

平成 22 年 6 月 3 日現在

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2007 ～ 2009
 課題番号：19360239
 研究課題名（和文）吸着速度と分解速度の分離評価による微量化学物質の水系での
 戦略的管理技術
 研究課題名（英文）Management of micropollutants in water environments by separate
 estimation of adsorption rate and degradation rate
 研究代表者
 浦瀬 太郎 (URASE TARO)
 東京工科大学・応用生物学部・教授
 研究者番号：60272366

研究成果の概要（和文）：環境中で微量に存在する医薬品や多環芳香族炭化水素類について、吸着と分解を区別して水環境での挙動や処理プロセスでの除去特性を調べた。医薬品の微生物分解では、硝化細菌の共代謝が活性汚泥法での医薬品分解に大きい役割を担っていること、真菌類による分解では、細菌による分解とはかなり異なる分解スペクトラムが得られること、医薬品のように親水性の化合物でも活性炭への吸着が効率的に行われること、名古屋港を例に実験をもとにしたモデル計算を行い、多環芳香族炭化水素類の流入負荷の約半分が港外へ流出し、揮発する割合が小さく、残りは、最終的には、堆積物に吸着移行し、長期にわたって分解しないことが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：The fate of pharmaceuticals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water environments and in treatment processes were investigated focusing on the separate estimation of adsorption and biodegradation. The significant contribution of co-metabolism in the degradation of pharmaceuticals during nitrification was observed in a mixed culture system. The degradation spectrum for pharmaceuticals by fungi was quite different from that by activated sludge. The continuous operation of a granular activated carbon reactor showed a considerable adsorption capacity for ionic pharmaceuticals. A model calculation in Nagoya Bay based on the experiments of adsorption and degradation showed that the half amount of PAH loading to the bay remained in the bay without biodegradation in the sediments, while the residual half was transported outside the bay by the tidal exchange.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2008年度	9,500,000	2,850,000	12,350,000
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
総計	13,900,000	4,170,000	18,070,000

研究分野：環境衛生工学

科研費の分科・細目：工学/土木工学/土木環境システム/水質

キーワード：水環境，微量物質，水循環，用排水システム，分解速度，吸着速度，底質，医薬品

1. 研究開始当初の背景

1990年代からダイオキシン類の問題に引き続き、環境ホルモン作用の疑われる化学物質が活発な研究対象となっており、個々の物質に関する知識は、爆発的に増加した。さらに、環境ホルモンの研究は、環境中の医薬品の研究へ展開されている。しかし、自然系や水処理系で、濃度が増加したとか減少したとかいった現象論では、この問題に対する体系的な理解でない。

活性汚泥のように分解を主たる除去メカニズムとする系やナノろ過のような分離系、活性炭などの吸着系や底泥を含む自然系において、それぞれ、これまであいまいにされてきた吸着と分解の除去全体への寄与を分離して評価することは、処理プロセスの改善や未知の物質の除去性の予測などに関して重要である。研究例の少ないイオン化しやすい物質の挙動では、pHが吸着に対しても分解に対しても重要なパラメータとなることが予想され、分解と吸着を区別してこうしたイオン性の微量物質の除去現象を論じることにより、水処理系の微量物質の除去に関して経験則から一歩抜け出した体系的な理解が格段に進み、さらには、自然環境場の豊かさ・機能の評価も可能となると考えられる。しかし、これまで、微量物質の吸着や分解に関する体系的な研究は意外に少なく、さらに、ここには濃度が低く、環境条件も大きく異なる各種処理施設や様々な環境場での除去の体系的な理解は不十分である。

2. 研究の目的

本研究では、微量物質の除去全体への寄与を吸着と分解に分けて計測し、体系的な微量物質の挙動の理解を目指し、以下の対象について、研究を推進した。

- (1) イオン性微量物質の活性炭などへの吸着特性を明らかにする。
- (2) 微量物質の分解に影響を与える微生物群集や環境条件などを明らかにする。
- (3) 実環境(河川、沿岸域)での分解、吸着特性の実例調査を行い、理論の適合性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) イオン性の物質の吸着特性

イオン性の物質の吸着特性に関しては、粒状活性炭吸着塔を用いて医薬品10種類を含む原水を供給することにより、吸着特性を長期にわたって調べた。

(2) 微生物による医薬品の分解

微量物質の分解に関しては、硝化細菌を卓越させた微生物群集や特定の真菌に対して医薬品を投与し、その医薬品分解特性を吸着を差し引いて評価した。

(3) 実環境での調査

実環境での調査としては、多環芳香族炭化水素類についての底質を対象に吸着脱着、および、分解実験を行った。さらに、河川水を用いて、医薬品類の分解実験を行い、分解の濃度依存性、微生物群集依存性を調べた。また、廃棄物処分場でのVOC排出状況の調査、ベトナムの水環境での医薬品の調査を行った。

4. 研究成果

(1) イオン性の物質の吸着特性

医薬品の粒状活性炭処理での除去効果を調べた。図-1に示すように、新炭では40日以上にわたって吸着性能が発揮された。浄水場で2年以上用いられ、吸着がかなり飽和していると考えられる活性炭を用いても、図-2に示すように90%程度除去される医薬品が多かった。しかし、一部のイオン性医薬品(CA:クロフィブリック酸, IBP:イブプロフェン, GFZ:ゲンフィプロジル, FEP:フェノプロフェン)については、平均値で流入濃度の20%以上流出する期間があるなど、吸着されにくい性質をもっていた。また、活性炭層の逆洗浄などで、活性炭の位置関係が変わると、新

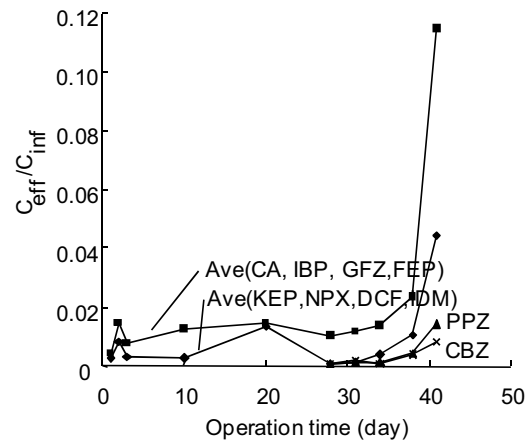


図-1 新炭を用いた場合の医薬品の粒状活性炭吸着実験での供給濃度に対する流出濃度

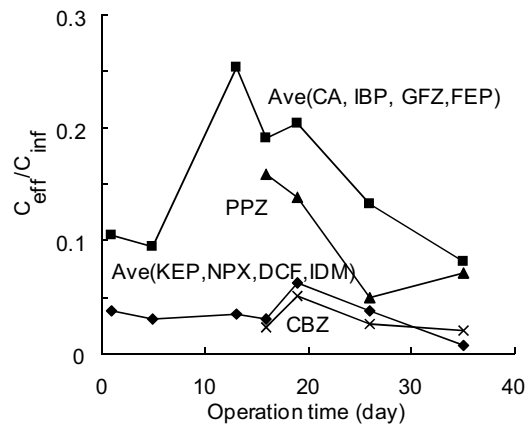


図-2 浄水場で使用済みの粒状活性炭の医薬品に対する吸着実験での供給濃度に対する流出濃度

たな吸着面がアクティブになり、除去率が一時的に向上することが明らかになった。活性炭は、浄水場で用いられていた溶液環境で吸着平衡に達しているため、単純には結論できないが、活性炭はイオン性医薬品に対しても吸着性能が高いこと、浄水場で現在用いられている生物活性炭運転条件で微量の親水性有機化合物対策としても有効であることが考えられた。

膜分離活性汚泥法での検討は、CBZ:カルバマゼピンなどの通常の活性汚泥法で除去できない物質に対して行った。実験開始当初は吸着によって見かけ除去できるが、長期の運転を継続するとやがて細胞内への取り込みが飽和し、汚泥を引き抜かない運転では除去できないが、図-3 に示すように粉末活性炭を膜分離活性汚泥タンクに添加すると、除去が数日間続いた。この場合の添加量を流入下水量あたりに換算すると、経済的な 10mgPAC/L 程度の添加量でも 50%程度のCBZの除去をすることが可能であることを示した。

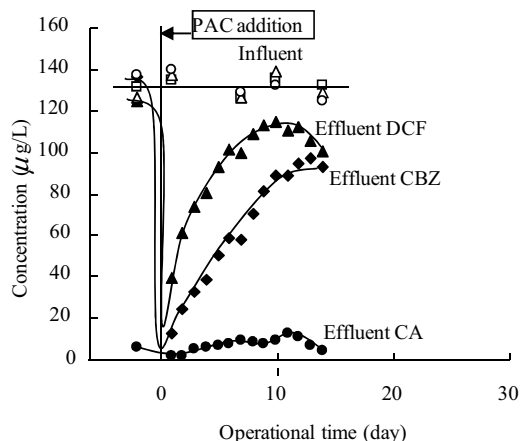


図-3 粉末活性炭の添加による膜分離活性汚泥法での微量医薬品の除去率の変化

(2) 微生物による医薬品の分解

無機塩のみで培養し硝化菌を卓越させた活性汚泥での医薬品類の分解を調べた。既存の従属栄養細菌を多く含んだ活性汚泥よりも、難分解性の医薬品の一部は、硝化菌主体の活性汚泥により分解速度が大きくなった。また、図-4 に示すように、アジ化ナトリウム添加により除去が大幅に抑制されることから、単なる吸着による除去は大きくないこと、硝化菌の硝化をATUで阻害すると、分解活性が大きく影響を受けることから、硝化におけるアンモニア酸化酵素が医薬品の共代謝に関わっていることが示唆された。

また、真菌 *Trametes Versicolor* の分泌酵素を用いた医薬品の除去実験では、多くの医薬品は菌体への吸着によって見かけ除去されるが、分泌酵素のみを取り出して吸着の影響

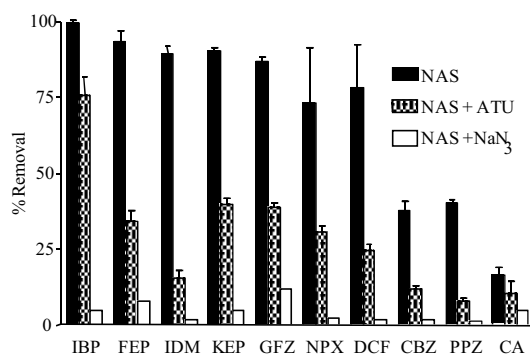


図-4 微生物阻害剤、硝化活性阻害剤を硝化菌主体の微生物群集に添加することによる医薬品の除去率の変化

を排除すると、図-4 に示した医薬品の中では、含窒素化合物で活性汚泥では分解の難しい IDM:インドメタサン、DCF:ジクロフェナクや、NPX:ナプロキセンが 12 時間の接触時間で、ほぼ 100%分解され、活性汚泥では易分解の IBP:イブプロフェンなどは分解されなかった。よって、真菌由来のラッカーゼなどの酵素と活性汚泥とは全く異なる分解スペクトラムを持つと考えられた。

多環芳香族炭化水素類の底質での分解を検討したが、名古屋港底泥を用いた検討では、6 ヶ月では、ほとんど、好気条件、嫌気条件とも分解が認められなかった。

(3) 実環境での調査

底質試料に対して、多環芳香族炭化水素類の吸着性を Kow と Koc との関係で整理した。泥への吸着性を Schwarzenbach らの式で考えることは妥当性を有するものの、詳細に検討すると、吸着には粒径依存がみられ、また、有機物含有量に対しても有機物量に比例するのではなく、有機物量の 1.52 乗に比例する結果が得られた。また、吸着に比較して脱着は非常に遅いプロセスであり、21 日を経過しても平衡には達しなかった。こうした、吸着脱着関係と底泥でほとんど分解されない実験結果とを加味して、名古屋港の港湾区域防波堤内での PAH のマスバランスモデルを作成した。その結果、PAH の中でも比較的疎水性の Benzo(b)fluoranthene を例にとると、流入負荷のちょうど 50%が港外との海水交換で流出し、残り 50%が港内底泥へ蓄積されることが示された。港湾区域内で揮発する量は 1%以下であると推定された。

微量物質の調査事例の乏しい廃棄物処分場に着目し、排出ガス中成分や浸出水に含まれる有害物質を調査した。その結果、ガス中からは図-5 に示すように、VOC が高い濃度で検出され、特に、生ごみとプラスチックをとりに埋めた処分場では、生ごみの分解による 80℃程度の熱に廃棄物がさらされることに

よって、プラスチックが熱分解し、VOC が排出されている可能性が示唆された。

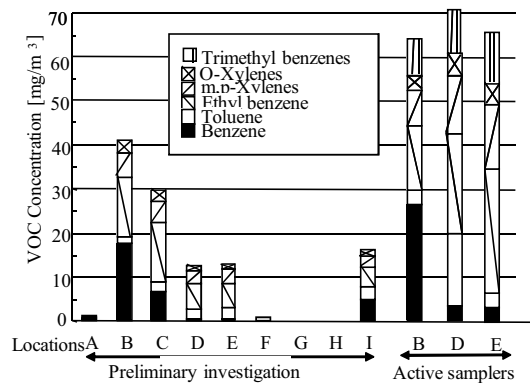


図-5 廃棄物処分場発生ガス中の VOC 濃度

一方、浸出水には医薬品類も含まれ、浸出水測定結果と我が国での販売量などから、いくつかの医薬品の全国でのフロー図を作製した。たとえば、IBP:イブプロフェンについては、図-6に示すように、廃棄物処分場へ移行する医薬品量は、9,810kg/year と推定され、下水処理場、浄化槽、し尿処理場への医薬品流入量合計 12,547 kg/year と比較し、ほぼ同程度と考えられた。医薬品が廃棄された場合、一部が焼却されていることを考慮すると、医薬品の廃棄物系への移行は、さらに大きい可能性があると考えられる。

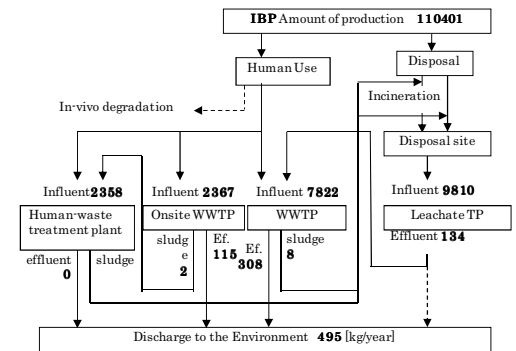


図-6 イブプロフェンの我が国でのフロー図

河川環境中での医薬品の分解実験を行った。図-7は、比較的汚染の進んだ綾瀬川河川水中での医薬品分解の濃度依存性を示しているが、KET:ケトプロフェンやNPX:ナプロキセンについては、分解速度の濃度依存性が顕著に見られ、10 μg/L 程度の低濃度でも、分解活性の誘導がみられた。一方、より低濃度での条件では、共代謝による緩慢な分解のみが見られた。また、10 μg/L の添加条件での分解速度は、用いた河川水の種類によって、大きく分解速度が異なった。たとえば、IBP:イブプロフェンは汚濁の進んだ河川水での分解が速く、活性汚泥系での分解が速い理由

はこうした IBP の分解特性に依存していると考えられる一方、FEP:フェノプロフェンは汚濁の見られない河川水での分解が速いなど、10 μg/L の添加による分解試験は、分解菌がそもそも河川に存在するかどうかの試験方法としては有効であると考えられた。このように、ごく低濃度では共代謝による分解のみが見られる一方、環境水中の濃度として十分にあり得る濃度範囲の中でのやや高い濃度の条件では、誘導された分解活性が除去に寄与することが明らかになり、こうした分解活性の誘導が場所による分解スペクトラムの差につながっているものと考えられた。

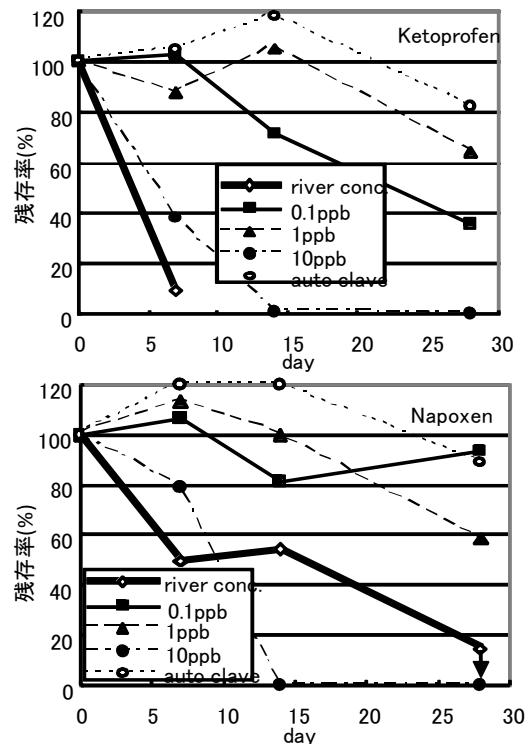


図-7 河川水中での医薬品の分解過程

(4) 研究到達点の評価と今後の課題

本研究では、様々な環境場での医薬品や多環芳香族炭化水素 (PAH) 類の吸着および分解に焦点をあて、両者を区別して評価することにより、その吸着特性や分解特性について、これまでの常識とは異なる挙動をいくつか発見できたと考えている。成果は、国際的な雑誌での評価も得ており、また、関連するポスター発表でも賞を国内 1 件、国外 1 件獲得した。

河川環境や処理プロセスでの医薬品や港湾環境での PAH については、有用な知見を多く収集したが、物質ごとの知見が十分総合化されるには至っておらず、微量物質の分解や吸着に関わる知識の体系化という点について、さらに、研究の進捗が必要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- 1) Ngoc Han Tran, Taro Urase, Osamu Kusakabe (2010): The biodegradation characteristics of selected pharmaceutical substances by whole fungal culture *Trametes versicolor* and its laccase, *Journal of Water and Environment Technology* (Accepted for revision). (査読あり)
- 2) Longli Bo, Taro Urase and Xiaochang Wang (2009): Biodegradation of trace pharmaceutical substances in wastewater by a membrane bioreactor, *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 3(2), 236-240. (査読あり)
- 3) Ngoc Han Tran, Taro Urase, Osamu Kusakabe (2009): The characteristics of enriched nitrifier culture in the degradation of selected pharmaceutically active compounds, *J. of Hazardous Materials*, 171, 1051-1057. (査読あり)
- 4) 浦瀬太郎(2008): 医薬品類の下水処理プロセスにおける除去特性, 用水と廃水, 50, 7, 587-593. (査読あり)
- 5) Taro Urase, Hiroyuki Okumura, Samerjai Panyosaranya, and Akihiro Inamura (2008): Emission of volatile organic compounds from solid waste disposal sites and importance of heat management, *Waste Management Research*, 26, 534-538. (査読あり)
- 6) 浦瀬太郎(2008): 医薬品類の下水処理プロセスにおける除去特性, 用水と廃水, 50, 7, 587-593. (査読あり)
- 7) T. Urase, K. Sato (2007): The effect of deterioration of nanofiltration membrane on retention of pharmaceuticals, *Desalination*, 202, 1-3, 385-391. (査読あり)
- 8) 浦瀬太郎, 呉 熙卿, 香川千絵, 島崎大, 国包章一 (2007): 活性炭による医薬品類の吸着特性, 用水と廃水, 49, 4, 323-329. (査読あり)
- 9) 内藤了二, 浦瀬太郎, 中村由行(2007): 港湾域の底泥ダイオキシン類含有量による溶出量の推定, 土木学会論文集 G, 63, 4, 425-434. (査読あり)

[学会発表] (計 8 件)

- 1) R. Naito, Y. Nakamura, T. Urase, H. Okumura, H. Tanaka : Environmental fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of Nagoya port, 20th annual international conference on Soils, Sediments, Water, and Energy, March

15-18 2010, San Diego, California, USA.

- 2) Ngoc Han Tran, Taro Urase, Osamu Kusakabe : Removal of pharmaceutically active compounds by crude laccase from *Trametes versicolor*- a white rot fungus, 環境工学研究フォーラム講演集, 46, pp. 89-91, 2009年11月27-29日, 高崎.
- 3) 浦瀬太郎, 島崎大, Heekyong Oh: 医薬品類の活性炭吸着におけるフミン物質競合の影響, 水環境学会年会講演集, 43, 287, 2009年3月16-18日, 山口.
- 4) Ngoc Han Tran, Ikumi Nakajin, Taro Urase : Factors affecting biodegradability of pharmaceuticals in wastewater by nitrifying activated sludge, 環境工学研究フォーラム講演集, 45, 47-49, 2008年11月28-30日, 大阪.
- 5) 奥村浩幸, 浦瀬太郎, 内藤了二, 中村由行: 港湾堆積物中での多環芳香族炭化水素類の吸着・脱着・分解, 水環境学会年会講演集, 42, 28, 2008年3月19-21日, 名古屋.
- 6) 中陳郁美, 浦瀬太郎 : 医薬品の環境中における動の実験およびモデルによる検討, 土木学会年次学術講演会, 62, VII-143, 2007年9月12-14日, 広島.
- 7) 奥村浩幸, 浦瀬太郎, 金子尚弘, 内藤了二, 中村由行 : 港湾浚渫土への多環芳香族炭化水素類の吸着実験と覆砂効果の予測, 土木学会年次学術講演会, 62, VII-149, 2007年9月12-14日, 広島.
- 8) 金巻賢二郎, 浦瀬太郎, Bo Longli, Zhang Liqiu : 医薬品の粉末活性炭への吸着量の活性汚泥懸濁液や溶存有機物による消費, 土木学会年次学術講演会, 62, VII-197, 2007年9月12-14日, 広島.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浦瀬 太郎 (URASE TARO)
東京工科大学・応用生物学部・教授
研究者番号 : 60272366

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

島崎 大 (SHIMAZAKI DAI)
国立保健医療科学院・水道工学部・主任研究官
研究者番号 : 60322046

中村 由行 (NAKAMURA YOSHIYUKI)
独) 港湾空港技術研究所・海洋・水工部・沿岸環境領域長
研究者番号 : 90172460