

◆特集：下水道が守る水、環境、資源の循環◆

## 下水処理工程における溶存酸素濃度条件が 女性ホルモン除去に与える影響

岡安祐司\* 小森行也\*\* 鈴木 穰\*\*\*

### 1. はじめに

英国の下水処理場下流の河川におけるローチの雌性化が社会問題化して以来、国内外で、下水道における女性ホルモン（エストロゲン）様物質に関する様々な調査が行われており、その水環境中の濃度とエストロゲン様作用の強度の情報から、人畜由来の遊離体エストロゲン（女性ホルモンである $17\beta$ -エストラジオール（E2）、その分解代謝物であるエストロン（E1））や経口避妊薬の成分である合成エストロゲン（ $17\alpha$ -エチニルエストラジオール（EE2））が原因物質として主に注目されている。英国環境庁（UKEA）からは、水環境中での水生生物への予測無影響濃度（PNEC：Predicted No-Effect Concentration）として、 $E2 = 1\text{ng/l}$ 、 $E1 = 3 \sim 5\text{ng/l}$ 、 $EE2 = 0.1\text{ng/l}$ が提案されており<sup>1)</sup>、下水処理水中のこれらの物質の濃度の管理が求められつつある状況である。

国内20カ所の標準活性汚泥法の下水処理場を対象とした水質チームによる実態調査結果<sup>2)</sup>（図-1.1および図-1.2）では、下水処理水中のE1濃度（図-1.2）は、最低値と最高値の間には2オーダーほどの差があり、英国で提案されているPNECの10倍を超

える確率が半分近くあることが示されている。

また、長期間にわたる標準活性汚泥法パイロットプラントの観察結果では、図-2に示すように下水処理工程の後段部分における溶存酸素（DO）濃度の状況によって、下水処理水中のE1の濃度が大きく左右されることが示唆されている。

そこで、本調査では、下水処理水中のE2、E1を安定的に除去できる運転条件を発見するため、わが国の大部分の下水処理場で採用されている標準活性汚泥法の、高水温期の代表的な運転方法である硝化促進型運転を再現し、下水処理工程におけるDO濃度の条件とE2、E1、EE2の除去特性との関係を把握した。

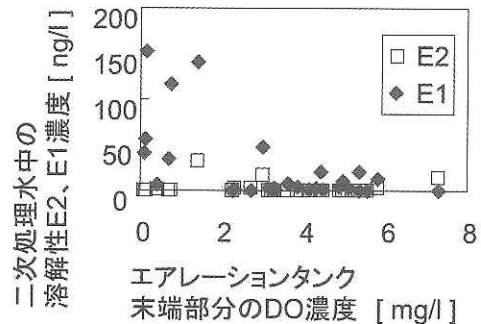


図-2 標準活性汚泥法パイロットプラントにおけるエアレーションタンク末端部分のDO濃度と二次処理水中のE2、E1濃度の関係

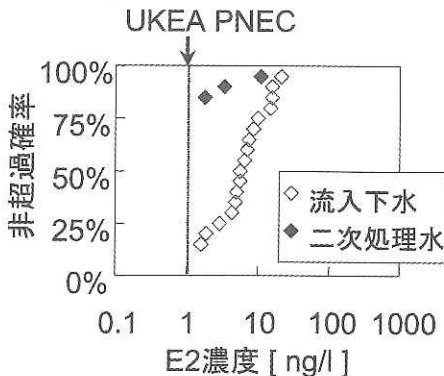


図-1.1 下水中のE2濃度の累積頻度<sup>2)</sup>

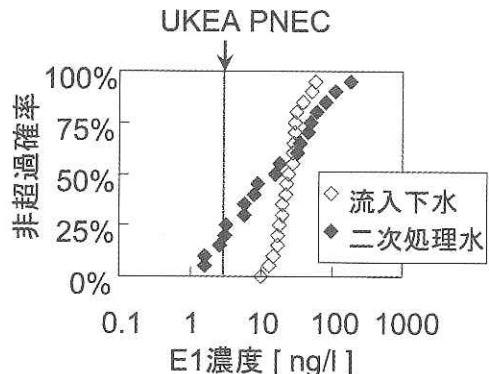


図-1.2 下水中のE1濃度の累積頻度<sup>2)</sup>

Conditions of Dissolved Oxygen Concentration for Effective Removal of Natural and Synthetic Estrogens in Sewage Treatment Process

## 2. DO濃度の条件とエストロゲンの除去特性の関係把握

本調査で測定対象とした物質は、女性ホルモンのE2、その代謝生成物であるE1、合成エストロゲンのEE2の3物質である。これらの対象物質の下水中の濃度は、固相抽出-液体クロマトグラフタンデム質量分析法(LC/MS/MS)により測定した。測定条件、検出下限値、標準物質の添加回収率などの詳細は文献<sup>2),3)</sup>のとおりである。

なお、試料保存時の変質を防止するために、水試料は採水後直ちに、活性汚泥混合液試料は20分間程度静置後、上澄水を採水し、GF/Bろ紙によりろ過した。ろ液には、酸化防止のために11あたり1gのアスコルビン酸を添加し、直ちに冷蔵保存した。分析は採水後2日以内に固相抽出までを実施した。なお、今回の検討ではSS中に含まれる対象物質については測定していない。また、DOC、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ および、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ の各濃度を併せて測定した。

### 2.1 エアレーションタンク流下過程を再現した回分実験

#### 2.1.1 実験内容

下水処理場のエアレーションタンクにおけるE2、E1、EE2の変化を考察するために、押し出し流れ型のエアレーションタンクにおける流下過程を再現する好気回分実験(実験時間:8h)を実施した。

実験装置は、攪拌機を備えた容量150Lのステンレス製容器を3系列準備し、各系列に均等となるように、最初沈殿池流出水55Lと返送汚泥25Lを注入し攪拌した。最初沈殿池流出水および返送汚泥は、茨城県霞ヶ浦流域下水道湖北処理場の流入下水を用いた標準活性汚泥法パイロットプラント(エアレーションタンク規模10m<sup>3</sup>)より入手した。なお、パイロットプラントの運転条件は、SRT=約10日、HRT=8時間であり、硝化が十分に進行していた。

3系列のうち1系列は攪拌のみを実施する嫌気系とした。また、他の2系列では、エアストーンを通じてエアポンプにより曝気し、併設した溶存酸素計の指示値と連動して曝気風量を調整することにより、1系列を溶存酸素濃度が最終的にほぼ0.5mg/l以下になるように、また、残りの1系列を溶存酸素濃度が最終的にほぼ3.0mg/l以下になるように制御した。各系列において、実験前後の

MLSS濃度およびMLVSS濃度(ガラス繊維ろ紙法)を測定するとともに、2時間間隔で活性汚泥混合液を採取し、E2、E1、EE2、DOC、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ および、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ の各濃度を併せて測定した。なお、本検討は8月に実施した。実験実施時の反応水槽の水温は27~29℃であった。また、実験日以前の3日間は、降雨は無かった。

#### 2.1.2 結果と考察

##### ①嫌気系

図-3.1に反応槽溶液のpH、DO濃度の変化を、図-4.1に反応槽溶液のDOCおよび溶解性窒素の各態の濃度変化を示す。E2、E1は、図-5.1に示すように、実験開始時にE2(6.2ng/l)、E1が検出され、E2濃度は実験期間中に検出下限値(2.2ng/l)以下にまで低下したが、E1は減少せず、むしろ増加する傾向であった。なお、EE2(検出下限値0.5ng/l)はいずれの試料においても検出されなかった。

##### ②曝気工程終了時のDOを0.5mg/lに制御した系列

図-3.2に反応槽溶液のpH、DO濃度の変化を示す。本系列では攪拌に加えて曝気を実施したが、曝気開始当初は供給した溶存酸素が直ちに消費され、見かけ上嫌気状態となった。1時間経過後以降DO濃度が上昇し始め、曝気開始後6時間後には、設定値である0.5mg/lに到達した。以降はほぼ0.5mg/lとなるよう風量を制御した。

図-4.2に反応槽溶液中のDOCおよび溶解性窒素の各態の濃度変化を示す。DO濃度が0.5mg/l以下であったが硝化は進行した。E2濃度は、図-5.2に示すように、疑似嫌気条件下においても減少し、2時間後には検出下限値(E2:2.2ng/l)以下になった。一方E1濃度は、実験期間中を通じて大きな変化は見られなかった。なお、EE2(検出下限値0.5ng/l)はいずれの試料においても検出されなかった。

##### ③曝気工程終了時のDOを3.0mg/lに制御した系列

図-3.3に反応槽溶液のpH、DO濃度の変化を示す。本系列でも、②と同様に曝気開始当初は供給したDOが直ちに消費され、疑似的な嫌気状態となったが、1時間経過後以降DOが観測され始め、曝気開始後7時間後には、設定値である3.0mg/lに到達し、以降はほぼ3.0mg/lとなるよう風量を制御した。

図-4.3に反応槽溶液中のDOCおよび溶解性窒素の各態の濃度変化を示す。②に比べてやや早く硝化は進行した。E2濃度は、図-5.3に示すよう

に、疑似嫌気条件下においても減少し、4時間後には検出下限値以下になった。一方E1濃度は、実験開始後6時間後までは大きな変化が見られなかったが、DO濃度が上昇した時点で急激な低下が観測された。

以上をまとめると、E2濃度は、DO濃度にかかわらずエアレーションタンク内で低下すると考えられる。一方、E1濃度の減少は、硝化の進行の有無にかかわらず、DO濃度がある程度高くなければならならず、また、嫌気条件下では変わらないかやや増加すると考えられる。EE2（検出下限値0.5ng/l）はいずれの試料においても検出されなかった。

## 2.2 最終沈殿池、汚泥返送系を再現した回分実験

### 2.2.1 実験内容

下水処理場では、エアレーションタンクで易分解性有機物の除去を行った後、最終沈殿池において活性汚泥を沈降させ、上澄みの処理水と返送汚泥とに分離する。この段階ではエアレーションを行わないため活性汚泥中の微生物の内生呼吸によりDOが消費される。本実験では、この段階におけるE2、E1、EE2の変化を考察するために、エアレーションタンク流出液を用いた回分実験（実験時間：10h）を実施した。エアレーションタンク流出液は、茨城県霞ヶ浦流域下水道湖北処理場の流入下水を用いた標準活性汚泥法パイロットプラント（有効水深2m、エアレーションタンク規

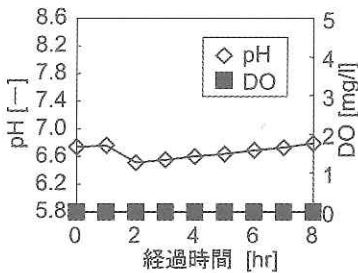


図-3.1 嫌気系でのpH、DO濃度の時間変化

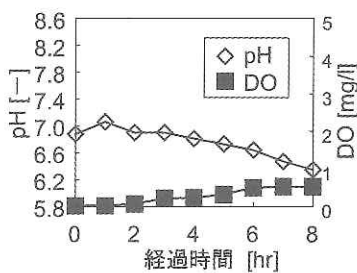


図-3.2 DO ≤ 0.5mg/l制御系でのpH、DO濃度の時間変化

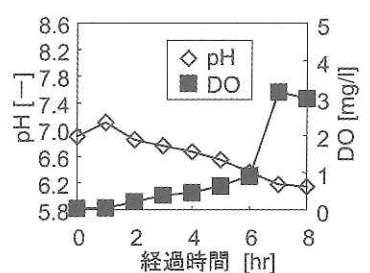


図-3.3 DO ≤ 3.0mg/l制御系でのpH、DO濃度の時間変化

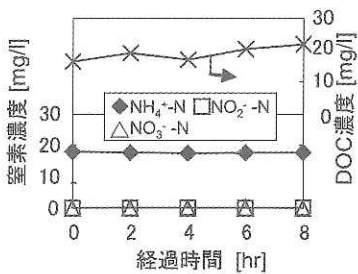


図-4.1 嫌気系でのDOC、溶解性窒素濃度の時間変化

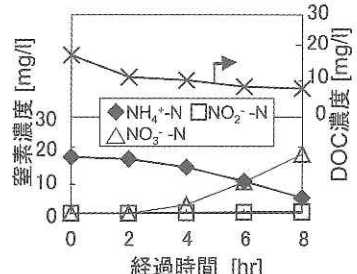


図-4.2 DO ≤ 0.5mg/l制御系でのDOC、溶解性窒素濃度の時間変化

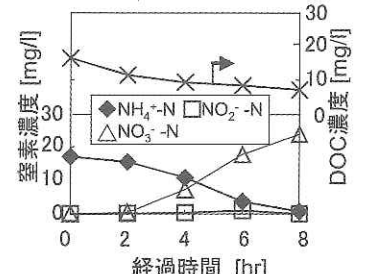


図-4.3 DO ≤ 3.0mg/l制御系でのDOC、溶解性窒素濃度の時間変化

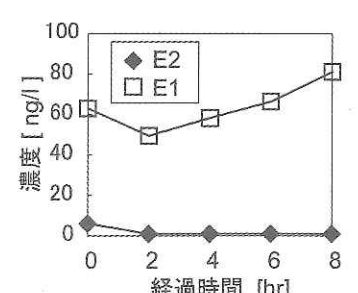


図-5.1 嫌気系での溶解性E2、E1濃度の時間変化

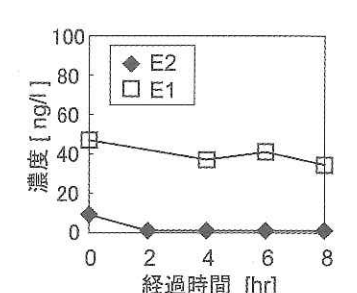


図-5.2 DO ≤ 0.5mg/l制御系での溶解性E2、E1濃度の時間変化

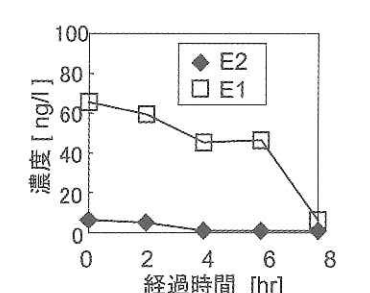


図-5.3 DO ≤ 3.0mg/l制御系での溶解性E2、E1濃度の時間変化

模 10m<sup>3</sup>、HRT = 8hr) より入手した。

回分実験装置は、容量 150L のステンレス製容器を用い、実験開始時にエアレーションタンク流出液を 80l 充填し、曝気は行わず攪拌機により攪拌し、無酸素条件を作成した。実験前後の MLSS 濃度および MLVSS 濃度を測定するとともに、1.5 時間間隔で活性汚泥混合液を採取し、E2、E1、EE2、DOC、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N および、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N の各濃度を測定した。なお、本検討は 11 月の硝化促進型運転時に実施した。実験実施時の反応水槽の水温はそれぞれ 19~22℃ であった。また、実験日以前の 3 日間は、降雨は無かった。

2.2.2 結果と考察

表-1 および図-6 に、回分実験用活性汚泥を採取時の、パイロットプラントにおける運転状況および水質分析結果を示す。パイロットプラントのエアレーションタンクは、押し出し流れの再現のために流下方向に AT-1 から AT-4 までの 4 区画に分割されている。なお、いずれの試料もスポットサンプルである。

エアレーションタンクでは硝化が促進し、エアレーションタンク流出液 (AT-4) 中の溶解性窒素の形態は硝酸性窒素となっていた。二次処理水は、スカムが一部試料に混入した関係で、SS 濃度、アンモニア性窒素濃度がやや高い値となっていた。エアレーションタンク内 (AT-1~AT-4) の E2、E1 は、エアレーションタンク前段で検出されたが、エアレーションタンク流出液 (AT-4) では検出されなかった。また、EE2 はいずれの試料においても検出されなかった。

図-7 に、回分実験反応槽溶液の DOC および溶解性窒素各態の濃度変化を示す。内生脱窒に起因すると考えられる硝酸性窒素の減少と、アンモニア性窒素の生成が観察された。

図-8 に E2 および E1 の濃度の経時変化を示す。E2 濃度は、実験開始 30 分経過後には検出されなかったが、その後は増加の一途を辿り、6.5 時間後には 245.9ng/l にまで達した。E1 濃度は、実験開始後 30 分後に既に 75.9ng/l であり、E2 同様、実験期間中増加の一途を辿り、6.5 時間後には 5571.8ng/l にまで達した。なお、E1 濃度の測定結果は、検量線範囲を超えていたため、外挿により求めたものであり、数値の信頼性は低いものと考えられる。EE2 はいずれの試料でも検出されなかった (検出下限値 0.2ng/l)。

表-1 パイロットプラントの運転状況および水質分析結果

採取箇所	pH	MLDO	SS mg/l	VSS mg/l	DOC mg/l	NH <sub>4</sub> -N mgN/l	NO <sub>2</sub> -N mgN/l	NO <sub>3</sub> -N mgN/l
流入下水	-	-	243	207	44.6	28.53	n.d.	0.00
沈後水	6.72	-	157	132	41.1	26.74	n.d.	0.00
AT-1	6.68	0.00	-	-	7.9	11.32	n.d.	0.06
AT-2	6.41	0.10	-	-	7.0	5.38	0.15	3.75
AT-3	6.26	0.26	-	-	6.7	n.d.	n.d.	8.63
AT-4	6.00	3.00	1740	1480	9.3	n.d.	n.d.	9.57
二次処理水	6.07	-	25	21	9.6	3.14	n.d.	8.73
余剰汚泥	-	-	4280	3560	-	-	-	-

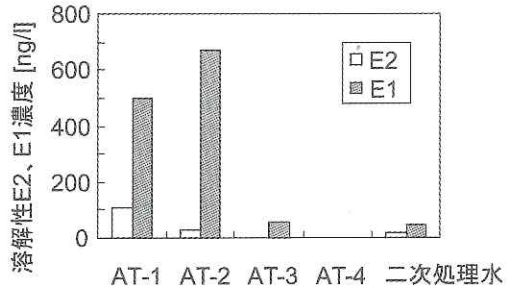


図-6 パイロットプラント各槽における E2、E1 の分析結果

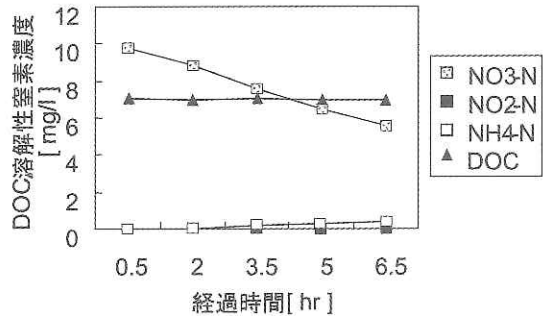


図-7 回分実験での、DOC、溶解性窒素濃度の経時変化 E2、E1 の分析結果

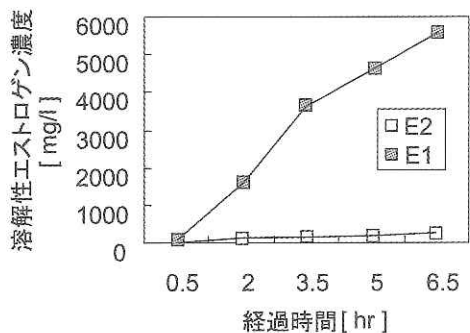


図-8 回分実験での、溶解性 E2、E1 濃度の経時変化

2.3 エアレーションタンク後段を無酸素条件に設定した連続実験

2.3.1 実験内容

これまでの検討において、下水処理水中のE2、E1濃度は、エアレーションタンク末端部や最終沈殿池のDO濃度に大きく影響されることが明らかとなった。現在、実用化されている下水処理方式の中には、エアレーションタンク末端部を無酸素条件とする運転方法として、硝化内生脱窒法があり、本運転方法では、エストロゲンの除去率が低いことが危惧される。そこで、ここでは、硝化内生脱窒法を想定した連続実験を行い、E2、E1、EE2の挙動について検討した。

連続実験は、茨城県霞ヶ浦流域下水道湖北処理場内の実験施設室内に設置した標準活性汚泥法実験プラント（有効水深2m、最初沈殿池容量0.5m<sup>3</sup>、反応槽容量2m<sup>3</sup>、最終沈殿池容量0.5m<sup>3</sup>、HRT = 8時間、SRT = 約10日、返送比 = 0.4）を用いて実施した。なお、本報告の連続実験は、夏季の3週間に行われたものであり、期間中の水温は25～27℃程度であった。また、本実験では、反応槽①から反応槽④までの4つに区切った反応槽のうち末部の反応槽④における送風を、最低限搅拌が行える程度に絞り、擬似的な無酸素状態とした。

2.3.2 結果と考察

実験期間中の反応槽の平均汚泥濃度はMLSS/VSS = 1575/1230mg/lであった。図-9に示すように、二次処理水中の溶解性窒素の形態は98%以上を硝酸性窒素が占め、概ね硝化が進行していた。また、反応槽末部の無酸素条件（図-10）下では、わずかに内生脱窒が観察された。

E2およびEE2は、いずれの試料においても検出されなかった。E1濃度は、図-11に示すように、好気条件下では流下方向に沿って減少する傾向が見られたが、無酸素槽および最終沈殿池では増加する傾向が見られた。

3. まとめ

本調査では、標準活性汚泥法の高水温期の代表的な運転方法である硝化促進型運転を再現し、下水処理工程におけるDO濃度の条件とエストロゲン関連物質の除去特性との関係を把握した。

1) エアレーションタンクにおける流下過程を再現するために行ったDO濃度を制御した好気回分実験では、①嫌気条件下では、E2濃度は減少し、E1濃度はやや増加する傾向が見

られた。②曝気工程終了時のDO濃度を0.5mg/lに制御した系列では、硝化が進行し、E2濃度の減少は観察されたが、E1濃度は大きな変化は見られなかった。③曝気工程終了時のDO濃度を3.0mg/lに制御した系列では、硝化が進行し、E2濃度の減少は見られたが、DO濃度が低い段階ではE1濃度の変化が見られなかった。しかし、DO濃度が3mg/l程度に達した時点で急激に減少した。

2) 最終沈殿池や返送汚泥系などの、下水処理場の生物処理工程後段を再現した、エアレーションタンク流出液を用いた無酸素条件下での回分実験では、6.5時間の実験期間中に、溶解性E2、E1濃度が著しく上昇する現象が

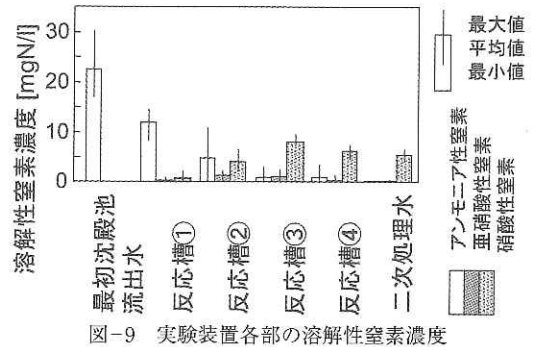


図-9 実験装置各部の溶解性窒素濃度

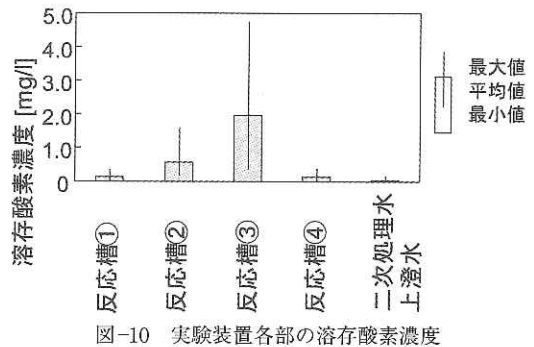


図-10 実験装置各部の溶解性窒素濃度

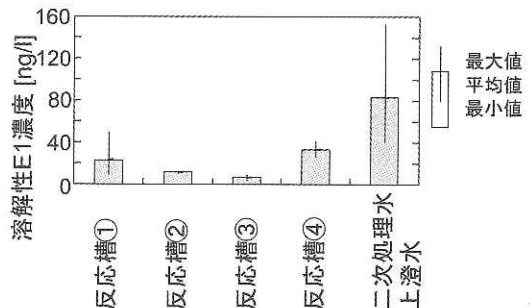


図-11 実験装置各部の溶解性E1の濃度

表-2 硝化促進型活性汚泥法の各条件下における溶解性E2、E1、EE2の濃度変化の特性

		溶存酸素濃度				
		無し	低い (0.5mg/l程度)	高い (3mg/l程度)		
易分解性 有機物	あり	E2	↘	↘		
		E1	↗	→		
		EE2	※	※	↘	
	なし	E2	↗	※	※	
		E1	↑	→	←	
		EE2	※	※	※	

↑ 急激に増加  
 ↗ わずかに増加  
 ↘ わずかに減少  
 ↓ 急激に減少  
 ※ 非検出

➡ 下水処理工程における活性汚泥の流れ

観察された。

- 3) 硝化内生脱窒法を想定した連続実験では、E1濃度は好気槽では減少する傾向が見られたが、無酸素槽および最終沈殿池で増加する傾向がみられた。

以上の結果を表-2にまとめる。下水処理水中に検出される頻度が高いE1の濃度は、エアレーションタンクや最終沈殿池におけるDO濃度に大きく依存すると推定される。下水処理水中のE1濃度を低下させるためには、エアレーションタンク末端部分でのDO濃度を高く設定し、最終沈殿池におけるDO濃度の低下を抑えることが現実的かつ効果的な対応であると考えられる。

今後は、低水温期の標準活性汚泥法や他の処理方法におけるE2、E1、EE2の除去特性の把握を行う予定である。また、E1およびE2の濃度増加の要因については、活性汚泥に吸着されたものの脱着や、嫌気呼吸（発酵）に伴う代謝産物としての生成などが考えられ、吸着態や前駆物質の挙動を含めた全体像の把握も必要であると考えられる。

Waters, Research and Development Technical Report P2-T04/1, 2002

- 2) K. Komori, H. Tanaka, Y. Okayasu, M. Yasojima and C. Sato : Analysis and occurrence of estrogen in wastewater in Japan, Water Science and Technology, Vol. 50, No. 5, pp.93-100, 2004
- 3) (社)下水道協会：下水試験方法（追補暫定版）—内分泌攪乱化学物質編及びクリプトスポリジウム編—2002年版—, p275-299, 2002
- 4) 岡安祐司、小森行也、鈴木 稔：下水処理工程におけるエストロゲン関連物質の変化に与えるDO濃度の影響、第42回下水道研究発表会講演集, pp.64-66, 2005
- 5) 岡安祐司、小森行也、鈴木 稔：活性汚泥処理におけるエストロゲンの挙動について、第40回日本水環境学会年会講演集, pp.247, 2006
- 6) 岡安祐司、中田典秀、小森行也、鈴木 稔：活性汚泥処理の運転条件とエストロゲンの挙動の関係について、第43回下水道研究発表会講演集, pp.64-66, 2006

参考文献

- 1) UK Environment Agency : Proposed Predicted-No-Effect-Concentrations (PNECs) for Natural and Synthetic Steroid Oestrogens in Surface

岡安祐司\*



独立行政法人土木研究所つくば  
中央研究所水環境研究グループ  
水質チーム主任研究員  
Yuji OKAYASU

小森行也\*\*



独立行政法人土木研究所つくば  
中央研究所水環境研究グループ  
水質チーム総括主任研究員  
Koya KOMORI

鈴木 稔\*\*\*



独立行政法人土木研究所つくば  
中央研究所水環境研究グループ  
水質チーム上席研究員  
Yutaka SUZUKI