

令和 4 年 5 月 31 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04667

研究課題名(和文) 硫酸ラジカルを利用した選択性を持つ水処理技術の開発

研究課題名(英文) Development of water treatment technology with selectivity using sulfate radicals

研究代表者

酒井 宏治 (Sakai, Hiroshi)

東京都立大学・都市環境科学研究科・准教授

研究者番号：70533123

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、過硫酸塩または過酸化水素を添加した形で紫外線照射を行うことで、難分解性有機物に対する硫酸ラジカル処理の効果を明らかにすることを試みた。過酸化水素と比較して、過硫酸塩は同じ紫外線照射量でより高い減少率と効率を示した。フミン酸、アミノ酸、またその他各種染料を対象として実験を行った結果、UV254吸光度とNPOCの減少傾向には違いが見られ、吸光度については、初期段階でNPOCよりも減少率が大きかった。

その機構として、過硫酸塩は、過酸化水素と比較した結合解離エネルギーの違いによって、ラジカル濃度が高くなり、分解率が高くなると考えられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

難分解性の有機物は、地表水や地下水でよく見られる有機化合物の複雑なマトリックスであり、飲料水処理に大きな影響を与える。その中でも疎水性NOMはNOMの主要な構成要素と考えられており、水中のDOCの半分を占めている。

本研究では、フミン酸を用い、過硫酸塩または過酸化水素を添加した形で紫外線照射を行うことで、難分解性有機物に対する硫酸ラジカル処理の効果を明らかにすることを試み、過酸化水素に代わる新たな処理として、硫酸ラジカル処理の効果を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, we attempted to determine the effect of sulfate radical treatment on persistent organic matter by UV irradiation in the form of either persulfate or hydrogen peroxide. Compared to hydrogen peroxide, persulfate showed a higher reduction rate and efficiency at the same UV dose. The results of experiments with humic acid, amino acids, and various dyes showed differences in UV254 absorbance and NPOC reduction trends, with the absorbance reduction rate being greater than that of NPOC at the initial stage.

As a mechanism, it is thought that the difference in bond dissociation energy of persulfate compared to hydrogen peroxide causes a higher concentration of radicals and a higher decomposition rate.

研究分野：紫外線水処理

キーワード：硫酸ラジカル

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

水中に残存する難分解性の有機物の存在は、水処理上の大きな課題である。特に上下水道では、処理中に用いられる塩素と難分解性有機物が反応し、発がん性の副生成物が生成することによる健康リスクが生ずる。そこで、健康リスク低減のため、オゾンや紫外線過酸化水素(UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)にて生成するOHラジカルの高い酸化力で有機物を酸化分解する対策が取られてきた。だが、OHラジカルは反応が非選択的であり、無差別的な反応から生ずる臭素酸の生成など、新たなリスクの増大も指摘されてきた。

硫酸ラジカルは、OHラジカル(2.86eV)と同様に高い酸化力(2.5-3.1eV)を持つ一方で、OHラジカルと比較して反応の選択性が高い。OHラジカルとは異なる分解反応を経るとされ、従来のオゾン処理における課題である臭素酸の生成を抑制し、副次的な健康リスクを抑制できることが分かってきた。

さらに、Cylindrospermopsin という有機物を対象にした処理では、UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系よりもUV/HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>やUV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>などの硫酸ラジカル系のほうが分解が格段に速く進むことが発見された。

だが、その実際の水処理における適用において、フミン酸等への効果は未解明であり、本研究で検討することとした。

### 2. 研究の目的

本研究では、硫酸ラジカルを利用した反応に着目し、工学的応用の見地から、その選択性の詳細を解明することを目的とする。具体的には、(1) 硫酸ラジカルと有機物との反応速度を算出し、(2) OHラジカルと硫酸ラジカルの寄与割合を解明し、(3) 多様な有機物群に対して硫酸ラジカルの選択性について明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究では、硫酸ラジカルが有する反応の選択性の高さと、それに由来する分解反応の効率性に着目し、浄水処理における健康リスク低減の見地から選択性の詳細を解明する。すなわち、様々な有機物を選定し、硫酸ラジカルとの一次反応速度を実験的に求め、OHラジカルの場合と反応速度を比較し、さらに3次元蛍光分析(3D-EEM)を用いて代表的な有機物群に対する硫酸ラジカルの反応性を明らかにすることで、工学的応用の見地から選択性を解明する。

多様な有機物を含む環境水及び、モデル有機物を用いて反応速度を調べる。具体的には、UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>処理系(・OH)と、UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>処理系(・SO<sub>4</sub><sup>-</sup>)の2つの異なるラジカル処理系で分解し、TOC(全有機炭素)の減少速度を比較する。さらに、2種類の処理系における各活性種の寄与を比較するため、ラジカルスカベンジャーを用いるなどして、寄与割合を算出する。最後に、硫酸ラジカルの選択性を工学的視点から評価する手法として、3D-EEMを用い有機物の種類による反応性の違いを明らかにする。具体的には、代表的な5つのエリア以外の特徴量の変化を追跡し、硫酸ラジカルによる有機物分解の詳細を明らかにする。このように、異なるラジカル処理系の解析結果を比較することで、硫酸ラジカル処理の選択性を工学的見地から評価する。

### 4. 研究成果

以上のような方法で具体的に検討した結果、以下の成果が得られた。

まず、フミン酸を用い、過硫酸塩または過酸化水素を添加した形で紫外線照射を行うことで、難分解性有機物に対する硫酸ラジカル処理の効果を明らかにすることを試みた。過酸化水素と比較して、過硫酸塩は同じ紫外線照射量でより高い減少率と効率を示した。フミン酸として2種類のものを用いたところ、フミン酸はどちらも過硫酸塩による高い処理効率を示した。一方、過酸化水素と過硫酸塩で処理した場合、UV<sub>254</sub>吸光度とNPOCの減少傾向には違いが見られ、吸光度については、初期段階でNPOCよりも減少率が大きかった。過硫酸塩は、過酸化水素と比較し

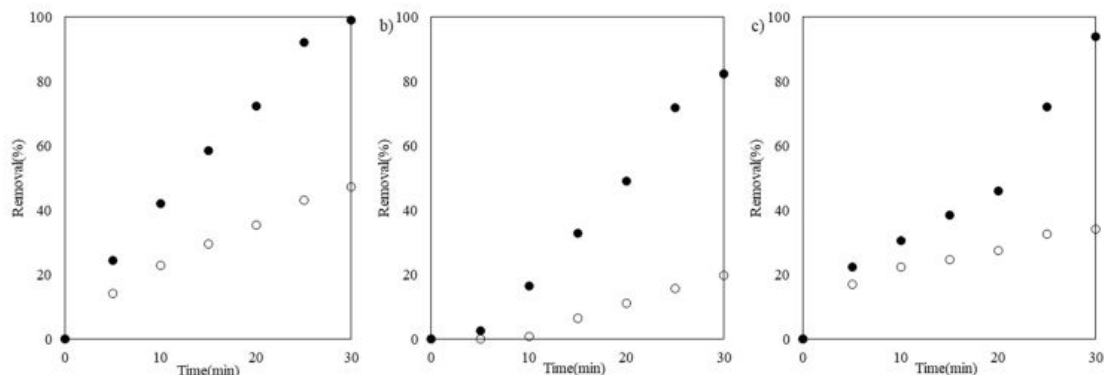


Fig. 4 Decreases on humic acid (Sigma) by different oxidants (UV wavelength 254 nm): a) UV<sub>254</sub> absorbance reduction, b) NPOC removal, c) SUVA<sub>254</sub> decrease (○ 0.1 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; ● 1 mM persulfate)

図1 フミン酸を対象にした場合の結果

た結合解離エネルギーの違いによって、ラジカル濃度が高くなり、フミン酸の分解率が高くなるものと考えられた。UV254 吸光度と NPOC の異なる減少傾向を考慮すると、芳香族部分が初期段階でフミン酸と反応し、より低分子の分解生成物を形成すると考えられる。次いでこれらの分解生成物が分解することで、NPOC の低下につながると考えられた(前ページ図 1、Yiming Fang and Hiroshi Sakai (2022) Use of an Ultraviolet Light activated Persulfate Process to Degrade Humic Substances: Effects of Wavelength and Persulfate Dose, Environmental Science and Pollution Research, 29, pp.9923-9931.より引用)。

次に、複数種類のアミノ酸を用い、それに対する過酸化水素処理と過硫酸塩処理について比較を行った。用いたアミノ酸は、消毒副生成物の前駆物質として既に知られている物質であり、健康リスクなどをもたらしうるものである。

このモデル有機物を対象にした検討の結果、過酸化水素と比較して、過硫酸塩は同じ紫外線照射量でより高い減少率と効率を示した。いくつかの系において、NPOC ベースで見た場合、過酸化水素処理では、完全な無機化に至らない一方で、過硫酸塩では完全な無機化ができることが分かった。また、3次元蛍光分析(3D-EEM)を用いて反応過程を分析したところ、過酸化水素処理と過硫酸塩処理では、異なる反応経路を經由している可能性が高いことが分かった(図 2、小野和樹、酒井宏治 (2021.3.10) 硫酸ラジカルを用いた有機物の促進酸化に関する研究、日本水環境学会、第 55 回日本水環境学会年会、p.482 より引用)。

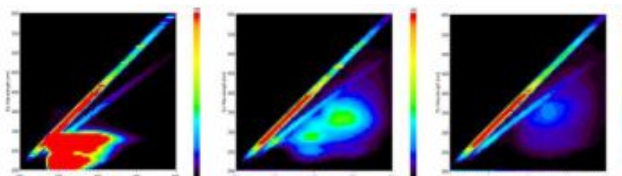


図-2 EEM 分析(Resorcinol, PS 1mM, 254nm, 左: 0min, 中央: 5min, 右: 10min, 蛍光強度: 0-100)

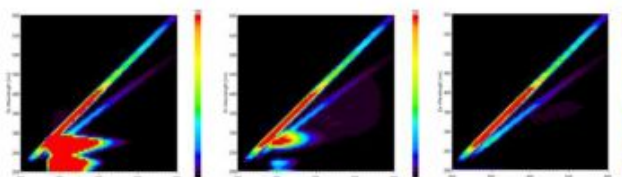


図-3 EEM 分析(Resorcinol, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1mM, 254nm, 左: 0min, 中央: 5min, 右: 10min, 蛍光強度: 0-100)

図 2 アミノ酸類を対象にした場合の結果  
(上段: 過硫酸塩処理、下段: 過酸化水素処理)

その他、各種染料を対象として実験を行い、過酸化水素と過硫酸塩で処理した場合を比較した。その結果、UV254 吸光度と NPOC の減少傾向には違いが見られ、吸光度については、初期段階で NPOC よりも減少率が大きかった。具体的な例として、図 3 に、染料として、DirR28、AR52、RO16 の 3 種類の代表的な染料を用いて、分解を行った結果を示す。このように、処理を行った場合には、分解がなされ、また染料によってその低下度合いが異なることから、硫酸ラジカルの影響度合いに違いがあることが分かった。

具体的な機構について考えられることとしては、過硫酸塩は、過酸化水素と比較した結合解離エネルギーの違いによって、ラジカル濃度が高くなり、分解率が高くなるものと考えられた。UV254 吸光度と NPOC の異なる減少傾向を考慮すると、芳香族部分が初期段階でフミン酸と反応し、より低分子の分解生成物を形成すると考えられる。次いでこれらの分解生成物が分解することで、NPOC の低下につながると考えられた。アミノ酸やその他の染料についても、同様の反応が生じ、その結果として分解効果に違いが見られることが分かった。

以上のように、本研究では、硫酸ラジカルが有する反応の選択性の高さと、それに由来する分解反応の効率性に着目し、浄水処理における健康リスク低減の見地から選択性の詳細を解明することを試みた。その結果、本研究で対象とする有機物分解において、過酸化水素処理と過硫酸塩処理を比較した結果、反応経路に違いが見られ、反応に選択性があることが分かった。

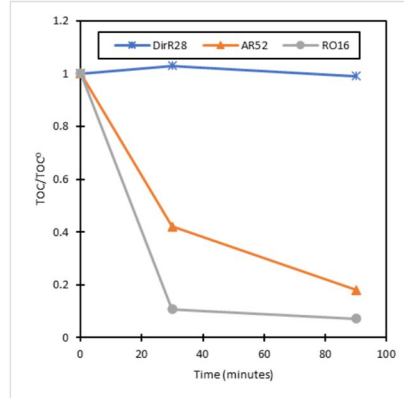
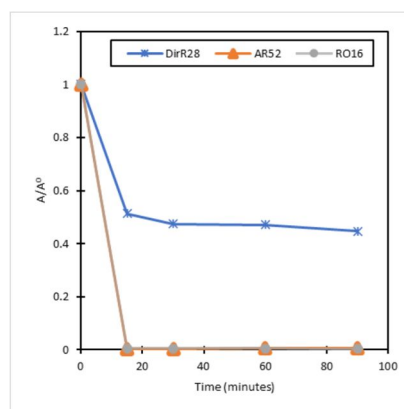


図 3 染料を対象にした場合の結果(上段: 最大吸光波長の吸光度、下段: NPOC)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ismail Guntur Adisurya, Sakai Hiroshi	4. 巻 291
2. 論文標題 Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (AOPs) for textile color removal	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemosphere	6. 最初と最後の頁 132906 ~ 132906
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chemosphere.2021.132906	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fang Yiming, Sakai Hiroshi	4. 巻 29
2. 論文標題 Use of an ultraviolet light-activated persulfate process to degrade humic substances: effects of wavelength and persulfate dose	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Environmental Science and Pollution Research	6. 最初と最後の頁 9923 ~ 9931
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11356-021-15392-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sakai Hiroshi, Song HangXiang, Goto Ryota	4. 巻 44
2. 論文標題 Degradation of Linear Alkylbenzene Sulfonate by UV/H2O2 Process	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Ozone: Science & Engineering	6. 最初と最後の頁 1~7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/01919512.2020.1805938	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 後藤遼太、酒井宏治
2. 発表標題 UV/H2O2及びUV/Na2S2O8を用いたLASの分解効果
3. 学会等名 第58回下水道研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石田啓介、酒井宏治
2. 発表標題 開発途上国を想定した生活排水に含まれるLASの UV/H2O2を用いた促進酸化処理の分解効果の検討
3. 学会等名 第58回環境工学研究フォーラム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小野和樹、酒井宏治
2. 発表標題 硫酸ラジカルを用いた有機物の促進酸化に関する研究
3. 学会等名 第55回日本水環境学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yiming Fang、Hiroshi Sakai
2. 発表標題 Use of Ultraviolet Light activated AOPs to Degrade Humic substances in reservoir
3. 学会等名 令和2年度全国水道研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yiming Fang, Hiroshi SAKAI
2. 発表標題 UV-activated Persulfate Process on the Degradation of Hydrophobic NOM with different UV Wavelength and Persulfate Dosage
3. 学会等名 第54回日本水環境学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 後藤遼太、酒井宏治
2. 発表標題 促進酸化処理を用いた炭素数別LASの分解反応及び水質との関係
3. 学会等名 第54回日本水環境学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroshi Sakai, Olivier Autin, Simon Parsons
2. 発表標題 Change in Haloacetic Acid Formation Potential during UV and UV/H2O2 Treatment of Model Organic Compounds
3. 学会等名 The 7th IWA Specialist Conference on Natural Organic Matter in Water (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroshi Sakai
2. 発表標題 UV-AOP Application into water treatment
3. 学会等名 Seoul Tokyo Forum (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------