

内分泌攪乱物質の電気化学的連続処理に関する研究

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術院

正会員

榊原 豊

1. はじめに

内分泌攪乱物質に関する実態調査から、下水中には内分泌攪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 $0.1 \sim 100 \mu\text{g/l}$ 程度検出され、都市下水は潜在的に主要な環境ホルモンの発生源であることが示されている¹⁾。また、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い、生物処理に加えて安定かつ高効率で除去可能な新しい処理法の開発が必要である。

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⁾。

本研究では、微量有害物質に対する電気化学的処理の連続処理性能を明らかにすることを目的として、下水中に含まれる内分泌かく乱物質と同程度の濃度レベルで人工排水および都市下水の連続処理実験を行った。また、操作パラメータと処理性能との関係を表す数学モデルを構築し、その妥当性について検討した。

2. 実験装置および方法

下水中から検出されている内分泌かく乱物質（ 17β エストラジオール、ビスフェノール A (BPA)、ノニルフェノール、4 t オクチルフェノール、ジクロロフェノール、ペンタクロロフェノール、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）と電解質として硫酸ナトリウムを 1mM 溶解させ、人工排水とした。濃度は実下水を想定し、E2 は $0.01 \sim 0.1 \mu\text{g/l}$ 、それ以外の物質は $1 \sim 10 \mu\text{g/l}$ に調整した。HRT は $15 \sim 150\text{min}$ とした。

実験装置の概略を図 1 に示す。連続実験ではこの装置を 2 系列用意し、一方に人工排水のみを、もう一方には人工排水にフミン酸を 1mg-C/l 共存させたものを供給した。また、同様な実験を都市下水（二次処理水）に対しても行った。

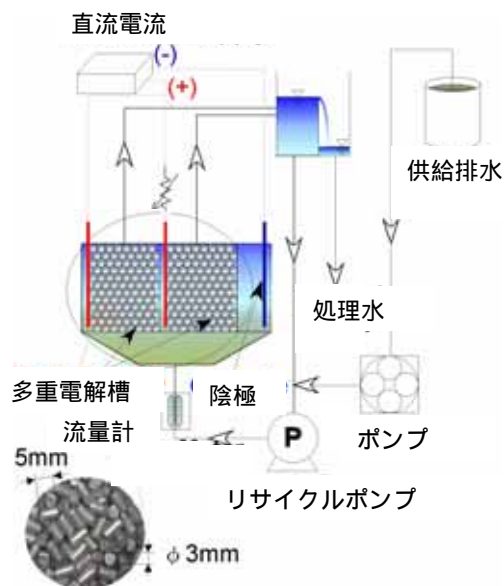


図1 実験装置（左下図は使用した Pt/Ti 電極）

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. 数学モデル

液境膜における物質移動過程を律速段階と仮定すると、物質収支より(1)式が得られる。

$$V \frac{dC_{out}}{dt} = Q \cdot C_{in} - Q \cdot C_{out} - A \cdot J \quad (1)$$

ここで、 V ：装置内液容積、 Q ：流入流量、 C_{in} ：流入濃度、 C_{out} ：流出濃度、 A ：電極面積、 J ：フラックスである。定常状態では、(2)式が得られる。

$$\frac{C_{out}}{C_{in}} = \frac{1}{1 + k_L \cdot a \cdot HRT} \quad (2)$$

ここで k_L ：物質移動係数、 a ：比表面積、 HRT ：水理学的滞留時間である。 k_L は既往研究結果⁴⁾より推算される。

4. 実験結果および考察

4.1 人工排水を用いた連続処理結果

実験結果の一例としてビスフェノール (BPA) の連続実験結果を図 2 に示した。BPA 等の環境ホルモンの流入濃度は実験開始後 86 日目に $10 \mu\text{g/l} \rightarrow 1 \mu\text{g/l}$

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、数学モデル

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

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系では平均値で $10.9 \mu\text{g/l} \rightarrow 0.3 \mu\text{g/l}$ 、 $1.1 \mu\text{g/l} \rightarrow 0.05 \mu\text{g/l}$ に減少した。フミン酸を加えた系では平均で $11.1 \mu\text{g/l} \rightarrow 0.4 \mu\text{g/l}$ 、 $1.1 \mu\text{g/l} \rightarrow 0.06 \mu\text{g/l}$ に減少した。除去率は平均して94～99%と高い除去率を達成した。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。

また、フミン酸を加えた系ではフミン酸がBPAの $10^2 \sim 10^3$ 倍存在するが、除去率は97%、フミン酸を加えない系の除去率が97%であることから共存物質としてのフミン酸の影響はないと言える。

BPAと同様に17 β エストラジオール、ノニルフェノール、4-tert-オクチルフェノール、ジクロロフェノール、ペンタクロロフェノールもフミン質の有無に関わらず、5ヶ月間、除去率が90%以上の安定した処理が可能であった。処理に要したエネルギーは 3Wh/m^3 程度で、活性汚泥処理の 350Wh/m^3 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、本実験系では除去されず、他の電極系を用いる必要があると考えられた。

4.2 人工排水を用いた連続処理結果

都市下水中のエストロゲンの連続実験結果を図3に示した。この結果、都市下水中のエストロゲンが安定して平均91%で除去が可能であった。

4.3 数学モデルの妥当性の検討

様々な実験条件で連続実験を行い、定常状態における処理水質を流入濃度で除して $C_{\text{out}}/C_{\text{in}}$ を求め、 $k_L \cdot a \cdot \text{HRT}$ との関係を図3に示した。図中の曲線は(2)式の計算値、プロットが実験条件を様々に変えた実験値である。図より計算値と実験値は環境ホルモンの種類によらずほぼ一致した。

5. 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、 $0.1 \sim 10 \mu\text{g/l}$ 程度の環境ホルモン（17 β エストラジオール、ノニルフェノール、4-tert-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）を安定して除去可能であることがわかった。また、その処理性能はほぼ式(2)で表すことができた。

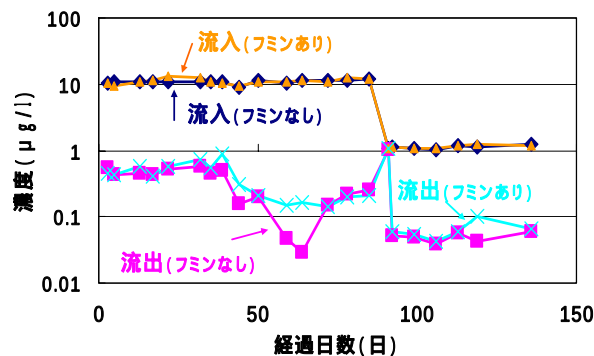


図2 人工排水中のBPAの連続実験結果

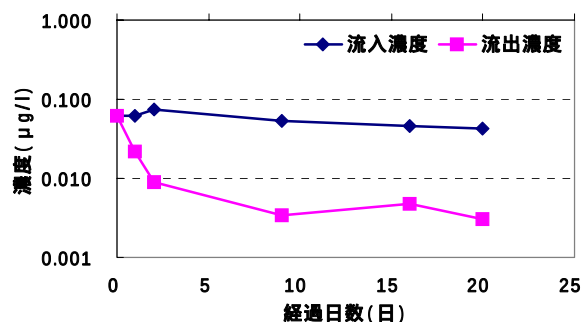


図3 下水中のエストロゲンの連続実験結果

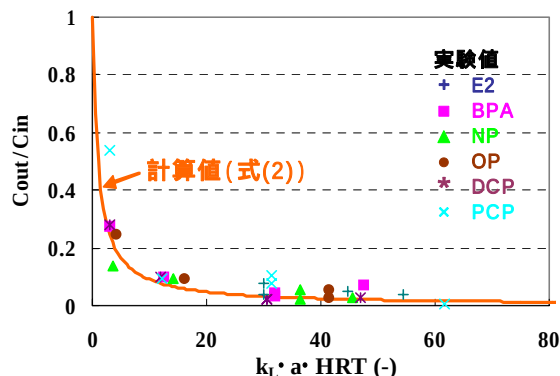


図4 計算値と実験値の比較

【参考文献】

- 1) 田中：水環境における内分泌攪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：内分泌攪乱物質の電解処理に関する基礎的検討，第59回土木学年講義講演集，第 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.
- 4) Wilson et al.：Liquid Mass Transfer At Very Low Reynolds numbers in packed Beds, Industrial Engineering Chemistry Fundamentals, 5, pp.9-14, 1966