

# 酸化チタン光触媒による多摩川の水中の 外因性内分泌攪乱化学物質の分解に関する研究

2002年

藤 嶋 昭

東京大学大学院工学系研究科教授

# 目 次

## 第I章 緒言

I-1	はじめに	2
I-2	研究目的	3
I-3	研究計画	3
I-4	研究組織と研究分担	4
I-5	研究成果報告	5
(1)	発表論文	5
(2)	学会発表	6
I-6	謝辞	8

## 第II章 浅川支流において内分泌攪乱化学物質について水質調査

II-1	はじめに	10
II-2	内分泌攪乱化学物質について水質調査方法	12
II-3	内分泌攪乱化学物質について水質調査結果	16
II-4	まとめ	23
II-5	参考資料	24
II-6	参考文献	26

## 第III章 女性ステロイドホルモンの光触媒による分解とエストロゲン活性評価

III-1	はじめに	28
III-2	実験方法	28
III-3	実験結果と考察	20
(1)	エストロゲン活性測定	30
1)	17 $\beta$ -エストラジオールの至適濃度の確認	30
2)	エストロゲンの種類による活性度の比較	31
3)	エチニルエストラジオール (EES) のエストロゲン活性度	31
4)	コントロール尿のエストロゲン活性評価	32
5)	各種男性ホルモン類 (アンドロステロン、テストステロン) の エストロゲン活性測定	32

(2) 光触媒による分解とエストロゲン活性評価 .....	33
1) UVA照射による17β-エストラジオール (濃度 $10^{-7}$ M) の分解 .....	33
2) 太陽光による17β-エストラジオール (濃度 $10^{-7}$ M) の分解 .....	38
3) 17β-エストラジオール (濃度 $10^{-5} \sim 10^{-8}$ M) の分解 .....	38
4) エストロンとエストリオール混合液の分解 .....	39
5) エチニルエストラジオール (EES) の光触媒による分解 .....	40
(3) 光触媒・光漏光型フィルターによるエストロゲンの分解 .....	41
(4) 分解能と光量の関係 .....	42
III-4 まとめ .....	43
III-5 参考文献 .....	43

#### 第IV章 酸化チタン光触媒による内分泌攪乱化学物質の分解における分解生成物

IV-1 はじめに .....	46
IV-2 実験方法 .....	47
(1) 酸化チタンの光触媒反応によるビスフェノールAの分解 .....	47
(2) 酸化チタンの光触媒反応による17β-エストラジオールの分解 .....	47
IV-3 実験結果と考察 .....	47
(1) 酸化チタンの光触媒反応によるビスフェノールAの分解 .....	47
1) HPLC およびガスクロによる測定 .....	47
2) LCMS による分析 .....	50
(2) 酸化チタンの光触媒反応による17β-エストラジオールの分解 .....	51
1) アルコールに溶かして、水で希釈した17β-エストラジオール (E2) の分解 .....	51
2) E2がCO <sub>2</sub> まで完全に分解されることの確認 .....	54
3) 反応中間体の推定及び定量 .....	56
4) 分子軌道計算 .....	61
5) 反応機構 .....	64
6) エストロゲン活性発現機構とその低減 .....	66
7) エストロゲン活性評価 .....	66
IV-4 まとめ .....	69
IV-5 参考文献 .....	70

## 第V章 固定化酸化チタン光触媒による内分泌攪乱化学物質の分解のモデル実験

V-1	はじめに	72
V-2	実験方法	72
(1)	水の攪拌	73
(2)	目開きシートの回転	76
(3)	目開きシートの上下往復運動	79
V-3	実験結果と考察	83
(1-1)	固定系 タイルとPTFEシート	83
(1-2)	PTFE 光触媒シートと筒型装置	85
1)	筒型装置を用いたビスフェノールAの分解	85
2)	17 $\beta$ -エストラジオールの分解の速度定数と濃度の関係	85
3)	メッシュシートの枚数と2,4-ジクロロフェノールの分解の速度	86
4)	流速と2,4-ジクロロフェノールの分解の速度	86
5)	ビスフェノールAの繰り返し分解	87
6)	17 $\beta$ -エストラジオールの繰り返し分解	87
7)	2,4-ジクロロフェノールの繰り返し分解	88
(1-3)	洗濯機	89
(2)	回転系	91
(2-1)	2Lビーカー円筒型攪拌式装置	91
1)	2,4-ジクロロフェノールの分解	91
2)	17 $\beta$ -エストラジオールの分解	92
3)	2,4-ジクロロフェノールと17 $\beta$ -エストラジオールのシートへの吸着特性について	92
(2-2)	300 L ポリ容器で羽回転式	93
(3)	往復運動	97
(3-1)	0.5 Lビーカーで目開きシートの上下往復運動基本実験	97
1)	単位水体積中のPTFEシートの比表面積とE2の一次反応速度係数	97
2-1)	水の攪拌 (PTFEシートの上下往復運動) 速度とE2の分解の 一次反応速度係数	98
2-2)	水の攪拌 (PTFEシートの上下往復運動) 速度と 2,4-ジクロロフェノールの分解の一次反応速度係数	100
3-1)	17 $\beta$ -エストラジオールの分解と温度効果	101
3-2)	2,4-ジクロロフェノールの分解と温度効果	102

3-3) カルバリル NAC の分解と温度効果	103
4) エストロゲン (E1, E2, E3) の分解	104
(3-2) 5 L ビーカーで目開きシートの上下往復運動	105
(4) ブラックライトを水中に入れて内側から照射	106
(4-1) 洗濯機 (7 kg) (61 L) の攪拌式+目開きシートの往復運動	106
(4-2) 20 L 角型水槽での目開きシートの上下往復運動	108
(5) 下水処理場放流水の分解	109
V-4 まとめ	111
V-5 参考文献	113

## 第VI章 内分泌攪乱化学物質のダイヤモンド電極による高感度検出方法の

### 開発と分解

VI-1 はじめに	116
VI-2 実験	117
VI-3 結果と考察	117
(1) 高感度検出	117
(2) 分解	120
1) 17 $\beta$ -Estradiolの分解	120
2) フェノールの分解	120
VI-4 参考文献	122

## 第VII章 酸化チタン光触媒をコートしたタイルやレンガブロックの

### 浅川支流への設置と光機能維持調査

VII-1 はじめに	124
VII-2 試験方法	127
VII-3 試験結果と考察	134
(1) 第1回調査 (夏季)	134
(2) 第2回調査 (秋季)	137
(3) 第3回調査 (冬季)	139
(4) 水深と紫外線強度	143
VII-4 まとめ	144
VII-5 参考文献	144

# 第 I 章

## 緒 言

## I-1 はじめに

多摩川に異常な精巢をもつ雄の鯉が棲息し、その血清中から卵黄タンパク前駆体のピテロジェニンが検出されている。さらに、多摩川の水が外因性内分泌攪乱化学物質により、微量ではあるが汚染されている。外因性内分泌攪乱化学物質は生体内ホルモンの合成、分泌、体内輸送、結合、作用あるいは分解に介入することによって、生体の恒常性（ホメオスタシス）の維持、生殖、発達あるいは行動に影響をあたえる外来物質である。つまり、私たちの内分泌系を乱し、私たちの子孫にまで悪影響を及ぼす外界からの有害物質である。野生生物の異常やヒトの精子の減少に関係していると考えられている。

酸化チタン光触媒は、生活環境の脱臭、防汚、殺菌などの環境浄化に役立つ。光が当たる触媒表面でOH・が生成し、強い酸化作用により様々な物質を分解除去することができる。酸化チタン光触媒の強い酸化力を利用し、生活環境を浄化することができる。アセトアルデヒドなどの悪臭の分解、油やトリハロメタンなどの分解についての光量依存性や反応機構が研究され、その成果を応用した酸化チタン光触媒をコートしたタイル、ガラス、フィルムや超親水性のハイドロテクトなどの技術が開発されている。酸化チタン光触媒の強い酸化力を利用し、水中の微量の外因性内分泌攪乱化学物質を分解除去することができる。

多摩川に酸化チタン光触媒をコートした床タイルを設置し、藻類付着による光機能表面の劣化について、水質、流速、水深、季節に関する研究をしてきた。酸化チタン光触媒として、タイルやフッ素樹脂シートに固定化したものを、多摩川に設置し、河川中の17β-エストラジオールやビスフェノールAなどを分解除去する研究を行う。下水処理場からの放流水についても、酸化チタン固定化光触媒とブラックライトにより、外因性内分泌攪乱化学物質を分解する高度処理システムを構築する。

多摩川の水環境を酸化チタン光触媒により改善できれば、河川に棲息する魚類の異常を防ぐことができる。さらに、多摩川の水を取水している下流の住民の健康と子孫の維持に恩恵をもたらすことができる。また、多摩川は、都県民に広く親しまれており、河川の水と一層安全にふれあう場を提供できるようになる。さらに、全国の河川についても、酸化チタン光触媒により、水環境を改善することが期待できる。

酸化チタン光触媒を固定化したフッ素樹脂シートを用いた高度処理装置は水中のダイオキシン類も高率で分解除去できる。多摩川に排水を放流している廃棄物焼却施設などに、高度処理施設として採用すれば多摩川の水中のダイオキシン濃度（平成10年度多摩川原橋にて3.5 pg-TEQ/L：環境庁調査）も大幅に減少させることが期待できる。

## I-2 研究目的

多摩川に異常な精巢をもつ雄の鯉が棲息し、その血清中から卵黄タンパク前駆体のピテロジェニンが検出されている。

多摩川の水から外因性内分泌攪乱化学物質であるビスフェノールAや4-ノニルフェノールなどが平成10年度の環境庁や建設省の水質調査で検出されている。17 $\beta$ -エストラジオールなども微量であるが検出されている。特に17 $\beta$ -エストラジオールは下水処理場からの寄与が大きい。

この問題を解決するために、酸化チタン光触媒の強い酸化力を利用し、水中の微量の内分泌攪乱化学物質を分解除去する。酸化チタン光触媒は、生活環境の脱臭、防汚、殺菌などの環境浄化に役立つ。光が当たると触媒表面でOH $\cdot$ が生成し、強い酸化作用により様々な物質を分解除去できる。酸化チタン光触媒として、タイルやフッ素樹脂シートに固定化したものを、多摩川に設置し、自然の太陽光により、水中の17 $\beta$ -エストラジオールやビスフェノールAなどの内分泌攪乱化学物質を分解除去する能力を調べる。下水処理場からの放流水についても、酸化チタン固定光触媒とブラックライトにより、内分泌攪乱化学物質を分解する高度処理システムを構築する。

河川設置時の藻類付着による光機能表面の劣化の問題点については、光強度の関係から、最適光量を求め、設置場所を検討する。

## I-3 研究計画

### (1) 調査・研究の方法

- 1) 外因性内分泌攪乱化学物質の水中の濃度測定：外因性内分泌攪乱化学物質については、すでに環境庁および建設省の水質調査で検出されている、ビスフェノールA、17 $\beta$ -エストラジオールなどの物質について、浅川の水を採水し測定を行う。
- 2) 分解のモデル実験：酸化チタン固定化光触媒で高効率のフッ素樹脂シートを用いた高度処理装置により、多摩川（支流の浅川を含む）の水中の外因性内分泌攪乱化学物質の分解実験を行う。河川では、反応した水が流れていくために、自然の太陽光による水中の外因性内分泌攪乱化学物質の分解の効果を、設置場所で測定することは困難である。そこで、モデル実験として、浅川の水を採水し、水槽の中で循環させて、タイルやコンクリート、フッ素樹脂シート表面で、外因性内分泌攪乱化学物質が分解されていく様子を測定する。さらに、下水処理場からの放流水については17 $\beta$ -エストラジオールの分解実験を行い、流速、光強度、フッ素樹脂シートの枚数と分解速度の関係をしらべる。



- 3) 分解生成物についての安全性の観点から、内分泌攪乱化学物質の分解生成物の検出と、分解機構を調べる。さらに、分解後の水についてELISA法によりエストロゲン活性をチェックする。
- 4) 酸化チタン光触媒の設置と藻類付着の測定：酸化チタン光触媒をコートしたハイドロテクトタイルやレンガブロック、酸化チタン光触媒担持フッ素樹脂シートなど、固定化した酸化チタン光触媒を多摩川支流の浅川に設置し、光機能表面の維持について調べる。水質の汚濁が少ない上流域、汚濁がかなりある中流に設置する。表面に藻類が付着しない条件や水中の金属イオンと機能維持の関係を調査する。

## (2) 調査・研究の実施場所

タイルなどの設置は、支流の浅川の平山橋付近（日野市平山5-30地先）と一番橋（日野市東豊田1-9地先）、中流域の大和田橋（八王子市明神町4-29-1地先）、上流の南浅川橋（八王子市東浅川町219地先）にて実施する。

## I-4 研究組織と研究分担

研究組織は以下の通りである。

研究代表者 藤嶋 昭（東京大学大学院工学系研究科教授）

研究の統括 光電気化学（光触媒）

研究者 立間 徹（東京大学生産技術研究所助教授）

2001.6まで東京大学大学院工学系研究科講師）

大古 善久（東京大学大学院工学系研究科助手）

田井 宏明（東京大学大学院工学系研究科M2 2000年度）

安藤 功（東京理科大学理工学部B4 2000年度）

井内健一郎（東京大学大学院工学系研究科B4 2001年度）

只 金 芳（財神奈川化学技術アカデミー光科学重点研究室

光触媒オープンラボ研究員）

王海濱（東京大学大学院工学系研究科）

光触媒による内分泌攪乱化学物質の分解機構の解析

内分泌攪乱化学物質の高感度光電気化学分析法の開発

井口 泰泉（岡崎国立共同研究機構統合バイオサイエンスセンター教授）

発生内分泌学

窪田 吉信（横浜市立大医学部教授、2001.5まで助教授） 環境医学

丹羽 智佐（横浜市立大医学部KAST研究員）

大沼 民佳（横浜市立大医学部KAST研究員）

女性ステロイドホルモンの光触媒による分解

光触媒による分解後のエストロゲン活性の評価

17 $\beta$ -エストラジオールのELISA法による分析

中島 哲人（千葉県立流山東高等学校教諭） 環境科学教育

固定化酸化チタン光触媒による分解のモデル実験

固定化光触媒の河川設置調査

## I - 5 研究成果報告

### (1) 発表論文

- 1) 丹羽智左、窪田吉信、 “さらに広がる酸化チタン光触媒の世界：内分泌攪乱物質分解への応用”、工業材料、48(6), 65-68, (2000)
- 2) Y.Ohko, I.Ando, C.Niwa, T.Tatsuma, T.Yamamura, T.Nakashima, Y.Kubota and A.Fujishima, "Degradation of Bisphenol-A in Water by TiO<sub>2</sub> Photocatalyst", Environ.Sci.Technol.,35(11), 2365-2368 (2001).
- 3) 丹羽智左、大古善久、窪田吉信、"内分泌攪乱物質への光触媒の応用"、マテリアルインテグレーション、14(2), 23-27(2001)
- 4) Y. Kubota, C. Niwa, M. Hosaka, T. Iguchi, Y Ohko, T. Tatsuma and A. Fujishima, "Endocrine disruption by estrogen in aquatic environment can be reduced by TiO<sub>2</sub> photocatalysis," submitted to Photochem. Photobiol.
- 5) T.Nakashima, Y.Ohko, D.A.Tryk and A.Fujishima, "Decomposition of Endocrine-Disrupting Chemicals in Water by use of TiO<sub>2</sub> Photocatalysts Immobilized on Polytetrafluoroethylene Mesh Sheets", J.Photochem. Photobiol. A:Chemistry, 151, 207-212 (2002).
- 6) Y. Ohko, K. Iuchi, C. Niwa, T. Tatsuma, T. Nakashima, T. Iguchi. Y. Kubota, A. Fujishima, "17 $\beta$ -Estradiol Degradation by TiO<sub>2</sub> Photocatalysis as a Means of Reducing Estrogenic Activity," Environ. Sci. Technol. 36, 4175-418 (2002).

## (2) 学会発表

- 1) 大古善久、内海陽介、立間 徹、中島哲人、藤嶋 昭、1999年10月15日「酸化チタン光触媒による外因性内分泌攪乱物質の分解」平成11年度神奈川県産学交流研究発表会資料 p.123
- 2) 中島哲人、藤嶋 昭、1999年11月26日「固定化酸化チタン光触媒による多摩川の水中の外因性内分泌攪乱化学物質の分解に関する研究」第6回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」P55 p.132-133
- 3) 安藤 功、大古善久、中島哲人、窪田吉信、山村剛士、立間 徹、藤嶋 昭、1999年11月26日「酸化チタンの光触媒反応によるビスフェノールAの分解」第6回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」P56 p.134-135
- 4) 窪田吉信、丹羽智佐、大沼民佳、中島哲人、井口泰泉、橋本和仁、渡部俊也、藤嶋 昭、1999年11月26日「女性ステロイドホルモンの光触媒による分解効果」第6回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」P57 p.136-137
- 5) 窪田吉信、2000年3月3日「光機能材料の医学、医療への応用と実用化」平成11年度KAST科学技術セミナー「光科学技術のフロンティア」講演 p.7-22
- 6) 安藤 功、大古善久、中島哲人、窪田吉信、山村剛士、立間 徹、藤嶋 昭、2000年3月3日「酸化チタンの光触媒反応によるビスフェノールAの分解」平成11年度KAST科学技術セミナー「光科学技術のフロンティア」P12 p.105-106
- 7) 窪田吉信、丹羽智佐、大沼民佳、中島哲人、井口泰泉、橋本和仁、渡辺俊也、藤嶋 昭、平成11年度 KAST 科学技術セミナー2000年3月3日「女性ステロイドホルモンの光触媒による分解効果」「光科学技術のフロンティア」P13 p.107-108
- 8) 中島哲人、窪田吉信、藤嶋 昭、2000年3月3日「固定化酸化チタン光触媒による多摩川の水中の内分泌攪乱化学物質の分解に関する研究」平成11年度 KAST 科学技術セミナー「光科学技術のフロンティア」P16 p.113-120
- 9) 田井宏明、大古善久、立間 徹、Tryk.D.A.、藤嶋 昭、2000年3月28日「ダイヤモンド電極を用いたビスフェノールAの電気化学分析」日本化学会第78春季年会 1C207 予稿集I p.187
- 10) 中島哲人、窪田吉信、藤嶋 昭、2000年3月30日「固定化酸化チタン光触媒による多摩川の水中の内分泌攪乱化学物質の分解に関する研究」日本化学会第78春季年会 3B333 予稿集I p.146
- 11) 安藤 功、大古善久、中島哲人、窪田吉信、立間 徹、藤嶋 昭、2000年3月30日「酸化チタンの光触媒反応によるビスフェノールAの分解」日本化学会第78春季年会 3B334 予稿集I p.147

- 12) 井内健一郎、大古善久、立間 徹、中島哲人、丹羽智佐、窪田吉信、藤嶋 昭、2000年9月12日「酸化チタンの光触媒反応によるエストラジオールの分解」2000年電気化学会秋季大会 E28 p.80
- 13) 丹羽智佐、窪田吉信、中島哲人、井口泰泉、橋本和仁、渡部俊也、藤嶋 昭、2000年9月26日「酸化チタン光触媒による女性ステロイドホルモンの分解」光化学討論会 2 C11 p.168
- 14) 窪田吉信、丹羽智佐、大古善久、中島哲人、井口泰泉、橋本和仁、立間 徹、渡部俊也、藤嶋 昭、2000年11月9日「酸化チタン光触媒による女性ステロイドホルモンの分解とその応用の検討」第7回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」P63 p.150-151
- 15) 中島哲人、藤嶋 昭、2000年11月9日「固定化酸化チタン光触媒による水中の内分泌攪乱化学物質の分解」第7回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」P64 p.152-153
- 16) 井内健一郎、大古善久、立間 徹、中島哲人、丹羽智佐、窪田吉信、藤嶋 昭、2000年11月9日「酸化チタンの光触媒反応による17 $\beta$ -エストラジオールの分解」第7回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」P65 p.154-155
- 17) 井内健一郎、大古善久、立間 徹、中島哲人、丹羽智佐、窪田吉信、藤嶋 昭、2001年3月31日「酸化チタン光触媒反応による内分泌攪乱物質の分解」日本化学会第79春季年会(2001年) 4 E744
- 18) 中島哲人、藤嶋 昭、2001年4月1日「固定化酸化チタン光触媒による水中の内分泌攪乱化学物質の分解」電気化学会第68会大会 1 G25
- 19) 只金芳、王海浜、中島哲人、藤嶋 昭、2000年9月20日「電気化学的酸化による水中の環境ホルモン17 $\beta$ -エストラジオールの分解処理」2001年電気化学会秋季大会 1 J25 p.203
- 20) 中島哲人、窪田吉信、藤嶋 昭、2000年9月20日「固定化酸化チタン光触媒シートの往復運動による水中の内分泌攪乱化学物質の分解」2001年電気化学会秋季大会 1 J26 p.204
- 21) 窪田吉信、丹羽智佐、大古善久、中島哲人、井口泰泉、橋本和仁、立間 徹、渡部俊也、藤嶋 昭、2001年11月21日「酸化チタン光触媒による女性ステロイドホルモンの分解とその応用の検討」第8回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」P70 p.162-163
- 22) 中島哲人、丹羽智佐、窪田吉信、藤嶋 昭、2001年11月21日「固定化酸化チタン光触媒シートの往復運動による水中の内分泌攪乱化学物質の分解」第8回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」P71 p.164-165
- 23) 中島哲人、窪田吉信、大古善久、藤嶋 昭、2002年3月26日「固定化酸化チタン光触媒シートの往復運動による水中の内分泌攪乱化学物質の分解に関する研究」日本化学会第81春季年会(2002年) 1 G3-30

- 24) 王海浜、只金芳、中島哲人、Tata N. Rao、藤嶋 昭、2002年4月3日「電気化学手法による有機汚染物質の酸化分解」電気化学会第69会大会（2002年） 3 D10
- 25) Akira Fujishima and Tetsuto Nakashima、2002年8月10日 “TiO<sub>2</sub> photocatalysis for water treatment”, Catalysis Research Center International Symposium on photochemistry@interfaces, IT 2-3
- 26) 只金芳、王海浜、Tata N. Rao、中島哲人、藤嶋 昭、2002年9月12日「導電性ダイヤモンド電極を用いて、水溶存の有機汚染物質の酸化分解」電気化学秋季大会 1 L17
- 27) Akira Fujishima and Tetsuto Nakashima、2002年11月19日 “TiO<sub>2</sub> photocatalysis for water treatment”, The Seventh International Conference on TiO<sub>2</sub> photocatalysis : Fundamentals and Applications, sessionE p.41
- 28) 中島哲人、大古善久、窪田吉信、藤嶋 昭、2002年12月2日「下水処理場放流水中の内分泌攪乱化学物質の固定化酸化チタン光触媒シートによる分解」第9回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」p.19

## I-6 謝辞

なお、本研究の遂行には、多くの方々のご支援をいただきました。以下、記して感謝の意を表します。

現地調査においては、レンガブロック（光触媒コートタイル付き）を浅川に設置することに関し、国土交通省（2001年3月まで建設省）京浜工事事務所多摩出張所長に河川敷の一時使用を、1999年5月より3年間承認していただいた。また多摩川漁業協同組合の代表理事組合長の高野正次氏にはレンガブロック（光触媒コートタイル付き）を浅川に設置する研究にご理解いただき、同意下さったことに大変感謝申し上げます。

日東電工KKエンジニアリングプラスチック事業部開発部の道本忠憲氏、日和隆之氏には、酸化チタン光触媒目開きシート、ファインキープPFG-S20、PFG-SW20Hの使用に対し便宜をはかっていただいた。

浅川の水中のビスフェノール A のGC/MSによる微量分析では財団法人化学品検査協会東京事業所、17β-エストラジオールのELISA法による微量分析ではKK環境管理センターにそれぞれお世話になった。

## 第Ⅱ章

# 浅川支流において 内分泌攪乱化学物質について水質調査

## II-1 はじめに

平成10年度環境庁の水質調査（夏季調査130地点と秋季一般水域調査174地点と秋季重点水域調査101地点）では、樹脂の原料であるビスフェノールAは調査地点数が405で検出地点数が255で検出割合は69％であり、検出最高値は0.94 $\mu\text{g/L}$ であった<sup>1)</sup>。界面活性剤の原料で分解生成物であるノニルフェノールが検出割合60％（245/405）で最高21 $\mu\text{g/L}$ 、4-t-オクチルフェノールは検出割合56％（228/405）で最高13 $\mu\text{g/L}$ 検出された。プラスチックの可塑剤であるフタル酸ジ-2-エチルヘキシルは検出割合34％（136/405）で最高9.9 $\mu\text{g/L}$ 検出された。熱媒体、ノンカーボン紙、電気製品に用いられるポリ塩化ビフェニール類（PCB）は検出割合69％（281/405）で最高0.22 $\mu\text{g/L}$ 検出された。人畜由来の女性ホルモンである17 $\beta$ -エストラジオールも検出割合64％（260/405）で最高0.035 $\mu\text{g/L}$ 検出された。

平成10年度環境庁による夏季（8月17日採水）調査によると、秋川の東秋川橋ではビスフェノールAが検出限界以下（検出下限値0.01 $\mu\text{g/L}$ ）、17 $\beta$ -エストラジオールが検出限界以下（検出下限値0.002 $\mu\text{g/L}$ ）であったが、浅川の長沼橋下ではビスフェノールAが0.06 $\mu\text{g/L}$ 、17 $\beta$ -エストラジオールが0.002 $\mu\text{g/L}$ 検出された<sup>1)</sup>。

表1 平成10年度環境庁による内分泌攪乱化学物質の水質調査結果<sup>1)</sup>

調査対象項目	検出/調査地点数	範囲( $\mu\text{g/L}$ )
ビスフェノールA	255/405 (69%)	ND~0.94
ノニルフェノール	245/405 (60%)	ND~21
4-t-オクチルフェノール	228/405 (56%)	ND~13
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	136/405 (34%)	ND~9.9
ポリ塩化ビフェニール類	281/405 (69%)	ND~0.22
17 $\beta$ -エストラジオール	260/405 (64%)	ND~0.035

（夏季調査130地点と秋季一般水域調査174地点と秋季重点水域調査101地点）

表2 平成10年度環境庁による内分泌攪乱化学物質の水質調査結果（多摩川関係）<sup>1)</sup>

調査地点	調査項目	検出値 ( $\mu\text{g/L}$ )	検出下限 ( $\mu\text{g/L}$ )
東秋川橋	ビスフェノールA	検出限界以下	0.01
	17 $\beta$ -エストラジオール	検出限界以下	0.0002
長沼橋下	ビスフェノールA	0.06	0.01
	17 $\beta$ -エストラジオール	0.002	0.0002

夏季（8月17日採水）調査

平成10年度建設省による調査では、浅川の高幡橋で前期（8月18日採水）にはビスフェノールAが0.02  $\mu\text{g/L}$ 、17 $\beta$ -エストラジオールが0.0110  $\mu\text{g/L}$ 検出された<sup>2)</sup>。後期（12月11日採水）にはビスフェノールAが0.09  $\mu\text{g/L}$ 、17 $\beta$ -エストラジオールが0.0029  $\mu\text{g/L}$ 検出された。

表3 平成10年度建設省による内分泌攪乱化学物質の水質調査結果(浅川関係)<sup>2)</sup>

調査地点	調査項目	検出値 ( $\mu\text{g/L}$ )	採水日
高幡橋	ビスフェノールA	0.02	8月18日
		0.09	12月11日
	17 $\beta$ -エストラジオール	0.0110	8月18日
		0.0029	12月11日

前期（8月18日採水）後期（12月11日採水）調査

平成10年度建設省による南多摩下水処理場の流入水と放流水調査では、前期（8月18日採水）には4-ニルフェノールが流入水から7.3  $\mu\text{g/L}$ 、放流水から0.2  $\mu\text{g/L}$ 、ビスフェノールAについては流入水から1.5  $\mu\text{g/L}$ 、放流水から0.04  $\mu\text{g/L}$ 、17 $\beta$ -エストラジオールについては流入水から0.048  $\mu\text{g/L}$ 、放流水から0.0069  $\mu\text{g/L}$ 検出された<sup>2)</sup>。後期（12月11日採水）には4-ニルフェノールが流入水から1.7  $\mu\text{g/L}$ 、放流水から0.1  $\mu\text{g/L}$ 、ビスフェノールAについては流入水から2.0  $\mu\text{g/L}$ 、放流水から検出限界以下、17 $\beta$ -エストラジオールについては流入水から0.042  $\mu\text{g/L}$ 、放流水から0.010  $\mu\text{g/L}$ 検出された。

表4 平成10年度建設省による下水処理場流入水と放流水調査結果<sup>2)</sup>

調査地点	調査項目	流入水 ( $\mu\text{g/L}$ )	放流水 ( $\mu\text{g/L}$ )	
南多摩	4-ニルフェノール	7.3	0.2	前期
		1.7	0.1	後期
	ビスフェノールA	1.5	0.04	前期
		2.0	検出限界以下	後期
	17 $\beta$ -エストラジオール	0.048	0.0069	前期
		0.042	0.010	後期

（8月18日採水）後期（12月11日採水）調査

この17 $\beta$ -エストラジオールは検出された他の化合物と比べてエストロゲン活性が高いために、減少率が低いことが問題で、活性汚泥法が主になっている現在の下水処理場での処理方法の改善が課題になっている。

多摩川では異常な精巢をもつ雄の鯉が棲息しているのが確認されており、鯉の血清中から卵黄タンパク前駆体のビテロジェニンが検出されている<sup>3)</sup>。河川に棲息する雄の鯉の性生殖器の異常が原因の一つではないかと心配されている。



そこで、多摩川支流の浅川で、内分泌攪乱化学物質の中で、ビスフェノールAと17 $\beta$ -エストラジオールについて、北野処理場の影響を調べるために、水質調査を行った。

## II-2 内分泌攪乱化学物質について水質調査方法

### (1) 採水

あらかじめよく洗浄したテフロン中蓋付き褐色ネジロガラス瓶（3.5 Lガロン瓶）と広口共栓付き褐色ガラス瓶（100 mL）に採水した。

1) 第1回 1999年6月15日 南浅川橋、大和田橋、北野処理場、平山橋

ビスフェノールA（分析は化学品検査協会にてGC/MS法）

17 $\beta$ -エストラジオール（分析は環境管理センターにてELISA法）

2) 第2回 2001年11月23日 大和田橋、北野処理場、平山橋

17 $\beta$ -エストラジオール、エストロン、エストリオール（分析はRIA法）

3) 第3回 2002年3月1日 大和田橋、北野処理場、平山橋

17 $\beta$ -エストラジオール、エストロン、エストリオール（分析はRIA法）

### (2) GC/MSによるビスフェノールAの定量法

#### 1) 前処理操作

各試料水1000 mLを、1 N塩酸を用いてpHを約3に調製後、分液ロートに移し、塩化ナトリウム30 g及びビスフェノールA-d16（以下、サロゲート物質）100 ngを添加して、ジクロロメタン50 mLで2回振とう抽出した。ジクロロメタン層を無水硫酸ナトリウムで脱水ろ過し、ロータリーエバポレータで約1~2 mLまで濃縮した。この溶液を窒素パーズで約0.5 mLまで濃縮後、内部標準溶液（Fluoranthene-d<sub>10</sub>）100 ngを添加し、試料前処理液とした。

#### 2) 誘導体化（TMS化）反応

試料前処理液に N, O-Bis (trimethylsilyl) trifluoroacetamide 100  $\mu$ Lを加えてよく振り混合した後、室温で1時間放置し誘導体化した。この後、ジクロロメタンを加えて1 mLとし、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）分析試料とした。

### 3) 検量線及び定量

毎測定時に検量線を作成した。標準溶液 1  $\mu$ L を GC/MS に注入し、注入量と得られた標準物質とサロゲート物質のピーク面積比との関係から検量線を作成した。

GC/MS 分析試料 1  $\mu$ L を GC/MS に注入し、得られた目的物質とサロゲート物質のピーク面積比を検量線と比較し定量した。

### 4) 分析条件：ガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC/MS)

装置：JMS-SX102A (日本電子(株)製)

カラム：DB-5 長さ 30 m 内径 0.32 mm 膜厚 0.25  $\mu$ m

カラム温度：80  $^{\circ}$ C (1.0 min)  $\rightarrow$  (20  $^{\circ}$ C/min)  $\rightarrow$  280  $^{\circ}$ C (4.0 min)

注入口温度：280  $^{\circ}$ C

トランスファーライン温度：280  $^{\circ}$ C

キャリアガス：He 30 mL/min

注入口圧力：70 KPa

注入方法：スプリットレス

注入量：1  $\mu$ L

イオン化方法：EI (Pos)

イオン化電圧：70 V

イオン化電流：300  $\mu$ A

加速電圧：4 kV

イオンマルチ電圧：-1.2 kV

測定方法：SIM

測定質量数：BPA-TMS化合物  $m/z=357$ . (372)

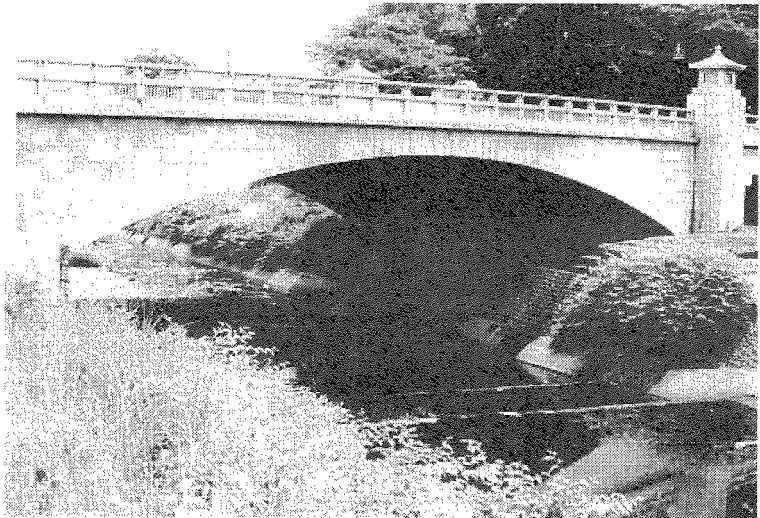
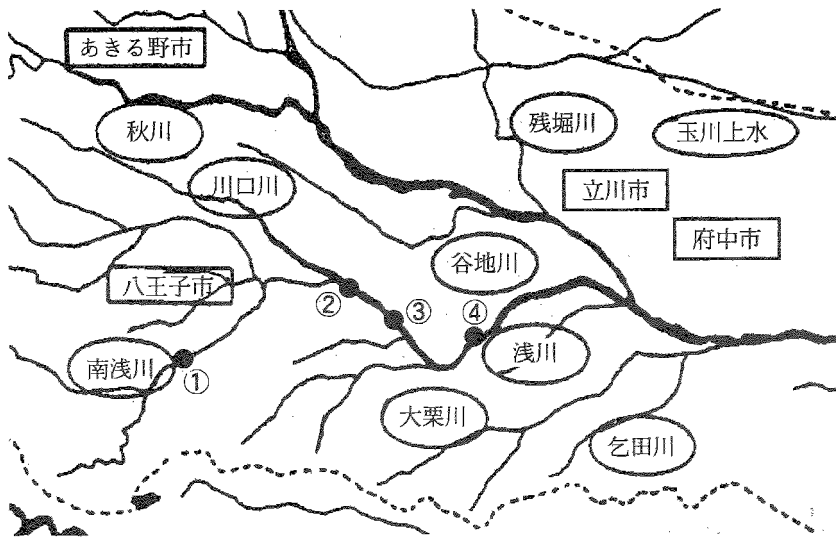
サロゲート-TMS化合物  $m/z=368$ . (386)

Fluoranthene-d<sub>10</sub>  $M/Z=212$

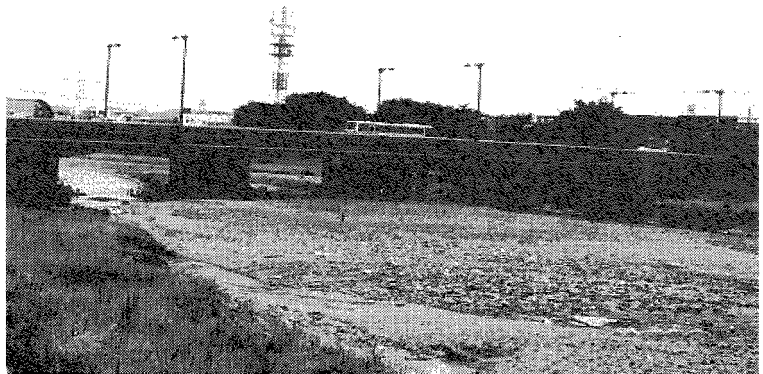
(化学品検査協会より)

### (3) 17 $\beta$ -エストラジオール

分析方法：「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」(平成10年10月 環境庁水質保全局水質管理課) に掲げる方法・ELISA法<sup>4)</sup>

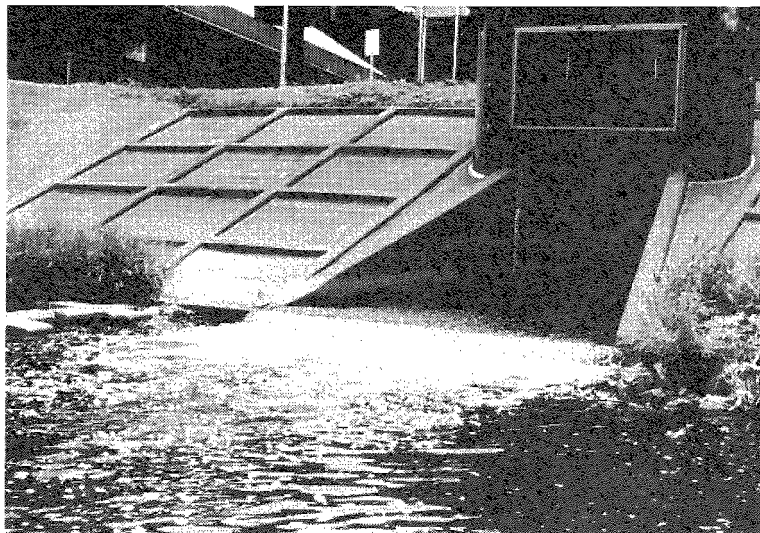


① 南浅川橋



② 大和田橋

③ 北野処理場



④ 平山橋



## II-3 内分泌攪乱化学物質について水質調査結果

(1) 第1回 1999年6月15日 南浅川橋、大和田橋、北野処理場、平山橋

	ビスフェノールA μg/L	17β-エストラジオール μg/L	COND mS/cm	DO mg/L	pH	水温℃
①南浅川橋	0.08	0.0048	0.132	9.0	8.3	21.8
②大和田橋	0.03	0.0034	0.204	8.7	8.1	24.9
③北野処理場	0.14	0.042	0.399	5.9	7.2	23.0
④平山橋	0.09	0.011	0.281	8.5	7.8	26.9
	化学品検査協会 GC/MS法	環境管理センター ELISA法				
	操作ブランク値を 差し引いた値	検出限界 0.0028				

### ● 試験結果

試料中のビスフェノールAの分析結果を表1に示した。

表1 試料中のビスフェノールA分析結果

単位：μg/L

試料名	N=1	N=2	平均値
試料①	0.076	0.085	0.08
試料②	0.038	0.028	0.03
試料③	0.144	0.131	0.14
試料④	0.084	0.099	0.09

注) 各々操作ブランク値を差し引いた値

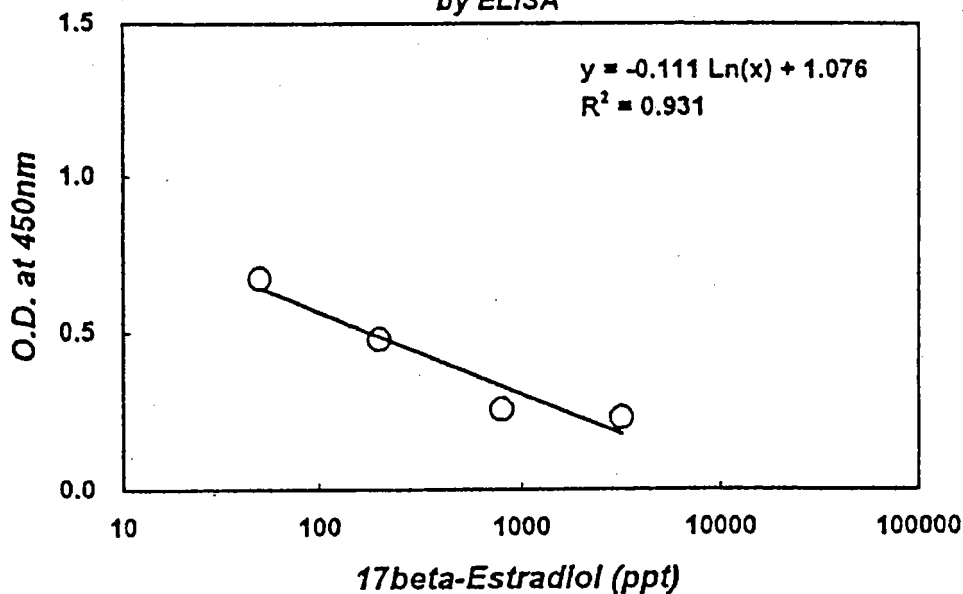
17β-エストラジオール 検量線

ELISA

STD No.	Conc (ppt)	Abs	Ratio	Ln (Conc)
1	0	0.807	1.000	
2	50	0.671	0.831	3.912
3	200	0.481	0.596	5.298
4	800	0.261	0.324	6.685
5	3,200	0.231	0.286	8.071
6	12,800	0.152	0.188	9.457

Slope	-0.1111
Intercept	1.0760

Calibration curve of 17beta-Estradiol  
by ELISA



17β-エストラジオール 分析

Sample	Factor	Abs. (AVG)	測定濃度 (ng/L)	希釈率	最終液濃度 (μg/L)	最終定容量 (ml)	分取量 (ml)	試料濃度 (μg/L)	報告値 (μg/L)
操作ブランク	1/100								
	1/10								
	1	0.779	15	1	0.015	0.5	100		
①南浅川橋	1/100	0.923							0.0048
	1/10	0.568	97	10	0.970	0.5	100	0.00478	
	1	0.256							
②大和田橋	1/100	0.871							0.0034
	1/10	0.606	69	10	0.689	0.5	100	0.00337	
	1	0.161							
③北野放流水	1/100	0.676							0.042
	1/10	0.328	842	10	8.418	0.5	100	0.04201	
	1	0.085							
④平山橋	1/100	0.690							0.011
	1/10	0.473	228	10	2.281	0.5	100	0.01133	
	1	0.169							

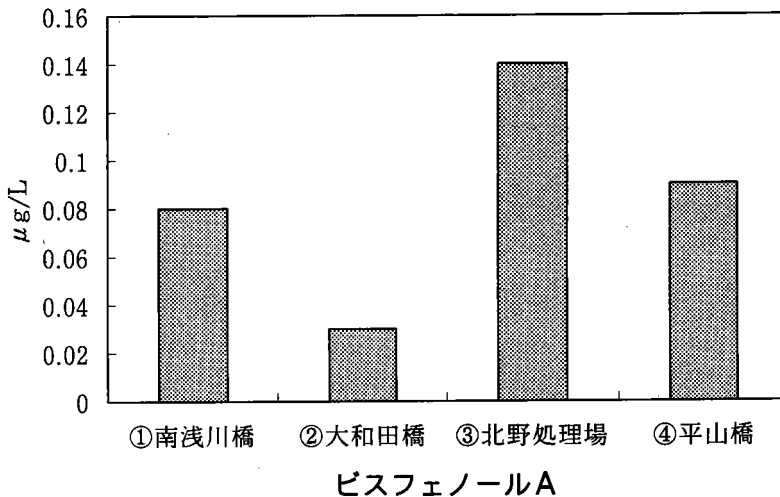
●検量線範囲内の値を採用

17β-エストラジオール 分析結果

検体名称 受取年月日 分析の対象	①南浅川橋	②大和田橋	③北野放流水	④平山橋	検出下限値	単位
	H11. 6. 15	H11. 6. 15	H11. 6. 15	H11. 6. 15		
17β-エストラジオール	0.0048	0.0034	0.042	0.011	0.0028	ng/L
	以下余白					

6月15日に浅川支流の4地点で採水した試料は、南浅川橋地点は、浅川のやや上流で、pHも8.3でDOも9.0 ppmと大きく、CONDも0.132 mS/cmと低く、比較的綺麗な水であることがわかる。大和田橋地点は、中流域でCONDが0.204 mS/cmと少し上がっている。それに対し、大和田橋より約1 km下流の北野処理場の放流水はpHは7.2で、DOは5.9 ppmと小さく、CONDも0.399 mS/cmと高く、汚れていることがわかる。浅川の下流域である平山橋地点では、鯉が多く棲息しており、見た目にはきれいな水であるが、処理場放流水の影響のためか大和田橋地点よりCONDが0.281 mS/cmと高く、水質が悪いことがわかる。

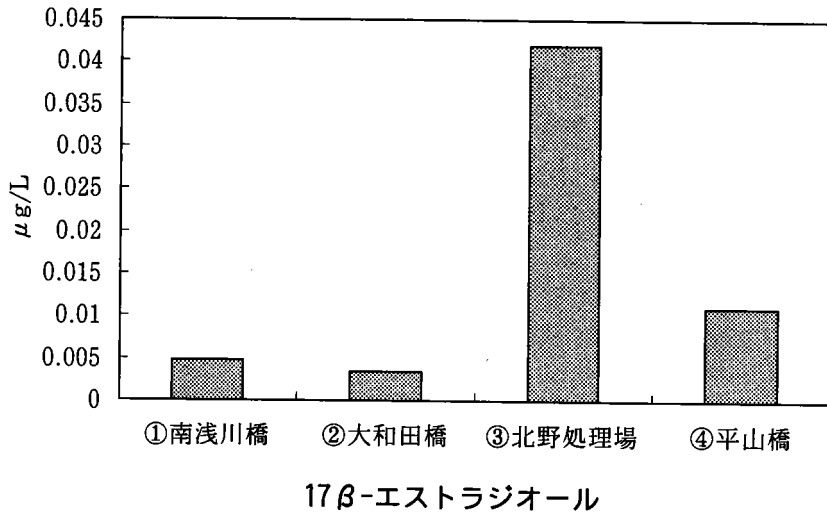
北野下水処理場放流水は、CONDだけでなく、ビスフェノールAも0.14  $\mu\text{g/L}$ と最も高いが、上流の南浅川橋でもビスフェノールAは0.08  $\mu\text{g/L}$ 検出された。



平成10年度建設省の調査(表3)と比較すると、平山橋でのビスフェノールAの0.09  $\mu\text{g/L}$ は、高幡橋での後期調査(0.09  $\mu\text{g/L}$ )と同じ数値であった。

17 $\beta$ -エストラジオールについては検出限界は0.0028  $\mu\text{g/L}$ である。17 $\beta$ -エストラジオールについては、北野処理場より上流では0.004  $\mu\text{g/L}$ 程度であるが、北野処理場からの放流水は0.042  $\mu\text{g/L}$ と高い数値がでた。平山橋では0.011  $\mu\text{g/L}$ と約4分の1である。平山橋地点までは、北野処理場のすぐ下流で、放流水が浅川と合流し、山田川の合流と長沼での湯殿川の合流がある。体積比で合流分が放流水の約3倍程度であることを考えると、平山橋地点では4分の1に薄まったと考えることができる。特に17 $\beta$ -エストラジオールについては、平山橋の流量の約1/4が北野下水処理場放流水であること、処理場の上流では17 $\beta$ -エストラジオールの濃度が1桁低いことから、下水処理場の寄与がきわめて大きいことがわかった。





平成10年度建設省の調査(表3、表4)と比較すると、北野処理場の放流水の0.042 μg/Lは、南多摩処理場の放流水の後期調査(0.010 μg/L)より高い値であった。平山橋での0.011 μg/Lは高幡橋での前期調査と同じ値であった。

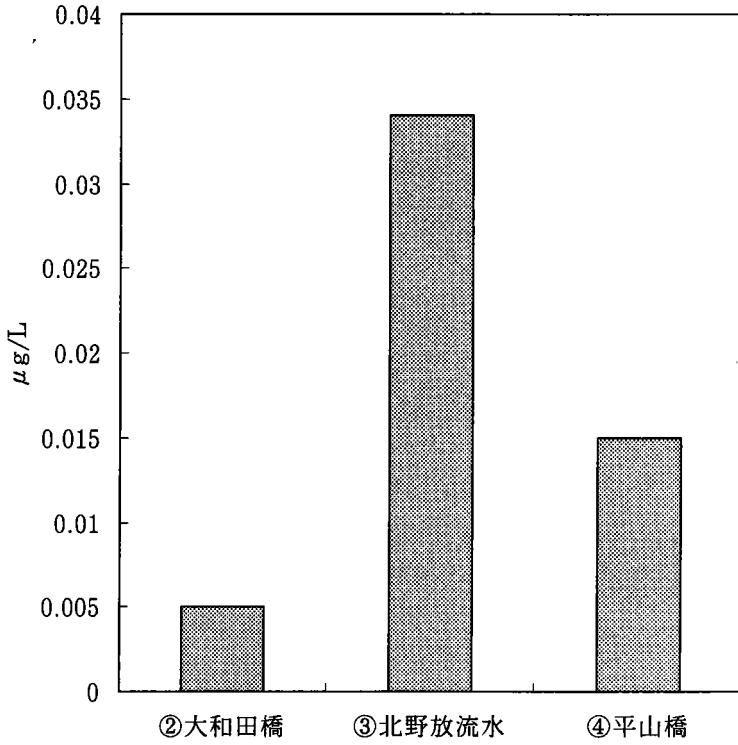
(2) 第2回 2001年11月23日 大和田橋、北野処理場、平山橋 晴れ

	17β-エスト ラジオール μg/L	エストロン μg/L	エストリオール μg/L	COND mS/cm	DO mg/L	pH	水温℃
②大和田橋	0.0064	0.005	0.000	0.162	8.9	7.4	15.0
③北野処理場	0.017	0.034	0.000	0.347	4.4	6.6	19.8
④平山橋	0.009	0.015	0.005	0.232	8.2	7.3	16.3
	RIA法	RIA法	RIA法				

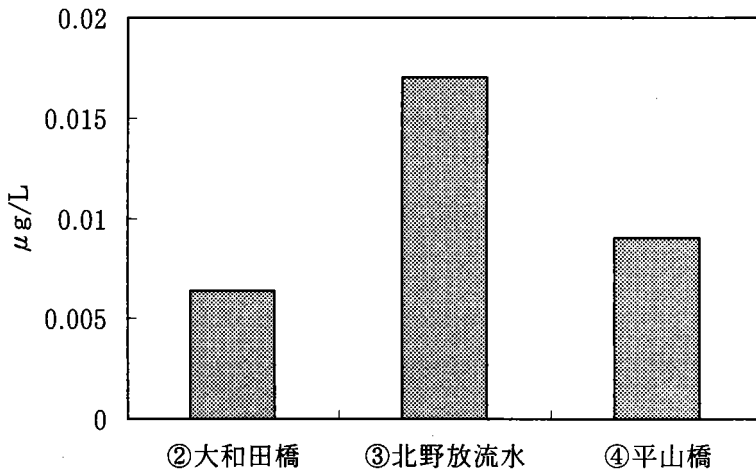
17β-エストラジオールは北野処理場の放流水が最も高く、0.017 μg/Lであった。前回調査(0.042 μg/L)より低い値であった。ただし、すぐ上流の大和田橋で0.0064 μg/Lであったので、北野処理場の放流水の影響がかなりあることがわかった。

今回、エストロンとエストリオールの分析を追加した。エストロンは北野処理場の放流水が最も高く、0.034 μg/Lと、17β-エストラジオールの約2倍であった。エストロンのエストロゲン活性は17β-エストラジオールの約0.3倍(第三章参考)であることを考えると、環境にある程度の影響を与えることが考えられる。

エストリオールはほとんど検出されなかった。



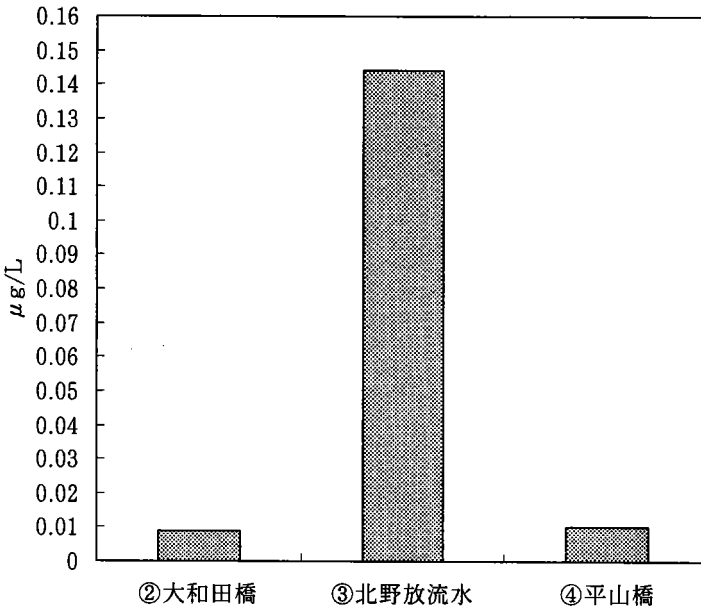
エストロン



17 $\beta$ -エストラジオール

(3) 第3回 2002年3月1日 大和田橋、北野処理場、平山橋 曇り

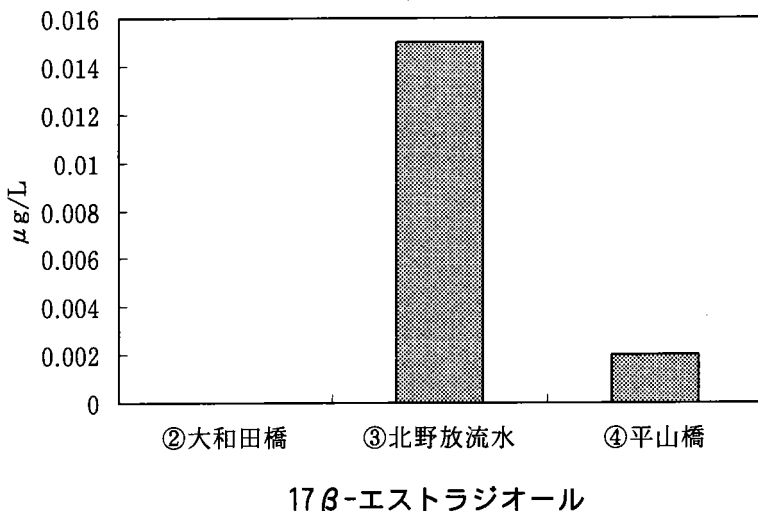
	17β-エスト ラジオール μg/L	エストロン μg/L	エストリオール μg/L	COND mS/cm	DO mg/L	pH	水温℃
②大和田橋	0.000	0.009	0.016	0.219	8.5	7.9	14.4
③北野処理場	0.015	0.144	0.000	0.365	4.5	6.7	17.6
④平山橋	0.002	0.010	0.008	0.261	8.9	8.2	14.3
	RIA法	RIA法	RIA法				



エストロン

17β-エストラジオールは北野処理場の放流水が最も高く、0.015 μg/Lであった。前回調査(0.017 μg/L)とほぼ同じ値であった。ただし、すぐ上流の大和田橋で0.000 μg/Lであったので、やはり、北野処理場の放流水の影響がかなりあることがわかった。

エストロンは北野処理場の放流水が最も高く、0.144 μg/Lと、17β-エストラジオールの約10倍であった。エストロンのエストロゲン活性は17β-エストラジオールの約0.3倍(第三章参考)であることを考えると、17β-エストラジオールより環境に与える影響が大きいことが考えられる。ただし、平山橋では0.010 μg/Lと低い値を示した。



## II-4 まとめ

今回、ビスフェノールAとエストロゲン（エストロン、17β-エストラジオール、エストリオール）を中心に調査を行った。

ビスフェノールAについては北野処理場の放流水が最も高い値（0.14 μg/L）を示した。平成11年度の建設省の下水処理場流入水・放流水の夏期調査（表5）の最高値（0.08 μg/L）より高い値を示した。他の放流水以外の調査地点（0.03～0.09 μg/L）では、平成10年度建設省の後期調査結果（表3）<sup>2)</sup>とほぼ同じ値（0.09 μg/L）であった。

17β-エストラジオールについては、北野処理場の放流水が最も高い値を示し、第1回の調査で0.042 μg/Lであった。第2回、第3回調査でも、高い値（0.017、0.015 μg/L）を示した。

エストロンも北野処理場の放流水が最も高い値を示し、17β-エストラジオールの濃度を上回った。特に第3回調査では0.144 μg/Lであった。この傾向は、東京都の平成12年度下水道における内分泌かく乱化学物質の実態調査結果（参考資料3の図）にも現れている。東京都の調査結果ではエストロンは、流入水より放流水で高くなっている。17β-エストラジオールとエストロンは、相互に形態変化するといわれており、生物反応槽で17β-エストラジオールが一部エストロンに変化している可能性も指摘されている<sup>6)</sup>。

今回検出された17β-エストラジオールの濃度0.02～0.04 μg/L (ppb) ではメダカを使った実験で黄体ホルモン前駆体のピテロゲニン生成が報告されており<sup>7)</sup>、環境への心配ある。

## II-5 参考資料

(1) 表5 平成11年度建設省による下水処理場流入水・放流水夏期調査結果<sup>5)</sup>

調査項目	減少率 中央値	流入下水の中央値 μg/L	放流下水の中央値 μg/L	放流下水の最高値 μg/L
ビスフェノールA	91%~>99% 97%	0.76	0.02	0.08
4-ノニルフェノール	84%~>99% 96%	5.6	tr(0.2)	0.4
フタル酸ジ-2-エチル ヘキシル	86%~>99% 95%	4.4	tr(0.2)	1.9
17β-エストラジオール	10%~>95% 76%	0.028	0.0074	0.028

(多摩川の主な下水処理場4ヶ所と淀川の主な下水処理場5ヶ所)

減少率は(放流水が検出下限値未満の場合、減少率は検出下限値で算出し>〇%と表記)

中央値(調査9ヶ所の測定値を濃度の高い順に並べた時に中央である5番目の数値)

(trとは検出下限値以上かつ定量下限値未満)

(2) 表6 平成11年度夏期建設省河川ダム水質調査結果<sup>5)</sup>

調査対象項目	検出/調査地点数	範囲(μg/L)
ビスフェノールA	115/261 (44.1%)	ND~0.64
ノニルフェノール	35/261 (13.4%)	ND~2.0
4-t-オクチルフェノール	24/261 (9.2%)	ND~0.24
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	66/261 (25.3%)	ND~2.4
17β-エストラジオール	196/261 (75.1%)	ND~0.0098

(一級河川 109水系 261地点)

(3) 図 小台、中川処理場の流入から放流までの水処理工程の物質濃度変化（東京都下水道局）<sup>6)</sup>

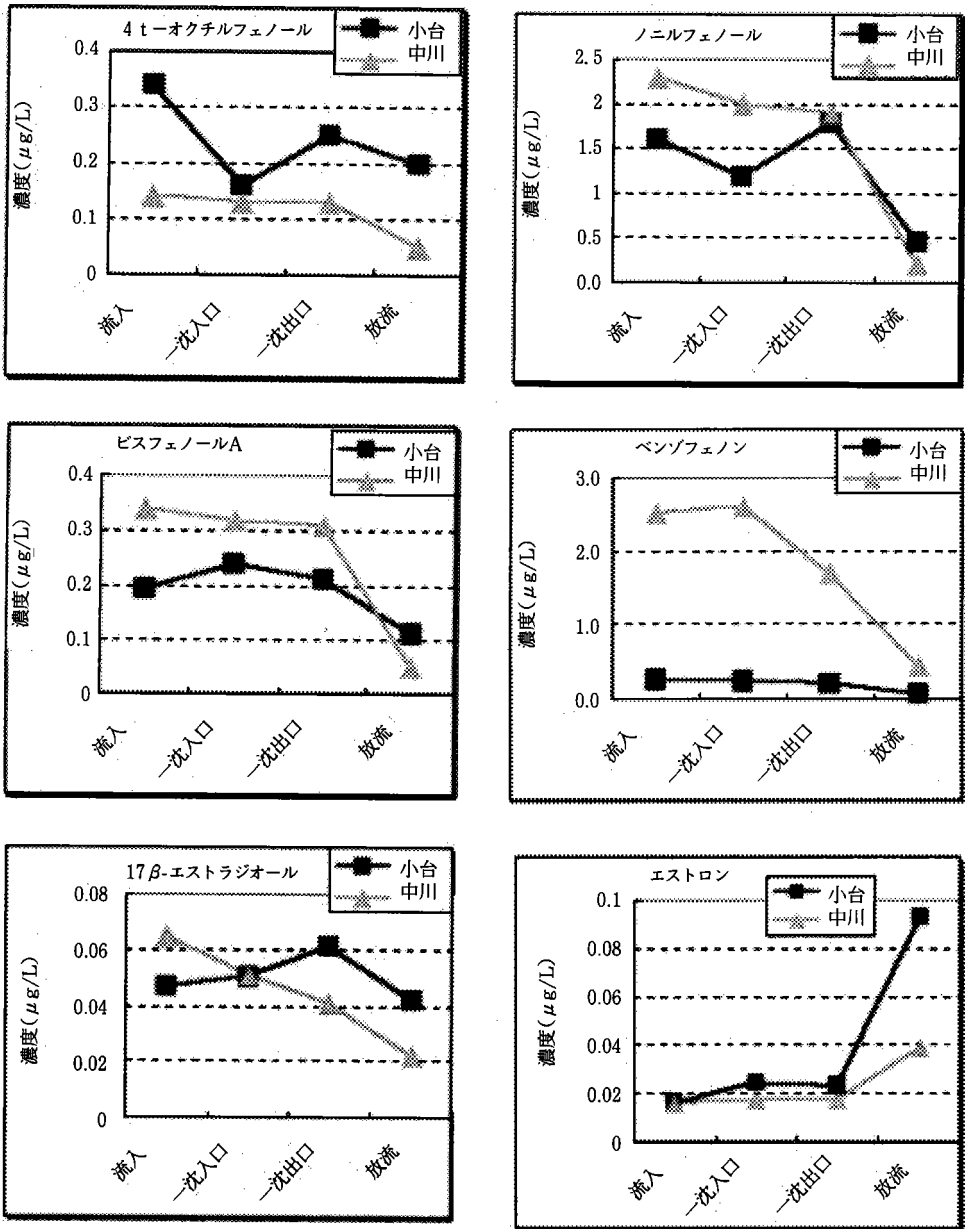
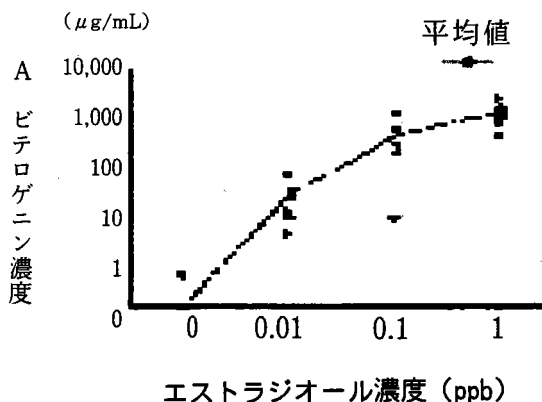


図-1 水道処理過程における低減効果

(4) エストラジオールをメダカに暴露した際のピテロゲニン濃度変化<sup>7)</sup>



## II-6 参考文献

- 1) 環境庁水質保全局、「平成10年度水環境中の内分泌攪乱化学物質（いわゆる環境ホルモン）実態調査」、1999.10.
- 2) 建設省河川局、建設省都市局下水道部「平成10年度水環境における内分泌攪乱化学物質に関する実態調査結果」、1999. 3.
- 3) 中村 將、井口泰泉、「多摩川にみる魚類の異変」、科学, 68, 515-517, 566. (1998).
- 4) 環境庁水質保全局「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」平成10年10月.
- 5) 建設省河川局、建設省都市局下水道部「平成11年度水環境における内分泌攪乱化学物質に関する実態調査結果」、2000. 7.
- 6) 東京都下水道局「平成12年度下水道における内分泌かく乱化学物質の実態調査結果（概要）」平成13年 8月14日 <http://www.gesui.metro.tokyo.jp/info115.htm>
- 7) 西 和人、水上春樹、筒井通雄、白石寛明、山下倫明、榊原隆三、民谷栄一、「メダカを利用した環境ホルモン・バイオアッセイの開発」、実験医学、18, (2000) 2701-2705.

## 第Ⅲ章

# 女性ステロイドホルモンの 光触媒による分解とエストロゲン活性評価



### Ⅲ-1 はじめに

近年、ある化学物質の影響を受けたヒト、動物に生理的な攪乱が生じていることが報告され、これらの化学物質は、内分泌攪乱物質と呼ばれる。内分泌攪乱物質は生体内ホルモンの合成、分泌、体内輸送、結合、作用あるいは分解に介入することによって、生体の恒常性（ホメオスタシス）の維持、生殖、発達あるいは行動に影響をあたえる外来物質である。<sup>1-2)</sup> 現在これらの内分泌攪乱物質の生態系や人体への影響とその作用機構の正確な把握やその評価法の確立、さらにはその原因物質を低減する方法の確立が急務となってきている。<sup>3-4)</sup> その中で、特に様々な天然及び人工の女性ホルモン“エストロゲン”そのものと類似の作用を持つ様々な物質は、環境中より生体内に取り入れられ、生体内の内分泌系を攪乱させて、生殖異常や癌化を引き起こすことが報告されている。<sup>5-7)</sup>

そこで、酸化チタン光触媒反応が有する有機物分解能力を利用し、ピル等の解禁により環境中、特に水系への汚染が心配される女性ステロイドホルモンそのものを、酸化チタン光触媒を用いて除去する検討を行った。

実験はまず、酵母アッセイ系での測定に適する $17\beta$ -エストラジオール（E2）の濃度を確認し、次にエストロン（E1）及びエストリオール（E3）の活性度をE2と比較した。ピルの成分であるエチニルエストラジオール（EES）及びコントロール尿の活性度についてもE2と比較した。 $17\beta$ -エストラジオールの分解の反応中間体の類似物質としてアンドロステロン、テストステロンなどの活性度も測定した。

酸化チタン光触媒を用い、 $17\beta$ -エストラジオール、エストロンとエストリオール混合液、エチニルエストラジオールの分解実験を行い、分解後の溶液のエストロゲン活性を測定した。

### Ⅲ-2 実験方法

#### (1) エストロゲン活性測定のためのバイオアッセイ法

エストロゲンレセプターを有するプラスミド、及びホルモン応答配列の下流にレポーター遺伝子（ $\beta$ -ガラクトシダーゼ遺伝子）を配列したレポータープラスミドを遺伝子組換えにより導入した酵母（BJ3505株）を用い、 $17\beta$ -エストラジオールの添加により発現した $\beta$ -ガラクトシダーゼ遺伝子の発現量を $\beta$ -ガラクトシダーゼ反応により検出した（図1）。<sup>8-9)</sup>

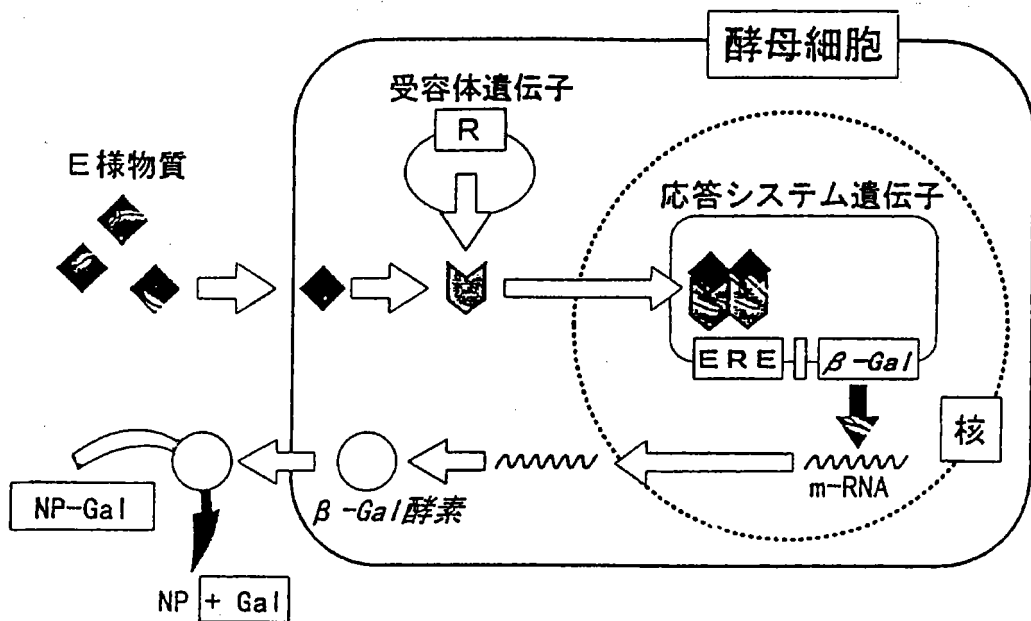


Fig-1 遺伝子組換え酵母によるエストロゲン活性評価系模式図

## (2) 光触媒による分解とエストロゲン活性評価

17 $\beta$ -エストラジオール及びエストロン、エストリオール、また人工合成型エストロゲンのエチニルエストラジオールの水溶液を作製し、酸化チタン粉末 (P-25 日本アエロジル製) を 25~250  $\mu$ g/mL になるよう懸濁し、UVA 360 nm (6 mW/cm<sup>2</sup>) を照射した。エストロゲン濃度の経時変化をRIA (ラジオイノムアッセイ) 法にて測定した。また照射後の溶液のエストロゲン活性量を組換え酵母を用いたバイオアッセイ系にて測定した。太陽光による分解も行った。

### Ⅲ-3 実験結果と考察

#### (1) エストロゲン活性測定

##### 1) $17\beta$ -エストラジオールの至適濃度の確認

酵母 BJ3505株 エストロゲンレセプター(E R)遺伝子保持

前培養

↓

菌液+各濃度評価サンプル+10 mM硫酸銅水溶液

↓

菌体溶解

↓

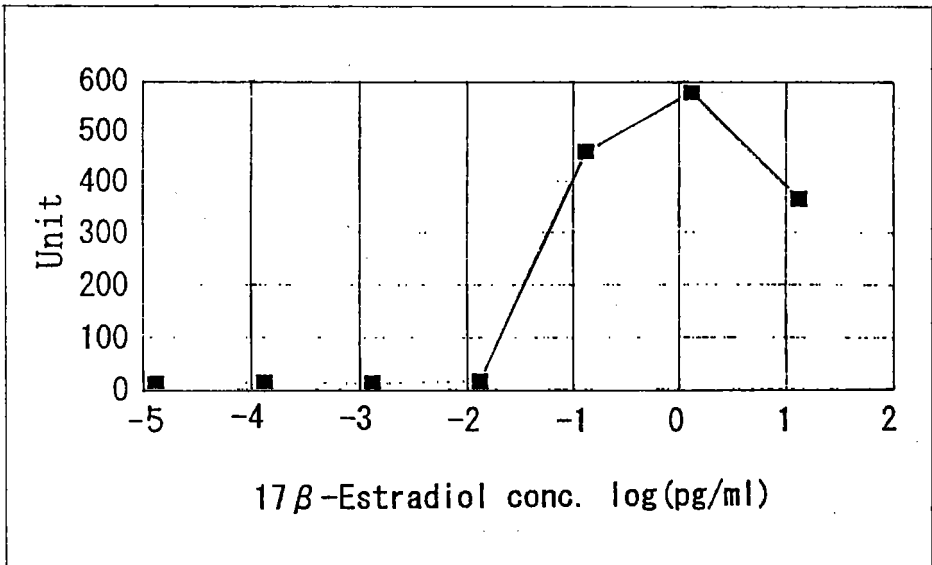
O-Nitrophenyl- $\beta$ -D-galactopyranoside添加

↓

OD420 nm

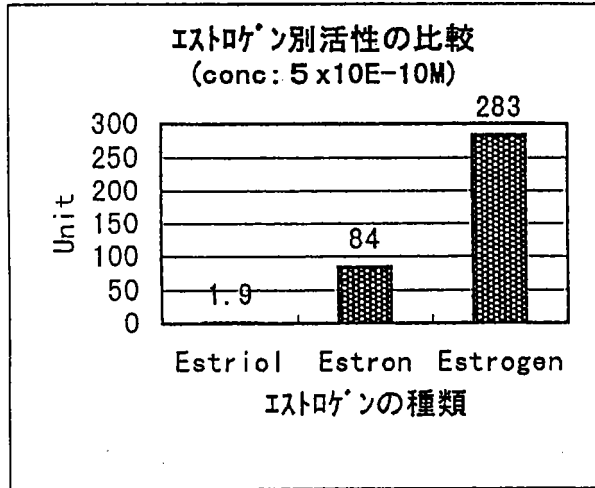
至適濃度確認後、酸化チタンによる分解サンプルの0 minのサンプルが至適濃度付近になる希釈倍率で各サンプルを希釈して評価した。

#### 至適濃度の確認



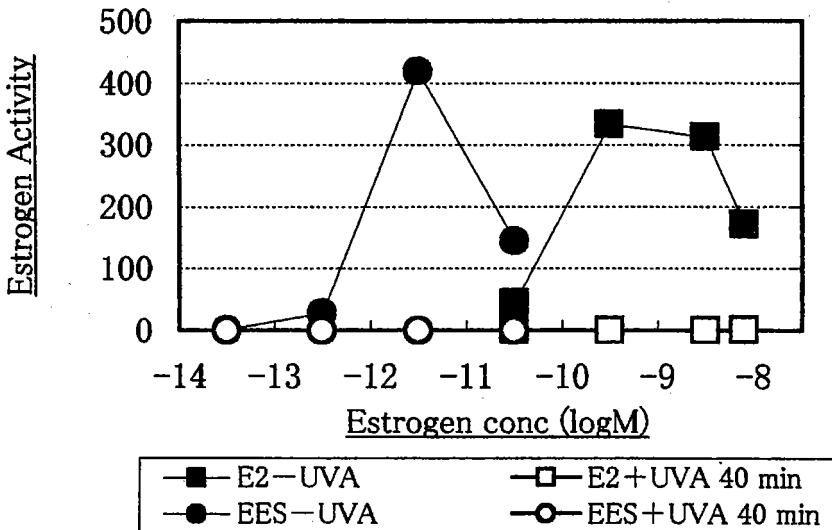
2) エストロゲンの種類による活性度の比較

Assay 系へ添加するエストロゲン濃度：1 x10E-07 M →Final 5 x10E-10 M



エストリオールの活性は殆どみられないことがわかった。エストロンの活性は17β-エストラジオールの約0.3倍であることがわかった。

3) エチニルエストラジオール (EES) のエストロゲン活性度



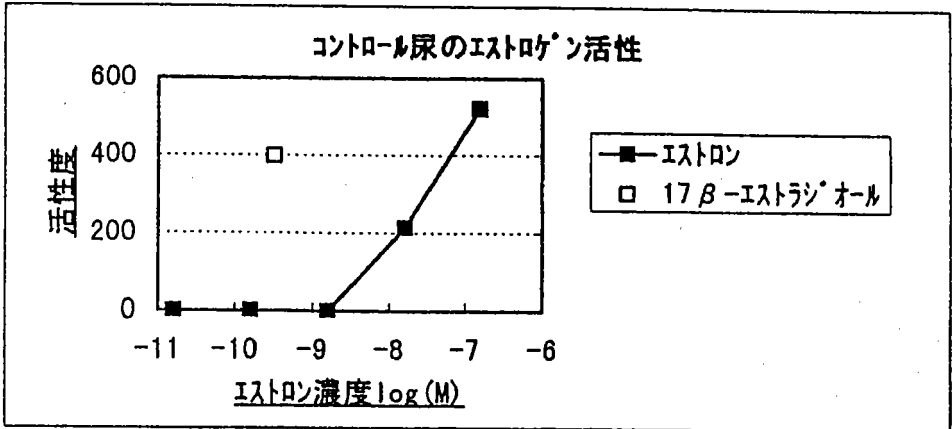
この結果、EESのエストロゲン活性が最高値を与える濃度は $10^{-11.5}$  M付近にあり、17β-エストラジオールより3オーダーほど低いことが確認された。

4) コントロール尿のエストロゲン活性評価

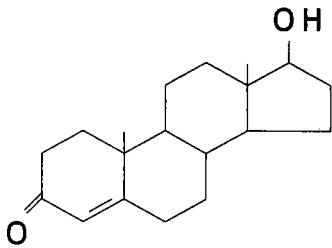
コントロール尿のメーカー分析値

エストロン  
 エストラジオール  
 エストリオール

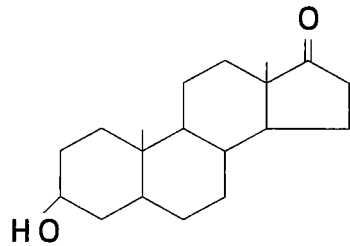
10 mg/ml  $3.5 \times 10^{-5}$  M  
 微量：分析値無し  
 微量：分析値無し



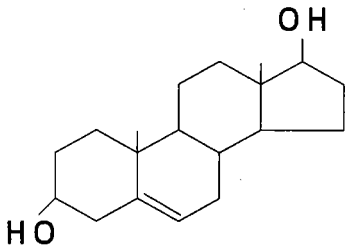
5) 各種男性ホルモン類 (アンドロステロン、テストステロン) のエストロゲン活性測定



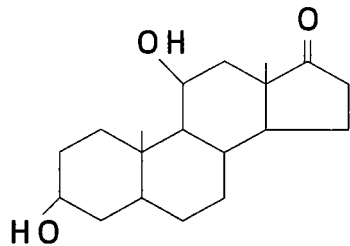
Testosterone



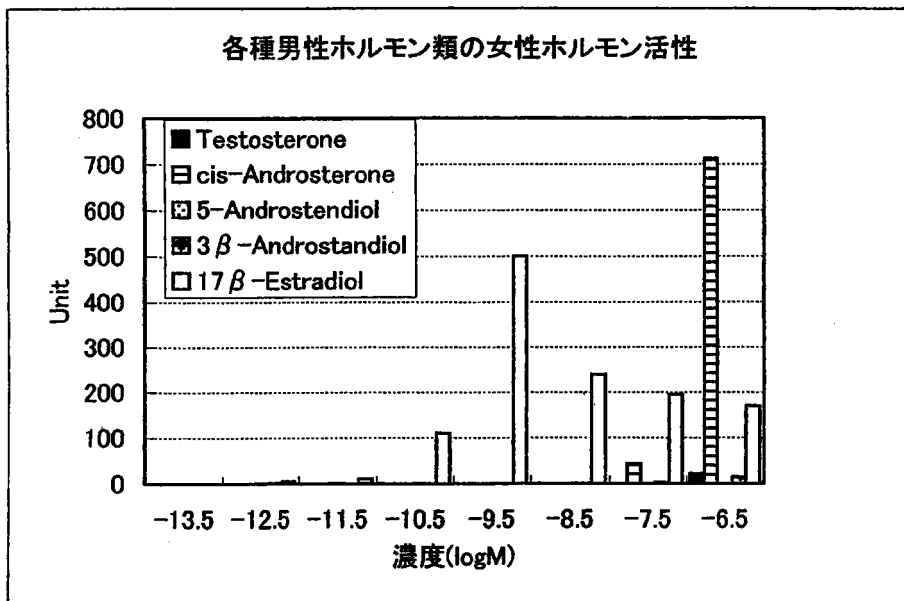
cis-Androsterone



5-Androstendiol



3β-Androstandiol



シス-アンドロステンでは、高い女性ホルモン活性がみられた。

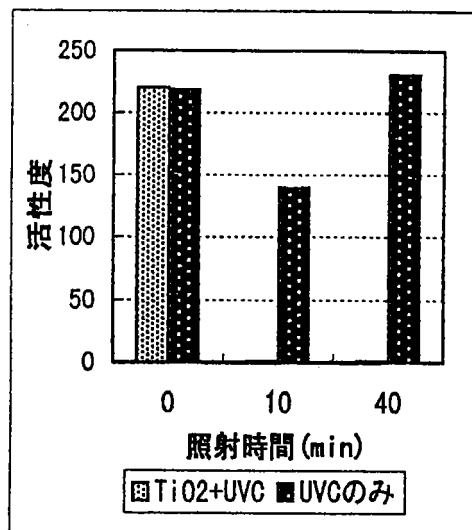
## (2) 光触媒による分解とエストロゲン活性評価

1) UVA照射による17β-エストラジオール (濃度 $10^{-7}$  M) の分解

1-1) 酸化チタンによる17β-エストラジオールの分解確認

初発β-Estradiol 濃度  $10E-7$  M

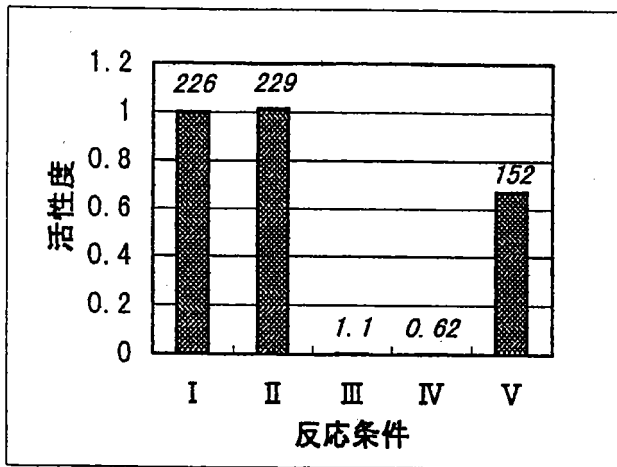
照射時間 (min)	活性度	
	TiO <sub>2</sub> +UVC	UVCのみ
0	220.3	218.8
10	0.7	139.4
40	0.8	231.1



1-2) 酸化チタン濃度と照射時間

初発  $\beta$ -Estradiol 濃度  $10E-7 M$

条件No.	TiO <sub>2</sub> ( $\mu g/ml$ )	照射時間(min)	反応時間(min)	$\beta$ -Estradiol
I	0	0	0	+
II	0	40	40	+
III	25	40	40	+
IV	250	40	40	+
V	250	0	40	+

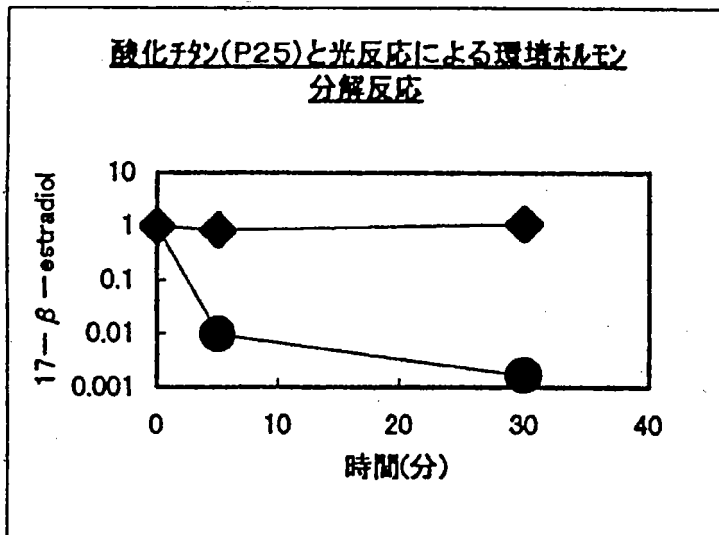


酸化チタン存在下で光照射することにより、 $17\beta$ -エストラジオールの濃度は時間とともに低下し、 $250 \mu g/mL$ の酸化チタン量では40分で $1/1000$ に低減した。またこの分解反応は酸化チタン濃度と光照射量に比例して高まる傾向にあった。

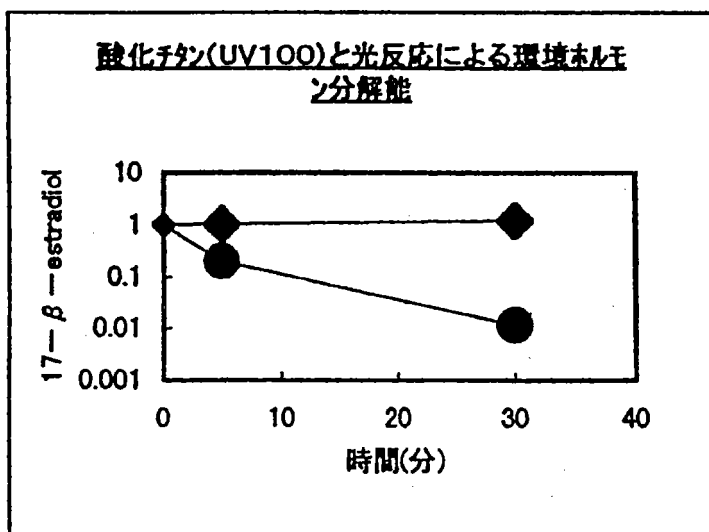
一方ホルモン活性測定においては、40分照射によりホルモン活性が殆ど検出されなくなった。これらのことより、高濃度の $17\beta$ -エストラジオールの光触媒分解においては1時間程度で、活性に影響が及ぼさない濃度域以下にまで分解されたことが確認された。

1-3) 各種酸化チタン粉末による分解効果

TiO<sub>2</sub> : 250 μg/ml, UV : 360 nm, 6 mw/cm<sup>2</sup>

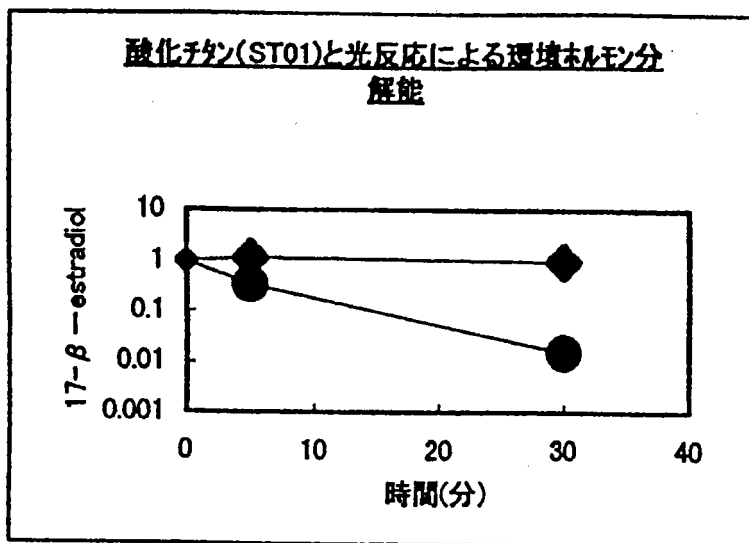


分解能 : 0.003068

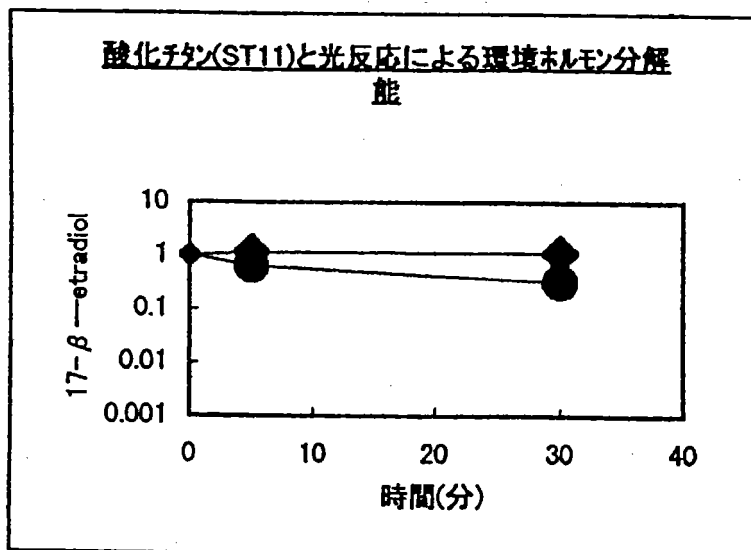


分解能 : 0.051921

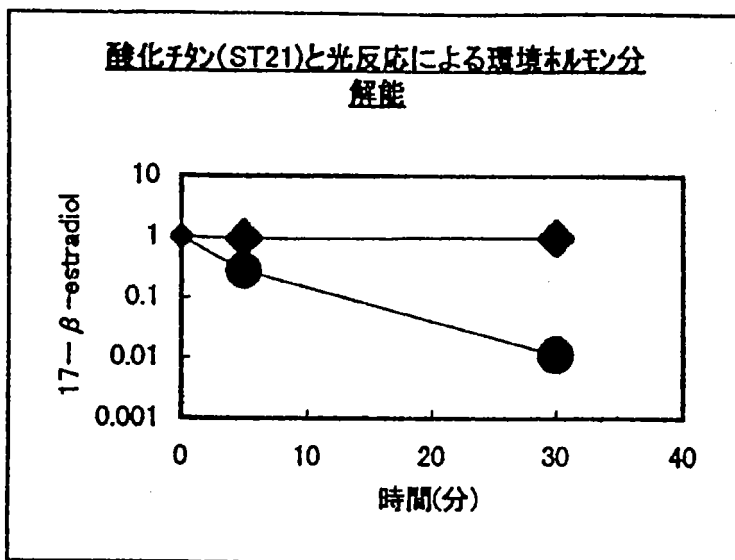




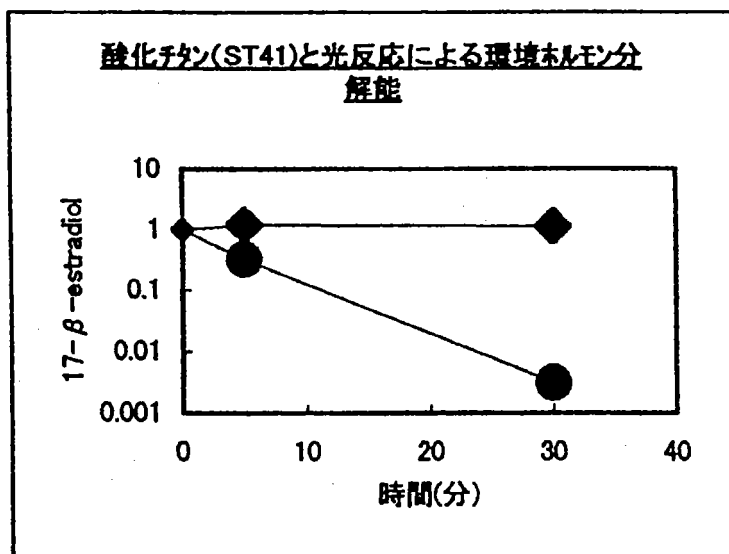
分解能：0.081559



分解能：0.216572



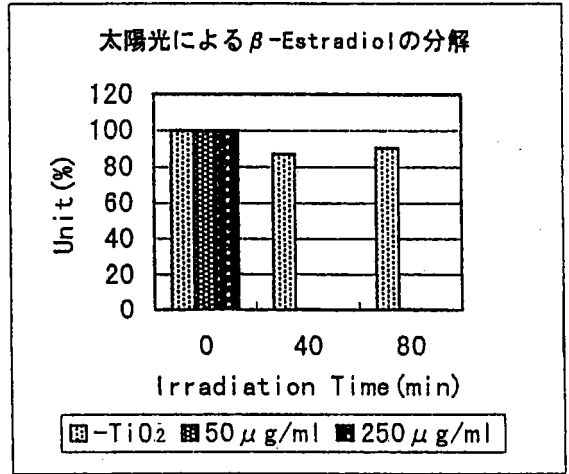
分解能：0.072384



分解能：0.073921

2) 太陽光による $17\beta$ -エストラジオール (濃度 $10^{-7}$  M) の分解

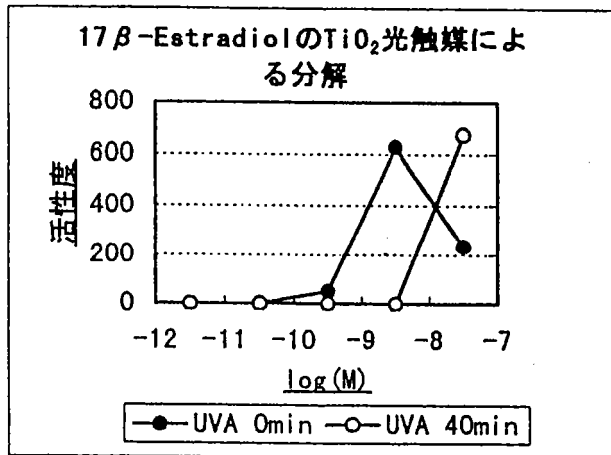
TiO<sub>2</sub> P-25  
 0, 25, 250  $\mu$ g/ml, Final  
 Estradiol 10E-07 M  
 自然光 1.8~2.0 mW/cm<sup>2</sup>  
 時間帯 am 10:30~pm 12:30  
 天候 晴れ時々曇  
 気温 37~38  $^{\circ}$ C (日陰 33  $^{\circ}$ C)



自然光である太陽光1.8~2.0 mW/cm<sup>2</sup>でも40分でエストロゲン活性がなくなることがわかった。

3)  $17\beta$ -エストラジオール (濃度 $10^{-5}$  ~  $10^{-8}$  M) の分解

17  $\beta$ -Estradiol 分解サンプル  $10^{-5}$  ~  $10^{-8}$  M  
 バイオアッセイ反応系内  $5 \times 10^{-8}$  ~  $5 \times 10^{-11}$  M  
 UVA 360 nm 6 mW/cm<sup>2</sup> 40 min  
 TiO<sub>2</sub> P25 250  $\mu$ g/ml



サンプル濃度 $10^{-6}$  M (アッセイ系  $5 \times 10^{-9}$  M) までは、酸化チタン250  $\mu$ g/mL、6 mW/cm<sup>2</sup>の条件下で分解されることが、バイオアッセイ系で確認された。

#### 4) エストロンとエストリオール混合液の分解

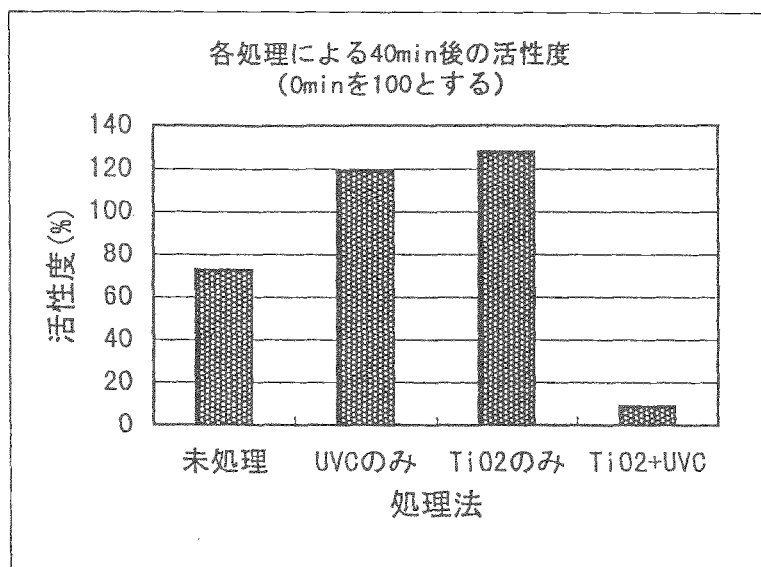
TiO<sub>2</sub> 250 μg/ml

UVC 360 nm 6 mW/cm<sup>2</sup>

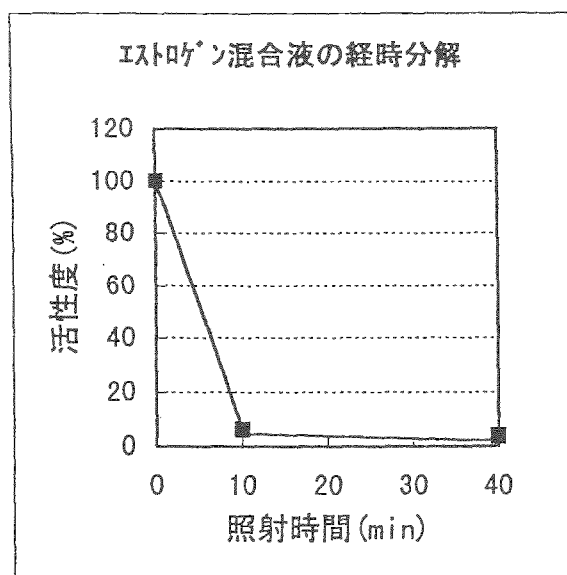
照射時間 0 ~ 40 min

サンプル エストロン (5 × 10<sup>-8</sup> M) + エストリオール (5 × 10<sup>-8</sup> M) 混合液

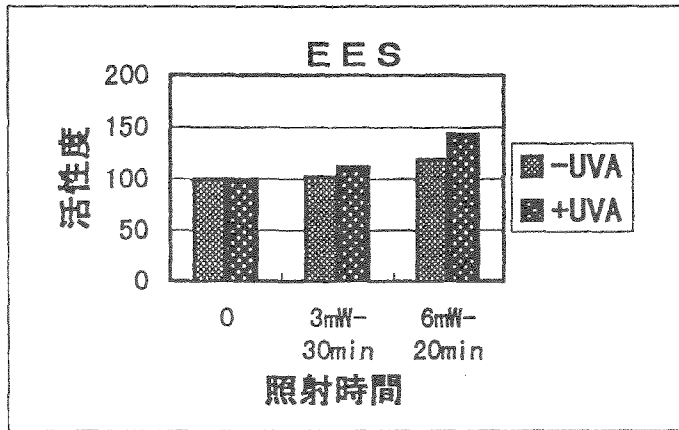
各処理方法によるエストロゲン活性への影響



光触媒反応によるエストロゲン混合液の分解

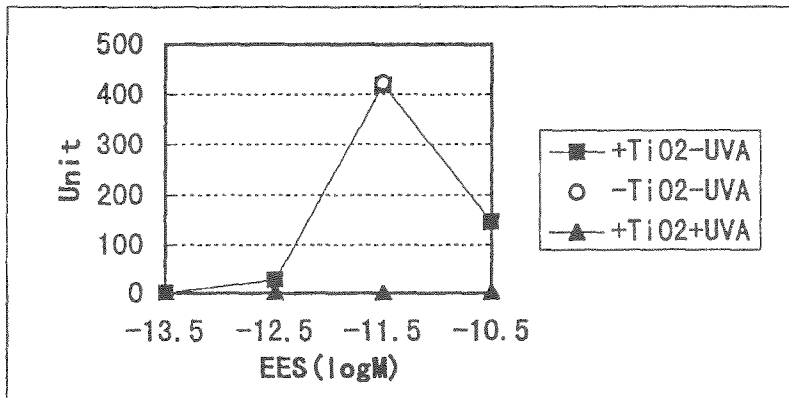


5) エチルエストラジオール (EES) の光触媒による分解



$10^{-9}$  Mのサンプル溶液 (反応系においては $10^{-11.5}$  Mとなる) での実験では、バイオアッセイ系による方法では分解が確認されなかった。

EESサンプル濃度:  $10^{-8} \sim 10^{-11}$  M → 反応系において $10^{-10.5} \sim 10^{-13.5}$  M  
 TiO<sub>2</sub> : P25 250 μg/ml  
 UVA : 6 mW/cm<sup>2</sup>  
 照射時間 : 40 min

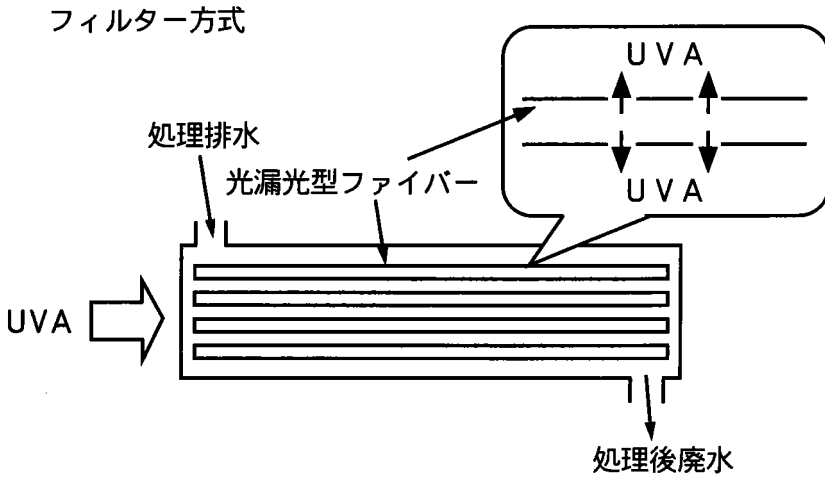


$10^{-8} \sim 10^{-11}$  Mのサンプル溶液では、EESも酸化チタン光触媒反応により、分解されることが確認された。

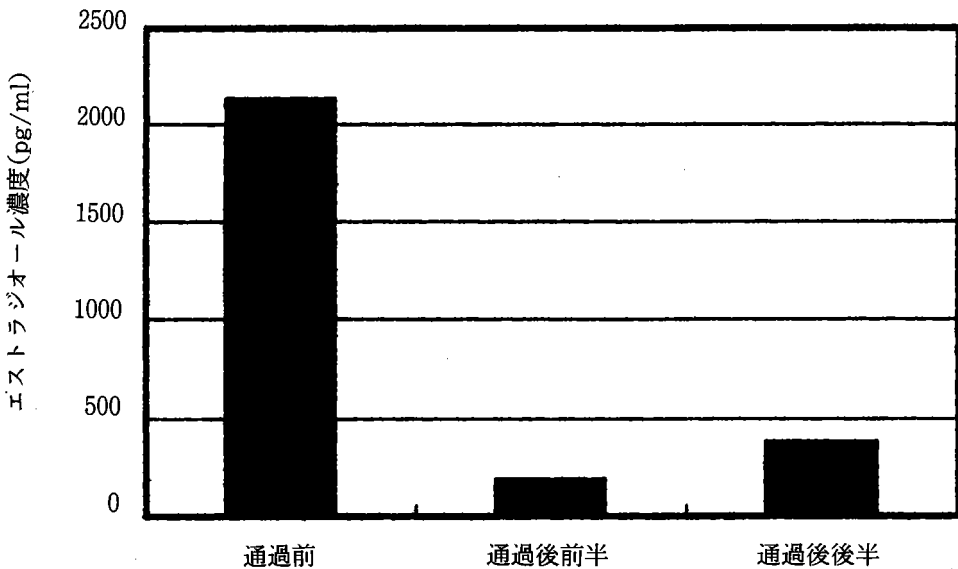
### (3) 光触媒・光漏光型フィルターによるエストロゲンの分解

HOYA SCHOT COMPANY 開発の  $\text{TiO}_2$  漏光型ファイバーを内蔵した装置 (HOYA HOPO101) 内に、 $17\beta$ -エストラジオールを入れて分解実験を行った。

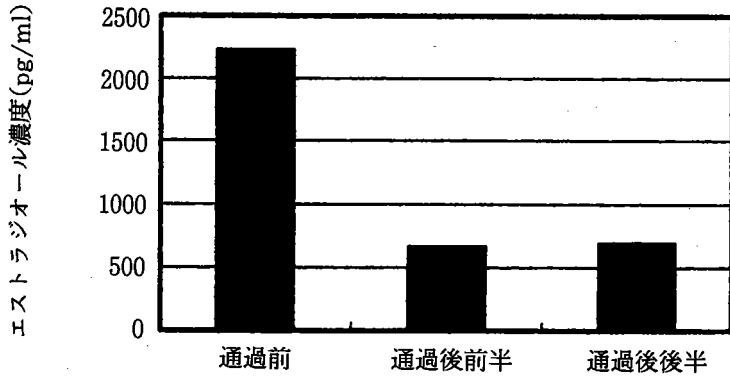
流速は 25 mL/min ~ 50 mL/min で、紫外線強度 50 mW/cm<sup>2</sup>



光漏光型フィルターによるエストロゲンの分解-流速  
25 ml/min

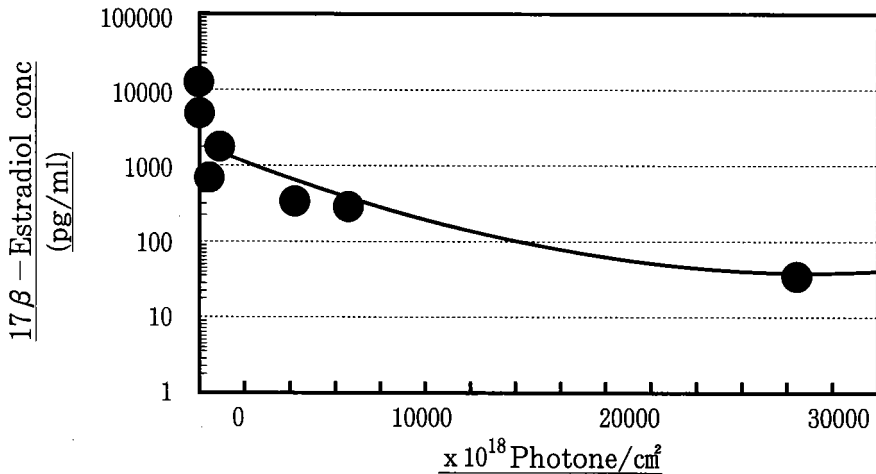


光漏光型フィルターによるエストラジオールの分解—流速  
50 ml/min



流速が25 mL/minでは、10分の1程度に減少した。流速が50 mL/minでは、元の濃度の約3.4分の1に減少した。

(4) 分解能と光量の関係



分解能と光量の関係

分解反応は、照射した光子量と高い相関性があることがわかった。

### Ⅲ-4 まとめ

酸化チタン存在下で光照射することにより、エストロゲンの濃度は時間とともに低下し、17 $\beta$ -エストラジオールに関しては、250  $\mu$ g/mLの酸化チタン量では40分で1/1000に低減した。またこの分解反応は酸化チタン濃度と光照射量に比例して高まる傾向にあった。

一方ホルモン活性測定においては、どのエストロゲンに関しても40分照射によりホルモン活性が殆ど検出されなくなった。これらのことより、酸化チタン光触媒反応が、天然型17 $\beta$ -エストラジオールのみでなく、他のエストロゲン様物質の低減にも有効であることがわかった。また光触媒分解においては1時間程度で、活性に影響が及ぼさない濃度域以下にまで分解されたことが確認された。

### Ⅲ-5 参考文献

- 1) J.E. Harries, S. Jobling, P. Matthiessen, D.A. Sheahan, J.P. Sumpter, Report to the Department of the Environment, Foundation for Water Research, Report No.FR/D0022 (1995).
- 2) T. Horiguchi, H. Shiraishi, M. Shimizu, M. Morita, *Environ. Pollut.*, **95** (1997) 85.
- 3) 井口泰泉、“環境ホルモン問題にどう挑むか”、*科学*、**68** (1998) 529-538.
- 4) 井口泰泉、“内分泌攪乱化学物質”、*医学の歩み*、**188** (1999) 789-792.
- 5) 井口泰泉、“内分泌攪乱物質（環境ホルモン）問題”、*医学の歩み*、**190** (1999) 721-725.
- 6) Desbrow C, Routledge E J, et al, Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 1, chemical fractionation and in vitro biological screening, *Environ. Sci. Technol.*, **32** (1998) 1549-1558.
- 7) Routledge E J, Sheahan D, et al, Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 2, in vivo responses in Trout and Roach, *Environ. Sci. Technol.*, **32** (1998) 1559-1565.
- 8) Collins BM, McLachlan JA, Arnold SF, The estrogenic and antiestrogenic activities of phytochemicals with the human estrogen receptor expressed in yeast, *Steroids*, **62** (1997) 365-372.
- 9) Coldham NG, Dave M, Sivapathasundaram S, McDonnell DP, Connor C, Sauer MJ, Evaluation of a recombinant yeast cell estrogen screening assay, *Environ Health Perspect* **105** (suppl 7) (1997) 734-742.



## 第 IV 章

### 酸化チタン光触媒による 内分泌攪乱化学物質の分解における分解生成物

## IV-1 はじめに

酸化チタンに紫外線を当てると酸化チタン表面に強い酸化力が生じることが知られている。この酸化力は非常に強く、有機物が最終的には二酸化炭素まで分解される。

近年、人体に影響を及ぼす内分泌攪乱物質の関心が高まっている。ビスフェノールAも環境庁から発表された内分泌攪乱物質67種の一つで、女性ホルモンと類似した作用（エストロゲン様作用）を示す。ビスフェノールAはポリカーボネートの原料として含まれており、高温になると溶出してしまいう問題が起きている。ビスフェノールAを酸化チタンの光触媒反応を利用して分解することを試み、その分解反応の経路を特定することを目的とした。

エストロゲン活性の強い17β-エストラジオール（E2）は酸化チタン光触媒反応によりCO<sub>2</sub>まで分解されるものと思われるが、分解の過程で何らかの反応中間体が生成するはずである。

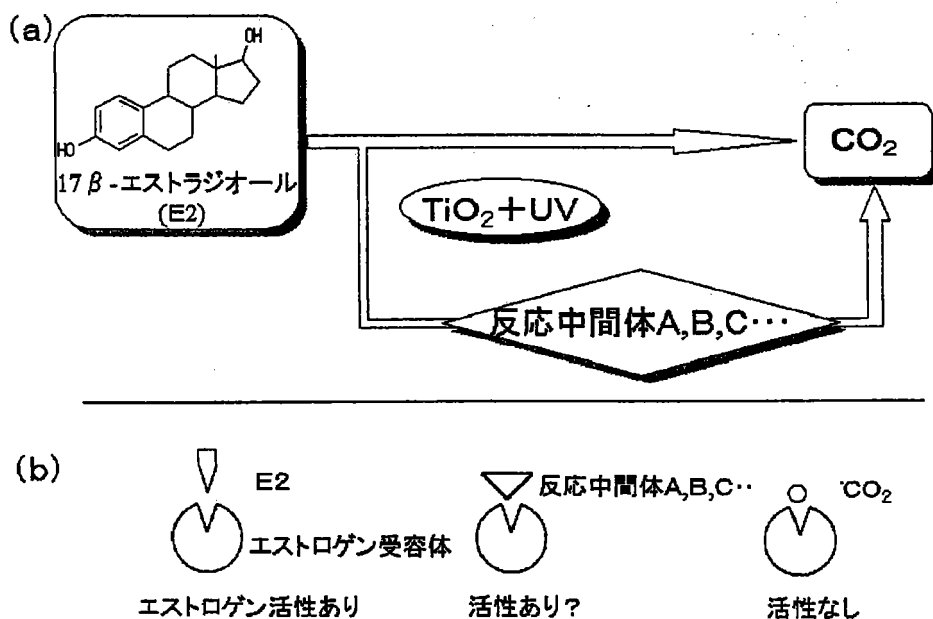


図1. 研究の目的

そこで、酸化チタン光触媒反応によって図1(a) E2がCO<sub>2</sub>まで完全分解することを確認するとともに、その反応中間体を推定し、その結果と分子軌道計算とに基づいてE2分解の反応機構の推測を行う。図1(b) E2及び反応中間体についてエストロゲン活性の評価を行うことで酸化チタン光触媒反応によるE2分解は、二次的に発生する毒性のない安全な浄化法である可能性を示す。

## IV-2 実験方法

### (1) 酸化チタンの光触媒反応によるビスフェノールAの分解

酸化チタン光触媒として石原テクノ(株)の粉末(ST-01) 1 g/L、ビスフェノールA 40 ppmを含んだ混合溶液40 mLを調整し、吸着平衡に達するまで暗所で攪拌した。この水溶液をHgランプを光源として光を照射(紫外線強度20 mW/cm<sup>2</sup>)し、各時間ごとの溶液を0.2 μmメンブレンフィルターでろ過した後、液体クロマトグラム法により水溶液中の成分を測定した。また、発生したCO<sub>2</sub>量は各時間ごとにガスクロマトグラム法によって測定した。

### (2) 酸化チタンの光触媒反応による17β-エストラジオールの分解

HPLC: TOSOH社のPX-8010、流速0.5 mL/min、カラムODS-3、カラム温度40℃、移動相アセトニトリル/水=6/5(体積比)、蛍光検出器(F-3010A、HITACHI)励起波長278 nm 蛍光波長320 nm、UV検出器(UV-8010, TOSOH)吸収波長270 nm

ガスクロマトグラフィー: SIMADSU社のGC-8A、カラム温度130℃

GC/MS: SIMADSU社のGCMS-QP5050A、カラムDB5、検出器FID

固相抽出: 抽出ディスクC18 (GLSCIENNCE)、溶出溶媒アセトン/メタノール=1/1(体積比)

17β-エストラジオール(東京化学工業): エタノール中に加え、超音波洗浄装置に30分かけて溶かし、 $1 \times 10^{-2}$  Mの溶液を調整した。超純水で希釈して目的の濃度を調整した。

酸化チタン粉末(P-25、日本アエロジル社)

光源: Hg-Xeランプ(LA-200UV、林時計工業)を用い、光学フィルター(U360、飯山特殊ガラス)を装着

## IV-3 実験結果と考察

### (1) 酸化チタンの光触媒反応によるビスフェノールAの分解

#### 1) HPLCおよびガスクロによる測定

紫外線照射することによって、ビスフェノールAの濃度変化を図2に示す。光照射後の水溶液をHPLCで測定した結果、7時間でビスフェノールAの約98%が分解することがわかった。

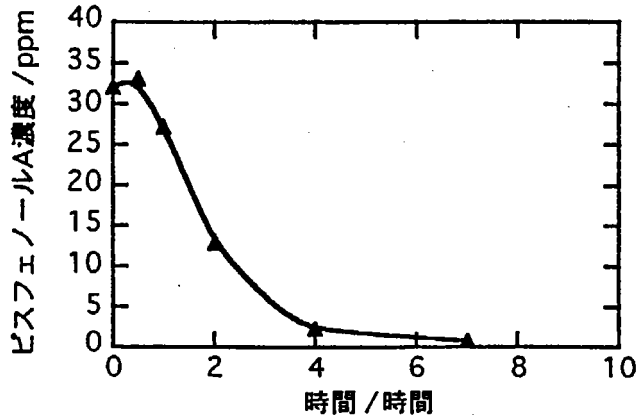


図2. 酸化チタン光触媒反応によるビスフェノールAの濃度変化

紫外線を照射し続けたときの発生CO<sub>2</sub>ガスの発生量を測定した。濃度変化を図3に示す。CO<sub>2</sub>ガスの発生終了までに、約200時間を要した。

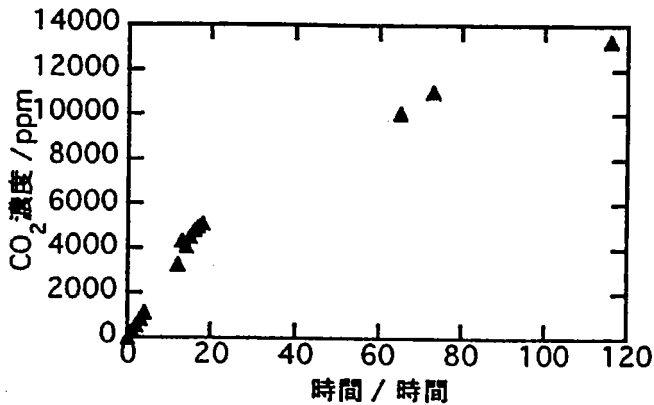


図3 酸化チタン光触媒によるビスフェノールA分解反応における生成したCO<sub>2</sub>の濃度変化

図2と図3を比較してわかるように、4時間後のビスフェノールAの90%以上が分解されているのに対して、CO<sub>2</sub>の生成は遅い。これは、反応中間体を経由して最終酸化物のCO<sub>2</sub>まで反応が進行しているためと考えられる。

1時間紫外線を照射後の液体クロマトグラフィーによる測定結果を図4に示す。図4におけるピークdはビスフェノールAによるピークである。また、ピークa,b,c,dはビスフェノールAが酸化チタンの光触媒活性によって分解された生成物である。それらのピークの大きさの経時変化を図5に示す。

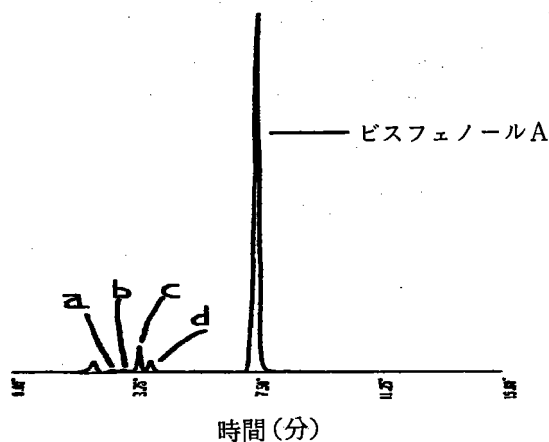


図4. 1時間光照射後のHPLC測定結果（カラム，ODS-3；波長，275nm）

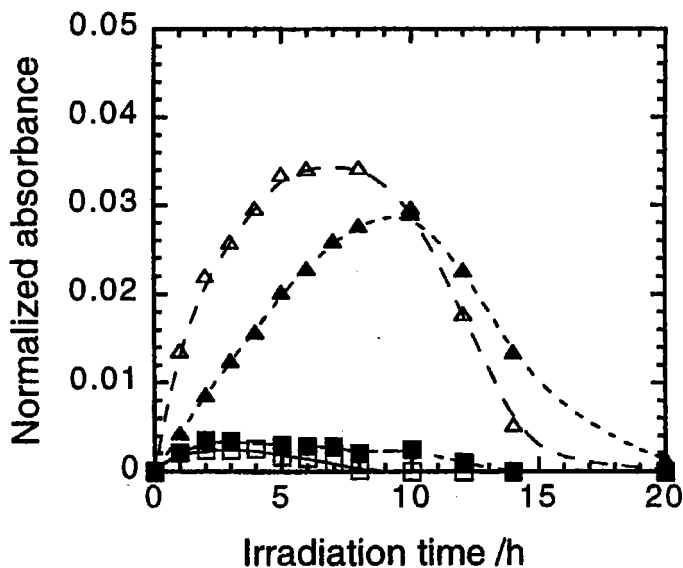


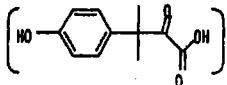
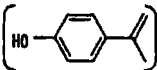
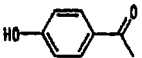
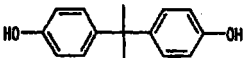
FIGURE 5. Time course of four peaks appearing in the HPLC trace detected at 275 nm during the  $\text{TiO}_2$  photocatalytic degradation of BPA in water (□, peak a; ■, peak b; △, peak c; ▲, peak d; listed in order of elution). Each peak height was normalized by that of the initial BPA peak. Their detailed characteristics are discussed in the text and listed in Table 1.

これらは、ビスフェノールAの分解の進行とともに増加したが光照射4時間後から減少した。過酸化水素を酸化剤としたビスフェノールAではキノン類が中間体として生成することが確認されている。CO<sub>2</sub>の変化と比べると、その他の反応中間体の生成も考え得る。

## 2) LCMSによる分析

液クロで検出された副生成物について、100倍濃縮後、LCMSで測定した。その結果、各ピークについて、可能性のある親分子の質量数がわかった。

**TABLE 1. Main Fragment Ions (*m/z*) and Relative Abundance (%) Obtained for Peaks a–d by LC/MS and LC/MS/MS Spectra**

peak No.	retention time /min	detected ions <i>m/z</i> (% abundance)		molecular weight ( <i>m/z</i> )	molecular structure
		MS	MS/MS		
a	3.9	207(100)	207(84), 163(23), 135(100)	208	
b	4.3	173(36) 145(100) 117(48)	173(80), 145(100), 117(89) 145(100), 117(38) 117(100)	—	—
c	5.1	133(74) 117(100)	133(100), 117(16), 93(25) 117(100), 89(18)	134	
d	5.7	135(100) 120(45)	135(BG), 92(100) —	136	
BPA	17.8	227(100) 212(73) 133(18) 117(1) 93(5)		228	

マススペクトルからAは質量数60の間隔で特徴的であることからカルボン酸（酢酸）類の混合ピークである可能性が高いこと。ピークDについては、4-hydroxyacetophenoneのマススペクトルの可能性が考えられる。この可能性を高めるために、GCMSで分析を行った。

同じ液をGCMSで分析した。その結果Dの成分については、LCMSと同じ質量数のものが検出され、4-hydroxyacetophenoneのマススペクトルとよく一致した。

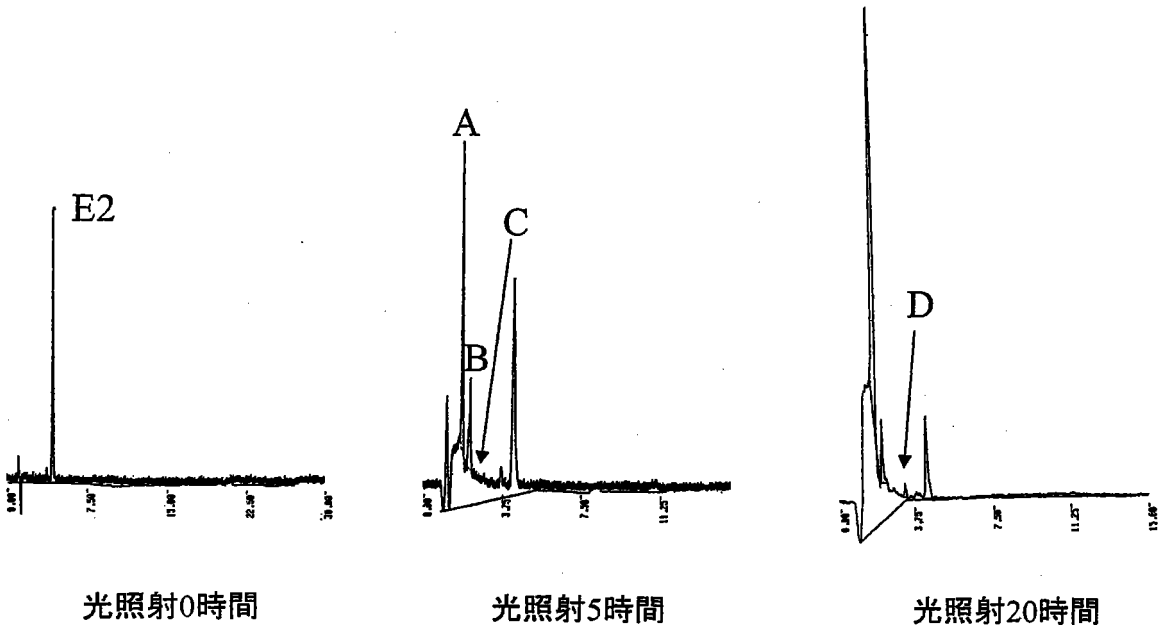
## (2) 酸化チタンの光触媒反応による17β-エストラジオールの分解

### 1) アルコールに溶かして、水で希釈した17β-エストラジオール (E2) の分解

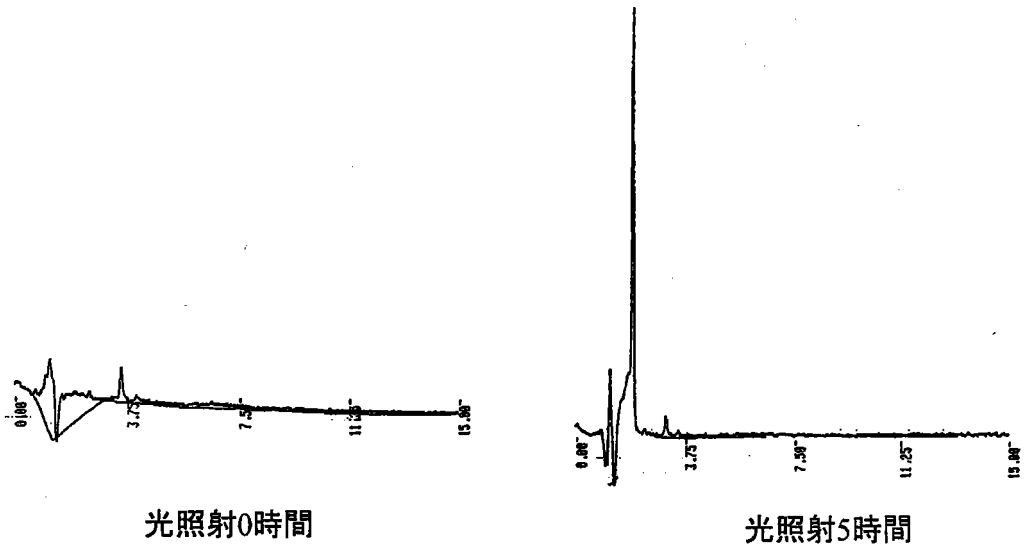
エタノールに溶かした $10^{-2}$  MのE2を水で希釈して $10^{-4}$  Mに調整した溶液に、紫外線(6 mW/cm<sup>2</sup>)を照射したときのHPLC (UV検出器)のクロマトグラムを図6(a)に、E2及び分解により生じたピークのうち主な4つのピークの経時変化を図7に示した。経時変化のグラフに示す通り、 $10^{-4}$  MのE2は、光照射20時間たってもすべてを分解することはできなかった。しかも光照射10時間以降は、E2の量はほとんど減少していないように見える。これは、溶液中に存在するエタノールの量が照射された光量(光子数)に対し過剰であったため、エタノールの分解が進みつづけてしまったためだと考える。

反応中間体のピークとして4つのピークを取り上げたが、ここに検出された中間体はすべてがE2分解によるものとはいえないのは、溶液中にエタノールを含んでいることより明らかである。そこで、エタノールと水のみを混合した溶液(混合の割合はエタノール/水=1/100(体積比))を同様に光照射したときのHPLCクロマトグラムを図6(b)に示した。図6(a)と図6(b)との比較により、中間体A、B、Cはエタノールの分解に由来するものとわかった。E2の分解に起因すると思われるピークもピークD以外にいくつか見られるが、その高さはいずれも小さく、定量することはできなかった。

エタノールに溶かしたE2を水で $10^{-6}$  Mまで希釈した水溶液に、同様に光を照射したときのHPLC(蛍光検出器)のクロマトグラム及びE2の経時変化を図8および図9に示した。 $10^{-6}$  MのE2の溶液では、E2は光照射60分で99%以上が分解された。しかし、存在するはずの反応中間体のピークは、蛍光検出器では検出できなかった。



(a)



(b)

図6 (a)  $10^{-4}$  MのE2に光を照射した時及び(b)エタノールと水の混合液に光を照射した時のHPLC(UV検出器)のクロマトグラム



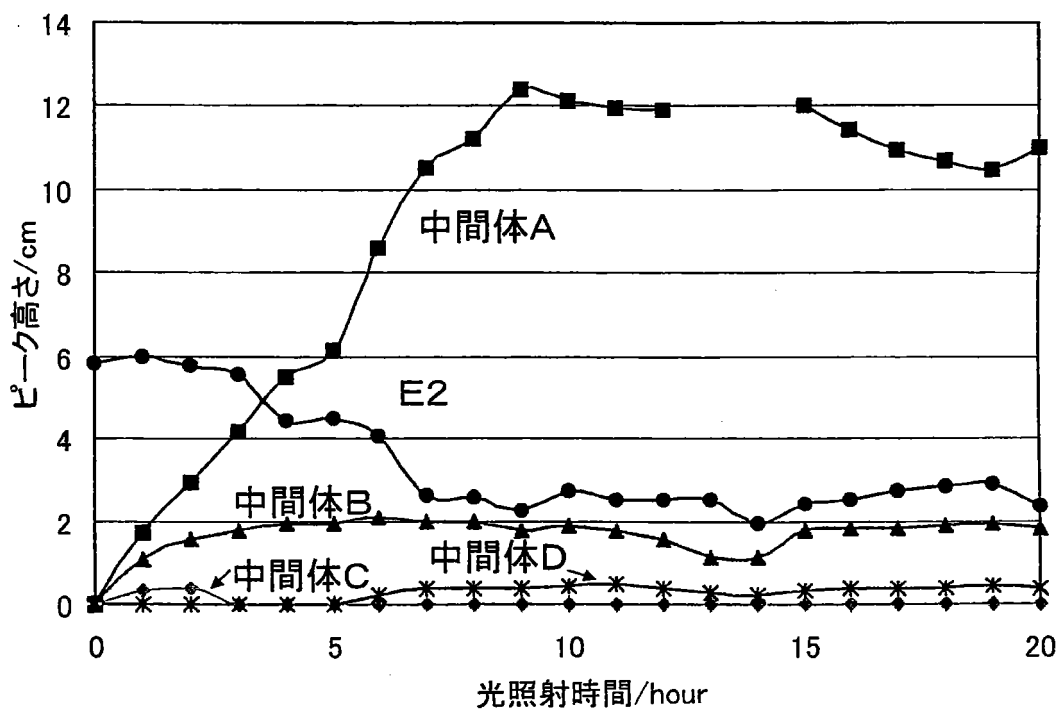


図7  $10^{-4}$  MのE2及び反応中間体の光照射時の経時変化

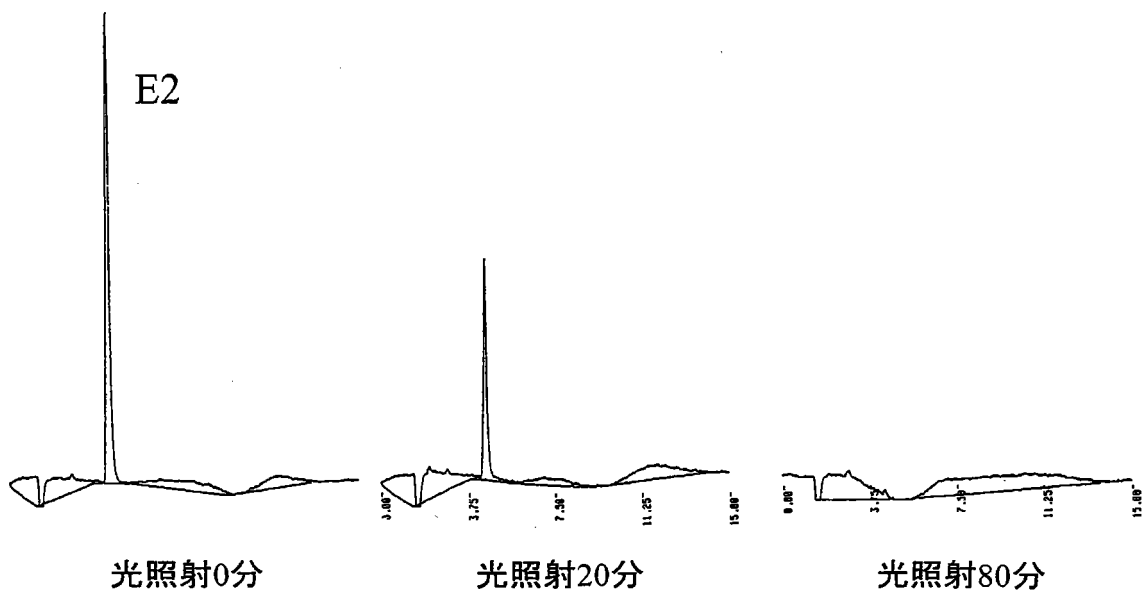


図8  $10^{-6}$  MのE2の光照射時のHPLC(蛍光検出器)のクロマトグラム

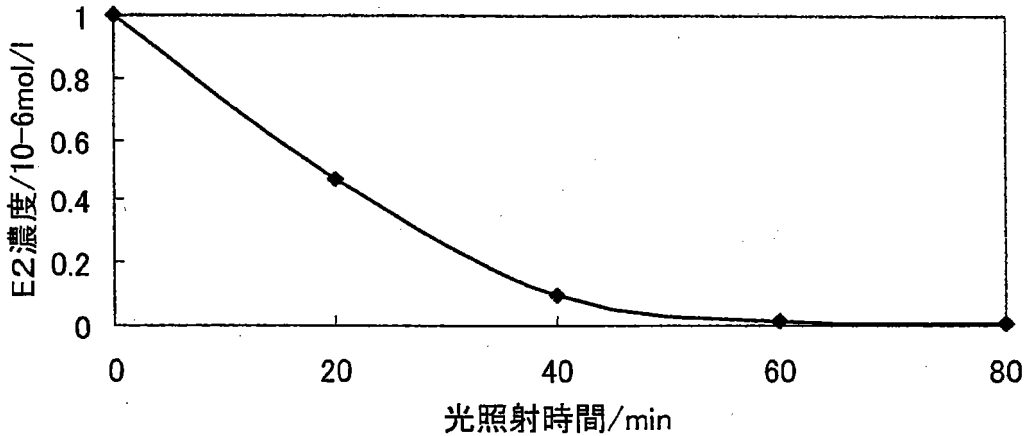


図9  $10^{-6}$  MのE2濃度の経時変化

## 2) E2がCO<sub>2</sub>まで完全に分解されることの確認

E2をエタノールに溶かした溶液を用いた分解では、生成するCO<sub>2</sub>がエタノール由来のものとしてE2由来のものと同様に検出されてしまう上に、E2に含まれる炭素量とエタノールに含まれる炭素量を比較するとおよそ1:100となっている。このため、この系を用いてのCO<sub>2</sub>生成量の定量は非常に困難である。

そこで、生成するCO<sub>2</sub>量の定量のために、E2をアルカリ (NaOHaq) に溶かす手法を用いた。また、アルカリのままでは生成したCO<sub>2</sub>がアルカリに溶けてしまうため、さらに等モル量の酸 (HNO<sub>3</sub>aq) を加えて中和した水溶液を用いた。酸化チタン粉末と水を含むだけの混合物に光を照射してもCO<sub>2</sub>は生成しつづけていた (図10)。

これは、酸化チタン粉末やガラス容器に付着した有機物が完全に除去されていなかったためであろう。図を見ると、CO<sub>2</sub>量は直線的に増加しているため、E2を含む溶液とした際のCO<sub>2</sub>量は、この汚れ由来の成分を補正して算出した。このように算出したCO<sub>2</sub>生成量と、E2をアルカリに溶かして中和した系のE2の経時変化を図11に示した。この系においては、E2は光照射30分後にはまったく検出されなくなった。また、光照射3時間後にはCO<sub>2</sub>量の増加も止まった。

E2と生成したCO<sub>2</sub>との炭素数の物質収支がほぼ一致していることから、光照射3時間後にはE2が完全にCO<sub>2</sub>まで分解していることが確認された。さらに、E2が完全に検出されなくなった後、CO<sub>2</sub>量の増加が止まるまでに時間差が生じていることから、反応の過程に反応中間体が存在していることが示唆された。

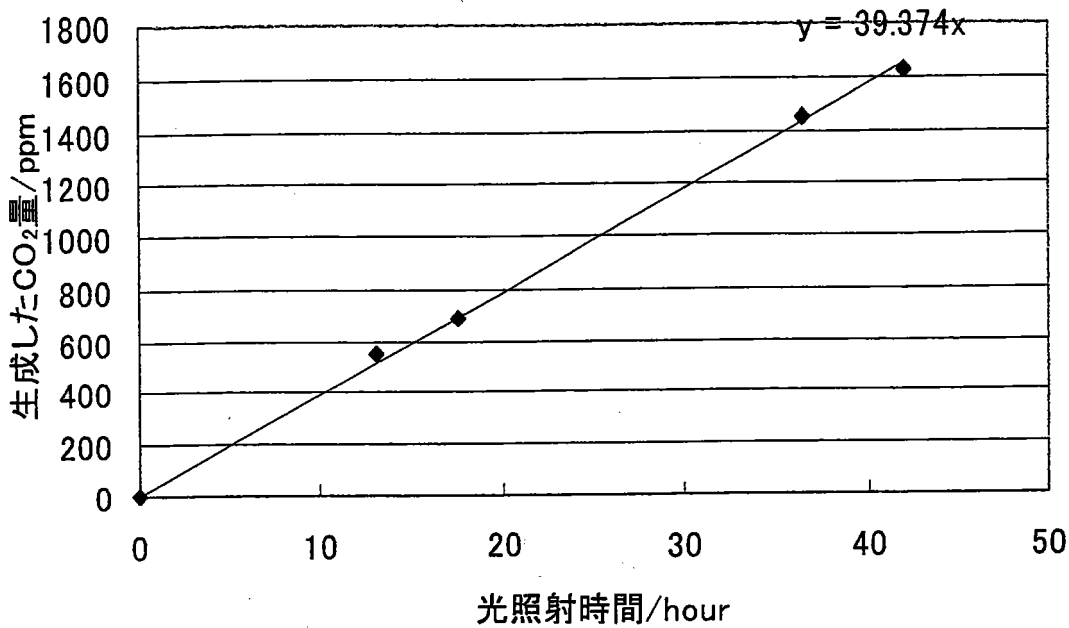


図10 酸化チタン粉末と水との混合溶液に光を照射した際のCO<sub>2</sub>量の経時変化

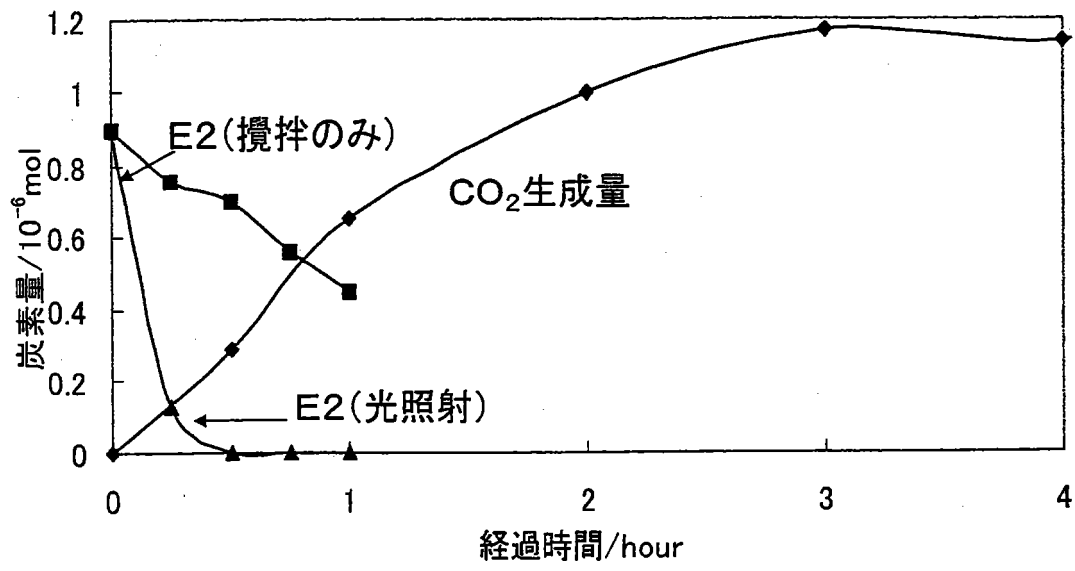


図11 アルカリに溶かしてから中和したE2 10<sup>-6</sup> Mの照射時のE2及び生成CO<sub>2</sub>量の経時変化

### 3) 反応中間体の推定及び定量

反応中間体の推定及び定量は、エタノールを溶かして希釈した大容量（1 L）の $10^{-6}$  MのE2に紫外線を一定時間照射したサンプルを作製し、固相抽出及び $N_2$ パージ（40 °C）により1000倍濃縮したサンプルを用いて、HPLC（UV検出器）とGC/MSを用いて測定した。濃縮したサンプルの、HPLC（UV検出器）により測定した紫外線照射時のクロマトグラムを図13に、量の経時変化を図14に、それぞれ示した。E2の量の経時変化は1)項に示したものとよく似た傾向を示している。既に示したように、保持時間の短い範囲に検出されたピーク高さの大きな幾つかについては、エタノールの分解に由来すると思われるピークである。E2の分解に由来する反応中間体のピークもいくつか検出されたが、それらの経時変化を取ってみると、いずれも光照射3時間後にはピークは観測されなくなった。また、そのピーク高さを初期E2のピーク高さと比較してみると、最大で4%となったおり、量的にも多くは存在していないと思われる。

光照射20分後のサンプルをGC/MSで測定した時のGCクロマトグラムを図15に示した。光照射20分後のサンプルのうち、保持時間の短い（10分以下の）ピークについては、そのマススペクトル（MS）解析より、エタノール分解に由来するピークか、又は、不純物の分解に由来する構造体のピークではないかと推測される。E2由来と思われるピークで、ステロイド骨格を保持していると思われるピーク3つについて、そのマススペクトルを図17に示した。さらに、E2のマススペクトルについても、そのマススペクトルを示した。さらに文献<sup>1,2,3)</sup>を元に、E2のマススペクトルのフラグメントそれぞれについて、予想される構造を同じ図中に示した。このE2のマススペクトルに生じるフラグメント及び文献<sup>1,2)</sup>を参考に、反応中間体の3つのマススペクトルについての解析を行った。

まずピーク①について、ライブラリより $10\epsilon$ -17 $\beta$ -ジヒドロキシ,1,4-エストラジエン-3-オン（図17ピーク①右上）がこのピークを示す構造体と推定された。このマススペクトルのそれぞれのフラグメントについて考察してみると、

- (1)  $M/Z=124$ 、 $147$ 、 $173$ 等のピークより基本的にステロイド構造を有していることが推定される。また、その特徴より、分子量は $288$  (M) となっていることが予想される。
- (2) ステロイド構造の、B環（図12）の消失によると思われる $M/Z=244$ のピークが見られる。
- (3)  $M/Z=246$  (M-42) のピークは、親分子より、ketene ( $CH_2=C=O$ ) が消失したものと予想される。これは、A環の $\alpha$ 、 $\beta$ 不飽和ケトンに特異的なピークである。
- (4)  $\alpha$ 、 $\beta$ 不飽和ケトンが、B環に二重結合やC6、C11位（図12）にヒドロキシル基が存在する時の特徴であるフラグメントの消失がないなどの特徴が挙げられる。これらの特徴は、ライブラリより推定された構造体の正しさを否定するものではない。

ピーク②、③についての詳細な検討については、現時点ではできていない。しかし、ライブラ

りによる推定では男性ホルモンであるテストステロンか、それに似た構造体（E2の3位のヒドロキシル基がカルボニル基に変換された構造体）が類似度上位にランクされている。そこで、ピーク②、③のマススペクトルとテストステロンのマススペクトルとを比較してみると、一致している部分が非常に多い（図18）。よって、ピーク②、③の構造としては、E2の3位のヒドロキシル基がカルボニル基に変化した構造の可能性が高いものと考えられる。

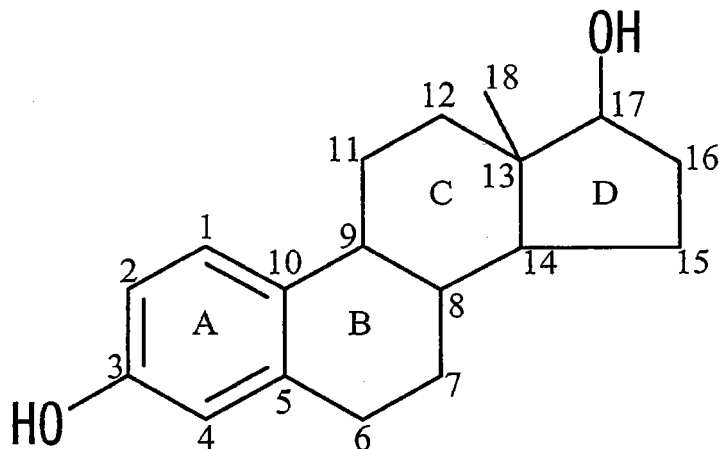


図12 ステロイド構造の各環の名称と炭素番号

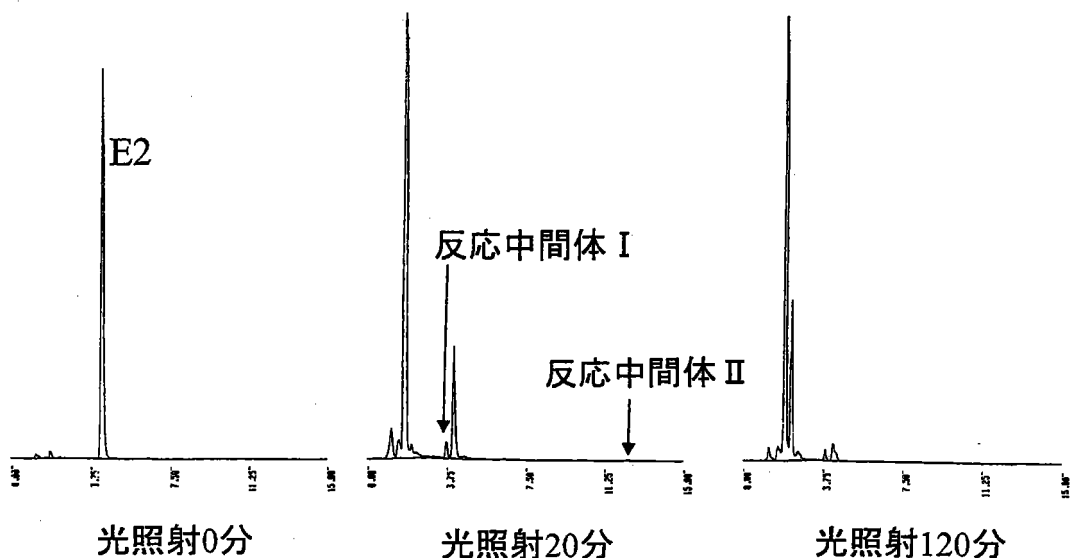


図13 濃縮した $10^{-6}$  MのE2のHPLC(UV検出器)のクロマトグラム

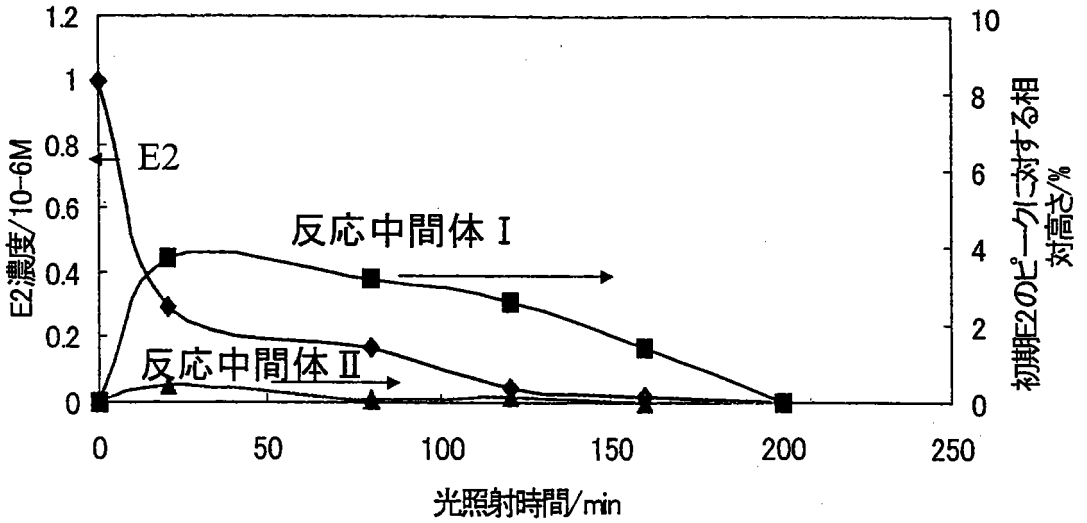


図14 濃縮した $10^{-6} \text{ M}$ のE2の反応中間体の紫外光照射時の量の経時変化

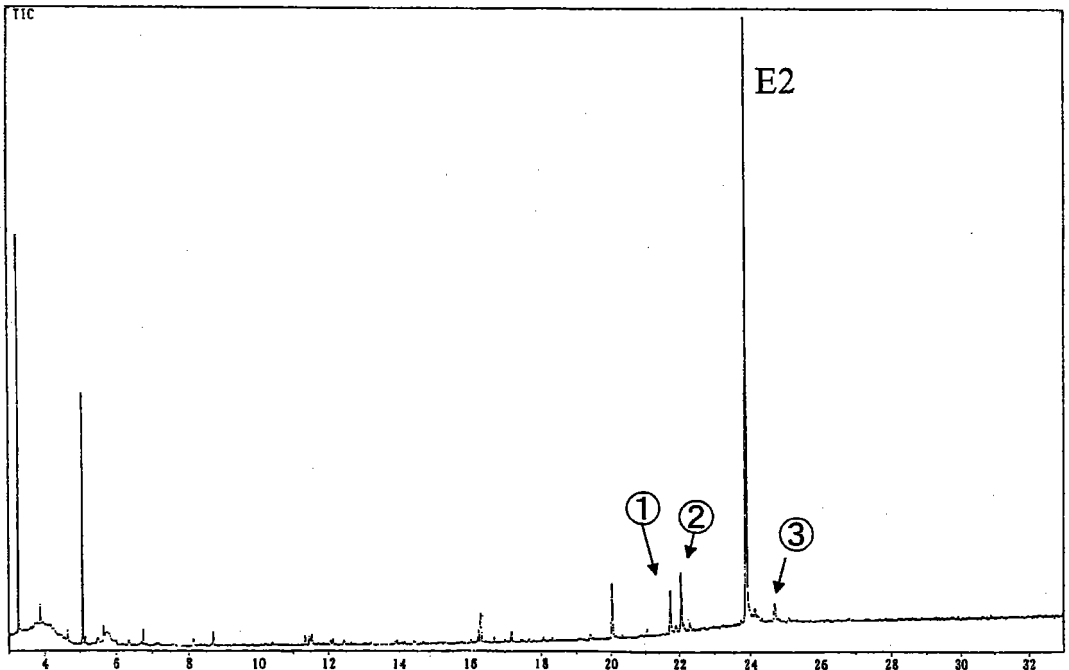


図15 濃縮した $10^{-6} \text{ M}$ のE2の光照射20分後のGC/MSクロマトグラム

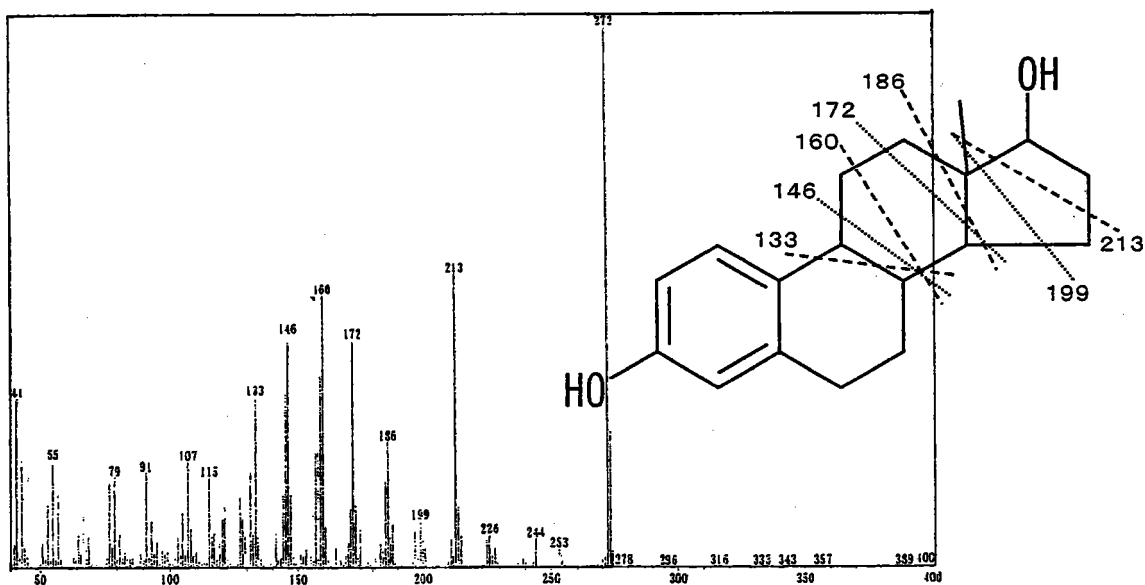
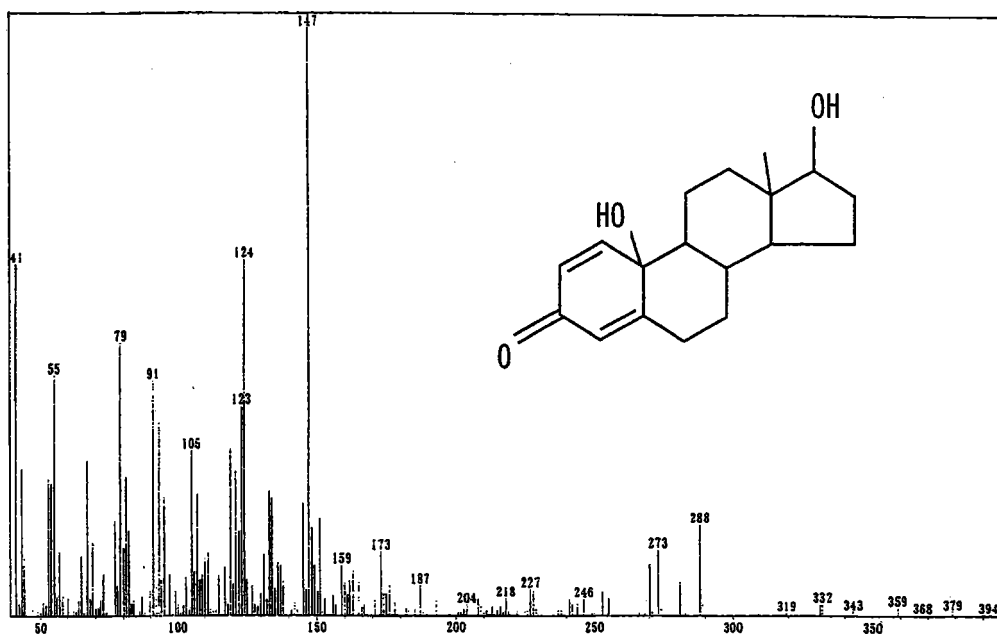
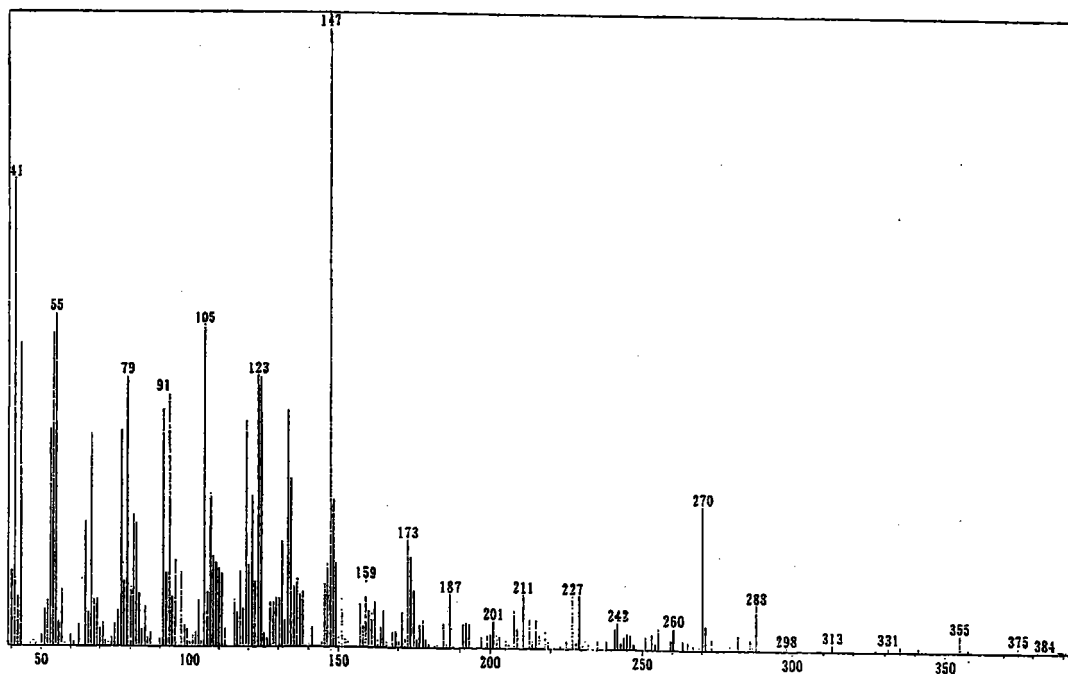


図16 E2のマススペクトル

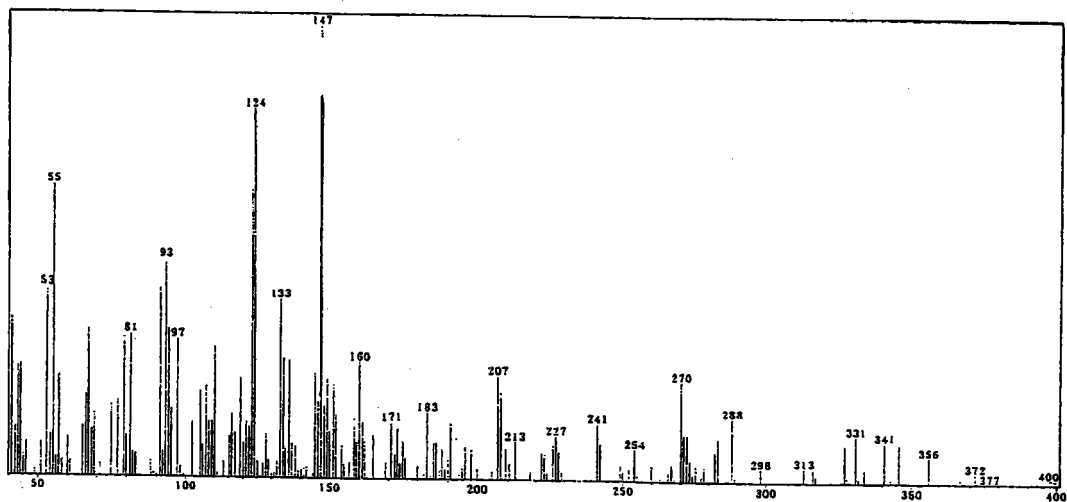


ピーク①

図17 反応中間体のマススペクトル



ピーク②



ピーク③

図17 反応中間体のマススペクトルム 続き



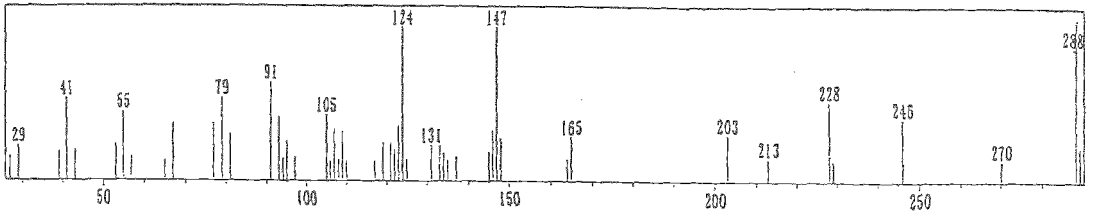
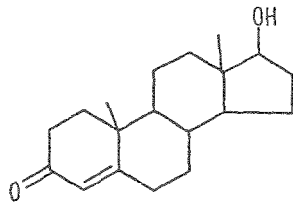


図18 テストステロンの構造(上)とマススペクトル

#### 4) 分子軌道計算

Gaussian98を用いてE2の分子軌道計算を行い、E2の最適化構造やフロンティア電子密度を算出した。HOMO（最高被占軌道）、LUMO（最低空軌道）を分子構造描画ソフトmoldenを用い図19に3次元表示した。

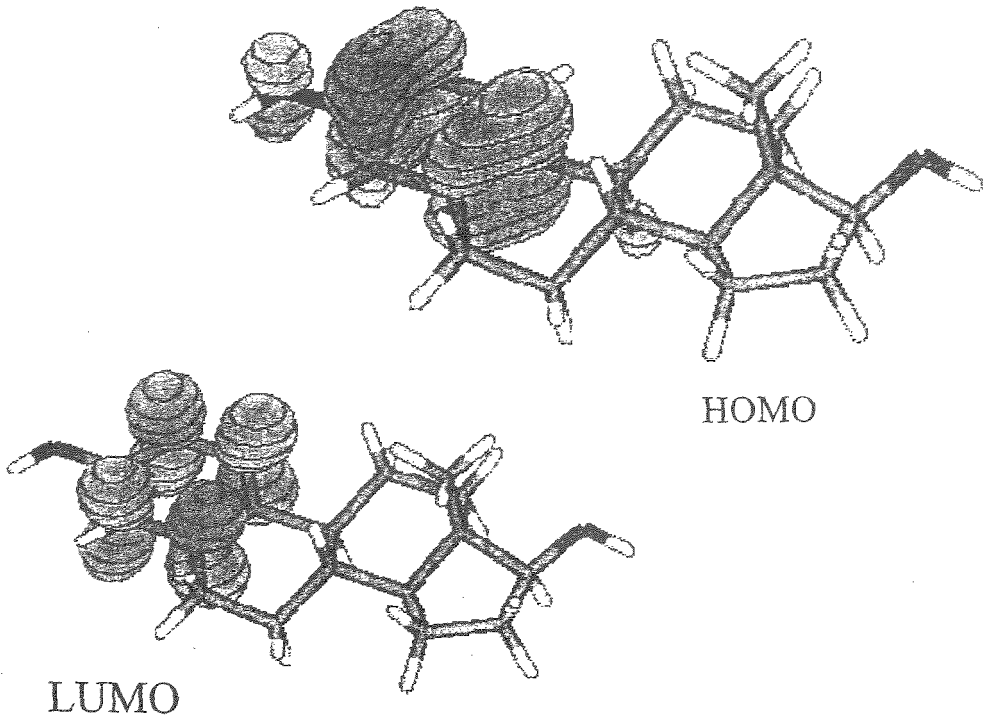


図19 E2のHOMO、LUMOの軌道の3次元表示

酸化チタン光触媒反応は、一種のラジカル反応とみなすことができるため、反応に関わるフロンティア電子としては、HOMOとLUMOの電子密度の和として表される。E2のフロンティア電子密度を計算したものを図20に示した。その結果、E2のHOMOおよびLUMOの電子はE2のA環に極端に偏っていることが確認された。酸化チタン光触媒に紫外光照射により生じたラジカル種が、これらの原子から攻撃していくことが予想される。

酸化チタン光触媒反応では、 $h^+$ が直接反応に関わる場合もある。この場合は、求電子的反応とみなせるため、フロンティア電子密度としては、HOMOの電子密度を計算するのが適当である。

フロンティア電子密度

1 C	0.35	11 C	0.0073
2 C	0.43	12 C	0.0012
3 C	0.18	13 C	0.00061
4 C	0.36	14 C	0.0011
5 C	0.43	15 C	0.00017
6 C	0.004	16 C	0.000076
7 C	0.0023	17 C	0.000074
8 C	0.0045	18 C	0.000053
9 C	0.0077	1 O	0.18
10 C	0.25	2 O	0.0000084

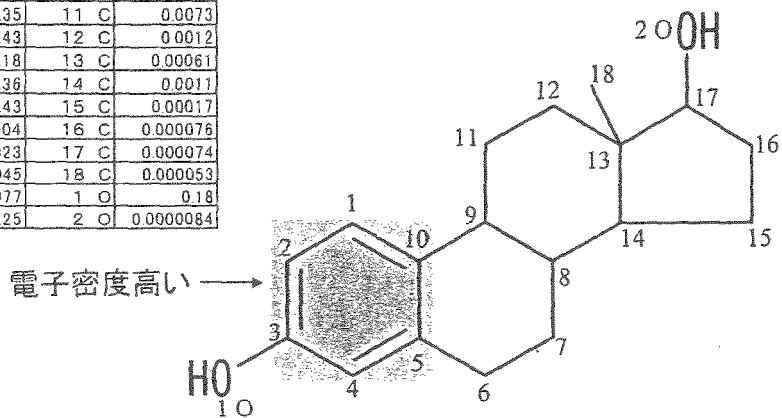


図20 ラジカル反応におけるE2のフロンティア電子密度

フロンティア電子密度

1C	0.02	11C	0.007172
2C	0.1193	12C	0.001023
3C	0.1786	13C	0.0005204
4C	0.06137	14C	0.000804
5C	0.08313	15C	0.00007568
6C	0.001912	16C	0.00007249
7C	0.0006	17C	0.00005269
8C	0.004	18C	0.00005269
9C	0.007533	1 O	0.1824
10C	0.2526	2 O	0.000005817

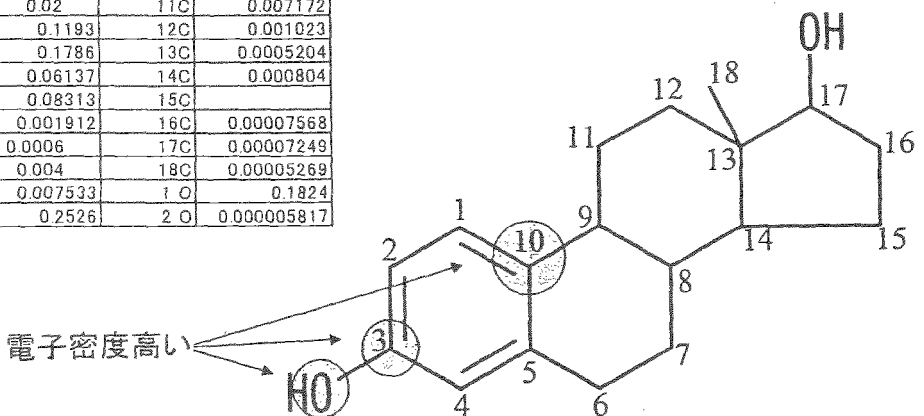


図21 求電子的反応におけるE2のフロンティア電子密度 (HOMOの電子密度)

**Table 1** Frontier electron densities (FED) on atoms of E2 calculated by using Gaussian 98 program with the STO-3G basis set at the level of the unrestricted Hartree-Fock.

Atom <sup>a</sup>	2FED <sub>HOMO</sub> <sup>2</sup>	FED <sub>HOMO</sub> <sup>2</sup> + FED <sub>LUMO</sub> <sup>2</sup>
C1	0.100	0.333
C2	0.210	0.448
C3	0.364	0.189
C4	0.153	0.345
C5	0.110	0.431
C6	0.003	0.003
C7	0.001	0.002
C8	0.009	0.005
C9	0.015	0.008
C10	0.508	0.258
C11	0.014	0.007
C12	0.002	0.001
C13	0.000	0.000
C14	0.002	0.001
C15	0.000	0.000
C16	0.000	0.000
C17	0.000	0.000
C18	0.000	0.000
O3	0.374	0.188
O17	0.000	0.000

<sup>a</sup>See Figure 12 for atom numbering.

## 5) 反応機構

### 5-1) GC/MS測定結果に基づく予想

GC/MSを用いた反応中間体の同定および分子軌道計算によるフロンティア電子密度の計算結果(図20)に基づき、酸化チタン光触媒反応によるE2分解の反応経路を予想した。

反応には紫外光照射により生じるヒドロキシラジカルが関与すると考え、このラジカル種が分子軌道計算により算出された、フロンティア電子密度の高いベンゼン環を形成する炭素を攻撃し、図22に示したような種々の過程を経て、GC/MSで推測した構造体まで反応が進む。

### 5-2) 理論からの予想

GC/MSクロマトグラムには、反応中間体として、カルボキシル基を含む構造体は検出されていないが、アルコールが酸化される場合、ケトンからカルボン酸へ酸化が進んでいくことが容易に想像できる。検出されなかったのは、カラムの特性上カルボン酸は検出されなくなっているためである。カルボキシル基を含む構造体には、サンプルにTMS化剤を加えて熱するなどの処理を加えて誘導体化し、GC/MSに検出される構造体に変化させる必要がある。誘導体化を施したサンプルの測定については、反応中間体としてエストロゲン活性を有する可能性のあるステロイド構造を有しているままの構造体しか検討の対象としていなかったため、まだ測定していない。そこで、分子軌道計算および反応機構の理論を踏まえ反応機構を予想する。

不均一系光触媒反応の場合、TiO<sub>2</sub>粉末を含んだ溶液系における有機物の光酸化過程には2つの反応機構が考えられる。一つは、Valence Bandのh<sup>+</sup>と、H<sub>2</sub>Oにより生じたOH<sup>-</sup>との酸化チタン表面上における反応によって生じた・OHが有機物を攻撃していく反応である。もう一つは、h<sup>+</sup>と有機物との直接的な反応である。しかし、どちらの反応も生成する反応中間体は同じである場合が多いため、どちらの反応で進んでいるのか、生成物の比較から区別することはできない。

酸化チタン光触媒反応による有機物の分解は、ラッセル反応<sup>4)</sup>により進行することがほぼ正しいとされていることに注目し、ラッセル反応を元に、反応機構の予測を行っている報告<sup>5, 6, 7)</sup>を参考にして反応機構の予測を行った。

#### 5-2-1) ヒドロキシラジカルの関与する反応

反応が始まる第一段階としてヒドロキシラジカルが関与する場合、考慮すべきフロンティア電子密度は、ラジカル反応におけるそれ、つまりHOMOの電子密度+LUMOの電子密度(図20)である。その場合の予想される反応機構は図24の4を経由する。

5-2-2) 正孔の関わる反応

反応の始まる第一段階として正孔 ( $h^+$ ) が関わる場合、考慮すべきフロンティア電子密度は、求電子的反応におけるそれ、つまりHOMOの電子密度 (図21) である。その場合の予想される反応機構は図24の1と2を経由する。反応機構をまとめると図24のようになる。

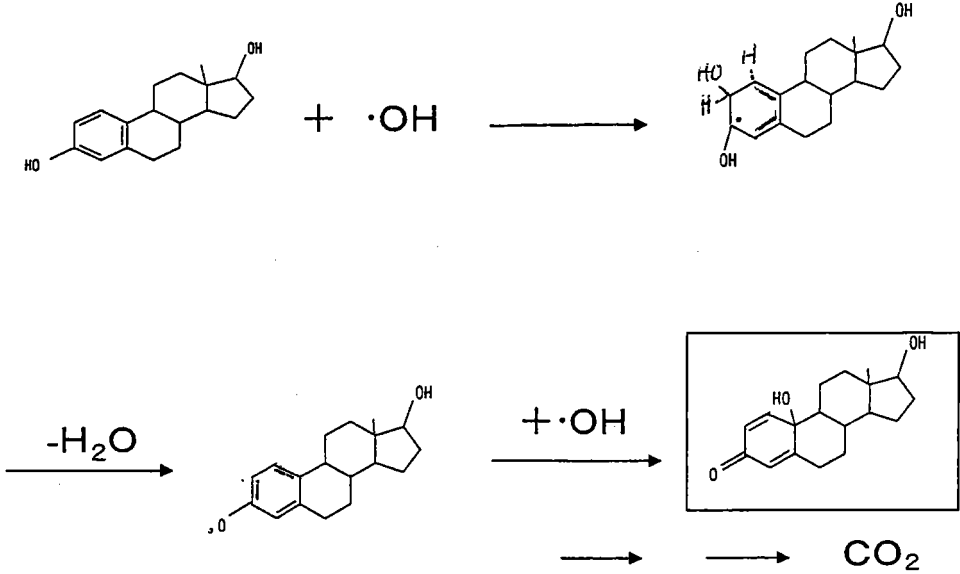


図22 GC/MSで推測した構造体を考慮した、E2分解の予想反応経路

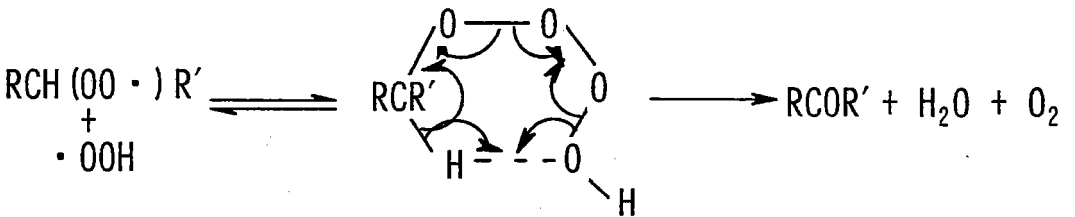


図23 ラッセル反応のメカニズム

## 6) エストロゲン活性発現機構とその低減

卵巣や精巣、甲状腺などのホルモン分泌器官から血液などを通して運ばれてきたホルモンは、標的細胞の核内に入ると受容体と結合して二量体を形成し、これがDNAの応答配列に結合することで、最終的にホルモン化を示す。近年の分子生物学の進歩により、ホルモンと受容体との結合の様子がわかるようになってきている。

最近、E<sub>2</sub>と結合したエストロゲンレセプターの結晶構造解析が行われた。<sup>8)</sup> E<sub>2</sub>はエストロゲンレセプターと

- (1) A環のヒドロキシル基とグルタミンのカルボキシル基、アルギニンのグアニジニウム基、および水との水素結合
- (2) D環のヒドロキシル基とヒスチジンとの水素結合
- (3) A,B,D環を取り巻くタンパク質の疎水性部分との相互作用により結合

して、エネルギーのより低い構造をとっている。E<sub>2</sub>がエストロゲンレセプターに結合する穴は450Å<sup>3</sup>で、E<sub>2</sub>の体積の約2倍となっている。よって、A、D環が存在し、水素結合が可能で、残った部分が疎水性結合が可能な化学物質ならば、E<sub>2</sub>様の結合をすることが可能であることが予測される。コンピュータを用いて、内分泌攪乱物質の、受容体との結合性を定量的に調べる試みもなされており<sup>9)</sup>、ビスフェノールAなどの内分泌攪乱物質と受容体との結合性についての議論もされている。

今回、反応中間体として推定した構造(10ε-17β-ジヒドロキシ,1,4-エストラジエン-3-オン、図24D E O)は、E<sub>2</sub>のエストロゲン受容体との結合に深く関わるA環の3位のヒドロキシル基がカルボニル基に変化してしまっており、しかも10位の炭素に親水性のヒドロキシル基が付加してしまっており、取り巻くタンパク質の疎水性部分との相互作用もできにくくなってしまっているため、エストロゲン活性発現は大部分抑制されていることが予測される。

## 7) エストロゲン活性評価

エタノールに溶かしたE<sub>2</sub>を水で希釈して調製した10<sup>-6</sup>MのE<sub>2</sub>水溶液、および、反応中間体のエストロゲン活性を評価するために、その溶液に酸化チタン粉末を1g/L加えて、紫外光を20分間照射した溶液のエストロゲン活性を評価し、それぞれの濃度依存性を図27に示した。反応中間体の評価として、光照射20分後のサンプルを用いたのは、光照射20分後に最も反応中間体が存在すると予想されるためである(図14)。

内分泌攪乱物質は、エストロゲン様作用を示す際、それぞれの物質に特有の濃度依存性を示す(この曲線をdose response curveという)。<sup>10)</sup> E<sub>2</sub>は10<sup>-9</sup>M付近で最も高いエストロゲン活性を示すが、分解により生じた反応中間体がE<sub>2</sub>と同様にある濃度で特異的にエストロゲン活性を示

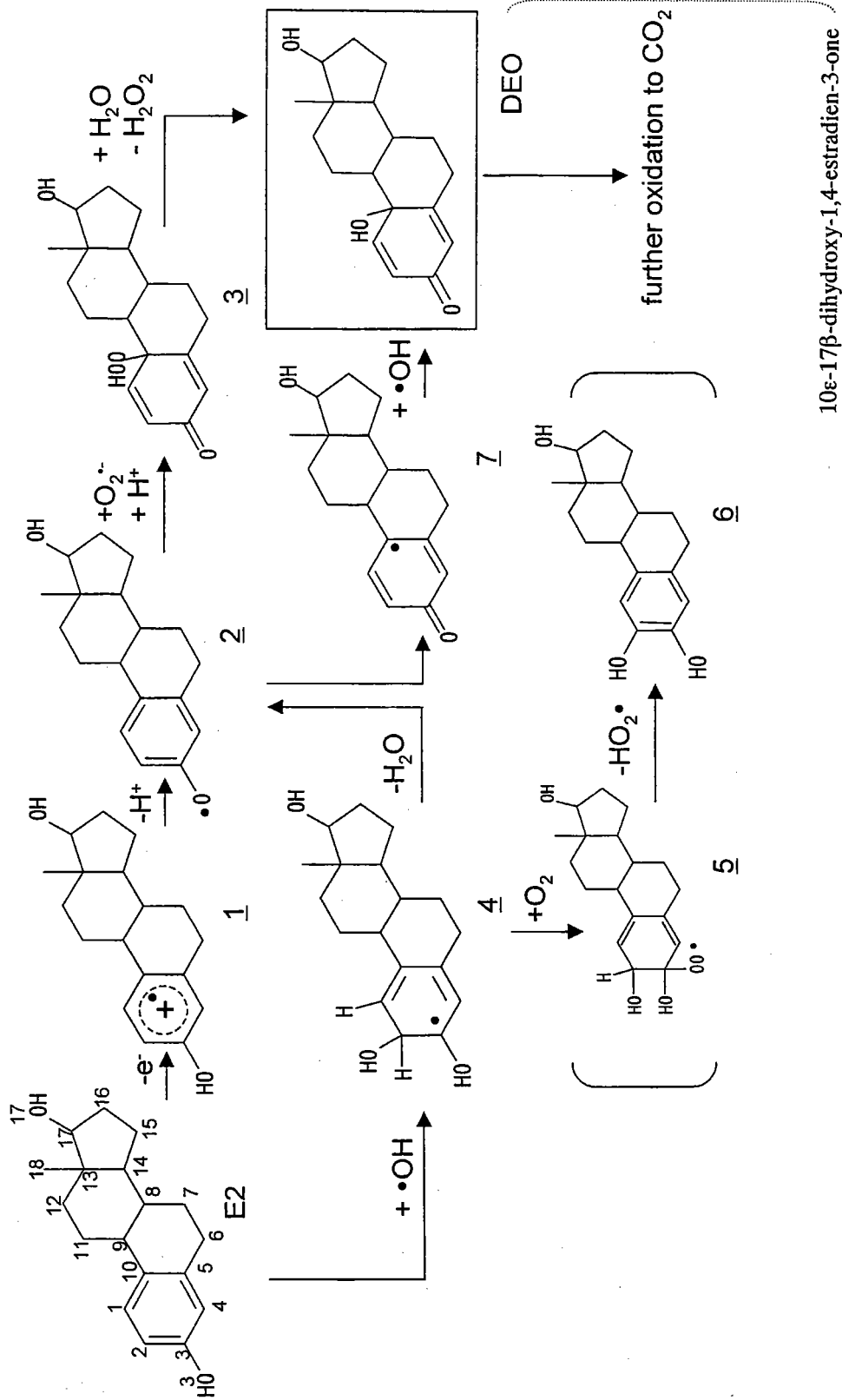


图24 予想反応経路

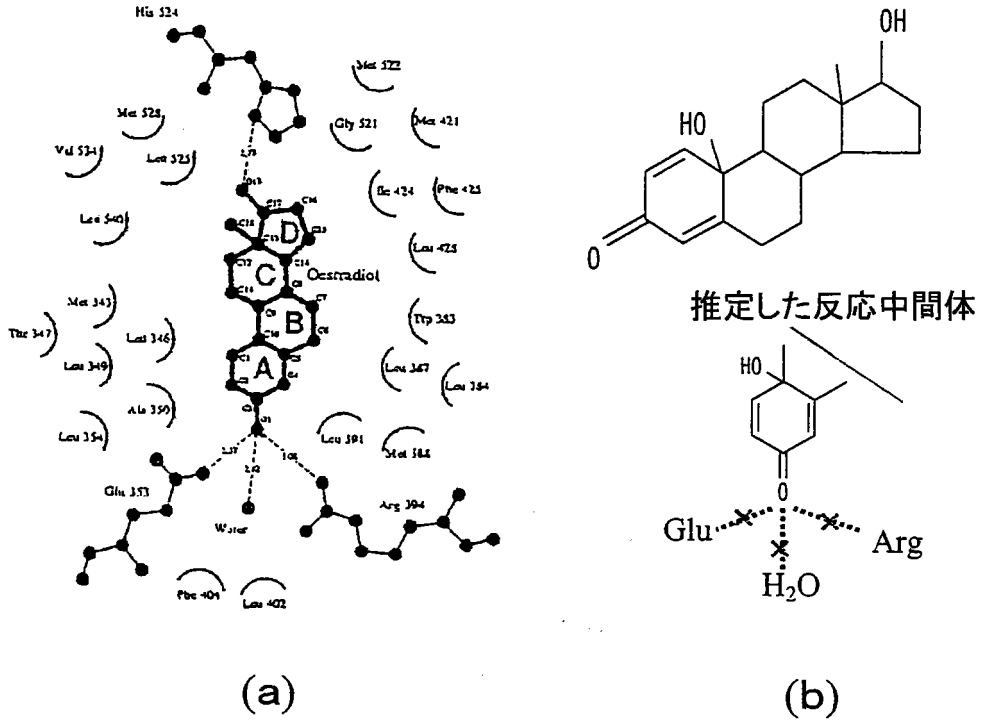


図25 (a) エストロゲン活性発現の模式図 (b) 活性低減の推定図

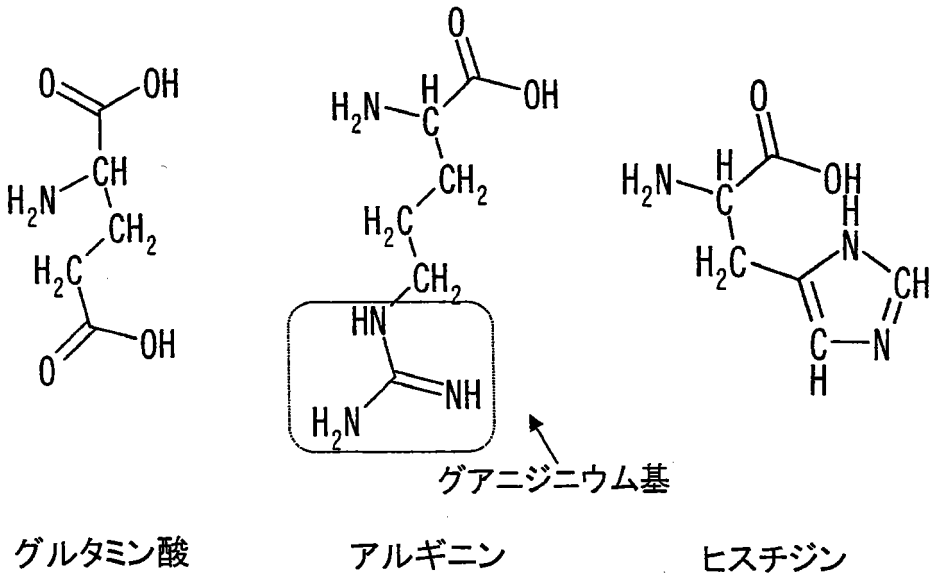


図26 エストロゲンと受容体との結合に関与するタンパク質群



すならば、光照射20分後のサンプルのdose response curveは光を照射しないサンプルよりも活性が高くなる、あるいは、他にピークが生じる、といった現象を示すはずである。測定の結果、その様な現象を示していないことが示されたので、酸化チタン光触媒反応によるE2の分解過程において、反応中間体にエストロゲン用作用を示す物質は生じていないといえることができる。

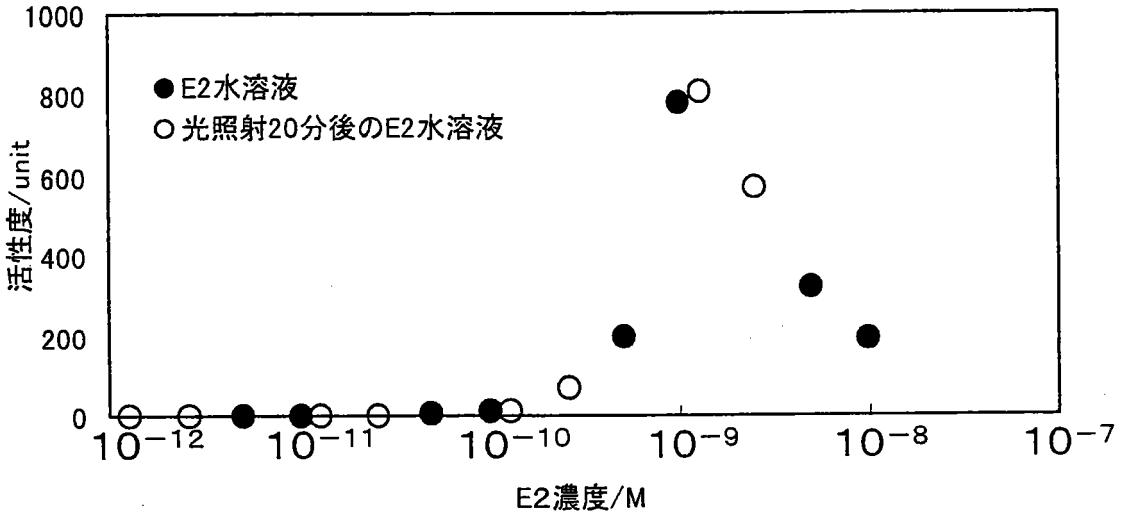


図27 E2のエストロゲン活性の濃度依存性

#### IV-4 まとめ

$10^{-6}$  MのE2に酸化チタン粉末を加えて紫外光を照射すると、1時間で99%以上を分解することができた。別途アルカリに溶かしてから中和したサンプルを用いて計測したCO<sub>2</sub>生成量測定より、E2以外に有機物を含まない系では、3時間でE2は完全にCO<sub>2</sub>まで分解されていることが確認された。

エタノールに溶かした $10^{-6}$  MのE2溶液を濃縮したサンプルについてHPLC及びGC/MS測定により反応中間体の定性及び量の経時変化を観察したところ、反応中間体としてはE2の3位のヒドロキシル基がカルボニル基に変化した構造体が推定された。また、反応中間体のいずれの成分も、紫外光照射3時間後には検出されなくなった。また、ここで推測した構造体と、分子軌道計算により算出したフロンティア電子密度より、反応の初期段階についての反応機構を予測することができた。

反応中間体のエストロゲン活性を評価したところ、反応中間体は、特にエストロゲン活性を有していないことがわかった。

以上の結果より、酸化チタン光触媒反応により17 $\beta$ -エストラジオールは二次的に毒性を発生することなく、完全に分解・浄化できる可能性を示すことができた。

#### IV-5 参考文献

- 1) M. Seifert, G. Brenner-Weiss, S. Haindl, M. Nusser, U. Obst, B. Hock, Fresenius J. Analytical Chem., **363**, 767-770 (1999).
- 2) K. Biemann, Mass Spectrometry McGraw-Hill Book Company Inc. (1962).
- 3) H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry, Hold-Day Inc. (1964).
- 4) G. A. Russell, J. American Chem. Society, **79**, 3871-3877 (1957).
- 5) V. Romeas, P. Pichat, C. Guillard, T. Chopin, C. Lehaut, Industrial and Engineering Chem. Res., **38**, 3837-3885 (1999).
- 6) O. d'Henezzel, P. Pichat, D. F. Ollis, J. Photochemistry and Photobiology A: Chem., **118**, 197-204 (1998).
- 7) L. Cermenati, P. Pichat, C. Guillard, A. Albini, J. Phys. Chem. B, **101**, 2650-2658 (1997).
- 8) A. M. Brzozowski, A. C. W. Pike, Z. Dauter, R. E. Hubbard, T. Bonn, O. Engstrom, L. Oehman, G. L. Greene, J.-A. Gustafsson, & M. Carlquist, Nature, **389**, 753-758 (1997).
- 9) C. L. Waller, T. I. Oprea, K. Chae, H. K. Park, K. S. Korach, S. C. Laws, T. E. Wiese, W. R. Kelce, L. E. Gray Jr., Chemical Research in Toxicology, **9**, 1240-1248 (1996).
- 10) K. W. Gaido, L. S. Lenonard, S. Lovell, J. C. Gould, D. Babai, C. J. Portier, D. P. McDonnell, Toxicology and Applied Pharmacology, **143**, 205-212 (1997).

## 第 V 章

# 固定化酸化チタン光触媒による 内分泌攪乱化学物質の分解のモデル実験

## V-1 はじめに

河川中の内分泌攪乱化学物質については、人畜由来の17-βエストラジオール(E2)<sup>1)</sup>やエストロン(E1)などエストロゲン活性をもつ物質が、下水処理場排水で減少率が悪く、その対策が求められている。特に建設省による下水処理場調査では、流入下水と放流水の比較で、人畜由来の17β-エストラジオールは減少率が中央値で約70%と悪く、その対策が課題になっている。内分泌攪乱化学物質の分解のモデル実験としてビスフェノールAと17-βエストラジオールを主に用い、エストロンについても分解実験を行った。

酸化チタン光触媒は、汚染有機物質を二酸化炭素まで分解できるので最近注目を集めている。<sup>2~5)</sup> 酸化チタン光触媒粉末を用いた内分泌攪乱化学物質の分解の研究がなされている。<sup>6~10)</sup> 水中の極微量の内分泌攪乱化学物質などを分解するのに適している。<sup>6~8)</sup> 酸化チタン光触媒粉末を用いると、分解後に溶液から酸化チタンを分離する操作が必要になる。酸化チタンを分離する操作が不要な固定化酸化チタン光触媒が便利であるが、水中では分解速度が遅いという欠点があった。

そこで、光触媒と水中の極微量の内分泌攪乱化学物質との接触をどうすれば良くすることができ、分解速度を向上させることができるようになるか検討した。光触媒表面への水の物質移動について調べ、光触媒の単位水体積中の比表面積、水流の速度、水温との関係などを調べた。短時間に分解できる光触媒水処理装置を工夫した。

ダイオキシン類については、公共用水域の水質の全国平均は約0.40 pg-TEQ/L(平成10年度)であった。<sup>11)</sup> 水質環境基準値が1 pg-TEQ/Lに設定されたが、基準値よりかなり高い場所(調布市の多摩川原橋3.5 pg-TEQ/L、横浜市栄区境川水系いたち川橋4.7 pg-TEQ/L)もあり、廃棄物焼却施設の排水処理を改善することが緊急の課題になっている。そこで、ダイオキシン類の類似物質で、しかも内分泌攪乱化学物質の疑いのある物質にリストアップされている2,4-ジクロロフェノールについての分解実験も行った。

## V-2 実験方法

分解方式として、3つの方式を試した。(1)水を攪拌する。(2)光触媒担持の目開きシートを回転する。(3)光触媒担持の目開きシートを上下往復運動する。また装置としてはそれぞれの方式にいろいろな容器で試した。

### 分解方式1(水の攪拌)

水槽とマグネチックスターラー、メスシリンダーとロータリーポンプ、洗濯機とスクリュー

分解方式2 (シートの回転)

ビーカー、ポリタンク

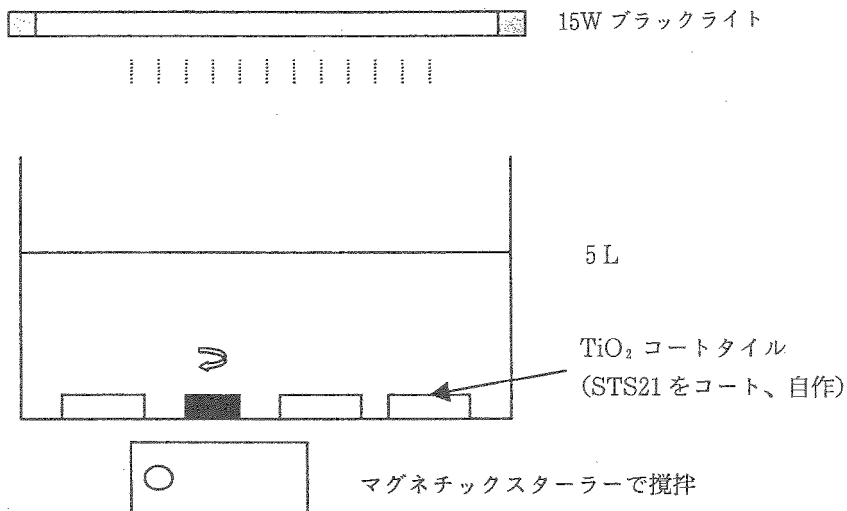
分解方式3 (シートの上下往復運動)

0.5Lビーカー、5Lビーカー、洗濯機、30L水槽

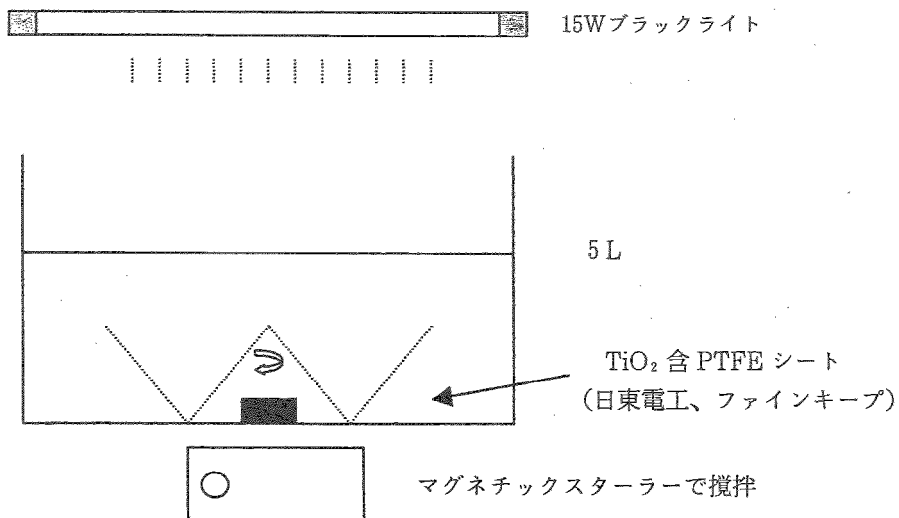
## (1) 水の攪拌

### 1) 水槽とマグネチックスターラー

装置1. (タイル)



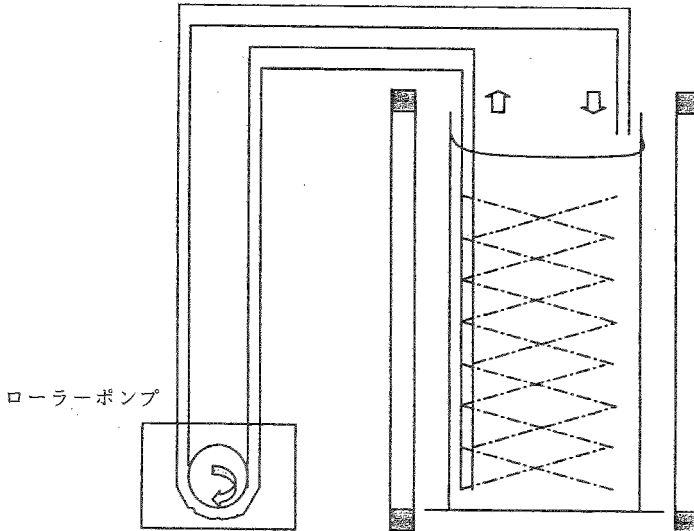
装置2. (目開きシート)



## 2) 2Lガラス製メスシリンダー

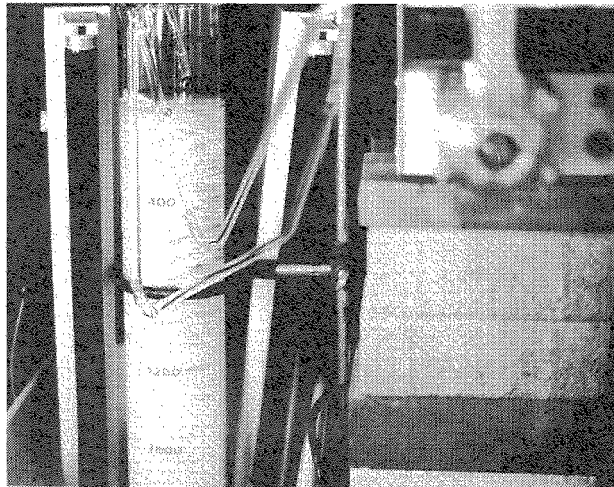
2 L ガラス製メスシリンダーに、TiO<sub>2</sub> 光触媒を担持した PTFE メッシュシート（日東電工 KK のファインキープ、網目が大きい PFG-S10、網目が小さい PFG-S20）をつめ、ビスフェノールA、17β-エストラジオール、2,4-ジクロロフェノールの各溶液（90 ppb）を入れた。ローラーポンプで循環させ、2本の15 W ブラックライトを照射し（強度0.24 mW/cm<sup>2</sup>）、HPLC-F1 および HPLC-UV で分解の様子を測定した。対照実験として、固定化酸化チタン光触媒ありで光照射なし、固定化酸化チタン光触媒なしで光照射ありを同時に測定した。

PTFE シート PFG-S10 10×15 cm 2つ折り、20枚



円筒装置は 2 L メスシリンダー、ローラーポンプで循環 170 mL/min（12分間で1巡）

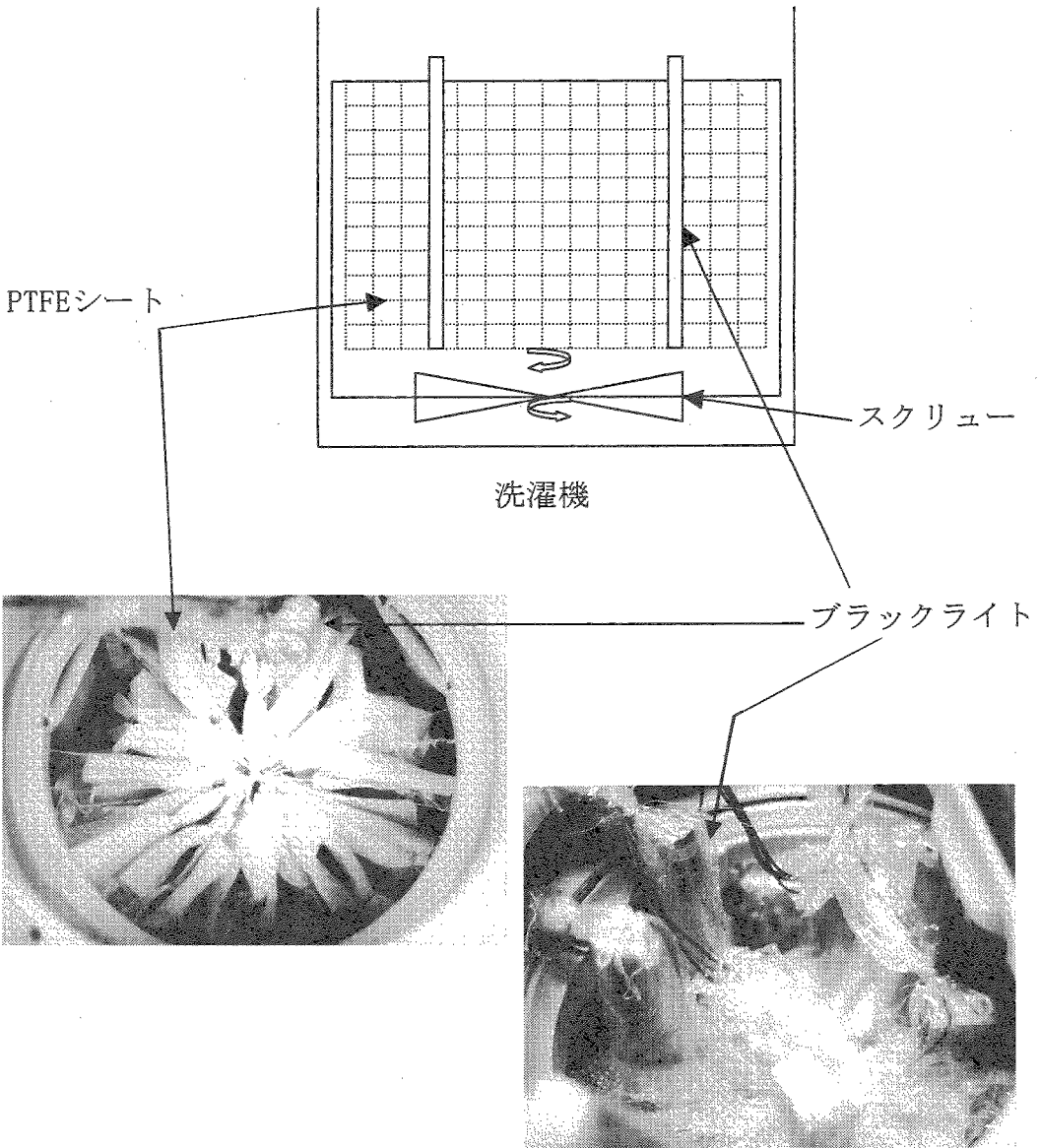
光照射 ブラックライト 15 W 照射強度 0.24 mW/cm<sup>2</sup>



### 3) 7 kg 用洗濯機 (水量61 L)

7 kg 用洗濯機に、 $\text{TiO}_2$  光触媒を担持した PTFE メッシュシート (日東電工 KK のファインキープを放射状に固定し ( $0.29 \text{ cm}^2/\text{ml}$ ))、15Wブラックライト 6 本をシートの中に縦に入れ、動かないように固定した。ただし、ブラックライトとソケットは水に接触しないように、高密度ポリエチレンの袋に 3 重に入れて保護した。

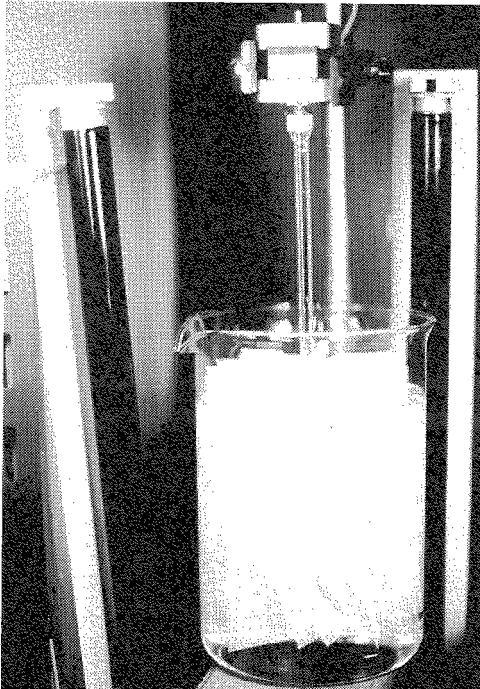
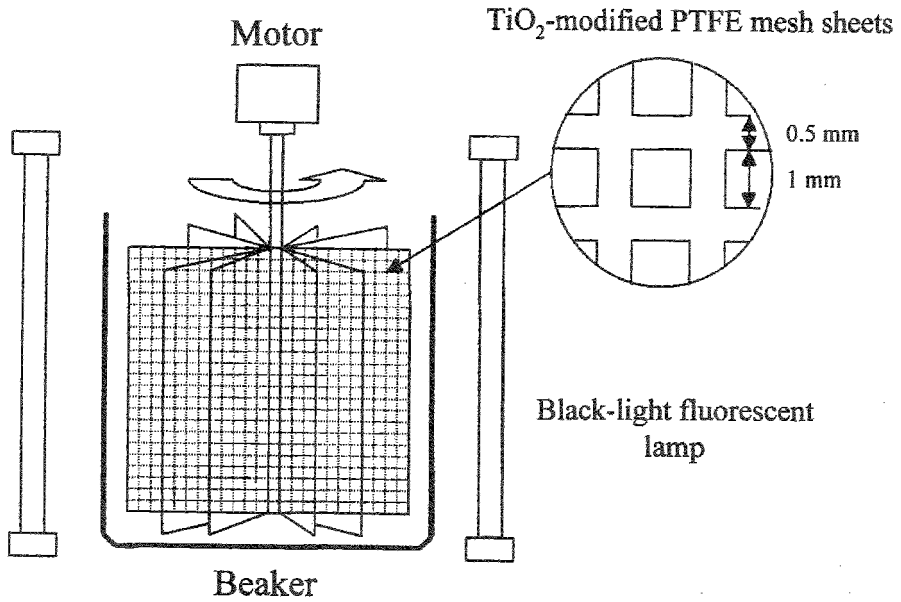
底面にあるスクリューで攪拌した。ただし、勢いが強いと  $\text{TiO}_2$  光触媒を担持した PTFE メッシュシートが壊れるので、標準モードで攪拌した。



## (2) 目開きシートの回転

TiO<sub>2</sub> 光触媒を担持した目開き PTFE メッシュシートと水の接触を効果的にするために、シート自身を回転させた。PTFE メッシュシートは中心軸から放射状に縦に羽状に固定し、軸をモーターで回転させた。

### 1) 2 L ビーカー

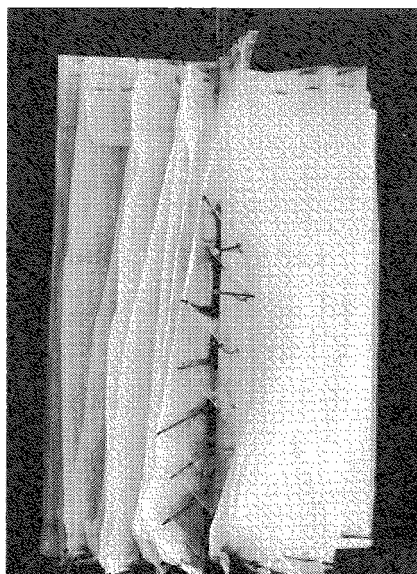
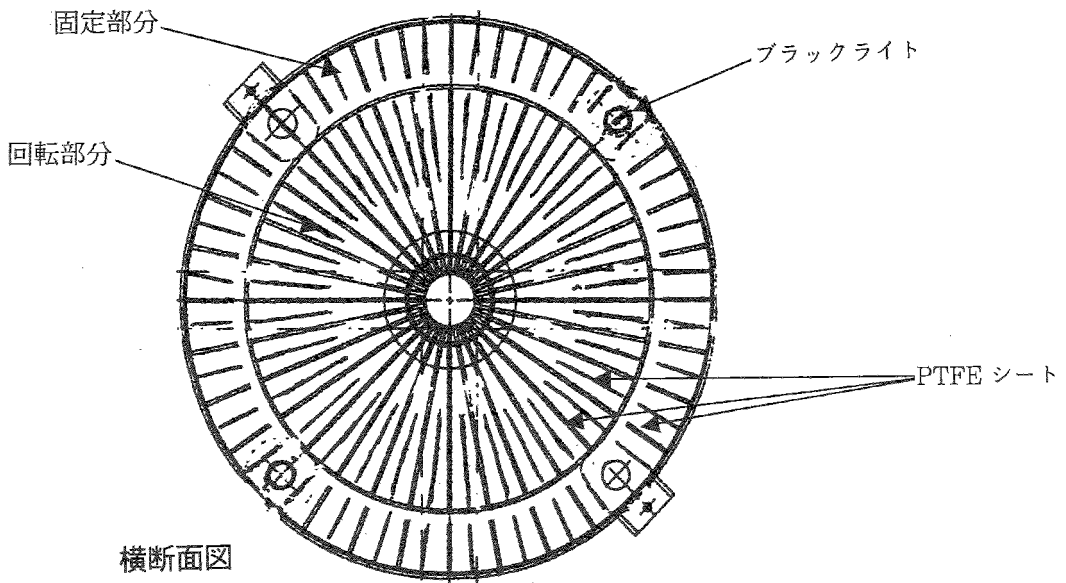




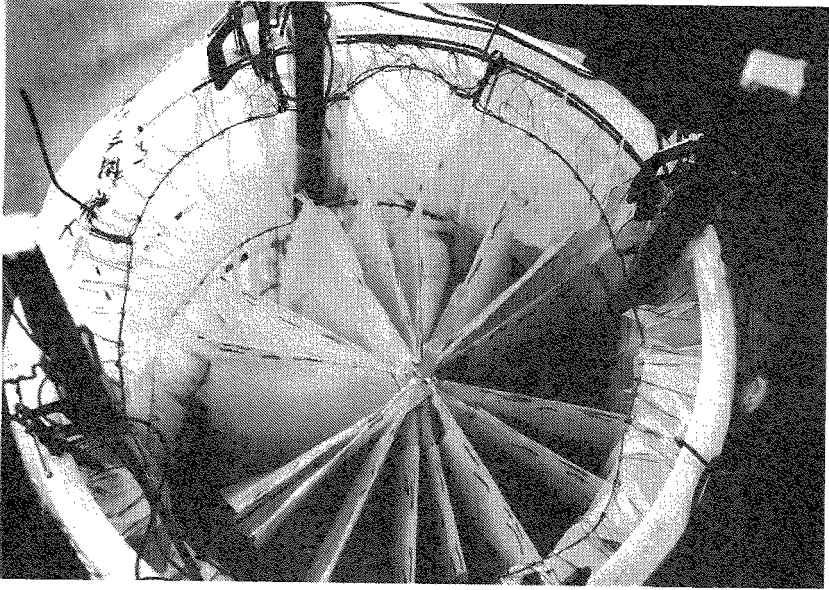
## 2) 300 L 円筒ポリタンク (大型装置)

レバーシブルモーター 5 RK90GU-AWJ、ギヤヘッド 5 GU60KB (オリエンタルモーター KK) を使用し、反転できるようにした。

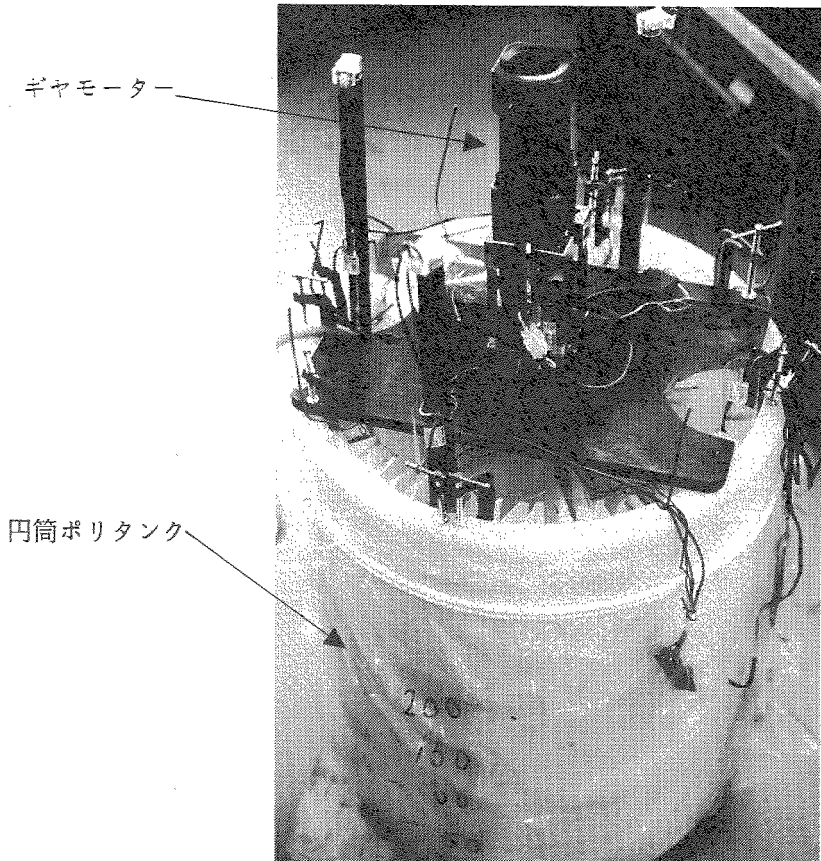
光触媒目突き PTFE シート PFG-S20 (320 mm 幅約 30 m 使用) は回転部分と周囲固定部分に分けた。回転部分は羽根 64 枚 (240 mm 幅 16 枚、160 mm 幅 32 枚、120 mm 幅 16 枚: シートの単位体積中の表面積 (比表面積) 回転部分 0.45  $\text{cm}^2/\text{ml}$ )、周囲固定部分は (80 mm 幅 シートの単位体積中の表面積 (比表面積) 0.34  $\text{cm}^2/\text{ml}$ ) 62 本にした。ブラックライト 40 W (120 cm) 4 本入れた。



回転部分の羽根

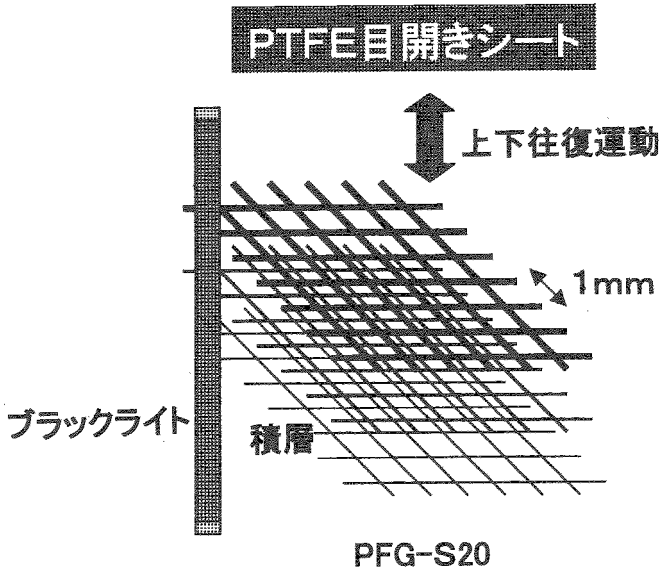


ブラックライトと PTFE シートを組立た様子

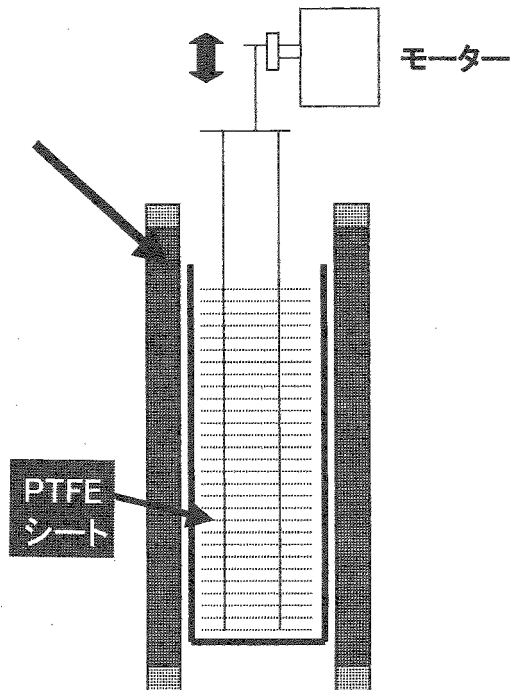


### (3) 目開きシートの上下往復運動

TiO<sub>2</sub> 光触媒を担持した目開き PTFE メッシュシートと水の接触をさらに効果的にするために、シート自身を上下往復運動させた。PTFE メッシュシートは水平に積層し、上下往復運動にはモーターと平歯車を使った。



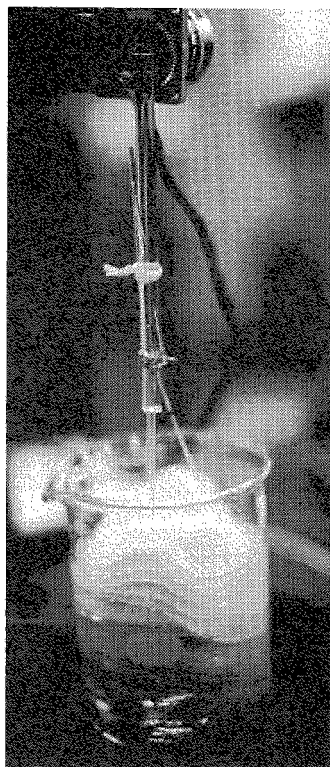
#### 1) ブラックライトを外側から照射



### 1-1) 0.5L ビーカー (BL外側)

0.5L ビーカーでは、酸化チタン光触媒を固定化した目開き PTFE シート(日東電工、PFG-SW20H)を 5 mm 間隔 (シートの単位体積中の比表面積  $1.0 \text{ cm}^2/\text{mL}$ ) に支持棒に固定し、モーターで 60 rpm で 2 cm 上下往復運動させ、ブラックライトを外から照射した ( $1.2 \text{ mW}/\text{cm}^2$ )。

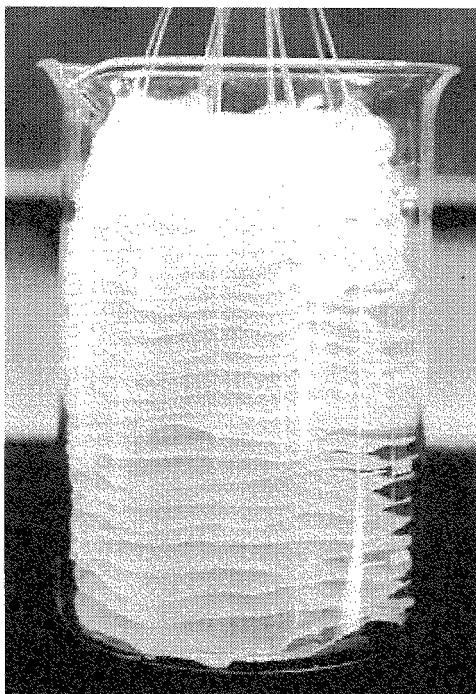
水処理装置：装置は 500 mL ビーカー、  
PTFE シート PFG-SW20H 60 rpm  
2 cm 上下往復運動、



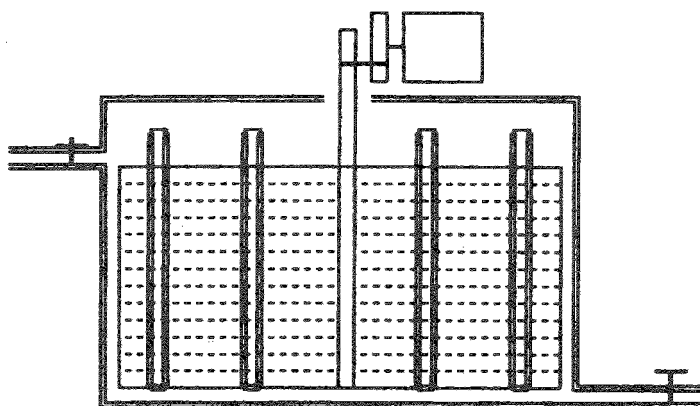
### 1-2) 5L ビーカー (BL外側)

酸化チタン光触媒を固定化した目開き PTFE シート (日東電工、PFG-SW20H) を 10 mm 間隔 (シートの単位体積中の比表面積  $1.0 \text{ cm}^2/\text{mL}$ ) に支持棒に固定した。

ブラックライトを周りに 8 本固定し、外から照射した。

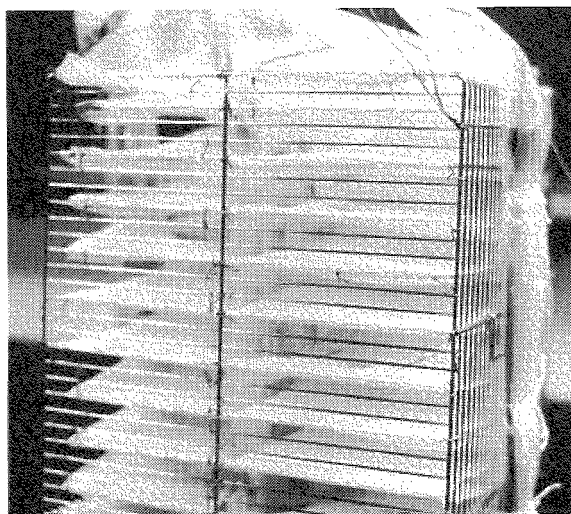


## 2) ブラックライトを水中に入れて内側から照射



### 2-1) 洗濯機（BL内側）

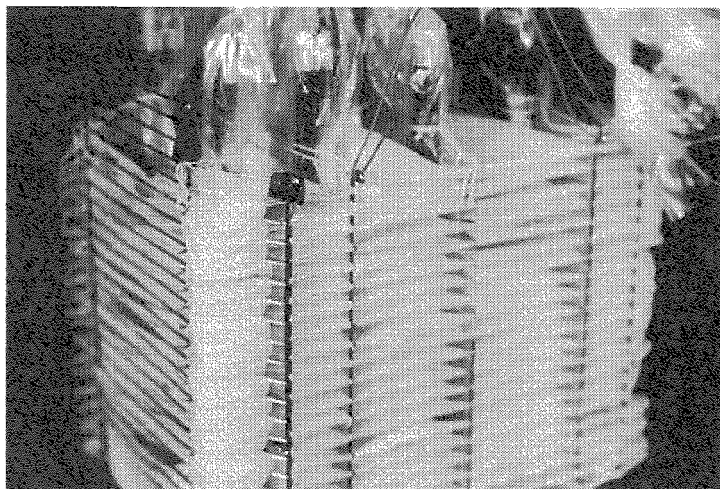
モーター・コントロールユニットセット U S 590-501 C、ギヤヘッド 5 G U 3.6KB（オリエンタルモーター KK）を使用し、平歯車（内側15 mm、外径66 mm：協育歯車工業 KK）を使って往復運動に変え、籠を水中で動かした。



## 2-2) 30 Lの角型水槽 (BL内側)

30 L角形水槽 (水量20 L) を使用した。籠枠 (中型320 mm×240 mm 高さ240 mm 容積20 L) に5 mm 間隔で目開き光触媒 PTFE シート PFG-SW20Hを48 枚水平に5 mm 間隔で固定し (比表面積  $1 \text{ cm}^2/\text{mL}$ )、8 W ブラックライトを12本籠枠の中に垂直に入れ、モーターで籠枠ごと全体を60 rpm で4 cm上下往復運動させた。

PTFE シートと籠



ギヤモーターと角形水槽



## V-3 実験結果と考察

### (1-1) 固定系 タイルと PTFE シート

#### 1) 光触媒タイルとメッシュシートの比較—ビスフェノールAの分解

初期濃度  $4.0 \times 10^{-7}$  mol/l (90 ppb)

5 L 蒸留水 (27 L オールガラス水槽 NS-3M 450×240×300 mm NISSO)

マグネチックスターラーで攪拌 ブラックライト (15 W) の照射強度  $0.24 \text{ mW/cm}^2$

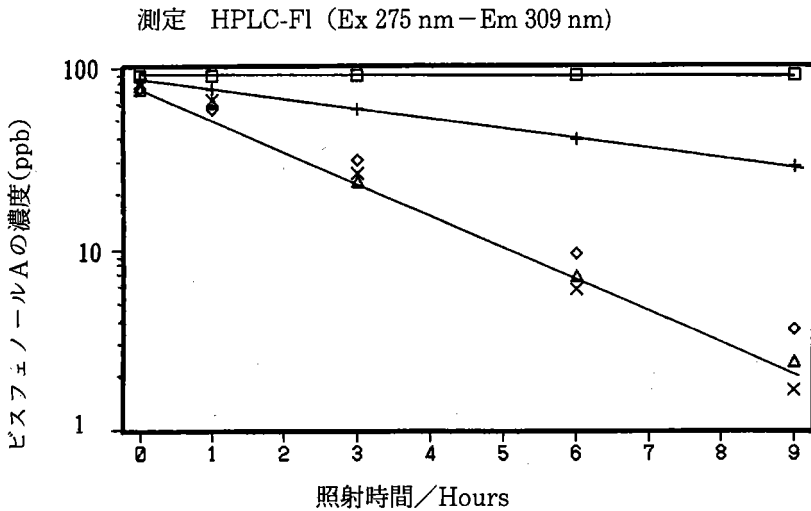


図1 照射時間とビスフェノールAの濃度

- + TiO<sub>2</sub> コート自作タイル (4.5×4.5 cm<sup>2</sup>) 18 枚
- × PTFE 光触媒シート (PTFE を含浸したガラスクロスメッシュ上に TiO<sub>2</sub> 担持—日東電工 KK) 450×100 mm 金網でブリーツ状に加工
- ◇ PTFE 光触媒シート 263×165 mm 金網でブリーツ状に加工
- △ PTFE 光触媒シート 270×180 mm 金網でブリーツ状に加工
- 対照

分解速度はタイルよりメッシュシートの方が約3.5倍速いことがわかった。

#### 2) 17β-エストラジオールの分解

濃度:  $3.7 \times 10^{-6}$  mol/l (1.0 ppm)

装置: 5 L 蒸留水 (27 L オールガラス水槽 450×240×300 mm)、マグネチックスターラーで攪拌

光源：ブラックライト（15 W）の照射強度0.24 mW/cm<sup>2</sup>

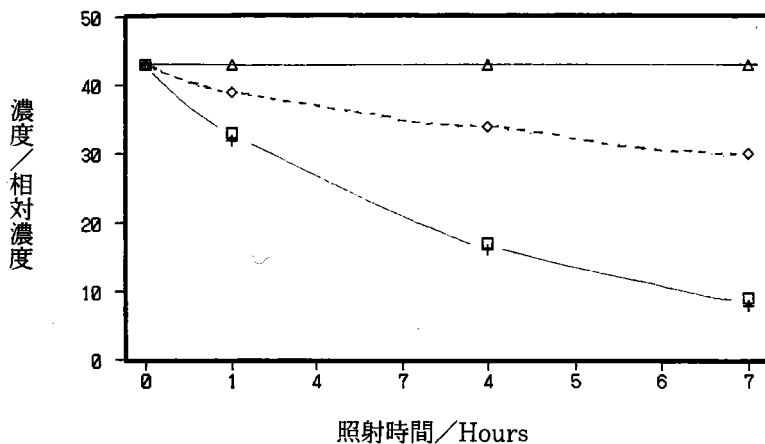
検出：HPLC-FI（Ex 278 nm-Em 307 nm）

固定化酸化チタン光触媒：①自作コートタイル4.5×4.5cm 18枚

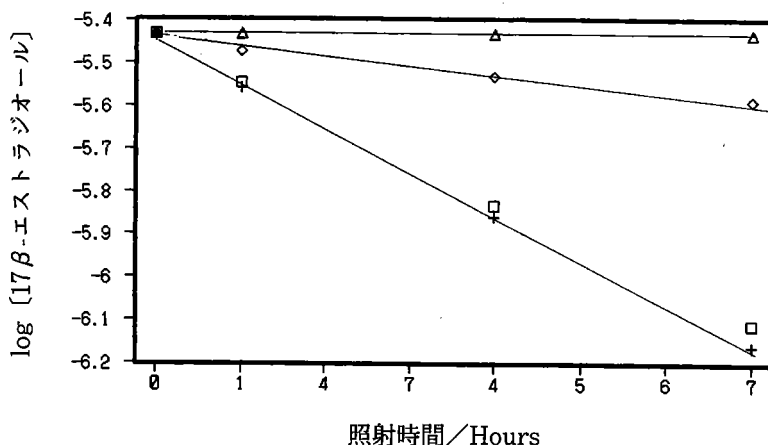
②PTFE シート PFG-S30日東電工 KK プリーツ状

③PTFE シート PFG-S30日東電工 KK 20.0×30.0 cm プリーツ状

④対照



□ ②PTFE + ③PTFE ◇ ①タイル △ ④対照



□ ②PTFE + ③PTFE ◇ ①タイル △ ④対照

図2 光照射と17βエストラジオールの濃度

分解速度は自作コートタイルより PTFE シートの方が速いことがわかった。PTFE シートは目が開いているために、水との接触が良く、速く分解できると考えられる。



## (1-2) PTFE光触媒シートと筒型装置

酸化チタン固定化光触媒で網目状のPTFE光触媒シートを用いた円筒型の処理装置により、単位水体積当たりの表面積を大きくして、分解速度を向上させる実験を行った。

### 1) 筒型装置を用いたビスフェノールAの分解

初期濃度  $1.3 \times 10^{-7}$  mol/l (30 ppb)

円筒装置は 2 L メスシリンダー、ローラーポンプで循環 170 mL/min (12分間で1巡)

ブラックライト15 W 照射強度0.24 mW/cm<sup>2</sup>

PTFE シート PFG-S10 10×15 cm 2つ折り、20枚

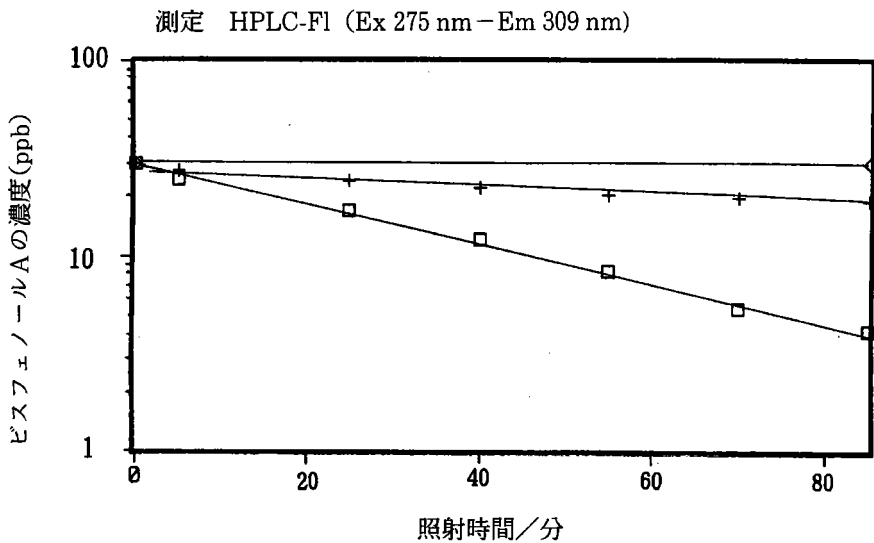


図3 光照射とビスフェノールAの濃度

□ 光照射, + 暗, ◇ シート無し, 光照射

ビスフェノールAはシートにより少し吸着される。光照射により約1時間半でもとの濃度の10分の1に分解できた。

### 2) 17β-エストラジオールの分解の速度定数と濃度の関係

円筒装置は 2 L メスシリンダー

PTFE シート PFG-S10 (メッシュの目が大きい) 10×15 cm 2つ折り、20枚

ローラーポンプで循環170 mL/min (12分間で1巡)

ブラックライト15 W 照射強度0.24 mW/cm<sup>2</sup>

測定 HPLC-FI(Ex 278 nm-Em 307 nm)

初期濃度 ppb	一次速度定数 min <sup>-1</sup>
250	0.020
90	0.017
30	0.020
1.6*	0.020

\*測定は ELISA 法

初期濃度により分解の速度定数が変化しないことから、環境中の低濃度においても、同じ速度で分解できると考えられる。

### 3) メッシュシートの枚数と 2,4-ジクロロフェノールの分解の速度

PTFE シート PFG-S20 (メッシュの目が小さい) 10×15cm 2つ折り

ローラーポンプで循環 170 mL/min (12分間で1巡)

ブラックライト15 W 照射強度0.24 mW/cm<sup>2</sup> 初期濃度  $5.5 \times 10^{-7}$  mol/L (90 ppb)

測定 HPLC-UV(195 nm)

枚数	濃度が1/10になる時間(分)
20	60
38	36

枚数を多くして密にすると、短時間に分解できた。ただし、分解速度が枚数に比例しないのは、シートを折り曲げているために、枚数が多くなると光がよく当たらなくなる部分ができるためと考えられる。

### 4) 流速と 2,4-ジクロロフェノールの分解の速度

PTFE シート PFG-S20 10×15cm 2つ折り、38枚 (A4シート9.5枚)

ブラックライ 15 W 照射強度0.24 mW/cm<sup>2</sup> 初期濃度  $5.5 \times 10^{-7}$  mol/L (90 ppb)

測定 HPLC-UV (195 nm)

流速 (mL/min)	濃度が 1/10になる時間(分)
170	36
340	28

流速が速くなると、速く分解できた。流速を速くすると、単位時間に酸化チタン光触媒と接触する水の量が多くなるためと考えられる。

### 5) ビスフェノールAの繰り返し分解

円筒装置は 2 L メスシリンダー、ローラーポンプで循環 340 mL/min (6分間で1巡)  
 PTFE シート PFG-S20 (メッシュの目が小さい)  $\phi 84$  mm 5 mm 間隔72枚 層状に固定  
 ブラックライト15 W 照射強度0.24 mW/cm<sup>2</sup>  
 初期濃度  $3.9 \times 10^{-7}$  mol/l (90 ppb)

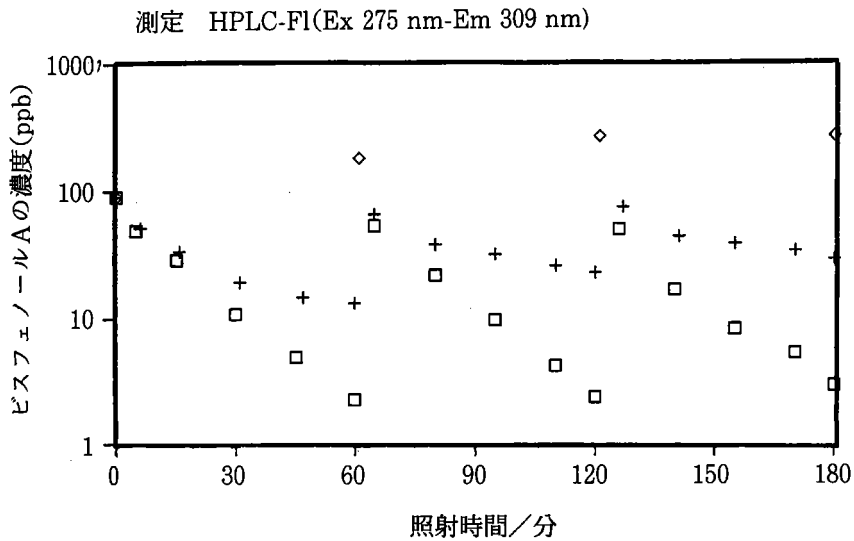


図4 ビスフェノールAの繰り返し分解時の光照射と濃度

□ 光照射, + 暗, ◇ 光触媒シート無し, 光照射  
 60、120分後に同じ量のビスフェノールAをそれぞれ追加

光触媒シートに照射にすると、約40分間で濃度が10分の1になった。分解反応速度は  $0.025 \text{ min}^{-1}$  で、ビスフェノールAを追加しても、同じ分解速度で繰り返し分解できた。

### 6) 17β-エストラジオールの繰り返し分解

円筒装置は 2 L メスシリンダー、ローラーポンプで循環 340 mL/min (6分間で1巡)  
 PTFE シート PFG-S20 (メッシュの目が小さい)  $\phi 84$  mm 5 mm 間隔72枚 層状に固定  
 ブラックライト15 W 照射強度0.24 mW/cm<sup>2</sup>  
 初期濃度  $3.3 \times 10^{-7}$  mol/l (90 ppb)

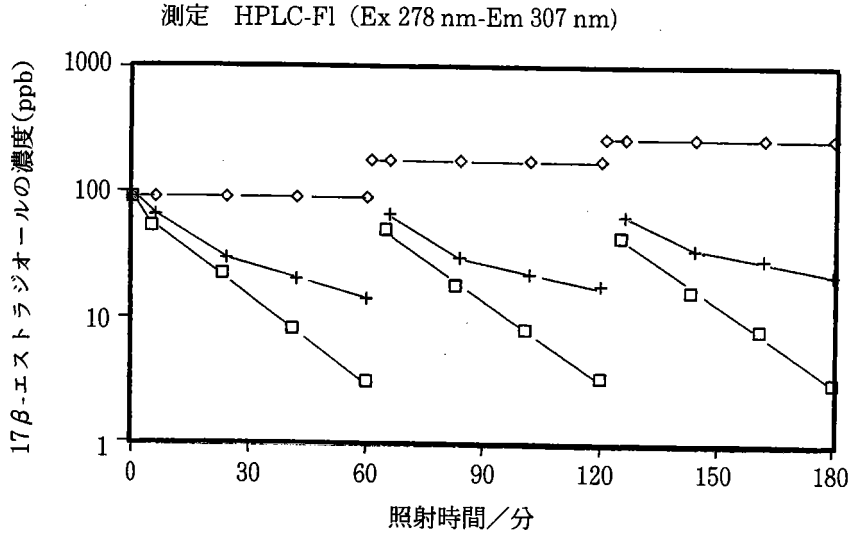


図5 17β-エストラジオール繰り返し分解時の光照射と濃度

□ 光照射, + 暗, ◇ 光触媒シート無し, 光照射  
60、120分後に同じ量の17β-エストラジオールをそれぞれ追加

光触媒シートに照射にすると、約40分間で濃度が10分の1になった。分解反応速度は  $0.025 \text{ min}^{-1}$  で、17β-エストラジオールを追加しても、同じ分解速度で繰り返し分解できた。17β-エストラジオールはシートに吸着されやすいことがわかった。

#### 7) 2,4-ジクロロフェノールの繰り返し分解

円筒装置は2 Lメスシリンダー、ローラーポンプで循環340 mL/min (6分間で1巡)

PTFEシート PFG-S20 (メッシュの目が小さい)  $\phi 84 \text{ mm}$  5 mm間隔 72枚 層状に固定

ブラックライト15 W照射強度  $0.24 \text{ mW/cm}^2$

初期濃度  $5.5 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$  (90 ppb)

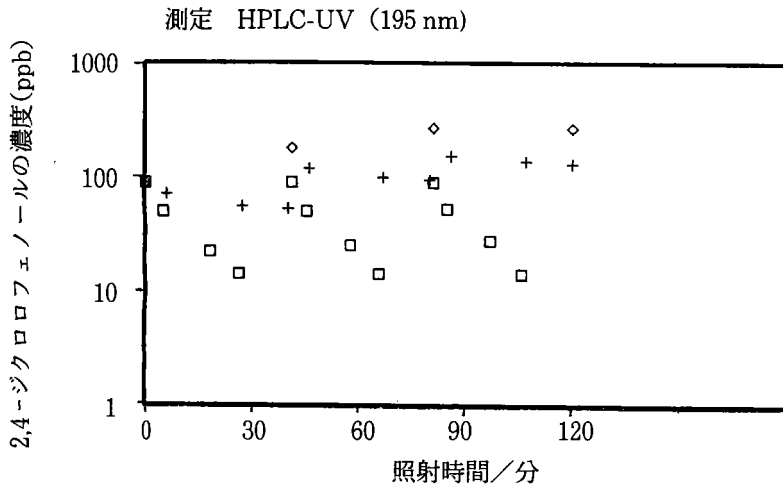


図6 2,4-ジクロロフェノールの繰り返し分解時の照射時間と濃度

□ 光照射, + 暗, ◇ 光触媒シート無し, 光照射  
40、80分後に同じ量の2,4-ジクロロフェノールをそれぞれ追加

光触媒シートに照射にすると、約40分間で濃度が10分の1になった。分解反応速度は  $0.025 \text{ min}^{-1}$  で、2,4-ジクロロフェノールを追加しても、同じ分解速度で繰り返し分解できた。2,4-ジクロロフェノールはシートに吸着されにくい。

- ① 初期濃度により分解速度定数が変化しなかった。17β-エストラジオールについては1.6 ppbの初期濃度でも分解速度は変化しなかった。
- ② メッシュシートの枚数に分解速度がほぼ比例した。
- ③ 円筒装置で、10分の1の濃度になるのは、90 ppbの低濃度のビスフェノールAは約40分、17β-エストラジオールは約40分、2,4-ジクロロフェノールは約40分であった。繰り返し分解では、分解速度は一定であった。
- ④ PTFEシートに17β-エストラジオールはよく吸着された。

### (1-3) 洗濯機

7 kg用洗濯機(水量61 L)に目空き光触媒PTFEシート(160 mm幅長さ30 cm 54枚)を  $0.29 \text{ cm}^3/\text{mL}$ で、15 Wブラックライト6本を設置した。17β-エストラジオールを初期濃度  $9.2 \times 10^{-7} \text{ M}$  (250 ppb)にして、洗濯機を標準で運転した。

1) 17β-エストラジオール

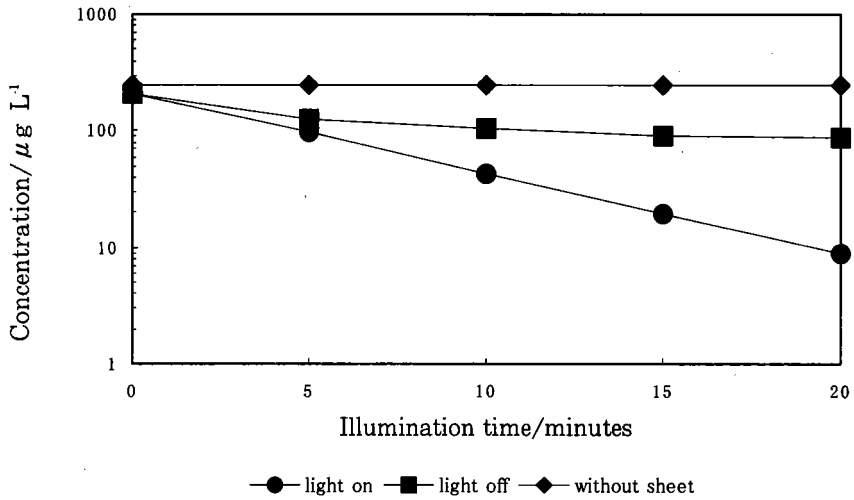


図7 光触媒による17β-エストラジオールの分解

容積が2 Lビーカーから61 Lになったが、分解速度は $0.067 \text{ min}^{-1}$ で、洗濯機の水流によりシートに水がよく接触したため、速度が上がったと考えられる。

2) 2,4-ジクロロフェノールの分解

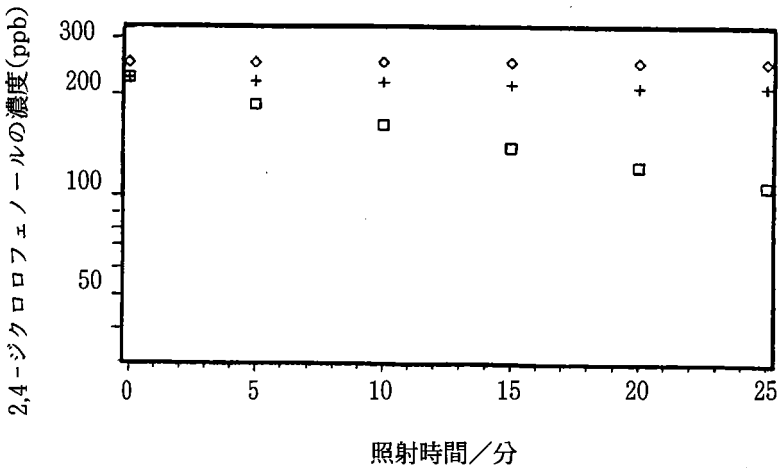


図8 光照射と2,4-ジクロロフェノールの濃度

□ 光照射, + 暗, ◇ 光触媒シート無し, 光照射

分解速度は  $0.010 \text{ min}^{-1}$  とかなり遅かった。光を照射しない時に 2,4-ジクロロフェノールは PTFE シートに吸着しにくい。2Lビーカーの時と比べても遅くなったのは、単位水体积中のブラックライトの数（光量）が足りないためだと考えられる。

## (2) 回転系

### (2-1) 2Lビーカー 円筒型攪拌式装置

PTFE メッシュシートを縦に羽状に中心軸の周りに張り回転させた。

2Lビーカー  $\phi 12.5 \text{ cm}$  羽 PTFE シート PFG-S20  $5.8 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$  16枚(A4シート2枚)

モーター回転数 60 prm ブラックライト 15 W 照射強度  $0.24 \text{ mW/cm}^2$

#### 1) 2,4-ジクロロフェノールの分解

初期濃度  $5.5 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$  (90 ppb)

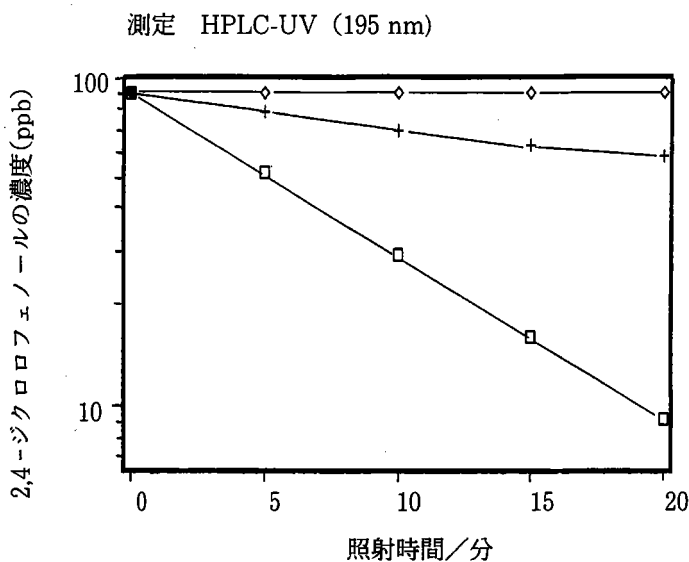


図9 光照射と 2,4-ジクロロフェノールの濃度

□ 光照射, + 暗, ◇ 光触媒シート無し, 光照射

2,4-ジクロロフェノールは PTFE シートに少し吸着される。光照射により約20分でもとの濃度の10分の1に分解できた。分解反応速度は  $0.05 \text{ min}^{-1}$  で、2Lメスシリンダーとローラーポンプを使う場合と比べ分解速度が速くなった。

## 2) 17β-エストラジオールの分解

初期濃度  $3.3 \times 10^{-7}$  mol/l (90 ppb)

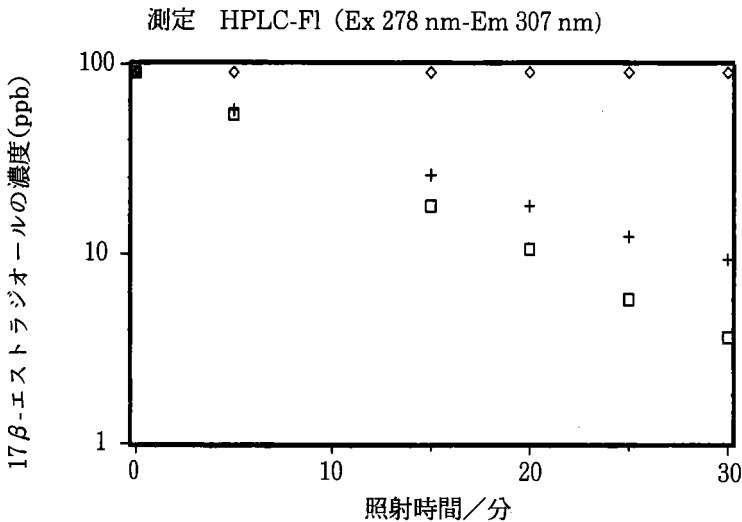


図10 光照射と17β-エストラジオールの濃度

円筒攪拌式装置により、網目状のPTFE光触媒シートを回転させることにより、単位時間にシートと接する水の量が増え、さらに分解速度を向上させることができた。10分の1の濃度になるのは、17β-エストラジオールは約20分であった。分解反応速度は  $0.05 \text{ min}^{-1}$  であった。

## 3) 2,4-ジクロロフェノールと17β-エストラジオールのシートへの吸着特性について

2,4-ジクロロフェノールと17β-エストラジオールで光を当てない状態で差が出た(図9と図10)。光を当てないときの变化は吸着作用のためである。吸着がシートを構成しているPTFEのためか、シートに担持された酸化チタン光触媒のためか調べることにした。光触媒PTFE目開きシートの吸着特性について調べるために、日東電工KKの好意により特別に酸化チタン光触媒を含まないシートを作っていただいた。比較のために、日本無機の光触媒クロスも実験に使わせていただいた。

実験条件 サンプル管 (18φ)、溶液 30 mL、シートの面積  $60 \text{ cm}^2$  (折り畳んで)

攪拌、マグネチックスターラー-300 rpm、

初期濃度  $250 \mu\text{g/L}$ 、水温  $15^\circ\text{C}$

暗状態で10分間後に濃度をHPLCで測定した。



## 結 果

10分間後の濃度（上段）と吸着率（下段のカッコ内）

開 口 率	PFG-S20 50 % μg/L (%)	PFG-SW20H 50 % μg/L (%)	TiO <sub>2</sub> なしシート μg/L (%)	光触媒クロス(日本無機) 17 % μg/L (%)
17β-エストラジオール	49 (80)	49 (80)	250 (0)	170 (32)
2, 4-ジクロロフェノール	140 (44)	140 (44)	250 (0)	200 (20)

## 考 察

TiO<sub>2</sub> なしの PTFE シートで10分後も実験前と同じ 250 μg/L であったことから、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 自身は 2, 4-ジクロロフェノールと 17β-エストラジオールを吸着しないことがわかる。

日東電工KKのファインキープPFG-S20とPFG-SW20Hの目開きシートの吸着特性は、10分後 2, 4-ジクロロフェノール (250-140)/250=44 %に対し、17β-エストラジオールの方は (250-49)/250=80 %で、図9と図10の実験結果と一致している。

この傾向は日本無機の PTFE を使っていない光触媒クロスでも確かめられた。

## (2-2) 300 Lポリ容器で羽回転式

300 Lポリ円筒容器 (700 φ、高さ855 mm PE 製シンタックス) の周囲80 mm 幅に目空き光触媒 PTFE シート (PFG-S20 80 mm幅62本) を0.34 cm<sup>2</sup>/mLで、40 W(120 cm)ブラックライト 4本をセットした。240 mm 幅の羽根 64枚 (240 mm 幅の羽根32枚 160 mm 幅の羽根32枚目空き光触媒 PTFE シートは0.45 cm<sup>2</sup>/mL) の回転部分を、ギャモーター US590-501C 5GU 3.6 KB 90 W で 24 rpm で反転回転させた。

### 1) 2, 4-ジクロロフェノールの分解

初期濃度  $1.5 \times 10^{-6}$  mol/l (250 ppb) 測定 HPLC-UV (195 nm)

200 L モーター回転数18 rpm、40 W(120 cm)ブラックライト 2本 羽根32枚 (240 mm幅の羽根16枚 160 mm幅の羽根16枚目空き光触媒PTFE シートは0.23 cm<sup>2</sup>/mL)

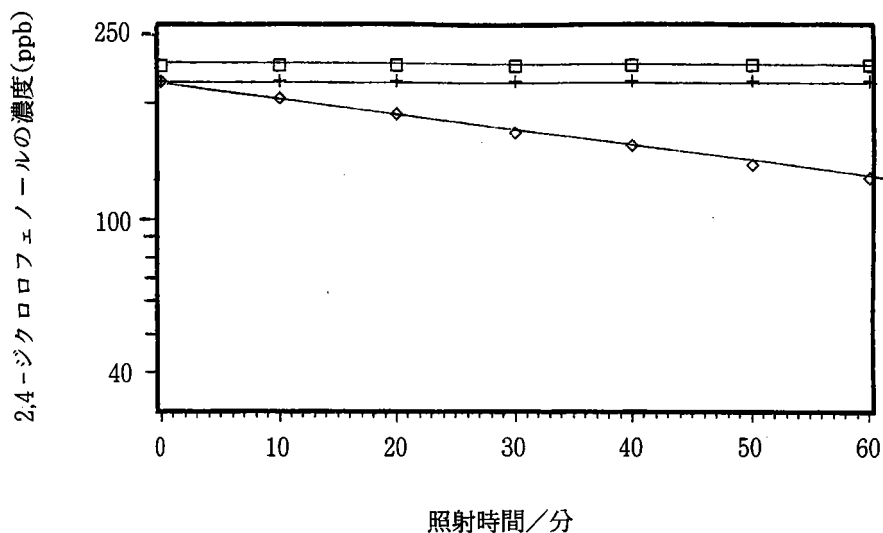


図11 光照射と2,4-ジクロロフェノールの濃度

□ 光照射, + 暗, ◇ 光触媒シート無し, 光照射

分解速度は2Lビーカーで実験した時と比較し、かなり遅くなった。原因は40 Wブラックライト2本しか使わなかったため、十分に光が当たっていないためと考えられる。そこで、ブラックライトの本数を4本に増やし、シートの羽根の数を2倍の64枚にして再度実験することにした。回転に伴って、水と一緒に回転しはじめ、接触の効率が落ちるため、モーターも反転できるものと交換した。

## 2) 17β-エストラジオールの分解

初期濃度  $9.2 \times 10^{-7}$  mol/l (250 ppb)

測定 HPLC-FI (Ex 278 nm-Em 307 nm)

水槽：100 L、羽根64枚、モーター回転24 rpm

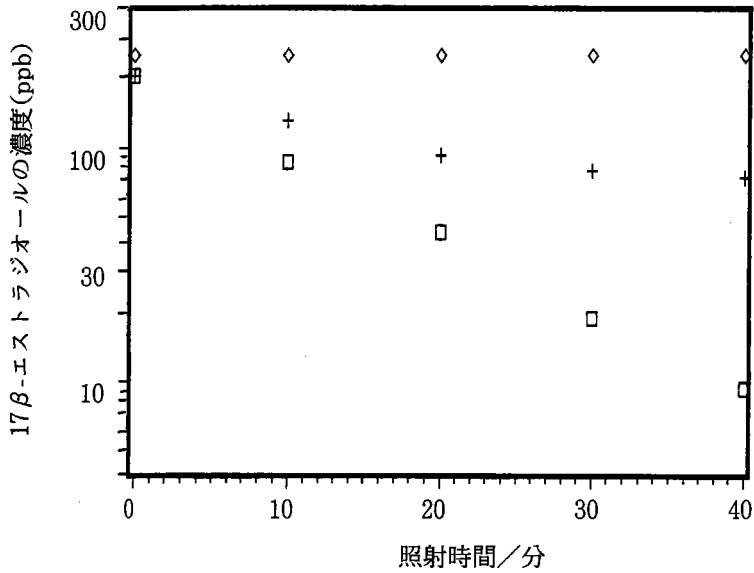


図12 光照射と17β-エストラジオールの濃度

□ 光照射, + 暗, ◇ 光触媒シート無し, 光照射

17β-エストラジオールは初期濃度 $9.2 \times 10^{-7}$  M (250 ppb) で、約30分間でもとの濃度の10分の1になった。分解速度 $0.033 \text{ min}^{-1}$ であった。

### 3) 2,4-ジクロロフェノールの分解

初期濃度  $1.5 \times 10^{-6}$  mol/l (250 ppb)

測定 HPLC-UV (195 nm)

100 L、48枚、24 rpm

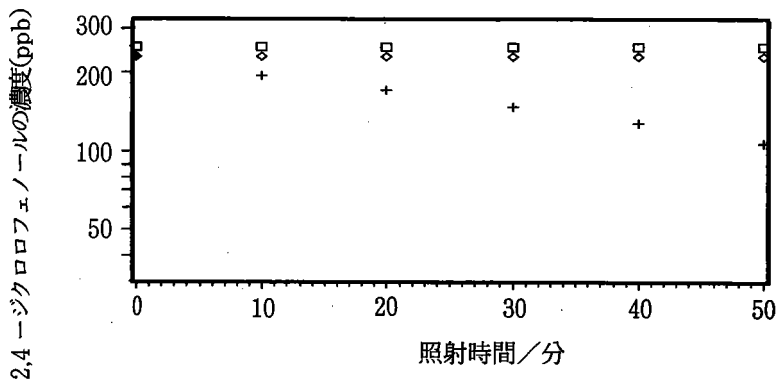


図13 光照射と2,4-ジクロロフェノールの濃度

□ 光照射, + 暗, ◇ 光触媒シート無し, 光照射

図11の場合より分解速度は速くなったが、計算では、約150分間でもとの濃度の10分の1の濃度になる。2,4-ジクロロフェノールはシートに吸着しないため、まだまだ分解速度が遅い。シートを48枚から64枚に増やし、モーターを反転 24 rpmさせた。

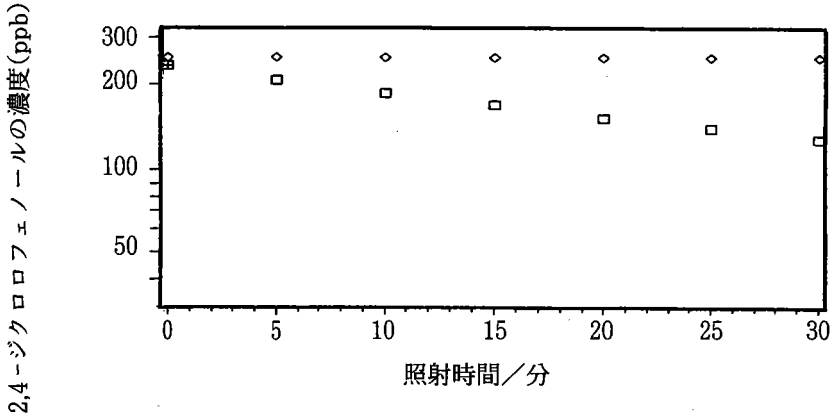


図14 光照射と2,4-ジクロロフェノールの濃度

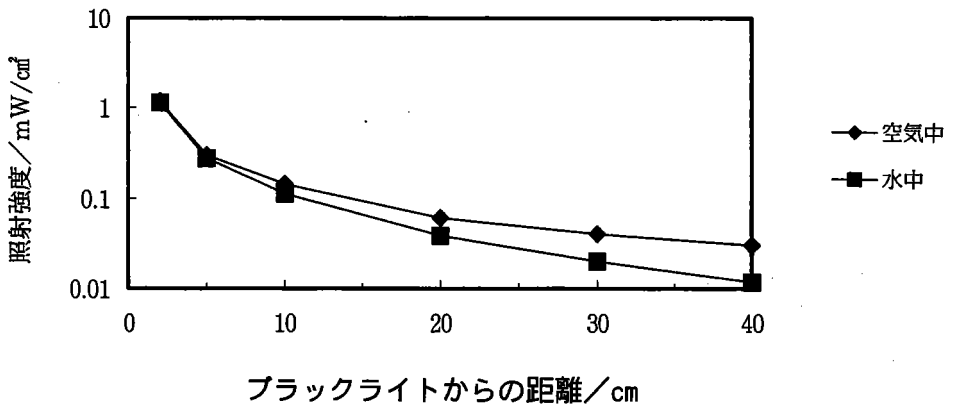
□ 光照射, ◇ 光触媒シート無し, 光照射

計算では、約100分間でもとの濃度の10分の1の濃度になる。まだ分解速度が遅い。その理由は、光がシートに十分あたっていないためと考えられる。水の体積100 Lに対し、ブラックライトが4本では足りないためであろう。

#### 4) ブラックライトからの距離と照射強度

大型ポリタンクを使用した場合に分解速度が非常に遅くなった。ブラックライトからの距離と照射強度について調べた。

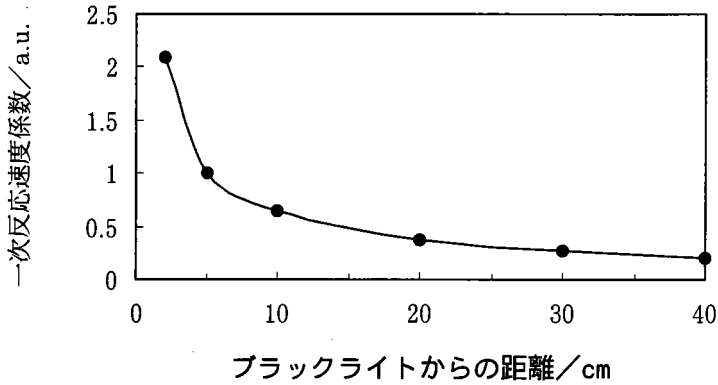
1本のブラックライトを使った場合



水中でブラックライトからの距離が5 cmの場所では、0.27 mW/cm<sup>2</sup>であるが、20 cmの場所では

0.038 mW/cm<sup>2</sup>と約7分の1の光量になる。40 cmの距離では0.012 mW/cm<sup>2</sup>と23分の1になる。

分解される有機物の濃度が非常に小さい場合には、光触媒による分解速度は光強度の平方根に比例することから、相対的な分解速度を計算することができる。



ブラックライトからの距離が 5 cm の場所の速度を 1 とすると、20 cm では0.38と約3分の1になり、40 cmの距離では0.21と約5分の1になる。したがって、ブラックライトからの距離が大きくなると分解速度がかなり遅くなることがわかる。

### (3) 往復運動

#### (3-1) 0.5 Lピーカーで目開きシートの上下往復運動基本実験

##### 1) 単位水体積中の PTFEシートの比表面積と E2 の一次反応速度係数

60 rpm      1.2 mW/cm<sup>2</sup>      20 °C

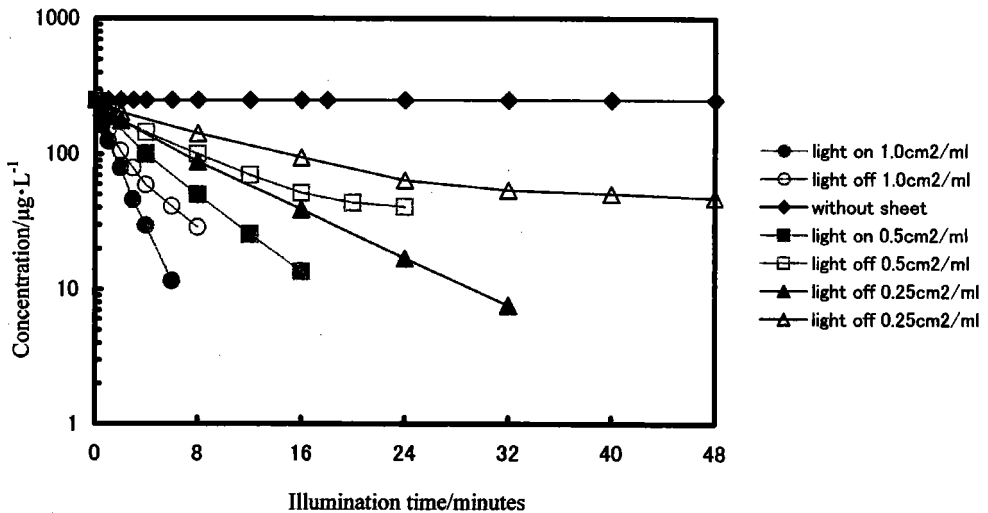


Fig.15 Decomposition of 17β-estradiol by the 60 rpm reciprocation of the PTFE sheets (5 mm) blended TiO<sub>2</sub> at 20 °C. 1.2 mW/cm<sup>2</sup>

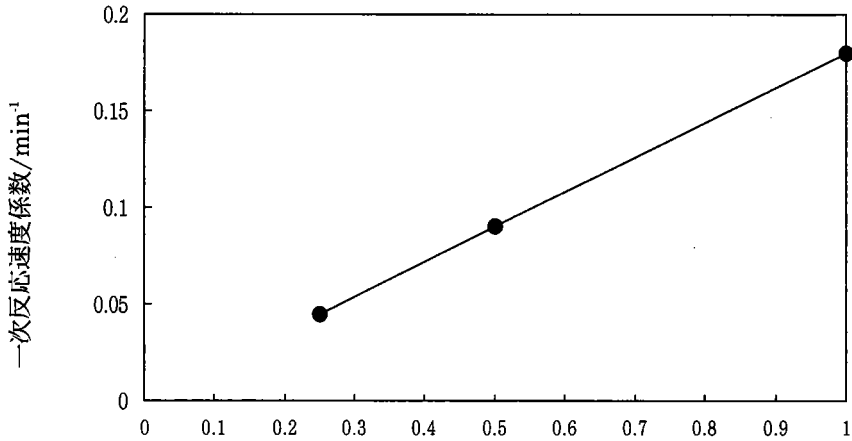


図 16 単位水体积中の固定化酸化チタン光触媒の表面積/ $\text{cm}^2 \cdot \text{ml}^{-1}$

分解反応の一次反応速度係数は単位水体积中の固定化酸化チタン光触媒の表面積に比例することがわかった。

2-1) 水の攪拌 (PTFE シートの上下往復運動) 速度と E2 の分解の一次反応速度係数

1.0  $\text{cm}^2/\text{mL}$  1.2  $\text{mW}/\text{cm}^2$  20  $^\circ\text{C}$

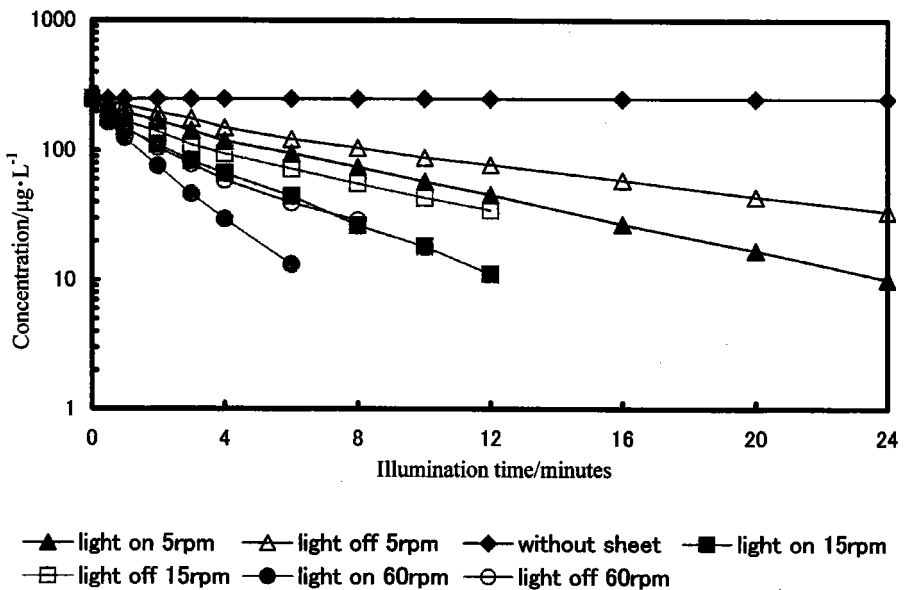


Fig.17 Decomposition of 17β-estradiol by the 5 rpm reciprocation of the PTFE sheets (5 mm) blended  $\text{TiO}_2$  at 20°C. 1.2  $\text{mW}/\text{cm}^2$

反応は、17β-エストラジオールが酸化チタン光触媒を担持した PTFE シートに接触したときに起こる。したがって水中での物質移動について、対流拡散の式を使って解析した。

$$\text{対流拡散の式} \quad \partial c / \partial t + v \cdot \nabla c = D \nabla^2 c$$

Nusselt 数（無次元化された物質移動速度）は、

$$\text{層流 (Re) < 3000 \text{ では } Nu = 1.85 (Re \cdot Sc \cdot de / L)^{1/3}$$

$$\text{乱流 (Re) > 3000 \text{ では } Nu = 0.023 (Re)^{0.8} \cdot (Sc)^{1/3}$$

ここで Reynolds 数 ( $de \cdot v / \nu$ ) を計算すると

de 長さ（又は直径）、v は流速、 $\nu$  は動的粘性

$$0.10 \text{ mm} \quad 4.0 \text{ cm/s} \quad 8.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s} \rightarrow 50$$

となり、3000以下なので、層流であることがわかる。

Schmidt 数 ( $\nu / D$ ) D: 拡散係数

層流では  $Nu = 1.85 (de^2 \cdot v / D \cdot L)^{1/3}$  となり Reynolds 数 ( $de \cdot v / \nu$ ) の0.33乗に比例する。

v の0.33乗に比例ことがわかる。

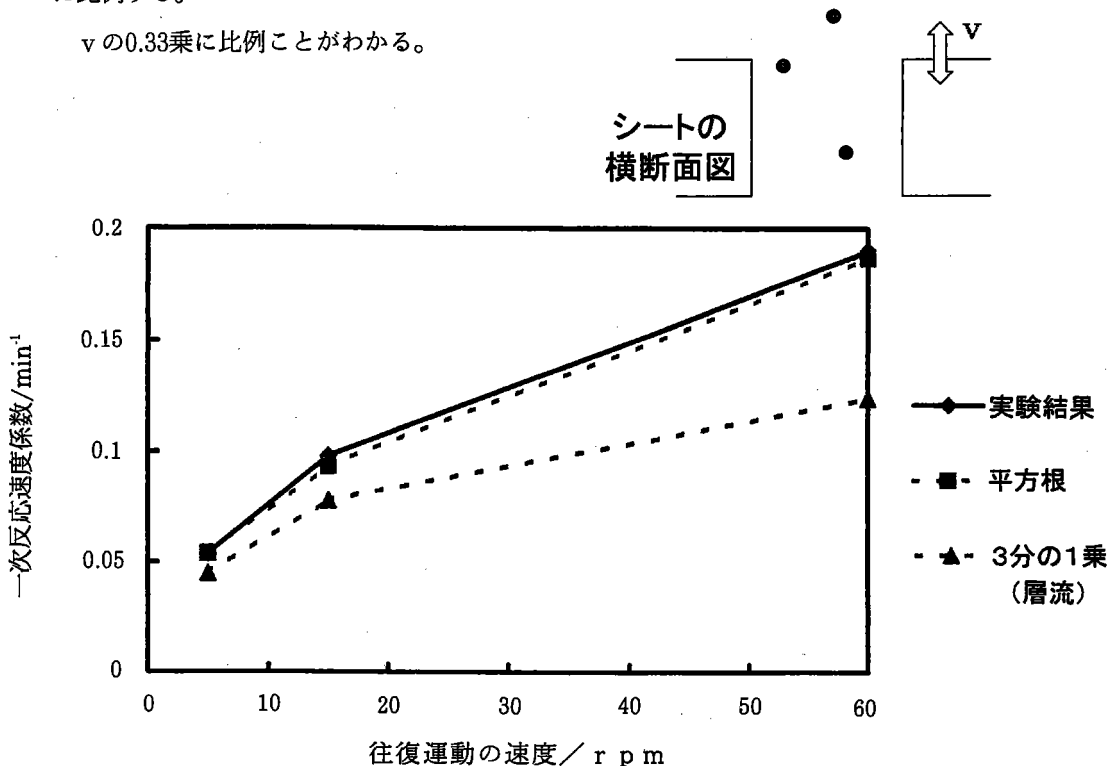


図 18 17β-エストラジオール:シートの往復運動速度と分解の一次反応速度係数

理論的には、層流であれば、3分の1乗に比例するが、実際はほぼ平方根に比例した。その理由の一つに、17β-エストラジオールが PTFE シートに吸着されやすいため理論通りにいかず、速度が速くなったのではないかと考えられる。

2-2) 水の攪拌 (PTFE シートの上下往復運動) 速度と 2,4-ジクロロフェノールの分解の一次反応速度係数

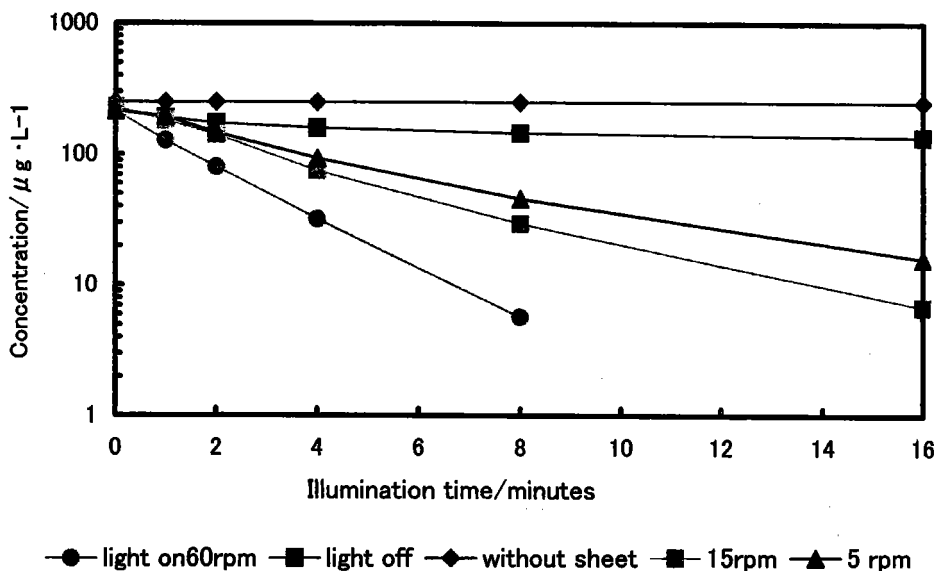


Fig.19 Decomposition of 2,4-dichlorophenol by the reciprocation of the PTFE sheets blended TiO<sub>2</sub> at 30 °C.

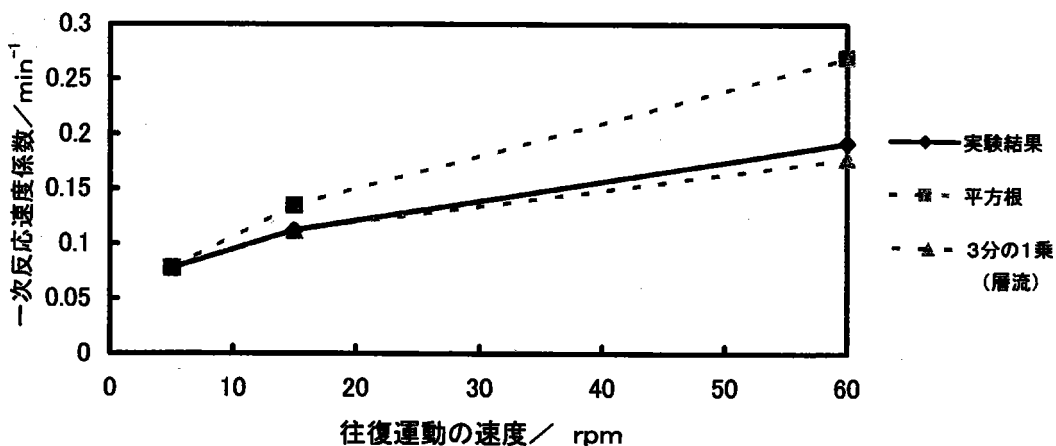
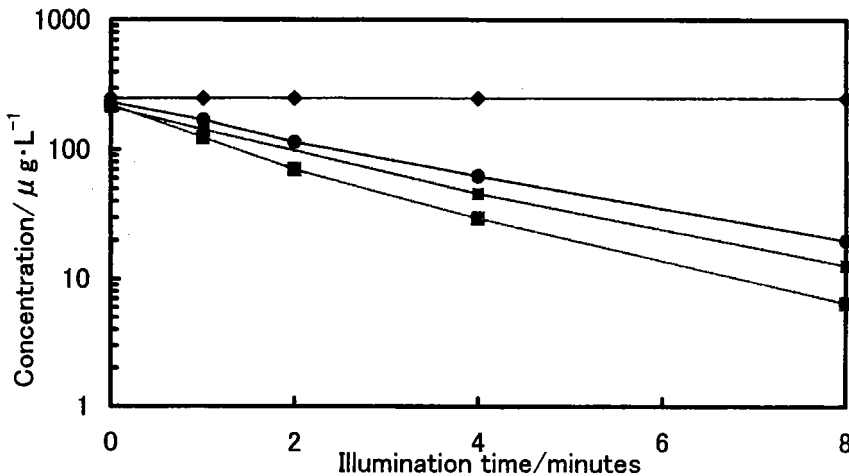


図 20 2,4-ジクロロフェノールの往復運動の速度と分解の一次反応速度係数



初期濃度 250  $\mu\text{g/L}$  の 2,4-ジクロロフェノールは、目開きシートの往復運動の速度を変えると、分解速度の一次反応速度係数は往復運動の速度の3分の1乗にほぼ比例した。これは物質移動について層流の場合の理論とほぼ一致する(12)。2,4-ジクロロフェノールは PTFE シートにある程度吸着されるが、17 $\beta$ -エストラジオールほど吸着されやすすくないため、ほぼ理論的に予測された通りになったと考えられる。

### 3-1) 17 $\beta$ -エストラジオールの分解と温度効果



◆ without sheet    ● light on 10°C    ■ light on 20°C    ■ light on 30°C

Fig.21 Decomposition of 17 $\beta$ -estradiol by the 60 rpm reciprocation 1.2 mW/cm<sup>2</sup>

温度によって分解速度が変化する。酸化チタン触媒反応自身には温度効果はない。温度効果の原因を調べるために、再度水中での物質移動について検討した。

$$\text{対流拡散の式} \quad \partial c / \partial t + v \cdot \nabla c = D \nabla^2 c$$

Nusselt 数 (無次元化された物質移動速度) は、

$$\text{層流では} \quad Nu = 1.85 (Re \cdot Sc \cdot de / L)^{1/3} \quad (Re) < 3000$$

ここで、de 長さ (又は直径)、v は流速、 $\nu$  は動的粘性

Sc : Schmidt 数 ( $\nu / D$ )

対流拡散 : 一次反応速度係数  $k = (D/L) Nu$

$$\text{層流では} \quad k = 1.85 (de^2 \cdot v)^{1/3} D^{2/3} / L^{4/3}$$

ここで、温度によって変化するのは D の拡散係数である。反応は拡散係数 D の3分の2乗 (0.67乗) に比例する。

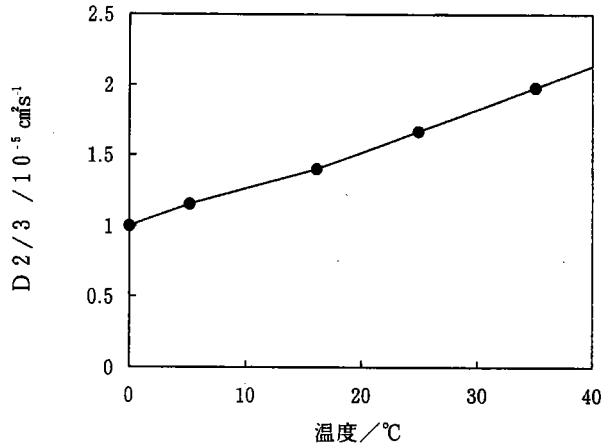


図 22 温度と水の自己拡散係数の3分の2乗

グラフから温度により拡散係数が大きくなっていることがわかる。

	$k \text{ min}^{-1}$	$D^{2/3} \text{ cm}^{4/3} \cdot \text{s}^{-2/3}$
10°C	0.16	$1.2 \times 10^{-10/3}$
20°C	0.20	$1.5 \times 10^{-10/3}$
30°C	0.24	$1.8 \times 10^{-10/3}$

17β-エストラジオールについては一次反応速度係数  $k$  は30°Cでは10°Cより1.5倍になり、 $D$  拡散係数の0.67乗の変化によく対応している。

### 3-2) 2,4-ジクロロフェノールの分解と温度効果

2,4-ジクロロフェノールで同様な結果が得られるか調べた。

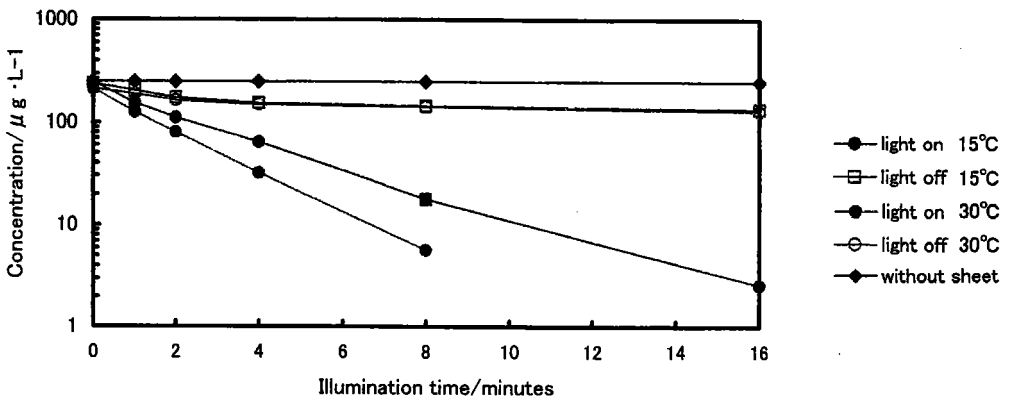


Fig.23 Decomposition of 2,4-dichlorophenol by the reciprocation of the  $\text{TiO}_2$ -modified PTFE mesh sheets.

	$k$ $\text{min}^{-1}$	$D^{2/3}$ $\text{cm}^{4/3} \cdot \text{s}^{-2/3}$
15 °C	0.15	$1.48 \times 10^{-10/3}$
30 °C	0.19	$1.8 \times 10^{-10/3}$

2,4-ジクロロフェノールは15 °Cで分解の一次反応係数が $0.15 \text{ min}^{-1}$ に対し、30 °Cで $0.19 \text{ min}^{-1}$ と速くなった。2,4-ジクロロフェノールでは、分解の一次反応係数は、30 °Cでは15 °Cより1.3倍速くなり、D拡散係数の0.67乗の変化によく対応している。

### 3-3) カルバリル NAC の分解と温度効果

カルバリル NAC は内分泌攪乱作用があるカーバメイト系殺虫剤で、光触媒 PTFE 目開きシートの上下往復運動方式による分解ができるか、温度効果があるか調べた。

<実験条件> 装置は500 mL ビーカー、PTFE シート PFG-S20  $\phi$  85 mm 5 mm 間隔18枚

比表面積  $1 \text{ cm}^2/\text{mL}$  60 rpm 2 cm 上下往復運動、ブラックライト 15 W 照射強度  $1.2 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 、de 長さ (又は直径) 0.10 cm、 $v$  は流速  $4.0 \text{ cm}/\text{s}$ 、 $\nu$  は動的粘性  $8.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  (30 °C) : で計算すると  $(\text{Re}) = 50$

カルバリルの初期濃度  $500 \mu\text{g}/\text{L}$  検出 (HPLC-FL Ex 276-Em 333 nm)

<結果>

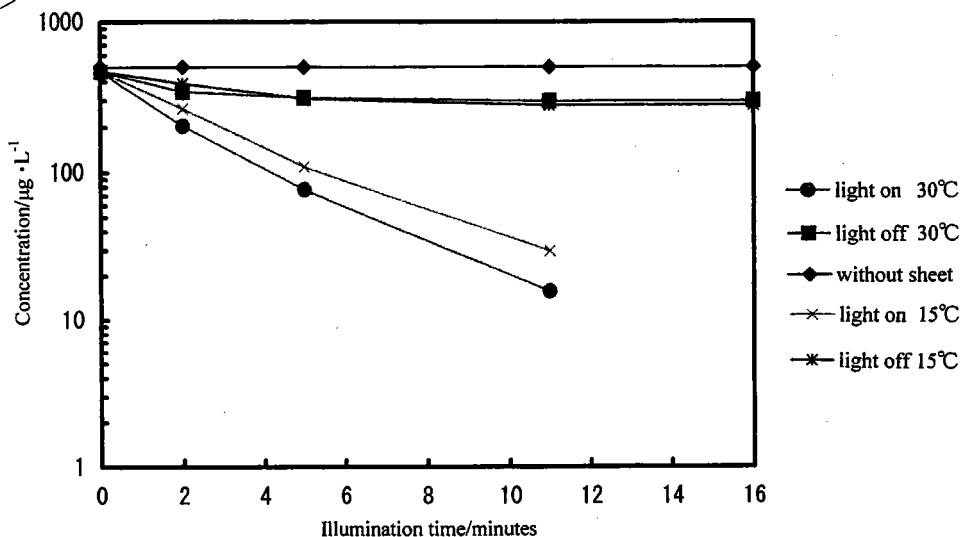


Fig.24 Decomposition of carbaryl by the reciprocation of the PTFE sheets blended  $\text{TiO}_2$ .

<考察>カルバリルでも温度効果が確かめられ、一次反応速度係数は30 °C ( $0.143 \text{ min}^{-1}$ )では15 °C ( $0.116 \text{ min}^{-1}$ )より1.3倍速くなり、D拡散係数の0.67乗の変化に対応している。

#### 4) エストロゲン (E1, E2, E3) の分解

##### 4-1) E1 (エストロン) の分解

装置は 500 mL ビーカー、PTFE シート PFG-SW20H, 60 rpm 2 cm 上下往復運動, 比表面積  $1 \text{ cm}^2/\text{mL}$ , ブラックライト 照射強度  $1.2 \text{ mW}/\text{cm}^2$

UV 237 nm, 295 nm HPLC (AN:H<sub>2</sub>O=2:1) 350 s 測定: HPLC-UV (220 nm)

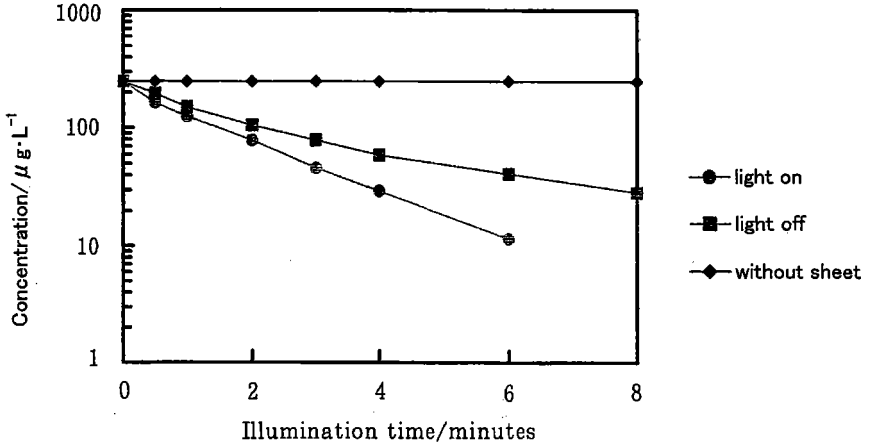


Fig.25 Decomposition of E1 by TiO<sub>2</sub>-immobilized PTFE sheets at 15 °C.

E1 も PTFE シートに吸着しやすく、分解速度は、E2 とほぼ同じである。HPLC-FL の同時測定では、E1 の光触媒分解により中間生成物として、E2 や E3 のピークはなかった。

##### 4-2) 17β-エストラジオール (E2) の分解

装置は 500 mL ビーカー、PTFE シート PFG-SW20H 60 rpm 2 cm 上下往復運動, 比表面積  $1 \text{ cm}^2/\text{mL}$ , ブラックライト 照射強度  $1.2 \text{ mW}/\text{cm}^2$

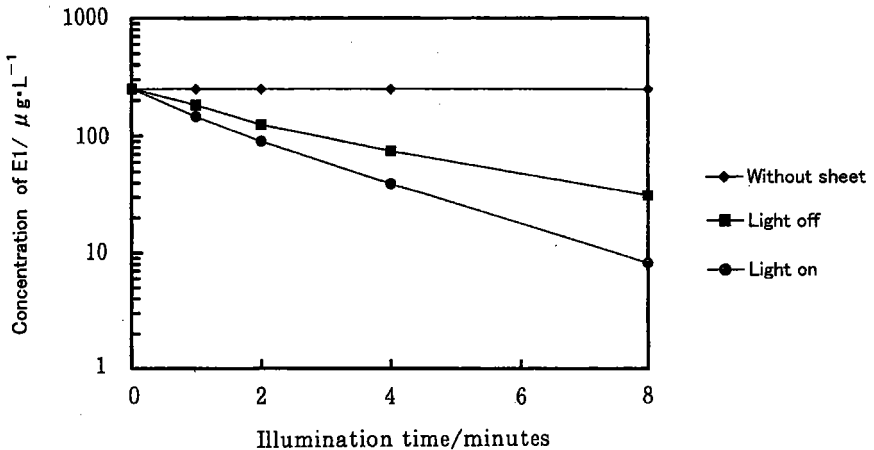


Fig.26 Decomposition of 17β-estradiol by the 60 rpm reciprocation of the PTFE sheets at 19 °C.

#### 4-3) エストリオール (E3) の分解

装置は 500 mL ビーカー、PTFE シート PFG-SW20H 60 rpm 2 cm 上下往復運動、比表面積 1 cm<sup>2</sup>/mL、ブラックライト 照射強度 1.2 mW/cm<sup>2</sup>

UV 237 nm、294 nm FL(Ex 278 nm、Em 298 nm) HPLC(AN:H<sub>2</sub>O=2:1) 200 s

測定：HPLC-FL (Ex 278 nm、Em 298 nm)

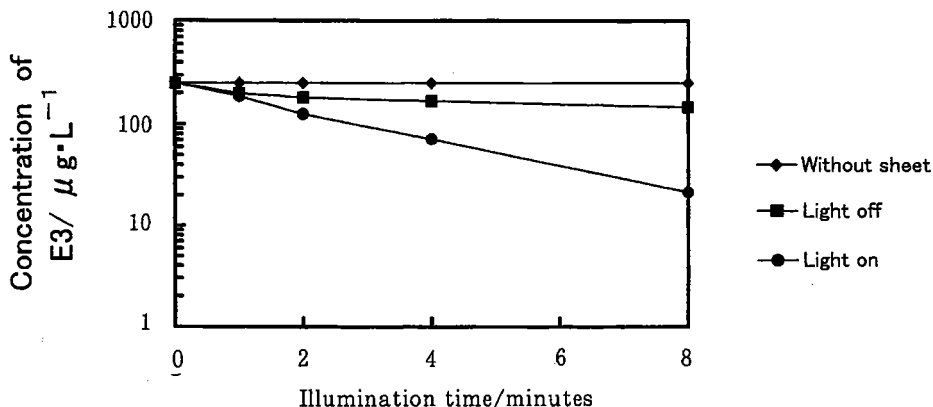


Fig.27 Decomposition of E3 by TiO<sub>2</sub>-immobilized PTFE sheets at 15 °C.

E3 は PTFE シートに吸着しにくく、分解速度は、E1, E2 より遅くなった。

HPLC-UV の同時測定では、E3 の光触媒分解により 中間生成物として、E1 や E2 のピークはなかった。

#### (3-2) 5Lビーカーで目開きシートの上下往復運動

E2 の分解、0.5 cm<sup>2</sup>/mL B L 8 本 (外側) 1.2 mW/cm<sup>2</sup> 120 rpm

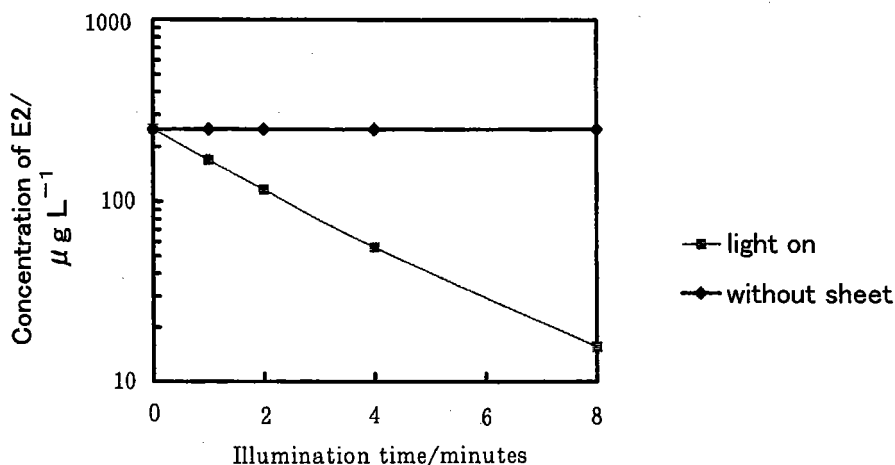


Fig.28 Decomposition of E2 by TiO<sub>2</sub>-immobilized PTFE sheets

(4) ブラックライトを水中に入れて内側から照射

(4-1) 洗濯機(7kg)(61L)の攪拌式+目開きシートの往復運動

光触媒目開き PTFE シート 箆 (320 mm×240 mm 高さ240 mm)

横枠に 5 mm 間隔に 48枚 容積 18.4 L (シートの比表面積 1.0 cm<sup>2</sup>/mL、ただし全体では 0.30 cm<sup>2</sup>/mL) ブラックライト 8 W 9 本、10W 3 本

合計12本をシート間に 上下に往復運動60 rpm 4 cm 水の攪拌 おやすみモード 水温 15 °C

1) 17β-エストラジオールの分解

比表面積 0.39 cm<sup>2</sup>/mL 上下往復運動60 rpm 4 cm

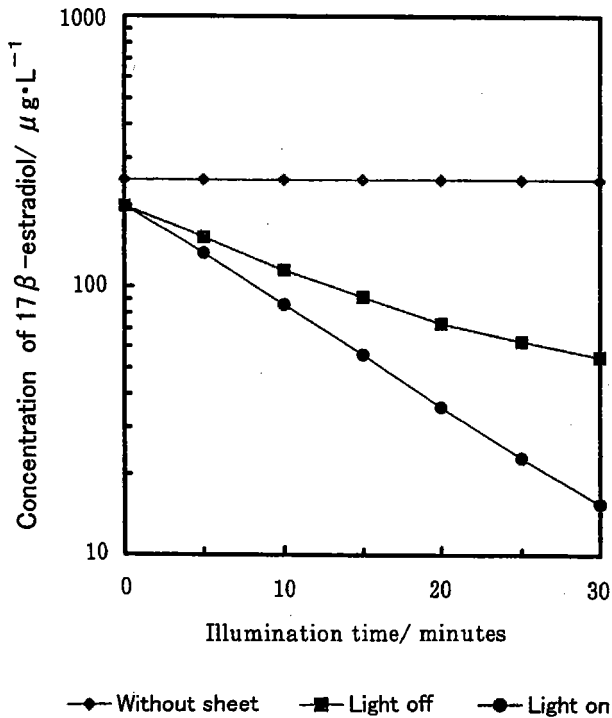


Fig. 29 Decomposition of 17β-estradiol by fixed TiO<sub>2</sub>

一次反応速度係数 20 °C 0.04 min<sup>-1</sup>、17β-エストラジオールは25分で10分の1になった。

2) 2,4-ジクロロフェノール (洗濯機(61 L)の攪拌式+目開きシートの往復運動)

比表面積 0.39 cm<sup>2</sup>/mL 上下往復運動 60 rpm 4 cm

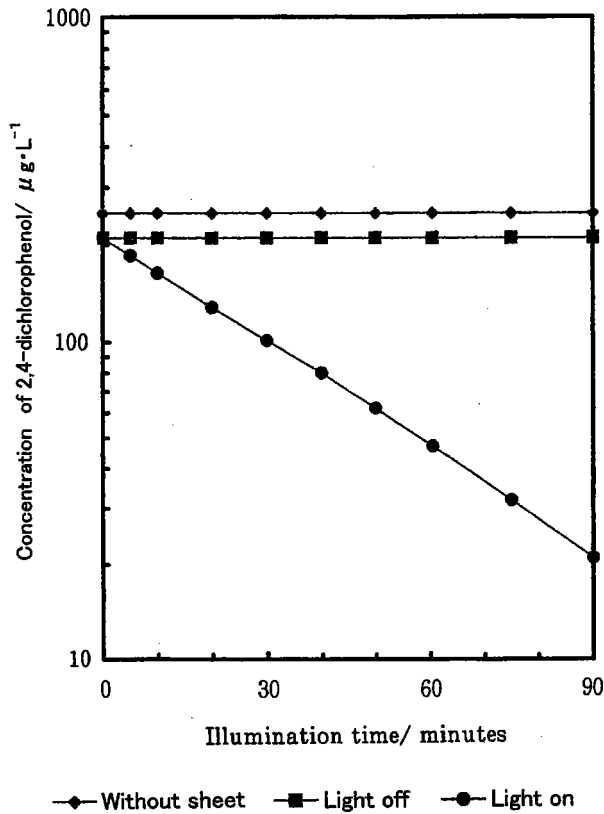


Fig.30. Decomposition of 2,4-dichlorophenol by fixed TiO<sub>2</sub>

2,4-ジクロロフェノールは一次反応速度係数は 20 °C で  $1.1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 、90分で10分の1になった。

(4-2) 20 L角型水槽で目開きシートの上下往復運動

1) 17β-エストラジオールの分解 (角型水層 20 L、BL 内側)

1.0 mg/mL 60 rpm BL12本 (内側)

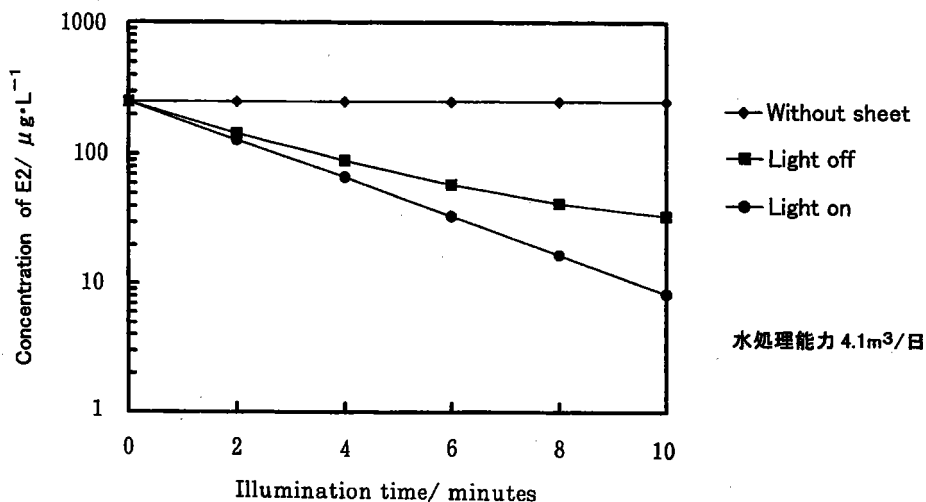


Fig.31 Decomposition of E2 by reciprocation of  $\text{TiO}_2$  immobilized on PTFE sheets.

2) 2,4-ジクロロフェノールの分解 (角型水層 20 L、BL 内側)

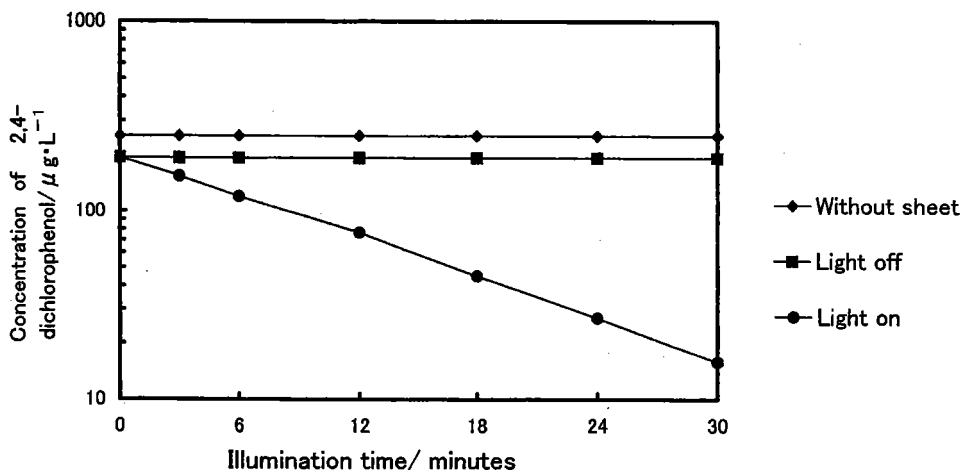


Fig.32. Decomposition of 2,4-dichlorophenol by the fixed  $\text{TiO}_2$  in 30 L aquarium at 15 °C.

2,4-ジクロロフェノールの分解実験を30 L角型水槽 (水量20 L) で行った。光照射時、水温 15 °Cで分解の一次反応速度係数は  $0.037 \text{ min}^{-1}$  であった。



(5) 下水処理場放流水の分解

1) 角型水層 20 L、BL 内側 (目開き P T F E 光触媒担持シートの往復運動)

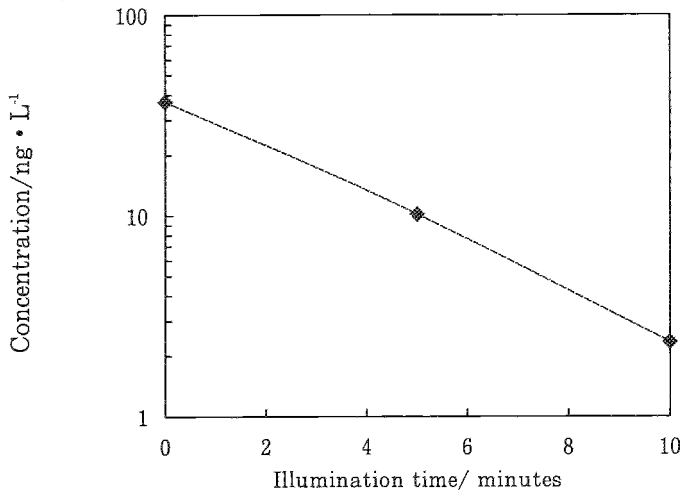
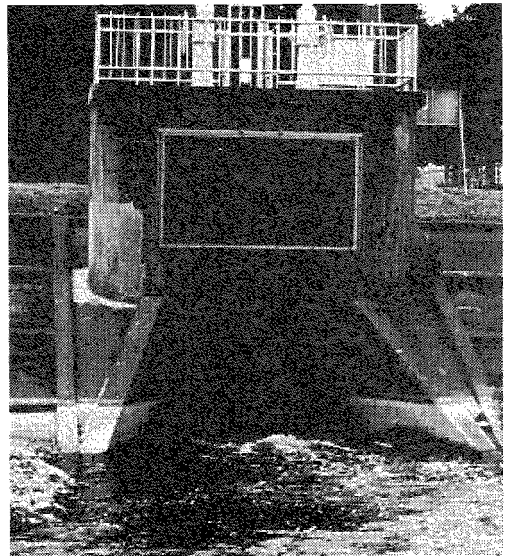


Fig.33 Decomposition of E1 in discharge water from sewerage

下水は2001年11月23日に北野処理場放流水を採水し、水処理後の水の分析はR I A法で行った。E 1については約8分で10分の1濃度になった。E 2も濃度が減少したが、定量性は濃度が低い関係か得られなかった。



北野処理場放流水

## 2) 5Lビーカーによる繰り返し分解 (5Lビーカー、BL 外側)

目開き P T F E 光触媒担持シート の 往復運動による多摩川 (浅川) の下水処理場の放流水の繰り返し分解

0.5  $\text{cm}^3/\text{mL}$  B L 8 本 (外側) 1.2  $\text{mW}/\text{cm}^2$  120 rpm

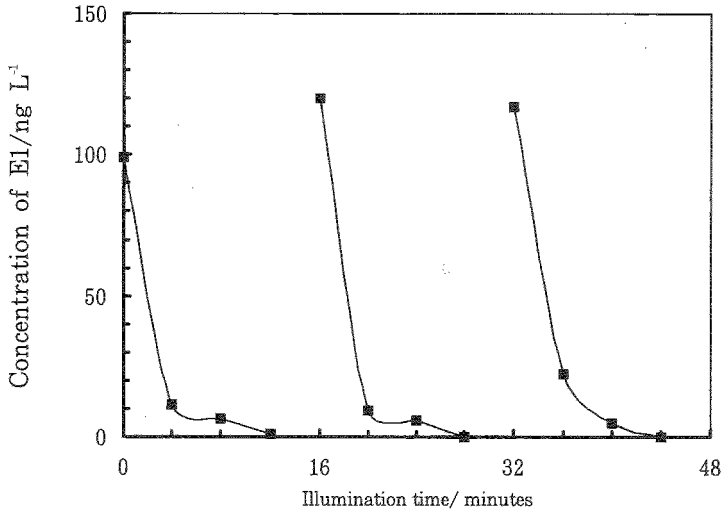


Fig.34 Decomposition of E1 in discharge water from sewerage

下水は 2002 年 3 月 1 日に北野処理場放流水を採水し、水処理後の水の分析は R I A 法で行った。E 1、E 2 とともに数分以内で 10 分の 1 以下の濃度にする事ができた。繰り返し回数は 3 回であるが、繰り返し処理する事ができた。

## V-4 まとめ

固定化酸化チタン光触媒を使って、内分泌攪乱化学物質の分解を行った。はじめは酸化チタンをコートしたタイルを使っていたので、分解反応速度は大変遅かった。水との接触を良くするために、固定化酸化チタン光触媒を担持した目開きPTFEシートを使ったところ、分解反応速度が大幅に改善された。

シートの水の接触をさらに良くするために、水を動かすよりも、シートを動かす方がエネルギーが少なくすむという発想の下、水中で中心軸に羽状にシートを回転させることにした。2 Lビーカーではどうにか良い結果が得られたが、300 Lポリタンクを使った実験では、シートが水に引っ張られ、大きな力が必要になり、モーターの負担が大きすぎた。回転速度も思うように得られず、分解速度も遅かった。

そこで、シートを小刻みの振動させる方法に切り替え、モーターの回転運動をフリー（歯車）を使って往復運動させることにした。往復運動では少ない力でシートを動かすことができ、モーターに負担がかからなくなった。500 mLの装置でモデル実験を行い、分解反応の速度は、

- シートの単位水体积中の比表面積
- 往復運動速度の平方根（17 $\beta$ -エストラジオールの場合。2,4-ジクロロフェノールの場合には層流の解析通り3分の1乗）に比例
- 温度-拡散係数の3分の2乗に比例

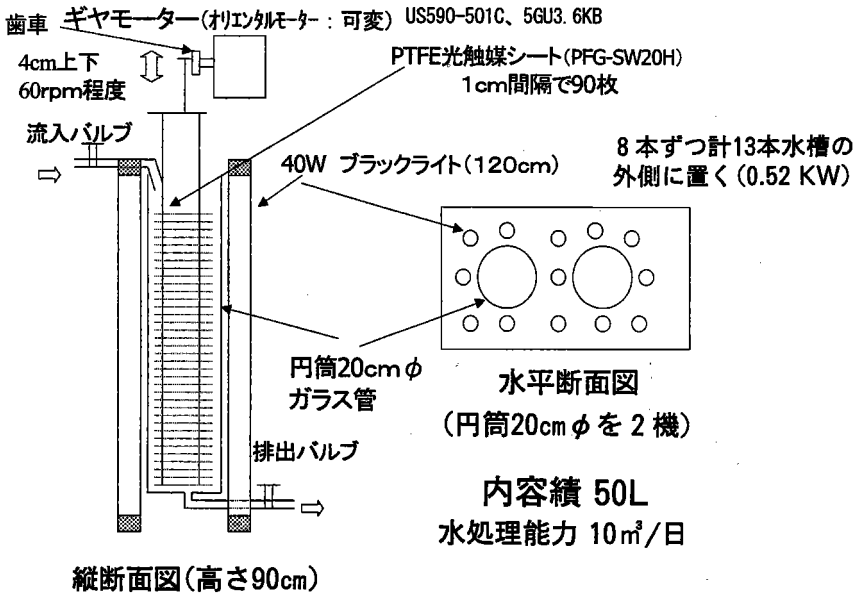
することがわかった。分解速度も数分以内に10分の1以下の濃度までに分解することができるようになった。2,4-ジクロロフェノールは酸化チタンに吸着されにくいのが、17 $\beta$ -エストラジオールは酸化チタンに吸着されやすく、微量濃度では分解速度が速かった。

上下往復運動を利用した最終的な処理装置として、ブラックライトを外側から照射した5 Lのビーカーで17 $\beta$ -エストラジオールを7分で10分の1の濃度に分解できた。ブラックライトを水中に浸して内側から照射する20 Lの角形水槽でも、17 $\beta$ -エストラジオールを7分で10分の1の濃度に、2,4-ジクロロフェノールを27分で10分の1の濃度に分解できた。

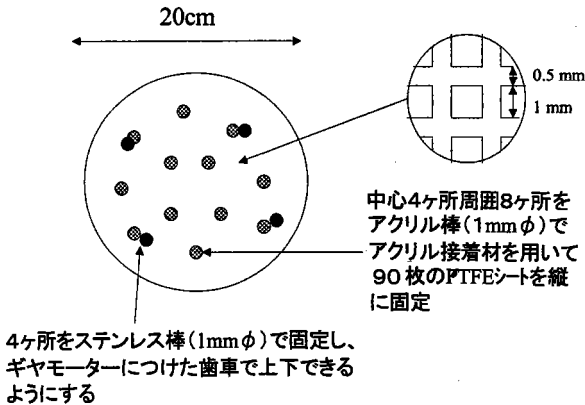
下水処理後の放流水を採水し、上下往復運動を利用した最終的な処理装置に入れて運転した。その結果、エストロンを5 Lのビーカーでも20 Lの角形水槽でも数分以内に10分の1以下の濃度までに除去することができ、繰り返し分解もできた。

今後、大型装置にして、実際に下水処理場で長期間分解実験により問題になっている17 $\beta$ -エストラジオールやエストロンを分解除去し、さらにメダカを使った安全性試験を行いたいと考えている（図35）。

# 「固定化PTFE光触媒目開きシート上下運動方式」水処理装置



## 目開きPTFEシートの固定方法



## 光触媒水処理装置

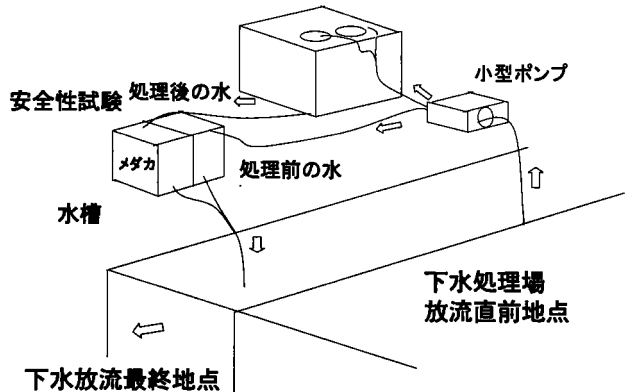


図35 下水処理場における連続運転

## V-5 参考文献

- 1) S. F. Arnold, D. M. Klotz, B. M. Collins, P. M. Vonier, L. J. Guillet, Jr., J. A. McLachlan, *Science*, **272** (1996) 1489.
- 2) D. E. Ollis, H. Al-Ekabi, Eds. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier: Amsterdam, 1993.
- 3) Y. Ohko, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Phys. Chem. A*, **101** (1997) 8057.
- 4) A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis; Fundamentals and Applications*, BKC, Inc.: Tokyo, 1999.
- 5) A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C*, **1** (2000) 1.
- 6) N. Serpone, I. Texier, A.V. Emeline, P. Pichat, H. Hidaka, J. Zhao, *J. Photochem. Photobiol., A*, **136** (2000) 145.
- 7) S. Francesca, T. Maria, G. Josep, D. Xavier, *J. Environ. Sci. Health, Part A*, **A29** (1994) 1409.
- 8) C. Minero, E. Pelizzetti, M. Sega, S. E. Friberg, J. Sjoblem, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **20** (1999) 643.
- 9) K. Young, H. C. Bin, *Water Res.*, **26** (1992) 1451.
- 10) J. N. Chen, Y. C. Chan, M. C. Lu, *Water Sci. Technol.*, **39** (1999) 225.
- 11) 環境庁、「平成10年度ダイオキシン類緊急全国一斉調査結果」、1999.9
- 12) H. M. Coleman, B. R. Eggins, J. A. Byrne, F. L. Palmer, E. King, *Appl. Catal. B*, **24** (2000) L1.

## 第VI章

### 内分泌攪乱化学物質の

### ダイヤモンド電極による高感度検出方法の開発と分解

## VI-1 はじめに

### (1) 高感度検出

CVD法で成膜したダイヤモンド薄膜はその合成過程でホウ素を高濃度にドーピングすることにより、金属様の導電性を持たせることができる。この導電性ダイヤモンド薄膜はその電気化学的特徴として、残余電流密度が小さいことや電位窓が広いという特性を持っている。それに加えて化学種により表面が被毒されにくいという特徴を持つため、広い電位範囲でさまざまな化学種の検出が可能な電極材料として期待されている。

導電性ダイヤモンドを高速液体クロマトグラフィー（HPLC）の電気化学検出器の電極材料として用いて、内分泌攪乱化学物質などの生理活性物質が定量的に検出可能かどうか評価する事を目的とした。

内分泌攪乱作用を持つ疑いのある物質としてはビスフェノールAを対象とした。この物質はエポキシ樹脂などの原料として使われており、樹脂の加水分解などの結果、環境中に放出されるという報告がなされている。ビスフェノールAは女性ホルモン“エストロゲン”に類似した作用を持つと考えられ、生殖異常を引き起こす可能性が指摘されている。今後、ビスフェノールAの生態系への影響を正確に評価するためには、十分な分解能をもつ検出方法を確立する必要がある。これらの生理活性物質のほか、酸化チタンの光触媒作用によりビスフェノールAを分解した際に得られる分解生成物について、定性及び定量分析が可能かどうか評価を行った。

### (2) 分解

環境保全の観点から、環境ホルモンやダイオキシンなどの多様な有機汚染物質の分解や無毒化などの研究は重要な課題である。電極を用いて有機汚染物質を直接分解する電気化学的方法は酸化剤や還元剤を使用しないので化学的処理法より、環境に大きな負担をかけないことから注目されている。

一方、ホウ素をドーピングした導電性ダイヤモンド電極は広い電位窓、小さなバックグラウンド電流及びその表面が被毒されにくいなどの特性を持つ電極材料であることから、良好な分解効率を達成でき、有機物質分解の電極材料として期待される。ダイヤモンド電極、更に、比較する為、glassy carbon (GC) と Pt 電極を用いて、内分泌攪乱作用が極めて高い  $17\beta$ -Estradiol の水中での分解効率について調べた。フェノールについて酸化分解に及ぼす電解質の影響を詳細に調べた。

## VI-2 実験

### (1) 高感度検出

電極として用いた導電性ダイヤモンド多結晶薄膜は、マイクロ波プラズマCVD装置により導電性Si(100)基板上に成膜したものを利用した。基板は成膜前にダイヤモンドパウダーを用いて研磨し核付けを行った。ホウ素源である $B_2O_3$ を溶解させたアセトン・メタノールの9対1(体積比)混合溶液を炭素源としキャリアーガスに $H_2$ を用いて8時間成膜を行うことにより、膜厚 $20\mu m \sim 30\mu m$ の薄膜を得た。電気化学測定はpH7.2のリン酸緩衝液またはpH5.0の酢酸緩衝液を支持電解質に、白金を対極に、SCEを参照極に用いて行った。ダイヤモンド電極はリングを用いて液に対する接触面積が一定になるようにした。また、HPLCに適用する場合は、移動相としてpH7.2のリン酸緩衝液とアセトニトリルを体積比5対6で混合したものをを用いた。カラムとしてODS担持シリカを用いた。検出器の作用極としてダイヤモンド薄膜を用いて、対極に白金、参照極にAg/AgClを用いて測定を行った。また、HPLCからカラムを省略したフローインジェクション分析(FIA)も同様にして行い、その結果を用いて、HPLCにおける印加電圧を考察した。

### (2) 分解

作用電極に用いたダイヤモンド薄膜はCVD法により成膜した。Ptとglassy carbon(GC)電極は市販のものを使用した。電気化学的測定は、対極に白金、参照電極にSCEを用いて、三電極系で行った。電気的酸化分解は $17\beta$ -Estradiol 2.5 ppm (0.01 mM)を含む中性(KCl/リン酸緩衝液、pH=7.2)の電解質溶液中で、定電流と定電圧で電解を行った。高速液体クロマトグラフィーと蛍光検出器で $17\beta$ -Estradiolの検出を行った。また、溶液中の溶存酸素を追い出すために、15分ほど窒素を通じた。フェノールなど有機汚染物質を含有した水溶液について定電流条件下で実験した。HPLC-UV検出器を用いて実験後のフェノールの濃度を測定した。

## VI-3 結果と考察

### (1) 高感度検出

ビスフェノールAを同様にリニアースweepボルタンメトリー(LSV)法により測定し、検量線を作成したところ、図1のように良好な直線関係が得られた。しかしながら、この方法では、検出限界が $\mu M$ オーダーまでであることがわかった。これでは、環境中でのビスフェノールAの



分析に要求される ppb オーダーでの検出は不可能であるため、次に H P L C を用いて検出下限の改善を試みた。

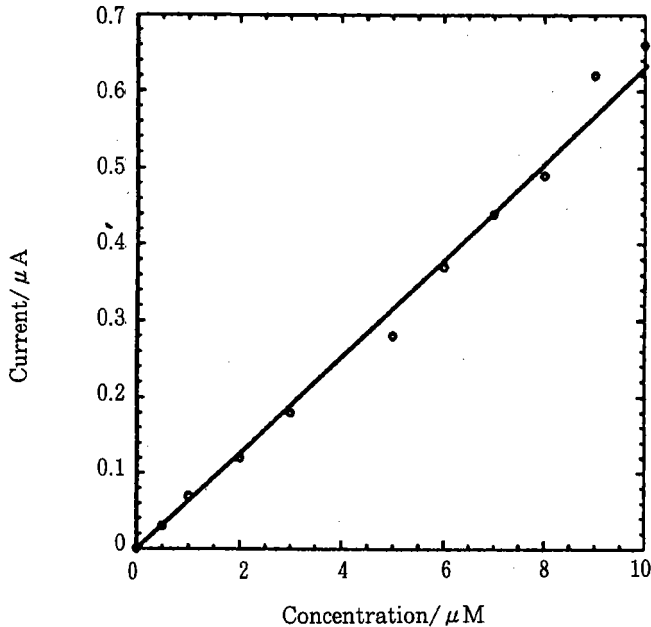


図1 L S V法により得られたビスフェノールAの検量線

まず始めに F I A を行ったところ、ビスフェノールAの酸化に関する飽和電位は +0.75V であった。この電位を用いて H P L C の測定を行った。まず、ビスフェノールAのみを含む溶液について行い、ビスフェノールA濃度とそれに対する電流値について両対数プロットを行ったところ、図2の様な関係が得られた。その検出下限は L S V に比べて25倍程度改善され、濃縮操作なしで 2 nM (約0.4 ppb) 程度となることがわかった。また同時に測定している U V 検出器に比べても10倍程度高感度であることがわかった。

次に、ビスフェノールAを含む溶液に酸化チタンのゾルを加えて、光照射 (365 nm ; 10 mW /  $\text{cm}^2$ ) を行い、その後、その混合溶液中から、ビスフェノールAと、その分解生成物が検出可能かどうか評価を行った。図3はその例として光照射後240分経過したサンプルの H P L C の結果である。そのうち、1, 2 は分解生成物であり、3 はビスフェノールAのピークである。

同時に測定した、U V 検出器 (波長275 nm) では1のピークに該当するピークは見られなかったため、2のピークに該当する分解生成物について電流値に対して吸光度をプロットすると、良好な関係が得られた (図4)。

このことから、ビスフェノールAだけでなく、その分解生成物も同時に定量的に検出することが可能であることが示唆された。

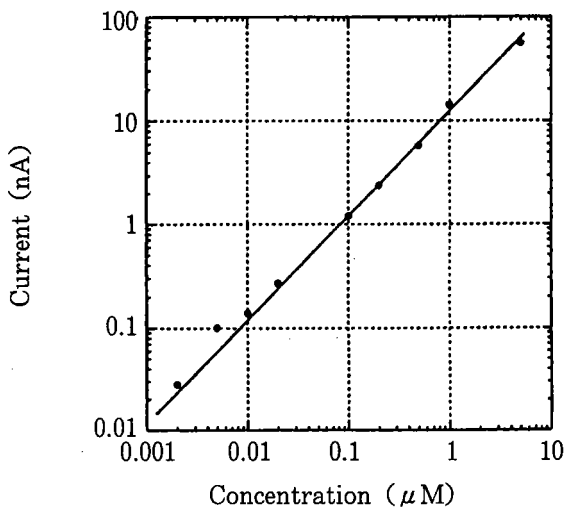


図2 HPLCを用いたビスフェノールA  
に対する応答電流値の濃度依存性

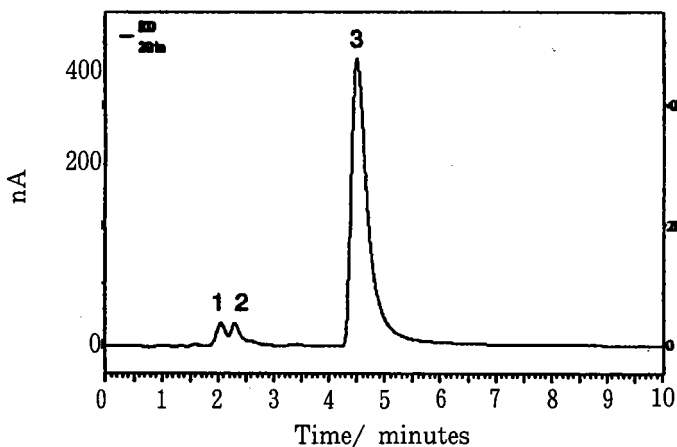


図3 光照射240分後の  
HPLCの結果

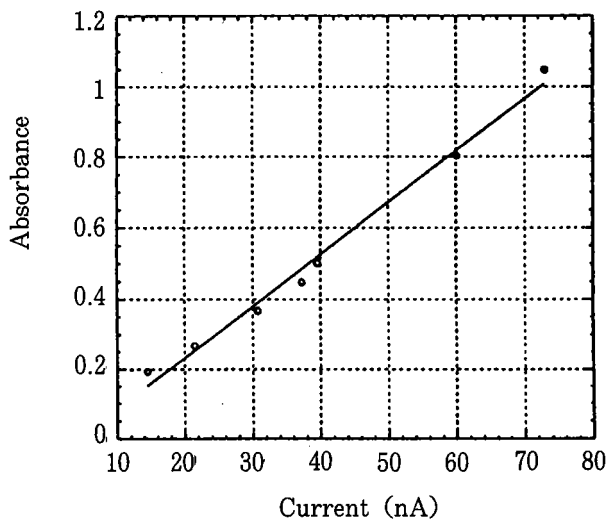


図4 HPLCにおける分解生成物の  
電流値と吸光度の相関関係

## (2) 分解

### 1) 17 $\beta$ -Estradiol の分解

Figs 5, 6 には、pH=7.2 の KCl 電解質溶液中での、17 $\beta$ -Estradiol (2.5 ppm) の電解酸化反応に対する電流密度と電位依存性を示した。Fig.5 に示すように、GC と Pt との比較では、定電流密度で電解時間 20 min において、ダイヤモンド電極上で測定された 17 $\beta$ -Estradiol の分解の電流密度(0.25 mAcm<sup>2</sup>)は顕著に低いことが分かった。

これは、ダイヤモンド電極の表面における静電容量は他の電極よりも二桁小さい、つまり、バックグラウンド電流が小さいため、流れた電流は効率よく酸化分解に利用されるためである。

定電位電解法では、アノード電位の増加に伴って、Pt と GC 電極上で測定された、17 $\beta$ -Estradiol の分解はダイヤモンド電極より、低電位で起きることが確認された。これは Pt と GC の、アノード電極では水の電気分解が起こり易く、強力な酸化剤となる過酸化水素やヒドロキシルラジカルを発生し<sup>1)</sup>、水中の 17 $\beta$ -Estradiol と反応して分解されると考えられる。ダイヤモンド電極は Pt、GC 電極と同様に、“no-active”電極で、水の酸化分解により生成した強力な酸化剤と 17 $\beta$ -Estradiol とが反応し、分解されるが、ダイヤモンド電極の場合、17 $\beta$ -Estradiol の直接反応も起こっているものと考えられる。

### 2) フェノールの分解

Fig. 7 に、ダイヤモンド電極を作用電極に使い、異なる電解質を使った場合のフェノールの分解の経時変化を示す。電解質に 0.1M KCl を用いた場合が、フェノールの分解が最も速かった。

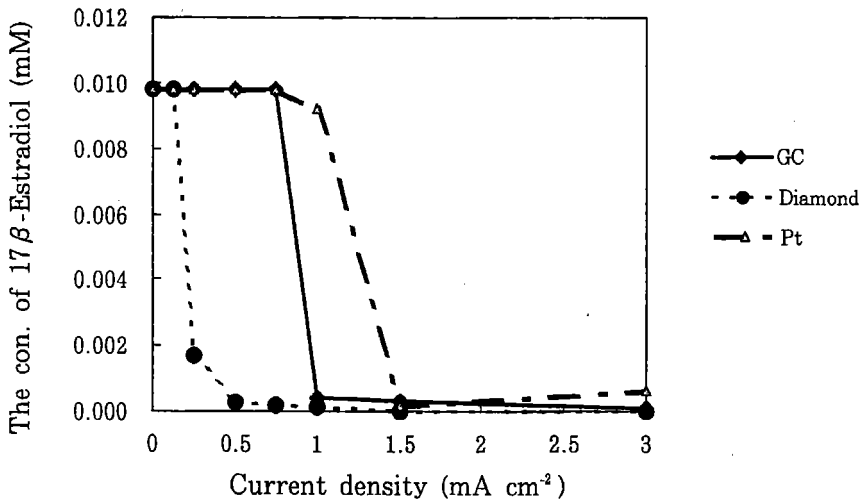


Fig.5 Oxidation of 17 $\beta$ -Estradiol as function of current density in different electrodes (reaction time:20 min)

電解質の違いにより分解効率に差が生じたのは、塩素イオンが電解反応して、強力な酸化力を持つ次亜塩素酸イオンに変化し、フェノールを酸化した為と考えられる。

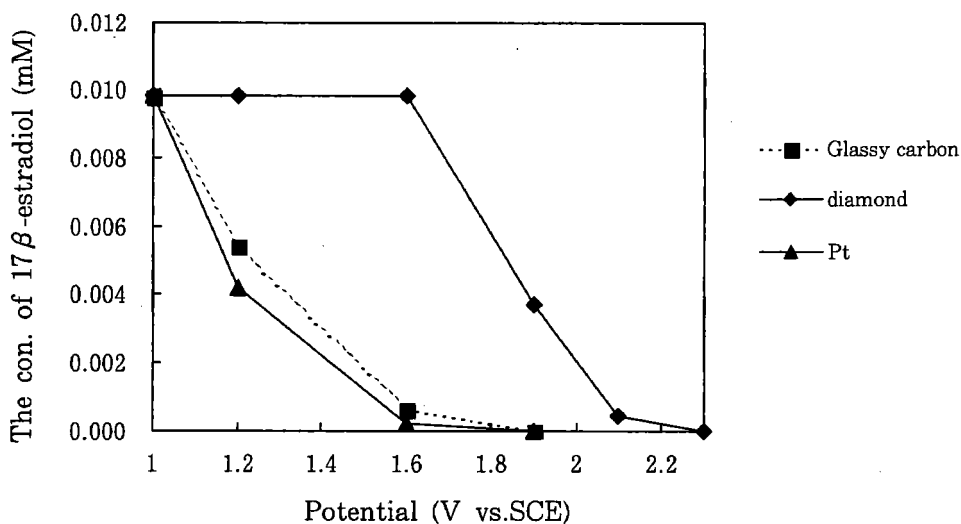


Fig.6 Oxidation of 17β-Estradiol as function of potentials in different electrodes

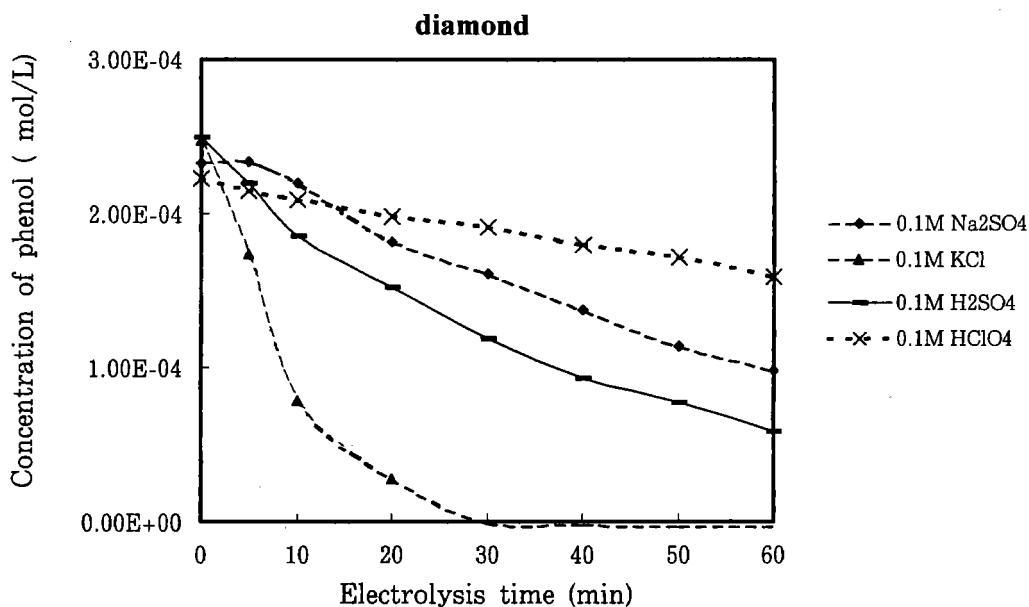


Fig.7 Oxidation of phenol at different electrolytes using diamond electrode.

Fig.8 に、0.1 M KCl を用い、定電流酸化によるフェノールの電解分解の経時変化を示す。いずれも電流密度の増加に伴って、Ptとダイヤモンド電極でフェノールの酸化速度は増加するが、同じ電流密度の場合、Pt 電極よりダイヤモンド電極の方が、フェノールの電気化学的酸化の効率が高いことがわかった。

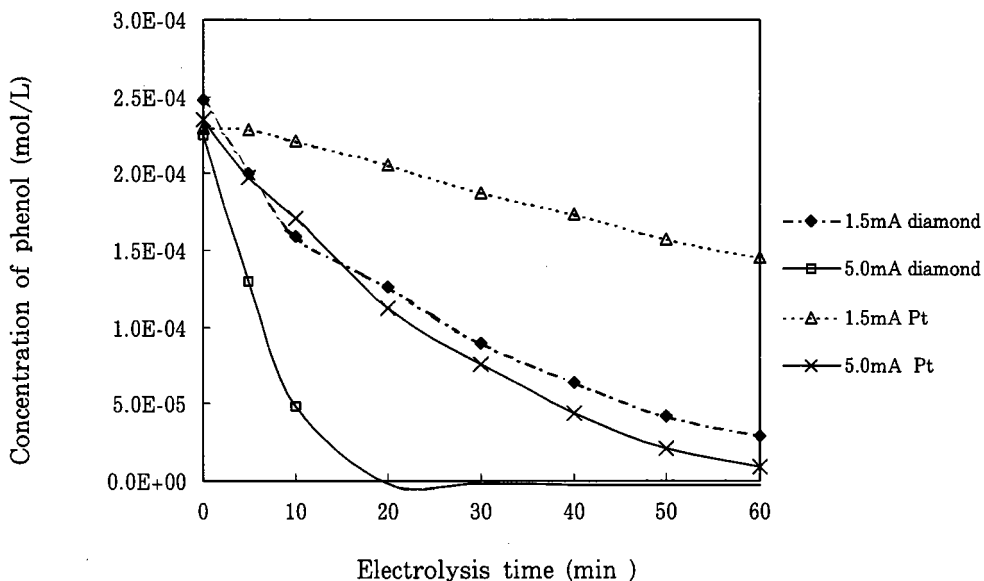


Fig. 8 Oxidation of phenol as function of current density at diamond and Pt electrode.

#### VI-4 参考文献

- (1) M. A. Oturan, et al. Environ. Sci. Technol., 34, 3474 (2000)

## 第 VII 章

酸化チタン光触媒をコートしたタイルやレンガブロックの  
浅川支流への設置と光機能維持調査

## VII-1 はじめに

固定化酸化チタン光触媒を河川に設置し、内分泌攪乱化学物質などを分解するための基礎調査を平成8年度から多摩川の睦橋と立日橋付近で行った<sup>1)</sup>。固定化酸化チタンを河川に設置した場合に、水質の良い睦橋では藻類が付着しにくく、水質の悪い立日橋では付着しやすかった(表1)。藻類で覆われると、水質が悪い所ほど藻類が付着して、光が遮られて、光機能が低下してしまった。<sup>1)</sup>水深が深いほど、流れが遅いほど藻類が付着しやすく、夏場は藻類が繁殖しやすかった。

表1 平成9年度光機能タイルの河川設置結果<sup>1)</sup>

睦 橋	6月21日設置		藻類の付着
	A (スコルト)	B (普通)	
1週間後	付着せず	付着せず	
2週間後	極わずかに	わずかに	差あり
3週間後	わずかに (褐色)	少し (褐色)	差あり

立日橋	6月21日設置		水深 33cm	流速急
	A (スコルト)	B (普通)		
2週間後	わずかに	わずかに		差なし
3週間後	かなり (緑色)	かなり (緑色)		差なし

この原因として、流下藻の存在が考えられる。上流で発生した藻類はある程度以上成長すると、石などの基板から剥がれて流下藻となる。下流で、流下藻が付着し、太陽光と水中の栄養源で繁殖する。水深が深いほど、流れが遅いほど、流下藻がタイル表面に付着しやすく、太陽光が当たると、繁殖する。

したがって、光機能を維持するために、タイルに藻類が付着しないようにするには、水深が浅く、流速が急で、しかもタイル表面に凸凹や穴がなく平坦であると良いことがわかった。

藻類の増殖は、十分に栄養源があれば、主に可視光線の照射強度に比例し(図1)<sup>2)</sup>、紫外線では増殖しにくい。一方、光触媒による分解は、光強度のほぼ平方根に比例する(図2)<sup>2)</sup>。光が弱い場所では、藻類を付着させずに、光触媒機能を発揮できると考えられる。

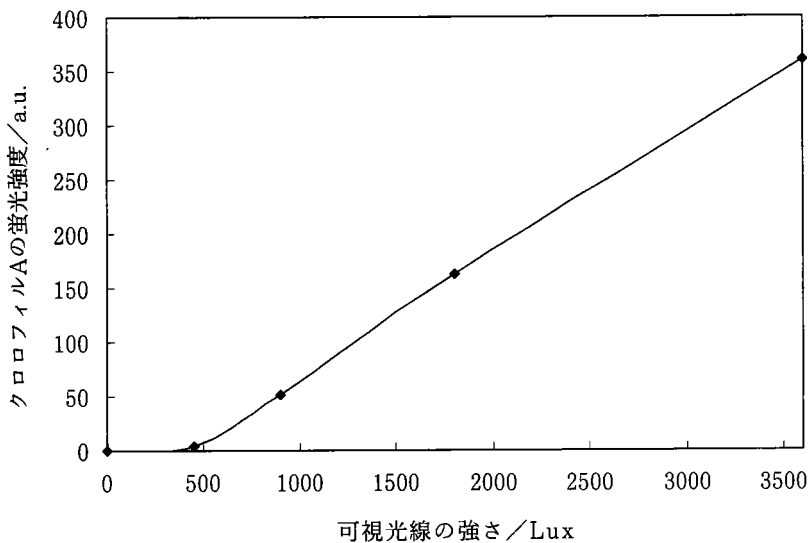


図1 可視光線の強さと藻の発生

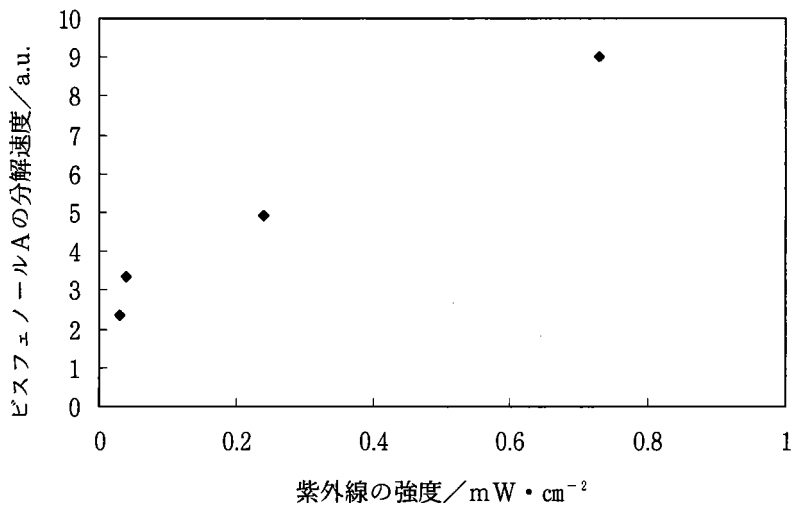


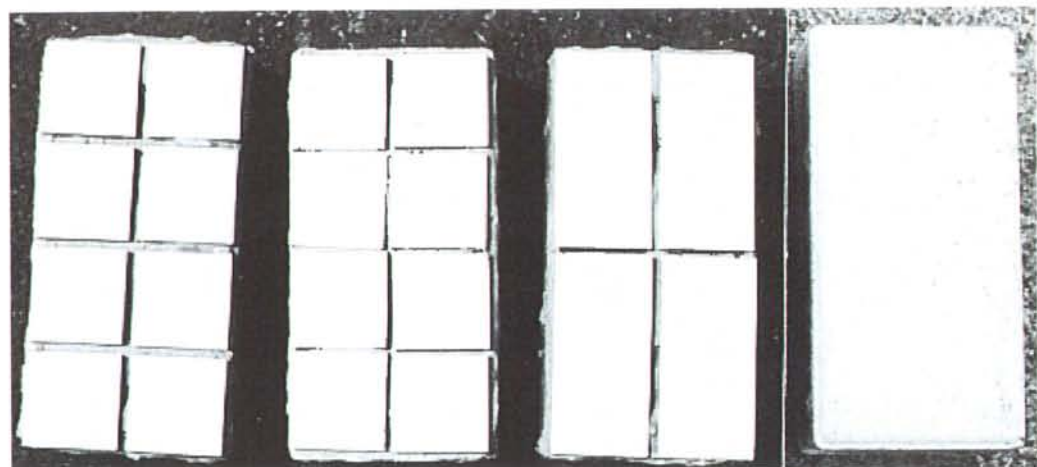
図2 紫外線の強度と分解速度

そこで今回は、タイルやレンガブロックなどに固定化酸化チタン光触媒を多摩川支流の浅川の橋の下など光が弱い場所に設置し、表面に藻類が付着しない条件を調べ、酸化チタン光触媒の機能表面の維持について調べることにした。



## VII-2 試験方法

A:TOTOミオ50 (TiO<sub>2</sub>なし)、B:自作STS-21コート、C:TOTOハイドロテクトタイル、D:TiO<sub>2</sub>添加宇部三菱セメントレンガブロック (100×200×60 mm) を多摩川支流の浅川の南浅川橋や平山橋直下 (日野市平山5丁目地先) とその下流に設置し、表面の光機能の持続性について調べた。



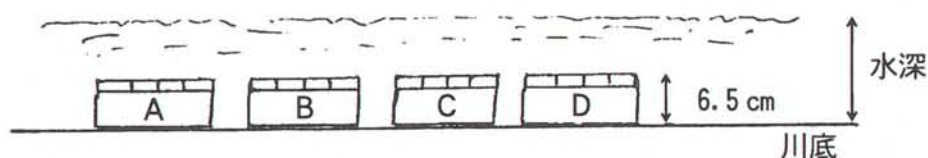
A

B

C

D

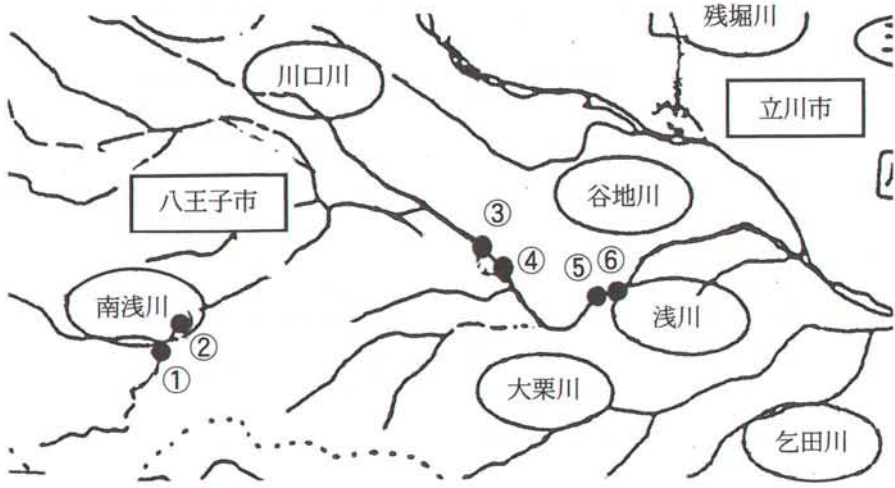
レンガブロック (光触媒コートタイル付き) 100×200×65 mm



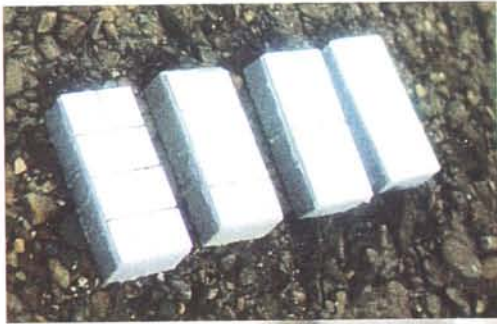
固定化酸化チタン光触媒コートタイル・レンガブロックの設置の様子 (断面図)

タイルなどの設置は、支流の浅川の平山橋付近 (日野市平山5丁目地先)、大和田橋 (八王子市明神町4-29-1地先)、上流の敷島橋付近 (八王子市高尾町1608) にて実施した。

- ①敷島橋 ②南浅川橋 ③大和田橋 (④北野下水処理場) ⑤平山橋 ⑥一番橋



調査地点の地図



水中設置



平山橋直下に設置した様子 (設置看板)

## (1) 第1回調査(夏季)

光が弱い場所で藻の発生が抑制されるかどうか調べるために、比較的日光が遮られやすい橋の直下とすこし下流で日が当たる所の比較試験をした。

設置場所 ②南浅川橋直下と15m下流の直射日光が当たる場所

⑤平山橋直下と20m下流の直射日光が当たる場所



南浅川橋



平山橋

酸化チタン光触媒の効果を調べるために4種類のブロックを設置した。

設置ブロック

A: TOTOミオ50 ( $\text{TiO}_2$ なし) を8枚張ったレンガブロック (100×200×60 mm)

B: 自作STS-21コート を8枚張ったレンガブロック (100×200×60 mm)

C: TOTOヒドロテクトタイルを4枚張ったレンガブロック (100×200×60 mm)

D:  $\text{TiO}_2$  添加宇部三菱セメントレンガブロック (100×200×60 mm)

南浅川橋直下

紫外線の強度 0.10 mW/cm<sup>2</sup>

水質 (pH 8.3, DO 9.0 mg/L,  
COND 0.132 mS/cm 水温 22℃)





南浅川橋の少し下流

紫外線の強度 1.30 mW/cm<sup>2</sup>

水質 (pH 8.3, DO9.0 mg/L,  
COND 0.132 mS/cm 水温 22 °C)



平山橋直下

紫外線の強度 0.10 mW/cm<sup>2</sup>

水質 (pH 7.8, DO8.5 mg/L,  
COND 0.281 mS/cm 水温 27 °C)



平山橋の少し下流

紫外線の強度 1.30 mW/cm<sup>2</sup>

水質 (pH 7.8, DO 8.5 mg/L,  
COND 0.281 mS/cm 水温 27 °C)



## (2) 第2回調査 (秋季)

光が弱い場所で藻の発生が抑制されることが確かめられたので、さらに、調査地点を3地点に増やし、橋の直下だけにした。

設置場所 ② 南浅川橋直下 (8/28)

③ 大和田橋 (8/28)

⑤ 平山橋直下 (8/28は増水中のため設置できず、8日後の9/5に設置した)



大和田橋



大和田橋直下の設置

酸化チタン光触媒の効果を調べるために3種類のブロックを、4組ずつ作り設置した。

設置ブロック

A: TOTO ミオ50 ( $\text{TiO}_2$  なし)を8枚張ったレンガブロック (100×200×60 mm)

B: 自作STS-21コートを8枚張ったレンガブロック (100×200×60 mm)

D:  $\text{TiO}_2$  添加宇部三菱セメントレンガブロック (100×200×60 mm)

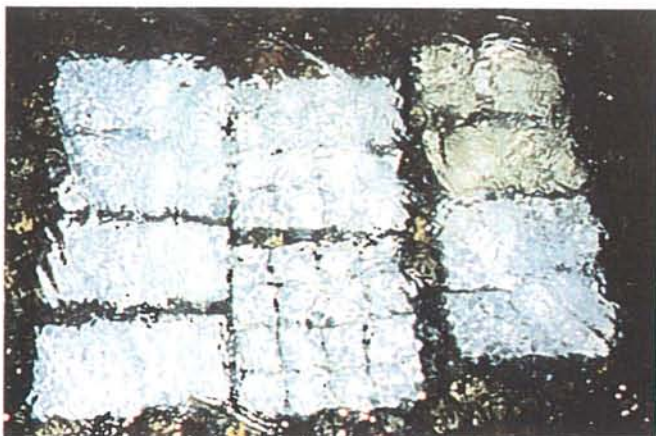
南浅川橋直下

水質 (pH 8.3, DO 9.1 mg/L,  
COND 0.113 mS/cm 水温 20 °C)



### 大和田橋直下

水質 (pH 8.2, DO 8.2 mg/L,  
COND 0.198 mS/cm 水温 22 °C)



### 平山橋直下

水質 (pH 7.5, DO 6.8 mg/L,  
COND 0.217 mS/cm 水温 25 °C)



D

B

A

### (3) 第3回調査 (冬季)

流速が遅いとごみが付着しやすいので、ある程度流速がある敷島橋、工事中の一番橋と平山橋で浅くて流速があり、直射日光が当たりにくい地点を選んで調査した。

#### 調査地点

- ① 敷島橋
- ⑤ 平山橋
- ⑥ 一番橋 (工事用の仮設の低い橋)





敷島橋



一番橋地点の低い工事用仮設橋

酸化チタン光触媒の効果を調べるために3種類のブロックを、2～3組ずつ作り設置した。

設置ブロック

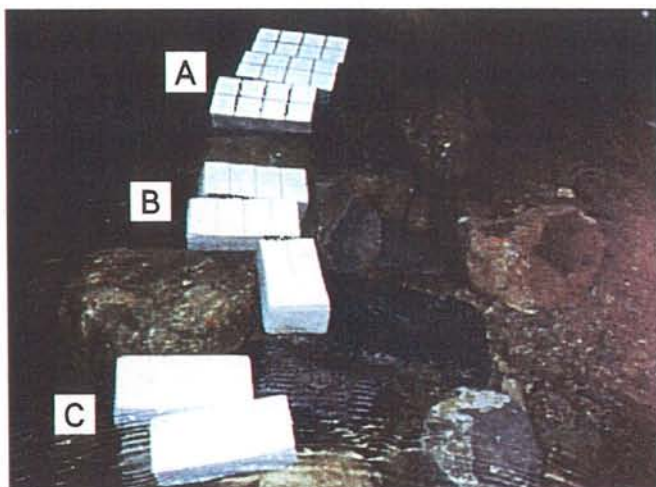
A: TOTOミオ50( $\text{TiO}_2$ なし)を8枚張ったレンガブロック (100×200×60 mm)

B: 自作STS-21コートを8枚張ったレンガブロック (100×200×60 mm)

D:  $\text{TiO}_2$  添加宇部三菱セメントレンガブロック (100×200×60 mm)

敷島橋直下

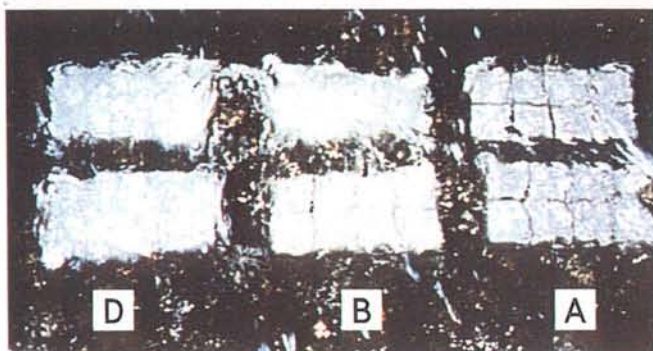
水質 (pH 7.4, DO 10.6 mg/L,  
COND 0.123 mS/cm 水温 11 °C)



一番橋仮設工事用橋直下

紫外線強度 (0.01 mW/cm<sup>2</sup>)

水質 (pH 7.4, DO 9.9 mg/L,  
COND 0.306 mS/cm 水温 11 °C)

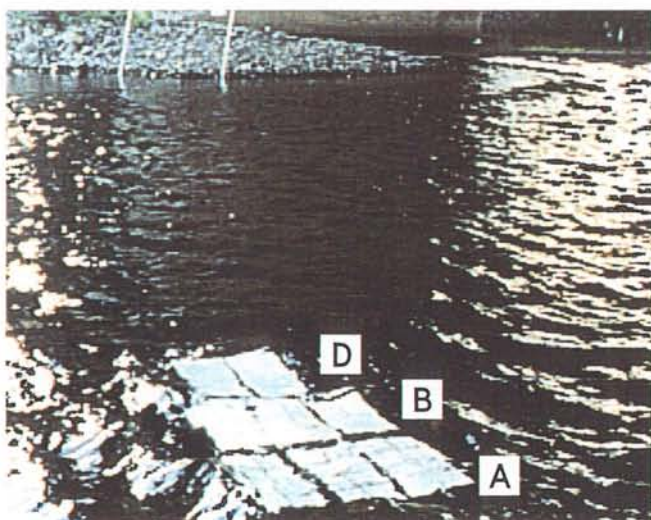


平山橋直下

浅く、流速のある中央部

紫外線強度 (0.27 mW/cm<sup>2</sup>)

水質 (pH 7.4, DO 9.0 mg/L,  
COND 0.290 mS/cm 水温 9 °C)



VII-3 試験結果と考察

(1) 第1回調査 (夏季)

● 7月9日観察 (24日後)

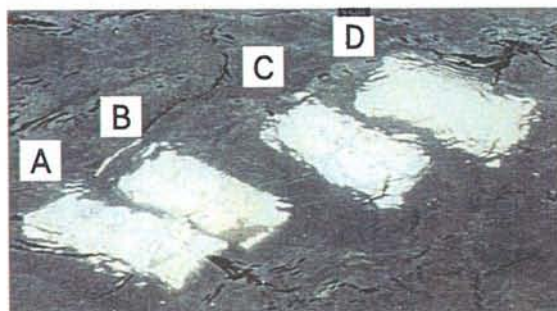
南浅川橋 (pH 8.3, DO 9.5 mg/L, COND 0.105 mS/cm)

	紫外線の強さ	深さ	A	B	C	D
橋直下 (0.045 mW/cm <sup>2</sup> )		16 cm	極少量	極少量	極少量	ナシ
少し下流 (1.30 m W/cm <sup>2</sup> )		14 cm	極少量	極少量	極少量	極少量

浅川橋直下



浅川橋の少し下流

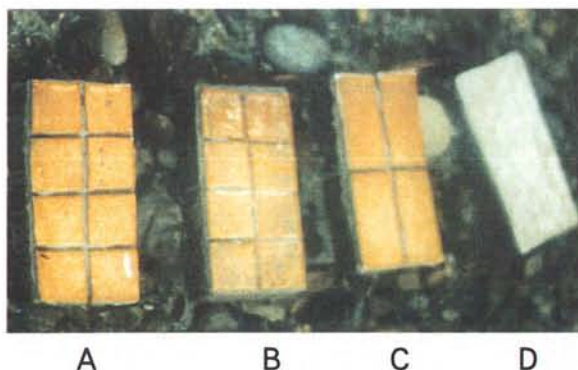




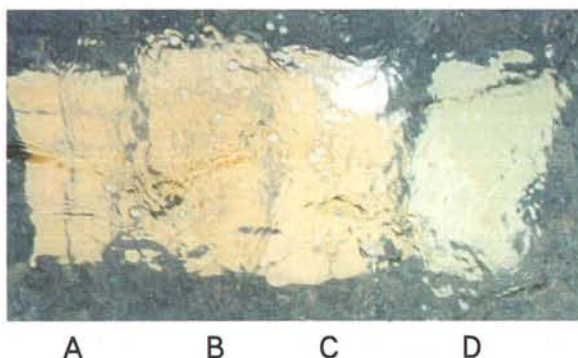
平山橋 (pH 7.7, DO 7.3 mg/L, COND 0.232 mS/cm)

紫外線の強さ	深さ	A	B	C	D
橋直下 (0.10 mW/cm <sup>2</sup> )	20 cm	褐藻多量	褐藻少量	褐藻多量	極少量
少し下流 (1.30 mW/cm <sup>2</sup> )	20 cm	緑藻多量	緑藻多量	緑藻多量	緑藻多量

平山橋直下



平山橋の少し下流

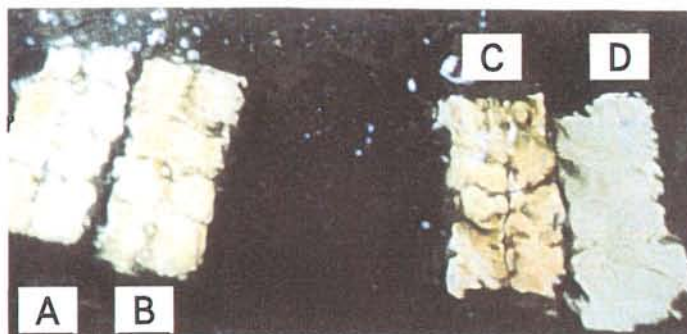


● 7月30日観察 (45日後)

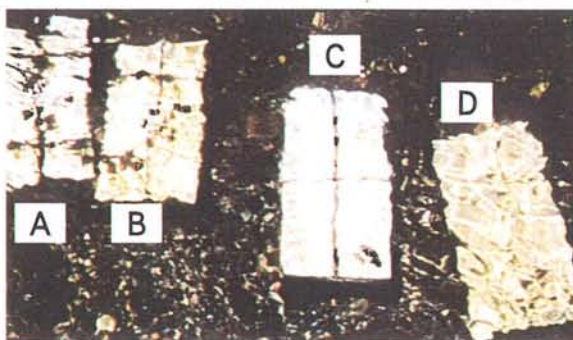
南浅川橋 (pH 8.3, DO 9.5 mg/L, COND 0.105 mS/cm)

紫外線の強さ	深さ	A	B	C	D
橋直下 (0.045 mW/cm <sup>2</sup> )	16 cm	極少量	極少量	極少量	ナシ
少し下流 (1.30 mW/cm <sup>2</sup> )	14 cm	極少量	極少量	極少量	極少量

浅川橋直下



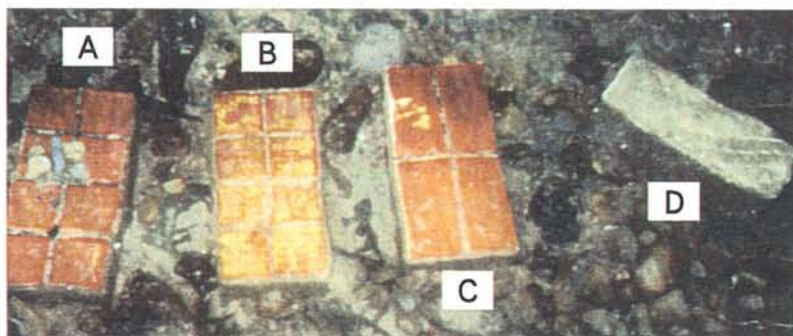
浅川橋の少し下流



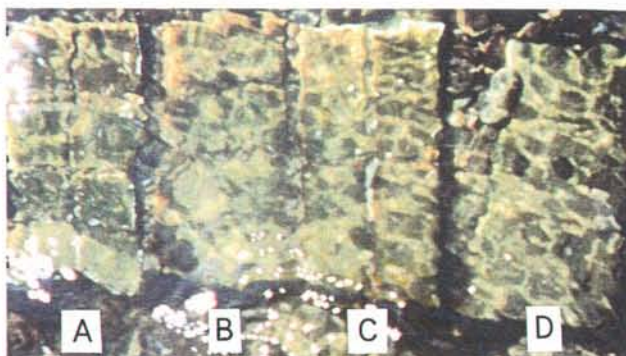
平山橋 (pH 7.7, DO 7.3 mg/L, COND 0.232 mS/cm)

	紫外線の強さ	深さ	A	B	C	D
橋直下 (0.10 mW/cm <sup>2</sup> )		20 cm	褐藻多量	褐藻少量	褐藻多量	極少量
少し下流 (1.30 mW/cm <sup>2</sup> )		20 cm	緑藻多量	緑藻多量	緑藻多量	緑藻多量

平山橋直下



平山橋の少し下流



(8月熱帯低気圧の豪雨で設置していたブロックが流失し、流路も変化していた。)

水質が良い南浅川橋では光が弱い橋下も、太陽光が直接当たる少し下流の地点でも藻類が付着しにくかった。

水質が悪い平山橋では、太陽光が直接当たる少し下流では、設置後24日後は宇部三菱セメント製の酸化チタン添加のレンガブロック (D) だけが緑藻で、他では褐藻であった。45日にはすべ

て緑藻が多量に付着した。光が弱い橋の下では、宇部三菱セメント製の酸化チタン添加のレンガブロックには設置45日後も藻類が付着しない結果が得られた。レンガブロックは酸化チタンが担持されていることと、表面がアルカリ性である為に、水質が悪く光が弱い橋の下では藻類が付着しにくかったと考えられる。

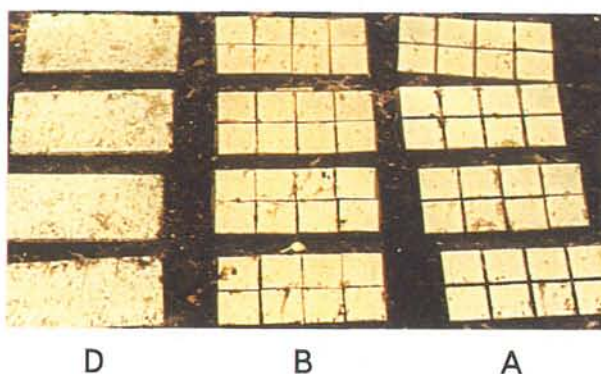
## (2) 第2回調査 (秋季)

●10/10 (43, 35日後)

### 南浅川橋直下

(pH 7.8, DO 8.7 mg/L,  
COND 0.135 mS/cm 水温 20 °C)

全体的に藻の付着は少ない



大和田橋直下 (pH 7.3, DO 7.7 mg/L, COND 0.197 mS/cm 水温 22 °C)

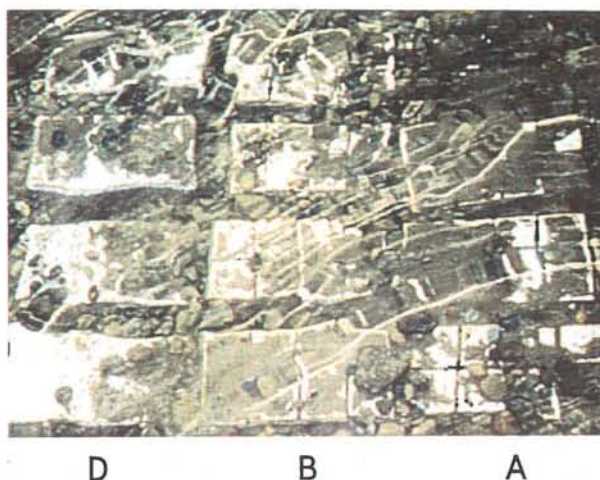
ブロックが移動していたので再設置した。

(移動したのは、子供の遊び場になっていたためだろう。)

### 平山橋直下

(pH 7.3, DO 7.4 mg/L,  
COND 0.243 mS/cm 水温 23 °C)

砂や砂利にかなり覆い隠されていた





●11/9 (73, 65日後)

南浅川橋直下

(pH 7.5, DO9.5 mg/L,  
COND 0.125 mS/cm 水温 15 °C)

ごみが少し付着していた  
ただし、银杏洗場になっていた



D

B

A

大和田橋直下 流失していた。(10月大雨時か)

平山橋直下 (pH 7.3, DO 7.2 mg/L, COND 0.257 mS/cm 水温 19 °C)

砂に完全に埋没していた。10月大雨の時に、砂が大量に運ばれて、埋もれたと考えられる。  
そこで、再度掘り出した。

●12/19 (113, 105日後)

南浅川橋直下

(pH 7.8, DO 11.9 mg/L,  
COND 0.167 mS/cm 水温 11 °C)

ごみに埋没していた

11月に調査した時に、银杏  
をすぐ近くで洗う人がいた  
ので、それらのごみが大量  
に付着したためであろう。



D

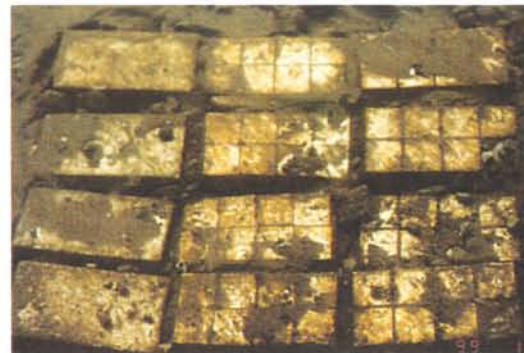
B

A

平山橋直下

(pH 7.3, DO 8.9 mg/L,  
COD 0.305 mS/cm 水温 14 °C)

ごみが付着していた  
藻の発生は少ないことがわかった



D

B

A

8月後半に第2回のレンガブロック設置を行った。子供の水遊び場になって、看板があっても設置したブロックが移動していたり（大和田橋地点）、大雨で流れてきた砂利に埋もれたり（平山橋）、银杏を洗うごみが大量に流れて覆い隠される（南浅川橋）などのアクシデントがあった。秋になりと流下藻が増えるので、水深が深く、流速が遅い場所ではごみが付着しやすかった。長期間の調査はいろいろ困難な要素が多い。

しかし、全体的にいえることは、橋直下ではおおむね藻の付着が、水質のよい南浅川橋では少なく、水質があまり良くない平山橋でも藻の付着は多くなかった。

### (3) 第3回調査（冬季）

#### ● 2/6（14日後）

##### 敷島橋直下

(pH 7.5, DO 11.7 mg/L,  
COND 0.132 mS/cm 水温 11℃)

紫外線強度 (0.05 mW/cm<sup>2</sup>)

ごみで表面がかなり覆われていた  
流速が遅いためか  
(ごみを除いて設置し直す)



A

B

C

##### 平山橋直下

(pH 7.5, DO 9.1 mg/L,  
COND 0.327 mS/cm 水温 11℃)

紫外線強度 (0.20 mW/cm<sup>2</sup>)

流れが速い場所で、ごみが付着せず  
藻の発生がほとんど見られなかった



D

B

A

##### 一番橋仮設工事用橋直下

(pH 7.5, DO 9.7 mg/L,  
COND 0.323 mS/cm 水温 12℃)

紫外線強度 (0.002 mW/cm<sup>2</sup>)

どろが表面を覆っていた  
(どろを除いた)



A

B

D



● 2/27 (25日後)

### 敷島橋直下

深さ 7 cm

(pH 8.0, DO 11.5 mg/L,  
COND 0.135 mS/cm 水温 11 °C)

流速 0.26 m/s

やはりごみで表面がかなり覆われていた。流速が遅いためか。

(ごみを除いて設置し直す)



A B C

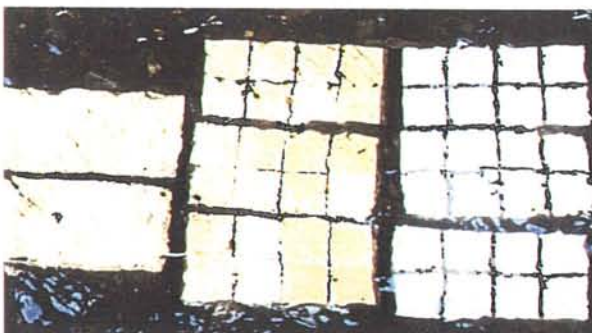
### 平山橋直下

深さ 5 cm

(pH 7.4, DO 9.1 mg/L,  
COND 0.382 mS/cm 水温 13 °C)

流速 0.57 m/s

流れが速い場所で、ごみが付着せず、藻の発生もほとんど見られなかった。



A B C

### 一番橋仮設工事用橋直下

深さ 8 cm

(pH 7.4 DO 9.2 mg/L  
COND 0.348 mS/cm 水温 12 °C)

流速 0.83 m/s

流速が速いところであるが周りが工事のためか、どろが表面を覆っていた



A B C

● 4/13 (70日後)

敷島橋直下

(pH 7.8, DO 10.0 mg/L,  
COND 0.117 mS/cm 水温 15 °C)

紫外線強度 0.08 mW/cm<sup>2</sup>

流速 0.35 m/s

やはりごみで表面がかなり覆われていた。藻の付着はほとんどなかった。



A B C

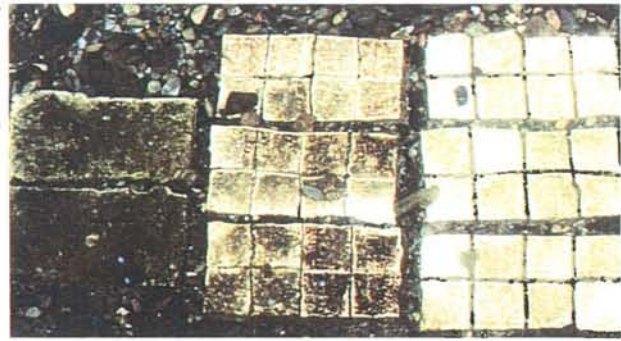
平山橋直下

(pH 7.8, DO 7.4 mg/L,  
COND 0.265 mS/cm 水温 20 °C)

紫外線強度 0.28 mW/cm<sup>2</sup>

流速 0.67 m/s

藻が付着した。平山橋は橋桁が高く、冬期は日が差し込みやすく、光強度がやや強かったためであろう。



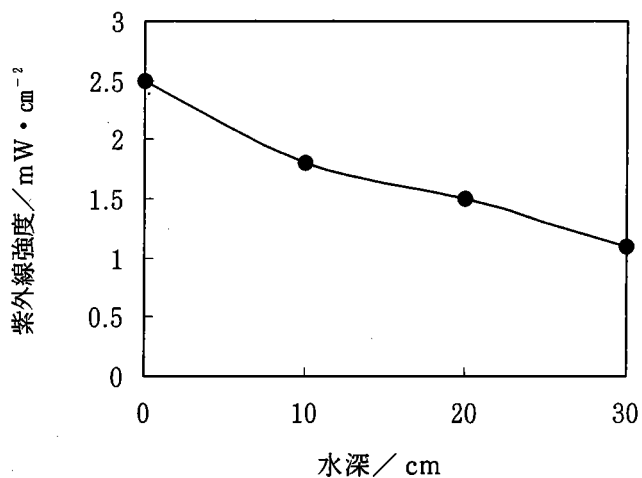
D B A

一番橋仮設工事用橋直下 流路が変更してブロックがなくなっていた。

1月後半に第3回のレンガブロック設置を行った。ごみが付着しないように、流速が比較的速い所を選んで調査した。敷島橋直下はやや流速が遅かったので、ごみがついてしまった。全体的にいえることは、橋直下ではおおむね藻の付着が少なかった。ただし、70日後の平山橋直下では、光が射し込む関係で藻の付着があった。

#### (4) 水深と紫外線強度

酸化チタン光触媒をコートしたタイル等を水中に設置した場合、紫外線がどの程度水中に届くのか365 nmが最大強度のG5842センサーを用いて、夏の晴天時に測定した。



水深と水中の紫外線強度

この結果から、水深が約25 cmで紫外線強度は2分の1になる。タイルの設置は比較的浅い場所なので、酸化チタン光触媒には十分紫外線が届いていることがわかった。



## VII-5 まとめ

水質があまり良くない場所である多摩川支流の浅川の平山橋付近では、酸化チタンを添加したレンガブロックについては、光が弱い橋直下では、藻類が表面に付着しにくいことがわかった。

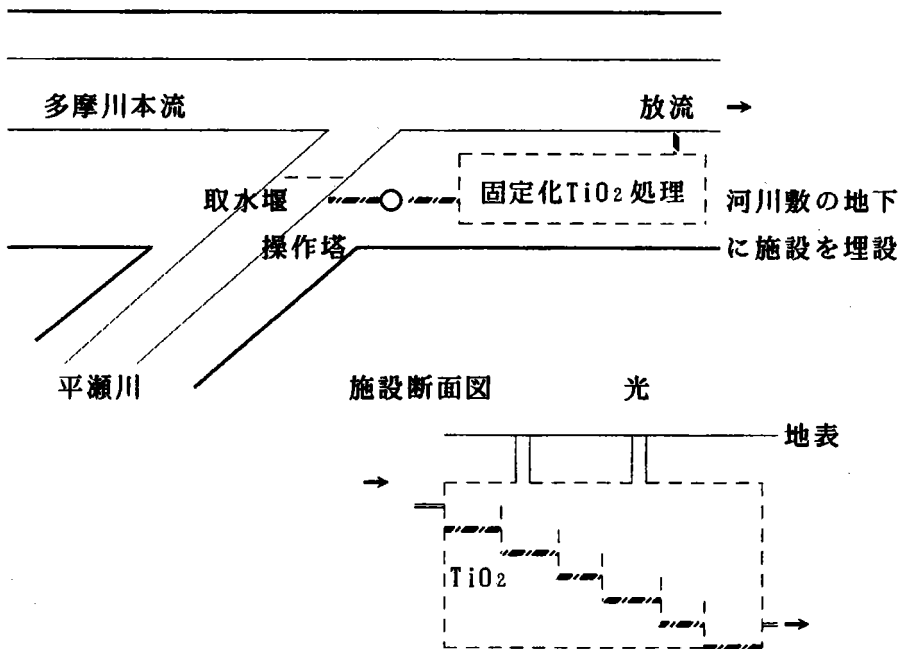
すでに、主にBODを除去できる隣間接酸化法による河川敷き利用の浄化施設がある。

固定化酸化チタンを利用し、光量を制御した浄化施設にして

- ① 光量を減らし（ブラックライトは可）藻を付着させない。
- ② 流速を速く（傾斜をつけ、水深を浅くし、ごみを付着させない。
- ③ 大雨時に取水口を遮断し、流失させない。

の対策をすれば、河川の水中の内分泌攪乱化学物質を除去することができるだろう。

### 河川敷き利用の光触媒浄化処理施設（案）



## VII-6 参考文献

- 1) 横山堅太郎、中島哲人、藤嶋 昭、1998年12月2日「酸化チタン光触媒による水中の外因性内分泌攪乱化学物質の分解」第5回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」  
P55 p.132-133
- 2) 横山堅太郎、第42回日本学生科学賞入賞入選作品集 読売新聞社 1999年7月 p.54-55

---

---

さんか ひかりしょくばい たまがわ すいぢゆう  
「酸化チタン光触媒による多摩川の水中の  
がいんせいないぶんびつかくらんか がくぶつしつ ぶんかい かん けんぢゆう  
外因性内分泌攪乱化学物質の分解に関する研究」

(研究助成・学術研究VOL. 31-No.230)

著者 ふじしま あきら  
藤 嶋 昭  
発行日 2003年3月31日  
発行 財団法人とうきゅう環境浄化財団  
〒150-0002  
渋谷区渋谷1-16-14 (渋谷地下鉄ビル内)  
TEL (03)3400-9142  
FAX (03)3400-9141

---

---