

下水処理水中の残留医薬品類を対象とした
UV/TiO₂層/セラミック平膜ろ過の処理特性に関する研究

本間亮介

目次

第1章 序論

1.1	はじめに	1
1.2	本研究の背景	2
1.3	本研究の目的	3
1.4	本論文の構成	3
	引用文献	4

第2章 本研究の背景と位置づけ

2.1	本章の構成	7
2.2	下水処理過程における PPCPs の挙動	7
2.3	促進酸化処理-特徴と種類について	8
2.3.1	UV 照射	9
2.3.1.1	UV 照射の特徴と反応メカニズム	9
2.3.1.2	UV254 照射による PPCPs の処理効率	9
2.3.2	O ₃ /H ₂ O ₂ 、UV/H ₂ O ₂ 、O ₃ /UV	
2.3.2.1	O ₃ /H ₂ O ₂ 、UV/H ₂ O ₂ 、O ₃ /UV の特徴と反応メカニズム	13
2.3.2.2	O ₃ /H ₂ O ₂ 、UV/H ₂ O ₂ 、O ₃ /UV による PPCPs の処理効率	14
2.4	TiO ₂ 光触媒の原理とその特徴	
2.4.1	光触媒の歴史	17
2.4.2	TiO ₂ 光触媒の性質と実用化	17
2.4.3	TiO ₂ 光触媒反応の原理	18
2.4.4	TiO ₂ 光触媒による・OH の生成機構	20
2.4.5	・OH を測定するための分析方法	22
2.4.6	・OH を測定するための指標物質	23
2.4.7	UV/TiO ₂ の促進酸化処理における反応阻害の因子	24
2.4.8	・OH に対する反応阻害の因子	25
2.4.9	UV/TiO ₂ による PPCPs の処理効率	26
2.5	光触媒膜反応器の特徴および種類	
2.5.1	光触媒薄膜と光触媒膜の違い	28
2.5.2	光触媒と膜を組合せた処理システム	30
2.5.3	膜ファウリング	31
2.6	光触媒を用いた水処理の予測モデル	32
2.7	下水再生処理における今後の光触媒技術の展望	34
2.8	まとめ	35
	引用文献	36

第3章 TiO₂を保持・回収可能な TiO₂層/セラミック平膜処理システムの構築と UV/TiO₂懸濁における PPCPs の処理特性の把握

3.1	はじめに	49
3.2	TiO ₂ 層/セラミック平膜型実験装置の作成方法	49
3.2.1	液相中の TiO ₂ の凝集サイズ	49
3.2.2	セラミック平膜型反応器の作成方法	50
3.2.3	TiO ₂ 層の形成方法、TiO ₂ 層の集積密度の検討	50
3.3	UV/TiO ₂ 層/セラミック平膜の実験装置の作成方法	51
3.3.1	TiO ₂ の吸収スペクトルに基づく最適な光源の選定	52
3.3.2	UV/TiO ₂ 層/セラミック平膜処理の実験装置および実験条件	53
3.3.3	水面および TiO ₂ 層上の UV 照射強度の測定方法	53
3.4	UV254 を用いた光触媒の水質浄化性能の評価方法	55
3.4.1	DMSO 実験原水の調整	55
3.4.2	DMSO の吸収スペクトル	55
3.4.3	・OH の生成濃度の推算方法	56
3.4.4	GC-MS による DMSO の分析条件	56
3.4.5	LC-MS/MS による MSA の分析条件	57
3.4.6	イオンクロマトグラフィーによる SO ₄ ²⁻ の分析条件	58
3.5	PPCPs の濃度の測定方法	
3.5.1	対象の PPCPs	58
3.5.2	PPCPs の UV 吸収スペクトル	68
3.5.3	PPCPs の実験原水の調整方法	70
3.5.4	LC-MS/MS による PPCPs の分析方法	71
3.5.5	PPCPs の除去率の計算方法	73
3.5.6	PPCPs の反応速度定数の算出方法	73
3.6	その他の水質項目の分析方法	73
3.6.1	溶存有機物、無機体炭素の定量方法	73
3.6.2	三次元傾向スペクトルの測定方法	73
3.6.3	無機イオンの定量方法	74
3.7	回分式実験における UV/TiO ₂ 懸濁による PPCPs の処理特性	74
3.7.1	DMSO 法による・OH 生成効率、PPCPs の処理特性に関する検討方法	74
3.7.2	実験結果	
3.7.2.1	DMSO 法による・OH 生成効率の評価	75
3.7.2.2	PPCPs の TiO ₂ 吸着特性の評価	77
3.7.2.3	UV 照射 (UV254) による PPCPs の光分解特性	78
3.7.2.4	UV/TiO ₂ (懸濁) による PPCPs の処理特性	82
3.8	まとめ	87
	引用文献	88

第4章 UV/TiO₂層/セラミック平膜処理における・OHの生成効率の定量的評価	
4.1 はじめに	91
4.2 実験方法	91
4.2.1 TiO ₂ 層の集着密度変化時の・OHの生成濃度の検討方法	91
4.2.2 UV照射強度変化時の・OH生成濃度の検討方法	92
4.2.3 ろ過流束変化時の・OH生成濃度の検討方法	92
4.3 実験結果及び考察	
4.3.1 TiO ₂ 層の集着密度変化時の・OHの生成濃度の評価	92
4.3.2 UV照射強度変化時の・OH生成濃度の評価	93
4.3.3 UV/TiO ₂ 層/セラミック平膜における・OHの生成濃度の予測モデルの構築	94
4.3.4 ろ過流束変化時の・OH生成濃度の評価及び・OHの予測モデルの構築	96
4.3.4.1 DMSOの拡散による影響	97
4.3.4.2 数理解析による・OHの予測モデルの構築	98
4.4 まとめ	100
引用文献	101
第5章 UV/TiO₂層/セラミック平膜処理におけるPPCPsの処理特性の解明とモデル化	
5.1 はじめに	102
5.2 本処理システムの実験装置の概略と対象物質	102
5.3 UV照射強度の異なる実験系の検討方法	103
5.4 本処理システムにおけるPPCPsの処理特性に関する実験結果及び考察	
5.4.1 UV254照射によるPPCPs3種の分解効率の評価	103
5.4.2 TiO ₂ 層上の・OHによるPPCPs3種の処理特性	105
5.5 本処理システムにおけるPPCPsの処理予測モデルの構築	106
5.5.1 UV照射によるPPCPsの光分解モデルの構築	107
5.5.2 UV照射強度とPPCPsの光分解速度定数の関係性	108
5.5.3 TiO ₂ 層上の・OHによるPPCPsの処理モデルの構築	110
5.5.4 TiO ₂ 層上の・OHの生成濃度とPPCPsの反応速度定数の評価	
5.5.4.1 TiO ₂ 層上の・OHと反応する直前のPPCPsの初濃度の算出方法	112
5.5.4.2 本処理システムにおけるTiO ₂ 層上の・OHの生成濃度	112
5.5.4.3 TiO ₂ 層上のUV照射強度とPPCPsの反応速度定数の関係性	113
5.6 本処理システムの有用性に関する考察	115
5.6.1 本シミュレーションモデルの構築	115
5.6.2 PPCPs54種の処理効率に関する定性的評価	116
5.6.3 光源とTiO ₂ 層の距離による処理効率への影響	120
5.6.4 光源のUV照射強度による処理効率への影響評価	121
5.6.5 実験原水中の透過率の影響評価	123

5.7	まとめ	124
	引用文献	125
第6章 UV/TiO₂層/セラミック平膜処理の下水再生処理への適用と膜ファウリングの特性評価		
6.1	はじめに	127
6.2	実験方法	127
6.2.1	PPCPsの処理効率に対する実験系	127
6.2.1.1	UV照射強度の異なる実験	128
6.2.2	膜ファウリングに対する実験系	128
6.2.2.1	UV照射強度の異なる実験	129
6.2.2.2	ろ過流束の異なる実験	129
6.2.3	ファウリングの機構に関する評価方法	129
6.2.3.1	実験原水及びろ過処理水における有機物量	130
6.2.3.2	セラミック平膜上の有機物量	130
6.2.3.3	セラミック平膜内部の有機物量	130
6.3	下水処理水を原水としたPPCPsの処理効率の実験結果及び考察	
6.3.1	UV照射による下水処理水中のPPCPsの除去評価	130
6.3.2	TiO ₂ 層上の・OHによる下水処理水中のPPCPsの除去評価	132
6.3.3	シミュレーション解析による下水処理水中の透過率を考慮したPPCPsの除去率の予測値と実測値の比較	135
6.3.4	下水処理水に適応させた本処理システムの溶存有機物と無機イオンの挙動	136
6.3.5	UV照射に対する溶存有機物の阻害影響	137
6.3.6	TiO ₂ 層上の・OHに対する溶存有機物の阻害影響	138
6.4	膜ファウリングの特性評価に関する実験結果および考察	
6.4.1	TiO ₂ 、UV照射の有無の対照実験	139
6.4.2	UV照射強度による膜ファウリングの抑制効果	140
6.4.3	ろ過流束の違いによるファウリング進行の違い	141
6.4.4	ファウリングのメカニズムの把握	
6.4.4.1	溶存有機物の物質収支による比較	141
6.4.4.2	単位ろ過水量当たりのセラミック平膜上部と平膜内部の有機炭素増加量の比較	143
6.4.4.3	三次元蛍光スペクトルによるファウリング物質の推定	144
6.5	まとめ	145
	引用文献	146
第7章 結論		
7.1	本研究で得られた成果	147
7.2	本研究の特色と新規性、独創性	150

7.3	今後の課題.....	151
7.4	今後の展望.....	152

謝辞

第1章 序論

1.1 はじめに

ヒトは、喉が渇けば水分補給として水を飲み、生命を維持するために様々な生き物を食べる。また、その生き物も、生命を維持するために水を必要としている。つまり、水は、ヒトが生きていく上で切り離せない存在であり、必要不可欠なものである。歴史的観点から見ても、紀元前 5000 年から 2600 年の間に発生した古代四大文明であるエジプト文明、メソポタミア文明、インダス文明、中国黄河文明は、全て大きな川の流域で発展していたことが報告されており、ヒトはすでに水の貴重さや重要性を認識していた¹⁾。この時代のヒトは、生活用水、農業用水（主に灌漑農業）をはじめ、物資の輸送のための用水路を確保していた¹⁾。現代では、生活用水、農業用水のみならず、製造業や電気・熱・ガス供給業に利用される工業用水が有効活用されている²⁾。世界の生活用水、農業用水および工業用水の利用状況の割合は、それぞれ 70、10 および 20%程度であると言われている³⁾。生活用水や農業用水の多くは、主に淡水を利用しており、北極や南極の雪や氷、地下水を除くと、ヒトが使用できる水は、地球全体の水の量の約 0.01%と言われている⁴⁾、限りある資源を人々は利用している⁴⁾。

1995 年に世界銀行の副総裁だったイスマイル・セラゲルディン氏が、「20 世紀は石油を巡る戦争だった。しかし、21 世紀は水を巡る戦争の時代になるだろう」と発言したことを機に、「21 世紀は水の時代」になると言われてきている。そのため、現実問題として、世界的に水への関心が高まっており、近年では数多くの水に関する国際会議や水ビジネスが展開されている。2003 年の国際連合の国際会議の報告では、二カ国以上で供給されている国際河川・国際湖沼が 214 存在しているため、水をめぐって戦争が起こる可能性が高くなることを警告している⁵⁾。すでに、2016 年までに、リオグランデ川（アメリカとメキシコ間）やインダス川（インドとパキスタン間）の水紛争などが実際に発生しており、今後もより多くの国家間で水紛争が発生するものと考えられている⁶⁾。

さらに、2012 年 3 月にアメリカの情報機関を統括する国家情報長官室は、淡水資源の供給が 2040 年までに世界の需要に追いつかなくなるリスクが高いことを警告している⁷⁾。2015 年 9 月に国際連合総会で採択された持続可能な開発目標 17 では目標 6「安全な水とトイレを世界中に」が掲げられたが、これは 2050 年までに、4 人に 1 人以上が慢性的な水不足の問題に陥るとの予測に基づくものである⁸⁾。これらの予測についても、現実問題として、地球温暖化による気候変動や世界の人口増加による水需要の増加、発展途上国での急速な農業化・工業化による地下水の過剰な取水などの複数の要因により、すでに深刻な水不足が地球規模で発生している。

近年、大きな話題となった例を一部紹介する。2018 年 6 月のインド環境研究センターの報告によると、インド国内全体で水質汚染および水不足が深刻な問題となっており、総人口約 13 億人の 4 分の 3 が汚染水の影響を受けたとされている⁹⁾。さらに、インド国内の疫病のうち 2 割が汚染水によるものであると報告されている⁹⁾。2019 年 5 月に、南アフリカのケープタウンにあるダム貯水量が 20.7%になり、市民の生活用水に制限が設けられ、散水やレクリエーション利用、洗車などが禁止された¹⁰⁾。このように、気候変動や人口増加に伴う水不足の影響は、今後もますます増加することが予想される。

「水の時代」と言われる 21 世紀においても、人々が安心して水の恵みを享受できる社会であるべきである。しかしながら、ヒトが利用できる水資源量には限界がある。そこで有効な解決策の 1 つとなるのが、下水処理水の再生・再利用化による水の安定供給である¹¹⁻¹³⁾。

1.2 本研究の背景

前述したように、地球温暖化に伴う気候変動、汚染による水質の劣化から再生水の利用が注目されている。しかし、再生水として用いられる下水処理水には、医薬品や日用品由来の化学物質が下水処理場で十分に除去されずに残留していることが報告されている¹⁴⁻¹⁷⁾。この医薬品や日用品由来の化学物質は、欧米などで **Pharmaceuticals and Personal Care Products : PPCPs** と呼称され、1990 年代から河川や湖沼をはじめ、下水や上水でも確認されている¹⁸⁾。PPCPs は、一般家庭や工場排水、病院排水などから下水処理場に集められ、十分に除去されずに水環境中に放流される^{16, 17)}。さらに、PPCPs は、本来、低濃度で生物体内に効果を発揮するように作られているため、水環境中に放流されれば、その影響が水域の生態系に影響を及ぼす可能性がある¹⁹⁾。そのうえ、今後の人口増加に従い、世界各国で使用される PPCPs の種類および使用頻度は増えていく一方である。そのため、難分解性である PPCPs に対しては適切な処理システムの構築が期待されている。

欧州連合 (European Union : EU) では活性成分である PPCPs がすでに 3000 種類以上存在していると報告されている²⁰⁾。一方で、現在の下水処理における生物処理では PPCPs の除去が十分ではなく、有機物を化学的に酸化する促進酸化処理の導入が期待されている²¹⁾。促進酸化処理とは、 O_3 や H_2O_2 、光触媒などの物理化学的な処理を併用することにより、活性酸素の中で酸化力と反応性が最も高い $\cdot OH$ を生成し、生物処理では困難である難分解性物質を酸化分解処理する手法である。実際に、難分解性物質として挙げられるダイオキシン類の分解には、促進酸化処理が効果を発揮している²²⁾。しかし、 O_3 や H_2O_2 を使用する処理システムでは、連続的な薬剤の添加が必要であるため、ランニングコストが高いことが問題点として挙げられる^{23, 24, 25)}。一方、光触媒を使用した処理システムでは、薬剤の添加を必要としないが、光触媒の流出や回収が困難であることが問題となっている²⁶⁾。そのため、下水処理場をはじめとする水処理分野では、コストパフォーマンスを始めとした促進酸化処理の改善が強く求められている。

本研究では、半永久的に使用可能な TiO_2 と、UV ランプの組合せによる促進酸化処理に注目し、セラミック平膜上に TiO_2 のケーキ層を形成させ、 TiO_2 の保持と回収を可能とした処理システムを考案した (図 1-1)。本処理システムである UV/ TiO_2 層/セラミック平膜処理で

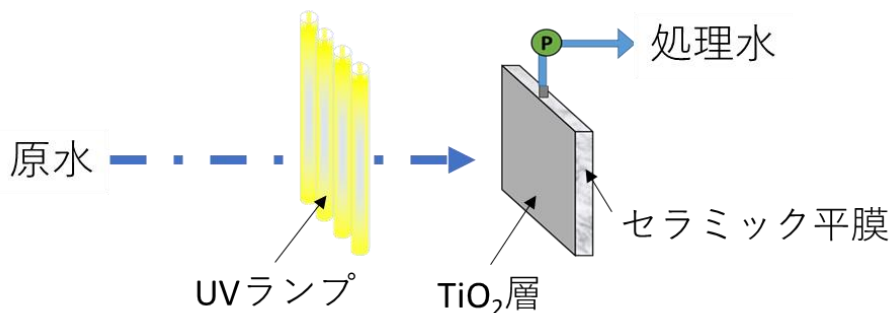


図 1-1 本研究で考案した促進酸化処理システムの概略図

は、セラミック平膜上に粉末の TiO_2 層が保持・形成される特性を活かし、セラミック平膜ろ過と同時に TiO_2 層上で $\cdot\text{OH}$ を生成し、効率的に PPCPs を分解することが可能だと考えられる。

1.3 本研究の目的

本研究の最終目的は、光触媒を用いた新しい下水再生処理システムの有効性を提案することである。本研究はその前段階としての基礎的研究であり、実験室規模において UV/ TiO_2 層/セラミック平膜処理の PPCPs に対する処理性能を評価すること、さらには数理モデルに基づいて本処理システムの有用性を評価することを目的とした。

上記の背景を踏まえ、本研究では次の3つの具体的な目的を設定した。

目的I：本処理システムの操作因子である UV 照射と膜ろ過流束の違いから、 TiO_2 層上の $\cdot\text{OH}$ の生成効率を評価し、その予測モデルを構築すること

目的II：純水系における UV 照射および TiO_2 層上の $\cdot\text{OH}$ による PPCPs の分解特性から、本処理システムによる PPCPs の反応モデルを構築し、数理モデルに基づいて本処理システムの有効性を評価すること

目的III：本処理システムを下水処理水に適用した場合の処理効率の評価、および TiO_2 層によるファウリングの抑制効果を把握すること

本研究では、はじめに、セラミック平膜による TiO_2 の固液分離が可能であるのかを検討し、セラミック平膜上に粉末 TiO_2 を集積させる手法（以下、 TiO_2 層）を確立した。したがって、この手法により構築したシステムを利用することを通じて、UV 照射下におけるセラミック平膜上の TiO_2 層に対する $\cdot\text{OH}$ の生成効率をはじめ、本処理システムにおける UV 照射と $\cdot\text{OH}$ による PPCPs の処理効率を明らかにすることができると考えられる。さらに、この TiO_2 層の役割は、本処理システムに下水処理水を適用した場合に懸念される膜詰まりの進行を抑制できる可能性も期待される。

1.4 本論文の構成

本論文の構成と各章の内容を図 1-2 に示す。まず第2章では、本研究の位置付けを明確にするために、下水処理水中の PPCPs の存在や生態系への影響に関する知見をまとめ、促進酸化処理による PPCPs の処理特性に関して述べる。さらに、本処理システムでの PPCPs の処理機構を表す数理モデルを構築するために、UV/ TiO_2 による化学物質の反応機構をはじめ、光触媒を用いた水処理技術に関する知見をまとめ、本研究の新規性と有用性を明らかにする。次に、第3章では、液相中の TiO_2 の凝集サイズと膜孔径の大きさから、 TiO_2 層/セラミック平膜の処理システムを構築した。その結果、MF 膜（孔径：約 100nm）を導入すれば、粉末 TiO_2 を保持・回収できることが明らかになった。そして、各章における実験方法と分析方法、解析方法をまとめ、UV/ TiO_2 懸濁による PPCPs の処理特性を評価した。第4章では、UV/ TiO_2 層/セラミック平膜処理における $\cdot\text{OH}$ の生成効率を定量的に評価する。 TiO_2 層の集積密度、UV 照射強度、膜ろ過流速を操作因子とし、 $\cdot\text{OH}$ の生成効率を評価するとともに、生成効率を表す数理モデルを構築した。その結果、 TiO_2 層の集積密度：4～40 g/m^2 、流束 3.36×10^{-5} m/s 以上、 TiO_2 層上の UV 照射強度：0.05 mW/cm^2 以上の条件であれば、 TiO_2 層上の $\cdot\text{OH}$ を概ね推定することができた。しかしながら、流束が 3.36×10^{-5} m/s よりも遅くな

ると、予測値と実測値の乖離が大きくなった。そこで本研究では、流束 3.36×10^{-5} m/s 未満の条件では、 $\cdot\text{OH}$ の生成速度定数に流束の影響を含めた関数式を実験値から導出し、 $\cdot\text{OH}$ の生成モル濃度の予測モデルを新たに構築した。第5章では、UV/TiO₂層/セラミック平膜処理におけるUV照射および $\cdot\text{OH}$ によるPPCPsの処理特性を定性的に評価し、UV照射強度を操作因子として、UV照射によるPPCPsの光分解速度と $\cdot\text{OH}$ によるPPCPsの酸化分解速度を定量的に評価するとともに、分解効率を表す数理モデルの構築について述べる。そして、 $\cdot\text{OH}$ の生成効率とPPCPsの分解効率の数理モデルから、処理性能に着目した本処理システムの有用性に関する考察を行う。さらに、第6章では、下水処理水にUV/TiO₂層/セラミック平膜処理を適用した際のPPCPsの処理効率への影響を評価し、TiO₂層による膜ファウリングの抑制効果が期待されるため、UV照射強度とろ過流束を操作因子として、セラミック平膜閉塞の抑制効果とその機構の解明を評価した。その結果、下水処理水の溶存有機物がPPCPsの処理効率・膜閉塞に大きな影響を及ぼしていることが明らかになった。そして第7章で、本研究の結論と今後の課題をまとめ、本処理システムの有用性に関する提言を行う。

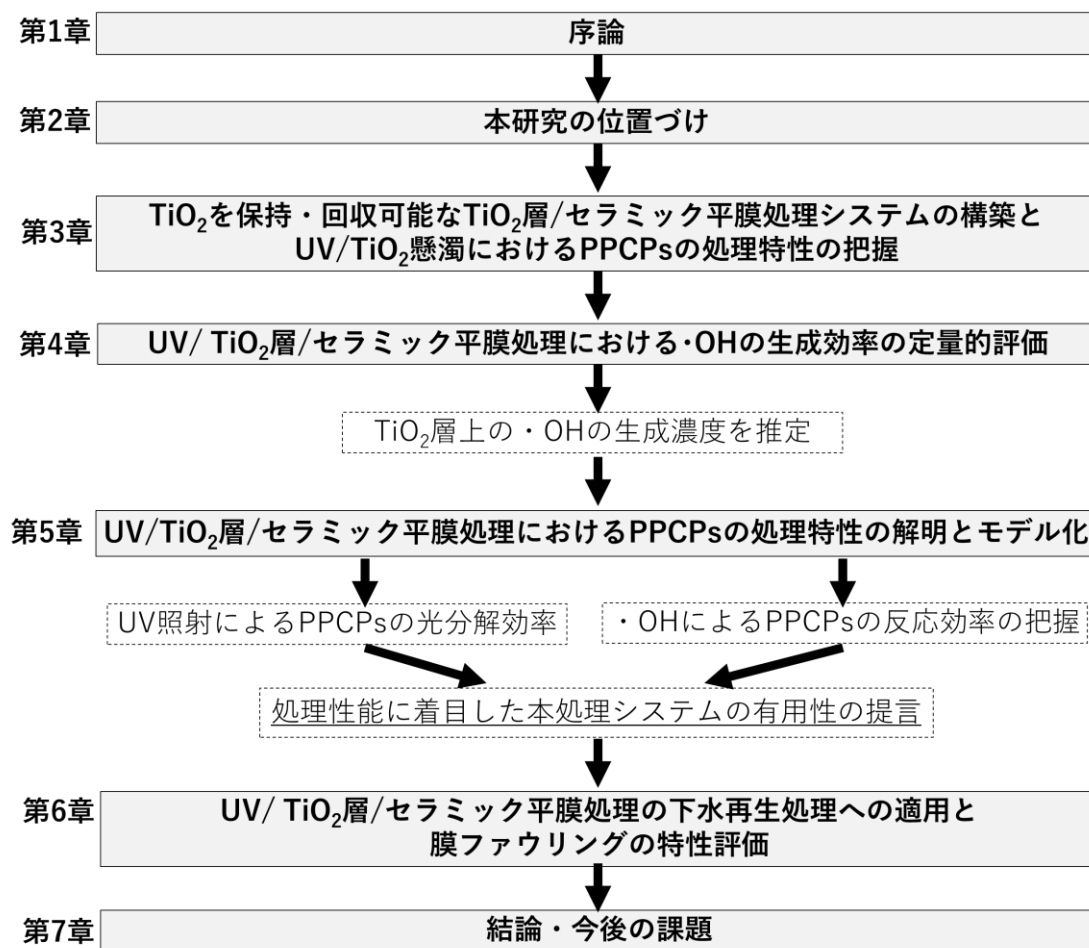


図 1-2 本研究の構成

引用文献

- 1) 高堂彰二; 2011, トコトンやさしい水道の本:文明と水は深い絆 「水道は文明の利器」, 日刊

工業新聞社.

- 2) 農林水産省; 2003, 世界のかんがいの多様性 : 世界の水資源と農業用水を巡る課題の解決に向けて, https://www.maff.go.jp/j/nousin/keityo/mizu_siggen/pdf/panf02_j.pdf, (最終アクセス日:2020年3月15日).
- 3) 国土交通省; 2003, 水資源に関する世界の現状、日本の現状, <http://www.mlit.go.jp/common/001020285.pdf>, (最終アクセス日:2020年3月15日).
- 4) 環境省; 2010, 図で見る環境白書 循環型社会白書/生物多様性白書 地球を守る私たちの責任と約束-チャレンジ 25-, <https://www.env.go.jp/policy/hakusyo/zu/h22/html/hj10010401.html>, (最終アクセス日:2020年3月15日).
- 5) 日本環境会議「アジア環境白書」編集委員会; 2003, *アジア環境白書 2003/04*, 東洋経済新報社.
- 6) 環境と平和のための国際 NGO 地球村; 2016, 地球村:5分でわかる環境問題 5分でわかる水資源, <https://chikyumura.org/2016/11/water-resource.html>, (最終アクセス日:2020年3月16日).
- 7) 世界の水事情; 2012, アメリカ国家情報長官室 2040年の「水危機」と「水戦争」を警告する報告書を発表, <http://water-news.info/2573.html>, (最終アクセス日:2020年3月15日)
- 8) United Nations, 2018, *The sustainable development goals report*, p.7.
- 9) 一般社団法人環境金融研究機構; 2018, インドで過去最悪の水資源危機、国民のほぼ半数の6億人が「水不足」に。水供給施設の不備に地下水汚染。毎年20万人が水が原因で死亡 (CNN), <https://rief-jp.org/ct12/80257>, (最終アクセス日:2020年3月15日).
- 10) BIGGLOBE ニュース; 2018, ダム貯水量残りわずか 南ア・ケープタウン4月中旬に水が完全に枯渇か, https://news.biglobe.ne.jp/international/0127/tec_180127_9459355934.html, (最終アクセス日:2020年3月15日).
- 11) 経済産業省 ; 2016, (参考資料) 我が国水ビジネスの海外展開 , <https://www.meti.go.jp/press/2016/03/20170313001/20170313001-2.pdf>, (最終アクセス日:2020年3月15日).
- 12) 環境工学委員会; 2017, *下水再生水の利用促進における環境工学の役割*, 土木学会平成29年度全国大会 研究討論会.
- 13) 国土交通省; 2009, *下水処理水の再利用のあり方を考える懇親会報告書 : 新たな社会的意義を踏まえた再生水利用の促進に向けて*.
- 14) Office of Wastewater Management U.S. Environment Protection Agency; 1999, *Toxicity reduction evaluation guidance for municipal wastewater treatment plants*.
- 15) 成宮正倫, 奥田隆, 中田典秀, 山下尚之, 田中宏明, 佐藤和志, 末岡峯数, 大岩俊雄; 2009, 下水処理過程における医薬品類の存在実態と挙動, *環境工学研究論文集*, **46**, pp.175-186.
- 16) Halling-Sørensen, B. N. N. S., Nielsen, S. N., Lanzky, P. F., Ingerslev, F., Lützhøft, H. H., & Jørgensen, S; 1998, Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment- A Review, *Chemosphere*, **36**(2), pp.357-393.
- 17) Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M. & Guwy, A. J; 2009, The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters, *Water Research*, **43**(2), pp.363-380.
- 18) Heberer, Thomas; 2002, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, *Toxicology Letters*, **131**(1-2), pp.5-17.

- 19) 若林明子; 2003, 化学物質と生態毒性評価, 社団法人 産業環境管理協会: 丸善出版.
- 20) Li, Z. H. & Randak, T; 2009, Residual pharmaceutically active compounds (PhACs) in aquatic environment –status, toxicity and kinetics: a review, *Veterinari Medicina*, **52**(7), pp.295-314.
- 21) 山部長兵衛; 2006, オゾン発生技術とオゾン利用. *電気学会論文誌 A*, **126**(9), pp.874-877.
- 22) 本多敏一, 廣辻淳二; 1999. プラズマの環境応用 5 オゾンによる水処理, *電気学会誌*, **119** (5), pp.281-284.
- 23) 株式会社イガラシ: <http://www.igaden.com/comparison.htm> (最終アクセス日:2020年3月15日)
- 24) 津野洋; 日高平, 2009, 高度水処理技術の変遷とオゾン処理技術, *電気学会誌*, **129**(4), pp.245-248.
- 25) Mahamuni, N. N. & Adewuyi, Y. G.; 2010, Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for wastewater treatment: a review with emphasis on cost estimation, *Ultrasonics Sonochemistry*, **17**(6) pp.990-1003.
- 26) 猪野大輔, 丸尾ゆうこ, 行天久朗; 2012, 水中に分散した TiO₂ 光触媒による水浄化, *Panasonic Technical*, **58**(2), pp.103-108.

第2章 本研究の背景と位置づけ

2.1 本章の構成

本章の第2節では、水環境中で残存している医薬品類や日用品由来の化学物質(Pharmaceutical and Personal Care Products : PPCPs)の実態について述べる。第3節では、それらのPPCPsを分解できる促進酸化処理についての特徴やその分解特性について述べる。第4節では、本研究ではUV/TiO₂の促進酸化処理に注目していることから、TiO₂光触媒の性質とその反応機構、対象物質の分解の阻害因子について述べる。第5節では、水処理システムに適応させたUV/TiO₂の促進酸化処理に着目し、光触媒を用いた反応器をいくつか例を挙げて紹介する。第6節では、光触媒を用いた水処理の反応モデルの種類と既往研究の課題について報告する。第7節では、光触媒を用いた水処理技術としての今後の展望を述べる。第8節では、これらの知見を基に、TiO₂光触媒を用いた水処理技術としての課題をまとめ、本研究の新規性、有意性の観点から、本研究の位置づけを行う。

2.2 下水処理過程におけるPPCPsの挙動

PPCPsは、厚生労働省の日本薬局の報告によると、2006年までに1493種¹⁾の医薬品類が登録されていたが、2016年には1858種²⁾が登録され、約10年間で350種類もの医薬品類が追加で登録されている。また、欧州連合では、2009年に活性成分である医薬品類がすでに3000種類以上存在しており³⁾、アメリカでは、2019年に1億5000万番目の化学物質が登録されている⁴⁾。このように、医薬品類の種類は、年々増加しており、日用品由来の化学物質を含めると、PPCPsの種類はもっと多くなることが推定される。現在、このPPCPsは、世界中の海や川、湖沼等で検出されている^{5~13)}が、下水処理場がPPCPsの主な負加源であることがすでに報告されている^{10, 14~18)}。しかしながら、下水処理水場における全てのPPCPsを把握し、評価していくことは非常に困難である。そこで、Miege *et al.*は、2009年に117の学術論文を基に、下水処理場での調査頻度の高かったPPCPsの種類をまとめ、解熱鎮痛剤、抗炎症剤、抗生物質、合成抗菌剤などの約50種のPPCPsが調査頻度の高い物質であることが明らかにした¹⁹⁾。また、2017年のYang *et al.*の下水処理場におけるPPCPsの実態調査の報告においても、抗生物質、ホルモン剤、解熱鎮痛剤、抗うつ薬、抗てんかん剤などが高頻度で検出されている²⁰⁾。多くの学術論文では、これらのPPCPsは、生体内で効果を発揮するように作られているため、水中のPPCPsの濃度が微量であっても、水環境中の水生生物に影響すると指摘している^{21~26)}。

Verlicchi *et al.*の総説論文では、78の学術論文を基に、ヨーロッパをはじめとした世界各地の下水処理場における244箇所の活性汚泥処理と20箇所の膜分離活性汚泥処理を対象とし、流入下水と下水処理水における118種のPPCPsの挙動を調査した²⁷⁾。その結果、264箇所の調査地点における流入下水と下水処理水のPPCPsの濃度変動をまとめ、生物処理でPPCPsを十分に除去できていないことを報告した(図2-1)。また、流入下水と下水処理水中のPPCPsの検出頻度は、解熱鎮痛剤(ibuprofen, diclofenac, naproxen, ketoprofenなど)、抗生物質(trimethoprim, sulfamethoxazole, erythromycin, ciprofloxacinなど)の順に、それぞれ200以上の高い検出が確認された。さらに、下水処理水中には、解熱鎮痛剤と抗生物質だけでも数ng/Lから数十μg/Lで放流されていることが明らかになった。

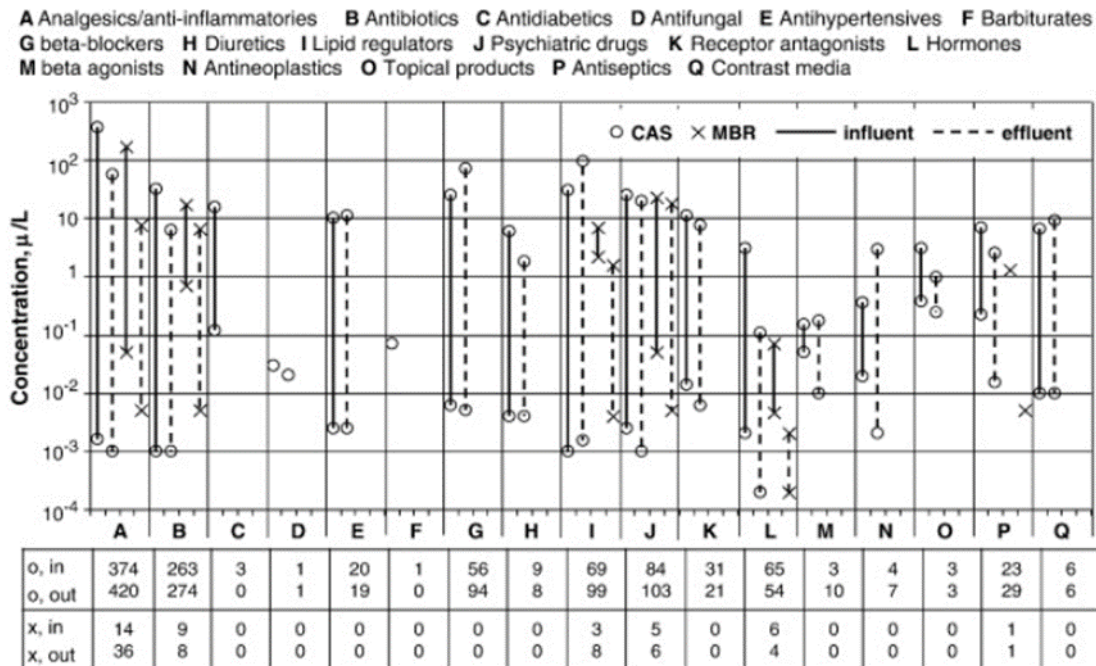


図 2-1 活性汚泥処理と膜分離活性汚泥処理の流入下水と下水処理水における薬効分類ごとの濃度変動²⁷⁾

以上のことを踏まえると、下水処理場で検出されるPPCPsは、主に生分解によって処理されているが、PPCPsの種類によって、その除去率は異なることが明確になった。また、成宮らや小林の報告によると、流入下水中のPPCPsの濃度は常に変動し、生物処理の効率も時間や季節変動の影響があるため^{28~30)}、PPCPsを一定の割合で常時処理できないものと考えられる。PPCPsは、今後も人口増加や高齢化に従い、世界各国で使用され、種類も増えていく一途であると考えられるため、下水処理後段に多種多様な医薬品類を除去または分解する処理システムが必要となるものと考えられる。そのため、Luo *et al.*やMiklos *et al.*、Koning *et al.*は、現在の下水処理で導入されている生物処理は、一部のPPCPsの除去が困難であることから、化学処理である促進酸化処理（Advanced Oxidation Process : AOP）の導入を推奨している^{31~33)}。

2.3 促進酸化処理の特徴と種類について

促進酸化処理とは、O₃、UV、H₂O₂、超音波、光触媒などを併用することで、ヒドロキシルラジカル（・OH）を効率よく生成させる手法のことである。・OHは、活性酸素種の中でも反応性と酸化力が最も高いことから、様々な化学物質に対して、ほぼ非選択的の反応を示すことが報告されている^{34~36)}。しかしながら、難分解なPPCPsの分解を目的にした場合には、・OHの寿命が短いために、目的の対象物質以外の共存有機物やイオンなどと反応することが報告されている³⁷⁾。そのため、・OHの生成効率を向上させ、PPCPsとの反応効率を向上させるために、O₃/H₂O₂、UV/H₂O₂、O₃/UV、光触媒/UVのような組合せた水処理技術が注目されつつある^{38, 39)}。そこで以下に、水処理分野でのよく利用されている促進酸化処理(UV/O₃、

UV/H₂O₂、O₃/H₂O₂ の特徴と反応メカニズム、PPCPs の分解特性について紹介する。なお、本論文で着目した光触媒/UV については、2.4 節にて解説する。

2.3.1 UV 照射

紫外線 (Ultraviolet:UV) は、1887 年に Downes *et al.* が太陽光に細菌作用があることを発見し、1950 年頃から微生物の不活化作用に関する研究が盛んになった。海外では、1910 年にフランスで初めて飲料水の消毒に適用され、1955 年にスイスやオーストリアで、はじめて地方自治体の水道への UV 消毒が適用された⁴⁰⁾。その後、欧州では各地で水道用 UV 消毒装置の適用が広がり、1990 年頃では下水や農業集落排水施設等への適用にまで拡大した⁸⁵⁾。2000 年頃では、少ない UV 照射量でも耐塩素性病原性原虫であるクリプトスポリジウムやジアルジア等を不活化できることが確認され、オゾン殺菌と比べて、導入コストが安く、省スペースで殺菌できることから、高く再評価されている⁴¹⁾。日本では、1940 年に国産第 1 号の UV 殺菌ランプが開発されていたが、1990 年代からようやく上水をはじめ、下水処理施設などの公共事業分野で実用化されてきた⁴⁰⁾。近年では、UV 照射による病原性微生物等の不活化のみならず、化学物質の光分解についても注目され、有機ハロゲン化合物やニトロ化合物、農薬、医薬品類等の処理に関する研究報告がされている^{42~44)}。また、H₂O₂ や O₃ の処理システムと併用することで、相乗効果の効果が期待されている^{45~49)}。

2.3.1.1 UV 照射の特徴と反応メカニズム

UV は、波長 10-400 nm の電磁波のことで、真空紫外線 (波長:10-200 nm), UV-C (波長:200-280 nm), UV-B (波長:280-315 nm), UV-A (波長:315-400 nm) と大きく 4 つに分類される (図 2-2)。上水や下水の水処理では、主波長 254 nm の UV-C を照射することができる低圧水銀ランプ : UV254 や照射波長を選択できる Ultraviolet Light Emitting Diode : UV-LED を用いた研究が多く報告されている^{50~53)}。

化学物質に対する反応メカニズムは、照射波長の波を光エネルギー (または光量子) として捉えることが多く、光エネルギーが化学物質の分子内の結合エネルギーよりも大きくなることで、UV 照射による化学物質の光分解が起こる。そのため、現在では、UV 照射による化学物質の反応モデルが構築され、それらの反応モデルに含まれる化学物質の反応速度定数を抽出する研究が多く報告されている^{54~70)}。

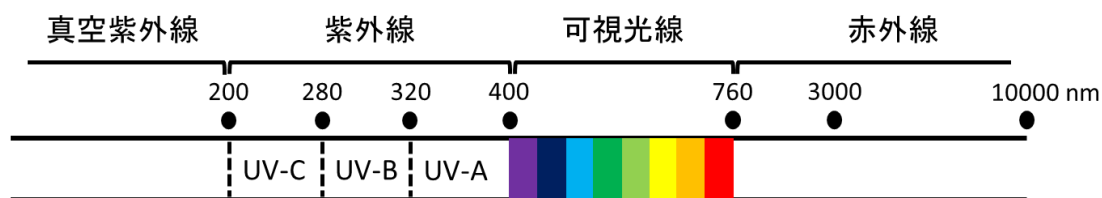


図 2-2 光の種類と紫外線の種類について

2.3.1.2 UV254 照射による PPCPs の処理効率

UV254 による PPCPs の光分解に関する知見では、Kim *et al.* によると、1log の PPCPs の分解に対して、調査対象とした 18 種中 8 種の PPCPs (は、UV 照射量 924~2769 mJ/cm² を必

要とすることが報告されている（図 2-3）⁶²⁾。つまり、E.coli や cryptosporidium の不活化と比較すると、UV 照射による PPCPs の光分解は、約 50~1385 倍の UV 照射量を必要とすることになる。

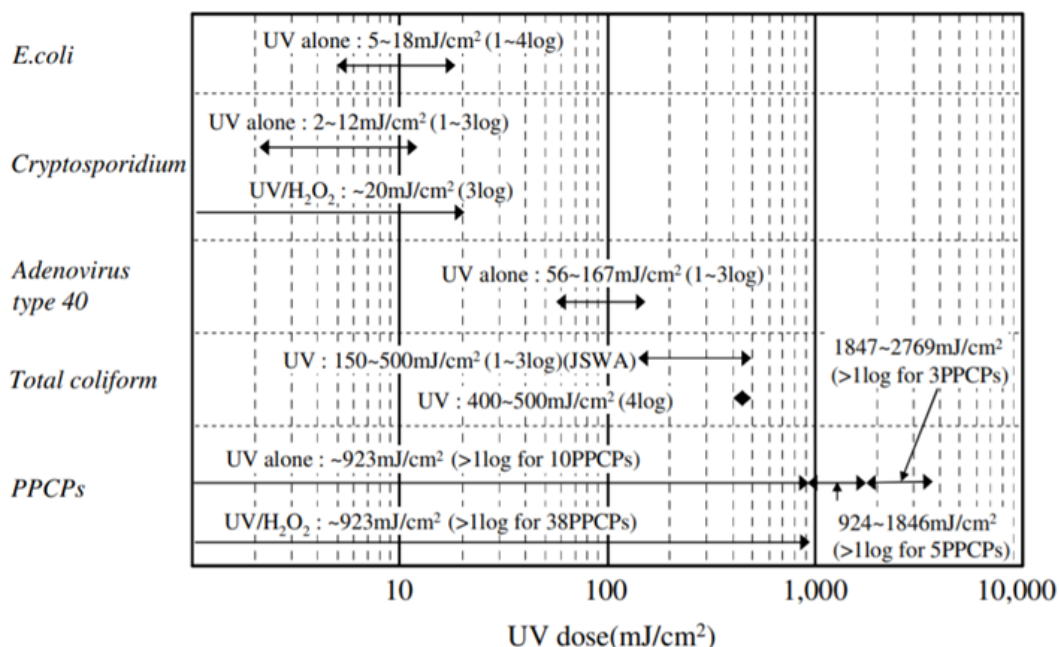


図 2-3 病原微生物と PPCPs の除去に対する UV 照射量⁶²⁾

そこで本調査では、Miege *et al.* が報告した調査頻度の高い PPCPs を対象に、UV 照射による PPCPs の反応速度定数に関する知見をまとめた（表 2-1）^{54~70)}。

表 2-1 UV254 照射による純水系の PPCPs の反応速度定数に関する知見 1

対象物質	反応速度定数 (min ⁻¹)	文献	対象物質	反応速度定数 (min ⁻¹)	文献
2QCA ^α	$7.2 \times 10^{-3} \sim 2.4 \times 10^{-2}$	55, 56, 63	crotamiton	$1.9 \sim 3.1 \times 10^{-2}$	56, 63
acetaminophen	$2.0 \times 10^{-3} \sim 4.3 \times 10^{-2}$	56, 57, 63	cyclophosphamide	$2.0 \sim 6.7 \times 10^{-3}$	55, 56, 63
antipyrine	$1.9 \sim 2.9 \times 10^{-1}$	56, 63	DEET ^β	$5.5 \sim 6.7 \times 10^{-3}$	56, 63
atenolol	9.3×10^{-3}	61	diclofenac	$5.0 \sim 7.3 \times 10^{-1}$	55, 56, 61, 63
azithromycin	$1.9 \sim 6.9 \times 10^{-1}$	58	disopyramide	$1.3 \sim 1.7 \times 10^{-1}$	56, 63
bezafibrate	$1.9 \sim 8.0 \times 10^{-2}$	61, 64	enrofloxacin	7.6×10^{-2}	68
caffeine	7.6×10^{-3}	65	fenoprofen	$1.3 \sim 2.4 \times 10^{-1}$	56, 63
carbamazepine	$1.3 \times 10^{-3} \sim 1.9 \times 10^{-2}$	56, 59, 63	furosemide	4.6×10^{-2}	61
chlortetracycline	$8.6 \times 10^{-3} \sim 6.2 \times 10^{-1}$	56, 63, 66	indometacin	$7.2 \times 10^{-3} \sim 2.4 \times 10^{-2}$	55, 56, 63
ciprofloxacin	$8.9 \times 10^{-2} \sim 1.3 \times 10^{-1}$	67	isopropylantipyrine	$1.4 \sim 2.0 \times 10^{-1}$	56, 63
clarithromycin	$5.2 \times 10^{-3} \sim 1.7 \times 10^{-2}$	55, 56, 63	ketoprofen	$1.3 \sim 3.9$	55, 56, 61, 63
clofibric acid	$7.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-1}$	59, 61	mefenamic acid	$1.1 \sim 1.7 \times 10^{-2}$	56, 63

α) 2-quinoxaline carboxylic acid

β) N,N-Diethyl-β-methylbenzamide

表 2-1 UV254 照射による純水系の PPCPs の反応速度定数に関する知見 2

対象物質	反応速度定数 (min^{-1})	文献	対象物質	反応速度定数 (min^{-1})	文献
metoprolol	$1.4 \times 10^{-3} \sim 2.7 \times 10^{-2}$	56, 60, 61, 63	sulfamethoxazole	$2.3 \times 10^{-2} \sim 5.3 \times 10^{-1}$	56, 57, 61, 63
naproxen	$1.7 \sim 5.3 \times 10^{-2}$	56, 59, 63	sulfamonomethoxine	$2.1 \sim 3.4 \times 10^{-1}$	56, 63
norfloxacin	1.2×10^{-2}	68	tetracycline	$5.0 \times 10^{-3} \sim 2.4 \times 10^{-1}$	56, 63, 66
oxytetracycline	$1.3 \times 10^{-2} \sim 1.2 \times 10^{-1}$	56, 63, 66	theophylline	$3.6 \sim 8.6 \times 10^{-3}$	56, 63
propranolol	$1.9 \sim 5.5 \times 10^{-2}$	56, 61, 63	trimethoprim	9.3×10^{-3}	61
salbutamol	1.9×10^{-2}	61	tylosin	$6.7 \times 10^{-1} \sim 2.5$	58
sulfadimethoxine	$8.4 \sim 9.5 \times 10^{-2}$	56, 63	triclosan	$1.8 \times 10^{-2} \sim 3.0 \times 10^{-1}$	57, 69, 70
sulfadimidine	$4.9 \sim 7.6 \times 10^{-2}$	56, 63			

文献調査をした結果、UV254 による 39 種の PPCPs の反応速度定数（または光分解速度定数）は、全て一次反応で表され、それらの反応速度定数は最小値 $1.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (carbamazepin) から最大値 3.9 min^{-1} (ketoprofen) の値を示していた⁵⁴⁻⁷⁰。

UV254 による PPCPs の処理特性(処理のされやすさ)を調査した。Kim *et al.* の 30 種の PPCPs を添加した UV 照射実験の結果によると、ketoprofen($k=1.3 \text{ min}^{-1}$)や diclofenac($k=5.1 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$)などの PPCPs は光分解されやすいとのことであった⁵⁵。一方で、2QCA($k=2.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)や cyclophosphamide($k=2.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)、clarithromycin($k=5.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)などの PPCPs は、光分解しにくいとのことであった⁵⁵。Wols *et al.* の報告⁶¹ では、40 種の PPCPs を添加した複合系における UV 照射実験の結果によると、Kim *et al.* の報告と同様に、ketoprofen ($k=3.92 \text{ min}^{-1}$)は、光分解されやすい化学物質であることを報告している。diclofenac($k=7.32 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$)や sulfamethoxazole ($k=5.29 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$)などのその他 4 種の PPCPs は、中程度で光分解され、cyclophosphamide($k=2.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 未満)や trimethoprim($k=9.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)などのその他 30 種の PPCPs は、ほとんど光分解されなかったと報告している。また、今後の課題として、PPCPs の物性や分子構造から光分解性を理解していく必要があることを指摘している。そのため、第 3 章では、PPCPs の物性や分子構造に着目し、光分解の処理特性の解明を試みたので報告する。

次に、純水系における PPCPs の光分解速度定数の差について考察を行った。本文献調査において、光分解速度定数の差が大きかった PPCPs は、chlortetracycline (72 倍)、tetracycline (48 倍)、acetaminophen (22 倍)であった。UV 照射による PPCPs の光分解では、光分解の一次反応微分系速度式 2-1 は、光分解速度定数と UV 照射強度が線形に比例し、光分解速度定数は、式 2-2 のように表され、式 2-3 が導出される。しかし、Lopez *et al.*⁷¹)は、この法則が成立する場合には、ランバートベールの法則のように化学物質が単一系で存在（または高濃度で存在）し、その他の化学物質が対象物質の光吸収を阻害しないことが条件 (optical density($L \times \epsilon_m \times C_m$)の値が 0.1 以下) であると指摘している。そのため、本来の化学物質の光分解速度式は、式 2-4 のようになることを報告している。一部の既存研究^{55, 62})では、Lopez *et al.* の指摘を基に、実験原水の PPCPs が低濃度 ($\mu\text{g/L}$ 程度) であることから $\epsilon_m \times C_m$ の値が極めて低い値になると仮定し、式 2-3 を用いて光分解速度定数を抽出している。しかしながら、実際に PPCPs 複合系における競合反応の影響を評価した知見は、これまで十分に報告

されていない。また、下水処理水などの環境試料では、多種多様な化学物質が存在するため、 $\epsilon_m \times C_m$ の値が 0.1 以下の値を示しても、 $\Sigma (\epsilon_m \times C_m)$ の総数の値は大きくなり、対象物質の光分解速度定数の値は低下するものと考えられる。そのため、Kim *et al.* も指摘しているように、DOC 濃度の大小の違いによって、一部の PPCPs の光分解速度定数が大きく変動したものと考えられる⁶²⁾。

$$-dC_i/dt = k(I) \times C_i \quad \text{式 (2-1)}$$

$$k(I) = \phi \times \Sigma (\epsilon \times I) \quad \text{式 (2-2)}$$

$$-dC_i/dt = \phi \times \Sigma (\epsilon \times I) \times C_i \quad \text{式 (2-3)}$$

$$-dC_i/dt = I \times \phi \times f \times [1 - \exp [-2.3 \times L \times \Sigma(\epsilon_m \times C_m)]] \quad \text{式 (2-4)}$$

$k(I)$: 照射強度当たりの光分解速度定数 (min^{-1})、 ϕ : 量子収率 (-)、
 ϵ : モル吸光係数 ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)、 I : 照射強度 (mW/cm^2)、
 L : 反応器の光路長 (cm)、 C_i : 対象物質 i のモル濃度 (M)、
 f : 吸収された全体紫外線に対する有機物質 M により吸収された紫外線の比 (-)、
 ϵ_m : 化学物質 m のモル吸光係数 ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)、 C_m : 対象物質 m のモル濃度 (M)

また、光分解速度定数の差が大きかった原因の一つとして、UV 照射強度の違いによる影響も含まれるが、式 2-2 に含まれる PPCPs の量子収率やモル吸光係数も大きく関係する。Rahn *et al.*⁷²⁾ や花本⁷³⁾ の報告では、物質固有の値である量子収率やモル吸光係数の値は、対象物質の濃度と照射強度 (光量) の関係や温度条件、pH と pKa の関係によって変動することが報告されている。そのため、oxytetracycline や triclosan のような PPCPs では、UV 照射強度当たりの光分解速度定数に大きな差があることは、対象物質の濃度や pH による影響が大きかったためであると推察される。また、Rahn *et al.*⁷²⁾ の報告によると、実験原水の化学物質の濃度が低い場合には、図 2-4 のように量子収率が著しく低下することが明らかになっている。そのため、Emeline *et al.*⁷⁴⁾ は、化学物質の光分解速度定数 (等式 2-5) は、以下の

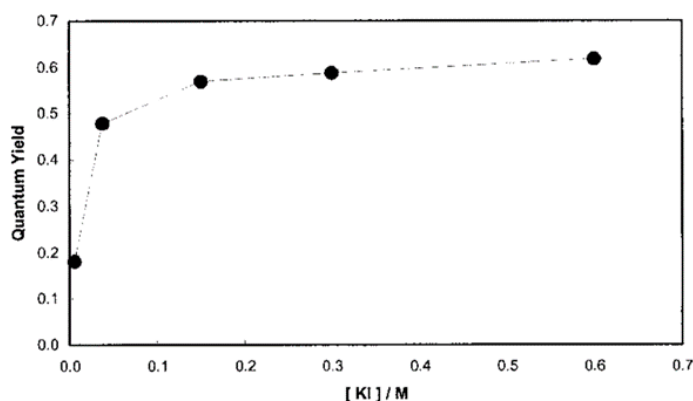


図 2-4 ヨウ化カリウムの原水濃度と量子収率の関係¹³⁵⁾

式 2-6~2-8 のように分類されると指摘している。

$$k(I) = ((dC(I))/dt)/I \quad \text{式 (2-5)}$$

$$dC/dt \propto I; k(I) = \text{const (化学物質 C に対して低い照射強度)} \quad \text{式 (2-6)}$$

$$dC/dt \propto I^{1/2}; k(I) = \text{const} \times I^{-1/2} \text{ (化学物質 C に対して高い照射強度)} \quad \text{式 (2-7)}$$

$$dC/dt \propto I^{\text{Max}}; k(I) = \text{const} \times I^{-1} \text{ (化学物質 C に対して極めて高い照射強度)} \quad \text{式 (2-8)}$$

以上のことから、UV 照射による PPCPs の光分解に関する文献調査では、様々な PPCPs の処理特性が明らかになりつつあるものの、既存研究における光分解速度定数の抽出方法に課題があり、十分な解析や評価ができていないものも多く見つかった。そのため、今後は、実験条件や共存物質の存在などの議論を重ねた上で、光分解速度定数の値を正しく理解し、評価していく必要があるものと考えられる。

2.3.2 UV/H₂O₂、UV/O₃、O₃/H₂O₂

2.3.2.1 UV/H₂O₂、UV/O₃、O₃/H₂O₂ の特徴と反応メカニズム

2.3 節で述べたように、促進酸化処理の中でも UV/H₂O₂、UV/O₃、O₃/H₂O₂ の実用例は多く、PPCPs の分解に関する知見も多く報告されている^{75, 76)}。H₂O₂ や O₃ は、単独でも・OH を生成できる特徴を持っているが、・OH の生成効率が悪いいため、それぞれの処理技術を併用することで、より効率良く・OH を生成することができる。

UV/H₂O₂ における・OH の生成メカニズムは、H₂O₂ が 300 nm 以下の UV を吸収し、H₂O₂ 濃度 1 mol/L から・OH 濃度 2 mol/L を生成すると言われている⁷⁷⁻⁷⁹⁾。UV ランプは、185 と 254 nm または 254 nm のみを照射する低圧水銀ランプ (UV185、UV254) が広く用いられる。H₂O₂ は、安価で入手しやすいことがメリットとして挙げられているが、H₂O₂ の濃度が過小の際には、十分な・OH が生成されないデメリットが指摘されている⁸⁰⁾。また、H₂O₂ は、・OH の補足剤としても働くため、H₂O₂/UV にて・OH を効率よく生成できたとしても、対象物質との反応前に、H₂O₂ と・OH が無効消費される可能性が懸念されている⁸⁰⁾。

O₃/UV では、UV/H₂O₂ と同様に、光源として、UV185 または UV254 を用いた手法が多く報告されている⁸¹⁻⁸⁵⁾。UV185 は、照射波長 185 nm を照射することができるため、水中の H₂O から・OH を生成し、水中の O₂ から O₃ を生成する。また、照射波長 254 nm は、水中の O₃ から・OH を効率よく生成することができる。そのため、O₃/UV185 の組合せは、非選択的反応を起こす・OH を効率良く生成できると考えられている⁸⁶⁾。しかしながら、UV は短波長になればなるほど、ラマン散乱の影響により到達距離が短くなるため、広範囲に照射しにくくなる⁸⁷⁾。つまり、O₃/UV185 の特徴は、O₃ 処理と比較すると、波長 185 nm の照射範囲内で O₃ と・OH を効率よく生成し、波長 254 nm の照射範囲内で溶存 O₃ を・OH に生成する処理システムということになる。その一方で、O₃/UV254 の特徴は、O₃/UV185 と比較すると、よりも広範囲で溶存中の O₃ から・OH を生成することができる処理システムである。

O₃/H₂O₂ は、O₃ のみでも H₂O₂ 単独でも・OH を生成することが可能であるが、・OH の生成

効率が悪いいため、より効率良く・OH を生成し、難分解な化学物質を分解するために組合せた促進酸化処理である。難分解な化学物質の分解では、O₃ や UV と組合せて用いられることが多く、Zwiener *et al.* や Karl *et al.* にて、有機汚染物質への除去に効果的であることが報告されている^{88, 89)}。しかしながら、一方で、H₂O₂ は・OH の補足剤として働くことも指摘されている^{90~92)}。そのため、越後らや Lin *et al.* は、H₂O₂ の添加に最適な範囲があることを述べている^{93, 94)}。

2.3.2.2 O₃/H₂O₂、UV/H₂O₂、O₃/UV による PPCPs の処理効率

Miege *et al.* が報告した調査頻度の高い PPCPs を対象に、O₃/H₂O₂、UV/H₂O₂、O₃/UV による PPCPs の反応速度定数に関する知見を表 2-2 にまとめる^{63, 95-100)}。なお、本文献調査では、一次反応として算出された PPCPs の反応速度定数について紹介する。

表 2-2 O₃/H₂O₂、UV/H₂O₂、O₃/UV による PPCPs の反応速度定数に関する知見の一覧^{63, 95-100)}

対象物質	促進酸化処理の種類	反応速度定数 (min ⁻¹)	文献
2QCA ^α	O ₃ /H ₂ O ₂	1.0~1.3 × 10 ⁻¹	63, 95
	UV/H ₂ O ₂	1.2 × 10 ⁻¹	63
	O ₃ /UV	1.1~1.3 × 10 ⁻¹	63, 95
acetaminophen	O ₃ /H ₂ O ₂	3.1~7.2 × 10 ⁻¹	63, 95
	UV/H ₂ O ₂	1.0 × 10 ⁻¹	63
	O ₃ /UV	3.5~5.9 × 10 ⁻¹	63, 95
antipyrine	O ₃ /H ₂ O ₂	1.7~7.2 × 10 ⁻¹	63, 95
	UV/H ₂ O ₂	4.3 × 10 ⁻¹	63
	O ₃ /UV	5.0~7.2 × 10 ⁻¹	63, 95
carbamazepine	O ₃ /H ₂ O ₂	1.9~4.6 × 10 ⁻¹	63, 95
	UV/H ₂ O ₂	2.2 × 10 ⁻² ~2.2 × 10 ⁻¹	63, 97
	O ₃ /UV	2.5 × 10 ⁻¹ ~5.8 × 10 ⁻¹	95, 97, 100
chlortetracycline	O ₃ /H ₂ O ₂		
	UV/H ₂ O ₂	4.3 × 10 ⁻¹	63
	O ₃ /UV	6.4 × 10 ⁻¹	95
ciprofloxacin	O ₃ /H ₂ O ₂	1.2~1.7 × 10 ⁻¹	96
	UV/H ₂ O ₂		
	O ₃ /UV		
clarithromycin	O ₃ /H ₂ O ₂	1.9~3.1 × 10 ⁻¹	63, 95
	UV/H ₂ O ₂	1.9 × 10 ⁻² ~1.5 × 10 ⁻¹	63, 97
	O ₃ /UV	3.1 × 10 ⁻² ~1.2 × 10 ⁻¹	95, 97
clofibric acid	O ₃ /H ₂ O ₂		
	UV/H ₂ O ₂	3.6 × 10 ⁻²	97
	O ₃ /UV	1.1~4.0 × 10 ⁻¹	97, 99

α) 2-quinoxaline carboxylic acid

表 2-2 O₃/H₂O₂、UV/H₂O₂、O₃/UV による PPCPs の反応速度定数に関する知見の一覧^{263, 95~100}

対象物質	促進酸化処理の種類	反応速度定数 (min ⁻¹)	文献
crotamiton	O ₃ /H ₂ O ₂	1.8~2.5 × 10 ⁻¹	63, 95
	UV/H ₂ O ₂	2.4 × 10 ⁻¹	63
	O ₃ /UV	2.0~3.6 × 10 ⁻¹	63, 95
cyclophosphamide	O ₃ /H ₂ O ₂	1.6~8.7 × 10 ⁻²	63, 95, 96
	UV/H ₂ O ₂	7.6 × 10 ⁻²	63
	O ₃ /UV	8.2~9.0 × 10 ⁻²	63, 95
DEET ^β	O ₃ /H ₂ O ₂	9.7 × 10 ⁻² ~1.4 × 10 ⁻¹	63, 95
	UV/H ₂ O ₂	1.2 × 10 ⁻¹	63
	O ₃ /UV	1.6~2.5 × 10 ⁻¹	63, 95
diclofenac	O ₃ /H ₂ O ₂	2.7 × 10 ⁻² ~5.4 × 10 ⁻¹	63, 95
	UV/H ₂ O ₂	2.5~7.9 × 10 ⁻¹	63, 95
	O ₃ /UV	1.2~1.8	63, 95, 97
disopyramide	O ₃ /H ₂ O ₂	1.0~1.5 × 10 ⁻¹	63, 95
	UV/H ₂ O ₂	3.8 × 10 ⁻¹	63
	O ₃ /UV	3.1~5.4 × 10 ⁻¹	63, 95
fenoprofen	O ₃ /H ₂ O ₂	1.6~3.1 × 10 ⁻¹	63, 95
	UV/H ₂ O ₂	4.2 × 10 ⁻² ~4.3 × 10 ⁻¹	63, 97
	O ₃ /UV	8.4 × 10 ⁻² ~6.1 × 10 ⁻¹	63, 95, 97
indometacin	O ₃ /H ₂ O ₂	4.5~7.4 × 10 ⁻¹	63, 95
	UV/H ₂ O ₂	5.6 × 10 ⁻² ~3.1 × 10 ⁻¹	63, 97
	O ₃ /UV	5.6 × 10 ⁻¹ ~1.6	63, 95, 97
isopropylantipyrine	O ₃ /H ₂ O ₂	5.4~7.9 × 10 ⁻¹	63, 95
	UV/H ₂ O ₂	8.2 × 10 ⁻² ~3.8 × 10 ⁻¹	63, 97
	O ₃ /UV	7.6 × 10 ⁻¹ ~3.3	63, 95, 97
ketoprofen	O ₃ /H ₂ O ₂	1.0~2.5 × 10 ⁻¹	63, 95
	UV/H ₂ O ₂	1.0~2.4	63, 97
	O ₃ /UV	1.6~4.8	63, 95, 97, 98
mefenamic acid	O ₃ /H ₂ O ₂	1.3~1.9	63, 95
	UV/H ₂ O ₂	1.7 × 10 ⁻¹	63
	O ₃ /UV	1.4~2.1	63, 95
metoprolol	O ₃ /H ₂ O ₂	1.4~2.5 × 10 ⁻¹	63, 95
	UV/H ₂ O ₂	1.9 × 10 ⁻¹	63
	O ₃ /UV	1.5~2.3 × 10 ⁻¹	63, 95
naproxen	O ₃ /H ₂ O ₂	2.2~5.1 × 10 ⁻¹	63, 95
	UV/H ₂ O ₂	7.5 × 10 ⁻² ~3.4 × 10 ⁻¹	63, 97
	O ₃ /UV	3.7 × 10 ⁻² ~1.0	63, 95, 97
oxytetracycline	O ₃ /H ₂ O ₂	1.2~2.3	63, 95
	UV/H ₂ O ₂	3.4 × 10 ⁻¹	63
	O ₃ /UV	1.2~1.8	63, 95

β) *N,N*-Diethyl-β-methylbenzamide

表 2-2 O₃/H₂O₂、UV/H₂O₂、O₃/UV による PPCPs の反応速度定数に関する知見の一覧^{363, 95~100}

対象物質	促進酸化処理の種類	反応速度定数 (min ⁻¹)	文献
propranolol	O ₃ /H ₂ O ₂	2.7~4.6 × 10 ⁻¹	63, 95
	UV/H ₂ O ₂	2.9 × 10 ⁻¹	63
	O ₃ /UV	2.7~4.9 × 10 ⁻¹	63, 95
sulfadimethoxine	O ₃ /H ₂ O ₂	2.5~5.4 × 10 ⁻¹	63, 95
	UV/H ₂ O ₂	3.1 × 10 ⁻¹	63
	O ₃ /UV	4.1~6.1 × 10 ⁻¹	63, 95
sulfadimidine	O ₃ /H ₂ O ₂	2.3~5.4 × 10 ⁻¹	63, 95
	UV/H ₂ O ₂	2.4 × 10 ⁻¹	63
	O ₃ /UV	3.4~5.6 × 10 ⁻¹	63, 95
sulfamethoxazole	O ₃ /H ₂ O ₂	2.1~2.8 × 10 ⁻¹	95
	UV/H ₂ O ₂	5.0 × 10 ⁻¹	63
	O ₃ /UV	6.1~7.9 × 10 ⁻¹	63, 95
sulfamonomethoxine	O ₃ /H ₂ O ₂	2.7~4.9 × 10 ⁻¹	63, 95
	UV/H ₂ O ₂	5.3 × 10 ⁻¹	63
	O ₃ /UV	5.2~7.2 × 10 ⁻¹	63, 95
tetracycline	O ₃ /H ₂ O ₂	3.0 × 10 ⁻¹ ~1.3	63, 95
	UV/H ₂ O ₂	3.1 × 10 ⁻¹	63
	O ₃ /UV	1.2~5.2	63, 95
theophylline	O ₃ /H ₂ O ₂	1.4 × 10 ⁻¹ ~1.1	63, 95
	UV/H ₂ O ₂	9.8 × 10 ⁻²	63
	O ₃ /UV	2.2~3.6 × 10 ⁻¹	63, 95
triclosan	O ₃ /H ₂ O ₂		
	UV/H ₂ O ₂	3.2 × 10 ⁻²	97
	O ₃ /UV	6.5 × 10 ⁻²	97

文献調査をした結果、O₃/H₂O₂、UV/H₂O₂、O₃/UV による PPCPs の反応速度定数は、それぞれ最小値 1.6 × 10⁻² min⁻¹ (cyclophosphamide) から最大値 2.3 min⁻¹ (oxytetracycline)、最小値 3.2 × 10⁻² min⁻¹ (triclosan) から最大値 2.4 min⁻¹ (ketoprofen)、最小値 6.5 × 10⁻² min⁻¹ (triclosan) から最大値 5.2 min⁻¹ (tetracycline) であった。このことから、促進酸化処理による PPCPs の反応速度定数は、概ね 1.6 × 10⁻² から 5.2 min⁻¹ の範囲であることが確かめられた。

次に、Kim *et al.*⁶³) や Giri *et al.*⁹⁷) は、多数の PPCPs を用いて、促進酸化処理による PPCPs の反応速度定数を評価していることから、それらの学術論文を基に、各促進酸化処理による PPCPs の処理特性を報告する。

Kim *et al.* の 30 種の PPCPs を対象とした報告では、O₃/H₂O₂ において、cyclophosphamide が最も分解されにくく、次に DEET や disopyramide、2QCA 等が分解されにくかった。一方で、oxytetracycline、tetracycline、mefenamic acid は、分解されやすかった。UV/H₂O₂ において、cyclophosphamide が最も分解されにくく、次に theophylline、2QCA や clarithromycin、acetaminophen 等が分解されにくかった。一方で、ketoprofen、diclofenac が分解されやすく

かった。UV/O₃については、cyclophosphamide が最も分解されにくく、次に clarithromycin や 2QCA 等が分解されにくかった。その一方で、ketoprofen、oxytetracycline、tetracycline、mefenamic acid は分解されやすかった。

Giri *et al.* の 16 種の PPCPs を対象とした報告では、UV/H₂O₂ において、ibuprofen、carbamazepine が分解されにくかった。一方で、ketoprofen、diclofenac が分解されやすかった。UV/O₃ については、clarithromycin や ibuprofen が分解されにくかった。一方で、isopropylantipyrine や carbamazepine は分解されやすかった。

以上のことから、促進酸化処理による PPCPs の処理特性は、それぞれ異なることが本調査でも明らかになった。また、Kim *et al.* の報告によると、どの促進酸化処理においても、cyclophosphamide が最も分解されにくかった。また、Kim *et al.* と Giri *et al.* の報告から、UV を併用した促進酸化処理では、ketoprofen、diclofenac が分解されやすいことが明らかになった。このことから、促進酸化処理による PPCPs の処理効率に関する評価では、cyclophosphamide を基準とすることで、様々な PPCPs の処理効率を安全側に評価できるものと考えられる。そこで第 5 章では、UV/TiO₂ 層/セラミック平膜ろ過による PPCPs の分解モデルにおいて、cyclophosphamide の処理効率に着目し、本処理システムの有用性に関する考察を行ったので報告する。

2.4 TiO₂ 光触媒の原理とその特徴

2.4.1 光触媒の歴史

現在となっては、住宅用の塗装やタオル、マスクなど身近なところにある光触媒であるが、1950 年頃から研究が始まったといわれている¹⁰¹⁾。しかし、光触媒の代表例である TiO₂ が注目されたのは、1967 年に東京大学大学院に所属していた藤嶋昭が「水中に TiO₂ 電極と Pt 電極を設置したところ、TiO₂ 電極に光を照射後に、TiO₂ 電極から酸素が発生し、Pt 電極から水素が発生したこと」を発見し、共同研究者である本多健一とともに「本多-藤嶋効果」が Nature 誌（1972 年）に発表されたことをきっかけに、光触媒の研究が世界的に盛んになった。「本多-藤嶋効果」とは、光をあてると TiO₂ が”水”を分解する反応のことを意味し、1973 年にオイルショックが起こったことから、TiO₂ 光触媒は石油の代替りのエネルギー資源として水素を確保することができることが世界に注目を与えた¹⁰²⁾。1980 年代からは、汚染水や大気汚染の浄化に関する研究が熱心に行われたが、TiO₂ 光触媒は太陽光の 0.3% のエネルギーしか有効活用できていないことから、TiO₂ 光触媒活性を可視光照射下でも発現できる可視光応答型光触媒の開発が近年注目されている^{103~105)}。1990 年代以降は、当時、東京大学大学院の教授であった藤嶋昭と橋本和仁により、TiO₂ の強い酸化分解力の性質以外に超親水性の性質があることが発見された¹⁰⁶⁾。この超親水性の性質では、TiO₂ が光を受けると TiO₂ 粒子が撥水性から超親水性に変化し、セルフクリーン作用が働くことが発見された。そのため、1990 年代半ば頃から光触媒を利用した研究開発が進み、車のミラー、空気清浄機、病院、住宅用の塗装、トイレ、国際宇宙ステーションのなど至る所で実用化されるようになった^{104, 105)}。しかしながら、光触媒を用いた水の浄化については、まだ多くの課題が残されており、実用化に向けた処理システムの開発が注目されている^{107~110)}。

2.4.2 TiO₂ 光触媒の性質と実用化

前述してきたように、TiO₂光触媒の性質は、“強い酸化分解力”と”超親水性“である。この光触媒の二大性質が①抗菌・抗ウイルス、②防汚、③防曇、④脱臭、⑤大気浄化、⑥水浄化の6大機能を有しているといわれている¹⁰⁵⁾。さらに、TiO₂の“強い酸化分解力”は、有機物を完全無機化できることは、際立った特徴である¹⁰⁴⁾。近年では、TiO₂に付着した汚れ等を光触媒反応により炭酸ガスにまで無機化し、紫外線ランプを併用した「光触媒蚊取り器」や、光触媒反応時に発生する活性酸素種がトマトなどの種子を刺激し、発芽率の向上を目的とした研究等も報告されている¹¹¹⁾。このように、光触媒技術は、“タイルによる殺菌・消臭”や”屋根の景観維持”、“ドアミラーの視覚の確保”、“空気清浄機”など多岐に渡る分野で、病院やスタジアムをはじめ、車、新幹線などでも多く実用化されている^{104, 105)}。水処理技術への実用例としては、報告例が上記の分野と比較して少ないが、(1)宇部興産株式会社の水浄化装置 アクアソリューションによる温浴施設のレジオネラ菌の殺菌用途や電子部品の精密洗浄や(2)Panasonic 株式会社の光触媒水浄化技術によるインド国内での飲料水の供給、(3)株式会社ネイチャーのアオコイレイザーによる水槽やダム湖での水質浄化などが報告されている^{112~114)}。しかしながら、長期運転においても、それらの処理水質と処理水量を維持できるのかは十分に明らかにされていない。また、藤嶋らが2002年に多摩川水系の浅川を対象に、内分泌攪乱化学物質などを分解するための基礎調査の一貫として、TiO₂光触媒をコートしたタイルやレンガブロックの光機能維持調査(敷島橋、南浅川橋、大和田橋、一番橋直下におけるタイルの72日間の経時変化を評価)を行った^{115, 116)}。その結果、水質が悪い所では、TiO₂光触媒をコートしたタイルやレンガに藻類が付着し、光が遮られて、光機能が低下したことを報告している^{115, 116)}。従って、TiO₂を用いた水処理技術では、処理水質の制御はもちろんのこと、処理水量の確保についても検討が必要になってくるものと考えられる。

2.4.3 TiO₂光触媒反応の原理

TiO₂の光触媒反応を理解するには、半導体のバンド構造と酸化還元反応を理解しておく必要がある。半導体とは、銅(Cu)やアルミニウム(Al)などの”導体”とガラスやゴムなどの”絶縁体”の中間に位置するもので、酸化チタン(TiO₂)、酸化亜鉛(ZnO)、シリコン(Si)、ゲルマニウム(Ge)などが当てはまり、条件によっては電気を伝えることができる物質のことである。TiO₂光触媒が波長420nm以下のUVを照射されると、伝導帯まで電子(electron:e⁻)が励起され、価電子帯に正孔(hole:h⁺)と呼ばれる電子の穴が発生する(図2-5)。この電子エネルギーの差をバンドギャップと言い、ルチル型とアナターゼ型の結晶構造であるTiO₂のバンドギャップは、それぞれ3.20、3.01 eVであるため、光子エネルギーと波長の関係式2-9から、吸収波長がそれぞれ387、412nmと言われている。北海道大学の菅谷らの報告によると、この励起された電子は、正孔と反対の性質を持つため、電子と正孔の再結合が起こることが明らかにされている¹¹⁷⁾。しかし、この再結合は、TiO₂表面上の正孔と電子とある一定の確率で起こり、残りの正孔と電子がそれぞれ還元剤と酸化剤に反応しているとされている¹¹⁸⁾。

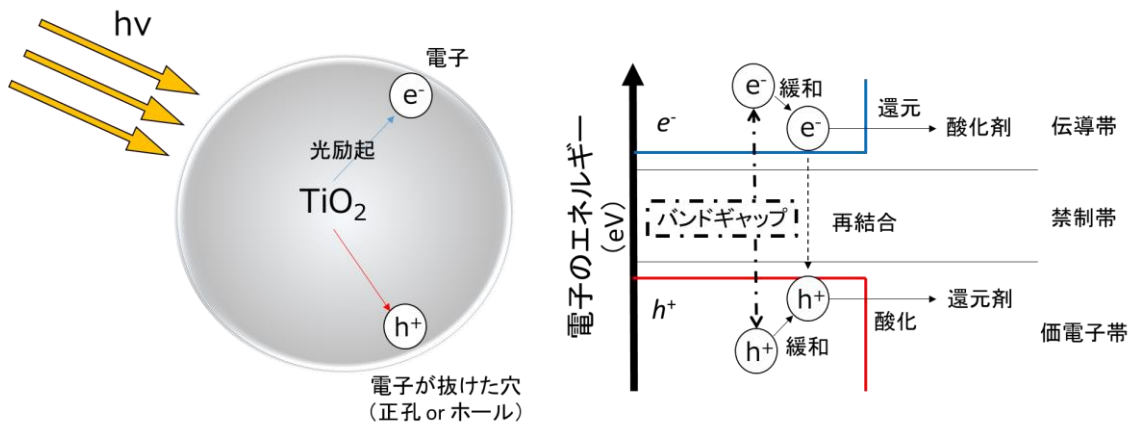


図 2-5 UV 照射された TiO₂ 光触媒の反応メカニズム

$$E = hv = hc/\lambda \quad \text{式 (2-9)}$$

E : 光子エネルギー [6.4242 × 10¹⁸ eV]、
 h : プランク定数 [6.623 × 10⁻³⁴ Js]、ν : 光の振動数 [m/s · nm]、
 c : 光の速度 [2.998 × 10⁸ m/s]、λ : 波長 [nm]

TiO₂ が他の光触媒よりも注目されている理由は、水を酸化して・OH を生成できる点も 1 つの要因ではあるが、酸素を還元して・O₂ または H₂O₂ を生成し、・OH を更に生成できる点である¹¹⁹⁾。また、・OH の酸化力 +2.81 eV は、HF の次に高い酸化力を示すことから、多く

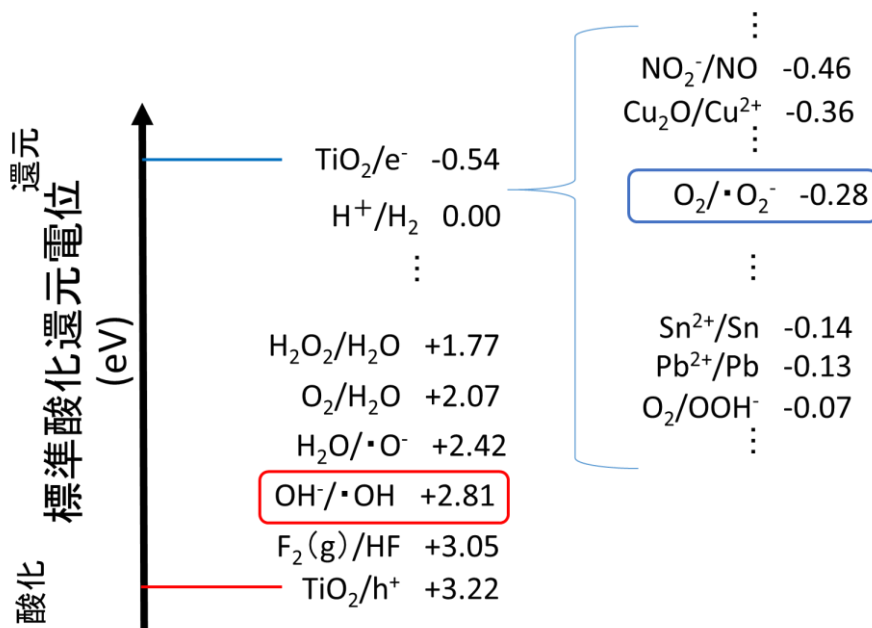


図 2-6 代表的な酸化還元剤の酸化還元電位^{120~122)}

の種類化学物質と反応することができる (図 2-6)^{120, 121)}。さらに、 $\cdot\text{OH}$ は極めて高い反応速度を示すことから、様々な化学物質に対して非選択的反応を示すとされている。しかし、 TiO_2 の酸化還元反応は、 O_2 よりも NO_2^- や Cu_2O のような還元剤の方が多く存在している場合、 O_2 と電子の反応を経て、 $\cdot\text{OH}$ を効率よく生成することが困難になる (図 2-5)。そのため、光触媒を用いた水処理システムでは、原水質の成分とその濃度に注意する必要があるものと考えられる。

2.4.4 TiO_2 光触媒による $\cdot\text{OH}$ の生成機構

TiO_2 の光触媒反応は、2 種類の反応機構が一般的に提唱されており、 O_2 の還元反応の最終生成物が $\cdot\text{O}_2^-$ として存在するのか、それとも $\cdot\text{OH}$ として存在するのかが議論になることが多い¹²³⁾。本節では、水処理における TiO_2 の光触媒反応を“酸化還元反応”と“水中での反応”、“生成物の光反応”に切り分けて、この理由を少しずつ紐解いたので解説する。

まず、 TiO_2 の酸化還元反応に着目すると、励起された TiO_2 の電子による O_2 から $\cdot\text{O}_2^-$ に対する還元力 (-0.54 eV) は、 $\cdot\text{O}_2^-$ から H_2O_2 に対する還元力よりも高いことから、 $\cdot\text{O}_2^-$ が選択的に生成される (図 2-7)。そのため、酸化還元反応のみに TiO_2 の反応機構に着目すると、 TiO_2 から生成される最終生成物は、 $\cdot\text{O}_2^-$ と $\cdot\text{OH}$ となる。

次に、水中での反応に着目すると、酸化還元反応後の TiO_2 から生成された物質の pKa と溶液の pH を考量する必要がある (図 2-8)。溶液の pH が 4.8 以上の場合に、 $\cdot\text{O}_2^-$ ($\text{pKa}=4.8$) は、水中では H_2O と不可逆反応を引き起こし、ヒドロペルオキシラジカル ($\text{HO}_2\cdot$) を生成する^{124, 125)}。その $\text{HO}_2\cdot$ は、 H_2O または $\text{HO}_2\cdot$ と反応し、過酸化水素 (H_2O_2) を生成する¹²⁶⁾。水中の TiO_2 に UV を照射すると、 H_2O_2 が生成されることは、大谷らによって、すでに実験的に明らかにされている¹²⁷⁾。しかし、大谷らの考察では、 TiO_2 の電子が O_2 から一度に 2 つの電子を還元し、 H_2O_2 が生成されたと推察している (図 2-9)。藤田らは、生成された O_2 が電子にて再度還元されて H_2O_2 が生成するとしている (図 2-9)¹²⁸⁾。Baran *et al.* や阿部らの文献でも、 H_2O_2 の生成は確認されているため、反応機構は完全に明らかになっていないものの、“酸化還元反応”と“水中での反応”を考慮すると、 H_2O_2 と $\cdot\text{OH}$ が最終生成物になるものと考えられる^{129, 130)}。しかしながら、 H_2O_2 の生成機構はどちらが正しいのかは実験的に示すことが難しく、さらに、 H_2O_2 が電子と反応して、 $\cdot\text{OH}$ を生成している可能性があることも実証されてはいない。

最後に、“生成物の光反応”、つまり、 H_2O_2 の光反応を TiO_2 の光触媒反応に考量すると、 H_2O_2 は、約 300 nm 以下の UV 光を照射されると、酸素-酸素結合間が開裂し、 $\cdot\text{OH}$ を生成する (図 2-10)¹³¹⁾。

従って、 TiO_2 の光触媒反応を“酸化還元反応”と“水中での反応 (pH 4.8~11.6)”、“ H_2O_2 の光反応”を考慮すれば、 O_2 または OH^- から、 TiO_2 を経由して、 $\cdot\text{OH}$ が最終生成物となることが考えられる (図 2-11)。大谷らの報告を考慮すると、 H_2O_2 は電子によって $\cdot\text{OH}$ を生成する可能性もあるが、残存している H_2O_2 は UV 照射によって、効率よく $\cdot\text{OH}$ を生成しているものと考えられる。

以上のことから、水処理分野における TiO_2 の光触媒反応では、 TiO_2 に UV が照射されると、最終的に $\cdot\text{OH}$ が生成されるものと考えられる。水処理分野では、 $\cdot\text{OH}$ による対象物質の分解ではなく、 TiO_2 の正孔による分解が主であるとした意見もあるが、液相中の TiO_2 表

面は、ほぼ水と接触していることを考えると、水と正孔の反応によってTiO₂粒子上は、・OHが満たされた状態になるものと考えられる。従って、対象物質と正孔の反応よりも、対象物質と・OHの反応の方が大きな割合を占めているものと考えられる。

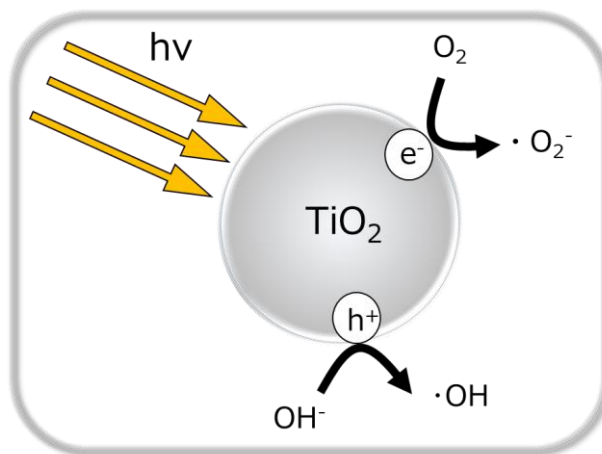


図 2-7 “酸化還元反応” のみに着目したTiO₂の反応機構

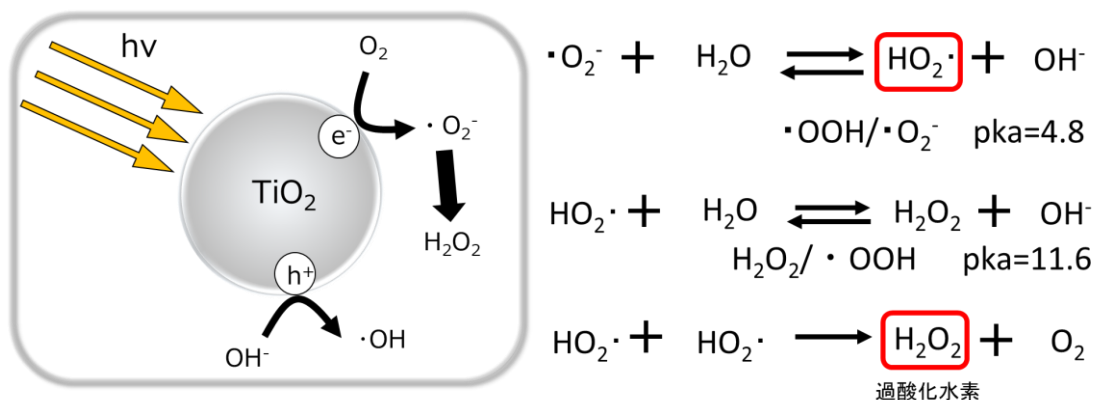


図 2-8 “酸化還元反応” と “水中での反応” に着目したTiO₂の反応機構について 1

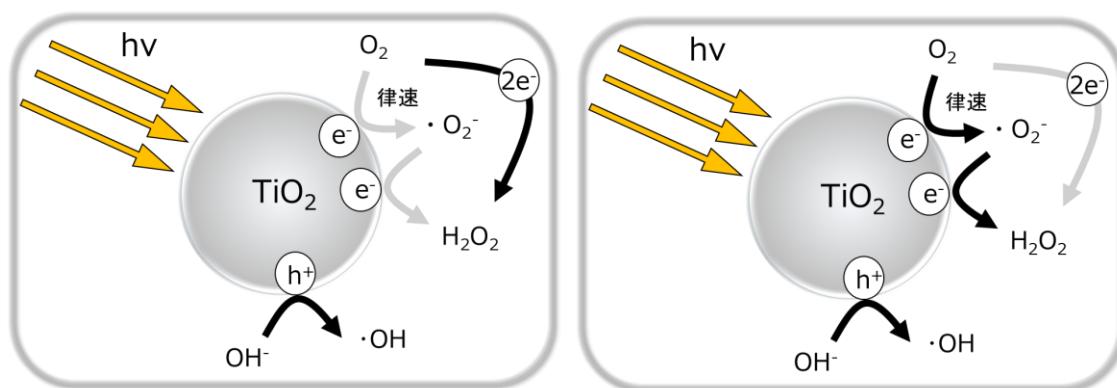


図 2-9 “酸化還元反応” と “水中での反応” に着目したTiO₂の反応機構について 2

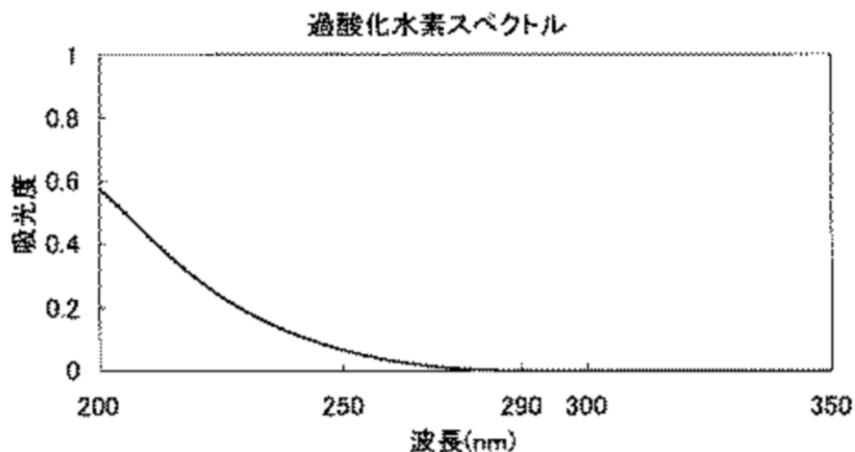


図 2-10 過酸化水素の UV 吸収スペクトル¹³¹⁾

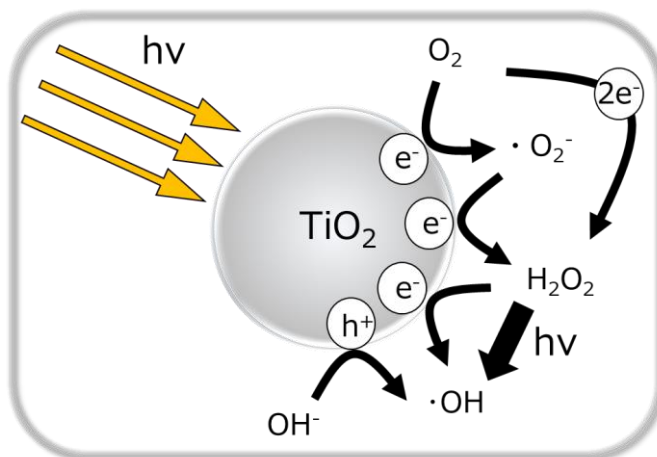


図 2-11 “酸化還元反応”と“水中での反応”、“生成物の光反応”に着目した TiO₂ の反応機構について

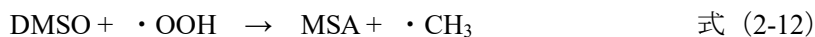
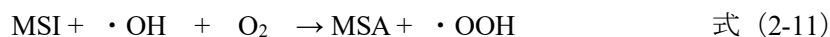
2.4.5 ・OH を測定するための分析方法

・OH の寿命は短く、非選択的の反応を引き起こすため、正しく・OH の濃度を定量することは極めて困難である。本節では、これまで報告されている・OH の測定手法についてまとめたので報告する。・OH の測定法は、発光分光分析法、電子スピン共有法、化学プローブ法、質量分析法の 4 つに大きく分類される¹³²⁾。発光分光分析では、*p*-ニトロジメチルアニリン法やルミノール反応のような吸光測定による手法である。電子スピン共鳴法は、不對電子対を検出するための分光法の一つであり、スピントラップ法を利用してフリーラジカルの検出を行う手法である^{133, 134)}。化学プローブ法はテレフタル酸が・OH としか反応しないことを利用した蛍光測定による手法である¹³⁴⁾。質量分析法は、GC-MS や LC-MS、イオンクロマトグラフ-質量分析計等を用いて、Dimethyl sulfoxide:DMSO や *t*-Butyl Alcohol : *t*-BuOH の減少量から・OH の生成量を推算する手法のことである。水処理分野における TiO₂ 光触媒による・OH の定量方法は、2020 年現在、日本産業企画 (JIS : Japanese Industrial Standards) や国際標準化機構 (ISO : International Organization for Standardization) の DMSO を用いた質量

分析法（DMSO 法）のみが認められている^{133, 135, 136}。TiO₂光触媒による・OH の定量方法では、対象物質が光分解することや、対象物質の分解生成物と・OH が反応すること、対象物質または分解生成物が実験容器等への吸着することなどが問題となっている。JIS R 1704 では、（色素の代表例として）メチレンブルー、フタル酸水素カリウム、塩化アンモニウム、尿素、有機アミン類、ギ酸、DMSO を指標物質として、・OH の生成効率の評価を行った結果、DMSO のみが指標物質として適していることを報告している¹³³。しかしながら、DMSO を用いた TiO₂ 光触媒による・OH の定量方法は、十分に周知されていないためか、JIS および ISO が制定された 2006 年以降でも、対象物質としてメチレンブルー、ヨウ化カリウム、インジゴカルミンなどの色素を用いて評価した文献が、今もなお多く報告されている¹³⁷⁻¹⁴⁰。

2.4.6 ・OH を測定するための指標物質

JIS R 1704 では、・OH 生成効率を評価において、メチレンブルーなどの色素が、光触媒試料や試験片、試験容器、配管への吸着による影響が大きいことから、光触媒の水質浄化に対する正しい評価が困難であると述べている¹³⁵。メチレンブルーよりも構造が単純で TOC などの標準物質として用いられるフタル酸水素カリウムは、反応生成物である酢酸およびプロピオン酸の帰属が困難であることに加えて、暗所下で TiO₂ 吸着によって減少するため、物質収支を確認するのが困難であるため、指標物質として相応しくないとされている¹³⁵。この他に、ギ酸や尿素、塩化アンモニウム、有機アミン類などを・OH の測定における指標物質として JIS や ISO で検討されているが、分解生成物と・OH の反応性や光触媒への吸着が懸念事項とされており、・OH の生成効率を評価することが困難であるとされている¹³⁵。そのため、水処理における TiO₂ 光触媒の性能評価方法として、JIS（2007 年 10 月制定）や ISO（2010 年 12 月発行）では、DMSO を用いた手法を推奨している。以下に、その化学反応式を示す（式 2-10～2-14）。



DMSO は、UV 照射による光分解の影響が他の物質よりも低く、DMSO の減少速度は、分解産物であるメタンスルホン酸（MSA : methanesulfonic acid）の増加速度とほぼ一致しており、1 分子の DMSO が分解されると 1 分子の MSA が生成されるため、物質収支はほぼ整合することが報告されている。反応生成物の観点から DMSO₂ や SO₄²⁻ が僅かに観測されるが、実質反応生成物はほとんど MSA によるものだとされている¹³⁵。式 2-11 および 2-12 における・OOH は、pH11.6 以下では、直ちに H₂O₂ に変わり、H₂O₂ が UV 照射されるため、・OH が生成されるものと考えられる。従って、pH4.6~11.6 の範囲では、式 2-11 の反応は無視することができ、式 2-10～2-11 をまとめると、式 2-13 が導出される。



ここで生成された MSA は、 $\cdot\text{OH}$ と反応し、 H_2SO_4 になる (式 2-14)。しかし、DMSO と MSA では、DMSO の方が僅かに高い反応性を示すため、DMSO、MSA、 H_2SO_4 の物質収支をとり、 H_2SO_4 の生成が確認されなければ、DMSO または MSA から $\cdot\text{OH}$ の生成濃度を推算できるとされている¹³⁵⁾。なお、 $\cdot\text{CH}_3$ は、反応速度が極めて小さく、選択的反応を示すことから、DMSO や MSA、 $\cdot\text{OH}$ の濃度に影響しないとされている¹³⁵⁾。



このように、水処理における TiO_2 光触媒による $\cdot\text{OH}$ の生成効率の評価では、DMSO を適切な指標物質としているが、多くの研究論文では、他の対象物質を用いて光触媒の水質浄化性能を評価しているものが多い。従って、他の対象物質を用いた $\cdot\text{OH}$ の生成効率を評価した文献では、その分解産物が $\cdot\text{OH}$ と反応している可能性があることを踏まえておく必要があるものと考えられる。

2.4.7 UV/ TiO_2 の促進酸化処理における反応阻害の因子

$\cdot\text{OH}$ は、強い酸化力と高い反応速度から非選択的反応を行うことができるため、対象物質以外の化学物質やウイルス・細菌類、無機イオンなどにも反応する (図 2-12)。そのため、目的の対象物質への反応効率は、原水質中に存在する対象物質の種類や濃度によって大きく異なることが考えられる。 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ や $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ などの促進酸化処理では、 $\cdot\text{OH}$ との反応を妨げる因子 ($\cdot\text{OH}$ スカベンジャー) の影響を考量した学術論文がいくつか報告されており、それらの影響を含めた上で、対象物質の反応速度定数や除去率を評価している^{141, 142)}。しかしながら、光触媒を用いた促進酸化処理の研究では、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ や $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ と比較すると、 $\cdot\text{OH}$ スカベンジャーの存在を把握した上で、対象物質の反応速度定数を評価した研究は極めて少ない。この理由は、 $\cdot\text{OH}$ スカベンジャーの濃度を把握するためには、数多くの分析機器を必要とし、手間もかかることが原因であると考えられる。 $\cdot\text{OH}$ と対象物質の反応次数を理論的に考えるには、まず、(i) UV 光強度に応じた $\cdot\text{OH}$ の生成濃度を把握する必要がある。光触媒を用いた多くの学術論文では、光源の照射強度と対象物質の分解率から反応速度定数を実験結果から決定しているが、 $\cdot\text{OH}$ の生成濃度と対象物質の濃度を把握せずに評価しているものが多い。つまり、UV 照射による PPCPs の反応速度の算出方法 (本節 2.3.1.2) と同様に、UV 照射強度によって、 $\cdot\text{OH}$ の生成濃度は変動するので、その $\cdot\text{OH}$ の生成濃度と対象物質の濃度の関係を考慮した上で、本当に一次反応または二次反応に従うのか判断する必要がある。また、 $\cdot\text{OH}$ は対象物質と非選択的を示すことから、原水中の成分と競合反応をすることが考えられる (図 2-12)。そのため、UV 照射による対象物質の分解よりも、反応次数を決めることは難しく、実験的に示された反応次数は、競合反応の影響を含んでいる可能性がある。

要するに、光触媒を用いた促進酸化処理の評価では、DMSO 法によって $\cdot\text{OH}$ の生成濃度を明らかにしておらず、 $\cdot\text{OH}$ スカベンジャーとの競合反応による影響を十分に評価できていないため、多くの学術論文の反応速度定数の実験結果は、その実験条件下における反応速度定数であることを理解しておく必要があるものと考えられる。

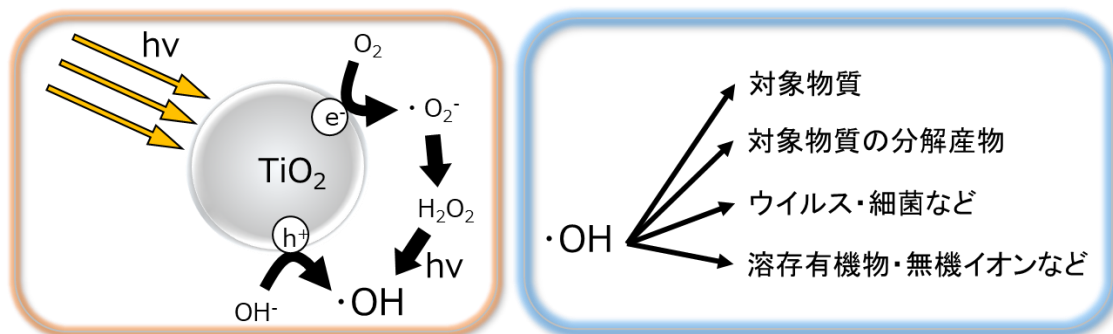


図 2-12 ·OH の生成過程と ·OH の水中での反応経路

2.4.8 ·OH に対する反応阻害の因子

PPCPs などの対象物質に対して、·OH スカベンジャーとなる代表的な物質について調査を行った。Gerrity *et al.* の報告では、·OH スカベンジャーとして、DOC, HCO₃⁻, CO₃²⁻, NH₄⁺, Br⁻, NO₂⁻が、atenolol, atrazine, bisphenol A, carbamazepine, DEET, diclofenac, gemfibrozil, ibuprofen, meprobamate, naproxen, phenytoin, primidone, sulfamethoxazole, triclosan, trimethoprim, NDMA の分解効率に影響を及ぼすことを明らかにしている¹⁴⁾。また、アメリカ、スイス、オーストラリアにおける 7 つの下水処理場の下水処理水では、DOC, NO₂⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, Br⁻, NH₄⁺ の順で ·OH スカベンジャーの反応速度定数が高いことを報告している (図 2-13)。

·OH スカベンジャーによる対象物質の反応阻害の影響は、·OH スカベンジャーの反応速度定数とその残存濃度に依存するため、実環境水の対象物質を分解効率の評価する際には、原水質の成分を予め把握しておく必要があるものと考えられる。本論文では、第 6 章にて、下水処理水の水質成分による影響に着目し、UV/TiO₂ 層/セラミック平膜処理による PPCPs の処理効率および膜詰まりの原因物質について調査した。

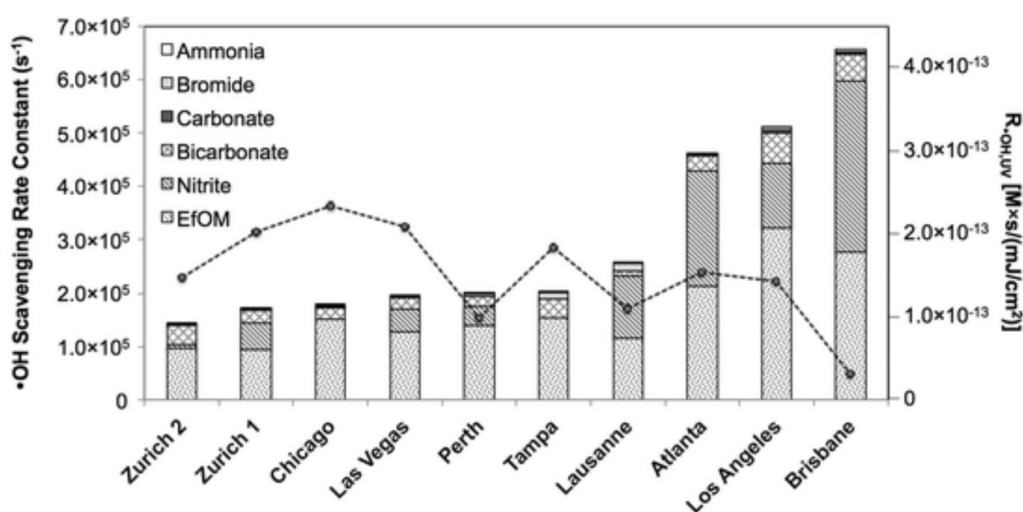


図 2-13 アメリカ、スイス、オーストラリアの下水処理水における ·OH スカベンジャーの反応速度の寄与¹⁴⁾

2.4.9 UV/TiO₂によるPPCPsの処理効率

本節2.4.8までに、様々な促進酸化処理によるPPCPsの処理評価の問題点や光触媒反応のメカニズムや・OHスカベンジャーによる反応阻害の影響などを解説してきた。これらのことを踏まえると、UV/TiO₂によるPPCPsの処理効率は、他の促進酸化処理と同様に、実験原水や実験条件に依存することを理解した上で評価する必要がある。

Kanakaraju *et al.*の光触媒によるPPCPs(非ステロイド系抗炎症薬、鎮痛剤、抗生物質、抗てんかん薬など)の分解に関する総説論文においても、PPCPsの初濃度、光触媒の種類、pH、光源の特性等の違いがPPCPsの処理効率に影響を及ぼすことを指摘している¹⁴²⁾。Awfa *et al.*の総説論文では、同じ対象物質や濃度、照射強度であっても、実験条件等の違いが、PPCPsへの処理効率に大きく影響すると述べている¹⁴³⁾。この総説論文では、光触媒を用いた化学物質の処理効率や反応メカニズムに関する知見が多くまとめられている。PPCPsの分解効率と光源に関する知見では、照射波長300から400nm付近の間をUV照射できるUV-LEDやブラックライト、疑似太陽光ランプを用いた知見が、どちらの総説論文においても多く紹介されていた。しかしながら、欧米の下水処理場のUV消毒で一般的用いられている低圧水銀ランプを用いた知見は、どちらの総説論文においても、非常に少なかった。Mahmoud *et al.*やTong *et al.*の報告でも、UV-Aの照射するブラックライトやUV-LED、キセノンランプ、中圧水銀ランプを用いた知見は多く紹介されていたが、UV254を用いた知見は極めて少ないものであった^{144, 145)}。このことから、対象物質をPPCPsに絞り、反応速度論の評価に限定すると、UV254を用いたUV/TiO₂によるPPCPsの処理効率に関する知見は極めて少ないものになると考えられる。

そこで本節では、Miege *et al.*が報告した調査頻度の高い約50種のPPCPsを対象に本研究で用いた低圧水銀ランプ(UV254:主波長254nm)を用いたUV/TiO₂によるPPCPsの反応速度定数に関する知見を表2-3にまとめる^{67, 97, 146~153)}。

表2-3 UV254/TiO₂によるPPCPsの除去率に関する知見の一覧^{67, 97, 146~153)}

対象物質	反応速度定数 (min ⁻¹)	文献
acetaminophen	$3.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-2}$	150
carbamazepine	$2.1 \times 10^{-3} \sim 1.5 \times 10^{-1}$	97, 148, 149
ciprofloxacin	$8.9 \times 10^{-2} \sim 1.6 \times 10^{-1}$	67
clarithromycin	5.3×10^{-3}	97
clofibric acid	8.3×10^{-2}	97
cyclophosphamide	$1.0 \times 10^{-3} \sim 4.3 \times 10^{-2}$	146, 147
diclofenac	$1.0 \times 10^{-3} \sim 2.8 \times 10^{-2}$	97, 151, 153
fenoprofen	8.1×10^{-2}	97
indometacin	8.5×10^{-2}	97
isopropylantipyrine	7.3×10^{-2}	97
ketoprofen	5.1×10^{-1}	97
naproxen	6.2×10^{-2}	97
tetracycline	$2.2 \times 10^{-3} \sim 2.5 \times 10^{-2}$	151, 152

文献調査をした結果、UV254/TiO₂による PPCPs の反応速度定数は、最小値 $3.0 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ (acetaminophen) から最大値 $5.1 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ (ketoprofen) であった。254 nm を照射する UV-C の光源を用いた UV/TiO₂ による PPCPs の研究は、UV-A や太陽光と比較して極めて知見が乏しく、13 種の PPCPs しか確認することができなかった。多種多様な PPCPs の分解特性に関する評価は十分にできていないものの、同一種の PPCPs における実験原水や実験条件の違いによる PPCPs の分解効率を評価した研究は多く確認された。しかしながら、本調査では、これらのどの文献においても、PPCPs は mg/L 程度の高濃度の条件下で実験を行っており、実環境中で検出される PPCPs の ng/L から µg/L よりも高い値で評価していることを留意しておく必要があるものと思われる。また、UV 照射強度の代わりに電力量を示した文献や、DOC 濃度、DO 濃度などが不明な文献が多く存在した^{67,97,146-153}。さらに、TiO₂ 懸濁条件での研究報告が多く、実験のスケールも 50 mL から 1.2 L まで大きく異なるため、本文献調査から多種多様な PPCPs の処理特性を比較することはできなかった。

Uyguner-Demirel *et al.* の総説論文では、主に UV-A や太陽光による化学物質の反応速度定数に関する知見が広くまとめられているが、それらの光源においても、反応速度定数を評価するには、同じ反応器の形状で、同じ照射条件でないと十分に議論できないと指摘している¹⁵⁴。また、光分解なのか光触媒反応による分解なのか十分に明らかにされていないため、上記のことも踏まえた上で、反応速度定数に関する知見を今後も収集していく必要があると指摘している¹⁵⁴。

原水質や実験条件の違いによる PPCPs の反応速度定数への影響については、Yang *et al.* や Lalhriatpuia *et al.* が、acetaminophen と tetracycline に対して、それぞれ同じ反応器の形状で同じ光源を用いて評価していたため、その報告を以下に解説する^{339, 340}。Yang *et al.* は、TiO₂ 添加濃度、対象物質の初濃度、DO 濃度、pH、UV 照射強度に対する acetaminophen の反応速度定数への影響を評価していた¹⁵⁰。半回分式で TiO₂ 懸濁系にて実験を行っており、TiO₂ 添加濃度が 0.04 から 2.00 g/L まで増加するとともに、acetaminophen の反応速度定数 (4.9×10^{-3} から $1.43 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ まで) の値は増加した。しかし、TiO₂ 添加濃度 5.0 g/L の実験では、acetaminophen の反応速度定数 ($1.47 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) の値は、TiO₂ 添加濃度 2.0 g/L 添加したものと比較すると大きな差は見られなかった。このことから、TiO₂ 添加濃度は一定量あれば、acetaminophen の分解には十分であることが推察される。次に、acetaminophen の初濃度 (2.0, 4.0, 6.0, 10.0 mM) の異なる実験では、2.0 mM から 10.0 mM になるに連れて、その反応速度定数 (1.95×10^{-3} から $3.7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ まで) は大きく低下した。これは、2.3.1.2 節で述べたように、対象物質の濃度(または物質質量)と光照射強度(または光子量)の関係で判断するべきであるため、低濃度の実験条件で行うと結果が大きく変わる可能性がある。DO 濃度 (1.3, 5.5, 13.8, 36.1 mg/L) による影響では、TiO₂ 光触媒反応の理論的通り、DO 濃度の値が大きくなると反応速度定数 (1.60×10^{-3} から $1.05 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ まで) は向上した。しかし、光触媒を用いた水処理分野では、DO 濃度を制御して、実際に反応速度への影響を明らかにした知見は非常に乏しいため、重要な結果であるものと思われる。また、過飽和状態でも反応速度定数の向上は確認されており、酸素を送り込むコストはかかるものの、飽和状態である 13.8 mg/L を約 3 倍にすることで反応速度定数の値を約 2 倍向上できることは興味深いものと思われる。pH (3.5, 5.5, 7.0, 9.5, 11.0) による影響では、pH9 が最も高い反応速度定数を示し、その後 pH7.0, 5.5, 3.5, 11.0 の順で反応速度定数は低下した。この理由については、光

触媒の等電点と acetaminophen の帯電性が関わっていると指摘している。つまり、TiO₂ の表面は、pH>6.3 ではアルカリ性の条件となり、pH<6.3 では酸性の条件になるため、吸着サイトへの影響が大きかったのではないかと考察していた。しかし、等電点の値が 6.3 であれば、TiO₂ は液相中で凝集する可能性があるため、TiO₂ 粒子の吸着できる表面積が変動した可能性もあると考えられる。この検討については、本論文の第 3 章にて実験を行ったので、ここでは割愛する。

以上のことから、UV254 を用いた UV/TiO₂ による PPCPs の反応速度に関する研究では、TiO₂ の使用形態や、実験条件および原水質の違いによる影響から単純に PPCPs の反応速度定数を他の文献値と比較することができないことが明らかになった。従って、今後は、(i) 同じ反応器の形状で、同じ照射条件において、UV/TiO₂ による多種多様な PPCPs の分解特性を明らかにする必要がある、(ii) UV 照射による光分解と UV/TiO₂ による促進酸化を区別して評価できていない文献も多く存在するため、UV/TiO₂ における“TiO₂ による吸着”、“UV 照射による光分解”、“UV/TiO₂ による促進酸化”に区別して評価を行い、(iii) どのような反応器の設計が評価するのに適切なのかを考える必要があるものと考えられる。また、TiO₂ 光触媒を用いた水処理技術では、連続系かつ環境水の処理技術が求められているのにも拘らず、回分式かつ純水系の処理評価に関する研究報告が極めて多い^{155, 156)}。平川らの報告では、TiO₂ 懸濁系は研究初期段階で主流であったが、現在は何らかの表面に TiO₂ を付着させる手法が主流になっていると述べている^{157, 158)}。これは、TiO₂ 懸濁系は TiO₂ の固液分離を想定していないため、実用化に遠い評価をしていることに繋がる。従って、TiO₂ の固液分離の手法も兼ね備えた処理システムを用いて PPCPs などの化学物質の処理効率を評価していく必要があるものと考えられる。

2.5 光触媒膜反応器の特徴および種類

2.5.1 光触媒薄膜と光触媒膜の違い

TiO₂ は水中で自然沈降しにくく物質であるため、近年では、様々な基盤に TiO₂ を焼成した光触媒薄膜や、膜ろ過などの物理的な手法を組合せた光触媒膜による固液分離が注目されている^{158, 159)}。光触媒薄膜 (thin layer または film) と光触媒膜 (membrane) は、日本語の名称は似ているが使用方法や成型方法は大きく異なるため、本節にて、その違いを解説する。

光触媒薄膜は、表 2-4 に示しているように、様々な方法にて成膜することが可能である¹⁶⁰⁾。この中でもディップやスプレーによる塗布の成膜は、簡便であることや量産的であることから、様々な研究分野で多く用いられている。この成膜方法はどれも焼成を必要としているため、光触媒活性の酸化力が大きく低下してしまう。しかしながら、TiO₂ の超親水性の特性を容易に実用化できるため、「水滴ができずに曇らない鏡」や「汚れが簡単に洗い流せる壁やトイレ」などが開発され、商品化されている^{161, 162)}。

表 2-4 TiO₂の成膜法について¹⁶⁰⁾

成膜方法	主な特徴	長所	短所	
塗	ディップ	溶液から引き上げ、焼成を行う	簡便に成膜できる	生産性が低い
	スプレー	エアノズルからのミスト噴霧	量産性に優れる	均一性が劣る
	パイロゾル	超音波ミストによる精密噴霧	緻密で均一な成膜が可能	特殊装置が必要である
布	印刷	版を用いて塗布する	量産性や均一性に優れる	平板材料のみ可能
	スピコート	円盤回転による塗布	塗布液量が少量で済む	平板材料のみ可能
	刷毛塗り	刷毛を用いて塗り付ける	材料の形状によらない	生産性が低い
乾	PVD	真空蒸着・スパッタ等を利用	緻密な膜ができる	特殊装置が必要である
	CVD	真空中で化合物を熱分解	緻密な膜ができる	特殊装置が必要である
式	溶射	大気中での高温噴霧析出	簡便で処理時間が短い	均一性に劣る
湿	陽極酸化	チタン金属を電気化学的に処理	均一な膜が得られる	チタン金属だけが対象
	式	LPD	液中化学反応による析出	操作が楽である

光触媒膜は、海外では、photocatalytic membrane reactor : PMRs として呼ばれており、2000年頃から2020年現在でも注目され続けている。Zhang *et al.*の報告では、出版されている学術論文のうち、上水処理向けの利用目的が約75%以上を占めている(図2-14)¹⁵⁹⁾。光触媒膜の研究は、年間出版数が増加傾向であることから、今後も多くの学術論文が報告されることが期待される。使用される膜の種類は、どの孔径の膜が適切であるのかは十分に明らかになっていない。膜の材質については、UVや・OHに耐性のあるPTFEやPVDFが有機膜として用いられ、 α -アルミナやゼオライトが無機膜として一般的に用いられている^{159,163)}。しかし、他の材質の有機膜を用いた場合では、UVや・OHが膜そのものを破壊してしまうことが多く報告されており、PTFEやPVDFについても破損や損傷が文献によっては懸念されている^{163~165)}。

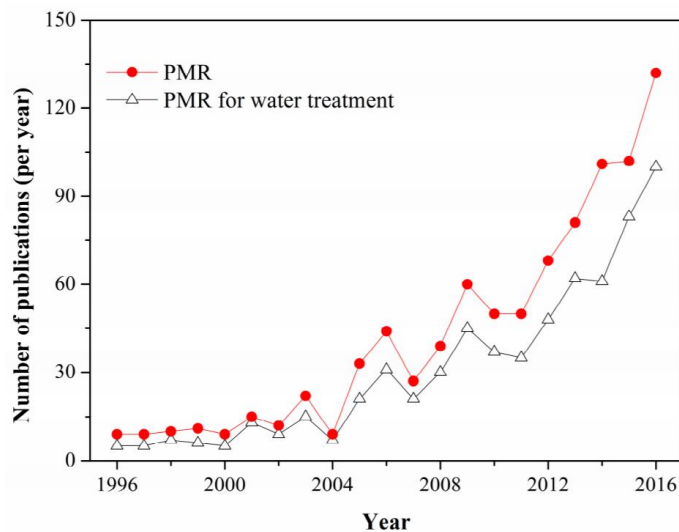


図 2-14 光触媒膜に関する学術論文の年間出版数について¹⁵⁸⁾

2.5.2 光触媒と膜を組合せた処理システム

光触媒膜の形態は、(i) 懸濁回分式光反応器(slurry batch photoreactor)と (ii) 固定ベッド光反応器(fixed-bed photoreactors)に大きく2つに分類される。

(i) 懸濁回分式光反応器(slurry batch photoreactor)では、 TiO_2 が供給水中に懸濁された反応器のことで、(a)供給タンクへのUV照射、(b)膜モジュールへのUV照射、または(c)その中間に位置する反応器への光照射に、更に分類された系が報告されている(図2-20)。これらの実験系の特徴は、透過流束の低下と膜詰まりがデメリットとして挙げられている¹⁶²⁾。UV/ TiO_2 懸濁系であるため、反応効率においても TiO_2 粒子による光照射の妨害性も懸念されるが、反応器内で光源を高出力でUV照射できれば大容量での水処理が可能となる。

(ii) 固定ベッド光反応器(fixed-bed photoreactors)では、膜内/上に TiO_2 が担持または集積された反応器のことで、(d)膜上への TiO_2 の固定化、(e)膜構造内への TiO_2 の固定化をした系が報告されている(図2-15)。(d)膜上へ TiO_2 の固定化の特徴では、 TiO_2 の焼成法と TiO_2 粒子の集積法が一般的に知られている。 TiO_2 の焼成法の特徴は、 TiO_2 と膜を高温で焼き固める手法であるため、簡易な作業で済むが、 TiO_2 の結晶構造が高温になるとルチル型に変化し、光触媒活性が低下するとされている¹⁶⁶⁾。 TiO_2 粒子の集積法では、図2-16のようにクロスフロー型の際に、供給水側の膜上に集積した TiO_2 粒子が剥がれる可能性がある。そのため、一部のろ過水には、UV/ TiO_2 によって処理されていないため、処理水質への懸念が挙げられる。また、 TiO_2 または膜に近づかない化学物質には、 $\cdot\text{OH}$ による反応は起こらないため、供給水側の水質は悪化することが考えられる。けれども、どちらの方法においても、水中で光照射されやすい系であるため、光分解しやすい化学物質の分解やウイルス・大腸菌などの不活化においては、光源の能力を十分に活かすことが出来るものと考えられる。最後に、(e)膜構造内に TiO_2 を固定化の特徴は、(d)膜上へ TiO_2 の固定化の特徴と類似している部分が多く、焼成法で成形されるため、光触媒活性の低下が懸念される。また、光源の能力を十分に活かすことが出来る点は魅力的であるが、膜上での $\cdot\text{OH}$ の生成が非効率であるため、処理水質および膜詰まりについても懸念される。

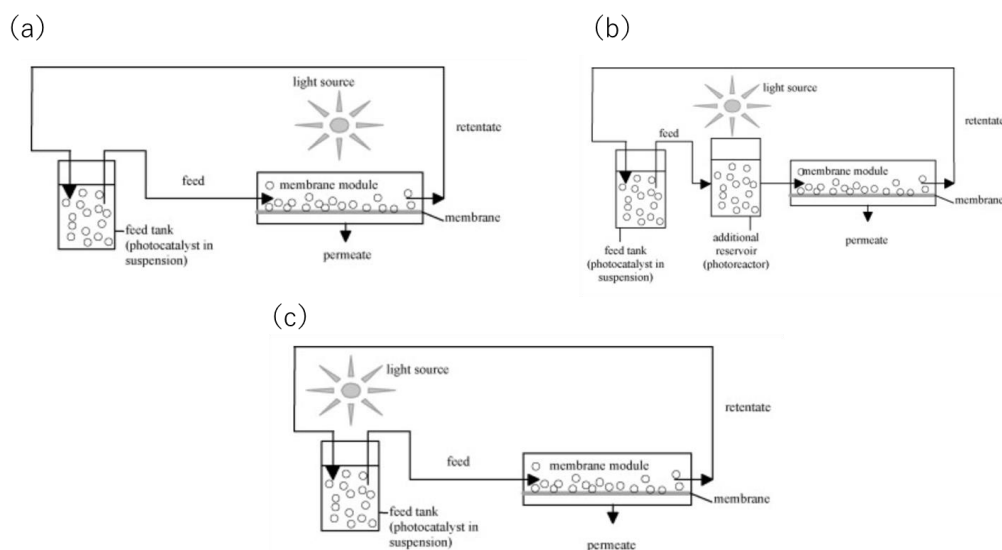


図2-15 光触媒膜の形態 (i) 懸濁回分式光反応器: (a)供給タンクへのUV照射、(b)膜モジュールへのUV照射、(c)その中間に位置する反応器への光照射¹⁶³⁾

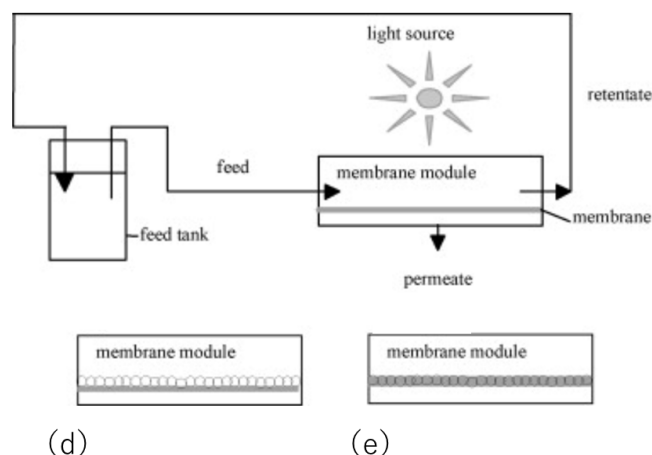


図 2-16 光触媒膜の形態 (ii) 固定ベッド光反応器: d) 膜上への TiO_2 の固定化、
(e) 膜構造内への TiO_2 の固定化¹⁶²⁾

このように、光触媒膜の研究は増加しているものの、その使用形態はそれぞれ異なるため、同じ光触媒膜であっても、反応メカニズムや処理効率が大きく異なることが考えられる。水処理技術として膜分離による TiO_2 の固液分離が期待されているが、その最適な使用形態については、どのような方法が適切であるのか十分に明らかになっていない。本論文では、光照射と促進酸化の両面を活かしたデッドエンド型のセラミック平膜上に集積した TiO_2 層による対象物質の処理評価を第 5 章にて行ったので報告する。また、デッドエンド型では、集積した TiO_2 (TiO_2 層) が剥がれる心配がなく、 TiO_2 層上で $\cdot\text{OH}$ を集中的に生成し、様々な物質に反応するため、膜詰まり (膜ファウリング) の低減にも役立つことが考えられる。従って、第 6 章では、下水処理水を用いた際の処理水質および膜詰まりに関する評価を行ったので、 TiO_2 層の形成による効果を報告する。

2.5.3 膜ファウリング

ファウリングとは原水に含まれる難溶性成分や高分子の溶質、コロイドなどが膜に付着して、透過流束を低下させる膜詰まりのことである¹⁶⁷⁾。時間の経過とともにファウリングは進行し、主な原因物質は、無機塩類、無機性コロイド、溶解性有機物、付着性微生物等とさまざまであるが、浄水や下水を対象にした場合のファウリング物質は、主にフミン質、タンパク質、糖類であると報告されている^{168~172)}。しかしながら、フミン質、タンパク質、糖類は総称であるため、ファウリング物質を同定することは困難であると言われている¹⁷³⁾。現在では、原水質、膜の種類、孔径、材質の違いから膜ファウリングのタイプが推定されつつある^{174~180)}。本論文で扱ったセラミック平膜は、単位モジュールあたりの膜面積が小さいといったデメリットがあるものの、少ない風量で膜洗浄が可能なることから有機中空糸膜やセラミックモノリス膜よりも相性が良いといわれており、膜表面が滑らかなため汚泥が付着しにくく、はがれやすいと言われている¹⁸¹⁾。

ファウリングによる膜抵抗を考慮したモデルでは、原液を濃縮液と透過液に分離するクロスフロー濾過や、通常の濾過のように透過液のみ取り出すデッドエンド濾過がよく知ら

れている¹⁸²⁾。

一般的に、ファウリングが発生した膜は洗浄を施し、膜処理性能を回復させる。廃棄コストを削減し、持続的で低コストでの利用が求められているが、膜洗浄によって、ファウリングからどの程度、回復できるかはファウリング物質、膜素材、膜孔径、および洗浄法によって異なる。逆圧洗浄やエアバブリング洗浄などの低コストの物理的洗浄では回復できない不可逆的膜ファウリングに関しては薬液洗浄が行われる¹⁸³⁾。ファウリング物質が微生物やたんぱく質の場合には次亜塩素酸ナトリウムや水酸化ナトリウムが用いられ、物理的洗浄に比べて薬剤を消耗することからコスト面の課題が大きい。

2.6 光触媒を用いた水処理の反応モデル

光触媒の研究分野では、触媒学から派生した研究分野であるため、不均一触媒反応における反応機構では、吸着種同士が反応する Langmuir-Hinshelwood モデルと、気相の反応物と吸着種が反応する Rideal-Eley モデルが有名である。水処理では、水中での反応になるため、Rideal-Eley モデルは本来採用されないが、Hermann の報告では、光触媒反応は一般的に Langmuir-Hinshelwood モデルに従い、擬一次反応モデルとされることが多いと述べている¹⁸⁴⁾。また、高濃度な対象物質($>5 \times 10^{-3} \text{ M}$)を対象とする際には、ゼロ次反応に従うことを明らかにしている¹⁸⁴⁾。現在では、光触媒を用いた水処理分野における Langmuir-Hinshelwood モデルは、予測モデルの構築や反応メカニズムの解明に役立っており、多くの学術論文で取り扱われている。Langmuir-Hinshelwood モデルを基にした光触媒反応モデルは、一般的に式 2-15 のように表される¹⁸⁵⁾。

$$r = (k \times K_L \times C) / (1 + K_L \times C) \quad \text{式 (2-15)}$$

r : 単位面積当たりの反応速度 ($\text{g/m}^2/\text{s}$)、

k : 単位面積当たりの反応速度定数 ($\text{g/m}^2/\text{s}$)、 K_L : 吸着平衡定数 [m^3/g]、

C : 対象物質の濃度 (g/L)

本節では、Langmuir-Hinshelwood モデルを用いた光触媒を用いた水処理システムでの予測モデルに関する知見を調査したので、以下に述べる。

ĆURKOVIĆ *et al.* は、UV/TiO₂ 懸濁系にて、TiO₂ の添加濃度を変化させて、Congo Red 染色溶液の色素の分解との関係性を明らかにした¹⁸⁶⁾。その結果、TiO₂ の吸着の度合いは、光触媒の添加とともに増加すると報告している。また、TiO₂ の吸着モデルは、Freundlich モデルよりも Langmuir モデルの方が正確であり、UV/TiO₂ による Congo Red の反応速度定数は、擬一次反応式に従うことを明らかにしている。しかし、ĆURKOVIĆ *et al.* の研究では、UV/TiO₂ による反応速度は光分解と促進酸化の両方を含んだ値であるため、TiO₂ 添加濃度の増加による光分解への妨害影響は反映されていないため、汎用的なモデル式でないことが考えられる。

TANG *et al.* では、UV/TiO₂ 懸濁系にて、TiO₂ の添加濃度、pH を変化させて、色素の 1 つである Acid blue 40 の分解との関係性を明らかにした¹⁸⁷⁾。その結果、TiO₂ の吸着の度合いは、ĆURKOVIĆ *et al.* の報告と同様に、光触媒の添加とともに増加すると報告している。し

かし、pH を 3 以上に変動させた際には、UV/TiO₂による反応速度は、(光分解と促進酸化の両方を含む) UV/TiO₂による Langmuir モデルに従わないと報告している。TANG *et al.*は、Acid blue 40 のアントラセン構造が pH に影響したと推察しているが、実際には、TiO₂の等電点が 6.3 であるため、TiO₂懸濁条件下では、TiO₂同士で凝集することが考えられるため、TiO₂表面の吸着サイトの割合が変化した可能性が高いと考えられる。また、等電点の値を考えると pH によっては、吸着サイトが等価でなくなる可能性もありうる。そのため、Langmuir の定義の 1 つ「吸着媒には有限な数 N の吸着サイトがあり、そこだけで吸着質分子と反応する」の吸着サイトが変動し、Acid blue 40 の吸着量が変化するため、吸着速度定数の抽出に影響を及ぼしたのではないかと考えられる。また、「すべての吸着サイトは等価である」ことも等電点を考慮すれば、TiO₂の性質に矛盾していたのではないかと考えられる。

阿部らは、回分式の TiO₂固定系にて、TiO₂の添加濃度と、UV 照射強度、攪拌子の回転速度を変化させて、メチレンブルーの分解との関係性を明らかにした¹⁸⁸⁾。光分解の影響を避けるために、ブラックライト(主波長:350 nm)を用いて、UV/TiO₂懸濁系と同様に、Langmuir モデルに従うのかを評価した。TiO₂の添加濃度を変化させた実験では、反応速度は Langmuir モデルに従い、一次反応として示すことができると報告している。UV 照射強度を変化させた実験では、反応速度と UV 照射強度の関係は、UV 照射強度が高くなると反応速度は徐々に頭打ちになることが報告されている。また、対象物質の初濃度の違いによって、その頭打ちになるまでの時間、および反応速度の高さが異なることが報告されている。攪拌子の回転速度を変化させた実験では、低濃度条件よりも高濃度条件の方がより低い攪拌子回転速度で反応速度の上昇がみられなくなる傾向にあると報告している。よって、阿部らの報告では、固定化光触媒の反応速度は、以下の式 2-16 のように示すことができるとしている。

$$-r = \alpha \times I^{\Theta} \times (A/V) \times (f(\omega) \times C) / (1 + f(\omega) \times C) \quad \text{式 (2-16)}$$

r : 反応速度 (μM⁻¹)、

α : 固定化光触媒の反応活性や対象物質の分解性に関する定数 (cm²/mW)、

I : UV 照射強度 (mW/cm²)、Θ : 光分解に依存する対象物質の固有の係数(-)、

A : 光触媒面積 (cm²)、V : 試料容積(L)、f(ω) : 回転速度によって定まる定数 (m³/g)、

C : 対象物質の濃度 (g/L)

安井らは、回分式の TiO₂固定系(チタンビーズ)にて、メチレンブルーの初濃度と UV 照射強度を変化させて、メチレンブルーの分解との関係性を明らかにした¹⁸⁹⁾。その結果、チタンビーズは Langmuir モデルに従い、メチレンブルーを吸着した。また、光触媒分解におけるメチレンブルーの分解は、吸着と同時に反応が生じていることを明かしている。さらに、メチレンブルーの吸着特性と光触媒分解をモデル式で表現できたと述べている。

上記の文献では、光分解しない物質またはほぼ光分解しない物質を対象とし、UV/TiO₂による対象物質の分解モデルを構築している。しかしながら、水中には様々な化学物質が存在し、光分解する化学物質も多く存在する。また、TiO₂に吸着しにくい物質も TiO₂光触媒反応の・OHによって分解することも考えられる。さらに、Langmuir モデルを基にした光触媒反応モデルは、光触媒の反応速度と物理吸着に関係した反応式であるため、UV 照射強度の

違いや攪拌の度合い（反応物の供給）によって、反応速度が変動することがありうる¹⁹⁰⁾。水処理分野では未だ十分に広まっていないが、近年では、Ollis *et al.*や、住吉らが修正 Langmuir-Hinshelwood 型光触媒反応モデルなどを報告している^{185,191)}。TiO₂懸濁系では、光分解と促進酸化の両面の効果を含んで評価している。また、実用的ではない系であり、そのあとに TiO₂の固液分離することになれば、その際にも対象物質の除去または分解が起こる可能性があるため、UV/TiO₂による処理評価として適切なものか曖昧なものに思える。また、TiO₂固定系では、TiO₂の光触媒活性が変化することが懸念される。また、TiO₂に吸着しやすい物質のみを対象物質にしている知見が非常に多いため、様々な化学物質にも適応できる処理モデルを提案できることが望ましいと考えられる。

本研究で考案した UV/TiO₂層/セラミック平膜処理は、光分解の特性も活かし、膜ろ過と同時に TiO₂に吸着しにくい物質も TiO₂層上の・OHで分解する処理システムの系である。また、様々な PPCPs を分解の対象としているため、Langmuir-Hinshelwood モデルを用いて評価するのは適切ではないものと考えられる。そこで、本論文の第4章では、UV/TiO₂層/セラミック平膜処理による・OHの生成効率を明らかにし、第5章では、本処理システムによる PPCPs の分解モデルを新たに構築した。

2.7 下水再生処理における今後の光触媒技術の展望

Loeb *et al.*は、光触媒を用いた水処理に関する文献は、2000年以降で8000件以上になり、急激に増え続けているが、実際の水処理システムにおける光触媒の適応は、他の促進酸化技

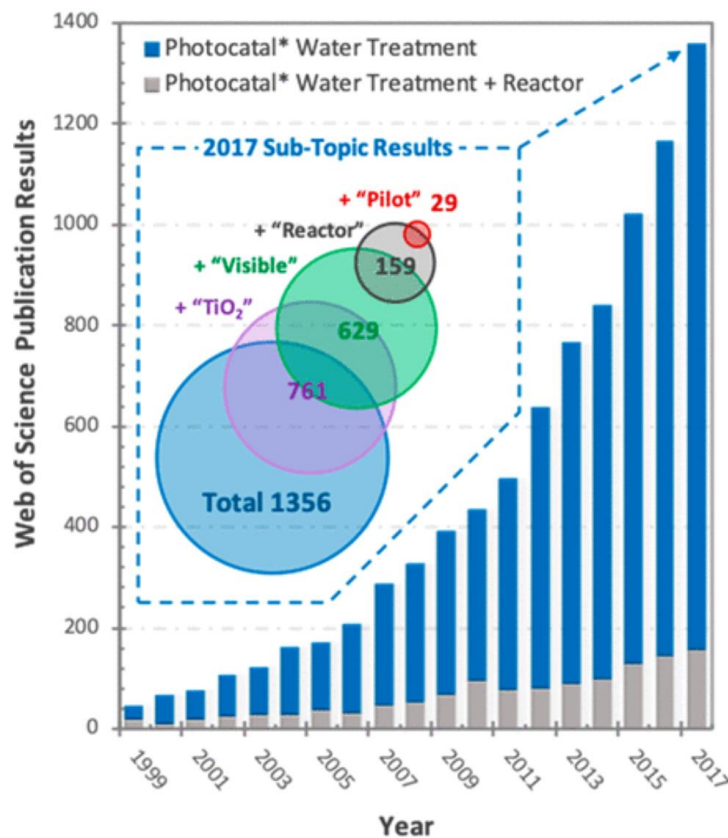


図 2-17 1999 年から 2017 年までの光触媒を用いた水処理に関する出版物の数²⁶⁹⁾

術と比較して、極めて制限されていると述べている（図 2-17）¹¹⁰。この理由は、材料設計や機械的評価に特化している学術研究は、本来必要不可欠である実用化の検討を無視しており、産業用途との間にギャップが生じていると指摘している。近年の学術研究では、光触媒材料の効率化が注目されており、助触媒や遷移金属との組合せ、N-ドープなどの手法を駆使して、可視光応答型光触媒の開発が注目されている^{110, 192-194}。そのため、現段階は、可視光応答型光触媒の開発であるため、光触媒の選択性は広がっているもの、実用面には十分反映できていないものと思われる。また、飲料水利用でのコスト評価では、処理水量 1 m³ 当たりの電力消費量で表すことが多く、UV ランプを使用した UV/TiO₂ 懸濁系では、10 kWh/m³ 以上かかることとされている¹⁹⁵。UV/H₂O₂ や O₃/H₂O₂ の促進酸化処理は、処理水量 1 m³ 当たりの電力消費量が 1 kWh/m³ 未満となることが報告されているため、実際には UV/TiO₂ 懸濁系の処理効率は悪いものと考えられる¹⁹⁵。この理由は、主に光触媒粒子による光の妨害などをはじめとする、水処理における光触媒利用の最適化が十分に進んでいないためだと考えられる。また、光触媒は、太陽光利用も期待できるため、更なる低コストの運用が望めるものと思われる。従って、水処理における光触媒利用を最適化した処理システムの評価は、現在開発が著しい他の光触媒を用いた際にも、太陽光や UV-LED などの光源を用いた際にも、水処理における光触媒の有効性および有用性を示す際に重要になるものと考えられる。

また、平川らの報告によると、水処理における TiO₂ 光触媒は、対象物質の濃度範囲が ppm, ppb であれば有効であるとされているため¹⁵⁷、PPCPs のような微量汚染物質の除去は十分に可能であるものと考えられる。渡辺らの報告によると、大腸菌、緑膿菌、黄色ブドウ球菌、MRSA、レンサ球菌、う蝕原生細菌、乳酸菌、枯草菌、耐熱性細菌孢子、サルモネラ菌、腸炎ビブリオ菌、大腸菌フェージ QB、インフルエンザウイルスなどにも光触媒による不活化効果が確認されている¹⁹⁶。入江らの報告では、蛍光灯の照射強度が 1 μW/cm² であっても、TiO₂ 光触媒による大腸菌の不活化が報告されていることから、病原微生物であるウイルスや菌類にも効率よく消毒できるものと推察される¹⁹⁷。さらに、谷崎らの報告によると、TiO₂ 光触媒はトリハロメタンの主成分であるクロロホルムや水道水中に残存する TOC 成分の除去にも効果が期待できると述べている¹⁹⁸。

その他、TiO₂ 光触媒は、高い酸化力以外にも超親水性の働きも注目されており、光応答性によって、TiO₂ 表面と水の接触角が約 30 分でほぼ 0 度に達することが報告されている^{104, 199}。超親水性の機構も TiO₂ の酸化反応と同じく、その発現メカニズムは少しずつ解明されつつある^{104, 105, 199~202}。従って、TiO₂ 光触媒を用いた水処理システムでは“高い酸化力”と超親水性”の二面性を活かした設計が今後期待されるものと思われる。

2.8 まとめ

本章では、水環境中における PPCPs の問題をはじめ、PPCPs の除去または分解を目的とした水処理技術を紹介し、促進酸化処理における TiO₂ 光触媒に関する多くの知見を、反応機構から PPCPs の処理効率、実験条件や原水質による影響、・OH の評価方法についてまとめた。また、最も多く報告されている UV/TiO₂ 懸濁系の問題点をいくつか解説し、現在、注目されつつある実用的な光触媒膜の反応系を紹介した。さらに、光触媒を用いた水処理モデルの種類と課題を挙げ、水処理分野における光触媒の今後の展望を述べた。

この膨大な知見により、本研究で考案した UV/TiO₂ 層/セラミック平膜処理は、UV 照射と TiO₂ 層上の集中的に生成された・OH によって、従来の UV/TiO₂ 懸濁系よりも効率よく PPCPs を分解できると考えられる。従って、セラミック平膜上の TiO₂ 層の優位性を明らかにするため、第 3 章で UV/TiO₂ 懸濁系における・OH の生成効率と PPCPs54 種の処理特性に関する評価を行い、第 4 章と第 5 章にて、セラミック平膜上の TiO₂ 層における・OH の生成効率と PPCPs54 種の処理特性に関する評価を行った。また、第 4 章では、・OH の生成濃度の予測モデルを構築し、第 5 章では、Langmuir モデルではない PPCPs の UV 照射と・OH による分解モデルを構築した。また、そのモデルから本処理システムの優位性に関する考察を行った。第 6 章では、実下水処理水を用いて、本処理システムによる PPCPs の処理効率および膜詰まりに関する運転性能を評価した。本研究で得られる結果は、既存研究で欠如していた実験条件や原水質の影響も含めており、UV 照射と促進酸化の両面を活かした光触媒膜の反応系において、非常に重要な知見になるものと考えられる。

引用文献

- 1) 厚生労働省; 2006, 第十五改正日本薬局方, http://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-11120000-Iyakushokuhinkyoku/JP15_1.pdf, (最終アクセス日:2020 年 3 月 18 日).
- 2) 厚生労働省; 2006, 第十七改正日本薬局方, <http://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-11120000-Iyakushokuhinkyoku/JP17.pdf>, (最終アクセス日:2020 年 3 月 18 日).
- 3) Li, Z. H., Randak, T.; 2009, Residual pharmaceutically active compounds (PhACs) in aquatic environment—status, toxicity and kinetics: a review, *Veterinarni Medicina*, **54**(7), pp.295-314.
- 4) chemical & Engineering News; 2019, *CAS reaches 150 millionth substance*, <https://cen.acs.org/acs-news/programs/CAS-reaches-150-millionth-substance/97/web/2019/05>, (最終アクセス日:2020 年 3 月 23 日).
- 5) Zhang, S., Zhang, Q., Darisaw, S., Ehie, O., Wang, G.; 2007, Simultaneous quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Mississippi river water, in New Orleans, Louisiana, USA, *Chemosphere*, **66**(6), pp.1057-1069.
- 6) Ali, A. M., Rønning, H. T., Sydnes, L. K., Alarif, W. M., Kallenborn, R., Al-Lihaibi, S. S.; 2018, Detection of PPCPs in marine organisms from contaminated coastal waters of the Saudi Red Sea, *Science of the total environment*, **621**, pp.654-662.
- 7) Beretta, M., Britto, V., Tavares, T. M., da Silva, S. M. T., Pletsch, A. L.; 2014, Occurrence of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in marine sediments in the Todos os Santos Bay and the north coast of Salvador, Bahia, Brazil, *Journal of Soils and Sediments*, **14**(7), pp.1278-1286.
- 8) Andreu, V., Gimeno-García, E., Pascual, J. A., Vazquez-Roig, P., Picó, Y.; 2016, Presence of pharmaceuticals and heavy metals in the waters of a Mediterranean coastal wetland: potential interactions and the influence of the environment, *Science of the Total Environment*, **540**, pp.278-286.
- 9) Hu, X. L., Bao, Y. F., Hu, J. J., Liu, Y. Y., Yin, D. Q.; 2017, Occurrence of 25 pharmaceuticals in Taihu Lake and their removal from two urban drinking water treatment plants and a constructed wetland, *Environmental Science and Pollution Research*, **24**(17), pp.14889-14902.
- 10) Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B., Buxton, H.

- T.; 2002, Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999–2000: A national reconnaissance, *Environmental science & technology*, **36**(6), pp.1202-1211.
- 11) 花本征也, 杉下寛樹, 山下尚之, 田中宏明, 宝輪勲, 小西千絵; 2008, 淀川水系における医薬品類の挙動に関する検討. *環境工学研究論文集*, **45**, pp.29-37.
- 12) Nakada, N., Komori, K., Suzuki, Y., Konishi, C., Houwa, I., Tanaka, H.; 2007, Occurrence of 70 pharmaceutical and personal care products in Tone River basin in Japan, *Water Science and Technology*, **56**(12), pp.133-140.
- 13) 須戸幹; 2009, 琵琶湖における日用品由来医薬品 (PPCPs) の原単位法に基づく流入負荷量と琵琶湖からの流出負荷量, 平成 21 年度財団法人琵琶湖・淀川水質保全機構 「水質保全研究助成」 研究報告書, pp.4-7.
- 14) Hedgespeth, M. L., Sapozhnikova, Y., Pennington, P., Clum, A., Fairey, A., Wirth, E.; 2012, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in treated wastewater discharges into Charleston Harbor, South Carolina. *Science of the Total Environment*, **437**, pp.1-9.
- 15) 清野敦子, 古荘早苗, 益永茂樹, 2004, わが国の水環境における人用・動物用医薬品の存在, *水環境学会誌*, **27**, pp.685-691
- 16) B. Kasprzyk-Hordern, R. M. Dinsdale, A. J. Guwy; 2009, The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters, *Water Research*, **43**(2), pp.363-380.
- 17) 田中宏明, 山下尚之, 中田典秀, 金一昊, 鈴木穰, 小森行也, 宝輪勲, 小西千絵, 加藤康弘, 田久保剛; 2008, 水環境の医薬品類汚染とその削減技術の開発, *Environmental conservation engineering*, **37**(12), pp.834-839.
- 18) Phillips, P. J., Smith, S. G., Kolpin, D. W., Zaugg, S. D., Buxton, H. T., Furlong, E. T., Esposito, K. Stinson, B.; 2010, Pharmaceutical formulation facilities as sources of opioids and other pharmaceuticals to wastewater treatment plant effluents. *Environmental science & technology*, **44**(13), pp.4910-4916.
- 19) C. Miège, J.M. Choubert, L. Ribeiro, M. Eusèbe, M. Coquery; 2009, Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results, *Environmental Pollution*, **157**(5), pp.1721-1726.
- 20) Yang, Y., Ok, Y. S., Kim, K. H., Kwon, E. E., Tsang, Y. F.; 2017, Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review, *Science of the Total Environment*, **596**, pp.303-320.
- 21) 平野将司, 金俊佑, 石橋弘志, 有菌幸司; 2007, 医薬品・生活関連物質 (PPCPs) の水生生物に対する毒性影響, 第34回日本トキシコロジー学会学術年会, *日本毒性学会*, pp.5117-5117.
- 22) 八十島誠, 山下尚之, 中田典秀, 小森行也, 鈴木穰, 田中宏明; 2004, 下水処理水中に含まれるレボフロキサシン, クラリスロマイシンの分析と藻類生長への影響, *水環境学会誌*, **27**(11), pp.707-714.
- 23) Harada, A., Komori, K., Nakada, N., Kitamura, K., Suzuki, Y.; 2008, Biological effects of PPCPs on aquatic lives and evaluation of river waters affected by different wastewater treatment levels, *Water Science and Technology*, **58**(8), pp.1541-1546.
- 24) Bedoux, G., Roig, B., Thomas, O., Dupont, V., Le Bot, B; 2012, Occurrence and toxicity of antimicrobial triclosan and by-products in the environment, *Environmental Science and Pollution*

- Research*, **19**(4), pp.1044-1065.
- 25) Hernando, M. D., Mezcuca, M., Fernández-Alba, A. R., Barceló, D.; 2006, Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, **69**(2), pp.334-342.
 - 26) Carvalho, Isabel T., Lúcia Santos; 2016, Antibiotics in the aquatic environments: a review of the European scenario, *Environment International*, **94**, pp.736-757.
 - 27) Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Zambello, E; 2012, Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—a review, *Science of the total environment*, **429**, pp.123-155.
 - 28) 成宮正倫, 奥田隆, 中田典秀, 山下尚之, 田中宏明, 佐藤和志, 末岡峯数, 大岩俊雄; 2009, 下水処理過程における医薬品類の存在実態と挙動, *環境工学研究論文集*, **46**, pp.175-186.
 - 29) 成宮正倫; 2011, 下水処理場を対象とした残留医薬品類の一斉分析法と挙動に関する研究, *京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻修士論文*
 - 30) 小林義和; 2007, 下水処理場における医薬品類の存在実態の解明および活性汚泥処理による除去特性の把握, *京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻修士論文*
 - 31) Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X. C.; 2014, A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Science of the total environment*, **473**, pp.619-641.
 - 32) D. B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K. G. Linden, J. E. Drewes, U. Hubner, 2018, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review, *Water Research*, **139**(1), pp.118-131.
 - 33) J. D. Koning, D. Bixio, A. Karabelas, M. Salgot, A. Schafer; 2008, Characterisation and assessment of water treatment technologies for reuse, *Desalination*, **218**(1-3), pp.92-104.
 - 34) Zhang, Ke, Kimberly M. Parker; 2018, Halogen radical oxidants in natural and engineered aquatic systems, *Environmental science & technology*, **52**(17), pp.9579-9594.
 - 35) Ozawa, Toshihiko; 1995, Generation of free radicals in living organisms by radiation and their functions. *IAEA 50years of INIS*, **30**(7), pp.5-13.
 - 36) 中村成夫; 2013, 活性酸素と抗酸化物質の化学, *日本医科大学医学会雑誌*, **9**(3), pp.164-169.
 - 37) Wang, Jianlong, Libing Chu.; 2016, Irradiation treatment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in water and wastewater: an overview, *Radiation Physics and Chemistry*, **125**, pp.56-64.
 - 38) Oturan, Mehmet A., Jean-Jacques Aaron; 2014, Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **44**(23), pp.2577-2641.
 - 39) Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Richter, C.; 2002, Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview, *Applied Catalysis B: Environmental*, **37**(1), pp.1-15.
 - 40) 浅見真理; 2008, 紫外線処理設備の導入 Q&A, *日本紫外線水処理技術協会, ニュースレター No.2*, pp.7-13.
 - 41) 岩崎達行; 2005, 諸工業等における紫外線技術の導入動向, *水環境学会誌*, **28**(4), pp.234-237.
 - 42) 石川精一, 末富良次; 1993, 環境化学分野における光化学反応の利用, *環境化学*, **3**(2), pp.295-30.

- 43) Shemer, H., Kunukcu, Y. K., Linden, K. G.; 2006, Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes, *Chemosphere*, **63**(2), pp.269-276.
- 44) Chowdhury, P., Sarathy, S. R., Das, S., Li, J., Ray, A. K., Ray, M. B.; 2020, Direct UV photolysis of pharmaceutical compounds: Determination of pH-dependent quantum yield and full-scale performance, *Chemical Engineering Journal*, **380**(15), 122460.
- 45) 会見卓也; 2012, 浄水プロセスへの紫外線処理の適用と紫外線照射装置の導入状況, *日本紫外線水処理技術協会, ニュースレターNo.5*, pp.6-13.
- 46) 吉野潔, 岩崎達行, 小野健一郎, 町田三一, 木下忍, 松原淳, 室谷正次, 西尾紀昭, 安井俊彦; 1999, 紫外線と過酸化水素を併用した各種家庭紙の殺菌及び抄紙工程排水の殺菌, *紙パ技協誌*, **53**(10), pp.1345-1352.
- 47) 田中哲也, 都築浩一, 高木武夫; 1999, 化学的酸化処理法による下水二次処理水中の有機物除去, *水環境学会誌*, **22**(11), pp.926-931.
- 48) Al-Kandari, H., Abdullah, A. M., Al-Kandari, S., Mohamed, A. M.; 2017, Synergistic effect of O₃ and H₂O₂ on the visible photocatalytic degradation of phenolic compounds using TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposite, *Science of Advanced Materials*, **9**(5), pp.739-746.
- 49) Zhong, X., Cui, C., Yu, S.; 2018, Identification of oxidation intermediates in humic acid oxidation, *Ozone: Science & Engineering*, **40**(2), pp.93-104.
- 50) Chang, P. H., Juhrend, B., Olson, T. M., Marrs, C. F., Wigginton, K. R.; 2017, Degradation of extracellular antibiotic resistance genes with UV254 treatment, *Environmental science & technology*, **51**(11), pp.6185-6192.
- 51) Serna-Galvis, E. A., Ferraro, F., Silva-Agrede, J., Torres-Palma, R. A.; 2017, Degradation of highly consumed fluoroquinolones, penicillins and cephalosporins in distilled water and simulated hospital wastewater by UV254 and UV254/persulfate processes, *Water research*, **122**, pp.128-138.
- 52) Sanz, E. N., Davila, I. S., Balao, J. A., Alonso, J. Q.; 2007, Modelling of reactivation after UV disinfection: effect of UV-C dose on subsequent photoreactivation and dark repair, *Water research*, **41**(14), pp.3141-3151.
- 53) Beck, S. E., Ryu, H., Boczek, L. A., Cashdollar, J. L., Jeanis, K. M., Rosenblum, J. S., Oliver R. L., Linden, K. G.; 2017, Evaluating UV-C LED disinfection performance and investigating potential dual-wavelength synergy, *Water research*, **109**, pp.207-216.
- 54) Sharma, J., Mishra, I. M., Dionysiou, D. D., Kumar, V.; 2015, Oxidative removal of Bisphenol A by UV-C/peroxymonosulfate (PMS): kinetics, influence of co-existing chemicals and degradation pathway, *Chemical Engineering Journal*, **276**, pp.193-204.
- 55) 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; 2006, 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*, **43**, pp.47-56.
- 56) Kim, Ilho, Hiroaki Tanaka; 2009, Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment, *Environment International*, **35**(5), pp.793-802.
- 57) Carlson, J. C., Stefan, M. I., Parnis, J. M., Metcalfe, C. D.; 2015, Direct UV photolysis of selected pharmaceuticals, personal care products and endocrine disruptors in aqueous solution, *Water research*, **84**, pp.350-361.

- 58) Voigt, M., Jaeger, M.; 2017, On the photodegradation of azithromycin, erythromycin and tylosin and their transformation products—A kinetic study, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, **5**, pp.131-140.
- 59) Pereira, V. J., Weinberg, H. S., Linden, K. G., Singer, P. C.; 2007, UV degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm, *Environmental science & technology*, **41**(5), pp.1682-1688.
- 60) Benitez, F. J., Real, J. F., Acero, L. J., Roldan, G; 2009, Removal of selected pharmaceuticals in waters by photochemical processes, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **84**(8), pp.1186-1195.
- 61) Wols, B. A., Hofman-Caris, C. H. M., Harmsen, D. J. H., Beerendonk, E. F.; 2013, Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/H₂O₂, *Water research*, **47**(15), pp.5876-5888.
- 62) Kim, I; 2008, Applicability of UV-based and O₃-based processes for the reduction of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), 京都大学大学院工学研究科, 博士論文
- 63) Kim, I. H., Tanaka, H., Iwasaki, T., Takubo, T., Morioka, T., Kato, Y.; 2008, Classification of the degradability of 30 pharmaceuticals in water with ozone, UV and H₂O₂, *Water Science and Technology*, **57**(2), pp.195-200.
- 64) Yuan, H., Zhou, X., Zhang, Y. L.; 2013, Degradation of acid pharmaceuticals in the UV/H₂O₂ process: Effects of humic acid and inorganic salts, *CLEAN—Soil, Air, Water*, **41**(1), pp.43-50.
- 65) Sun, P., Lee, W. N., Zhang, R., Huang, C. H.; 2016, Degradation of DEET and caffeine under UV/chlorine and simulated sunlight/chlorine conditions, *Environmental science & technology*, **50**(24), pp.13265-13273.
- 66) López - Peñalver, J. J., Sánchez - Polo, M., Gómez - Pacheco, C. V., Rivera - Utrilla, J.; 2010, Photodegradation of tetracyclines in aqueous solution by using UV and UV/H₂O₂ oxidation processes, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **85**(10), pp.1325-1333.
- 67) Van Doorslaer, X., Demeestere, K., Heynderickx, P. M., Van Langenhove, H., Dewulf, J.; 2011, UV-A and UV-C induced photolytic and photocatalytic degradation of aqueous ciprofloxacin and moxifloxacin: reaction kinetics and role of adsorption, *Applied Catalysis B: Environmental*, **101**(3-4), pp.540-547.
- 68) Guo, H., Ke, T., Gao, N., Liu, Y., Cheng, X.; 2017, Enhanced degradation of aqueous norfloxacin and enrofloxacin by UV-activated persulfate: kinetics, pathways and deactivation, *Chemical Engineering Journal*, **316**, pp.471-480.
- 69) Iovino, P., Chianese, S., Prisciandaro, M., Musmarra, D.; 2019, Triclosan photolysis: operating condition study and photo-oxidation pathway, *Chemical Engineering Journal*, **377**, 121045.
- 70) Yuval, A., Eran, F., Janin, W., Oliver, O., Yael, D.; 2017, Photodegradation of micropollutants using V-UV/UV-C processes; Triclosan as a model compound, *Science of The Total Environment*, **601**, pp.397-404.
- 71) Lopez, A., Bozzi, A., Mascolo, G., Kiwi, J.; 2003, Kinetic investigation on UV and UV/H₂O₂ degradations of pharmaceutical intermediates in aqueous solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **156**(1-3), pp.121-126.
- 72) Rahn, R. O., Stefan, M. I., Bolton, J. R., Goren, E., Shaw, P. S., Lykke, K. R.; 2003, Quantum Yield of the Iodide–Iodate Chemical Actinometer: Dependence on Wavelength and Concentration, *Photochemistry and Photobiology*, **78**(2), pp.146-152.

- 73) 花本征也; 2013, 確率論的モデルと現地調査とに基づく河川流下過程における医薬品類の光分解に関する研究, 京都大学大学院工学研究科, 博士論文.
- 74) Emeline, A. V., Ryabchuk, V., Serpone, N.; 2000, Factors affecting the efficiency of a photocatalyzed process in aqueous metal-oxide dispersions: prospect of distinguishing between two kinetic models, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **133**(1-2), pp.89-97.
- 75) Esplugas, S., Bila, D. M., Krause, L. G. T., Dezotti, M.; 2007, Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of hazardous materials*, **149**(3), pp.631-642.
- 76) Ganiyu, S. O., Van Hullebusch, E. D., Cretin, M., Esposito, G., Oturan, M. A.; 2015, Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: a critical review. *Separation and Purification Technology*, **156**, pp.891-914.
- 77) 三環書房; 1993, 新版オゾン利用の新技术.
- 78) 岩崎電機株式会社; 不明, UV酸化水処理装置, <https://www.iwasaki.co.jp/optics/water/oxidize/data.html>, (最終アクセス日:2021年6月11日)
- 79) 宍田健一; 2002, オゾン/過酸化水素処理法による廃水処理システムの開発に関する研究, 京都大学大学院 博士論文
- 80) G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross,; 1988, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atom and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in aqueous solutions, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **17**, pp.513-886.
- 81) Chou, M. S., Chang, K. L.; 2007, Decomposition of Aqueous 2, 2, 3, 3-Tetra-Fluoro-Propanol by UV/O₃ Process, *Journal of Environmental Engineering*, **133**(10), pp.979-986.
- 82) Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., Hübner, U.; 2018, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review, *Water research*, **139**, pp.118-131.
- 83) Fu, P., Wang, L., Ma, Y., Hou, Z.; 2020. A comparative study on the degradation of ethyl xanthate collector by O₃, UV254nm, UV185+254 nm, O₃/UV254 nm and O₃/UV185+254 nm processes, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**(1), 103628.
- 84) トップテック貿易合同会社; 2010, UV/Ozone 水処理装置, <http://www.top-tech-trading.co.jp/SEN/Mainfiles/water-jp.html>, (最終アクセス日:2020/09/07).
- 85) 東洋バルブ株式会社; 2014, 除菌・浄化”水処理装置 ピュアキレイザー, <http://www.toyovalve.com/product/catalog/140310A.pdf> (最終アクセス日:2020/09/07) .
- 86) 岩崎電機株式会社; 不明, UV光化学反応下における活性酸素種のシミュレーション - 活性酸素種の滅菌器への応用-, <https://www.iwasaki.co.jp/tech-rep/technical/132/>, (最終アクセス日:2020/09/07).
- 87) ナノフォトン株式会社; 不明, ラマン分光分析テクニック 第13回 光の侵入深さについて, <https://www.nanophoton.jp/raman-spectroscopy/technics/measurements/lesson-13/>, (最終アクセス日:2020/09/07).
- 88) Sharpless, Charles M., Karl G. Linden., 2003, Experimental and model comparisons of low-and medium-pressure Hg lamps for the direct and H₂O₂ assisted UV photodegradation of N-nitrosodimethylamine in simulated drinking water, *Environmental Science & Technology*, **37**(9),

- pp.1933-1940.
- 89) Zwiener, C.F.F.H., Frimmel, F.H.; 2000, Oxidative treatment of pharmaceuticals in water, *Water Research*, **34**(6), pp.1881-1885.
 - 90) 杉本太, 磯野禎三, 小紫和彦; 2002, 過酸化水素を併用したオゾン酸化による染色排水の分解に及ぼす各水質への影響, *繊維学会誌*, **58**(2), pp.46-51.
 - 91) 林浩之, 池上昂平, 赤峰修一, 市來龍大, 金澤誠司; 2013, 水中放電により生成された OH と H₂O₂ の計測, 平成 25 年度電気関係学会九州支部連合大会 (第 66 回連合大会) 講演論文集, pp.217-217.
 - 92) Ramakrishna, H., Murthy, S. S., Divya, R., MamathaRani, D. R., Panduranga Murthy, G.; 2012, Hydroxy radical and DPPH scavenging activity of crude protein extract of *Leucas linifolia*: A folk medicinal plant, *Asian Journal of Plant Science & Research*, **2**(1), pp.30-35.
 - 93) 越後信哉, 小坂浩司, 山田春美, 松井三郎, 宍田健一; 1998, オゾン/過酸化水素処理における水質の最適過酸化水素添加量への影響, *水環境学会誌*, **21**(7), pp.444-449.
 - 94) Lin, A. Y. C., Lin, C. F., Chiou, J. M., Hong, P. A.; 2009, O₃ and O₃/H₂O₂ treatment of sulfonamide and macrolide antibiotics in wastewater, *Journal of hazardous materials*, **171**(1-3), pp.452-458.
 - 95) Kim, I. H., Kim, S. K., Lee, H. D., Tanaka, H.; 2011, Effects of adding UV and H₂O₂ on the degradation of pharmaceuticals and personal care products during O₃ treatment, *Environmental Engineering Research*, **16**(3), pp.131-136.
 - 96) Lester, Y., Avisar, D., Gozlan, I., Mamane, H.; 2011, Removal of pharmaceuticals using combination of UV/H₂O₂/O₃ advanced oxidation process, *Water Science and Technology*, **64**(11), pp.2230-2238.
 - 97) Giri, R. R., Ozaki, H., Ota, S., Takanami, R., Taniguchi, S.; 2010, Degradation of common pharmaceuticals and personal care products in mixed solutions by advanced oxidation techniques, *International Journal of Environmental Science & Technology*, **7**(2), pp.251-260.
 - 98) Illés, E., Szabó, E., Takács, E., Wojnárovits, L., Dombi, A., Gajda-Schranz, K.; 2014, Ketoprofen removal by O₃ and O₃/UV processes: kinetics, transformation products and ecotoxicity, *Science of the total environment*, **472**, pp.178-184.
 - 99) Wang, Y., Li, H., Yi, P., Zhang, H.; 2019, Degradation of clofibric acid by UV, O₃ and UV/O₃ processes: Performance comparison and degradation pathways, *Journal of hazardous materials*, **379**, 120771.
 - 100) Somathilake, P., Dominic, J. A., Achari, G., Langford, C. H., Tay, J. H.; 2018, Degradation of carbamazepine by photo-assisted ozonation: influence of wavelength and intensity of radiation, *Ozone: Science & Engineering*, **40**(2), pp.113-121.
 - 101) 佐藤真理; 2009, サトシンの光触媒のページ, *光触媒の歴史*, <http://satoshin.web.fc2.com/photocat/histry.html>, (最終アクセス日: 2020/09/08).
 - 102) 国立研究開発法人 国立環境研究所 環境展望台; 2009, 環境技術解説 光触媒, <https://tenbou.nies.go.jp/science/description/detail.php?id=39>, (最終アクセス日: 2020/09/08).
 - 103) NEDO; 2014, 実用化ドキュメント 室内でも使える可視光応答型光触媒を開発 衛生的で快適な生活空間の提供, <https://www.nedo.go.jp/hyoukabu/articles/201318sdk/index.html>, (最終アクセス日: 2020/09/08).
 - 104) 藤嶋昭; 2017, *光触媒のすべて*, ダイヤモンド社.
 - 105) 橋本和仁, 藤嶋昭; 2017, *図解 光触媒のすべて*, オーム社.

- 106) Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Watanabe, T.; 1997, Light-induced amphiphilic surfaces, *Nature*, **388**(6641), pp.431-432.
- 107) 特定非営利活動法人 国際留学生協会; 2004 年, 向学新聞 21 世紀新潮流, 光触媒, <http://www.ifsa.jp/index.php?kiji-hikarishokubai0405.htm>, (最終アクセス日: 2020/09/08).
- 108) 東京理科大学 光触媒国際研究センター; 不明, センター長挨拶, <https://www.rs.tus.ac.jp/pirc/greeting/index.html>, (最終アクセス日: 2020/09/08).
- 109) 根岸信彰, 楊英男; 2017, 新技術説明会, 太陽光で水を浄化 (途上国の飲料水環境を改善するための光触媒技術), https://shingi.jst.go.jp/var/rev0/0000/6350/2017_tsukuba_2.pdf, (最終アクセス日: 2020/09/08).
- 110) Loeb, S. K., Alvarez, P. J., Brame, J. A., Cates, E. L., Choi, W., Crittenden, J., Sedlak, D. L.; 2019, The technology horizon for photocatalytic water treatment: sunrise or sunset?, *Environmental Science & Technology*, **53**(6), pp.2937-2947.
- 111) 砂田香矢乃, 深山陽子, 橋本和仁; 2006, 光触媒と太陽光を利用したトマト培養液浄化システムと汚染土壌浄化システム, *真空*, **49**(4), pp.243-247.
- 112) 宇部興産株式会社; 2006, News 光触媒を搭載した水浄化装置「アクアソリューション®」シリーズ、エコノミータイプの新製品を発売, https://www.ube-ind.co.jp/ube/jp/news/2006/2006_37.html, (最終アクセス日: 2020/09/08).
- 113) Panasonic 株式会社; 2014, Panasonic Newsroom トップ, パナソニックの光触媒水浄化技術～光触媒と太陽光で安心して飲める水をつくる挑戦, <https://news.panasonic.com/jp/topics/2014/38815.html>, (最終アクセス日: 2020/09/08).
- 114) 福岡経済 web; 2016, News 光触媒反応を活用した水質浄化装置を発売 ネイチャー 商品名は「アオコイレイザー」, <https://www.fukuoka-keizai.co.jp/news/%E5%85%89%E8%A7%A6%E5%AA%92%E5%8F%8D%E5%BF%9C%E3%82%92%E6%B4%BB%E7%94%A8%E3%81%97%E3%81%9F%E6%B0%B4%E8%B3%AA%E6%B5%84%E5%8C%96%E8%A3%85%E7%BD%AE%E3%82%92%E7%99%BA%E5%A3%B2%E3%80%80%E3%83%8D%E3%82%A4/>, (最終アクセス日: 2020/09/08).
- 115) 藤島昭; 2002, 酸化チタン光触媒による多摩川の水中の外因性内分泌攪乱化学物質の分解に関する研究, *とうきゅう環境浄化財団研究助成*, **31**(230), pp.1-146.
- 116) 科学技術振興機構; 2014, 産官学の道しるべ インタビュー 1000 億円市場まで、育った光触媒, https://sangakukan.jst.go.jp/journal/journal_contents/2014/09/articles/1409-02/1409-02_article.html, (最終アクセス日: 2020/09/08).
- 117) 大谷文章; 2006. 環境浄化/環境調和技術としての光触媒, *表面技術*, **57**(12), pp.872-872.
- 118) 村澤貞夫; 1996. 酸化チタン光触媒とその応用, *色材協会誌*, **69**(7), pp.444-454.
- 119) 大谷文章, 阿部竜; 2008, 常識は覆るのか?: 光触媒反応における酸素の還元機構, *化学*, **63**(9), pp.19-23.
- 120) 无忧文档; 不明, 标准电极电位表, <https://www.51wendang.com/doc/c9aa7d80adba57022c7a5b42>, (最終アクセス日: 2020/09/08).
- 121) ダイキン工業株式会社; 2010, 特許 ヨウ素の酸化析出法 表 1, <http://www.ekouhou.net/%E3%83%A8%E3%82%A6%E7%B4%A0%E3%81%AE%E9%85%B8%E5%8C%96%E6%9E%90%E5%87%BA%E6%96%B9%E6%B3%95/disp-A,2010-236008.html>,

(最終アクセス日：2020/09/08).

- 122) Yuan, R., Zhou, B., Hua, D., Shi, C.; 2015, Effect of metal ion-doping on characteristics and photocatalytic activity of TiO₂ nanotubes for removal of humic acid from water, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, **9**(5), pp.850-860.
- 123) 葉金花; 2006, 物質・材料研究における今後の研究動向, 第5章 環境・エネルギー材料 1. 光触媒材料, *物質材料研究アウトルック*, **3**, pp.267-271.
- 124) Hopkins, R. Z.; 2016, Superoxide in biology and medicine: an overview, *Reactive Oxygen Species*, **1**(2), pp.99-109.
- 125) Batinic-Haberle, I., Tovmasyan, A.; 2016, Superoxide dismutase mimics and other redox-active therapeutics, *Oxidative Stress and Antioxidant Protection: The Science of Free Radical Biology and Disease*; Armstrong, D., Stratton, RD, Eds, pp.415-470.
- 126) 細谷修二; 1998, 過酸化水素漂白 過酸化水素漂白反応機構の基礎理論, *紙パ技協誌*, **52**(5), pp.595-607.
- 127) 大谷文章, 阿部竜; 2008, 常識は覆るのか?: 光触媒反応における酸素の還元機構, *化学*, **63**(9), pp.19-23.
- 128) 藤田勇三郎; 1961, 酸化亜鉛の光触媒機能の研究, *触媒*, **3**(3), pp.235.
- 129) Baran, T., Wojtyła, S., Minguzzi, A., Rondinini, S., Vertova, A.; 2019. Achieving efficient H₂O₂ production by a visible-light absorbing, highly stable photosensitized TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, **244**, pp.303-312.
- 130) 阿部竜, 富田修; 2018, 光触媒の最新動向~ 環境浄化~, *電気学会誌*, **138**(9), pp.602-605.
- 131) 塩見元信, 三又章史; 2008, 濃度測定装置, JP2003074091A.
- 132) 金澤誠司, 市來龍大; 不明, 新技術説明会 大気圧放電プラズマによるヒドロキシラジカルの発生と簡易測定方法, https://shingi.jst.go.jp/past_abst/abst/p/11/1120/9o228.pdf, (最終アクセス日:2020/09/12).
- 133) 小澤俊彦; 2002 特別講演 電子スピン共鳴 (ESR) で生体を探る, *北陸地域アイソトープ研究会誌*, **4**, pp.3-22.
- 134) 野坂芳雄; 2016, 光触媒反応における OH ラジカルの生成と寄与, *光がかかわる触媒化学討論会*, **総合 1**.
- 135) ファインセラミックス-活性酸素生成能力 測定による光触媒材料の水質浄化性能試験方法, JIS R 1704; 2007.
- 136) Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Test method for water purification performance of semiconducting photocatalytic materials by measurement of forming ability of active oxygen, ISO 10676; 2010.
- 137) Nguyen, C. H., Fu, C. C., Juang, R. S.; 2018, Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO₂ photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways, *Journal of cleaner production*, **202**, pp.413-427.
- 138) Ziylan-Yavaş, A., Ince, N. H.; 2016, Enhanced photo-degradation of paracetamol on n-platinum-loaded TiO₂: The effect of ultrasound and OH/hole scavengers, *Chemosphere*, **162**, pp.324-332.
- 139) Costa, L. L., Prado, A. G.; 2009, TiO₂ nanotubes as recyclable catalyst for efficient photocatalytic degradation of indigo carmine dye, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **201**(1),

pp.45-49.

- 140) Lee, C. G., Javed, H., Zhang, D., Kim, J. H., Westerhoff, P., Li, Q., Alvarez, P. J.; 2018, Porous electrospun fibers embedding TiO₂ for adsorption and photocatalytic degradation of water pollutants, *Environmental science & technology*, **52**(7), pp.4285-4293.
- 141) Gerrity, D., Lee, Y., Gamage, S., Lee, M., Pisarenko, A. N., Trenholm, R. A., Snyder, S. A.; 2016, Emerging investigators series: prediction of trace organic contaminant abatement with UV/H₂O₂: development and validation of semi-empirical models for municipal wastewater effluents, *Environmental Science: Water Research & Technology*, **2**(3), pp.460-473.
- 142) Kanakaraju, Devagi, Beverley D. Glass, Michael Oelgemöller.; 2014, Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment, *Environmental chemistry letters*, **12**(1), pp.27-47.
- 143) Awfa, D., Ateia, M., Fujii, M., Johnson, M. S., Yoshimura, C.; 2018, Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products in water treatment using carbonaceous-TiO₂ composites: A critical review of recent literature, *Water research*, **142**, pp.26-45.
- 144) Mahmoud, Waleed MM, Tushar Rastogi, Klaus Kümmerer; 2017, Application of titanium dioxide nanoparticles as a photocatalyst for the removal of micropollutants such as pharmaceuticals from water, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, **6**, pp.1-10.
- 145) Tong, A. Y., Braund, R., Warren, D. S., Peake, B. M.; 2012, TiO₂-assisted photodegradation of pharmaceuticals—a review, *Central European Journal of Chemistry*, **10**(4), pp.989-1027.
- 146) Lin, H. H. H., Lin, A. Y. C.; 2014, Photocatalytic oxidation of 5-fluorouracil and cyclophosphamide via UV/TiO₂ in an aqueous environment, *Water research*, **48**, pp.559-568.
- 147) Lutterbeck, C. A., Machado, Ê. L., Kümmerer, K.; 2015, Photodegradation of the antineoplastic cyclophosphamide: a comparative study of the efficiencies of UV/H₂O₂, UV/Fe²⁺/H₂O₂ and UV/TiO₂ processes, *Chemosphere*, **120**, pp.538-546.
- 148) Im, J. K., Son, H. S., Kang, Y. M., Zoh, K. D.; 2012, Carbamazepine degradation by photolysis and titanium dioxide photocatalysis, *Water environment research*, **84**(7), pp.554-561.
- 149) Martínez, C. M. C. L., Fernández, M. I., Santaballa, J. A., Faria, J.; 2011, Kinetics and mechanism of aqueous degradation of carbamazepine by heterogeneous photocatalysis using nanocrystalline TiO₂, ZnO and multi-walled carbon nanotubes–anatase composites, *Applied Catalysis B: Environmental*, **102**(3-4), pp.563-571.
- 150) Yang, Liming, E. Yu Liya, Madhumita B. Ray.; 2008, Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis, *Water research*, **42**(13), pp.3480-3488.
- 151) Lalhriatpuia, C., Tiwari, D., Tiwari, A., Lee, S. M.; 2015, Immobilized Nanopillars-TiO₂ in the efficient removal of micro-pollutants from aqueous solutions: Physico-chemical studies, *Chemical Engineering Journal*, **281**, pp.782-792.
- 152) Safari, G. H., Hoseini, M., Seyedsalehi, M., Kamani, H., Jaafari, J., Mahvi, A. H.; 2015, Photocatalytic degradation of tetracycline using nanosized titanium dioxide in aqueous solution, *International Journal of Environmental Science and Technology*, **12**(2), pp.603-616.
- 153) Martínez, C., Fernández, M. I., Santaballa, J. A., & Faria, J.; 2011, Aqueous degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis using nanostructured materials, *Applied Catalysis B: Environmental*, **107**(1-2), pp.110-118.

- 154) Uyguner-Demirel, C. S., Birben, N. C., Bekbolet, M.; 2017, Elucidation of background organic matter matrix effect on photocatalytic treatment of contaminants using TiO₂: A review, *Catalysis today*, **284**, pp.202-214.
- 155) Weimin, X. I., Geissen, S. U.; 2001, Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration, *Water Research*, **35**(5), pp.1256-1262.
- 156) Thiruvengkatachari, R., Vigneswaran, S., Moon, I. S.; 2008, A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process (Journal Review), *Korean Journal of Chemical Engineering*, **25**(1), pp.64-72.
- 157) 平川力, 米良信昭, 佐野泰三, 根岸信彰, 竹内浩士; 2009, 光触媒による化学剤の分解, *Yakugaku Zasshi*, **129**(1), pp.71-92.
- 158) 落合剛, 藤嶋昭; 2016, 酸化チタン光触媒の応用に関する近年の動向と将来展望, *色材協会誌*, **89**(1), pp.6-10.
- 159) Zheng, X., Shen, Z. P., Shi, L., Cheng, R., Yuan, D. H.; 2017, Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water treatment: configurations and influencing factors, *Catalysts*, **7**(8), pp.224.
- 160) 松田実, 関浩子, 中村知彦, 北垣寛; 1998, 酸化チタン光触媒の薄膜化に関する研究, *京都府中小企業技術センター技法*, **26**, pp.74-78.
- 161) 株式会社共栄美装; 2020, ガラスや鏡の曇り止めはお任せください～光触媒のコーティング～, <https://www.kyoeibiso.com/news/104444.html>, (最終アクセス日:2020/09/17).
- 162) TOTO; 不明, TOTO の環境浄化技術「ハイドロテクト」, <https://jp.toto.com/products/hydro/jp/>, (最終アクセス日:2020/09/17).
- 163) Mozia, s.; 2010, Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review, *Separation and Purification Technology*, **73**(2), pp.71-91.
- 164) Ollis, D. F.; 2003, Integrating photocatalysis and membrane technologies for water treatment, *Annals of the New York Academy of Sciences*, **984**(1), pp.65-84.
- 165) Chin, S. S., Chiang, K., Fane, A. G.; 2006, The stability of polymeric membranes in a TiO₂ photocatalysis process, *Journal of Membrane Science*, **275**(1-2), pp.202-211.
- 166) 大谷文章; 2005, 光触媒標準研究法, 東京図書.
- 167) ダイセン・メンブレン・システムズ株式会社; 不明, 水処理に関する用語集, <https://daicen.com/glossary/ha.html>, (最終アクセス日 2020/08/26).
- 168) 山村寛, 木村克輝, 渡辺義公; 2005, 河川水 UF 膜ろ過における不可逆的膜ファウリングの原因物質, *衛生工学シンポジウム論文集*, **13**, pp.227-230.
- 169) 山村寛, 木村克輝, 渡辺義公; 2004, 起源を異にする溶存有機物による不可逆的膜ファウリング, *環境工学研究論文集*, **41**, pp.257-267.
- 170) 三好太郎, 成瀬拓朗, 大給理江, 木村克輝, 渡辺義公; 2008, 都市下水処理を行う MBR における膜ファウリング物質の起源, *水環境学会誌*, **31**(9), pp.541-548.
- 171) 木村克輝; 2010, 用排水処理を行う高分子膜における膜ファウリング, *第 59 回高分子討論会*, pp.4668-4668.
- 172) KANG, Guo-dong. CAO, Yi-ming; 2012, Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: a review, *Water research*, **46**(3), pp.584-600.
- 173) 木村克輝; 2012, 膜ファウリングの原因となる糖・タンパク質, *膜*, **37**(5), pp.230-234.
- 174) 木村尚史; 1981, 逆浸透膜の性能評価法, *膜*, **6**(3), pp.83-89.

- 175) 深川勝之, 原田利男, 竹内正美, 村上定瞭, 中西弘; 1992. 膜分離活性汚泥法における限外ろ過膜の目詰まり物質に関する研究, *衛生工学研究論文集*, **28**(0), pp.125-130.
- 176) Yamato, N., Kimura, K., Miyoshi, T., Watanabe, Y; 2006, Difference in membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs) caused by membrane polymer materials, *Journal of Membrane Science*, **280**(1-2), pp.911-919.
- 177) 田中良平, 勇有弥, 鈴木祐麻, 新苗正和; 2016, ポリアミド系複合逆浸透膜の膜性能にフミン酸によるファウリングが与える影響, *Journal of MMIJ*, **132**(8), pp.123-128.
- 178) DREWS, Anja; 2010, Membrane fouling in membrane bioreactors—characterisation, contradictions, cause and cures, *Journal of membrane science*, **363**(1-2), pp.1-28.
- 179) 山村寛, 木村克輝・渡辺義公; 2004, 溶存有機物質が膜ファウリングの進行に及ぼす影響, *第38回日本水環境学会年会講演集*, **41**(29), p318
- 180) 山村寛, 前田智宏, 木村克輝, 渡辺義公; 2007, MF 膜ろ過における物理的に不可逆的な膜ファウリングの前凝集処理による抑制, *環境工学研究論文集*, **44**, pp.135-141.
- 181) 明電舎, 不明, セラミック平膜システム, http://www.meidensha.co.jp/products/water/prod_06/prod_06_01/index.html, (最終アクセス日 2020/08/26).
- 182) 千代田化工建設株式会社; 不明, 化学工学資料, http://chemeng.in.coocan.jp/memb/m_ana6.html, (最終アクセス日 : 2020/08/26) .
- 183) 明電舎株式会社; 2014, セラミック平膜を用いた膜分離活性汚泥法の基礎開発, *明電時報*, **343**(2), https://www.meidensha.co.jp/rd/rd_01/rd_01_02/rd_01_02_16/rd_01_02_16_01/_icsFiles/afieldfile/2015/02/03/article-201402-0019.pdf, (最終アクセス日 : 2020/08/26) .
- 184) Herrmann, J. M.; 1999, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today*, **53**(1), pp.115-129.
- 185) 住吉栄作, 山口貴大, 山本清司, 伊藤一秀, 2016, 光触媒反応による室内汚染物質濃度低減性能の数理モデル化と数値予測, *空気調和・衛生工学会 論文集*, **41**(229), pp.35-45.
- 186) ĆURKOVIĆ, Lidija, LJUBAS, Davor, JURETIĆ, Hrvoje; 2010, Photocatalytic decolorization kinetics of diazo dye Congo Red aqueous solution by UV/TiO₂ nanoparticles, *Reaction kinetics, mechanisms and catalysis*, **99**(1), pp.201-208.
- 187) TANG, Walter Z, AN, Huren; 1995, Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of acid blue 40 by TiO₂/UV in aqueous solution, *Chemosphere*, **31**(9), pp.4171-4183.
- 188) 阿部俊彦, 今泉圭隆, 片山浩之, 大瀧雅寛, 大垣眞一郎, 松谷浩, 高崎新一, 2001, 水処理における薄膜状固定化光触媒の反応特性に関する研究, *水環境学会誌*, **24**(8), pp.530-545.
- 189) 安井宣仁, 神子直之; 2006, 回分式反応装置における有機物の光触媒分解のモデル化に関する研究. *環境工学研究論文集*, **43**, pp.367-372.
- 190) 佐藤真理; 2009, サトシンの光触媒のページ, 不均一系光触媒反応 I, <http://satoshin.web.fc2.com/photocat/note2.html#C7>, (最終アクセス日 : 2020/09/18).
- 191) Ollis, D. F.; 2005, Kinetics of liquid phase photocatalyzed reactions: an illuminating approach, *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**(6), pp.2439-2444.
- 192) Kim, Jungwon, Chul Wee Lee, Wonyong Choi; 2010, Platinized WO₃ as an environmental photocatalyst that generates OH radicals under visible light, *Environmental science & technology*, **44**(17) pp.6849-6854.

- 193) Choi, Wonyong, Andreas Termin, R. Michael.; 1994, Hoffmann. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics, *Journal of Physical Chemistry*, **98**(51), pp. 13669-13679.
- 194) Banerjee, S., Pillai, S. C., Falaras, P., O'shea, K. E., Byrne, J. A., Dionysiou, D. D.; 2014, New insights into the mechanism of visible light photocatalysis, *The journal of physical chemistry letters*, **5**(15), pp.2543-2554.
- 195) Benotti, M. J., Stanford, B. D., Wert, E. C., Snyder, S. A.; 2009, Evaluation of a photocatalytic reactor membrane pilot system for the removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water, *Water research*, **43**(6), pp.1513-1522.
- 196) 渡部俊也, 砂田香矢乃, 橋本和仁; 1999, 酸化チタンの光触媒反応を利用した抗菌作用, *無機マテリアル*, **6**(283), pp.532-540.
- 197) 入江寛, 橋本和仁; 2002, 光触媒技術の現状と今後の展開, *まてりあ*, **41**(4), pp.242-246.
- 198) 谷崎定二, 橋本昭雄, 松岡靖史, 石川精一, 花田喜文, 門上希和夫, 篠原亮太; 2005, 高性能型酸化チタンを用いた水道水中有機物の光分解, *環境化学*, **15**(4), pp.847-853.
- 199) 橋本和仁, 入江寛; 2004, 酸化チタン表面の光誘起親水化反応, *表面科学*, **25**(5), pp.252-259.
- 200) 橋本和仁, 石橋賢一, 藤嶋昭; 1997, 微弱光下の光触媒反応, *レーザー研究*, **25**(6), pp.405-410.
- 201) 下吹越光秀; 1999, 光触媒膜の新展開 光触媒の超親水性 理論と応用, *表面技術*, **50**(3), pp.247-250.
- 202) 小林智美, 小栗和也, 岩瀬満雄, 西義武, 2005, アナターゼ型酸化チタン薄膜の紫外線で発現する光誘起親水性に関する研究, *日本金属学会誌*, **69**(11), pp.1026-1030.

第3章 TiO₂を保持・回収可能なTiO₂層/セラミック平膜処理システムの構築とUV/TiO₂懸濁におけるPPCPsの処理特性の把握

3.1 はじめに

本章では、UV/TiO₂層/セラミック平膜ろ過処理システムのTiO₂層の効果を評価するために、実験装置の作成方法、光源やUV照射強度の設定方法をはじめに述べた。また、光触媒反応による・OHの生成効率の評価方法、PPCPsの処理効率の評価方法、その他の水質項目の分析方法について解説した。最後に、既存研究で報告の多いUV/TiO₂懸濁系にて実験を行い、・OHの生成効率とPPCPsの処理特性の基礎的な特徴について考察した。

3.2 TiO₂層/セラミック平膜型実験装置の作成方法

TiO₂を保持・回収可能なTiO₂層/セラミック平膜の実験装置を作成するために、膜によるTiO₂の固液分離の検討を行った。はじめに、液相中のTiO₂ (P25：アナターゼ対ルチル比3：1、粒径サイズ：20 nm, Evonic社)の凝集サイズを把握することで、TiO₂の固液分離に最適な膜孔径の選定を行った。TiO₂層は、セラミック平膜を吸引ろ過することで形成させるため、セラミック平膜上のTiO₂粒子の集積密度が大きい場合には、膜詰まりの発生が懸念される。そのことから、TiO₂粒子の集積密度と膜間差圧の関係についても調査を行った。

3.2.1 液相中のTiO₂の凝集サイズ

pH自動コントローラーとH₂SO₄、NaOHを用いて、純水のpH(2.87, 4.53, 5.69, 6.55, 6.77, 7.33, 8.54, 10.45, 12.00)を調整後、TiO₂ 0.03 gを添加することで、pHの異なるTiO₂懸濁溶液をそれぞれ調整した。各TiO₂懸濁溶液のTiO₂の凝集サイズは、粒度分布計Zetasizer Nano ZS(Malvern製)を用いて測定し、TiO₂の凝集サイズの直径が220~6439 nmの範囲を示した(図3-1)。従って、pH2.87~12.00におけるTiO₂の最小凝集サイズ(pH2.87とpH5.69)は220 nmであることが確認された。このことから、pH2.87~12.00におけるTiO₂懸濁溶液のTiO₂は、膜孔径100 nmである精密ろ過膜(Microfiltration Membrane: MF膜)で固液分離で

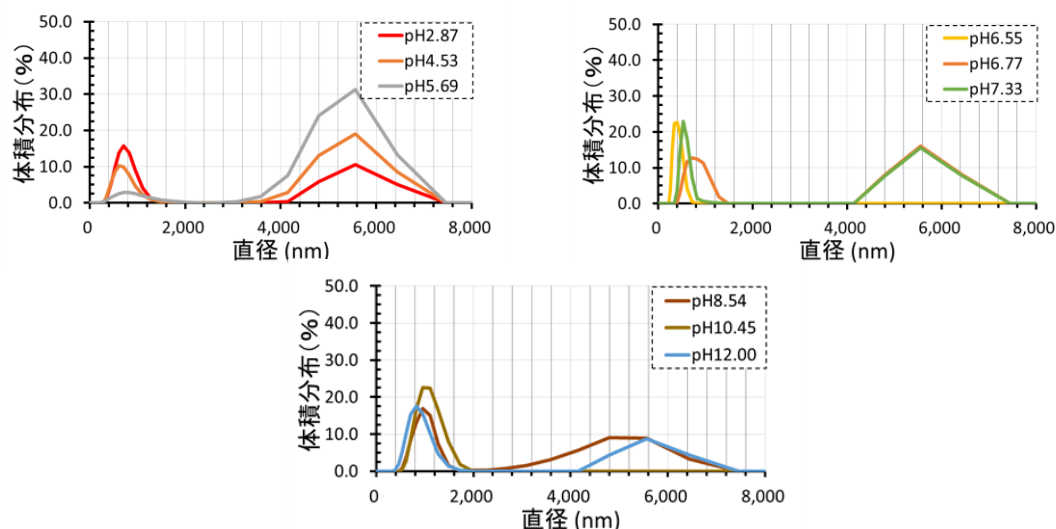
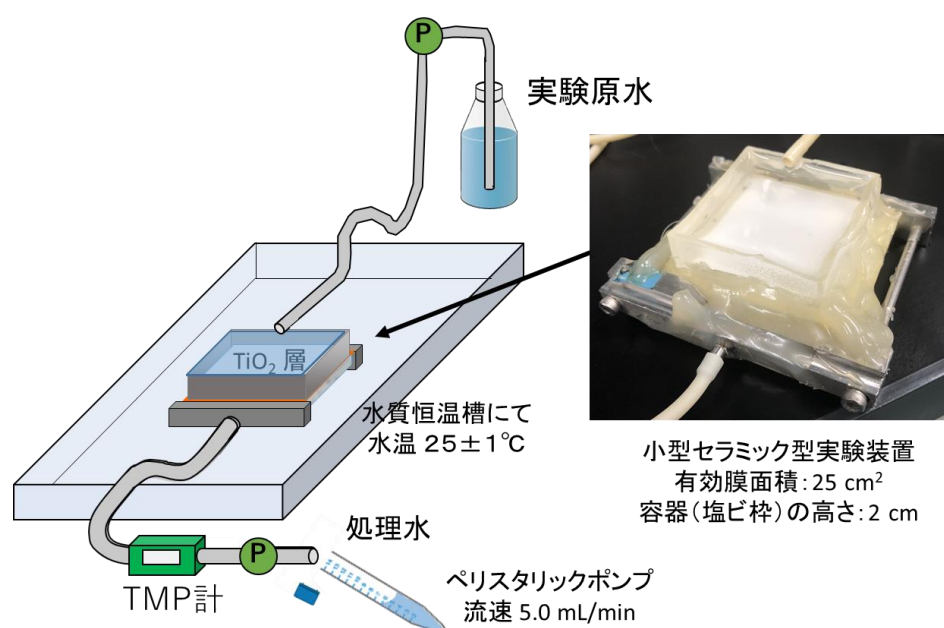


図3-1 pH2.87~12.00における液相中のTiO₂の凝集サイズ

きることが明らかになった。

3.2.2 セラミック平膜型反応器の作成方法

セラミック平膜上(膜孔径 0.1 μm 、MF 膜、明電舎製)に塩化ビニル製の枠 (高さ 2.0 cm) を上面にホットボンドにて接着し、有効膜面積 25.0 cm^2 (5.0 $\text{cm}\times 5.0 \text{cm}$) となるように成型し、ペリスタリックポンプ (SJ-1211II-H, アトー製) により実験原水を下向流で吸引ろ過できるようにした (図 3-2)。また、セラミック平膜型反応器は実験開始前に純水に浸漬させた後、 N_2 ガスによる圧力封入試験を行い、反応器内からのリークが発生しなかったものを本研究に用いた。膜間差圧 (TMP: Trans Membrane Pressure : TMP) の測定には、デジタル圧力計 (長野計器 株式会社製) を使用した。



3.2.3 TiO_2 層の形成方法、 TiO_2 層の集積密度の検討

TiO_2 を超純水 (Milli-Q 水) に懸濁させた溶液を、セラミック平膜上の塩化ビニル製の枠内に注いだ。その後、実験開始までペリスタリックポンプにて吸引ろ過を行い、 TiO_2 ケーキ層 (TiO_2 層) を形成させた。 TiO_2 層の最適な集積密度の検討では、はじめに TiO_2 0.005, 0.010, 0.030, 0.050, 0.100, 0.500, 1.000 g をそれぞれ超純水 (Milli-Q 水) 50 mL に懸濁させた。その後、その TiO_2 懸濁溶液をセラミック平膜上の塩化ビニル製の枠内に注ぎ、処理水側のチューブをセラミック平膜上に設置して、ろ過流速 5.0 mL/min (流束 2.9 $\text{m}^3/(\text{m}^2/\text{日})$) の条件下で 60 分間の TiO_2 懸濁溶液を循環させた。 TiO_2 層の集積密度の違い (2, 4, 12, 20, 40, 200, 400 g/m^2) による膜詰まりの影響を評価するために、デジタル圧力計 (長野計器製) を用いて、 TiO_2 層/セラミック平膜ろ過の TMP を測定した (図 3-3)。それらの TMP の結果は、 TiO_2 層の集積密度 2~20 g/m^2 の範囲では、概ね同じ TMP の値 (14 kPa 付近) を示し、 TiO_2 層の集積密度の違いによる変化は確認されなかった。しかしながら、 TiO_2 層の集積密度 40, 200, 400

g/m²における TMP の値は、それぞれ 19, 67, 96 kPa と増加し、TiO₂層の集積密度 400 g/m²では、ペリスタリックポンプにて 5.0 mL/min で膜ろ過することができなかつた。従つて、TiO₂層の集積密度 20 g/m²を越えると、膜ろ過するのに多くのエネルギーが必要となることが明らかになつた。

次に、実験開始 60 分前と実験開始 0 分のセラミック平膜上の塩化ビニル製の枠内の上澄水の光学密度及び 0 分時の光学密度を測定し、TiO₂粒子がセラミック平膜上に TiO₂層として形成できているのかを確認した (図 3-4)。光学密度の測定には、紫外可視分光光度計 Aqualog (HORIBA 製)を使用した。なお、TiO₂による反射・散乱の影響で吸光度の値が得られなかつた吸収波長は、未検出 (N.D.) として表示した。

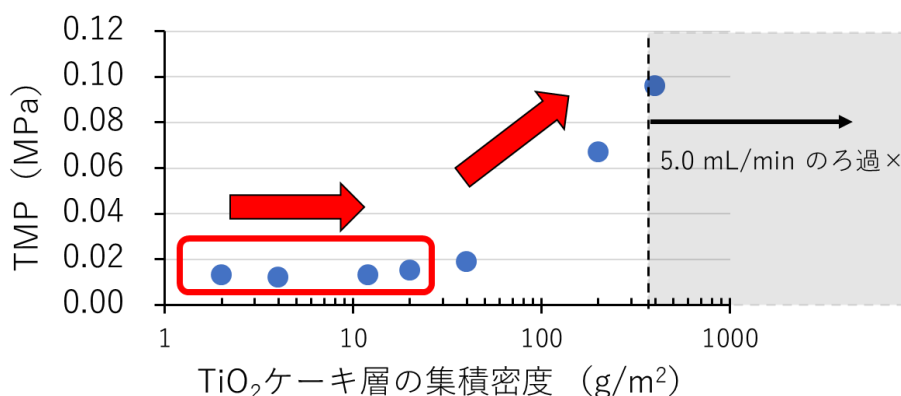


図 3-3 TiO₂層の集積密度と TMP の関係

- 実験開始60分前のセラミック平膜上の塩化ビニル製の枠内の上澄液
- 実験開始0分のセラミック平膜上の塩化ビニル製の枠内の上澄液
- ◆ 実験開始0分の処理水

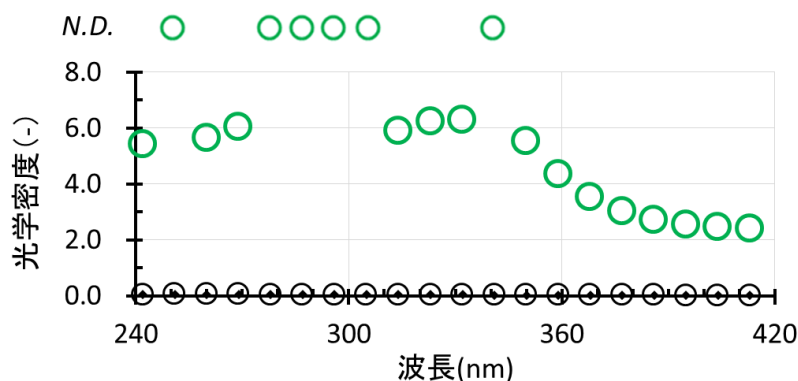


図 3-4 塩化ビニル製の枠内と処理水における TiO₂の光学密度

3.3 UV/TiO₂層/セラミック平膜の実験装置の作成方法

第2章で述べたように、UV 照射によって TiO₂から生成される・OHの生成効率は、TiO₂に照射される UV の“照射波長”と“照射強度”、TiO₂の“吸収波長”と“吸光度”によって変動する。そこで、本節では TiO₂の吸収スペクトルを測定することで・OHを効率良く生成できる照射波長と UV 照射強度を推察し、・OHの生成効率に最適な光源を選定した。そして、

その光源と TiO₂ 層を形成させたセラミック平膜型反応器を組合せて、UV/TiO₂ 層/セラミック平膜ろ過の処理システムを構築した。なお、本節では、TiO₂ 層上の UV 照射強度を推算する手法についても解説する。

3.3.1 TiO₂ の吸収スペクトルに基づく最適な光源の選定

TiO₂ の吸収波長は、一般的に 415 nm 以下とされているが、どの照射波長が効率良く UV を吸収できるのかは十分に明らかになっていない。この理由の 1 つとして、TiO₂ が水に溶解せず、光の散乱や反射の性質も有していることが原因として挙げられる。そのため、吸光度計によって直接 TiO₂ 懸濁溶液を測定した場合には、図 3-5 上) のように TiO₂ の吸収スペクトルを正しく測定することができず、吸収・散乱・反射を含んだ光学密度として表記されることが多い^{1,2)}。そこで本研究では、光ファイバー分光計 AvaSpec 2048 (AVANTES 社) を用いて TiO₂ の拡散反射スペクトルを測定し、Kubelka-Munk 変換により理論的に吸光スペクトルを把握した (図 3-5 下)。その結果、本実験で用いた TiO₂ は、420 nm 以下の UV 光を吸収でき、420 nm から 320 nm に近づくにつれて、光学密度が著しく高くなることが確認された。また、TiO₂ の吸収波長 320 nm から 250 nm 付近においては、緩やかに光学密度が上

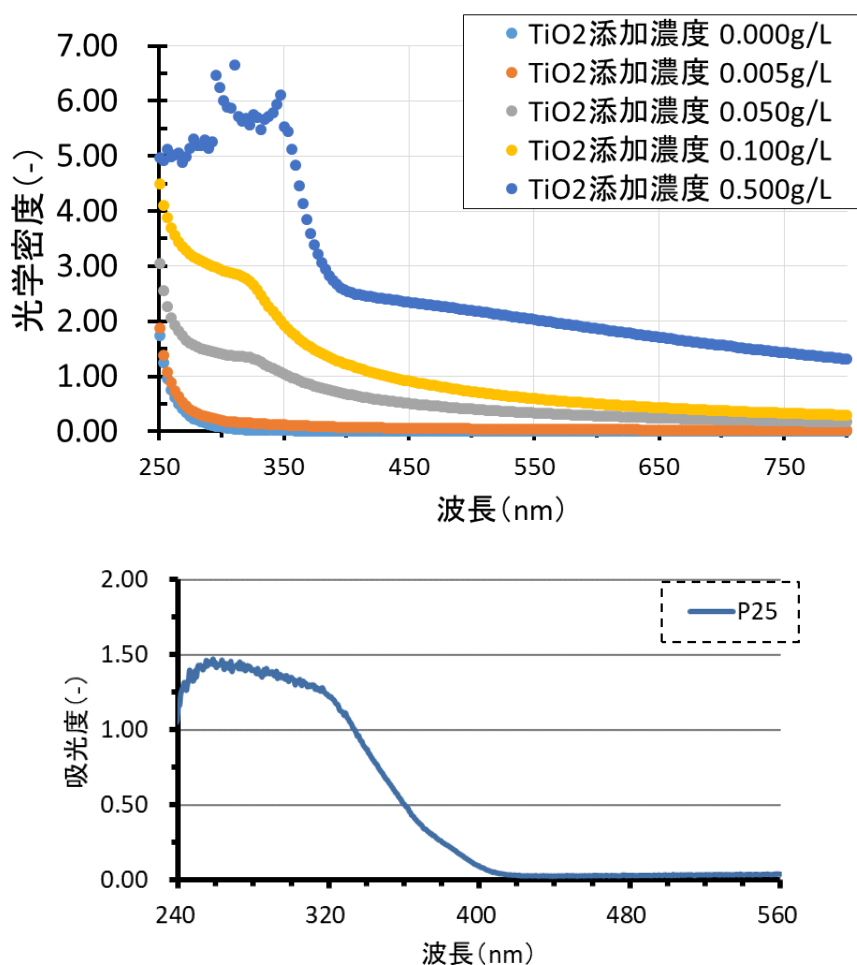


図 3-5 上) 異なる TiO₂ 添加濃度における液相中の TiO₂ の光学密度
下) Kubelka-Munk 変換による TiO₂ (P25) の吸収スペクトル

昇し、1.25~1.50 と高い値を示した。このことから、本研究では、下水処理分野で UV 消毒として広く取り扱われている主波長 254 nm の低圧水銀ランプ (UV254) を本研究に用いることとした。

3.3.2 UV/TiO₂層/セラミック平膜の実験装置および実験条件

UV/TiO₂層/セラミック平膜の実験装置の概略図を図 3-6 に示す。本節 3.2.3 にて作成した TiO₂層/セラミック平膜型反応器に、ペレスタリックポンプ (SJ-1211II-H アトー製) を用いて実験原水をろ過流速 5.0 mL/min において下向流でデッドエンドろ過した。恒温装置により、実験原水および実験装置内を 25±1°C の条件で実験を行った。光源として主波長 254 nm の低圧水銀ランプ UV254 (QCGL4W-21, 岩崎電気株式会社) を 4 本用いて有効膜面に均一な照射強度で照射されるように設置した。また、照射強度を安定させるために実験開始 30 分前から予備点灯を行ったものを使用した。実験原水には、本節 3.4, 3.5 で紹介する DMSO 実験原水、PPCPs 実験原水 (純水系または下水処理水系)、粒子の影響を取り除いた下水処理水を用いた。

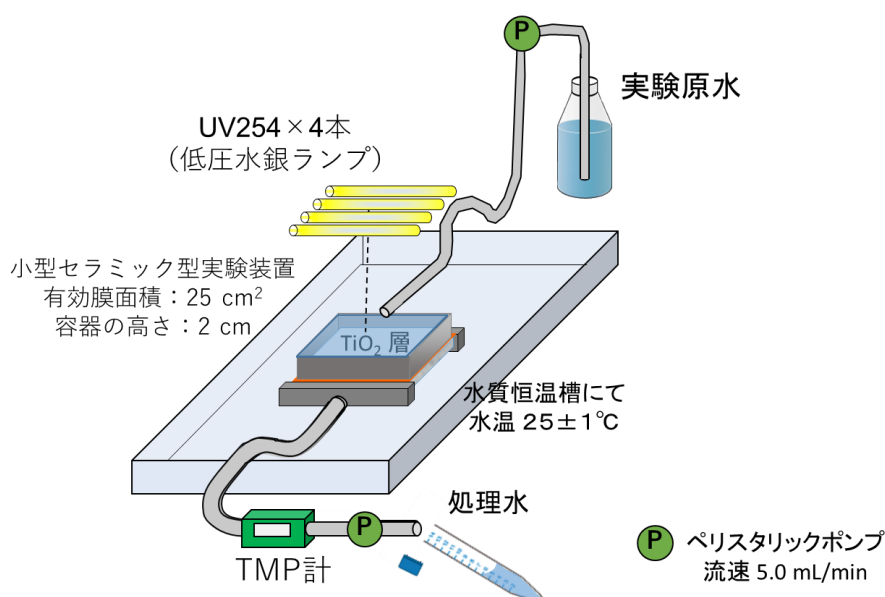


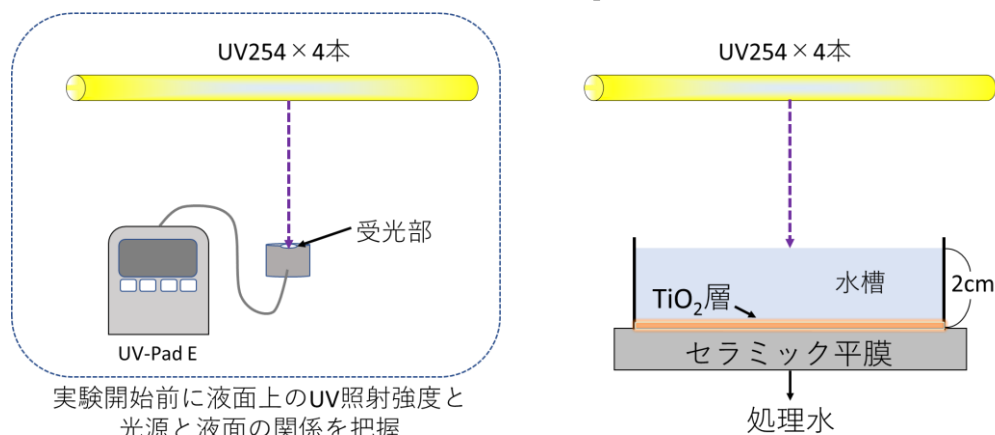
図 3-6 UV/TiO₂層/セラミック平膜の実験装置の概略図

3.3.3 水面および TiO₂層上の UV 照射強度の測定方法

水面および TiO₂層上の UV 照射強度は、UV ランプと反応器との距離を変動させることで調整した。TiO₂層上の UV 照射強度は以下の方法で算出した (図 3-7)。UV ランプから反応器の水槽水面までの距離 2.0、3.2、3.9、4.6、7.0、10.2、15.0、17.5、20.0、25.5、28.0 cm に応じた水槽水面の UV 照射強度を UV-PadE (アルゴ社) で測定した (図 3-8)。その結果、図 3-9 に示すように、UV ランプから反応器の水槽水面までの距離に応じて、水槽水面の UV 照射強度は、それぞれ 9.83、8.72、7.92、7.07、5.38、3.57、1.87、1.67、1.46、0.87、0.63 mW/cm² の値を示し、係数 11.4 と変数 -0.105 の指数関数に従うことが確認された。このことから、第 4 章から第 6 章では、光源の UV 照射強度と上記の関数に用いて、水槽水面の UV 照射強度

を推算した。

<TiO₂層/セラミック平膜型反応器の断面図>



実験開始前に液面上のUV照射強度と光源と液面の関係を把握

図 3-7 UV254 と UV-PadE の受光部の距離から液面上の UV 照射強度を推算する方法

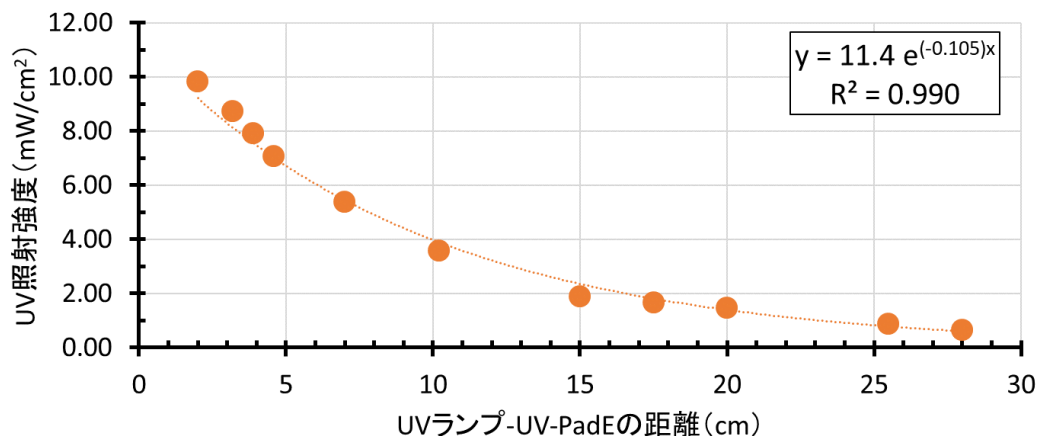


図 3-8 UV254 と UV-PadE の受光部の距離と UV 照射強度の関係性

次に、TiO₂層上の UV 照射強度を算出方法について述べる。本節 3.4 及び 3.5 の各実験原水の 1cm 当たり波長 254 nm の吸光度を測定し、その溶液の吸光度を A とし、透過率を T としたとき、Lambert-beer の法則から吸光度と透過率との関係は次式 3-1 のように示される。

$$A = 2 - \log_{10} T \quad \text{式 (3-1)}$$

この式 3-1 と吸光度から水層内の 1 cm 当たりの透過率を算出した。これらの値と TiO₂層から液面までの距離が 2.0 cm であることから、第 4～6 章では、以下の式 3-2 を用いて、TiO₂層上の UV 照射強度を算出した。

$$\begin{aligned} & \text{TiO}_2\text{層上の UV 照射強度 (mW/cm}^2\text{)} \\ & = \text{膜の水槽水面の照射強度} \times (\text{1 cm 当たりの透過率})^2 \end{aligned} \quad \text{式 (3-2)}$$

3.4 UV254 を用いた光触媒の水質浄化性能の評価方法

TiO₂の光触媒反応による・OHの生成効率の効果を把握するために、JIS R 1704 のジメチルスルホキシド (Dimethyl sulfoxide : DMSO) 法を参考にした³⁾。DMSO 法では、DMSO の光分解の影響が小さい光源を選定する必要があり、ブラックライト(照射波長 365~380 nm)を使用することを推奨している。しかし、本節 3.3.1 にて、ブラックライトよりも短波長である UV254 を用いた方が TiO₂ の UV 光の吸収効率が高いことが明らかになった。そこで、UV254 による DMSO の光分解性を確かめるために、DMSO の UV 吸収スペクトルを測定した。また、本節では、JIS R 1704 の DMSO 法による・OHの生成モル濃度の推算方法と、評価物質である DMSO とその分解生成物であるメタンスルホン酸(Methanesulfonic acid:MSA)、硫酸イオン (Sulfate ion : SO₄²⁻) の分析方法についても解説する。

3.4.1 DMSO 実験原水の調整

本実験で用いた DMSO 実験原水は、JIS R 1704³⁾を参考に、DMSO 10 mg を 1000 mL の純水に溶解したもの (DMSO 濃度 : 10 mg/L) を使用した。デジタル pH コントローラー (日伸理化社) と NaOH、H₂SO₄ を用いて、DMSO 実験原水の pH を 6.5 に調整した。調製後、直ちに使用しないものは密栓して遮光し、5 °C の温度で保存した。

3.4.2 DMSO の吸収スペクトル

DMSO の吸収スペクトルを測定するために、水中溶存有機物蛍光測定装置 Aqualog (HORIBA 製) を用いて、DMSO (10 mg/L) の吸光度を測定した (図 3-9)。その結果を以下に示す。

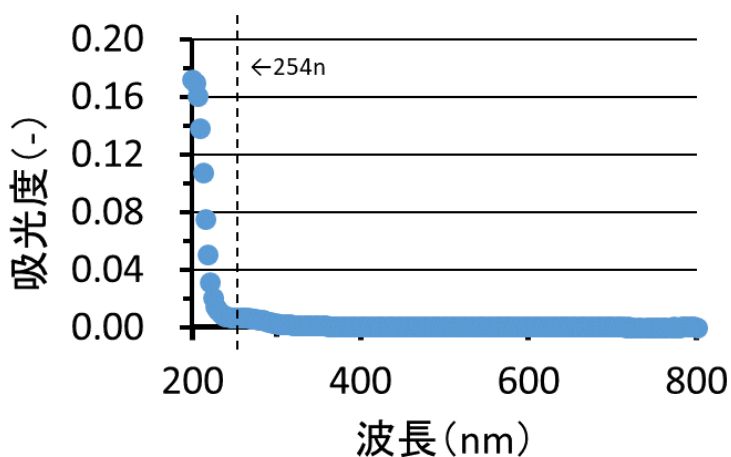
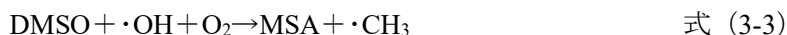


図 3-9 DMSO 実験原水中の DMSO の吸光度

DMSO の吸光度は、吸収波長 233 nm から 800 nm まで 0.01 以下の値を示した。吸収波長 200 nm から 233 nm では、短波長になるにつれて、吸光度 0.16 (透過率 : 67%) まで著しく高くなることが確認された。このことから、UV254 による DMSO の光分解性は、極めて小さくなることが推察された。

3.4.3 ・OHの生成濃度の推算方法

DMSO法による・OHの生成モル濃度は、下記の化学反応式3-3に示すように、DMSOまたはMSAのモル当量と・OHのモル当量が等しくなることから、DMSOまたはMSAの分子量(78.13, 96.10 g/mol)を換算して、・OHのモル濃度を推算することができる。



分解生成物であるMSAは、DMSOがほとんど存在しない場合、MSAと・OHの反応が進み、 SO_4^{2-} を生成することが報告されている³⁾。そこで本研究では、式3-3が成立するのか確かめるために、DMSO、MSA、 SO_4^{2-} をそれぞれGC-MS、LC-MS/MS、イオンクロマトグラフィーにて定量分析を行い、それらのモル濃度を把握し、・OHのモル濃度を推算した。以下に、DMSOのUV吸収スペクトルとDMSO、MSA、 SO_4^{2-} の分析条件について説明する。

3.4.4 GC-MSによるDMSOの分析条件

DMSOの測定には、ガスクロマトグラフィー質量分析計:GC-MS(Varian社)を用いて測定を行った。本実験で用いられたDMSOは、純水に添加して各実験を行ったため、実験原水および処理水中のDMSOは採水後、直ちに前処理を行い、GC-MSで分析を行った。前処理では、試料3 mLにDMSO-d6(100 mg/L)300 μL 添加した後、コンディショニングおよび通水済みのInertSep AC(ジーエルサイエンス社)にて試料を通水した。Milli-Qにて十分共洗いを行ったあとに、減圧を1時間して水分を取除いた。減圧後にGC-MS用のEtOH 3 mLにて抽出を行い、インジェクションバイアルに移した試料800 μL に内部標準物質トルエン-d8 200 μL を添加し、GC-MSで分析した。定量には、絶対検量線法^{4,5)}と内部標準法^{4,5)}を用いて、試料の濃度を測定した。DMSOの検出下限値は0.01 mg/L程度であったことから、検量線には、DMSOの濃度が0.10、0.25、0.50、1.00、5.00、10.00 mg/Lとなるように調整し、GC-MSで分析を行った。以下に、GC-MSの測定条件および検量線の調整方法を示す(表3-1、表3-2)。

表 3-1 GC-MS の測定条件

分析装置	GC-300V、MS-450V
カラム流量	1 mL/min
分析カラム	VF-624(60 m×0.25 mm, 1.4 μm)
カラム温度	60°C(1 min)→180°C(10°C/min)→280°C(15°C/min)
注入口温度	170°C
注入量	1 μL
注入方法	スプリットレス
インターフェイス温度	230°C
イオン化法	EI法
モニターイオン	DMSO:63(定量), 78(確認)、DMSO-d6:66(定量), 84(確認)

表 3-2 検量線の調整方法

標準物質濃度 (mg/L)	10	5	1	0.5	0.25	0.1
Stock100ppm/1ppmの 分取量 (μL)	100ppm 100	100ppm 50	100ppm 10	1ppm 500	1ppm 250	1ppm 100
+						
EtOH (μL)	600	650	690	200	450	600
+						
サロゲート添加量 100mg/L (μL)	100	100	100	100	100	100
+						
内標の添加量1PPM (μL)	200	200	200	200	200	200
=						
合計容量 (μL)	1000	1000	1000	1000	1000	1000

3.4.5 LC-MS/MS による MSA の分析条件

MSA の測定には、液体クロマトグラフタンデム質量分析計:LC-MS/MS{UPLC(AQUITY, Waters)、MS/MS(Quattro micro API, Waters)}を用いて測定を行った。本研究の測定対象である MSA は、純水に DMSO を添加して各処理実験を行ったため、処理水中の MSA は採水後、直ちに LC-MS/MS で分析を行った。定量には、絶対検量線法^{4,5)}を用いて、試料の濃度を測定した。MSA の検出下限値は 0.1 μg/L 程度であったことから、検量線には、MSA の濃度が 1、10、100、1000、10000 μg/L になるように調製し、LC-MS/MS で分析を行った。以下に、LC-MS/MS の測定条件および検量線の調整方法を示す。(表 3-3, 表 3-4)。

表 3-3 MSA の測定条件

LC				MS/MS	
測定機器	Waters UPLC AQUITY			測定機器	Waters Quattro micro API
カラム	Waters AQUITY UPLC BEH C18 (2.1mmx100mm, 1.7μm)			イオン化法	Electrospray Ionization (ESI) Negative Ion
カラム温度	45°C			キャピラリー電圧	0.8 kV
流速	0.35 mL/min			ソース温度	150C
注入量	15 μL			脱溶媒ガス温度	450C
移動層	A: 98% H ₂ O, 2% MeOH, 0.1% FA B: 98% MeOH, 2% H ₂ O, 0.1% FA			脱溶媒ガス流量	600 L/hr
グラジエント	Time (min)	A (%)	B (%)	カラムガス流量	50 L/hr
	0.0	95.0	5.0	モニターイオン	95.00 > 79.90
	2.5	2.0	98.0	コーン電圧	40.0
	3.0	2.0	98.0	コリジョン電圧	15.0
	4.0	95.0	5.0		
	4.5	95.0	5.0		

表 3-4 検量線の調整方法

標準物質濃度 (μg/L)	10000	1000	100	10	1
MSA 標準溶液 100ppm/10ppm/1ppm の分取量 (μL)	100ppm	10ppm	1ppm	標準溶液 (100μg/L)	標準溶液 (10μg/L)
	100	100	100	100	100
+					
MeOH (μL)	900	900	900	900	900
=					
合計容量 (μL)	1000	1000	1000	1000	1000

3.4.6 イオンクロマトグラフィーによる SO₄²⁻の分析条件

SO₄²⁻の測定には、イオンクロマトグラフィー：Dionex Aquion IC (Thermo Fisher)を用いて測定を行った。本研究の測定対象である SO₄²⁻は、本節 3.4.4 および 3.4.5 と同様に、処理水中の SO₄²⁻は採水後、直ちにイオンクロマトグラフィーで分析を行った。定量には、絶対検量線法^{4,5)}を用いて、試料の濃度を測定した。SO₄²⁻の検出下限値は 3.0 mg/L 程度であったことから、検量線には、陰イオン混合標準溶液 1 (富士フィルム和光純薬)を用いて、SO₄²⁻の濃度が 5.0、10.0、25.0、50.0、100.0 mg/L になるように調製し、イオンクロマトグラフィーで分析を行った。以下に、イオンクロマトグラフィーの測定条件を示す。(表 3-5)。

表 3-5 H₂SO₄の測定条件

イオンクロマトグラフィー	
測定機器	Dionex Aquion IC
カラム	陰イオン交換カラム AC12A (4 mm x 200 mm)
ガードカラム	陰イオンガードカラム AG12A (4 mm x 50 mm)
カラム温度	35°C
流速	0.35 mL/min
サプレッサ	ADRS 4 mm
サプレッサの電流値	22 mA
トータル電導度	14.3 μS
注入量	15 μL
移動層	NaHCO ₃ 0.3 mM, Na ₂ CO ₃ 2.7 mM

3.5 PPCPs の濃度の測定方法

3.5.1 対象の PPCPs

本研究で対象にした54種のPPCPsは、薬効分類ごとに、鎮痛剤 (ステロイド系鎮痛剤、非ステロイド系鎮痛剤)、抗不整脈剤、抗菌薬 (キノロン系合成抗菌剤、ニューキノロン

系合成抗菌剤、サルファ剤合成抗菌剤)、抗生物質 (テトラサイクリン系抗生物質、マクロライド系抗生物質、農薬/動物薬抗生物質、クロラムフェニコール系抗生物質)、その他 (葉酸合成阻害薬、抗てんかん薬、抗真菌剤、殺菌消毒剤、精神病治療薬、気管支拡張剤、消化性潰瘍用剤、利尿剤、抗腫瘍薬、強心剤、高脂血症用剤、鎮痒剤、昆虫忌避剤、カルバドックス代謝物) として分類した。そのうち、azithromycin (Fluka)、levofloxacin (Fluka)、ciprofloxacin (MP Biomedicals)、fenoprofen (LKT)、metoprolol (LKT)、salbutamol (Tocris Bioscience)を除くPPCPsは、和光純薬から購入した。

PPCPs の物性や構造については、表 3-6 及び表 3-7、表 3-8 に示す。

表 3-6 対象物質の物性一覧表⁶⁾

No.	物質名	薬効分類	分子量	分子式		
1	acetaminophen	鎮痛剤	151.16	C8 H9 N O2		
2	antipyrine		188.23	C11 H12 N2 O		
3	diclofenac		319.14	C14 H11 Cl2 N O2		
4	isopropylantipyrine		230.31	C14 H18 N2 O		
5	fenoprofen		242.28	C15 H14 O3		
6	indomethacin		357.79	C19 H16 Cl N O4		
7	ketoprofen		254.29	C16 H14 O3		
8	mefenamic acid		241.29	C15 H15 N O2		
9	naproxen		230.26	C14 H14 O3		
10	atenolol	抗不整脈薬	266.34	C14 H22 N2 O3		
11	disopyramide		339.47	C21 H29 N3 O		
12	diltiazem		450.99	C22 H26 N2 O4 S		
13	dipyridamol		504.64	C24 H40 N8 O4		
14	metoprolol		267.37	C15 H25 N O3		
15	propranolol		295.81	C16 H21 N O2		
16	nalidixic acid	抗菌剤	キノロン系合成抗菌剤	232.24	C12 H12 N2 O3	
17	ciprofloxacin			ニューキノロン系合成抗菌剤	367.81	C17 H18 F N3 O3
18	enrofloxacin				359.40	C19 H22 F N3 O3
19	levofloxacin		361.37		C18 H20 F N3 O4	
20	norfloxacin		319.34		C16 H18 F N3 O3	
21	sulfadimethoxine		サルファ剤(合成抗菌剤)	310.33	C12 H14 N4 O4 S	
22	sulfadimidine			278.33	C12 H14 N4 O2 S	
23	sulfapyridine			249.29	C11 H11 N3 O2 S	
24	sulfathiazole			255.32	C9 H9 N3 O2 S2	
25	sulfamerazine			264.30	C11 H12 N4 O2 S	
26	sulfamethoxazole			253.28	C10 H11 N3 O3 S	
27	sulfamonomethoxine			298.32	C11 H12 N4 O3 S	
28	chlortetracycline		抗生物質	テトラサイクリン系抗生物質	478.89	C22 H23 Cl N2 O8
29	oxytetracycline				460.44	C22 H24 N2 O9
30	tetracycline	480.90			C22 H24 N2 O8	
31	azithromycin	マクロライド系抗生物質		749.00	C38 H72 N2 O12	
32	clarithromycin			747.97	C38 H69 N O13	
33	roxithromycin			837.07	C41 H76 N2 O15	
34	tylosin			916.10	C46 H77 N O17	
35	tiamulin	農薬/動物薬・抗生物質		493.76	C28 H47 N O4 S	
36	thiamphenicol	クロラムフェニコール系抗生物質		356.23	C12 H15 Cl2 N O5 S	
37	trimethoprim	その他		葉酸合成阻害剤	290.32	C14 H18 N4 O3
38	carbamazepine		抗てんかん薬	236.27	C15 H12 N2 O	
39	primidone		抗真菌剤	218.25	C12 H14 N2 O2	
40	griseofulvin		殺菌消毒剤	352.77	C17 H17 Cl O6	
41	triclocarban			315.58	C13 H9 Cl3 N2 O	
42	triclosan		消化性潰瘍用剤、精神病治療薬	289.54	C12 H7 Cl3 O2	
43	sulpiride			341.43	C15 H23 N3 O4 S	
44	salbutamol		気管支拡張剤	239.31	C13 H21 N O3	
45	theophylline		消化性潰瘍用剤	180.16	C7 H8 N4 O2	
46	pirenzepine			351.41	C19 H21 N5 O2	
47	furosemide		利尿剤	330.75	C12 H11 Cl N2 O5 S	
48	cyclophosphamide		抗腫瘍剤	261.08	C7 H15 Cl2 N2 O2 P	
49	caffeine		強心剤	194.19	C8 H10 N4 O2	
50	bezafibrate		高脂血症用剤	361.83	C19 H20 Cl N O4	
51	clofibric acid			214.65	C10 H11 Cl O3	
52	crotamiton		鎮痒剤	203.28	C13 H17 N O	
53	DEET ^α		昆虫忌避剤	191.27	C12 H17 N O	
54	2QCA ^β		カルバドックス代謝物	174.15	C9 H6 N2 O2	

^αDEET: *N,N*-diethyl-*m*-tolamide^β2QCA: 2-quinoxaline carboxylic acid

表 3-7 対象物質の構造式⁶⁾

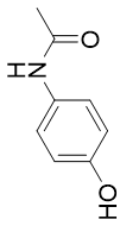
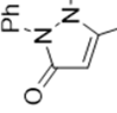
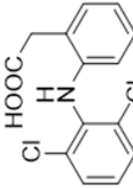
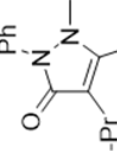
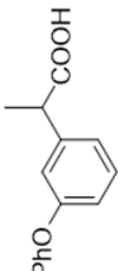
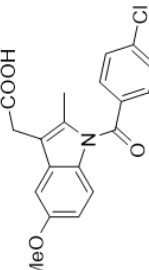
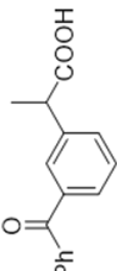
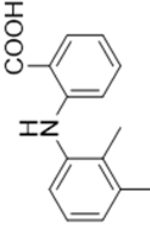
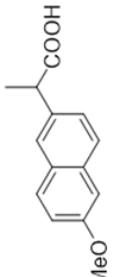
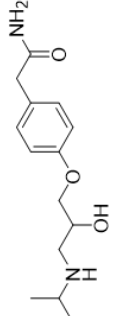
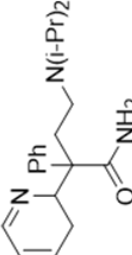
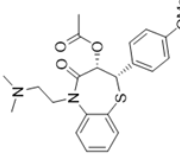
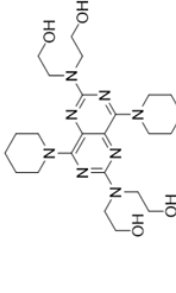
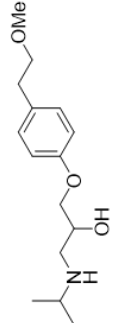
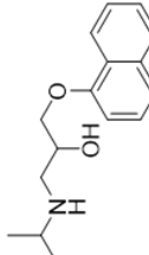
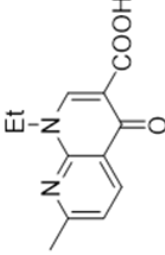
1	acetaminophen		2	antipyrene		3	diclofenac		4	isopropylantipyrene	
5	fenoprofen		6	indometacin		7	ketoprofen		8	mefenamic acid	
9	naproxen		10	atenolol		11	disopyramide		12	diltiazem	
13	dipyridamole		14	metoprolol		15	propranolol		16	nalidixic acid	

表 3-7 対象物質の構造式 (続き) ⁶⁾

17	ciprofloxacin		18	enrofloxacin		19	levofloxacin		20	norfloxacin	
21	sulfadimethoxine		22	sulfadimidine		23	sulfapyridine		24	sulfathiazole	
25	sulfamerazine		26	sulfamethoxazole		27	sulfamonomethoxine		28	chlortetracycline	
29	oxytetracycline		30	tetracycline		31	azithromycin		32	clarithromycin	

表 3-7 対象物質の構造式 (続き) ⁶⁾

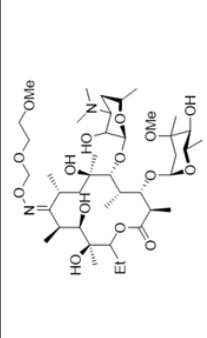
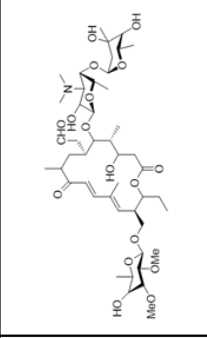
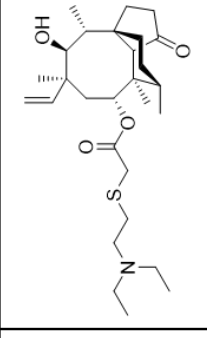
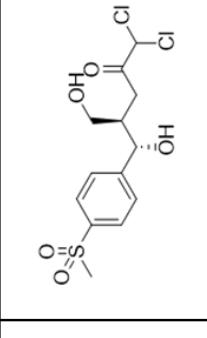
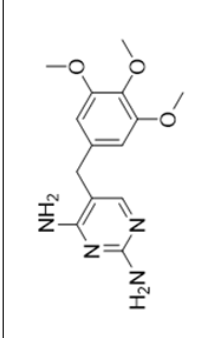
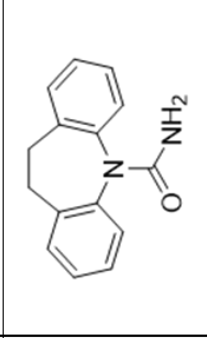
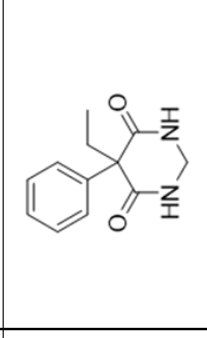
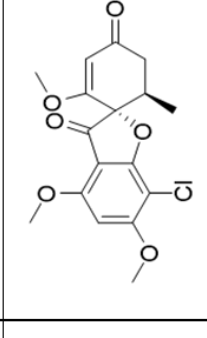
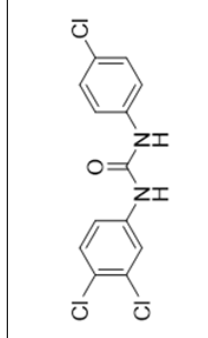
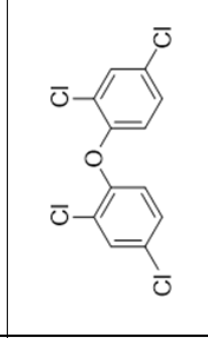
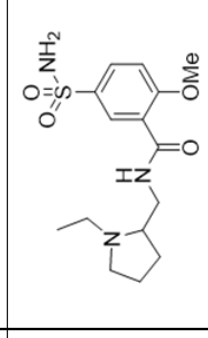
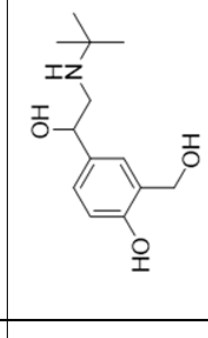
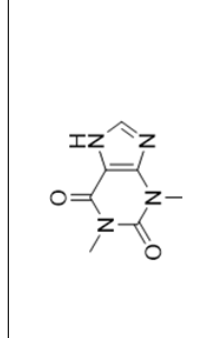
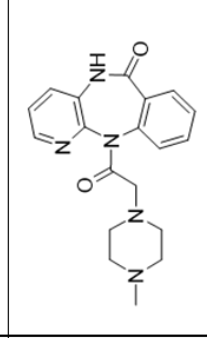
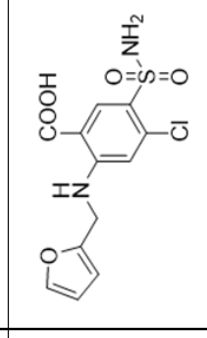
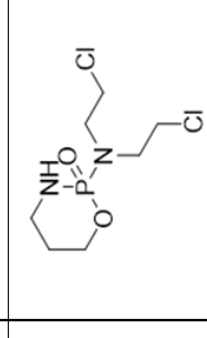
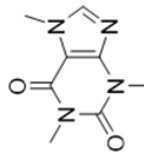
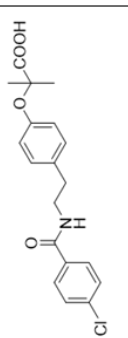
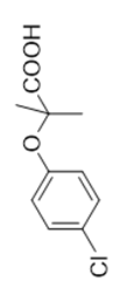
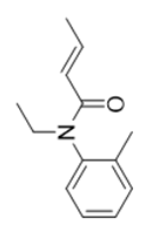
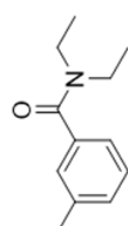
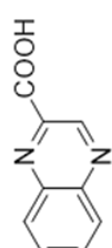
33	roxithromycin		34	tylosin		35	tiamulin		36	thiamphenicol	
37	trimethoprim		38	carbamazepine		39	primidone		40	griseofulvin	
41	trilocarban		42	triclosan		43	sulpiride		44	salbutamol	
45	theophylline		46	pirenzepine		47	furosemide		48	cyclophosphamide	

表 3-7 対象物質の構造式 (続き) ⁶⁾

49	caffeine		50	bezafibrate		51	clofibric acid		52	crotamiton	
53	DEET		54	2QCA							

【略称一覧】

Ph = フェニル基, Me = メチル基, i-Pr = 分岐鎖プロピル基

i-Bu = 分岐鎖ブチル基, n-Pr = 直鎖プロピル基, t-Bu = 3級ブチル基

表 3-8 対象物質の化学構造の特徴

No.	物質名	分子量	-F	-Cl	-Br	-I	-OH	-O-	-C=OO- エステル 結合	-CO- カルボニル基 (ケトン、アルデヒド)	-COOH カルボキシル基
1	acetaminophen	151.16	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	antipyrine	188.23	-	-	-	-	(1)	-	-	(1)	-
3	diclofenac	319.14	-	2	-	-	-	-	-	-	1
4	isopropylantipyrine	230.31	-	-	-	-	(1)	-	-	(1)	-
5	fenopufen	242.28	-	-	-	-	-	1	-	-	1
6	indomethacin	357.79	-	1	-	-	-	1	-	1	1
7	ketoprofen	254.29	-	-	-	-	-	-	-	1	1
8	mefenamic acid	241.29	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	naproxen	230.26	-	-	-	-	-	1	-	-	1
10	atenolol	266.34	-	-	-	-	-	-	1	-	-
11	disopyramide	339.47	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	diltiazem	450.99	-	-	-	-	-	1	1	1	-
13	dipyridamol	504.64	-	-	-	-	4	-	-	-	-
14	metoprolol	267.37	-	-	-	-	1	2	-	-	-
15	propranolol	295.81	-	-	-	-	1	1	-	-	-
16	nalidixic acid	232.24	-	-	-	-	-	-	-	-	1
17	ciprofloxacin	367.81	1	-	-	-	-	-	-	1	1
18	enrofloxacin	359.40	1	-	-	-	-	-	-	1	1
19	levofloxacin	361.37	1	-	-	-	-	1	-	1	1
20	norfloxacin	319.34	1	-	-	-	-	-	-	1	1
21	sulfadimethoxine	310.33	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	sulfadimidine	278.33	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23	sulfapyridine	249.29	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24	sulfathiazole	255.32	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25	sulfamerazine	264.30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26	sulfamethoxazole	253.28	-	-	-	-	-	-	-	-	-
27	sulfamonomethoxine	298.32	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28	chlortetracycline	478.89	-	1	-	-	4(3)	-	-	3(4)	-
29	oxytetracycline	460.44	-	-	-	-	4(3)	-	-	3(4)	-
30	tetracycline	480.90	-	-	-	-	4(3)	-	-	3(4)	-
31	azithromycin	749.00	-	-	-	-	5	5	1	-	-
32	clarithromycin	747.97	-	-	-	-	4	5	1	1	-
33	roxithromycin	837.07	-	-	-	-	4	7	1	-	-
34	tylosin	916.10	-	-	-	-	5	8	1	2	-
35	tiamulin	493.76	-	-	-	-	1	-	1	1	-
36	thiamphenicol	356.23	-	2	-	-	2	-	-	1	-
37	trimethoprim	290.32	-	-	-	-	-	3	-	-	-
38	carbamazepine	236.27	-	-	-	-	-	-	-	-	-
39	primidone	218.25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40	griseofulvin	352.77	-	1	-	-	-	4	-	2	-
41	triclocarban	315.58	-	3	-	-	-	-	-	-	-
42	triclosan	289.54	-	3	-	-	1	1	-	-	-
43	sulpiride	341.43	-	-	-	-	-	1	-	-	-
44	salbutamol	239.31	-	-	-	-	3	-	-	-	-
45	theophylline	180.16	-	-	-	-	-	-	-	2	-
46	pirenzepine	351.41	-	-	-	-	-	-	-	-	-
47	furosemide	330.75	-	1	-	-	-	-	-	-	1
48	cyclophosphamide	261.08	-	2	-	-	-	1	-	-	-
49	caffeine	194.19	-	-	-	-	-	-	-	2	-
50	bezafibrate	361.83	-	1	-	-	-	1	-	-	1
51	clofibrac acid	214.65	-	1	-	-	-	1	-	-	1
52	crotamiton	203.28	-	-	-	-	-	-	-	-	-
53	DEET ^α	191.27	-	-	-	-	-	-	-	-	-
54	2QCA ^β	174.15	-	-	-	-	-	-	-	-	1

^αDEET: *N,N*-diethyl-*m*-tolamide

^β2QCA: 2-quinoxaline carboxylic acid

表 3-8 対象物質の化学構造の特徴 (続き)

No.	物質名	分子量	-C=C-	-C=C- 芳香族	-C=C- 共鳴	ケト・エノール型
1	acetaminophen	151.16	-	3(ベンゼン)	-	-
2	antipyrene	188.23	-	3(ベンゼン)+1(ピラゾール)	(1)	なし(芳香族にOHのため)
3	diclofenac	319.14	-	6(ベンゼン)	-	-
4	isopropylantipyrene	230.31	-	3(ベンゼン)+1(ピラゾール)	(1)	なし(芳香族にOHのため)
5	fenoprofen	242.28	-	6(ベンゼン)	-	-
6	indomethacin	357.79	-	3(ベンゼン)+4(インドール)	-	-
7	ketoprofen	254.29	-	6(ベンゼン)	-	-
8	mefenamic acid	241.29	-	6(ベンゼン)	-	-
9	naproxen	230.26	-	5(ナフタレン)	-	-
10	atenolol	266.34	-	3(ベンゼン)	-	-
11	disopyramide	339.47	-	3(ベンゼン)+3(ピリジン)	-	-
12	diltiazem	450.99	-	6(ベンゼン)	-	-
13	dipyridamol	504.64	-	5(ピリミドピラジン)	-	-
14	metoprolol	267.37	-	3(ベンゼン)	-	-
15	propranolol	295.81	-	5(ナフタレン)	-	-
16	nalidixic acid	232.24	-	4(キノロン)	-	-
17	ciprofloxacin	367.81	-	4(キノロン)	-	-
18	enrofloxacin	359.40	-	4(キノロン)	-	-
19	levofloxacin	361.37	-	4(キノロン)	-	-
20	norfloxacin	319.34	-	4(キノロン)	-	-
21	sulfadimethoxine	310.33	-	3(ベンゼン)+3(ピリミジン)	-	-
22	sulfadimidine	278.33	-	3(ベンゼン)+3(ピリミジン)	-	-
23	sulfapyridine	249.29	-	3(ベンゼン)+3(ピリジン)	-	-
24	sulfathiazole	255.32	-	3(ベンゼン)+2(チアゾール)	-	-
25	sulfamerazine	264.30	-	3(ベンゼン)+3(ピリミジン)	-	-
26	sulfamethoxazole	253.28	-	3(ベンゼン)+2(イソキサゾール)	-	-
27	sulfamonomethoxine	298.32	-	3(ベンゼン)+3(ピリミジン)	-	-
28	chlortetracycline	478.89	-	5(テトラサイクリン)	1	1箇所(テトラサイクリン骨格)
29	oxytetracycline	460.44	-	5(テトラサイクリン)	1	1箇所(テトラサイクリン骨格)
30	tetracycline	480.90	-	5(テトラサイクリン)	1	1箇所(テトラサイクリン骨格)
31	azithromycin	749.00	-	-	-	-
32	clarithromycin	747.97	-	-	-	-
33	roxithromycin	837.07	-	-	-	-
34	tylosin	916.10	2	-	-	-
35	tiamulin	493.76	1	-	-	-
36	thiamphenicol	356.23	-	3(ベンゼン)	-	-
37	trimethoprim	290.32	-	3(ベンゼン)+3(ピリミジン)	-	-
38	carbamazepine	236.27	-	6(ベンゼン)	-	-
39	primidone	218.25	-	3(ベンゼン)+3(ピリミジン)	-	-
40	griseofulvin	352.77	1	3(ベンゼン)	-	-
41	triclocarban	315.58	-	6(ベンゼン)	-	-
42	triclosan	289.54	-	6(ベンゼン)	-	-
43	sulpiride	341.43	-	3(ベンゼン)	-	-
44	salbutamol	239.31	-	3(ベンゼン)	-	-
45	theophylline	180.16	-	2(プリン)	-	-
46	pirenzepine	351.41	-	6(ベンゼン)	-	-
47	furosemide	330.75	-	3(ベンゼン)+2(オキサゾール)	-	-
48	cyclophosphamide	261.08	-	-	-	-
49	caffeine	194.19	-	2(プリン)	-	-
50	bezafibrate	361.83	-	6(ベンゼン)	-	-
51	clofibrac acid	214.65	-	3(ベンゼン)	-	-
52	crotamiton	203.28	(1)	3(ベンゼン)	1	-
53	DEET ^α	191.27	-	3(ベンゼン)	-	-
54	2QCA ^β	174.15	-	5(キノキサリン)	-	-

^αDEET: *N,N*-diethyl-*m*-tolamide^β2QCA: 2-quinoxaline carboxylic acid

表 3-8 対象物質の化学構造の特徴 (続き)

No.	物質名	分子量	共鳴ありorなし (ケト・エノールを除く)	-C=ONH- アミド基	-NR2- アミノ基
1	acetaminophen	151.16	あり(ベンゼン環)	1	-
2	antipyrine	188.23	あり(ベンゼン環とピラゾール)	-	-
3	diclofenac	319.14	あり(ベンゼン環)	-	1
4	isopropylantipyrine	230.31	あり(ベンゼン環とピラゾール)	-	-
5	fenoprofen	242.28	あり(ベンゼン環)	-	-
6	indomethacin	357.79	あり(インドール)	-	-
7	ketoprofen	254.29	あり(ベンゼン環)	-	-
8	mefenamic acid	241.29	あり(ベンゼン環)	-	1
9	naproxen	230.26	あり(ナフタレン)	-	-
10	atenolol	266.34	あり(ベンゼン環)	1	1
11	disopyramide	339.47	あり(ベンゼン環とピリジン)	1	1
12	diltiazem	450.99	あり(ベンゼン環) NCOのどこ	-	2
13	dipyridamol	504.64	あり(ピリミドピラジン)	-	4
14	metoprolol	267.37	あり(ベンゼン環)	-	1
15	propranolol	295.81	あり(ナフタレン)	-	1
16	nalidixic acid	232.24	あり(キノロン)	-	1
17	ciprofloxacin	367.81	あり(キノロン)	-	2
18	enrofloxacin	359.40	あり(キノロン)	-	2
19	levofloxacin	361.37	あり(キノロン)	-	2
20	norfloxacin	319.34	あり(キノロン)	-	2
21	sulfadimethoxine	310.33	あり(ベンゼン環とピリミジン)	-	2
22	sulfadimidine	278.33	あり(ベンゼン環とピリミジン)	-	2
23	sulfapyridine	249.29	あり(ベンゼン環とピリジン)	-	2
24	sulfathiazole	255.32	あり(ベンゼン環とチアゾール)	-	2
25	sulfamerazine	264.30	あり(ベンゼン環とピリミジン)	-	2
26	sulfamethoxazole	253.28	あり(ベンゼン環とイソオキサゾール)	-	2
27	sulfamonomethoxine	298.32	あり(ベンゼン環とピリミジン)	-	2
28	chlortetracycline	478.89	あり(テトラサイクリン骨格)	1	1
29	oxytetracycline	460.44	あり(テトラサイクリン骨格)	1	1
30	tetracycline	480.90	あり(テトラサイクリン骨格)	1	1
31	azithromycin	749.00	-	-	1
32	clarithromycin	747.97	-	-	1
33	roxithromycin	837.07	-	-	1
34	tylosin	916.10	-	-	1
35	tiamulin	493.76	-	-	1
36	thiamphenicol	356.23	-	1	-
37	trimethoprim	290.32	あり(ベンゼン環とピリミジン)	-	2
38	carbamazepine	236.27	あり(ベンゼン環)	1	1
39	primidone	218.25	あり(ベンゼン環とピリミジン)	2	-
40	griseofulvin	352.77	あり(ベンゼン環)	-	-
41	triclocarban	315.58	あり(ベンゼン環)	2(ウレア構造)	-
42	triclosan	289.54	あり(ベンゼン環)	-	-
43	sulpiride	341.43	あり(ベンゼン環)	1	2
44	salbutamol	239.31	あり(ベンゼン環)	-	1
45	theophylline	180.16	あり(プリン環)	-	-
46	pirenzepine	351.41	あり(ベンゼン環)	2	2
47	furosemide	330.75	あり(ベンゼンとオキサゾール)	(1) -SO ₂ NH ₂	2
48	cyclophosphamide	261.08	-	(2)P=ONH-, P=ON-	-
49	caffeine	194.19	あり(プリン環)	-	-
50	bezafibrate	361.83	あり(ベンゼン環)	1	-
51	clofibric acid	214.65	あり(ベンゼン環)	-	-
52	crotamiton	203.28	あり(エチレン基のところ)	1	-
53	DEET ^α	191.27	あり(ベンゼン環)	1	-
54	2QCA ^β	174.15	あり(キノキサリン)	-	-

^αDEET: *N,N*-diethyl-*m*-tolamide^β2QCA: 2-quinoxaline carboxylic acid

表 3-8 対象物質の化学構造の特徴 (続き)

No.	物質名	分子量	-S=O スルホキシド基	-S- チオ基	主骨格	環式化合物の分類
1	acetaminophen	151.16	-	-	ベンゼン環	ベンゼン環(芳香族)
2	antipyrine	188.23	-	-	ピラゾール	複素環式芳香族化合物
3	diclofenac	319.14	-	-	ベンゼン環	ベンゼン環(芳香族)
4	isopropylantipyrine	230.31	-	-	ピラゾール	複素環式芳香族化合物
5	fenoprofen	242.28	-	-	ベンゼン環	ベンゼン環(芳香族)
6	indomethacin	357.79	-	-	インドール	複素環式芳香族化合物(芳香族)
7	ketoprofen	254.29	-	-	ベンゼン環	ベンゼン環(芳香族)
8	mefenamic acid	241.29	-	-	ベンゼン環	ベンゼン環(芳香族)
9	naproxen	230.26	-	-	ナフタレン	ナフタレン(芳香族)
10	atenolol	266.34	-	-	ベンゼン環	ベンゼン環(芳香族)
11	disopyramide	339.47	-	-	ベンゼン環とピリジン	ベンゼン環 or ピリジン(芳香族)
12	diltiazem	450.99	-	1	ベンゼン環	ベンゼン環(芳香族)
13	dipyridamol	504.64	-	-	ピリミドピラジン	ピリミドピラジン(芳香族)
14	metoprolol	267.37	-	-	ベンゼン環	ベンゼン環(芳香族)
15	propranolol	295.81	-	-	ナフタレン	ナフタレン(芳香族)
16	nalidixic acid	232.24	-	-	キノロン骨格	キノロン骨格(芳香族)
17	ciprofloxacin	367.81	-	-	キノロン骨格	キノロン骨格(芳香族)
18	enrofloxacin	359.40	-	-	キノロン骨格	キノロン骨格(芳香族)
19	levofloxacin	361.37	-	-	キノロン骨格	キノロン骨格(芳香族)
20	norfloxacin	319.34	-	-	キノロン骨格	キノロン骨格(芳香族)
21	sulfadimethoxine	310.33	2	-	ベンゼンスルホンアミド基	ベンゼンスルホンアミド基(芳香族)
22	sulfadimidine	278.33	2	-	ベンゼンスルホンアミド基	ベンゼンスルホンアミド基(芳香族)
23	sulfapyridine	249.29	2	-	ベンゼンスルホンアミド基	ベンゼンスルホンアミド基(芳香族)
24	sulfathiazole	255.32	2	-	ベンゼンスルホンアミド基	ベンゼンスルホンアミド基(芳香族)
25	sulfamerazine	264.30	2	-	ベンゼンスルホンアミド基	ベンゼンスルホンアミド基(芳香族)
26	sulfamethoxazole	253.28	2	-	ベンゼンスルホンアミド基	ベンゼンスルホンアミド基(芳香族)
27	sulfamonomethoxine	298.32	2	-	ベンゼンスルホンアミド基	ベンゼンスルホンアミド基(芳香族)
28	chlortetracycline	478.89	-	-	テトラサイクリン類(芳香族)	テトラサイクリン骨格(芳香族)
29	oxytetracycline	460.44	-	-	テトラサイクリン類(芳香族)	テトラサイクリン骨格(芳香族)
30	tetracycline	480.90	-	-	テトラサイクリン類(芳香族)	テトラサイクリン骨格(芳香族)
31	azithromycin	749.00	-	-	15員環マクロライド骨格	大環状化合物
32	clarithromycin	747.97	-	-	14員環マクロライド骨格	大環状化合物
33	roxithromycin	837.07	-	-	14員環マクロライド骨格	大環状化合物
34	tylosin	916.10	-	-	16員環マクロライド骨格	大環状化合物
35	tiamulin	493.76	-	1	プレウロムチリン	大環状化合物
36	thiamphenicol	356.23	2	-	フェニルプロパノイド	ベンゼン環(芳香族)
37	trimethoprim	290.32	-	-	ベンゼン環 or ピリミジン(芳香族)	ベンゼン環 or ピリミジン(芳香族)
38	carbamazepine	236.27	-	-	カルバゾール骨格(芳香族)	カルバゾール骨格(芳香族)
39	primidone	218.25	-	-	ベンゼン環 or ピリミジン	ベンゼン環 or ピリミジン(芳香族)
40	griseofulvin	352.77	-	-	ベンゾフラン骨格	ベンゾフラン骨格(芳香族)
41	trilocarban	315.58	-	-	ベンゼン環	ベンゼン環(芳香族)
42	triclosan	289.54	-	-	ベンゼン環	ベンゼン環(芳香族)
43	sulpiride	341.43	2	-	ベンゼン環	ベンゼン環(芳香族)
44	salbutamol	239.31	-	-	アドレナリン	アドレナリン(ベンゼン環(芳香族))
45	theophylline	180.16	-	-	プリン環	キサンチン(プリン環(芳香族))
46	pirenzepine	351.41	-	-	ベンゼン環とピリジン	ベンゼン環 or ピリジン(芳香族)
47	furosemide	330.75	2	-	ベンゼンとオキサゾール	ベンゼンとオキサゾール(芳香族)
48	cyclophosphamide	261.08	-	-	六員環(OPN含)	六員環(OPN含)
49	caffeine	194.19	-	-	プリン環	キサンチン(プリン環(芳香族))
50	bezafibrate	361.83	-	-	ベンゼン環	ベンゼン環(芳香族)
51	clofibrac acid	214.65	-	-	ベンゼン環	ベンゼン環(芳香族)
52	crotamiton	203.28	-	-	ベンゼン環	ベンゼン環(芳香族)
53	DEET ^α	191.27	-	-	ベンゼン環	ベンゼン環(芳香族)
54	2QCA ^β	174.15	-	-	キノキサリン骨格	キノキサリン骨格(芳香族)

^αDEET: *N,N*-diethyl-*m*-tolamide^β2QCA: 2-quinoxaline carboxylic acid

3.5.2 PPCPsのUV吸収スペクトル

評価対象のPPCPs54種がUV254の照射波長254 nmを吸収するのか確認するために、水中溶存有機物蛍光測定装置Aqualog (HORIBA製)を用いて、UV吸収スペクトルを測定した。分析に用いたPPCPsの濃度は、単物質標準溶液(1000ppm)から250 μL分取し、LC-MS用のメタノールを用いて、それぞれ10 mLにメスアップして25ppmに調整した。以下に、

その結果を示す (図 3-10)。

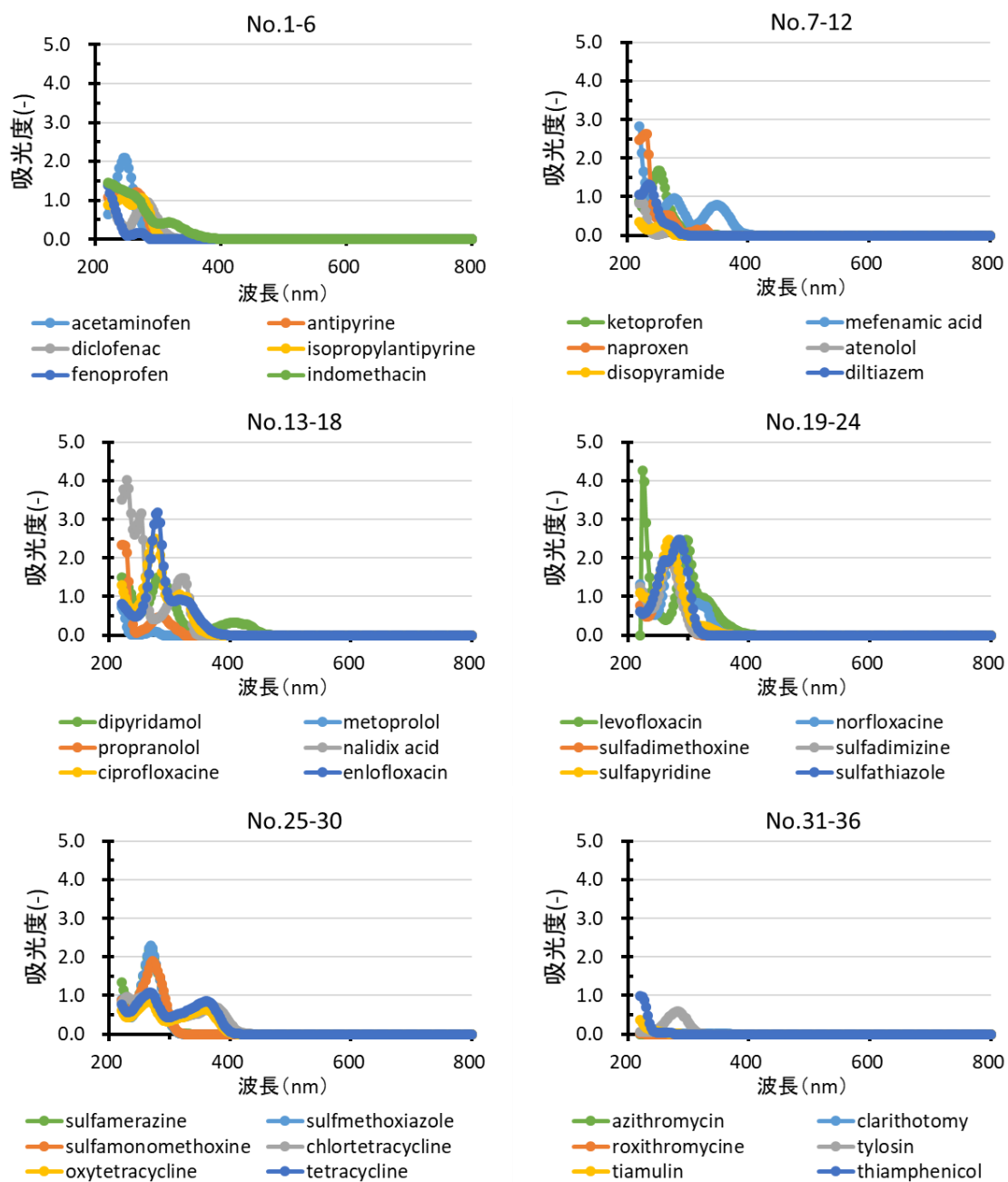


図 3-10 PPCPs (No. 1~36) の吸光度

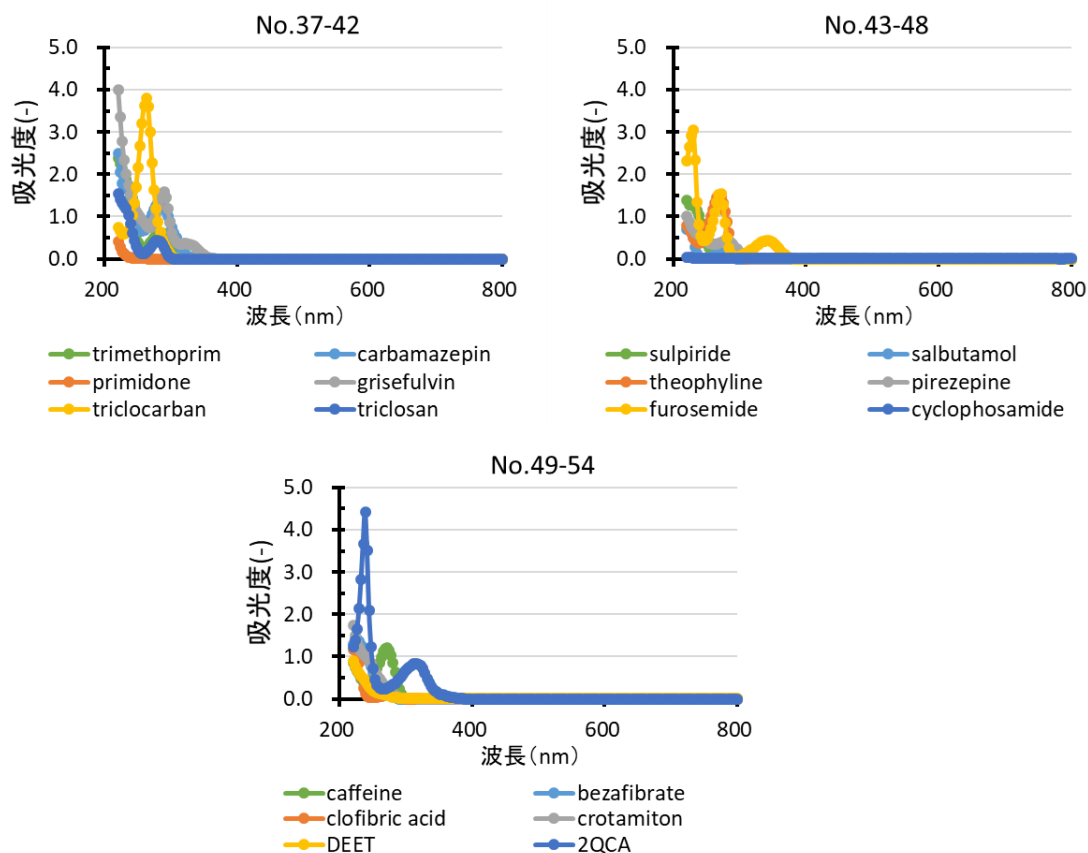


図 3-10 PPCPs (No. 37~54) の吸光度 (続き)

54 種の PPCPs において、fenoprofen、atenolol、metoprolol、propranolol、azithromycin、clarithromycin、roxithromycin、tiamulin、thiamphenicol、primidone、triclosan、salbutamol、cyclophosphamide、clofibric acid (吸光度<0.1) を除く、40 種の PPCPs は短波長 200 nm に近づくほど、高い吸光度を示した。そのことから、これらの PPCPs は、UV254 による光分解の影響を受ける可能性が高いことが推察された。一方で、0.1 未満の吸光度を示した PPCPs14 種については、UV254 による光分解の影響が小さいことが推察された。

3.5.3 PPCPs の実験原水の調整方法

本研究で使用した PPCP 原液は、各 PPCPs を約 20 mg ずつ採り、メタノール (MeOH, 5000 倍濃縮残留農薬試験用, Wako) で 200 mL に定容・希釈し、-30 °C にて暗所保管した (約 100 mg/L)。各実験で使用する実験原水は、2 L ガラス瓶の中に PPCPs 原液を 2 mL 分取し、窒素パージ後、超純水 (Milli-Q 水) で 2 L に定容し、PPCPs の各濃度が約 100 µg/L になるように調製した。pH 自動コントローラーと NaOH、H₂SO₄ を用いて、pH 6.5 に調整した。

下水処理水を実験原水に用いた場合では、凝集剤によるリン除去を行っている硝化促進型の標準活性汚泥法を採用した下水処理場で採取した二次処理水を実験に供した。実験に先立ち、試料中の粒子成分を除外するため、有機膜(PVDF 製, 孔径 0.1 µm, Durapore 製)を用いてろ過し、このろ液に調整した PPCPs を添加したものを実験原水とした。実験原水中の

溶存有機炭素(DOC: Dissolved Organic Carbon)濃度、溶存酸素(DO: Dissolved Oxygen)濃度、pH は、それぞれ 5.8 mg/L、8.0~9.0 mg/L、6.0~7.0 であった。

なお、本章の 3.7 節では、純水系の PPCPs54 種の実験原水（複合系）を調整し、実験に用いた。第 5 章では、純水系の PPCPs3 種の実験原水（単一系）を調整し、実験に用いた。第 6 章では、下水処理水系の PPCPs3 種の実験原水（単一系）を調整し、実験に用いた。

3.5.4 LC-MS/MS による PPCPs の分析方法

分析対象は、既往研究によって一斉分析法が確立されている PPCPs54 種とし、液体クロマトグラフータンデム質量分析計:LC-MS/MS{UPLC(AQUITY, Waters)、MS/MS(Quattro micro API, Waters)}を用いて測定を行った。本実験で用いられた PPCPs は、純水に添加して各処理実験を行ったため、処理水の溶存相中 PPCPs は採水後、直ちに LC-MS/MS で分析を行った。LC-MS/MS による分析は、PPCPs54 種の一斉分析を行った。定量には、絶対検量線法^{4,5)}を用いて、試料の濃度を測定した。検量線には、PPCPs54 種の濃度が 1、10、100、1000、10000 µg/L になるように調製し、LC-MS/MS で分析を行った。以下に、LC-MS/MS の測定条件を示す（表 3-9, 3-10）。

表 3-9 LC-MS/MS による PPCPs の分析条件

LC				MS/MS		
測定機器	Waters UPLC AQUITY			測定機器	Waters Quattro micro API	
カラム	Waters AQUITY UPLC BEH C18 (2.1mmx100mm, 1.7µm)			イオン化法	Electrospray Ionization (ESI)	
カラム温度	60°C				Positive Ion	Negative Ion
流速	0.35 mL/min			キャピラリー	1.0 kV	1.0 kV
注入量	10 µL			ソース温度	120C	120C
移動層	A: 0.1% ギ酸, B: メタノール			脱溶媒ガス温	400C	350C
グラジエント	Time (min)	A (%)	B (%)	脱溶媒ガス流量	900 L/hr	600 L/hr
	0	90	10	カラムガス流	50 L/hr	50 L/hr
	7	90	10			
	7.1	80	20			
	8	80	20			
	13	50	50			
	16	50	50			
	16.1	40	60			
	20	30	70			
	21	5	95			
	23	5	95			
	23.01	90	10			
	26	90	10			

表 3-10 LC-MS/MS による PPCPs の分析条件

No.	物質名	Native				
		RT (min)	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	CV (V)	CE (eV)
1	acetaminophen	1.69	152.03	110.06	30	17
2	antipyrine	8.85	189.12	56.07	42	28
3	diclofenac	18.52	295.99	215	22	20
4	isopropylantipyrine	13.55	231.11	56.07	44	30
5	fenoprofen	17.67	243.06	104	18	30
6	indomethacin	18.67	358.18	139.02	35	16
7	ketoprofen	15.32	254.96	104.97	30	24
8	mefenamic acid	20.21	242.08	224.25	24	17
9	naproxen	15.7	231.06	170.03	24	26
10	atenolol	1.52	267.06	189.98	34	18
11	disopyramide	10.25	340.26	239.14	30	18
12	diltiazem	12.88	415.32	178.07	38	24
13	dipyridamol	13.46	505.48	429.33	72	42
14	metoprolol	9.78	268.15	71.64	38	24
15	propranolol	11.79	260.13	116.16	36	18
16	nalidixic acid	12.58	233.2	131.04	25	25
17	ciprofloxacin	7.88	332.1	231.05	36	40
18	enrofloxacin	8.48	359.96	245.23	10	30
19	levofloxacin	6.24	362.24	261.07	38	28
20	norfloxacin	6.38	320.1	256.12	36	22
21	sulfadimethoxine	10.77	310.97	156.01	40	24
22	sulfadimidine	5.96	278.92	186.01	36	16
23	sulfapyridine	2.74	249.96	156.03	30	16
24	sulfathiazole	2.24	255.91	155.94	26	14
25	sulfamerazine	3.28	264.97	92.08	32	30
26	sulfamethoxazole	7.45	253.95	92.07	30	30
27	sulfamonomethoxine	7.59	281.1	156.03	30	20
28	chlortetracycline	10.13	479.14	443.96	32	20
29	oxytetracycline	7.41	461.31	426.06	30	20
30	tetracycline	6.98	445.25	410.05	28	18
31	azithromycin	11.59	375.23	83.02	24	26
32	clarithromycin	15.34	748.64	158.12	36	30
33	roxithromycin	15.87	837.68	158.14	36	44
34	tylosin	14.04	916.57	100.88	50	50
35	tiamulin	13.42	494.48	192.12	32	22
36	thiamphenicol	4	353.91	185.04	32	22
37	trimethoprim	4.95	291.04	123.07	42	26
38	carbamazepine	13.57	237.8	194.9	25	20
39	primidone	9.19	219.07	162.09	10	20
40	griseofulvin	14.37	353.1	69.09	34	26
41	triclocarban	20.16	312.82	159.92	28	12
42	triclosan	20.73	286.79	34.96	18	7
43	sulpiride	1.27	342.11	112.13	44	26
44	salbutamol	1.47	240.12	148.07	24	18
45	theophylline	2.66	181.03	124.05	38	18
46	pirenzepine	7.12	352.2	113.11	36	20
47	furosemide	12.26	328.85	205.01	30	22
48	cyclophosphamide	11.3	260.93	139.98	34	20
49	caffeine	4.95	194.97	109.99	36	22
50	bezafibrate	16.76	362.08	138.94	28	28
51	clofibric acid	15.29	212.88	126.99	20	12
52	crotamiton	16.23	204.03	68.98	36	22
53	DEET	14.46	192.1	119.05	32	18
54	2QCA	7.77	174.94	101.99	26	28

3.5.5 PPCPs の除去率の計算方法

実験原水および処理水中の PPCPs54 種は、LC-MS/MS を用いて定量し、液相からの除去率を評価した。各処理水の液相から PPCPs の除去率は、以下の式 3-4 により算出された。

$$\text{液相から PPCPs の除去率(\%)} = (1 - C_t/C_o) \times 100 (\%) \quad (t = 1, 2, 3 \dots) \quad \text{式 (3-4)}$$

ここで、 C_t は採水時間 t (min) における処理水中の PPCPs の濃度 ($\mu\text{g/L}$) であり、 C_o は実験原水の液相中 PPCPs の初濃度 ($\mu\text{g/L}$) である。

3.5.6 PPCPs の反応速度定数の算出方法

液相からの PPCPs の除去率を用いて、各処理実験の反応速度定数が算出された。TiO₂ 吸着実験、UV 照射、UV/TiO₂ における各反応速度定数は、Kim *et al.* と Yang *et al.*、Giri *et al.* の研究報告文献^{7, 8, 9)}を参考に、擬一次反応であることを各実験から確認した。各反応速度定数を算出するのに用いた式 3-5、式 3-6 を以下に示す。

$$C_t = C_o \times \exp(-k \times t) \quad (t = 1, 2, 3 \dots) \quad \text{式 (3-5)}$$

$$k = -1/t \times \ln(C_t/C_o) \quad (t = 1, 2, 3 \dots) \quad \text{式 (3-6)}$$

ここで、 C_t は採水時間 t (min) における処理水の液相中の PPCPs の濃度 ($\mu\text{g/L}$) であり、 C_o は実験原水の液相中の PPCPs の初期濃度 ($\mu\text{g/L}$) である。 k は、PPCPs の除去における各処理実験の反応速度定数 (min^{-1}) を示す。

3.6 その他の水質項目の分析方法

UV 照射下にて TiO₂ から生成された $\cdot\text{OH}$ は、水中の溶存有機物や無機イオンなどの $\cdot\text{OH}$ スカベンジャーとも反応するため、対象物質の処理効率が低下することが報告されている^{10, 11, 12, 13)}。本研究では、水中に含まれる $\cdot\text{OH}$ スカベンジャーの影響を把握するために、各実験原水の水質調査を行った。以下に、その調査対象とした $\cdot\text{OH}$ スカベンジャーの水質項目を紹介する。

3.6.1 溶存有機物、無機体炭素の定量方法

各実験の原水中の溶存有機炭素 (dissolved organic carbon : DOC) および無機体炭素 (inorganic carbon : IC) は、燃焼式全有機炭素分析装置 TOC300-V (三菱ケミカルアナリティック製) を用いて測定した。TOC 計の分析は、ヒーター温度 870°C、ガス流量 300 mL/min、サンプル量 100 μL 、TC-IC 法にて行った。全有機炭素 (Total Carbon : TC) および IC の検量線は、それぞれ 0、1、2、5、10、20 mg/L とし、試料中の DOC 濃度を測定した。

3.6.2 三次元傾向スペクトルの測定方法

溶存有機物の種類を推定するために三次元蛍光スペクトル (EEM: Excitation-Emission Matrix) 分析を行った。EEM 分析は分子にある波長の光を当てて基底状態から励起状態へ遷移させ、元の基底状態に戻る時に発する光 (蛍光) を検出し、励起波長と蛍光波長および

蛍光強度から特定の物質群の存在の有無とその存在量を推定する方法である。EEM 分析では、膜ファウリングの原因物質と知られているフミン酸、タンパク質などが推定可能である。測定には、水中溶存有機物蛍光測定装置 Aqualog (HORIBA 製) を使用した。EEM の測定条件は、励起・傾向波長の範囲は、ともに 250-800 nm とし、測定波長の間隔は 5 nm、スリット幅は 5 nm とした。

3.6.3 無機イオンの定量方法

本研究の対象である無機イオン (Br^- , Cl^- , F^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-}) は、イオンクロマトグラフィーを用いて、本節 3.4.6 の SO_4^{2-} と同じ測定条件にて分析した。 Br^- , Cl^- , F^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} の検量線は、陰イオン混合標準溶液 1 (富士フィルム和光純薬) に含まれる含有量がそれぞれ異なるため、表 3-11 に各検量線の範囲を示す。

表 3-11 Br^- , Cl^- , F^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} の検量線

name	Ret.Time	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
F	1.92 min	1.0mg/L	2.0 mg/L	5.0 mg/L	10.0 mg/L	20.0 mg/L
Cl	2.78 min	1.0mg/L	2.0 mg/L	5.0 mg/L	10.0 mg/L	20.0 mg/L
NO_2	3.30 min	5.0 mg/L	10.0 mg/L	25.0 mg/L	50.0 mg/L	100.0 mg/L
Br	4.60 min	5.0 mg/L	10.0 mg/L	25.0 mg/L	50.0 mg/L	100.0 mg/L
NO_3	5.40 min	5.0 mg/L	10.0 mg/L	25.0 mg/L	50.0 mg/L	100.0 mg/L
PO_4	7.20 min	10.0 mg/L	20.0 mg/L	50.0 mg/L	100.0 mg/L	100.0 mg/L

3.7 回分式実験における UV/ TiO_2 懸濁による PPCPs の処理特性

第 2 章で解説したように、UV254 を用いた UV/ TiO_2 における PPCPs の処理特性は、抗菌剤や抗生物質、Triclosan、Triclocarban のような PPCPs を除き、 TiO_2 吸着特性や UV/ TiO_2 による処理効率は未だ十分な知見を得られていない。そこで本節では、水環境中で検出報告の多い 54 種の PPCPs に着目し、UV/ TiO_2 による $\cdot\text{OH}$ の生成効率を把握し、その後、UV 照射、 TiO_2 吸着、 $\cdot\text{OH}$ による PPCPs の処理特性を評価した。

3.7.1 DMSO 法による $\cdot\text{OH}$ 生成効率、PPCPs の処理特性に関する検討方法

実験は、図 3-11 に示す装置により、回分式で行った。恒温装置により $25.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$ に保たれた 2 L の塩化ビニル製反応容器を使用した。実験に用いた TiO_2 は、水中での粒度分布や光触媒としての活性の高さから P25 を選出した。実験開始前に反応容器へ実験原水を入れ、60 分間攪拌した。 TiO_2 0.1 g/L を反応容器に加え、60 分後に予め 30 分間予備点灯させた UV254 を反応容器に入れた (UV254/ TiO_2 懸濁)。各種 UV ランプを反応容器に入れた時間を 0 分とし、-60 分後から 240 分後まで適宜上澄水を採取した。GC-MS、LC-MS/MS、イオンクロマトグラフィーによる DMSO、MSA、PPCPs、 SO_4^{2-} の分析前の TiO_2 の固液分離にはメンブレンフィルター (孔径 0.22 μm , Nylon 製, Membrane solution LLC 社) を用いた。また、UV254 による光分解の影響も評価するため、別途で UV254 照射実験を行い、30 分間予備点灯させた UV254 ランプを反応容器に入れ、0 分後から 240 分後まで適宜上澄水を採取した。

UV254 ランプの平均 UV 照射強度(照射距離 0cm)は 9.45 mW/cm² であり、TiO₂ 添加前後の液相中の透過率(254 nm)は、それぞれ 98、26%であった。DO 濃度は、DO メーター : DO-5509 (マザーツール製) にて測定した。

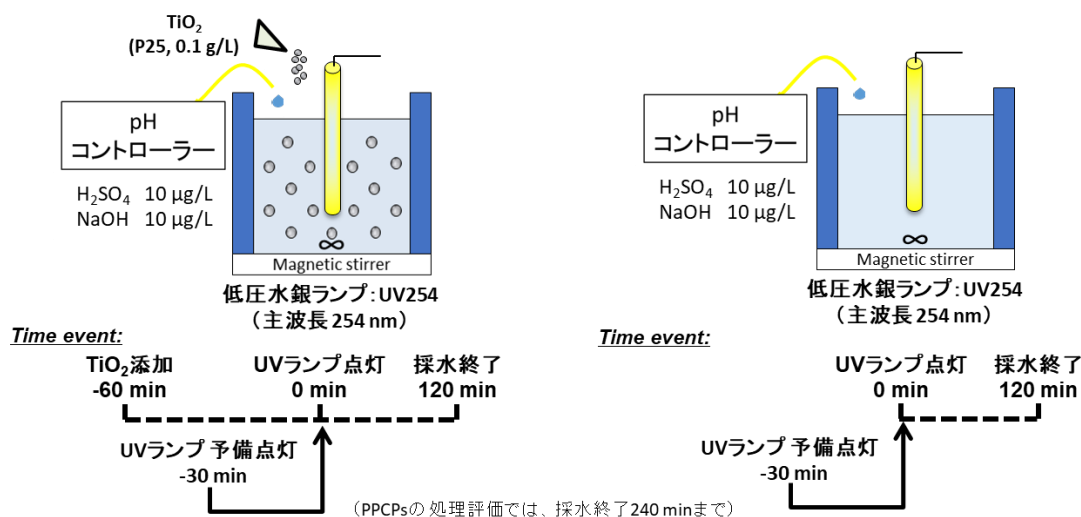


図 3-11 回分式の実験装置の概略

3.7.2 実験結果

3.7.2.1 DMSO 法による・OH 生成効率の評価

本研究における光触媒を用いた水処理システムは、UV254 の光分解と・OH による促進酸化によって、対象物質である PPCPs を分解する。UV/TiO₂ で生成される・OH は、UV254 の UV 照射強度に応じて生成濃度が異なる。従って、本処理システムによる PPCPs の処理特性を評価する前に、・OH の生成濃度を把握しておく必要がある。本節では、2.4.7 節で述べた JIS R 1704 に基づき、・OH の生成濃度を評価した。本検討では、分析機器の都合でイオンクロマトグラフィーによる SO₄²⁻ の測定ができなかったため、DMSO と MSA の物質収支から・OH の生成モル濃度を推算した。

はじめに、JIS R 1704 が本処理システムに適用できるのか確認するため、UV254 による DMSO の光分解の有無を評価した。その結果、UV254 による DMSO の光分解は確認されず、120 分間照射しても分析誤差範囲であった(図 3-12)。また、DMSO の分解生成物である MSA のモル濃度は、各照射時間において、全て 0.01 mM 未満の値を示した。そのため、UV254 照射による DMSO の光分解の影響は極めて小さいことが確かめられた。従って、UV/TiO₂ 懸濁実験では、JIS R 1704 に適用することが可能であるため、DMSO または MSA のモル濃度から・OH の生成モル濃度を推算できることが明らかになった。

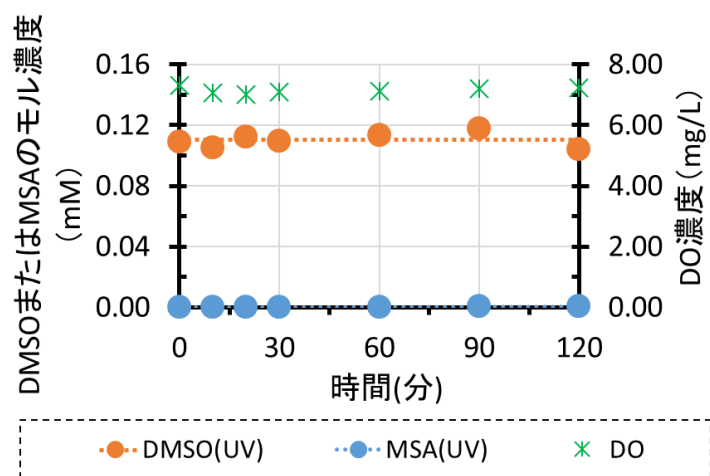


図 3-12 UV 照射（回分式）による DMSO と MSA、DO の濃度変化

UV/TiO₂ 懸濁実験における・OH の生成モル濃度の評価では、図 3-13 に示すように、実験開始-60分から0分では、DMSO と MSA のモル濃度および DO 濃度は、全て実験誤差範囲内であり、有意な差は確認されなかった。しかし、UV254 照射を開始した 0 分から 240 分までは、経過時間とともに DMSO のモル濃度の減少と MSA のモル濃度の増加が確認された。UV254 照射を開始した 0 分から 20 分では、DMSO と MSA のモル濃度の物質収支は、質量保存の法則に従った（表 3-12）。しかしながら、UV254 照射の開始 30 分以降は、DMSO と MSA のモル濃度の物質収支は質量保存の法則に従わなかった。この原因は、MSA が・OH と反応し、SO₄²⁻になってしまったためであると考えられる。次に、DO については、TiO₂ を添加した-60分から0分までにおいて、有意な差は確認されなかった。しかし、UV 照射をすると同時に DO が著しく消費され、DO は約 4 mg/L で一定となった（60分以降）。DO が約 4 mg/L で一定になったことは、実験装置内の溶液を攪拌していることから、空気中の酸素が溶液中に溶け込んだためであると考えられる。また、DMSO のモル濃度の減少が 30 分以降で遅くなっていることから、・OH の生成効率に DO が大きく影響することが本

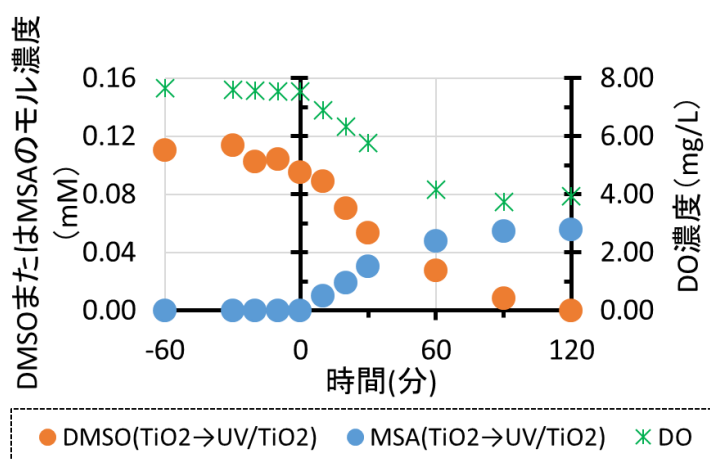


図 3-13 UV/TiO₂（回分式）による DMSO と MSA、DO の濃度変化

表 3-12 UV/TiO₂ (回分式) による DMSO と MSA の物質収支の変化

時間 (分)	MSA生成モル濃度 (mM)	DMSOモル濃度* (mM)	DMSO+MSAのモル濃度 (mM)	DO濃度 (mg/L)
-60	0.00	0.11	0.11	7.64
-30	0.00	0.11	0.11	7.60
-20	0.00	0.10	0.10	7.56
-10	0.00	0.10	0.10	7.54
0	0.00	0.10	0.10	7.54
10	0.01	0.09	0.10	6.89
20	0.02	0.07	0.09	6.33
30	0.03	0.05	0.08	5.76
60	0.05	0.03	0.07	4.17
90	0.05	0.01	0.06	3.74
120	0.06	検出下限値以下	0.06	3.94

* DMSOの分析誤差±0.01

研究においても示唆された¹³⁾。このことから、3.7.2.4 節で解説する、UV/TiO₂ 懸濁系における PPCPs の処理特性の評価では、実験開始 30 分以降において、DO 濃度の低下し、・OH の生成効率が低くなるため、PPCPs の処理効率が悪い処理システムとなっていることが推察される。

3.7.2.2 PPCPs の TiO₂ 吸着特性の評価

UV/TiO₂ 懸濁系における PPCPs の・OH による処理特性を明らかにするために、PPCPs の TiO₂ 吸着特性、光分解特性の解明を試みた。本節では、PPCPs の TiO₂ 吸着特性についての解析を行った。本実験において、添加した 54 種の PPCPs のうち、分析の前処理において汚染・損失(±10%以内)が少なかった diclofenac、indomethacin、mefenamic acid、disopyramide、

表 3-13 TiO₂ 添加実験における PPCPs の吸着平衡時の濃度比 (60~240 分の平均値)

物質名	濃度比	物質名	濃度比
tetracycline	0.19	theophylline	0.91
chlortetracycline	0.23	sulfathiazole	0.92
diltiazem	0.32	sulfamethoxazole	0.92
oxytetracycline	0.38	2QCA	0.93
propranolol	0.60	sulfadimethoxine	0.94
norfloxacin	0.60	acetaminophen	0.94
trimethoprim	0.71	carbamazepine	0.94
bezafibrate	0.72	sulfamonomethoxine	0.96
pirenzepine	0.75	thiamphenicol	0.96
levofloxacin	0.78	DEET	0.97
sulpiride	0.81	ketoprofen	0.97
caffeine	0.83	crotamiton	0.98
atenolol	0.85	antipyrine	1.00
cyclophosphamide	0.85	clofibric acid	1.00
nalidixic acid	0.85	naproxen	1.00
salbutamol	0.86	isopropylantipyrine	1.01
sulfadimidine	0.88	furosemide	1.02
sulfamerazine	0.88	fenoprofen	1.03
sulfapyridine	0.90		

dipyridamole, metoprolol, ciprofloxacin, enrofloxacin, azithromycin, clarithromycin, roxithromycin, tylosin, tiamulin, primidone, griseofulvin, triclocarban, triclosan を除く 37 種の PPCPs の TiO_2 吸着特性を評価した(表 3-13)。その結果、pH6.5 において、 TiO_2 へ 20%以上の吸着を示した PPCPs は、テトラサイクリン系抗生物質である chlortetracycline, oxytetracycline, tetracycline、ニューキノロン系合成抗菌剤である levofloxacin, norfloxacin、抗不整脈薬である diltiazem や propranolol、その他に分類した trimethoprim, bezafibrate, pirenzepine であった。本研究での薬効分類の中でも TiO_2 へ最も高い吸着特性を示したテトラサイクリン系抗生物質（吸着平衡時の濃度比：0.15~0.35）は、他の PPCPs よりも多くのケトン基やヒドロキシル基を持っており、ケト-エノール互変異性を多く含むため、 TiO_2 と高い水素結合能を持っていることから、吸着しやすかったものと考えられる^{15,16}。ニューキノロン系合成抗菌剤は、金属カチオンにキレートを形成することが広く報告されている¹⁷。そのため、これらの特徴は、ナフタレン骨格を持っており、 TiO_2 が pH6.5 では正に帯電していることから¹⁸、カチオン- π 相互作用によって、他の PPCPs よりも多く吸着したことが考えられる。また、フルオロ基を持つため、比較的強い水素結合能を持つことから高い吸着が確認されたものと考えられる。その他に分類した trimethoprim, bezafibrate, pirenzepine に共通する特徴は、どの化学構造にもメトキシ基や副素環式化合物、ケトン基、フルオロ基などをもち、局所的に高い電気陰性度を持つ極性分子であり、 TiO_2 粒子も極性分子であることから、同じく強い水素結合能を持って吸着したものであると考えられる¹⁹。これらのことから、ケトン基やヒドロキシル基、ナフタレン骨格、フルオロ基などの水素結合能を多く有している物質ほど TiO_2 に吸着されやすいことが示唆された。

また、分析の前処理における汚染・損失が少ない、かつ、 TiO_2 による吸着が多かった tetracycline の経時観察から、 TiO_2 の PPCPs の吸着能は約 60 分で吸着能力の限界に到達していることが確認された（図 3-14）。このことから、実験開始 60 分前に TiO_2 を添加することで、 TiO_2 /UV/セラミック平膜処理では、実験原水中の PPCPs は TiO_2 吸着平衡に到達するものと考えられる。

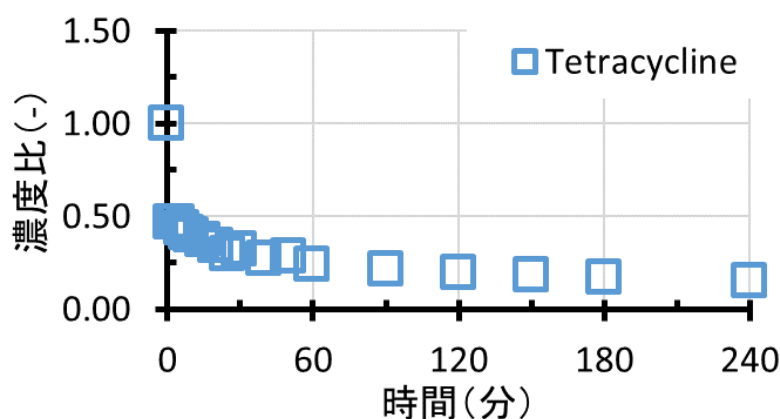


図 3-14 TiO_2 添加実験における液相中の tetracycline の濃度比の経時変化

3.7.2.3 UV 照射 (UV254) による PPCPs の光分解特性

UV/ TiO_2 懸濁系における 54 種の PPCPs の光分解特性を解明するために、UV254 による

PPCPs の光分解の効果を評価した。本検討では、はじめに、UV 照射時間に応じた液相中の PPCPs の濃度と PPCPs の初期濃度から算出される対数濃度比を算出し、液相中の 54 種の PPCPs の光分解が既報値と同様に、擬一次反応に従うのかを確認した。(図 3-15) ²⁰⁻²⁹⁾。

54 種中 34 種の PPCPs の対数濃度比は、240 分時までの照射時間に対して、線形の傾きを示したことから、擬一次反応であることが実験的に確かめられた。その他の 20 種の PPCPs の対数濃度比は、それぞれ 2 分から 180 分まで照射時間に対して、線形の傾きを示した。この理由は、これらの PPCPs が光分解されやすかったため、それぞれの一定の照射時間以降、液相中の PPCPs 濃度が極めて低くなったことが原因であると考えられる。従って、初期濃度の 5%以内となった時間までを評価の対象とし、それぞれの PPCPs の擬一次反応速度定数を算出した。以上より、本研究で評価対象とした PPCPs 54 種は、既存研究の報告と同様に、全て擬一次反応に従うことが明らかになった (表 3-14) ²⁰⁻²⁹⁾。

なお本節では、次に、この本実験装置固有である UV254 による PPCPs の反応速度定数を用いて、どの PPCPs が UV254 によって光分解されやすいのか/されにくいのかを定性的に評価した。また、光分解されやすい PPCPs の特徴についても考察を行ったので報告する。

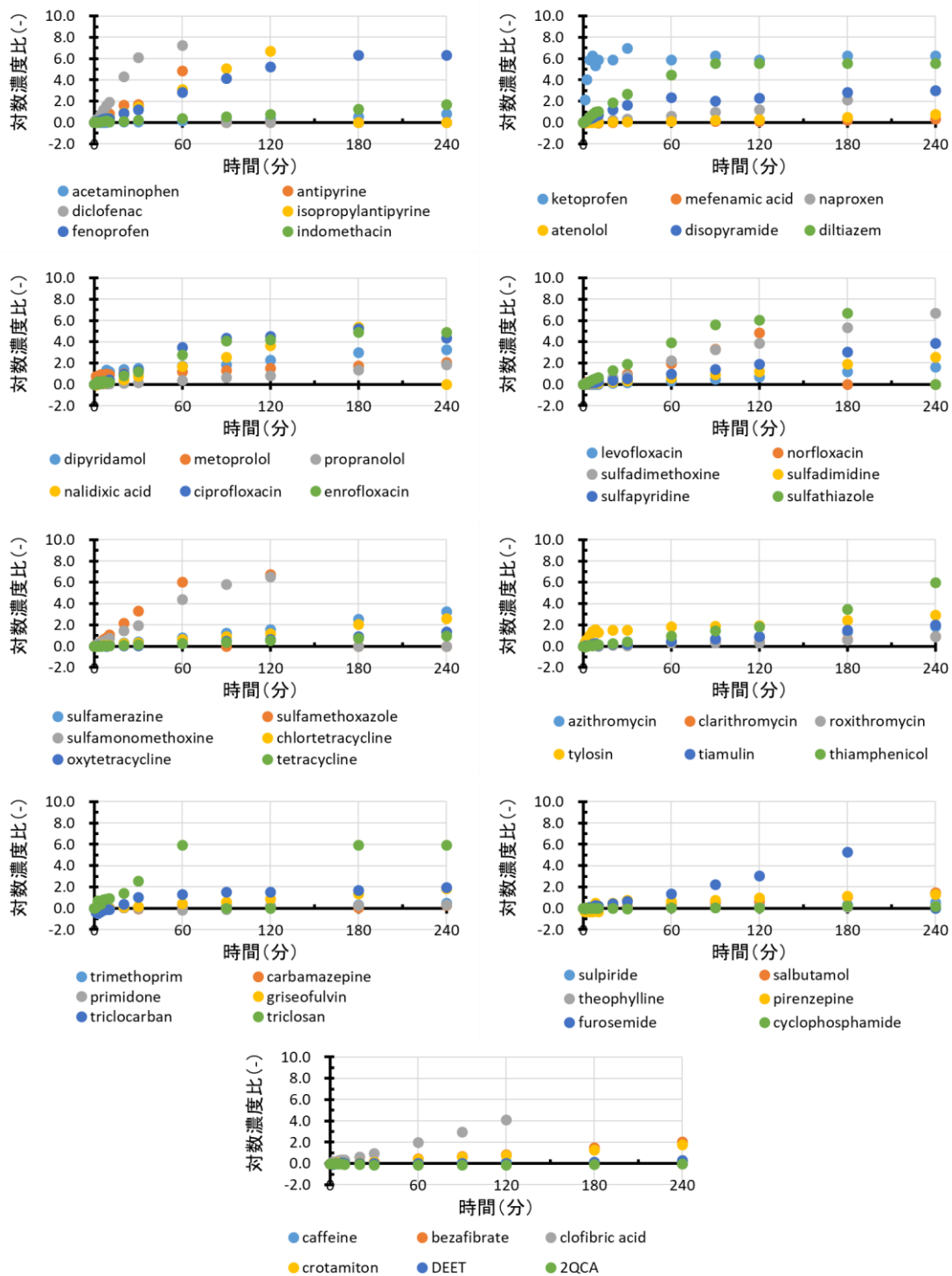


図 3-15 UV254 照射実験における液相中の PPCs (No. 1~54) の濃度比の経時変化

表 3-14 UV254 照射実験による PPCPs の反応速度定数

物質名	反応時間 (分)	反応速度定数 (min^{-1})	物質名	反応時間 (分)	反応速度定数 (min^{-1})
ketoprofen	2	2.016	bezafibrate	240	0.008
diclofenac	20	0.212	tiamulin	240	0.008
sulfamethoxazole	30	0.111	griseofulvin	240	0.008
triclosan	60	0.093	propranolol	240	0.008
diltiazem	30	0.088	crotamiton	240	0.007
antipyrine	60	0.076	azithromycin	240	0.007
sulfamonomethoxine	60	0.072	indometacin	240	0.007
sulfathiazole	60	0.065	levofloxacin	240	0.007
ciprofloxacin	60	0.057	pirenzepine	240	0.006
isopropylantipyrine	60	0.053	salbutamol	240	0.006
fenoprofen	90	0.046	metoprolol	240	0.006
enrofloxacin	90	0.046	oxytetracycline	240	0.006
norfloxacin	90	0.036	tetracycline	240	0.004
sulfadimethoxine	90	0.036	acetaminophen	240	0.003
clofibric acid	120	0.033	clarithromycin	240	0.003
nalidixic acid	120	0.030	roxithromycin	240	0.003
furosemide	180	0.028	atenolol	240	0.003
thiamphenicol	180	0.018	trimethoprim	240	0.002
sulfapyridine	180	0.016	sulpiride	240	0.002
sulfamerazine	240	0.014	primidone	240	0.002
dipyridamole	180	0.013	mefenamic acid	240	0.001
disopyramide	240	0.013	DEET	240	0.001
naproxen	240	0.012	carbamazepine	240	0.001
chlortetracycline	240	0.011	cyclophosphamide	240	0.001
sulfadimidine	240	0.010	caffeine	240	0.001
triclocarban	240	0.010	theophylline	240	0.001
tylosin	240	0.009	2QCA	240	0.000

本解析では、本実験装置固有の UV254 による 54 種の PPCPs の光分解速度定数は、0.000 ~ 2.016 min^{-1} の値を示した。

UV254 照射時間 240 分以内に、95%以上の除去率を示した PPCPs は、ketoprofen ($k=2.016 \text{ min}^{-1}$)、diclofenac ($k=0.212 \text{ min}^{-1}$)、sulfamethoxazole ($k=0.111 \text{ min}^{-1}$)、triclosan ($k=0.093 \text{ min}^{-1}$)、diltiazem ($k=0.088 \text{ min}^{-1}$)、antipyrine ($k=0.076 \text{ min}^{-1}$)、sulfamonomethoxine ($k=0.072 \text{ min}^{-1}$)、sulfathiazole ($k=0.065 \text{ min}^{-1}$)、ciprofloxacin ($k=0.057 \text{ min}^{-1}$)、isopropylantipyrine ($k=0.053 \text{ min}^{-1}$)、fenoprofen ($k=0.046 \text{ min}^{-1}$)、enrofloxacin ($k=0.046 \text{ min}^{-1}$)、norfloxacin ($k=0.036 \text{ min}^{-1}$)、sulfadimethoxine ($k=0.036 \text{ min}^{-1}$)、clofibric acid ($k=0.033 \text{ min}^{-1}$)、nalidixic acid ($k=0.030 \text{ min}^{-1}$)、furosemide ($k=0.028 \text{ min}^{-1}$)、thiamphenicol ($k=0.018 \text{ min}^{-1}$)、sulfapyridine ($k=0.016 \text{ min}^{-1}$)、dipyridamole ($k=0.013 \text{ min}^{-1}$) の 20 種類であった (表 3-19)。95%未満の除去率を示した 34 種の PPCPs は、反応速度定数が 0.014 min^{-1} よりも低い値を示した。

反応速度定数の高かった PPCPs に共通する特徴は、全て芳香族化合物であり、主骨格や置換基に共通する部分があった。そこで、光分解速度定数が高かった 10 種の PPCPs (ketoprofen ~ isopropylantipyrine) の光分解特性について考察したので、以下に述べる。

UV254 による反応速度定数が極めて高かった ketoprofen、diclofenac は、ジフェニルケトンやジフェニルアミンを主骨格としているため、カルボニル基やアミノ基の非共有電子対

が UV 照射によって不安定化し、隣接している 2 つのフェニル基が共鳴構造を持つため、主骨格の全体が不安定な電子の状態となり、高い反応速度定数を示したと推察される^{19, 30)}。Sulfamethoxazole、sulfamonomethoxine、sulfathiazole は、N または O を含む複素環基を持つ化合物であるため、UV 照射により非共有電子対が不安定化し、分解されやすかったものと推察される³¹⁾。Sulfamethoxazole、sulfamonomethoxine、sulfathiazole の反応速度定数の差は、複素環基の構造の違いによる化学構造の安定性が原因であると考えられる。triclosan は、ジフェニルエーテルを主骨格としているため、エーテル結合の非共有電子対が UV 照射によって不安定になり、隣接している 2 つのフェニル基により不安定な状態となり、分解が進んだものと推察される³²⁾。diltiazem は、ベンゾチアゼピンを主骨格としており、ジアゼピン環上にケトン基が付加した化学構造であるため、ケトン基の電子を共役することができず、電子的に不安定で光分解されやすかったと推察される³³⁾。Antipyrine、isopropylantipyrine は、ピラゾールを主骨格としているため、安定した化合物のように思えるが、ピラゾールに付加しているケトン基の非共有電子対が UV 照射により不安定化するため、光分解されやすかったと推察される³³⁾。なお、isopropylantipyrine の反応速度定数が antipyrine より低かったことは、4 位のイソプロピル基により、電子を超共役することでエネルギー順位が低下し安定化したためと考えられる。ciprofloxacin は、立体障害の大きいシクロプロピル基を持つため、UV 照射により環状構造を保つことができなくなったため、高い反応速度定数を示したと推察される³⁴⁾。fenoprofen は、triclosan と同じくジフェニルエーテルを主骨格としているが、プロピオン酸を含んでいるため共鳴構造による安定化により、反応速度が triclosan よりも低くなったと推察される³⁵⁾。enrofloxacin が ciprofloxacin よりも低い反応速度定数を示したことは、同じく立体障害の大きいシクロプロピル基を持つことが主な要因であるが、ピペラジン誘導体の 4 位にエチル基が付加した化学構造を持つため、わずかに安定化していたためと推察される³⁶⁾。

3.7.2.4 UV/TiO₂ (懸濁) による PPCPs の処理特性

UV/TiO₂ 懸濁系における 54 種の PPCPs の処理特性の解明を試みた。本検討では、はじめに、UV 照射時間に応じた液相中の PPCPs の濃度と PPCPs の初期濃度から算出される対数濃度比を算出し、液相中の 54 種の PPCPs の反応速度定数が既報値と同様に、擬一次反応に従うのかを確認した。(図 3-16)^{9, 28, 37-44)}。本実験において、添加した 54 種の PPCPs のうち、分析の前処理において汚染・損失 (±10%以内) が少なかった diclofenac、indomethacin、mefenamic acid、disopyramide、dipyridamole、metoprolol、ciprofloxacin、enrofloxacin、azithromycin、clarithromycin、roxithromycin、tylosin、tiamulin、primidone、griseofulvin、triclocarban、triclosan を除く 37 種の PPCPs の処理特性を評価した。37 種中 4 種の PPCPs (theophylline、sulpiride、thiamphenicol、cyclophosphamide) の対数濃度比は、240 分時までの照射時間に対して、線形の傾きを示したことから、擬一次反応であることが実験的に確かめられた。その他の 33 種の PPCPs の対数濃度比は、それぞれ 6 分から 180 分まで照射時間に対して、線形の傾きを示した。この理由は、これらの PPCPs が UV/TiO₂ 懸濁系で分解されやすかった物質であったため、それぞれの一定の照射時間以降、液相中の PPCPs 濃度が極めて低くなったことが原因であると考えられる。従って、初期濃度の 5%以内となった時間までを評価の対象とし、それぞれの PPCPs の擬一次反応速度定数を算出した (表 3-15)。

なお、UV/TiO₂懸濁実験における PPCPs の処理特性の解析では、UV 照射による PPCPs の光分解の影響が含まれている。従って、本解析にて得られた UV 照射による PPCPs の光分解速度定数を用いて、UV/TiO₂懸濁系による PPCPs の反応速度定数がどの程度向上したのかを考察した。また、UV/TiO₂懸濁系による PPCPs の処理特性を更に解明するためにも、3.7.2.2 節で述べた PPCPs の TiO₂吸着特性との関係性について考察したので報告する。

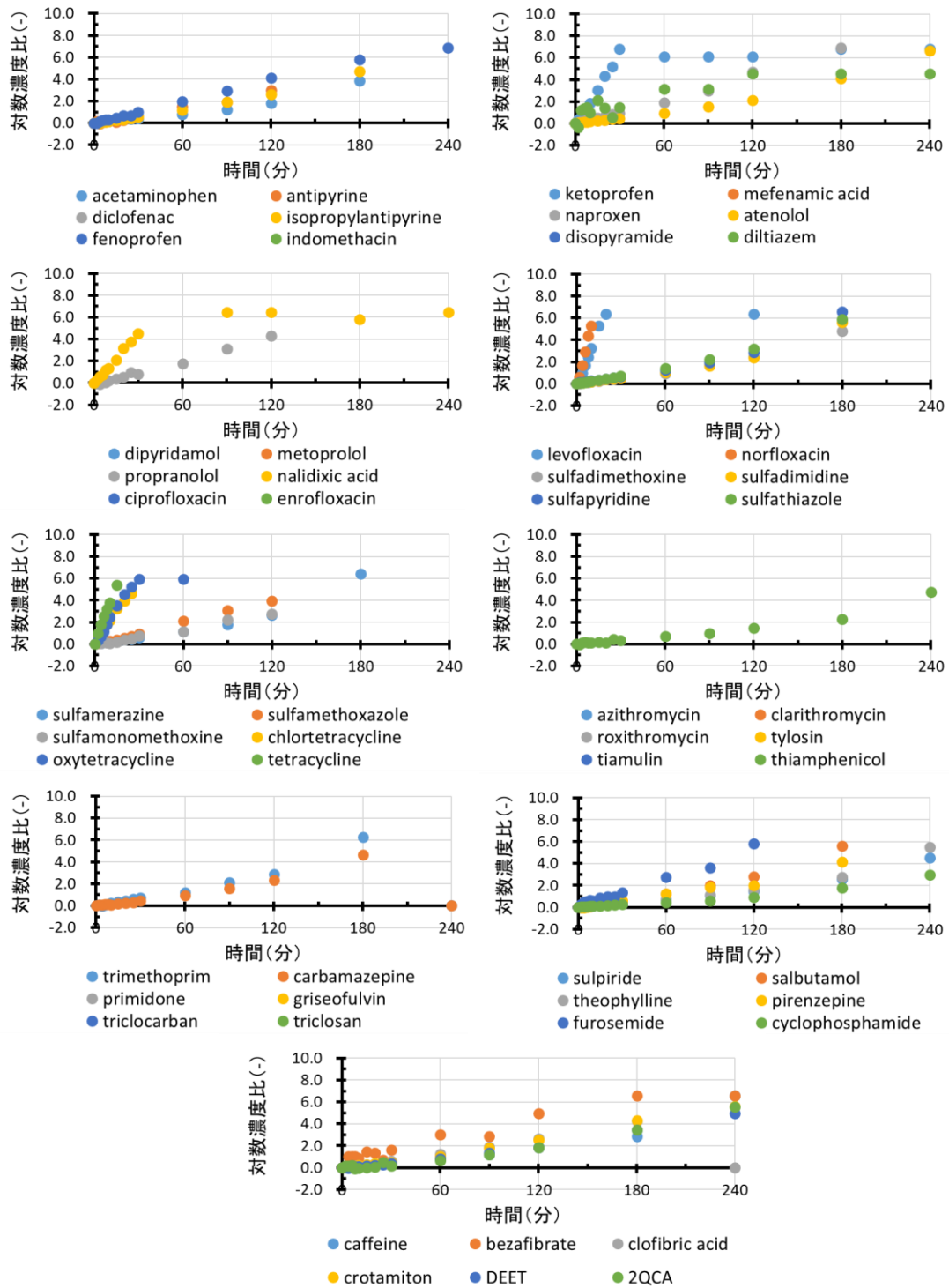


図 3-16 UV/TiO₂ 懸濁実験における液相中の PPCPs (No. 1~54) の濃度比の経時変化

表 3-15 UV/TiO₂ 懸濁実験による PPCPs の反応速度定数

物質名	反応時間 (分)	反応速度定数 (min ⁻¹)	物質名	反応時間 (分)	反応速度定数 (min ⁻¹)
norfloxacin	6	0.494	sulfathiazole	120	0.026
tetracycline	8	0.399	sulfadimethoxine	180	0.025
levofloxacin	10	0.330	antipyrine	120	0.024
oxytetracycline	15	0.246	carbamazepine	180	0.024
chlortetracycline	15	0.210	sulfamonomethoxine	180	0.023
ketoprofen	15	0.202	clofibric acid	180	0.023
nalidixic acid	20	0.155	crotamiton	180	0.023
bezafibrate	60	0.041	caffeine	180	0.023
diltiazem	60	0.040	isopropylantipyrine	180	0.022
furosemide	90	0.039	pirenzepine	180	0.022
propranolol	90	0.035	atenolol	180	0.021
sulfamethoxazole	90	0.035	theophylline	240	0.020
fenoprofen	90	0.033	acetaminophen	180	0.019
naproxen	90	0.032	DEET	180	0.018
sulfapyridine	180	0.032	2QCA	180	0.018
trimethoprim	180	0.031	sulpiride	240	0.017
sulfamerazine	180	0.031	thiamphenicol	240	0.017
salbutamol	180	0.029	cyclophosphamide	240	0.011
sulfadimidine	180	0.027			

本解析結果では、UV/TiO₂ 懸濁による PPCPs の反応速度定数は、0.011~0.494 min⁻¹ の値を示した。

UV/TiO₂ 懸濁の反応時間 240 分以内に、UV/TiO₂ 懸濁による 95%以上の除去率を示した PPCPs は、norfloxacin ($k=0.494 \text{ min}^{-1}$) から primidone ($k=0.016 \text{ min}^{-1}$) までの 33 種類であった(表 3-20)。240 分経過しても 95%以上除去できなかった他の 4 種の PPCPs は、theophylline ($k=0.020 \text{ min}^{-1}$)、sulpiride ($k=0.017 \text{ min}^{-1}$)、thiamphenicol ($k=0.017 \text{ min}^{-1}$)、cyclophosphamide($k=0.011 \text{ min}^{-1}$)であった(表 3-16)。このことから、UV254 照射と比較して、UV/TiO₂ 懸濁は、240 分以内により多くの PPCPs を 95%以上除去できることが明らかになった。

次に、UV/TiO₂ 懸濁によって処理されやすい PPCPs に共通する特徴を捉えるために、TiO₂ 吸着実験における吸着平衡時の PPCPs の濃度比の違いから、UV254 照射と UV/TiO₂ 懸濁の PPCPs の反応速度変数を比較した(表 3-16)。TiO₂ 吸着実験における吸着平衡時に 20%以上吸着した tetracycline~levofloxacin (10 種)、20%未満で 10%以上吸着した sulpiride~sulfapyridine (9 種)、実験誤差・分析誤差以内で吸着が確認されなかった theophylline~fenoprofen (18 種)で大きく 3 つに分類した。

20%以上吸着した 10 種の PPCPs のうち、diltiazem を除く 9 種は、UV/TiO₂ 懸濁の方が効率良く分解した。diltiazem は、UV254 による光分解速度変数の方が高い数値 (0.088 min^{-1}) を示していたことから、UV/TiO₂ 懸濁では TiO₂ 懸濁の影響により UV の透過率が低下し、光分解の寄与が著しく低下したためであると考えられる。UV/TiO₂ 懸濁にて特に効率良く分解した物質は、テトラサイクリン系合成抗菌剤や ciprofloxacin を除くニューキノロン系合成

抗菌剤であった。これらの物質に共通する特徴は、本節 3.7.2.2 で述べた TiO_2 への吸着しやすい物質であった。その他、20%以上吸着した PPCPs は、UV 照射による光分解がしにくい物質で多かったにもかかわらず、どの PPCPs も UV/ TiO_2 懸濁により効率良く分解された。また、その中でも最も UV254 による処理効率が悪かった trimethoprim ($k=0.002 \text{ min}^{-1}$) は、 TiO_2 を添加することで 15 倍以上の反応速度定数の向上が確認された。

20%未満で 10%以上吸着した 9 種の PPCPs では、9 種とも全て UV/ TiO_2 懸濁の方が効率良く分解できた。これらの物質の中で、UV/ TiO_2 懸濁による nalidixic acid の反応速度定数は、極めて高い値 ($k=0.155 \text{ min}^{-1}$) を示した。キノロン系合成抗菌剤である nalidixic acid は、ニューキノロン系合成抗菌剤の開発の基となった物質であることから、主骨格であるキノロン骨格が TiO_2 吸着されやすく、化学構造的にも $\cdot\text{OH}$ と効率良く反応するものであると考えられる。その他の 8 種では、UV254 照射による反応速度定数が 0.010 min^{-1} 以上と光分解による寄与が大きい物質も含まれるが、caffeine や cyclophosphamide のような光分解しにくい物質 ($k : 0.001, 0.001 \text{ min}^{-1}$) を UV/ TiO_2 懸濁によって、それぞれ 8, 10 倍以上の反応速度定数を向上させ、効率良く分解できることが明らかになった。

10%以下の吸着を示した 18 種の PPCPs のうち、sulfathiazole、sulfamethoxazole、sulfadimethoxine、sulfamonomethoxine、thiamphenicol、ketoprofen、antipyrine、clofibic acid、isopropylantipyrine、fenoprofen を除く 8 種は、UV/ TiO_2 懸濁の方が効率良く分解できた。UV 照射の方が高い反応速度定数を示した PPCPs 10 種に共通する特徴は、比較的分解されやすい物質であることであった。そのため、これらの物質は、diltiazem の傾向と同様に、 TiO_2 懸濁の影響により UV の透過率が低下し、光分解の寄与が著しく低下したためであると考えられる。また、UV254 照射による反応速度定数が一番高かった ketoprofen ($k=2.016 \text{ min}^{-1}$) は、 TiO_2 を添加した UV/ TiO_2 懸濁では約 10 倍の反応速度定数の低下が確認された。

以上のことから、UV/ TiO_2 懸濁系によって分解されやすい PPCPs に共通する特徴は、 TiO_2 に吸着しやすい物質であることが明らかになった。しかし、UV254 にて光分解されやすい一部の PPCPs (ketoprofen など) については、UV/ TiO_2 懸濁系になると TiO_2 粒子による光透過の妨害が発生することから、UV254 照射のみの方が効率良く分解できることが明らかになった。このことから、本実験を通して、UV/ TiO_2 懸濁系は、UV254 による光分解特性を十分に活かしていない処理システムであることが明確になった。

従って、 TiO_2 を用いた水処理システムでは、 TiO_2 が懸濁態として溶液中に存在することがデメリットとなることから、 TiO_2 粒子の光触媒活性を維持でき、光照射と光触媒反応の 2 つの機能性を有効利用できる処理システムの構築が必要であるものと考えられる。

表 3-16 PPCPs の TiO₂ 吸着と UV/TiO₂ 懸濁との関係

物質名	濃度比(-)			反応速度定数 (min ⁻¹)			
	TiO ₂ 吸着 吸着平衡時	UV照射 表 3-14より	UV/TiO ₂ (懸濁) 表 3-15より	物質名	TiO ₂ 吸着 吸着平衡時	UV照射 表 3-14より	UV/TiO ₂ (懸濁) 表 3-15より
tetracycline	0.19	0.004	0.399	theophylline	0.91	0.001	0.020
chlortetracycline	0.23	0.011	0.210	sulfathiazole	0.92	0.065	0.026
diltiazem	0.32	0.088	0.040	sulfamethoxazole	0.92	0.111	0.035
oxytetracycline	0.38	0.006	0.246	2QCA	0.93	0.000	0.018
propranolol	0.60	0.008	0.035	sulfadimethoxine	0.94	0.036	0.025
norfloxacin	0.60	0.036	0.494	acetaminophen	0.94	0.003	0.019
trimethoprim	0.71	0.002	0.031	carbamazepine	0.94	0.001	0.024
bezafibrate	0.72	0.008	0.041	sulfamonomethoxine	0.96	0.072	0.023
pirenzepine	0.75	0.006	0.022	thiamphenicol	0.96	0.018	0.017
levofloxacin	0.78	0.007	0.330	DEET	0.97	0.001	0.018
sulpiride	0.81	0.002	0.017	ketoprofen	0.97	2.016	0.202
caffeine	0.83	0.001	0.023	crotamiton	0.98	0.007	0.023
atenolol	0.85	0.003	0.021	antipyrine	1.00	0.076	0.024
cyclophosphamide	0.85	0.001	0.011	clofibric acid	1.00	0.033	0.023
nalidixic acid	0.85	0.030	0.155	naproxen	1.00	0.012	0.032
salbutamol	0.86	0.006	0.029	isopropylantipyrine	1.01	0.053	0.022
sulfadimidine	0.88	0.010	0.027	furosemide	1.02	0.028	0.039
sulfamerazine	0.88	0.014	0.031	fenoprofen	1.03	0.046	0.033
sulfapyridine	0.90	0.016	0.032				

*赤背景は、UV照射の方が高い反応速度定数を示したPPCPs

赤枠: TiO₂吸着平衡時におけるPPCPsの濃度比0.80以下(20%以上の吸着)

緑枠: TiO₂吸着平衡時におけるPPCPsの濃度比0.81以上0.90以下(10%以上20%未満の吸着)

青枠: TiO₂吸着平衡時におけるPPCPsの濃度比0.91以上(10%未満の吸着)

3.8 まとめ

本章では、はじめに、本研究で用いた TiO₂、PPCPs などの物性データをはじめ、UV 照射強度の算出方法について、まとめた。また、液相中の TiO₂ 光触媒の凝集サイズを把握することで、TiO₂ の固液分離が可能な膜孔径を明らかにした。さらに、第 4 章から第 6 章で用いた実験装置、実験原水、対象の水質項目ならびに分析機器の条件等に関する解説を行った。その他、一般的に広く研究されている UV/TiO₂ 懸濁の実験系にて、DMSO 法を用いた・OH の生成効率と PPCPs の処理特性に関する評価を行った。UV/TiO₂ 懸濁の本実験系における・OH の生成効率の評価では、UV 照射と同時に、光触媒反応の開始剤である DO 濃度が約 8 mg/L から約 4 mg/L にまで減少した。そのことから、UV/TiO₂ 懸濁系では、O₂ 供給の方法を改善しなければ、・OH の生成効率が悪くなることが推察された。UV/TiO₂ 懸濁系による PPCPs の処理特性の評価では、TiO₂ に吸着されやすい物質 (tetracycline など) ほど分解されやすいことが明らかになった。また、光分解しやすい物質 (ketoprofen など) は、UV 照射のみで処理する方が効率良いことが明らかになった。

以上のことから、UV/TiO₂ 懸濁の実験系は、TiO₂ の固液分離の課題のみならず、光分解および光触媒反応をも十分に活かした処理システムではないことが明確になった。

従って、本研究で考案した UV/TiO₂ 層/セラミック平膜ろ過処理システムは、TiO₂ 回収が可能であり、UV 照射による光分解と TiO₂ 層上での・OH による集中的な促進酸化が期待できることから、UV/TiO₂ 懸濁系よりも実用的かつ効率性の高い処理システムとなることが予想される。なお、本章 3.2.1~3.3.3 節において、TiO₂ 層の特性を評価するための実験装置を確立できたことから、実下水処理水を対象とした際の TiO₂ 層による膜ファウリングの抑制効果も評価することが可能となる。よって、第 4 章から第 6 章では、「UV/TiO₂ 層/セラミック平膜ろ過による促進酸化の効果」、「UV 照射と TiO₂ 層上の・OH による PPCPs の処理効

率]、「TiO₂層による膜ファウリングの抑制効果」について評価したので解説する。

引用文献

- 1) 泉康雄; 2013, 各種表面分析を用いた材料研究事例:光触媒作用について調べる, *色材協会誌*, **86**(8), pp.306-310.
- 2) Izumi, Y., Itoi, T., Peng, S., Oka, K., Shibata, Y.; 2009, Site structure and photocatalytic role of sulfur or nitrogen-doped titanium oxide with uniform mesopores under visible light, *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**(16), pp.6706-6718.
- 3) ファインセラミックス-活性酸素生成能力 測定による光触媒材料の水質浄化性能試験方法, JIS R 1704; 2007.
- 4) 茶山健二; 2004, 検量線, 環境計測のための機器分析法 第4章9節, http://kccn.konan-u.ac.jp/chemistry/ia/contents_04/09.html, (最終アクセス日:2020年7月2日)
- 5) ナカライテック株式会社; 不明, 定量分析法, <http://www.nacalai.co.jp/cosmosil/technical/01.html>, (最終アクセス日:2020年7月2日)
- 6) ChemDraw; 2019, PerkinElmer informatics chemindex のデータベース
- 7) Kim Ilho; 2008, Applicability of UV-based and O₂-based Processes for the Reduction of Pharmaceuticals and Personal Care Products(PPCPs), 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻博士論文
- 8) YANG, Y., NAKADA, N., TANAKA, H.; 2013, Adsorption of fullerene C60 on activated sludge: Kinetics, equilibrium and influencing factors, *Chemical engineering journal*, **225**, pp.365-371.
- 9) Giri, R. R., Ozaki, H., Ota, S., Takanami, R., Taniguchi, S.; 2010, Degradation of common pharmaceuticals and personal care products in mixed solutions by advanced oxidation techniques, *International Journal of Environmental Science & Technology*, **7**(2), pp.251-260.
- 10) Tang, T., Lu, G., Wang, W., Wang, R., Huang, K., Qiu, Z., Dang, Z.; 2018, Photocatalytic removal of organic phosphate esters by TiO₂: Effect of inorganic ions and humic acid, *Chemosphere*, **206**, pp.26-32.
- 11) 宗宮功, 山田春美; 1987, 水中有機物のオゾン処理による反応生成物について, *衛生化学*, **33**(6), pp.365-384.
- 12) 宍田健一; 2002, オゾン/過酸化水素処理法による廃水処理システムの開発に関する研究, 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻博士論文
- 13) 田中哲也, 都築浩一, 高木武夫; 1999, 化学的酸化処理法による下水二次処理水中の有機物除去, *水環境学会誌*, **22**(11), pp.926-931.
- 14) Zhang, X., Wu, F., Wu, X., Chen, P., Deng, N.; 2008, Photodegradation of acetaminophen in TiO₂ suspended solution, *Journal of Hazardous Materials*, **157**(2-3), pp.300-307.
- 15) John Mcmurry; 2009, マクマリー有機化学(中), 第7版, p827
- 16) 本間亮介; 2014, ウレア基を有する環状スピロボラートの調製, 甲南大学機能分子化学科卒業論文.
- 17) 沼尻幸彦, 鈴木淳, 小林正樹, 古地壯光, 新津勝, 秋山滋男; 2018, 金属カチオン含有漢方エキス顆粒製剤とオフロキサシン同時懸濁時のキレート形成に関する基礎的検討, *The journal of community pharmacy and pharmaceutical sciences*, **10**(2), pp.246-251.
- 18) Sadudeewong Esara; 2014, セラミック膜/TiO₂/UV-LED 組合せシステム: 医薬品類とその分解生成物の除去および毒性評価, 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻修士論文.
- 19) Salgado, R., Pereira, V. J., Carvalho, G., Sociro, R., Gaffney, V., Almeida, C., Oehmen, A.; 2013, Photodegradation kinetics and transformation products of ketoprofen, diclofenac and atenolol in pure water and treated wastewater, *Journal of hazardous materials*, **244**, pp.516-527.

- 20) Kim, I.; 2008, Applicability of UV-based and O₃-based processes for the reduction of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), 京都大学大学院工学研究科, 博士論文.
- 21) 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; 2006, 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, **43**, pp.47-56.
- 22) Carlson, J. C., Stefan, M. I., Parnis, J. M., Metcalfe, C. D.; 2015, Direct UV photolysis of selected pharmaceuticals, personal care products and endocrine disruptors in aqueous solution, *Water research*, **84**, pp.350-361.
- 23) Wols, B. A., Hofman-Caris, C. H. M., Harmsen, D. J. H., Beerendonk, E. F.; 2013, Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/H₂O₂, *Water research*, **47**(15), pp.5876-5888.
- 24) Voigt, M., Jaeger, M.; 2017, On the photodegradation of azithromycin, erythromycin and tylosin and their transformation products—A kinetic study, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, **5**, pp.131-140.
- 25) Yuan, H., Zhou, X., Zhang, Y. L.; 2013, Degradation of acid pharmaceuticals in the UV/H₂O₂ process: Effects of humic acid and inorganic salts, *CLEAN—Soil, Air, Water*, **41**(1), pp.43-50.
- 26) Pereira, V. J., Weinberg, H. S., Linden, K. G., Singer, P. C.; 2007, UV degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm, *Environmental science & technology*, **41**(5), pp.1682-1688.
- 27) López-Peñalver, J. J., Sánchez-Polo, M., Gómez-Pacheco, C. V., Rivera-Utrilla, J.; 2010, Photodegradation of tetracyclines in aqueous solution by using UV and UV/H₂O₂ oxidation processes, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **85**(10), pp.1325-1333.
- 28) Van Doorslaer, X., Demeestere, K., Heynderickx, P. M., Van Langenhove, H., Dewulf, J.; 2011, UV-A and UV-C induced photolytic and photocatalytic degradation of aqueous ciprofloxacin and moxifloxacin: reaction kinetics and role of adsorption, *Applied Catalysis B: Environmental*, **101**(3-4), pp.540-547.
- 29) Guo, H., Ke, T., Gao, N., Liu, Y., Cheng, X.; 2017, Enhanced degradation of aqueous norfloxacin and enrofloxacin by UV-activated persulfate: kinetics, pathways and deactivation, *Chemical Engineering Journal*, **316**, pp.471-480.
- 30) P. Bartels and W. Von-tümping-jr; 2007, Solar radiation influence on the decomposition process of diclofenac in surface waters, *Science of the Total Environment*, **374**, pp.143-155.
- 31) 金岡祐一; 1975, イミド類の有機光化学 フタルイミド類の光反応によるヘテロ環系の合成を中心に, 有機合成化学協会誌, **33**(12), pp.949-959.
- 32) Wong-Wah-Chung, P., Rafqah, S., Voyard, G., Sarakha, M.; 2007, Photochemical behaviour of triclosan in aqueous solutions: kinetic and analytical studies, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **191**(2-3), pp.201-208.
- 33) 岡野定輔, 松本仁, 石井真一, 磯部明彦; 1970, 電荷移動を利用する医薬品化合物の分解抑制: その 1 ピラゾロン誘導体によるリボフラビンの光分解抑制とその機構, *YAKUGAKU ZASSHI*, **90**(6), pp.716-723.
- 34) 桧山為次郎, 野崎一; 1977, 環拡大反応, 有機合成化学協会誌, **35**(12), pp.979-991.
- 35) John McMurry; 2009, マクマリー (上), 第 7 版, pp.470.
- 36) John McMurry; 2009, マクマリー (上), 第 7 版, pp.88.
- 37) Lin, H. H. H., Lin, A. Y. C.; 2014, Photocatalytic oxidation of 5-fluorouracil and cyclophosphamide via

- UV/TiO₂ in an aqueous environment, *Water research*, **48**, pp.559-568.
- 38) Lutterbeck, C. A., Machado, Ê. L., Kümmerer, K.; 2015, Photodegradation of the antineoplastic cyclophosphamide: a comparative study of the efficiencies of UV/H₂O₂, UV/Fe²⁺/H₂O₂ and UV/TiO₂ processes, *Chemosphere*, **120**, pp.538-546.
- 39) Im, J. K., Son, H. S., Kang, Y. M., Zoh, K. D.; 2012, Carbamazepine degradation by photolysis and titanium dioxide photocatalysis, *Water environment research*, **84**(7), pp.554-561.
- 40) Martínez, C. M. C. L., Fernández, M. I., Santaballa, J. A., Faria, J.; 2011, Kinetics and mechanism of aqueous degradation of carbamazepine by heterogeneous photocatalysis using nanocrystalline TiO₂, ZnO and multi-walled carbon nanotubes–anatase composites, *Applied Catalysis B: Environmental*, **102**(3-4), pp.563-571.
- 41) Yang, Liming, E. Yu Liya, Madhumita B. Ray.; 2008, Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis, *Water research*, **42**(13), pp.3480-3488.
- 42) Lalhriatpuia, C., Tiwari, D., Tiwari, A., Lee, S. M.; 2015, Immobilized Nanopillars-TiO₂ in the efficient removal of micro-pollutants from aqueous solutions: Physico-chemical studies, *Chemical Engineering Journal*, **281**, pp.782-792.
- 43) Safari, G. H., Hoseini, M., Seyedsalehi, M., Kamani, H., Jaafari, J., Mahvi, A. H.; 2015, Photocatalytic degradation of tetracycline using nanosized titanium dioxide in aqueous solution, *International Journal of Environmental Science and Technology*, **12**(2), pp.603-616.
- 44) Martínez, C., Fernández, M. I., Santaballa, J. A., & Faria, J.; 2011, Aqueous degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis using nanostructured materials, *Applied Catalysis B: Environmental*, **107**(1-2), pp.110-118.

第4章 UV/TiO₂ 層/セラミック平膜処理における・OH の生成効率の定量的評価

4.1 はじめに

本章では、JIS R 1704 の光触媒を用いた水質浄化試験法に基づいて、UV/TiO₂ 層/セラミック平膜ろ過処理システムにおける TiO₂ 層上の・OH の生成モル濃度の予測モデルの構築を行った。はじめに、・OH の生成効率に対する最適な TiO₂ の添加量を把握するために、TiO₂ 層の集積密度を検討した。次に、その検討から最適な TiO₂ 層の集積密度の範囲において、TiO₂ 層上の UV 照射強度当たり生成する・OH のモル濃度の予測モデルを構築した。さらに、流束の異なる実験を行い、流束の影響を含めた・OH の生成濃度の予測モデルを構築した。

4.2 実験方法

図 4-1 に示すように、UV/TiO₂ 層/セラミック平膜における・OH の生成モル濃度に関する検討を行った。各実験前では、放射温度計：Infrared Thermometer DT-380（Beslands 製）を用いて、実験原水、実験装置内、処理水の水温が 25±1°Cであることを確認した。また、各実験では、溶存酸素メーター：DO-5509（マザーツール製）を用いて、溶存酸素（Dissolved Oxygen）濃度が常に飽和状態であることを確認した。

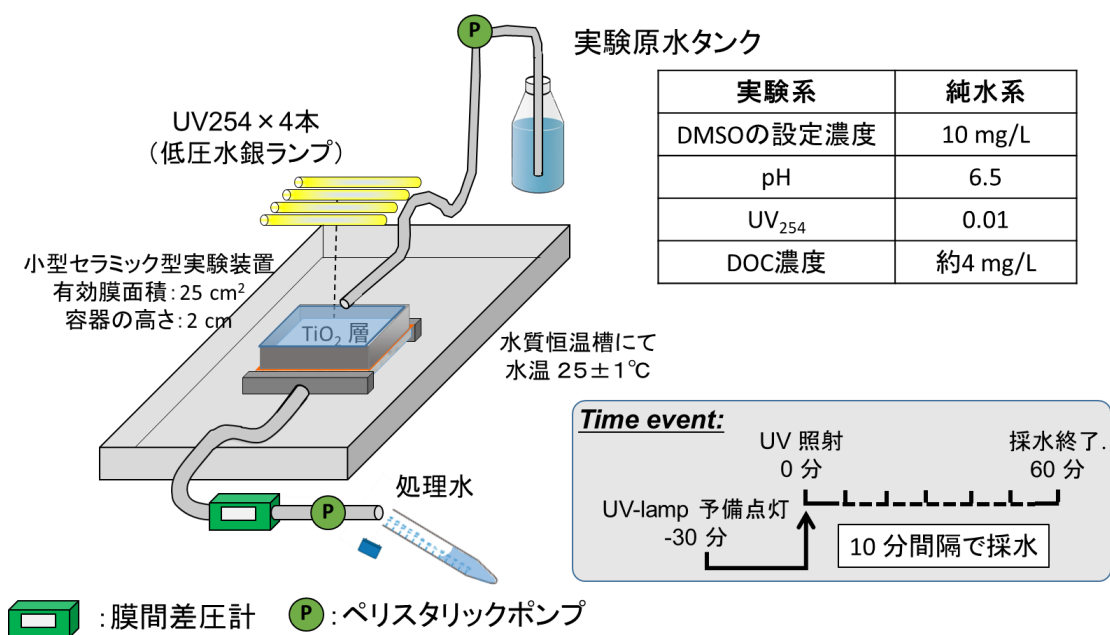


図 4-1 UV/TiO₂ 層/セラミック平膜の実験装置の概略図

4.2.1 TiO₂ 層の集積密度変化時の・OH 生成濃度の検討方法

セラミック平膜型反応器の有効膜面積内 (25 cm²) に TiO₂ 層の集積密度は、2、4、12、20、40、200 g/m²となる条件にて、TiO₂ 層上の UV 照射強度 8.93 mW/cm²、流速 5.0 mL/min (流束 2.9 m³/(m²/日)) にて実験を行った。採水は、10 分ごとに実施し、60 分まで行った。

なお、実験原水の調製方法、TiO₂層の形成方法、試料の水質分析方法、・OHの生成濃度の推算方法は、3.4.1、3.2、3.6、3.4.3節で述べた手法にて行った。

4.2.2 UV照射強度変化時の・OH生成濃度の検討方法

TiO₂層上のUV照射強度が、0.05、1.35、5.01、8.93 mW/cm²となる条件にて、TiO₂層の集積密度 12 g/m²、流速 5.0 mL/min（流束 2.9 m³/(m²/日)）にて実験を行った。採水は、10分ごとに実施し、60分まで行った。なお、実験原水の調製方法、TiO₂層の形成方法、試料の水質分析方法、・OHの生成濃度の推算方法は、3.4.1、3.2、3.6、3.4.3節で述べた手法にて行った。

4.2.3 ろ過流速変化時の・OH生成濃度の検討方法

流速 1.5、2.5、5.0、7.5 mL/min（流束 0.9、1.4、2.9、4.3 m³/(m²/日)）となる条件にて、TiO₂層上のUV照射強度 8.93 mW/cm²、TiO₂層の集積密度 12 g/m²にて実験を行った。採水は、流束 0.9、1.4、2.9、4.3 m³/(m²/日)の条件下において、それぞれ 33、20、10、7分ごとに実施し、200、120、60、40分まで行った。なお、実験原水の調製方法、TiO₂層の形成方法、試料の水質分析方法、・OHの生成濃度の推算方法は、3.4.1、3.2、3.6、3.4.3節で述べた手法にて行った。

4.3 実験結果及び考察

4.3.1 TiO₂層の集積密度変化時の・OHの生成濃度の評価

TiO₂層の集積密度 2、4、12、20、40、200 g/m²において、最もTiO₂層の集積密度が大きかった 200 g/m²は、流束 2.9 m³/(m²/日)の条件では、ろ過することができなかった（図 4-2）。純水のみの実験原水である 3.2.3 節では、TiO₂層の集積密度 200 g/m²の条件下においても、流束 2.9 m³/(m²/日)を保つことが可能であったが、本実験原水には DMSO が含まれているため、膜詰まりがより速く進行したと考えられる。一方、TiO₂層の集積密度 2~40 g/m²においては、どのTiO₂層の集積密度も同程度の TMP の値を示した。そこで本検討では、TiO₂層の集積密度 2 から 40 g/m²の 5 点を検討項目とし、TiO₂層上の・OHの生成モル濃度に違いがあるのかを評価した（図 4-3）。

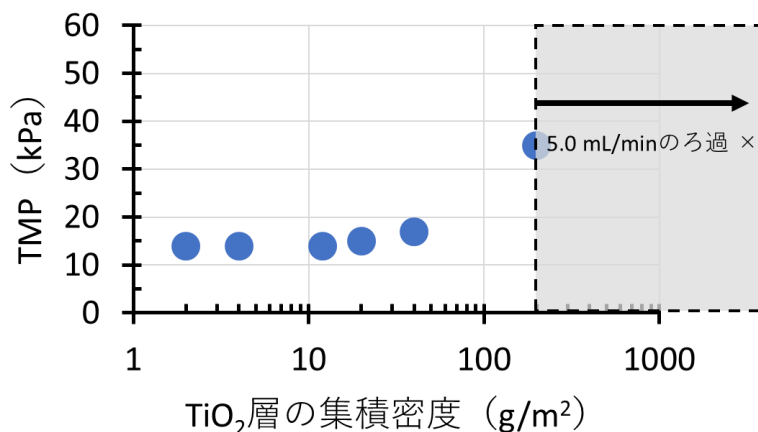


図 4-2 DMSO 実験原水を用いた際の TiO₂層の集積密度と TMP の関係

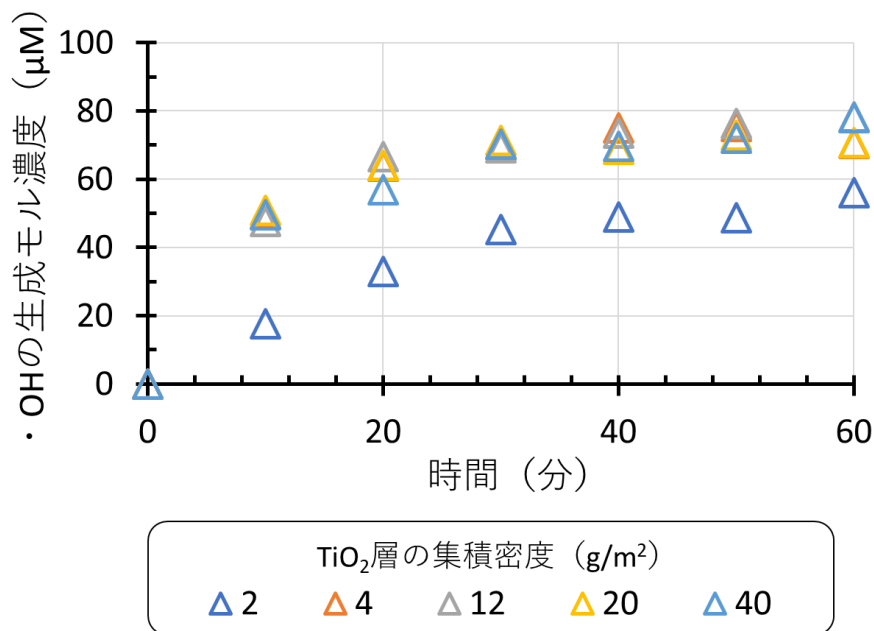


図 4-3 DMSO 実験原水を用いた際の TiO₂ 層の集積密度と ·OH のモル濃度の関係

第 2 章で解説したように、TiO₂ は UV 照射されると、TiO₂ 粒子の化学構造が変化し、疎水性から超親水性となる¹⁾。そのため、本実験における ·OH の生成モル濃度の評価では、その構造の変化が約 30 分程度とされているため^{2,3)}、セラミック平膜型反応器の定常状態時（滞留時間 10 分）である 30～60 分時の ·OH の生成モル濃度を評価することにした。

TiO₂ 層の集積密度 2 から 40 g/m² のうち、最も低い ·OH のモル濃度が検出されたものは、TiO₂ 層の集積密度 2 g/m² であった（図 4-3）。その他の TiO₂ 層の集積密度 4～40 g/m² において、UV 照射時間とともに、どれもほぼ同程度の ·OH のモル濃度の値を示した。このことから、UV 光が当たっている TiO₂ 上層部にしか ·OH は生成しないものと推察される。従って、TiO₂ 膜上の ·OH を十分に生成させるためには、TiO₂ 層の集積密度を 4～40 g/m² とする必要があることが明らかになった。また、TMP の影響も考慮した場合、TiO₂ 層の集積密度 40 g/m² を越える場合には、膜ろ過するのに多くのエネルギーが必要となることが示唆された。以降の実験では TiO₂ 層の集積密度 12 g/m² の条件下で実験を行った。

4.3.2 UV 照射強度変化時の ·OH 生成濃度の評価

定常状態時（30 分以降）における TiO₂ 層上の UV 照射強度 0.05、1.35、5.01、8.93 mW/cm² の場合には、·OH の生成モル濃度の平均値はそれぞれ約 1、20、45、85 μM の値を示した（図 4-4、左）。このことから、本実験条件の範囲では、UV 照射強度が高くなるほど効率良く ·OH を生成できることが明らかになった。また、TiO₂ 層上の ·OH の生成モル濃度が UV 照射強度に対して、傾き 9.41 の線形に従った（図 4-4、右）。その結果、·OH のモル濃度は、TiO₂ 層上の UV 照射強度の一次関数に従うことが推察された。

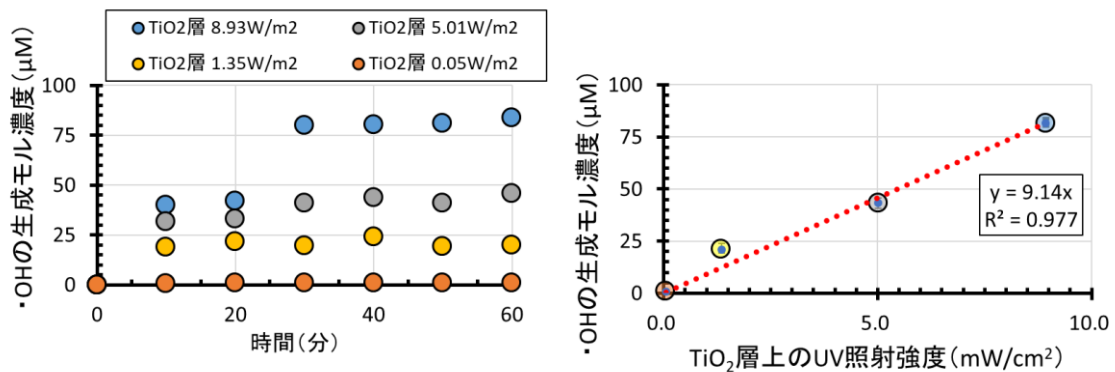
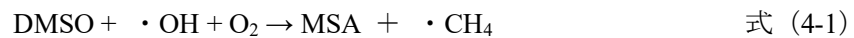


図 4-4 左) TiO₂ 層の集積密度と・OH の生成モル濃度の関係 (TiO₂ 層の集積密度 : 12 g/m²、流束 : 2.9m³/(m²/日)、水温 25°C)、右) 定常状態時における TiO₂ 層の集積密度と・OH の生成モル濃度の関係 (採水時間 30~60 分時の平均値)

4.3.3 UV/TiO₂ 層/セラミック平膜における・OH の生成濃度の予測モデルの構築

JIS R 1704 の DMSO 法における DMSO と MSA の物質収支は、式 4-1 に示すように表される⁴⁾。本実験では、3.4.3 節で述べたように、DO 濃度は常に飽和状態となる条件下で行っており、・CH₄ は DMSO、MSA に対して反応しないことから、式 4-2 より、本処理システムにおける・OH の物質収支式を導いた⁴⁾。



UV 照射下における本処理システムでは、TiO₂ 層上の近傍に・OH が集中的に生成されると仮定し、定常状態時における単位時間・単位面積当たりの MSA の物質収支を取った (図 4-5)。以下に、その MSA の物質収支式 4-3 を示す。

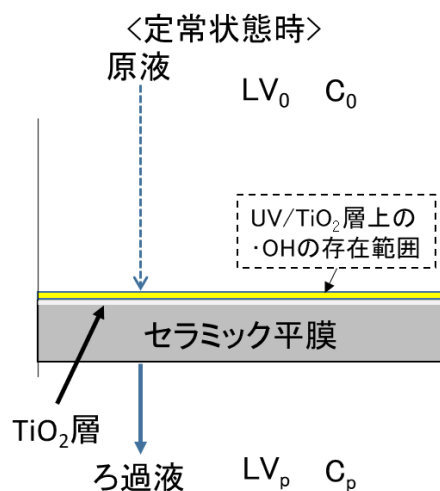


図 4-5 本処理システムにおける MSA の物質収支式に関する概略図

$$C_0 \times LV_0 + K \cdot OH = C_p \times LV_p \quad \text{式 (4-3)}$$

C_0 : MSA の初濃度(M)、 LV_0 : 線速度($m \cdot s^{-1}$)、 $K \cdot OH$: MSA の生成速度($M \cdot m \cdot s^{-1}$)、
 C_p : ろ過後の MSA の濃度(M)、 LV_p : ろ過後の線速度($m \cdot s^{-1}$)

ここで、 C_0 は 0 mg/L であることから、式 4-4 が導かれる。

$$K \cdot OH = C_p \times LV_p \quad \text{式 (4-4)}$$

$K \cdot OH$ は、 TiO_2 層上の UV 照射強度が 8.93 mW cm^{-2} 以下である場合、傾きが線形であったため、式 4-5 のように表すことができる。

$$K \cdot OH = k \cdot OH \times I \quad \text{式 (4-5)}$$

$k \cdot OH$: MSA の生成速度定数($M \cdot m \cdot s^{-1} \cdot \text{mW}^{-1} \cdot \text{cm}^2$)、
 I : TiO_2 層上の UV 照射強度(mW cm^{-2})

そのため、4-4、4-5 式より 4-6 式が得られ、実験条件である UV 照射強度と線速度から TiO_2 層上の $\cdot OH$ の生成モル濃度 C_p を推算することが可能となる。以下に、 $\cdot OH$ の生成モル濃度を推算した予測モデルの結果を示す (図 4-6)。

$$C_p = (k \cdot OH \times I) / LV_p \quad \text{式 (4-6)}$$

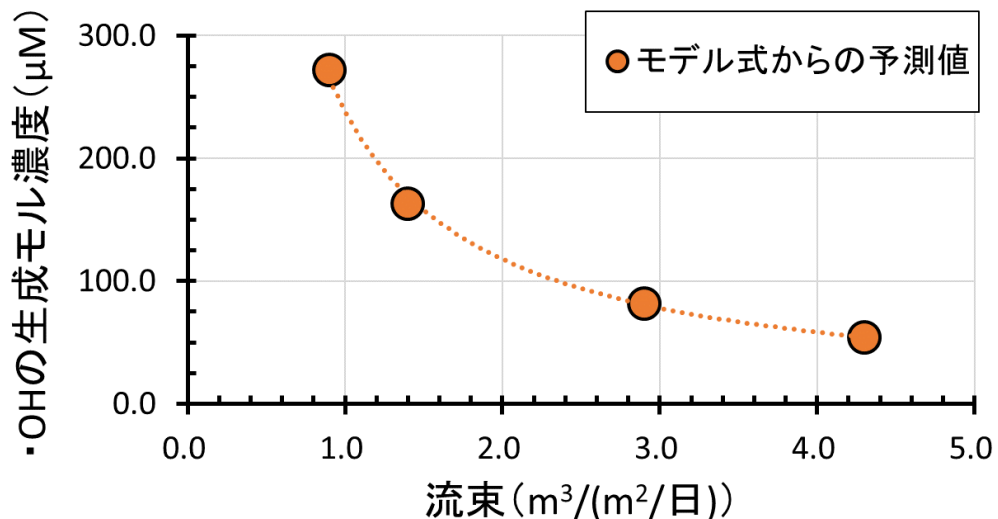


図 4-6 UV 照射強度と線速度から推算した TiO_2 層上の $\cdot OH$ の生成モル濃度 C_p の予測値

TiO_2 層の集積密度 : $4 \sim 40 \text{ g/m}^2$ 、 TiO_2 層上の UV 照射強度 : $0.05 \sim 8.93 \text{ mW/cm}^2$ 、DO 濃度 : 飽和の条件下における、UV 照射強度当たりの $\cdot OH$ の生成モル濃度の予測モデルから、流

束の違いによる接触時間に応じた・OHの生成効率を推算した。その結果、流束 $4.3 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{日})$ は1.5、3.0、5.0 倍と遅くなるにつれて、接触時間が長くなることから、・OHの生成モル濃度は、1.5、3.0、5.0 倍に増加することが推算された。次節 4.3.4 では、この・OHの生成モル濃度の予測モデルが、実測値と同じ値を示すのか確認したので報告する。

4.3.4 流束変化時の・OHの生成濃度の評価及び・OHの予測モデルの構築

流束の異なる実験では、流束 0.9 、 1.4 、 2.9 、 $4.3 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{日})$ の定常状態時 (30 分以降) における TiO_2 層上の・OHの生成モル濃度はそれぞれ 100.1 、 91.4 、 68.5 、 $54.4 \mu\text{M}$ の値を示した (図 4-7)。このことから、流束が遅くなるにつれて、・OHの生成モル濃度は高くなることが確かめられた。しかし、4.3.3 節で推算した流束 0.9 、 1.4 、 2.9 、 $4.3 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{日})$ の定常状態時における・OHの生成モル濃度の予測値は、それぞれ 271.9 、 163.1 、 81.5 、 $54.4 \mu\text{M}$ であったことから、流束が遅いほど予測値と実測値の乖離が大きくなることが明らかになった (図 4-7)。

4.3.2 節および4.3.3 節の照射強度と流束の異なる実験における、 TiO_2 層の集積密度 $12 \text{ g}/\text{m}^2$ 、 TiO_2 層上の照射強度 $8.93 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 、流束 $2.9 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{日})$ の実験条件の結果から、同一実験での実験誤差は約 $14 \mu\text{M}$ であることが確認された。このことから、流束 $2.9 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{日})$ 以上では、予測値と実測値の差が実験誤差の範囲内であったため、・OHのモル濃度の予測値は、本節の実測値とほぼ同じ値を示すことが明らかになった。しかしながら、流束 $2.9 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{日})$ 未満の実験条件では、流束が遅いほど・OHの生成モル濃度の乖離が大きく、予測値から大きく外れることが確認された。この原因は、4.3.3 節で構築した本モデルは、理論的に構築したモデルであるが、 $2.9 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{日})$ の流束未満になると、 TiO_2 層上に生成される・OHと流束に何らかの因果関係が起こるものと推察される。そこで本研究では、この原因として、DMSOの拡散が・OHの生成に大きく影響しているのではないかと推察し、次節 4.3.4.1 以降にて、 TiO_2 層上の・OHの生成モル濃度の予測モデルの再構築を検討した。

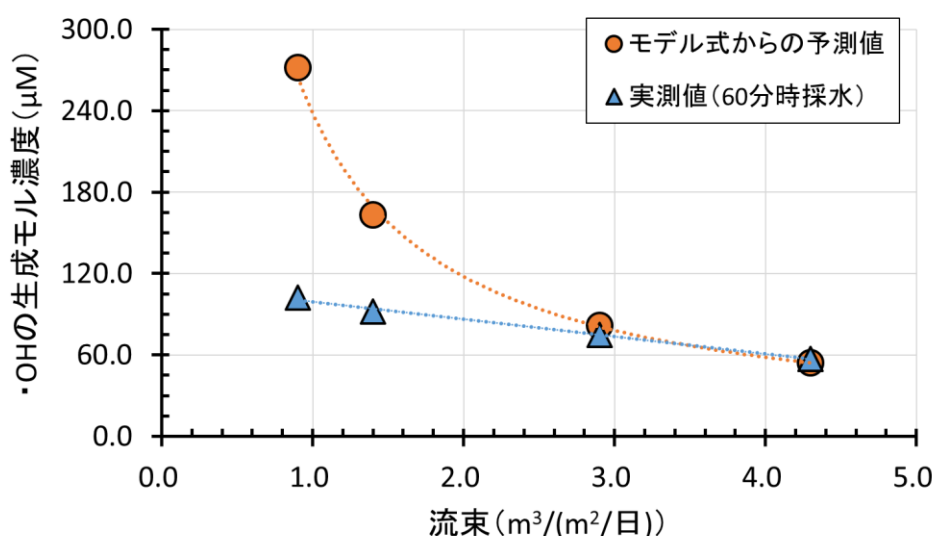


図 4-7 TiO_2 層上の・OHの生成モル濃度 C_p の予測値と実測値の乖離

4.3.4.1 DMSOの拡散による影響

TiO₂層上を透過するDMSOをマイクロに捉えた場合、TiO₂から生成される・OHは、長く存在することができないため、DMSOがTiO₂粒子に近づくほど・OHの生成モル濃度が高くなることが予想される(図4-8)。流束が十分に速い際には、DMSO実験原水の流れは乱流となり、流束が速くなるにつれて、DMSOがTiO₂粒子に近づきやすくなり、DMSOが高濃度の・OHと反応しやすくなるものと考えられる。一方で、流束が遅い際には、DMSOの流れは層流となり、DMSOが乱流時と比較して、TiO₂粒子に近づきにくくなり、DMSOが十分に・OHと反応できなくなることが推察できる。従って、本実験条件において、流束2.9 m³/(m²/日)以上の条件では、DMSOの流れが乱流となったため、実験値と予測値はほぼ同じ値を示したと考えられる。

一方で、流束2.9 m³/(m²/日)未満の条件では、TiO₂粒子上のDMSOと・OHに濃度勾配が生じるため、DMSOと分解量と・OHの生成量が等量にならないことが推察される。従って、流束がDMSOと・OHの反応効率に影響を及ぼすため、拡散流束が濃度勾配に比例するフィックの法則に基づいた、TiO₂層上の・OHの生成モル濃度の予測モデルを構築する必要がある。

フィックの法則は、式4-7のように表される⁵⁾。

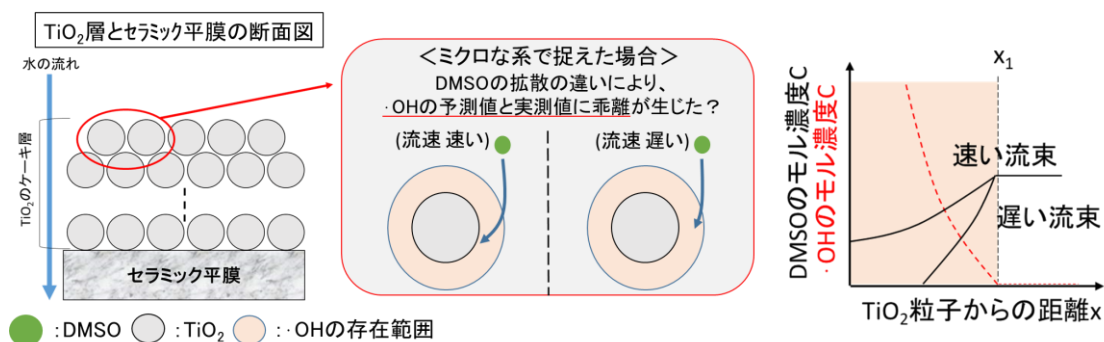


図 4-8 DMSOの拡散流束による・OHの生成モル濃度(MSAの生成モル濃度)への影響

$$J = -D_{\text{DMSO}} \times \left(\frac{d C_{\text{DMSO}}}{dx} \right) \quad \text{式 (4-7)}$$

J : DMSOの流束 (M · m · s⁻¹)
 D_{DMSO} : DMSOの拡散係数(m² s⁻¹)
 C_{DMSO} : DMSOのモル濃度 (M)
 dx : 拡散距離 (m)

流束2.9 m³/(m²/日)未満の場合では、式4-7の両辺を拡散距離で割ると、式4-8のようにDMSOの反応速度式を導出できる。

$$K_{\text{DMSO}} = -\eta_{\text{DMSO}} \times \left(\frac{d C}{d x} \right) \quad \text{式 (4-8)}$$

K_{DMSO} : DMSOの反応速度(M · s⁻¹)

η_{DMSO} : 拡散距離当たりの DMSO の拡散係数(m s^{-1})

C_{DMSO} : DMSO のモル濃度 (M)

dx : 拡散距離(m)

しかしながら、式 4-8 では、 TiO_2 粒子からの距離に応じて、 η_{DMSO} と C_{DMSO} は流束に依存するため、流束の影響を考慮した理論解析による K_{DMSO} および $K_{\cdot\text{OH}}$ の予測モデル式は複雑となり、取り扱いにくい予測モデルとなってしまふ。従って、本研究では、流束の影響を取り扱いやすくするために、数理解析にて TiO_2 層上の $\cdot\text{OH}$ の生成モル濃度の予測モデルの構築を行った。

4.3.4.2 数理解析による $\cdot\text{OH}$ の予測モデルの構築

流束 $2.9 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{日})$ 以上の条件下における $K_{\cdot\text{OH}}$ に対して、線速度に依存する変数 F を含むことで、数理解析による TiO_2 層上の $\cdot\text{OH}$ の生成モル濃度の予測モデルを構築した (式 4-9)。

$$C_0 \times LV_0 + K_{\cdot\text{OH}} \times F(LV) = C_p \times LV_p \quad \text{式 (4-9)}$$

$F(LV)$: 線速度によって、 $K_{\cdot\text{OH}}$ に影響を及ぼす関数(-)

$K_{\cdot\text{OH}} \times F(LV)$ の値は、 LV の値が小さくなるほど、0 に近づき頭打ちとなるため、式 4-10 のように関数 $F(LV)$ は、数値解析や数理物理学で一般的に広く用いられる多項式近似式を用いて示した (図 4-9) ⁶⁾。

$$F(LV) = \alpha + \beta(LV) + \gamma(LV)^2 + \delta(LV)^3 \dots \quad \text{式 (4-10)}$$

α : 係数(-)

β : 線速度の単位を補正する係数($\text{m}^{-1} \cdot \text{s}$)

γ : 線速度の 2 乗の単位を補正する係数($\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^2$)

δ : 線速度の 3 乗の単位を補正する係数($\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^3$)

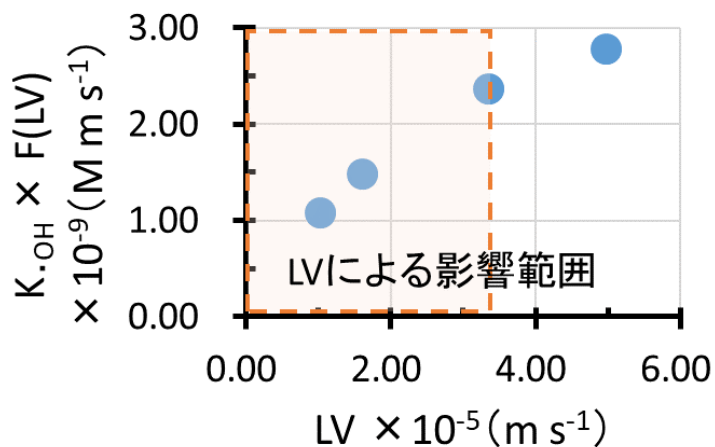


図 4-9 ・OH の生成速度 (実測値) と線速度の関係

式 4-10 の関数式の次数は、F(LV)の影響が含まれる流束の異なる実験結果 3 点から、最大 3 つの係数を理論的に算出できるため、第 3 項である $\gamma (1/LV)^2$ までを対象とした。式 4-10 の係数 α 、 β 、 γ は、各実験条件の線速度 (1.04×10^{-5} 、 1.62×10^{-5} 、 3.36×10^{-5}) と式 4-9 で得られる F(LV) の推算値 (それぞれ 0.45、0.62、1.00) を用いて、連立方程式にて導出した。その結果、式 4-10 における $\alpha = -1.51 \times 10^{-2}$ 、 $\beta = 4.16 \times 10^4$ 、 $\gamma = -4.62 \times 10^8$ の値が求められた。

次に、式 4-10 及び $\alpha = -1.51 \times 10^{-2}$ 、 $\beta = 4.16 \times 10^4$ 、 $\gamma = -4.62 \times 10^8$ の値を用いて、線速度 8 点 (1.04 、 1.34 、 1.62 、 1.97 、 2.31 、 2.66 、 3.01 、 3.36 m s^{-1}) における $K \cdot \text{OH} \times F(LV)$ の予測値を推算し、式 4-9 の実測値から算出した $K \cdot \text{OH} \times F(LV)$ と比較した。その結果、予測値と実測値が近い値を示し、本実験条件の範囲では、近似していることが確認された (図 4-10)。

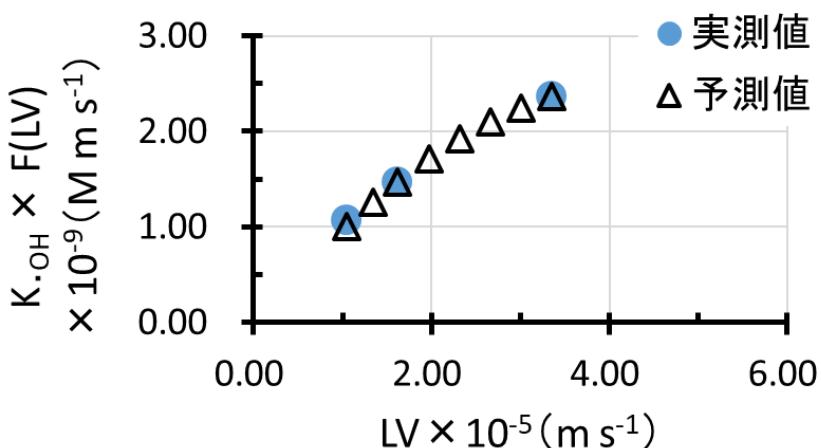


図 4-10 ・OH の生成速度 (実測値) から構築した ・OH の生成速度の予測値

次に、4.3.1 及び 4.3.2 節において導出された式 4-3 に、(条件: TiO₂ 層の集積密度: 12 g/m^2 、TiO₂ 層上の UV 照射強度: $0.05 \sim 8.93 \text{ mW/cm}^2$ 、流束 $2.9 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{日})$)、F(LV) を反映させ、・OH

の生成モル濃度の予測値が実測値に近い値を示すのか確認した(図 4-11)。その結果、UV 照射強度に加えて、流束の影響を含めた・OH の生成モル濃度の予測値は、流束 $2.9 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{日})$ 以下の条件下でも実測値に極めて近い値を示した。これらの予測値と実測値の差は、全て実験誤差の範囲内(約 $14 \mu\text{M}$ 以内)であったことから、本節の解析を通して、本研究で構築した・OH の生成モル濃度の予測値は、概ね高い精度であることが示唆された。

以上のことから、 TiO_2 層の集積密度、 TiO_2 層上の UV 照射強度、流束の操作因子を考慮した TiO_2 層上の・OH の生成モル濃度の予測モデルを構築することができた。また、 TiO_2 による・OH の生成効率を評価する手法として、JIS や ISO で唯一認められている DMSO 法は、 TiO_2 層/膜ろ過システムの流束の異なる実験において、DMSO と・OH の濃度勾配およびその反応効率の影響を反映する必要があることが明らかになった。さらに、本章で構築した・OH の生成モル濃度の予測モデルは、JIS R 1704 および ISO 10676 の手法に適用できるため、病原微生物の不活化や難分解な化学物質の分解に対して、どの程度の・OH が寄与しているのかを推察できるようになる。従って、本処理システムの実験系は、今後の光触媒を用いた水処理技術の実用化に向けた反応器の設計において、非常に有益な知見になるものと思われる。

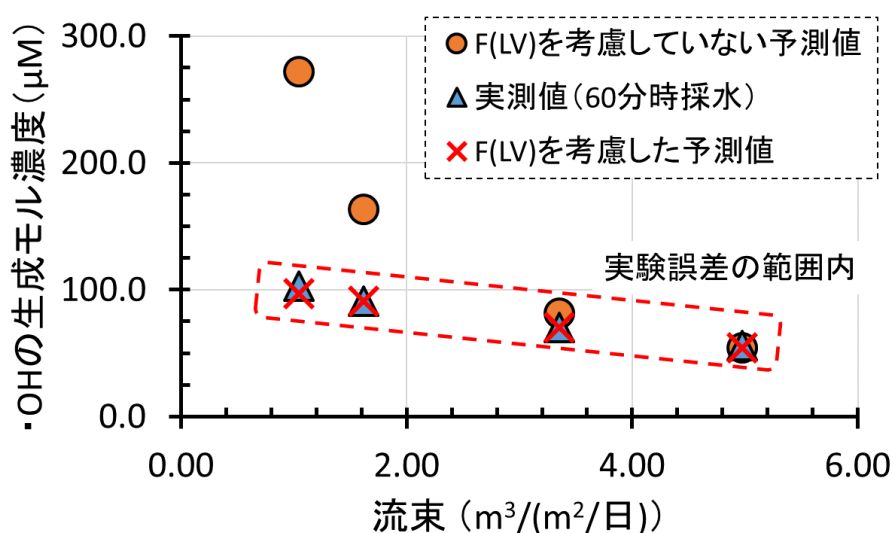


図 4-11 ・OH の生成モル濃度の予測値と実測値の比較

4.4 まとめ

本章では、以下の知見が得られた。

- * TiO_2 層の集積密度と・OH の生成モル濃度の関係から、 $4 \text{ g}/\text{m}^2$ 以上の TiO_2 層の集積密度があれば、 TiO_2 層上の・OH は、十分生成されることが明らかになった。
- * UV 照射強度と・OH の生成モル濃度の関係から、 $0.05 \sim 8.93 \text{ mW}/\text{m}^2$ の範囲では、UV 照射強度と・OH の生成モル濃度は、一次関数的に比例することが明らかになった。
- * 流束と・OH の生成モル濃度の関係から、流束 $3.36 \times 10^{-5} \text{ m}/\text{s}$ 以下では、流束が遅くなるにつれて、接触時間当たりの・OH の生成モル濃度が減少することが明らかになった。

以上の知見が得られたことにより、DMSO の拡散 (流束) の影響を考慮した・OH の生成

モル濃度の予測モデルを構築できた。

今後の課題は、DMSO 以外の対象物質を用いた・OH の生成モル濃度を推定する手法の確立や、温度依存、DO 依存、pH 依存による影響を踏まえた解析を進めていく必要があるものと考えられる。また、再現実験を通して、精度評価に対する検証を行っていく必要があるものと考えられる。

引用文献

- 1) Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Watanabe, T.; 1997, Light-induced amphiphilic surfaces, *Nature*, **388**(6641), pp.431-432.
- 2) 藤嶋昭; 2017, 光触媒のすべて, *ダイヤモンド社*
- 3) 橋本和仁, 入江寛; 2004, 酸化チタン表面の光誘起親水化反応, *表面科学*, **25**(5), pp.252-259.
- 4) ファインセラミックス-活性酸素生成能力 測定による光触媒材料の水質浄化性能試験方法, JIS R 1704; 2007.
- 5) Hexagon; 2019, もっと知りたい! 熱流体解析の基礎 44 第 5 章 物質拡散: 5.3.1 物質拡散の要因, <https://www.cradle.co.jp/media/column/a215>, (最終アクセス日: 2021 年 6 月 22 日).
- 6) Wikipedia; 2021, テイラーの定理, <https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%86%E3%82%A4%E3%83%A9%E3%83%BC%E3%81%AE%E5%AE%9A%E7%90%86>, (最終アクセス日: 2021 年 1 月 6 日) .

第 5 章 UV/TiO₂ 層/セラミック平膜処理における PPCPs の処理特性の解明とモデル化

5.1 はじめに

本章では、化学特性の異なる 3 種の PPCPs を対象に、UV/TiO₂ 層/セラミック平膜ろ過処理システムにおける UV254 照射および TiO₂ 層上の・OH による PPCPs の処理特性を定性的に評価した。次に、本処理システムの有用性を考察するために、UV 照射強度を操作因子とし、UV 照射による PPCPs の光分解速度と・OH による PPCPs の酸化分解速度を定量的に評価するとともに、分解効率を表す数理モデルを構築した。そして、光源と TiO₂ 層の距離、光源の照射強度の大小、原水中の透過率に対するシミュレーション解析から、実用化に向けた処理システムの処理効率に対する影響と本処理システムの有効性を考察した。

5.2 本処理システムの実験装置の概略と対象物質

図 5-1 に示す実験装置にて、UV/TiO₂ 層/セラミック平膜ろ過における PPCPs の除去率を測定し、各物質の反応速度定数を算出した。各実験前では、放射温度計：Infrared Thermometer DT-380 (Beslands 製) を用いて、実験原水、実験装置内、処理水の水温が 25±1°Cであることを確認した。また、各実験では、・OH の開始剤である溶存酸素 (Dissolved Oxygen) 濃度が常に飽和状態であることを確認するために、溶存酸素メーター：DO-5509 (マザーツール製) を用いた。

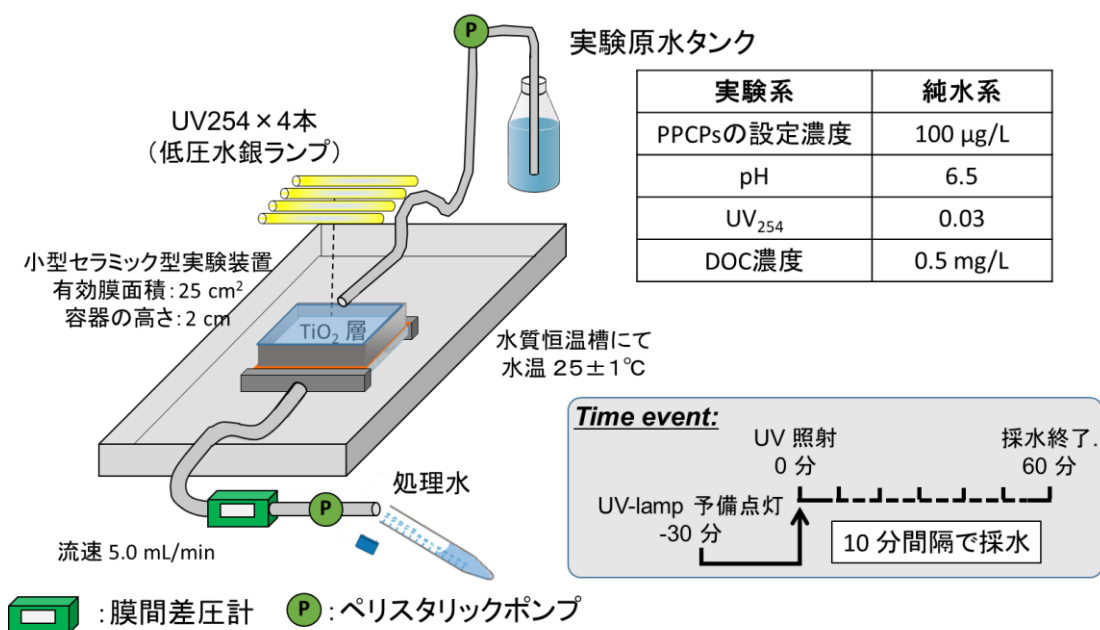


図 5-1 本実験の概略図とその実験操作条件

本章で評価した対象物質は、第 3 章の TiO₂ 吸着および UV254 照射の回分式実験の結果から、光分解速度定数 (0.002 min⁻¹ 以下) が低く、TiO₂ 吸着による液相中の PPCPs の濃度比が異なる Trimethoprim : TRI (吸着率 20% 以上)、cyclophosphamide : CYC (吸着率 10~20% 未

満)、2-quinoxaline carboxylic acid : 2QCA (吸着率 10%未満) を対象とした (図 5-2)。

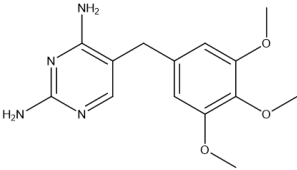
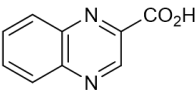
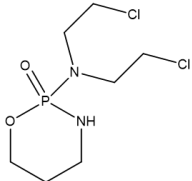
<u>Trimethoprim</u>	<u>2-Quinoxalinecarboxylic acid</u>	<u>Cyclophosphamide</u>
		
分子量: 290.3	分子量: 174.2	分子量: 261.1
波長254 nmのモル吸光係数 ($M^{-1} cm^{-1}$)		
7809	7227	394
UV/TiO ₂ 懸濁実験(3.7.2.2節)におけるPPCPsのTiO ₂ 吸着率		
29	3	13

図 5-2 本章で評価対象とした PPCPs とその化学的特徴

5.3 UV 照射強度の異なる実験系の検討方法

本処理モデルの構築の検討実験では、TiO₂層の集積密度 12 g/m²、ろ過流速 5.0 mL/min の条件にて、水槽水面の UV 照射強度 0.05、1.39、9.20 mW/cm² による PPCPs の処理効率に対する実験を検討した。採水は、10 分ごとに実施し、60 分まで行った。なお、実験原水の調製方法、TiO₂層の形成方法、試料の水質分析方法、PPCPs の除去率および反応速度定数の計算方法は、3.3.2、3.5.3、3.2、3.5.5、3.5.6 節で述べた手法にて行った。なお、本検討では、光分解による処理効果を把握するために、UV/セラミック平膜処理を対象実験として実施した。

5.4 本処理システムにおける PPCPs の処理特性に関する実験結果及び考察

5.4.1 UV254 による PPCPs3 種の分解効率の評価

水槽水面の照射強度 (0.05、1.39、9.20 mW/cm²) とセラミック平膜上の UV 照射強度 (0.04、1.21、8.04 mW/cm²) の値を割ることで、液相中の平均 UV 照射強度 (0.05、1.30、8.62 mW/cm²) を求めた。液相中の平均 UV 照射強度 0.05、1.30、8.62 mW/cm² における定常状態時の各物質の除去率は、TRI が 1、49、85%、2QCA が 4、49、92%、CYC が 0、24、32%であった (図 5-3~5-5)。UV254 照射による TRI および 2QCA の除去率は、全ての UV 照射強度において、同程度の除去率を示した。この理由は、TRI と 2QCA のモル吸光係数がほぼ同程度であったことが 1 つの要因として考えられる。2QCA が TRI よりも僅かに高い除去率を示したことは、式 5-1 に示すように、化学物質の固有値である量子収率が TRI よりも高かったためであると思われる。

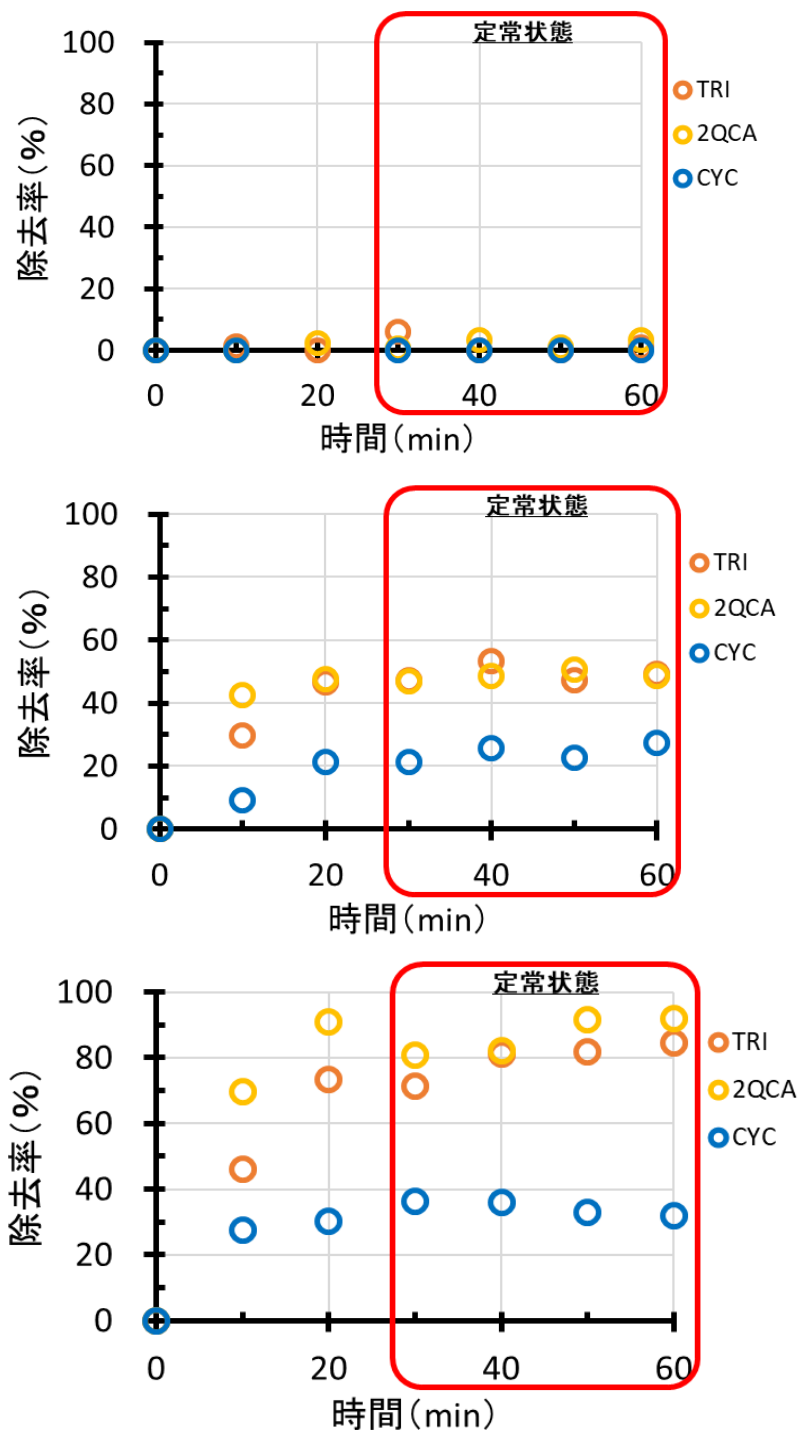


図 5-3 液相中の平均 UV 照射強度：(上) 0.05 mW/cm²、(中央) 1.30 mW/cm²、(下) 8.62 mW/cm² における UV254 照射による TRI、2QCA、CYC の除去率

$$k = \phi \times \Sigma (\epsilon \times I) \quad \text{式 (5-1)}$$

k : 光分解速度定数 (min^{-1})、 ϕ : 量子収率 (-)、
 ε : モル吸光係数 ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)、 I : 照射強度 (mW/cm^2)

次に、本実験系における PPCPs の除去率の高さについて考察した。TRI、2QCA の除去率は、液相中の UV 照射強度 1.30 、 $8.62 \text{ mW}/\text{cm}^2$ の条件下にて約 $50\sim 90\%$ の高い値を示した。また、促進酸化処理中でも最も分解されにくい CYC の除去率は、液相中の UV 照射強度 $8.04 \text{ mW}/\text{cm}^2$ の条件下にて約 30% の高い値を示した。この理由は、本実験における UV 照射と PPCPs の接触時間が約 10 分と長いことが主な原因であると考えられる。従来下水道処理場の UV254 ランプによる消毒（光源の照射強度：約 $10\sim 30 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 、消毒槽内の液相中の UV 照射強度： $2.5\sim 7.5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ）では、接触時間 $4\sim 8$ 秒と極めて短い^{1,2)}。従って、実下水道処理場の UV254 ランプによる TRI、2QCA、CYC の光分解は、ほとんど期待できないことが本解析からも確認できた。

次節では、本処理システムの主軸である TiO_2 層に着目し、接触時間が極めて短い TiO_2 層上の $\cdot\text{OH}$ によって、PPCPs がどの程度分解されるのかを評価する。また、 TiO_2 層上に集中的に生成された $\cdot\text{OH}$ が PPCPs を分解する際に、選択的反応または非選択的反応となるのかを調査したので報告する。

5.4.2 TiO_2 層上の $\cdot\text{OH}$ による PPCPs3 種の処理特性

TiO_2 層上の $\cdot\text{OH}$ による TRI、2QCA、CYC の処理特性を評価するために、水槽水面の UV 照射強度 $1.39 \text{ mW}/\text{cm}^2$ の条件にて、UV/ TiO_2 層/セラミック平膜ろ過による PPCPs の除去率を評価した。その結果、セラミック平膜上に到達する UV 照射強度 $1.21 \text{ mW}/\text{cm}^2$ の条件下において、TRI (78%)、2QCA (71%)、CYC (49%) の高い除去率が確認された（図 5-4）。UV254 ランプからの同じ UV 照射強度である UV/セラミック平膜ろ過の実験結果（図 5-3 中央）と比較すると、TRI、2QCA、CYC の除去率は、 TiO_2 層があることで、それぞれ 29 、 22 、 25% の除去率の向上が確認された。都留らの報告によると、 $\cdot\text{OH}$ の移動距離は約 20 nm であるとされている³⁾ ことから、流速が $5.0 \text{ mL}/\text{min}$ であることを踏まえると、本実験条件における TiO_2 層上の $\cdot\text{OH}$ と TRI、2QCA、CYC の接触時間は僅か 0.0006 秒となる。従っ

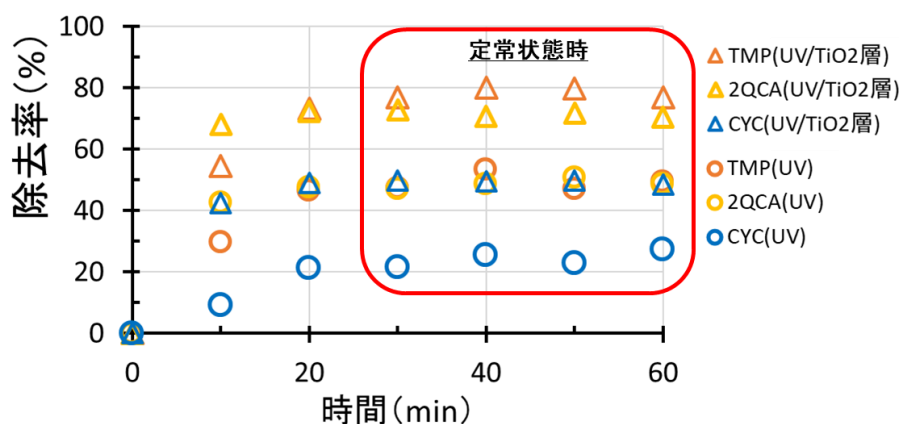


図 5-4 本処理システムにおける UV/ TiO_2 層 (UV 照射強度： $1.21 \text{ mW}/\text{cm}^2$) による TRI、2QCA、CYC の除去率

て、本処理システムの TiO₂ 層上に生成される・OH により、極めて短い時間で難分解な PPCPs を効率良く分解することが確認された。

次に、TiO₂ 層上の・OH による PPCPs の処理特性について考察を行った。5.4.1 節の UV254 の UV 照射強度 1.39 mW/cm² において、光分解で同じ除去率を示した TRI (49%) と 2QCA (49%) の PPCPs に着目すると、UV/TiO₂ 層/セラミック平膜ろ過における TRI (78%) と 2QCA (71%) の除去率は、TRI の方が 2QCA よりも約 7%高い除去率を示した。このことから、第 3 章で解説した UV/TiO₂ 懸濁系の回分式実験の結果と同様に、本処理システムにおいても、TiO₂ 層上の・OH による PPCPs の分解には、TiO₂ 吸着特性との関係性があることが推察された。

以上のことから、本処理システムにおける TiO₂ 層の形成は、難分解な PPCPs を短時間で効率良く分解できると特徴を持つことから、PPCPs の分解において、本処理システムによる有効性が初めて明らかになった。さらに、O₃/H₂O₂ や UV/H₂O₂ のような促進酸化処理でも分解されにくい CYC を、本処理システムでは効率良く分解できることが確認された。次節以降では、本処理システムの有効性を定量化するために、UV 照射強度を操作因子とし、UV 照射による PPCPs の光分解速度定数と・OH による PPCPs の反応速度定数を各実験結果から算出し、分解効率を表す定量的な数理モデルを構築したので報告する。

5.5 本処理システムにおける PPCPs の処理予測モデルの構築

本研究で用いた小型セラミック平膜型実験装置は、ペリスタリックポンプで吸引ろ過を行う連続式反応器である。UV254 照射による PPCPs の光分解は、反応器の出口側に向かって徐々に反応が進むことから、押し出し流れモデルと仮定した。TiO₂ 層上の・OH による酸化分解は、・OH の高い反応速度と寿命の短さから、TiO₂ 層に近づいた瞬間に PPCPs と反応するため、完全混合モデルと仮定し、本処理モデルの構築を行った。本処理システムの分解モデルの概略を図 5-5 に示す。

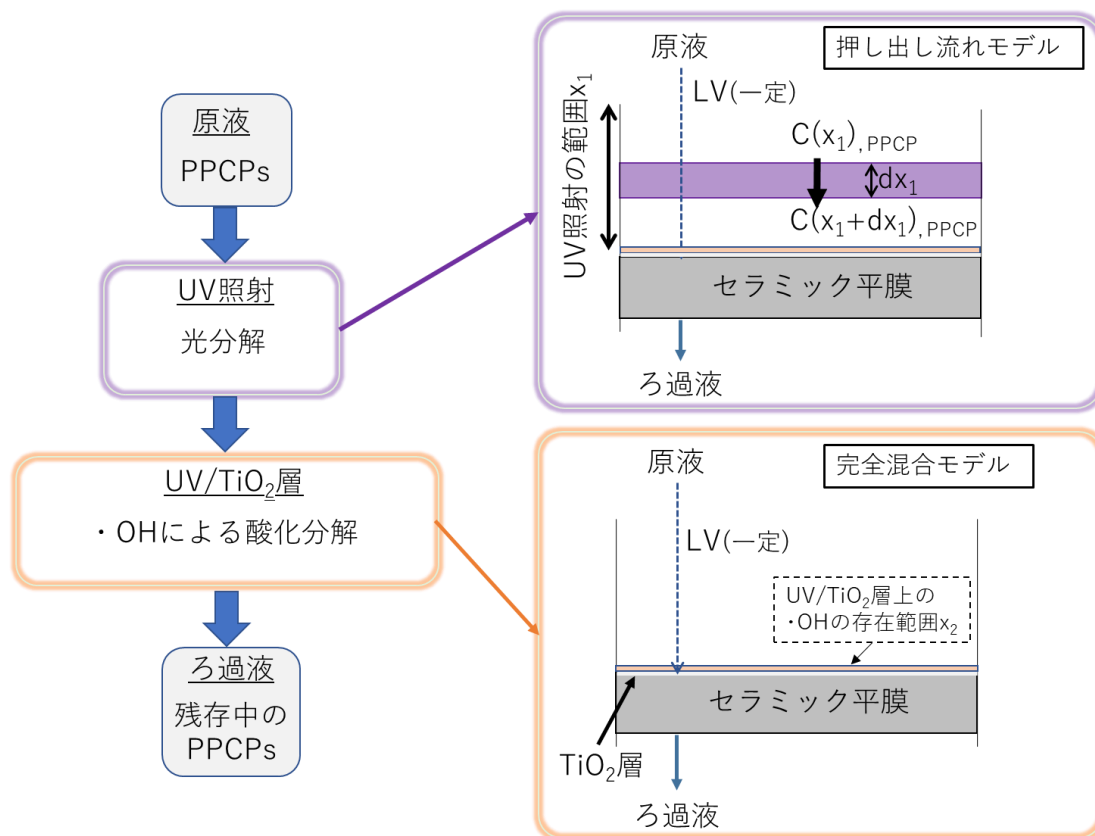


図 5-5 定常状態時における UV/TiO₂ 層/セラミック平膜ろ過の PPCPs の分解機構

5.5.1 UV 照射による PPCPs の光分解モデルの構築

UV 照射における PPCPs の光分解モデルでは、小型セラミック平膜型実験装置を押し出し流れモデルと仮定すると、定常状態時における単位面積当たりの PPCPs の物質収支は、”流入物質質量”と”反応量”が”流出物質質量”と等しくなる。一定の流束である際には、上槽の水の単位長さ x と $x + \Delta x$ との間を物質収支式 5-2 のように示すことができる。

$$LV \cdot C(x) - K_{UV, PPCPs} \cdot dx = LV \cdot C(x+dx) \quad \text{式 (5-2)}$$

LV:線速度 (m s^{-1})、

x : 距離 (m)、

$C(x)$: x における PPCPs の濃度 (M)、

$K_{UV, PPCPs}$: 単位面積当たりの PPCPs の光分解速度 (M s^{-1})、

dx : 距離 x における微小区間 (m)

この単位面積当たりの光分解速度 K_{UV} は、第 3 章にて PPCPs の反応次数が一次反応に従うことが確かめられたことから、微分形速度式である式 5-3 のように示すことができる。

$$K_{UV, PPCPs} = -dC/dt = k_{UV, PPCP} \cdot C \quad \text{式 (5-3)}$$

$k_{UV,PPCPs}$: UV 照射強度 I に対する PPCPs の光分解速度定数 (s^{-1})、
 dC : 微小区間における PPCPs の濃度差 (M)、
 dt : 微小区間にかかる時間 (s)

ここで式 5-3 の $-dC/dt = k_{UV,PPCPs} \cdot C$ を積分形速度式に変換し、定常状態時であると仮定すると、式 5-4 が成立する。

$$\ln (C_{UV}/C_0) = - k_{UV,PPCP} \cdot t \quad \text{式 (5-4)}$$

C_0 : UV 照射前の PPCPs の濃度 (M)、
 C_{UV} : UV 照射後の PPCPs の濃度 (M)、
 t : 滞留時間 (s)

5.5.2 UV 照射強度と PPCPs の光分解速度定数の関係性

TRI、2QCA、CYC の光分解速度定数は、式 5-4 に基づき、それぞれ算出した (図 5-6)。液相中の平均 UV 照射強度 0.05 mW/cm^2 における TRI、2QCA、CYC の光分解速度定数は、どれも 0.00004 s^{-1} 以下の値を示し、ほとんど光分解できなかった。液相中の平均 UV 照射強度 $1.30, 8.62 \text{ mW/cm}^2$ における TRI、2QCA、CYC の光分解速度定数は、それぞれ $0.0011, 0.0027, 0.0011, 0.0033, 0.0005, 0.0007 \text{ s}^{-1}$ の値を示した。

対象の PPCPs の光分解速度定数は、液相中の平均 UV 照射強度 1.30 mW/cm^2 の条件下において、 $2QCA \approx TRI > CYC$ の順で高い光分解速度定数を示し、液相中の平均 UV 照射強度 8.62 mW/cm^2 の条件下では、 $2QCA > TRI > CYC$ の順で高い光分解速度定数を示した。平均 UV 照射強度 8.62 mW/cm^2 の条件下において、2QCA と TRI の光分解速度定数の差が大きく乖離した理由は、5.4.1 節で述べたように、2QCA の量子収率は TRI の量子収率よりも高いことが考えられるため、UV 照射強度が大きくなることで、光分解速度定数の差がより

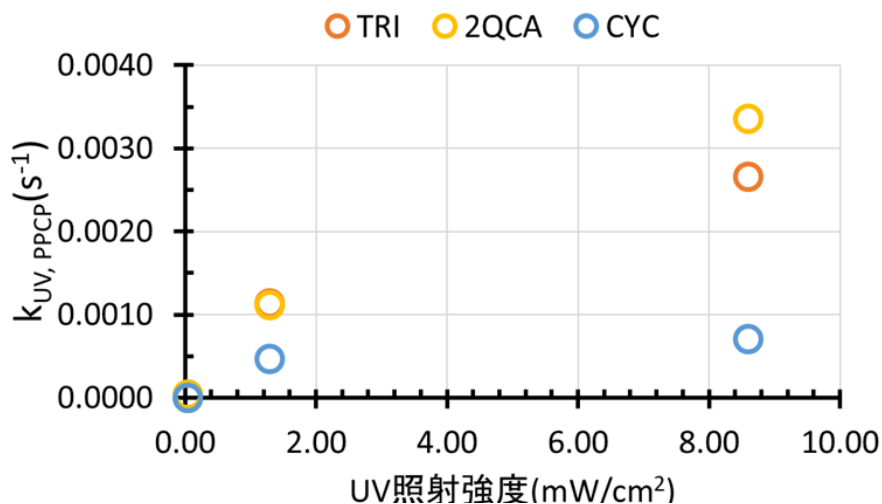


図 5-6 UV 照射強度と PPCPs の反応速度変数の関係

大きく開いたものと考えられる。CYC の光分解速度定数は、平均 UV 照射強度 1.30 mW/cm² から 8.62 mW/cm² に約 6 倍の光エネルギーを費やしても、CYC の光分解速度定数は約 1.4 倍しか向上しなかった。このことから、液相中の平均 UV 照射強度と TRI、2QCA、CYC の反応速度定数の関係性を考察した。その結果、液相中の平均 UV 照射強度と TRI、2QCA、CYC の反応速度定数の関係は、式 5-5 のように、Stephan *et al.* の曲線の関数に従うことが明らかになった⁴⁾。

$$k_{UV,PPCP}(I) = (a \cdot b \cdot I) / (1 + b \cdot I) \quad \text{式 (5-5)}$$

$k_{UV,PPCP}(I)$: 照射強度 I における PPCP の光分解速度関数 (min⁻¹)

a: 光分解速度定数に対する変換係数 (min⁻¹)

b: 平均 UV 照射強度に対する変換係数 (mW⁻¹ cm²)

I : 液相中の平均 UV 照射強度 (mW cm⁻²)

本実験結果が曲線の関数を示した理由は、PPCPs の光分解速度定数が UV 照射強度と PPCPs の濃度を含む関数であったためであるものと考えられる⁴⁾。つまり、UV 照射強度を光子密度として捉えた際に、高い UV 照射強度の条件下かつ PPCPs の溶存濃度が低い場合、多くの光子は対象の PPCPs と反応せずに消滅してしまう。そのため、低濃度の条件下の PPCPs は、UV 照射強度が高くなるにつれ、UV 照射強度当たりの反応速度定数は曲線性を示し、やがて頭打ちとなる。従って、下水流入水や病院排水中に含まれる PPCPs の溶存濃度は、本実験で用いた数百 µg/L 程度の PPCPs の濃度よりも極めて小さい値であるため、同じ UV 照射強度の値でも、より低い光分解速度定数となることが推察される。なお、本研究で得られた TRI、2QCA、CYC の反応速度定数に対する変換係数 a および b は、実験条件である液相中の UV 照射強度 3 点 (0.05、1.30、8.62 mW/cm²) と、式 5-4 を用いて実験値から抽出した光分解速度定数の連立方程式の解を解くことで算出した。TRI、2QCA、CYC の光分解速度定数と平均 UV 照射強度に対する変換係数 a および b は、それぞれ 3.50×10⁻³, 5.21×10⁻³, 7.73×10⁻⁴ min⁻¹, 3.68×10⁻¹, 2.09×10⁻¹, 1.15 mW⁻¹ cm² の値を示した。

次に、式 5-5 と平均 UV 照射強度に対する変換係数 a, b を用いて、平均 UV 照射強度 0.00、0.05、0.50、1.00、1.30、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、7.00、8.00、8.62 mW/cm² における TRI、2QCA、CYC の光分解速度定数を推算した (図 5-7)。これらの推算値の結果から、本実験条件において、平均 UV 照射強度を 8.62 mW/cm² よりも大きくしても、各 PPCPs の光分解速度定数はどれもほぼ頭打ちしているため、エネルギー対効果が悪くなるものと予想される。また、下水処理水中の PPCPs の検出濃度のように数百 ng/L を想定した際には、より早く頭打ちし、より低い光分解速度定数となることが推察される。

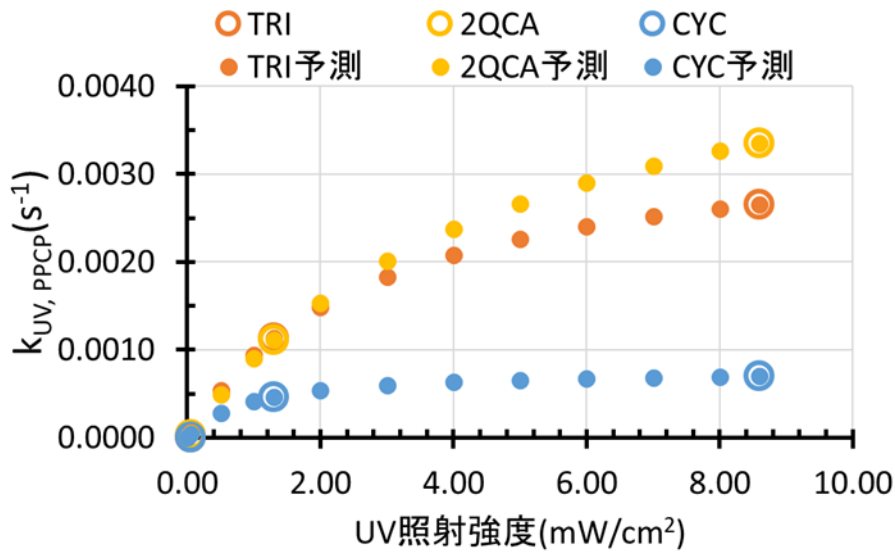


図 5-7 UV 照射強度に応じた PPCPs の光分解速度定数の予測値

以上のことから、本処理システムにおける PPCPs の光分解モデルを構築し、その特徴を明らかにすることができた。今後、本処理システムにおける PPCPs の光分解モデルは、「実環境中の PPCPs の検出濃度に対する処理効率の評価」や「促進酸化技術の UV 照射による PPCPs 分解の寄与の推定」等に役立つものと考えられる。なお、次節 5.5.3 では、この光分解モデルを用いて、TiO₂層上の・OH と反応する前の PPCPs の濃度を把握し、TiO₂層上の・OH による PPCPs の反応速度定数を求め、・OH による PPCPs の分解効率を表す数理モデルを構築した。

5.5.3 TiO₂層上の・OH による PPCPs の処理モデルの構築

TiO₂層上の・OH の生成濃度による PPCPs の分解モデルを図 5-8 に示す。完全混合モデルと仮定した定常状態時における単位面積当たりの TiO₂層上の・OH と PPCPs の物質収支式は、式 5-6 のようになる。

$$C_{in \text{ TiO}_2 \text{ 層}} \times LV - K \cdot \text{OH, PPCP} \times x_2 = C_{out \text{ TiO}_2 \text{ 層}} \times LV \quad \text{式 (5-6)}$$

$C_{in \text{ TiO}_2 \text{ 層}}$: ・OH と反応する直前の PPCPs の濃度 (M)、

LV : 線速度 (m s^{-1})、

$K \cdot \text{OH, PPCP}$: 単位面積当たりの・OH による PPCPs の反応速度 (M m s^{-1})、

x_2 : ・OH と PPCPs の反応場の距離 (m)、

$C_{out \text{ TiO}_2 \text{ 層}}$: ・OH と反応後の PPCPs の濃度 (M)

ここで、線速度 LV (m s^{-1}) を両辺で割ると、式 5-7 が成立する。水理的滞留時間 : HRT (s) は、 x_2 / LV として示すことができるため、式 5-8 が成立する。

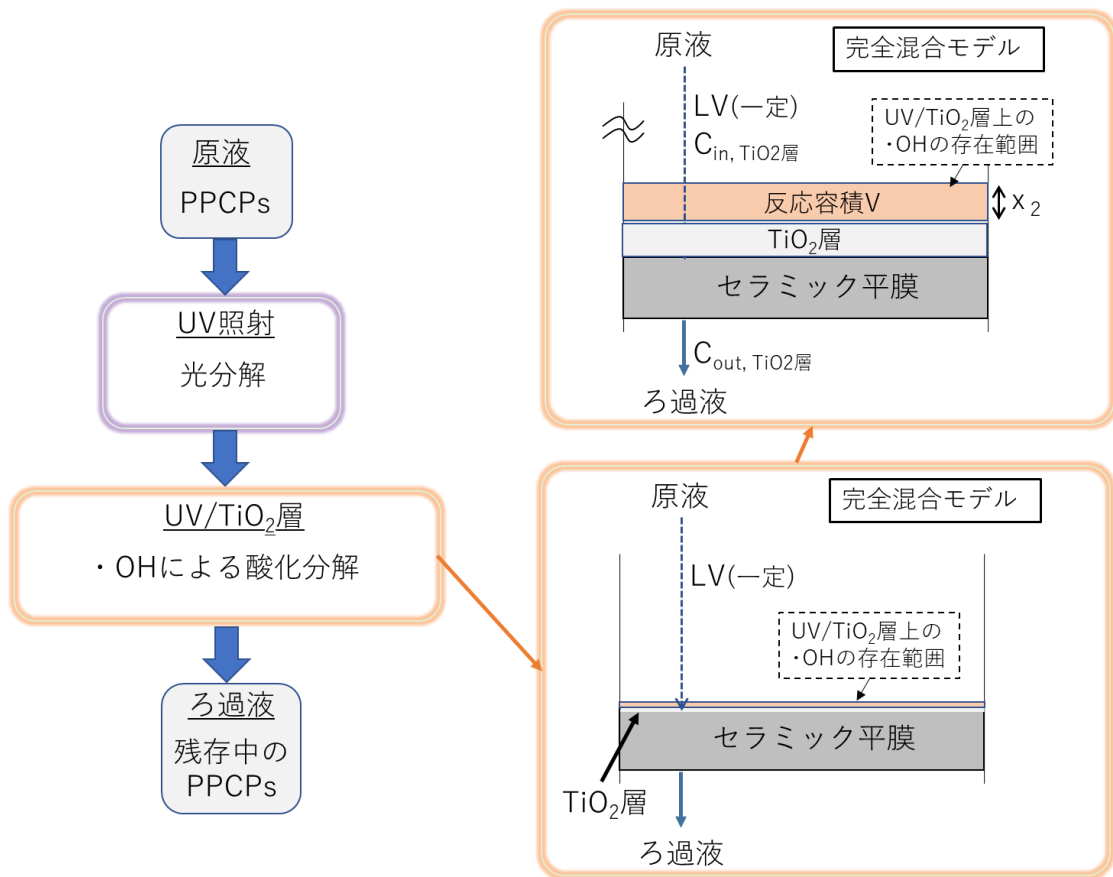


図 5-8 TiO₂ 層上の・OH による PPCPs の処理モデルの概略図

$$C_{in, TiO_2層} - K \cdot OH, PPCP \times (x_2 / LV) = C_{out, TiO_2層} \quad \text{式 (5-7)}$$

$$C_{in, TiO_2層} - K \cdot OH, PPCP \times HRT = C_{out, TiO_2層} \quad \text{式 (5-8)}$$

式 5-8 を $K \cdot OH, PPCP$ で整理すると、式 5-9 となる。

$$K \cdot OH, PPCP = (C_{in, TiO_2層} - C_{out, TiO_2層}) / HRT \quad \text{式 (5-9)}$$

ここで、TiO₂ 層上の・OH と低濃度の PPCPs の物質の関係から、 $K \cdot OH, PPCP$ の反応次数は一次反応に従うため、式 5-10 を導出することができる。

$$K \cdot OH, PPCPs = -dC/dt = k \cdot OH, PPCP \times C \quad \text{式 (5-10)}$$

従って、ここで式 5-10 の $-dC/dt = k \cdot OH, PPCPs \times C$ を積分形速度式に変換し、定常状態時であると仮定すると、式 5-11 が成立する。

$$\ln (C_{out, TiO_2層} / C_{in, TiO_2層}) = -k \cdot OH, PPCP \times HRT \quad \text{式 (5-11)}$$

5.5.4 TiO₂層上の・OHの生成濃度とPPCPsの反応速度定数の評価

5.5.4.1 TiO₂層上の・OHと反応する直前のPPCPsの初濃度の算出方法

UV/TiO₂層/セラミック平膜処理で得られる処理水は、UV照射と・OHの両方の反応後の試料である。そのため、TiO₂層上の・OHによるPPCPsの処理効率を評価するには、UV照射によるPPCPsの光分解の影響を事前に差し引く必要がある（図5-5）。

そこで、UV/TiO₂層/セラミック平膜処理実験の原水中のPPCPsの初濃度と式5-3、UV照射強度当たりのPPCPsの光分解速度変数を用いて、TiO₂層上の・OHと反応する直前のPPCPsの初濃度： $C_{in\text{TiO}_2\text{層}}$ を推算した。表5-1に、水槽水面のUV照射強度0.05、1.30、8.62 mW/cm²における各PPCPsの光分解速度定数および $C_{in\text{TiO}_2\text{層}}$ を算出した。

表5-1 TiO₂層上の・OHと反応する直前のPPCPsの濃度の推定

	UV/TiO ₂ 層/セラミック平膜における平均UV照射強度の寄与		
	TRI(8.62mW/cm ²)	2QCA(8.62mW/cm ²)	CYC(8.62mW/cm ²)
UV/TiO ₂ 層/セラミック平膜ろ過におけるPPCPsの初濃度(mg/L)	139.3	53.4	101.9
反応速度変数 k_{UV} (s ⁻¹)	2.66.E-03	3.35.E-03	7.02.E-04
TiO ₂ 層上の・OHと反応する前のPPCPsの濃度(mg/L)	28.3	7.16	66.9
	TRI(1.30mW/cm ²)	2QCA(1.30mW/cm ²)	CYC(1.30mW/cm ²)
UV/TiO ₂ 層/セラミック平膜ろ過におけるPPCPsの初濃度(mg/L)	106	49.7	92.1
反応速度変数 k_{UV} (s ⁻¹)	1.13.E-03	1.11.E-03	4.64.E-04
TiO ₂ 層上の・OHと反応する前のPPCPsの濃度(mg/L)	53.7	25.5	69.7
	TRI(0.05mW/cm ²)	2QCA(0.05mW/cm ²)	CYC(0.05mW/cm ²)
UV/TiO ₂ 層/セラミック平膜ろ過におけるPPCPsの初濃度(mg/L)	131	58.3	87.4
反応速度変数 k_{UV} (s ⁻¹)	N.A	3.76E-05	N.A.
TiO ₂ 層上の・OHと反応する前のPPCPsの濃度	131 (光分解しないと仮定し、算出)	57.0	87.4 (光分解しないと仮定し、算出)

N.A.:Not Available

TiO₂層上の・OHと反応する直前のTRI、2QCA、CYCの濃度は、UV照射強度が最も高い条件下（TiO₂層上のUV照射強度：8.62 mW/cm²）において、それぞれ28.3、7.16、66.9 mg/Lであった。TiO₂層上のUV照射強度：1.30 mW/cm²の条件下では、TiO₂層上の・OHと反応する直前のTRI、2QCA、CYCの濃度は、それぞれ53.7、25.5、69.7 mg/Lの濃度を示した。TiO₂層上のUV照射強度：0.05 mW/cm²の条件下では、TiO₂層上の・OHと反応する直前のTRI、2QCA、CYCの濃度は、それぞれ131、57.0、87.4 mg/Lの濃度を示した。

5.5.4.2 本処理システムにおけるTiO₂層上の・OHの生成濃度

4.3.2節にて構築したUV照射強度当たりのTiO₂層上の・OHの生成濃度の予測モデル（一次反応、傾き：9.14）を用いて、PPCPsを対象とした本処理実験のTiO₂層上の・OHの生成濃度を推算した。その結果、TiO₂層上のUV照射強度が0.04、1.30、8.62 mW/cm²である際に、

TiO₂ 層上の・OH の生成濃度は、それぞれ 0.4、11.9、78.6 μM と推算された。4.3.2 節にて TiO₂ 層上の UV 照射強度と・OH の生成濃度は、線形の関係を示すことから、本研究の評価では、一般的用いられている UV 照射強度と対象物質の濃度に着目して解析することとし、PPCPs の反応速度定数に関する解析を進めた。

5.5.4.3 TiO₂ 層上の UV 照射強度と PPCPs の反応速度定数の関係性

式 5-11 と表 5-1 を用いて、TiO₂ 層上の UV 照射強度 0.05、1.21、8.04 mW/cm² における、・OH による TRI、2QCA、CYC の反応速度定数をそれぞれ抽出した。TiO₂ 層上の UV 照射強度に応じた TiO₂ 層上の・OH による PPCPs の反応速度定数を図 5-9 に示す。その結果、TiO₂ 層上の UV 照射強度 0.05 mW/cm² の条件では、PPCPs の十分な分解が確認されなかったことから、TiO₂ 層上の・OH による TRI、2QCA、CYC の反応速度定数は確認されなかった。TiO₂ 層上の UV 照射強度 1.21 mW/cm² の条件では、TiO₂ 層上の・OH による TRI、2QCA、CYC の反応速度定数は、1420、977、673 s⁻¹ の値を示した。TiO₂ 層上の UV 照射強度 8.04 mW/cm² の条件では、TiO₂ 層上の・OH による TRI、2QCA、CYC の反応速度定数は、2160、1960、1040 s⁻¹ の値を示した。

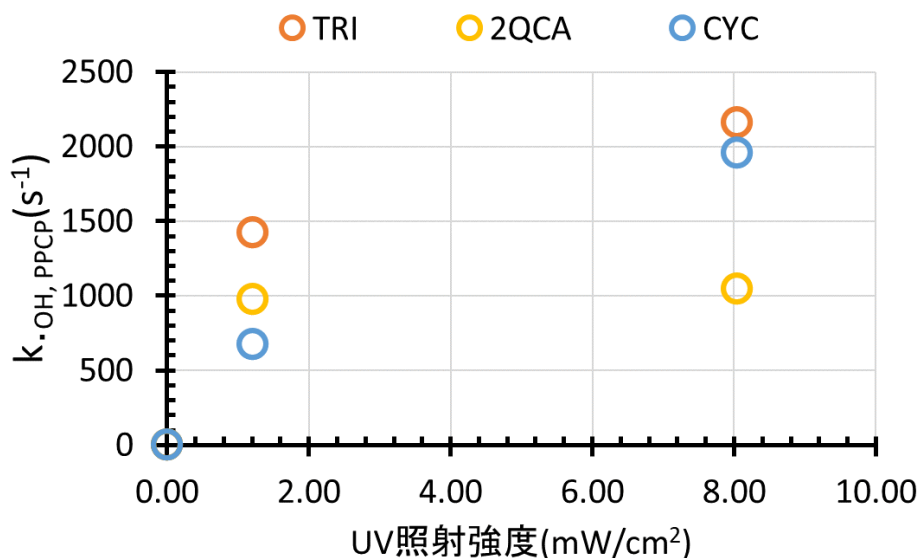


図 5-9 UV 照射強度に応じた TiO₂ 層上の・OH による PPCPs の反応速度定数

2.3.2.2 節での文献調査で示したように、O₃/H₂O₂ や UV/H₂O₂、O₃/UV の促進酸化処理による TRI、2QCA、CYC の反応速度定数は、 $2.7 \times 10^{-4} \sim 2.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の範囲に位置付けられるが、本処理システムにおける TiO₂ 層上の・OH による PPCPs の反応速度定数は、その約 10⁶ 倍以上の反応速度定数の値を示した⁵⁻¹⁰。本処理システムにおいて、極めて高い反応速度定数の理由は、TiO₂ 層上に集中的に・OH を生成し、ろ過と同時に TiO₂ 層上で PPCPs を強制的に反応させる処理システム（接触時間 0.0006 s⁻¹）となっていたためであると考えられる。しかし、本処理システムは、TiO₂ 層との接触時間を大きく改善するには、流束を遅くする必要があるので、現実的には TiO₂ 層を何段階も透過するような連段型の処理システムであるこ

とが望ましいように思われる。

次に、TiO₂層上の UV 照射強度と TRI、2QCA、CYC の反応速度定数の関係性を考察した。その結果、TiO₂層上の UV 照射強度と TRI、2QCA、CYC の反応速度定数の関係は、式 5-5 のように、Stephan *et al.* や Montoya *et al.* の曲線の関数に従うことが明らかになった^{4,11)}。

$$k_{\cdot\text{OH}, \text{PPCP}}(I) = (c \cdot d \cdot I) / (1 + d \cdot I) \quad \text{式 (5-12)}$$

- $k_{\cdot\text{OH}, \text{PPCP}}(I)$: 照射強度 I における PPCP の反応速度関数 (min^{-1})、
- c : 反応速度定数に対する変換係数 (min^{-1})、
- d : TiO₂層上の UV 照射強度に対する変換係数 ($\text{mW}^{-1} \text{cm}^2$)、
- I : TiO₂層上の UV 照射強度 (mW cm^{-2})

本実験結果が曲線の関数を示した理由は、UV 照射による PPCPs の光分解モデルと同様に、TiO₂層上の $\cdot\text{OH}$ による PPCPs の反応速度定数が UV 照射強度 (または $\cdot\text{OH}$ の生成濃度) と PPCPs の濃度を含む関数であったためである^{4,11)}。従って、本実験で用いた数百 $\mu\text{g/L}$ 程度の PPCPs の濃度よりも低い濃度を対象とする際には、より低い反応速度定数となることが推察される。なお、本研究で得られた TRI、2QCA、CYC の反応速度定数に対する変換係数 a および b は、それぞれ 2380, 1060, 2960 min^{-1} 、1.23, 1.02×10 , $2.43 \times 10^{-1} \text{mW}^{-1} \text{cm}^2$ の値を示した。

次に、式 5-12 と TRI、2QCA、CYC の反応速度定数に対する変換係数 a, b を用いて、TiO₂層上の UV 照射強度 0.00、0.05、0.50、1.00、1.21、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、7.00、8.00、8.04 mW/cm^2 における TRI、2QCA、CYC の反応速度定数を推算した (図 5-10)。これらの推算値の結果から、本実験条件において、TiO₂層上の UV 照射強度を 8.04 mW/cm^2 よりも大きくしても、各 PPCPs の反応速度定数はどれもほぼ頭打ちに達しているため、UV 照射による PPCPs の光分解と同様に、エネルギー対効果が悪くなるものと予想される。

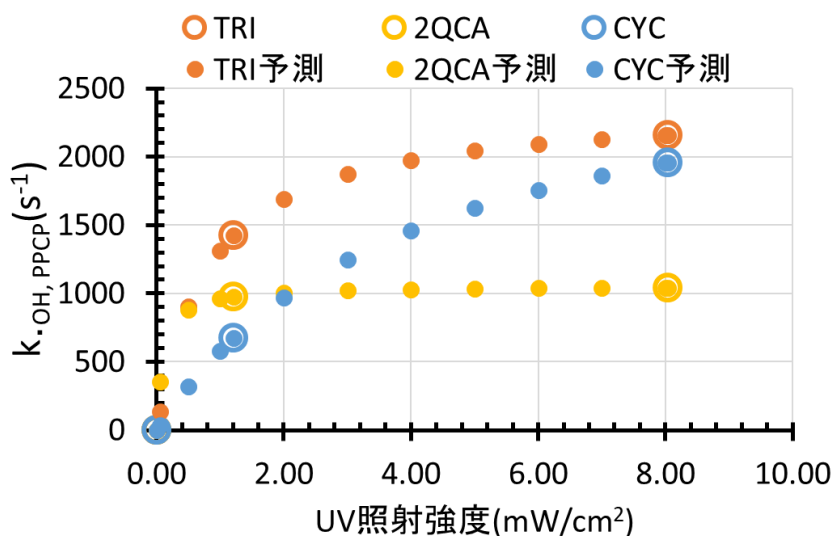


図 5-10 UV 照射強度に応じた $\cdot\text{OH}$ による PPCPs の反応速度定数の予測値

以上より、本研究では、UV 照射による PPCPs の光分解モデルおよび、TiO₂ 層上の・OH による PPCPs の酸化分解モデルを構築し、UV 照射強度に応じた本処理システムによる PPCPs の分解モデルを構築することできた。2.6 節で述べたように、光触媒を用いた水処理分野の研究は、光分解の効果を含めた知見が十分に明らかになっていないが、本研究で構築した PPCPs の分解モデルでは、UV 照射と TiO₂ 層上の・OH による PPCPs の分解の寄与を評価することができるようになった。また、TiO₂ 層上の・OH による PPCPs の反応速度定数は、他の促進酸化処理と比較して、極めて高い値を示し、PPCPs の中でも難分解な CYC を効率良く分解できることが明らかになった。

5.6 本処理システムの有用性に関する考察

これまで本研究では、小型セラミック平膜型実験装置を用いて、難分解な化学物質である TRI、2QCA、CYC を効率良く分解し、本処理システムの有効性を明らかにしてきた。しかしながら、実用化に向けた本処理システムを構築するには、他の PPCPs の処理特性も明らかにし、スケールアップ化した際の処理効率への影響を評価する必要がある。そこで次節では、5.5 節で構築した本処理システムによる PPCPs の分解モデルを用いて、シミュレーション解析による PPCPs 54 種の処理特性の解明と、光源と TiO₂ 層の距離、光源の照射強度、原水質の透過率による処理効率の影響を数理的に解析し、本処理システムの有効性・有用性を評価したので報告する。

5.6.1 本シミュレーションモデルの構築

本処理システムの有用性を評価するために、図 5-11 に示すシミュレーションモデルを構築した。本シミュレーションモデルでは、デッドエンドろ過式の直方体型の反応器を想定し、反応器の左側に光源 (UV254) を設置し、反応器の右側に TiO₂ 層を形成させたセラミック平膜を垂直に設置した系を仮定した。水の流れは、光源に実験原水が供給され、ペリスタリックポンプによって処理水が供給される仕組みとなっている。従って、本シミュレーションモデルでは、本節 5.5.2 および 5.5.3 と同様に、UV 照射による PPCPs の光分解モデルは押し出し流れモデルとし、TiO₂ 層上の・OH による PPCPs の分解モデルは完全混合モデルと仮定した。

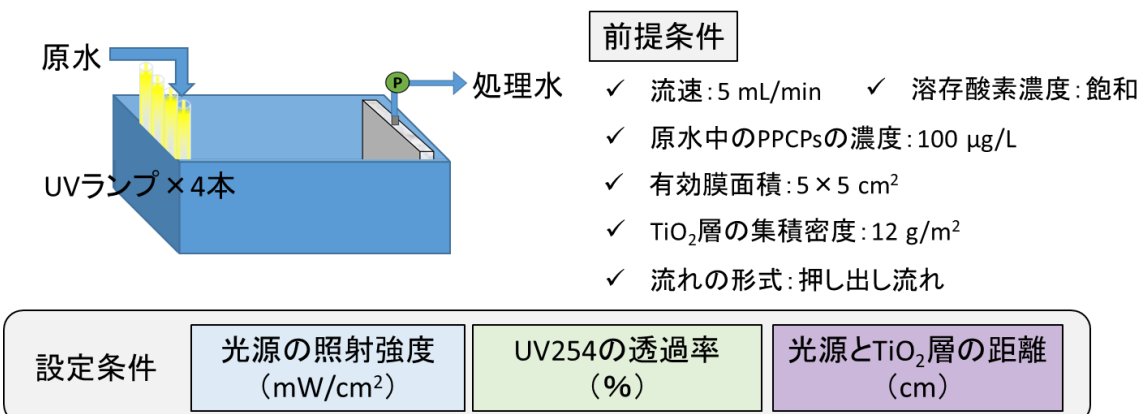


図 5-11 シミュレーションモデルによる反応器の概略図とその設定条件

以下に、本シミュレーションモデル式の構成を解説する。本反応器では、定常状態時における PPCPs の物質収支は、“流入物質量”と“光分解による反応量”と“ $\cdot\text{OH}$ による反応量”が“流出物質量”と等しくなる。従って、式 5-13 のように示すことができる。

$$C_{0, \text{PPCPs}} \cdot V - R_{\text{UV, PPCPs}} - R_{\cdot\text{OH, PPCPs}} = C_{\text{P, PPCPs}} \cdot V \quad \text{式 (5-13)}$$

$C_{0, \text{PPCPs}}$: PPCPs の初濃度 (M)、

V : 処理容量 (L)、

$R_{\text{UV, PPCPs}}$: UV 照射による PPCPs の反応量 (mol)、

$R_{\cdot\text{OH, PPCPs}}$: $\cdot\text{OH}$ における PPCPs の反応量 (mol)、

$C_{\text{P, PPCPs}}$: PPCPs の初濃度 (M)

$R_{\text{UV, PPCPs}}$ と $R_{\cdot\text{OH, PPCPs}}$ をそれぞれ反応容積 $V_{\text{UV, PPCPs}}$ 、 $V_{\cdot\text{OH, PPCPs}}$ で割ることで、各反応容積内で減少する PPCPs のモル濃度 $C_{\text{UV, PPCPs}}$ 、 $C_{\cdot\text{OH, PPCPs}}$ を推算できる。次に、 $C_{\text{UV, PPCPs}}$ 、 $C_{\cdot\text{OH, PPCPs}}$ に対して、それぞれの反応時間 t で微分することで、 $K_{\text{UV, PPCPs}}$ および $K_{\cdot\text{OH, PPCPs}}$ を導出することが可能となる。なお、 $K_{\text{UV, PPCPs}}$ および $K_{\cdot\text{OH, PPCPs}}$ の反応次数は、第 3 章より一次反応であることが確かめられていることから、 $K_{\text{UV, PPCPs}}$ および $K_{\cdot\text{OH, PPCPs}}$ は、微分形速度式である式 5-3~5-5、5-6~5-12 と同じものを扱うことができる。従って、本シミュレーション解析では、溶存酸素濃度：飽和、水温：25°C、pH6.5、光源：UV254 ランプ、PPCPs の実験原水濃度：100 $\mu\text{g/L}$ 、 TiO_2 層の集積密度：12 g/m^2 、ろ過流速 5 mL/min 、有効膜面積 25 cm^2 の前提条件において、光源の UV 照射強度と液相中の UV254 の透過率、光源と TiO_2 層の距離を予め設定することで、光分解と TiO_2 層上の $\cdot\text{OH}$ による PPCPs の反応速度定数をそれぞれ推算し、PPCPs の除去率を推算した。なお、他の PPCPs の処理効率を評価する際には、第 3 章で評価した UV/ TiO_2 懸濁系の UV 照射および TiO_2 吸着特性の結果を用いて、定性的な処理効率の評価を行った。

5. 6. 2 PPCPs54 種の処理効率に関する定性的評価

本シミュレーション解析の概略図を図 5-12 に示す。本検討では、5.6.1 節にて前述した前提条件に加えて、光源の UV 照射強度：9.20 mW/cm^2 、液相中の UV254 の透過率：93%、光源と TiO_2 層の距離：2 cm と仮定して、UV 照射と TiO_2 層の $\cdot\text{OH}$ による PPCPs54 種の処理特性の解明を試みた。

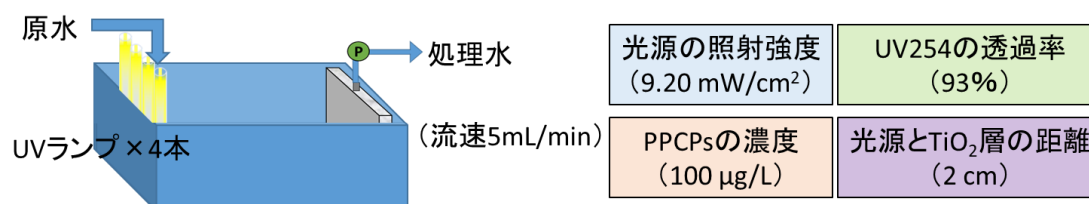


図 5-12 本処理システムにおける UV254 照射による PPCPs54 種のシミュレーション解析の設定条件

本解析では、はじめに、TRI、2QCA、CYC を除く 51 種の PPCPs は、本処理システムにおける光分解速度定数を実測できていない。そこで、第 3 章で得られた PPCPs54 種の光分解速度定数と CYC の光分解速度定数の比率（表 5-2）を算出し、本章で構築した CYC の分解モデルにその比率を反映させることで、本処理システムにおける UV 照射による PPCPs54 種の除去率を評価した（表 5-3）。

表 5-2 第 3 章の UV 照射実験（回分式）における CYC を基準とした PPCPs54 種の光分解速度定数の比率

物質名	光分解速度定数の比率 (CYCを基準) (-)	物質名	光分解速度定数の比率 (CYCを基準) (-)
ketoprofen	2207	bezafibrate	9.133
diclofenac	232.4	tiamulin	8.760
sulfamethoxazole	121.9	griseofulvin	8.464
triclosan	102.2	propranolol	8.322
diltiazem	96.18	crotamiton	7.930
antipyrine	82.90	azithromycin	7.853
sulfamonomethoxine	78.47	indometacin	7.474
sulfathiazole	71.62	levofloxacin	7.388
ciprofloxacin	62.56	pirenzepine	6.934
isopropylantipyrine	57.70	salbutamol	6.710
fenoprofen	50.33	metoprolol	6.187
enrofloxacin	50.04	oxytetracycline	6.046
norfloxacin	39.32	tetracycline	4.551
sulfadimethoxine	38.96	acetaminophen	3.538
clofibric acid	36.23	clarithromycin	3.441
nalidixic acid	32.76	roxithromycin	3.434
furosemide	30.52	atenolol	3.317
thiamphenicol	19.91	trimethoprim	2.272
sulfapyridine	17.58	sulpiride	2.256
sulfamerazine	14.90	primidone	1.825
dipyridamole	14.43	mefenamic acid	1.290
disopyramide	13.77	DEET	1.136
naproxen	12.88	carbamazepine	1.093
chlortetracycline	11.90	cyclophosphamide	1.000
sulfadimidine	11.34	caffeine	0.962
triclocarban	11.16	theophylline	0.940
tylosin	9.572	2QCA	N.A.

N.A.: not available

表 5-3 シミュレーション解析による本処理システムの設定条件における UV254 照射による PPCPs54 種の処理水中の推定濃度および除去率

PPCPs	C(μ g/L)	除去率(%)	PPCPs	C(μ g/L)	除去率(%)
ketoprofen	0	100	bezafibrate	2	98
diclofenac	0	100	tiamulin	2	98
sulfamethoxazole	0	100	griseofulvin	3	97
triclosan	0	100	propranolol	3	97
diltiazem	0	100	crotamiton	4	96
antipyrine	0	100	azithromycin	4	96
sulfamonomethoxine	0	100	indometacin	4	96
sulfathiazole	0	100	levofloxacin	4	96
ciprofloxacin	0	100	pirenzepine	5	95
isopropylantipyrine	0	100	salbutamol	6	94
fenoprofen	0	100	metoprolol	7	93
enrofloxacin	0	100	oxytetracycline	8	92
norfloxacin	0	100	tetracycline	15	85
sulfadimethoxine	0	100	acetaminophen	23	77
clofibric acid	0	100	clarithromycin	23	77
nalidixic acid	0	100	roxithromycin	24	76
furosemide	0	100	atenolol	25	75
thiamphenicol	0	100	trimethoprim	38	62
sulfapyridine	0	100	sulpiride	39	61
sulfamerazine	0	100	primidone	46	54
dipyridamole	0	100	mefenamic acid	58	42
disopyramide	0	100	DEET	62	38
naproxen	0	100	carbamazepine	63	37
chlortetracycline	1	99	cyclophosphamide	66	34
sulfadimidine	1	99	caffeine	67	33
triclocarban	1	99	theophylline	67	33
tylosin	2	98	2QCA	N.A.	N.A.

本シミュレーション解析では、UV 照射による PPCPs54 種の処理効率は、54 種中 35 種の PPCPs (ketoprofen~levofloxacin) が 96%以上の高い除去率を示し、2QCA を除く、残り 18 種の PPCPs (salbutamol~theophylline) は 96%未満の除去率となることが明らかになった。本シミュレーション解析では、2.2.2 節で前述したように、下水処理水中での PPCPs の検出濃度(数 ng/L から数十 μ g/L まで)よりも、比較的高い濃度で評価しているため、実際に下水再生水として本処理システムを適応させる場合には、5.5.2 節で述べたように、本解析よりも低い除去率になる可能性があることを留意する必要がある。

次に、本処理システムにおいて、どのような PPCPs が最終的に残存しやすいのかを明らかにするために、光分解しにくかった PPCPs18 種 (salbutamol~theophylline) を対象とし、TiO₂ 層上の・OH による反応速度定数の差を評価した。本解析では、第 3 章において、TiO₂ への吸着が大きい PPCPs ほど、・OH による処理効率が高かったことから、TRI、CYC、2QCA の吸着平衡時の濃度比と本章の TRI、CYC、2QCA の反応速度定数の結果を用いて、残りの PPCPs15 種の・OH による反応速度定数を位置付けた。

その結果、TiO₂ への吸着実験において、前処理による影響が小さかった metoprolol、clarithromycin、roxithromycin、primidone、mefenamic acid を除く、PPCPs13 種の・OH による反応速度定数が推定された(表 5-4)。tetracycline や oxytetracycline の反応速度定数は、本章で抽出した TRI、2QCA、CYC の中でも最も高かった TRI よりも極めて高い TiO₂ 吸着特性

を示すことから、本処理システムにおける TiO₂ 層上の・OH による反応速度定数は、2.17×10³ s⁻¹ 以上のとすることが推察された。pirezepine、sulpiride、caffeine は、TRI と CYC の TiO₂ 吸着平衡時の濃度比の間に位置付けられることから、TiO₂ 層上の・OH によるそれぞれの PPCPs の反応速度定数は、2.00～2.17×10³ s⁻¹ の範囲とすることが予想された。同様に、salbutamol、theophylline は、CYC と 2QCA の TiO₂ 吸着平衡時の濃度比の間に位置付けられることから、TiO₂ 層上の・OH によるそれぞれの PPCPs の反応速度定数は、1.04～2.00×10³ s⁻¹ の範囲とすることが予想された。acetaminophen、carbamazepine、DEET は、2QCA よりも低い TiO₂ 吸着平衡時の濃度比を示すことから、本処理システムにおける TiO₂ 層上の・OH による反応速度定数は、2.17×10³ s⁻¹ 未満とすることが推察された。このことから、acetaminophen、carbamazepine、DEET を除き、PPCPs16 種に対する TiO₂ 層上の・OH による反応速度定数は、TRI、2QCA、CYC と同程度以上の反応速度定数の値を示すことから、多くの種類の PPCPs を効率良く分解できる処理システムであることが明らかになった。今後の課題としては、TiO₂ 層上の・OH による acetaminophen、carbamazepine、DEET の反応速度定数を求め、本処理システムにおいてどの程度の処理が可能であるのかを評価していく必要があるものと考えられる。

表 5-4 第 3 章における PPCPs19 種の TiO₂ 吸着平衡の濃度比と本章で抽出した TRI、2QCA、CYC の反応速度定数に基づいた、PPCPs16 種の反応速度定数の推定

物質名	UV/TiO ₂ 懸濁実験	本処理システム
	TiO ₂ 吸着平衡時の濃度比	・OHによる反応速度定数
	(-)	(s ⁻¹)
pirezepine	0.75	2.00～2.17.E+03
salbutamol	0.86	1.04～2.00.E+03
metoprolol	N.D.	N.A
oxytetracycline	0.38	>2.17.E+03
tetracycline	0.19	>2.17.E+03
acetaminophen	0.94	<1.04.E+03
clarithromycin	N.D.	N.A
roxithromycin	N.D.	N.A
atenolol	0.85	≐2.00.E+03
trimethoprim	0.71	2.17.E+03
sulpiride	0.81	2.00～2.17.E+03
primidone	N.D.	N.A
mefenamic acid	N.D.	N.A
DEET	0.97	<1.04.E+03
carbamazepine	0.94	<1.04.E+03
cyclophosphamide	0.85	2.00.E+03
caffeine	0.83	2.00～2.17.E+03
theophylline	0.91	1.04～2.00.E+03
2QCA	0.93	1.04.E+03

N.D.: No Date、N.A.: not applicable

5.6.3 光源とTiO₂層の距離による処理効率への影響

UV ランプと TiO₂ 層との距離が長くなる場合、TiO₂ 層上の UV 照射強度は小さくなるため、TiO₂ 層上の・OH による処理効率は、距離に応じて低下することが予想される。しかし、その光源と TiO₂ 層の距離が長くなると、UV 照射の接触時間が長くなるため、光分解による除去の寄与は大きくなる。そこで本解析では、光源と TiO₂ 層の距離に応じた UV 照射と全過程による PPCPs の除去の寄与をそれぞれ明らかにし、光源と TiO₂ 層の距離の違いが、どのような影響を及ぼすのか考察した。

本節では、5.6.1 節と同様の前提条件にてシミュレーション解析を行い、CYC を評価の対象とした。本モデルでの実験条件は、UV254 ランプの照射強度：9.20 mW/cm²、光源と TiO₂ 層の距離 2~100 cm、液相の透過率 93%とした（図 5-13）。なお、CYC の光分解の影響を評価する際には、5.5.2 節で述べた手法のように、距離に応じた平均 UV 照射強度を算出することで、UV 照射による CYC の除去率を推算した。

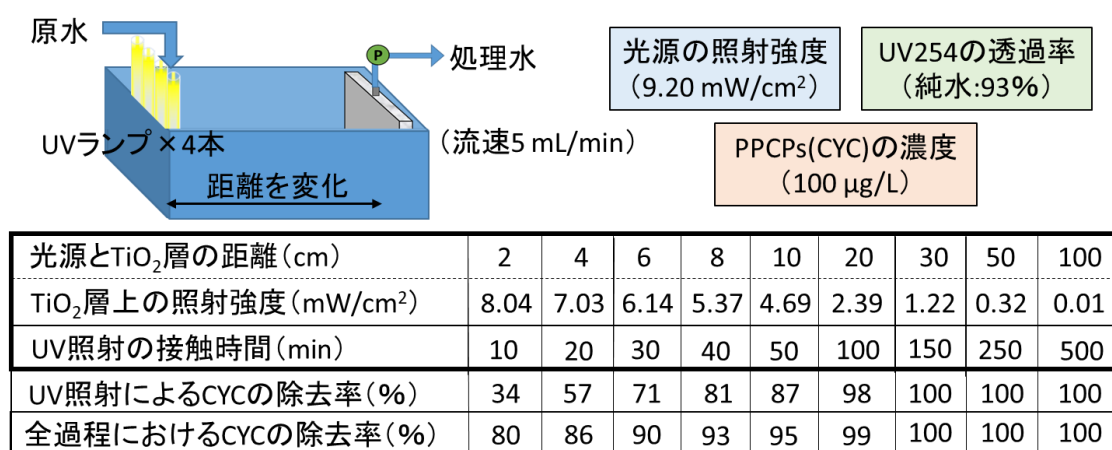


図 5-13 本シミュレーション解析における光源と TiO₂ 層の距離が異なる場合の設定条件と CYC の除去率

解析結果は、光源と TiO₂ 層の距離が離れるにつれて、UV 照射および全過程における CYC の除去率は向上した。この理由は、前述したように、光源と TiO₂ 層の距離が広がるにつれて、UV 照射の接触時間が長くなったためである。光源と TiO₂ 層の距離が 4 cm 以上ある場合には、CYC の除去は UV 照射のみで約 50%以上を占めた。一方で、光源と TiO₂ 層の距離が 2 cm の場合には、UV 照射では CYC を 34%しか除去できなかったものの、TiO₂ 層を併用することで、CYC の除去が約 46%も向上することが明らかになった。光源と TiO₂ 層の距離が 20 cm 以上ある場合には、全過程における CYC の除去率は、ほとんど UV 照射によるものであった。このことから、本シミュレーション解析のように、押し出し流れ式の反応型を想定した際には、TiO₂ 層上の・OH は、光源と TiO₂ 層の距離が 2 cm でも高い処理効率を持っていることから、連段型の反応器に設計することが望ましいものと考えられる。つまり、光源と TiO₂ 層の距離を 10 cm にした反応器を用いなくとも、光源と TiO₂ 層の距離が 2 cm の反応器を 2 台用意できれば、全過程における CYC の除去率は 96%以上となる。従って、

UV/TiO₂ 層/セラミック平膜処理システムは、とりわけ省スペース化を求められる施設や地域に対して、実用性があるものと考えられる。

次に、下水処理場の消毒槽における UV ランプの照射照射と接触時間の観点から、本解析の CYC の除去率に対する考察を行った。既存の下水処理場における UV 照射装置の設計は、紫外線消毒ガイドラインに従って、「紫外線照射槽を通過する水量の 95% 以上に対して紫外線 (253.7 nm 付近) の照射量を常時 10 mJ/cm² 以上確保できるものでなければならない」¹²⁾ と定められており、具体的な UV ランプの照射照射と接触時間は定まっていない。しかし、多くの下水処理場では、従来の下水処理場の UV254 ランプによる消毒 (光源の照射強度: 約 10-30 mW/cm²、消毒槽内の任意地点での液相中の UV 照射強度: 2.5~7.5 mW/cm²) では、接触時間が数秒~数十秒程度である^{1, 2, 13)}。このことから、UV 照射の接触時間の極めて短い UV 消毒槽に本処理システムを設置しても、CYC のような難分解な PPCPs は、UV 照射のみでは、ほとんど除去することができないものと推察される。仮に、第 2 章で解説したように、UV 照射のみで、CYC のような PPCPs (1log) を除去するのであれば、約 100~1000 倍の光照射量が必要となる。つまり、100~1000 倍の UV 照射強度または接触時間にすることが必要になる。しかし、デッドエンド型の本処理システムをクロスフロー型として利用できれば、従来の下水処理場であっても光源近くに本処理システムを導入し、TiO₂ 層上の・OH によって、PPCPs の除去を効率良く行うことができるものと思われる。従って、クロスフロー型でも TiO₂ 層を維持できるのか今後検討していく必要があるものと考えられる。

以上のことから、本解析では、デッドエンドろ過を想定した処理システムであれば、連段型の設計が適していると考えられ、クロスフローろ過が適応可能であれば、実下水処理での UV 消毒槽内導入できる可能性が期待できることが推察された。また、TiO₂ 層上の・OH による CYC の処理効率が高いことから、省スペース化を意識した施設や、難分解な化学物質を効率良く取り除きたい利用用途 (水産用水、農業用水、家庭用飲料水利用等) にも実用性が見込まれるものと考えられる。

5.6.4 光源の UV 照射強度による処理効率への影響評価

光源である UV254 ランプの照射強度の違いが、光分解と・OH による酸化分解において、全過程の処理効率にどの程度の影響を及ぼすのか明快にする必要がある。本シミュレーション解析では、近年、UV ランプの開発が著しいことから、既存の下水処理場の低圧水銀ランプよりも高い UV 照射強度以上の範囲も考慮して、解析を進めた。本節でも、5.6.1 節と同様の前提条件にてシミュレーション解析を行い、CYC を評価の対象とした。本モデルでの実験条件は、UV254 ランプの照射強度: 0.50~100.00 mW/cm²、光源と TiO₂ 層の距離 2 cm、液相の透過率 93% とした (図 5-16)。なお、CYC の光分解の影響を評価する際には、5.6.3 節で述べた手法を用いて、UV 照射による CYC の除去率を推算した。

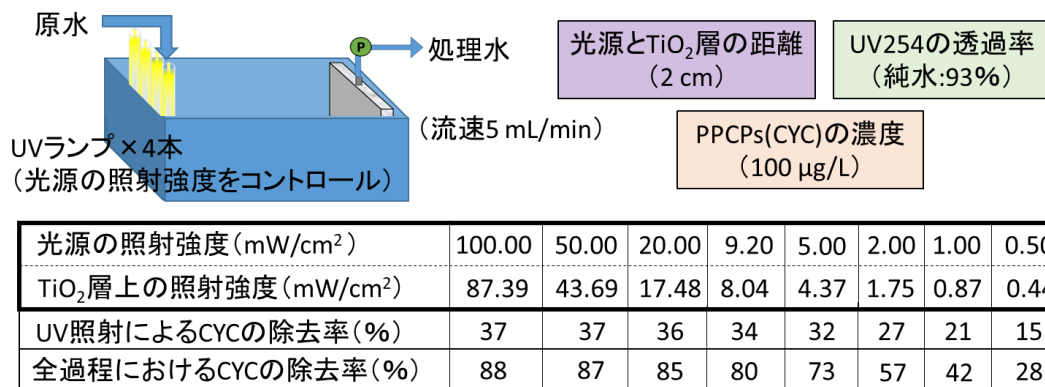


図 5-14 本シミュレーション解析における UV254 照射強度が異なる場合の設定条件と CYC の除去率

解析結果は、光源の UV 照射強度を大きくすると、UV 照射および全過程における CYC の除去率は、理論通り向上した。しかしながら、全過程および UV 照射による CYC の除去率は、100.00 mW/cm² に近づくにつれて同程度の値を示し、各々の限界性があることが示唆された。この理由は、5.5.2 および 5.5.4.3 節で述べたように、光分解速度定数と・OH による反応速度定数は、UV 照射強度が高くなるにつれて頭打ちするため、CYC の除去率に対する限界が生じたものと考えられる。

UV 照射と全過程による CYC の除去率の差に着目すると、本解析結果では、全過程と UV 照射による CYC の除去率の差は、光源の照射強度 0.50、1.0、2.0、5.0、9.20、20.0、50.0、100.00 mW/cm² の際に、それぞれ 13、21、30、39、46、49、50、51%であった。このことから、本実験条件の光源の照射強度 0.50~9.20 mW/cm² の範囲では、UV254 の照射強度が約 2~2.5 倍になるにつれて、全過程と UV 照射による CYC の除去率の差は約 7~9%向上し、UV254 の照射強度 20.00~100.00 mW/cm² の範囲では、全過程と UV 照射による CYC の除去率の差は約 3%以下の向上にしかならないことが明らかになった。この理由は、UV 照射強度に応じた光分解速度定数と・OH による反応速度定数の値がある一定の値からそれぞれ頭打ちするため、全過程と UV 照射による CYC の除去率にその影響が出たものだと考えられる。

次に、既存の下水処理場における消毒槽内の UV254 の照射強度：約 10-30 mW/cm² にて、デッドエンドろ過の本シミュレーション解析を実施すると、UV 照射と全過程における CYC の除去率は、それぞれ 34-36%、80-85%付近となる^{1, 2, 13}。また、消毒槽内の任意地点（液相中の UV 照射強度：2.5~7.5 mW/cm²）を想定し、本シミュレーション解析を実施すると、TiO₂ 層上の・OH は、UV 照射よりも CYC を効率良く分解できることが推察される。従って、既存の下水処理場の消毒槽内に TiO₂ 層を設置するメリットがあることが明らかになった。しかしその一方で、既存の下水処理場における消毒槽内の UV254 の UV 照射強度を勝る光源が開発され、市場に出回ったとしても、その本シミュレーション解析のような小型の反応器では、エネルギー対効果の悪いものになりうるということが示唆された。

以上のことから、本考察では、光源の照射強度の違いから、UV 照射と TiO₂ 層上の・OH

による処理効率への影響を確かめることができた。また、本シミュレーション解析のような小型の反応器であれば、UV254 の UV 照射強度を 20.00 mW/cm^2 以上の条件下では、全過程による CYC の除去率は大きく変化しないことが明らかになった。従って、より高い UV 照射強度を照射する光源の開発を待たずとも、現在の UV 消毒槽の光源や、任意地点の UV 照射強度で、PPCPs の中でも難分解である CYC を十分効率良く分解できることが明らかになった。

5.6.5 実験原水中の透過率の影響評価

水中の透過率の影響が、光分解と・OH による酸化分解において、処理効率にどの程度の影響を及ぼすのか明らかにする必要がある。本節では、5.6.2 と同様に、CYC を評価の対象とし、5.5 節で構築した本処理システムによる PPCPs の分解モデルを用いて、透過率の値に応じた TiO_2 層の処理効率の影響を考察した。また本節でも、5.6.1 節と同様の前提条件にてシミュレーション解析を行い、CYC を評価の対象とした。本モデルでの実験条件は、UV254 ランプの照射強度： 9.20 mW/cm^2 、光源と TiO_2 層の距離：2 cm、液相の透過率：60-100%とした（図 5-17）。なお、CYC の光分解の影響を評価する際には、5.6.3 節で述べた手法を用いて、UV 照射による CYC の除去率を推算した。なお、本シミュレーション解析では、既報の二次処理水（72-90%）や、MBR 処理水（61-94%）、二次処理水後の膜処理水（61.0~99.9%）、MBR 処理水後の膜処理水（71.1~99.9%）の透過率を用いて、本解析を進めた^{14~19}（図 5-16）。

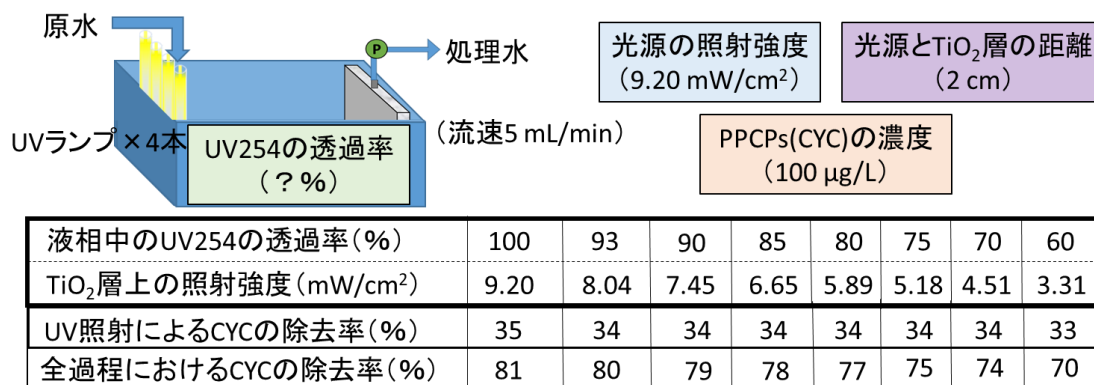


図 5-15 本シミュレーション解析における UV254 の透過率が異なる場合の設定条件と CYC の除去率

	UV254の透過率		UV254の透過率
二次処理水 ^{14,15)}	72-90%	二次処理水+ UF膜処理水 ¹⁸⁾	61.0%
二次処理水 [*])	83%	NF膜処理水	93.6%
GF/B (1.0 μ m) →PTFE (0.22 μ m)	89-91%	RO膜処理水	94.4%
二次処理水 ¹⁶⁾	73-86% (70%代が多い)	MBR処理水 ¹⁸⁾	71.1%
MBR処理水 ¹⁶⁾	73-86% (80%代が多い)	NF膜処理水	95.9%
二次処理水→ RO膜処理水 ¹⁷⁾	98-100%	RO膜処理水	99.9%
		二次処理水 ¹⁹⁾	73.1%
		UF膜処理水	75.9%

* : 第6章の実験データより引用

図 5-16 二次処理水や MBR 処理水、二次処理水後の膜処理水、MBR 処理水後の膜処理水の透過率

透過率 100%から 60%に小さくすると、UV 照射による CYC の除去率は僅か 2%の低下を示し、全過程における CYC の除去率は 11%の低下となった。このことから、本シミュレーション解析での実験条件では、透過率の低い二次処理水であっても、難分解な CYC を 70%以上効率良く除去できることが明らかになった。この理由は、本モデルの実験条件である光源と TiO₂ 層の距離が 2 cm であったため、透過率の影響が小さくなり、UV 照射および全過程による CYC の除去は高い値を示したものだと考えられる。従って、本処理システムは、小スケールな反応器の設計であれば、透過率の低い二次処理水などの環境試料であっても CYC をはじめとした PPCPs を効率良く分解できることが明らかになった。

しかし、光源と TiO₂ 層の距離が大きくなると、式 3-2 に従って、TiO₂ 層上の照射強度は透過率の影響をより強く受けるため、TiO₂ 層上の UV 照射強度は著しく低下し、TiO₂ 層上の・OH による CYC の処理効率は期待できないものになると推察される。さらに、光源の照射強度が大きく低下した際には、UV 照射および TiO₂ 層上の・OH による CYC の除去率は著しく低下することが予想される。そのため、反応器のスケールアップ化した際には、透過率の極めて高い NF 膜処理水や RO 膜処理水を利用することが望ましいと考えられる。また、光源の照射強度を固定した条件下にて、光源と TiO₂ 層の距離と環境試料中の透過率の組合せから、本処理システムの設計をしていくことが望ましいものと考えられる。

5.7 まとめ

本章では、以下の知見が得られた。

*UV 照射強度に応じた TRI、2QCA、CYC の光分解速度定数と TiO₂ 層上の・OH による反応速度定数がそれぞれ明らかになった。TiO₂ 層上の UV 照射強度 8.04 mW/cm² の条件下では、TiO₂ 層上の・OH による TRI、2QCA、CYC の反応速度定数は、それぞれ 2160、1960、1040 s⁻¹を示し、極めて高い値を示した。また、反応速度論に基づいた UV254 照射と TiO₂ 層上の・OH による PPCPs の分解モデルを構築し、シミュレーション解析にて、

CYC の反応速度定数に基づいた PPSPs54 種の処理特性を評価した。

- *光源と TiO₂ 層の距離を変化させたシミュレーション解析では、その距離が開くほど、UV 照射による除去の寄与が高くなり、処理システムの滞留時間が長くなる設計となる k 十が明らかになった。そのため、TiO₂ 層を有効活用した処理システムにするには、デッドエンド型の省スペース連段型の処理設計または、クロスフロー型の処理設計にすることが望まれることが推察された。
- *光源の照射強度を変化させたシミュレーション解析では、従来の下水処理場の消毒ランプの照射強度があれば、消毒槽内に照射される UV 照射強度 (2.5~7.0 mW/cm²) があれば、難分解な CYC の約 50~70% を効率良く分解できることが明らかになった。
- *液相中の透過率を変化させたシミュレーション解析では、光源と TiO₂ 層の距離を 2 cm と仮定したため、省スペース型かつ連段型のような処理設計であれば、透過率の低い二次処理水を対象としても、効率良く CYC を分解できることが明らかになった。しかし一方で、光源と TiO₂ 層の距離が広がると、その透過率の影響はより大きくなるため、これらの因子を混合させた解析が今後必要になると推察された。

以上の知見から、目的とした本シミュレーション解析を通して、本処理システムによる PPCPs の処理特性ならびに、3つの設計因子（光源と TiO₂ 層の距離、光源の照射強度、液相の UV 透過率）による除去率への影響を評価できるようになった。今後は、これらの因子のみならず、本処理システムへの処理効率に影響する可能性のある水温や pH、DO、流束などの因子についても同様に、解析を進めていく必要があるものと考えられる。そして、それらの因子が複雑に絡んだ際の処理効率の評価を行うことで、より現実的な本処理システムの有用性を評価できるものになると考えられる。

なお、第 6 章では、本処理システムを実下水処理に適応させた際の PPCPs の処理効率の評価、および処理水量の確保に関する評価を行う。PPCPs の処理効率の評価では、実下水処理水を用いた際の透過率、TiO₂ 層上の UV 照射強度を測定し、本章で構築した PPCPs の分解モデルを反映することで、下水処理水中の有機物や無機物による PPCPs 除去への阻害影響を報告する。

引用文献

- 1) 堀尾明宏, 浅野秀昭, 中島淳; 2002, 生活排水処理施設における紫外線消毒効果, *日本水処理生物学会誌*, **38**(3), pp.137-143.
- 2) 松浦将行, 桐原隆, 水川泰一, 山本白; 2005, 下水道の汚水処理水を対象とした紫外線消毒技術に関する研究, *下水道新技術研究所年報*, **1**(2), pp.187-192.
- 3) 都留稔了; 2003, ナノ多孔性酸化チタン膜を用いた光触媒膜型反応, *膜*, **28**(4), pp.170-176.
- 4) Brosillon, S., Lhomme, L., Vallet, C., Bouzaza, A., Wolbert, D.; 2008, Gas phase photocatalysis and liquid phase photocatalysis: Interdependence and influence of substrate concentration and photon flow on degradation reaction kinetics, *Applied Catalysis B: Environmental*, **78**(3-4), pp.232-241.
- 5) Kim, I. H., Tanaka, H., Iwasaki, T., Takubo, T., Morioka, T., Kato, Y.; 2008, Classification of the degradability of 30 pharmaceuticals in water with ozone, UV and H₂O₂, *Water Science and Technology*, **57**(2), pp.195-200.

- 6) Kim, I. H., Kim, S. K., Lee, H. D., Tanaka, H.; 2011, Effects of adding UV and H₂O₂ on the degradation of pharmaceuticals and personal care products during O₃ treatment, *Environmental Engineering Research*, **16**(3), pp.131-136.
- 7) Lester, Y., Avisar, D., Gozlan, I., Mamane, H.; 2011, Removal of pharmaceuticals using combination of UV/H₂O₂/O₃ advanced oxidation process, *Water Science and Technology*, **64**(11), pp.2230-2238.
- 8) Chou, M. S., Chang, K. L.; 2007, Decomposition of aqueous 2, 2, 3, 3-tetra-fluoro-propanol by UV/O₃ process, *Journal of Environmental Engineering*, **133**(10), pp.979-986.
- 9) Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., Hübner, U.; 2018, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review, *Water research*, **139**, pp.118-131.
- 10) Fu, P., Wang, L., Ma, Y., Hou, Z.; 2020, A comparative study on the degradation of ethyl xanthate collector by O₃, UV 254 nm, UV 185+254 nm, O₃/UV 254nm and O₃/UV 185+254 nm processes, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**(1), pp.103628
- 11) Montoya, J. F., Velasquez, J. A., Salvador, P.; 2009, The direct–indirect kinetic model in photocatalysis: a reanalysis of phenol and formic acid degradation rate dependence on photon flow and concentration in TiO₂ aqueous dispersions, *Applied Catalysis B: Environmental*, **88**(1-2), pp.50-58.
- 12) 水道技術研究センター; 不明, 第1章 技術審査基準, <http://www.jwrc-net.or.jp/shien/uvkijun.pdf>, (最終アクセス日: 2021年6月28日).
- 13) 日本下水道新技術機構; 2005, 紫外線消毒設備マニュアル, https://www.jiwet.or.jp/result/technical_manual/pdf/2005/waterpros/09/techm2006b_04.pdf, (最終アクセス日: 2021年6月28日).
- 14) 近藤展生, 加治正廣; 1996, 紫外線による下水処理水の滅菌, *神鋼パンテック技法*, **40**(1), pp.48-53.
- 15) 大瀧雅寛, 鴻田真璃亜; 2019, 下水流入水および二次処理水中の大腸菌及び大腸菌群の紫外線耐性, *水環境学会誌*, Vol.42, (4), 2019.
- 16) Jacque-Ann Natacia Grant., 2015, UV-advanced oxidation treatment of micropollutants in secondary wastewaters, University of Toronto, Doctoral thesis.
- 17) Ying-Xue Sun, Yue Gao, Hong-Ying Hu, Fang Tang, Zhe Yang; 2014, Characterization and biotoxicity assessment of dissolved organic matter in RO concentrate from a municipal wastewater reclamation reverse osmosis system, *Chemosphere*, **117**, pp.545-551.
- 18) Jacob, M., Guigui, C., Cabassud, C., Darras, H., Lavison, G., Moulin, L.; 2010, Performances of RO and NF processes for wastewater reuse: Tertiary treatment after a conventional activated sludge or a membrane bioreactor, *Desalination*, **250**(2), pp.833-839.
- 19) Qu, F., Wang, H., He, J., Fan, G., Pan, Z., Tian, J., Yu, H.; 2019, Tertiary treatment of secondary effluent using ultrafiltration for wastewater reuse: correlating membrane fouling with rejection of effluent organic matter and hydrophobic pharmaceuticals, *Environmental Science: Water Research & Technology*, **5**(4), pp.672-683.

第 6 章 UV/TiO₂ 層/セラミック平膜処理の下水再生処理への適用と膜ファウリングの特性評価

6.1 はじめに

本章では、第 5 章で構築した UV/TiO₂ 層/セラミック平膜ろ過処理システムによる PPCPs の分解モデルを用いて、UV 照射および TiO₂ 層上の・OH による PPCPs の反応速度に対する二次処理水中の溶存有機物や無機イオンによる阻害影響を評価した。次に、本処理システムで構築した TiO₂ 層は、UV 照射下において、・OH を効率良く生成できることが第 4 章にて確認できたことから、セラミック平膜ろ過の課題である膜ファウリングの抑制が期待される。そこで、下水処理水に新しい処理システムを適用させ、UV 照射強度および流束の違いから、セラミック平膜のファウリングの抑制効果を評価した。さらに、ファウリングの発生がセラミック平膜内の孔の閉塞によるものなのか、平膜上の堆積物質または吸着物質によるものなのかが明らかになっていないことから、有機物の物質収支の関係からセラミック平膜のファウリングのメカニズムの把握を試みたので報告する。

6.2 実験方法

6.2.1 PPCPs の処理効率に対する実験系

図 6-1 に示す実験装置にて、UV/TiO₂ 層/セラミック平膜処理における PPCPs の除去率を測定し、各物質の反応速度定数を算出した。各実験前では、放射温度計：Infrared Thermometer DT-380 (Beslands 製) を用いて、実験原水、実験装置内、処理水の水温が 25±1°C であることを確認した。また、各実験では、・OH の開始剤である溶存酸素 (Dissolved Oxygen) 濃度が常に飽和状態であることを確認するために、溶存酸素メーター：DO-5509 (マザーツール製) を用いた。本章では、第 5 章と同じ Trimethoprim : TRI、cyclophosphamide : CYC、2-

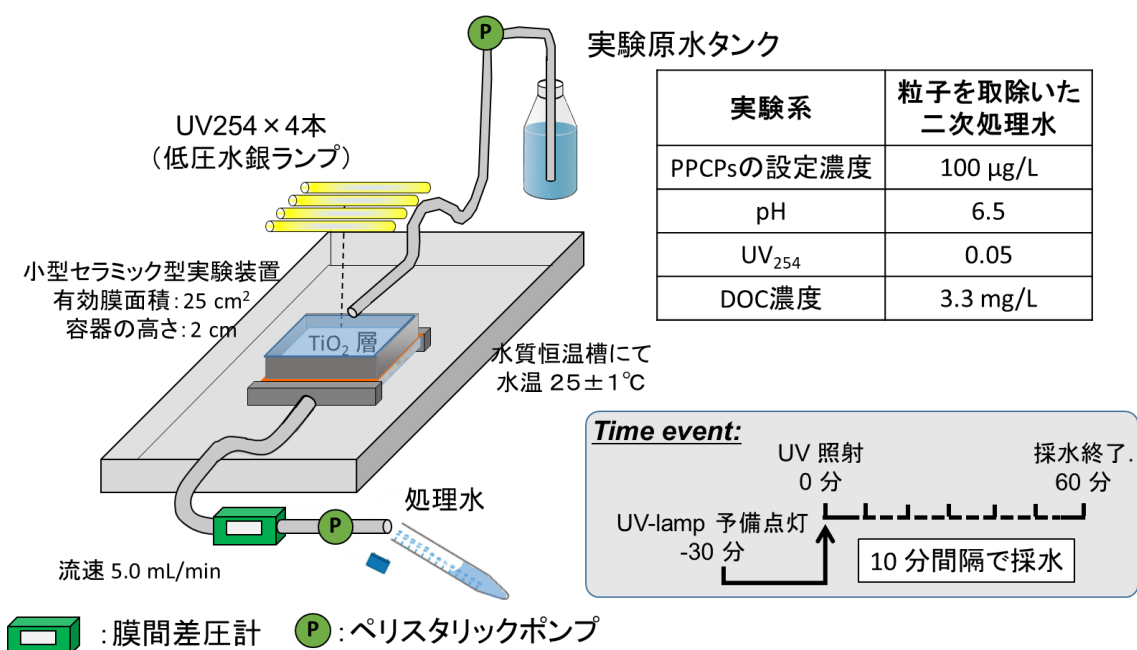


図 6-1 下水処理水中の PPCPs の分解を目的とした実験装置とその実験条件の概略

quinoxaline carboxylic acid : 2QCA を対象とし、3.5.3 節で述べた手法にて、粒子の影響を取除いた二次処理水を準備し、それらに PPCPs (設定濃度 : 100 µg/L) を添加した実験原水を調製し、実験に供した。

6.2.1.1 UV 照射強度の異なる実験による PPCPs の処理効率の評価

本検討実験では、TiO₂ 層の集積密度 12 g/m²、流速 5.0 mL/min の条件にて、水槽水面の UV 照射強度 0.05、1.39、9.20 mW/cm² による PPCPs の処理効率に対する実験を検討した。採水は、10 分ごとに実施し、60 分まで行った。なお、実験前準備、TiO₂ 層の形成方法、試料の水質分析方法、PPCPs の除去率および反応速度定数の計算方法は、3.3.2、3.2、3.6、3.5.5、3.5.6 節で述べた手法にて行った。なお、本検討では、対象実験として、光分解による処理効果を把握するために、TiO₂ を担持していない UV/セラミック平膜処理による実験を別に実施した。

6.2.2 膜ファウリングに対する実験系

図 6-2 に示すように、セラミック平膜のみでろ過する場合 (以下、セラミック平膜)、その平膜上に TiO₂ 層を形成させる場合 (以下、TiO₂ 層/セラミック平膜)、TiO₂ 層/セラミック平膜を UV 照射する場合 (UV/TiO₂ 層/セラミック平膜) の 3 つのシステムを並行して運転した。本実験では、3.5.3 節で述べた粒子の影響を取り除いた二次処理水を用いて、各処理システムにおける膜詰まりの進行を評価した。膜詰まりの進行の評価では、3.2.2 節で述べた TMP 計を用いた。なお、実験前準備、TiO₂ 層の形成方法、試料の水質分析法は、3.3.2、3.2、3.6 節で述べた手法にて行った。

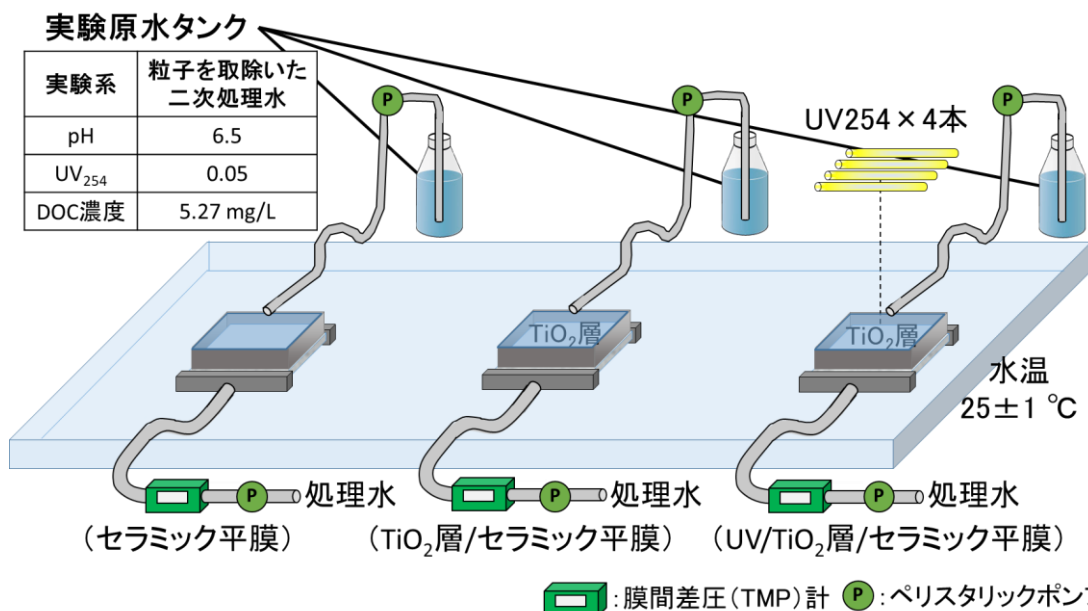


図 6-2 実験装置と実験条件の概略図 左:セラミック平膜, 中央:TiO₂ 層/セラミック平膜, 右:UV/TiO₂ 層/セラミック平膜

6.2.2.1 UV 照射強度の異なる実験

本検討実験では、TiO₂層の集積密度 12 g/m²、ろ過流速 5.0 mL/min（流束 2.9 m³/(m²/日)）の条件にて、TiO₂層上の UV 照射強度 0.03、0.73、7.80 mW/cm²による膜ファウリングの抑制効果に対する実験を検討した。膜ファウリングの進行具合の指標である TMP は、ろ過流速 5.0 mL/min が維持できるまで適宜確認した。なお、実験前準備、TiO₂層の形成方法、試料の水質分析方法は、3.3.2、3.2、3.6 節で述べた手法にて行った。

6.2.2.2 ろ過流速の異なる実験

本検討実験では、TiO₂層の集積密度 12 g/m²、TiO₂層上の UV 照射強度 0.03、0.73、7.80 mW/cm²の条件にて、ろ過流速 2.5、5.0、7.5 mL/min（流束 1.4、2.9、4.3 m³/(m²/日)）による膜ファウリングの抑制効果に対する実験を検討した。膜ファウリングの進行具合の指標である TMP は、それぞれのろ過流速が維持できるまで適宜確認した。なお、実験前準備、TiO₂層の形成方法、試料の水質分析方法は、3.3.2、3.2、3.6 節で述べた手法にて行った。

6.2.3 ファウリングの機構に関する評価方法

下水二次処理水を実験原水として使用していることから、有機物質が主なファウリング物質（ファウラント）として推定される。そこで、ファウリング発生の要因と考えられる有機物量に着目し、ファウラントが・OHによって完全無機化しないと仮定すると、以下の物質収支式 6-1 の関係が成り立つ（図 6-3）。ファウリングが発生したとき、有機炭素量を算出し、比較することで、どの部分で生じたファウリングの寄与が大きいか、推定した。なお、本実験では、TMP が 0.03 MPa 付近まで上昇した時に十分にファウリングが進行したと判断し、平膜上に設置した塩化ビニル製の枠内の原水が無くなるまでろ過した後、運転を停止した。

$$Q_{in} = Q_{out} + Q_{sur} + Q_{ins} \quad \text{式 (6-1)}$$

Q_{in} : 実験原水の有機炭素量 Q_{out} : ろ過処理水の有機炭素量
 Q_{sur} : セラミック平膜上に堆積した有機炭素量
 Q_{ins} : セラミック平膜内部に付着した有機炭素量

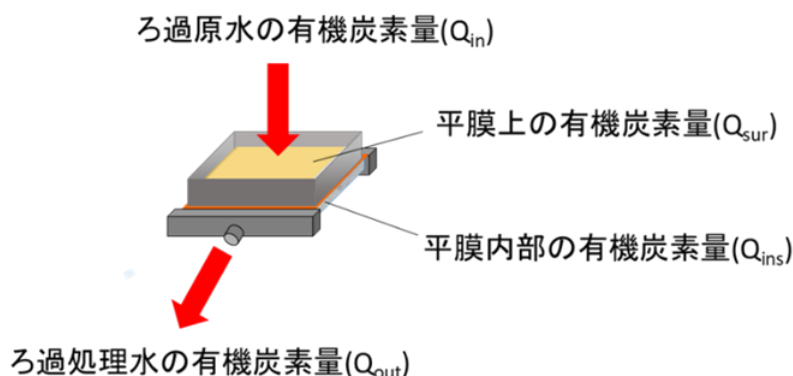


図 6-3 有機炭素量の物質収支

6.2.3.1 実験原水及びろ過処理水における有機物量

実験原水及び各実験条件のろ過処理水の DOC 濃度を C_{in} (mg/L)、 C_{out} (mg/L) とした。これらの測定結果とろ過処理流量 V_{in} ($=V_{out}$) を用いた以下の式 6-2、6-3 より、各実験条件におけるろ過処理前の流入水中の総有機物量 Q_{in} (mg)、及びろ過処理後の流出水中の総有機物量 Q_{out} (mg) を算出した。

$$Q_{in}=C_{in}\times V_{in} \quad \text{式 (6-2)}$$

$$Q_{out}=C_{out}\times V_{out} \quad \text{式 (6-3)}$$

6.2.3.2 セラミック平膜上の有機物量

実験後に塩化ビニル製の枠を溶接したセラミック平膜を回収し、クリップで流出口からの水の出入りを防いだチューブをその容器に再度装着した。その後、膜の表面（最大容器体積 50 mL）から超純水を 25 mL 注ぎ、超音波洗浄機で平膜上の堆積物を膜から分離した。超音波洗浄機は水温 35°C の設定のもと、30 分間運転し停止後、溶液をビーカーに回収した。セラミック平膜上の有機炭素が事前にどの程度含まれているのか把握できなかったため、セラミック平膜上の有機炭素の回収率を向上させるために、セラミック平膜と TiO_2 層/セラミック平膜では 4 回ずつ行い、UV/ TiO_2 層/セラミック平膜では 5 回行った。 TiO_2 層/セラミック平膜、UV/ TiO_2 層/セラミック平膜から回収した溶液は、 TiO_2 を分離するために、PVDF 製の有機膜（膜孔径 0.1 μm , Durapore 製）でろ過して回収した。これらの溶液の DOC 濃度 C_{sur} を測定し、回収溶液量 V_{sur} から以下の式 6-4 を用いてセラミック平膜上の堆積物の全有機炭素量 Q_{sur} を算出した。

$$Q_{sur}=C_{sur}\times V_{sur} \quad \text{式 (6-4)}$$

6.2.3.3 セラミック平膜内部の有機物量

平膜上の堆積物を分離した後、次亜塩素酸ナトリウム（遊離塩素濃度 1760 mg/L）水溶液 200 mL を流束 0.86 $m^3/(m^2/日)$ で膜ろ過し、セラミック平膜内部の有機物を回収した。回収した溶液の DOC 濃度 C_{ins} を測定し、回収溶液量 V_{ins} から以下の式 6-5 を用いてセラミック平膜内部の有機物量 Q_{ins} を算出した。なお、次亜塩素酸ナトリウムは、酸化力が非常に強く、膜ファウリングの洗浄剤として一般的に用いられていることから選定した。

$$Q_{ins}=C_{ins}\times V_{ins} \quad \text{式 (6-5)}$$

6.3 下水処理水を原水とした PPCPs の処理効率の実験結果および考察

6.3.1 下水処理水に適応させた際の UV 照射強度に応じた PPCPs の処理効率の評価

液相中の平均 UV 照射強度 (0.04、1.25、8.31 mW/cm^2) は、光源の照射強度 (0.05、1.39、9.20 mW/cm^2) とセラミック平膜上の UV 照射強度 (0.04、1.12、7.42 mW/cm^2) を平均して求めた。液相中の平均 UV 照射強度 0.04、1.25、8.31 mW/cm^2 において、定常状態時の各物質の除去率は、TRI が 2、4、15%、2QCA が 0、3、18%、CYC が 4、0、3%であった (図 6-4)。

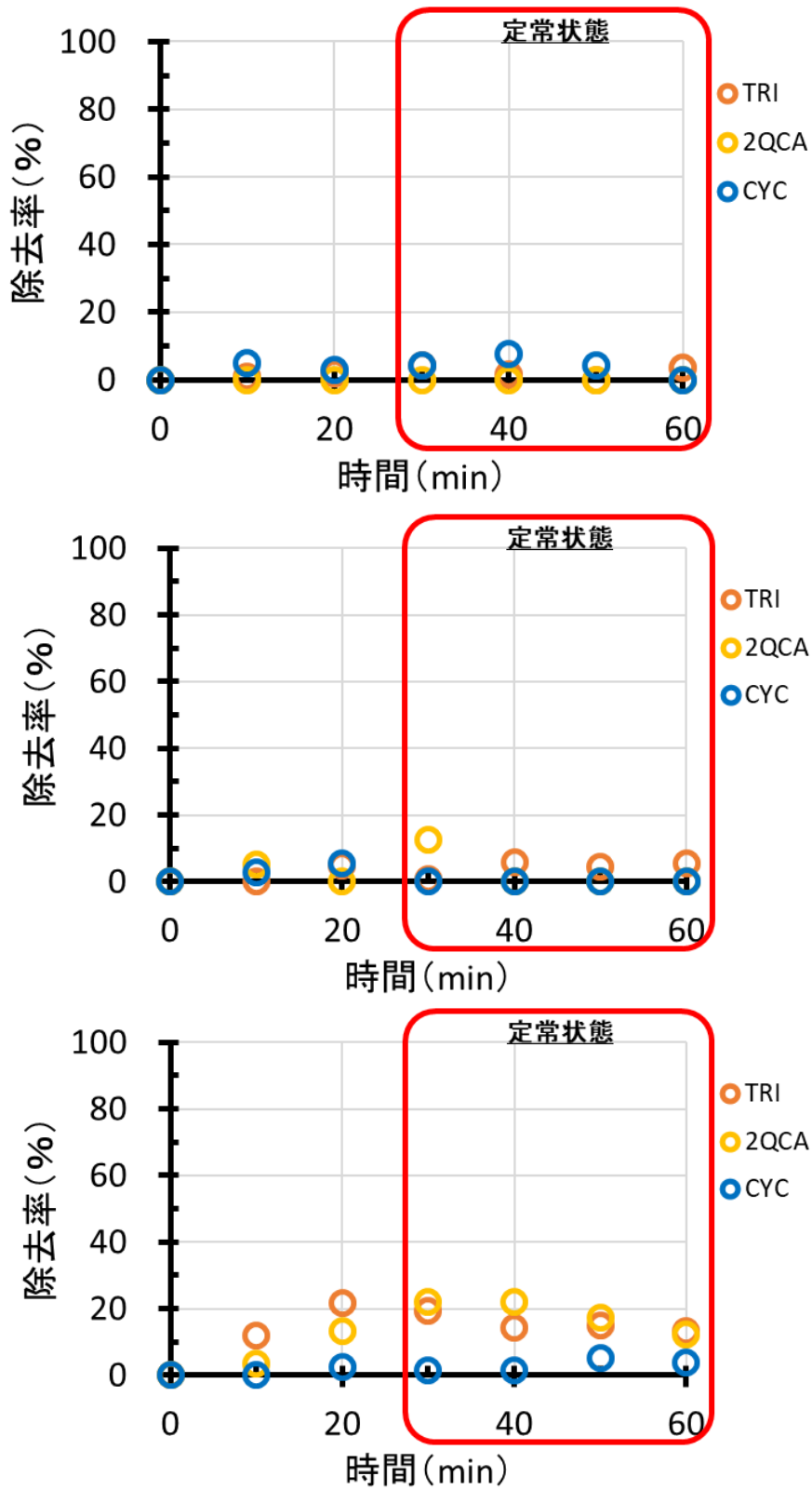


図 6-4 液相中の平均 UV 照射強度：(上) 0.04、(中央) 1.25、(下) 8.31 mW/cm² における UV254 照射による TRI、2QCA、CYC の除去率

液相中の平均 UV 照射強度：0.04、1.25 mW/cm²の実験条件では、二次処理水中の TRI、2QCA、CYC の除去率は、分析誤差の範囲である 5%以内であったことから、UV 照射による光分解は確認されなかった。液相中の平均 UV 照射強度：8.31 mW/cm²の実験条件では、TRI と 2QCA の除去率はそれぞれ 15、18%の値を示し、二次処理水中でも光分解の効果が確認された。しかし、液相中の平均 UV 照射強度：8.31 mW/cm²の実験条件であっても、CYC の光分解は確認されず、二次処理水中では光分解による効果が十分に期待できないことが明らかになった。この原因は、5.2 節で紹介したように、CYC のモル吸光係数が極めて小さいことが 1 つの要因になっているものと考えられる。また、第 5 章の純水系の実験結果と比較すると、本実験の原水は二次処理水を用いていることから、透過率や溶存有機物、無機イオンによる阻害影響が含まれているものだと考えられる。

本節では、下水処理水に本処理システムを適応させた場合、PPCPs の光分解の寄与は十分に期待できないことが明らかになった。そこで、6.3.2 節では、本処理システムの・OH による分解の寄与について考察したので報告する。

6.3.2 TiO₂層上の・OH による下水処理水中の PPCPs の除去評価

水槽水面の照射強度 0.05、1.39、9.20 mW/cm²において、UV/TiO₂層/セラミック平膜処理による定常状態時の各物質の除去率は、TRI が 1、13、65%、2QCA が 3、41、53%、CYC が 8、14、39%であった (図 6-5)。

光源の UV 照射強度が 0.05 mW/cm²の実験条件では、TRI と 2QCA の除去率は、分析誤差の範囲である 5%以内であったことから、UV 照射による光分解は確認されなかった。CYC の除去率は、同条件の UV 照射のみの実験結果と比較すると、UV/TiO₂層/セラミック平膜処理にすることで、除去率が 4%向上した。光源の UV 照射強度が 1.39 mW/cm²の実験条件では、TRI、2QCA、CYC の除去率は、同条件の UV 照射のみの実験結果と比較すると、UV/TiO₂層/セラミック平膜処理にすることで、TRI、2QCA、CYC の除去率はそれぞれ 9、38、14% 向上した。6.3.1 節では、二次処理水中での UV 照射による TRI、2QCA、CYC の光分解はほとんど期待できないことが確認されたが、本節では、光源の照射強度 1.39 mW/cm²以上の条件であれば、セラミック平膜上に TiO₂層を形成することで、二次処理水中の TRI、2QCA、CYC を分解できることが明らかになった。特に、UV/TiO₂層/セラミック平膜処理による 2QCA の除去率は、本実験条件における TRI と CYC の除去率と比較すると、極めて高い値を示した。この理由は、TiO₂層上で生成された・OH は、二次処理水中の溶存有機物と反応し、活性酸素種 (・OH、・O₂⁻、H₂O₂、¹O₂) やフリーラジカル (・OOH⁻、・CO₂⁻、・CH₃⁻、・C₆H₅、・LO、・LOO 等) が生成されることが要因であると考えられる^{1~4)}。そして、それらのラジカル種の中でも、選択的反応を引き起こし、反応速度定数と酸化力が高い¹O₂や有機ラジカルが、2QCA の除去率を特異的に高くした原因であると推察される^{1~4)}。次に、水槽水面の UV 照射強度が 9.20 mW/cm²の実験条件では、TRI、2QCA、CYC の除去率は、同条件の UV 照射のみの実験結果と比較すると、UV/TiO₂層/セラミック平膜処理にすることで、TRI、2QCA、CYC の除去率はそれぞれ 50、35、36%と大きく向上した。この結果は、5.5.4.3 節で解説した、TiO₂層上の UV 照射強度 2.00 mW/cm²の実験条件と同様に、TRI>CYC≒2QCA の順番の除去傾向を示した。また、水槽水面の UV 照射強度 9.20 mW/cm²における二次処理水中の TRI、2QCA、CYC の除去率 (それぞれ 65、53、39%) は、5.4.2 節で述べた、

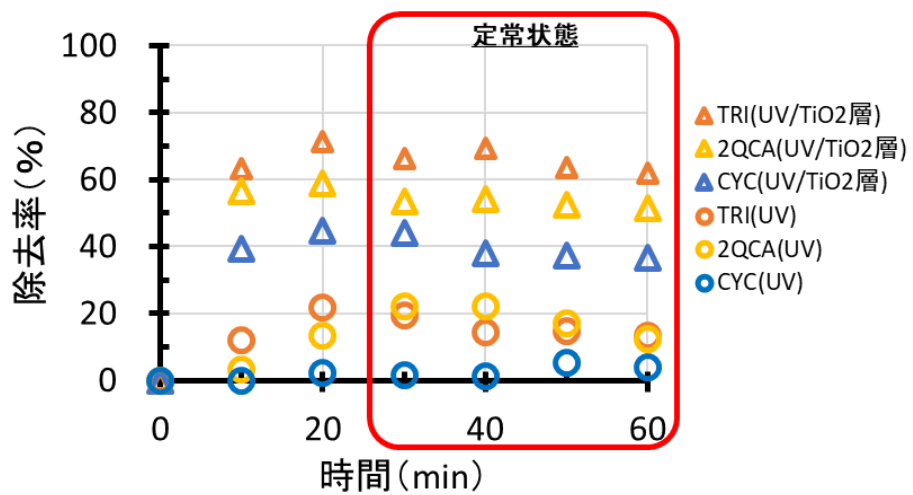
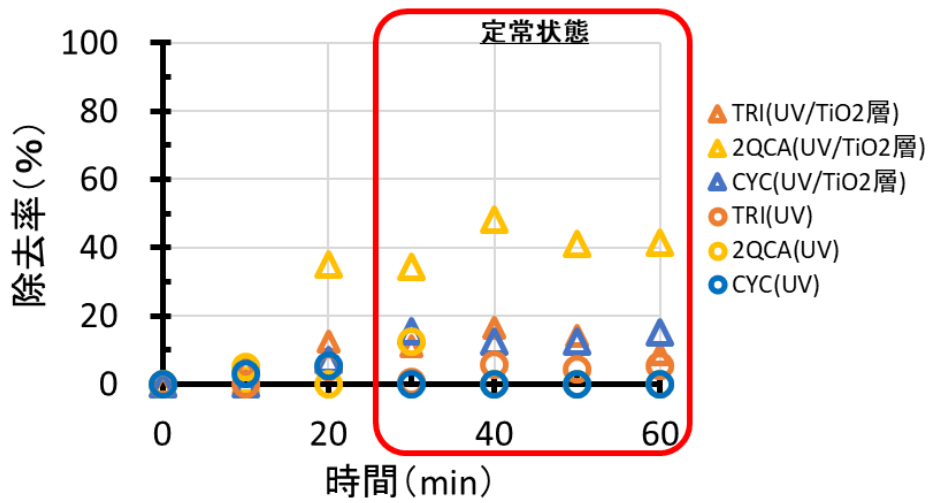
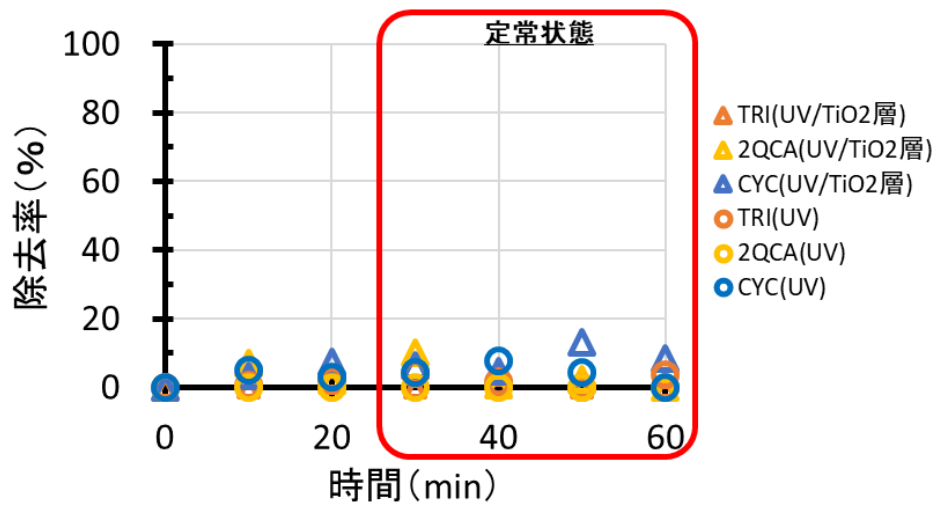


図 6-5 光源の UV 照射強度：（上）0.05 mW/cm²（中央）1.39 mW/cm²、（下）9.20 mW/cm² における UV/セラミック平膜処理と UV/TiO₂ 層/セラミック平膜処理による TRI、2QCA、CYC の除去率の比較（続き）

水槽水面の UV 照射強度 1.39 mW/cm^2 における純水中の TRI、2QCA、CYC の除去率（それぞれ 78、71、49%）に近い値を示した（図 6-6）。この理由は、二次処理水に適応させた本処理システムによる PPCPs の除去では、透過率や二次処理水中の溶存有機物や無機イオンによる妨害の影響が大きく反映されたためであると考えられる。従って、次節 6.4.3 では、第 5 章で構築した PPCPs の処理予測モデルに透過率の影響を反映させ、二次処理水中の溶存有機物と無機イオンによる PPCPs の除去への影響を推察した。

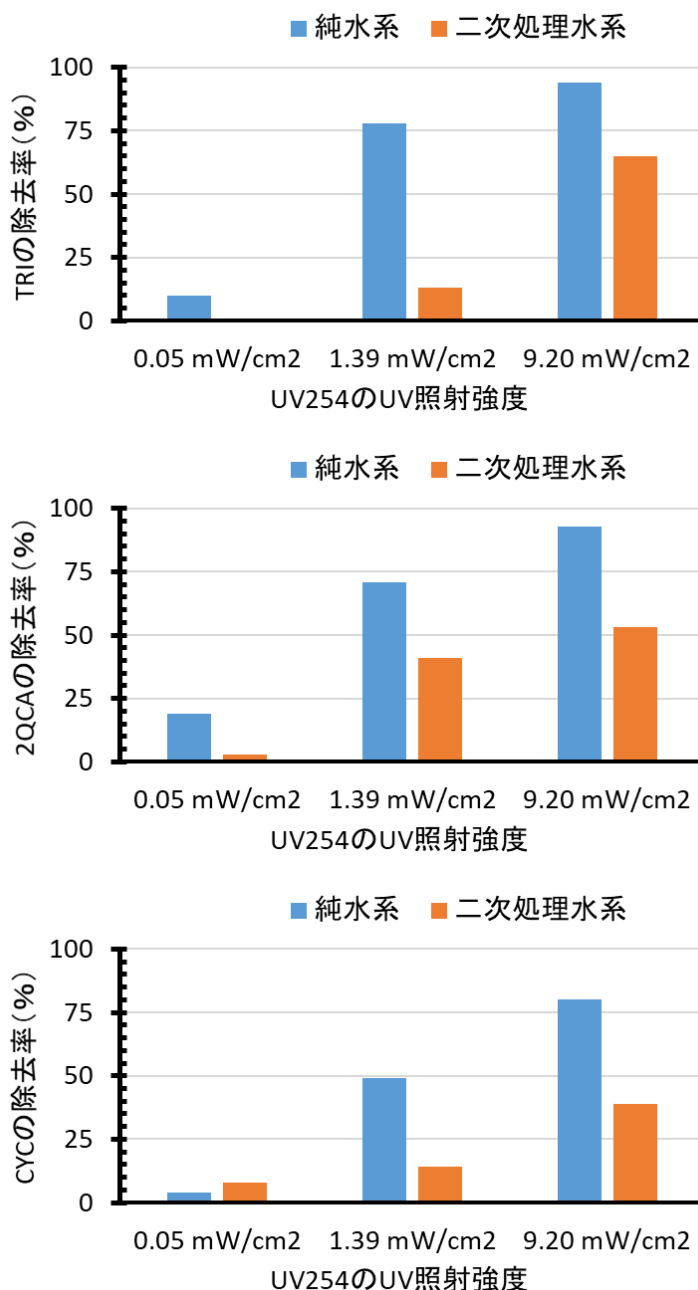


図 6-6 水槽水面の UV 照射強度: 0.05 、 1.39 、 9.20 mW/cm^2 における純水系と二次処理水系の UV/TiO₂ 層/セラミック平膜処理による TRI、2QCA、CYC の除去率の比較

6.3.3 シミュレーション解析による下水処理水中の透過率を考慮した PPCPs の除去率の予測値と実測値の比較

第5章で構築した UV 照射と TiO₂ 層上の・OH による PPCPs の分解モデル (式 5-2~5-12) に、二次処理水中の透過率を考慮させた(式 3-2)本処理システムによる PPCPs の除去率を推算した (表 6-1)。その結果、水槽水面の UV 照射強度 0.05、1.39、9.20 mW/cm² において、UV/セラミック平膜処理による定常状態時の TRI が 3、48、79%、2QCA が 3、48、86%、CYC が 2、24、34%の除去率を示した。また、UV/TiO₂層/セラミック平膜処理による定常状態時の TRI が 10、77、94%、2QCA が 19、71、93%、CYC が 4、48、79%の除去率を示した。実測値である UV 照射による TRI、2QCA、CYC の光分解による除去率は、二次処理水の透過率を考慮したシミュレーション解析による予測値よりも極めて低い値を示した。従って、二次処理水に適応させた UV 照射による PPCPs の光分解は、透過率の影響よりも、二次処理水中の溶存有機物や無機イオンによる影響が極めて大きいことが推察された。また、TiO₂層を形成した UV/TiO₂層/セラミック平膜処理の予測値と実測値の比較でも同様に、

表 6-1 二次処理水の透過率を考慮したシミュレーションモデルによる PPCPs の除去率 (予測値) と二次次処理水に本処置システムを適応させた際の PPCPs の除去率 (実測値) の比較

二次処理水の透過率 (89.78%) を考慮した際の定常状態時における PPCPs の除去率 (予測値)

		UV/セラミック平膜ろ過による PPCPs の除去率 (%)		
		TRI	2QCA	CYC
水槽水面の UV 照射強度 (mW/cm ²)	9.20	79	86	34
	1.39	48	48	24
	0.05	3	3	2
		UV/TiO ₂ 層/セラミック平膜ろ過による PPCPs の除去率 (%)		
		TRI	2QCA	CYC
水槽水面の UV 照射強度 (mW/cm ²)	9.20	94	93	79
	1.39	77	71	48
	0.05	10	19	4

二次処理水を用いた際の定常状態時における PPCPs の除去率 (実測値)

		UV/セラミック平膜ろ過による PPCPs の除去率 (%)		
		TRI	2QCA	CYC
水槽水面の UV 照射強度 (mW/cm ²)	9.20	15	18	3
	1.39	4	3	0
	0.05	2	0	4
		UV/TiO ₂ 層/セラミック平膜ろ過による PPCPs の除去率 (%)		
		TRI	2QCA	CYC
水槽水面の UV 照射強度 (mW/cm ²)	9.20	65	53	49
	1.39	13	41	14
	0.05	1	3	8

二次処理水中の溶存有機物や無機イオンによる PPCPs の処理効率の低下が示唆された。しかし、UV/TiO₂ 層/セラミック平膜処理による PPCPs の除去率に対する予測値と実測値の乖離は、UV/セラミック平膜処理の場合と比較すると、その予測値と実測値の乖離は小さいことが明らかになった。このことから、PPCPs の処理に対して、TiO₂ 層上の・OH は、UV 照射による PPCPs の光分解よりも、二次処理水中の無機イオンや溶存有機物による阻害影響が小さいことが明らかになった。

次節では、実験原水および処理水中の無機イオンと溶存有機物の変化に着目し、UV 照射と TiO₂ 層上の・OH による PPCPs の分解における阻害影響を評価したので報告する。

6.3.4 下水処理水に適応させた本処理システムの溶存有機物と無機イオンの挙動

本処理システムにおける UV 照射および TiO₂ 層上の・OH による無機イオン (Cl⁻、F⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻) と無機体炭素 (IC)、溶存性有機体炭素 (DOC) の濃度変化を評価した。TRI、2QCA、CYC を対象とした際の無機イオン、IC、DOC のろ過水中の濃度は、実験開始 0 分でも定常状態時であってもほぼ同じ値を示した。その結果を表 6-2 に示す。なお、UV/セラミック平膜処理および UV/TiO₂ 層/セラミック平膜処理において、Br⁻、NO₂⁻、PO₄³⁻は、原水と処理水のどちらからも検出されなかった。

表 6-2 実二次処理水に適応させた UV/セラミック平膜処理と UV/TiO₂ 層/セラミック平膜の実験原水および処理水中の無機イオン・IC・DOC 濃度

UV/セラミック平膜処理	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	IC	DOC
実験開始 0 分(mg/L)	0.3	30.9	N.D.	N.D.	16.4	N.D.	38.4	5.8	4.0
定常状態時の処理水 (mg/L)	0.3	30.8	N.D.	N.D.	16.4	N.D.	38.4	5.9	4.1
UV/TiO ₂ 層/セラミック平膜処理	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	IC	DOC
実験開始 0 分(mg/L)	0.3	31.1	N.D.	N.D.	16.4	N.D.	38.4	5.7	3.8
定常状態時の処理水 (mg/L)	0.3	30.6	N.D.	N.D.	16.2	N.D.	37.9	5.7	3.8

本結果では、UV 照射および TiO₂ 層上の・OH による無機イオン、IC、DOC の減少が確認されなかった。本処理システムにおける UV 照射および TiO₂ 層上の・OH は、PPCPs の分解をする際に、無機イオンや溶存有機物と反応し、処理効率への妨害が発生するものと考えられるが、無機イオンおよび IC の減少が確認されなかったことから、・OH スカベンジャーとしての働きは小さかったものだと考えられる。DOC 濃度は、二次処理水中の有機体炭素濃度を評価しているため、無機化にまで至らなければ減少しない。従って、本処理システムにおいて、どの溶存有機物が PPCPs の処理効率に対して、阻害影響を及ぼしたかは解明できていないが、無機イオン濃度の減少が確認されなかったことを踏まえると、多種多様に存在する溶存有機物が PPCPs の処理効率に大きな阻害影響を及ぼしたものだと考えられる。

そこで、次節 6.4.4、6.4.5 では、第 5 章で構築したモデルに、二次処理水中の溶存有機物の影響を考慮した本処理システムによる PPCPs の予測モデルを構築し、溶存有機物の阻害影響を定量的に考察したので報告する。

6.3.5 UV 照射に対する溶存有機物の阻害影響

5.5.1 節で構築したモデル式 (式 5-2) に、溶存有機物由来の分解・阻害影響速度を含めると、式 6-6 が成立する。

$$LV \cdot C(x) - (K_{UV,PPCPs} + INF_{UV,PPCPs}) \cdot dx = LV \cdot C(x+dx) \quad \text{式 (6-6)}$$

LV : 線速度 ($m s^{-1}$)

x : 距離 (m)

C(x) : x における PPCPs の濃度 (M)

$K_{UV,PPCPs}$: 単位面積当たりの PPCPs の光分解速度 ($M s^{-1}$)

$INF_{UV,PPCPs}$: UV 照射に対する溶存有機物由来の分解・阻害影響速度 ($M s^{-1}$)

dx : 距離 x における微小区間 (m)

式 6-6 における $K_{UV,PPCPs}$ は、第 3 章の実験結果より反応次数が一次反応に従うことから、 $INF_{UV,PPCPs}$ も同様に、一次反応に従うものと仮定し、微分形速度式である式 6-7 のように溶存有機物由来の分解・阻害影響速度定数を示すことができる。

$$INF_{UV,PPCPs} = -dC/dt = inf_{UV,PPCPs} \cdot C \quad \text{式 (6-7)}$$

$inf_{UV,PPCPs}$: UV 照射に対する溶存有機物由来の分解・阻害影響速度定数 (s^{-1})

dC : 微小区間における PPCPs の濃度差 (M)

dt : 微小区間にかかる時間 (s)

従って、水槽水面の UV 照射強度 $9.20 mW/cm^2$ の実験条件は、二次処理水中の PPCPs の光分解を確認できたことから、6.4.3 節で得られた実験値、第 5 章で構築したモデル式 5-3 および式 6-6 を用いて、TRI、2QCA、CYC に対する $INF_{UV,PPCPs}$ を算出し、式 6-7 を用いて、それぞれの $inf_{UV,PPCP}$ を推算した。ここで、UV 照射による PPCPs の光分解速度定数 : $k_{UV,PPCPs}$ とそれぞれの溶存有機物由来の分解・阻害影響速度定数 : $inf_{UV,PPCPs}$ の結果を表 6-3 に示す。

液相中の平均 UV 照射強度 : $8.31 mW/cm^2$ における $k_{UV,PPCPs}$ は、それぞれ 2.64×10^{-3} 、 3.31×10^{-3} 、 $7.00 \times 10^{-1} s^{-1}$ の値を示し、同条件における TRI、2QCA、CYC の $inf_{UV,PPCPs}$ は、それぞれ -2.36×10^{-3} 、 -2.97×10^{-3} 、 $-6.50 \times 10^{-4} s^{-1}$ の値を示した。次に、 $k_{UV,PPCPs}$ と $inf_{UV,PPCPs}$ の和に、 $k_{UV,PPCPs}$ を割ることで、純水系から二次処理水系にした際の光分解速度定数への妨害影響を評価した。その結果、UV 照射による光分解速度は 9.43~13.9 倍低下することが明らかになった。従って、二次処理水中の PPCPs を純水系と同程度まで光分解させるには、より多くのエネルギーが必要なるものと考えられる。

表 6-3 UV 照射による PPCPs の光分解速度定数と UV 照射に対する溶存有機物由来の分解・阻害影響速度定数の比較

	$k_{UV} (s^{-1})$	$inf_{UV} (s^{-1})$	$(k_{UV}+inf_{UV})/k_{UV}$
TRI	2.64×10^{-3}	-2.36×10^{-3}	1.06×10^{-1}
2QCA	3.31×10^{-3}	-2.97×10^{-3}	1.02×10^{-1}
CYC	7.00×10^{-4}	-6.50×10^{-4}	7.17×10^{-2}

6.3.6 TiO₂ 層上の・OH に対する溶存有機物の阻害影響

5.5.3 節で構築したモデル式 (式 5-6) に、溶存有機物由来の分解・阻害影響速度を含めると、式 6-8 が成立する。

$$C_{in \text{ TiO}_2 \text{ 層}} \times LV - (K \cdot OH, PPCPs + INF \cdot OH, PPCPs) = C_{out \text{ TiO}_2 \text{ 層}} \times LV \quad \text{式 (6-8)}$$

$C_{in \text{ TiO}_2 \text{ 層}}$: ・OH と反応する直前の PPCPs の濃度 (M)

LV : 線速度 ($m s^{-1}$)

$K \cdot OH, PPCPs$: 単位面積当たりの ・OH による PPCPs の反応速度 ($M s^{-1}$)

$INF \cdot OH, PPCPs$: TiO₂ 層上の ・OH に対する溶存有機物由来の分解・阻害影響速度 ($M s^{-1}$)

$C_{out \text{ TiO}_2 \text{ 層}}$: ・OH と反応後の PPCPs の濃度 (M)

式 6-8 における $K \cdot OH, PPCPs$ は、第 3 章の実験結果より反応次数が一次反応に従うことから、 $INF \cdot OH, PPCPs$ も同様に、一次反応に従うものと仮定し、微分形速度式である式 6-9 のように溶存有機物由来の分解・阻害影響速度定数を示すことができる。

$$INF \cdot OH, PPCPs = -dC/dt = inf \cdot OH, PPCPs \cdot C \quad \text{式 (6-9)}$$

$inf \cdot OH, PPCPs$: TiO₂ 層上の ・OH に対する溶存有機物由来の分解・阻害影響速度定数 (s^{-1})

dC : 微小区間における PPCPs の濃度差 (M)

dt : 微小区間にかかる時間 (s)

従って、TiO₂ 層上の UV 照射強度 1.12、7.42 mW/cm² の実験条件は、二次処理水中の PPCPs を TiO₂ 層上の ・OH で分解できていたことから、6.4.3 節で得られた実験値、第 5 章で構築したモデル式(式 5-10)および式 6-3 を用いて、TRI、2QCA、CYC に対する $INF \cdot OH, PPCPs$ を算出し、式 6-9 を用いて、それぞれの $inf \cdot OH, PPCPs$ を推算した。ここで、TiO₂ 層上の ・OH による PPCPs の反応速度定数： $k \cdot OH, PPCPs$ とそれぞれの溶存有機物由来の分解・阻害影響速度定数： $inf \cdot OH, PPCPs$ の結果を表 6-4 に示す。

表 6-4 TiO₂ 層上の・OH による PPCPs の反応速度定数と TiO₂ 層上の・OH に対する溶存有機物由来の分解・阻害影響速度定数の比較

	$k \cdot \text{OH} (\text{s}^{-1})$	$\text{inf} \cdot \text{OH} (\text{s}^{-1})$	$(k \cdot \text{OH} + \text{inf} \cdot \text{OH}) / k \cdot \text{OH}$
TRI	2.14×10^3	-6.80×10^2	6.82×10^{-1}
2QCA	1.04×10^3	-1.67×10^2	8.39×10^{-1}
CYC	1.90×10^3	-1.13×10^3	4.07×10^{-1}

TiO₂ 層上の UV 照射強度 : 7.42 mW/cm² における TRI、2QCA、CYC の $k \cdot \text{OH}$, PPCPs は、それぞれ 2.14×10^3 , 1.04×10^3 , 1.90×10^3 の値を示し、同条件における TRI、2QCA、CYC の $\text{inf} \cdot \text{OH}$, PPCPs は、それぞれ -6.80×10^2 , -1.67×10^2 , -1.13×10^3 の値を示した。次に、 $k \cdot \text{OH}$, PPCPs と $\text{inf} \cdot \text{OH}$, PPCPs の和に、 $k \cdot \text{OH}$, PPCPs を割ることで、純水系から二次処理水系にした際の・OH に対する反応速度定数への妨害影響を評価した。その結果、TiO₂ 層上の・OH による反応速度は 1.19~2.46 倍程低下することが明らかになった。従って、二次処理水中の PPCPs の分解では、UV 照射よりも、TiO₂ 層上の・OH の方が、二次処理水中の溶存有機物の影響が小さく、効率良く処理できることが明らかになった。

6.4 膜ファウリングの特性評価に関する実験結果および考察⁵⁾

6.4.1 TiO₂、UV 照射の有無の対照実験

流束 $2.9 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{日})$ 、TiO₂ 層上の UV 照射強度 7.8 mW/cm^2 の条件における、セラミック平膜、TiO₂ 層/セラミック平膜、UV/TiO₂ 層/セラミック平膜による TMP の経時変化を図 6-7 に示す。グラフには、流束 $2.9 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{日})$ にてペリスタリックポンプで吸引可能であった時点までをプロットした。セラミック平膜、TiO₂ 層/セラミック平膜、UV/TiO₂ 層/セラミック平膜の吸引可能であった時間は、それぞれ、145、570、1780 分間であった。TiO₂ 層/セラミック平膜がセラミック平膜よりも約 4 倍の時間ろ過ができたことは、実験原水中のファウラントが TiO₂ に吸着し、セラミック平膜のファウリングが抑制されたためであると考えられる。また、UV/TiO₂ 層/セラミック平膜がセラミック平膜よりも約 12 倍の時間ろ過ができたことは、UV と TiO₂ による促進酸化処理によって、実験原水中のファウラントが分解され、膜ファウリングを抑制したものであると考えられる。また、本実験では、硝化促進型の標準活性汚泥法を用いた下水処理水を実験原水として使用したが、硝化抑制型の標準法を用いる場合は、汚泥滞留時間が短い運転になるため一般的には処理水中の TOC 濃度が高くなる。そのため、本実験におけるファウリングの抑制効果は、他の下水処理場の処理水を用いた場合と比較して過大評価になることが推察される。

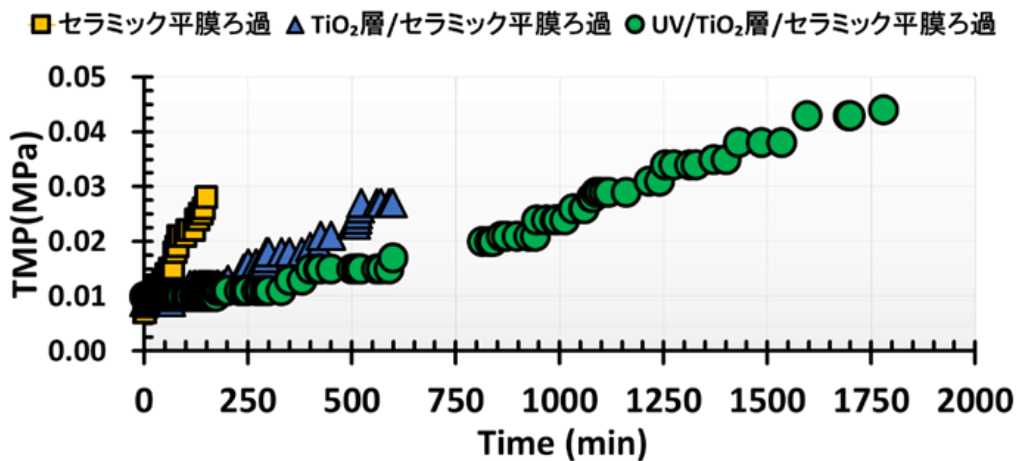


図 6-7 TiO₂、UV 照射の有無の対象実験における TMP の経時変化

6.4.2 UV 照射強度による膜ファウリングの抑制効果

流束 $2.9 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{日})$ の条件における、TiO₂ 層上の UV 照射強度の違いによる UV/TiO₂ 層/セラミック平膜の TMP の経時変化を図 6-8 に示す。TiO₂ 層上の UV 照射強度 0.026 、 0.73 、 7.8 mW/cm^2 では、それぞれ、240、1100、1780 分までろ過することが可能であった。そのため、UV 照射強度 0.73 と 0.026 mW/cm^2 を比較した場合には、約 30 倍の UV 照射強度に対して、約 5 倍の時間ろ過できた。一方で、TiO₂ 層上の UV 照射強度 7.8 と 0.026 mW/cm^2 を比較した場合には、約 300 倍の UV 照射強度に対して、約 7 倍の時間ろ過ができた。そのことから、UV 照射強度を大きくすると、ろ過時間が継続でき、ファウリングの進行が抑制できることが実験的に示された。これまでの医薬品類を対象とした分解実験結果でも UV 照射強度を大きくすることで、その分解が促進されることが分かっている⁶⁾。このことから、UV/TiO₂/セラミック平膜は、難分解の有機物質の分解にとどまらず、膜ファウリングの抑制にも効果を発揮できると考えられる。

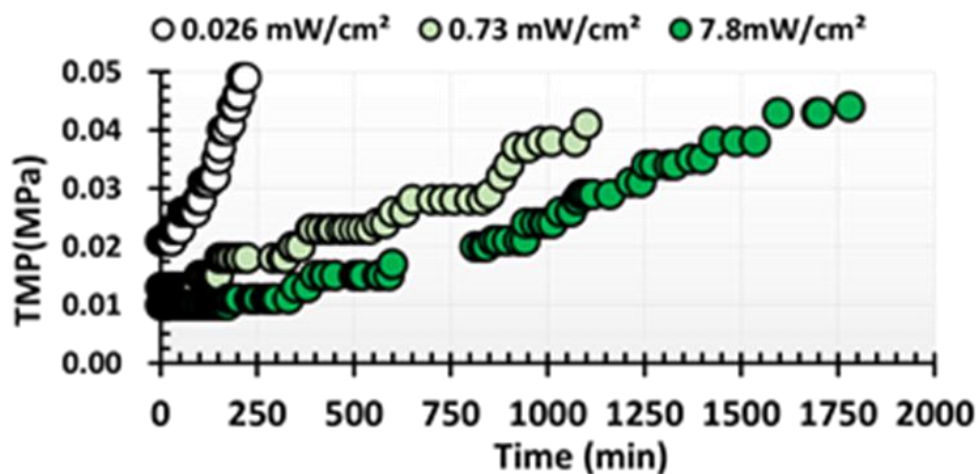


図 6-8 UV/TiO₂/セラミック平膜における UV 照射強度の違いによる TMP の経時変化

6.4.3 ろ過流速の違いによるファウリング進行の違い

TiO₂層上のUV照射強度を7.8 mW/cm²の条件で固定した場合、流速を変化させることでUV/TiO₂層/セラミック平膜ろ過のTMPの経時変化を図6-9に示す。流速1.4、2.9、4.3 m³/(m²/日)と大きくすると、ろ過可能時間は、5705、1780、625分へと減少し、ろ過面積あたりのろ過可能な水量は単位面積当たり5.6、3.6、1.9 m³/m²と減少した。ろ過理論通り、流速を遅くすれば、ファウリングの進行は低下し、ろ過時間が長く継続できることが実験的に確認された。流速が低いほど、TMPが上昇しなかった理由が、流速が小さくなることでセラミック平膜そのもののファウリング抑制効果があることに加えて、単位時間にUV/TiO₂層で生成する・OHが一定であっても、通過するファウラントのフラックスが低下するため、ファウラントの分解効率が上がった効果も加わったと考えられる。

以上のことから、流速を低くすることで膜ファウリングをより効果的に抑制でき、ろ過継続時間だけでなく、ろ過水量も多くなることが明らかとなった。ただし、流速を遅くすると、セラミック膜やUV照射装置、TiO₂の初期費用やUVの照射エネルギーに掛かる費用が増加するため、ろ過抵抗や膜洗浄に関わる費用の節約とのトレードオフを今後さらに検討する必要がある。

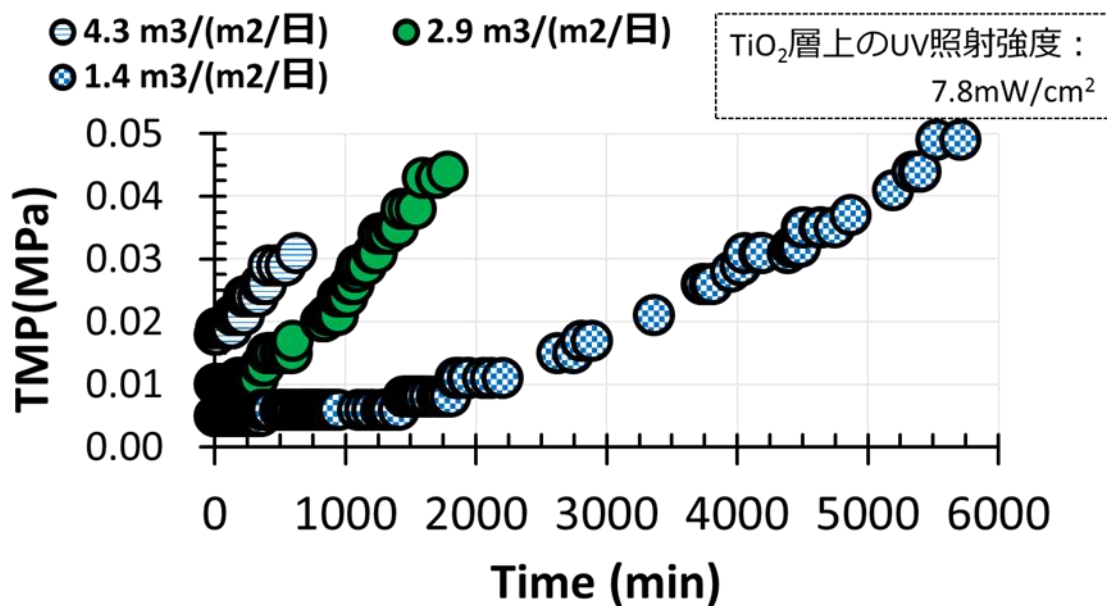


図6-9 UV/TiO₂/セラミック平膜における流速の違いによるTMPの経時変化

6.4.4 ファウリングのメカニズムの把握

6.4.4.1 溶存有機物の物質収支による比較

流速4.3 m³/(m²/日)、TiO₂層上のUV照射強度7.8 mW/cm²の条件における、セラミック平膜、TiO₂層/セラミック平膜、UV/TiO₂層/セラミック平膜による実験原水、セラミック平膜上、セラミック平膜内部、ろ過処理水の各有機炭素量を表6-5に示す。各実験条件でTMPが0.03 MPaに到達するまでの時間は、それぞれ60、400、1060分であり、V_{out}はそれぞれ0.3、2.0、5.3 Lであった。セラミック平膜、TiO₂層/セラミック平膜、UV/TiO₂層/セラミック平膜のQ_{in}とQ_{out}+Q_{sut}+Q_{ins}の差を比較したところ、Q_{out}+Q_{sut}+Q_{ins}はQ_{in}よりもそれぞれ

0.08、1.25、2.01 mg の低い値を示した。セラミック平膜については、 Q_{in} と $Q_{out}+Q_{sur}+Q_{ins}$ の差が実測値に対して 5%程度であったことから、実験誤差によるものであると考えられる。TiO₂層/セラミック平膜、UV/TiO₂層/セラミック平膜については、 Q_{in} と $Q_{out}+Q_{sur}+Q_{ins}$ の差が実測値に対して、それぞれ約 13、7%程度であった。この差の原因として考えられるのは、6.3.2 で Q_{sur} を算出する際に、セラミック平膜上の回収溶液を PVDF 製の有機膜でろ過する必要があることから、その回収溶液の溶存有機物が PVDF 膜に吸着され、損失したためであると考えられる。

そこで、各実験条件のセラミック平膜上と平膜内部で回収された有機炭素総重量に対するろ過処理水量の割合から、ファウリングのメカニズムについて考察した(図 6-10)。セラミック平膜では、実験原水 0.3 L のろ過を行ったとき、 Q_{sur} と Q_{ins} はそれぞれ 0.25、0.27 mg で

表 6-5 各実験における有機炭素量 mean±S. D.

	単位	セラミック平膜	TiO ₂ 層/ セラミック平膜	UV/TiO ₂ 層/ セラミック平膜
実験原水の DOC 濃度 (C_{in})	mg/L	5.27±0.10	5.27±0.10	5.27±0.10
ろ過処理流量 ($V_{in}=V_{out}$)	L	0.30	2.00	5.30
流入有機炭素 (Q_{in})	mg	1.58±0.03	10.54±0.20	27.93±0.53
ろ過処理後の流出水 中の DOC 濃度 (C_{out})	mg/L	3.80±0.05	4.18±0.06	4.69±0.26
ろ過処理水中の 総有機物量 (Q_{out})	mg	1.14±0.02	8.36±0.12	24.86±1.38
平膜上の回収溶液の DOC 濃度 (C_{sur})	mg/L	2.51±0.08	7.36±0.05	5.53±0.03
平膜上の回収溶液量 (V_{sur})	L	0.100	0.100	0.125
平膜上有機炭素量 (Q_{sur})	mg	0.25±0.01	0.74±0.01	0.69±0.00
平膜内部の回収溶液 の DOC 濃度 (C_{ins})	mg/L	1.36±0.23	0.96±0.06	1.84±0.18
平膜内部の 回収溶液量 (V_{ins})	L	0.20	0.20	0.20
平膜内部有機炭素量 (Q_{ins})	mg	0.27±0.05	0.19±0.01	0.37±0.04
Q_{sur}/V_{in}	mg/L	0.83±0.03	0.37±0.01	0.13±0.00
Q_{ins}/V_{in}	mg/L	0.90±0.02	0.10±0.01	0.07±0.01
$Q_{out}+Q_{sur}+Q_{ins}$	mg	1.66±0.08	9.29±0.14	25.92±1.42

あり、セラミック平膜上と平膜内部で回収された有機炭素総重量に対する割合は48%、52%であった。TiO₂層/セラミック平膜では、実験原水2.0Lのろ過を行ったとき、Q_{sur}とQ_{ins}はそれぞれ0.74、0.19 mgであり、割合としては80%、20%であった。UV/TiO₂層/セラミック平膜では、実験原水5.3Lのろ過を行ったとき、Q_{sur}とQ_{ins}はそれぞれ0.69、0.37 mgであり、割合としては65%、35%であった。セラミック平膜とTiO₂層/セラミック平膜を比較したところ、TiO₂層を形成することでその割合が増加することが確認された。これは、TiO₂層に有機物が吸着することで、膜内部へのファウリングを抑制したためであると考えられる。TiO₂層/セラミック平膜とUV/TiO₂層/セラミック平膜の比較では、平膜上のファウリングの割合は減少し、膜内部のファウリングの割合は増加したことが確認された。このことから、TiO₂層上に堆積した有機物はUV光により分解され、膜内部でその分解産物がファウリングを引き起したものであると推察される。

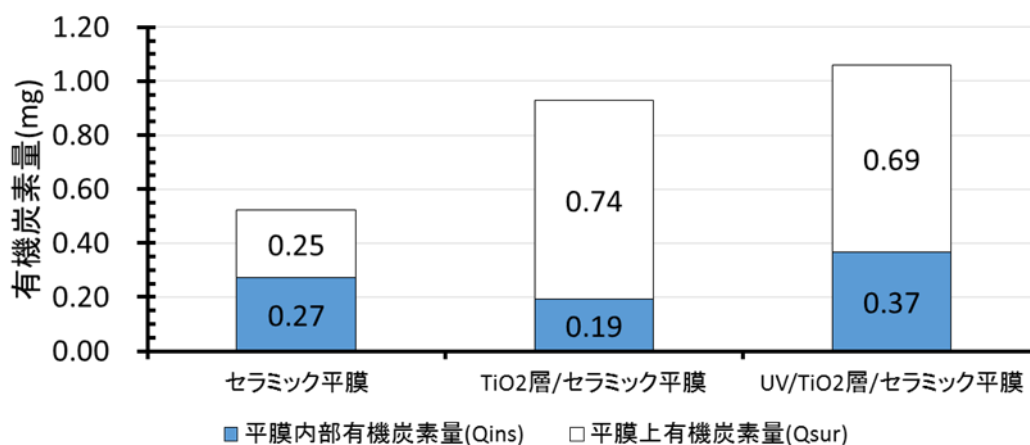


図 6-10 各実験条件における平膜上および平膜内部の有機炭素量

6.4.4.2 単位ろ過水量当たりのセラミック平膜上部と平膜内部の有機炭素増加量の比較

各実験条件のろ過処理水量がそれぞれ異なることから、直接的にファウリングに対する影響を比較することが難しいため、単位ろ過水量当たりのセラミック平膜上の有機炭素増加量 Q_{sur}/V_{in} 、セラミック平膜内部の有機炭素増加量 Q_{ins}/V_{in} 、を算出して以下に考察した(図 6-11)。表 6-5 に示した通り、セラミック平膜における Q_{sur}/V_{in} 、 Q_{ins}/V_{in} はそれぞれ 0.84、0.91 mg/L であり、TiO₂層/セラミック平膜においては 0.37、0.10 mg/L、UV/TiO₂層/セラミック平膜においては 0.13、0.07 mg/L となった。これらを比較すると、UV/TiO₂層/セラミック平膜の Q_{sur}/V_{in} 、 Q_{ins}/V_{in} の値が最も小さい値を示した。さらに、UV/TiO₂層/セラミック平膜の Q_{sur}/V_{in} の値は、セラミック膜、TiO₂層/セラミック平膜と比較して、それぞれ 0.71、0.24 mg/L の大きな差があることから、セラミック平膜上の有機物を分解するのに高い効果が得られていることが判断できる。また、UV/TiO₂層/セラミック平膜の Q_{ins}/V_{in} の値は、セラミック膜、TiO₂層/セラミック平膜と比較して、それぞれ 0.84、0.03 mg/L の差があることから、TiO₂層の形成により平膜内部の有機物の付着を大きく低減させ、促進酸化処理により不可逆的ファウリングを僅かに抑制できたことが推察される。

本実験では、流束 $4.3 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{日})$ 、UV 照射強度 $7.8 \text{ mW}/\text{cm}^2$ の条件下でろ過を行ったが、流束を遅くして、UV 照射強度を大きくすれば、セラミック平膜上の有機物の分解量が増加し、 $Q_{\text{sur}}/V_{\text{in}}$ の値がさらに小さくなり、更なるファウリングの抑制効果が期待できる。

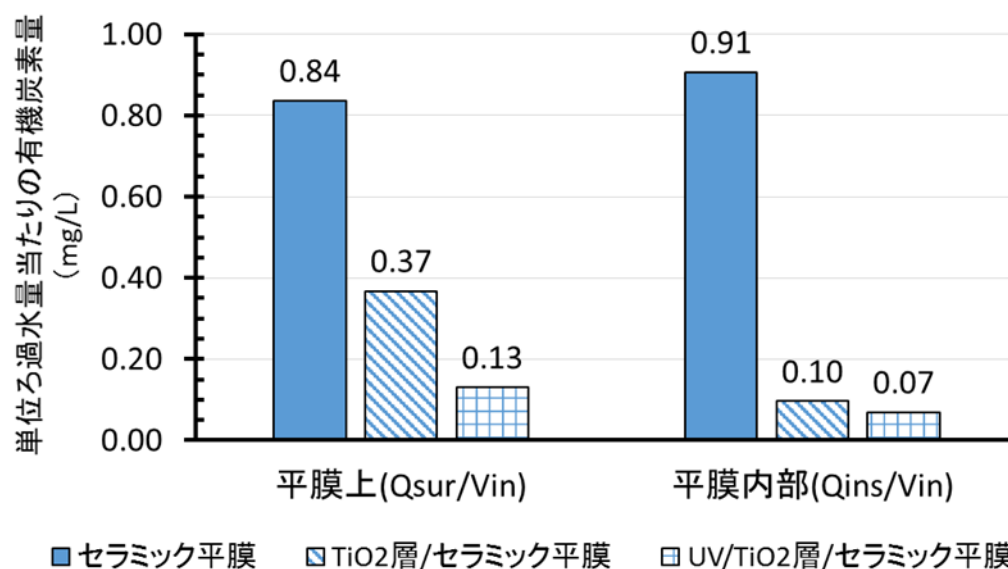


図 6-11 各実験条件における単位ろ過処理水量当たりの有機炭素量

6.4.4.3 三次元蛍光スペクトルによるファウリング物質の検討

UV/TiO₂層/セラミック平膜における、実験原水、ろ過処理水、セラミック平膜上の有機物回収溶液、セラミック平膜内部の有機物回収溶液の EEM 分析結果を図 6-12 に示す。実験原水とろ過処理水の EEM 分析結果を比較すると、タンパク質 (Ex/Em, 270/350)⁷⁾ とフミン酸様物質 (Ex/Em, 335/435)⁷⁾、下水様物質 (Ex/Em, 497/520)⁸⁾ のピークが減少したものの、ほかのピークに有意な差は見られなかった。このことから、タンパク質とフミン酸様物質、下水様物質が膜ファウリングに寄与していると考えられる。次に、セラミック平膜上とセラミック平膜内部の EEM 分析結果を比較すると、平膜上ではフミン酸様物質 (Ex/Em, 335/435) のピークがわずかに検出された。このことから、TiO₂層上の主なファウリング物質はフミン酸様物質であるものと思われる。しかしながら、そのフミン酸様物質のピーク強度は低く、また平膜内部ではピークが検出されなかったことから、EEM では検出されない他の有機物⁹⁾ が膜ファウリングに大きく関与している可能性が考えられる。

本実験では膜ファウリングを引き起こす有機物濃度が低かったため、セラミック平膜内部の有機物回収溶液にピークが検出されなかった可能性が考えられる。そのため、セラミック平膜内部の有機物を回収後、EEM のピーク強度を高めるために試料を濃縮する必要があると考えられる。

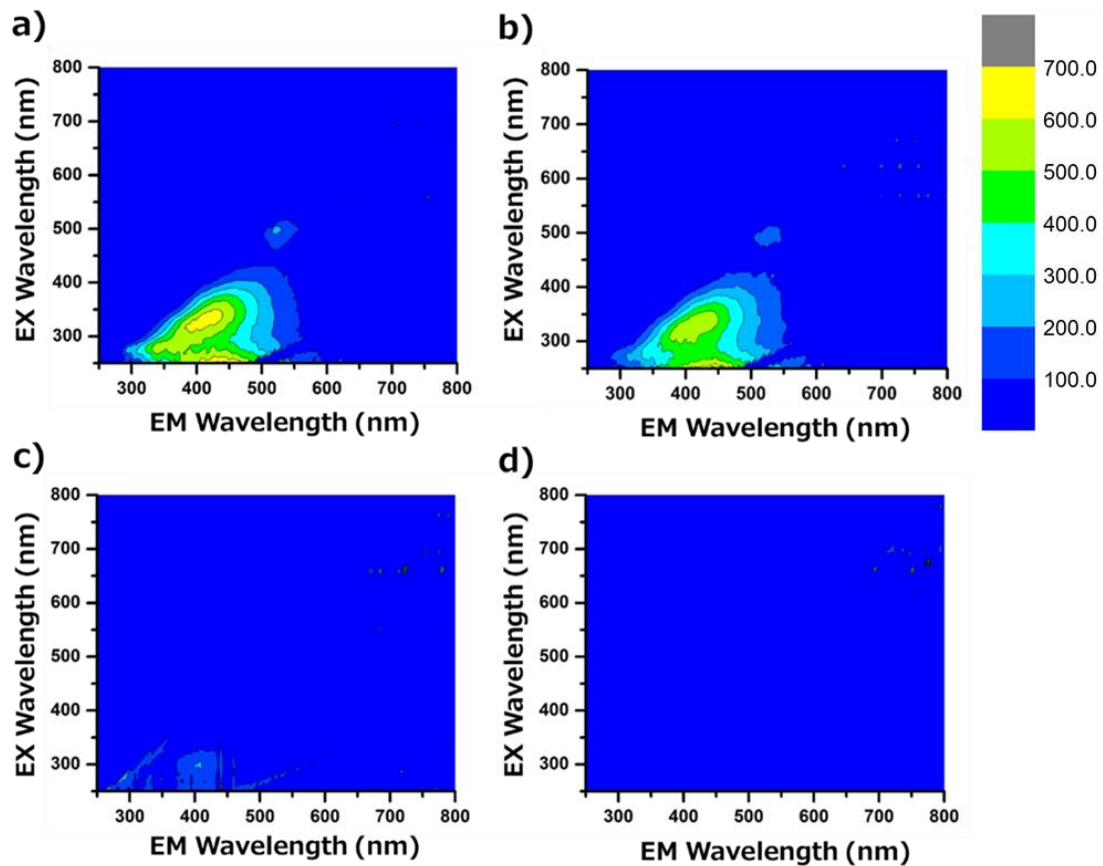


図 6-12 UV/TiO₂/セラミック平膜における三次元蛍光スペクトルの結果 a:実験原水 b:ろ過処理水 c:セラミック平膜上有機物回収溶液 d:セラミック平膜内部有機物回収溶液

6.5 まとめ

本研究により得られた結果を以下に示す。

1. 二次処理水に適応させた本処理システムでは、無機イオンよりも溶存有機物による処理効率への影響が大きいことが明らかになった。また、本実験で用いた二次処理水中の溶存有機物の存在は、純水系と比較すると、UV 照射による光分解速度を 9.43～13.9 倍低下させ、TiO₂ 層上の・OH は 1.19～2.46 倍低下することが明らかになった。
2. 実下水処理水を用いて、UV/TiO₂ 層によるセラミック平膜のファウリング抑制効果が確認され、TiO₂ 層上の UV 照射強度 (0.026 mW/cm²) を 30 倍、300 倍と大きくすると、UV/TiO₂/セラミック平膜システムのろ過可能時間は約 5 倍、7 倍まで継続できた。流束を遅くすれば、UV/TiO₂/セラミック平膜システムのろ過可能時間は長く継続でき、ろ過処理水量を増加できることが明らかになった。
3. セラミック平膜、TiO₂ 層/セラミック平膜、UV/TiO₂層/セラミック平膜ろ過における有機物によるファウリングのメカニズムが明らかになった。UV/TiO₂層/セラミック平膜ろ過では、促進酸化処理によって、セラミック平膜上の有機物の堆積及び付着、またはセラミック平膜内部の有機物の付着を低減することができ、ファウリングを抑制できた。

4. UV/TiO₂層/セラミック平膜ろ過において、EEM 分析によって、セラミック平膜上のファウリング物質はフミン酸様物質であることが示唆された。平膜内部には EEM で検出されないほかの有機物または無機物が膜ファウリングに大きく関与している可能性が考えられる。

以上の知見から、下次処理水に適応させた場合の本処理システムによる PPCPs の分解に対する有効性を確認することができた。また、本処理システムでは、下水処理水を適用した場合に懸念される膜詰まりを抑制できることが明らかになった。

今後の本研究の課題は、溶存有機物の成分の違いや DOC 濃度の違いによって、本処理システムにどの程度の影響を及ぼすのか評価し、より汎用的かつ精度の高い処理モデルを構築する必要があるものと考えられる。また、本研究では、UV/TiO₂/セラミック平膜システムに対して、操作因子である UV 照射と流束の違いに着目したものであることから、今後、原水質の違いによるファウリングの影響を把握することで、他の下水処理水にも適応可能であるのか評価する必要がある。さらに、本処理システムのコスト評価を行うために、高強度の逆洗や薬液洗浄による本処理システムのろ過抵抗の回復についての運転効率の検討を進める。加えて、他の促進酸化処理との費用対効果を比較するために、本処理システムによるウイルスや化学物質の処理特性および処理効率を把握する必要があるものがあると考えられる。

参考文献

- 1) 杉光英俊; 1996, オゾンの基礎と応用, 光琳, pp.20-29.
- 2) Wang, Yuan, Pengyi Zhang; 2011, Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid (PFOA) by TiO₂ in the presence of oxalic acid, *Journal of hazardous materials*, **192**(3), pp.1869-1875.
- 3) 松井康哲, 水野一彦, 池田浩; 2012, 有機ラジカルの基礎特性とその機能化—過去の研究例から未来の有機ラジカル EL まで—, *有機合成化学協会誌*, **70**(5), pp.434-441.
- 4) 藤田直; 2002, 活性酸素, 過酸化脂質, フリーラジカルの生成と消去機構並びにそれらの生物学的作用, *Yakugaku Zasshi*, **122**(3), pp.203-218.
- 5) 本間亮介, 牧野樹生, 中田典秀, 鮫島正一, 田中宏明; 2019, 光触媒とセラミック平膜を用いた下水再生処理におけるファウリング抑制に関する研究, *第31回環境システム計測制御学会*, **24**(2・3), pp 32-39.
- 6) 本間亮介, 中田典秀, 鮫島正一, 土屋達, 打林真梨絵, 田中宏明; 2018, セラミック平膜上の TiO₂ ケーキ層への UV 照射による・OH 生成速度の評価, *第52回日本水環境学会年会*, pp.275.
- 7) W. Chen, P. Westerhoff, J. A. Leenheer, K. Booksh; 2003, Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter, *Environmental science & technology*, **37**(24), pp.5701-5710.
- 8) 小松一弘, 今井章雄, 松重一夫, 奈良郁子, 川崎伸之; 2008, 三次元励起蛍光スペクトル法による霞ヶ浦湖水及び流域水中 DOM の特性評価, *水環境学会誌*, **31**(5), pp.261-267.
- 9) K. Kimura, Y. Hase, Y. Watanabe, G. Amy, N Ohkuma; 2004, Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water, *Water research*, **38**(14-15), pp.3431-3441.

第7章 結論

光触媒を用いた新しい下水再生処理システムとして、本論文では、従来の UV/TiO₂ 懸濁系（回分式）の課題である「TiO₂ への UV 照射の効率の低さ」と「TiO₂ の回収」を克服した UV/TiO₂ 層/セラミック平膜処理システムの構築を目指した。本論文では、UV/TiO₂ 懸濁系による PPCPs の処理特性を解明や UV/TiO₂ 層/セラミック平膜処理システムの運転条件、・OH の生成効率、PPCPs の処理特性の解明、反応速度論に基づく処理モデルの構築を行った。また、下水処理水に本処理システムを適応させた際の PPCPs の処理効率への影響や膜詰まりの抑制効果に関する評価を行った。本章では、本研究で得られた成果を 7.1 節にて述べる。7.2 節では、本研究の特色と新規性、独創性について述べる。7.3 節では、これらの成果に繋がる今後の課題について述べる。7.4 節では、光触媒を用いた水処理システムの今後の展望と本処理システムの有用性について、述べる。

7.1 本研究で得られた成果

①従来の UV/TiO₂ 懸濁系における・OH 生成効率と PPCPs の処理特性の解明（第3章）

光触媒反応の開始剤である溶存酸素（DO：Dissolved Oxygen）は、理論的に・OH の生成効率の増減に、大きな影響を及ぼすことが考えられるが、UV/TiO₂ 懸濁系における DO 濃度の消耗に着目した研究は少ない。本研究では、JIS R 1704 に基づいた UV/TiO₂ 懸濁系（回分式）における・OH 生成効率の評価では、低圧水銀ランプ（主波長：254nm, 以下、UV254）の UV 照射の開始と同時に、DO 濃度の低下が確認された。このことから、多くの UV/TiO₂ 懸濁系に関する知見では、DO 濃度の影響を含めた・OH の生成効率の低い条件下で、対象物質の除去率や反応速度を評価していることが推察された。従って、UV/TiO₂ 懸濁系では、空気中の O₂ が水中に溶け込む速度と光触媒反応による DO の消耗速度を考慮した設計をしなければ、処理効率を過少評価してしまう恐れがあることが推察された。

UV/TiO₂ 懸濁系における PPCPs の処理特性に関する知見は、O₃/H₂O₂ や UV/H₂O₂ の促進酸化処理と比較して乏しいことから、本研究では 54 種の PPCPs を対象に、TiO₂ 吸着実験と UV254 照射実験、UV/TiO₂ 懸濁実験を行った。TiO₂ 吸着実験と UV254 照射実験では、PPCPs 54 種の TiO₂ 吸着特性と UV254 に対する光分解特性が明らかになった。UV/TiO₂ 懸濁実験における PPCPs 54 種の処理特性は、TiO₂ 吸着実験と UV254 照射実験の結果に基づいて考察した。その結果、TiO₂ に吸着されやすい PPCPs ほど、UV/TiO₂ 懸濁系で分解されやすいことが明らかになった。さらに、UV254 で光分解されやすかった 11 種類の PPCPs（ketoprofen 等）は、UV/TiO₂ 懸濁実験の場合、その処理効率は最大約 1.1～10.0 倍低下した。このことから、従来の UV/TiO₂ 懸濁系では、UV 照射による光分解特性を十分に有効活用できていないことが明らかになった。

以上のことから、従来の UV/TiO₂ 懸濁系による水処理システムは、実用面である TiO₂ の回収を想定されておらず、さらに、UV 照射と光触媒反応の両方の特性を十分に活かしていない処理システムであることが表面化された。このため、これらの課題を克服した光触媒を用いた新たな水処理システムを構築する必要があることが明らかになった。

②TiO₂ を保持・回収可能な UV/TiO₂ 層/セラミック平膜ろ過処理システムの構築（第3章）

pH2~14 における液相中の TiO_2 の凝集サイズを測定し、その最小凝集サイズ (約 200 nm) から MF 膜 (膜孔径 100 nm) の導入による TiO_2 の固液分離が可能であることが明らかになった。また、セラミック平膜を併用することで、セラミック平膜上に TiO_2 のケーキ層 (TiO_2 層) が形成され、ろ過と同時に TiO_2 層上で $\cdot\text{OH}$ を効率良く生成し、対象の PPCPs を効率良く分解する UV/ TiO_2 層/セラミック平膜処理システムを考案した。本処理システムでは、従来の UV/ TiO_2 懸濁系と比較して、光分解による効果も期待できる処理システムとなっている。しかしながら、 TiO_2 層の形成による膜詰まりが懸念される。そこで、 TiO_2 層の厚みの異なる実験 (TiO_2 層の集積密度: 2~400 g/m^2) を行い、2~20 g/m^2 の集積密度の範囲であれば、膜ろ過への負荷の小さい条件 (TMP: 約 14 kPa) で、UV/ TiO_2 層/セラミック平膜処理システムを運転できることが明らかになった。

③UV/ TiO_2 層/セラミック平膜ろ過における $\cdot\text{OH}$ の生成予測モデルの構築 (第 4 章)

本処理システムの操作因子である、 TiO_2 層の集積密度、 TiO_2 層上の UV 照射強度、流速を制御した実験を行い、JIS R 1704 に基づいた本処理システムにおける $\cdot\text{OH}$ の生成濃度の予測モデルを構築した。本検討では、 TiO_2 層の集積密度の異なる実験では、4 g/m^2 以上の TiO_2 層の集積密度があれば、 TiO_2 層上の $\cdot\text{OH}$ は、十分に生成されることが明らかになった。 TiO_2 層上の UV 照射強度の異なる実験では、0.05~8.93 mW/m^2 の範囲において、 TiO_2 層上の UV 照射強度と $\cdot\text{OH}$ の生成モル濃度は、一次関数的に比例することが明らかになった。流速の異なる実験では、流速 5.0 mL/min (流束 2.9 $\text{m}^3/(\text{m}^2/\text{日})$) 未満では、流速が遅くなるにつれて、接触時間当たりの $\cdot\text{OH}$ の生成モル濃度は減少することが明らかになった。最後に、これらの知見に基づき、本処理システムにおける TiO_2 層上の $\cdot\text{OH}$ の生成モル濃度の予測モデルを構築した。

④UV/ TiO_2 層/セラミック平膜処理における PPCPs の処理特性の解明とモデル化 (第 5 章)

第 3 章で得られた 54 種の PPCPs の TiO_2 吸着特性と光分解特性から、それらの特性がそれぞれ異なる trimethoprim : TRI、2-quinoxaline carboxylic acid : 2QCA、cyclophosphamide : CYC を対象とし、本処理システムにおける PPCPs の処理特性を解明した。本処理システムにおける PPCPs の光分解速度定数は、既存研究 (Kim *et al.*, Environmental Engineering Research, 2011) と同程度の値が算出された。そのことから、本処理システムは、光分解による効果も期待できる処理システムであることが確かめられた。また、 TiO_2 層上に集中的に生成される $\cdot\text{OH}$ は、PPCPs の分解に対して、極めて高い反応速度定数 (TiO_2 層上の UV 照射強度 8.04 mW/cm^2 の時の TRI, 2QCA, CYC の反応速度定数: 2160, 1960, 1040 s^{-1}) を示した。 TiO_2 層上の $\cdot\text{OH}$ の処理特性については、第 3 章で得られた知見と同様に、 TiO_2 に吸着しやすい物質ほど効率良く分解することが明らかになった。これらの知見から、TRI, 2QCA, CYC の UV254 による光分解速度定数と TiO_2 層上の $\cdot\text{OH}$ による反応速度定数を基づいた、本処理システムにおける PPCPs の分解モデルを構築した。

次に、実用化に向けた本処理システムの有用性を評価するために、構築した本処理システムによる PPCPs の分解モデルから、仮想のリアクターを設定し、シミュレーション解析にて、「光源と TiO_2 層の距離」、「光源の UV 照射強度」、「液相中の透過率」の変化による CYC の除去率への影響を評価した。

その結果、光源と TiO₂ 層の距離を長くすると、光分解による寄与が大きい処理システムとなった。従って、TiO₂ 層上の・OH による PPCPs の反応速度定数は極めて高い値を示したことから、TiO₂ 層を有効活用した本処理システムは、デッドエンド型の場合、省スペース連続型の処理設計が現実的であると推察された。また、クロスフロー型の場合では、TiO₂ 層の形成が維持できれば、下水処理場の UV 消毒槽内(液相中の UV 照射強度:2.5~7.5 mW/cm²) に本処理システムを導入し、PPCPs を効率良く処理できることが示唆された。また、光源の UV 照射強度を大きくした際の評価では、PPCPs の光分解速度定数と・OH の反応速度定数は、UV 照射強度が高くなると頭打ちするため、既存の下水処理場にある消毒ランプ(UV254) の UV 照射強度で、PPCPs を効率良く分解できることが推察された。従って、UV 照射強度の高い光源の開発を待たずとも、現在の消毒ランプの UV 照射強度で十分であることが明らかになった。最後に、液相中の透過率の影響を反映した際の評価では、光源と TiO₂ 層の距離 2 cm の条件下では、透過率の影響は極めて小さいことが明らかになった。このことから、小スケールな反応器として本処理システムを設計すれば、透過率の低い二次処理水であっても、PPCPs を効率良く分解できることが示唆された。

⑤UV/TiO₂ 層/セラミック平膜処理の下水再生処理への適用と膜ファウリングの特性評価(第 6 章)

実下水処理水に本処理システムを適応させた場合の PPCPs の処理効率に関する評価を行った。本検討では、第 5 章で構築した純水系の PPCPs の分解モデルに、実下水処理水中の透過率の影響を反映させ、その予測値と実測値を比較することで、PPCPs の処理効率に対する下水処理水中の溶存有機物と無機イオンの阻害影響を評価した。その結果、実下水処理水を用いた実験系では、純水系と比較すると、UV 照射及び TiO₂ 層上の・OH による PPCPs の除去率はともに著しく低下した。また、UV 照射と TiO₂ 層上の・OH による PPCPs の分解の阻害影響に着目すると、TiO₂ 層上の・OH は、UV 照射よりも約 10 倍阻害影響が小さかった。このことから、TiO₂ 層上の・OH による PPCPs の分解は、UV 照射による光分解よりも、原水質の影響が小さいことが明らかになった。さらに、無機イオンおよび溶存有機炭素の濃度変化に着目したところ、TiO₂ 層上の・OH による PPCPs の分解は、下水処理水中の溶存有機物による影響が大きいことが示唆された。

次に、本処理システムの膜ファウリングの抑制効果に関する評価を行った。下水処理水に適応させた際に、セラミック平膜の課題である膜ファウリングの発生が懸念される。しかし、本処理システムの TiO₂ 層は、UV 照射下において、・OH を生成できることから、膜ファウリングの抑制効果が期待される。そこで第 6 章では、PPCPs の処理評価とは別に、本処理システムの操作因子として、「TiO₂ 層上の UV 照射強度」、「流束」を制御することで、それぞれの膜ファウリングの抑制効果を明らかにした。その結果、TiO₂ 層上の UV 照射強度(0.026 mW/cm²) を 30 倍、300 倍と大きくすると、UV/TiO₂/セラミック平膜システムのろ過可能時間は約 5 倍、7 倍まで継続できた。流束を遅くすれば、UV/TiO₂/セラミック平膜システムのろ過可能時間は長く継続でき、ろ過処理水量を増加できることが明らかになった。また、ファウリング部位の溶存有機物の物質収支の評価から、UV/TiO₂層/セラミック平膜ろ過

では、促進酸化処理によって、セラミック平膜上の有機物の堆積及び付着、またはセラミック平膜内部の有機物の付着を低減することができ、ファウリングを抑制できることが明らかになった。さらに、EEM 分析による膜詰まり部位の原因物質の探索から、セラミック平膜上のファウリング物質はフミン酸様物質であることが確認された。

7.2 本研究の特色と新規性、独創性

* 既往研究 (UV/TiO₂ 懸濁系) の課題の克服 :

「TiO₂ への UV 照射の効率性の低さ」と「TiO₂ の回収」の課題 (Chong *et al.*, *Water Res.*, 2010) を解決し、さらに、膜ろ過と同時に、対象物質を強制的に TiO₂ 層上で集中的に効率良く分解する UV/TiO₂ 層/セラミック平膜ろ過処理システムを構築した。本処理システムは、セラミック平膜上に TiO₂ のケーキ層を形成していることから、膜処理技術の課題である膜ファウリングを抑制することが可能である。光触媒を用いた水処理技術は、特に「TiO₂ の回収」の課題が問題となっているが、本研究で考案した処理システムは、その課題を解決しているため、実用化への可能性が高い処理システムとなっている。

* 光触媒活性を維持した UV/TiO₂ 集結系 :

TiO₂ の固液分離を目的とした、ゾル-ゲル法(焼成法)による TiO₂ 固定系が報告されているが、焼成時に TiO₂ の結晶構造が変化し、粉末 TiO₂ よりも光触媒活性が著しく低下する課題があった。本処理システムは、粉末 TiO₂(P25)の光触媒活性を維持したまま、TiO₂ の固液分離に成功した。本研究では、pH2-14 における液相中の TiO₂ の凝集サイズから、MF 膜の導入が有効であることが確認された。また、本研究では、機械的強度の高いセラミック平膜を導入することで、・OH による膜の破損を防いだ。さらに、セラミック平膜江岡によって、懸濁した TiO₂ をセラミック平膜上に集積させることで、液相中の光透過性と TiO₂ への UV 照射の効率を向上させた。

* UV/TiO₂ 層/セラミック平膜処理における・OH の生成効率と PPCPs の分解に対する汎用性の高い数理モデルの構築 :

TiO₂ から生成される・OH は高い反応速度を示すため、対象物質以外の(分解生成物を含む)有機物や無機物にも反応する。しかしながら、JIS R 1704 でも指摘されているように、・OH の生成効率を評価するためには、対象物質の分解生成物や溶存有機物、無機イオン等の影響も考慮する必要がある。そこで本研究では、「・OH の生成効率 (JIS R 1704 推奨の DMSO 法)」と、「・OH による PPCPs の分解効率」をそれぞれの実験から抽出し、より正確な数理モデルを構築した。また、PPCPs の分解モデルでは、操作因子 (TiO₂ 集積密度、光源の照射波長・照射強度、流速)、水質成分の影響因子 (無機イオン、溶存有機物、UV 透過率) を考慮することで、シミュレーション解析にて、実用化に先駆けた、本処理システムの反応器の設計を提案できるようになった。また、本研究の実験条件の範囲であれば、対象物質の物性値や光触媒・光源の特性を押さえていることから、本処理モデルを通じて、多種多様な化学物質や病原微生物や新規合成光触媒・新素材の光源

に代替した際の処理評価が検討できる。

*** 実下水処理水を適応させた本処理システムの処理効率の評価とファウリング抑制効果：**

既往研究では、純水系かつ回分式の研究事例が多く、実環境水かつ連続系を対象とした光触媒を用いた水処理システムに関する知見は極めて少ない。本研究では、下水処理水中の PPCPs を処理する際に、本処理システムに最も影響を及ぼす水質因子を特徴付けた。また、下水処理水系の PPCPs の処理効率は、透過率の影響を考慮した純水系の実験結果と比較すると、UV 照射による処理効率は約 100 倍低下し、TiO₂ 層上の・OH による処理効率は約 10 倍低下した。このことから、下水処理水中の溶存有機物と無機イオンによる阻害影響の度合いが具体的に明らかになった。

また、下水処理水に適応させた本処理システムの実験では、本処理システムの 2 つの操作因子 (UV 照射強度、流束) による膜ファウリングの抑制効果を初めて評価した。その他、膜ファウリング部位ごとの溶存有機炭素の測定とファウラント物質の推定を行った。その結果、TiO₂ 層上に溶存有機物が蓄積し、膜ファウリングの大きな原因になっていることが推察され、その原因の 1 つがフミン酸様物質であることが明らかになった。このことから本成果では、下水処理水に本処理システムを適応した際の実用化の課題解決に繋がる重要な知見になるものと考えられる。

7.3 今後の課題

本処理システムにおける・OH の生成モデルと PPCPs の分解モデルの精度評価をはじめ、他の影響因子 (溶存酸素、水温など) を含めた解析を行い、本モデルの汎用性を広げていく必要があるものと思われる。特に、PPCPs の分解モデルにおける TiO₂ 層上の・OH の働きは、溶存有機炭素による阻害影響が確認されているものの、その詳細は十分に明らかになっていない。そのため、どのような溶存有機物が阻害影響を最も引き起こしているのかを解明し、本処理システムの処理効率を向上させるために知見を収集していく必要があるものと考えられる。また本研究では、UV/TiO₂ 層/セラミック平膜処理の PPCPs に対する処理性能について評価してきたが、下水処理水中には PPCPs 以外の化学物質も存在していることから、その他の化学物質にも適応可能な処理モデルとなっているのかを検証する必要がある。つまり、難分解な化学物質として知られる 1,4-dioxane や perfluorooctanesulfonic acid 等の分解にも有効であるのかを確かめる必要がある。さらに、下水再生水技術として本処理システムを導入するためには、病原微生物を対象とした研究も進める必要があるものと考えられる。その他、実用化に向けた本処理システムの有用性を高めるために、膜詰まりの解消方法を検討する必要があるものと考えられる。

これらの課題を明白にすることで、本処理システムを最適化したリアクターを設計することができ、本処理システムの費用対効果を初めて検証できるものと考えられる。また、他の促進酸化処理 (O₃/UV、O₃/H₂O₂、光触媒反応器など) と比較することで、UV 照射と促進酸化の両面を活かした本処理システムの価値を位置付けることができるとと思われる。従って、利用用途に応じたリスク評価や、膜ファウリング対策を含めた長期連続運転試験を行い、

処理水質および処理水量の両面を定量的に評価していくことが必要である。さらに、スケールアップ化した際の実証実験も今後、必要不可欠な課題であるものと考えられる。

7.4 今後の展望

光触媒を用いた水処理技術への応用化は、近年益々注目が高まっている。東京理科大のセンター長である藤嶋昭が“水の浄化は非常に大きなテーマ”と発言していることも 1 つの要因であると考えられる。そのため、近年の産業分野では、カルテック株式会社やパナソニック株式会社、株式会社ネイチャー等が実用的な新規合成光触媒を用いた水処理システムの製品開発に取り組んでいる。学術分野では、東京理科大をはじめ、産総研や東京工業大学等においても同様に、新規合成光触媒を用いて、光触媒反応器の処理効率の向上やリスク評価を意欲的に行っている。このことから、今後は、様々な実用的な新規合成光触媒を用いた水処理技術が提案されていくものと考えられる。

光触媒分野では、新規合成光触媒の開発が現在注目されており、紫外可視光応答型の TiO_2/WO_3 、 Sr-TiO_3 、 Pt-TiO_2 などの合成をはじめ、 TiO_2 (P25) よりも高い光触媒活性を示す窒素ドープ型光触媒や、結晶構造を組み替えた光触媒などが創出されている。現段階では、水素生成のための新規合成光触媒の開発が比較的多く注目されているが、今後は水中利用可能な新規合成光触媒も公表されてくるものだと考えられる。そのことから、新規合成光触媒と様々な光源（太陽光、UV-LED、UV ランプなど）を組合せた研究がますます注目されていくものと考えられる。光分野では、既に UV-C の範囲も照射可能な LED まで開発されてきている。そのことから、可視光のみならず UV の照射波長も選択できるようになりつつある。また、白色 LED のエネルギー変換効率は、蛍光灯よりも高いレベルまで改善できしており、現在 UV-LED のエネルギー変換効率の改善が積極的に行われている。現段階では、太陽光と新規合成光触媒による水処理システムが費用対効果の点で注目されているが、安心・安全・安価である光触媒を用いた水処理システムが UV-LED でも構築できれば、光触媒を用いた水処理システムは屋内でも利用可能となる。なお、本研究で構築した UV/ TiO_2 層/セラミック平膜処理の $\cdot\text{OH}$ の生成予測モデルでは、光触媒の「吸収波長」・「吸光度」と光源の「照射波長」・「照射強度」の特性を捉えているため、 $\cdot\text{OH}$ の生成機構が主要な反応経路であれば、光触媒分野および光分野の新素材を適応させた解析をそれぞれ行うことができる。従って、本研究は、新しい水処理システムとしての提案のみならず、新規合成光触媒や新素材の光源の適性評価のベースとしても役立つものだと考えられる。

以上のことから、光触媒を用いた水処理システムの研究は、現在、基礎研究の段階であるが、本論文は、実用化に向けた光触媒膜反応器の極めて重要な基礎的知見になるものである。今後は、光触媒と光源の組合せ、反応器の設計に関する研究が多く報告されてくるであろう。また、多岐に渡る様々な研究課題を堅実に解決していくことで、どのような水源（水質）に対して、どのような処理システムで、どのような処理条件であれば、目的の利用用途の水を得ることができるのか判断できるようなるものと推測される。これらのことが成し遂げられれば、WHO や UNICEF などの達成目標の 1 つである「誰もが身近な場所できれいな水が使えるようになる」環境を実現可能な水準にも達することができるものと思われる。従って、光触媒を用いた水処理システムの開発は、学術的要素以外にも、国際的な社会貢献に大きく繋っていくものと考えられる。

謝辞

本研究、及び本論文執筆に際して、多くの方々にご協力をいただきました。ここに特に記して、心からの感謝の意を表します。

第一に、本研究を行う機会と素晴らしい環境を与えてくださった、京都大学大学院工学研究科環境質予見分野の田中宏明教授に感謝の意を表すと共に、深くお礼を申し上げます。田中宏明教授には、多くの知識と、広い視点から物事を捉えることの大切を教えていただきました。特に、工学的視点から考えるように繰り返しご教示頂き、大変感謝しております。修士課程から博士後期課程までの約7年間、環境質予見分野に所属し、考えることの楽しさや研究の楽しさを得ることができました。本当にお世話になりました。また、同大学院工学研究科環境質予見分野の中田典秀講師には、ゼミや研究打合せ等で、直接研究に関するご指導やご助言を頂きました。博士号取得に向けた相談をはじめ、研究外でもとてもお世話になりました。特に、学会発表時のスライドや要旨の添削を詳細に指摘して下さい、暖かくご指導して頂きました。ありがとうございました。同大学院工学研究科環境質管理分野の清水芳久教授におかれましては、指導教員かつ本論文の主査となっただき、誠に感謝しております。これまで学会やゼミ発表を通じて、研究に関するアドバイスをしていただき、ありがとうございました。清水先生のご助言がなければ、博士論文の執筆はできなかったと思っています。深くお礼を申し上げます。また、研究以外の知識も豊富であり、様々な分野の知識を教えてくださいありがとうございました。また、同大学院工学研究科地球環境学堂の越後信哉教授には、本論文の副査になっただき、本論文に関するコメントを多く指摘下さり、ありがとうございました。また、本研究に対するあたたかいお言葉をかけて下さり、本研究を遂行してきたことに自信を持つことができました。事前説明では、促進酸化処理の議論ができて、本当に心から研究を楽しいと再度思うことができました。深く感謝しております。環境質管理分野の松田知成准教授には、流域圏センターでの全体ゼミや、京衛研等の学会で研究に関するご助言を頂きました。また、センターでの活動において、色々と気をかけていただき、声を掛けて下さってありがとうございました。

環境質予見分野の西村文武准教授、井原賢特定助教、竹内悠助教には、学会やシンポジウム、研究室のゼミにおいて、様々な意見やご助言を頂き、深く感謝しております。特に、竹内悠助教には、学生時代から先輩後輩の関係でお世話になっており、本論文の執筆の添削もしていただきました。ありがとうございました。摂南大学理工学部都市環境工学科の水野忠雄准教授には、反応速度論やUVの研究の捉え方をはじめ、本研究の基礎の“き”を教わったものだと思っています。深く深く感謝しております。2017年度まで京都大学工学研究科で助教をされていました国立保健医療科学院の浅田安廣主任研究官には、学会等で選挙活動のようにいつも本研究の魅力を発信して下さい、とても嬉しく思っていました。また、研究に関するアドバイスも、お会いする度にしていただき、ありがとうございました。地球環境学堂の田中周平准教授には、KKNNの学会にて、「研究のパーツがそれぞれ面白いから、絶対面白い研究になるよ」と声を掛けていただき、当時未熟だった自分を励ましてくれたことを深く感謝しております。2018年度まで京都大学工学研究科環境質予見に所属しておりました愛媛大学農学研究科の山下尚之教授には、現在の研究室に所属するきっかけの先生であり、ゼミ等で研究に関するアドバイスをいつもしていただき、ありがとうございました。

た。産業技術総合研究所環境創生研究部門の根岸信彰上級主任研究員には、光触媒の最先端な研究をいつも教えていただき、深く感謝しております。また、CNRSのIRCELYONを留学先として紹介していただき、光触媒の最先端の研究を学ぶ機会を得ることができました。さらに、僕自身の夢である研究を、既に実用化段階の研究として取組んでおり、初めてお会いした時は物凄く感動したのを今も覚えています。光触媒の可能性を広げている研究者が身近にいることをとても幸せに思っております。いつも親身になってくださり、本当に本当に感謝しております。

本研究の遂行にあたりましては、共同研究者の株式会社 明電舎の新井喜明様、鮫島正一様、清家聡様、土屋達様、久住美代子様、打林真梨絵様、豊岡和宏様、吉本みどり様に大変お世話になりました。いつも家族のような温かさでお会いして下さる皆様に、感謝の言葉しか出てきません。共同研究の打合せでは、いつも多くのコメントやご指摘を入れて頂き、ありがとうございました。また、研究以外でもお会いできる時はいつも会話が盛り上がり、非常に楽しかった思い出しかありません。共同研究以外の場でも、今後も末永く仲良くしていただけたらと心から願っています。

京都大学大学院の入学前では、甲南大学 理工学部 有機合成化学研究室の檀上博史教授、応用物理化学研究室の山本雅博教授、同期の宇野晋也様、中川十志様をはじめ、多くの方にお世話になりました。檀上先生には、専門的かつ複雑な有機化学の学問に対して、理論(座学面)と実験(経験面)の面白さを深くご指導していただきました。また親身ある指導をしていただき、今も尚物凄く尊敬する先生の一人です。大学時代に後悔しない生き方の秘訣として、「迷ったら、困難な道を選べ!」とアドバイスしていただき、今のところ後悔はせずに過ごせています。山本先生には、ご近所さんということもあり、年に一度に頻度でお会いしていただいております。近所の祭りなどに招待して下さり、いつも目をかけていただきありがとうございます。大学院入試においては、物理化学の問題に対してご指導して下さい、深く感謝しております。家探しのアドバイスもありがとうございました。僕自身が、物理化学の中でも熱力学の分野がとても好きになれたのは、山本先生の講義 (UPTHASVG) のおかげだと思っております。また、熱力学のお話などでできれば幸いです。宇野晋也様には、他大学院に受験する際のノウハウを教えていただき、中川十志様には、有機合成研究室にて研究の楽しさをご指導いただきました。学部時代から苦楽を共にした仲間と同じ博士課程を歩んだメンバーであるため、お二人が先に博士号を取ったときは、自分のようにとても嬉しく思いました。また、飲みに行けたらと思います。

そして、流域圏総合環境質研究センターの皆様には研究活動から私生活まで本当にお世話になりました。特に、当時 PPCPs グループの長であった金沢大学の花本征也講師には、LC-MS/MS の使い方や博士試験、学振など、研究以外のことも広く多く教えて頂きました。本当にありがとうございました。その他、当時センターのポスドクであった富山大学工学部の端昭彦講師や、八戸工業高等専門学校的李善太除去には、研究分野が異なるにも関わらず、親身になって相談に乗って頂き、研究内容についてのご助言も多く頂きました。尊敬できる先輩方がいたからこそ、自身も頑張れねばという気持ちになりました。失礼も多く働いたかもしれませんが、心からいつも感謝しております。ありがとうございました。

同年代で博士課程に進み、7年間リエゾンの部屋に居座った沈尚様には、研究生活の苦楽を共にし、お互い励ましあったことで、お互い無事に博士課程を修了できたように思います。

恋人のように寄り添ってくれて、ありがとう。今後は、センターの皆様には誤解を招かないようにお互い注意しよう！センターでの研究生活を全般的に支えて下さっている環境質予見分野の服部さんや環境管理分野の西尾さんには、動物の話やビールの話など楽しい話が出来て、研究のリフレッシュに繋がりました。いつも目をかけていただいて、本当に本当に感謝しております。本当にありがとうございます。また一緒に飲みに行きたいです！

その他、全員のお名前を挙げる事ができず申し訳ありませんが、センター在籍の皆様、卒業された先輩、同期の皆様、企業の皆様、海外の大学の皆様、あらゆる方々により、楽しく充実した博士課程での研究生活を迎えることができました。ありがとうございました。

今後とも研究活動等でお世話になりますが、頑張ってまいりたいと思いますので、ご指導の程、よろしくお願いたします。

後になりましたが、長年にわたる学生生活を理解頂き、ご支援下さった、両親ならびに親戚の皆様に深く深く感謝いたします。ありがとうございました。

2021年8月10日

本間亮介