

研究課題名・研究番号=し尿処理にともなう水中のエストロゲンの酸化チタン光触媒による分解除去 (K1506、K1625)

国庫補助金精算所要額 (円) =39,449,000

研究期間 (西暦) =2003-2005

研究年度 (西暦) =2003-2004

代表研究者名=窪田吉信 (横浜市立大学)

共同研究者名=藤嶋昭 (神奈川科学技術アカデミー) 井口泰泉 (自然科学研究機構・岡崎統合バイオサイエンスセンター) 高橋隆一 (富山大学)

研究目的=し尿に含まれる人畜由来の17 $\beta$ -エストラジオールやエストロンが下水に放出され、処理場でも十分処理できていない。処理場でこれらの抱合体の分解時にもエストロンが生成することから、放流水の方が逆に濃度が高くなり、水環境中にエストロンもかなりの濃度で存在する。魚類のオスの血漿中に黄体ホルモンの前駆体であるピテロジェニンの生成がみられるなど、これらエストロゲンの影響によるメス化の影響を受ける心配がある。また、ピル解禁により女性ホルモン活性が高いエチニルエストラジオールが今後水環境中に増加すると考えられる。

これらの内分泌攪乱化学物質である17 $\beta$ -エストラジオールやエストロンなどのエストロゲンの対策のために、酸化チタン光触媒を担持させたセラミックスフィルターを用い、自然光も併用利用した経済的な分解で安全なレベル以下に分解除去する。

研究方法=維持強度の強い酸化チタン光触媒を担持したセラミックスフィルターをUV光を吸収しないプラスチック板にのせ、流路を作り、ブラックライトを両側に配置し、紫外線を照射できるようにした水処理装置を作る。下水を連続的に酸化チタン光触媒を用いたこの水処理装置に入れ、分解の基礎実験を行う。セラミックスフィルターの幅、流路の流れる速度、自然光の強弱と射入部位、ブラックライトの配置と光強度により分解速度の様子がどの様に左右されるかを調べ、分解効率が高い条件を求める。目開きフッ素樹脂PTFEシートを密に充填した固定化酸化チタン光触媒-往復運動による水処理装置による分解方法と分解効率について比較検討を行う。下水中の微量のエストロゲンの分解除去の様子は固相カラム法とラジオイノムアッセイ法の併用による微量定量法とLC-MS/MS法により測定する。

光触媒を使った水処理装置で分解後の水の安全性について、チェックする。17 $\beta$ -エストラジオール、エストロンやエチニルエストラジオールについて、いろいろな濃度でオスのメダカを飼育し、血液を採取し血漿中に黄体ホルモンの前駆体であるピテロジェニンの生成の様子を調べる。水処理装置で分解後に生じる分解生成物のホルモン活性を含めた安全性試験を、メダカを飼育しピテロジェニンが生成するかしないかの確認する実験を行う。さらに、女性ホルモンレセプターを組み換えた酵母を用い、遺伝子レベルでの判定実験を行う。

結果と考察=1. 光触媒水処理装置とセラミックスフィルター ステンレス台に、酸化チタン光触媒を担持したセラミックスフィルター8枚を80mm間隔で台に固定し、各段には8Wブラックライト2本と6Wブラックライト3本とを至近距離から照射できるようにし、水をポンプで循環できるようにした処理装置を作った。さらに、酸化チタン光触媒を担持したセラミックスフィルター2枚ずつ4台に固定し、各段には上面から太陽光をあて、下面から2本の15Wブラックライトを至近距離から照射できる

ようにし、水をポンプで循環できるようにした太陽光併用の光触媒水処理装置を作った。光をあてて、エストロゲンであるエストロン、17 $\beta$ -エストラジオール、エストリオールを含む水の処理を行った。

2. 分解速度 蛍光物質であるローダミン B を 1 mg/L の濃度に溶かし 4 L での実験では、分解速度の一次反応速度係数は、ブラックライトの本数（即ち紫外線強度）の平方根にほぼ比例した。さらに、分解速度の一次反応速度係数は、流速の 3 分の 1 乗にほぼ比例することがわかった。光照射しない時は、酸化チタン光触媒セラミックスフィルターに吸着されていくぶん減少するが、ブラックライトの紫外線を照射すると約 40 分で 10 分の 1 の濃度に減少した。光照射時は繰り返し同じ速度で分解できた。

太陽光併用の光触媒水処理装置で、チオニン色素を 5 mg/L の濃度に溶かした 10 L での実験では、太陽光の下で、ブラックライトの紫外線を照射すると約 40 分で 10 分の 1 の濃度に減少した。17 $\beta$ -エストラジオールとエストロンを 250  $\mu$ g/L の濃度に溶かした 10 L での実験では、セラミックスフィルターを使うと約 100 分で 10 分の 1 の濃度に減少した。

3. セラミックスフィルター以外の担持体との分解速度の比較 光触媒担持したアルミファイバーシートを使うと、水との接触が悪く、分解速度が 3 分の 1 以下になった。太陽光併用の光触媒水処理装置で、光触媒を不織布に担持したプリーツフィルタを使うと、水との接触が非常に良く、チオニン色素を 5 mg/L の濃度に溶かした 10 L での実験では、太陽光の下で、約 25 分で 10 分の 1 の濃度に減少した。17 $\beta$ -エストラジオールとエストロンを 250 mg/L の濃度に溶かした 10 L での実験では、セラミックスフィルターを使うと約 45 分で 10 分の 1 の濃度に減少した。17 $\beta$ -エストラジオール、エストロンなどをプリーツフィルタが吸着しやすいためであることがわかった。

4. 畜産農家の汚水中のエストロゲン 「家畜排せつ物の管理の適正化及び利用の促進に関する法律」により、畜産農家の構造施設などの管理基準が平成 16 年 11 月より適用された。養豚場の汚水の処理前後のエストロゲンを LC-MS/MS で分析した。処理前はエストロンが約 30000pg/mL、17 $\beta$ -エストラジオールが約 10000pg/mL と高濃度であったが、処理後はエストロンが約 200pg/mL、17 $\beta$ -エストラジオールが約 150pg/mL と低くなっていた。しかし、処理後の水中には、魚のメス化に十分影響を与える濃度であることがわかった。

5. 畜産農家の汚水の色度 活性汚泥法では落ちにくい色度が問題になっているので、光触媒を不織布に担持したプリーツフィルタを使って、養豚場の曝気後の汚水を太陽光にあてた結果、数日で色度が減少し、プリーツフィルタを往復運動させると、さらに良い結果が得られた。

6. エストロゲン活性試験 光触媒水処理装置で 1 時間処理後の処理水について、遺伝子組換え酵母を用いてエストロゲン活性試験を行った。さらに 1 時間処理後の処理水でメダカを飼育し、ピテロジェニンの生成する様子を調べた。処理前の水に比べて処理後の水ではエストロゲン活性が失われることを確認できた。

結論=ステンレス台に、酸化チタン光触媒を担持したセラミックスフィルター 8 枚を 80mm 間隔で台に固定し、各段には 8 W ブラックライト 2 本と 6 W ブラックライト 3 本とを至近距離から照射できるようにし、水をポンプで循環できるようにした光触媒水処理装置を作った。さらに、4 つの台に酸化チタン光触媒担持体を固定し、各段には 15 W ブラックライト 2 本を至近距離から照射できるようにし、水をポンプで循環できるようにした、太陽光を上面よりあて、下面よりブラックライトの紫外線を照射できる、太陽光併用光触媒水処理装置を作った。これらの装置を使うと、水中のエストロゲンを速く分解除去できることがわかった。光照射をしないと吸着によりやや濃度が減少する程度であるが、光照射により繰り返し同じ速度で分解できることがわかった。

養豚場の汚水中の活性汚泥処理前後のエストロゲンの濃度を LC-MS/MS 法で分析した結果、処理後のエストロゲンの濃度は魚のメス化に十分影響が出ることがわかった。

固定化した光触媒を用いた太陽光併用光触媒水処理装置によるし尿処理では、し尿中の内分泌攪乱化学物質であるエストロゲンを酸化チタン光触媒を担持したプリーツフィルタで、光触媒作用により分解させることができ、さらに従来の活性汚泥法では落ちにくい色度も減少させることがで、有機物を多量に含むし尿などの汚水処理に関して有望な方法であることがわかった。