

PPCPs の紫外線処理時 PPCPs の分解に及ぼす紫外線波長および過酸化水素添加の影響

京都大学 学生会員 ○金 一昊
正会員 山下尚之 田中 宏明
岩崎電気 田久保 剛

1. 研究目的

現在、紫外線処理は波長によって、微生物の消毒のほか、過酸化水素やオゾン、光触媒などを併用する促進酸化処理方式を用いて難分解性物質の分解などにも使用され始めている。こういった紫外線処理による PPCPs(Pharmaceutical and Personal Care Products)の除去特性を把握するため、本研究は行われた。PPCPs は最近、微量汚染物質として注目されているが、使用されている種類があまりにも多いことから、処理方法ごとの PPCPs の分解特性についての情報はまだ十分ではない状況にある。したがって、本研究では、まず紫外線波長に PPCPs の除去特性を把握した後、次に紫外線と過酸化水素を併用する促進酸化処理による処理性能の向上を検討することにした。

2. 研究方法

本研究での対象物質としては環境中からよく検出されている物質を中心に、その分析方法が確立されている 30 物質を選定した。30 物質の中には、clarithromycin などの抗生物質、sulfadimidine などの合成抗菌剤、acetoaminophen などの解熱鎮痛剤、crotamin などの消炎剤および disopyramide などの不整脈用剤などが含まれる。対象物質名や用途、実験原水の調製方法、紫外線実験装置、各 PPCPs の定量方法などについては参考文献¹⁾に示している。本研究では実下水 2 次処理水に PPCPs を添加した試験水を対象とした処理実験も行った。したがって、下水中に含まれる PPCPs を LC/MS/MS によって定量する場合には、予め Oasis HLB カートリッジ 1cc(10mg)を用いて固相抽出を行い、下水中の測定妨害物質の影響を最小化した。

紫外線単独処理は下水処理水の消毒によく使われる 254nm の紫外線ランプ(UV254 と称する)および 254nm の波長外に 185nm の波長をもつ紫外線ランプ(UV185 と称する)による PPCPs の分解実験を行った。また、紫外線/過酸化水素処理実験では、4.9~6.2mg/L 濃度の過酸化水素を試験水と同時に反応槽に添加し、紫外線を照射することで OH radical の生成が促進させるようにした。なお、純水に PPCPs を添加した実験では、試験水の pH が 7.0 になるように磷酸緩衝液で調整したが、下水 2 次処理水に添加した実験では、下水 2 次処理水の pH が 6.7~7.0 の範囲であり、試験水の pH 調製を行っていなかった。純水あるいは下水 2 次処理水に添加した 30 種類の PPCPs の初期濃度範囲はおよそ 10~100 μ g/L であった。

3. 研究結果および結論

いずれの処理方法においても反応開始 10 分間、30 物質の PPCPs の残存率は直線的に減少している傾向が見られた。したがって、各処理方法による PPCPs の分解性をそれぞれの処理方法ごとの擬一次反応速度係数の値(k_{UV})で比較することにした。単一波長を出力する紫外線による場合、複数の有機物質が水中で共存するある有機物質 M の分解反応は式(1)で表すことができる¹⁾。

$$\ln \frac{C_M}{C_M^0} = -2.3LI_0\phi_M\epsilon_M f_M t = -k_{UV}t \quad (1)$$

ここで、 C_M は有機物質 M の濃度(M)、 I_0 は紫外線の強度(einstein min^{-1})、 ϕ_M は分解収率(quantum yield)(M einstein $^{-1}$)、 f_M は吸収された全体の紫外線に対する有機物質 M により吸収された紫外線の比、 ϵ は有機物質 M のモル吸光係数(M $^{-1}$ cm $^{-1}$)、 L は reactor optical light path(cm)を表す。したがって、254nm の波長のみを出力する UV254 ランプを用いた実験から求められた擬一次反応速度係数値は k_{UV254} と表すことにする。

キーワード PPCPs、医薬品、紫外線処理、促進酸化処理、AOP

連絡先 〒520-0811 滋賀県大津市由美浜 1-2 京都大学流域圏総合環境質研究センター TEL 077-527-6223

UV185 ランプの場合、254nm の波長外に水分子の光分解により OH radical が生成できる 185nm も出力することから、OH radical による有機物質の分解反応も予想される。但し、ここでは k_{UV185} として UV185 による擬一次反応速度係数値を表すことにした。一方、紫外線波長だけでなく、OH radical による有機物質の分解作用も期待できる場合は、式(2)で有機物質 M の分解反応を表すことができる。

$$\ln \frac{C_M}{C_M^0} = -(2.3LI_0\phi_M\epsilon_M f_M + k_R[OH])t = -k_{UV/H_2O_2}t \quad (2)$$

ここで、 k_R は OH radical による反応速度係数、 $[OH]$ は OH radical の濃度、 k_{UV/H_2O_2} は紫外線/過酸化水素処理時の擬一次反応速度係数値を表す。したがって、UV254 と過酸化水素を併用した場合は k_{UV254/H_2O_2} 、UV185 と過酸化水素の場合は k_{UV185/H_2O_2} と表すことにする。

まず、図-1 では純水に 30PPCPs を添加し、UV254 および UV185 で処理した時の擬一次反応速度係数の値を比較した。antipyrene、isopropylantipyrene 他 28 物質の k 値は k_{UV185} の方が k_{UV254} に比べ、1.14(diclofenac)~6.31(mefenamic acid)倍(平均 2.90 倍)増加している傾向が見られ、185nm 波長の水分子の光分解により生成された OH radical が PPCPs 分解に寄与していることが

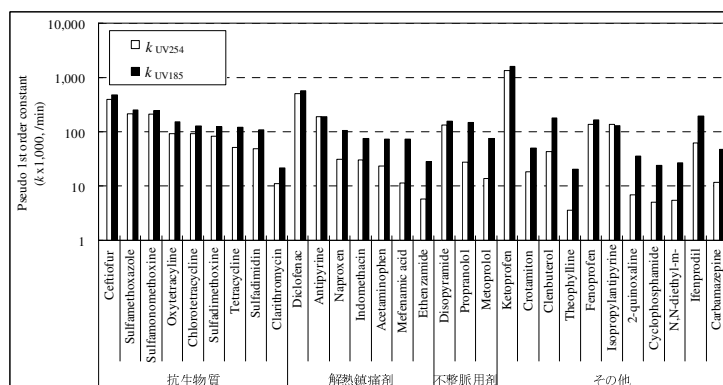


図-1 UV254 および UV185 による k 値の比較(純水系)

下水 2 次処理水に PPCPs を添加した場合は、UV185 の k 値が UV254 の k 値の平均 1.99 倍になり、下水中の PPCPs 以外の有機物質の酸化に OH radical が消費されたと考えられる。一方、純水(PW)に PPCPs を添加し、UV254 で処理した時の k 値(k_{UV254_PW})は 0.0036/min~1.3423/min(平均値 0.1318/min)であった。一方、下水 2 次処理水(TW)に添加した時の k 値(k_{UV254_TW})は 0.0094/min~1.4143/min(平均値 0.1245/min)であり、 k 値の範囲は k_{UV254_TW} の方が高くなっているが、平均値は下水 2 次処理水に添加した時の方が低くなっている<図-2>。TW に PPCPs を添加し、UV254 と 6.1mg/L の H_2O_2 を併用した方法で処理した時の平均 k 値($k_{UV254/H_2O_2_TW}$)は 0.1655/min(0.0313/min~1.1837/min)に平均 k_{UV254_TW} 値よりは 1.33 倍程高くなったが、ketoprofen、diclofenac など紫外線単独処理により相対的に分解しやすい物質の k 値は大きく変化しなかった。また、UV254 を用いた紫外線単独処理で分解しにくい物質ほど促進酸化処理により分解度が向上する傾向が見られた。UV185 を用いた処理においても、平均 $k_{UV185/H_2O_2_TW}$ 値(0.1712/min)が平均 k_{UV185_TW} 値(0.1359/min)より約 1.26 倍程高くなっていた。このことから、PPCPs 除去を目的とする紫外線処理の場合、処理時間の短縮のためには過酸化水素との併用が有効であることが分かった。また、UV185 は単独で使用される場合 UV254 より大きい k 値が得られたが、促進酸化処理での k 値は UV254 の促進酸化処理時と大きく変わらないことも分かった。

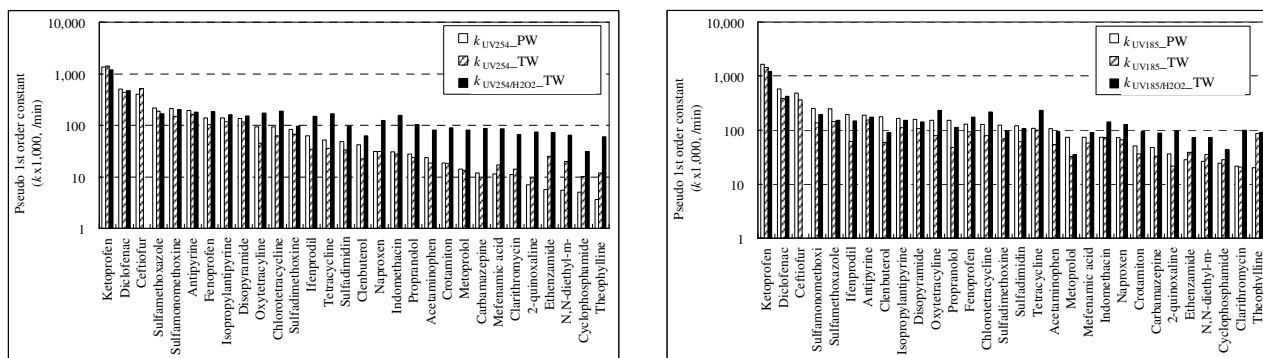


図-2 過酸化水素の添加有無によるランプごとの擬一次反応速度係数値の比較

参考文献

- 1)金他(2006)、紫外線処理による 30 種類医薬品の除去特性に関する回分実験,環境工学研究 Vol.43、pp47-56