

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：16401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630248

研究課題名(和文) 養殖排水中医薬品のオンサイト除去を実現する回転円板型促進酸化装置の開発と評価

研究課題名(英文) Development and evaluation of a rotating advanced oxidation contactor for in situ removal of pharmaceuticals in aquaculture wastewater

研究代表者

藤原 拓 (FUJIWARA, TAKU)

高知大学・自然科学系・教授

研究者番号：10314981

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：養殖排水中医薬品の処理技術として回転円板型促進酸化装置(RAOC)の開発を行った。ゾルゲル法により粉末状の酸化チタン/ゼオライト複合材を調製し、アユの養殖排水中でスルファモノメトキシ(SMM)の除去を行った結果、複合材料はSMMを吸着後に光触媒反応により分解し、養殖排水中での効率的な医薬品除去が可能であった。そこで、両機能性材料をシート状に成型し、円板に搭載したRAOCを作成した。RAOCにより純水中のSMMを吸着・分解可能であることを示すと同時に、除去特性のモデル化に成功した。また、共存物質が存在する養殖排水中でもSMMの吸着・分解が可能であったことから、RAOCの有用性が示された。

研究成果の概要(英文)：A novel rotating advanced oxidation contactor (RAOC) was developed for removing pharmaceuticals in aquaculture wastewater. Powdered TiO₂/zeolite composites were firstly synthesized by sol-gel method and applied for the removal of sulfamonomethoxine (SMM) in fresh aquaculture wastewater (FAWW). The composites adsorbed SMM and thereafter decomposed it by photocatalysis, indicating they can effectively remove SMM in FAWW. Then, the TiO₂-zeolite composite sheet was prepared and attached on both sides of a stainless steel disk. The disk was applied for a laboratory-scale rotating advanced oxidation contactor. The top half of the disk exposed to air was irradiated with ultraviolet irradiation, while the bottom half was submerged in water for adsorption. The SMM in distilled water was effectively adsorbed and decomposed by the RAOC, and mathematical model for the reaction was developed. In addition, the RAOC successfully removed SMM even in FAWW containing various coexisting materials.

研究分野：用排水システム

キーワード：養殖排水 医薬品 回転円板型促進酸化装置

1. 研究開始当初の背景

近年、ヒトおよび動物用医薬品による水環境汚染が明らかとなり、水生生物への影響や耐性菌の出現が危惧されている。医薬品はその一部が代謝されてし尿とともに体外へ排泄されることから、下水処理施設における処理特性の調査、促進酸化、オゾン処理等の高度処理技術の開発が、国内外で多数報告されている。一方、有機物、塩類等の共存物質濃度が高い廃水中での医薬品処理は困難であり、養豚廃水中の抗菌剤を促進酸化処理した研究やフェントン反応により処理した研究等、限られている。水産用医薬品は動物用医薬品の一種であり、経口投与方法、薬漬法、注射法により使用されるが、ほとんどは餌に混合して経口投与され、吸収されなかった医薬品が糞尿として排出される。養殖施設の水域における薬剤耐性遺伝子の出現が報告されていることから、養殖排水中医薬品の処理技術の開発は喫緊の課題であるが、研究事例は見当たらない。処理技術の開発に際しては、現場への適用性を考慮すると維持管理の費用や労力の少ない、オンサイトでの持続型処理システムの開発が望まれる。このような持続型処理システムとしては下水処理水を対象とした人工湿地等の自然システムを活用した医薬品浄化技術が検討されているが、広大な処理面積を有するという問題がある。

養殖排水中医薬品の処理技術に関しては研究事例が見当たらないのが現状であり、現場への適用性を考慮すると大規模な廃水処理施設の建設や、従来の促進酸化処理・オゾン処理等の維持管理費用の高価な高度処理技術の適用は非現実的である。また、多量の養殖廃水を処理することを考慮すれば、定期的な吸着材の交換が必要となる吸着塔などによる処理も困難である。処理技術の開発に際しては養殖排水中の共存物質の影響についても検討する必要がある。

2. 研究の目的

- (1) 吸着や光触媒分解に影響する可能性がある養殖排水中のイオンや有機物量、また、養殖排水に含まれる医薬品の濃度を明らかにする。
- (2) 養殖で用いられる代表的な医薬品を吸着する吸着材を見出す。
- (3) 養殖排水中のイオンや有機物が吸着や光触媒分解に及ぼす影響を明らかにする。
- (4) 回転円板型促進酸化装置を用いた際の医薬品の除去挙動を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 養殖排水の組成と医薬品濃度の調査

代表的な淡水養殖魚であるアユを飼育し、養殖に用いる原水および排水に含まれるイオン濃度、有機物量を測定する。また、飼料中に所定量の医薬品を混合し、これを給餌した際の排水中医薬品濃度の経時変化を調査する。

(2) 吸着材の選定

ビブリオ病および連鎖球菌症に使用されるスルファモノメトキシシン (SMM) とテトラサイクリン (TC) を対象とし、これらを吸着可能な吸着材を見出す。

(3) 光触媒分解挙動の調査

純水中または養殖排水中で光触媒分解試験を行い、水中のイオンや有機物が医薬品の除去に与える影響を調査する。また、LC/MS/MS を用いて医薬品の分解生成物の構造を推定し、分解経路を把握する。

(4) 吸着材/光触媒複合材料の調製と性能評価

吸着材と光触媒の複合材料を合成し、医薬品の除去に適用する。また、シート状複合材を回転円板型装置に搭載し、医薬品の除去に適用する。

4. 研究成果

(1) 養殖排水の組成と医薬品濃度の調査

代表的な淡水養殖魚であるアユを調査対象種として選定し、アユ 10 匹を地下水かけ流しにより水槽 (完全混合槽、容積 200L、水理学的滞留時間 17.7 分) で養殖した。ビブリオ病に使用する SMM 0.06 g 含む餌を水槽内に投入し、給餌後 480 分まで養殖排水を採取した。排水中の SMM 濃度は標準添加法により LC/MS/MS で定量した。同時に、養殖排水中のイオン濃度および有機物量の経時変化を測定した。測定結果を図 1 および 2 に示す。

給餌後すぐに SMM 濃度が上昇し、最大で 100 $\mu\text{g/L}$ に達した。SMM は飼料とともにアユに摂取され、それから水中に排出されると予想していたが、SMM 濃度の経時変化より、SMM はアユに摂取される前に相当量が餌から溶け出し、槽外へ排出されたと考えられる。SMM と同時に溶存有機体炭素濃度も上昇したが、これは餌に由来する有機物に由来すると考えられる。溶存有機体炭素濃度およびイオン濃度とも、給餌時以外の大きな濃度変化は見られなかった。

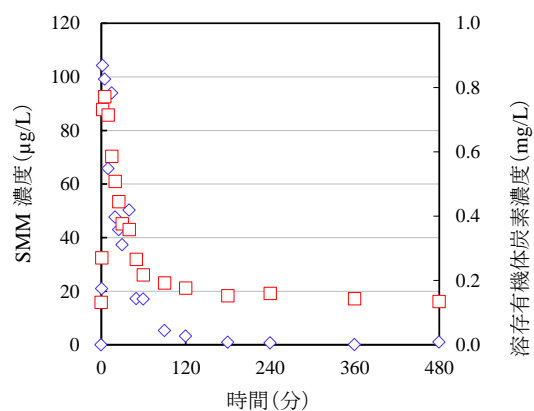


図1 給餌後の養殖排水中のSMM濃度(◇)と溶存有機体炭素濃度(□)

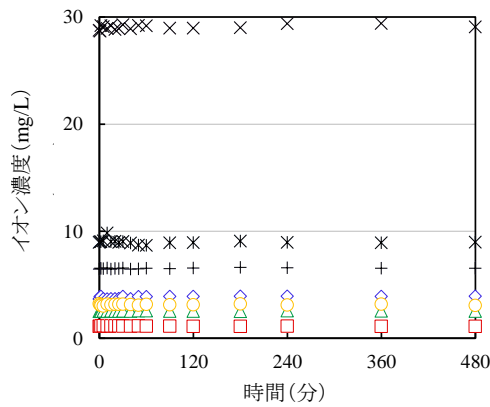


図2 給餌後の養殖排水中のイオン濃度:Na⁺(◇)、K⁺(□)、Mg²⁺(△)、Ca²⁺(×)、Cl⁻(*)、NO₃⁻(○)、SO₄²⁻(+)

(2) 吸着材の選定

SMM と TC の除去に適した吸着材の選定を行った。SMM に関しては、既往研究においてサルファ剤の吸着が確認されていた高シリカ型ゼオライト HSZ-385 を用いたところ、吸着による速やかな除去が確認された(データ未掲載)。

親水性の TC に対して、シリカ/アルミナ比が低い親水型ゼオライトへの吸着特性を把握するとともに、吸着性能の向上を目的として、ゼオライトへの金属イオンの置換を検討した。親水性の X 型ゼオライトを水に分散させ、pH を 9 まで低下させてからコバルト (Co)、銅 (Cu)、マンガン (Mn)、ニッケル (Ni)、亜鉛 (Zn) イオンを含む水溶液を加えて 1 時間攪拌し、金属イオン置換ゼオライトを調製した。金属イオンの置換量は 1 mmol/g-ゼオライトとした。ろ過で回収した金属イオン置換ゼオライトを超純水で洗浄してから乾燥させ、TC の吸着試験に用いた。

pH 7 に調整した 10 mg/L TC 水溶液にゼオライトを加え (0.2 g-ゼオライト/L)、TC 濃度の経時変化を追跡した (図 3)。未処理のゼオライトと比較して、イオン置換ゼオライトの中で、Cu 置換ゼオライトでは TC の吸着量が向上しており、特異的な相互作用があることが明らかとなった。

次に、TC の脱着試験を実施した。吸着試験を実施した TC 水溶液からゼオライトを回収し、超純水中に投入して脱着した TC 量を測定した。いずれのゼオライトからも TC の

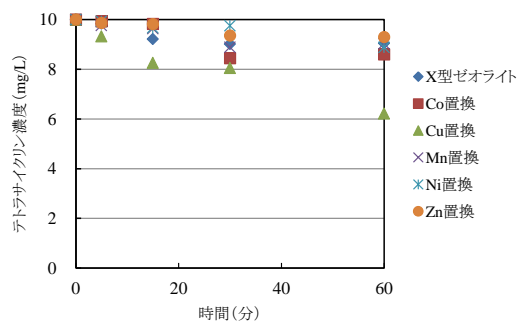


図3 金属イオン置換ゼオライトへの TC の吸着

脱着は確認されず、ゼオライト X 型ならびに金属イオン置換ゼオライトへの TC の吸着が不可逆的であることが明らかとなった。

(3) 光触媒分解挙動の調査

ゾルゲル法により合成した酸化チタンを用いて SMM の光触媒分解を行い、生成した分解生成物の構造を LC/MS/MS 分析より推定した。これまでに報告のあった芳香環の水酸化反応やスルホンアミド基の解離に加えて、ピリミジン環のメトキシ基の水酸基への置換反応が起こっていると推測された。また、SMM の光触媒分解では報告のないスルファニルアミドの生成も確認された。

次に、養殖排水中で SMM 分解試験を行い、溶存有機体炭素およびイオンが SMM の光触媒分解に与える影響を調査した (図 4)。淡水養殖排水の pH を想定し pH は 7.5 に調整し、UVA (主波長 365nm、平均照射強度 1 mW/cm²) を照射した。純水中と比較して、養殖排水中では SMM の分解速度がやや低下していた。主要な分解生成物である SMM 一水酸化物の生成に関しても、純水中では処理開始後 2 分で最大量に達しているが、養殖排水中では最大量に達するまで 10 分を要していた。SMM 濃度 (100 μg/L) に対して養殖排水中の溶存有機体濃度が 830 μg-C/L と高く、これら共存する有機物による反応阻害が起こったためと考えられる。

(4) 吸着材/光触媒複合材料の調製と性能評価

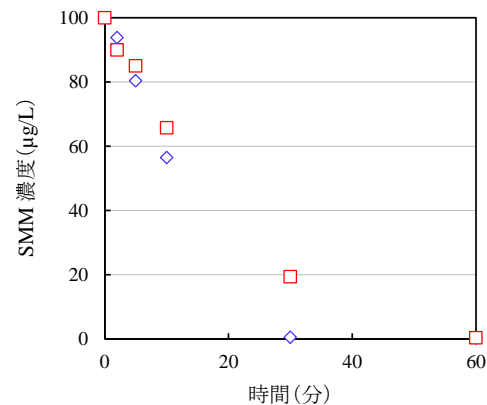


図4 純水中(◇)および養殖排水中(□)での SMM の分解挙動

① 粉末状酸化チタン/ゼオライト複合材による処理

ゾルゲル法によりゼオライト上に酸化チタンを合成した酸化チタン/ゼオライト複合材を調製し、SMM の除去に用いた。初めに、純水中と養殖排水中の SMM に対して吸着試験を行い、吸着速度を比較したところ、共存物質による吸着阻害は無いことが明らかとなった (データ未掲載)。

次に、UVA を照射し、吸着分解試験を行った。水相中、複合材料中および系内の SMM 量を図 5 に示す。SMM は処理時間 30 分で完全に分解された。複合材中の酸化チタンは

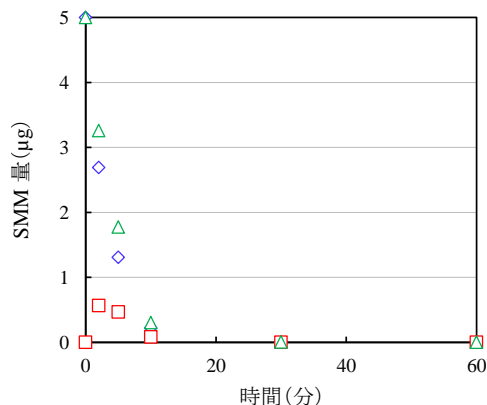


図5 酸化チタン/ゼオライト複合材による養殖排水中のSMMの吸着分解:水中(◇)、シート中(□)および系内全体(△)のSMM量

水相中のSMMの直接酸化反応に加え、ゼオライトから脱着されたSMMの分解反応に寄与する。pH 7.5でSMMの吸着実験を行ったところ、処理時間60分で約20%の吸着率にとどまったことから、pH 7.5におけるSMM分解反応ではゼオライトを経由しない直接酸化反応が支配的であると考えられる。複合材中SMM量の減少が確認されたことから、複合材料は吸着および分解を繰り返すことができ、淡水養殖排水中での効率的な医薬品除去を可能にすると期待される。

② 回転円板型促進酸化装置による処理とモデル化

酸化チタン/ゼオライト複合材による効率的なSMMの除去が確認されたため、両機能性材料を抄紙技術を用いてシート状に成型し、回転円板装置に搭載した。装置の外観を図6に示す。TiO₂ (Degussa P25)と高シリカ型ゼオライトを複合したシートを直径24 cmのステンレス製円板表面に固定し、容積2 Lのステンレス製の容器に半水没状態で設置した。円板を10 rpmで回転させ、気相部のみをUVA (主波長365 nm、平均照射強度1 mW/cm²)を照射した。所定時間処理後、水中のSMM濃度をHPLCで測定した。また、シート内のSMM量について、円板からシ

酸化チタン-ゼオライト複合シート(φ24 cm)

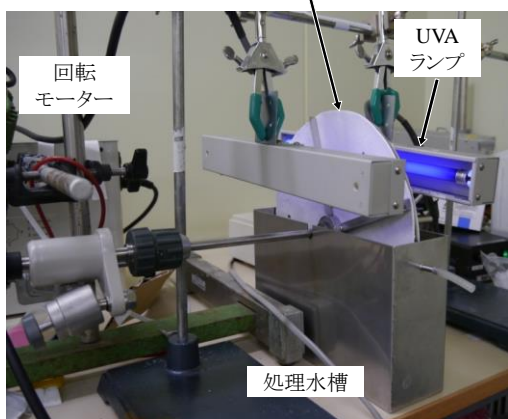


図6 回転円板型促進酸化装置の外観

ト(1 cm²)を切り取り、水酸化ナトリウム水溶液(pH 12、2.2 mL)に浸漬してシート中のSMMを脱着させることで定量した。シートへの吸着を評価する場合は、複合シートをUV非照射下で使用した。また、分解速度定数の算出のために、HSZ-385の代わりにSMMを吸着しないゼオライトF-9を複合したシートを用いた

純水中のSMMを回転円板型促進酸化装置で処理した際のSMMの挙動を図7に示す。粉末状の複合材と同様に、処理開始直後に吸着による水中のSMM濃度の低下とシート中へのSMMの蓄積が見られたが、UVA照射に伴って、シート中のSMM量は減少した。これは、円板を半水没条件で回転させることにより、液相部でシート状の複合触媒が医薬品を選択的に吸着除去し、気相部で吸着した医薬品の光触媒反応が進行したためである。高シリカ型ゼオライトの選択的吸着能、シート成型および複合化技術、さらに回転円板装置の利点を活かすことで、光触媒を用いる際の透過光減衰や処理後の粉末材料の固液分離、処理対象水中の共存物質による光触媒反応および吸着への阻害を一挙に解決することが可能となった。また、UVA照射によってシート中のSMMが減少していることから、吸着能の回復と連続的な使用が期待できる。

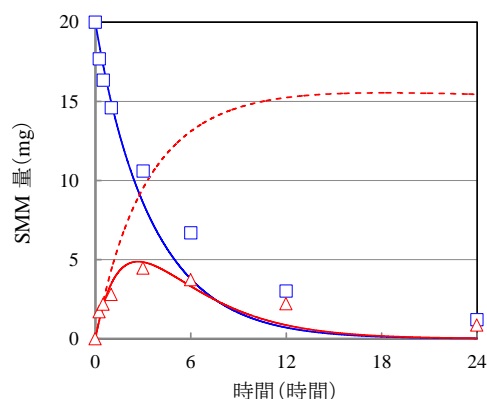


図7 回転円板型促進酸化装置で処理した場合のSMM量の経時変化:水中のSMM実測値(□)、水中のSMM計算値(青実線)、シート中のSMM実測値(△)、シート中のSMM $k_{p2}=0$ (赤点線)、 $k_{p2}=1.8 \times 10^{-4}$ (1/sec)(赤実線)

次に、回転円板型促進装置におけるSMM除去をモデル化した。液相および気相で想定される反応について、以下に示す4つの反応を想定したモデルを構築した(図8)。

- ① 気相シート表面の水膜中での吸脱着反応
- ② 気相シート表面の水膜中での光触媒分解反応
- ③ シートに吸着したSMMの光触媒分解反応
- ④ 液相中での吸脱着反応

なお、シートへの吸着量は単位面積あたりのSMM量(単位: mg/cm²)とする。①と④の吸脱着について、吸着試験よりLangmuir型吸着等温線を作成して吸脱着定数を求めたところ、吸着定数 $k_{ad}=1.5 \times 10^{-6}$ (L/mg/sec)、脱

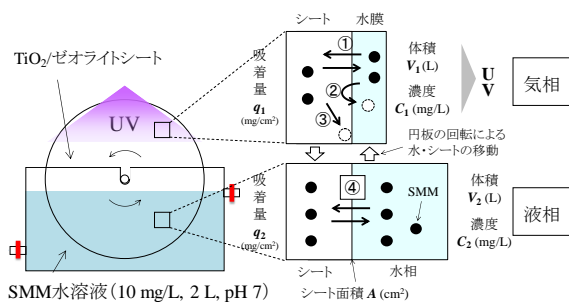


図8 回転円板型促進酸化装置の模式図と想定される反応

着定数 $k_{de} = 3.2 \times 10^{-6}$ (1/sec) の値を得た。②の光触媒反応に関して、擬一次反応として分解速度定数を求めたところ、 $k_{p1} = 7.0 \times 10^{-3}$ (1/sec) の値を得た。

各反応速度定数の値を基に、円板の回転に伴う水およびシートの移動を考慮したモデルを構築した。

$$\frac{dq_1}{dt} = k_{ad} \cdot C_1 \cdot (q_m - q_1) - k_{de} \cdot q_1 - k_{p2} \cdot q_1 \quad (1)$$

$$\frac{dC_1}{dt} = -(A/V_1) \{ k_{ad} \cdot C_1 \cdot (q_m - q_1) - k_{de} \cdot q_1 \} - k_{p1} \cdot C_1 \quad (2)$$

$$\frac{dq_2}{dt} = k_{ad} \cdot C_2 \cdot (q_m - q_2) - k_{de} \cdot q_2 \quad (3)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = -(A/V_2) \{ k_{ad} \cdot C_2 \cdot (q_m - q_2) - k_{de} \cdot q_2 \} \quad (4)$$

③の反応速度 $v_{\text{③}}$ について、シート中の SMM 吸着量 q_1 と分解速度定数 k_{p2} (1/sec) を用いて、 $v_{\text{③}} = k_{p2} \cdot q_1$ とした (式 (1))。なお、この反応が起きないと仮定し ($k_{p2} = 0$)、液相および気相シート表面における光触媒反応と、水中の吸脱着のみを設定して SMM 量の経時変化を計算したところ、実験値と大幅に乖離していた (図7 赤点線)。そこで、式 (1) ~ (4) より、系内の水中およびシート中の SMM 量を算出し、実験値に合う k_{p2} の値を求めたところ $k_{p2} = 1.8 \times 10^{-4}$ (1/sec) であり、上記モデルを用いることで水中およびシート中の SMM の挙動を表すことが可能であった。

最後に、養殖排水に含まれる SMM を回転円板型促進酸化装置で処理し、SMM の分解挙動を調査した (図9)。純水を用いた試験 (図

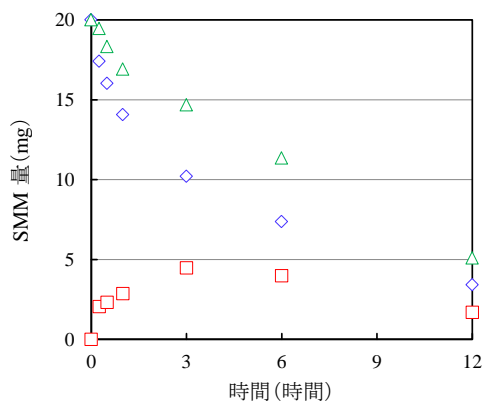


図9 回転円板型促進酸化装置で処理した際の養殖排水中の SMM 量: 水中 (◇)、シート中 (□) および系内全体 (△) の SMM 量

7) と同様に、処理開始直後に吸着による水中の SMM 濃度の低下とシート中への SMM の蓄積が見られたが、UVA 照射に伴って、シート中の SMM 量は減少した。以上の結果より、回転円板型促進酸化装置を用いることで、養殖排水中の SMM を除去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 0 件)

[学会発表] (計 3 件)

1. 深堀秀史、野村洋平、藤原拓、酸化チタン/ゼオライト複合型回転円板装置によるサルファ系抗菌剤除去機構のモデル化、第 50 回水環境学会年会、2016 年 3 月 16-18 日、徳島
2. 野村洋平、深堀秀史、深田陽久、藤原拓、ゼオライト/酸化チタン複合材料を用いた淡水養殖排水中の医薬品除去、第 50 回水環境学会年会、2016 年 3 月 16-18 日、徳島
3. 深堀秀史、藤原拓、抄紙技術による光触媒/吸着材複合シートの調製と水中のサルファ系抗菌剤除去への適用、第 66 回日本木材学会大会、紙パルプ・セルロース・ヘミセルロース部門 企画講演、2016 年 3 月 27-29 日、名古屋

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

なし

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

深田 陽久 (FUKADA HARUHISA)
高知大学教育研究部自然科学系・准教授
研究者番号：10380304

深堀 秀史 (FUKAHORI SHUJI)
愛媛大学社会連携推進機構紙産業イノベーションセンター・講師
研究者番号：70617894

(3) 連携研究者

なし