

環境ホルモンの無害化と暴露量削減に関する研究開発

早稲田大学理工学術院

榊原 豊

研究組織

榊原 豊（早稲田大学理工学術院）
関根正人（早稲田大学理工学術院）
常田 聡（早稲田大学理工学術院）
角野立夫（日立プラント建設㈱ 技術開発本部）
江森弘祥（日立プラント建設㈱環境システム事業本部）
森田明雄（静岡大学 農学部）
高蔵 晃（カバヰ㈱ 製造部）

1. はじめに

魚類の雌性化や雌雄同体化、哺乳類の免疫機能低下と個体数の減少など、環境ホルモンに起因すると考えられる環境問題が顕在化しつつある。人畜由来ホルモンも含めた環境ホルモン問題は、利水を主目的とした従来の水環境保全対策に加え、生物多様性や持続的な水圏生態系を維持するうえで必要な新たな技術開発や対策を迫っている。我が国では、これまでに公共用水域¹⁾や下水道²⁾等における内分泌攪乱化学物質の実態調査が行われている。しかし、環境ホルモン類を発生源で効率的に除去・無害化して水域の生物曝露量を削減しようとする試みは世界的にみても殆ど行われていない。

本研究は公共用水域における環境ホルモン暴露量を現状より大きく削減することを目的とし、新しい

対策技術の開発と輸送・暴露過程の解明に関する以下の(1)～(3)の研究開発を実施する。

- (1) 高機能担体生物処理プロセスの開発
- (2) 省エネルギー型高度物理化学処理プロセスの開発
- (3) 水環境中のホルモン移動と植生の利用に関する研究

(3) 水環境中のホルモン移動と植生の利用に関する研究

図1はこれらの研究開発の概略を示したものである。(1)および(2)の研究開発では、簡易・省エネルギーかつ高効率で環境ホルモンを無害化する新しい廃水処理プロセスの開発を目標に、ホルモン類の吸着性、菌体滞留時間、生物活性を向上させた高機能担体生物処理と省エネルギー型の促進酸化処理並びに3次元電解処理について検討する。環境ホルモンは機器分析によりその絶対量を一斉分析するが、同時にホルモン-レセプター間の相互作用に基づいた生物検定技術についても検討を加える。

また、(3)の研究では水環境中における環境ホルモンの移動量および植生の浄化能力について検討し、河川水中および底質中の環境ホルモン量（生物曝露量）を解明すると共に、(1)及び(2)の技術開発による暴露削減効果を明らかにする。

なお、本研究開発では都市下水中に含まれている主要な環境ホルモンおよび内分泌攪乱性が疑われている主要物質（ 17β エストラジオール(E_2)、ノニルフェノール(NP)、ビスフェノールA(BPA)、4t-オクタフェノール(4-t-OP)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP)、ベンゾフェノン(BZP)等を対象とした。

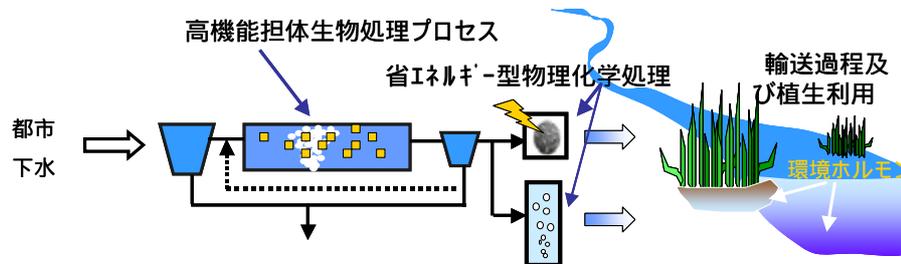


図1 研究開発の概略図

表1 環境ホルモン及びヒト女性ホルモン除去率の比較

環境ホルモン	生物処理	物理化学処理	物理化学処理	作用 レベル
	高機能担体	オゾン、AOP*	電解酸化	
ビスフェノールA(BPA)	92	>99.9	92	
ノニルフェノール(NP)	97	99	97	
4-t-オクチルフェノール(OP)	-	99	95	
17βエストラジオール(E2)	35	-	95	
フタル酸ジエチル(DEP)	98	61	-	
フタル酸ジ-n-ブチル(DBP)	-	93, 96*	-	
2,4-ジクロロフェノール(DCP)	-	99	96	
ペンタクロロフェノール(PCP)	-	-	95	
ベンゾフェノン(BZP)	62	82, 91*	-	

2. 研究内容

2.1 高機能担体生物処理プロセスの開発

活性炭を添加した高機能担体を用い、内分泌かく乱物質を含む人工排水の連続処理実験を実施した。図2に実験室規模の生物処理装置及びビスフェノールAを流入させた場合の処理結果の一例を示した。流入排水中の環境ホルモンは担体添加により大きく減少（平均除去率は92%）した。他の環境ホルモン類に対して同様に行った結果を表1に示す。ビスフェノールA(BPA)以外で、ノニルフェノール(NP)、フタル酸ジエチル(DEP)等の環境ホルモンは90%以上の高効率で除去することができたが、ベンゾフェノン(BZP)および17βエストラジオール(E2)は現段階で35~62%と当初の予想より低い除去性能となった。しかしながら、担体添加率あるいは菌体滞留時間(SRT)の増加により処理能力をさらに向上させるこ

とができると考えている。なお、これらの環境ホルモンは以下の2.2で述べるように、後段に設置する物理化学処理で容易に無害化可能である。なお、本研究の高機能担体生物処理は従来の活性汚泥槽の後段に設置することを予定している。したがって、活性汚泥による吸着・分解作用を考慮すると、環境ホルモン類の除去性能はさらに向上することが予想される。さらに、高機能担体は硝化能力を有しており、栄養塩類の高度処理も可能である。

2.2 省エネルギー型高度物理化学処理プロセスの開発

高機能担体生物処理プロセスの後段に設置し、最終的に環境ホルモン濃度を極低濃度（流入レベルの1/100以下）に減少させるために、新規の3次元電解処理プロセス及び省エネルギー型促進酸化プロセス化プロセス（オゾン単独処理法とオゾン・紫外線

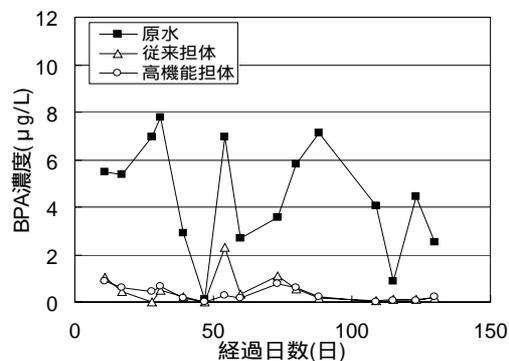
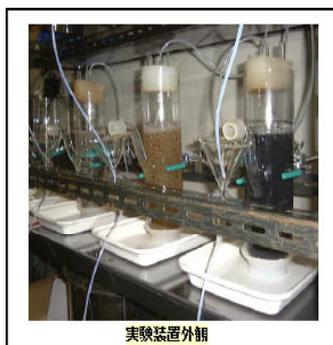


図2 高機能担体生物処理装置（左）と処理結果の一例

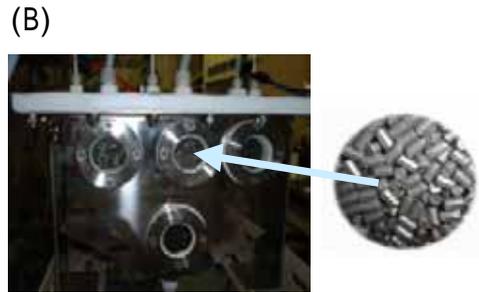
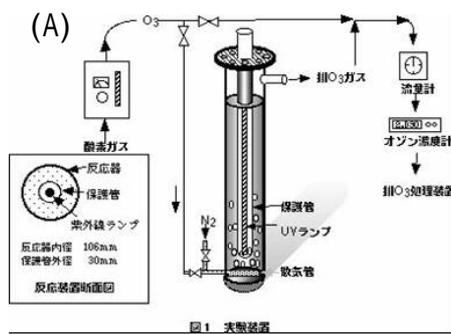


図3 省エネルギー型物理化学処理装置の概略, (A)促進酸化処理、(B)電解酸化処理

照射法)の処理能力について検討した。図3は実験装置の概略で、また処理結果は表1に示した。

オゾン処理およびオゾン・紫外線照射法(物理化学処理)共に供試ホルモンの大半を極めて高い効率で除去することができた。フタル酸ジエチル(DEP)、ベンゾフェノン(BZP)に対しては若干除去率が低いが、実験は下水高度処理で想定される100倍程度高負荷条件で実施しており、実際にはオゾン処理のみでも十分に適用可能であると考えられる。しかしながら、産業排水の比率が高くDEPやBZPが高濃度存在する下排水に対してはオゾン・紫外線照射法(AOP)が必要である。

図4に電解酸化処理結果の一例を示した。通電により、ジクロロフェノール(DP)、4-t オクチルフェノール(OP), ペンタクロロフェノール(PCP), ノニルフェノール(NP), ビスフェノールA(BPA)は効率良く除去されることがわかる。電解酸化処理(物理化学処理)は新規の高度処理技術であるが、表1及び図4に示すように、17 エストラジオール(E2)も含め、効率的な処理が可能であった。なお、供試排水中に約1mg-C/l(環境ホルモンの10倍、17βエストラジオールの100倍)のフミン質を溶解させた場合と溶解させない場合の処理性能を比較すると、両者に大差はみられなかった。また、消費電力は数Wh/m³であり、オゾン処理法あるいはAOP法より1桁小さかった。

環境ホルモンの主要発生源である下水において、水生生物への内分泌攪乱作用が最も大きいものはE2, NP, BPA, 4-t-オクチルフェノール(4-t-OP)であることが知られており、産業排水があまり混

入しない下水に対して極めて有効な高度処理法であると考えられる。

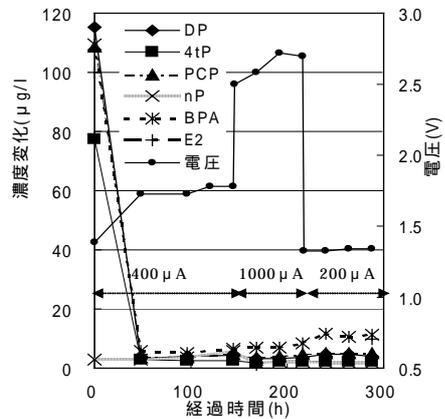


図4 電解酸化による連続処理

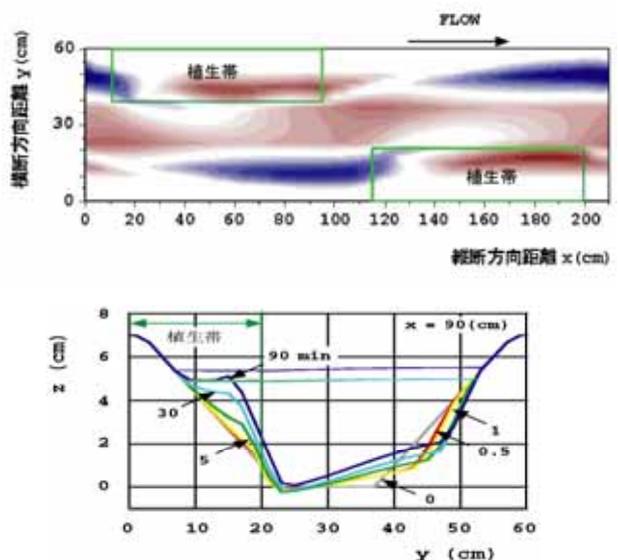


図5 河床コンターの計算例

2.3 水環境中のホルモン移動と植生の利用に関する研究

河川中に放出された環境ホルモンの多くは微細土砂に吸着しながら河動内を移動すると考えられる。本研究では、植生を有する河道を対象として、微細土砂がどのような場所にどの程度堆積するのかを予測する数理モデルを構築した。図5は数値計算結果の一例で、微細土砂は植生部分で流速が低下するために堆積すること、また堆積する土砂はその粒度分布からシルトであることが判断可能であった。すなわち、浮遊砂として輸送された微細土砂及び吸着ホルモンは河動植生部分に大量に捕捉され、その捕捉量を定量的に予測できることが示された。

また、植生と環境ホルモンとの相互作用について、湿地植物のアシ、クレソンの幼植物等を用いてビスフェノールA(BPA)の浄化実験を行った。実験では植物の生長、細胞中の過酸化水素含量、ポリフェノール酸化酵素活性(PP0)等を測定した。その結果、BPAが極めて高い濃度(10mg/l以上)を除き、植生により過酸化水素(H₂O₂)が産生され、またPP0活性が維持され、BPAが効率良く除去されることが示された(図6)。河動内の植生部分に環境ホルモンが土砂堆積により捕捉される現象と植生の分解能力をうまく利用すれば、河道内の環境ホルモン量をさらに削減することも可能であると考えられる。

3. おわりに

本研究の高機能担体生物処理プロセス及び省エネルギー型物理化学処理プロセスは人工排水中の環境ホルモンを効率良く除去でき、河川等の公共用水域における生物曝露量の削減に貢献できると考えられた。また、浮遊土砂の数理モデルおよび植生利用に関して興味深い知見が得られた。すなわち、多くの環境ホルモン類が吸着していると考えられる浮遊土砂は河川の植生部に堆積して蓄積する。同時に、植生には環境ホルモンを無害化・除去する能力があることが示された。このような作用を協同的に巧く利用することができれば、下水道等の点発生源のみな



アシのBPA施用試験

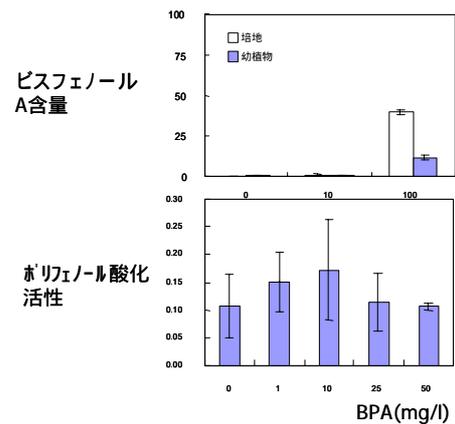


図6 アシによる浄化実験の一例

らず非点発生源から排出される環境ホルモン類に対しても曝露量削減ができる可能性がある。

現在、高機能担体生物処理プロセスと省エネルギー型高度物理化学処理プロセスを連結し、実際の都市下水処理施設で実証試験を開始した。試験では流入下水および処理水中の環境ホルモン濃度を分析・測定する他に、処理過程での濃度変化も測定し、同時に、バイオアッセイ法(レセプターアッセイ法)を適用して環境ホルモン作用の減少量を確認する予定である。水環境中のホルモン移動と植生利用に関する研究では、実河川の水質・底質調査を実施する。得られた調査結果に基づいて、河川における溶存態と吸着態の双方を精度良く表し、水生生物に対する環境ホルモン曝露量を予測する数理モデルの構築へと繋げる予定である。

また、以上の研究開発から、本研究の高度排水処理プロセスによる環境ホルモンの曝露削減効果を示すと共に、植生利用や水質モニタリング方法を含めて、流域圏全体で環境ホルモンレベルを監視、削減していくための方策、技術的課題等についても検討を加える予定である。

参考文献

- 1) 環境庁(1988)環境ホルモン戦略計画 SPEED'98、環境庁
- 2) 建設省(1999) 下水道における内分泌攪乱物質に関する調査中間報告書、建設省。