

## D. 考察

### (1) 比較・評価可能な評価方法

標準化学物質および実際の河川水について、用量応答関係が直線近似でき、その傾きから「試料水 1L あたりのプランクを除く正味の IR[-]」を算出できた。この近似直線の傾きを DNA 損傷性強度 GA (Genotoxicant activity) あるいは DNA 損傷性生成能 GFP (Genotoxicant Formation Potential) と定義することによって、異なる水試料間における DNA 損傷性/生成能の違いを定量的に直接比較・評価できることが明らかになった。

### (2) 夜間作業のない培養条件

ISO 試験法の培養温度 37°C をさらに高めることは、中温菌である試験菌体の増殖に適した温度条件から外れるため、本研究では検討しなかった。そこで、まず、ISO 試験法の培養温度 37°C のままとして、培養時間を延長することを検討したが、むしろ、時間を与え過ぎることにより菌体濃度が減少することがわかった。これより、37°C のままでの培養時間の延長は不適當であることが明らかとなった。

次に、培養温度を 30°C とやや低めに設定し、培養時間の延長の可能性を検討した。培養温度 30°C で 16~18 時間培養とすることで、IR が ISO 試験法とほぼ同程度になると考えられた。これより、培養時間を 16~18 時間とすれば、夜間作業を必要とせず、ISO 試験法 (37°C で 12 時間以内) とほぼ等しい結果が得られることが明らかになった。

## E. 結論

本研究では、ISO-13829 に規定された umuDNA 損傷性試験の定量評価方法や

試験条件に基づく作業スケジュールを改良することによって、水の安心・安全が懸念される大きな原因になっている遺伝子毒性 (物質) について、比較的容易に試験が実施でき、地域ごとに異なる飲料水や飲料水源に流入する排水の DNA 損傷性強度や、それらの水道水源となっている河川水やそこへ流入する排水等を塩素処理した場合に生成する物質の DNA 損傷性強度 (生成能) を定量的に評価できる可能性が示された。今後は、さらに、各水試料に含まれる共存物などの影響を検討し、詳細な水試料の調製方法や試験条件などを明らかにすることにより、個別物質分析に頼る水質管理の限界を超えた、国民に理解されやすい健全な水環境の水質モニタリング手法を提案していくことができると考えられる。

## 参考文献

- 1) 厚生労働省(2004)新しい水質基準等について (<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/index.html>).
- 2) US Environmental Protection Agency (1975) US Environmental Protection Agency Report to the US Congress on Suspect Carcinogens in Water Supplies, Washington D.C. June 17.
- 3) Bull R. J. (1981) Is drinking water a significant source of human exposure to chemical carcinogens and mutagens?, *Environ. Sci. Res.*, 22, 135-139.
- 4) 中西準子(1990)いのちの水、読売新聞、pp.227、東京.
- 5) 鈴木規之、中西準子、松尾友矩(1992)水道水の変異原性原因物質の分画および還元剤との反応性に関する研究、水環境学会誌、15(11)、814-821.
- 6) International Organization for Standardization

(2000) Water quality-Determination of the genotoxicity of water and waste water using the umu-test, ISO 13829, ISO/TC 147/SC 5.

7) 厚生省生活衛生局水道環境部監修(1993)上水試験方法、日本水道協会、東京.

8) 建設省都市局下水道部、厚生省生活衛生局水道環境部監修(1997)下水試験方法 1997年版、日本下水道協会、東京.

9) 村田尚子、浦野紘平、亀屋隆志：改良 umu 試験を用いた相模川水系の変異原性生成能の評価、第 36 回日本水環境学会年会講演集、p530 (2003)

10) 久保隆、村田尚子、亀屋隆志、浦野紘平：umu 試験による水道水源の遺伝子毒性物質生成能評価のための水試料濃縮方法、第 37 回日本水環境学会年会講演集 (2004)

#### F. 健康危険情報

水質の新しいモニタリング手法の開発に関わる研究内容であり、現段階では、特記すべき直接的な健康危険情報は得られていないが、本研究の方法により、異なる水道水や水道水源の水質に関する健康危険情報の蓄積が期待できる。

#### G. 研究発表

##### 1. 論文発表

(未定)

##### 2. 学会発表 (一部関連部分)

1) 第 36 回日本水環境学会年会 (2003)

2) 第 37 回日本水環境学会年会 (2004)

#### H. 知的財産権の出願・登録状況

1. 特許取得 (未定)

2. 実用新案登録 (予定なし)

3. その他 (特になし)

厚生労働科学研究費補助金（がん予防等健康科学総合研究事業）

分担研究報告書

化学物質による健康影響リスクを回避した自律・分散型の水システムの構築

分担研究者 高梨啓和 鹿児島大学工学部 助教授

## 研究要旨

化学物質による健康影響リスクを回避した自律・分散型の水システムを構築するにあたり、平成14年度に提案した変異原性物質生成能（Mutagen Formation Potential, MFP）を用いて現状の浄水処理場における変異原性削減率、変異原性削減に適した浄水処理方法の検討などを行った。

九州地域の浄水場から表流水を水源としている浄水場を、地域、処理方式、水源の種類を基準に21ヵ所選定し、2002年6月～2003年10月にかけて原水、浄水をサンプリングして合計131サンプルを得た。得られたサンプルの原水のMFPと上水の変異原性を測定して削減率を求めた結果、変異原性削減率はサンプルにより大きく異なり、-26～98%であった。また、緩速ろ過を行っている浄水場における変異原性削減率が相対的に高い傾向が認められた。逆に、急速ろ過を行っている浄水処理場の変異原性削減率は低い傾向が認められたが、急速ろ過に活性炭処理を組み合わせることにより緩速ろ過を行っている浄水処理場と同程度の削減率が得られる傾向が認められた。

## A. 研究目的

水資源の供給に関する持続可能性を向上させるためには、多様な水資源を有効活用することによって自律・分散型の水システムを構築することが重要である。しかし、多様な水資源を活用して水道水を供給する際には、化学物質による健康影響リスクを注意深く回避する必要がある。これは、水資源の持続可能性を向上させるために、従来は水道水源として利用されていなかった水質悪化が進行した水源を活用する必要性が生じるためである。

従来、健康影響リスクが高い一部の物質に対しては、個別濃度測定により安全性管

理が行われているが、その他多くの物質については、管理の負担が大きく成りすぎることなどの理由から管理が行われていない。このため、多くの物質の安全性評価・管理を一括して行うことのできるバイオアッセイによる評価・管理の導入が望まれている。

そこで平成14年度は、化学物質による健康影響リスクを回避した自律・分散型の水システムを評価するのに適したバイオアッセイとして、Ames変異原性試験を選定した。また、塩素処理副生成物生成能をバイオアッセイにより評価することの必要性についても検討を加え、変異原性物質生成能（Mutagen Formation Potential, MFP）という指標を提案した。

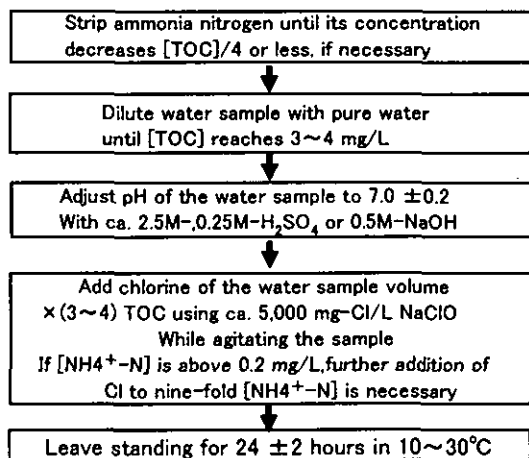


Fig.1 Chlorination Procedure for Measuring the MFP

平成15年度は、選定した Ames 試験と提案した MFP を使い、現状の浄水処理場における変異原性削減率、変異原性削減に適した浄水処理方法の検討などを行った。

## B. 研究方法

### 1. 試料水の採取

九州圏内6県の浄水場から表流水を水源としている浄水場を、地域、処理方式、水源の種類を基準に21ヵ所選定した。選定した浄水場から、2002年6月~2003年10月にかけて原水および浄水をサンプリングし、合計131サンプルを得た。原水は、取水口近傍の河川、湖沼より採取した。上水は、浄水場近傍の公園・駅などの公共施設の蛇口よりサンプリングした。採取に当たり、天候による影響を避けるため、サンプリングを行う前3日間の降雨量が連続して0mmの日を選んでサンプリングした。サンプルは、採取後直ちに試験に供した。

### 2. 変異原性物質生成能の測定

変異原前駆物質を塩素処理して変異原性物質に変化させるため、Fig. 1に示す手順で塩素処理した。すなわち、試料水の TOC 濃度が 3~4 mg/L になるように RO 水で希釈し、pH7.0±0.2 に調整した。次に、次亜塩素ナトリウム溶液を 3~4 mg Cl/(mg C) 添加し、24 時間放置した。24 時間後に、残留遊離塩素が 0.2 mg/L 以上残存していることを確認した。

生成した変異原性物質は、Sep-Pak Plus CSP-800 を用いた固相吸着脱理法により濃縮した。その手順を Fig. 2 に示す。この方法により、水中の変異原性活性の 90%以上を回収し、1,000 倍に濃縮することができることが明らかになっている<sup>1,2)</sup>。

### 3. Ames 変異原性試験方法

生成・回収した変異原性物質は、Ames 変異原性試験により評価した。Ames 変異原性試験は、厚生労働省の微生物を用いる変異原性試験ガイドブック<sup>3)</sup>を基にしたプレインキュベーション法で行った。なお、今回は TA100 株のみを用い、代謝活性剤を添加せずに試験した。これは、著者らの従来の研究<sup>4)</sup>において、TA98 株を用いた場合、また TA100 株を用いても代謝活性剤を添加した場合、水道水の変異原性はほとんど検出されなかったためである。

また、同じ条件の試験を必ず 2 枚のプレートを用いて行った。ただし、陽性対照試験は 4 枚のプレートを用いて行った。陽性対照物質としては、4-ニトロキノリン-1-オキシド(4NQO)の DMSO 溶液を用いた。陰性対照試験の結果は、116~136 rev./plate、陽性対照試験の結果は 9,000~11,000 net

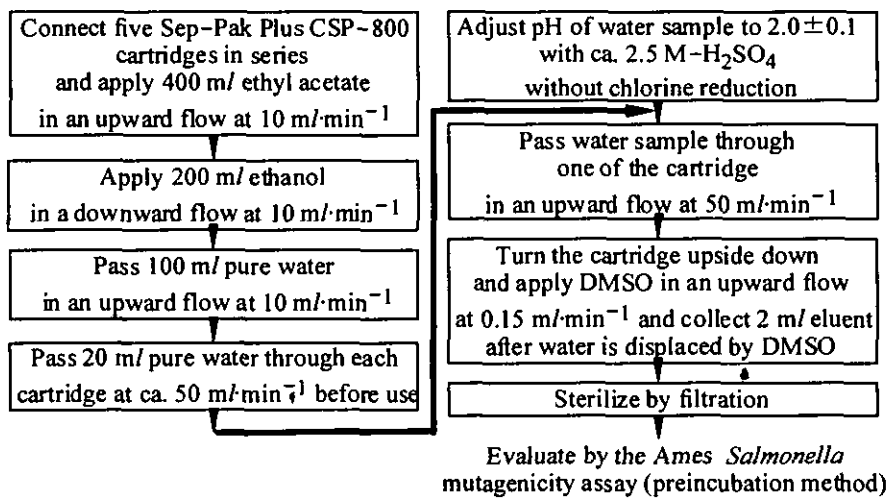


Fig. 2. Procedure for concentration of mutagens formed.

rev./( $\mu\text{g } 4\text{NQO}$ )と安定しており、変異原性の値同士を比較するのに十分であった。

試験結果の評価は、用量作用直線の勾配から求めた試料水 1L あたりの正味の復帰コロニー数 [net rev./L] で行い、MR 値が 1.4 以上の場合に陽性と判断した。

#### (倫理面への配慮)

本研究に関し、倫理に関して配慮が必要な部分がないため、特に配慮した点はない。

### C. 研究結果及び考察

#### 1. 変異原性削減率

検討を行うにあたり、原水の MFP と上水の変異原性を比較することによって、現在の浄水処理で変異原性物質が除去されていることを確認した。その結果、変異原性の削減率は -26~98% で、平均は 65% であった。削減率がマイナスになったのは、変異原性および MFP を測定する際の測定誤差、及び原水と上水のサンプリング時間が浄水

処理工程内の液滞在時間を適切に反映していないことが原因と考えられる。したがって、今回の調査では正確な変異原性削減率は算出できないが、大まかな変異原性削減率は算出できたと考えられる。すなわち、現在の浄水処理工程は変異原性物質の除去を目的にしているが、変異原性を 65% 程度削減していると考えられる。

原水の MFP の分布を検討した結果、Fig. 3 に示すように検出限界以下から 25,000 net rev./L まで分布していることが明らかになった。また、上水の変異原性は検出限界以

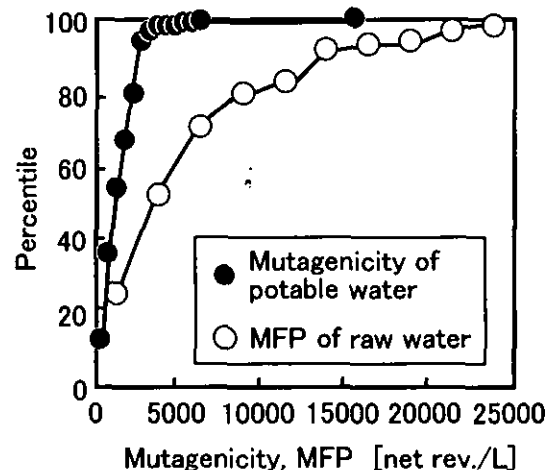


Fig. 3 Comparison of mutagenicity and Mutagen Formation Potential

下から 16,000 net rev./L まで分布していた。上水の変異原性の分布と比較して原水の MFP が高く分布していることから、浄水処理により変異原性が削減されていることが示された。

なお、16,000 net rev./L の変異原性が観察された浄水場では、約 1 年間に渡って合計 4 回のサンプリングを行ったが、その内 3 回のサンプルの変異原性は 5,200、3,300、2,800 net rev./L であり、16,000 net rev./L の変異原性が観察されたサンプルだけが特異的に変異原性が高かった。16,000 net rev./L の変異原性が観察されたサンプルについて、変異原性試験の再試験、実験方法の確認を行ったが問題は認められなかった。また、TOC を測定した結果、16,000 net rev./L の変異原性が観察されたサンプルの TOC は 2.4mg/L であり、その他の 3 回のサンプルの TOC (2.0、1.6、1.5mg/L) と比較して高く、今回サンプリングしたすべての上水サンプルの TOC の平均値である 0.84 mg/L と比較しても高かった。このため、TOC が高かったことが原因の一つと示唆された。今後、同浄水場については、継続して変異原性を測定し、他と比較して高い変異原性が観察されるか確認することが望まれる。

## 2. 浄水処理方式による変異原性削減率の違い

今回の調査で選定した浄水場で採用している浄水処理方式は、緩速濾過、急速濾過、活性炭処理、塩素消毒がほとんどで<sup>5)</sup>、その他には生物処理などが数カ所導入されているだけであった。また、活性炭処理を導入している浄水場の濾過方式はすべて急速

濾過方式であった。そこで、緩速濾過、急速濾過、急速濾過+活性炭処理の 3 種類に浄水場を分類し、それぞれの TOC 除去率と変異原性削減率との関係をプロットした。

その結果、Fig. 4 に示すように、同じ TOC 除去率付近における変異原性削減率を比較すると、急速濾過に比べて緩速濾過の方が明らかに変異原性削減率が高かった。また、急速濾過に活性炭処理を組み合わせることにより、緩速濾過と同程度の変異原性削減率が得られることが明らかになった。

また、いずれの処理方式においても、同じ TOC 除去率付近における変異原性削減率が大きく異なり、原水水質によりそれぞれの処理の変異原性削減率が異なること、接触時間などの処理条件により TOC 除去率に対する変異原性削減率の比が異なることなどが示唆された。このため、変異原性削減を目的とした処理技術の検討、処理条件の設定などでは、従来の有機汚濁物質の除去率による検討結果を元に議論することは困

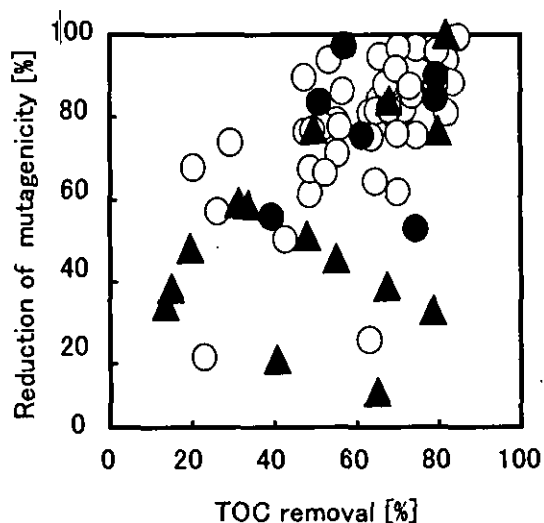


Fig. 4 Effect of activated carbon treatment on mutagenicity reduction. ●; Slow sand filtration, ▲; Rapid sand filtration, ○; Rapid sand filtration + Activated carbon treatment.

難であり、別途、変異原性削減率について検討する必要があると考えられる。

#### D. 結論

原水の MFP と上水の変異原性を比較した結果、現在の浄水処理の変異原性削減率は-26~98%の範囲に分布しており、削減率の平均値は 65%であった。また、原水の MFP、上水の変異原性の分布を検討した結果、それぞれ検出限界以下から 25,000 net rev./L、検出限界以下から 16,000 net rev./L まで分布していた。

浄水処理方式による変異原性削減率の違いについて検討した結果、同じ TOC 除去率付近における変異原性削減率を比較すると、急速濾過に比べて緩速濾過の方が明らかに変異原性削減率が高かった。また、急速濾過に活性炭処理を組み合わせることにより、緩速濾過と同程度の変異原性削減率が得られることが明らかになった。

さらに、変異原性削減を目的とした処理技術の検討、処理条件の設定などにおいては、従来の有機汚濁物質の除去率による検討結果を元に議論することは困難であり、別途、変異原性削減率について検討する必要があることが明らかになった。

#### E. 研究発表

##### 1. 論文発表

- 1) Akira Iwashita, Shomei Tanamachi, Tsunenori Nakajima, Hirokazu Takanashi and Akira Ohki, Removal of mercury from coal by mild pyrolysis and leaching behavior of

mercury, *Fuel*, 83, 631-638, 2004.

- 2) 高梨啓和, *in vitro* の試験、環境リスクマネジメントハンドブック 第1部 第3節 3-1、朝倉書店、2003
- 3) 宮崎博文、田中 圭、井上正文、高梨啓和、平田 誠、羽野 忠、住宅解体廃木材の有効利用をめざした手壊し解体工法の提案、*廃棄物学会誌*、14(4)、219-227、2003
- 4) Rudi Nugroho, Hirokazu Takanashi, Makoto Hirata and Tadashi Hano, Application of Autotrophic Denitrification to Nitrate - Contaminated Industrial Wastewater-, *Asian Journal of Chemical Engineering*, in press.
- 5) 宮崎博文、田中 圭、井上正文、高梨啓和、平田 誠、羽野 忠、手壊し方による住宅解体廃木材の再資源化、*土木学会論文誌*、印刷中
- 6) Akira Ohki, Tsunenori Nakajima, Hiro Yamashita, Akira Iwashita and Hirokazu Takanashi, Leaching of Various Metals from Coal into Aqueous Solutions Containing an Acid or Chelating Agent, *Fuel Processing Technology*, in press.

##### 2. 学会発表

- 1) 脇黒丸 央、高梨啓和、中島常憲、大木章、九州における水道水の変異原性レベルおよび水道原水水質との関係、第38回日本水環境学会年回講演予稿集、印刷中、2004
- 2) 脇黒丸 央、高梨啓和、中島常憲、大木章、九州における水道水の変異原性調査と10年前の全国調査との比較、第37回日本水環境学会講演予稿集、p.438、2003
- 3) Hirokazu Takanashi, Hisashi Wakikuromaru, Tsunenori Nakajima and Akira Ohki, A

Survey of Mutagenicity of Drinking Water in Kyushu Region Japan and Comparison with the Results in 1992, *Proc. the 11th international symposium on toxicity assessment, Lithuania*, June, pp.89, 2003.

- 4) Hirokazu Takanashi I, Mieko Akama, Kaori Miyahara, Makoto Hirata and Tadashi Hano, Removal of mutagen precursors from sewage by activated sludge treatment, *Proc. the Regional Symposium on Chemical Engineering, 2003, Kualalumpur*, 1, 277-284, 2002.

#### 引用文献

- 1) 浦野紘平、高梨啓和、金澤伸浩、藤江幸一、水道水の Ames 変異原性に関する研究 第1報 変異原性物質濃縮回収用の吸着剤、水環境学会誌、Vol. 17, 451-460, 1994.
- 2) 浦野紘平、高梨啓和、金澤伸浩、岡部文枝、藤江幸一、水道水の Ames 変異原性に関する研究 第2報 高性能吸着剤を用いた変異原性物質の濃縮・回収方法、水環境学会誌、Vol. 17、461-469、1994.
- 3) 労働省化学物質調査課、安衛法における変異原性試験、中央労働災害防止協会、1986、東京.
- 4) 高梨啓和、変異原性による水道水の安全性管理手法に関する研究、学位論文、東京大学、2000.
- 5) 社団法人 日本水道協会、水道統計 水質編、第 82-2 号 (平成 11 年度)、1999



メンブレン関連技術

分担研究者 浦瀬太郎 東京工業大学大学院理工学研究科助教授

研究要旨

地下水を介した水の開放循環系を膜分離技術を用いた水処理技術を用いて実現することを想定し、膜分離技術によって、除去可能な物質を明らかにする研究を行った。対象とした膜技術は、ナノろ過技術と膜分離活性汚泥法技術である。ナノろ過技術については、5種の膜について、36種類の揮発性有機化合物および半揮発性有機物の除去性能を明らかにし、これらの幅広い溶質に対する膜の除去性能に関する幅広いデータを収集した。木曾らの提唱する分子幅による阻止率の整理の有効性が、このような幅広い膜および幅広い溶質に関して、初めて、ある程度、確認された。一方、膜分離活性汚泥法については、難分解性の水溶性溶質として、エストラジオール類および医薬品類の除去実験を行った。その結果、医薬品の除去については、吸着と生分解に分けて考えると、バルクの水相から活性汚泥への吸着が律速段階となっており、いったん活性汚泥に吸着された医薬品は、比較的速やかに分解されるが明らかになった。このことから、pHが除去速度を決める大きな要因となっていることをつきとめ、こうした物質の除去を考える上での運転条件が本研究によって、明らかになった。

A. 研究目的

インターネットや携帯電話の普及、燃料電池技術による分散型エネルギー供給施設の普及などから都市が線なし、管なしシステムで設計できる可能性が出てきている。水システムを「管なし」自律分散型にするための一つの要素技術として、地下水を介した開放循環系と膜分離技術を組み合わせた水システムがある。

こうした地下水を介した開放循環系と膜分離技術を組み合わせた水システムでは、微量の人への影響が懸念される物質をどのように取り除くかは重要である。そこで、本研究では、ナノろ過技術と膜分離活性汚泥法技術を微量物質の除去に有望な技術と捕らえ、汚染物質の除去に関する実験を行った。ナノろ過においては、浄水用途を想定し、多くの溶質について多くの膜による阻止率を明らかにし、阻止に関するデータを蓄積す

ること、膜分離活性汚泥法においては、下水処理用途を想定し、医薬品など水溶性の難分解性物質の除去に関して除去を高める運転方法を明らかにすること、をそれぞれ目指した。医薬品は、生体への取り込みをしやすくするために親水性のあるものも多く、生体内での効果が持続するように難分解性であり、もともとの化合物の性質として生物に対して何らかの活性を持っている、という点から、これまで、あまり注目されてこなかった微量汚染物質の例としてとりあげた。

B. 研究方法

ナノろ過については、本研究で用いた膜は、表-1に示す5種類の膜で、日東電工製あるいは東レ製のナノろ過膜あるいは低圧逆浸透膜で、0.3Mpaで運転を行った。阻止実験の対象溶質は、36種類で、全体をVOCとSVOCの2種の溶質

群に分け、2度の実験を行って、阻止率を求めた。VOC については水道水で混合標準液を希釈し 1.25mg/L としたもので、SVOC については混合標準液を 5%浸出水で希釈し 0.05mg/L の濃度としたものを、を作成し実験に供した。分析方法は、SVOC は、固相抽出-GC/MS 法、VOC は、SPME-GC/MS 法によって、それぞれ内標準化合物を添加して定量した。図-1 に実験装置を示す。阻止率は、循環ラインの濃度に対する透過液濃度で評価した。

一方、膜分離活性汚泥法においては、図-4 に示す溶質を除去対象とした。女性ホルモンのエストラジオール類(E2, E1, EE2), 代表的な環境ホルモンのビスフェノール A, ベンゾフェノンおよび鎮痛剤, 抗炎症剤などである。定量方法は、E2, EE2, E1, ビスフェノール A がメチル誘導体化 GC/MS 法, BZP については、同じクロマトグラムに現れる非誘導体化合物を測定した。CA, GFZ, IBP, FEP, KEP, NPX, DCF, IDM の医薬品については、PFB 誘導体化 GC/MS 法, PPZ, CAZ については、同じクロマトグラム上に現れる非誘導体化合物を測定した。

本研究では活性汚泥処理槽内での水相と汚泥相での対象物質の挙動を分けて考えて、二相間の分解, 吸着, 脱着を反応速度論的に考慮した二相挙動モデル (図 2) によって、対象物質の除去を吸着と生分解性に分けて議論する。図 2 で  $C_w$  は水相中での内分泌かく乱物質濃度,  $C_s$  を単位 MLSS 当たりの活性汚泥相中での内分泌かく乱物質濃度とする。吸着平衡が有限の速度で達成されることをモデル化して、水相と汚泥相間の吸着速度定数を  $k_b$  と定義し、吸脱着の平衡状態に達したときの内分泌かく乱物質の分配係数を  $k_p$  と定義する。また、活性汚泥微生物による内分泌かく乱物質の分解速度定数を  $k_i$  とする。吸脱着現象については線形 1 次の吸着式を用い、活性汚泥相からの分解を 1 次反応とすると、水相, 活性汚泥相についてそれぞれ以下の式を立てることができる。

水相での挙動

$$\frac{d(\beta C_w)}{dt} = -k_b(k_p C_w - C_s)X \quad (1)$$

活性汚泥相での挙動

$$\frac{d(C_s X)}{dt} = k_b(k_p C_w - C_s)X - k_i C_s X \quad (2)$$

ここで、 $C_w$ : 水相中での内分泌かく乱物質濃度 [ $\mu\text{g}/\text{L}$ ],  $C_s$ : 単位 MLSS 当たりの活性汚泥相中での内分泌かく乱物質濃度 [ $\mu\text{g}/\text{gMLSS}$ ],  $X$ : 混合液浮遊物質濃度 (MLSS) [ $\text{gMLSS}/\text{L}$ ],  $\beta$ : 混合液・水相体積補正係数,  $k_b$ : 吸着速度定数 [ $\text{hr}^{-1}$ ],  $k_p$ : 水相・活性汚泥相分配係数 [ $\text{L}/\text{gMLSS}$ ],  $k_i$ : 分解速度定数 [ $\text{hr}^{-1}$ ] である。

式(1)中の  $\beta$  は、水相の容積あたりの濃度を活性汚泥処理槽内の混合液容積あたりの濃度に変換するための補正係数である。

種汚泥としては、東京都内の下水処理場の活性汚泥を人工下水で馴致した活性汚泥を用いて、 $\text{pH}=6.7$  の場合と  $\text{pH}=5.6$ ,  $\text{pH}=4.4$  の三つの場合について初期に医薬品などの当該化合物を混合状態で含む人工下水を加え  $\text{DOC}144\text{-}145\text{mg}/\text{L}$  とし、対象化学物質の水相中および汚泥相中の濃度変化を測定した。濃度変化から 4 次精度のルンゲクッタ法で推定誤差の 2 乗和を最小にする Marquardt 法によって、モデルの  $k_b$ ,  $k_p$ ,  $k_i$  を求めた。

また、図-3 に示す浸漬膜を用いた膜分離活性汚泥法を連続運転し、当該化合物を混合状態で含む人工下水の処理実験を行った。途中でリアクターの  $\text{pH}$  を変化させ、対象化合物の除去性能の変化を見た。

### C. 研究結果

まず、ナノろ過実験について、図-5 に低圧逆浸透膜(高阻止率タイプ)における微量有機物の除去の結果を示す。NTR-729HF を除いて、SVOCs に対しては、大きな阻止率を得た。しかし、VOC については、除去率の低いものも多く、ナノろ過膜で完全に除去するのは難しいと考えられる。結果を分子量で整理すると、臭素系トリハロメタンなどは、分子量の割に阻止率が小さいことから、

分子量・阻止率のグラフ上でのばらつきの原因となる。臭素系トリハロメタン以外も含めて、木曾らの提唱する分子幅で結果を整理する方が、分子量で結果を整理するよりもよい相関を与えた。また、図-6 に示すナノろ過膜(低阻止率タイプ)における微量有機物の除去実験からは、分子量による整理ではさらにばらつきが大きくなることが認められるが、一方、分子幅で結果を整理すると、SVOC と VOC とで、比較的スムーズな阻止率の接続が見られ、分子幅がひとつの阻止率の尺度となりうることを示している。

次に、膜分離活性汚泥法の結果について述べる。連続運転の結果を図-7 に示す。リアクターの運転 pH を徐々に低下させたが、pH を低下させるほど、いくつかの医薬品では、除去が進んだ。さらに pH を再度上昇させた場合には、除去率が悪化したことから、汚泥の馴致の影響で除去が進んだのではなく、単純に pH の影響で除去率が変化したことがわかった。また、混合液の液相濃度と膜透過液濃度とを比較することにより、膜面での医薬品等の除去性能を調べたが、膜の運転継続とともに膜面での除去率は若干上昇する傾向にあったが、もともと対象物質の水溶性が強いため、膜における除去率は最大 30%程度であった。

#### D. 考察

表-3 に阻止率に影響を与える因子として、分子幅、分子長、logKow を取った場合の各膜についての重回帰分析の結果を示す。ただし、阻止率  $R$  は、

$$B = \frac{1-R}{R}$$

の式によって、 $B$  に変換し、さらに重回帰分析では、

$$\log B = \alpha Mwd + \beta L + \gamma Kow + \xi$$

という形で回帰させた。ここで  $Mwd$  は分子幅、 $L$  は分子長、 $Kow$  は、オクタノール/水分配係数の対数值である。分子幅に対する係数、分子長に対する係数とも負であることから、大きな分子ほど阻止率が高くなることがわかる。さらに

logKow に対する係数も同じく負であることから疎水性の強い化合物ほど阻止率が大きくなる傾向を示している。一方、分子長と分子幅は単位が同じであるから、係数の絶対値を比較することができ、分子幅の係数が分子長の係数よりも大きいことから、分子幅の方が分子長に比較して阻止率に大きな影響を与えていることがわかった。

一方、膜分離活性汚泥法についての結果から、pH を低く膜分離活性汚泥法を運転するほうが、医薬品の多くの物質について除去率が大きくなることが示されたが、その理由は、二相モデルによるバッチ実験の結果から次のように理解される。すなわち、図-8 に示すように pH を低く運転したほうが、医薬品の汚泥への吸着が進む。このことは、今回の対象とした医薬品は酸性物質でその乖離特性からも当然のことと理解される。しかし、図-9 に示されるように 1 次反応分解速度パラメーターとしては pH が低下したからといって分解が促進されたわけではないことがわかる。つまり低 pH で運転する効果は、対象物質の汚泥への吸着の促進にあり、結果として汚泥内濃度が大きくなることから分解が促進されたと考えられることができる。さらに汚泥への吸着の程度と logKow との関係を示すと、図-10 に示すように中性付近の運転条件では、汚泥への吸着性と logKow との間に明確な関係が見出されないが、図-11 に示すように酸性領域の運転では、汚泥への吸着性は logKow から容易に予想された。以上より、低 pH の運転による医薬品の除去の促進効果が対象化合物の汚泥への吸着の促進にあることが明らかになった。

#### E. 結論

膜分離法による水中の微量有機化合物の効率的除去を目指して、ナノろ過技術と膜分離活性汚泥法に注目して技術開発を行った。得られた結論は以下の通りである。

- (1) 5 種のナノろ過膜・低圧逆浸透膜について、36 種類の揮発性有機化合物および半揮発性有機物の除去率を実験的に明らかにし、デー

タの蓄積を行った。木曾らの提唱する分子幅による実験結果の整理が、分子量による結果の整理よりも有効であることを示した。さらに、重回帰分析の結果、すべての膜について、分子幅の影響が分子長の影響よりも強く、さらに logKow に対する回帰の係数から疎水性の溶質ほど膜で阻止されやすいという結果を得た。

- (2) 膜分離活性汚泥法による医薬品などの親水性難分解化合物の除去実験を行ったところ、pH を低く運転すると、除去が進むことが明らかになった。この原因を速度論的に解析したところ、低 pH によって汚泥の持つ生分解能力が向上するのではなく、バルク水相から汚泥相への移動が医薬品の除去ではネックになっており、pH を低く運転することにより、移動が促進され、汚泥の持つ生分解能力がより有効に使われることによって除去率が向上することが明らかとなった。

#### F. 健康危険情報

なし。

#### G. 研究発表

##### 1. 論文発表

K. O. Agenson, J. I. Oh, T. Kikuta, T. Urase (2003): Retention of a wide variety of organic pollutants by different nanofiltration / reverse osmosis membranes: controlling parameters of process, J. of Membrane Science, 225, 91-103.

##### 2. 学会発表

香川千絵, 浦瀬太郎, 菊田友弥(2004): 活性汚泥中での医薬品の除去に影響を及ぼす因子, 水環境学会年会講演集, 38, 2-G-11-1.

#### H. 知的財産権の出願・登録状況

なし

表-1 ナノろ過実験で用いた膜

Type	Skin layer material	NaCl Retention [%] <sup>a</sup>	J <sub>w</sub> <sup>b*</sup>	J <sub>v</sub> <sup>c*</sup>
UTC 60 <sup>T</sup>	Aromatic polyamides	55	12.82	12.60
NTR 729HF <sup>N</sup>	Polyvinylalcohol/polyamides	92	2.75	2.86
ES 10C <sup>N</sup>	Polyamides	99.5	3.01	2.35
UTC 70 <sup>T</sup>	Aromatic polyamides	99	8.17	7.22
LF 10 <sup>N</sup>	Polyvinylalcohol/polyamides	99.5	2.89	2.47

表-2 ナノろ過実験での対象溶質

S/N	Compound	Abbrev	Class	M <sub>wf</sub> <sup>a</sup>	M <sub>wd</sub> <sup>b*</sup>	L <sup>c*</sup>	K <sub>ow</sub> <sup>d</sup>
1.	Benzene	Benz	VOC	78.12	0.134	0.605	1.99
2.	Toluene	Tol	VOC	92.14	0.202	0.702	2.54
3.	1,1-dichloroethylene	DCEY	VOC	96.94	0.140	0.506	2.12
4.	cis-1,2-dichloroethylene	CDCEY	VOC	96.94	0.136	0.507	1.98
5.	Trans-1,2-dichloroethene	TDCE	VOC	96.94	0.128	0.593	1.98
6.	1,2-dichloroethane	DCE	VOC	98.96	0.167	0.596	1.83
7.	p-Xylene	pX	VOC	106.17	0.232	0.800	3.09
8.	m-Xylene	mX	VOC	106.17	0.208	0.790	3.09
9.	o-Xylene	oX	VOC	106.17	0.224	0.700	3.09
10.	1,2-dichloropropane	DCP	VOC	112.99	0.218	0.628	2.25
11.	Chloroform	Chlo	VOC	119.38	0.176	0.450	1.52
12.	Trichloroethylene	3CEY	VOC	131.39	0.141	0.593	2.47
13.	1,1,1-trichloroethane	1TCE	VOC	133.41	0.221	0.506	2.68
14.	1,1,2-trichloroethane	2TCE	VOC	133.41	0.224	0.594	2.01
15.	2-isopropyl phenol	2iPP	SVOC	136.19	0.292	0.837	2.97
16.	4 or 3-isopropyl phenol	3iPP	SVOC	136.19	0.280	0.836	2.97
17.	2-phenyl-2-propanol	PP	SVOC	136.19	0.245	0.835	1.95
18.	2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol	TEPD	SVOC	146.23	0.281	0.838	1.49
19.	1,4-dichlorobenzene	DCB	VOC	147.00	0.146	0.787	3.28
20.	4-tert-Butylphenol	BP	SVOC	150.22	0.289	0.928	3.42
21.	2-Hydroxybenzothiazole	BTZ	SVOC	151.19	0.162	0.810	2.35
22.	Camphor	Cam	SVOC	152.24	0.308	0.677	3.04
23.	Carbontetrachloride	CTC	VOC	153.82	0.204	0.449	2.44
24.	Bromodichloromethane	BDM	VOC	163.83	0.180	0.473	1.61
25.	Tetrachloroethylene	4CEY	VOC	165.83	0.153	0.595	2.97
26.	Diphenyl Amine	DPA	SVOC	169.23	0.270	1.075	3.29
27.	Triethyl Phosphate	TEP	SVOC	182.16	0.350	0.934	0.87
28.	Dimethyl Phthalate	DMP	SVOC	194.19	0.356	0.904	1.66
29.	N-ethyl-p-toluenesulfonamide	NETSA	SVOC	199.27	0.278	1.114	1.87
30.	Dibromochloromethane	DBCM	VOC	208.28	0.185	0.495	2.16
31.	n-butyl benzenesulfonamide	NBBSA	SVOC	213.29	0.317	0.978	2.31
32.	Diethyl Phthalate	DEP	SVOC	222.24	0.342	1.080	2.65
33.	Bis Phenol A	BPA	SVOC	228.29	0.325	1.119	3.64
34.	Bromoform	Brom	VOC	252.73	0.191	0.495	1.79
35.	Tributyl Phosphate	TBP	SVOC	266.32	0.454	1.282	3.82
36.	Tris(2-chloroethyl) Phosphate	TCEP	SVOC	285.49	0.351	1.081	1.63

<sup>a</sup> Molecular weight; <sup>b</sup> Molecular width [nm]; <sup>c</sup> Molecular length [nm]; <sup>d</sup> Logarithm of octanol water partition obtained from Syracuse Research Corporation database demo <http://esc.syrres.com/interkow/kowdemo.htm> [17]; \* calculated in this study

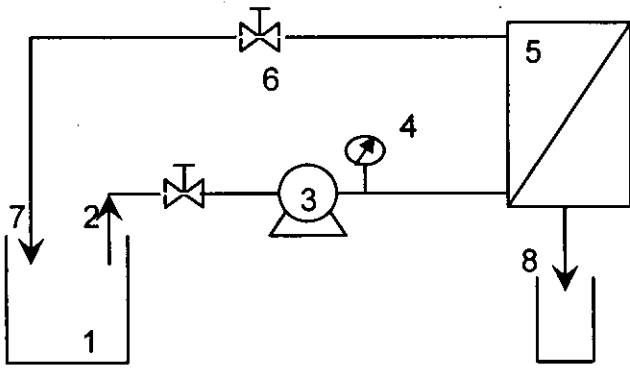


図-1 ナノろ過実験装置の概要

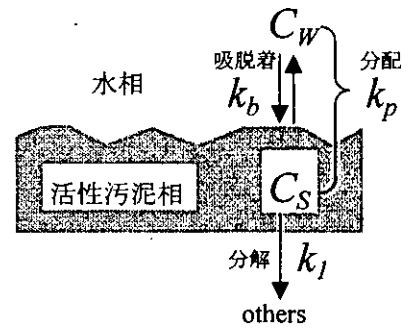


図2 二相挙動モデル

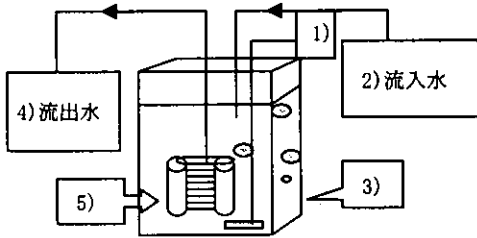
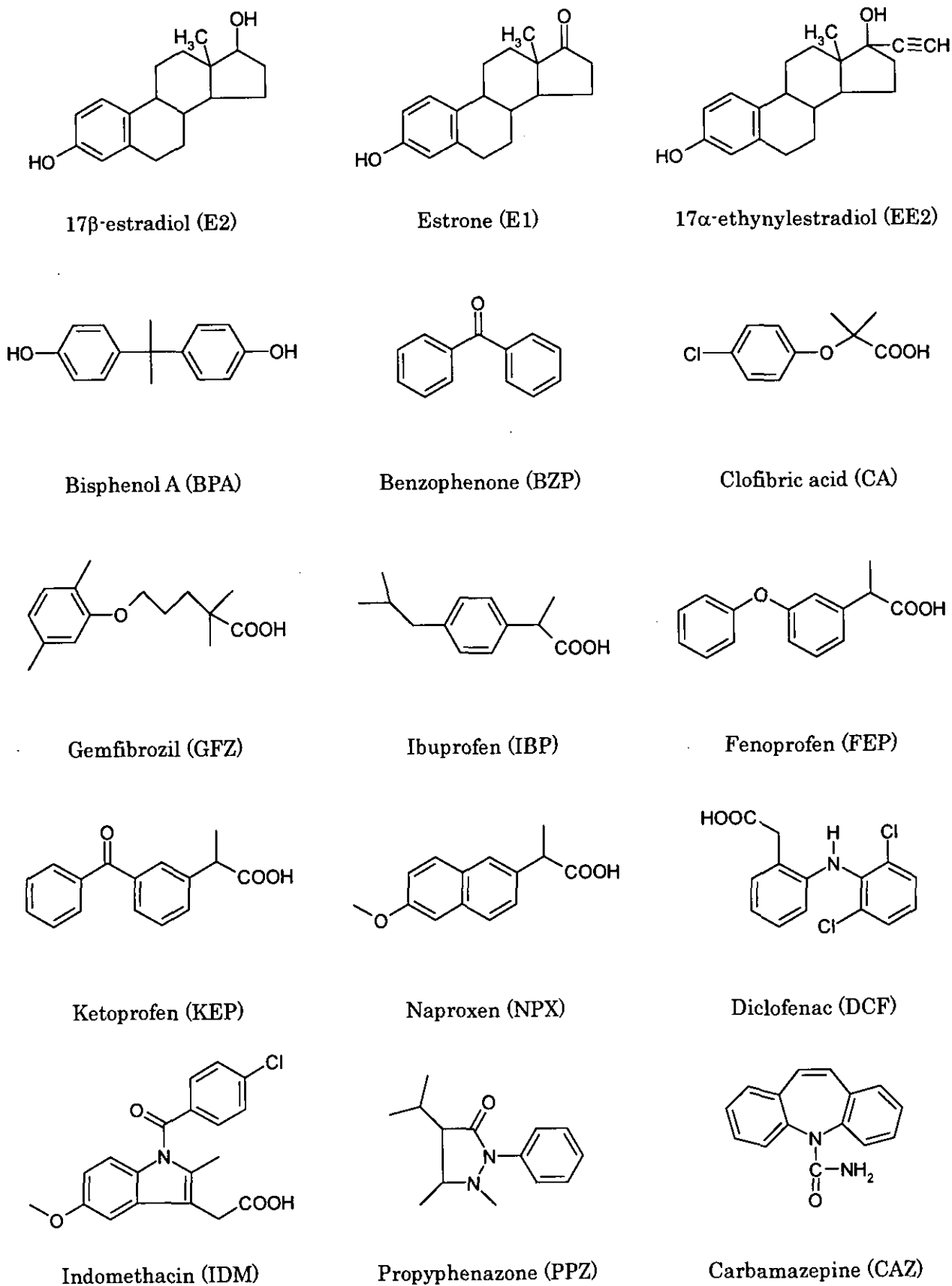


図-3 連続実験用膜分離活性汚泥法の実験装置 1)エアーポンプ 2)流入タンク(医薬品を各  $100 \mu\text{g/L}$  の濃度で添加した人工下水) 3) 活性汚泥リアクター 4)流出タンク 5)中空糸精密ろ過膜



図・4 膜分離活性汚泥法実験での対象物質の分子構造

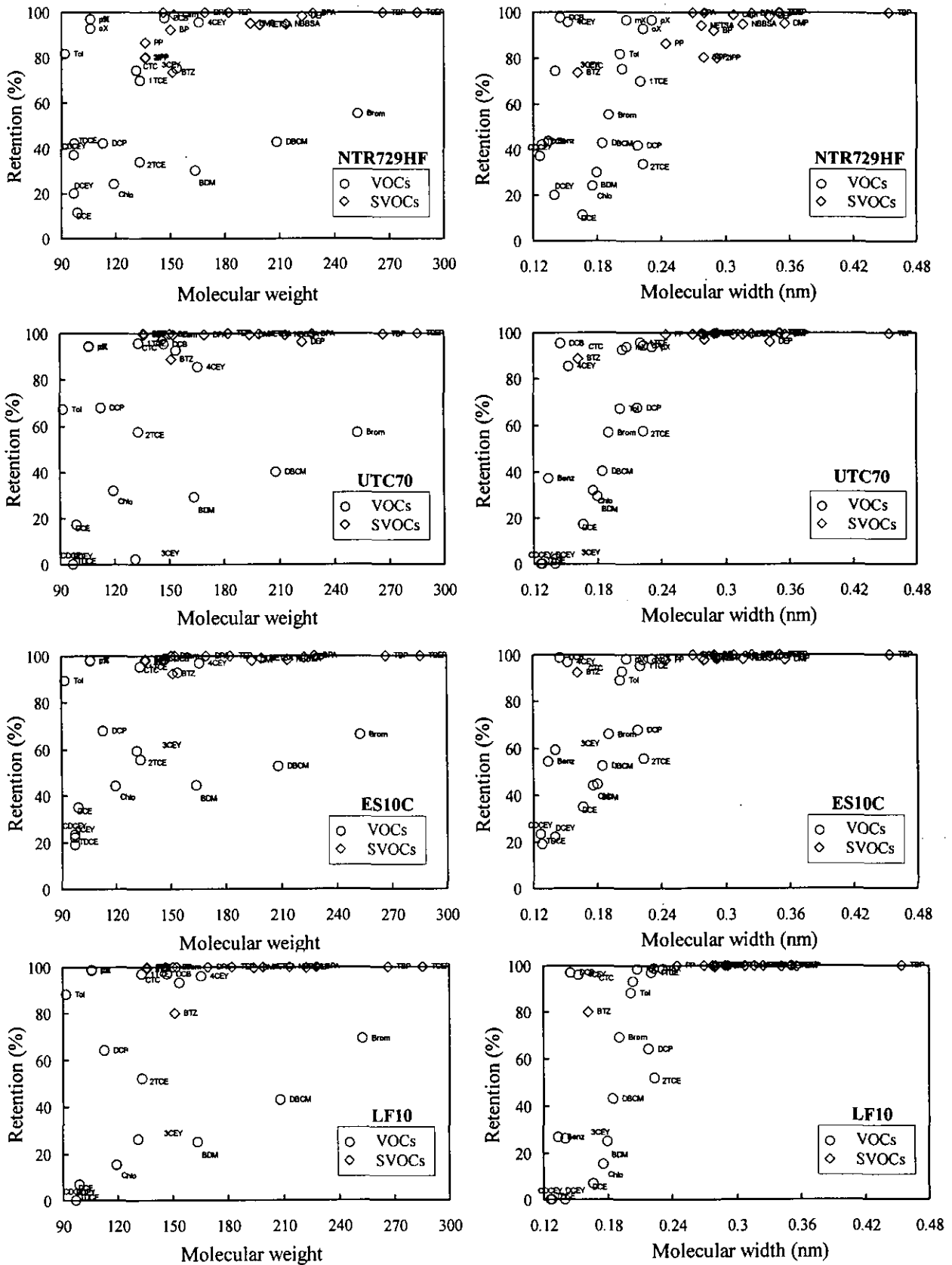


図-5 低圧逆浸透膜(高阻止率タイプ)における微量有機物の除去



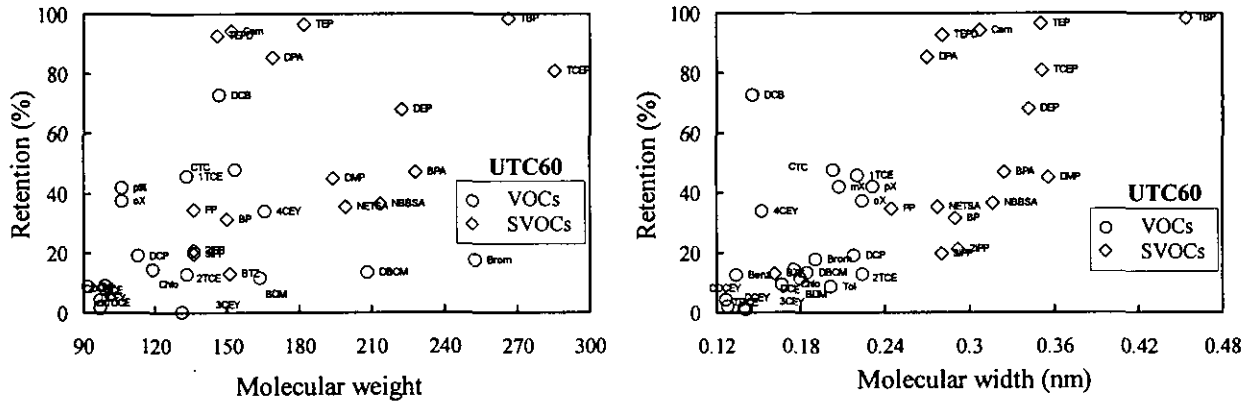


図-6 ナノろ過膜(低阻止率タイプ)における微量有機物の除去

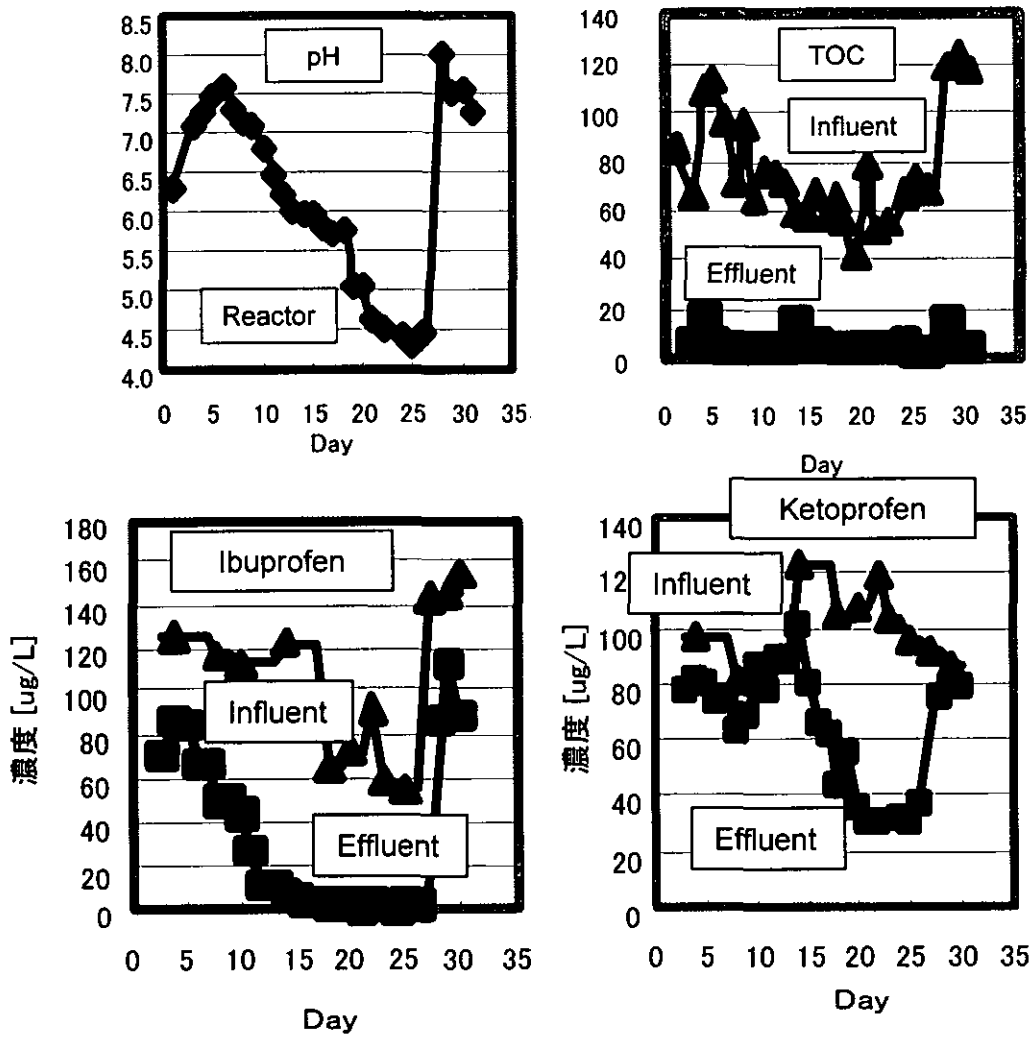


図-7 膜分離活性汚泥法の連続運転の結果

表-3 ナノろ過における阻止率に影響を与える因子を重回帰分析した場合の回帰式の係数値

Membrane	$\alpha[nm^{-1}]$	$\beta[nm^{-1}]$	$\gamma$	$\xi$
UTC60	-7.174	-0.11	-0.027	2.149
ES10C	-6.050	-1.959	-0.364	2.475
LF10	-10.667	-2.181	-0.294	3.567
NTR729HF	-3.554	-2.845	-0.077	2.218
UTC70	-9.991	-1.712	-0.117	2.935

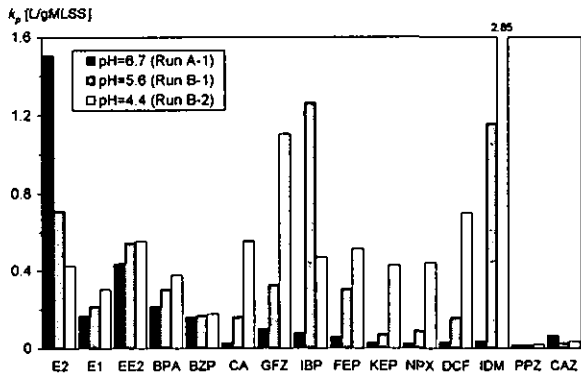


図-8 pHの吸着平衡定数  $k_p$  への影響

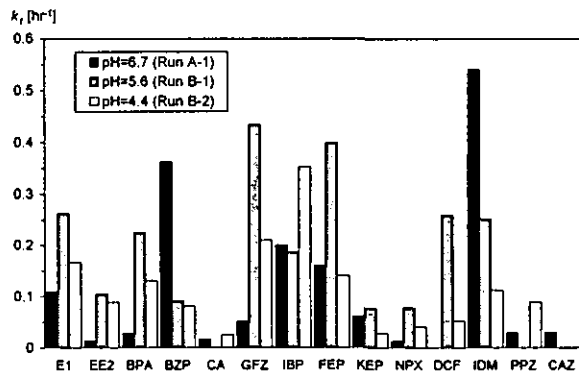


図-9 pHの分解速度定数  $k_d$  への影響

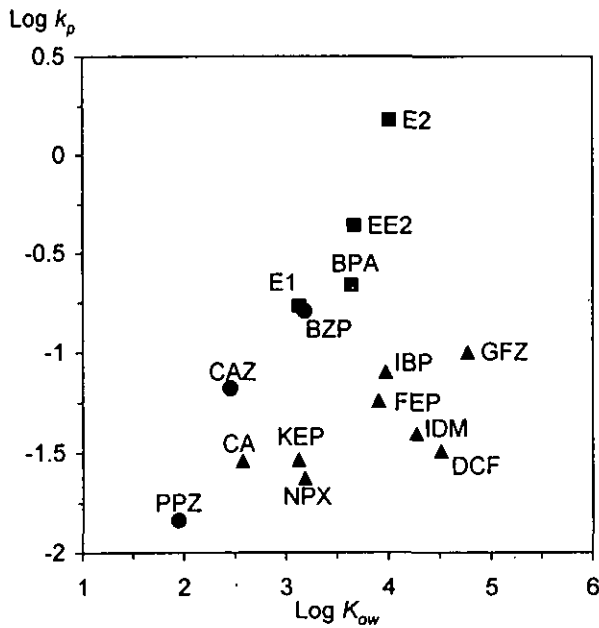


図-10 pH=6.7での  $k_p$ - $K_{ow}$  関係

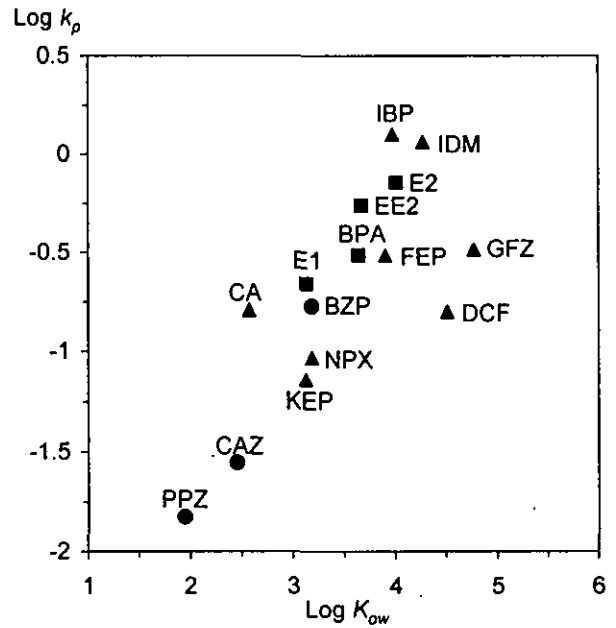


図-11 pH=5.6での  $k_p$ - $K_{ow}$  関係

## 前凝集沈殿-メンブレンバイリアクターを用いた都市下水処理における 女性ホルモン様物質の挙動

分担研究者 北海道大学大学院工学研究科都市環境工学専攻 岡部 聡

**研究要旨：** 前凝集沈殿-メンブレンバイリアクター (MBR) を用いた都市下水処理は、現行の標準活性汚泥法に比べ省スペースかつ短時間で、高度な処理水が得られる。しかしながら、女性ホルモン様物質等の微量汚染物質の除去性能に関する知見はほとんど報告されていない。そこで、本研究では MBR による女性ホルモン様物質 ( $17\beta$  エストラジオール; E2) の除去特性および除去メカニズムについて、長期にわたる実下水を用いたパイロットプラント実験結果を基に検討を行った。その結果、MBR は、①MLSS 濃度が高いため汚泥吸着容量が大きく、吸着された E2 は長時間かけて生物分解されること、②膜細孔径以上の粒径を持つ溶存有機物と結合し膜分離されることなどの理由により、標準活性汚泥法に比べてより高度で安定した女性ホルモン様物質の処理が可能であることが認められた。また、TOC と E2 および E260 と E2 との間に明らかな正の相関関係が認められ、E2 の処理特性は TOC または E260 を指標として評価できる可能性が示唆された。

**Keywords:** membrane bioreactor (MBR), estrogenic compounds, enzyme linked immunosorbent assay (ELISA)

### 1. はじめに

前凝集沈殿-メンブレンバイリアクター (MBR) を用いた都市下水処理は、現行の標準活性汚泥法 (A.S.) に比較して、省スペースで短時間で高度な処理水が得られることが既往の研究において報告されている。しかしそれは有機物、窒素およびリンに関してであり、微量有害物質の除去性については知見がほとんど得られていない。都市下水中には発生源の特定は難しいが、工場廃水 (化学物質)、農業排水 (農薬)、病院排水および生活雑排水などから無数の微量有害物質が流れ込んでいる。下水処理場で微量有害物質が除去されずにそのまま排出されると、環境水汚染が引き起こされることに加え放流先下流に浄水場が存在する場合には水道水源の汚染が懸念される。このような背景から下水処理においては、従来の処理対象である有機物や栄養塩に加えて、微量有害物質の除去および無害化が求められてきている。

近年、ヒトや野生生物の生殖機能等に重大な影響を及ぼす可能性のある、外因性内分泌攪乱化学物質や人畜由来の女性ホルモンである  $17\beta$  エストラジオール (E2) 等による新たな水環境問題が顕在化してきている<sup>1)</sup>。このような女性ホルモン様物質は、そのほとんどが下水処理場を経由して河川等に影響を与えていると考えられ、下水処理の安全性評価及び確保は、今後ますます重要になると考えられる。現在広く用いられている A.S. において女性ホルモン様物質は 60%~90% 以上除去されているが、E2 などは数 ng/l 程度の低濃度でも

河川に生息する魚介類に対して内分泌攪乱作用を引き起こすことが認められていることから<sup>2)</sup>、現行の A.S. を用いた下水処理では、女性ホルモン様物質への対応は不十分であると考えられる<sup>3)</sup>。

そこで本研究では微量有害物質のうち女性ホルモン様物質に着目し、A.S. および前凝集沈殿-MBR における除去性の相違について検討を行った。また処理過程における女性ホルモン様物質の挙動についても検討を行った。

### 2. 実験方法

#### 2.1 供試試料水

札幌市 A 下水処理場内 (合流式下水道区域) に図-1 に示すようなパイロットスケールの前凝集沈殿-MBR 装置を設置して連続運転を行った。同下水処理場内の最初沈殿池流出水を処理原水とし、原水に凝集剤としてポリシリカ鉄 (PSI) を 10mg-Fe/L 加え、噴流攪拌固液

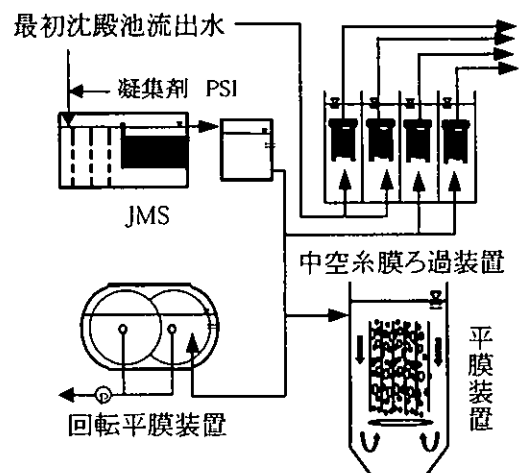


図-1 パイロットスケール MBR 装置概要

分離装置 (Jet Mixed Separator : JMS、処理能力 50m<sup>3</sup>/day)にて凝集沈殿処理を施した後に、MBR 装置に通水した。JMS での水理的滞留時間 (HRT)は 1.5 時間である。本研究では、凝集沈殿処理の際に塩酸注入などによる pH 調整は行わなかった。

MBR は浸漬型メンブレンバイオリアクターである、中空糸膜ろ過装置、回転平膜装置、平膜装置の 3 種類を運転した。また中空糸膜ろ過装置のみ 4 系列運転を行い、原水 (最初沈殿池流出水)をそのまま MBR 槽内に流入させる系列も運転した。それぞれの MBR 流入水及び透過水を採水して試料とした。また A.S.に関しては、同処理場内の最初沈殿池流出水と最終沈殿池流出水を採水して試料とした。表-1 に A.S.および MBR の運転条件を、表-1a に MBR 装置の詳細を示す。

表-1 A.S.及びMBRsの運転条件

	凝集沈殿	MLSS濃度	HRT(h)
中空糸 (系列1)	無	5.0g/l	4.5
(系列2)	無	10.0g/l	4.5
(系列3)	有	5.0g/l	4.5
(系列4)	有	10.0g/l	4.5
回転平膜	有	8.0g/l	2
平膜	有	15.0g/l	4.8
A.S.	—	1.6g/l	—

表-1a に MBR 装置の詳細

	中空糸 MBR	回転平膜装置	平膜装置
膜孔径	0.2 μm	75 万 Da	0.1 μm
膜形状	中空糸 MF 膜	平膜 UF 膜	平膜 MF 膜
膜素材	ポリエチレン	ポリスルホン	PVDF
膜面積 (m <sup>2</sup> )	3	5	0.6
膜ろ過方式	定流量 吸引ろ過	定流量 吸引ろ過	定流量 吸引ろ過
有効容積 (L)	195	300	500
ろ過サイクル (ろ過-休止)	12 分-3 分	8 分-2 分	15 分-1 分

## 2.2 溶解性エストロゲン様物質濃度の測定

ガラス瓶 (アセトン・メタノール・蒸留水で洗浄)で採水した試料水を、0.45 μm のガラス繊維ろ紙 (Advantec 社製)を用いて吸引ろ過した。その後ろ液を 1M 酢酸緩衝液 (pH 5.0:酢酸に酢酸ナトリウムを溶かし、pH 5.0 に調製した溶液)により、pH5.0±0.2 に調製した。濃縮に用いる固相カートリッジ Sep-Pak C18 (Waters 社製)は、あらかじめメタノール (5ml:3ml/min)、蒸留水 (10ml:3ml/min)の順でコンディショニングし、湿潤状態で冷蔵保存した。pH 調製後の試料 (通常の場合は 100ml:濃縮倍率 50 倍で測定範囲に入る)は、Sep Pak

Concentrator (Waters 社製)を用いて通水・濃縮 (通水速度 20ml/min)を行った。その後、蒸留水 (5ml:3ml/min)、ヘキサン (5ml:3ml/min)の順で固相カートリッジに通液し、不純物除去を行った。その後ジクロロメタン (5ml:3ml/min)を用いてドラフト内にて溶出した。ただし採水から測定までを連続して行えない場合には、不純物を除去した後に、窒素パージ (3min)を行い冷蔵保存しておく必要がある。ジクロロメタンで溶出後は、40°Cの恒温槽中で溶出液に窒素ガスを吹き付け溶媒を乾固し、残留物をメタノール (0.2ml)で溶解し、最終的に 10%メタノールとなるよう蒸留水 (1.8ml)を添加し、ELISA 試料とした。測定には抗原抗体反応に基づいた ELISA 法 (ELISA キット:日本エンバイロケミカルズ社製)を用い、E2 と Estrogen (E1、E2 およびエストリオールの総量)について定量を行った。

## 2.3 懸濁性エストロゲン様物質濃度の測定

最初沈殿池流出水及び JMS 流出水については、ガラス瓶 (アセトン・メタノール・蒸留水で洗浄)で採水した試料を吸引ろ過し、ガラス繊維ろ紙上に残存する懸濁物を、メタノール/1M 酢酸緩衝液 (9/1) 50ml で洗浄した液を懸濁態試料とした。また MBR 及び標準活性汚泥法の活性汚泥については、まず槽内混合液 (通常 50ml)を遠心分離 (3000rpm、5min)し、ガラス繊維ろ紙を用いて吸引ろ過した。その後、ろ紙上に残存する活性汚泥をろ紙とともに、メタノール/1M 酢酸緩衝液 (9/1) 100ml 入れたメジューム瓶に入れ強振したあと、20 分間超音波処理を施した。その後抽出液を遠心分離し、ガラス繊維ろ紙で吸引ろ過したものを懸濁態試料とした。また活性汚泥については、槽内混合液の代わりに蒸留水 50ml を同様の手順で前処理をしたコントロール試料 (定量結果は検出限界以下)も作成した。以上の処理を施した懸濁態試料は、その後溶解成分と同様、Sep-Pak C18 を用いて濃縮後、10%メタノールに転用し、ELISA 測定試料とし、ELISA キットを用いて E2 及び Estrogen の定量を行った。

## 2.4 ELISA 法

ELISA (Enzyme-linked immunosorbent assay) 法とは、抗原であるエストロゲンと、抗原に発色用酵素を結合させた抗原酵素複合体を競合させた状態で抗原抗体反応を行い、発色酵素が発色基質を発色させた量を吸光度で測定することでエストロゲン濃度を測定する方法である。エストロゲン濃度の高い試料では、抗原酵素複合体の抗体への結合量が少ないため、着色が弱くなり、吸光度が低くなる。試験には、日本エンバイロケミカルズ株式会社 (旧武田薬品工業株式会社) の 17β-Estradiol (E2) ELISA キットおよび Estrogen