吸収波長と類似していることから、下水処理水の消毒に使用されている。この場合の消毒機構は、細胞内核酸中の塩基を変化させるものである。本実験での紫外線照射量は通常の大腸菌消毒の20~30mW・秒/cm<sup>2</sup>程度と比べて、紫外線照射時間50秒でも7mW/cm<sup>2</sup>×50秒=350mW・秒/cm<sup>2</sup>である、このような高い光エネルギーの照射によりE2とE1が削減されたものと推測される。

### 3. 5 実験容器内の流動状況

実験時のレイノルズ数( $Re=VD/\nu$ ,  $V$ : 実験容器の断面の平均流速,  $D$ : 実験容器の内径,  $\nu$ : 下水処理水の動粘性係数)は、紫外線照射時間が50秒の場合に300、紫外線照射時間が3,500秒の場合に4であることから、実験容器内の下水処理水の流れは層流である。

これに対して紫外線によって下水処理水を消毒する実際の装置は、紫外線のランプの配列などによって大きく異なるが、紫外線照射量20~30mW・秒/cm<sup>2</sup>程度、レイノルズ数は5,000~30,000程度の乱流条件で設計されている。同一の施設を使用して女性ホルモンの削減を行うことを考えた場合、紫外線照射時間50秒では大腸菌消毒の12倍の紫外線照射量((350mW・秒/cm<sup>2</sup>) / (30mW・秒/cm<sup>2</sup>))=12)となり、施設内の流速を1/12にしなければならないことから、レイノルズ数は420~2,500の層流から乱流の領域となる。

乱流の場合、運動量輸送が大きいために混合作用が強くなり、層流での条件と比較して紫外線照射の効率が良くなることが考えられる。したがって実際の装置を想定するに際して、乱流条件下での実験も必要である。

## 4. まとめと今後の課題

### 4. 1 まとめ

本研究は、下水処理水の消毒法として採用事例が最近増加している紫外線による女性ホルモンの分解作用に着目して、下水処理場において消毒剤の次亜塩素酸ナトリウムを添加する前の下水処理水に紫外線を照射し、E2とE1の削減効果などを明らかにすることを目的として行ったものであり、次のことが分かった。

#### (1) 下水処理水を対象としたE2とE1の削減効果

下水処理水を対象とした紫外線による削減効果は、紫外線照射時間100秒ではE2とE1はそれぞれ65%と79%、1,000秒ではE2は87%、E1は100%、3,500秒になるとE2は97%という高い削減率が得られた。

#### (2) 下水処理水を対象とした連続流入方式とバッチ方式によるE2とE1の削減効果の違い

下水処理水を対象とした連続流入方式とバッチ方式におけるE2の削減効果は、紫外線照射時間が1,000秒以下の場合、連続流入方式がバッチ方式よりも高い削減率で、1,000秒を超えると両者の差異は少なくなっている。E1については、紫外線照射時間が500秒以下の場合、連続流入方式がバッチ方式よりも高い削減率が得られ、500秒を超えると両者の削減率はほとんど同じである。

以上の結果から、連続流入方式とバッチ方式とではほぼ同様の削減効果が得られたことから、実験データ

の信頼性が確認できた。

(3) 下水処理水を対象とした連続流入方式と標準試薬を用いて E2 と E1 の濃度設定を行った精製水での E2 と E1 の削減効果の違い

下水処理水を対象とした連続流入方式と E2・E1 の標準試薬を用いて濃度設定を行った精製水(バッチ方式)における E2 の削減効果は、下水処理水を対象とした連続流入方式のほうがわずかに高く、また E1 についても、同様に連続流入方式のほうがわずかに高い結果が得られた。

#### 4. 2 今後の課題

紫外線による下水処理水中の女性ホルモンの削減の実用化を目指して、今後はつぎのようなテーマについて研究を行っていく必要がある。

- ① 下水処理水を対象とした添加回収実験において、添加回収率が 60%程度であることから、添加回収率の向上を目指した実験法と水質分析法の構築
- ② E2 と E1 の削減効果が高く、かつ経済的な紫外線の波長の探求
- ③ 下水処理水に紫外線を照射して E2 と E1 が分解された後の物質の同定
- ④ E2 と E1 の分解物質が環境水中の生態系に与える影響
- ⑤ 削減率と温度や pH との関係
- ⑥ 本実験では、実験容器内の下水処理水の流動条件は層流であるが、実際の装置を想定するに際して、乱流条件下での実験を行う必要がある。

#### 参考文献

- 1) 椎葉茂樹他：環境ホルモン問題の実態と今後の対応，環境ホルモン汚染対策（測定・評価から企業対応まで），エヌ・ディー・エス，pp. 3-18，1999.
- 2) 河合真一郎，山本義和：明日の環境と人間—地球をまもる科学の知恵，(株)化学同人，pp. 199-208，1998.
- 3) 田中美奈子，栗栖太，矢木修身：活性汚泥によるエストロゲン分解に関する基礎的検討，第 56 回土木学会年次学術講演会，VII-186
- 4) 田巻由剛，吉本国春：下水処理水に含まれる女性ホルモンの消毒剤による削減，用水と廃水，Vol. 46，No. 2，pp. 82-88，2003.
- 5) 朝日新聞：女性のホルモンで魚メス化，2004. 4. 3（夕刊），15 面
- 6) 例えば男成妥夫，吉岡理，岩崎誠二，高橋正昭：オゾン，半導体触媒，過酸化水素及び紫外線を利用する高度酸化による環境ホルモン類の酸化分解，三重保環研年報，第 4 号（通巻第 47 号），pp. 98-101，2002.
- 7) 日本下水道事業団技術開発部：最近の消毒技術の評価に関する報告書，1997.
- 8) 金子光美：水の消毒，(財)日本環境整備教育センター，pp. 221-255，1997.
- 9) 松山直樹，田部井進一，三島由里，吉本国春，菅原良行：下水処理水中の女性ホルモンの紫外線による分解，第 32 回環境システム研究論文集，土木学会，pp. 191-196，2004.
- 10) 環境庁水質保全局水質管理課編：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)，XI-1-10，1998.
- 11) 彼谷邦光：エストロジェンの抽出及び測定法，第 26 回日本環境化学会講演会予稿集(日本環境化学会編)，pp. 157-165，1998.
- 12) ジーエルサイエンス(株)：内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)の分析Ⅲ，pp. 57-60，88，91，1998.