

B-8 オゾン処理による下水処理水中医薬品の除去特性

○ 金一昊^{1*}、田中宏明¹、山下尚之¹、小林義和¹、
奥田 隆¹、森岡崇行²、加藤康弘²

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

²富士電機システムズ株式会社 環境システム本部 (〒141-0032 東京都品川区大崎1-11-2)

* E-mail: jinker123@biwa.eqc.kyoto-u.ac.jp

1. はじめに

環境中に ng/L ～ $\mu\text{g/L}$ の濃度で存在している医薬品成分は、活性汚泥法など生物学的処理での分解度が物質ごとに非常に異なることが知られている¹⁾。したがって、下水処理場での医薬品を一層削減するためには、生物処理の後に物理化学的処理工程を適用することが有効であると考えられる。

特に本研究では最近下水処理や再利用で導入が進み始めたオゾン処理を利用した医薬品の除去特性を検討することとした。これまでの研究結果^{2, 3, 4)}から、水中の医薬品の分解にオゾン処理が有効であると報告されているが、多くの研究は単一物質あるいは数種の医薬品を対象としたものに留まっている。しかし、実際下水処理水には多数の医薬品が同時に検出されており、またそれぞれの存在濃度も大きく異なっていることを考慮すると、多様な医薬品が共存する混合系でのそれぞれの医薬品の除去特性を検討する必要がある。

したがって、本研究では下水2次処理水に30種類の医薬品を添加し、オゾン処理を行った場合の医薬品の除去特性およびオゾンとの反応特性を検討することとした。

2. 実験方法

(1) 対象物質

本研究で対象とした30種類の医薬品は、ヨーロッパ、アメリカおよび日本の下水からその検出が報告されたものであり、主に抗生剤や解熱鎮痛剤などが含まれている。対象医薬品の名称及び用途については参考文献⁵⁾に記す。

(2) 実験装置および条件

処理実験には、内径30cm、高さ1,087mmで、25Lの有効容積を持つステンレス製の円筒型の反応槽を用いた(図-1)。処理実験の方式は、試験水が満たされている反応槽

にオゾンガスを連続的に送入する半回分式で行った。反応槽内の水温を 20°C の一定とするために、恒温水循環装置(形式CTP-3000)を利用して、反応槽の外部のwater jacketに恒温水の循環を行った。オゾン発生装置から発生させたオゾンガスを反応槽の下部のガラスボールフィルター通して反応槽へ送気した。また、反応槽内で消費されたオゾンを定量するため、オゾンガスの入り口側および出口側にオゾンモニターを取り付けることによって、オゾンガスの濃度をモニタリングした。

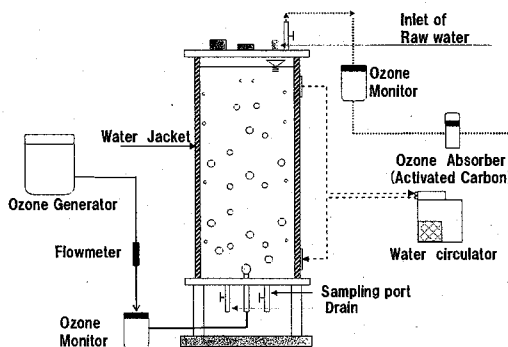


図-1 オゾン実験装置の概略図

また、実験に用いた試験水はろ紙($1.0\mu\text{mGF/B}$)で濾過した下水2次処理水のろ液に30種類の医薬品をそれぞれの濃度が約 $10\sim 100\mu\text{g/L}$ になるように添加した。試験水のpHは実験開始前、リン酸緩衝液で 7.0 ± 0.1 になるように調製した。オゾン処理実験の際、オゾンガスの流量は 1L/min で、ガス濃度はおよそ $13\text{ mgO}_3/\text{L}$ 及び $20\text{mgO}_3/\text{L}$ で反応槽に送入することで、オゾン注入率による各医薬品の除去特性を検討した。

(3) 分析方法

試料は反応槽の下部にあるサンプリングロから採水し、その後直ちに固相抽出 - LC/MS/MS法で分析した。

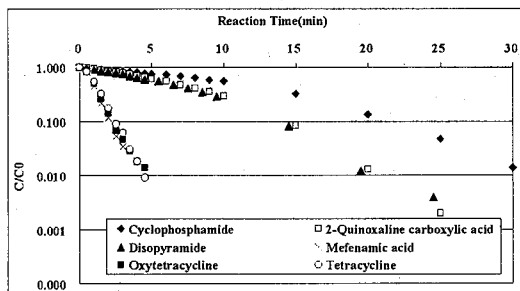
LC/MS/MS分析の前処理として、試料はEDTA(1 mL)を用いて酸性(pH4)に調整した後、予めメタノール(2 mL)でコンディショニングを行ったOasisHLB Cartridge(Waters社製)で固相抽出を行った。固相抽出の過程は試料(9 mL)の通水および脱水、そしてメタノール(2 mL)溶出の順で行った。最終的に得られた検液量は10 mLであり、原試料の0.9倍濃縮になる。LC/MS/MSによる分析は30種の対象物質を一斉に行なった。その測定条件については参考文献⁵⁾に記す。

3. 結果および考察

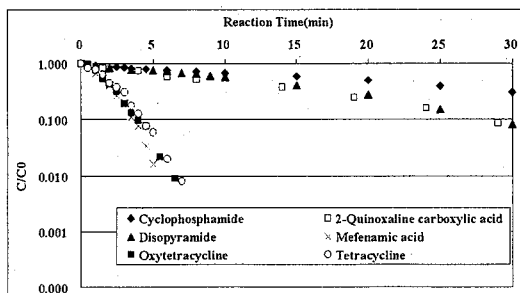
(1) 医薬品の除去に及ぼすオゾン注入濃度の影響

オゾン処理による医薬品の除去効果を検討するために、まず、およそ13mgO₃/L及び20mgO₃/Lの異なる濃度のオゾンガスを反応槽に送入し、処理実験を行った。本実験は下水2次処理水に30の医薬品を添加して行ったが、水に医薬品のみ存在する場合の除去特性との違いを検討するため、超純水に30の医薬品を同一の条件で添加し、およそ13mgO₃/Lのオゾンガス濃度で送気した処理実験も行った。オゾンガスの流量は1.0L/minで全て同一であった。

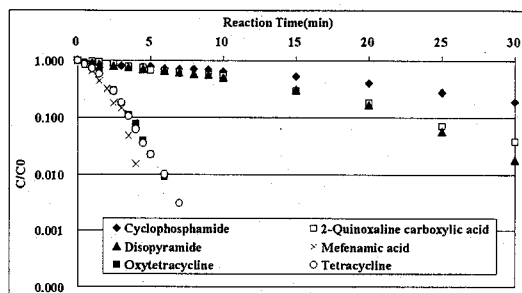
図-2にオゾン注入濃度ごとの医薬品濃度の経時変化を示す。30種類の医薬品を同時に加えて各実験条件ごとにオゾン処理を行った結果、Cyclophosphamide、2-Quinoxaline carboxylic acid及びDisopyramideなどの物質は他の物質に比べて除去速度が遅いことが分かった。



(a) オゾン濃度：13mgO₃/L、ガス流量：1.0L/min、試験水：超純水+30種類の医薬品



(b) オゾン濃度：13mgO₃/L、ガス流量：1.0L/min、試験水：下水2次処理水+30種類の医薬品



(c) オゾン濃度：20mgO₃/L、ガス流量：1.0L/min、試験水：下水2次処理水+30種類の医薬品

図-2 オゾン処理による医薬品の経時変化

特に、Cyclophosphamideの場合、下水2次処理水に添加して行った実験から、30分間のオゾン処理によってもその除去率が90%に達しない結果が得られた。

これに反して、Mefenamic acid、Oxytetracycline及びTetracyclineなどの物質は、超純水に添加した場合(図-2(a))、実験開始およそ2.5分後に90%の除去率が得られた。また、有機物質によるオゾン消費反応が予想される下水2次処理水を対象とした場合(図-2(b)、(c))でも、実験開始5分以内に90%の除去率が得られた。このことから、この3種類の医薬品はオゾン処理で比較的容易に分解できると考えられる。

(2) オゾン消費特性

オゾン注入濃度による医薬品の除去効果を把握するために、各実験条件ごとのオゾン消費特性を検討することにした。まず、各実験条件ごとに溶存オゾン濃度の経時変化をみると(図-3)、13mgO₃/L(注入速度：0.6mgO₃/L/min)濃度のオゾンガスを送気した超純水(D03_DW_13)の場合(◆)、最も速い増加傾向が見られた。

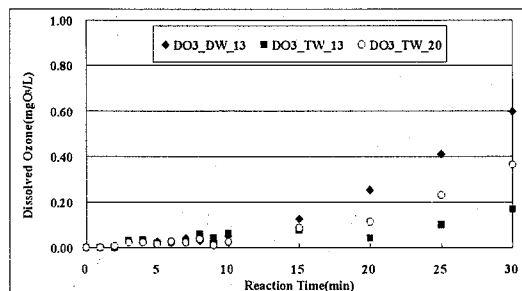


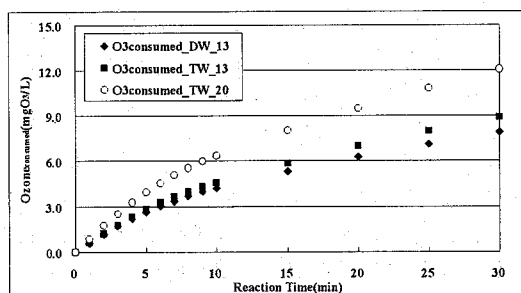
図-3 溶存オゾン濃度の経時変化

下水二次処理水においてはおよそ20mgO₃/L(注入速度：0.9mgO₃/L/min)の高い濃度のオゾンを吹き込んだ場合(O03_TW_20)の溶存オゾン濃度の増加が速かった。また、いずれの実験条件でも、実験開始後およそ15分頃から溶存オゾン濃度が増加した。オゾン注入初期には、医薬品

との反応によりオゾンが消費されていると判断できる。実験開始後15分頃にはCyclophosphamideなどの数種を除いた多くの物質の除去率が90%以上であった。

図-4にはオゾン消費量 $\{(\text{注入オゾン量}-\text{排オゾン量}) \div \text{試料水量}\}$ の変化を示す。下水二次処理水に医薬品を添加した実験では $20\text{mgO}_3/\text{L}$ の高いオゾンガスを吹き込んだ場合(○)のオゾン消費量が多い傾向がみられた。このことからオゾンガス濃度を高くすればオゾンと水中の有機物質との反応は速くなることが分かる。

また、添加した医薬品以外、共存物質が存在していない超純水を対象とした場合(◆)には、下水二次処理水に比べ相対的にオゾン消費量が少ないことが分かった。



〈図-4〉 オゾン消費量の経時変化

上記のオゾン消費量の変化によるCyclophosphamide (CYPP)やMefenamic acid (MFA)の除去特性を確認することにした。

図-5にオゾン消費量によるこの2物質の残存率の変化を示す。図-5から、下水二次処理水に医薬品を添加して $20\text{mgO}_3/\text{L}$ のオゾンガスを吹き込んだ場合(TW_20)、CYPP、MFAの残存率が最も高いことが分かる。

このことは、最初から下水処理水に残留している有機物質によりオゾンが消費され、処理対象物質の分解反応が影響を受けたためと思われる。

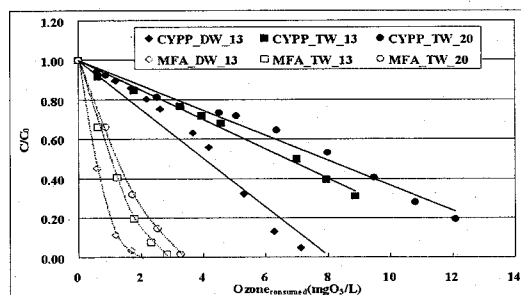


図-5 反応槽容積当りオゾン消費量による医薬品の残存率の比較

4. まとめ

以上の研究結果から得た知見は次のようである。

1) 30種の医薬品を同時に添加してオゾン処理を行った結果、Cyclophosphamide、2-Quinoxalinecarboxylic acid及びDisopyramideなどの物質はオゾンとの分解反応が遅いことが分かった。また、Mefenamic acid、Oxytetracycline及びTetracyclineなどの物質はオゾン処理によって比較的容易に分解された。

2) 溶存オゾン濃度は、多くの物質が90%以上除去される反応開始後約15分頃から増え始めた。特に医薬品以外に有機物質が存在していない超純水の場合、溶存オゾン濃度の増加が速いことが分かった。

3) 反応槽容積当りオゾン消費量は、医薬品以外の有機物質も含有している下水二次処理水に医薬品を添加した場合が大きいことが分かった。また、下水処理水に共存有機物質によりオゾンと処理対象物質との分解反応は影響を受けることも明らかになった。

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的処理に関する研究」の助成を受けて実施したものである。

5. 参考文献

- 1) Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse, POSEIDON, Energy, Environment and Sustainable Development, August 2004
- 2) Marc M. Huber, Silvio Canonica et al.: Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Process, Environ. Sci. Technol., Vol. 37, pp. 1016-1024, 2003
- 3) Marc M. Huber et al., Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study, Environ. Sci. Technol., Vol. 39, pp. 4290-4299, 2005
- 4) Thomas A. Ternes et al., Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment, Environ. Sci. Technol., Vol. 36, pp. 3855-3863, 2002
- 5) 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、環境工学研究(印刷中)。