

## 学位論文全文に代わる要約 Extended Summary in Lieu of Dissertation

氏名： 野村 洋平  
Name

学位論文題目： 回転円板型促進酸化装置による廃水中微量有機化学物質の  
Title of Dissertation 除去技術の開発

学位論文要約：  
Dissertation Summary

近年、微量有機化学物質による水環境問題が世界的に顕在化しつつあり、その原因となる微量有機化学物質として、工業化学品や医薬品などが指摘されている[1,2]。それらの物質には難分解性を有する物質が存在し、活性汚泥処理のような生物処理による除去が困難である[3]上、微量であっても毒性を示す[4,5]ため、水生生物への悪影響を及ぼすことが懸念される。そのため、それぞれの微量有機化学物質の排出源での除去、廃水に含まれる塩分や有機物による阻害影響を緩和可能な除去技術の開発が希求されている。工業化学品の一種である1,4-ジオキサンは、国際ガン研究機関により人に対する発ガン性が疑われる化学物質として分類されており、活性汚泥処理による1,4-ジオキサンの分解は困難である[6]上に、水に無限に混和するため、1,4-ジオキサンの拡散や水環境汚染を阻止することは困難である。廃棄物処分場は1,4-ジオキサンの主要な排出源として報告されており[7]、1,4-ジオキサンは廃棄物処分場浸出水中から高頻度および高濃度で検出されてきた[8-11]。塩分や有機物を高濃度で含む廃棄物処分場浸出水中からの1,4-ジオキサンの除去は非常に困難であり、唯一処理に成功したオゾン電気併用処理法においても、電気透析と逆浸透膜による前処理が必要という課題が残されている[12]。一方、動物用医薬品であるサルファモノメトキシシ(SMM)は、ビブリオ病予防薬として養殖業で広く用いられてきたサルファ系合成抗菌剤の一種である。SMMは養殖池の放流水などから検出されており[13-15]、神経毒性[16]や生体毒性[17]を有するため、SMMを含む養殖廃水の放流は生態系に悪影響を及ぼすことは明らかであり、養殖廃水中のSMMの処理は極めて重要である。既存文献では、純水系でのSMMの処理性能が評価されてきたが、実廃水中の共存物質の影響を考慮した検討例は無い。養殖廃水は魚の体液や排泄物等の共存物質を含むため、それらによる阻害影響を緩和しつつSMMを除去可能な技術の開発は極めて重要である。

本論文では、上記の既成研究の要約を踏まえ、1,4-ジオキサンおよびSMMを含む廃水の処理技術の開発を目指し、一連の研究を行った。1,4-ジオキサンおよびSMMの排出源を考慮し、対象廃水として、1,4-ジオキサンには廃棄物処分場浸出水を、SMMには淡水養殖廃水を選定した。FukahoriらおよびChenらは、高シリカ型ゼオライト(HSZ-385)による疎水性医薬品やビスフェノールAの選択的吸着特性を見出し[18-20]、吸着機構として疎水性相互作用を指摘している。Itoらは、ゼオライト/酸化チタン粉末複合触媒を合成し、ゼオライトと酸化チタンが抱える課題を克服するとともに、ゼオライト/酸化チタン粉末複合触媒は下水二次処理水中の共存物質による阻害影響を緩和しつつ、サルファメタジンの吸着・分解が可能であることを明らかにしている[21]。本研究では除去対象物質の物性にに基づき、1,4-ジオキサンには活性炭/酸化チタン粉末複合触媒を、SMMにはゼオライト/酸化チタン粉末複合触媒を合成し、これらによる除去対象物質の処理特性ならびに廃水中共存物質の阻害影響を評価した。粉末複合触媒は、水中の微量有機化学物質の除去に有効な機能性材料であるが、処理後に固液分離が必要となる。藤原と深堀は、HSZ-385や酸化チタンP25などの機能性材料を配合したシート状触媒を作製し、固液分離の課題を克服するとともに、ゼオライト/酸化チタン複合シートを回転円板型装置に搭

載した回転円板型促進酸化装置を開発した[22]。複合シートを固定した円板を半水没の状態で開催させながら、気相部で紫外線(UV)を照射することで、液相部では廃水中微量有機化学物質の吸着が、気相部では複合シートに吸着された物質の光触媒分解が可能となる上、共存物質による阻害影響や透過光減衰の課題を解決することが可能となる。Fukahoriらは、人工尿からのサルファメタジンの除去とウレアホルムの回収を同時に実現するプロセスの検討を行った。回転円板型促進酸化装置を前段に、尿素回収プロセスを後段に配置することにより、無機イオンや溶存有機物を多量に含む人工尿中でもサルファメタジンを吸着・分解するとともに、尿素を緩効性肥料であるウレアホルムとして回収可能であることを報告している[23]。本研究では、活性炭/酸化チタン複合シートおよびゼオライト/酸化チタン複合シートを合成し、これらを搭載した回転円板型促進酸化装置を除去対象物質の処理に適用し、処理特性ならびに廃水中共存物質の阻害影響を評価した。本論文は6章から構成されており、第1章では1,4-ジオキサンとSMM等の微量有機化学物質による水環境汚染とそれらの除去技術の開発の重要性を述べた。第2章以降の概要を以下に述べる。

第2章では、活性炭/酸化チタン粉末複合触媒による1,4-ジオキサンの吸着・分解特性を評価するとともに、廃棄物処分場浸出水中の共存物質による阻害影響を明らかにした。木質系活性炭と酸化チタンの粉末複合触媒を合成し、純水中で1,4-ジオキサンを吸着処理した結果、木質系活性炭を用いた場合と比較して吸着速度は約53%低下したが、平衡吸着量の低下は10%程度にとどまった。粉末複合触媒にUVを照射することで、純水中の1,4-ジオキサンの吸着と光触媒分解にともなう吸着容量の再生が同時に進行し、120分間で約86%が水中から除去され、約65%が光触媒分解された。次に、粉末複合触媒による1,4-ジオキサンの除去に対する共存物質の阻害影響を検討した結果、模擬無機廃水中の塩化物イオンによる吸着阻害は見られなかったが、光触媒反応が阻害された。模擬有機廃水中のフミン酸に関しては、平衡吸着量に対する阻害は見られなかったものの、吸着速度の低下と光触媒反応への阻害が観察された。粉末複合触媒を実浸出水生物処理水に適用した結果、1,4-ジオキサンと溶存有機物の同時除去が可能であったが、塩化物イオンや重炭酸イオンなどのラジカルスカベンジャーや溶存有機物による光触媒反応への阻害が生じたため、1,4-ジオキサンの分解率は8%にとどまった。そこで、共存物質による阻害影響を緩和可能な技術として、吸着工程と触媒再生工程を分離した処理技術の検討を行った結果、1mg/Lの1,4-ジオキサンを含有する実浸出水生物処理水に対して、排水基準値以下までの1,4-ジオキサンの除去と光触媒分解による複合触媒の再生が可能であることが示された。

第3章では、第2章で得られた知見を踏まえ、活性炭/酸化チタン複合シート(配合比 木質系活性炭:P25=1:1)を搭載した回転円板型促進酸化装置により、廃棄物処分場浸出水中1,4-ジオキサンの除去を検討するとともに、1,4-ジオキサンの除去に対する共存物質の阻害影響を評価した。木質系活性炭と比較して吸着速度および平衡吸着量は、それぞれ約95%および約76%低下したものの、初期濃度1mg/Lの1,4-ジオキサン溶液に対して180分間の吸着処理を行うことで、純水中で約59%の1,4-ジオキサンが除去可能であった。粉末複合触媒と同様に、UV照射下では純水中の1,4-ジオキサンの吸着と光触媒分解にともなう吸着容量の再生が同時に進行し、10時間で約86%が水中から除去され、約61%が光触媒分解された。1mg/Lの1,4-ジオキサンを含む実浸出水生物処理水に対しては、回転円板型促進酸化装置により66時間の吸着・分解処理を行うことで、液相から約89%の1,4-ジオキサンが除去され排水基準値を達成するとともに、約81%の1,4-ジオキサンが光触媒分解された。また、吸着・分解処理中の溶存有機炭素濃度およびUVスペクトルの経時変化より、回転円板型促進酸化装置は1,4-ジオキサンと溶存有機物の同時除去が可能であることが示された。純水中および実浸出水生物処理水中における擬一次反応速度定数 $k_d$ を比較評価した結果、実浸出水生物処理水中の共存物質により光触媒分解は阻害されたものの、分解速度の低下は73%程度であることが示された。回転円板型促進酸化装置は、水や吸光物質による透過光減衰を抑制しつつ、無機イオンによる光触媒分解の阻害を軽減することが可能である上に、回転させることで吸着工程(液相部)と触媒再生工程(気相部)を繰り返すため、共存物質(無

## (様式5) (Style5)

機イオンや溶存有機物)を高濃度で含む実浸出水生物処理水でも1,4-ジオキサンを処理することが可能であったと考えられた。

第4章では、ゼオライト/酸化チタン粉末複合触媒による淡水養殖廃水中のSMMおよびその分解生成物の吸着・分解特性を評価するとともに、共存物質による阻害影響を評価した。HSZ-385で吸着処理した場合と比較して吸着速度は約50%低下したものの、平衡吸着量は同値であったことから、複合化によるHSZ-385の吸着容量の変化は極めて小さいと考えられた。淡水養殖廃水中および純水中でのSMMの吸着パラメーター値は同等であったことから、粉末複合触媒によるSMMの吸着処理に対する共存物質の阻害は生じないことが示された。酸化チタン/UV処理では共存物質によりSMMの光触媒分解は阻害された一方、複合触媒/UV処理では複合触媒表面にSMMが濃縮されることにより光触媒分解に対する阻害影響が緩和されたと考えられた。SMMの分解生成物を同定した結果、検出された全ての分解生成物は環構造を有しており、SMMの光触媒分解の初期段階として、フェニル環とピリミジン環への水酸化反応、アミノ基からニトロ基への酸化反応、ヒドロキシル基のメトキシ基への置換反応が生じていることが明らかとなった。同定に成功した9種類の分解生成物のうち5種類は、SMMの光触媒分解生成物として本研究により初めて明らかとなった。SMMを酸化チタン/UV処理することにより生成されるPh-OH(SMMのフェニル環への水酸化反応により生成される物質)の光触媒分解挙動を調査した結果、Ph-OHの光触媒分解はSMMと同様に淡水養殖廃水中の共存物質により阻害された。一方、複合触媒/UV処理では酸化チタン/UV処理よりも速やかにSMMおよびPh-OHを除去することが可能であったため、複合触媒はSMMに加えて分解生成物も効率的に除去できることが明示された。

第5章では、第4章で得られた知見を踏まえ、ゼオライト/酸化チタン複合シート(配合比 HSZ-385 : P25=1 : 1)を搭載した回転円板型促進酸化装置により、淡水養殖廃水中のSMMおよび分解生成物の除去特性を評価するとともに、共存物質による阻害影響を評価した。HSZ-385と比較して、回転円板型促進酸化装置によるSMMの吸着速度は約99%、平衡吸着量は86%低下した。純水中と淡水養殖廃水中の吸着パラメーター値は同等であったことから、粉末複合触媒と同様に、回転円板型促進酸化装置は淡水養殖廃水中の共存物質による阻害を受けずにSMMを吸着できることが示された。次に、SMMを吸着しないゼオライト(F-9)と酸化チタンを含む複合シート(配合比 F-9:P25=1:1)を使用することで、SMMの光触媒単独処理に対する共存物質の阻害影響を評価した。各溶媒における $k_d$ は同等であり、SMMの光触媒分解に対する共存物質の阻害影響はみられなかった。SMMの光触媒分解により、Ph-OHおよびPyr-OH(SMMのピリミジン環への水酸化反応により生成される物質)が検出されたため、その光触媒分解挙動を調査した。いずれの分解生成物も、純水中と比較して淡水養殖廃水中ではピーク時間が遅く、分解生成物の光触媒分解は共存物質により阻害されたことが示唆された。異なるUV照射強度(0.25–1.0mW/cm<sup>2</sup>)におけるSMMの吸着・分解特性および共存物質による吸着・分解阻害を評価した結果、いずれの溶媒においてもUV照射強度と $k_d$ には直線的関係が成り立つとともに、共存物質による阻害影響が生じないことが明示された。また、吸着・分解処理によるSMMの除去は光触媒単独処理より速やかに進行したことから、吸着・分解処理は効率的にSMMを除去可能であることが示された。また、回転円板型促進酸化装置によるSMMの反復処理性能を評価した結果、同一のシートを用いてSMMを5回繰り返し処理しても、除去性能が変わらないことが確認され、回転円板型促進酸化装置は淡水養殖廃水中SMMを効率的にかつ反復して除去可能であることが示された。

第6章では、本研究で得られた成果と今後の課題について整理した。本研究では、機能性材料の配合比が1 : 1の複合シートを用いたが、除去対象物質や対象水の特性を考慮し、機能性材料の最適な配合比を今後検討する必要がある。また、回分式処理により1,4-ジオキサンおよびSMMの除去を行ったため、回転円板型促進酸化装置の実用化に向けて、連続式処理による除去特性の把握、長期運転による微量有機化学物質の除去性能の変化、スケールアップにともなう微量有機化学物質の除去特性の把

握も今後の課題となることを述べた。

参考文献

- [1] Y. Luo, W. Guo, H.H. Ngo, L.D. Nghiem, F.I. Hai, J. Zhang, S. Liang, X.C. Wang, A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Sci. Total Environ.* 473–474 (2014) 619–641. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.12.065.
- [2] B. Petrie, R. Barden, B. Kasprzyk-Hordern, A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring, *Water Res.* 72 (2014) 3–27. doi:10.1016/j.watres.2014.08.053.
- [3] S.K. Khetan, T.J. Collins, Human pharmaceuticals in the aquatic environment: A challenge to green chemistry, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2319–2364. doi:10.1021/cr020441w.
- [4] P.K. Jjemba, Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 63 (2006) 113–130. doi:10.1016/j.ecoenv.2004.11.011.
- [5] K. Fent, A.A. Weston, D. Caminada, Ecotoxicology of human pharmaceuticals, *Aquat. Toxicol.* 76 (2006) 122–159. doi:10.1016/j.aquatox.2005.09.009.
- [6] A. Abe, Distribution of 1,4-dioxane in relation to possible sources in the water environment, *Sci. Total Environ.* 227 (1999) 41–47. doi:10.1016/S0048-9697(99)00003-0.
- [7] 中西準子, 牧野良次, 川崎一, 岸本充生, 蒲生昌志, 詳細リスク評価書シリーズ2 1,4-ジオキサン, 2005.
- [8] A. Yasuhara, H. Shiraiishi, M. Nishikawa, T. Yamamoto, O. Nakasugi, T. Okumura, K. Kenmotsu, H. Fukui, M. Nagase, Y. Kawagoshi, Organic components in leachates from hazardous waste disposal sites, *Waste Manag. Res.* 17 (1999) 186–197. doi:10.1034/j.1399-3070.1999.00038.x.
- [9] A. Yasuhara, H. Shiraiishi, M. Nishikawa, T. Yamamoto, T. Uehiro, O. Nakasugi, T. Okumura, K. Kenmotsu, H. Fukui, M. Nagase, Y. Ono, Y. Kawagoshi, K. Baba, Y. Noma, Determination of organic components in leachates from hazardous waste disposal sites in Japan by gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 774 (1997) 321–332. doi:10.1016/S0021-9673(97)00078-2.
- [10] A. Yasuhara, Chemical components in leachates from hazardous wastes landfills in Japan, *Toxicol. Environ. Chem.* 51 (1995) 113–120. doi:10.1080/02772249509358229.
- [11] T. Fujiwara, T. Tamada, Y. Kurata, Y. Ono, T. Kose, Y. Ono, F. Nishimura, K. Ohtoshi, Investigation of 1,4-dioxane originating from incineration residues produced by incineration of municipal solid waste, *Chemosphere.* 71 (2008) 894–901. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.11.011.
- [12] N. Kishimoto, T. Nakagawa, M. Asano, M. Abe, M. Yamada, Y. Ono, Ozonation combined with electrolysis of 1,4-dioxane using a two-compartment electrolytic flow cell with solid electrolyte, *Water Res.* 42 (2008) 379–385. doi:10.1016/j.watres.2007.07.029.
- [13] T. Okuda, N. Yamashita, H. Tanaka, H. Matsukawa, K. Tanabe, Development of extraction method of pharmaceuticals and their occurrences found in Japanese wastewater treatment plants, *Environ. Int.* 35 (2009) 815–820. doi:10.1016/j.envint.2009.01.006.
- [14] A.Y.-C. Lin, T.-H. Yu, C.-F. Lin, Pharmaceutical contamination in residential, industrial, and agricultural waste streams: Risk to aqueous environments in Taiwan, *Chemosphere.* 74 (2008) 131–141. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.08.027.
- [15] L. Zhao, Y.H. Dong, H. Wang, Residues of veterinary antibiotics in manures from feedlot livestock in eight provinces of China, *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 1069–1075. doi:10.1016/j.scitotenv.2009.11.014.
- [16] Q. Zhang, D. Zhang, K. Ye, K. Liu, J. Sheng, Y. Liu, C. Hu, L. Ruan, L. Li, F. Tao, Physiological and behavioral responses in offspring mice following maternal exposure to sulfamonomethoxine during

- pregnancy, *Neurosci. Lett.* 624 (2016) 8–16. doi:10.1016/j.neulet.2016.05.007.
- [17] D.-J. Huang, J.-H. Hou, T.-F. Kuo, H.-T. Lai, Toxicity of the veterinary sulfonamide antibiotic sulfamonomethoxine to five aquatic organisms, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 38 (2014) 874–880. doi:10.1016/j.etap.2014.09.006.
- [18] S. Fukahori, T. Fujiwara, R. Ito, N. Funamizu, pH-Dependent adsorption of sulfa drugs on high silica zeolite: Modeling and kinetic study, *Desalination*. 275 (2011) 237–242. doi:10.1016/j.desal.2011.03.006.
- [19] S. Fukahori, T. Fujiwara, N. Funamizu, K. Matsukawa, R. Ito, Adsorptive removal of sulfonamide antibiotics in livestock urine using the high-silica zeolite HSZ-385, *Water Sci. Technol.* 67 (2013) 319–325. doi:10.2166/wst.2012.513.
- [20] X. Chen, T. Fujiwara, S. Fukahori, T. Ishigaki, Factors affecting the adsorptive removal of bisphenol A in landfill leachate by high silica Y-type zeolite, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (2015) 2788–2799. doi:10.1007/s11356-014-3522-3.
- [21] M. Ito, S. Fukahori, T. Fujiwara, Adsorptive removal and photocatalytic decomposition of sulfamethazine in secondary effluent using TiO<sub>2</sub>-zeolite composites, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 834–842. doi:10.1007/s11356-013-1707-9.
- [22] 藤原拓, 深堀秀史, 回転円板型促進酸化装置による下廃水中の微量有機化学物質除去技術の開発, *ケミカルエンジニアリング*. 62 (2017) 24–31.
- [23] S. Fukahori, T. Fujiwara, R. Ito, N. Funamizu, Sulfonamide antibiotic removal and nitrogen recovery from synthetic urine by the combination of rotating advanced oxidation contactor and methylene urea synthesis process, *Water Sci. Technol.* 72 (2015) 238. doi:10.2166/wst.2015.182.