

## 特集●水環境技術の課題と対策 —液体清澄化と排水処理の最新技術—

# 用排水中の微量成分処理技術の現状と課題

松本 幹治\*, 新田見 匡\*\*

用排水中における有害な微量成分（重金属、ホウ素、フッ素など）や富栄養化成分（リンや窒素）に対する規制が厳しくなり、より低コストで効率的な処理技術が求められている。日本液体清澄化技術工業会（LFPI）ではこのような現状を踏まえて「有害無機イオンを中心とした水環境対策の課題と処理技術」に関する技術講座を実施した<sup>1)</sup>。本特集号はその内容をベースに企画したものである。

環境や生体に有害な微量成分として従来からリン、窒素、ヒ素、農薬などが問題とされてきたが、最近ではホウ素、フッ素、ダイオキシン、環境ホルモンなど変異原性物質の低濃度化が求められ、またホウ素やリンは輸入資源であるから、それらの低コストの高純度回収技術に関心が集まっている。

本特集号では、ヒ素、ほう素、フッ素、晶析法によるリンおよび電気透析法による窒素の物理化学処理法について詳細にまとめられているので、本稿では主に窒素およびリンの生物処理法および環境ホルモンと呼ばれる内分泌かく乱物質の処理法の現状と課題について概説する。

### 1. 栄養塩（窒素およびリン）除去

排水中の窒素化合物の処理技術としては、陽イオン交換樹脂によるアンモニウムイオンの吸着除去、逆浸透膜やナノろ過膜による膜ろ過、排水をアルカリ性にして遊離のアンモニアを通気などにより気相へ除去するアンモニアストリ

ッピング法、陽イオン交換能をもつゼオライトによる除去など、物理化学的な処理が多数存在する。一方リン除去についても、アルミニウム、鉄、カルシウムなどの塩による凝集沈殿法や晶石脱リン法などの化学的な処理方法が存在する。しかしながら生物学的に排水中の窒素やリンを除去することも可能である。生物学的除去が物理化学的な処理に対し有利な点はコストである。

本章では、主に生物学的処理方法による排水からの栄養塩除去に関する技術的な課題について具体的に記し、対策の動向をまとめる。

#### 1-1. 生物学的栄養塩除去法について

##### (1) 生物学的窒素除去プロセス

現在、下水処理を中心に普及しつつある硝化液循環型硝化脱窒處理プロセス（図1）では、流入排水は初めに嫌気攪拌を行う脱窒槽へ導かれ、ここで返送汚泥および硝化槽から循環されてくる硝酸を含んだ循環水と混合される。脱窒槽では、流入水中のBiochemical Oxygen Demand (BOD) 成分を利用

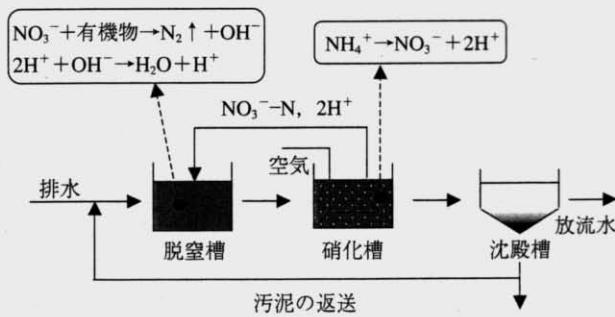


図1 硝化液循環型硝化脱窒プロセス

\* Kanji MATSUMOTO：横浜国立大学 工学研究院  
化学システム工学コース (Tel. 045-339-4008)

\*\* Tadashi NITTAMI：同上 (Tel. 045-339-4025)

した脱窒が起こり、硝酸が除去されるとともに大部分のBODも除去される。次に汚泥混合液は硝化槽へ送られ、硝化槽では残存するBOD成分が除去されるとともにアンモニア態の窒素が硝酸へと酸化される。本処理プロセスは流入水中の有機物を電子供与体として利用でき、また硝化液を循環させることによりpHの変動を低く抑えることができる。

## (2) 生物学的リン除去プロセス

もっともシンプルな生物学的リン除去プロセスの概要を図2に示す。このプロセスは酸素や硝酸体の窒素など、電子受容体が流入しない嫌気的な条件下排水と返送汚泥を接触混合し、その後好気槽へ導き好気処理を行うことを特徴とする。嫌気槽では排水中の有機物が微生物に摂取・蓄積されると同時に、微生物による排水中のリンの放出が起こる。曝気槽では嫌気槽で放出された以上のリンが微生物に再び摂取される。この微生物を系外に引き抜くことにより、リン除去が行われることになる。なお窒素とリンを同時に除去する場合には、図1の硝化脱窒プロセスの前に嫌気槽を設ければよい。

### 1-2. 生物学的栄養塩除去における課題と対策

前節で述べた生物学的窒素・リン除去プロセスは、現在では処理槽内部での微生物の代謝がある程度理解された上で適用された技術であると言える。本節では、排水処理施設で実際に生物学的栄養塩除去の導入を考えた場合に課題となる「処理槽のスペース」、「曝気量」、「微生物間での炭素源の競合」などへの対策と今後の方向性について記す。

#### (1) 担体利用

生物学的栄養塩除去法は、通常、標準活性汚泥法よりも長い水理学的滞留時間(HRT)、つまり容量の大きな反応槽を必要とする。また栄養塩除去プロセスの好気槽では、従属栄養細菌、脱リン細菌、硝化細菌による酸素の奪い合いが起こる。増殖速度の遅い硝化細菌は、この酸素の競合関係において不利となるため、硝化を行なうためには、より多くの曝気が必要となる。つまり処理槽を拡張するためのスペースと曝気量の増大に伴うエネルギー消費が課題である<sup>2)</sup>。

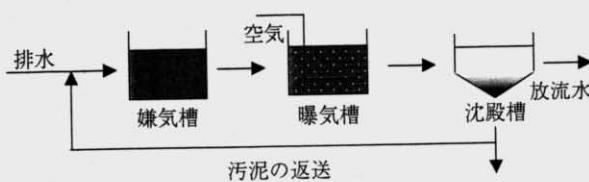


図2 生物学的リン除去プロセス

曝気量を抑えつつ硝化能力を高めるためには、硝化の際の有機物負荷を低くすることと硝化細菌を系内に高濃度で保持することが考えられる。後者については、近年硝化細菌を担体に固定化した技術の研究が盛んである。担体には、硝化細菌を高濃度に含む汚泥混合液を、高分子材料によってゲル上に固定化した「包括固定化担体」と、担体の表面に生物膜を形成させることで固定化を行う「結合固定化担体」とがある。

包括固定化担体の効果としては、高濃度の硝化細菌数を処理槽内に保持できることや、HRTが通常の循環式硝化脱窒法の半分程度で済むことが報告されている。一方結合固定化担体は、包括固定化担体に比べ、包括固定化の作業が不要であることや、担体には脱窒細菌の付着も起こり、無酸素槽のHRTを直接的に減らせるなどのメリットがあるが、投入時に馴致期間が必要となるデメリットがある<sup>2)</sup>。

硝化細菌を固定化する担体技術が普及するためには、担体の耐久性の向上や製造コストの低減といった製造側の課題のほか、最適投入量の決定など、運用側の課題の解決も望まれる。

#### (2) 炭素源の競合を緩和するプロセス

栄養塩除去プロセスの好気槽では、従属栄養細菌、脱リン細菌、硝化細菌の増殖による炭素の奪い合いも生じる。したがって、C/N比やC/P比が低い場合には、炭素が制限因子となり、栄養塩の除去が十分に行われない。そのため、炭素源の不足を補う目的で添加される炭素源の量を削減する技術や、下水中的炭素源を脱窒細菌、脱リン細菌に効率よく供給する技術の開発が求められている<sup>2)</sup>。

炭素源の競合を緩和するプロセスとしては、「初沈バイパス」、「ステップ流入式多段硝化脱窒法」、「外部硝化嫌気無酸素法」の3つが有名であるが、リン除去の効果を期待する場合には、外部硝化嫌気無酸素法が有用だと言える。外部硝化嫌気無酸素法では、近年確認された脱窒性脱リン細菌の代謝を利用している。この細菌群は、嫌気状態で炭素源を摂取・蓄積し、蓄積した炭素源を無酸素状態で消費し、同時にリンを蓄積することができる。脱窒性脱リン

細菌を高度に集積すれば、炭素源をめぐる脱窒と脱リンの競合関係を緩和できると考えられる。外部硝化嫌気無酸素法のフローを図3に記す。この方法は、嫌気状態と無酸素状態で脱窒性脱リン細菌を集積する一方、別系統の好気状態で硝化細菌を集積する。流入下水は嫌気槽に導かれ、まず脱窒性脱リン細菌が有機物を摂取・蓄積する。次に

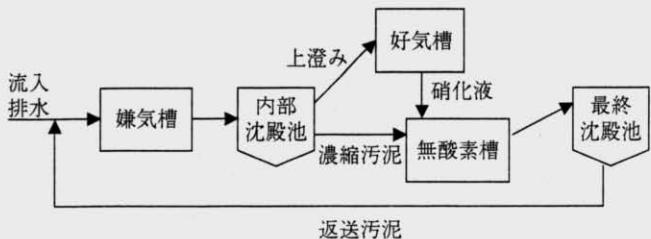


図3 外部硝化嫌気無酸素法

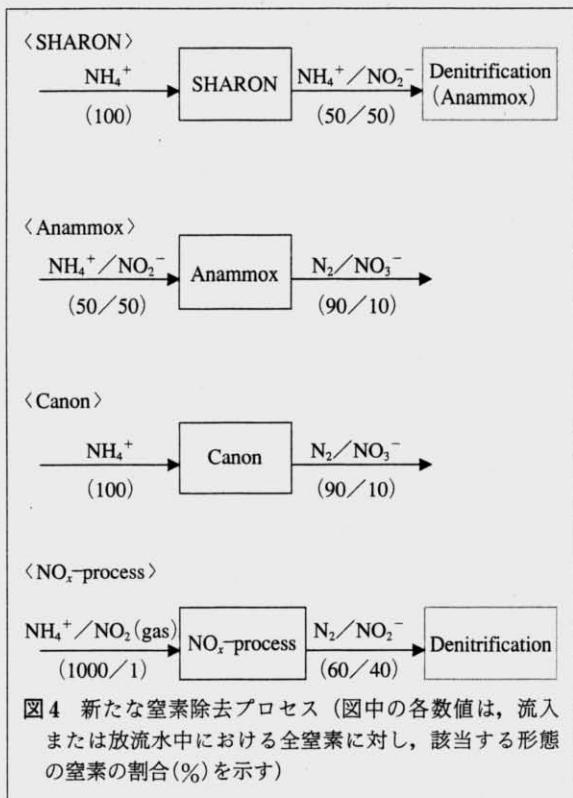


図4 新たな窒素除去プロセス(図中の各数値は、流入または放流水における全窒素に対し、該当する形態の窒素の割合(%)を示す)

固液分離装置により上澄みと濃縮汚泥とに分けて、上澄みだけが好気槽に送られる。好気槽では、集積されている硝化細菌により、硝化反応のみ起きる。さらに硝化液と濃縮汚泥とが無酸素槽で再混合され、有機物を集積した脱窒性脱リン細菌により、脱窒と脱リンが行われる<sup>2)</sup>。

この方法は、実下水に適用した際の高い脱窒、脱リン能力が確認されている。また消費された炭素量の4~6割が、脱窒と脱リンに重複して使われたという計算結果もある。その他、システム全体としての曝気量を削減できるという報告もあるが、実用例は少ない<sup>2)</sup>。

### (3) 新たな発想による生物学的窒素除去

1990年代中盤以降、窒素除去についてはPartial nitrificationという新しい発想に基づくプロセスの研究が進められている。このPartial nitrification(部分的硝化)プロセスが従来の硝化脱窒プロセスと異なるのは、排水中のアンモニアを硝酸まで酸化せず、意図的に亜硝酸で止めて脱窒を行う点である(図4、(1)式)。このプロセスが実現すると、 $\text{NO}_2^-$ から $\text{NO}_3^-$ への酸化に必要な酸素の供給を抑えることができる。また脱窒に必要な電子供与体も少なくて済み、下水などC/N比の低い排水の処理においては、添加する有機物(メタノールなど)を節約できる。さらには、それに伴って発生する $\text{CO}_2$ 量を削減できる。コストおよび環境面で非常にメリットのあるプロセスである。問題としては、硝化を亜硝酸で止める運転条件があまり確立されていない点である。以下にそれらのプロセスについて簡潔に記す。表1には特徴をまとめている。

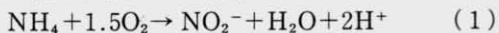


表1 新たな窒素除去プロセスの特徴<sup>3)</sup>

	処理槽内の汚泥の状態 (バイオフィルム or 懸濁体)	$\text{NH}_4^+$ 負荷 ( $\text{kgNm}^{-3} \cdot \text{day}^{-1}$ )	N-除去 効果(%)	プロセスの 複雑性	適用状況
従来の硝化脱窒法	両方	2~8	95	※ 1, 2	フルスケール
$\text{NO}_x$ -process	懸濁体	5	95	※ 1, 2, 3	パイロットプラント
OLAND	バイオフィルム	0.1	85	※ 4	実験室リアクタ
SHARON	懸濁体	0.5~1.5	90	※ 1, 2	フルスケール
Anammox	バイオフィルム	10~20	90	※ 5	フルスケール
Canon	バイオフィルム	2~3	90	※ 4	実験室リアクタ

1. 好気槽、無酸素槽が個別に必要。1槽のみの場合は、好気条件と無酸素条件を時間で切り替える必要あり
2. メタノール添加が必要
3. 汚泥保持のための膜が必要
4. 曝気量を $\text{NH}_4^+$ 負荷により調整する必要あり
5. 前段階に部分的硝化が必要

## ① SHARON

SHARON (Single reactor system for High activity Ammonia Removal Over Nitrite) プロセス(図4)は、上記のPartial nitrificationの制御方法を確立した、数少ないプロセスの1つである。その制御方法とは、反応槽(硝化槽)を26°C以上の高温に保つことと、溶存酸素(DO)を0.4 mg/l以下に抑えること、そして流入水中に高濃度のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>が含まれていることである<sup>3)</sup>。SHARONプロセスは、ロッテルダムの汚泥脱水廃液の処理に実用化されている。リアクタの規模は1,500 m<sup>3</sup>で、1日1,000 kgNを処理する<sup>12)</sup>。SHARONプロセスの問題は、流入水が高温かつ高濃度のアンモニアを含む必要があるため、すべての排水に適用するのが難しい点である<sup>3)</sup>。

## ② Anammox

Anammox (anaerobic ammonium oxidation) プロセス(図4)は、アンモニアを電子供与体とした亜硝酸脱窒反応(2式)を利用したプロセスである。



NH<sub>4</sub><sup>+</sup>とNO<sub>2</sub><sup>-</sup>が等モル含まれているような排水を処理する場合、Anammoxプロセスは有用な処理プロセスとなる。実用化の例は、先のロッテルダムにおけるSHARONプロセスからの排水処理である。SHARONプロセスに改良を加えることで、SHARONプロセスからの排水中におけるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>とNO<sub>2</sub><sup>-</sup>の窒素量はおよそ等量となる。Anammox導入により、従来の脱窒法で添加するメタノールなどの電子供与体が不要になることから、この施設の試算では、7年以内にAnammoxの設備投資額が回収できるということである。Anammoxプロセスはまた、実験室規模のリアクタにおいて固定床、流動床、シーケンシングバッチなど、さまざまな運転形態が可能であると報告されている。Anammoxプロセスの問題点は、高濃度(180 mgN/l以上)のNO<sub>2</sub><sup>-</sup>含有排水の処理に不向きな点、そしてAnammoxを担う微生物群が装置内に馴養されるまでに、100~150日という長期間が必要となる点である<sup>3)</sup>。

## ③ Canon

Canon (Completely Autotrophic Nitrogen-removal Over Nitrite) プロセス(図4)のコンセプトは、SHARONとAnammoxプロセスを1つの反応槽で行うというものである。つまり1つの反

応槽の中で、(1)式、(2)式に記した反応が起こることになる。これまでのところ実験室規模リアクタでの適用例しかないが、フルスケールの硝化槽で偶然canonと似た反応が起きたという例がある<sup>4)</sup>。しかしいずれの場合も、(1)式、(2)式のほか、(3)式に示す亜硝酸酸化反応も起きてしまうものであった。Canonの欠点としては、Anammoxに比べ、低負荷(1.5 kgNm<sup>-3</sup>・day<sup>-1</sup>)の排水にしか適用できない点である。



## ④ NO<sub>x</sub> process

NO<sub>x</sub> processは、処理槽を窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)で曝気することにより、単一槽内で硝化と脱窒が起こるプロセスである(図4)。ただし従来の硝化・脱窒とは異なる反応で、従来法に比べ、必要酸素量が半分となる。NO<sub>x</sub> processは、パイロットプラントレベルでの適用と研究が行われている<sup>5)</sup>。排水の組成にも依存すると考えられるが、アンモニア態窒素負荷の0.1%程度のNO<sub>2</sub>態窒素を曝気することで、アンモニア態窒素負荷の40%がNO<sub>2</sub><sup>-</sup>に変換され、残りの60%がN<sub>2</sub>として系外に除去される。未処理の窒素(40%のNO<sub>2</sub><sup>-</sup>)を除去するためには、NO<sub>x</sub> processの後を受ける、従来の脱窒処理が必要となる。

## ⑤ OLAND

OLAND (Oxygen-Limited Autotrophic Nitrification-Denitrification) プロセスのコンセプトは、CanonやNO<sub>x</sub> processと同様、1槽で硝化脱窒処理を行うというものである<sup>6)</sup>。しかし、canon(Anammox)のように長い馴養期間を必要とせず、またNO<sub>x</sub> processのように、窒素酸化物の封入を必要としない。処理槽内のDOを低くコントロールするだけである(なおDOの値は公表されていない)。OLANDプロセスの欠点としては、Canonと比較しても低負荷のアンモニア含有排水しか処理ができない点である。

## 1-3. 活性汚泥中のリンの回収

わが国において、リンもまた100%輸入に頼る貴重な資源である。そのため、排水から生物学的にリンを除去する研究と同時に、生物学的リン除去で微生物が蓄積したリンを回収する方法についても、従来から多くの研究が行われてきた。汚泥からのリン回収方法として、古くはホストリップ法が有名であるが、処理に半日から1日の時間がかかることや、pHをアルカリに制御することが課題であった。

近年大竹らは、熱処理による活性汚泥からのポリ

リン酸顆粒の遊離方法について報告している<sup>7)</sup>。彼らの報告によれば、汚泥に70°Cの加熱処理を2時間行った場合、汚泥が蓄積したリンの約80%を遊離できるということであった。またポリリン酸が遊離した上澄みに塩化カルシウムを添加すると、pH未調整でも15分程で約80%のリンを沈殿させることができた。得られた沈殿物の組成を天然のリン鉱石の組成と比較した結果、沈殿物のリン含有率はリン鉱石より高いことも分かった。安永らはまた、汚泥をオゾンとアルカリで処理することにより、15分程で汚泥が蓄積したリンの約80%を溶出できると報告している<sup>8)</sup>。なお溶出したポリリン酸の回収については、カルシウムの添加により約90%を30分で沈殿させた。

このようなリン回収技術の研究は今後さらに発展すると思われるが、リン回収技術が生物学的リン除去の一部として導入されることを念頭に置き、除去と回収が全体として効率よく行える条件を検討する研究も重要となるであろう。

## 2. 内分泌かく乱物質（環境ホルモン）の処理

### 2-1. 環境ホルモンの種類と特徴

外因性内分泌かく乱物質（環境ホルモン）とは、動物の体内に取り込まれた場合、本来その生体内で営まれている正常なホルモン作用に影響を与えると疑われる化学物質である。その多くは、従来から内分泌かく乱性以外の毒性（変異原性など）が確認され、分解性もきわめて低いことから、その生産や使用が厳しい規制を受けてきた有機塩素系農薬や残留性有機汚染物質（POPs）の類である。一方、主に樹脂材料であるビスフェノールA（BPA）、フタル酸エステル類（PAEs）やノニルフェノール（NP）など、これまでとくに危険性のない化学物質として使用されていた物質も、弱い女性ホルモン（エストロゲン）様活性を有していることが明らかにされ、

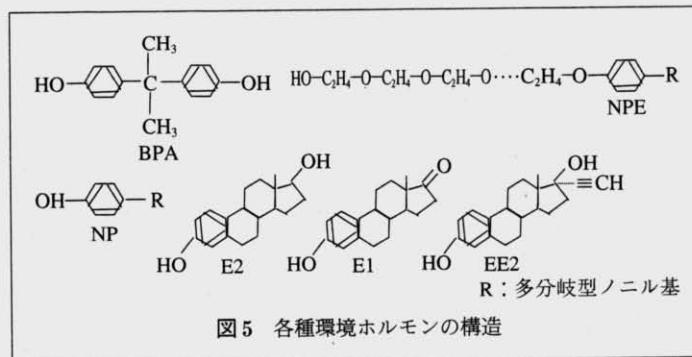
環境ホルモン問題の特徴の1つとなっている<sup>9)</sup>。現段階ではエストロゲン作用物質すべてが、生物の内分泌かく乱を誘引するかは明らかではない。しかし2001年8月、環境省はNPにおいて、メダカへの性分化異常や受精率低下といった内分泌かく乱作用を実験的に証明し、エストロゲン作用物質の魚類への影響の可能性は否定できなくなっている。

環境庁（現環境省）では、「環境ホルモン戦略計画 SPEED '98」において67の物質を提示し、その後環境実態調査結果や文献調査から、優先してトリプチルスズ、NP、4-オクチルフェノール、フタル酸ジ-n プチルなどの物質をリスク評価することとしている<sup>10)</sup>。国土交通省においても、健全な水環境を維持・向上する上で必要不可欠な社会基盤施設である下水道に関する調査を実施した<sup>11)</sup>。この調査での調査対象物質は、「環境ホルモン戦略計画 SPEED '98」のリストから、生活排水または工場排水に含まれる可能性の高い物質で、国内生産量や環境中での検出状況を勘案して選定した31の化学物質とその関連物質のノニルフェノールエトキシレート（NPE）、ノニルフェノキシ酢酸類および17β-エストラジオール（E2）、エストロン（E1）、エチニルエストラジオール（EE2）であった（図5参照）。

### 2-2. 環境ホルモンに関する研究

下排水中の環境ホルモンに関する研究の多くは、以下の3テーマに集約される。

- ・環境ホルモン各物質の濃度やエストロゲン様活性を測定し、排水の危険度を評価する基準作成のための研究
- ・下排水処理施設に流入した環境ホルモンがどのような挙動を示すのかという、主に物質のマスバランスについて調べた研究
- ・下排水中の環境ホルモンを分解、除去する技術に関する研究



本節では上記3テーマの研究それぞれについてまとめ、排水からの環境ホルモンの除去における課題を整理する。

### (1) 測定・評価方法の研究

排水中の環境ホルモンの分析においては、各化学物質の濃度を個別に測定する方法と環境ホルモン全体をエストロゲン様活性で評価する方法が適用されている。

各物質濃度を個別に測定する方法として、下水道における内分泌かく乱化学物質調査マニュアル(案)<sup>12)</sup>が報告されている。ここでは前節に記した、国土交通省が調査対象とした11の化学物質とその関連物質のノニルフェノールエトキシレート、および $17\beta$ -エストラジオールの測定方法についてまとめられている。しかし、内分泌かく乱化学物質に比べ、エストロゲン様活性が高い天然のエストロゲンの測定法、環境中の濃度が比較的高いノニルフェノールの前駆物質であるノニルフェノキシ酢酸類(NPnECs, n=0, 1, 2)の測定方法については標準化されていない。LC/MS/MSによる $17\beta$ -エストラジオール(E2)、エストロン(E1)、エチニルエストラジオール(EE2)の測定方法やGC/MSによるNPnECの測定方法などの報告もあるが<sup>13)</sup>、分析の必要な物質を特定し、その迅速で簡便な分析方法の開発と標準化が課題であると言える。

一方、環境ホルモンを包括的に測定する方法として、遺伝子組み替え酵母を用いたエストロゲン様活性を測定する方法があり、これまでに3種類の酵母株を用いた方法が報告されている。田中らの報告<sup>13)</sup>によると、流入下水から河川水までの環境試料に対し、同一の酵母株で測定しその活性値を比較する場合は、3株の中でSumpter株の適用が妥当ということであった。

### (2) 下水処理場での挙動に関する研究

(財)下水道新技術推進機構では、平成10年度から3カ年にわたり、全国15都府県市48下水処理場における環境ホルモンの挙動などに関する調査を行

った。調査対象物質は39物質、調査対象の下水処理場は、水処理方式が標準活性汚泥法、窒素・リン除去を目的とした生物処理法、オゾン処理法、活性炭吸着処理法などであった。中央値濃度でみると流入水に比べ処理水では、ノニルフェノキシ酢酸類や $17\beta$ -エストラジオールを除くほとんどの物質で90%以上減少しており、下水処理場はおむね大きな低減効果を有しているというものであった。また反応タンクの水理的な滞留時間が長い方が高い減少率で安定する傾向が見られた。さらに反応タンク内の活性汚泥の滞留時間が長くなると同様の傾向を示したことから、窒素・リン除去を行うための高度処理方式とするなど、反応タンクの運転条件を変更することで内分泌かく乱化学物質の低減がさらに図られる可能性が示唆された<sup>14)</sup>。

Barontiらは、ローマの6つの下水処理場における流入水と放流水の女性ホルモン物質濃度をLC/MS/MSにより測定した<sup>15)</sup>。流入水と放流水の濃度から除去率を求めた結果、 $17\beta$ -エストラジオール(E2)、エストリオール(E3)およびエチニルエストラジオール(EE2)は、85%以上の除去率であった。一方エストロン(E1)の除去率は61%であり、このうちE1濃度が放流水に比べ高いケースが2つの下水処理場で見られた。この原因としてE1-3硫酸抱合体(E1-3S)が活性汚泥処理において、微生物変換により脱抱合を起こしている可能性を指摘している。

この女性ホルモン物質の脱抱合や変換について、Ternesらは詳細な実験を行っている<sup>16)</sup>。実験はE1, E2, E3, E2-3グルクロン酸抱合体(E2-3G), E2-17グルクロン酸抱合体(E2-17G), EE2、およびメストラノール(合成ホルモン物質)を活性汚泥に添加、振とう後、経時的にGC/MS/MSで測定するものであった(図6参照)。その結果、E2は汚泥処理によりE1に変換されることが分かった。またE2-3GとE2-17Gは直ちに脱抱合を起こし、E2とE1になった。メストラノールは分解され一部がEE2となったが、EE2の分解は確認されなかった。まとめるところ、人体からの排泄のためにいったん抱合体となったホルモン物質は、下水処理場において微生物処理を受けることで脱抱合され、ホルモン物質間の変換が起こる。そして下水処理水や河川水中の女性ホルモン物質は最終的にE1になると見える。よってE1の残留濃度が、内分泌かく乱評価の対象となる可能性は高い。

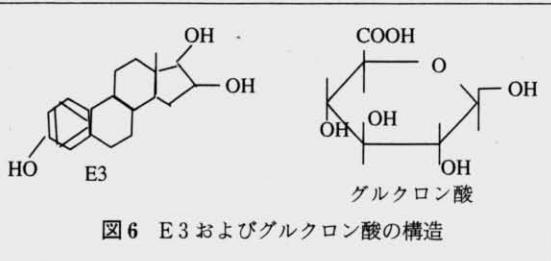


図6 E3およびグルクロン酸の構造

### (3) 処理技術の研究

排水からの環境ホルモン除去に対し、効果的な処理技術についても研究が行われている。本節では、それらを生物処理と物理化学処理に分けて整理する。

#### ① 生物処理

藤田らは、ビスフェノールA (BPA), フタル酸エステル類 (PAEs) やノニルフェノールエトキシレート (NPE) の生物分解に関する共通の問題点は、分解過程における代謝物の液中への蓄積であると指摘する<sup>9)</sup>。また代謝物の蓄積は、微生物による化学物質の分解が、特異性の狭い酵素によって触媒されており、特定の経路をたどることに起因すると言う。そこで彼らは、複数の酵素を保有し、非特異的な化学物質の酸化機構を有すとされる白色腐朽菌 (*Coriolus hirsutus*) による環境ホルモンの生分解を検討した。生分解過程において、HPLCで代謝物の蓄積をモニタした結果、特定のピークの出現はなく、分解が非特異的に行われたことを示唆した。しかし同時に、フェノール様の構造を持たない基質に対しては、分解効率が低いという結果も示された。なおこの基礎研究に基づき、容積200 lのパイロットスケールの白色腐朽菌反応槽を構築し、し尿処理施設の生物処理水に適用した結果、原水から検出された環境ホルモン物質 (NP, 4-t-オクチルフェノール、ベンゾフェノン) を高効率で除去したという報告もある (図7参照)。

藤井らは、下水処理場の流入下水からノニルフェノール (NP) を分解する *Sphingomonas cloacae* および活性汚泥から 17 $\beta$ -エストラジオール (E2) を分解する *Novosphingobium tardaugens* AR I-1 を単離した<sup>17)</sup>。*S. cloacae* による NP の分解では、ベンゼン環は完全に分解され、炭素数9のアルコールを発生することが分かっている<sup>16)</sup>。一方 AR I-1 による E2 の分解においては、E2 分子内のほとんどの構造部位が CO<sub>2</sub> や有機酸などの低分子量化合物にまで分解されていることが分かった。なおこの AR I-1 は、活性汚泥法であり分解されないエストロン (E1) に対しても、分解能を保有すること

が確認されている。藤井らは、*S. cloacae* による NP の分解装置として、*S. cloacae* を固定する多孔質の担体を充填した排水浄化装置を作成し、大学発ベンチャーとして企業化を試みている。この装置は、排水処理速度が 270 ml/h までは排水中の NP (平均 200 ppb) を 10 ppb まで分解した<sup>17)</sup>。

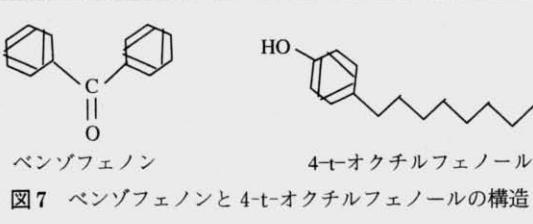
#### ② 物理化学処理

内分泌かく乱物質の物理化学的な処理として、一般に強力な化学的酸化を用いた高度酸化処理法が適用されている。化学的酸化法の例を挙げると、オゾン処理、オゾンに過酸化水素、紫外線を組み合わせたもの、過マンガン酸カリウム、光触媒などである。このほか、粉末活性炭に吸着させた後に凝集分離を行う方法や、電気化学処理や超音波処理による方法<sup>18)</sup>についての報告もある。

一般に、内分泌かく乱化学物質の除去は生物学的処理法では困難であり、強力な化学的酸化を用いた処理を行う必要があるとされる。しかしながら化学的酸化では有機汚染物質をほぼ除去できるが、全有機炭素 (TOC) の完全除去は困難である。たとえばオゾン (O<sub>3</sub>) のような強力な酸化剤でフェノール類を酸化処理しても、副生成物の生成などにより30%程度の TOC しか除去できない。またオゾンや塩化物酸化剤を用いた有機物の除去は、コスト高や残留オゾンなどの問題も抱えている<sup>18)</sup>。

以上まとめると、排水中の環境ホルモンの除去において優先して取り組むべき課題は、人体または生物に影響のある物質の特定だと言える。その上で現状の排水処理法 (活性汚泥法) で除去できないどの物質が問題であるかを議論することになるであろう。また除去がどれだけできているかという評価方法についてであるが、現状では基準が不明確だと言わざるを得ない。これは物質によっては濃度測定方法が標準化されていないことや、エストロゲン様活性を狂わすエストロゲンアンタゴニスト (エストロゲン作用を抑制する物質) や細胞毒性の存在が不明瞭であることなど、これまでの分析方法に関する研究が不十分であることにほかならない。

環境ホルモン各物質、または全体に対し、標準化された測定方法を確立した上で、はじめて本稿で挙げたような各種処理技術を評価することができるようになる。今後評価方法が確立されると、既存の処理で除去できない人体に影響のある物質を処理するための技術が多数開発されるであろうが、その際、特定の物質に変換される抱合体など代謝産物につい



ても考慮し、提案していく必要があるだろう。

## 参考文献

- 1) 日本液体清澄化技術工業会：技術講座, 2004年3月
- 2) 庄司 仁, 味塙 俊：下水処理における生物学的栄養塩除去とその課題, 用水と廃水, 44(7), 585-591 (2002)
- 3) Schmidt, I., Sliekers, O., Schmid, M., Bock, E., Fuerst, J., Kuenen, J. G., Jetten, M. S. M. and Strous, M.: New concept of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater. *FEMS Microbiol. Rev.* 27, 481-492 (2003)
- 4) Helmer, C., Tromm, C., Hippen, A., Rosenwinkel, K. H., Seyfriend, C. F. and Kunst, S.: Single stage biological nitrogen removal by nitritation and anaerobic ammonium oxidation in biofilm systems. *Water Sci. Technol.* 43, 311-320 (2001)
- 5) Schmidt, I., Hermelink, C., van de Pas-Schoonen, K., Strous, M., op den Camp, H. J., Kuenen, J. G., and Jetten, M. S. M.: Anaerobic ammonia oxidation in the presence of nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ) by two different lithotrophs. *Appl. Environ. Microbiol.* 68, 5351-5357 (2002)
- 6) Kuai, L. and Verstraete, W.: Ammonium removal by the oxygen-limited autotrophic nitrification-denitrification system. *Appl. Environ. Microbiol.* 64, 4500-4506 (1998)
- 7) Kuroda, A., Takiguchi, N., Gotanada, T., Nomura, K., Kato, J., Ikeda, T., and Ohtake, H.: A simple method to release polyphosphate from activated sludge for phosphorus reuse and recycling. *Biotech. Bioeng.* 78(3), 333-338 (2001)
- 8) 安永望, 神谷俊行, 中津川直樹, 古川誠司：下水からのリン溶出および回収技術の開発, 用水と廃水, 46(6), 485-490 (2004)
- 9) 藤田正憲, 池道彦, 平尾知彦：環境ホルモンの生物学的分解, 用水と廃水, 44(1), 9-14 (2002)
- 10) 環境庁：外因性内分泌擾乱化学物質問題への環境庁の対応方針について—環境ホルモン戦略計画 SPEED '98— (1998)
- 11) 国土交通省：下水道における内分泌擾乱化学物質に関する調査報告書 (2001)
- 12) (社)日本下水道協会：下水道における内分泌擾乱化学物質調査マニュアル(案) (2001)
- 13) 田中宏明, 小森行也, 玉本博之, 斎藤正義, 高橋明宏：下水中の環境ホルモンの分析方法とエストロゲン様活性の総指標化, 用水と廃水, 44(1), 15-20 (2002)
- 14) 栗林栄, 二階堂悦生, 杉本東：下水処理場における環境ホルモンの全国調査, 用水と廃水, 44(1), 39-45 (2002)
- 15) Baronti, C., Curini, R., D'Ascenzo, G., Di Corcia, A., Gentili, A., Samperi, R.: Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water, *Environmental Science and Technology*, 34(24), 5059-5069 (2000)
- 16) Ternes, T. A., Kreckel, P., Mueller, J.: Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants-II. Aerobic batch experiments with activated sludge, *The Science of the Total Environment*, 225, 91-99 (1999)
- 17) K. Fujii, N. Urano, H. Ushio, M. Satomi, and S. Kimura: *Sphingomonas cloacae* sp. nov., a nonylphenol degrading bacterium isolated from waste water of a sewage treatment plant in Tokyo. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, 51, 603-610 (2001)
- 18) 前川孝昭, 磯田博子, 香川平, 杉浦則夫：環境ホルモンの活性種による分解, 用水と廃水, 44(1), 56-60 (2002)

## 情報ファイル

### 分析技術の現在と今後を展望 —2004分析展が開催—

「2004分析展」(JAIMA SHOW 2004)が、本年9月1日(水)から3日間にわたり、幕張メッセ(日本コンベンションセンター)にて開催される。主催は(社)日本分析機器工業会で、1962年に第1回を開催して以来、今回で第42回を数える。

昨年は厳しい経済状況下にもかかわらず、168の企業が出展するとともに、新技術説明会が202テーマ、シンポジウムテーマ数は22テーマと過去最大の規模で開

催した。

今回は「あなたの“?”解決します」(Find Your Solutions)とキャッチフレーズを掲げ、さらなる内容の充実が見込まれる。会場では、ラボ/プロセス用分析機器、医用/バイオ関連機器に加え、最新の環境用分析機器や自動化関連機器が多数紹介され、より多くの分析に関する疑問の解決や有効活用する術を提案する。また、「新技術説明会」、「研究機関コーナー」を例年通り実施するほか、併

催のJAIMAコンファレンスも充実する見込み。

昨年はじめた「テーマ展示コーナー」も見どころの1つ。今回は受託サービスとソフト供給会社を対象として規模を拡大するほか、「マイクロ化学プロセス技術研究組合」の展示ブースを中心として、最先端のマイクロ化学チップが紹介される。受託分析・分析ソフト2次標準物質に携わる企業も数多く出展するほか、共催の13団体によるプログラムや「日韓交流セミナー」など多岐にわたるテーマが予定されている。

詳細は、(社)日本分析機器工業会(電話03-3292-0642)まで。