

(38) 低濃度内分泌攪乱物質の電気化学的 連続処理に関する基礎的研究

柏村 斉¹・榊原 豊^{2*}

¹パシフィックコンサルタンツ株式会社 国土保全技術本部 (〒163-0730 東京都新宿区西新宿2-7-1)

²早稲田大学理工学術院 (〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1)

* E-mail: sakaki@waseda.jp

粒状 (Pt/Ti) 電極を充填した電解槽を用い、0.01 ~ 10 µg/l の溶存内分泌攪乱物質を含む人工排水並びに都市下水二次処理水の連続処理実験を行った。その結果、本電解槽はビスフェノールA、ノニルフェノール、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及び女性ホルモン (17βエストラジオール) を高効率かつ安定して除去することができ、消費エネルギーも数 Wh/m³ と極めて小さいことがわかった。また、除去性能の速度論的検討から、内分泌攪乱物質の除去速度は電極表面の境界拡散抵抗に支配され、それを表す簡単な数値モデルを提案すると共に、電解処理の高速化、高効率化に必要な設計・操作条件について考察した。

Key Words : *endocrine disrupting chemicals, electrochemical treatment, continuous treatment, bisphenol A, estrogen*

1. はじめに

近年、内分泌攪乱物質 (EDCs) 等の微量有害物質が国内外の水環境中から検出され¹⁾、また、その影響と考えられる魚類の雌性化、雌雄同体化や個体数の減少などの問題が報告されている^{2,3)}。

環境庁 (現環境省) が平成 10 年度に行った水環境中における内分泌攪乱化学物質の実態調査によると、ノニルフェノール (NP)、ビスフェノールA (BPA)、4-tオクチルフェノール (4t-P)、フタル酸ジエチルヘキシル (DEHP) や女性ホルモンである 17βエストラジオール (E2) が全国の河川から高い割合で検出されている¹⁾。下水道の普及に伴い、多種類の化学物質が下水処理場を経由して水環境へと排出される割合が高くなるものと考えられているが⁴⁾、建設省 (現国土交通省) が平成 10 年に行った下水道における内分泌攪乱化学物質に関する調査では、下水処理場での除去率は NP で 75~99 %、BPA で 30~99 %、4t-P で 25~95 %、DEHP で 61~99 % 及び E2 で 6~99 % と報告されており⁴⁾、EDC ごと、処理場ごとのばらつきが大きい。

また、内分泌攪乱物質は数 ng/l 程度でも水中の魚類などに影響を与えることから^{4,5)}、水域によってはより高度な処理が要求される場合があると考えられる。特に、NP、4t-P、BPA、E2 等のフェノール基

を有する化合物はその攪乱作用が確認されており、生物由来も含めて総合的な対策が必要である²⁹⁾。

EDCs等の環境有害物質に対する処理法として、これまでにUV照射⁶⁾、オゾン処理^{7, 13)}、UV+オゾン処理⁷⁾、フェントン法⁸⁾、化学的処理⁹⁾、生物処理¹⁰⁾、光化学処理¹¹⁾、電気化学的処理¹²⁾などが研究されている。しかしながら、これらの多くは対象物質に比べて数桁高濃度で存在する共存物質 (BOD, COD 成分等) により酸化剤の大半が消費されてしまうため処理効率及びエネルギー効率は低い^{13, 15)}。

電気化学的水処理は産業排水中の重金属の除去等を中心に本格的な研究が開始され¹⁶⁾、最近では EDC^{13, 17)}、有機塩素化合物¹⁸⁾、フェノール化合物¹⁹⁾等の有害有機化合物を対象とした研究が行われている¹⁵⁾。これらの研究は単一成分、高濃度電解質、回分条件下における処理性能等について検討するものが多く^{13, 15)}、都市下水等の実排水を対象として操作・設計条件と処理性能との関係を検討した例は殆ど見受けられない。

本研究は都市下水等の実排水中に存在する EDC 及び攪乱作用が疑われている化合物の高速・高効率処理を目的として、粒状 (Pt/Ti) 電極を充填した電解槽の連続処理性能について検討を行った。

2. 実験装置及び方法

(1) 実験装置

実験装置の概略を図-1 に示す。実験装置本体は二つのコンパートメントよりなる作用電極（陽極）部とカウンター電極（陰極）部から成る多重電解槽である。作用電極部にはPt/Ti粒状電極を充填し、外側がPt/Tiメッシュ電極に接するようにした。Pt/Ti粒状電極は直径約 3 mm、高さ約 5 mmの円筒形であり、充填時の比表面積は $35\text{cm}^2/\text{cm}^3$ である。カウンター電極部にはガラスビーズを充填し、その外側にPt/Tiメッシュ電極を挿入した。ここで、各作用電極部の寸法は幅 55mm、奥行き 30mm、深さ 60mmで、陰極面から約 35~150mmの範囲に粒状電極（全面積 $2,100\text{cm}^2$ ）が充填されている。

なお、本研究では対象物質の槽内吸着を極力避けるために、電解槽にはステンレス（SUS 304）、チューブ、ポンプ、流量計にはフッ素樹脂、ガラス、テフロン of のいずれかをを用いた。また、装置内の液は $500\text{ml}/\text{min}$ （流入量の $10^2 \sim 10^3$ 倍）の流速で循環させて完全混合状態を維持した。

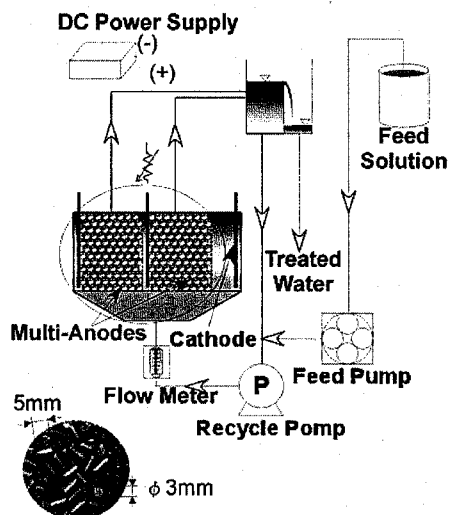


図-1 実験装置図

(2) 実験方法

連続処理実験には人工排水及び都市下水 2 次処理水を用いた。人工排水を用いた実験を Runs 1, 2-1, 2-2、都市下水の処理実験を Run 3 とし、その詳細を表-1 に示した。

人工排水は、イオン交換蒸留水にビスフェノール A (BPA)、ノニルフェノール (NP)、オクチルフェノール(4t-P)、ジクロロフェノール (DCP)、ペンタクロロフェノール (PCP) を $1 \sim 10\mu\text{g}/\text{l}$ 、 17β エストラジオール (E2) を各 $0.01 \sim 0.1\mu\text{g}/\text{l}$ 、 Na_2SO_4 を 10mM 溶解させたものを用いた。

Run 1 は連続処理性能に及ぼす HRT の影響並びにエネルギー消費量について主として検討した。一方、Run 2 では、下水放流水に近い濃度レベルで長期間（5 ヶ月間）の処理性能について検討した。また、共存物質（フミン質）の影響を調べるため、実験

装置を 2 系列用意し、排水中にフミン質を添加しない場合 (Run 2-1) と、添加した場合 (Run 2-2) について比較した。

Run 3 は、実際に C 市下水処理施設より二次処理水を採水し、上澄み液を連続供給して、電解槽流入水と流出水中のエストロゲン濃度を測定した。ここで、 17β エストラジオールを除く 5 種類の物質は GC/MS（島津QP5000A）により、また 17β エストラジオールは ELISA 法により分析測定した。前処理操作は下水試験方法 追補暫定版²⁴⁾を参照した。

なお、本研究の通電条件は定電流条件とし、用いた直流安定化電源で制御可能な最小電流値 (0.1mA) とした。

表-1 実験条件

Run No.	廃水種類	フェノール類濃度 (μg/l)	17βエストロジオール濃度 (μg/l)	電解質濃度 (mol/l)	フミン質濃度 (mg-C/l)	循環流量 (ml/min)	H R T (min)	電流 (mA)
1	人工排水	10	-	0.01	0	500	15,30,60	0.1
2-1		1-10	0.01-0.1		0		180	
2-2					1		180	
3	都市下水	-	-	-	-		180	

3. 実験結果および考察

3.1 電解処理結果

(1) 通電の効果と再現性

図-2 は人工排水の処理結果の一例で、Run 1 における BPA の流入および流出濃度の経時変化を示したものである。実験は通電 ON 状態と OFF 状態を繰り返すと共に、HRT を 60 分、15 分、30 分と変化させている。また、図の横軸は無次元化時間で経過時間を HRT で除したものである。

図から、電極に通電すると流出濃度が（流入濃度から）ステップ状に減少してほぼ一定濃度に維持された定常状態となり、通電をストップすると逆に流入濃度に復帰することがわかる。また、HRT が同じ条件では流出濃度は等しくなるが、HRT が短くなると流出濃度は高くなる傾向がみられる。

表-2 は定常状態の除去率をまとめたものである。他の NP、4t-P、DCP、PCP 共に BPA と同様な処理傾向を示したが、除去率は物質によって異なった。

処理中の電気消費エネルギーを次式により求めると、約0.8～3Wh/m³の範囲にあった。

$$\text{エネルギー消費量 } W = \frac{E \cdot I}{Q} \quad (\text{Wh/m}^3) \quad (1)$$

ここで、Eは電極間電圧 (V)、Iは電流 (A)、Qは流量 (m³/hr) である。

(2) 長期連続処理（人工排水）

図-3(A)～(F)は流入濃度が1及び10 µg/l (E2に対しては0.1、0.01µg/l) のEDCsを電流0.1 mA、HRT=180分の条件で約140日間処理した結果である

(Run 2)。実験では共存物質の影響をみるために、フミン質 (WAKO純薬) を1mg-C/l添加した場合 (Run 2-1) と添加しない場合 (Run 2-2) を並行して行い処理性能を比較している。なお、実験開始後85日目に10→1 µg/l (E2は120日前後に0.1→0.01µg/l) に切替えた。

図から分かるように、フミン質添加系と非添加系でBPA、4t-P、DP、PCP、NP、E2の流出濃度に大差は見受けられず、溶解性のEDCsが共存物質のフミン質に殆ど影響されずに除去されていることが分かる。EDCsのみの処理系とフミン質共存系の処理性能が等しいことは、EDCsが電解処理により選択的に除去されていることを示していると考えられる。

ここで、図-3(F) に示したE2 はEDCsの中で最も攪乱作用が大きく1ng/l程度の極低濃度でも作用をすることが報告されている^{6,7)}。図より、E2の流出濃度は流入濃度0.01µg/lに対して1ng/l前後となっており、本電解処理により極めて低濃度まで処理可能であることが分かる。

表-2 除去率と HRT との関係 (Run 1)

HRT	除去率 (%)		
	15 min	30 min	60 min
BPA	73	87	90
NP	86	93	91
4t-P	76	93	90
DCP	72	89	90
PCP	46	54	91

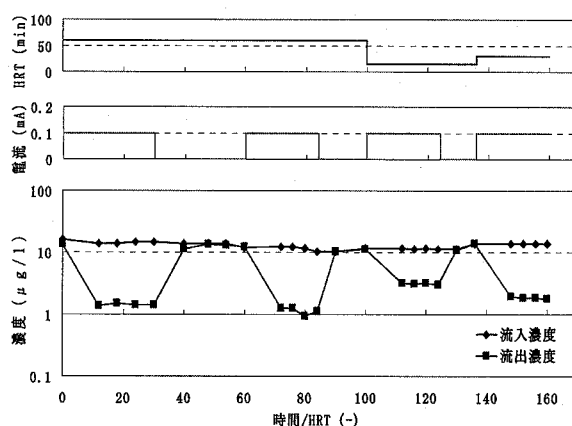


図-2 人工排水の連続処理結果 (BPA)
(I=0.1mA、電解質濃度 0.01M)

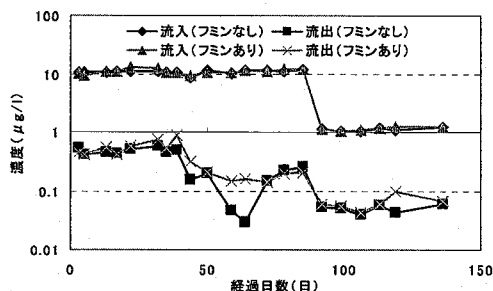


図-3(A) BPA の経時変化

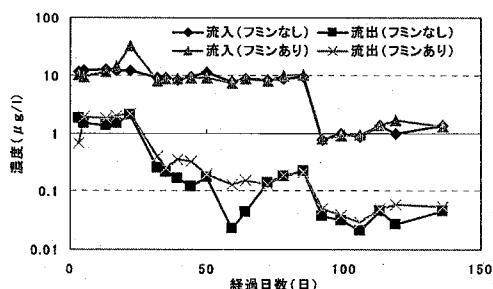


図-3(B) 4t-P の経時変化

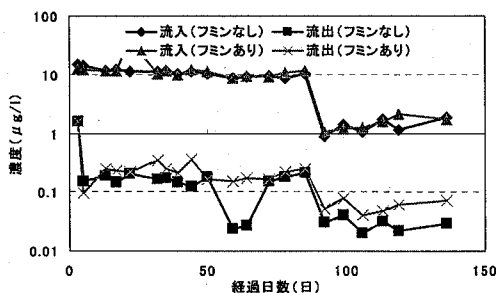


図-3(C) DP の経時変化

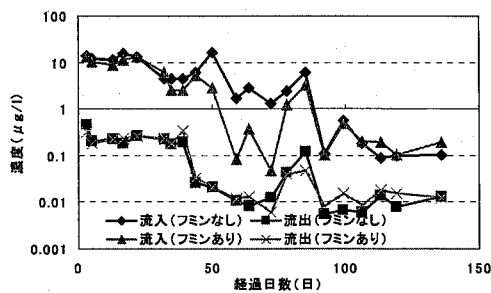


図-3(E) NP の経時変化

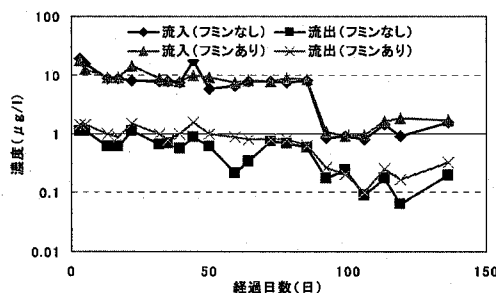


図-3(D) PCP の経時変化

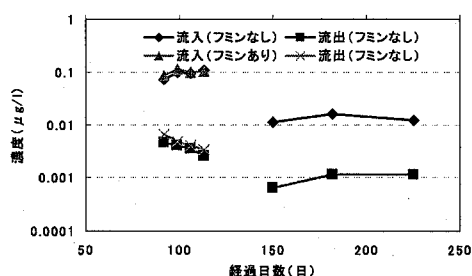


図-3(F) E2 の経時変化

定常状態の処理水濃度から平均除去率を求め、その結果を表-3に示した。除去率は物質によって異なるものの、流入濃度0.01~10µg/lの広い濃度範囲で約90%あるいはそれ以上の除去が可能であることが分かる。また、本実験条件の流入濃度はほぼ都市下水中に存在するEDCs濃度と概ね一致するが、このような条件下では数ヶ月間程度、連続処理が可能であることも分かる。

なお、図-3(E)に示したNPについては他の化合物と比べて流入濃度の設定が難しく、これは当該物質が容器等へ吸着することによるものと考えられた。

(3) 都市下水処理への適用

図-4は都市下水二次処理水を採水して電解処理を行い、流入水及び流出水中の溶解性総エストロゲン(エストロン(E1), E2, エストリオール(E3))濃度を測定した結果である (Run 3)。二次処理水中には約0.1µg/lの総エストロゲンが存在していたが、電解処理により数ng/lまで除去することが可能であった。

なお、電解処理水はE2が主成分で、EDCs以外の水質成分(COD, BOD, TN, TP等)は一般的な下水処理水と同様であったが濃度変化はみられなかった。電解に必要なエネルギーは人工排水処理と同様に数Wh/m³程度であった。

表-3 連続処理における除去率 (Run 2)

物質名	フミン	除去率 (%)	
		流入濃度	
		10 µg/l	1 µg/l
BPA	なし	97	96
	あり	96	95
NP	なし	98	92
	あり	95	93
4t-P	なし	94	97
	あり	94	96
DCP	なし	98	98
	あり	97	96
PCP	なし	92	85
	あり	90	83
E2	なし	96*	93**
	あり	95*	ND**

流入濃度: *0.1 µg/l、**0.01 µg/l

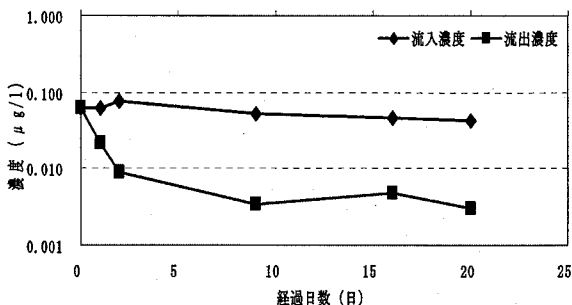


図-4 都市下水 (二次処理水) の連続処理

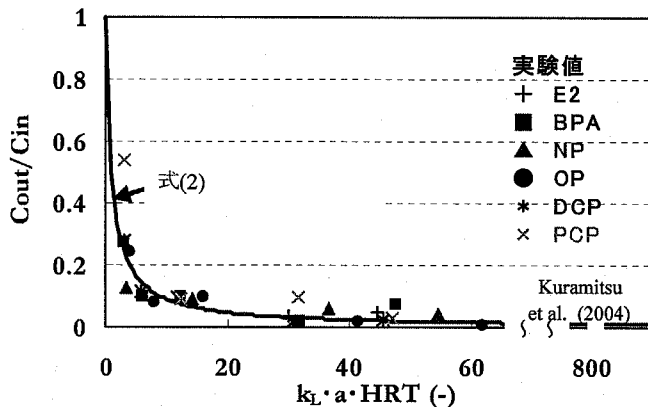


図-5 計算値と実測値の比較

3.2 処理速度に及ぼす諸因子の影響

表-2 及び表-3 の結果より、EDCs の除去率は処理槽 HRT が長い程大きくなり、また比較的大きな分子程小さくなる傾向が見受けられる。更に、流入濃度が 0.01 $\mu\text{g/l}$ から 10 $\mu\text{g/l}$ と大きく異なるにも関わらず、除去率は概ね同程度の範囲にあった。これらの結果は、本実験条件下では EDCs の除去速度が電極表面の物質移動速度に影響されていることを示唆している。

いま、EDCs の除去速度は電極表面の境膜拡散速度に支配されていると仮定すると、定常状態における電解槽流入濃度に対する流出濃度の比 (C_{out}/C_{in}) は完全混合型反応槽に対して次式で表すことができる。

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

ここで、 k_L は電極表面の物質移動速度、 a は電極の比表面積である。

図-5 は式(2)の計算値と実験結果とを比較した図である。ここで、式(2)の k_L は Wilson and Geankoplis²⁰⁾に従って求めた固定層における液境膜厚さと、Wilke and Chang²¹⁾の推算式より求めた各 EDCs の分子拡散係数から計算した。なお、 k_L の計算は他の文献も参考にしたが、計算値に大差はみられなかった。図中には本研究の実験結果に合わせ既往研究データ¹⁷⁾も示した。

実験データを得た流入濃度は先に述べたように 5 桁ほど異なるが、図に示すように $k_L a HRT$ が約 3 ~ 800(-)の範囲で計算値と実測値はよく一致した。このことから、EDCs の除去速度は式(2)の物質移動速

度、槽内の電極表面積及び HRT の積に依存し、これらを大きく設定することにより除去効率を向上させることができると考えられる。

図-6 は式(2)に基づいて、槽を n 段に分割した場合の除去率を次式に従って計算した結果である。

$$\frac{C_{out}}{C_{in}} = \left(\frac{1}{1 + k_L \cdot a \cdot (HRT/n)} \right)^n \quad (3)$$

ここで、電解槽の容積は一定とし、 n 分割すると分割槽当りの HRT が $1/n$ 倍になり、槽全体では 1 槽の場合の HRT と等しいとする。

図-6 より、 $k_L a HRT$ 値がほぼ 10 ~ 数 100 の範囲で槽分割により、除去効率が大きく向上することが分かる。

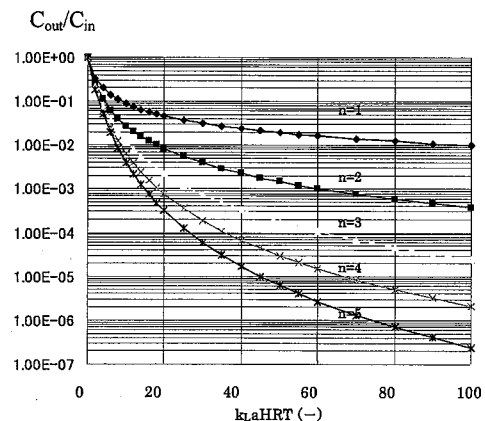


図-6 電解槽の分割による速度促進効果

すなわち、例えば電解槽全体の k_LaHRT が60(-)の場合、2槽($n=2$)に分割すると流出濃度はほぼ1桁減少し、更に3槽($n=3$)に分割すると2桁処理水濃度が減少すると予想される。また、 $k_LaHRT=100(-)$ 、1槽処理($n=1$)の流出濃度は、 $n=2$ における $k_LaHRT=20$ あるいは $n=3$ における $k_LaHRT=10$ とほぼ等しい。このことは槽分割によって処理槽全体の容積を1/5あるいは1/10に減少可能であることを示している。

上に述べた議論は電解槽の流動状態を完全混合(つまり $n=1$)からプラグフロー($n=\infty$)に改善する場合と同様であり、槽分割のみではなく、槽内の流動状態を改善することによっても除去効率の向上が可能であると考えられる。

さて、以上の議論は定常状態における電解処理性能に関するものである。本研究で取り扱った電解性能は、図3に示されるように流入EDCs濃度が $10\mu\text{g/l}$ 程度あるいはそれ以下の比較的に低濃度の場合であり、このような条件では数ヶ月間、連続処理が可能である。ここで、定常状態における結果は先に検討した短期間の連続処理結果²²⁾と同様であった。しかしながら、処理期間が更に長期になる場合や流入濃度が高い場合には、電極表面に蓄積する酸化皮膜の除去(あるいは電極の再生)が定期的に必要になる^{13, 15, 18, 22)}。電極の再生法については別に研究中であるが、フェントン法等の酸化処理を定期的に実施することにより継続的な電解処理が可能である²³⁾ことが分かっている。今後は電極自体の酸化力を用いた自己再生法も含めて電極再生頻度並びに合理的な再生法に関する検討も必要である。

4. 結論

フェノール基を有する内分泌攪乱物質を対象として、粒状電極を充填した固定層型電解槽による人工排水及び都市下水の連続処理性能について検討した。その結果、 $0.01 \sim 10\mu\text{g/l}$ 程度のビスフェノールA、ノニルフェノール、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及び女性ホルモン(17 β エストラジオール)を数 Wh/m^3 程度の極めて少ないエネルギーで数ヶ月間安定して除去することがわかった。また、除去性能の速度論的解析から、内分泌攪乱物質の除去速度は電極表面の境界拡散速度にほぼ支配されていることが分かり、式(2)の数理モデルを提案した。また、この結果を踏まえ、電解処理の高速化、高効率化に際して、

k_LaHRT 値の設定と槽分割が重要であることを指摘した。

謝辞：本研究の一部は、国交省建設技術研究開発助成制度(平成15・16年度)及び科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業(CREST)の補助を得て実施した。

参考文献

- 1) 環境省環境管理局: 平成12年度水環境中の内分泌攪乱物質実態調査, 2001
- 2) Purdom C. and Hardiman P.: Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works, *Chem Ecol*, **8**, 275-285, 2000.
- 3) 稲盛悠平: 生活排水対策, 産業用水調査会, **123**, 1998.
- 4) 田中宏明: 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**, 629, 1999.
- 5) 和波一夫ら: 多摩川等の環境ホルモン問題に関する研究(その4) 一都内河川におけるコイの精巣等の調査一, 東京都環境科学研究所年報, 53-63, 2001.
- 6) R. Goto et al.: Degradation of nonylphenol polyethoxylates by ultraviolet B irradiation and effects of their products on mammalian cultured cells, *Toxicology*, **202** (3), 237-247, 2004.
- 7) S. Irmak et al.: Degradation of 17 β -estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques, *Journal of Hazardous Materials*, **126** (1-3), 54-62, 2005.
- 8) H. Katsumata et al.: Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, **162** (2-3), 297-305, 2004.
- 9) Sajiki J and Yonekubo J.: Degradation of bisphenol A (BPA) in the presence of reactive oxygen species and its acceleration by lipids and sodium chloride, *Chemosphere*, **46**, 345-354, 2002.
- 10) Staples C.A. et al.: A review of the environment fate, effects, and exposures of bisphenol A, *Chemosphere*, **36**, 2149-2173, 1998/
- 11) Ohko Y et al.: Degradation of bisphenol A in water by TiO_2 photocatalyst, *Environ Sci Technol*, **35**, 2365-2368, 2001.
- 12) Boscoletto B.A.: Electrochemical treatment of bisphenol A containing wastewaters, *J Appl Electrochem*, **24**, 1052-1058, 1994.
- 13) 榊原豊ら: 環境ホルモンの無害化と暴露量削減

- に関する研究開発、平成15・16年度国交省建設技術研究開発助成制度 研究成果報告書, 2005.
- 14) Polcaro M. et al.: On the performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment, *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 147-151, 1999.
 - 15) 榊原豊：電気分解法による排水・汚水処理のメカニズム、排水・汚水処理技術集成, NTS, 2007.
 - 16) Keeting K. and Williams J. M.: The recovery of soluble copper from an industrial waste, *Reour. Recovery Conservation* **2**, 528-536, 1976.
 - 17) Kuramitsu H. et al: Electrochemical removal of bisphenol A based on the anodic polymerization using a column type carbon fiber electrode, *Water Res.* **38**, 2330-2337, 2004.
 - 18) Ezerskis Z. and Jusys Z.: Oxidation of chlorophenols on Pt electrode in alkaline solutions studied by cyclic voltammetry, galvanostatic electrolysis, and gas chromatography-mass spectrometry, *Pure Appl. Chem.* **73**, 12, 1929-1940, 2001.
 - 19) Awad Y. M. and Abuzaid N. S.: Electrochemical treatment of phenolic wastewater: efficiency, designing considerations and economic evaluation, *J. Environ. Sci. Health*, **A32**, 1393-1414, 1977.
 - 20) Wilson E. J. and C. J. Geankoplis: Liquid mass transfer at very low Reynolds number in packed beds, *I&EC Fundamentals*, **5**(1), 9-14, 1966.
 - 21) Wilke C.R. and P. CHANG : Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions, *AIChE Journal*, **1**, 264-270, 1955.
 - 22) Nagata R., Prosnansky M. and Sakakibara Y.: Electrochemical treatment of trace endocrine disrupting chemicals with a three-dimensional electrode system, *Journal of Advanced Oxidation Technology* **9**(1), 97-102, 2006.
 - 23) 柏村 斉：内分泌かく乱物質の電気化学的連続処理及び電極再生に関する研究、早稲田大学理工学研究科修士論文, 2007.
 - 24) 下水試験方法, 追補暫定版—内分泌攪乱物質化学物質編およびクリプトスボリジウム編 2002年版, 282-284, 2002.
 - 25) 環境省：化学物質の内分泌かく乱作用に関する環境省の今後の対応方針について、<http://www.env.go.jp/chemi/end/extend2005/index.html>, 2005.

(2007.5.25 受付)

Continuous Electrochemical Treatment of Dilute Endocrine Disrupting Chemicals

Hitoshi KASHIMURA¹, Yutaka SAKAKIBARA²

¹ Pacific consultants Co., LTD water and sewage planning

² Dept. of Civil and Environmental Engineering, Waseda University

Continuous treatments of dissolved endocrine disrupting chemicals (EDCs) were conducted using a 3-dimensional electrolytic cells process and treatment performances under different operating conditions were analyzed. Experimental results demonstrated that phenolic EDCs (bisphenol-A, nonyle phenol, 4t-octyle phenol, and 17 β -estradiol) were removed efficiently and stably by the process and removal rates were fairly in good agreement with calculation results of a mathematical kinetic model constructed based on mass transfer limitation on liquid film on the surface of electrode. Division of electrolytic cells was considered effective for enhancing the removal performance.