

(35) 下水処理過程での溶存態・懸濁態PPCPsの挙動

奥田 隆^{1*}・小林 義和¹・山下 尚之¹・田中 宏明¹

¹京都大学大学院工学研究科附属流域圏総合環境質研究センター (〒520-0811滋賀県大津市由美浜1-2)

* E-mail: t-okuda@biwa.eqc.kyoto-u.ac.jp

本研究では溶存態・懸濁態の両面からPPCPsの挙動を把握することを目的とし、33種類のPPCPsを対象に3箇所の下水処理場で実態調査を行った。その結果、流入水中に溶存態濃度が100ng/L以上の物質は17種類、懸濁態濃度が100ng/L以上の物質はLevofloxacin、Mefenamic Acidの2種類が検出された。生物処理により分解されやすい物質としてAcetaminophenやTheophyllineが、生分解や吸着による除去効果が少ない物質としてSulpiridやDisopyramideがあることが分かった。Carbamazepineは活性汚泥と共に反応槽・最終沈殿池を循環していると考えられた。オゾン処理により生物処理で除去困難な物質も除去できることが分かった。

Key Words : Pharmaceuticals, Wastewater, Adsorption, Biodegradation, Ozonation

1. はじめに

近年、欧米諸国や日本でPPCPsの水環境中での挙動に注目が集まっている。PPCPsとは、Pharmaceuticals and Personal Care Productsの略で、医薬品及び日常的に使用される化学物質の総称である。医薬品は人間及び動物に対して広く日常的に使用されているが、それらは体内で全て代謝・分解されるわけではなく、一部は尿とともに排出され、下水処理場を経由したのち河川や海といった水環境中へと流出していると報告されている^{1,2)}。医薬品は本来生物に対して生理活性を有するように設計されていることから水環境中に流出した医薬品は生態影響や耐性菌の出現といった問題をはらんでいる。そこで、医薬品の水環境中への流出を抑制する必要があるが、医薬品はあらゆる場所で使用されていることから排出源対策が困難なうえ、日本では医薬品の生態リスクよりも感染症予防などの効果の方が大きく認識されているため使用を規制することもできないのが現状である。

そこで、下水が集約し、かつ水環境中へと流出する前の最後のバリアである下水処理場において医薬品を除去する必要があると考えられる。

下水処理場におけるPPCPsの挙動に関する研究は近年になって少しずつ行われてきている。しかし、多くの報告は溶存態濃度のみであり、これだけではPPCPsがどのようなメカニズムで除去されているかを把握することができず、PPCPsが最終的にどのような形態で下水処理場

から流出していくかを予測できない。逆に懸濁態濃度の測定によりPPCPsの挙動を把握することができ、最終的にはPPCPs除去モデルの構築にも用いることができる。以上のことから、溶存態・懸濁態の両側からPPCPsの挙動を把握する必要があるといえる。

次に、どのPPCPsが生態系へ大きな影響を及ぼす可能性があるかをリストアップするうえで、日本で使用されている多くのPPCPsを対象に実態調査を行い、検出値を報告することが必要とされる。また、多くの物質を対象にすることで濃度の検出値や除去メカニズムなどのグループ分けを行うことが容易になり、将来作られる新たな化学物質に対しても対応できるようになると考えられる。そのため、実態調査においては多種PPCPsの分析がますます必要となってきた。

そこで本研究は33物質のPPCPsを対象とし、3箇所の下水処理場で実態調査を行い、溶存態・懸濁態の両成分について濃度を測定することでPPCPsの挙動について明らかにすることを目的とした。

2. 方法

(1) 対象物質

本研究では33物質のPPCPsを分析対象物質とした。これらを選定するにあたって、日本での使用量や河川や下水処理場などでの検出報告、分析の可否などを参考とした。これらの物質の物性などをまとめたものを表1に示

表1 対象物質一覧

番号	名称	略称	分類	化学式	分子量	水溶解度 3) mg/L	pKa 3)	Log Kow 4)	cas number
1	Sulpiride	SLP	精神神経用剤/消化性潰瘍用剤	C15 H23 N3 O4 S	341.43	2.28E+03	9.12	-1.49	15676-16-1
2	Disopyramide	DSP	不整脈用剤	C21H29N3O	339.47	4.49E+01	-	0.07	3737-09-5
3	Trimethoprim	TMP	ST剤(抗菌剤)/寄生虫剤	C14H18N4O3	290.32	4.00E+02	7.12	0.38	736-70-5
4	Metoprolol	METOP	不整脈用剤/血圧降下剤	C15H25NO3	342.41	1.69E+04	9.6	-0.33	37350-58-6
5	Levofloxacin	LVFX	キノロン系抗菌剤	C18H20FN3O4	370.38	-	5.5, 8.0	-0.50	100986-85-4
6	clenbuterol	CLB	気管支拡張剤	C12H18Cl2N2O	277.22	-	9.33	0.77	37148-27-9
7	Acetaminophen	ACETAMI	解熱鎮痛消炎剤	C8H9NO2	151.17	1.40E+04	9.38	0.34	103-90-2
8	Sulfadiazine	SDIMI	サルファ剤(抗菌剤)	C12H14N4O2S	278.32	1.50E+03	7.59	0.67	57-88-1
9	Theophylline	TEP	気管支拡張剤	C7H8N4O2	180.16	7.36E+03	8.81	-0.19	58-55-9
10	ifenprodil	IFP	脳血管障害用剤	(C21H27NO2)2·C4H6O6	800.99	-	9.05, 9.69	3.9	66157-43-5
11	Sulfamonomethoxine	SMONO	サルファ剤(抗菌剤)	C11H12N4O3S	298.32	4.03E+03	-	-0.52	1220-83-3
12	Propranolol	PRP	不整脈用剤	C16H21NO2·HCl	295.81	3.01E+03	9.45	1	318-98-9
13	Sulfamethoxazole	SMETH	ST剤(抗菌剤)/寄生虫剤	C10H11N3O3S	253.28	6.10E+02	-	-0.27	723-46-6
14	Antipyrine	ATP	解熱鎮痛消炎剤	C11H12N2O	188.23	5.19E+04	1.4	0.27	60-80-0
15	Dipyridamole	DPML	血管拡張剤	C24 H40 N8 O4	504.64	8.17E+00	-	1.72	58-32-2
16	Diltiazem	DTZ	血管拡張剤	C22 H26 N2 O4 S	414.53	4.65E+02	-	2.79	42399-41-7
17	Clarithromycin	CAM	抗菌剤	C38H69NO13	747.95	3.42E-01	8.48, 8.99	1.98	81103-11-9
18	Erythromycin	ERM	抗菌剤	C37H67NO13	733.94	1.44E+00	8.88	1.65	114-07-8
19	Sulfadimethoxine	SDIME	サルファ剤(抗菌剤)	C12H14N4O4S	310.33	3.43E+02	-	0.66	122-11-2
20	Cyclophosphamide	CYPP	アルキル化剤	C7H15ClN2O2P	261.08	4.00E+04	-	0.23	50-18-0
21	2-quinoxaline carboxylic acid	QCA	カルバドックス代謝物	C9H6N2O2	174.15	-	-	-1.3	879-65-2
22	ethenzamide	ETZ	解熱鎮痛消炎剤	C9H11NO2	165.19	-	-	1.4	938-73-8
23	Carbamazepine	CBM	抗てんかん剤	C15H12N2O	236.27	1.77E+01	-	2.67	298-46-4
24	Isopropylantipyrine	IPP	解熱鎮痛消炎剤	C14H18N2O	230.31	2.40E+02	-	1.74	479-92-5
25	Ketoprofen	KTP	解熱鎮痛消炎剤	C16H14O3	254.29	5.10E+01	4.45	0.09	22071-15-4
26	Naproxen	NAP	解熱鎮痛消炎剤	CH3OC10H7CH(CH3)COOH	230.26	1.59E+01	4.15	0.85	22204-53-1
27	Crotamiton	CRT	外用薬(鎮痛・鎮痒・収れん・消炎剤)	C13H17NO	203.28	-	-	3.1	483-63-6
28	N,N-diethyl-m-tolamide	DEET	殺虫剤・防虫剤	C12H17NO	191.27	9.12E+02	-	1.96	134-62-3
29	Bezafibrate	BZFR	高脂血症用剤	C19 H20 Cl N O4	361.83	3.35E-01	-	0.03	41859-67-0
30	Indomethacin	IDM	解熱鎮痛消炎剤	C19H16ClNO4	357.79	9.37E-01	4.5	0.14	53-86-1
31	Diclofenac	DCF	外用薬(鎮痛・鎮痒・収れん・消炎剤)	C14 H11 Cl2 N O2	296.15	2.43E+03	4	1.28	15307-86-5
32	Fenoprofen	FNP	解熱鎮痛消炎剤	C15H14O3	242.28	-	7.3	1.09	31879-05-7
33	Mefenamic acid	MFA	解熱鎮痛消炎剤	C15H13NO2	241.29	2.00E+01	4.2	2.42	61-68-7

す。対象物質のなかには抗生物質や解熱鎮痛剤などが多く含まれており、それぞれ8種類、9種類ある。分子量は151.2~801.0、水溶解度は0.335~5.19×10⁴ mg/Lと幅広く、様々なPPCPsを対象とした。

(2) 分析方法

前処理は溶存態・懸濁態に分けて行い、小西ら⁵⁾、奥田ら⁶⁾の方法を参考にして溶存態試料は固相抽出、懸濁態試料は抽出操作ののち、固相抽出を行った。その後、両試料ともLCMS/MSにて測定を行った。

まず、下水試料20~100mLをガラス繊維ろ紙(Whatman社製、GF/B、孔径1μm)でろ過を行った。このとき、ろ液を溶存態試料、ろ紙上の残渣を懸濁態試料として定義した。溶存態試料はEDTA-2Naを濃度1 g/Lとなるように添加した後、メタノール、超純水でコンディショニングしたOasis HLB カートリッジ(Waters社製)に通水した。このカートリッジを吸引脱水後、メタノール6mLで溶出した。この溶液を窒素吹き付けにより乾固させたのち、0.1%ギ酸：メタノール=8：2溶液1 mLに再溶解させ、測定試料とした。一方、懸濁態試料は高速溶媒抽出装置(ダイオネクス社製、ASE-200)を用いて100℃、2000psi、超純水を用いて5分間の抽出を3回行った。この後は溶存態試料と同様にEDTA-2Naを添加した後、固相抽出を行い、乾固、再溶解により0.1%ギ酸：メタノール=8：2溶液1 mLとした。

測定は、LCMS/MSを用い、HPLCにはalliance waters 2695 セパレーションモジュール(waters製)、MS/MSはQuattro micro API (waters製)を用いた。

この前処理を用いた際の放流水からの回収率は、溶存態でLevofloxacinで39%であった以外は46~116%であった。懸濁態ではDiltiazem, Indomethacin, Mefenamic Acidで15%、26%、20%であった以外は42~107%であった。

(3) 調査概要

本研究では3つの下水処理場A, B, Cを対象に実態調査を行った。2006年8月の晴天日に処理場B、2006年9月の晴天日に処理場A, Cについて調査を行った。

処理場Aは2系統の流入水があり、これらは最初沈殿池(以下、初沈と略す)前で一度合流したのち、また初沈より2系列(系列I、II)に分かれる。系列Iの処理方式は多段硝化脱窒法、系列IIの処理方式は酸素活性汚泥法(ステップ流入無し)であった。また、I系とII系の最終沈殿池流出水(以下、終沈流出水と略す)が合流した後、放流前にオゾン処理を行っている。オゾン注入率は4.02mg/Lであった。処理場Bも2系列が存在しており、系列Iは凝集剤添加標準活性汚泥法(ステップ流入無し)、系列IIは凝集剤添加担体利用循環式硝化脱窒法であった。なお、凝集剤としては硫酸バンドを用いており、終沈流出水は合流後、塩素消毒を施されたのち放流される。処理場CはAO法と標準活性汚泥法の2種類の処理系列があったが、本研究ではAO法の系列のみで調査を行った。また、処理場Cでは全終沈流出水に対してオゾン処理を行っている。オゾン注入率は6.4mg/Lであった。

採水は流入水、初沈流入水、初沈流出水、生物反応槽(以下、反応槽と略す)中間、反応槽出口、終沈流出水、放流水、余剰汚泥の8箇所とした。なお、反応槽中間で

表2 採水地点における流量及びSS濃度

処理場	採水地点	流量 m ³ /day	SS濃度 mg/L	処理場	採水地点	流量 m ³ /day	SS濃度 mg/L	処理場	採水地点	流量 m ³ /day	SS濃度 mg/L
A	流入水Ⅰ	1,000	154	B	流入水	58,260	139	C	流入水	86,548	188
	流入水Ⅱ	64,000	157		分配槽	61,600	141		初沈流入水	97,953	74
	初沈流入Ⅰ	31,237	90		初沈流出Ⅰ	21,641	31		初沈流出水	97,933	56
	初沈流入Ⅱ	33,763	141		初沈流出Ⅱ	37,431	42		反応槽中間	87,441	1,468
	初沈流出Ⅰ	30,927	51		反応槽Ⅰ中間	38,281	1,979		反応槽出口	87,441	1,876
	初沈流出Ⅱ	33,093	51		反応槽Ⅱ中間	58,875	2,230		終沈流出水	88,236	1
	反応槽Ⅰ中間	46,870	2,325		反応槽Ⅰ出口	38,281	1,951		放流水	90,290	2
	反応槽Ⅱ中間	42,773	1,951		反応槽Ⅱ出口	58,875	2,146		余剰汚泥	1,525	5,768
	反応槽Ⅰ出口	46,870	1,495		終沈流出Ⅰ	21,462	2		返送汚泥	28,684	5,768
	反応槽Ⅱ出口	42,773	2,064		終沈流出Ⅱ	29,701	1				
	終沈流出Ⅰ	31,237	2		放流水	58,260	2				
	終沈流出Ⅱ	33,763	2		余剰汚泥Ⅰ	179	4,456				
	放流水	62,580	2		余剰汚泥Ⅱ	407	4,830				
	余剰汚泥Ⅰ	300	4,489		返送汚泥Ⅰ	16,640	4,456				
	余剰汚泥Ⅱ	150	7,288		返送汚泥Ⅱ	28,767	4,830				
	返送汚泥Ⅰ	15,240	4,489								
	返送汚泥Ⅱ	9,680	7,288								

の採水とは、処理場Aの系列Ⅰ、処理場Bの系列Ⅱでは4槽中2槽目で採水を行った。なお、処理場Aでは好気槽、処理場Bでは微嫌気槽であった。処理場Aの系列Ⅱ、処理場Bの系列Ⅰでは反応槽は一続きとなっており、その中間付近で採水を行った。処理場Cでは6槽中4槽目の好気槽で採水を行った。流入水、初沈流入水、初沈流出水、終沈流出水、放流水は等量24時間コンポジットサンプルを作成し、試料とした。一方、反応槽中間、反応槽出口、余剰汚泥、返送汚泥はスポットで採水した。

3. 結果と考察

(1) SS濃度

3処理場での調査日における流量と試料のSS濃度を表2にまとめた。流量は処理場Aで65000m³/day、処理場Bで約58000m³/day、処理場Cで約87000m³/dayであった。また、

SS濃度は流入水で139～188mg/L、反応槽で1468～2230mg/L、放流水で2mg/Lであった。

(2) 流入水中濃度・放流水中濃度

3処理場における全ての流入系統4つの流入水での濃度結果を平均値・最大値・最小値として図1にまとめた。ここでは、単位量あたりの下水にどれだけのPPCPsが含まれているかを示すため、濃度の単位は溶存態・懸濁態共にng/Lで表示した。なお、溶存態のNaproxen濃度は全ての流入水において回収率が極めて低かったことから棄却した。溶存態は17物質が100 ng/L以上の平均濃度で検出された。特にTheophyllineはC処理場において8 µg/L以上の濃度で検出された。その他にもAcetaminophen、Sulpirid、Bezafibrate、N,N-diethyl-m-tolamideも1 µg/Lを超える濃度で検出された。国内で行った溶存態PPCPsの調査として小林ら⁷⁾によるものや谷島ら⁸⁾によるものがあるが、AcetaminophenやTheophyllineが、Bezafibrate、Sulpiridがµg/Lオーダーで、またDisopyramide、Crotamitonが数百ng/Lで検出されており、これは本研究の結果とほぼ一致した。また、海外で行った溶存態PPCPsの調査として8物質を対象としたClara⁹⁾らによるものや29物質を対象としたGros¹⁰⁾らによる5箇所の下水処理場調査があるが、Acetaminophenが平均10 µg/Lで検出され、Bezafibrateが1.6～7.6 µg/L、Diclofenacが905～4114 ng/L、Trimethoprimが1.1 µg/Lで検出された。この結果は本調査と比べてAcetaminophen、Diclofenac、Trimethoprimでやや高い値を示していたが、国によるPPCPs使用量の差が主な理由として考えられる。

一方、本調査における流入水中の懸濁態濃度はLevofloxacin、Mefenamic Acidがいずれの処理場においても約100ng/L濃度で検出された。溶存態と懸濁態濃度を

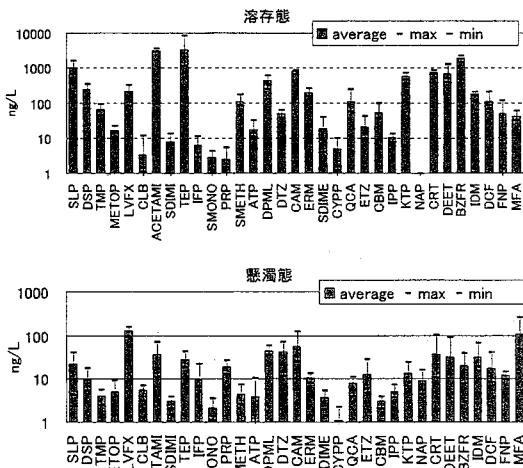


図1 流入水中の溶存態・懸濁態濃度

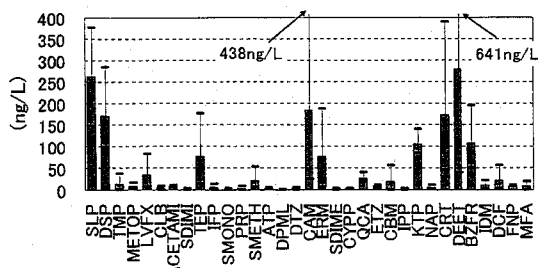


図2 放流水中の溶存態濃度

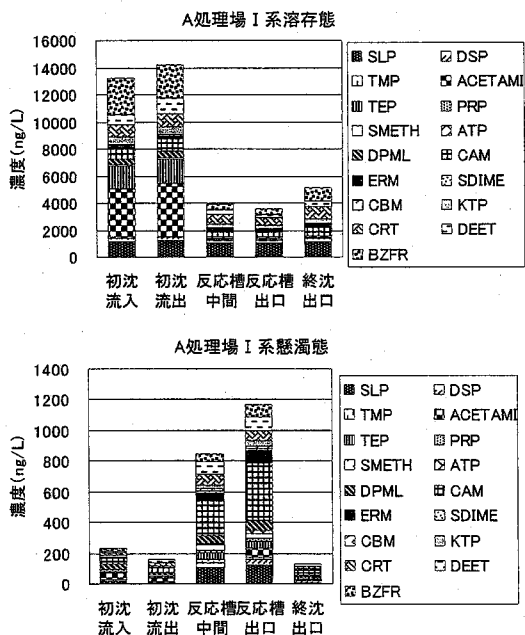


図3 処理過程での濃度変化

比較したとき、懸濁態濃度の方が高かったClenbuterol、Ifenprodil、Propranolol、Mefenamic Acid以外の物質は、溶存態濃度の方が高く、多くのPPCPsは下水処理場へ流入する下水では、懸濁態よりも溶存態として存在している割合が多いことが分かった。

次に、3処理場における放流水濃度を図2にまとめた。ほとんどの物質は50ng/L以下まで濃度が低減していたが、N,N-diethyl-m-tolamideやSulpiridなど、200ng/Lを超えて存在している物質もあった。中田¹¹⁾らはSulpiridやBezafibrateは下水処理水から数μg/Lレベルで検出されると報告しており、本研究はこれと比べて低いものであった。

(3) 処理の過程におけるPPCPsの挙動

A処理場Ⅰ系の初沈流入から終沈流出までのプロセスにおける溶存態・懸濁態PPCPsの濃度変化を図3に示した。ここでは、ほとんどの採水箇所で60%以上の回収率が得られた17物質を対象としており、これらの物質の濃度を積み重ねた状態で表示した。まず、溶存態濃度の結

果ではSulpirid はほとんど濃度変化がないが、一方でTheophylline、Acetaminophen、Bezafibrateは初沈流出水から反応槽中間にかけて溶存態濃度が80-90%程度減少していることが分かった。一方、懸濁態では初沈流出水と比べて反応槽においてSulpiridやClarithromycinの濃度が上昇していることが分かった。また、反応槽においては懸濁態濃度の17種類のPPCPsの総計は溶存態濃度の総計の25%程度を占めていることが分かった。

次に、比較的濃度の高かった Sulpirid、Theophylline、Acetaminophen、Bezafibrate、Clarithromycin 及び、処理による除去が困難であると報告^{12), 13), 14)}されている Carbamazepine についてA処理場及びB処理場の合計4系列における濃度変化を示したものを図4に示した。なお、Acetaminophen と Theophylline についてはB処理場における溶存態の回収率が20%以下と低いことから棄却した。

まず、Sulpirid に関しては、どの処理系列においてもほぼ濃度が変化しないことが分かった。B処理場Ⅰ系では反応槽で濃度が上昇しているが、この原因については今後検討する必要があると考えられる。溶存態と懸濁態を比較した場合、ほとんどが溶存態として存在していることから、吸着や生分解による生物処理では除去が困難であると言える。

次に、Acetaminophen、Theophylline、Bezafibrate に関しては、どの系列においても反応槽に入った時点で溶存態濃度が減少した。懸濁態としては検出されていないことから、これらは汚泥に吸着して系外へ流出するよりも生分解による寄与が大きいことが示唆される。Bezafibrate は文献によって除去率が高いものや低いものがあるが^{29, 14)}、本調査結果では分解しやすい部類に入ると考えられた。

Clarithromycin はA処理場では溶解態濃度がわずかに増減をしているが、大きな濃度変化は無かった。しかし、B処理場では明らかに濃度が減少している傾向が見られた。この現象の要因は不明であるが、八十島ら¹⁵⁾や奥田ら¹⁶⁾は Clarithromycin の回分実験により生分解性がある可能性を示唆しており、今後詳細な検討が必要である。

最後に、Carbamazepine は、どの処理系列においても溶解態濃度はほぼ一定で反応槽の中でのみ懸濁態濃度が上昇していた。また、反応槽内の懸濁態濃度は 12~17ng/L と高く、19~27%程度が懸濁態として存在していた。この理由として、Carbamazepine は生分解性が低く、活性汚泥に蓄積することから、活性汚泥とともに反応槽、終沈、返送汚泥を循環していることが明らかとなった。Trimethoprim でもCarbamazepine と似たような挙動を示しており、活性汚泥と共に循環していることが分かった。また、本調査では17物質に含まれていないが、生分解性が低く、吸着性があるLevofloxacinも活性汚泥と共に循環していることが報告されている¹⁶⁾。Disopyramideは、

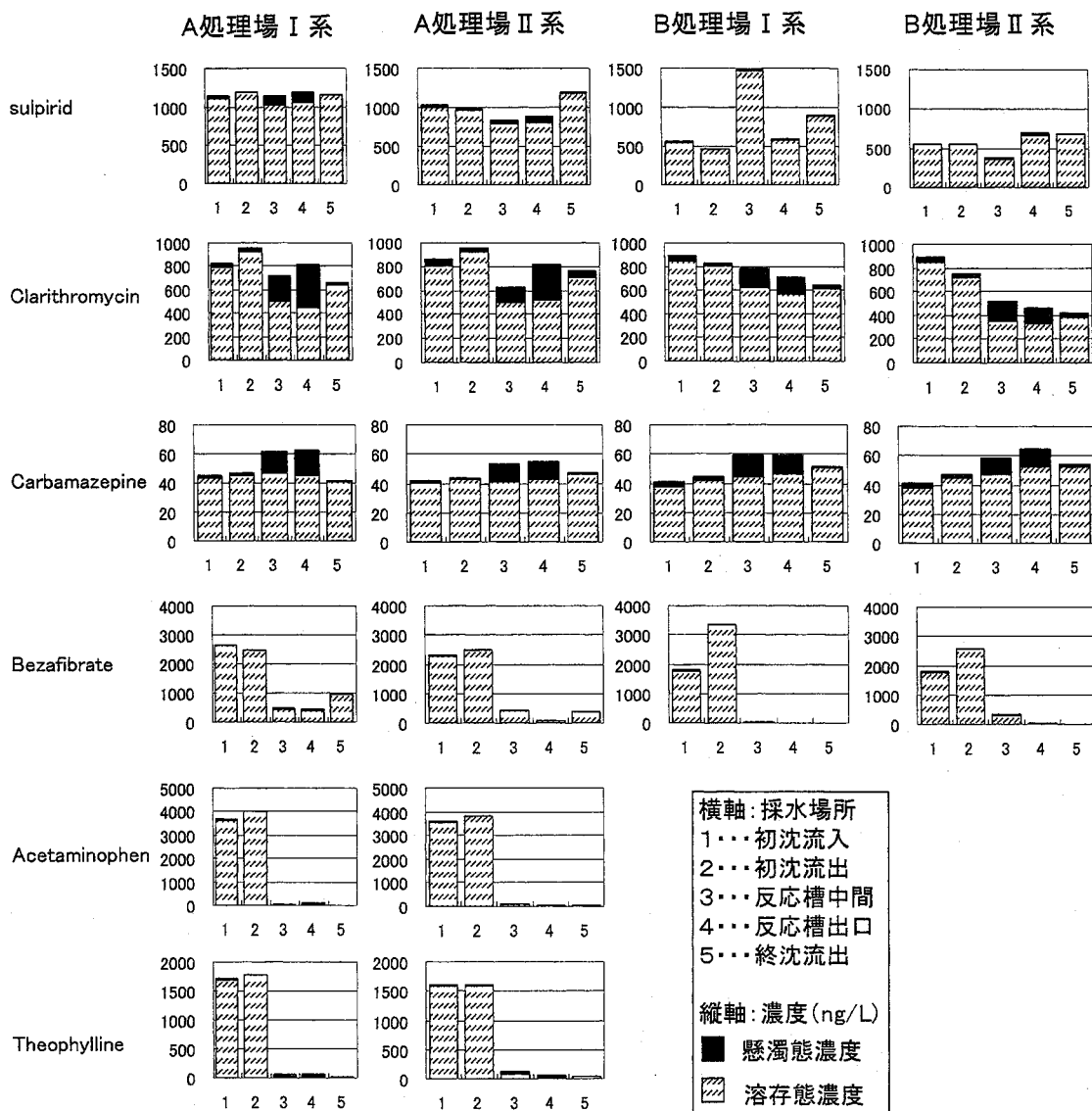


図 4 特定 6 物質の各処理場での濃度変化

溶存態濃度が初沈流入水から終沈流出水までのいずれの採水地点においても 160~300 ng/L であり、懸濁態濃度は反応槽で最大 34 ng/L、その他の採水地点では最大 13 ng/L であった。これは比較的 Sulpirid と似た傾向を示しており、汚泥にあまり移行せず、下水処理過程では除去困難であると考えられた。一方、Ketoprofen や Dipyridamole は初沈流出水で溶存態濃度がそれぞれ 582~618 ng/L、212~443 ng/L、懸濁態濃度がそれぞれ 4~7 ng/L、19~28 ng/L であるのに対し、反応槽では溶存態濃度が 30~236 ng/L、4~124 ng/L、懸濁態濃度が 19~38 ng/L、46~127 ng/L と Acetaminophen や Theophylline 同様、反応槽で濃度が減少する傾向が見られた。

これらから、Sulpirid のように汚泥にあまり吸着せず、多くが溶存態として処理過程を通過していくパターン、Carbamazepine のように一部は汚泥に吸着するが、汚泥中であまり分解せず、反応槽・終沈・返送汚泥という経路を循環しているパターン、Acetaminophen のように反応槽で大きく濃度が減少するパターンといった 3 種類のパターンが確認された。

(4) 生物処理による PPCPs の残存率

ここでは、反応槽での物質収支を仮定して、処理系内で PPCPs にどの程度の残留があるかを調べた結果について述べる。本研究では残存率を以下の式 (1) により定義

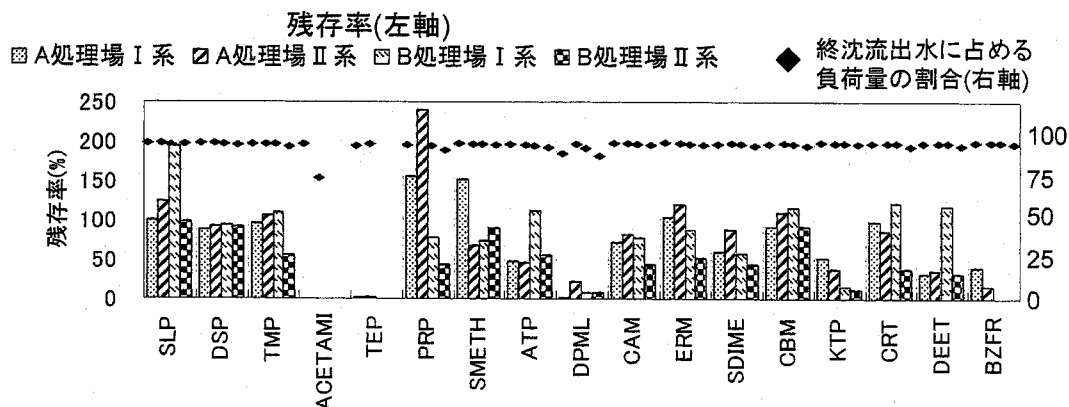


図5 17 物質の4処理系列における残存率

した。

残存率(%) =

$$\frac{\text{終沈流出水及び余剰汚泥中医薬品負荷量}}{\text{初沈流出水中の医薬品負荷量}} \times 100 \quad (1)$$

SS負荷量について初沈流出水中から反応槽へ流入してくる量と終沈流出水及び余剰汚泥として系外へと流出していく量の割合を求めたところ、A処理場Ⅰ系で89.4%、A処理場Ⅱ系で68.8%、B処理場Ⅰ系で123.7%、B処理場Ⅱ系で126.8%であった。また、反応槽からの流出負荷量、つまり終沈流出水と余剰汚泥の合計負荷量のうち、終沈流出水の占める割合を求めた結果、A処理場Ⅰ系で4.4%、A処理場Ⅱ系で5.8%、B処理場Ⅰ系で5.1%、B処理場Ⅱ系で1.9%であった。

図5に17物質の4処理系列での残存率を棒グラフで示し、同時に反応槽からの流出負荷量のうち、終沈流出水による負荷量の割合をひし形の点で示した。なお、前述の挙動の時と同じように、Acetaminophen、TheophyllineはB処理場での結果を棄却した。図5より、Acetaminophen、Theophylline、Dipyridamole、Bezafibrateは残存率が20%程度以下であった。一方、Sulpirid、Disopyramide、Trimethoprim、Erythromycin、Carbamazepineは残存率が100%付近と高い値を示した。

負荷量の流出先のうち、終沈流出水に占める割合はA処理場Ⅱ系のAcetaminophenが78%であること以外はいずれも90%以上であることから、どの物質も流出負荷量としては余剰汚泥よりも終沈流出水のほうが多いことが分かる。

SulpiridやDisopyramideは生物処理前後では溶存態・懸濁態を合わせた濃度があまり変化せず、また汚泥への吸着量も少ないことから残存率も高く、生物処理による除去が困難であることが考えられた。一方、AcetaminophenやTheophylline、Bezafibrate、Ketoprofen、Dipyridamoleは反応槽で濃度が減少し、残存率も低いことから生分解がし

やすいことが分かった。Carbamazepineは生物処理によりあまり溶存態濃度は変化しない一方で、活性汚泥に吸着しやすいことから、活性汚泥に蓄積し、活性汚泥と共に反応槽・終沈・返送汚泥を循環していることが明らかとなった。従って、汚泥に吸着しやすいか否か、また汚泥に吸着した後も、活性汚泥とともに反応槽・終沈・返送汚泥を循環している間に生分解が促されるか否かがPPCPsのfateを考えるうえでは重要な指標となると考えられる。

Göbelら¹⁷⁾が行った下水処理場調査では、TrimethoprimとClarithromycinで溶存態・懸濁態による物質収支をとっており、流入水からの負荷量のうち、終沈流出水に含まれている割合はTrimethoprimで91%、Clarithromycinで97%であったと報告している。本調査の結果ではこの割合はTrimethoprimで52~112%であり、Clarithromycinで46~89%であり、Göbelらの結果よりやや低い値であった。Acetaminophenは14日間ではほぼ全量が代謝されることを始めとして解熱鎮痛剤は処理過程で分解しやすいと報告されているが¹⁸⁾、本調査結果でもAcetaminophenやKetoprofenで残存率が低く、分解しやすいと考えられた。

(5) オゾン処理

A、C処理場では終沈流出水に対してオゾン処理を施している。そこで、ここではオゾン処理によるPPCPsの除去率について述べる。処理場Cでは系列は2つ存在しているが、本調査では1つの系列のみしか調査を行っていないので、オゾン処理の前後による濃度変化を把握することはできなかった。そのため、ここではA処理場の結果について述べる。A処理場では終沈流出水のSS濃度が2 mg/Lであることから、溶存態濃度に比べて懸濁態濃度は無視できると考え、ここでは溶存態濃度のみについて述べる。図6にオゾン処理前の終沈流出水での濃度とオゾン処理後の放流水での濃度を各PPCPsの濃度を積算した状態で示した。終沈流出水では総濃度が5000~

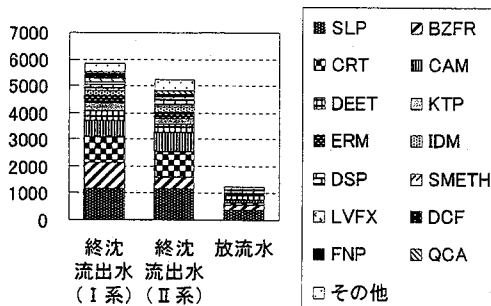


図6 オゾン処理前後での総濃度の変化

6000 ng/Lあるのに対し、放流水では約1400 ng/Lまで低減していることが分かる。また、生物反応槽での除去が困難だと述べたSulpiridやDisopyramideもそれぞれ約65%、約55%が除去されており、生物反応槽よりも比較的有效な除去方法であると考えられた。

4. 結論

本研究では33物質のPPCPsを対象に3箇所の下水処理場で実態調査を行い、溶存態・懸濁態濃度を測定することでPPCPsの挙動を把握した。その結果、得られた知見を以下にまとめる。

1. 流入水から17種類のPPCPsで溶存態濃度が100 ng/Lを超える濃度で検出された。特にTheophyllineは最大で8 µg/Lを超える濃度で検出され、またAcetaminophen、Sulpirid、Bezafibrate、N,N-diethyl-m-tolamideも1 µg/L以上で検出された。3箇所全ての流入水からLevofloxacin、Mefenamic Acidが懸濁態として約100 ng/Lで検出された。また、PPCPsの流入水の存在形態はほとんどが溶存態として存在していることが分かった。
2. 放流水においてはSulpiridやN,N-diethyl-m-tolamideが溶存態として200 ng/Lを超える濃度で検出された。
3. SulpiridやDisopyramideは生物処理前後では溶存態・懸濁態を合わせた濃度があまり変化せず、また汚泥への吸着量も少ないことから残存率も高く、生物処理による除去が困難であることが考えられた。一方、AcetaminophenやTheophylline、Bezafibrate、Ketoprofen、Dipyridamoleは反応槽で濃度が減少し、残存率も低いことから生分解がしやすいことが示唆された。Carbamazepineは生物処理によりあまり溶存態濃度は変化しない一方で、活性汚泥に吸着しやすいことから、活性汚泥に蓄積し、活性汚泥と共に反応槽・終沈・返送汚泥を循環していることが示され、生分解が困難であることが示唆された。
4. オゾン処理により各PPCPsの総濃度は75%程度が減少し、生物処理であまり除去できなかったSulpiridや

Disopyramideもそれぞれ約65%、約55%が除去できることが分かった。

謝辞：本研究を行うにあたり、採水にご協力くださいました下水処理場の関係者の方々には深く御礼申し上げます。本研究は日本学術振興会科学研究費補助金及び環境省環境技術開発等推進費により実施したものである。

参考文献

- 1) 長尾亮治, 田中宏明, 田中周平, 藤井滋穂: 淀川水系における抗生物質およびエストロゲンの検出; 第8回日本水環境学会シンポジウム講演集, pp. 67-68, 2005
- 2) Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T.: Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance, *Environmental Science and Technology* 36 (6), pp. 1202-1211, 2002.
- 3) Syracuse Research Corporation (SRC): <http://www.syres.com/esc/physdemo.htm>
- 4) SciFinder Scholar 2006
- 5) 小西千絵, 宝輪勲, 中田典秀, 小森行也, 鈴木穰, 田中宏明: 水環境中医薬品のLC-MS/MSによる一斉分析法の検討, 環境工学研究論文集, Vol. 43, pp. 73-82, 2006
- 6) 奥田隆, 小林義和, 八十島誠, 山下尚之, 田中宏明: 活性汚泥からの多種医薬品抽出方法について, 第43回環境工学研究フォーラム講演集, pp. 71-73, 2006.
- 7) 小林義和, 奥田隆, 山下尚之, 田中宏明, 田中周平, 藤井滋穂, 小西千絵, 宝輪勲: 都市下水の高度処理システムにおける医薬品の動態, 環境工学研究論文集, Vol. 43, pp. 65-72, 2006
- 8) 谷島利勝, 高田秀重: 医薬品起源化学物質の下水処理過程における挙動, 第37回日本水環境学会講演集, pp. 343, 2003.
- 9) Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N., Kroiss, H.: Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment, *Water Research* 39 (19), pp. 4797-4807, 2005.
- 10) Gros, M., Petrović, M., Barceló, D.: Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters, *Talanta* 70 (4), pp. 678-690, 2006.
- 11) 中田典秀, 宝輪勲, 小西千絵, 小森行也, 鈴木穰, 田中宏明: 河川流域における医薬品存在実態調査, 第43回環

- 境工学研究フォーラム講演集, pp. 110-112, 2006.
- 12) 大隈啓伸, 大野麻衣子, 花井義道, 益永茂樹: 下水処理場から河川への医薬品の流入と流下方向の収支, 第41回日本水環境学会講演集, pp. 395, 2007.
- 13) Joss, A., Keller, E., Alder, A.C., Göbel, A., McArdell, C.S., Temes, T., Siegrist, H.: Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment, *Water Research* 39 (14), pp. 3139-3152, 2005
- 14) Radjenovic, J., Petrovic, M., Barceló, D.: Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387 (4), pp. 1365-1377, 2007
- 15) 八十島誠, 小林義和, 中田典秀, 小森行也, 鈴木穰, 田中宏明: 下水処理場における人用抗生物質の挙動, 環境工学研究論文集, Vol. 42, pp. 357-368, 2005.
- 16) 奥田隆, 小林義和, 山下尚之, 田中宏明: 下水処理場における溶存態・懸濁態抗生物質の挙動, 土木学会第61回年次学術講演会, pp. 43-44, 2006.
- 17) Göbel, A., Thomsen, A., McArdell, C.S., Joss, A., Giger, W.: Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment, *Environmental Science and Technology* 39 (11), pp. 3981-3989, 2005.
- 18) Yu, J.T., Bouwer, E.J., Coelhan, M.: Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent, *Agricultural Water Management* 86 (1-2), pp. 72-80, 2006.

(2007. 5. 25 受付)

Behavior of Dissolved and Sorbed PPCPs in Wastewater Treatment

Takashi OKUDA¹, Yoshikazu KOBAYASHI¹, Naoyuki YAMASHITA¹
and Hiroaki TANAKA¹

¹Research Center for Environmental Quality Management, Kyoto University

In recent years, increasing attention has been paid to the fate of PPCPs in the aquatic environment. In this study, we selected 33 PPCPs as target compounds and conducted the surveys in three WWTPs and measured dissolved and sorbed concentration of 33 PPCPs to grasp the behavior in wastewater treatment. As a result, 17 dissolved compounds and 2 sorbed compounds (Levofloxacin and Mefenamic Acid) were detected in influent at more than 100ng/L. Acetaminophen, Theophylline, and Bezafibrate were suggested to be degradable in the biological process, while Sulpirid and Disopyramide were found to be difficult to remove. Carbamazepine was found to be adsorbed to the activated sludge and circulate the bioreactor and secondary clarifier, which suggest that Carbamazepine is less biodegradable. Ozonation process could decrease the concentration of Sulpirid and Disopyramide, which were difficult to be removed.