

## (28) 都市下水の高速高度処理システムにおけるエストロゲンの挙動

### Behavior of natural estrogens in high-rate advanced treatment system

鈴木祥広\*, 平良浩保\*\*, 丸山俊朗\*

Yoshihiro SUZUKI, Hiroyasu TAIRA, Toshiroh MARUYAMA

**Abstract;** The behavior of the highly potential endocrine disrupters 17 $\beta$ -estradiol (E2) and estrone (E1) was investigated in an air-fluidized-bed biofilm reactor system, which consisted of an oxidation reactor, a nitrification reactor and a denitrification reactor using a polypropylene carrier, for advanced sewage treatment. E2 and E1 concentrations were determined using an enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) kit. The effluent concentrations of total organic carbon and total nitrogen from the denitrification reactor were maintained at 8 mg-C/L and 5 mg-N/L, respectively, under a total hydraulic retention time of 4 hr in the biological process. The removal of nitrogen as advanced sewage treatment was achieved by the system. However, the removal efficiencies of E2 and E1 in the biological process were less than 70% and 40%, respectively. Over three weeks, the average estrogen concentrations in the effluent of the denitrification reactor were 2.6 ng/L for E2 and 28.2 ng/L for E1. Although the system successfully achieved advanced treatment, the removal efficiency of natural estrogens was lower than that for a conventional activated sludge plant. The advanced treatment of municipal sewage must be promoted to improve the aquatic environment, while it is necessary to take into account the fate of estrogens in the process.

**Keywords;** municipal sewage, advanced treatment, 17 $\beta$ -estradiol (E2), estrone (E1), nitrification, denitrification.

#### 1. はじめに

下水道の整備は、公共用水域の水質改善に大きく寄与してきており、今後も下水道の普及拡大によって公共用水域の水質改善は進んでいくものと期待される。しかし一方では、近年、内湾、内海、湖沼等の閉鎖系水域において、標準活性汚泥法に代表される二次処理のみでは十分に除去できない窒素やリン等の原因によって、富栄養化や水道水源の水質悪化等の問題が生じている。また、都市の公共用水域の水量に占める下水処理水の比率は上がり、下水処理水の水質が公共用水域の水質に及ぼす影響は極めて大きくなる。したがって、水環境の保全において下水処理水の水質改善は極めて重要であり、下水道施設の新設あるいは再構築における下水処理法の選定においても、より高度な処理法が強く求められる。しかしながら、多くの都市において新たな施設を設置するためのスペースを確保することは困難な場合が多く、既存施設を有効に利用するか、あるいは限られた省スペースを効率的に利用して、下水の高度処理を達成することが要求される。このような背景において、処理システムの省スペース化および処理水質の向上が可能な新規の高度処理法として、種々の担体投入型生物処理システムの開発が進められている<sup>1)~9)</sup>。担体投入型生物処理システムは、樹脂系担体を生物反応槽に流動させることによって微生物を反応槽内に高密度に保

\* 宮崎大学工学部土木環境工学科 (Dep. of Civil and Environmental Engineering, Miyazaki University)

\*\*宮崎大学大学院工学研究科, 現) アタカ工業(株) (ATAKA Construction & Engineering Co., Ltd.)

持できるため、高速度の窒素除去が可能であり<sup>9)</sup>、有望な新規の下水処理技術である。

一方、今日の水環境における問題として、水環境における外因性内分泌攪乱物質の微量汚染による生態系さらには人体への影響が危惧されている。外因性内分泌攪乱物質と称される化学物質は極低濃度であっても生物の内分泌作用に影響を及ぼす可能性がある。外因性内分泌攪乱物質のなかでも、活性度が最も高いとされる 17 $\beta$ -エストラジオール (E2) は、人間の生理的作用により排泄されるし尿に含まれている天然物質であり、下水に絶えず存在する最重要な外因性内分泌攪乱物質に位置づけられる<sup>10)</sup>。多数の都市下水処理場における流入水と放流水のモニタリングの結果、生物処理プロセスにおいて、E2 は効果的に除去され、流入水の E2 の 64~99% が除去されていることが報告されている<sup>11)~14)</sup>。E2 の酸化によって生成されるエストロン (E1) の除去率は、E2 よりも低いとされ、61~99% となっている<sup>12)~14)</sup>。現行の下水処理場の主な目的は有機物除去と消毒であるが、エストロゲンを大幅に低減する機能も有する重要な施設であることが明らかにされつつある。また、下水処理場におけるエストロゲンのマスフラックスについても調べられてきている<sup>15) 16)</sup>。既存の下水処理場におけるエストロゲンの大まかな挙動は明らかになってきている。しかしながら、下水の高度処理のニーズが今後益々高まる中で、高速度な高度処理を行った場合の処理システムにおけるエストロゲンの挙動に関する知見・情報は極めて少ないのが現状である。

そこで本研究では、担体投入型生物処理システムに着目し、樹脂系中空円筒状担体を充填した小規模の実験装置を用いて、都市下水を高速高度処理した場合におけるエストロゲンの E2 と E1 の挙動について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験装置

実験装置は、分流式下水道である A 処理場に設置した。実験装置のフローを図-1 に示す。最初沈殿池越流水を第1槽への流入原水とした。実験装置は、第1槽 (50L)、第2槽 (50L)、第3槽 (100L) および第4槽 (50L) から構成され、第1槽と第2槽はそれぞれ有機物酸化と硝化のための好気槽、第3槽は脱窒のための無酸素槽、第4槽は溶存酸素回復等の仕上げ槽として運転した。第1槽と第2槽には、ポリプロピレン製中空円筒状担体<sup>2)</sup> (外径4mm, 内径3mm, 長さ5mm, NKK 製) を充填率40%で充填した。第1槽は上向流、第2槽は下向流で通水し、底部の散気筒で曝気を行うことによって担体を流動させた。第3槽の無酸素槽においても同様の中空円筒状担体を50%で充

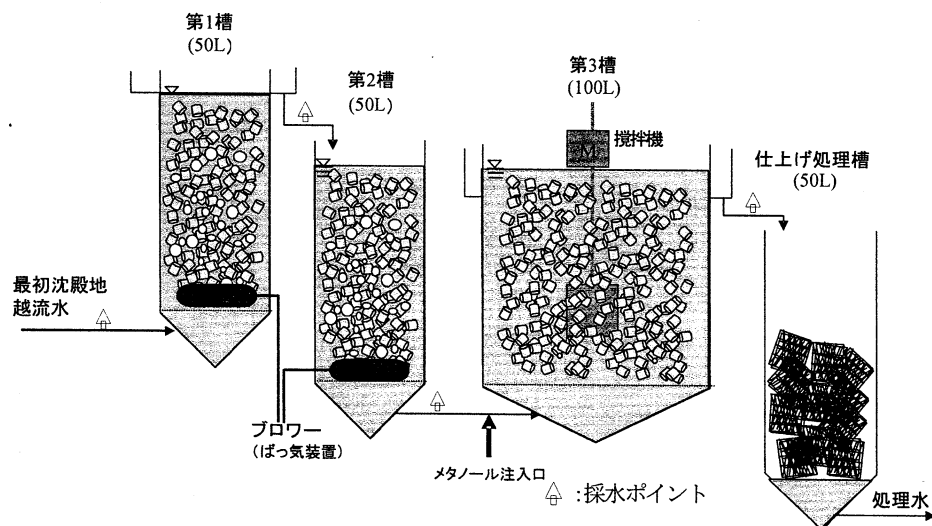


図-1 実験装置図。

填し、上向流で通水し、プロペラ攪拌を行うことによって完全混合状態とした。第1槽と第2槽には担体流出防止のため、底部に小孔板（孔径約3mm）を設置し、上部には多数の小孔を開けて越流させた。第3槽には底部と上部に小孔板を設置し、さらに上部は、攪拌による大気からの酸素溶入を防ぐため、数カ所に小孔を開けたビニールシートで覆った。第4槽には網目状濾材（60mm×60mm、永清興業製）を充填し、脱窒槽流出水は散水濾床方式で濾材を伝って流下させた。なお、本実験装置は、下水の窒素除去における処理時間の短縮化について検討することを目的として、本研究の着手以前において、水理学的滞留時間（HRT）の異なる条件（16hr, 8hr）において約3ヶ月間にわたって連続的に運転しており<sup>17)</sup>、継続して本実験に用いた。実験を開始するに当たって、各槽内の担体と流入原水を攪拌棒で強く接触攪拌して剥離した生物膜汚泥を取り除き、他の部分は水道水で洗浄してから通水した。粗面の担体にはすでに微生物が定着されていると判断し、種汚泥の接種は行わなかった。

## 2.2 運転条件

実験は約1ヶ月間にわたって、表-1に示す運転条件で連続処理運転を行った。担体容積を考慮しない場合におけるHRTは、第1槽と第2槽がそれぞれ1hr、第3槽が2hrとし、仕上げ槽の第4槽を除く生物処理プロセス全体で4hrであった。第1槽と第2槽の各槽における曝気量は流入水量の10倍量に設定した。第3槽には、脱窒のための水素供与体としてメタノールを流入量の硝酸性窒素の3倍量（メタノール/硝酸性窒素=3）となる相当量注入した。なお、本実験ではアルカリ剤の注入は行わなかった。担体から剥離して沈殿・蓄積する汚泥は、各槽の底部に設けた汚泥引き抜き用のホッパーから3日毎に一定量を引き抜いた。

表-1 運転条件

流入水量(m <sup>3</sup> /d)		1.2
曝気量(m <sup>3</sup> /d)		12
HRT (hr)	第1槽	1
	第2槽	1
	第3槽	2
	計	4
担体充填率 (%)	第1槽	40
	第2槽	40
	第3槽	50
アルカリ剤注入の有無		無し

## 2.3 試料採取

各処理プロセスの状況を把握するため、午前10時と午後10時を目安として、その時間帯に1日2回採水した。採水ポイントは、流入原水、第1槽流出水（有機物酸化）、第2槽流出水（硝化）および第3槽流出水（脱窒）の4箇所とした。エストロゲンについては、多数の試料を毎日分析することが困難であったため、1週間のコンポジット採水を行った。すなわち、毎日午前中に採水した後、直ちにアスコルビン酸を0.1%になるように添加して<sup>14)</sup>冷蔵（4℃）し、等量（100mL）を1週間分コンポジットし、これをエストロゲン測定用の1試料とした。なお、アスコルビン酸を添加した下水中のエストロゲンは少なくとも1週間は安定であることが確認されている<sup>14)</sup>。また、各槽の引き抜き汚泥も回収し、エストロゲンを測定した。実験終了時には、各槽内から担体をポリ容器に取り上げ、担体容量と同量の水道水とともに強く接触攪拌し、各槽の担体に付着した生物膜汚泥を剥離させ回収した。これら各槽から回収した生物膜汚泥懸濁液について、引き抜き汚泥と同様の方法でエストロゲンの測定を行った。

## 2.4 測定項目と測定方法

### (1) 一般測定項目と測定方法

下水の高度処理を評価するための項目として、濁度、浮遊懸濁物（SS）、C-BOD、全有機炭素（TOC）と溶存有機炭素（DOC）、溶存酸素（DO）、各態窒素および全リン（TP）について調べた。TOCは試料を超音波破砕機でホモジナイズし、溶存有機炭素（DOC）の濃度は試料を1μmのメンブランフィルターで濾過し、全有機炭素濃度計（TOC-5000、島津製作所製）を用いて測定した。その他の項目は、下水試験法<sup>18)</sup>に従って測定した。

### (2) E2とE1の測定方法

エストロゲンのE2およびE1の定量を目的として、酵素免疫定量法（ELISA 法）のE2-ELISA キットとE1-ELISA キット（いずれも日本エンバイロケミカルズ製）を用いて測定した。ELISA 法と機器分析法（LC-MS/MS 法）との測定値を比較すると、本研究で用いたELISA キットを使用した場合、E2 では1.5 倍<sup>19)</sup>、E1 では約2 倍<sup>20)</sup>、いずれもELISA 法の方が高くなることが報告されているが、両分析法による測定値の相関は高いとされる。なお、ELISA キットの製造元である日本エンバイロケミカルズが作成した使用説明書と解説資料には、LC-MS/MS 法の測定値と異なることが明示されている。ELISA 法は、交差反応性や反応阻害物質の共存によって影響を受けるため、厳密な定量評価は困難である。しかしながら、ELISA 法は、下水や下水処理水に対する感度と精度が高く、操作が簡便であり、下水処理システムにおけるエストロゲンの挙動を追跡する測定手法として有効であると判断した。

ELISA 測定の前処理法は、八十島ら<sup>14)</sup>のLC/MS/MSの前処理法に従い、一部改変した。試料100 mLは、ガラス繊維濾紙（GF/C, Whatman 製）で濾過した。濾紙上の浮遊懸濁物質はメタノール4mLで超音波抽出し、抽出液を濾液に加えた。濾液とメタノール抽出液の混合液は、メタノール（HPLC 用、和光純薬製）と蒸留水でコンディショニング済みのC18 固相カートリッジ（BAKERBOND SPE Octadecyl(C18), J. T. Beker 製、充填剤量500mg）に通水し、蒸留水、ヘキサン（HPLC 用、和光純薬製）で洗浄後、5mL のジクロロメタン（エストラジール分析用、和光純薬製）で溶出した。ジクロロメタン溶出液と同量のヘキサンを添加混合した後、フロジリルカートリッジ（Sep-Pak plus Florisil cartridge, Waters 製、充填剤量360mg）に通した。ヘキサン・ジクロロメタン混合液（1 : 1）10mLを通して洗浄した。フロジリルカートリッジに吸着したE2 とE1 はアセトン・ジクロロメタン混合液（1 : 9）6mLを通して溶出させた。この溶出液を窒素ガスで吹き付けて乾固させた後、メタノール3mLに再溶解させた。このメタノール溶解液をNH<sub>2</sub> カートリッジ（Sep-Pak plus NH<sub>2</sub> cartridge, Waters 製、充填剤量360mg）に通し、さらにメタノールを通してメタノール再溶解液を精製した。精製したメタノール再溶解液は、窒素ガスを吹き付けて濃縮乾固させた。残留物はジメチルスルホキシド（DMSO）とメタノール（1:10）で溶解し、溶解液が1% DMSO、10%メタノールとなるように蒸留水で調製（最終容量2mL、50 倍濃縮）した。この溶解液は、溶解性のE2 とE1 としてELISA 法で測定した。ELISA キットの使用方法は使用説明書（日本エンバイロケミカルズ製）に従った。E2-ELISA キットの測定では、0.025–0.5μg/Lの範囲で検量線を作成し、定量範囲とした。E1 の定量範囲は0.05–1.0μg/Lとした。E2 とE1 の検出下限値は、ELISA キットの定量下限値と濃縮倍率からそれぞれ0.5ng/L と1ng/Lとした。

引き抜き汚泥と生物膜汚泥懸濁液については、試料（50mL）をガラス繊維濾紙で濾過し、濾紙上の汚泥は、濾紙とともにメタノール（30mL）に浸漬させ、超音波で破碎してから1 時間抽出し、再度、濾過した。濾液の抽出メタノールは、ロータリーエバポレーター（40℃）で濃縮乾固させ、残留物をメタノール2mLで再溶解し、濾液に加えた。そして、下水試料と同様の操作で前処理した後、E2 とE1 のELISA キットでそれぞれ測定した。汚泥のE2 と

表-2 各槽流出水の平均水質と各槽の生物処理での平均除去率

水質項目	原水	第1槽 (有機物酸化)	第2槽 (硝化)	第3槽 (脱窒)	除去率 (第1～第3槽)	サンプル数
濁度 (度)	55.2 ± 8.4	41.6 ± 18.1	31.1 ± 11.8	19.5 ± 7.4	64.7	59
SS (mg/L)	50.4 ± 10.2	29.7 ± 13.2	25.6 ± 16.7	13.4 ± 2.6	73.4	5
pH	7.2 ± 0.1	7.6 ± 0.1	7.3 ± 0.2	7.7 ± 0.1	-	59
水温 (℃)	23.1 ± 1.7	22.8 ± 1.6	22.4 ± 1.7	22.2 ± 1.6	-	59
C-BOD (mg/L)	60.5 ± 11.0	24.9 ± 9.4	18.9 ± 5.3	-	-	4
TOC (mg-C/L)	27.8 ± 7.6	11.3 ± 4.6	9.1 ± 1.9	7.6 ± 1.3	72.7	33
DOC (mg-C/L)	20 ± 5.5	8 ± 1.6	7.0 ± 1.3	6.2 ± 1.4	69.0	33
DO (mg/L)	0	1.62 ± 0.67	3.29 ± 0.64	1.08 ± 0.16	-	3
NH <sub>4</sub> -N (mg-N/L)	20.6 ± 2.2	18.4 ± 3.6	1.0 ± 0.9	1.1 ± 0.8	94.7	33
NO <sub>3</sub> -N (mg-N/L)	1.1 ± 0.1	1.5 ± 1.3	10.9 ± 1.8	2.4 ± 1.5	-	33
T-N (mg-N/L)	28.1 ± 3.1	25.3 ± 3.3	24.3 ± 4.0	5.4 ± 6.3	80.8	12
T-P (mg-P/L)	2.23 ± 0.23	1.99 ± 0.44	2.07 ± 0.42	2.06 ± 0.78	7.6	5

E1 の測定における回収率は、汚泥を濾過した濾紙浸漬液に標準物質を添加した試料と無添加試料を分析し、その差から回収率を求めた。E2 と E1 の回収率は、それぞれ  $62.0 \pm 1.7\%$  (平均  $\pm$  SD,  $n=3$ ) と  $97.0 \pm 9.5\%$  であり、E2 の回収率は幾分低かったものの、いずれも精度は高く、本法の測定結果から本実験装置におけるエストロゲンの変化を評価できると判断した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 一般水質項目の変化

実験期間中における各槽流出水の平均水質と第1槽～第3槽の生物処理での平均除去率を表-2 に示す。第3槽流出水の濁度と SS は、それぞれ20度以下と14mg/L 以下であり、濁質成分の70%が除去された。また、第3槽流出水の TOC は8mg-C/L 以下となっており、本実験装置において下水処理の主要目的である有機物の処理は、ほぼ良好に達成された。生物処理の進行状態の指標となる DO は、第1槽の好気槽では1.6mg/L と低く適切な好気条件ではなかったが、TOD と DOC はいずれもこの第1槽で大部分が除去されており、目的とする有機物酸化は良好であったと判断される。第2槽流出水の DO は3mg/L 以上に、一方、第3槽は完全な無酸素条件ではなかったが DO は1mg/L に、それぞれ維持された。

実験期間中における原水、第1槽流出水および第2槽流出水の  $\text{NH}_4\text{-N}$  の経日変化を図-2 に示す。原水と第1槽の  $\text{NH}_4\text{-N}$  濃度は、実験期間中を通じてほぼ一致しており、第1槽では硝化反応はほとんど進行していなかった。しかしながら、第2槽では、原水の20mg-N/L 前後の  $\text{NH}_4\text{-N}$  濃度が1mg-N/L まで減少しており、極めて良好に硝化されていた。第2槽の硝化プロセスは良好に機能していたことが明らかであった。一方、硝化によって生成される  $\text{NO}_3\text{-N}$  は、原水と第1槽では1mg-N/L 程度しか検出されなかったのに対して、第2槽では10mg-N/L 以上の濃度に増加した(表-2)。しかしながら、第3槽にメタノールの注入を開始してから1週間程度で  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度は減少し、脱窒が良好に進行した(図-3)。第3槽流出水の  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度は、脱窒処理が安定したと考えられる15日目以降も1～5mg-N/L の範囲で変動したが、平均では2.4mg-N/L であった。脱窒処理を安定させて  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度を1mg-N/L レベ

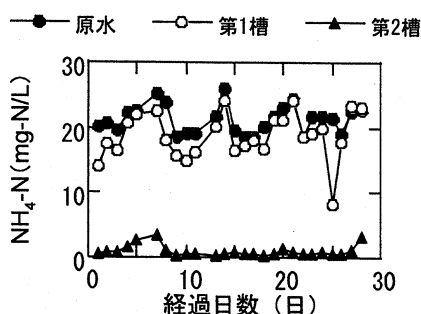


図-2 原水、第1槽流出水および第2槽流出水の  $\text{NH}_4\text{-N}$  濃度の経日変化。

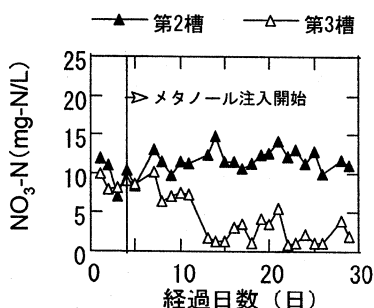


図-3 第2槽流出水と第3槽流出水の  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度の経日変化。

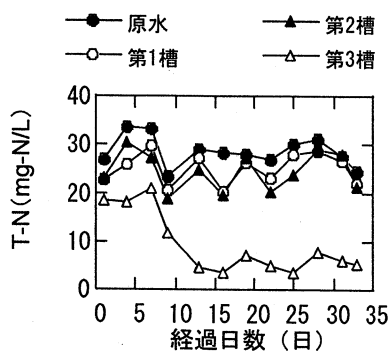


図-4 原水および各槽流出水の T-N 濃度の経日変化。

ルに維持するためには、本実験で設定した第3槽のHRT 2hrはクリティカルな条件であったと推察される。図-4には、実験期間中における原水、第1槽流出水、第2槽流出水および第3槽流出水のT-Nの経日変化を示す。T-N濃度を低下させている、すなわち除去しているプロセスは第3槽の脱窒であり、高度処理である窒素除去を達成するためには、不可欠なプロセスであることが明らかである。原水のT-N濃度は30mg-N/L程度であるのに対して、第3槽流出水のT-N濃度は5mg-N/L程度に維持されており、80%以上の窒素除去率を得ることができた。なお、本実験装置には、リン除去の装置・プロセスを設けていなかったため、全リンの除去率はわずかで8%以下に留まった(表-2)。

以上の結果から、担体投入型生物処理システムを想定した本実験装置による連続処理実験において、窒素除去を目的とした下水の高度処理は良好であったと判断される。

### 3.2 各生物処理プロセスにおけるE2とE1の処理状況

原水、第1槽流出水、第2槽流出水および第3槽流出水のE2とE1の濃度変化を図-5に示す。E2とE1の濃度は、生物処理が安定した実験開始から1週間後に採水を開始し、1週間分の試料をコンポジットして測定したものである。原水のE2は $6.8 \pm 1.6 \text{ ng/L}$  (平均 $\pm$ SD, コンポジット試料n=3)であり、第1槽で約50%に減少したが、第2槽では僅かに濃度が増加し、再び第3槽では $2.6 \pm 0.3 \text{ ng/L}$ に減少した。原水と第3槽流出水によるE2除去率は62%であり、既報の実下水処理場の除去率から評価すると低い結果となった。第1槽と第2槽でE2の濃度が増加した要因として、抱合体からのE2の遊離が考えられる。E1は原水よりも1槽流出水の方が高く検出され、第2槽と第3槽を通過するごとに徐々に減少した。八十島ら<sup>14)</sup>もE1が生物処理槽の初期段階で流入原水よりも高濃度で検出される現象を報告しており、E2の酸化によるE1の増加および抱合体の遊離がE1の濃度上昇の要因と考えられる。原水と第3槽流出水によるE1除去率は34% (第3槽流出水のE1濃度:  $28.2 \pm 4.1 \text{ ng/L}$ , n=3)であり、実下水処理場の除去率<sup>12)~14)</sup>よりも大幅に低い結果となった。有機物酸化のプロセスではE2は酸化除去されるがE1は逆に増加すること、硝化とE2分解には関係が認められないこと、ならびに、無酸素槽においてもE2とE1は分解されることがわかった。本実験装置は、HRTが4hrという短時間の生物処理プロセスにおいても窒素除去が良好に行われたのに対して、E2とE1の除去能力は低いことが示唆された。

### 3.3 E2とE1の見かけの物質収支

本研究のエストロゲン測定法では抱合体を検出できないため、E2とE1の見かけの物質収支として考察することにした。E2とE1について、原水、各槽流出水、引き抜き汚泥および生物膜懸濁液のそれぞれのE2とE1の測定結果から本実験装置における物質収支を求めた(図-6)。原水の平均濃度と流量から1日単位当たりの通水量中のE2

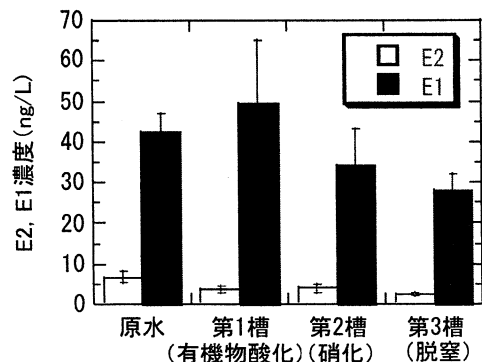


図-5 原水および各槽流出水のE2とE1の濃度変化

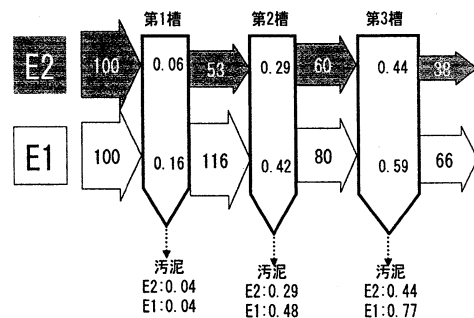


図-6 実験装置におけるE2とE1の見かけの物質収支 (数値は%を示す)

と E1 の絶対量を求め、それぞれ 100% とした。実験期間中は、各槽から 3 日毎に一定量の剥離沈降汚泥を引き抜いて運転した。そこで、引き抜き汚泥の収支については、エストロゲン測定のための試料採取を開始した以降における各槽の引き抜き汚泥の E2 と E1 の濃度を毎回測定し、各槽の引き抜き容量から E2 と E1 の総絶対量を求め、汚泥の採取・測定した期間の通水日数 (21 日間) で除して日単位当りに換算した。担体生物膜への蓄積量については、懸濁液実験終了時に回収した各槽の生物膜汚泥懸濁液の E2 と E1 の濃度を測定し、懸濁液容量から E2 と E1 の絶対量を求め、実験期間の日数で除して日単位当りに換算した。E2 と E1 は、いずれも汚泥と生物膜への蓄積が極めて少なく、1~2% 程度であった。特に、第 1 槽における引き抜き汚泥と生物膜への E2 の蓄積量は 0.1% であり、ここで除去された E2 は、極めて短時間に汚泥と生物膜から分解・消失したと考えられる。3 つの生物処理槽の中では、割合は小さいものの、第 3 槽の無酸素槽の汚泥と生物膜に E2 と E1 は蓄積される傾向を示した。本研究で得られた E2 と E1 の汚泥と生物膜への吸着・蓄積量の占める割合は、既報の Anderssen ら<sup>15)</sup> (5%) あるいは斎野ら<sup>16)</sup> (小さい場合でも約 10~20% 程度) の結果と比較して小さくなった。この理由として、本実験装置が担体投入型であること、本装置における E2 と E1 の除去率が低いこと、ならびに E2 と E1 の測定法が異なることが挙げられる。LC-MS/MS 等の機器分析手法を用いて、下水の高度処理プロセスにおける抱合体の E2 と E1 も含めた正味の物質収支に関する検討が今後必要である。

#### 4. まとめ

樹脂系中空円筒状担体を充填した実験装置を用いて下水の連続運転を行い、高速度で窒素除去した場合におけるエストロゲンの E2 と E1 の挙動について検討した。エストロゲンは ELISA 法で測定した。実験装置は、好気槽 (HRT 1hr)、硝化槽 (HRT 1hr)、脱窒槽 (HRT 2hr) 仕上げ槽からなり、生物処理プロセスの HRT は 4hr で運転した。得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 都市下水の最初沈殿池越流水を原水とした場合において、懸濁物、有機物および窒素は安定した処理を行うことができた。生物処理プロセス後段の脱窒槽流出水の SS、TOC および T-N の濃度は、それぞれ 10~15mg/L 程度、8mg-C/L 以下、および 2~5mg-N/L に保持された。本実験装置による連続処理実験において、窒素除去を目的とした下水の高度処理は良好であった。
- (2) 高速度な高度処理が良好に行われた場合においても、E2 と E1 は、脱窒槽流出水すなわち高度処理水中からそれぞれ 2~3ng/L と 26~33ng/L の濃度で検出された。本実験装置における E2 と E1 の除去率は 62% と 34% であり、E1 の除去能力が低かった。
- (3) E2 と E1 のいずれも、汚泥と生物膜への蓄積が極めて少なく、全体の 1~2% 程度であった。担体の生物膜に吸着あるいは摂取された E2 と E1 は、極めて短時間に分解・消失したと考えられる。

本実験装置のように、有機物除去と窒素除去のみに主眼を置いて処理時間の短縮化を図ろうとする場合には、E2 と E1 についてみると、逆に、既存の標準活性汚泥法やオキシデーション法による通常の下水処理水よりも残留性の高まる可能性が示唆された。担体投入型生物処理システムの開発によって、下水の高速高度処理の方法・技術は、今後、益々普及することが予想される。したがって、エストロゲンに代表される微量汚染化学物質についても考慮しつつ、下水の高度処理化を推進していく必要がある。

#### 謝辞

本研究を遂行するに当たり、旧日本鋼管 (NKK) (株) より担体の提供を賜った。ここに記して関係各位に深謝の意を表す。本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究 (C) 「沿岸都市域におけるエストロゲンの環境動態の追跡と削減技術の開発に関する研究」 (研究代表者：鈴木祥広) によって行われたことを報告する。

## 参考論文

- 1) 建設省: バイオテクノロジーを活用した新排水システムの開発報告書(下水道編), 土木研究センター, 東京, 1991.
- 2) 局俊明: 樹脂系流動床バイオリアクターの特性と適用例, PPM, Vol. 24 (11), pp. 6-11, 1993.
- 3) 高橋正宏, 石井正敏, 局俊明: 担体投入型生物処理システムの処理性能に関する一考察, 下水道協会誌論文集, Vol. 31 (379), pp. 49-60, 1994.
- 4) 局俊明, 高橋正宏, 石井正敏: 担体投入型生物処理システムの設計・制御因子について, 下水道協会誌論文集, Vol. 32 (383), pp. 50-63, 1995.
- 5) 岡部三郎, 安部庄治郎, 西村孝彦: 担体投入型嫌気-無酸素-好気法によるりん・窒素同時除去に関する研究, 下水道協会誌論文集, Vol. 32 (393), pp. 36-51, 1995.
- 6) 能勢元昭, 平田純一, 大橋通成, 占部庄次郎: 担合いを用いた高効率窒素除去法 (DON 法) の開発について, 下水道協会誌論文集, Vol. 35 (425), pp. 23-38, 1998.
- 7) 貫上佳則, 宗宮功, 津野洋, 加賀山守, 木下巖, 今城宗久, 日高平: 前凝集沈殿・付着微生物処理法による都市下水の高度処理に関する研究, 下水道協会誌, Vol. 37 (454), pp. 131-145, 2000.
- 8) 伊藤雅晴, 中須賀剛三郎, 宮原茂, 吉野正章: 前凝集および生物接触担体を組み合わせた下水の高度処理, 用水と廃水, Vol. 44 (6), pp. 463-471, 2002.
- 9) 武田繁雄, 瀬賀堅吉, 日比野雅司, 飛田稔夫, 浅野俊彦: 生物膜を用いた高速窒素除去に関する研究, 下水道協会誌, Vol. 41 (495), pp. 140-149, 2004.
- 10) Matsui, S., H. Takigami, T. Matsuda, N. Taniguchi, J. Adachi, H. Kawami and Y. Shimizu: Estrogen and estrogen mimics contamination in water and the role of sewage treatment, Water Sci. Technol., Vol. 42 (12), pp. 173-179, 2000.
- 11) 田中宏明: 水環境における内分泌化学物質の実態調査, 水環境学会誌, Vol. 22 (8), pp. 629-632, 1999.
- 12) Ternes, T. A., M. Stumpf, J. Mueller, K. Haberer and R.D. Wilken: Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - I. Investigations in Germany, Canada and Brazil, Sci. Total Environ., Vol. 225, pp. 81-90, 1999.
- 13) Baronti, C., R. Curini, G. D'Ascenzo, A. D. Corcia, A. Gentili and R. Samperi: Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water, Environ. Sci. Technol., Vol. 34 (24), pp. 5059-5066, 2000.
- 14) 八十島誠, 小森行也, 田中宏明: LC/MS/MS によるエストロゲンの分析法と下水への応用, 土木学会論文集, No.727/VII-26, pp. 103-111, 2003.
- 15) Andersen, H., H. Siegrist, B. Halling-Sorensen and T. A. Ternes: Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant, Environ. Sci. Technol., Vol. 37 (18), pp. 4021-4026, 2003.
- 16) 斎野秀幸, 山縣弘樹, 中島英一郎, 重村浩之, 鈴木穰: SRT 制御による下水中内分泌かく乱物質の除去, 水環境学会誌, Vol. 27 (1), pp. 61-67, 2004.
- 17) 平良浩保, 鈴木祥広, 丸山俊朗: 担体投入型生物処理システムによる都市下水の窒素除去, 土木学会西武支部研究発表会概要集, pp. B408-B409, 2004.
- 18) 日本下水道協会: 下水道試験方法 (上巻) -1997 年版 (建設省・厚生省監修), 日本下水道協会, 東京, 812pp, 1997.
- 19) Goda, Y., Hirobe, M., Kobayashi, A., Fujimoto, S., Ike, M., Fujita, M., Okayasu, Y. and Tanaka, H.: Development of the ELISA for detection of estrogenic hormones in environment, IWA 2nd World Water Congress Efficient Water Management, Reprints CD-ROM Poster P1013 (Berlin 15-19 October 2001), 2001.
- 20) 廣部将人, 郷田泰弘, 小林綾子, 藤本茂, 池田彦, 藤田正憲, 安岡祐司, 小森行也, 田中宏明: エストロン測定用 ELISA および前処理法の開発, 第 39 回下水道研究発表会講演集, pp. 80-82, 2002.