

## 汚泥に対する外因性内分泌攪乱化学物質の 吸着・脱着特性とその測定方法

○小川 浩<sup>1</sup>、北條綾子<sup>2</sup>、金子 匠<sup>2</sup>、宮田直幸<sup>2,3</sup>、岩堀恵祐<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>財団法人日本環境整備教育センター

<sup>2</sup>静岡県立大学大学院生活健康科学研究科環境物質科学専攻

<sup>3</sup>静岡県立大学環境科学研究所

**概要：**合併処理浄化槽に流入あるいは躯体からの溶出が予想される17β-エストラジオール(E2)とビスフェノールA(BPA)を対象物質として、超音波処理による汚泥からの吸着・脱着特性を検討した結果、両物質とも超音波処理による汚泥からの脱着が確認できた。また、添加濃度の上昇に伴い、汚泥への吸着量は直線的に増加し、MLSS濃度が低いほど汚泥に吸着されやすい傾向を示した。得られた結果から、生活排水処理システムでは、外因性内分泌攪乱化学物質(EDC)の汚泥吸着が重要な役割を担っていることが示唆された。

**キーワード：**外因性内分泌攪乱化学物質、生活排水処理システム、汚泥、吸着、し尿

### 1. はじめに

下水処理施設や合併処理浄化槽に代表される生活排水処理システムには、し尿や生活雑排水、あるいは一部の工場排水が流入するので、人間活動に由来する外因性内分泌攪乱化学物質(EDC)や環境ホルモン活性に大きく関与する女性ホルモン(エストロン(E1)、17β-エストラジオール(E2)、エストリオール(E3))、非意図的生成物であるEDCが流入水中に混入している可能性は高い。

このため、下水処理施設でのEDCの実態調査が行われ、流入水と放流水中に25種類のEDCが確認されてきた<sup>1)</sup>が、施設内での動態を明らかにするには至っていない。また合併処理浄化槽での調査はまだ緒についたばかりで、その実態・動態把握は急務であり、しかも躯体の大半がガラス繊維強化プラスチック(FRP)製であることから、ビスフェノールA(BPA)やフタル酸エステルなどの可塑剤が溶出する可能性も危惧されている。

生活排水処理システムの主体は生物処理であるので、システム内でのEDCの動態には、好気・嫌気状態の汚泥が深く関与しているはずである。つまり、EDCの汚泥への吸着・分解、また汚泥からの脱着は、そのシステム内での動態を評価する上で極めて重要である。汚泥中のEDC測定は、一般的に、ろ過後のフィルター残渣をソックスレー抽出し、不活化したシリカゲルカラムで精製分離してからGC-MSにより行っている<sup>2), 3)</sup>が、抽出に長時間を要し、操作も煩雑であるため、簡便な手法の開発が望まれている。

そこで演者らは、合併処理浄化槽に流入あるいは躯体からの溶出が予想されるE2とBPAを対象物質として、超音波による前処理で汚泥から対象物質を脱着できると考え、その汚泥に対する吸着・脱着特性を先ず検討した。次に、前処理条件を特定し、汚泥中のEDC測定に関する簡便法を提案するとともに、生活排水処理システムでのEDCに対する汚泥の役割を考察する。

## 2. 実験材料並びに方法

### (1) 実験材料

E2 及び BPA の標準品として関東化学(株)製の環境分析用試薬を使用し、また供試汚泥は肉エキス・ペプトン主体の合成下水で長期間 Fill and Draw 方式により馴養した活性汚泥を用いた。

### (2) 試料の調製

所定濃度に蒸留水で調製した E2 標準溶液 (0.05 $\mu\text{g/L}$ 、0.20 $\mu\text{g/L}$  と 1.00 $\mu\text{g/L}$ ) と BPA 標準溶液 (10 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$  と 100 $\mu\text{g/L}$ ) をそれぞれ 500mL、また MLSS 濃度が約 2,000mg/L の活性汚泥を重力濃縮・洗浄で概ね 3,000mg/L、6,000mg/L と 12,000mg/L に調製した活性汚泥混合液をそれぞれ 3,000 mL 用意し、実験に供した。

### (3) 実験方法

先ず、E2 と BPA 測定に及ぼす超音波処理の影響を検討するため、各標準溶液 5mL を試験管にそれぞれ分取し、処理時間 15 分、30 分と 60 分で超音波処理 (株)トミー精工製 UD-201 型、10W) を行った後、E2 と BPA の濃度を測定した。

次に、E2 及び BPA の活性汚泥への吸着と超音波処理による脱着を検討した。所定濃度に調製した活性汚泥混合液 100mL をそれぞれ 300mL 共栓付き三角フラスコに入れ、E2 標準溶液では 0.05 $\mu\text{g/L}$ 、0.20 $\mu\text{g/L}$  と 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、また BPA 標準溶液では 5 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$  と 100 $\mu\text{g/L}$  となるように所定量を添加してから、室温で 1 時間の回転振盪 (120rpm) を行った。振盪・攪拌が終了してから、各試料 5mL を試験管 2 本に分取し、1 本は直ちに冷却遠心分離 (4 $^{\circ}\text{C}$  で 10,000rpm、15 分) してから、その上澄水の E2 及び BPA を測定した。また残り 1 本は、先の実験で特定した条件で超音波処理を行い、同様操作の遠心分離後、上澄水の E2 及び BPA を測定した。なお、両実験とも、標準溶液を添加しない Control 実験も併せて行った。

### (4) 分析方法

E2 及び BPA の測定は、武田薬品工業(株)製 ELISA キットを用いた。

## 3. 実験結果並びに考察

### (1) E2 及び BPA 測定に及ぼす超音波処理の影響

超音波処理時間と E2 添加濃度、回収率の関係を Table 1 に一括表示した。本表より、処理時間にかかわらず、E2 添加濃度が高くなると回収率は低下する傾向にあることがわかる。しかし、処理時間 15 分と 30 分で E2 添加濃度が 0.20 $\mu\text{g/L}$  以下では、90 % 以上の高い回収率が得られている。また、処理時間 60 分の場合、E2 の添加濃度 0.05 $\mu\text{g/L}$ 、0.20 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$  で回収率はそれぞれ 82 %、53 %、50 % となり、特に添加濃度 0.20 $\mu\text{g/L}$  以上では低い回収率を示した。表示しなかったが、BPA でも E2 とほぼ同様の結果が得られた。以上の結果より、超音波処理時間を 60 分に設定した場合、E2 または BPA の一部が分解あるいは他の構造に変換された可能性があり、回収率に大きな影響を及ぼすことが示唆された。また実際の下水処理施設での E2 及び BPA の調査結果<sup>1)</sup>を踏まえると、E2 または BPA 濃度は、高い回

Table 1 超音波処理時間と回収率の関係

E2 添加濃度 $\mu\text{g/L}$	処理時間 min	測定値 $\mu\text{g/L}$	回収率 %
0.00	15	0.008	—
0.05		0.073	146
0.20		0.182	91
1.00		0.810	81
0.00	30	0.002	—
0.05		0.064	128
0.20		0.194	97
1.00		0.700	70
0.00	60	0.001	—
0.05		0.041	82
0.20		0.106	53
1.00		0.501	50

収率の得られた 0.20 $\mu$ g/L または 50 $\mu$ g/L よりもかなり低い濃度であるため、実用上はこれらの濃度範囲で支障ないと判断できる。したがって、活性汚泥中の E2 または BPA を脱着させるには、超音波処理時間を 30 分にすればよいので、以後の実験操作では、この処理時間に設定した。

(2) 活性汚泥による E2 の吸着特性

活性汚泥に E2 標準溶液を所定量添加し、1 時間振盪・攪拌後の測定結果を Table 2 に示す。振盪後の上澄水については、MLSS 濃度 6,690mg/L 及び 12,800mg/L の条件で Control に E2 が検出され、また超音波処理後の上澄水では、いずれの条件の Control も E2 が検出されたため、各 Control の E2 値をブランク値として各測定値を補正し、回収率及び吸着率を求めた。その結果を Table 3 に示す。なお、吸着率は、添加濃度と振盪後の上澄水の E2 濃度の差がすべて汚泥に吸着されたと仮定して算出した。Table 3 より、いずれの MLSS 濃度においても添加濃度の約 90 % 以上が吸着されており、E2 は活性汚泥に吸着されやすいことが明らかとなった。また回収率は、添加濃度の上昇に伴い、低下する傾向を示し、特に添加濃度 1.00 $\mu$ g/L では、45 % 以下の低回収率であった。しかし、添加濃度 0.20 $\mu$ g/L 以下の条件では、53 % 以上の回収率が得られており、これまでの実態調査結果<sup>9)</sup>の濃度範囲内であれば超音波処理による対象物質の脱着は妥当な手法といえる。

次に、回収率の低い要因として、E2 の汚泥への移行すなわち水相からの除去が添加濃度及び MLSS 量のいずれにも影響されると考え、添加濃度と単位 MLSS 量当たりの吸着量の関係を Fig.1 に示した。本図より、添加濃度の上昇に伴い、吸着量はほぼ直線的に増加したが、MLSS 濃度が高いほど単位 MLSS 量当たりの吸着量は、減少する傾向にあり、MLSS 濃度が高い場合には、吸着とともに汚泥内での分解が進行している可能性が考えられた。今回の検討では、吸着後の E2 の汚泥内における分解特性は解明されていないが、生活排水処理システム内では、

単位装置によって汚泥濃度の分布が異なるため、E2 の動態評価を行ううえでは、吸着とともに汚

Table 2 各試料の E2 測定結果

MLSS mg/L	添加濃度 $\mu$ g/L	振盪直後 $\mu$ g/L	振盪+超音波処理後 $\mu$ g/L
3,530	0.00	ND	0.009
	0.05	ND	0.058
	0.20	0.020	0.160
	1.00	0.030	0.560
6,690	0.00	0.018	0.009
	0.05	0.024	0.061
	0.20	0.026	0.114
	1.00	0.038	0.194
12,800	0.00	0.012	0.014
	0.05	0.012	0.060
	0.20	0.013	0.140
	1.00	0.018	0.161

Table 3 汚泥試料の E2 回収率と吸着率

MLSS mg/L	添加濃度 $\mu$ g/L	回収率 %	吸着率 %
3,530	0.00	-	0
	0.05	98	99<
	0.20	76	90
	1.00	45	97
6,690	0.00	-	0
	0.05	104	88
	0.20	53	96
	1.00	19	98
12,800	0.00	-	0
	0.05	92	99<
	0.20	63	99<
	1.00	15	99

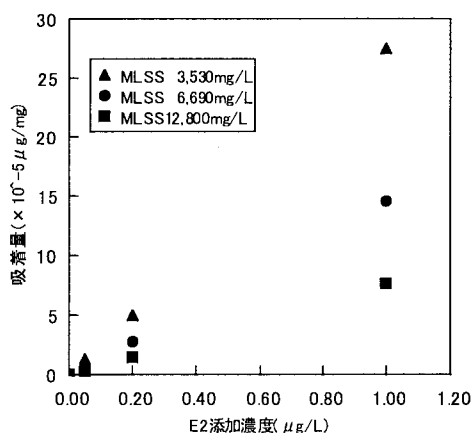


Fig.1 E2 添加濃度と吸着量の関係

泥内の挙動についても検討を行う必要がある。

### (3) 活性汚泥による BPA の吸着特性

各試料の BPA の回収率と吸着率を Table 4、BPA 添加濃度と吸着量の関係を Fig.2 にそれぞれ示す。各 MLSS 濃度とも添加濃度の上昇に伴い、回収率は低下しており、約 50 % 以上が汚泥に吸着された。MLSS 濃度 2,920mg/L 及び 6,000mg/L における添加濃度 50 $\mu$ g/L 以下の条件では、いずれも 77 % 以上の高い回収率が得られ、E2 の結果と同様、汚泥試料中の EDC を測定する際の前処理方法として、超音波処理による脱着は適用可能であることが判断された。なお、BPA 添加濃度と単位 MLSS 量当たりの吸着量の関係は直線性が得られているものの吸着率では 47 ~ 95 % の範囲であり、E2 と異なる挙動を示し、BPA は汚泥への吸着後の分解が、E2 よりも進行しやすい可能性があると考えられた。

以上の結果から、超音波処理は汚泥中の EDC 測定に関する簡易な前処理法として有効であると判断できる。

## 4. まとめ

- 1) E2 及び BPA は、いずれも活性汚泥に吸着され、添加濃度の上昇に伴い、吸着量は直線的に増加するとともに MLSS 濃度が低いほど吸着されやすい傾向を示した。
- 2) 活性汚泥に吸着した E2 及び BPA は、これまでの調査結果で得られた濃度範囲では、超音波処理によって容易に脱着され、汚泥中の EDC を測定する前処理として妥当な方法であることが明らかとなった。
- 3) 汚泥に吸着された E2 及び BPA は、分解も同時に進行している可能性があり、生活排水処理システムにおける EDC の挙動には、汚泥への吸着・分解が重要な役割を担っていることが示唆された。
- 4) 超音波処理は、汚泥中の EDC 測定に関する簡易な前処理法として有効であると判断された。

## 参考文献

- 1) 堀江信之：下水道における内分泌攪乱化学物質実態調査の概要、下水道協会誌、36 (445)、21-25 (1999)
- 2) 社団法人日本下水道協会：下水道における内分泌攪乱化学物質調査マニュアル (案)、日本下水道協会、東京 (2000)
- 3) 南山瑞彦ら：下水汚泥からの内分泌かく乱物質の抽出、第 38 回下水道研究発表会講演集、900-902 (2001)

Table 4 汚泥試料の BPA 回収率と吸着率

MLSS mg/L	添加濃度 $\mu$ g/L	回収率 %	吸着率 %
2,920	0	-	0
	5	87	95
	10	85	78
	50	77	47
	100	64	68
6,000	0	-	0
	5	86	68
	10	83	75
	50	77	79
	100	57	85
12,000	0	-	0
	5	82	56
	10	73	65
	50	64	80
	100	49	87

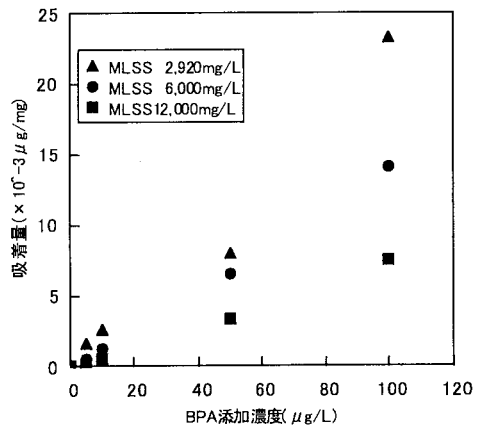


Fig. 2 BPA 添加濃度と吸着量の関係