

## 電気化学的促進酸化処理法におけるテトラサイクリンの分解・無害化処理

早稲田大学創造理工学研究科 学生会員 ○川田 英史, 潮 俊希  
早稲田大学理工学術院 正会員 榎原 豊

## 1. はじめに

近年、水環境中から抗生物質や解熱鎮痛剤などの医薬品が検出され、新たな環境汚染物質として注目されている。医薬品の多くは、不特定多数の人から排泄されるし尿が原因となっている。また、多くの医薬品は生物分解性が低く、親水性が高いため、下水処理工程で十分に処理されずに環境中に流出している。特に、抗生物質の長期間暴露により、微生物が耐性を獲得して薬剤効果が低減されること、および耐性ウイルスや耐性微生物の発生を助長することが指摘されており、排出不可避な医薬品の分解・無害化する技術が求められる。その技術の一つとして、OHラジカルを被処理水中に生成させ、難分解性物質を分解する促進酸化処理(AOP)が注目されている。

AOPの一つとしてオゾン電解併用法が提案されており、田草川ら<sup>1)</sup>はオゾン存在下で通電を行うことで飛躍的に処理効率が向上することを示した。Kishimotoら<sup>2)</sup>は、オゾン電解併用法のメカニズムについて速度論的解析を行い、主要なOHラジカル生成経路は溶存オゾンの直接還元反応であると推定し、また、陰極表面へのオゾンの移動速度が律速段階となることを報告している。

AOPを用いる場合の問題点として、エネルギー消費量が多いこと、およびプロセスが複雑となること<sup>3)</sup>が挙げられる。本研究では、通電のみの簡単な操作で、排出不可避な医薬品の分解・無害化実験を行い、オゾン生成/還元反応を進行させOHラジカルを生成する電気化学的促進酸化処理の可能性および最適な操作条件を明らかにする。

## 2. 実験装置および方法

オゾン生成電極(陽極)は、Cuiら<sup>4)</sup>の報告に従って作製した。Tiエキスパンドメタル(田中貴金属工業株)にSnO<sub>2</sub>電極(2.3 cm<sup>2</sup>)を異なるコーティング回数(5-20回)で作製した。電極面積は2.3 cm<sup>2</sup>とした。次に、

SnO<sub>2</sub>電極とステンレスメッシュ電極(陰極)の間に固体高分子電解質(SPE)膜(Nafion N-117, DuPont)を挟み、膜電極接合体とした。SPE膜を用いることにより、電解質濃度によらず水電解が可能となる。

OHラジカル生成電極(陽極)では、SnO<sub>2</sub>電極/固体高分子電解質(SPE)膜/粒状電極より構成される電解槽を作製した(図1)。陰極として粒状PtメッキTi電極(平均粒径3.8 mm)を多重に配置し、4槽に分割して直流電源と接続させた。また、陰・陽極間にSPE膜(Nafion N-117)を配置し、SPE膜と隣り合う陰極の電流をO<sub>3</sub>生成電流、その他の陰極の電流をO<sub>3</sub>還元電流とした。有効液容量は約34 mL、陰極比表面積は19.1 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>とした。潮ら<sup>5)</sup>はSnO<sub>2</sub>電極/SPE膜/粒状電極より成る電解槽を用いて、通電のみの操作でオゾン生成/還元反応を進行させ、連続的にpCBAを除去することができた。SnO<sub>2</sub>電極/SPE膜/粒状電極より成る電解槽医薬品としてテトラサイクリンを1 mg/L、支持電解質としてNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を1 mM溶解させた被処理水を準備し、異なるHRTで電解槽に連続供給した。実験時に電解槽の流入および流出でサンプルを採取し、HPLC(LC-10AD, Shimadzu)を用いてテトラサイクリンを定量し、TOC-L(CSH/CSN, Shimadzu)を用いて有機性および無機炭素(TOC、IC)濃度を測定した。

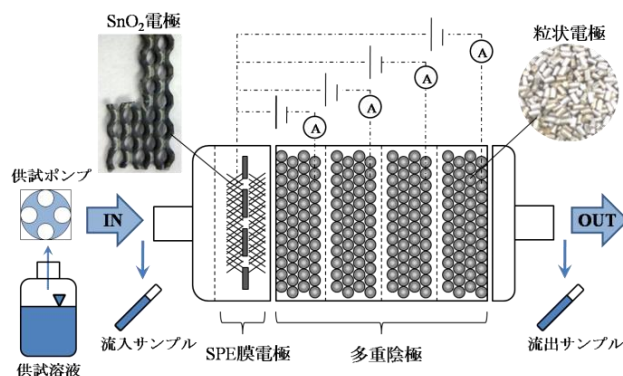


図1 電解槽の概略

キーワード 促進酸化処理, OHラジカル, 粒状電極

連絡先 早稲田大学創造理工学研究科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1) Email: sakaki@waseda.jp

3. 実験結果および考察

図2に連続テトラサイクリン除去実験結果の一例を示す。陰極 O<sub>3</sub> 生成電流を 10mA, 他の陰極の電流を O<sub>3</sub> 還元電流 1.5mA で通電を行うと, いずれの HRT においても 2 時間程度で定常状態となり, 流出テトラサイクリン濃度は減少した。通電しない条件では, テトラサイクリン濃度の減少はみられなかった。これは, 陽極で生成したオゾンが陰極槽で OH ラジカルに還元されて, テトラサイクリンを分解したためと考えられる。また, 流出テトラサイクリン濃度の減少量は HRT を大きくすることによって増加した。したがって, オゾンあるいはテトラサイクリンの陰極表面への移動速度がテトラサイクリンの総括除去速度に大きく影響している可能性がある。

図3に各 HRT 別に有機性および無機炭素 (TOC, IC) の濃度結果を示す。いずれの HRT においても有機炭素の減少は確認できたが, 微量であった。これは, テトラサイクリンが完全に除去されずに, 中間生成物質へ分解されたと考えられる。

図4に90%除去率を達成するエネルギー消費量を計算し, 他の AOPs と比較した。処理対象物質, 濃度は研究間で異なるが, 処理濃度の変化に伴ってエネルギー消費量も変化すると考えれば, 本法のエネルギー消費量は他の AOPs と同程度であると考えられた。

4. まとめ

SnO<sub>2</sub> 電極/SPE 膜/粒状電極より成る電解槽を用いて, 通電のみの操作でオゾン生成/還元反応を進行させ, 連続的にテトラサイクリンを分解することができた。また, テトラサイクリンの分解量は HRT を大きくすることにより増加した。今後は, 中間生成物質を同定し, 殺菌効果の低減について検討を加える予定である。

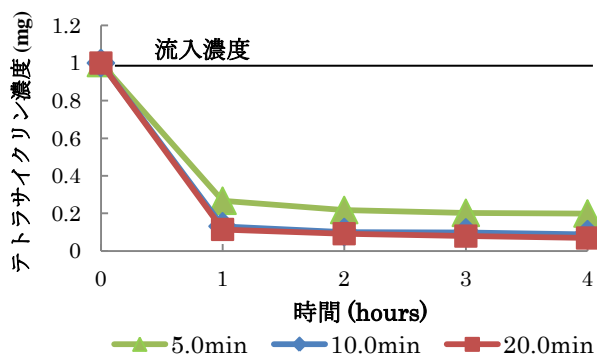


図2 連続テトラサイクリン除去実験結果

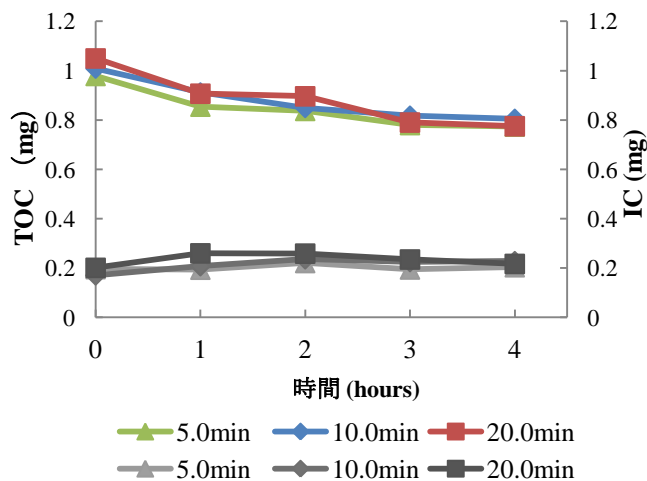


図3 TOC, IC の濃度結果

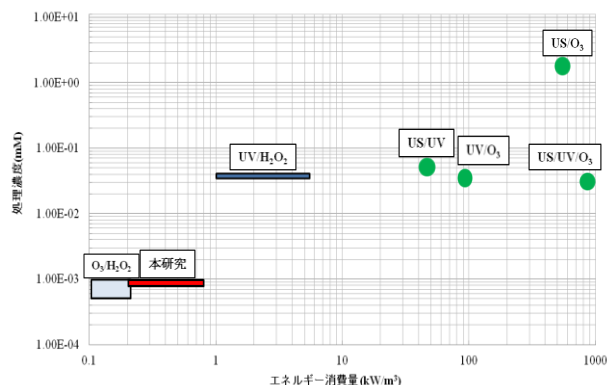


図4 エネルギー消費量の比較

謝辞

本研究の一部は科学研究費(基盤研究 B (24360219))の補助を受けて実施した。記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 田草川 篤, 松村 哲夫, 福塚 敏夫: オゾンによる都市下水処理, 下水道協会誌, **13**(140), pp.51-58, 1976.
- 2) Kishimoto, N., Morita, Y., Tsuno, H., and Oomura, T.: Advanced oxidation effect of ozonation combined with electrolysis, *Water Research*, **39**, pp.4661-4672, 2005.
- 3) 榎原 豊: 環境ホルモンの無害化と暴露量削減に関する研究開発, 平成 15・16 年度国土交通省建設技術研究開発助成制度研究成果, 2005.
- 4) Yuhong Cui, Yunhai Wang, Bin Wang, Haihui Zhou, Kwong-Yu Chan, and Xian-Yao Li.: Electrochemical Generation of Ozone in a Membrane Electrode Assembly Cell with Convective Flow, *Journal of Electrochemical Society*, **156**(4), E75-E80, 2009.
- 5) 潮俊希, 劉一然, 小森正人, 榎原豊: 電気化学的オゾン生成還元促進酸化処理法に関する基礎的研究, 第 48 回日本水環境学会年会要旨集, pp.432, 2014.