

エストロゲン類の高効率電解処理に関する研究

早稲田大学大学院創造理工学研究科 学生会員 ○岩谷 総太
 早稲田大学大学院創造理工学研究科 学生会員 Vo Huu Cong
 早稲田大学理工学術院 正会員 榊原 豊

1. はじめに

下排水中に存在するエストロゲン類は ng/L レベルの極低濃度でも水生生物等の内分泌系や生殖機能に対する攪乱活性を有している¹⁾。特に、合成エストロゲンである 17 α -エチニルエストラジオール(EE2)は、天然エストロゲンの中で最も攪乱活性の高い17 β -エストラジオール(E2)の1.2-5.7倍の活性を有する²⁾ため、効果的な処理が必要である。しかし、既存の排水処理法では十分な除去が行われない場合がある³⁾。また、促進酸化処理法(AOPs)は難分解性物質の処理に有効であるが、フミン質等の共存物質の存在により効率が低下する⁴⁾。

内分泌攪乱物質の除去法として電気化学的処理が提案されており、Kuramitz らは炭素繊維電極を用いてビスフェノール A を電極表面に重合させることで除去が可能であることを示している⁵⁾。また、電極表面上に重合体が蓄積すると酸化還元反応が阻害されるが、不活性化した電極はオゾン還元により再生が可能である⁶⁾。

本研究では、比較的低濃度の EE2 の比較的長期間にわたる安定した除去が可能であるかどうかを明らかにすることと、フミン酸の存在および運転条件が処理性能に与える影響を調べることを目的とし、EE2 を含む人工下水の連続処理実験を行った。

2. 実験装置および方法

実験装置の概略を図 1 に示した。電解槽は 2 つの陽極槽と 1 つの陰極槽で構成されており、直流電源装置を用いて陽極陰極間に電流を作用させることで電気化学的処理を行った。陽極槽には、電極表面積を大きくとり処理効率を上げる為に直径 3-5mm の粒状グラッシーカーボン電極を陽極として充填した。

陰極にはメッシュ状の Pt/Ti 電極を用い、陰極槽および電解槽下部にガラスビーズを充填した。電解槽容積および陽極表面積は約 500cm³, 2000cm²である。また、電解槽内の攪拌と処理効率の向上を目的として 500mL/min でリサイクルを行った。

実験はまず EE2 を含む合成下水を 60 日間連続供給して電解処理を行い、流入水、流出水の EE2 濃度を測定した。その後、フミン酸(和光純薬工業)を含む合成下水に切り替え、同様な連続処理実験を 35 日間行った。ここで、合成下水の EE2 濃度は 1 μ g/L、電解質(硫酸ナトリウム)濃度を 0.01mM、フミン酸濃度を 1mg-TOC/L に調整した。また、HRT を 3 時間、電流値を 1mA に設定した。続いて HRT を 3, 1, 0.5 時間と変化させて連続処理を各条件で 5 日間行った。

流入および流出水の EE2 濃度の分析には GC/MS(島津 GCMS-QP5050A)を用い、液液抽出および 200 倍に濃縮後、内部標準およびサロゲート(それぞれナフタレン、BPA-d14)を用いて行った。なお、フミン酸存在下の試料は抽出前に吸引濾過(0.65 μ m メンブレンフィルター)を行った。また、連続実験終了後に陽極を取り出し乾燥後、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察を行った。

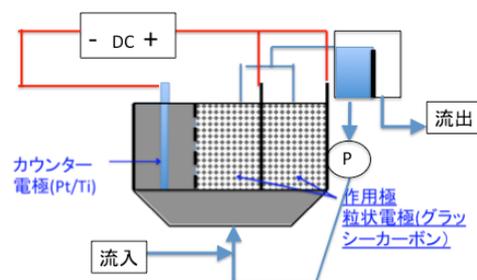


図 1 実験装置概略図

キーワード 電気化学的処理、エストロゲン、内分泌攪乱物質

連絡先 早稲田大学創造理工学研究科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1) Email: sakaki@waseda.jp

3. 実験結果

フミン酸を含まない合成下水を用いた場合の流入および流出水の EE2 濃度を図 2 に示す。約 60 日、流出水の EE2 濃度は約 $0.1 \mu\text{g/L}$ であり、約 90% の除去率で一定であった。したがって、本電解処理法は低濃度の EE2 を安定して除去できることがわかる。フミン酸を含む合成下水の処理結果を図 3 に示す。実験期間中、約 85% の EE2 が除去されたが、90 日前後から処理水の EE2 濃度が急激に上昇した。この原因を明らかにする為に、実験前後の電極表面を SEM 観察し、その結果を図 4 に示した。実験終了時の電極表面にはポリマー状の蓄積物が観察された。これは EE2 が陽極表面で酸化され重合したものであると考えられる⁷⁾。

図 5 に異なる HRT 条件下における実験結果を示す。HRT が 3 時間、1 時間、0.5 時間のとき除去率はそれぞれ約 87%、72%、60% であった。したがって、HRT を小さくとると EE2 の除去率が大きく低下することがわかる。これは主として電極表面の物質移動速度が影響していることによると考えられ、物質移動速度(k_L)、電極比表面積(a)、及び HRT の積 $k_L a HRT$ を適切に設定することが高速・高効率除去を行ううえで重要であると考えられる。

4. まとめ

電解処理により、合成ホルモン(EE2)が連続的に効率よく除去でき、フミン酸により除去性能が大きく低下することはなかった。

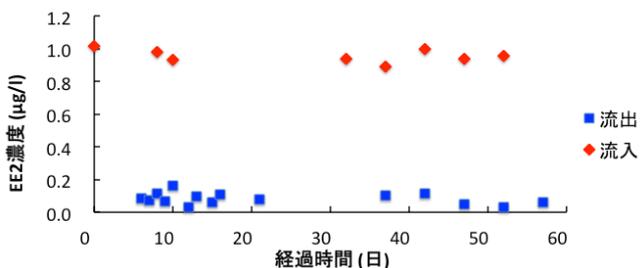


図 2 連続処理結果 (フミン酸非存在下)

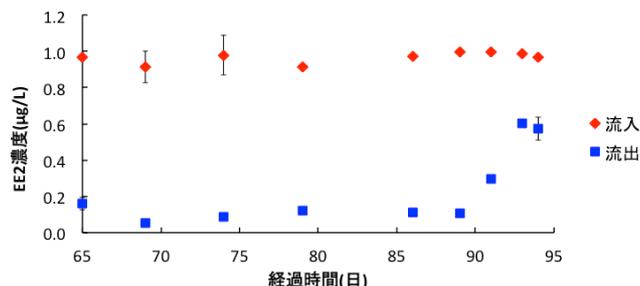


図 3 連続処理結果 (フミン酸存在下)

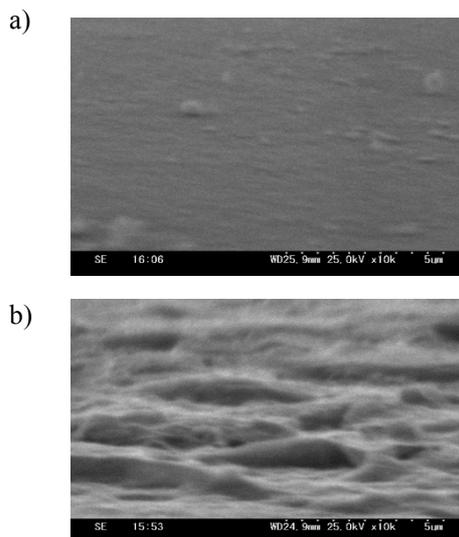


図 4 SEM による電極表面の観察結果 (a) 処理前、(b)処理後

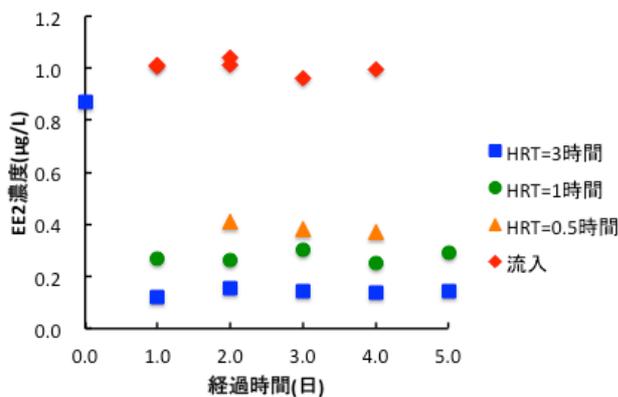


図 5 HRT と EE2 除去率との関係

謝辞

本研究の一部は科学研究費(基盤研究(B)、24360219)の補助を受けて実施した。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) Tilton et al. (2005). *Environ. Toxicol. and Chem.*, **24**(2), 352-359.
- 2) Gutendorf, Johannes (2001). *Toxicology*, **166**(1), 79-89.
- 3) Hashimoto et al. (2007). *Water Research*, **41**(10), 2117-2126.
- 4) Zhang et al. (2007). *Water Research*, **41**(1), 19-26.
- 5) Kuramitz et al. (2001). *Chemosphere*, **45**(1), 37-43.
- 6) 岩谷ら. (2014). 第 48 回水環境学会年会講演集, 68.
- 7) Sakakibara et al. (2010). *Water Sci. and Tech.*, **62**(10), 2218-2224.