

研究課題名=下水処理場における内分泌攪乱化学物質の固定化酸化チタン光触媒による分解除去

研究期間（西暦）=2002

研究年度（西暦）=2002

代表研究者名=藤嶋 昭（東京大学）

共同研究者名=井口泰泉（岡崎国立共同研究機構） 窪田吉信（横浜市立大学）

研究目的=下水処理場で、流入水と放流水を比較すると、処理率は、人畜由来の17 $\beta$ -エストラジオールについては約60%と低い。エストロンについては、流入水より放流水の方が逆に濃度が高くなっている。東京の多摩川では、下水処理場からの放流水に含まれている17 $\beta$ -エストラジオールは約0.02  $\mu\text{g/L}$ 、エストロンは約0.10  $\mu\text{g/L}$ 程度あり、コイなどの生物への影響が心配されている。ピル解禁によりエチニルエストラジオールが今後増加すると考えられる。

下水処理場において完全に処理しきれない17 $\beta$ -エストラジオールなどの内分泌攪乱化学物質を処理するために、酸化チタン光触媒を固定化した目開きPTFEシートを用いて安全なレベル以下に分解除去する。

研究方法=実用段階の実験として、酸化チタン光触媒を担持した目開きフッ素樹脂PTFEシートを密に充填し、紫外線を照射するためブラックライトを用い、シートを往復運動できるようにした水処理装置を下水処理場に設置する。下水処理場の最終処理水を連続的に酸化チタン光触媒を用いた水処理装置に入れ、長期間運転を行う。水中の微量のエストロゲンの分解除去の様子をRIA法により測定する。製造コストや運転維持管理費の削減を図るため、特に目開きフッ素樹脂PTFEシートの間隔、目開きフッ素樹脂PTFEシートの往復運動の速さ、ブラックライトの本数と強度などの要因により、内分泌攪乱化学物質の分解速度の様子がどのように左右されるかを調べ、省エネルギーで分解効率が高い最適条件を求める。

下水処理場の最終処理水を、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。メダカを使い黄体ホルモンの前駆体であるビテロジェニンが生成しないか確認する実験も行う。

結果と考察=1. 光触媒水処理装置と濃度測定 内径200mm円筒ガラス管（材質はホウケイ酸ガラス、外径210mm 厚さ5mm、長さ1m、内容量34L）に、酸化チタン光触媒を担持した目開きフッ素樹脂PTFEシート（PFG-SW20H）90枚を10mm間隔で支持棒に固定し、全体をギヤモーターと歯車で4cm上下往復運動でき、120cmの40Wブラックライトを円筒ガラス管の外側から照射できるようにした光触媒水処理装置（円筒管2本）を川崎市の等々力処理センターの最終沈殿池上に設置した。最終処理水をポンプで光触媒水処理装置にくみ上げ、酸化チタン光触媒担持シート全体を上下往復運動させ、ブラックライトを点灯し紫外線を照射して、水処理を行った。

水処理前と水処理後の水質について、エストロゲンであるエストロン、17 $\beta$ -エストラジオール、エストリオールの濃度をRIA法により測定した。フリーの状態のエストロン、17 $\beta$ -エストラジオール、エストリオールと抱合体エストロン、抱合体17 $\beta$ -エストラジオール、抱合体エストリオールを別々に測定した。水処理前と後の水質についてはエストロゲンだけでなく、SS、COD、BOD、NH<sub>4</sub>-N、大腸菌数、ノニルフェノールの項目についても測定した。

2. 光触媒水処理装置の調節 流入水を管の上部から流出水を管の下部から取り出す連続フロー方式では、流入した一部の水が管内に十分留まらずに処理されないでそのまま流出した。一定時間処理後に流出弁を開いて全部排出した後に流入水を入れた後に排出弁を閉じて処理するバッチ方式で装置を運

転した。ブラックライトは円筒ガラス管から至近距離に置いた。管中央での紫外線強度は4本で $0.4\text{mW}/\text{cm}^2$ 、8本で $0.8\text{mW}/\text{cm}^2$ 、12本で $1.1\text{mW}/\text{cm}^2$ になった。

3.分解速度 光触媒シート全体を60rpmで上下往復運動させ、 $1.2\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線照射下で1時間処理後、下水中に存在するエストロゲン以外の共雑物についての分解効率をSS、COD、BODは約4%、 $\text{NH}_4\text{-N}$ は0%と非常に低かった。しかし、極微量のエストロン、17 $\beta$ -エストラジオールは、光照射しない時は、酸化チタン光触媒シート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45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。17 $\beta$ -エストラジオールは抱合体を含めた総量についてもほぼ同じ速度で分解できた。エストロールの分解速度はエストロン、17 $\beta$ -エストラジオールの場合より遅かった。メチレンブルーやローダミンBの色素を $750\text{mg}/\text{L}$ の濃度に下水に溶かして性能テストを行った。色素は酸化チタン光触媒シートに吸着されやすく約20分で10分の1の濃度に減少させることができた。共雑物がほとんどない上水にローダミンBを溶かした実験では、共雑物が多い下水中でのローダミンBの分解速度より、約1.5倍速くなることがわかった。

内分泌攪乱化学物質である下水中のノニルフェノールは17 $\beta$ -エストラジオールより分解速度が遅いが、光触媒水処理装置により分解できることがわかった。下水中の大腸菌についても、光触媒によって減少することがわかった。

4.往復運動速度と紫外線の照射強度 光触媒担持したシート全体を5、15、30、60rpmで上下往復運動させて分解速度を調べた。色素では分解の一次反応速度定数は往復運動速度の約3分の1乗に比例した。17 $\beta$ -エストラジオールの分解の一次反応速度定数は往復運動速度の平方根と3分の1乗の間にあることがわかった。60rpmで光触媒担持したシート全体を長時間往復運動させると、光触媒担持したシートの一部が支持棒からとれるため、30rpm程度の往復運動が最適であることがわかった。

ブラックライトの本数を変えて、紫外線照射強度を変化させた。17 $\beta$ -エストラジオールについては分解の一次反応速度は照射強度の平方根にほぼ比例した。

5.エストロゲン活性試験 処理前の下水と、光触媒水処理装置で1時間処理後の下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。処理前の下水も処理後の下水もエストロゲン活性はなかった。エストロンをより活性が高い17 $\beta$ -エストラジオールに変化させる化学処理を行うと、処理前の下水ではエストロゲン活性があったが、処理後の下水ではエストロゲン活性はなかった。

6.生物試験 未処理の下水と光触媒水処理装置で分解後の下水をそれぞれ2つの28L水槽に連続注入し、酸素濃度維持のために空気バブリングを行いながらヒメダカのオスを8日間飼育した。飼育後のメダカの血液を採取してピテロジェニンの濃度を測定した。メダカの血液中のピテロジェニン濃度は未処理下水で飼育した場合に比べ、処理下水で飼育した場合には有意な差がみられ、処理下水の安全性が確かめられた。

結論=酸化チタン光触媒を担持した目開きフッ素樹脂PTFEシートを使った水容積68Lの中型の光触媒水処理の実証装置で、ブラックライトの紫外線を照射することにより、下水処理場の最終沈殿池の水中のエストロン、17 $\beta$ -エストラジオールを選択的に処理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。下水処理場の最終沈殿池の水でオスのヒメダカを8日間飼育すると、ピテロジェニンの生成が見られるが、光触媒水処理装置で処理をした下水で飼育したヒメダカではピテロジェニンの生成が抑えられた。このことから、光触媒水処理装置による下水処理では、共雑物が多量に存在しても、エストロンや17 $\beta$ -エストラジオールを光触媒シートに選択的に吸着させ、光触媒作用により分解させることができ、エストロゲン活性を失わせることができた。光触媒水処理装置は電力コストが少なく長時間運転でき、光触媒機能も長時間維持できた。固定化した光触媒を用いた下水中の内分泌攪乱化学物質の分解除去方法は、下水の高度処理方式として、有望であることがわかった。