

◆ 報 文 ◆

下水処理場における内分泌かく乱物質の処理

斎野秀幸* 北中 敦** 中島英一郎***

1. はじめに

近年、河川中に微量に存在する内分泌かく乱物質(環境ホルモン)による生態系への影響(河川中の水生生物のメス化等)が懸念されている。建設省の平成10~12年度の内分泌かく乱物質に関する実態調査¹⁾によれば、下水処理場の放流水中からも、ノニルフェノール(以下、NP)や17βエストラジオール(以下、E2)等の内分泌かく乱物質が微量に検出されているため、下水処理場でも内分泌かく乱物質を極力除去していくことが望まれる。また、平成13年8月には環境省も正式にNPが環境ホルモンであると断定し、内分泌かく乱物質の問題はさらに注目されている。

そこで、本調査では各種排水を処理し水環境中に放流している下水処理場での内分泌かく乱物質の挙動を調査するとともに、その除去方法について検討したので報告する。

2. 調査の内容

2.1 下水処理場における挙動

2.1.1 調査方法

本調査では、実下水を用いた標準活性汚泥法(以下、標準法)及び嫌気-無酸素-好気法(以下、A2O法)の2つの下水処理パイロットプラントを用いて内分泌かく乱物質の挙動や除去性能を調べた。パイロットプラントの概要を表-1に示す。

対象とした内分泌かく乱物質は下水や下水処理
表-1 プラントの運転条件

処理法	標準法	A2O法
反応槽容量	2m ³ × 5槽	2.5m ³ × 4槽
処理水量 (m ³ /日)	27.0	24.1
HRT(*) (hr)	8.9	10.0
返送汚泥比	0.73	0.55
硝化液循環比	—	1.4
水温 (°C)	13.2-14.9	11.6-17.0

(*)「HRT」=水理学的滞留時間

水からの検出率、環境省の対応、海外の政府の対応などを考慮し、E2及びNPとした。NPは関連物質であるノニルフェノールエトキシレート(以下、NPEO)も測定し、酸化エチレン鎖の重合度によりnが4以下のもの及び5以下のものに分けて測定した。分析はマニュアル²⁾に基づき、E2はELISA法、NPはGC/MS法、NPEOはHPLC法で行った。

試料は最初沈殿池流出水(以下、初沈流出水)、各反応槽内、返送汚泥、返流水とし、必要に応じて遠心分離により水と汚泥を分離し、その両方に含まれる内分泌かく乱物質を分析した。

2.1.2 調査結果

内分泌かく乱物質の除去率を図-1に示す。この図には調査した3回の平均値を示している。E2とNPEOはいずれの処理方法でも除去率90%以上と安定して除去されていたが、NPは標準法で76%、A2O法で88%と処理方法によって除去率に違いが見られた。建設省の実態調査(中央値でE2は79%、NPは95%)と比較すると、このプラントではNPの除去率が低いものの、E2の除去率は高いものであった。なお、除去率は次の式で表す。

$$\text{除去率 (\%)} = \frac{\text{初沈流出水中濃度} - \text{処理水中濃度}}{\text{初沈流出水中濃度}}$$

図-2にはA2O法におけるE2とNPのプラント内での物質収支を示し、単位時間内に各槽を通過する内分泌かく乱物質の量を表している。E2は汚泥中にはあまり含まれず、水中から除去され

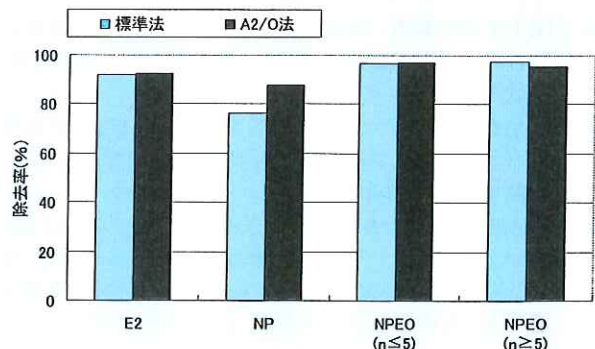


図-1 内分泌かく乱物質の除去率

Treatment Methods of Endocrine Disrupters at the Wastewater Treatment Plant

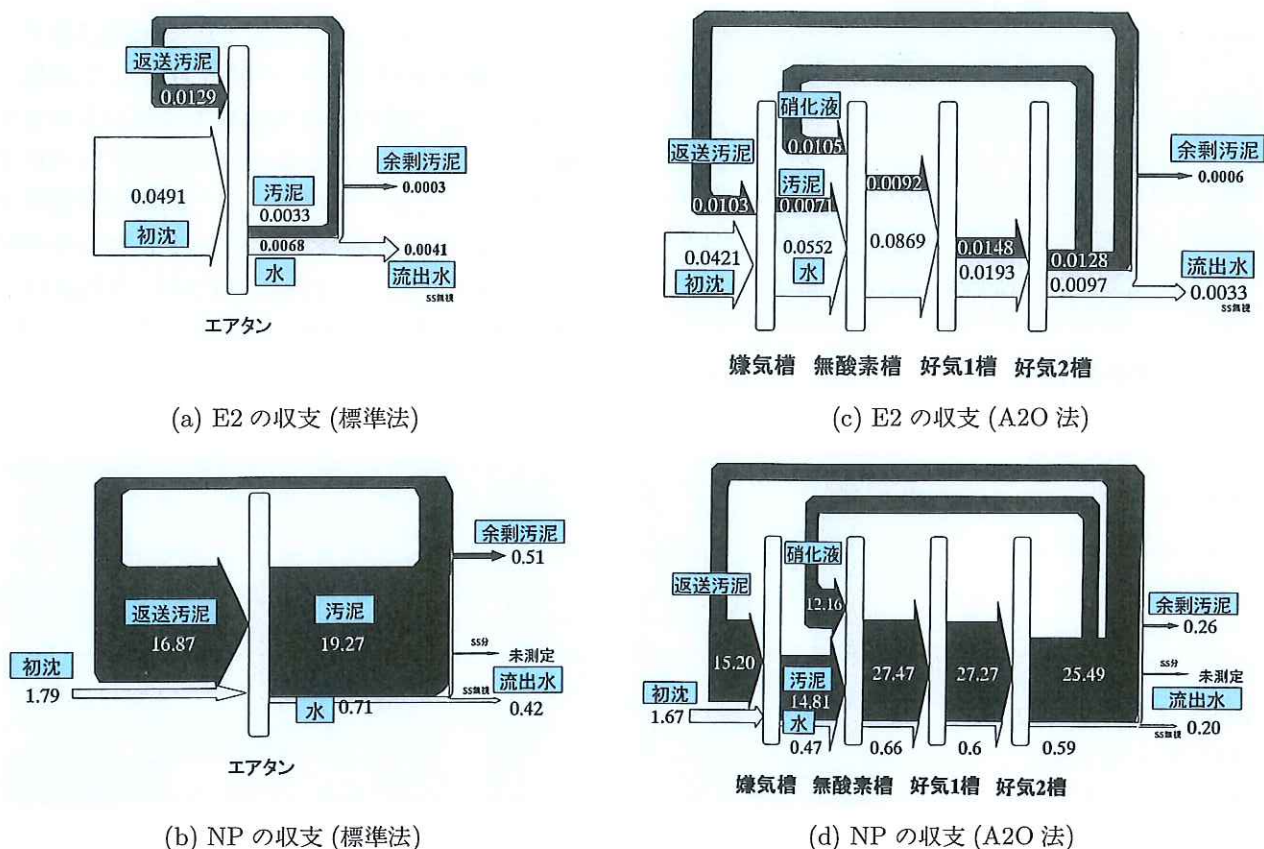


図-2 内分泌かく乱物質の収支 (mg/hr)

ていることがわかった。また、A2O法においては嫌気、無酸素槽では除去されておらず、好気槽から除去されていることがわかった。一方、NPは水中にはほとんど含まれず汚泥中に含まれていた。また、生物反応槽(図中ではエアタン、もしくは嫌気槽)へ流入した直後から水中のNPは汚泥中に移行していた。このことから、E2は水中、特に好気槽で好氣的微生物により分解されているが、NPは汚泥に吸着されることにより水中から除去されているものと考えられた。

2.2 SRT制御による内分泌かく乱物質の除去

下水処理場の運転管理において、SRT(固形物滞留時間)は重要な因子の一つである。SRTとは活性汚泥が処理プラントに滞在する時間を意味し、活性汚泥中に存在する微生物種を決定するものであるため、有機物や窒素の除去を行う場合には特に重要な因子となる。建設省(当時)の実態調査では、SRTが長い場合には内分泌かく乱物質の除去率は高くなっているものの、SRTが短い場合には除去率にばらつきが見られ全体的に除去率が低くなっている傾向が見られる。そこで、SRTを制御することにより内分泌かく乱物質の除去率が向上する

ことの検証実験を行った。

2.2.1 調査方法

「2.1 下水処理場における挙動」で用いた標準法の下水処理パイロットプラントを用い、同一流量(1.25m³/hr、HRT8時間)のもとでSRTを15日(10月実施)、10日(11月実施)、7日(12月実施)と変えて行った。運転条件及び一般水質項目は表-2、3に示す。試料は流入水、初沈流出水、反応槽1槽目(以下、反応槽1)、反応槽5槽目(以下、反応槽2)、処理水とした。試料は4時間ごとの24時間混合試料とし、反応槽1、反応槽2は採水するたびに遠心分離し、最終的に分離液を混合することにより混合試料を作成した。

分析項目はNP、ノニルフェノールエトキシレー

表-2 反応槽の水質データ

		水温 (°C)	pH	DO (mg/L)	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)
SRT 15日 (10/17)	反応槽 1		7.01	0.51		
	反応槽 2	20.6	6.96	1.27	2,230	1,850
SRT 10日 (11/14)	反応槽 1		6.94	0.97		
	反応槽 2	16.4	6.39	4.81	1,850	1,140
SRT 15日 (12/11)	反応槽 1		6.89	0.61		
	反応槽 2	13.1	6.20	2.84	1,490	1,220

表-3 処理水質

		BOD (mg/L)	SS (mg/L)	T-N (mg/L)	T-P (mg/L)
SRT 15 日 (10/17)	流入水	136.3	126.8	24.76	2.383
	処理水	4.1	5.5	19.1	1.579
SRT 10 日 (11/14)	流入水	119.0	133.3	22.9	2.495
	処理水	3.1	5.6	13.27	1.02
SRT 15 日 (12/11)	流入水	134.5	97.1	33.7	4.01
	処理水	9.1	10	18.4	1.814

ト(以下、側鎖が1~4のものをNPEO、側鎖が5以上のものをNPnEO)、E2、エストロン(以下、E1)とし、測定はマニュアル²⁾に準じてGC/MS法、HPLC法、ELISA法で行い、E2はLC/MS/MS法でも測定した。E1はLC/MS/MS法で測定した。

2.2.2 調査結果

分析の結果を表-4に示す。表中の「N.D.」は検出下限値未満、灰色塗りつぶしは定量下限値未満を表す。最初沈殿池では内分泌かく乱物質の除去は認められず、逆に上昇している場合もあった。SRT7日の反応槽1ではLC/MS/MS法によるE2、E1の濃度が上昇しており、特にE1の上昇は著しかった。ELISA法によるE2濃度は減少しているため、この原因は明らかでない。各採水箇所での除去率を図-3~5に示す。これは流入水に対する

除去率を示しており、検出下限値未満は100%除去されているものとし、定量下限値未満は棒グラフの上に★印を付けた上で参考値として記載した。NPでは、SRT15の反応槽1における除去率が低かった。これはもともとの流入水中のNP濃度が低かったため、SRT10、7と同程度の濃度まで除去されていた場合でも見かけ上除去率が低くなったものと考えられる。NPEO、NPnEOはSRTの差による違いは見られなかった。一方、E2

表-4 内分泌かく乱物質の分析結果(単位: µg/L)

		NP	NPEO	NPnEO	E2 (ELISA)	E2 (LC/MS/MS)	E1 (LC/MS/MS)
SRT15	流入	3.86	0.96	26.84	0.0288	0.0069	0.0204
	初沈流出	3.45	1.52	36.20	0.0360	0.0064	0.0220
	反応槽 1	2.49	0.04	3.35	0.0055	0.0016	N.D.
	反応槽 2	0.38	0.05	N.D.	0.0044	0.0043	0.0004
	放流	0.34	0.04	N.D.	0.0047	0.0024	N.D.
SRT10	流入	7.70	2.60	63.09	0.0273	0.0064	0.0221
	初沈流出	6.31	2.52	67.19	0.0294	0.0060	0.0218
	反応槽 1	1.05	0.18	9.88	0.0091	0.0015	0.0192
	反応槽 2	0.54	0.09	0.48	0.0030	N.D.	0.0012
	放流	0.40	0.09	0.32	0.0029	N.D.	0.0005
SRT7	流入	9.09	43.91	100.11	0.0508	0.0088	0.0222
	初沈流出	6.96	32.69	96.55	0.0498	0.0062	0.0208
	反応槽 1	1.02	3.17	15.30	0.0454	0.0095	0.0750
	反応槽 2	0.64	1.31	1.04	0.0068	N.D.	0.0005
	放流	0.42	1.20	0.54	0.0069	N.D.	0.0048

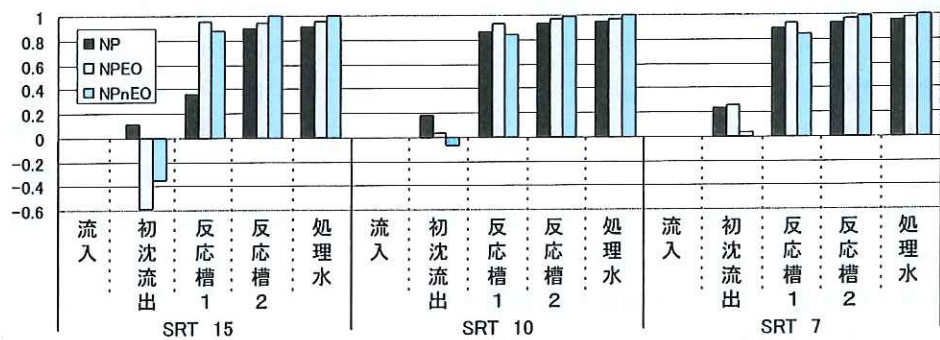


図-3 SRTの違いによるNP類の除去率

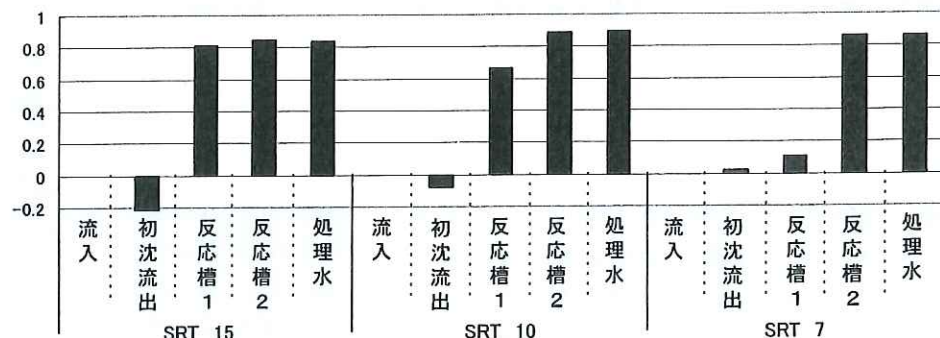


図-4 SRTの違いによるE2の除去率(ELISA法)

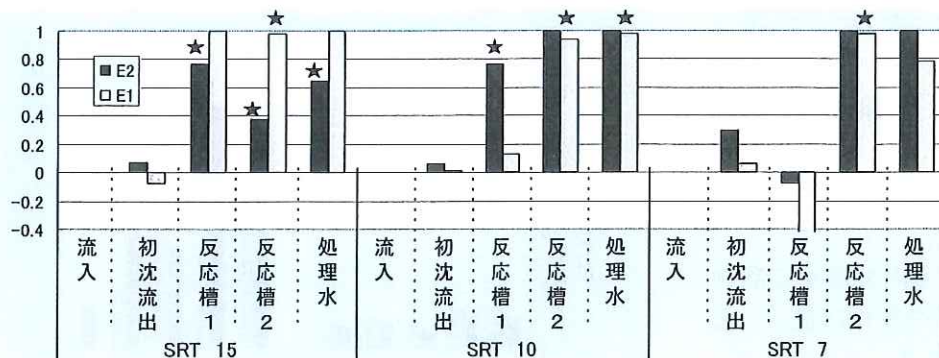


図-5 SRTの違いによるE2、E1の除去率(LC/MS/MS法)

(ELISA)はSRTに関わらず最終的にはほぼ除去されているものの、反応槽1での濃度はSRTの長さによって違いが現れ、SRTが短いほど反応槽1におけるE2濃度は高くなった。LC/MS/MS法によるE2分析では、定量下限値未満が多くはっきりした結果は見られなかったが、ELISA法による分析と似た傾向はあると考えられる。これらのことから、SRTが長い方がE2は速やかに除去されるものと考えられる。また、SRTに関わらず反応槽2ではNP、E2ともにほとんどが除去されていた。

「2.1 下水処理場における挙動」では、E2は好気槽で生物分解され、NPは活性汚泥中に吸着除去されることを指摘したが、そのことを踏まえれば、SRTを変化させると生物層が変化しE2分解性に変化が生じるが、活性汚泥に吸着されるNPはSRTには左右されないものと考えられる。ただし、今回はそれぞれ異なる時期に調査を行ったため(10月、11月、12月)表-2に示すように水温に差があり、これがE2の生物分解性に影響を及ぼした可能性があるため、今後さらに調査が必要であると考えられる。

2.3 物理化学的処理による内分泌かく乱物質の除去

下水処理場では通常の処理以上の水質を得る目的で、標準法やA2O法のような生物学的水処理の後段に付加的に物理化学的処理を行うことがある。そこで、内分泌かく乱物質対策として標準活性汚泥法の後段に物理化学的処理を施した場合の内分泌かく乱物質の除去率について検討した。

2.3.1 調査方法

対象とする原水は「2.1 下水処理場における挙動」で使用した標準活性汚泥法のパイロットプラントの二次処理水、もしくは実下水処理場(凝集剤添加循環式硝化脱窒法)の砂ろ過水とした。そ

れぞれの原水に通常の下水処理場で行われている塩素消毒、高度処理である凝集沈殿+ろ過処理、オゾン処理、活性炭処理について行った。なお、塩素やオゾンは酸化力を有しており、内分泌かく乱物

質のような有機物を分解することは十分予想できる。凝集沈殿+ろ過処理では主にSS(浮遊物質)やリンなどが除去されるが、内分泌かく乱物質がSSに吸着している場合には内分泌かく乱物質も同時に除去されると考えられる。活性炭処理は溶解性の有機物や色度の除去に用いられるが、内分泌かく乱物質が除去されることも考えられる。

(1) 塩素処理

二次処理水に次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加した。注入率は有効塩素濃度で0、1、5、10、20mg/Lとし、反応時間は通常の塩素混和池での反応時間である15分、及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で塩素を還元し分析した。

(2) 凝集沈殿+ろ過処理

ジャーテストにより凝集沈殿+ろ過処理での除去性能を調査した。二次処理水にPAC(ポリ塩化アルミニウム)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)でフロックを形成させた後、30分間静置しフロックを沈殿させた。静置後の上澄水をガラス繊維ろ紙(GF/B)でろ過した後に分析した。

(3) オゾン処理

下向流方式で下方注入によりオゾンを添加するオゾン処理塔を用いて連続実験を行った。原水には実下水処理場の砂ろ過水を使用した。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0、2、5、10mg/Lと設定した。なお、滞留時間は22.5分であった。

(4) 活性炭処理

下向流方式の活性炭処理装置で連続実験を実施した。原水には実下水処理場の砂ろ過水を使用した。活性炭は粒径が0.85~2.0mmの石炭系活性炭またはヤシ系活性炭を用い、充填容量は17.7L、

流量は120L/hrと設定した。なお、活性炭への接触時間は9分であった。

以上の分析はこれまでと同様にマニュアル²⁾に基づいておこなった。

2.3.2 調査結果

(1) 塩素処理

図-6、7に塩素処理による内分泌かく乱物質の濃度変化を示す。E2の分解率は低く、塩素注入率による変化も特に見られなかった。一方、ESは塩素注入率1mg/L以外の場合には分解されており、塩素注入率が高くなるほどその分解率も高くなっていった。

NPは15分接触の場合では濃度変化が見られなかったが、24時間接触では塩素注入率に応じて濃度が減少していった。一方、NPEOは塩素注入率1、5mg/Lの場合に高濃度となった。この原因として、SSに吸着していた物質が溶出することやなんらかの化学反応によりNPEOが生成することなどが考えられるが、明らかではない。

下水処理場における一般的な塩素消毒では注入率2mg/L、接触時間15分程度であるが、この程度では内分泌かく乱物質の除去はできていなかった。

(2) 凝集沈殿+ろ過処理

図-8、9に凝集沈殿+ろ過処理による内分泌かく乱物質の濃度変化を示す。凝集沈殿+ろ過処理では、E2、ESがあまり除去されていないのに対し、NP類は除去されており、凝集剤添加量とともに除去率が高くなっている傾向があった。凝集沈殿+ろ過処理では主にSSが除去されるが、活性汚泥に吸着すると考えられる(すなわちSSにも吸着している可能性が高いと考えられる)NP類は除去されているのに対し、水中に溶解しているE2は除去されていないものと考えられた。

(3) オゾン処理

表-5にオゾン処理による内分泌かく乱物質及び有機物の除去率を示す。有機物(TOC)の分解はほとんど見られなかったのに対し、内分泌かく乱物質の除去率は高かった。特にE2は95%以上、ESは定量下限値以下まで分解されており、内分泌かく乱物質の除去が効果的に行われているものと考えられた。

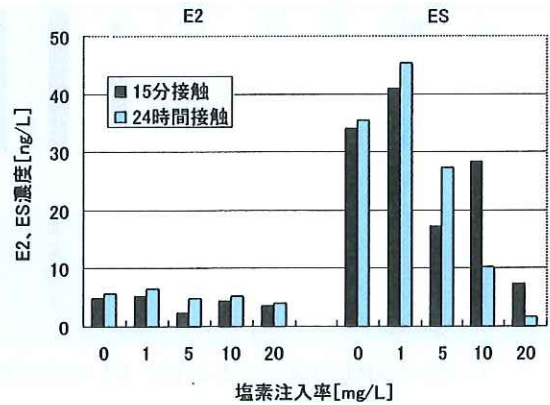


図-6 塩素処理による E2 類の濃度変化

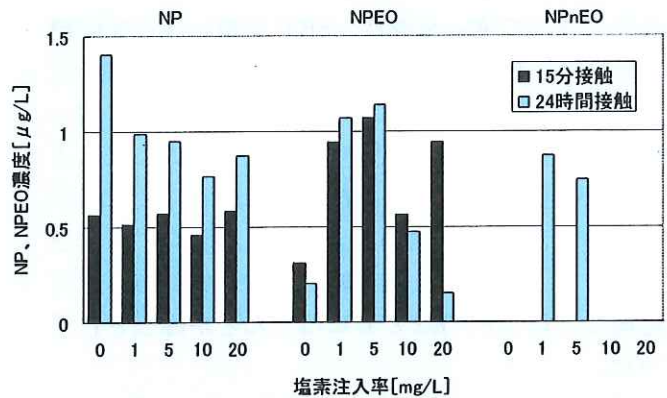


図-7 塩素処理による NP 類の濃度変化

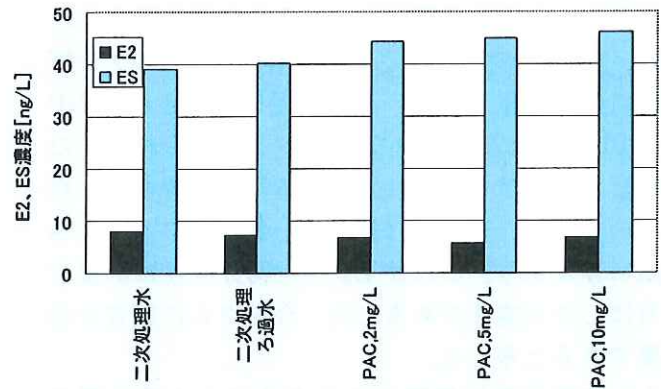


図-8 凝集+ろ過による E2 類の濃度変化

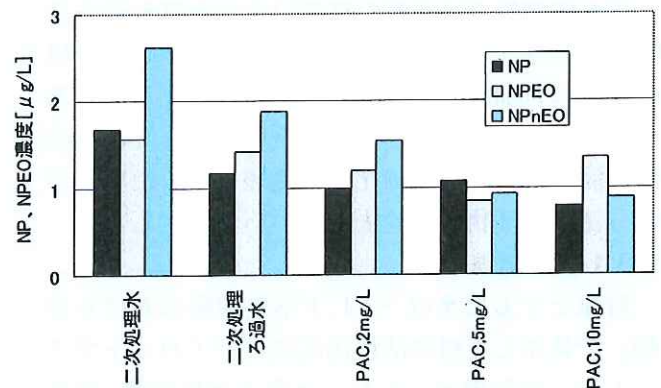


図-9 凝集+ろ過による E2 類の濃度変化

(4) 活性炭処理

活性炭処理実験では、約 90 日にわたる連続実験を行った。結果を図-10、11 に示す。E2 は原水中の濃度が高くともそれに影響されずに良好に除去

表-5 オゾン処理による各指標の除去率

E2	96
ES*1	100
NP	64
NPEO*2	—
NPnEO*3	100
TOC	9

*1 処理水が定量下限値未満
 *2 原水、処理水が検出下限値未満
 *3 処理水が検出下限値未満

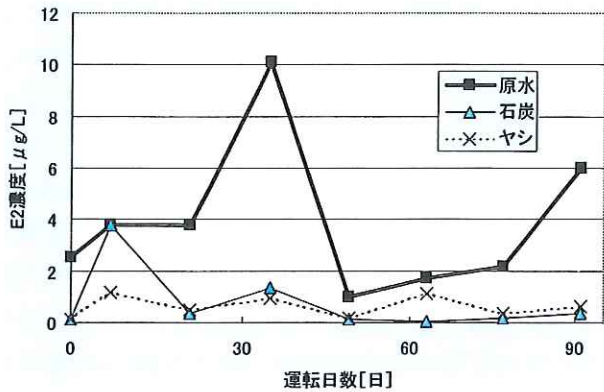


図-10 活性炭による E2 の除去特性

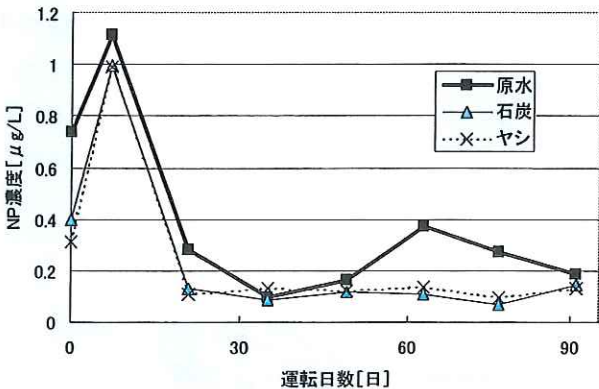


図-11 活性炭による NP の除去特性

されていた。NP も E2 の除去率には劣るものの良好に除去されていた。したがって、オゾン処理と同様に効果的な内分泌かく乱物質の除去方法であると考えられた。

3. まとめ

本調査では内分泌かく乱物質について、下水処理場での挙動、SRT 制御による除去方法の検討、物理化学処理による除去方法の検討を行った。その結果、以下のことが分かった。

- (1) 標準活性汚泥法、A2O 法ともに E2 は 90% 以上、NP は 80% 程度除去されていた。
- (2) E2 は好気槽において分解されていたが、NP は生物反応槽直後に活性汚泥に吸着されることにより除去されていた。
- (3) SRT を変化させた場合に、最終的な内分泌かく乱物質の除去性能に差は見られなかったが、SRT が長い場合の方が速やかに E2 が除去されている傾向があった。ただし、本調査からは、建設省の実態調査に見られたような、SRT が短い場合のばらつきについては検証できなかった。
- (4) 塩素消毒では内分泌かく乱物質はほとんど除去されないことがわかった。
- (5) 物理化学的水処理では、E2 を除去する場合にはオゾン処理、活性炭処理が有効であり、NP を除去する場合には凝集沈殿+ろ過処理が有効であることがわかった。

参考文献

- 1) 国土交通省都市・地域整備局下水道部：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 概要版, 2001.
- 2) 建設省都市局下水道部監修：下水道における内分泌攪乱化学物質水質調査マニュアル, 日本下水道協会, 1999.

斎野秀幸*



国土技術政策総合研究所下水道研究部下水処理研究室研究官
 Hideyuki SAINO

北中 敦**



(前) 下水処理研究室交流研究員
 Atsushi KITANAKA

中島英一郎***



同 下水処理研究室長
 Hideichiro NAKAJIMA