

〈特集〉

下水処理プロセスにおける医薬品類の存在状況と分解・除去性

成宮正倫, 田中宏明

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: htanaka@biwa.eqc.kyoto-u.ac.jp)

概要

医薬品類が水環境中から検出され、水生生物への悪影響などが懸念されている。家庭や病院で使用された医薬品類は、最終的に下水に排出され、主として下水処理場を経て河川などの水環境中へ排出されると考えられている。本報では、下水処理場の水処理プロセスと汚泥処理プロセスそれぞれについて、医薬品類の存在実態や除去性についてまとめた。

キーワード：PPCPs, 下水処理, 濃度, 除去, 汚泥
原稿受付 2012.12.15

EICA: 17(4) 49-53

1. はじめに

21世紀は「水の世紀」とも評されるように、都市人口の急激な増加やそれに伴う水環境汚染、地球温暖化の進行などにより、利用可能な水が世界的に不足すると言われている。また、資源が無尽蔵にあるかのように大量生産、大量消費を続ける現代社会のままでは、石油など様々な資源の枯渇が危ぶまれる。そのため、水を含め資源の循環利用の重要性が今後ますます高まると考えられる。その際注意すべきことに有害化学物質の管理があり、その1つとして残留医薬品類（医薬品や日用品由来の化学物質）の問題が挙げられる。

我々の生活で使用された医薬品類は、最終的に下水に排出され、その下水は、下水処理場に集められ処理される。下水処理水や汚泥に医薬品類が残留していれば、それらが環境中への排出源となり、また、灌漑用水や肥料として利用された場合、土壤汚染や地下水汚染に発展する可能性があり、再利用に対する不安材料になりかねない。

そこで、下水処理プロセスでの医薬品類の存在実態、挙動、およびその除去対策技術に関する知見を蓄積すべく、調査・研究が進められている。

2. 下水処理プロセスを対象とした研究の現状

Web of Science®にて、“pharmaceuticals”と“wastewater treatment”をトピックとして年代別論文数を調べると、過去10年間で増え続けており、世界的な関心の高さがうかがえる（Fig. 1）。

下水処理場における医薬品類の挙動を把握するためには、流入下水や汚泥のような懸濁態を多く含む試料

も対象として分析を行う必要がある。医薬品類は疎水性が比較的低いため、以前は主に溶存態に存在すると考えられており、また分析上の難しさ、煩雑さから、懸濁態も対象とした分析事例は少なかった。しかし、最近では懸濁態からの医薬品類の抽出も可能となり、汚泥からの検出報告も蓄積されてきている¹⁾。

下水処理場では、下水を浄化する水処理プロセスと、その処理過程で生じた汚泥を減容化、安定化、資源化するための汚泥処理プロセスがある。下水処理場へ流入した医薬品類の存在およびその挙動に関する研究は、水処理プロセスに比べ、汚泥処理プロセスを対象としたものは極めて少ない現状にある。

国内の汚泥処理に関連した汚染調査事例は、筆者らの嫌気性消化を中心とした報告²⁾や、コンポストに関連した調査事例³⁾を除いては見当たらない。一方で、海外では、McClellan *et al.*⁴⁾による米国での大規模調査や、ラボスケールでの嫌気性消化実験⁵⁾など、国内

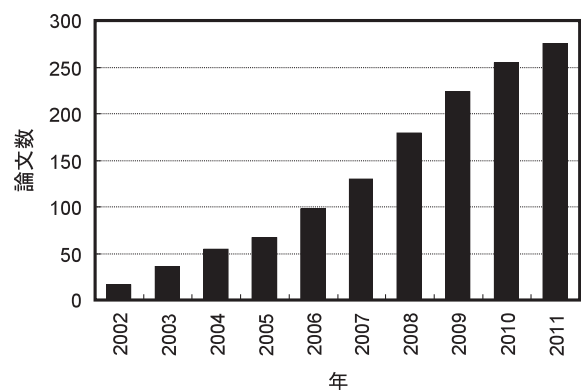


Fig. 1 The number of paper per year regarding occurrence of pharmaceuticals in wastewater treatment. (Searched in Web of Science® (Thomson Reuters) with topic words of “pharmaceuticals” and “wastewater treatment”)

に先行して行われてきている。

日本と他国で下水汚泥処理の状況を比較すると、焼却処分される割合は日本では80%程度⁶⁾であり、欧米で20%程度⁷⁾であるのに比べると非常に高い。一方で、焼却処理されずに緑農地利用される割合は、日本では14%程度⁶⁾であるのに対し、欧米では50%前後⁷⁾にまで達する。このように、欧米では下水汚泥を焼却処理せずに緑農地利用する割合が比較的高く、下水汚泥中やその土地利用の際の汚染物質の存在実態に関する研究がなされている。今後は地球温暖化問題対策や省エネルギー・創エネルギーを背景に、下水汚泥の資源化・有効利用がより促進されると予想される。したがって、下水汚泥やその処理過程での医薬品類の存在実態に関する知見の蓄積は重要であると考えられる。

3. 下水の水処理プロセスでの存在状況・除去性

3.1 存在濃度

筆者らが国内の関西圏の下水処理場で行った調査⁸⁾では、対象とした68の医薬品類のうち60物質以上が流入下水、放流水から検出されており、その濃度レベルはそれぞれ、ng/L~数十 μ g/L、ng/L~数 μ g/Lであった。一方、海外においては、Miège *et al.*⁹⁾のレビュー（1997年から2007年に出版された117の学術論文を対象）によると、対象医薬品類数は184にのぼり、検出濃度は、流入下水でng/L~数百 μ g/L、放流水でng/L~数十 μ g/Lの範囲であったと報告されている。水処理プロセスで生じる汚泥（最初沈殿池汚泥、活性汚泥、余剰汚泥）からも多種の医薬品類が検出されており、海外での検出報告値と比較しても概ね同程度であった（Fig. 2^{8,10)}）。ニューキノロン系合成抗菌剤のlevofloxacin, ciprofloxacin, norfloxacin、殺菌消毒剤のtriclosanが1 mg/kg-dryを超える濃度で検出されるなど、抗生物質・抗菌剤の検出濃度が比較的高かった。

2009年には新型インフルエンザの流行が世界的な関心事となり、下水および水環境中に存在する抗ウイルス薬も注目され始めている。例えば、インフルエンザの治療薬であるタミフルの代謝活性体（oseltamivir carboxylate）も下水試料から最大で数百ng/Lの濃度で検出されている¹¹⁾。

抱合体を含め代謝物は、標準物質が入手困難という分析上の問題もあり、まだ分析事例は限られている。しかしながら、水処理プロセスでの医薬品類の物質収支をより正確に把握する上で、物質によっては重要となりうるため、今後検討されるべき課題である。

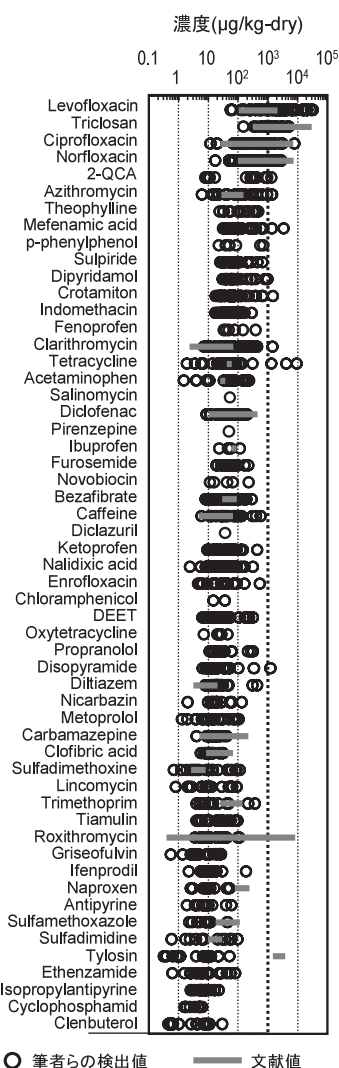


Fig. 2 Concentrations of pharmaceuticals in solid phase of sludges (primary sludge, activated sludge and excess sludge)^{8),10)}

3.2 除去性

筆者らが活性汚泥処理を対象に行った調査⁸⁾では、対象とした医薬品類の除去性は、caffeine（強心剤）のようにほぼ100%除去されるものから、sulpiride（消化性潰瘍用剤）のようにほとんど除去されないものまでであった（Fig. 3）。また、物質収支を把握することで、対象物質の除去に対する、引抜き汚泥への移行と生分解の寄与を評価した。その結果、levofloxacin や triclosan 等一部の物質については引抜き汚泥とともに水処理プロセスから除去されているが、対象とした医薬品類の大多数は、生分解が主要な除去機構であることがわかった。

先のMiège *et al.*⁹⁾による117の報告例の集計結果では、50の医薬品類について、流入下水と放流水中の濃度から除去率が算出されている。ただし、溶存態と懸濁態をともに考慮して除去率を算出している報告例はなかったと述べられている。

タミフルの代謝活性体（oseltamivir carboxylate）の活性汚泥処理での除去率は50%を下回るが、オゾン処理

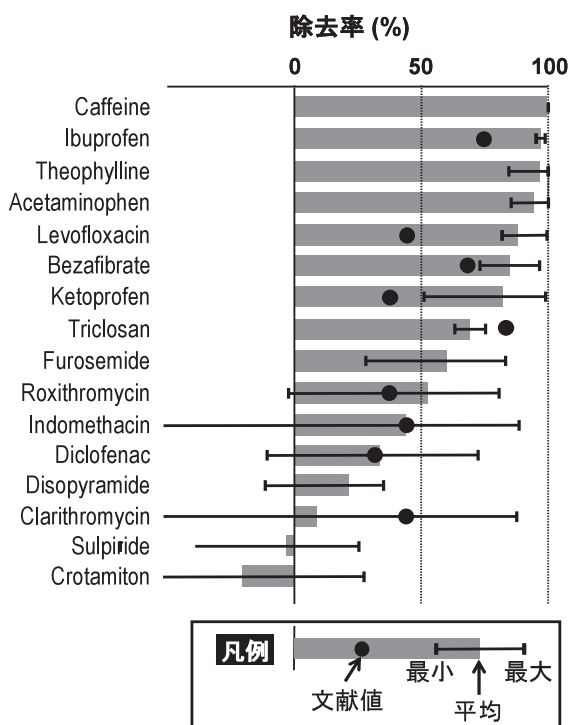


Fig. 3 Removal efficiency of pharmaceuticals during wastewater treatment process⁸⁾ (literature data cited from 9))

を組み合わせることで90%以上の除去が可能であることが報告されている¹¹⁾。

医薬品類の除去性を向上させるための研究もなされている。活性汚泥処理での医薬品類の除去に寄与する因子としては、しばしば固形物滞留時間 (SRT) が指摘されている¹²⁾。SRT を長く設定することで、硝化細菌のような増殖速度が遅い微生物も含めた多様な微生物を生物反応槽内に保持し、MLSS を上昇させ、生分解や吸着の向上が期待できる。硝化細菌を用いた回分式実験では、通常の活性汚泥よりも一部の医薬品類の除去率が向上することが報告され、その除去機構として共代謝が示唆されている¹³⁾。このような観点から、標準活性汚泥法 (CAS) よりも SRT が長く設定できる膜分離活性汚泥法 (MBR) での除去についても調査がなされている。

一方で、生物処理での医薬品類の除去には限界があることも少しずつ明らかになってきているため、物理化学的処理による医薬品類の除去も検討されている。例えば、オゾン、紫外線、過酸化水素を組み合わせた促進酸化処理により、30種以上の医薬品類を除去できることがわかっている¹⁴⁾。処理に要するコストやエネルギーも考慮する必要はあるが、今後、そのような物理化学的処理の必要性も高まるだろう。

4. 汚泥処理プロセスでの存在状況・除去性

筆者らは、汚泥処理プロセスでの医薬品類の存在実態や挙動を明らかにすることを目的に、国内の下水処

理場の汚泥処理プロセス (計5系列) で調査を行った²⁾。その調査結果と海外での既報を合わせて紹介する。

4.1 存在濃度

筆者らが国内の下水処理場で行った調査²⁾では、濃縮汚泥 (消化槽投入汚泥) と消化汚泥の懸濁態中から、levofloxacin, triclosan, triclocarban が 1 mg/kg-dry を超える比較的高濃度で検出されている (Fig. 4)。これらは、その後段の脱水汚泥や乾燥汚泥からも検出されている。

海外でも、ciprofloxacin や norfloxacin が濃縮汚泥、消化汚泥、乾燥汚泥から¹⁵⁾、triclosan が消化汚泥¹⁶⁾、脱水汚泥¹⁷⁾から、それぞれ mg/kg-dry レベルで検出されている。

4.2 固液分配

筆者らが嫌気性消化前後の汚泥 (濃縮汚泥と消化汚泥) について行った調査では、懸濁態中濃度 ($\mu\text{g}/\text{kg-dry}$) と溶存態濃度 (ng/L) に分けて医薬品類濃度を測定した。その濃度比から固液分配比 (L/kg) を計算し、嫌気性消化の前後での固液分配比を比較した (Fig. 5)。その結果、mefenamic acid, diclofenac (解熱鎮痛剤) などカルボキシル基を有する物質群 ($\text{p}K_a=4$ 程度) は固液分配比が低下した。一方で、pirenzepine (消化性潰瘍用剤), azithromycin (マクロライド系抗生物質) などアミノ基を有する物質群 ($\text{p}K_a=8$ 程度) は固液分配比が上昇した。Carbamazepine

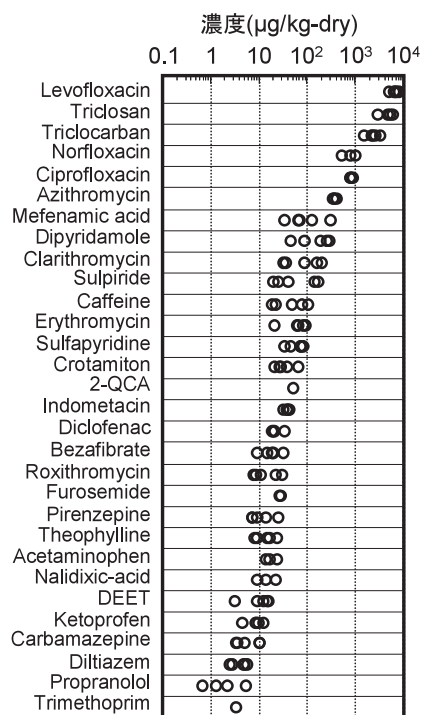


Fig. 4 Concentrations of pharmaceuticals in solid phase of digested sludge²⁾

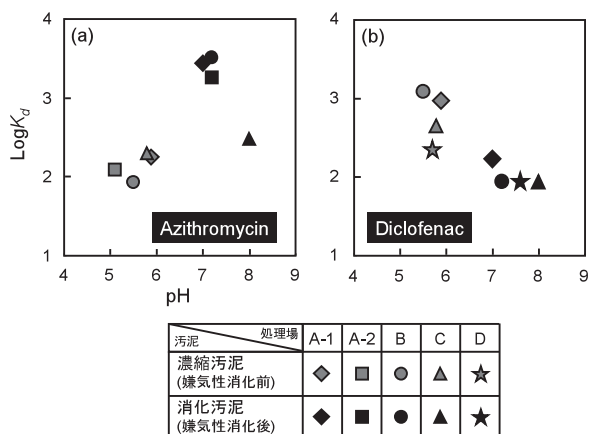


Fig. 5 Phase distribution ratio of representative PPCPs before and after anaerobic sludge digestion: (a) azithromycin (increased), (b) diclofenac (decreased)²⁾

(抗てんかん薬) や triclocarban のように解離しうる官能基を持たない物質群は、有意な変化はみられなかった。このような固液分配比の変化は、消化の前後で pH が上昇 (濃縮汚泥: 5.1~5.9 → 消化汚泥: 7.0~8.0) したためと推察された。

カルボキシル基を有する物質群は、消化過程の前後で pH が 5 から 8 程度へ上昇することにより、カルボキシル基の解離が促進され、分子種 (非解離種) が減少することで疎水性相互作用が減少し、また、負に帯電したカルボキシル基は同じく負に帯電した汚泥表面の間の静電的な反発により、固液分配比が減少したと考えられる。

一方、アミノ基を有する物質群は、pH の上昇によりアミノ基の解離平衡が正に帯電した状態から帯電していない状態にやや移動し、カチオン種が支配的であるものの、分子種がやや増加したと予想される。したがって、分子種と固相の疎水性相互作用が増し、固液分配比が上昇したものと考えられる。また、pH が上昇すると吸着材とみなせる汚泥固相表面上のカルボキシル基やヒドロキシル基などの脱プロトン化が促進され、汚泥表面の負に帯電した部分が増加するものと予想される。したがって、正に帯電した塩基性化合物と負に帯電した汚泥の固相表面との電気的相互作用 (引力) が増し、固相への分配割合が上昇したことも一因と考えられる。

変化が見られなかった物質は上記の pH 条件化ではイオン化しないため、分配に変化がなかったものと考えられる。

4.3 物質収支と除去

嫌気性消化前後 (濃縮汚泥と消化汚泥) における医薬品類の負荷量から、嫌気性消化での医薬品類の除去率を算出した (Fig. 6)。Sulfamethoxazole (サルファ剤 (合成抗菌剤)) や trimethoprim (葉酸合成阻害剤) は

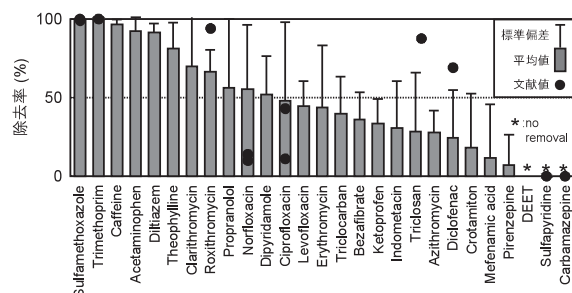


Fig. 6 Efficiency of degradation of PPCPs present in both liquid and solid phases of thickened sludge during anaerobic digestion (n=3-5)²⁾

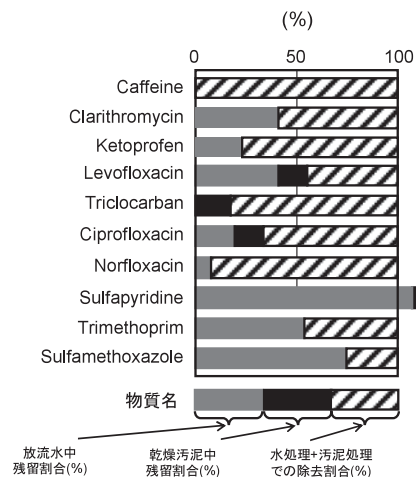


Fig. 7 Mass balance of PPCPs in a wastewater treatment plant¹⁹⁾

嫌気性消化で良好な除去率 (>90%) を示し、海外での既報¹⁸⁾ と一致した。一方、carbamazepine や sulfapyridine (サルファ剤 (合成抗菌剤)) は除去が困難 (除去率 < 0%) であった。負の除去率を示す物質は、処理の過程で親化合物等から対象物質への変換が生じていることが予想される。今後、実汚泥を用いた分解実験等により、それらの寄与の有無を明らかにする必要があると考えられる。濃縮汚泥から比較的高濃度で検出されていた triclosan, triclocarban の除去率は 30~40% 前後、ニューキノロン系合成抗菌剤 (levofloxacin, norfloxacin, ciprofloxacin) の除去率は 50% と算出された。

ある下水処理場においては、流入下水とともに、水処理、汚泥処理 (濃縮 → 嫌気性消化 → 脱水 → 乾燥) の環境排出先である放流水、乾燥汚泥も採取し、水処理と汚泥処理を合わせた下水処理場全体での医薬品類の物質収支把握を試みた。下水処理場から排出される対象医薬品類の負荷量を比較すると、ほとんどの物質は放流水の方が汚泥排出よりも多かった。したがって、対象下水処理場からの医薬品類の環境への排出経路は、乾燥汚泥よりも放流水の方が寄与が大きいことが示唆された (Fig. 7 に一例)。濃縮汚泥から mg/kg-dry レベルで検出されたニューキノロン系合成抗菌剤や

triclocarban は、下水処理場に流入後、その大半が水処理プロセスから引き抜き汚泥とともに汚泥処理プロセスへ進み、嫌気性消化過程では50%前後分解され、最終的に流入下水中負荷量の10%前後は乾燥汚泥中に残留していることが明らかとなった。

4. おわりに

医薬品類は、病気治療のために使用されるという性質上、環境への負荷を理由に使用規制を行うことは現実的に難しい。つまり、使用量を抑えるという意味での発生源対策には限界があり、排出された後の削減技術を考えておくことは必要であろう。下水道での医薬品類の存在実態や既存の下水処理（水処理、汚泥処理）プロセスでの除去性については、知見が蓄積されてきている。今後は、これまで下水道で除去対象とされてきたBODや栄養塩類等を除去しつつ、医薬品類のような微量汚染物質の除去も達成可能な処理方法の検討が望まれる。

参考文献

- 1) B.O. Clarke and S.R. Smith: Review of 'emerging' organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids, *Environmental International*, 37(1), 226-247 (2011)
- 2) M. Narumiya, N. Nakada, N. Yamashita and H. Tanaka: Phase distribution and removal of pharmaceuticals and personal care products during anaerobic sludge digestion (submitted)
- 3) M. Motoyama, S. Nakagawa, R. Tanoue, Y. Sato, K. Nomiya and R. Shinohara: Residues of pharmaceutical products in recycled organic manure produced from sewage sludge and solid waste from livestock and relationship to their fermentation level, *Chemosphere*, 84(4), 432-438 (2011)
- 4) K. McClellan and R. U. Halden: Pharmaceuticals and personal care products in archived U.S. biosolids from the 2001 EPA National Sewage Sludge Survey, *Water Research*, 44(2), 658-668 (2010)
- 5) M. Carballa, F. Omil, T. Ternes and J.M. Lema: Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge, *Water Research*, 41(10), 2139-2150 (2007)
- 6) 日本下水道協会: 下水道資料室
<http://www.jswa.jp/data-room/data.html>
(最終アクセス日: 2012年12月5日)
- 7) J. A. Citulski and K. Farahbakhsh: Fate of Endocrine-Active Compounds during Municipal Biosolids Treatment: A Review, *Environmental Science & Technology*, 44(22), 8367-8376 (2010)
- 8) 成宮正倫, 奥田 隆, 中田典秀, 山下尚之, 田中宏明, 佐藤和志, 末岡峯数, 大岩俊雄: 下水処理過程における医薬品類の存在実態と挙動, *環境工学研究論文集*, 46, 175-186 (2009)
- 9) C. Miège, J. M. Choubert, L. Ribeiro, M. Eusebe and M. Coquery: Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants — conception of a database and first results, *Environmental Pollution*, 157(5), 1721-1726 (2009)
- 10) 成宮正倫, 中田典秀, 山下尚之, 田中宏明, 佐藤和志, 末岡峯数, 大岩俊雄: 下水処理場における懸濁態を含めた医薬品類の存在実態, 第46回下水道研究発表会講演集, 275-277 (2009)
- 11) G. C. Ghosh, N. Nakada, N. Yamashita and H. Tanaka: Occurrence and fate of oseltamivir carboxylate (Tamiflu) and amantadine in sewage treatment plants, *Chemosphere*, 81(1), 13-17 (2010)
- 12) M. Clara, N. Kreuzinger, B. Strenn, O. Gans and H. Kroiss: The solids retention time — a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants, *Water Research*, 39(1), 97-106 (2005)
- 13) N. H. Tran, T. Urase and O. Kusakabe: The characteristics of enriched nitrifier culture in the degradation of selected pharmaceutically active compounds, *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 1051-1057 (2009)
- 14) I. H. Kim, N. Yamashita, Y. Kato and H. Tanaka: Discussion on the application of UV/H₂O₂, O₃ and O₃/UV processes as technologies for sewage reuse considering the removal of pharmaceuticals and personal care products, *Water Science & Technology*, 59(5), 945-955 (2009)
- 15) R. H. Lindberg, U. Olofsson, P. Rendahl, M. I. Johansson, M. Tysklind and B. A. V. Andersson: Behavior of fluoroquinolones and trimethoprim during mechanical, chemical, and active sludge treatment of sewage water and digestion of sludge, *Environmental Science & Technology*, 40(3), 1042-1048 (2006)
- 16) G. G. Ying and R. S. Kookana: Triclosan in wastewaters and biosolids from Australian wastewater treatment plants, *Environmental International*, 33(2), 199-205 (2007)
- 17) J. Heidler, R. U. Halden: Mass balance assessment of triclosan removal during conventional sewage treatment, *Chemosphere*, 66(2), 362-369 (2007)
- 18) S. A. I. Mohring, I. Strzysch, M. R. Fernandes, T. K. Kiffmeyer, J. Tuerk and G. Hamscher: Degradation and Elimination of Various Sulfonamides during Anaerobic Fermentation: A Promising Step on the Way to Sustainable Pharmacy? *Environmental Science & Technology*, 43(7), 2569-2574 (2009)
- 19) 成宮正倫, 中田典秀, 山下尚之, 田中宏明: 下水処理場における汚泥処理を含めた医薬品類の存在実態, 第48回下水道研究発表会講演集, 232-234 (2011)