

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 30 日現在

機関番号：16401  
 研究種目：挑戦的萌芽研究  
 研究期間：2011～2012  
 課題番号：23656332  
 研究課題名（和文） 磁気分離複合光触媒を用いた下水処理水中医薬品の太陽光活用型除去技術の開発  
 研究課題名（英文） Removal of pharmaceuticals in secondary effluent using magnetic particle containing TiO<sub>2</sub>-Zeolite composite catalyst under solar light  
 研究代表者  
 藤原 拓 (FUJIWARA TAKU)  
 高知大学・教育研究部自然科学系・教授  
 研究者番号：10314981

## 研究成果の概要（和文）：

高シリカ Y 型ゼオライト (HSZ-385) と酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) の複合材料を調製し、下水処理水中で複合材料は TiO<sub>2</sub> 単独の場合より効果的に医薬品スルファメタジン (SMT) を除去できることを示した。次に、磁気分離複合光触媒 (TiO<sub>2</sub>/HSZ-385/マグネタイト) を調製し、磁石での回収、HSZ-385 と同程度の吸着容量、模擬太陽光による光触媒分解を確認した。以上より、磁気分離複合光触媒の開発および処理性能評価を完了できた。

## 研究成果の概要（英文）：

We synthesized the TiO<sub>2</sub>-zeolite composites and applied them to the removal of sulfamethazine (SMT) in secondary effluent. The SMT was selectively adsorbed onto high-silica Y-type zeolite in the composites. Resultantly, the inhibitory effect of the coexisting materials was reduced, and the composites could remove SMT more effectively compared with TiO<sub>2</sub> alone in the secondary effluent. We also synthesized magnetic particle containing TiO<sub>2</sub>-Zeolite composite catalyst, and confirmed the recovery of the composites by a magnet, sufficient adsorption capacity equivalent to the HSZ-385, and photocatalytic decomposition of SMT under simulated solar light. Through these results, we evaluated the treatment performance of SMT by the developed composites.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム

キーワード：下水処理水、医薬品、酸化チタン、ゼオライト、磁性粒子、複合触媒

## 1. 研究開始当初の背景

近年、欧米諸国を中心に医薬品による水環境汚染が大きな問題として取り上げられ、日本でも種々の医薬品が河川水中および下水処理水中から検出されている。医薬品は特定の生理活性を持つように設計されており、水生生物への影響や耐性菌の出現などが懸念されるため、水の循環利用の観点からも適切な処理技術が求められている。

医薬品除去技術として従来開発されてき

た促進酸化やオゾン処理等の高度処理技術は、高い除去率が期待される反面、浄化に伴うコストの増大や CO<sub>2</sub> 排出の増大が懸念される。一方、農村地域での適用を想定して研究された人工池や人工湿地等の自然システムを活用した医薬品浄化技術については、温室効果ガスの排出抑制という利点を有するが、広い処理施設面積を必要とするため、都市部の下水処理場への導入は困難である。今後の低炭素社会において水環境保全と温室効果

ガス排出抑制を同時に実現するコベネフィットな水処理技術の開発が求められており、本研究では、太陽光を活用した磁気分離型複合光触媒による医薬品除去技術の開発を目指す。光触媒と吸着材、または光触媒と磁性粒子を複合した材料は既に報告されているが、これら3種類を複合した磁気分離型複合光触媒を合成することが本研究の斬新な点である。これにより、光触媒の欠点である夜間・降雨時等の活性低下（吸着による対象物質の捕捉）、吸着材の欠点である飽和吸着（光触媒分解による再生）、固液分離の問題を同時に解決する、全く新規の医薬品除去技術の開発が期待される。

## 2. 研究の目的

- (1) 磁気分離と微量化学物質の吸着・分解を同時に実現する、無機吸着材・光触媒・磁性粉末の複合材料を開発する。
- (2) 磁気分離型複合光触媒を活用した医薬品高度処理技術の設計・操作因子を確定する。

## 3. 研究の方法

### (1) 無機吸着材/光触媒/磁性粉末複合材料の開発

・TiO<sub>2</sub>/高シリカゼオライト複合材料の合成  
 医薬品除去を担う吸着材と光触媒の複合材料を合成し、合成の可否、合成材のキャラクタリゼーション、複合に伴う活性の変化を検証した。

### ・TiO<sub>2</sub>/高シリカゼオライト/マグネタイト複合材料の開発

吸着材・光触媒に磁性粒子を加えた三種複合材料を合成し、磁力による回収の可否、複合に伴う活性の変化を検証した。

### (2) 医薬品高度処理技術の設計・操作因子を確定

#### ・共存物質の影響調査

下水二次処理水を溶媒として用い、pHおよび共存物質がSMTの吸着、光触媒分解反応に及ぼす影響を評価した。

#### ・吸着-光触媒分解モデルの構築

TiO<sub>2</sub>およびゼオライトを単独で使用した際の反応速度定数や吸着速度定数、吸着平衡定数を基に、複合材料における反応のモデル化を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 無機吸着材/光触媒/磁性粉末複合材料の開発

#### ①TiO<sub>2</sub>/高シリカゼオライト複合材料の合成

高シリカゼオライト(HSZ-385、東ソー)を担体としてその表面にTiO<sub>2</sub>を合成した光触媒-吸着材複合材料を合成し、その吸着能および光触媒活性を評価した。ゼオライト粉末

の存在下でTiO<sub>2</sub>を合成し、TiO<sub>2</sub>ゼオライト複合材料を合成した。ゼオライトを含む水を、イソプロピルアルコールで希釈したチタニウムテトライソプロポキシドに加え、30分間攪拌した。生成物をろ過で回収し、純水で洗浄してから105℃で乾燥させ、TiO<sub>2</sub>/ゼオライト複合材料を得た。TiO<sub>2</sub>、ゼオライトの配合比は5:5とした。

得られた粒子をX線回折装置(XRD)および走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分析(SEM-EDS)で分析した。XRDの結果より、アナターゼ型のTiO<sub>2</sub>結晶のピークが確認された。また、SEM-EDSマッピングにおいて、隣接した粒子よりそれぞれチタンとケイ素の検出がみられたことから、TiO<sub>2</sub>とゼオライトが粒子レベルで複合されていることが明らかとなった。

#### ②TiO<sub>2</sub>/ゼオライト複合材料の吸着性能評価

ガラスバイアルに10 mg/LのSMT水溶液50 mL(SMT 0.5 mg)を入れ、pH 7に調整した。遮光下で複合材料粉末50 mgを加えて攪拌し、吸着性能を評価した。複合材料添加後、30分で吸着平衡に達し、水中のSMTの90%を除去可能であった。複合材料の添加量を変えて平衡吸着量を測定し(図1)、吸着等温線を作成したところ、Langmuir型の吸着を示すことが明らかとなった。また、吸着等温線より最大吸着容量を求め、純粋なゼオライトの値と比較した。その結果、最大吸着容量は105 mg-SMT/g-複合材料であった。複合材料に使用しているゼオライトHSZ-385の最大吸着容量が240 mg-SMT/g-ゼオライトであり、複合材料中のゼオライト含有量が約50%であることから、複合材料中でもゼオライトの吸着性能は維持されていた。低濃度条件(10 μg-SMT/L)における吸着性能を評価したところ、除去率は50%に低下したが、吸着平衡に達するまでの時間は同程度であった。

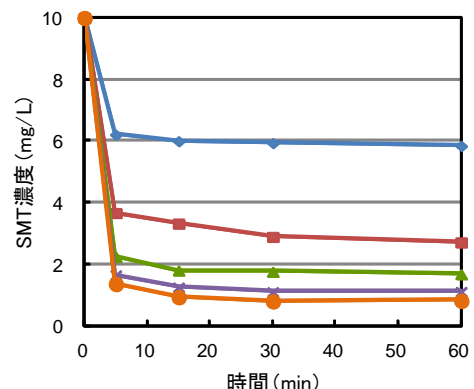


図1 TiO<sub>2</sub>/ゼオライト複合材料へのSMTの吸着：複合材料2 mg (◆), 4 mg (■), 6 mg (▲), 8 mg (×), 10 mg (●)

### ③酸化チタン/ゼオライト複合材料の光触媒活性評価

純水を用いて SMT 水溶液 (10 mg/L) を調製し、太陽光を想定したブラックライト (以下、UV と表記) の照射下における SMT の分解挙動を調査した。ガラスバイアルに 10 mg/L の SMT 水溶液 50 mL (SMT 0.5 mg) を入れ、pH 7 に調整した。UV 照射下 (1mW/cm<sup>2</sup>) で複合材料粉末 10 mg を加えて攪拌し、水中および複合材料中の SMT 量の経時変化を追跡した (図 2-a)。添加直後、複合材料中の SMT 量が急激に上昇し、主に吸着により水中から SMT が除去されたことが明らかとなった。その後、UV 照射に伴って複合材料中の SMT は減少していることから、複合材料中のゼオライトに吸着された SMT が、同じく複合材料中の TiO<sub>2</sub> 表面へと移行し、光触媒作用によって分解されたと考えられる。ゼオライトに吸着された SMT が分解されたことで吸着能が回復すると予想され、繰り返し使用が可能になると思われる。

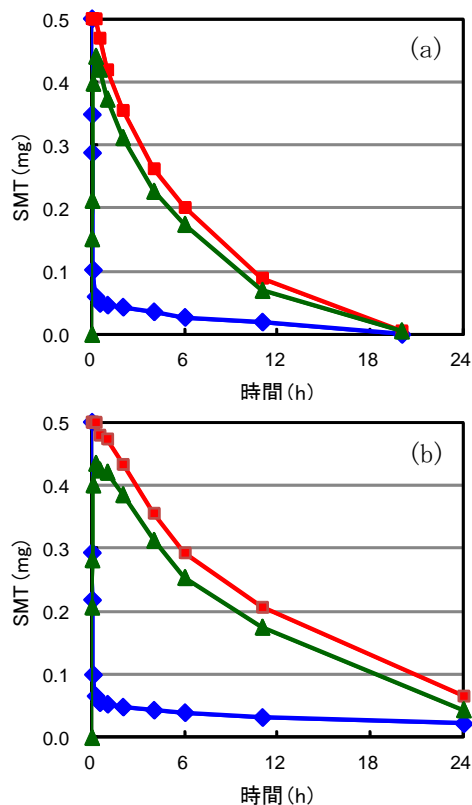


図 2 TiO<sub>2</sub>/ゼオライト複合材による純水中 (a) および二次処理水中の SMT の除去：水中 (◆)，複合材料中 (▲) および系内全体 (■) の SMT 量

### ④TiO<sub>2</sub>/ゼオライト/マグネタイト複合材料の合成

マグネタイトは既報に準じて合成した。Fe<sup>2+</sup> 1.85 mmol、Fe<sup>3+</sup> 3.70 mmol を含む水溶液

30 mL に、20% NH<sub>3</sub> 水溶液 10 mL を加えて激しく攪拌し、マグネタイト懸濁液を得た。次に、マグネタイトとゼオライトを含む水を、イソプロピルアルコールで希釈したチタニウムテトライソプロポキシドに加え、30 分間攪拌した。生成物をろ過で回収し、純水で洗浄してから 105°C で乾燥させ、TiO<sub>2</sub>/ゼオライト/マグネタイト複合材料 (以下、三種複合材料) を得た。TiO<sub>2</sub>、ゼオライト、マグネタイトの配合比は 5 : 5 : 1 とした。

図 3 に三種複合材料の外観を示す。複合材料は磁石により回収することが可能であった。SEM-EDS で分析したところ (図 3 下)、TiO<sub>2</sub>、ゼオライト、マグネタイトに起因するチタン、ケイ素、鉄の検出が確認され、三種の材料が複合されていることが明らかとなった。

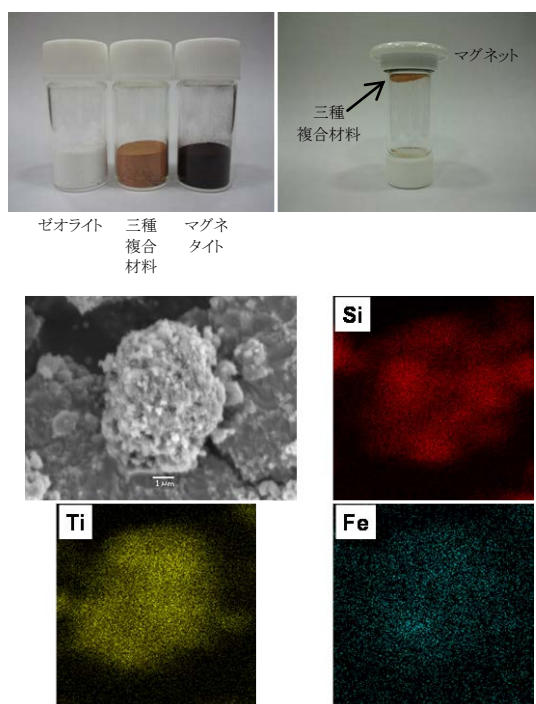


図 3 TiO<sub>2</sub>/ゼオライト/マグネタイト複合材料の外観 (上) と SEM-EDS 写真 (下)

### ⑤吸着材/光触媒/磁性粉末複合材料の性能評価

10 mg/L SMT 水溶液に三種複合材料粉末 50 mg を加え、UV (1 mW/cm<sup>2</sup>) を照射して吸着・光触媒活性を評価した。水中ならびに三種複合材料中に残存している SMT 量を定量し、除去性能を評価した。水中、複合材料中および系内全体の SMT 量の経時変化を図 4 に示す。三種複合材料の添加直後、複合材料中の SMT 量が急激に上昇しており、吸着によって水中から SMT が除去されていることが確認された。その後、UV 照射に伴って複合材料中の SMT 量は緩やかに減少しており、6 時間の UV 照射で約 75% の SMT が分解されていた。

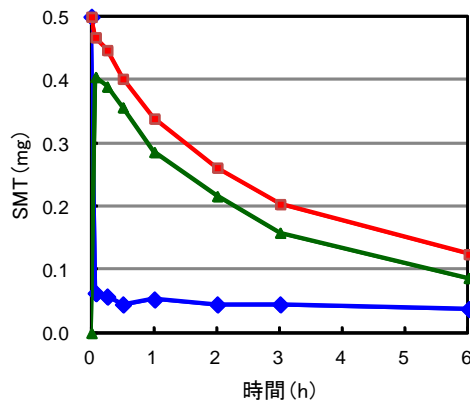


図 4 TiO<sub>2</sub>/ゼオライト/マグネタイト複合材料による SMT の除去：水中(◆)，複合材料中(▲)および系内全体(■)の SMT

(2) 医薬品高度処理技術の設計・操作因子の確定

① 共存物質存在下での TiO<sub>2</sub>/ゼオライト複合材料の吸着性能評価

共存物質が吸着性能に及ぼす影響を検討した。溶媒として純水および下水二次処理水を用いて SMT 水溶液 (10 mg, 10 μg-SMT/L) を作製し、イオンおよび溶存有機物の影響を評価した (図 5)。SMT 濃度が高い場合、純水と二次処理水との間で差はみられず、二次処理水中のイオンや有機物による影響を受けにくいことが明らかとなった。一方、SMT 濃度が低い場合、純水と比較して二次処理水で吸着率が若干低下したものの (63%→47%)、吸着速度に差はみられず、二次処理水中でも速やかな SMT の除去が可能であった。

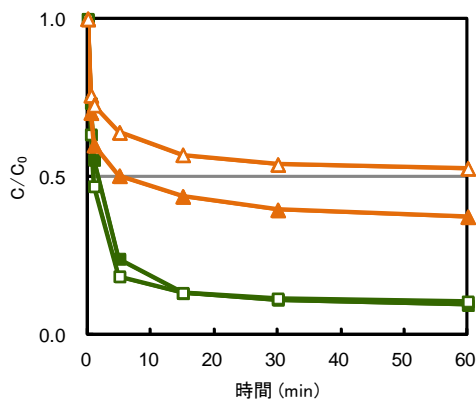


図 5 純水中(黒塗)および二次処理水中(白抜)での TiO<sub>2</sub>/ゼオライト複合材料による SMT の除去：初期濃度 10 μg/L (▲, △), 10 mg/L (■, □)

② 光触媒反応に対するイオン、有機物の影響評価

純水、二次処理水および二次処理水と同程度のイオンを含む水 (イオン含有水) を用

いて SMT 水溶液を調製し、水中のイオンや有機物が光触媒反応に及ぼす影響を評価した。各種溶媒を用いて調製した 10 μg/L SMT 水溶液に TiO<sub>2</sub> を加え、UV (1 mW/cm<sup>2</sup>) を照射した。SMT の減少速度を比較したところ、純水中で最も減少速度が大きく、次いでイオン含有水、二次処理水の順であった (図 6)。この結果より、光触媒反応は水中のイオンや有機物により大きく阻害されることが明らかとなった。

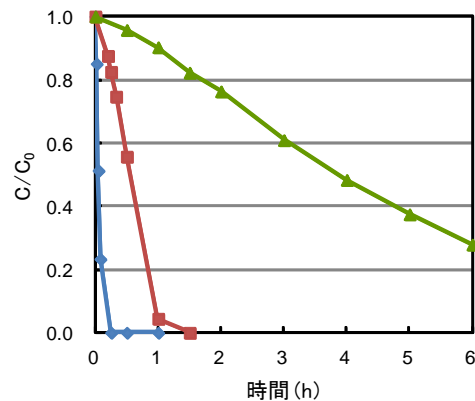


図 6 純水中(◆)イオン含有水中(■)および二次処理水中(▲)での TiO<sub>2</sub> による SMT の除去：初期濃度 10 μg/L

③ 共存物質存在下での TiO<sub>2</sub>/ゼオライト複合材料の光触媒活性評価

二次処理水中での SMT の挙動について調査した (図 2-b)。純水中と同様に、複合材料の添加直後に吸着による除去が起こり、UV 照射によって系内の SMT が徐々に減少していた。系内からの除去速度について、純水中よりやや劣るものの、TiO<sub>2</sub> 単独での使用と比較してイオンや有機物の影響は小さく、共存成分が多量に存在する中でも効率的に SMT を除去可能であることが示された。

④ 吸着-光触媒分解モデルの構築

4. (1) ②項の結果より、複合材料に対する SMT の吸脱着速度定数を求めた。さらに、複合材料に吸着しないスルファニル酸を SMT 類似化合物として用い、光触媒反応における反応速度定数を求めた。これらの定数を基に、吸着と光触媒反応のみが起こる反応モデルを構築し、実験結果と比較したところ、計算値以上に SMT が減少していたことから、吸着および光触媒分解以外の経路の存在が示唆された。そこで、使用する複合材料の量を変えて実験を行い、脱着した SMT の一部が複合材料上の TiO<sub>2</sub> により分解されると仮定した協奏モデルを作成した。協奏モデルを用いた計算結果より、吸着→分解反応で除去される SMT の割合を求めたところ、脱着する SMT の約 10%がこの反応により分解されていることが示唆された。

#### ⑤太陽光を活用した SMT の光触媒分解

本研究における最終的な目標として、光触媒分解の光源として太陽光の利用を想定している。そこで、太陽光を光源に用い、光触媒反応による SMT の分解について検討した。異なる太陽光の下で行った実験より、太陽光中の紫外線強度と分解反応速度定数との関係を調査したところ、両者には比例関係が認められた。そこで、太陽光中の紫外線強度を変数として反応速度定数を表し、太陽光強度が変化中での SMT の分解挙動を予測した。その結果、実験値と予測値はほぼ一致したため、太陽光中の紫外線強度を測定することで SMT の分解挙動を予測可能であることが示された。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- (1) Misaki Ito, Shuji Fukahori, Taku Fujiwara, Adsorptive removal and photocatalytic decomposition of sulfamethazine in secondary effluent using TiO<sub>2</sub>-zeolite composites, Environmental Science and Pollution Research, 査読あり, 2013, in press.  
(DOI: 10.1007/s11356-013-1707-9)

[学会発表] (計 2 件)

- (1) 深堀秀史、伊藤美早紀、藤原拓、磁性粒子複合触媒による抗菌剤スルファメタジンの除去、第 47 回日本水環境学会年会、2013 年 3 月 11 日～13 日、大阪市
- (2) Misaki ITO, Shuji FUKAHORI, Taku FUJIWARA, Adsorptive Removal and Photocatalytic Decomposition of Sulfamethazine in Secondary Effluent Using TiO<sub>2</sub>-Zeolite Composites, Water and Environment Technology Conference 2012, The University of Tokyo, 29-30, June, 2012, Tokyo, Japan

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

藤原 拓 (FUJIWARA TAKU)

高知大学・教育研究部自然科学系・教授

研究者番号：10314981

##### (2)研究分担者

深堀 秀史 (FUKAHORI SHUJI)

愛媛大学・農学部・助教

研究者番号：70617894

(3)連携研究者  
なし