

N-9 オゾン処理および促進酸化処理 におけるPPCPs除去特性

○加藤 康弘^{1*}・森岡 崇行²・金 一昊³・山下 尚之³・田中 宏明³

¹富士電機システムズ株式会社 環境システム本部 (〒290-8511 千葉県市原市八幡海岸通7)

²富士電機システムズ株式会社 技術開発本部 (〒191-8502 東京都日野市富士町1番地)

³京都大学大学院 工学研究科 (〒520-0811 滋賀県大津市由美浜1-2)

* E-mail: kato-yasuhiro@fesys.co.jp

1. はじめに

環境ホルモンの作用や由来が類似する化学物質として、人・動物医薬品、化粧品などの日用品 (PPCPs: Pharmaceuticals & Personal Care Products) があるが、水環境や飲料水からの検出が報告され、新たな環境汚染物質として急速にクローズアップされている。PPCPsは「低濃度」でかつ「特異的」に作用するため、水生生態系に与える影響は、広範囲に及ぶ可能性がある。本研究では排出が不可避なそれらの問題に対し、排出段階での物理化学的な除去手法としてオゾン処理、および促進酸化処理 (オゾン+過酸化水素) に着目し、半回分式実験によりPPCPsの除去特性の把握を行った。

2. 実験装置および方法

(1) 実験装置

オゾン処理実験装置フローを図-1に示す。反応槽は内径300cm、高さ1087mmのステンレス円筒容器であり、有効容積は25Lである。外側にウォータージャケットを備えた二重構造となっており、外部恒温水循環装置により実験時の水温を一定に保った。オゾンガスは反応槽の底部よりガラス製ボールフィルターを介して注入した。

(2) 実験方法

a) 試験水の調製

対象とした医薬品は、解熱鎮痛剤であるacetaminophen、抗生物質のclarithromycinなど30種類である¹⁾。医薬品の添加は、一定濃度の原液1Lを調製し、この溶液を21Lの超純水中に混合することで、初期濃度が10-100 μ g/Lになるように添加した。

b) 測定項目および測定方法

分析に供する試料は、反応槽下部に設けたサンプリング口より経時的に採水を行った。測定項目はpH、DOC、医薬品濃度、溶存オゾン濃度である。DOCの測定は全有機炭素計 (島津製作所製 TOC-5000A) を用いた。医薬品の分析は、高速液体クロマトグラフ/タンデム質量分析装置 (LC/MS/MS) を用いた。

反応槽へ供給した発生オゾンガス濃度、および反応槽から未反応のまま排出される排オゾン濃度の測定は、隔膜電極式によるオゾンガスモニタ (TOADKK製 OZ-30) を用いた。溶存オゾン濃度の測定は、インジゴの脱色反応による吸光度法により行った。

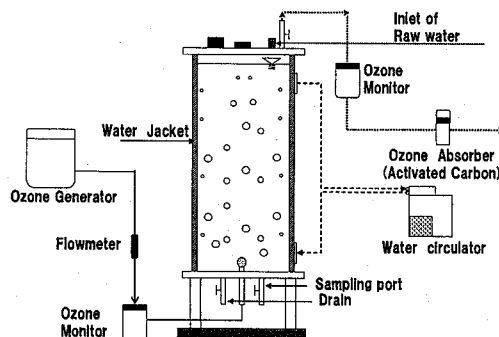


図-1 半回分式オゾン処理実験装置フロー

c) 実験条件

本実験では試料水へのオゾン注入速度を変化させ、その影響を比較した。反応槽への供給オゾンガス量は1L/minの一定とし、発生オゾンガス濃度を3.3、6.6、13.2(g/Nm³)とすることで、試験水へのオゾン注入速度 (時間あたりのオゾン注入量÷試験水量) が、それぞれ0.15、0.30、0.60(mg-O₃/L/min)になるよう調節した。実

験時の水温は20℃の一定とし、pHはリン酸緩衝液により7.0とした。また、促進酸化処理(AOP)効果を検証するため、オゾンと過酸化水素を併用した場合についても実験を行った。過酸化水素は添加比率により処理効果が異なる²⁾と考えられるが、今回の実験では反応槽内のオゾン消費量に対するモル比として0.5となる過酸化水素(35%、試薬特級)を、あらかじめ試料水中に添加した。

3. 実験結果

(1) PPCPsのオゾン分解特性

実験結果の一例として、各オゾン注入速度(Feed rate:FR)における2-quinoxaline carboxylic acid、及び tetracyclineの濃度変化を図-2に示す。いずれの物質もオゾン注入速度の増加に応じて分解が速まっていることがわかる。また図中の各プロットはほぼ直線であることから、オゾンと医薬品の反応は近似的に一次反応速度式で表すことができると考えられる。FR=0.6mg/L/minの場合、2-quinoxaline carboxylic acidではオゾン反応初期(反応時間0-10分)に比べて10分以降の傾きが大きくなる傾向が見られた。図-3には溶存オゾン濃度の経時変化を示す。オゾン注入初期は医薬品との反応によりオゾンが消費されるため、溶存オゾン濃度はほぼ0mg/Lで推移するが、FR=0.6mg/L/minの場合は消費を上回るオゾンが供給されることで10分以降に溶存オゾンが残留し、分解反応が促進されたと考えられる。

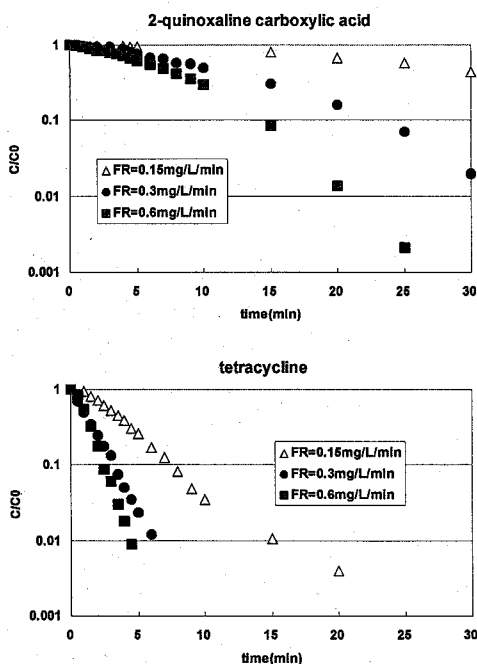


図-2 オゾン注入速度(FR)と医薬品濃度の経時変化

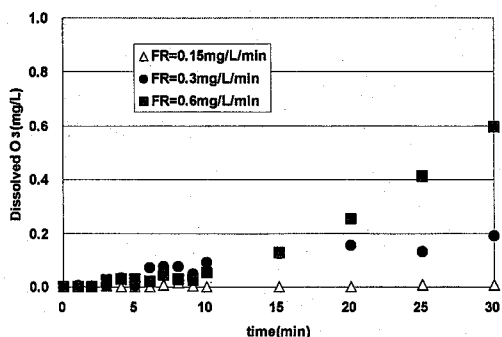


図-3 オゾン注入速度(FR)と溶存オゾン濃度の経時変化

(2) 反応速度定数の比較

医薬品毎の反応性を比較するため、対象とした30種の医薬品についてオゾン処理開始後5分間の濃度変化より、反応速度定数(擬一次反応速度定数)を算出した結果を表-1に示す(反応速度定数の序列に応じて記載した)。抗生物質であるoxytetracyclineやtetracycline、解熱鎮痛剤であるmefenamic acidなどはオゾンとの反応が速い一方、不整脈用剤であるdisopyramideや、解熱鎮痛剤であるantipyrine、ethenzamideなどは比較的オゾンでの分解が困難な物質であるといえる。

表-1 オゾンとPPCPsの擬一次反応速度定数

医薬品名	反応速度定数 k' (/min)		
	FR=0.6	FR=0.3	FR=0.15
oxytetracycline	0.958	0.929	0.330
tetracycline	0.982	0.732	0.238
mefenamic acid	1.908	0.723	0.362
chlorotetracycline	(未測定)	0.638	0.301
isopropyl antipyrine	0.431	0.250	0.090
ifenprodil	0.345	0.229	0.106
indomethacin	0.446	0.211	0.089
acetaminophen	0.294	0.184	0.047
sulfa dimethoxine	0.241	0.145	0.022
sulfa dimizine	0.239	0.135	0.046
diclofenac	0.276	0.132	0.055
carbamazepine	0.170	0.116	0.032
sulfa monomethoxine	0.209	0.110	0.025
teophylline	0.161	0.106	0.009
naproxen	0.194	0.104	0.043
clenbuterol	0.116	0.102	0.050
sulfa methoxazole	0.198	0.096	0.017
propranolol	0.178	0.095	0.024
crotamiton	0.146	0.088	0.024
fenopropfen	0.126	0.074	0.025
ketoprofen	0.105	0.072	0.022
clarithromycin	0.132	0.070	0.080
metoprolol	0.115	0.068	0.026
N,N-diethyl-m-tolamide	0.102	0.066	0.020
antipyrine	0.125	0.066	0.025
disopyramide	0.108	0.058	0.027
cyclophosphamide	0.056	0.055	0.009
2-quinoxaline carboxylic acid	0.089	0.044	0.013
ethenzamide	0.107	0.044	0.025

FR=オゾン注入速度(mg-O₃/L/min)

また、これらの反応速度定数はオゾン注入速度の増加に応じて増大する傾向が見られる。そこで図-4には反応時間5分までのオゾン消費量（（注入オゾン量－排オゾン量）÷試料水量）と反応速度定数の関係を示した。

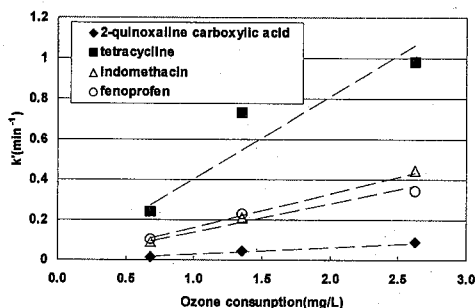


図-4 オゾン消費量と反応速度定数(k)の関係

図-4では4成分のみの結果を示しているが、他の医薬品についてもオゾン消費量に比例して分解速度定数が高まっていることが示された。反応時間5分までの溶存オゾン濃度はほとんど検出されないレベルであったことから、PPCPsの分解にはラジカル反応が主に作用していることが推察される。

(3) 促進酸化処理（過酸化水素添加）の影響

促進酸化処理法として、過酸化水素を併用した場合の2-quinoxaline carboxylic acidの経時変化を図-5に示す。この時のオゾン注入速度は0.6mg/L/minである。過酸化水素の併用により処理時間20分において定下限値以下まで分解が進行し、オゾン単独処理よりも反応速度の増大が見られた。一方、オゾン注入速度が0.3mg/L/minの場合は反応時間全般を通じて、オゾン単独処理と差異のない結果であった。

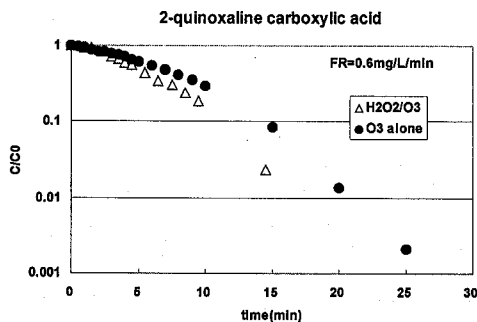


図-5 オゾン単独処理と過酸化水素併用処理の比較

過酸化水素添加による反応速度の違いを各医薬品毎に評価するため、図-6には横軸にオゾン単独処理における速度定数(k)、縦軸にオゾン+過酸化水素処理の場合の速度定数(k')をプロットした。図中の各プロットが個別の医薬品に対応している。これよりFR=0.3mg/L/minでは

過酸化水素添加による反応速度の違いは見られないものの、0.6mg/L/minでは、物質により1.5倍程度反応速度が増大していることがわかる。オゾン注入速度が小さい場合は医薬品等によるオゾンの消費が卓越しており、過酸化水素とオゾンの反応によるラジカルの生成が増大しないことが推察される。従って、過酸化水素添加を行うことで反応速度を増加させるためには、ある程度以上のオゾン注入量が必要であり、このことは実下水処理水へ適用する場合に留意する必要があることが示唆された。

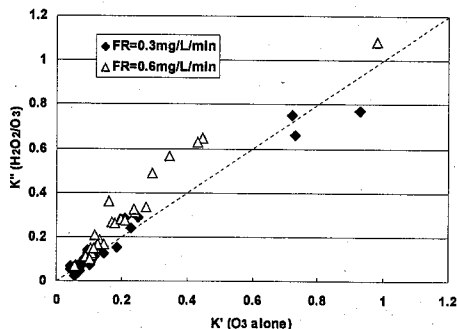


図-6 擬一次反応速度定数の比較

(k:オゾン単独処理 k':過酸化水素併用処理)

4. まとめ

純水に30種類の医薬品類を添加し、半回分式オゾン処理試験を行った結果、以下の結論が得られた。

- 1) オゾンと医薬品類の反応は、近似的に一次反応速度式で表すことができた。また、速度定数を比較することで、各種医薬品のオゾンとの反応性を評価できた。
- 2) 反応速度定数はオゾン消費量に比例する傾向が認められた。また、溶存オゾンが検出されない段階で速やかに分解が進行することから、医薬品の分解は主にラジカル反応により進行していると考えられた。
- 3) 過酸化水素添加を併用した促進酸化法はPPCPsの分解速度向上に寄与するものの、ある程度のオゾン注入速度が必要であることが示唆された。

なお、本研究は、環境省環境技術開発等推進費「水環境に見出される医薬品の排出段階における物理化学処理に関する研究」の助成を受けて実施した。

5. 参考文献

- 1) 金、田中、山下、小林、奥田、岩崎、吉野、田久保：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、第43回環境工学研究フォーラム、投稿中
- 2) 加藤、青木、榊原、林、林、茂庭：水道原水によるオゾン処理・促進酸化処理基礎実験、水道協会雑誌 第72巻 第10号(2003)