研究紹介

回転円板型促進酸化装置による養殖廃水中の医薬品および中間生成物の除去技術の開発

東京大学工学系研究科都市工学専攻
下水道システムイノベーション研究室　特任助教
野村　洋平

キーワード：回転円板型促進酸化装置、養殖廃水、医薬品、サルファモノメトキシン、中間生成物

1．はじめに

近年、水産物の安定供給のため、養殖業は世界的に急成長を遂げている。国際連合食糧農業機関（FAO）によると、食用目的の魚の多くは水産養殖により賄われており、その養殖業生産量は2030年までに1億9百万トンに達すると予測される[1)]。養殖業では病害予防のために医薬品が使用されてきたが、医薬品の一部は魚の代謝や排泄を経て体外へ排出されてしまい、養殖水域では残留医薬品による薬剤耐性菌の出現が報告されている[2)]。サルファモノメトキシン（SMM）は動物用医薬品の一種であり、養殖業ではビブリオ病予防薬として使用されてきた。しかしながら、SMMは難分解性や毒性を有するため[3)]、環境中への残留や水生生物への悪影響が懸念される。養殖廃水には魚の体液や排泄物などの共存物質が含まれるため、それらによる阻害影響を緩和しうるSMM除去技術の開発が求められる。

筆者は、これら養殖廃水からの環境負荷を緩和し、環境中からの水再生リスクを低減する手法として吸着材や光触媒などの機能性触媒を用いた廃水中微量化学物質の除去技術の開発に取り組んできた[4-7)]。本稿では、吸着材や光触媒を搭載した「回転円板型促進酸化装置」による養殖廃水中のSMMとその中間生成物の除去特性について紹介する。

2．回転円板型促進酸化装置

酸化チタンなどの光触媒は、紫外線照射下でヒドロキシラジカルなどの活性酸素種を生成し、難分解性物質を分解することができる。光触媒は太陽光を光源として利用でき、光触媒分解は省エネルギーな促進酸化法として期待されている。しかしながら、廃水中では活性酸素種が共存物質に捕捉されてしまい、対象物質の除去効率が低下することが課題となっている。この課題を克服するため、先行研究では対象物質を選択的に除去可能な吸着材の探索や吸着機構の調査が行われてきた。高シリカ型ゼオライトHSZ-385は中性型の疎水性物質を選択的に吸着し、共存物質を高濃度で含む豚尿中でも阻害影響を受けること無く、医薬品を吸着可能であることが明らかとなっている[8)]。HSZ-385ゼオライトと酸化チタンを複合化することで、ゼオライトに選択的吸着された物質を光触媒分解により除去可能となる。加えて、HSZ-385ゼオライト/酸化チタン複合触媒の協奏的効果[9)]により廃水中共存物質の阻害影響を緩和しつつ医薬品を効率的に除去できることが明らかとなっている[4,10,11)]。粉末の複合触媒を用いた処理では、水中での透過光減衰や処理後の固液分離が課題となる。そこで、抄紙技術を用いてHSZ-385ゼオライトと酸化チタンを含む複合シートを作製し（配合比 1:1）、固液分離の課題を克服するとともに、その複合シートを回転円板装置に搭載した回転円板型促進酸化装置（RAOC: Rotating Advanced Oxidation Contactor）を開発した[12-14)]。RAOCの外観を**図1**に

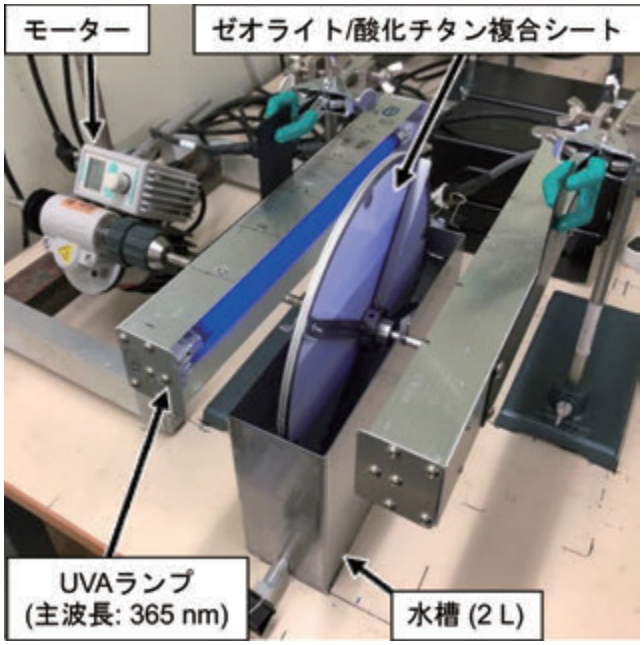

図1　ゼオライト / 酸化チタン複合シートを搭載した回転円板型促進酸化装置（RAOC）[5)]

示す。ステンレス製の円板の両面に複合シート（直径24cm、シート有効表面積898cm²）を固定し、半水没の状態で円板を回転（10rpm）させることにより、液相部では対象物質の吸着が、気相部では紫外線照射により複合シートに吸着された物質の光触媒分解が可能となる。気相部では、シート表面における水膜は極めて薄いため、透過光減衰の課題を解決できる。本研究では、将来的に太陽光を光源として利用することを想定し、UVAランプ（主波長365nm）を使用した。

3．回転円板型促進酸化装置による養殖廃水中SMMの吸着・分解特性

地下水かけ流し（淡水）によりニジマスを飼育し、その水槽から養殖廃水を採取し、ろ過（GF/B）したものを実験に使用した（DOC0.37mg C/L、Mアルカリ度74.8mg $CaCO_3$/L）。養殖廃水中の共存物質によるSMM除去への阻害影響を評価するため、純水および養殖廃水を溶媒として使用し、結果を比較した。純水と養殖廃水を用いてSMM溶液（初期濃度100μg/L、体積2L、初期SMM量200μg、pH7、水温25℃）を作製した。吸着特性を評価する場合はUV非照射下で、吸着・分解特性を評価する場合はUVA照射下で実験を行った。実験は繰り返し2回実施し、平均値を結果として示すとともに、各測定値の範囲をエラーバーとして表示した。

RAOCによる養殖廃水中での液相中、シート中、系内（＝液相中＋シート中）のSMM量の変化を**図2**に示す。**図2a**に示すように、UV非照射下では液相

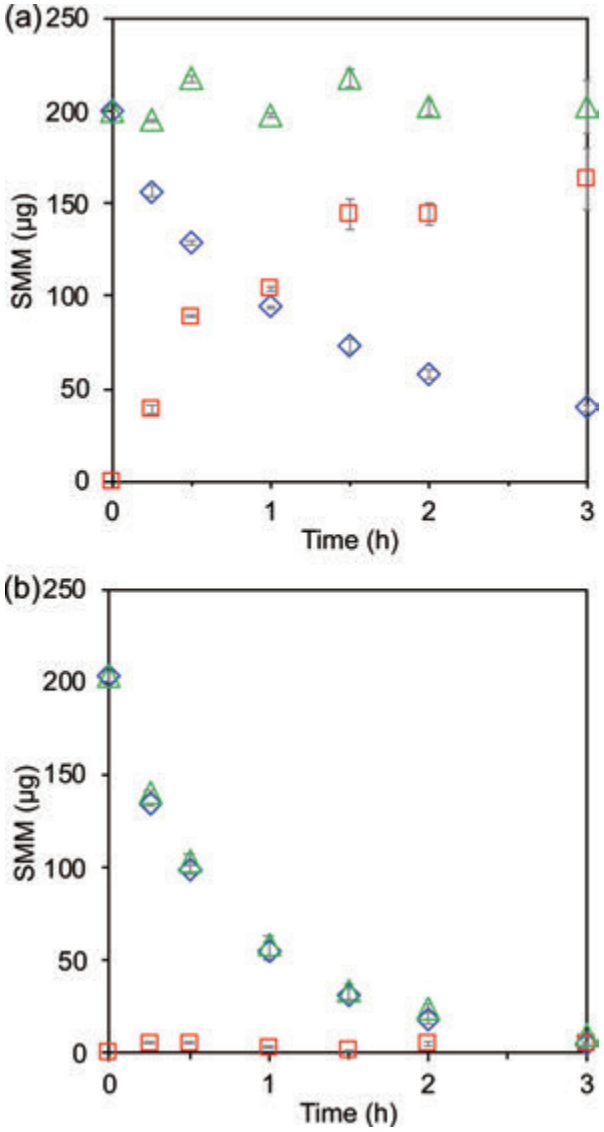

図2　RAOCによるSMMの吸着挙動（a）および吸着・分解挙動（b）[5)]
（◇：液相中SMM量、□：シート中SMM量、△：系内SMM量（◇＋□））

中SMM量（◇）は吸着により徐々に減少し、3時間の吸着処理により80％のSMMが液相から除去された。液相中SMMの吸着にともない、シート中SMM量（□）は増加し、系内SMM量（△）は初期SMM量（200μg）と同等であった。**図2b**に示すように、UV照射下ではシート中SMM量（□）は5～6μgと僅かであり、系内SMM量（△）は時間経過にともない徐々に減少した。UV非照射下（**図2a**）では系内SMM量（△）は初期量と同等であったことから、UV照射下（**図2b**）では系内SMM（△）は光触媒分解により減少したと判断される。SMMの吸着・分解処理に対するUV照射強度の影響について評価した。系内SMM量（△）の時間変化より擬一次反応速度定数（k_d）を算出し、UV照射強度とk_dの関係を調査した（**図3**）。

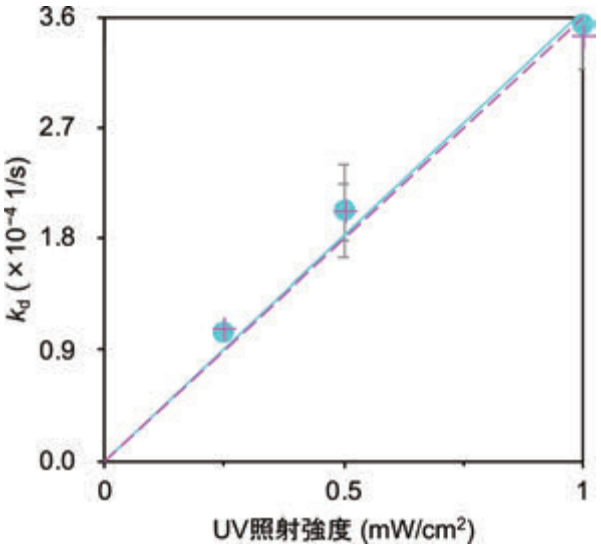

図3　UV 照射強度と SMM 分解速度定数(k_d)の関係 [5)]
（●：純水、＋：養殖廃水）

いずれの溶媒においても、UV照射強度0.25～1mW/cm²ではUV照射強度とk_dには直線的な関係が確認され、UV照射強度の上昇によりSMMの光触媒分解が促進されることが示された。加えて、純水および養殖廃水における近似直線が同一線上に並んでいることから、RAOCは養殖廃水中の共存物質による阻害影響を緩和しつつSMMを効率的に除去可能であることが明示された。

養殖廃水中SMMを持続的に除去可能であることを確認するため、RAOCによる養殖廃水中SMMの反復処理性能について検討した。養殖廃水中SMMに対して、同一の複合シートを用いてRAOC処理を5回繰り返し、SMM除去効率を調査した。**図4**に示すように、5回繰り返してもSMMの処理を行っても、RAOCによるSMM除去性能の低下はみられず、3時間のRAOC処理により平均98％のSMMが養殖廃水から除去されるとともに、平均96％のSMMが光触媒分解された。以上より、RAOCは養殖廃水中の共存物質による阻害を受けること無く、SMMを効率的にかつ反復して除去可能であることが示された。

4．回転円板型促進酸化装置による中間生成物の除去特性

光触媒分解などの促進酸化法による難分解性物質の処理では、反応初期における中間生成物が親物質に比べて高い毒性を有する場合がある。そのため、適切なSMM除去技術を確立する上で、その中間生成物の除去は極めて重要である。粉末酸化チタンを用いてSMM（初期濃度10mg/L）の光触媒分解を行い、高速液体クロマトグラフィー質量分析計を用いて分解液を分析したところ、9種の中間生成物が検出された。各々の中間生成物のフラグメンテーションパターンや分解挙動を解析し、中間生成物の構造推定ならびにSMMの光触媒分解経路の推定を試みた。酸化チタンによるSMMの光触媒分解経路を**図5**に示す。反応の初期段階として、フェニル環とピリミジン環への水酸化反応（Ph-OHとPyr-OHの生成）、アミノ基からニトロ基への酸化反応（P294の生成）、ヒドロキシル基のメトキシ基への置換反応（P266の生成）が考えられた。その後、さらなる水酸化反応やスルホンアミド

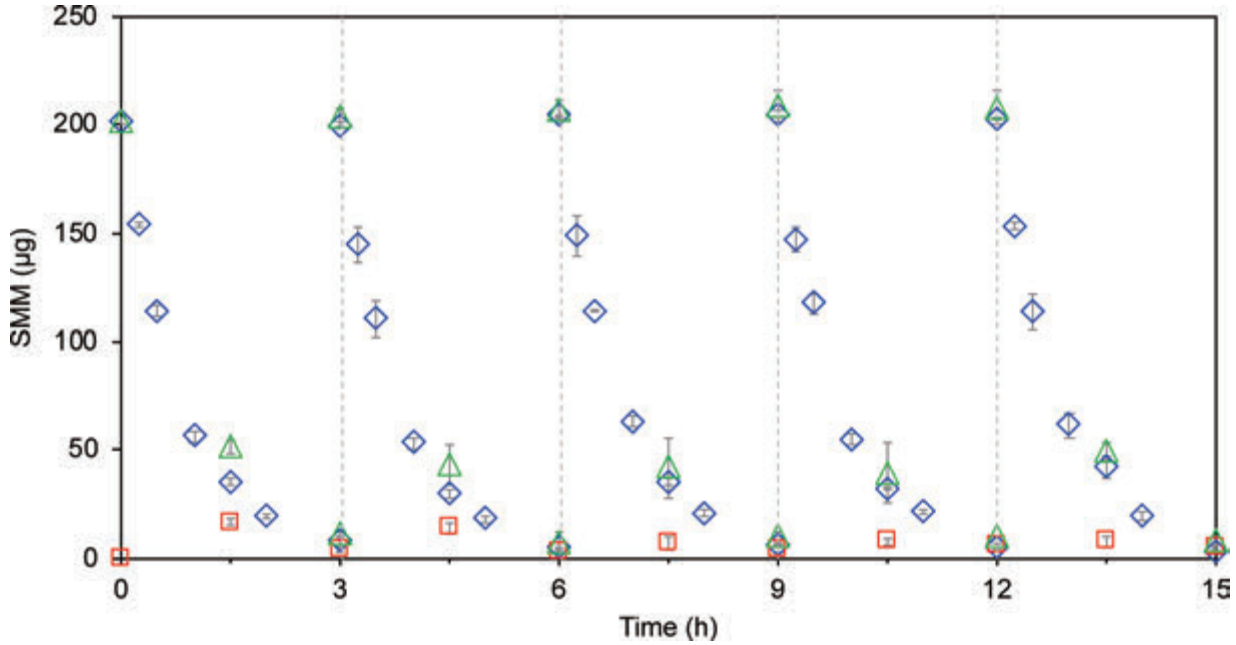

図4　RAOC による養殖廃水中 SMM の反復処理 [5)]
（◇：液相中 SMM 量、□：シート中 SMM 量、△：系内 SMM 量（◇＋□））

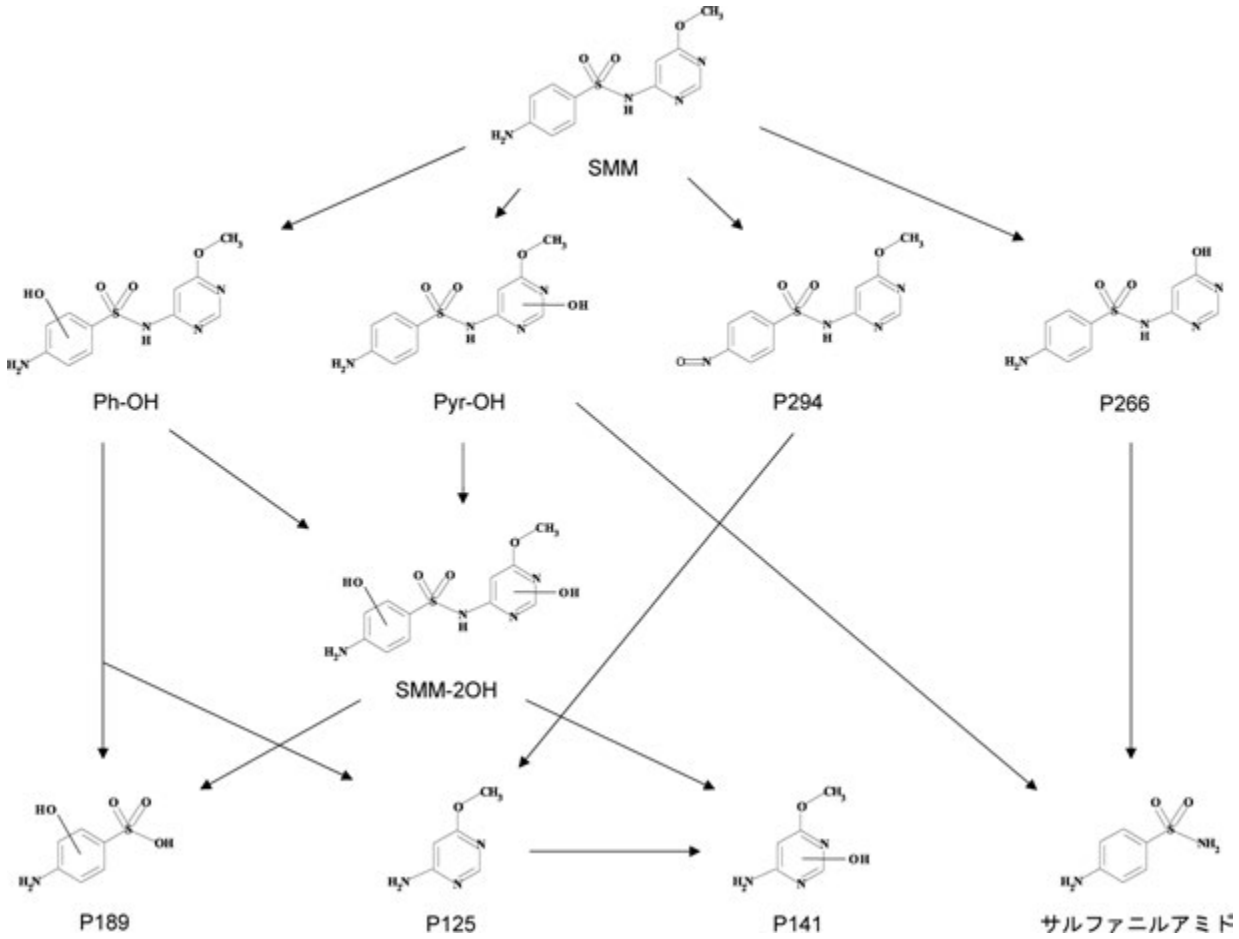

図５　SMMの光触媒分解経路[4)]

基の開裂反応を経て低分子化が進行すると考えられた。SMM-2OH、P266、P189、サルファニルアミド、P141への分解経路は本研究により明らかとなった。

次に、RAOCによる中間生成物の除去を検討するとともに、中間生成物の除去に対するUV照射強度の影響について調査した。養殖廃水中SMMのRAOC処理により、中間生成物としてPh-OHおよびPyr-OHが検出されたため、それらの除去挙動を調査した。養殖廃水中での系内のPh-OHおよびPyr-OHの除去挙動を**図6**に示す。液相中およびシート中のピーク面積から系内ピーク面積（P_t）を算出し、P_tを最大ピーク面積（P_{max}）で除したものを結果として示した。Ph-OH（**図6a**）およびPyr-OH（**図6b**）のP_t/P_{max}は、それぞれ0.25hおよび1hで最大となり、その後徐々に低下した。SMMと同様に、各UV照射強度で除去挙動が異なり、UV照射強度の上昇にともないPh-OHおよびPyr-OHの生成速度と分解速度が上昇したと考えられる。以上より、RAOCは養殖廃水中のSMMおよびその中間生成物を除去可能であることが明らかとなった。

4．おわりに

本稿では、養殖廃水中のSMMおよびその中間生成物の除去技術について紹介した。他にも、RAOC処理の熱力学特性について検討しており、温度上昇にともない協奏的効果が増大されることを明らかにしている[15)]。第2節に記載したように、RAOCに搭載する複合シートは抄紙技術により作製しており、対象物質の特性に応じて触媒や配合比を変更することができる。活性炭/酸化チタン複合シートを搭載したRAOCによる廃棄物処分場浸出水中1,4-ジオキサンの除去に関する研究では、無機イオンや有機物などの共存物質が極めて高濃度で含まれる条件下においても、RAOCは1,4-ジオキサンを効率的に除去可能であることを明らかにしている[7)]。今後は、RAOCによる廃水中微量化学物質除去のモデル化に取り組むとともに、新規水処理プロセスの構築に向けて検討を進めたいと考えている。

謝辞

本稿では、著者が愛媛大学連合農学研究科の博士後期課程在学中に行った研究成果の一部について紹介しました。本研究の遂行にあたり、高知大学農学部門教

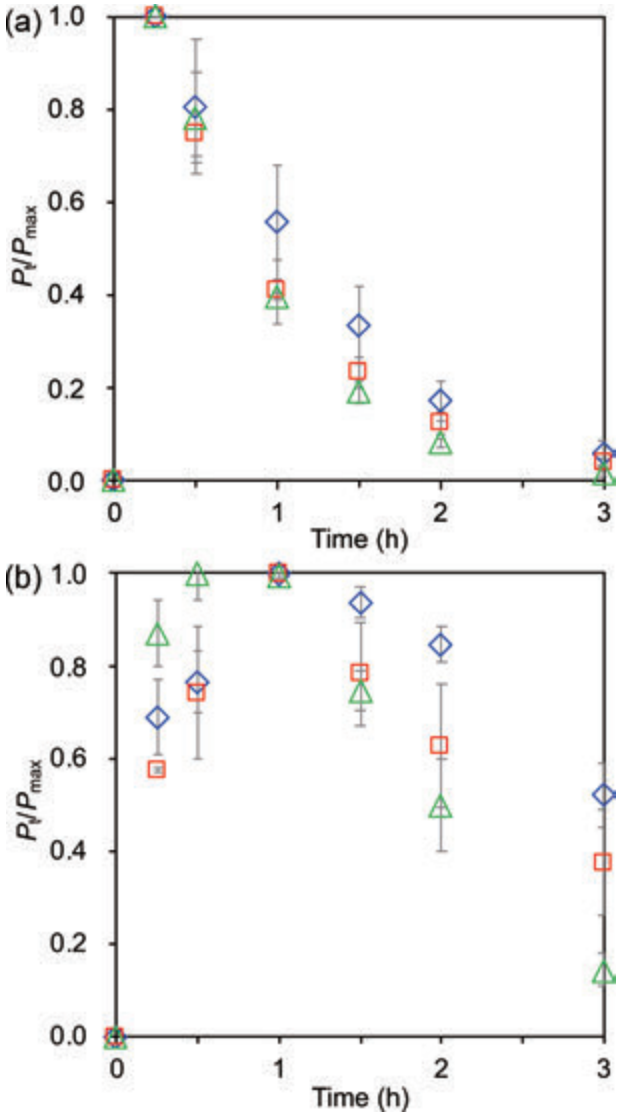

図 6　養殖廃水中の Ph-OH (a) および Pyr-OH (b) の除去に対する UV 照射強度の影響 [5)]
(◇ : 0.25mW/cm²、□ : 0.5mW/cm²、△ : 1mW/cm²)

授 藤原 拓 博士、愛媛大学紙産業イノベーションセンター准教授 深堀 秀史 博士にご指導を賜りました。養殖廃水のサンプリングでは、高知大学黒潮圏総合科学部門教授 大島 俊一郎 博士、高知大学農学部門准教授 深田 陽久 博士にご協力頂きました。ここに深い感謝の意を表します。

参考文献

1）FAO（2018）The State of World Fisheries and Aquaculture.
2）Gao et al.（2012）*Water Res.* 46, 2355-2364.
3）Huang et al.（2014）*Environ. Toxicol. Pharmacol.* 38, 874-880.
4）Nomura et al.（2017）*J. Hazard. Mater.* 340, 427-434.
5）Nomura et al.（2020）*Process Saf. Environ.* 134, 161-168.
6）野村ら（2016）*土木学会論文集 G（環境）* 72(7), III_419-III_427.
7）Nomura et al.（2020）*J. Hazard. Mater.* 383, 121005.
8）Fukahori et al.（2011）*Desalination* 275, 237-242.
9）Fukahori and Fujiwara（2014）*J. Hazard. Mater.* 272, 1-9.
10）Ito et al.（2014）*Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 834-842.
11）Xiang et al.（2018）*Water Sci. Technol.* 77(3), 788-799.
12）Fukahori et al.（2015）*Water Sci. Technol.* 72(2), 238-244.
13）藤原拓、深堀秀史（2017）*ケミカルエンジニヤリング* 62(10), 24-31.
14）Fukahori et al.（2018）*Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 29017-29025.
15）Nomura et al.（2020）*Chem. Eng. J.* 380, 122479.