内分泌撹乱物質の電気化学的処理に関する研究

早稲田大学理工学研究科　学生会員　○柏村　斉
早稲田大学理工学研究科　学生会員　永田　隆太
早稲田大学理工学研究科　正会員　榊原　豊

１．はじめに

建設省（現国土交通省）が実施した内分泌撹乱物質（以下環境ホルモンと呼ぶ）に関する実態調査から、下水中には内分泌撹乱性が確認されているビスフェノール A、ノニルフェノール、17βエストラジオール等がそれぞれ最大で 10μg/l、75μg/l、0.1μg/l 検出され、都市下水は潜在的に主要な環境ホルモン発生源であることが示されている [1)]。ここで、処理水中の環境ホルモン濃度は下水処理場ごとのばらつきが大きく、生物処理以外に安定かつ高効率で除去可能な新しい処理法が必要であると考えられる。

環境ホルモン等の微量物質に対する処理法として、オゾン処理や促進酸化法が提案されているが、エネルギー消費量が大きくその適用は限られている。筆者らは電解処理法により環境ホルモン除去が可能であること [2)]、またエネルギー消費量は既往法に比べて極めて少ないことを報告した [3)]。

本研究は下水濃度レベルに調整した環境ホルモン含有排水の長期処理実験を行い、電解処理の性能（除去率及び消費電力量等）について検討した。

２．実験装置および方法

実験装置の概略を図 1 に示す。装置本体は２槽の多重電極槽に Pt/Ti 粒状電極を充填した作用電極（陽極）とカウンター電極（Pt/Ti メッシュ陰極）から構成されている。２槽の多重電極槽への通電量は等しく、装置内で均一に反応が進むようにした。装置本体の材質はステンレス、一部テフロンを用いた。陽極槽の全容積は 200ml、電極比表面積は 35cm^2/cm^3 である。本研究では同一装置を２系列作製し、それぞれ装置 A、B とした。

供試物質として 17βエストラジオール（E2）、ノニルフェノール（NP）、４ｔオクチルフェノール（OP）、ビスフェノール A（BPA）、ジクロロフェノール（DCP）、ペンタクロロフェノール（PCP）、ベンゾフェノン、フタル酸ジエチル、フタル酸ジエチルヘキシル、アジピン酸ジエチルヘキシルの 10 種類を用いた。濃度については実下水を想定し、17βエストラジオールは 0.1μg/l、それ以外の物質は実験前半は 10μg/l、後半は 1μg/l に調整して供試排水とした。また、電解質として硫酸ナトリウムを 1mM 溶解させた。なお、装置 A には上記の供試排水を、装置 B にはフミン質を 1mg-C/l 共存させたものを供給した。

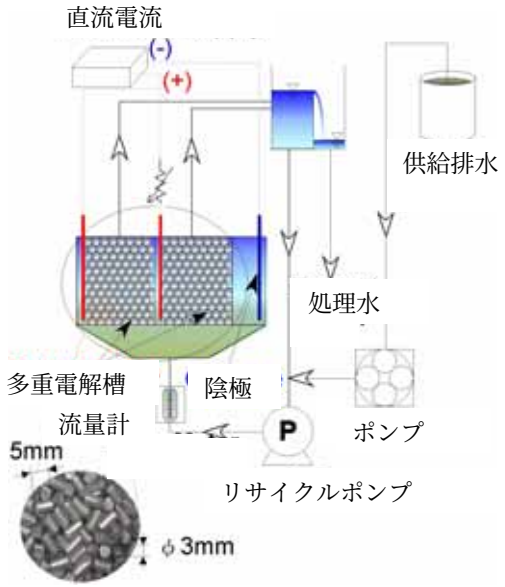

図１　実験装置（左下図は使用した Pt/Ti 電極）

分析方法は、17βエストラジオールは ELISA 法により行い、それ以外の物質は内部標準物質およびサロゲート物質を用いて GC/MS 法で分析した。

３．実験結果および考察

図２はビスフェノール（BPA）の連続処理結果を示したものである。BPA、NP 等の環境ホルモンの流入濃度は実験開始後 86 日目に 10μg/l→1μg/l に変更した。また、86 日目から 91 日目にかけて通電を停止したが、その際には流出濃度は流入濃度とほぼ等しくなった。

図２より、環境ホルモンのみを供給した装置 A では平均値で 10.9μg/l→0.3μg/l、1.1μg/l→0.05μg/l に減少した。装置Ｂでは平均で 11.1μg/l→0.4μg/l、1.1μg/l→0.06μg/l に減少した。このことから、本研究の電解法は下水中の濃度域にも適用できることがわかる。なお、実験開始 44 日目以降の処理性能が上がっているが、これは濃縮倍率を上げたこ

キーワード　電気化学的処理、連続処理、17βエストラジオール、ビスフェノール A、
連絡先　〒160-8555　東京都新宿区大久保 3-4-1　早稲田大学理工学部社会環境工学科　TEL03-5286-3902

とによる分析精度の向上によるものである。したがって、図２から本処理法の性能は良く安定しており、BPA に対しては高い除去率（94～99%）を達成した。

一方、装置 B では共存フミン質が BPA の 10^2～10^3 倍存在するが、処理水質はフミンを含まない装置 A とほぼ同様であった。すなわち、本処理法では BPA が選択的に除去されていると推察される。

図３は４ｔオクチルフェノール（OP）の測定結果である。図２とほぼ同様の結果で、フミン質に影響されず安定して（約 95%）処理が可能であった。

図 4 は 17βエストラジオール（E2）の測定結果である。図２と同様に通電により E2 は安定して除去された。また、フミン質には影響されず装置 A、B でほぼ同様の除去性能であった。

表１はノニルフェノール（NP）、４ｔオクチルフェノール（OP）、ジクロロフェノール（DCP）、ペンタクロロフェノール（PCP）に対する結果を示したものである。BPA、OP、E2 と同様に NP および DCP を高効率で除去することができた。処理に要したエネルギーは 3Wh/m³で、活性汚泥処理の 350 Wh/m³と比較すると 2 桁程度小さかった。

ベンゾフェノン、フタル酸ジエチル、フタル酸ジエチルヘキシル、アジピン酸ジエチルヘキシルについては、本実験では除去されず、他の電極系を用いる必要があると考えられた。

４．まとめ

Pt/Ti 電極を用いた電気化学的処理法について検討した結果、0.1～10μg/l 程度の環境ホルモン（17βエストラジオール、ノニルフェノール、４ｔオクチルフェノール、ビスフェノール A、ジクロロフェノール、ペンタクロロフェノール）を安定かつ高効率で除去可能であることがわかった。

［謝辞］

本研究は平成 16 年度国土交通省建設技術研究開発助成制度の補助を得て実施した。

［参考文献］

1) 田中：水環境における内分泌撹乱化学物質の実態調査，水環境学会誌，**22**(8)，pp.629～632，1999.
2) 永田ら：内分泌撹乱物質の電解処理に関する基礎的検討，第 59 回土木学年講会講演集，第Ⅶ部門，pp.45～46，2004.
3) 榊原、千田：用排水の電解処理に関する基礎的検討，環境工学研究論文集，**41**，pp.221～228，2004.

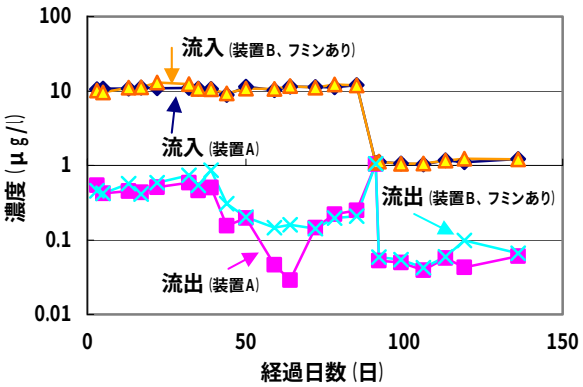

図２　ビスフェノールＡの処理結果

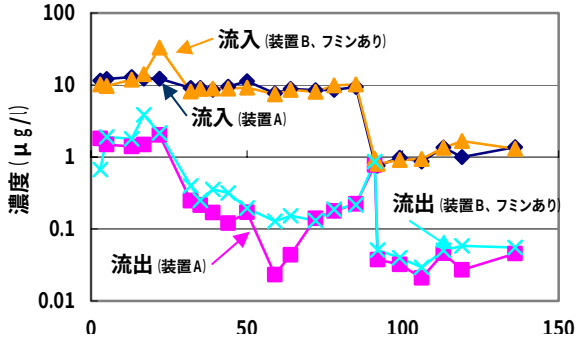

図３　４ｔオクチルフェノールの処理結果

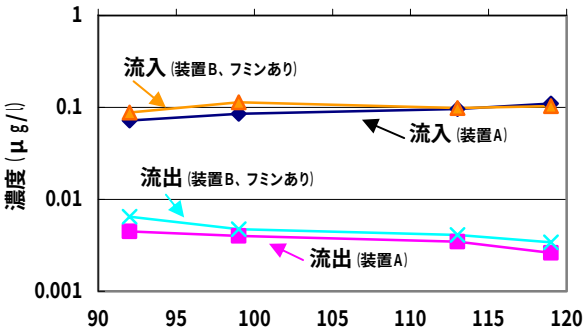

図４　17βエストラジオールの処理結果

表１　供試物質の平均除去

装置	物質	除去率（%）	
		流入濃度10μg/L	流入濃度1μg/L
A	BPA	97	96
	NP	98	82
	OP	94	97
	DCP	98	98
	PCP	92	85
	E2	*96	
B	BPA	96	94
	NP	95	94
	OP	95	96
	DCP	97	96
	PCP	89	81
	E2	*95	

＊E2は流入濃度0.1μg/L
装置A（フミンなし）、装置B（フミンあり）