

促進酸化処理による微量汚染物質の分解処理における夾雑物質の影響

横浜国立大学大学院 環境情報学府 ○菅原麻里、横浜国立大学大学院 環境情報研究院 徳村雅弘、益永茂樹  
 Effects of Foreign Substances on Degradation of Micropollutants by Advanced Oxidation Processes, by Asato SUGAWARA, Masahiro TOKUMURA, Shigeki MASUNAGA (Grad. Sch. Env. and Inf. Sci., Yokohama National Univ.)

1. はじめに

近年、極微量ながら水環境中に存在する医薬品成分の環境影響が懸念されている。医薬品成分の除去技術として OH ラジカルを利用した酸化分解法である促進酸化処理(AOPs)が有望視されているが、実用例が少なく、また実排水に含まれる夾雑物質による反応阻害についての調査も不足している。本研究では医薬品の中でも下水処理場における除去率が低いとの報告がある Carbamazepine (CBZ)と Diclofenac (DCF)を対象物質とし、AOPsによる医薬品成分の分解処理が実排水中の夾雑物質によって受ける影響を実験的に調査することを目的とした。AOPsからは液-液反応としてフォトフェントン反応(Ph-Fen)、固-液反応として光触媒反応(Ph-TiO<sub>2</sub>)、気-液反応としてO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>反応(O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)を選択し、夾雑物質が及ぼす影響を反応機構の違いから調査した。

2. 実験方法

反応槽として Ph-Fen および Ph-TiO<sub>2</sub> は Pyrex 製ビーカー(直径 9 cm、高さ 12.5 cm)を、O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> はガス洗浄瓶(外径 55 mm φ、全高 205 mm)を用いた。初期濃度を調整した医薬品水溶液を反応槽に加えそれぞれ反応試薬を添加して反応を開始した。溶液は超純水および下水処理場の流入下水を用い、CBZ および DCF の初期濃度が 100, 500, 1000 μg/L となるように調整した。実験条件はそれぞれ、Ph-Fen (Fe<sup>2+</sup>: 10 mg/L、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 100 mg/L、UV-A: 6.79 mW/cm<sup>2</sup>)、Ph-TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>: 200 mg/L、UV-A: 6.79 mW/cm<sup>2</sup>)、O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (O<sub>3</sub>入口濃度: 0.36 g/Nm<sup>3</sup>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 20 mg/L)とした。医薬品濃度は LC/MS/MS にて分析を行った。すべての分解は擬一次反応と仮定し、擬一次反応速度定数  $k$  [min<sup>-1</sup>] を求めた。 $k$  から阻害率 [%] を求めた。

$$\text{阻害率} [\%] = \left( 1 - \frac{k(\text{流入下水})}{k(\text{超純水})} \right) \times 100$$

3. 結果と考察

超純水および流入下水における3種のAOPsによるCBZおよびDCFの $k$ を図1に、阻害率を表1に示す。全ての処理法において流入下水における $k$ が低下したことから、夾雑物質が3種のAOPsの反応を阻害したことが確認された。また医薬品濃度が低いほど阻害率が高くなる傾向が見られ、高濃度の実験に比べ阻害を強く受けた。これは夾雑物質と医薬品の濃度比が大きくなったことで、夾雑物質による阻害をより強く受けたためと考えられる。次にAOPs毎に阻害の原因を考察した。

**Ph-Fen**: 液-液反応であるため、液相中に存在する触媒である Fe<sup>2+</sup>が夾雑物質と錯体を形成し反応を阻害したこと

が考えられる。また夾雑物質によって UV が遮蔽されたことが考えられる。さらに夾雑物質がスカベンジャーとして OH ラジカルと医薬品の反応を阻害したと考えられる。**Ph-TiO<sub>2</sub>**: 固-液反応であるため懸濁態として存在する TiO<sub>2</sub> 表面への医薬品の吸着が阻害されたと考えられる。また夾雑物質による UV 遮蔽も考えられる。**CBZ** に比べ **DCF** の反応速度定数が大きくなったのは、DCF の親水性が比較的強く TiO<sub>2</sub> へ吸着しやすいためであると考えられる。**O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**: 他の AOPs に比べ阻害率が非常に高くなった。夾雑物質がスカベンジャーとして OH ラジカルおよび O<sub>3</sub> と医薬品の反応を阻害したことが考えられる。

4. 結論

流入下水を用いて反応機構の異なる3種のAOPsによる医薬品分解実験を行った。分解対象物質が低濃度であるほど夾雑物質による阻害をより強く受けた。

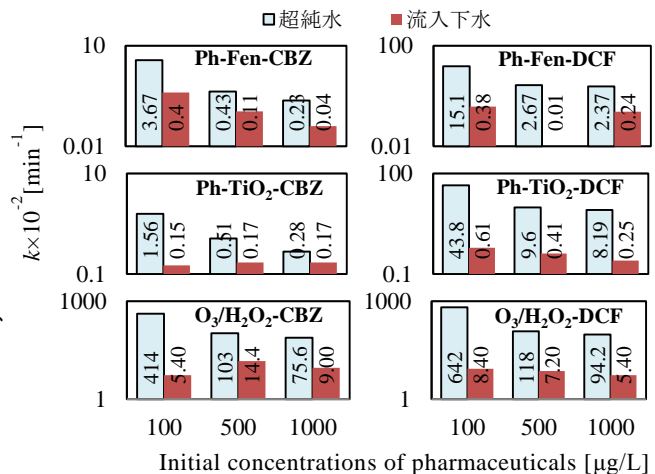


図1 AOPsによるCBZおよびDCFの分解処理における擬一次反応速度定数  $k$

表1 超純水および流入下水におけるAOPsの阻害率

AOPs	Initial conc. [μg/L]	Inhibition rate [%]	
		CBZ	DCF
Ph-Fen	100	89.1	97.5
	500	74.4	99.6
	1000	82.6	89.9
Ph-TiO <sub>2</sub>	100	90.4	98.6
	500	66.7	95.7
	1000	39.3	97.0
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	98.7	98.7
	500	93.9	86.1
	1000	94.3	88.1