

(36) 多孔質セラミックス電極を用いた排水中 医薬品の電気分解処理

谷口省吾^{1*}・尾崎博明²・山田 修³・Rabindra Raj Giri¹

¹大阪産業大学 新産業研究開発センター (〒574-8530大阪府大東市中垣内3-1-1)

²大阪産業大学 工学部 都市創造工学科 (〒574-8530大阪府大東市中垣内3-1-1)

³大阪産業大学 工学部 交通機械工学科 (〒574-8530大阪府大東市中垣内3-1-1)

* E-mail: taniguch@cnt.osaka-sandai.ac.jp

近年、水環境中から人畜用の医薬品が検出されており、これらは生理活性を有していることから生態系への影響や上水を経由した場合の人体への暴露影響が懸念されている。本研究では、炭化チタンを主材料とする多孔質セラミックス電極を用いた電気分解処理について16種類の医薬品を対象に検討を行った。多孔質セラミックスは導電性を有し多孔質であることから透水性があり、炭素を含んでいることから医薬品を電極内に通水することで医薬品吸着し滞留時間を長くすることで効率よく電気分解を行うことが可能である。本実験では100分間の実験でClarithromycin, Carbamazepine, Triclosanなど10種類の医薬品で高い除去率を得た。一方、Clofibric acidなどの医薬品は除去率が低く分解が困難である物質もみられた。

Key Words : Electrochemical treatment, Porous ceramic electrodes, Pharmaceuticals,

1. はじめに

近年、水環境中から人畜用の医薬品が検出されておりこれらは生理活性を有していることから生態系への影響や上水を経由した場合の人体への暴露影響が懸念されている。これらの医薬品は、現在の水処理過程において十分に除去されていないことがその挙動¹⁾に関する研究から明らかになっており、医薬品の多くは下水等を通じて水環境中に排出されていると考えられている。

医薬品は比較的親水性である一方、医薬品の効果を持続させる目的から難分解性を示す物質が多く、下水処理法の標準的な方法である活性汚泥処理法では十分に除去できない物質が存在することが明らかにされている。下水、排水中のいくつかの医薬品については膜分離法や化学酸化法などの高度処理を追加することによって除去が可能であることが示唆^{2,3)}されているが、膜分離法では濃縮水の処理が必要であり、化学酸化法は医薬品のような対象物質が低濃度の物質では効率的でないと考えられる。

一般的に微量物質処理のような低濃度排水処理では、吸着や膜分離のような分離（濃縮）と分解法を組み合わせ

せる処理法が考えられるが、これらを一つの反応槽により行えばより効率的な処理法となる可能性がある。本研究ではそのような観点から、透水性と物質吸着能があり、かつ導電性を有していることから電極として用いることができる多孔質セラミックス電極⁴⁾を開発し、これを利用する新たな電気分解反応槽について検討した。

多孔質セラミックスとはチタンと炭素を原料として燃焼合成反応により合成した炭化チタンのセラミックスである。多孔質セラミックスは気孔率が50%以上の多孔質体であり透水性を有している。比表面積はおおよそ6m²/gである。また、通常のセラミックスにはない導電性を有していることが大きな特徴である。排水処理技術に用いるうえで重要な特性としては、素材に炭素を含んでいることから水中の有機物を疎水性相互作用により吸着除去できる点をあげられる。

この多孔質セラミックスを吸着能のあるフィルターとして反応槽に設置し、併せて電極として反応槽を構成して医薬品を溶質とする被処理液を通水すると、医薬品の電気分解が行われる。この際一定量の医薬品は電極（フィルター）内に可逆的な吸脱着により留められ、電解反応場で滞留時間をより長く保たれることで、より反応時

間が長く効率的な除去が可能となる期待ができる。

電気分解法による微量汚染物質の分解に関する研究では廣瀬ら⁵⁾が抗悪性腫瘍剤を対象としており小野ら⁶⁾も抗生物質を対象として研究を行っているが、対象としている医薬品の種類が少ない。また、本法のように電極内に溶液を通水させながら電気分解を行う手法は他に例がない。

本研究では、一定の溶質吸着能を有する多孔質セラミックスを電極兼フィルターとして反応槽に設置して被処理液を通水する電気分解反応槽を構成し、16種類の医薬品を含む試験排水の通水、分解実験を行い、医薬品類の分解特性について検討を行った。また、電気分解によって生成する遊離塩素の効果についても検討し、水中医薬品を対象とした電気分解法の除去特性について考察を行った。

2. 実験方法

(1) 多孔質セラミックス電極について

図-1に本実験で用いた多孔質セラミックス電極の写真を示す。直径は55mm、厚さは10mm成形である。

(2) 対象とした医薬品

表-1に対象とした16種類の医薬品を示す。供試医薬品には研究報告例があるものや化審法などにより規制がある物質を選定した。試験排水の調整はメタノールに溶解させた医薬品を純水に混合させて行った。これらの医薬品はまずメタノールに溶解した後、純水中に混合希釈し、試験排水とした。各医薬品の濃度は1mg/Lに設定した。

(3) 医薬品の測定方法

試験排水中の医薬品はLC/MS/MS (HPLC: Agilent1100, (AgilentTechnologies), MS:3200QTRAP, (Applied Biosystems))を用いて測定を行った。HPLCのカラムにはInertsil ODS-3V:5 μ m, 3.0 $\times$ 150mm (GL Sciences Inc.)を使用し、移動相の流量は0.4ml/minに設定した。質量分析においてはエレクトロスプレー法(ESI)でイオン化を行い、対象物質に応じてポジティブモードとネガティブモードでそれぞれ測定を行った。イオン化条件は標

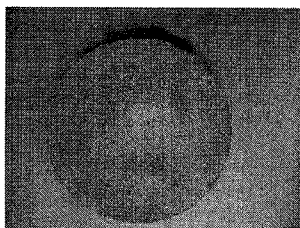


図-1 多孔質セラミックス電極

準物質を用いて装置の最適化を行い、文献^{7,8,9)}を参考に設定条件の設定を行った。表-2に移動相とグラジエントプログラムを示す。

(4) 実験装置および条件

図-2に実験装置図を示す。電極には陽極、陰極共に多孔質セラミックスを用いた。両極とも多孔質セラミックスを用いたのは同セラミックスへの医薬品の吸着による滞留時間を長くするためである。

実験装置は円筒形のガラス容器の上下をセラミックス電極(ϕ 55mm)で塞ぎ電解槽とした。電極間の距離は5cmである。試験排水はチューブポンプで吸引し、通電しながら試験排水がセラミックス内を全量透過するように送液させ医薬品の分解を行った。電源には直流電源を用い電流は約0.4Aに設定した。電圧は14.9Vから16.5Vで実験中に変動した。試験排水(各医薬品濃度が1mg/L)には電解質として塩化ナトリウムを0.05mol/Lで溶解させた。溶液は2Lで実験を行い、ガラス容器を貯留槽として溶液

表-1 対象とした医薬品

物質名	用途
Fenoprofen	解熱鎮痛剤
Ibuprofen	
Ketoprofen	
Phenacetine	
Naproxen	
Indomethacin	
Diclofenac	
Isopropylantipyrine	
Clarithromycin	抗生物質
Gemfibrozil	高脂血症用剤
Clofibrate	高脂血症用剤の代謝物
Carbamazepine	抗てんかん剤
Phenytoin	
Phenobarbital	
Methoxsalen	尋常性白斑治療剤
Triclosan	抗菌剤

表-2 移動相とグラジエントプログラム

ポジティブモード			
移動相 A: 0.1% 酢酸水 B: アセトニトリル			
ネガティブモード			
移動相 A: 0.1% 酢酸, 2mM 酢酸アンモニウム水			
B: アセトニトリル			
グラジエント プログラム	時間 (分)	A (%)	B (%)
	0	90	10
	1	90	10
	10	10	90
	15	10	90

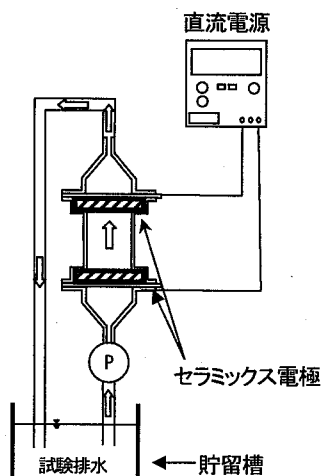


図-2 セラミックス電極を用いた電気分解実験装置図

を循環させて実験を行った。流量は40mL/min (電極内の透過速度は 2.8×10^{-2} cm/sec) とし、実験時間は100分間とした。試料は一定時間ごとに貯留槽からピペットで採取した。また、試料はpH測定とDPD法による残留塩素計(HI 95711, HANNA instruments)を用いて遊離塩素の測定した。ここに示す遊離塩素とは Cl_2 、 HClO 、 ClO^- である。試料中の医薬品は100 μL 採取しアスコルビン酸溶液を測定溶液中に1g/Lになるように添加後、50%アセトニトリル水溶液で1mLに希釈し、LC/MS/MSにより測定した。

3. 結果および考察

(1) 医薬品の除去率

図-3 および図-4 に電気分解法によって除去が可能であった医薬品の除去率の経時変化を示す。除去率は添加した医薬品全量(2mg)に対する除去率を示しており、添加した医薬品量 M_0 と反応槽や貯留槽内など実験装置内の残留医薬品量 M より、除去率(%) = $(1 - M_0/M) \times 100$ で算出した。これより得られた除去率には電気分解による除去と電極への吸着による除去の両方を含んでいる。

図-3 に示す物質は特に除去が早かった物質を示している。これらの物質は電気分解開始直後から除去率が上昇し、30分間で高い除去率に達した。これらの物質は本実験の電気分解操作によって容易に分解される化合物である。

図-4 に示す物質は、いずれも100分後には100%の除去率に達したが除去の進行は緩やかであり図-3の物質と比べるとやや除去に時間を要する化合物である。

電気分解が可能であったのは16種類の医薬品のうち10種類であり、物質により分解時間には差があったが、

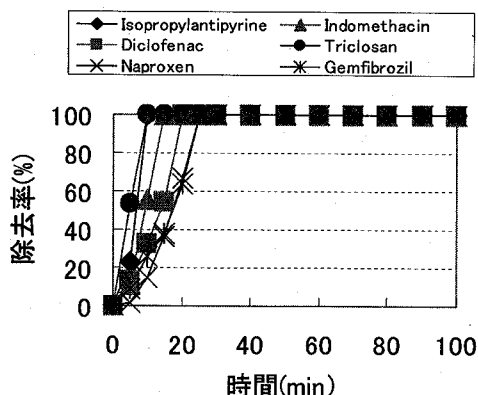


図-3 短時間で除去される医薬品

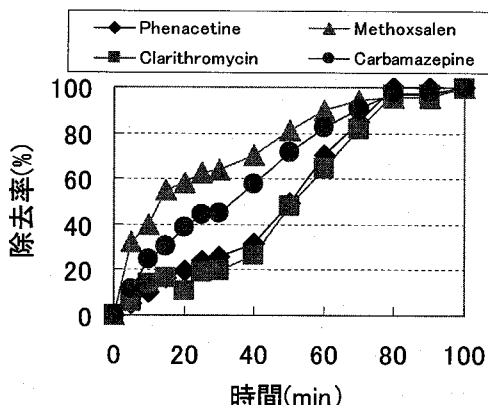


図-4 除去が可能であった医薬品

いずれも高い除去率を示した。また、活性汚泥法では分解が困難であるとされている¹⁰⁾ Carbamazepine や紫外線処理での分解が困難であることが示されている³⁾ Clarithromycin の除去が可能であったことから、電気分解処理法は従来の高度処理とは異なった処理特性を有していることを示している。

図-5 に電気分解法で分解が困難であった医薬品の除去率の経時変化を示す。本実験は100分間の実験であるが、Fenoprofen については最終的な除去率が53%であり、他の5種類の物質については除去率が50%以下の除去率となり低い除去率となった。しかし、100分間の実験で除去率は少しずつ上昇している傾向が見られ実験時間を長くすることで除去率を高くすることが可能であると考えられる。

これらの電気分解法でやや分解が困難であったIbuprofen や Fenoprofen は活性汚泥法で分解が可能⁸⁾とされている物質であり、電気分解法より生物分解法の方が高い除去率を示す物質も存在する結果となった。Clofibric acid については活性汚泥法でもほとんど分解しないとされており、分解による除去はきわめて困難な化合物であると考えられる。

本実験では貯留槽内の 2L の溶液を流量 40ml/min で循環していることから 50 分間で装置内を一循環することになる。このことから図-3 で 50 分未満で 100% の除去率に達した 6 種の医薬品は貯留槽内溶液の一部が電解槽を通過することで分解する結果となった。これは、電解質に塩化ナトリウムを用いていることから遊離塩素が生成しておりこれが医薬品と貯留槽内で反応したことが一因であると考えられるが、後述する次亜塩素酸ナトリウム溶液を用いた遊離塩素による医薬品の分解実験では除去率が低い結果となった。今回の実験のみでは充分に明らかではないが、電気分解法による医薬品の除去特性は医薬品の遊離塩素との反応性だけでは説明できず、医薬品は他の要因によっても分解していると考えられる。

(2) 医薬品の電極への吸着率

電極に用いた多孔質セラミックスへの吸着については電気分解中にも吸着作用が働いていると考えられるが分解と吸着は同時に起きていることから電気分解中の分解率と吸着率を別個に明らかにすることは困難である。そこで、通電せずに多孔質セラミックスに溶液を通水し、水中から医薬品が吸着によって除去されるかの検討を行った。

通電実験と同様に図-2 の装置を用いて、流量も同じ 40ml/min に設定し、100 分間通水した。100 分後の試験排水中の医薬品濃度を測定し、その除去率をもって吸着率とした。図-6 に多孔質セラミックス電極への医薬品の吸着率を示す。

図-6 より、Triclosan は高い吸着率を示したが、Methoxsalen や Charithromycin で 30% 程度で、その他の医薬品についても低い結果となった。電極への吸着は不可逆的な吸着ではなく、可逆的な吸着作用である可能性もあり電極内で吸脱着しながら挙動していると考えられる。

Triclosan については電気分解実験においては速やかに除去されておりこれは分解による除去であると考えら

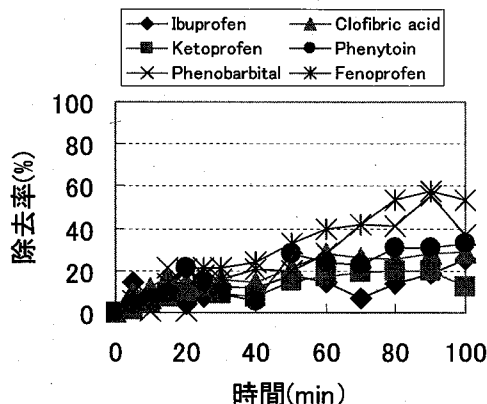


図-5 除去が困難である医薬品

れるが、通電しない実験では試験溶液中のTriclosanは電極へ全量が吸着しており、電極内への吸着と併せて電気分解による除去が可能であることを示唆する結果であると考えられる。

(3) 遊離塩素の生成

電解質に塩化ナトリウムを用いていることから電気分解によってHClO, ClO⁻が生成していると考えられ、これらの酸化作用による医薬品の分解が期待できる。そこで、電気分解実験中の遊離塩素の測定を行った。

図-7に溶液中の遊離塩素濃度の経時変化を示す。実験開始後15分間は遊離塩素が確認できなかったが、20分後には遊離塩素の生成が見られ、最大の遊離塩素濃度は1.3mg/Lまで上昇した。その後は低下し実験終了時には0.4mg/Lとなった。

実験開始後から15分間は遊離塩素の生成は見られないが、医薬品が除去されていることから生成した遊離塩素はすぐに医薬品と反応をしていることが推測される。

次に、遊離塩素がどれだけ生成していたかを明らかにするために、図-8に0.05mol/Lの塩化ナトリウム溶液のみで電気分解を行った時の遊離塩素濃度について示す。

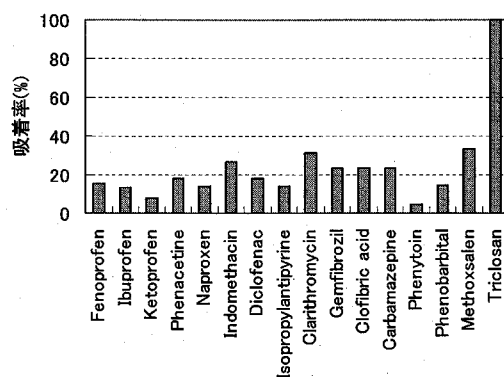


図-6 医薬品の電極への吸着率

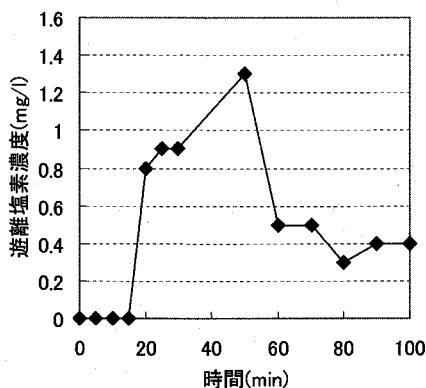


図-7 電気分解により生成した遊離塩素

遊離塩素濃度は実験30分までは20mg/Lまで緩やかに上昇したが100分後には103mg/Lとなった。この結果より生成した遊離塩素は医薬品と反応し消費されていることがわかる。

図-9にpHの経時変化を示す。遊離塩素は溶液のpHの変化によって存在形態が Cl_2 、 HClO 、 ClO^- と異なり HClO が強い酸化力を示す。試験溶液の初期pHは5.8であり、これは酸性医薬品を含むためであると考えられる。

実験開始直後はpHが低いことから HClO が多く存在し酸化力が大きかったと考えられる。図-3では、電気分解によって短時間で除去される医薬品の6種類がpH7以下の30分以内でほとんど除去されていることから HClO による強い酸化力によって分解が促進されたことも寄与していると考えられる。

電気分解を行うと溶液のpHは上昇し、実験終了時にはpH8.3となっており実験中の遊離塩素は ClO^- が多くを占めていたと考えられる。 ClO^- は HClO より酸化力が低いことから電気分解法では溶液のpHを常に調整することでさら

に除去率を高くすることが可能であると考えられる。

(4) 電気分解法の除去過程における遊離塩素の影響

電気分解法では遊離塩素による酸化分解が行われていることが示唆されたことから遊離塩素の医薬品の分解への寄与を明らかにし、電気分解法での医薬品の主な除去過程について検討を行った。

実験は次亜塩素酸ナトリウム溶液を純水で希釈し、塩酸でpHを7.0に調整した遊離塩素濃度100mg/Lの溶液に医薬品を添加し遊離塩素の分解の影響を調べた。遊離塩素濃度は、0.05mol/Lの塩化ナトリウム溶液を100分間電気分解を行った場合の100分後の遊離塩素濃度が約100mg/Lであったことから今回の実験では100mg/Lに設定した。

実験は希釈した次亜塩素酸ナトリウム溶液2Lをガラスフラスコに入れ16種の医薬品を各1mg/Lになるように投入し攪拌しながら遊離塩素と医薬品を反応させた。実験時間は100分間行い、医薬品濃度と遊離塩素濃度の測定を行った。

図-10に遊離塩素による医薬品分解時の遊離塩素濃度の経時変化を示す。実験初期の遊離塩素濃度は104mg/Lである。遊離塩素濃度は時間が経過するごとに低下した。溶液のpHは中性であることから、溶液中には HClO と ClO^- が存在していると考えられる。 Cl_2 を含まないことから塩素ガスとなって気化した可能性は少ないと推測され、遊離塩素は医薬品と反応したことで消費されていると考えられる。

次に、遊離塩素による分解が電気分解法の除去過程の主たる要因であるかどうかを検討するために、塩素処理と電気分解法による医薬品除去率の比較(図-11)を行った。結果は共に100分後の医薬品の除去率を示したものである。100mg/Lの遊離塩素による処理を行ったが、今回選定した医薬品では除去率が100%になる物質はなかった。比較的除去率の高い物質はClarithromycinであるが除去率は51%であり、100mg/L程度の塩素処理では医薬品は容易に分解されないことを示唆する結果となった。

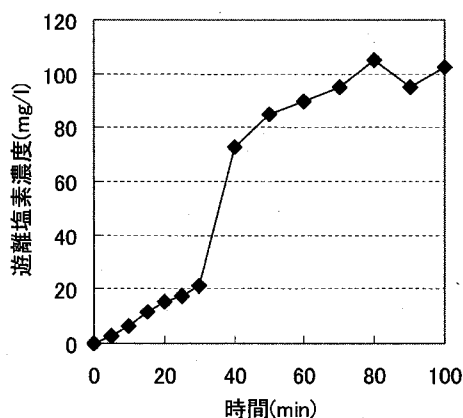


図-8 塩化ナトリウム溶液のみで電気分解を行った場合の遊離塩素濃度

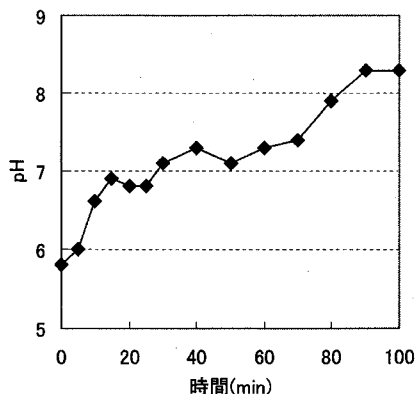


図-9 pHの経時変化

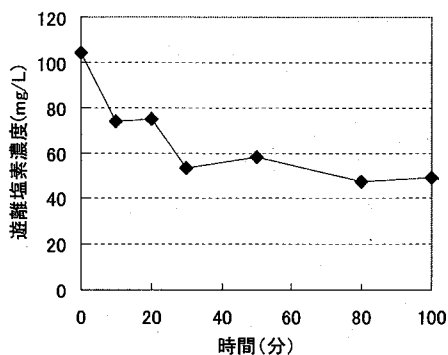


図-10 塩素処理実験時の遊離塩素濃度

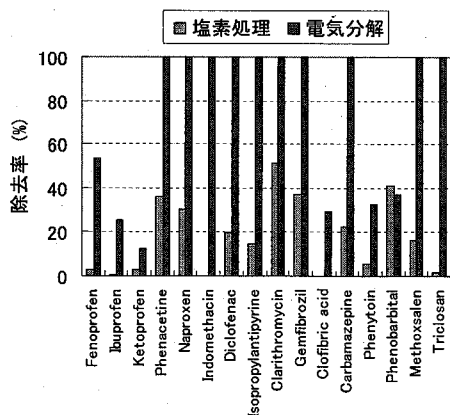


図-11 塩素処理と電気分解処理の除去率の比較

塩素処理と電気分解法との比較においては、電気分解で高い除去率を得ている物質が必ずしも塩素処理でも除去率が良いという傾向は見られず、Indomethacinなどは塩素処理では全く除去されなかったのに対して電気分解では高い除去率が得られた。電極への吸着は28%であることから本研究での電気分解法による医薬品除去は遊離塩素による分解が主ではないと考えられ、一部は電極で生成するOHラジカルによる分解の可能性など複数の要因によって分解が起きていると推測される。

4. 結論

多孔質セラミックスを電極として用いた電気分解法によって16種類の医薬品を対象に100分間の分解実験を行った。本実験で得られた電気分解法による医薬品の除去特性についての知見を以下に示す。

- 対象とした医薬品16種類のうち電気分解法で高い除去率を示した10物質のうち、速やかに除去されたのは Naproxen, Indomethacin, Diclofenac, Isopropylantipyrine, Gemfibrozil, Triclosanであり、時間を要したが除去が可能であったのは、Phenacetine, Clarithromycin, Carbamazepine, Methoxsalenであった。
- 十分に分解できなかった医薬品はFenoprofen, Ibuprofen, Ketoprofen, Clofibrilic acid, Phenytoin, Phenobarbitalであった。
- 多孔質セラミックス電極への医薬品の吸着は、吸着実験によるとTriclosanについては溶液中の全量が吸着した。他の医薬品の吸着率20%前後に留まったが一定の吸着が見られ、除去に関与していると考えられた。
- 電解質に塩化ナトリウムを用いたことから酸化力を

持つ遊離塩素が電気分解により生成しており医薬品の分解に寄与していると考えられる。

- 電気分解法における医薬品の除去過程については今回の結果からは十分に明らかではないが、生成した100mg/Lの遊離塩素で分解される医薬品は少なく、電気分解法による除去特性と塩素との反応による除去特性とは異なる結果を示した。このことより電気分解法では電極で発生するOHラジカルによる分解の可能性など複数の要因によって医薬品の分解が行われている可能性が示唆された。

なお、本研究は文部科学省 科学研究費補助金 基盤研究A(平成17～19年度)の一環として行われたものである。

参考文献

- 浦瀬太郎：医薬品類の水処理プロセスでの分解、吸着、分離挙動、水環境学会誌, Vol.29 No.4, pp.191-195, 2006
- 金允淑, 尾崎博明, 浅田英幸, 池嶋規人, 松井三郎：低圧逆浸透膜による微量汚染物質の除去, 第40回日本水環境学会年会講演集, p.355, 2006.
- 金一昊, 田中宏明, 山下尚之, 小林義和, 奥田隆, 岩崎達行, 吉野潔, 田久保剛：紫外線処理による30種類の医薬品の除去特性に関する回分実験, 環境工学研究論文集, Vol.43, pp.47-56, 2006
- 山田修：多層セラミック多孔質体の燃焼合成と環境浄化への展開, シーエムシー出版, 月間エコインダストリー7月号 pp.13-22, 2002.
- 廣瀬潤, 近藤文剛, 広直樹, 中野隆史, 小林豊英, 佐野浩一：電解を用いた医療廃液中医薬物の不活化処理, 第38回日本水環境学会講演集, p.521, 2004.
- 小野大樹, 林雅樹, 榊原豊, 柿本貴志：人工尿中の微量有害物質の電気化学的除去に関する研究II, 第41回日本水環境学会年会講演集, p.510, 2007.
- 山本敦子, 益永茂樹：水環境における医薬品類の挙動に関する研究の最新動向, 水環境学会誌, Vol.29 No.4, pp.186-190, 2006.
- Bett J. Vanderford, Rebecca A. Pearson, David J. Rexing, and Shane A. Snyder: Analysis of Endocrine Disruptors, Pharmaceuticals, and Personal Care Products in Water Using Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, Vol. 75, pp. 6265-6274, 2003.
- Sara Castiglioni, Renzo Bagnati, Roberto Fanelli, Davide Calamari, and Ettore Zuccato: Removal of Pharmaceuticals in Sewage Treatment Plants in Italy, *Environ. Sci. Technol.*, pp.357-363, 2006
- 浦瀬太郎, 田中俊至：異なる活性汚泥による女性ホルモン類・医薬品等の除去特性, 環境工学研究論文集, Vol.42 pp. 347-356, 2005

(2007.5.25受付)

Electrochemical treatment of pharmaceutical in water using porous ceramic electrodes

Shogo TANIGUCHI¹, Hiroaki OZAKI², Osamu YAMADA³ and Rabindra Raj Giri¹

¹New Industrial Research and Development Center, Osaka Sangyo University

²Department of Civil Engineering, Osaka Sangyo University

³Department of Mechanical Engineering for Transportation, Osaka Sangyo University

This paper aimed to elucidate electrochemical degradations of sixteen common pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) (Fenoprofen, Ibuprofen, Ketoprofen, Phenacetine, Naproxen, Indomethacin, Diclofenac, Isopropylantiprine, Clarithromycin, Gemfibrozil, Clofibric acid, Carbamazepine, Phenytoin, Phenobarbital, Methoxsalen and Triclosan) using newly developed porous ceramic electrodes in presence of sodium chloride by laboratory batch experiments. Based on their degradations, the PPCPs were classified into three groups: easily degradable (Isopropylantipyrine, Diclofenac, Naproxen, Indomethacin, Triclosan and Gemfibrozil), degradable in relatively longer time (Phenacetine, Clarithromycin, Methoxsalen and Carbamazepine) and difficult to degrade (Ibuprofen, Ketoprofen, Phenobarbital, Clofibric acid, Phenytoin and Fenoprofen). Adsorption of the PPCPs on electrodes was an important phenomenon. The values for Triclosan; Indomethacin, Clarithromycin and Methoxsalen; and others were about 100%, 30% and less than 20%, respectively. Though free chloride species played an important role on PPCPs removals, the degradations due to free chloride only were significantly smaller than the degradations by electrochemical process. Based on the results of this investigation, it is concluded that electrochemical process with the new porous ceramic electrodes is an efficient and promising oxidation method for PPCPs.