

第Ⅲ章 「可視光応答型光触媒反応を用いた有害物質分解に関する研究」

石垣智基・浅野昌弘（龍谷大学理工学部環境ソリューション工学科）
山田正人・成岡朋弘（(独)国立環境研究所 循環型社会・廃棄物研究センター）

・・・・・・太陽光を利用した可視光応答型光触媒反応による浸出水中的の 微量有害有機物分解に関する研究・・・・・・

はじめに

廃棄物最終処分場浸出水(以下、浸出水と称す)の処理に際しては、放流水質の改善、有害成分の除去に加えて長期的な水処理コストの抑制が求められている。本研究においては、可視光応答型光触媒を利用した浸出水の処理技術の開発をめざして、上述の課題解決をはかることを目的としている。本サブテーマでは特に、浸出水中に含まれる難分解性微量有害化学物質の除去効果を検証することが求められている。昨年度は、近年より問題視されている親水性の高い微量有害化学物質である 1,4-ジオキサン(図-1)、パーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS, 図-2)、ならびにパーフルオロオクタン酸(PFOA, 図-3)、エチレングリコール、ビスフェノール A (BPA, 図-4)を対象に、浸出水中におけるこれらの化学物質の分析方法に関する検討を行い、概ね分析方法を確立するに至った。本年度は、光触媒による水中の 1,4-ジオキサン等の微量有害化学物質の分解に関する検討を行うべく、紫外光を光源とした紫外光応答型光触媒による模擬排水中の PFOS、PFOA、BPA の分解、ならびに浸出水中の 1,4-ジオキサン、BPA、PFOS、PFOA の分解を試みた。本報告においては、これらの実験結果について示すこととする。

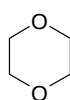


図1 1,4-ジオキサンの化学構造式

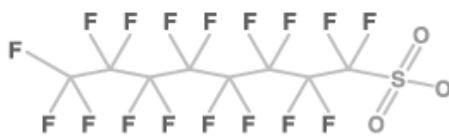


図2 PFOS の化学構造式



図3 PFOA の化学構造式

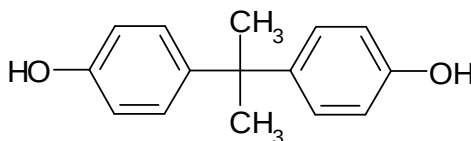


図4 BPA の化学構造式

実験ならびに分析方法

1) 有害有機化学物質の添加回収実験

実験に用いた試料の詳細を表1に示す。1,4-ジオキサン添加回収実験用の試料として、次の3種類(試料A,B,C)を用意した。試料Aについては、浸出水200 m³/中に内部標準物質[1,4-ジオキサン-d8(和光純薬社製)]が終濃度にして0.10 mg/lとなる様、調製した。また試料Bおよび試料Cは、先と同量の浸出水中に1,4-ジオキサンが終濃度にしてそれぞれ0.05, 0.10 mg/l、ならびに1,4-ジオキサン-d8が0.10 mg/lとなる様、調製した。また、PFOS、PFOA添加回収実験用の試料としては、次の3種類(試料D,E,F)を用意した。試料D、および試料Eについては、先と同様の浸出水をそれぞれ100 m³/を用いた。また、試料Fについては、先と同量の浸出水中にPFOSおよびPFOA(東京化成工業社製)がそれぞれ終濃度にして0.05 mg/lとなる様、調製した。一方、エチレングリコール添加回収実験用の試料としては、次の3種類(試料G,H,I)を用意した。試料Gについては、先と同様の浸出水100 m³/を用いた。また試料Hおよび試料Iについては、先と同量の浸出水中にエチレングリコールが終濃度にしてそれぞれ0.10, 0.19 mg/lとなる様、調製した。試料A-C中の1,4-ジオキサンの分析においては、Sep-Pac カートリッジ(Waters 社製 Sep-Pac PS-2, AC-2)を用いた固相抽出法による同試料の前処理を行い、同処理により得られた試料を分析用試料として、水素炎検出器付ガスクロマトグラフ(GC-FID ; 島津製作所社製 GC-14BPF)へ供した。具体的な手順としては次の通りである。まず、アセトンおよびメタノール(いずれも和光純薬社製)によってコンディショニングされたS1) Sep-Pac PS-2、Sep-Pac AC-2を直列に繋いだ状態の下でSep-Pac PS-2側から試料A-Cを通水し、その後Sep-Pac PS-2を取り外し、Sep-Pac AC-2に濃縮された1,4-ジオキサンをアセトンによりバックフラッシュ溶出させた。次に、溶出アセトン試料に対して窒素ガス吹付けにより6 m³/まで濃縮し、得られた試料をGC-FID分析へ供した。

表-1 添加回収実験において用いた試料一覧

試料の種類	調製内容	浸出水量(ml)	目的
試料A	1,4-ジオキサン-d8の終濃度が0.10mg/l	200	実測値の測定
試料B	1,4-ジオキサンの終濃度が0.050mg/l、 1,4-ジオキサン-d8の終濃度が0.10mg/l	200	添加回収成績評価
試料C	1,4-ジオキサンの終濃度が0.10mg/l、 1,4-ジオキサン-d8の終濃度が0.10mg/l	200	添加回収成績評価
試料D	特になし	100	実測値の測定
試料E	特になし	100	実測値の測定
試料F	PFOSの終濃度が0.050mg/l、 PFOAの終濃度が0.050mg/l	100	添加回収成績評価
試料G	特になし	100	実測値の測定
試料H	エチレングリコールの終濃度が0.10mg/l	100	添加回収成績評価
試料I	エチレングリコールの終濃度が0.19mg/l	100	添加回収成績評価

(注)

試料Eについては、冷凍状態にあった浸出水を解凍したものを用いた。

また、試料D-F中のPFOS、PFOAの分析に際しては、Sep-Pac カートリッジ(Oasis 社製 Oasis WAX)を用いた固相抽出法による同試料の前処理をまず行い、同処理により得られた試料を分析試料として、液体クロマトグラフ質量分析装置(LCMS ; Agilent Technology 社製 LC-MSD)へ供した。具体的な手順としては次の通りとなる。まず、試料中のPFOS、PFOAの溶解性を上げるべく、あらかじめ蟻酸(ナカライテスク社製 特級試薬)ならびにメタノールを試料 D-F へ添加し、これらを Sep-Pac Oasis Wax へ通水し、Sep-Pac Oasis Wax に濃縮されたPFOS、PFOAを1%アンモニア水/メタノール(v/v=1/99)混合溶液により溶出させた。次に、混合溶液試料に対して窒素ガス吹付けにより1 m/まで濃縮し、得られた試料をLCMS分析に供した。

一方、試料G-I中のエチレングリコールの分析に際しては、Sep-Pac カートリッジ(Waters 社製 Sep-Pac PS-2)を用いた固相抽出法による同試料の前処理を行い、同処理により得られた試料を分析用試料として、GC-FID へ供した。具体的な手順としては次の通りである。まず、メタノール(和光純薬社製)および超純水によってコンディショニングされた Sep-Pac PS-2 へ試料G-Iを通水し、通水した固相を超純水によって洗浄の後、窒素ガス吹付けを行い、固相内部の水分を除去した。次に、固相に濃縮されたエチレングリコールをトルエン(和光純薬社製)によるバックフラッシュ溶出した。続いて、得られた溶出トルエン試料に対して再び窒素ガス吹付けを行い、極少量までトルエンが減少したことを確認の上、これらの試料を1 m/メタノールへ溶解させた。こうして得られた試料をエチレングリコール分析用の前処理試料とし、同試料をGC-FID分析へ供した。分析条件は併せて表2に示す。

表-2 測定条件一覧

機器名	測定条件
GC-FID (1,4-ジオキサン分析) キャリアーガス メイキャップガス 燃焼ガス カラム 昇温条件 注入口温度 検出器温度 注入量	GC-14BPF 高純度ヘリウム 高純度窒素 高純度水素、空気 DB-624 (30m × 0.32mmID, 3.5μm) 40°C(5分)→15°C/分→200°C(5分) 200°C 220°C 2μl
GC-FID (エチレングリコール分析) キャリアーガス メイキャップガス 燃焼ガス カラム 昇温条件 注入口温度 検出器温度 注入量	GC-14BPF 高純度ヘリウム 高純度窒素 高純度水素、空気 DB-Waxetr (50m × 0.32mmID, 1.0μm) 50°C(2分)→10°C/分→150°C→25°C/分→230°C 200°C 280°C 1.5μl
LC/MS (PFOS,PFOA分析) HPLC 移動相 流速 注入量	Agilent 1100 Series A: 10mM 酢酸アンモニウム溶液 B: アセトニトリル 40%B-15分-90%B(5分)-5分-40%B(5分) 0.25ml/分 4μl
MS スキャン方式 イオン化方式 モニターイオン	Agilent LC-MSD SL フルスキャン ESI-Negative PFOS([M-H] ⁺ : 499), PFOA([M-H] ⁺ : 413)

2) 紫外光応答型光触媒による水中の PFOS、PFOA の分解

本実験は、あくまで紫外光応答型光触媒による水中の PFOS、PFOA の分解について予備検討を行うべく、実施したものである。先ず、実験に用いた模擬排水であるが PFOS、PFOA を溶解させたメタノール試薬 (1000mg/l) をイオン交換水へ添加し、その際、PFOS、PFOA の濃度が終濃度にして 1.0mg/l となる様、調製した。次に、これらの試料水を 10ml/容の試験管 5 本へ、それぞれ 5ml/ずつ分取し、さらに同試験管へ紫外光応答型光触媒材料として、二酸化チタンが担持された光触媒シリカゲル HQC51 (新東 V セラックス社製: 粒度 3.3-4.0mm, 二酸化チタン担持率 20%(光触媒シリカゲル単位重量あたり)) を約 2g 添加した¹⁾。この場合、光触媒シリカゲルに担持する二酸化チタンの量は約 0.4g であり、これを試料水 5ml へ添加していることから、同水中の二酸化チタンの濃度は概ね 80 g/l となる。次に、試料水および光触媒シリカゲルが入ったこれら 5 本の試験管を密栓の上、暗箱内に据付けられたブラックライトブルーランプ (ナショナル社製: 15W, 光源波長 300-400nm) の下層 1cm に転倒させた状態で静置し、試験管の静置の完了と同時に、ランプを点灯し、分解実験を開始した。なお、ランプの点灯時間は 90 分とし、また、対象実験として、試料水ならびに光触媒シリカゲルが入った 10ml/容の試験管 5 本を別途用意し、これらを同時間、暗箱内に静置して

おいた。本実験における概念図を、図5に示しておいた。

図5 光触媒シリカゲルによる水中のPFOS, PFOA 分解実験 概念図

試料水中のPFOS、PFOAの分析に際しては、実験開始時、および開始後15、30、60、90分後に試験管からバスツールピペットにて採水したものを分析用の試料とし、同試料を直接、LC-MS分析に供した。

3) 粉末光触媒による模擬排水中のBPAの分解

前述した、PFOS、PFOAの分解実験と同様、光触媒による水中のBPAの分解についての予備検討も実施した。まず、実験に用いた模擬排水として、BPAを終濃度にして1.5 mg/lを溶解させたものを1L用意した。続いてこの模擬排水を有効容積1Lの遮光性反応容器へと移し、さらに粉末光触媒としてAMT-600(テイカ株式会社製)を約2.1g添加した。なお、種類の異なる粉末光触媒の使用による水中のBPAの分解に与える影響を検討すべく、別途、同濃度、量の模擬排水に、粉末光触媒TKP-102(テイカ株式会社製)を約1g添加したものも試料水として用意した。本実験において用いた光触媒の詳細を表3にまとめておく。

表3 本実験において用いた光触媒

	TiO ₂ 結晶形	TiO ₂ 結晶子径(nm)	比表面積(m ² /g)	特長など
AMT-600	アナタース	30	52	易分散性を有し、汎用用途に好適である。
TKP-102		15	110	アルデヒドガスに対し、非常に高い光触媒能を示す

次に、模擬排水および光触媒が入った遮光性反応容器の中央部分に内径30mmの石英管を挿入し、同管に低圧水銀ランプULO6DQ(ウシオ電機社製:6W, 光源主波長184.9, 253.7 nm)を設置した。続いて、この反応容器内部に攪拌子、エアーストーン、ならびに同容器外部に空気供給用のエアポンプを設置の後、同容器をマグネチックスターラー上部に据え付けた。実験は、マグネチックスターラーの移動後、エア供給(2L/min)および低圧水銀ランプ点灯を以って、開始とした。なお、ランプの点灯時間は36分間とした。本実験における概念図を、図6に示しておいた。

模擬排水中のBPAの分析に際しては、実験開始時、および開始後3、6、12、24、36分後に遮光性反応容器内部より、メスピペットにて5ml採水したものを分析用の試料とした。同試料はジエチルエーテルによる液液抽出を実施した後、LC-MS分析に供した。

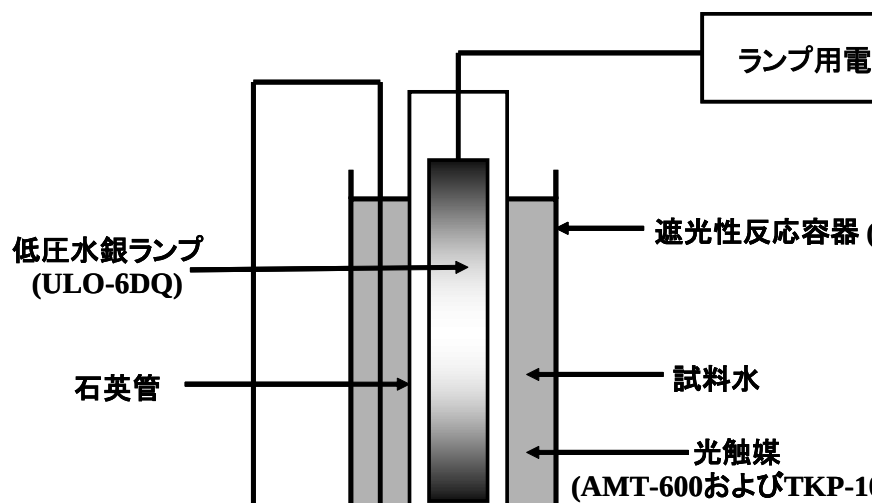


図6 粉末光触媒による水中のBPAの分解実験 概念図

4) 紫外光応答型光触媒による浸出水中の1,4-ジオキサン、BPAの分解

本実験は、紫外光応答型光触媒による浸出水中の1,4-ジオキサン、BPAの分解について検討を行うために実施したものである。実験においては、1,4-ジオキサン、BPAを浸出水[7-3区P-ピットろ過水]へ添加したものをを用いた。浸出水へ添加した1,4-ジオキサン、BPAについては、同水中における各化学物質の濃度が終濃度にして概ね1.0mg/lとなる様、調製した。次に、これらの浸出水を10ml容の試験管5本へそれぞれ5mlずつ分取し、さらに同試験管へ紫外光応答型光触媒材料として二酸化チタンが担持された光触媒シリカゲルHQC51を約2g添加した¹⁾。本実験においても、水中の二酸化チタンの濃度は概ね80 g/lとなる。次に、浸出水および光触媒シリカゲルが入ったこれら5本の試験管を密栓の上、暗箱内に据付けられたブラックライトブルーランプ(ナショナル社製：15W、光源波長300-400nm)の下層1cmに転倒させた状態で静置し、試験管の静置の完了と同時にランプを点灯し、分解実験を開始した。なお、ランプの点灯時間は90分(1,4-ジオキサン分解実験時)、30分(BPA分解実験時)とした。本実験において用いた実験装置の概念図は、先述の図5と同一である。

浸出水中の1,4-ジオキサンの分析に際しては、実験開始時、および開始後15、30、60、90分後に試験管からバスツールピペットにて採水したものを分析用の試料とした。分析用試料については、固相抽出による前処理操作の後、GC-FID分析へ供試した。

また、浸出水中のBPAの分析に際しては、実験開始時、および開始後5、10、20、30分後に試験管からバスツールピペットにて採水したものを分析用の試料とした。分析用試料については、ジエチルエーテルを用いた液液抽出による前処理操作の後、LC-MS分析へ供試した。

5) 可視光応答型光触媒による浸出水中の 1, 4-ジオキサン、BPA の分解

可視光応答型光触媒による浸出水中の 1, 4-ジオキサンの分解について、まずは、1, 4-ジオキサンをみの単純系における分解特性について評価を行なった。5cm×5cm の水槽に可視光応答型酸化チタン (4.5cm×4.5cm) を設置し、TOC として 100mg/L に調整したジオキサン溶液 (183mg/L) 25mL を試料として供した。水槽の上部には透明塩ビ板をして、415nm の可視光 LED ライトを 3.75W/m² および 7.4W/m² と 2 通りの照度で照射した。また、対照区として、酸化チタンを入れない試験区を設けた。

さらに、幅 28cm×奥行 28cm×深さ 2cm のガラス水槽に 4.5cm×4.5cm の可視光応答型酸化チタン光触媒を 36 枚 (6×6) 設置し (図 7)、1, 4-ジオキサンおよびエチレングリコールについてそれぞれ 173mg/L および 146mg/L に調整した水溶液を試料として供し、415nm の LED ライトを 7.4W/m² の照度で照射した。なお、この試験区では試料とした水溶液を水槽上限まで充填してヘッドスペースをなくして密栓した。また、対照区として、酸化チタン光触媒を入れない試験区を設けた。実験開始から 0 日、3 日、7 日、14 日、および 28 日経過時にそれぞれ試料を採取し、対象物質の濃度測定を行った。

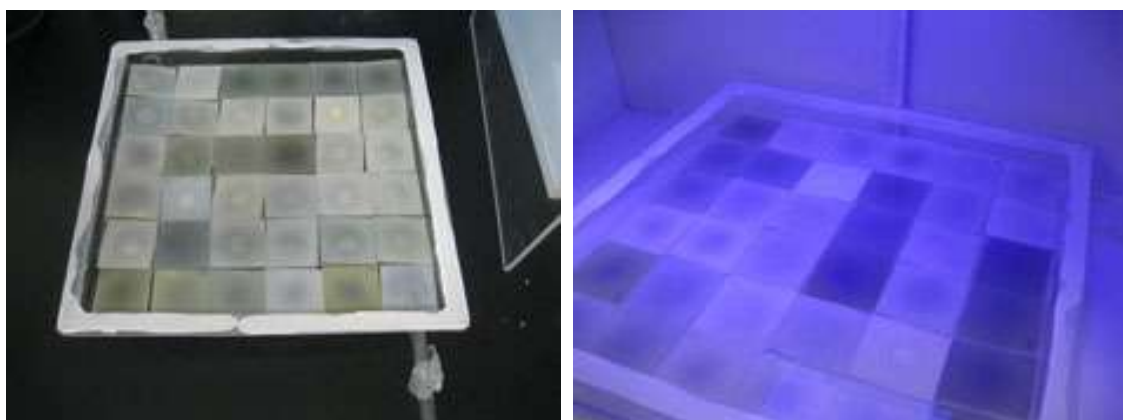


図 7 実験装置 (ガラス水槽：幅 28cm×奥行 28cm×深さ 2cm)

また、BPA、PFOS、および、PFOA については、それぞれを溶解させたメタノール試薬 (1000mg/L) を浸出水 100mL に対して、終濃度で 1.0 mg/L となるように調製したものを本実験における供試水として、可視光応答型光触媒 BM-V (株式会社バイオミミック製：無機系改良型二酸化チタン) を約 0.2g 担持した 100 mL 容のビーカーへ 50 mL 投入した。このビーカーを、暗室内に据え付けたバラストレス水銀ランプの下方へ、同ランプ先端と供試水液面との距離が 4.5cm となる様に設置して、ランプを点灯した。ランプの点灯時間は 45 分 (BPA) および 90 分 (PFOS、PFOA) とし、また、対象実験として、供試水 50 mL を投入した可視光応答型光触媒担持 100mL 容ビーカーを別途用意し、これらを同時間、暗室内に静置した。本実験の概念図を図 8 に示す。分解対象となる化学物質の挙動を把握するために、実験開始から終了に至る定時において試料水を採取して、対象物質の濃度測定を行った。

図 8 分解実験概念図

結果および考察

1) 有害有機化学物質の添加回収実験

1,4-ジオキサンを用いた添加回収実験の結果を表4に示す。浸出水に対し、あらかじめ1,4-ジオキサンを添加した試料Bおよび試料Cについては、同物質の回収率がそれぞれ110%(試料B)、89%(試料C)と、いずれも良好な結果が得られた。このことから、本手法を用いることにより、浸出水中に含有する1,4-ジオキサンを容易に検出できることが示唆された。また、試料Aは、試料Bおよび試料Cの調製の際に用いられた浸出水そのものであったが、同試料に対し本手法による分析を行ったところ、水中に含有する1,4-ジオキサン濃度はN.D.という結果になった。本結果に濃縮倍率(30倍)を乗じた値は、GC-FID分析における1,4-ジオキサンの検出下限濃度(0.63 mg/l)と同一であったことから、試料Aに含有する1,4-ジオキサンの検出濃度としては、妥当であったものと考えている。中西ら²⁾は自らの著書において、浸出水原水中より極微量の1,4-ジオキサン(検出濃度として0.082 $\mu\text{g/l}$)の存在を報告している。分析試験方法については、今度も検討していく必要があるが、既報と同程度の濃度レベルまでの分析には機器的な問題(例えばGC-FIDからGC/MSへの分析操作の移行など)や、前処理での濃縮が解決すべきポイントであり、現在用いている試料量(200 ml)よりも多量の試料水が必要になるものと考えられる。

表 4 1,4-ジオキサンの添加回収実験の結果

	添加濃度(mg/l)	分析値 (希釈試料) (mg/l)	検出濃度(mg/l)	回収率(%)
試料 A	-	ND	ND	-
試料 B	0.050	1.6	0.054	110
試料 C	0.10	2.7	0.089	89

*試料 A,B,C は固相抽出操作において 30 倍濃縮を行った

PFOS、PFOA を用いた添加回収実験の結果を表 5 に示す。浸出水に対しあらかじめ PFOS、PFOA を添加した試料 F については、同物質の回収率がそれぞれ 100%(PFOS)、100%(PFOA)であった。このことから、本手法を用いることにより、浸出水中の PFOS、PFOA が検出可能であることが示唆された。なお、PFOA の回収率が高かったことについては、同物質の固相抽出、あるいは分析操作中における外部からのコンタミネーションがその原因として考えられたが、現時点において、確証を得るには至っていない。LC/MS 分析における PFOS の検出下限濃度としては 0.015 mg/l、PFOA の検出下限濃度としては 0.050 mg/l であった。そこで、試料 F の調製の際に用いられた浸出水中に含有する PFOS、PFOA を把握すべく、保存状態が異なる試料 D および試料 E に対し本手法による分析を試みた。その結果、試料 D および試料 E における PFOS の含有濃度は N.D. であったが、PFOA については試料 D および試料 E において、それぞれ 0.0052 mg/l および 0.016 mg/l であった。浸出水中に含有する PFOS、PFOA 濃度に関する研究事例はほとんどないが、今後、分析対象とする浸出水中において、含有するとされる PFOS、PFOA の濃度レベルが試料 F のそれと同程度ということであれば、本手法により、充分分析が可能であるものと考えられた。

表 5 PFOS および PFOA 添加回収実験の結果（濃度：mg/l）

	PFOS				PFOA			
	添加濃度	分析値	試料濃度	回収率(%)	添加濃度	分析値	試料濃度	回収率(%)
試料 D	-	ND	ND	-	-	0.52	0.0052	-
試料 E	-	ND	ND	-	-	1.6	0.016	-
試料 F	0.050	4.9	0.049	100	0.050	5.2	0.052	100

*試料は固相抽出操作において 100 倍濃縮を行った

エチレングリコールを用いた添加回収実験の結果を表 6 に示す。あらかじめエチレングリコールを添加した試料 H および試料 I については、同物質の回収率がそれぞれ 72%、49% であった。先に報告した化学物質における実験結果と比較して、いずれの試料からのエチレングリコールの回収率の結果が悪かった。特に、試料 I からのエチレングリコールの回収率の結果が悪かったことについては、同試料に対する固相抽出時における操作のまずさがあったのではないかと考えられた。しかしながら、試料 G-I に対する固相抽出操作は同時に行われており、また、試料 H におけるエチレングリコールの回収率の結果とあまりにも離れていたことから、この度の固相抽出操作において問題があったか否かについては、現在のところ、確証を得るには至っていない。また、GC-FID 分析におけるエチレングリコールの検出下限濃度としては 2.0 mg/l であった。そこで、浸出水中に含有するエチレングリコールを把握すべく、保存試料 G に対し本手法による分析を試みた。その結果、同試料中のエチレングリコールの濃度は N.D. であった。本手法による浸出水中のエチレングリコールの分析においては更なる検討を要する状況下にあることから、今回得られた結果の信頼性についても、今後、引き続いて検証を行っていくこととした。

2) 紫外光応答型光触媒による模擬排水中の PFOS、PFOA の分解について

図9,10は、それぞれPFOS、PFOAの分解における経時変化を、また図11は分解実験前後における水中のPFOS、PFOAの検出状況を表したものである。いずれの実験結果においても、水中のPFOS、PFOAが分解されていないことが示唆された。光触媒による有機化学物質の分解に際しては、主に、(1)二酸化チタン表層において発生する正孔での酸化分解反応、(2)正孔発生時に放出された電子と水との反応により生じるOHラジカルをはじめとした各種ラジカルによる有機化学物質の酸化分解反応が寄与しているものと考えられている⁴⁾。具体的には、前者の分解反応においては、分解対象となる有機化学物質において高い疎水性を要することが重要であり、また、後者の分解反応においては、同物質を構成する化学構造中において二重結合等の電子密度が高い箇所を有することが重要とされている。本実験において使用したPFOS、PFOAについては親水性を有しており、また同物質の化学構造(図2,3参照)において電子密度が高い箇所があまりないことから、光触媒によるこれらの有害有機化学物質の分解に際しては、あまり適さなかったのではないかと考えられた。

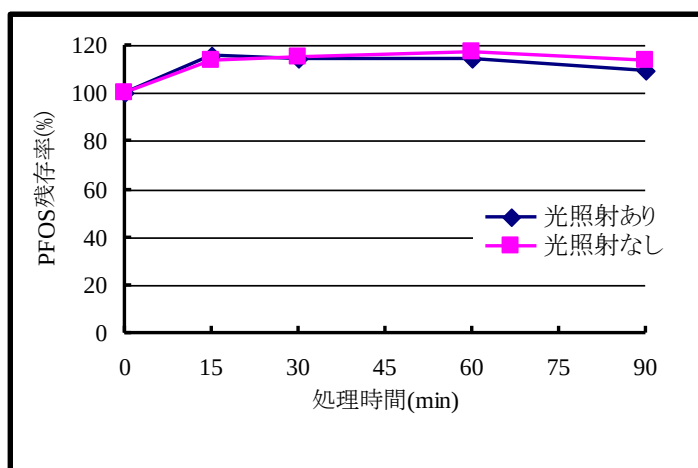


図9 従来型光触媒によるPFOSの分解

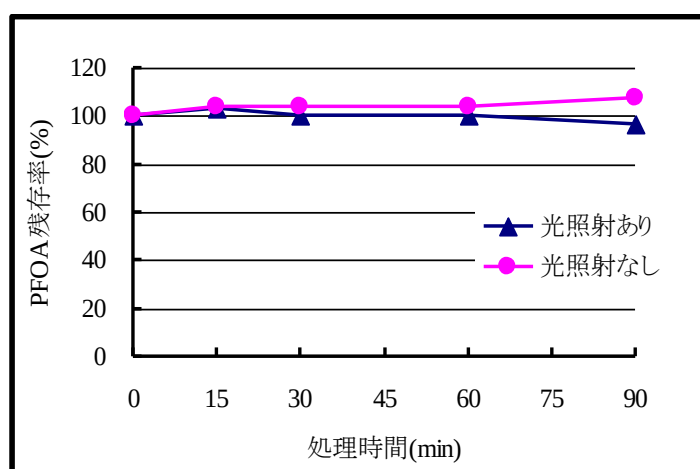


図10 従来型光触媒によるPFOAの分解

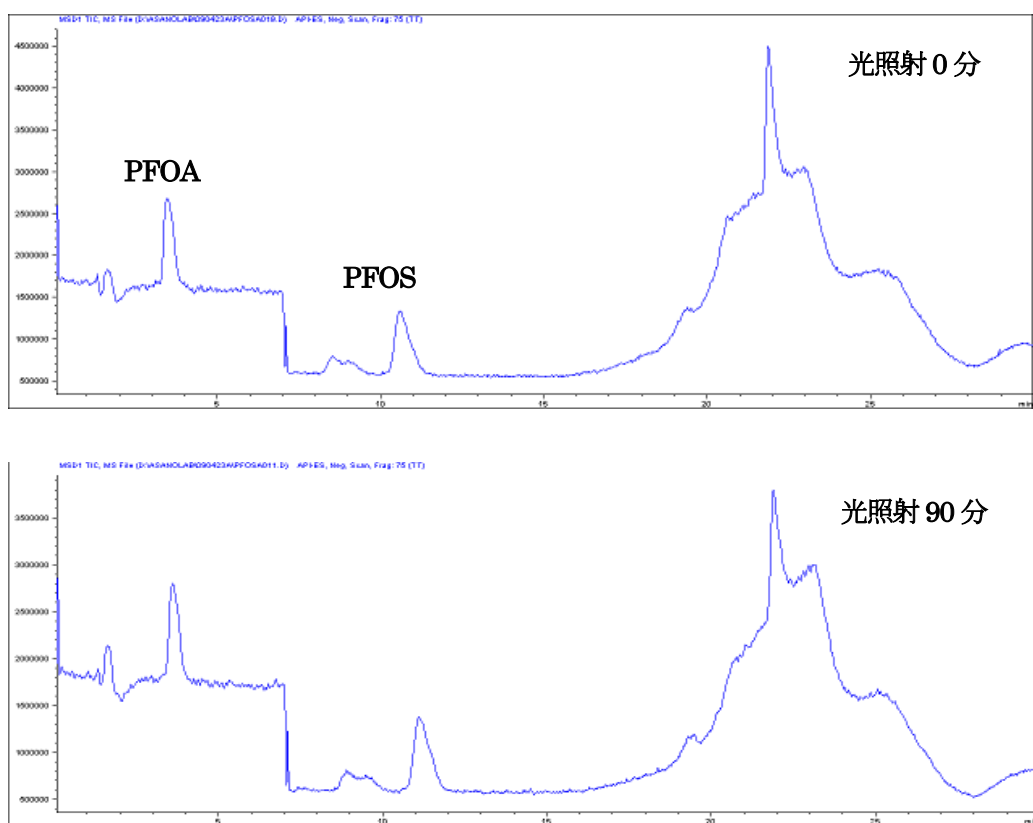


図 11 従来型光触媒による PFOS, PFOA の分解のようす(LC/MS 分析の結果)

3) 粉末光触媒による模擬排水中の BPA の分解について

図 12 は、模擬排水中の BPA の分解における経時変化を、また図 13 は分解実験前後における同水中の同物質の検出状況を表したものである。異なる種類の光触媒を使用したが生、いずれの場合においても、処理開始から 12 分後までに水中の BPA 濃度が検出下限値(0.070 mg/l) 以下となり、また同物質の残存率についても 10%未満であった。このことから、本手法により水中の BPA が速やかに分解されていることが示唆された。

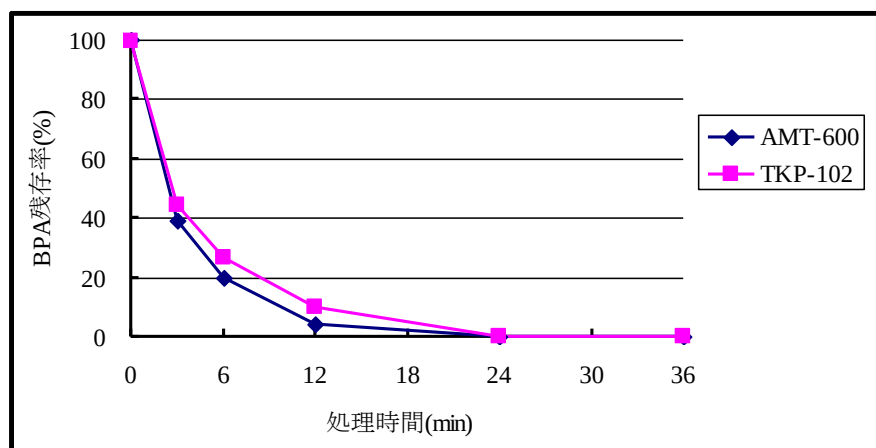


図 12 粉末光触媒による水中の BPA の分解

先述した様に、光触媒による有機化学物質の分解に際しては、主に、(1) 二酸化チタン表層において発生する正孔での酸化分解反応、(2) 正孔発生時に放出された電子と水との反応により生じる OH ラジカルをはじめとした各種ラジカルによる有機化学物質の酸化分解反応が寄与しているものと考えられている⁴⁾。先の PFOS および PFOA の場合と異なり BPA は水に対し難溶性であると共に、同物質の化学構造(図4 参照)において電子密度が高い二重結合を複数有している。こういった事由から、本手法下において水中の BPA が速やかに分解したものと考えられた。

4) 紫外光応答型光触媒による浸出水中の 1,4-ジオキサン,BPA,PFOS,PFOA の分解

図 14 は、浸出水中の 1,4-ジオキサンの分解における経時変化を表したものである。浸出水中の 1,4-ジオキサンの残存率は、実験開始から 60 分後までに約 40% まで低下したことが明らかとなった。Maurino らは、粉末光触媒(Degusa P-25 : Bet area ca 55 m²/g)の利用による模擬排水中の 1,4-ジオキサンの分解に関し、光触媒による有機化学物質の分解において発生する各種ラジカルによる酸化分解反応により同物質が除去されたことを示唆している⁵⁾。本実験において、浸出水中の 1,4-ジオキサンの残存率の低下が認められたことについては、水中の同物質が各種ラジカルにより酸化分解されたものと考えられた。実験開始から 60 分

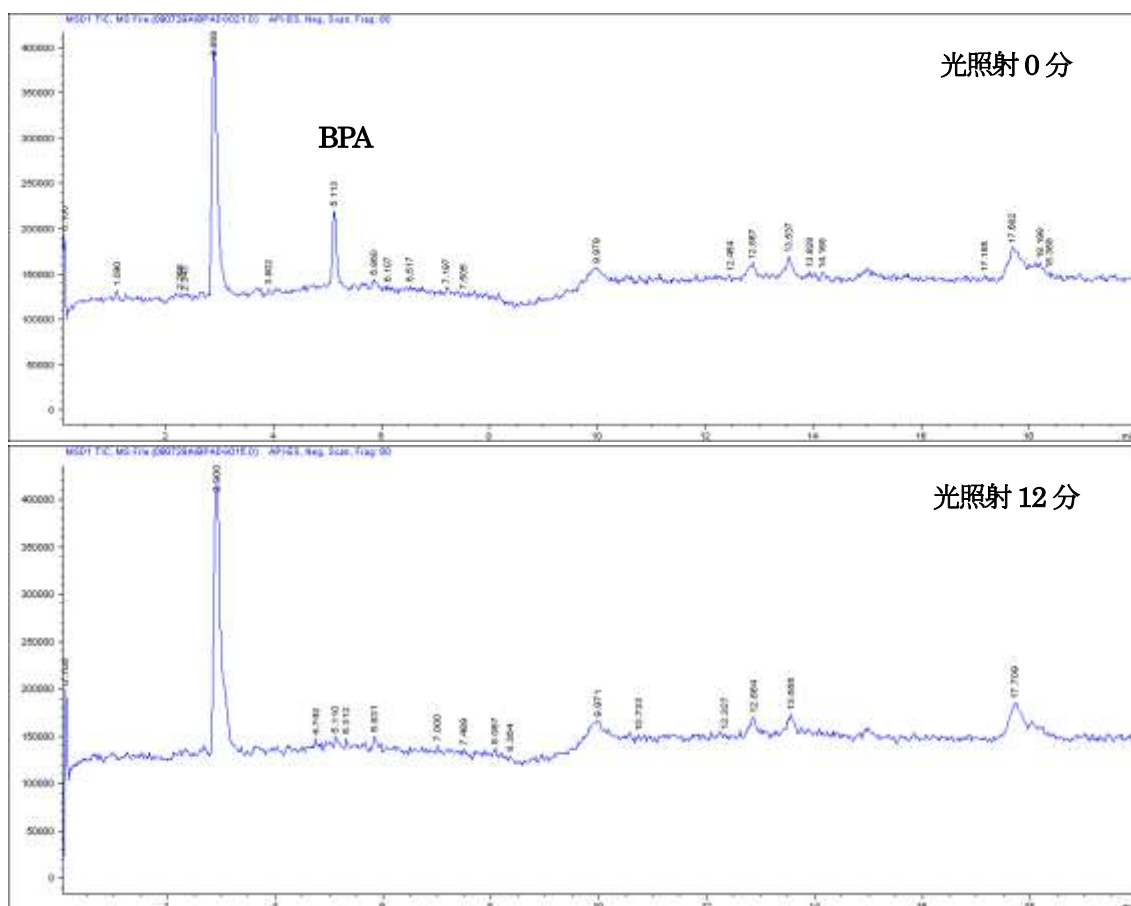


図 13 粉末光触媒(AMT-600)による水中の BPA 分解のようす (LC-MS 分析の結果)

以後においては、水中の1,4-ジオキサンの残存率に関し特に大きな変化が認められなかった。浸出水中の1,4-ジオキサンの残存率において大きな変化が認められなかったことについては、同物質の分解に寄与するラジカルの働きを阻害するラジカルスキャベンジャーの存在に因るものと示唆された。

一方、図15は、浸出水中のBPAの分解における経時変化を表したものである。浸出水中のBPAの残存率は、実験開始から20分後までに約20%まで低下したが、その後における残存率の低下は認められなかった。先の1,4-ジオキサンの場合と比較して浸出水中のBPAの分解が短時間で終わったことについては、同物質の化学構造(図4)においてラジカルとの反応性が高い二重結合を有することに因るものと考えられた。しかしながら、20分以後における水中のBPAの残存率に変化が認められなかったことについては、先の1,4-ジオキサンの場合と同様、浸出水中のラジカルスキャベンジャーの存在に因るものと示唆された。

以上のことから、紫外光応答型光触媒の利用による浸出水中の1,4-ジオキサンやBPA等の難分解性化学物質の分解を想定するにあたっては、同物質の分解特性の把握に努めると共に、同物質の分解に対し影響を及ぼすとされるラジカルスキャベンジャーの効果的な除去方法についても検討しなければならないものと考えられた。

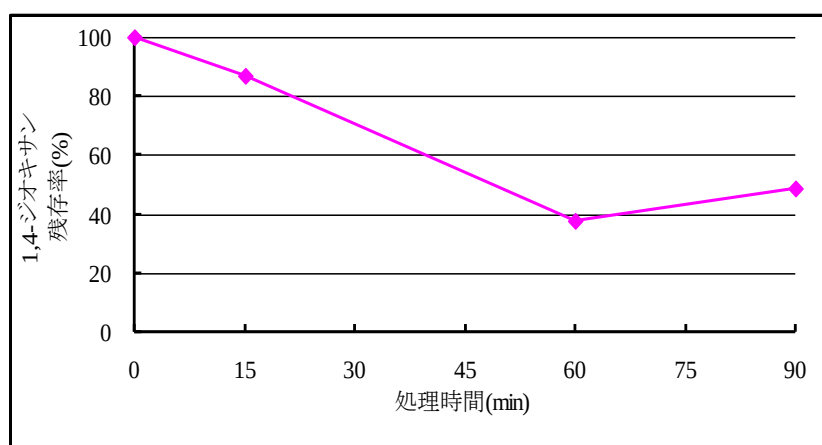


図14 紫外光応答型光触媒による浸出水中の1,4-ジオキサンの分解

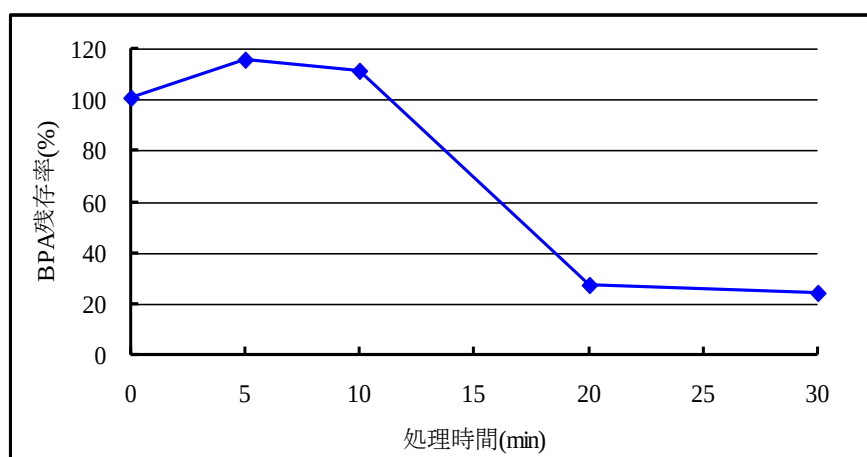


図15 紫外光応答型光触媒による浸出水中のBPAの分解

5) 可視光応答型光触媒による浸出水の1,4-ジオキサン、BPAの分解

5cm×5cmの水槽に1,4-ジオキサン水溶液のみを入れ、透明塩ビでフタをした対照区では、3日間の415nmの可視光照射を行った結果、処理前に183mg/Lであったジオキサン濃度は、3.75W/m²では180mg/L、7.4W/m²では173mg/Lとなり、わずかに減少していた。一方、可視光応答型酸化チタンを設置した処理区においては、3.75W/m²では167mg/L、7.4W/m²では141mg/Lとなり、処理区の濃度は対照区のそれに比べて低くなった。特に、処理区と対照区の差は7.4W/m²の照射で大きく、より高い照度において1,4-ジオキサンがより分解されていることが示唆された(図16)。

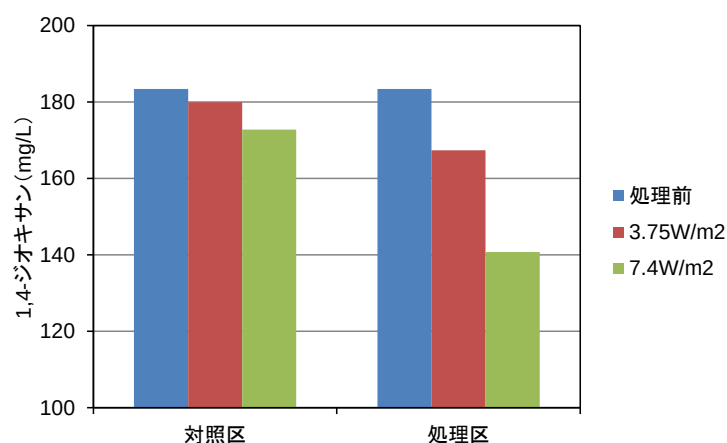


図16 1,4-ジオキサン濃度の変化

28cm×28cmの密閉型ガラス水槽では、可視光応答型光触媒を用いた分解試験によって、1,4-ジオキサンについては初期濃度173mg/Lから30日経過時には156mg/Lまで徐々に低下した(図17)。一方、エチレングリコールについては急激な低下が見られ、初期濃度146mg/Lから3日経過時には57mg/L、7日経過時には25mg/Lとなり、28日経過には8mg/Lまで低下した(図10)。これは、対象物質それぞれの分

子の化学的な構造の違いによるものと考えられた。また、可視光応答型光触媒により1,4-ジオキサンは分解するものの、その速度は遅く、効率的な分解にはさらなるエネルギーが必要であることが示唆された。

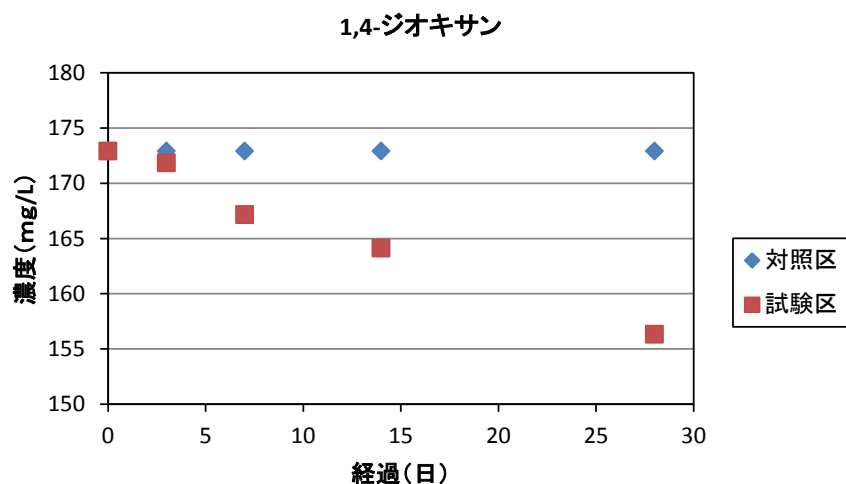


図17 1,4-ジオキサン濃度の変化

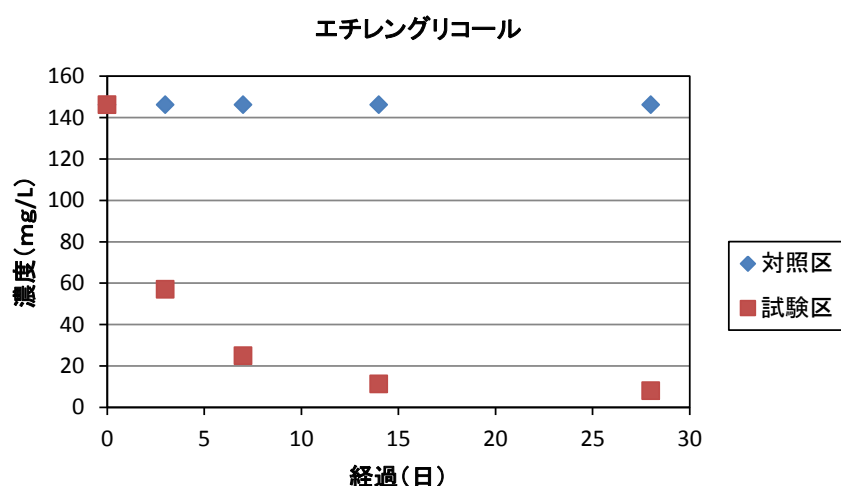


図 18 エチレングリコール濃度の変化

BPA、PFOS、および、PFOA の分解試験の結果はそれぞれ図 19、図 202、および、図 21 に示す。BPA（図 19）については減少傾向が認められたが、PFOS（図 20）および PFOA（図 21）については減少傾向が認められなかった。このことから、可視光応答型光触媒の利用による浸出水中の難分解性有害化学物質の分解において、BPA については分解が可能であるが、PFOS および PFOA については分解が困難であることが示唆された。

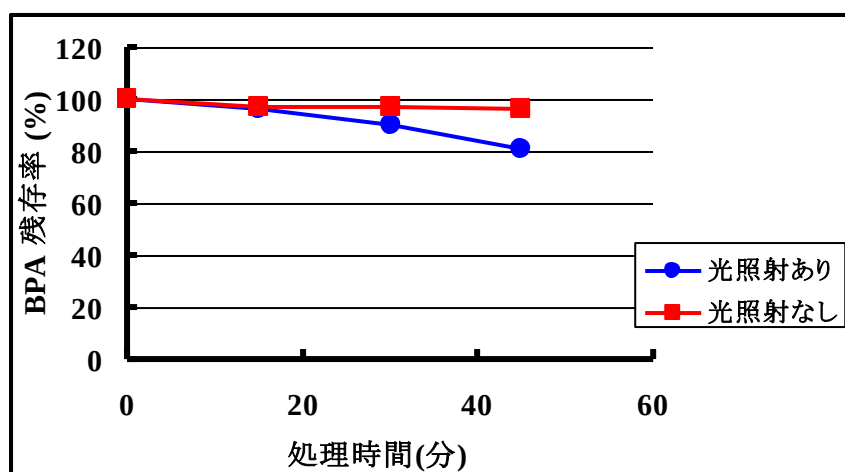


図 19 BPA の残存率の経時変化

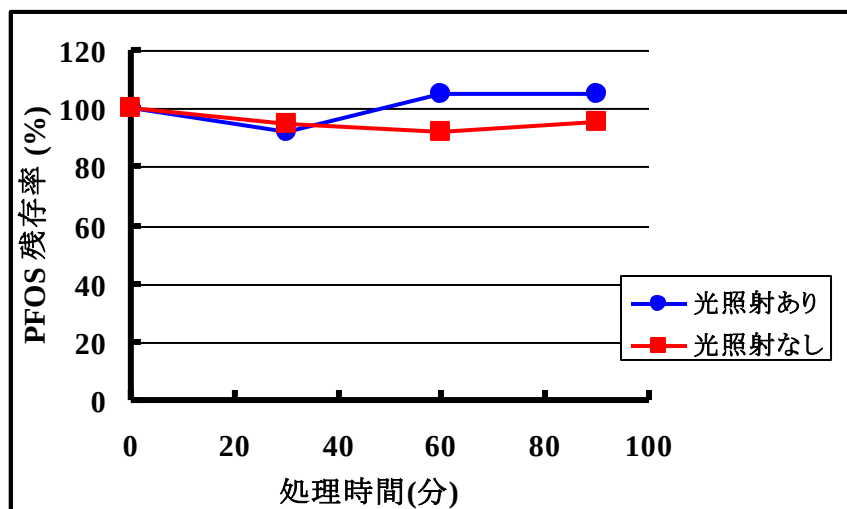


図 20 PFOS の残存率の経時変化

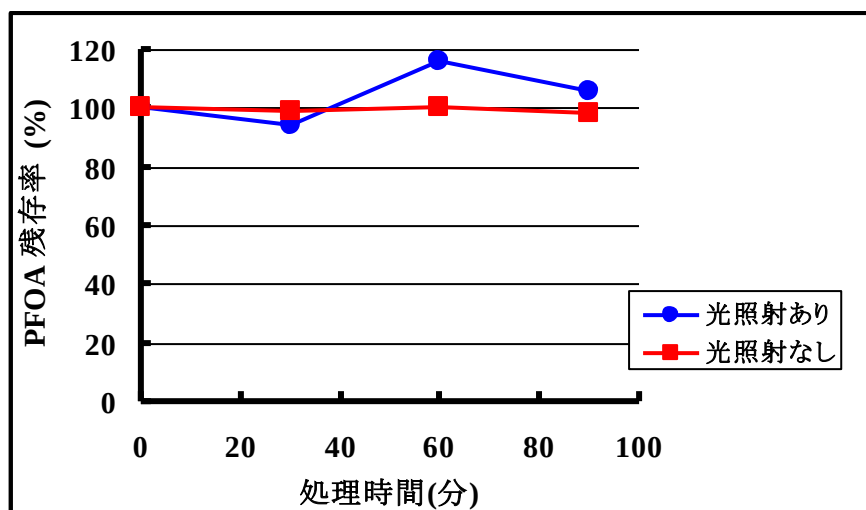


図 21 PFOA の残存率

参考文献

- 1) Asano M. *et al* (2007), A study on degradation of nonylphenol polyethoxylate metabolites using UV/Photocatalytic Silicagel treatment, Korean Wetland Society, 4, pp.99-105
- 2) 中西準子ほか (2005), -詳細リスク評価書シリーズ 2- 1,4-ジオキサン, 丸善株式会社
- 3) TOXNET, <http://toxnet.nlm.nih.gov/>
- 4) 安保正一監修 (2004), 高機能な酸化チタン光触媒 -環境浄化・材料開発から規格化・標準化まで, 株式会社エヌ・ティ・エス
- 5) Maurino, V. *et al* (1997), Light assisted 1,4-dioxane degradation, *Chemosphere*, 35, 11, pp. 2675- 2688

・・・・・・・・太陽光を利用した可視光応答型光触媒反応による
浸出水浄化処理技術の生体影響低減効果評価・・・・・・・・

目的

可視光応答型光触媒による浸出水中の有害成分の分解にともなう生物学的影響の低減について明らかにするため、オオミジンコを用いたバイオアッセイによる評価を行った。

方法

バイオアッセイは、OECD テストガイドライン 202（ミジンコ類遊泳阻害試験）に基づいて、水試料 1 検体につきオオミジンコ（*Daphnia Magna*）20 個体を用いて 48 時間の試験を行った。試験では、水試料を 50mL ずつ 4 つのビーカーに分取し、それぞれのビーカーにオオミジンコ 5 個体を投入した。試験開始直後、24 時間後および 48 時間後に、水試料の pH、電気伝導度、塩分濃度を測定し、試料水中のオオミジンコの状態について、「正常」、「遊泳異常」（緩慢な遊泳、水面に浮上）、「遊泳阻害」（周辺の水を穏やかに動かしても 15 秒以上泳げない状態）、「死亡」を判断した。なお、バイオアッセイに供したオオミジンコは、生後 2 週目以降に入った個体から 24 時間以内に生まれた仔個体を使用した。

結果および考察

1) 紫外光応答型光触媒により処理した浸出水における遊泳阻害試験

本研究では、廃棄物最終処分場で採取した浸出水原水（表 1）について、未処理の浸出水原水と従来型光触媒による処理を 48 時間行った処理水について評価した。

まず、未処理の浸出水原水についてミジンコ類遊泳阻害試験を行った。試験には、無稀釈の浸出水原水、および、蒸留水を用いて 2 倍、5 倍、10 倍、20 倍、100 倍にそれぞれ稀釈した浸出水原水の試料を供した。

表 1 浸出水原水水質

	pH	TOC	F	Cl	Br	SO ₄	Na	NH ₄ ⁺ -N	Ca	K
	(-)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
浸出水原水	12.2	93.5	0.7	1955.	8.7	163.8	976.0	46.4	192.2	425.7

その結果、無稀釈、2 倍稀釈、および 5 倍稀釈の試験区においては、オオミジンコの死亡率および遊泳阻害率がともに 100%であった。一方、10 倍稀釈の試験区では、死亡率が 5%、遊泳阻害率が 15%に低下し、20 倍稀釈および 100 倍稀釈の試験区では、死亡率および遊泳阻害率がともに 0%

であった(図1)。本結果から求めた 50%影響濃度 (EC50) は 14.8%であり、半数致死濃度 (LC50) は 13.6%であった。

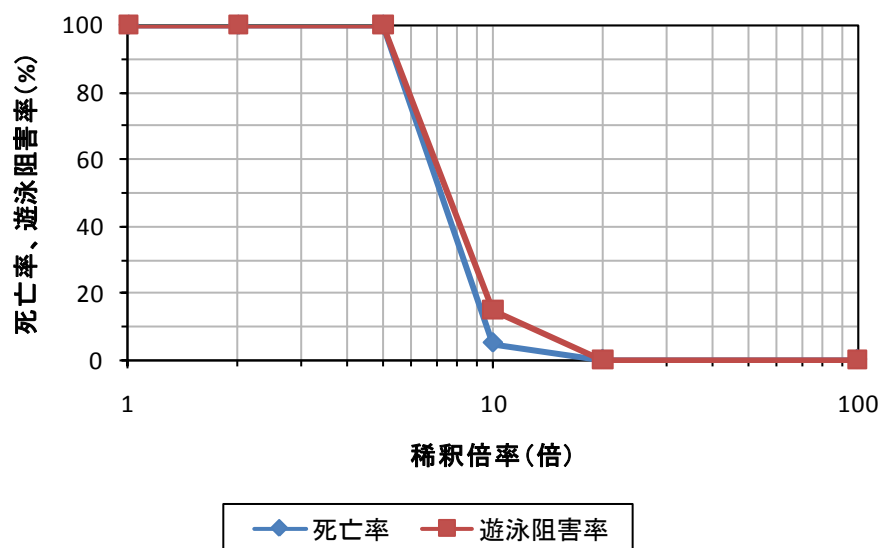


図1 オオミジンコ遊泳阻害試験結果①

また、試験開始時における供試料の pH (図2) とアンモニア態窒素 ($\text{NH}_3\text{-N}$) 濃度およびアンモニウムイオン態窒素 ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) 濃度 (図3) をそれぞれ示す。なお、 $\text{NH}_3\text{-N}$ については、表1において $\text{NH}_4^+\text{-N}$ として定量した値に実際には $\text{NH}_3\text{-N}$ として存在していたものも含まれているため、pH の値をもとに平衡計算によって算出した (詳しくは後述を参照)。

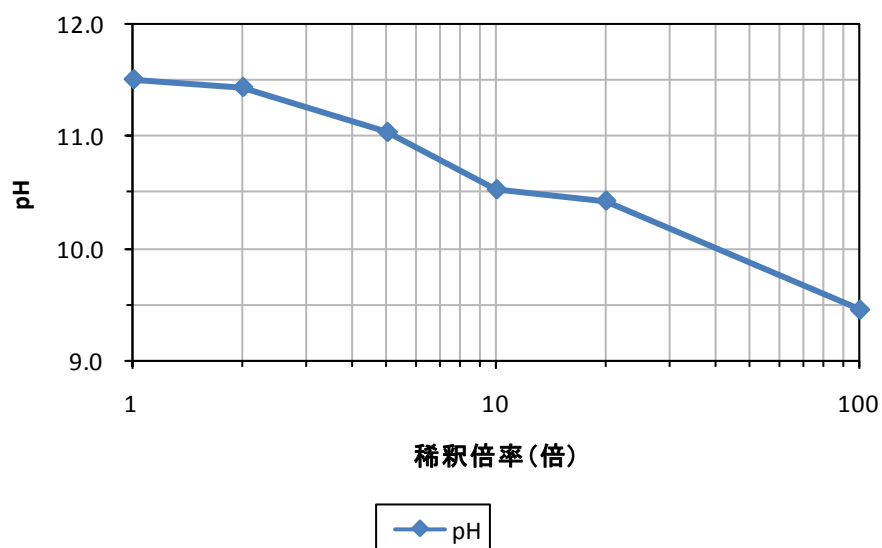


図2 試験開始時における pH

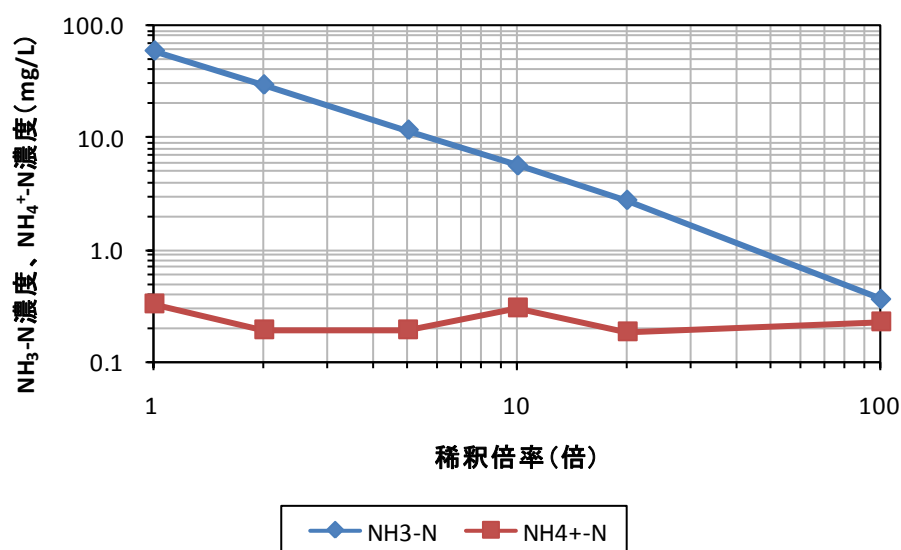


図3 試験開始時における $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度および $\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ 濃度

その結果、pH および $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度については稀釈倍率が高くなるほど、それぞれ、11.5 から 9.5、59.4 mg/L から 0.4 mg/L に低下する傾向がみられたが、 $\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ 濃度については 0.2 mg/L から 0.3 mg/L の低濃度でほぼ一定であった。図4に $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度と死亡率および遊泳阻害率の関係を示す。

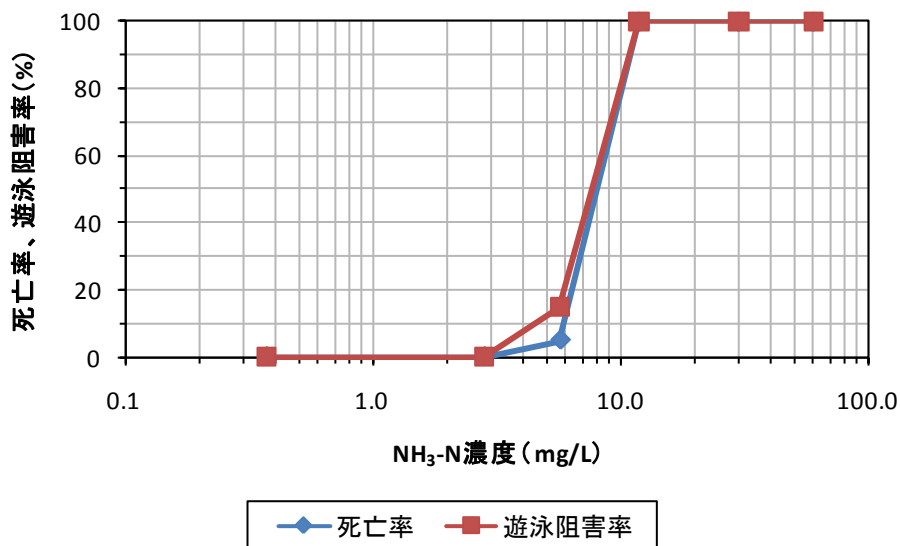


図4 $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度と死亡率および遊泳阻害率の関係

死亡率および遊泳阻害率が 100%から 0%に低下した 5 倍希釈から 20 倍希釈の試験区における $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度は、11.7 mg/L から 2.8 mg/L であった。この結果から $\text{NH}_3\text{-N}$ についての 50%影響濃度 (EC50) および半数致死濃度 (LC50) を求めたところ、それぞれ、EC50=8.17 mg/L、LC50=8.55 mg/L であった。

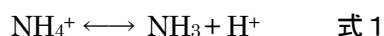
次に、この浸出水試料を2週間程度ばっき処理した試料について、ブラックライト照射による48時間の従来型光触媒処理を行った。処理前後の試料についてミジンコ類遊泳阻害試験を行った。従来型光触媒による処理前後の試料の水質を表2に示す。浸出水原水（表1）と処理前の供試料の水質を比較すると、pHが12.2から8.2に、TOC濃度が93.5 mg/Lから53.3 mg/Lにそれぞれ大きく低下していた。これは、2週間程度のばっき処理によりTOC成分の分解が促進されたことや空気中の二酸化炭素が試料水中に溶解したことなどが起因してpHが低下したものと推察される。また、従来型光触媒処理による処理の前後で大きな変化がみられた物質はpH、TOC濃度、NH₄⁺-N濃度であった。pHは8.2から7.0、TOC濃度は53.3mg/Lから38.2 mg/L、NH₄⁺-N濃度は79.8 mg/Lから76.0 mg/Lにそれぞれ低下していた。

表2 浸出水処理水水質

	pH	TOC	F	Cl	Br	SO ₄	Na	NH ₄ ⁺ -N	Ca	K
	(-)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
処理前	8.2	53.3	0.8	1787	8.3	285.0	1004	62.1	149.5	168.6
処理後	7.0	38.2	0.8	1813	8.3	290.2	1020	35.8	142.3	164.7

オオミジンコ遊泳阻害試験の結果を図5に示す。従来型光触媒処理による処理前の浸出水試料では、オオミジンコの死亡率が35%であり、遊泳異常率としては45%であった。一方、従来型光触媒による処理を48時間行った処理水では、オオミジンコの死亡率が0%となり、遊泳異常率としても15%まで顕著に低下していた。浸出水原水（表1）のオオミジンコ遊泳阻害試験結果①（図1）と比較すると、浸出水原水ではオオミジンコ遊泳阻害試験における死亡率100%であったが、処理前の供試料においては40%まで減少した。NH₄⁺濃度としては処理前試料の方が高い値を示したにもかかわらずこのような結果になったことは、処理前試料のpHが8.2に低下していたことが原因であると推察される。

さらに、従来型光触媒による処理の前後で死亡率が40%から0%に低下していたことは、NH₄⁺-N濃度の低下だけではなく、pHが低下していたことも要因であると考えられる。本研究においては、NH₄⁺-Nはイオンクロマトグラフィーによって分析を行っているが、分析の際には蒸留水による希釈、および、装置に移動相として用いる溶離液等の試薬の影響を含めて水試料のpHは中性付近となる。そのため、NH₄⁺-Nとして求めている濃度には、実際にはNH₃-Nとして存在していた成分も含まれている。液相中におけるアンモニウムイオン（NH₄⁺）は、アンモニア（NH₃）と平衡を保っている（式1）。



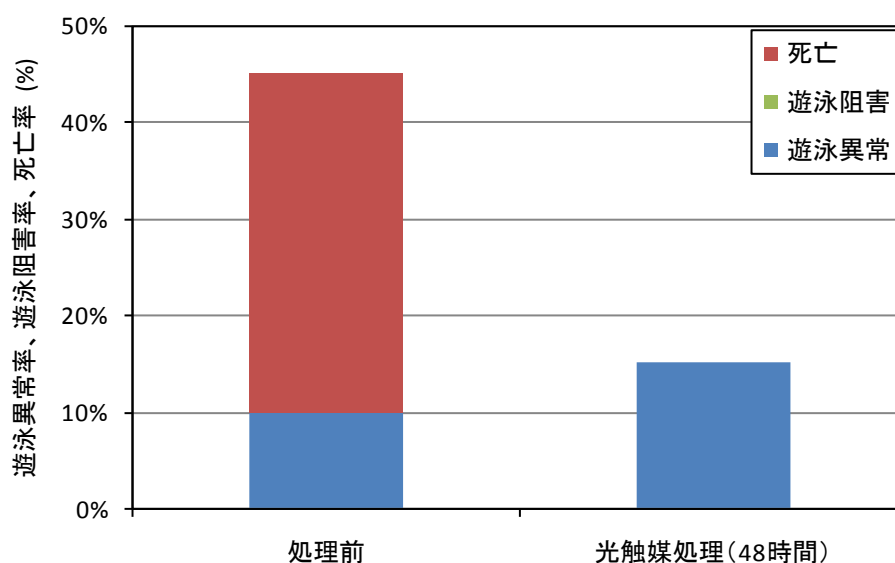


図5 オオミジンコ遊泳阻害試験結果②

NH_4^+ の酸解離定数は、 $\text{pK}_a=9.25$ であり、 $\text{pH}=9.25$ においては、 NH_4^+ と NH_3 の割合はともに 50%である。 $\text{pH}=9.25$ よりアルカリ側に向かうほど NH_3 の割合が高くなり、 $\text{pH}=12$ では NH_3 の割合が 99.82%となる。一方、 $\text{pH}=9.25$ から酸性側に向かうほど NH_4^+ の割合が高くなり、 NH_4^+ の割合は $\text{pH}=7$ では 99.44%となる (図6)。

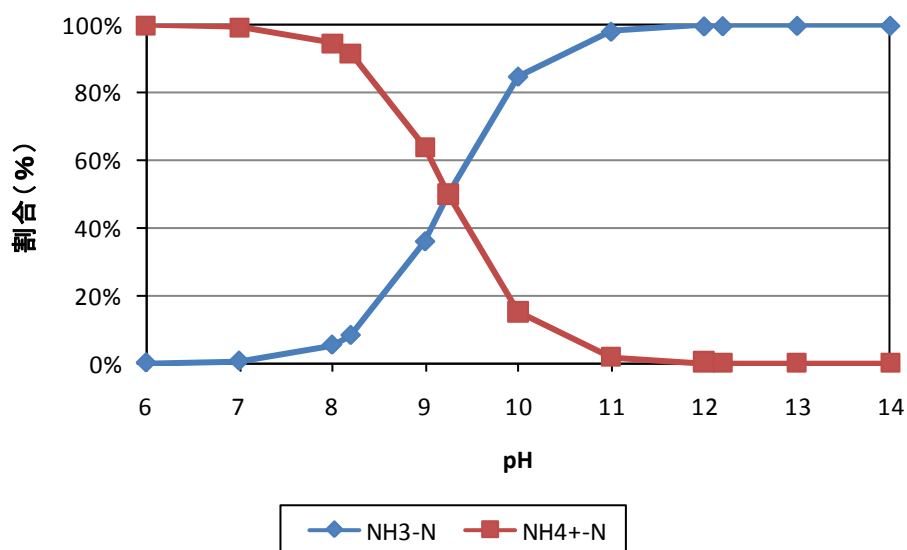


図6 pH の変化に伴う $\text{NH}_3\text{-N}$ および $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の割合の変化

従来型光触媒による処理前の試料の pH は 8.2 であり、 $\text{pH}=8.2$ においては NH_3 の割合が 8.18% となっている。したがって、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ として定量された 79.8 mg/L のうち 6.5 mg/L 程度が $\text{NH}_4^+\text{-N}$ よりも毒性の高い $\text{NH}_3\text{-N}$ として存在していたことになる。一方、処理後の試料では pH が 7.0 ま

で低下しており、pH=7.0におけるNH₃の割合はわずか0.56%であり、定量された46.0 mg/LのほとんどがNH₄⁺-Nの形態で存在していたことになる。これらの値は、先に求めたEC50およびLC50のNH₃濃度であるEC50=8.17 mg/LおよびLC50=8.55 mg/Lとほぼ整合的な結果である。

以上の結果より、従来型光触媒による処理によって主に浸出水のpHおよびNH₄⁺-N濃度が低減したことが、生態毒性の低下に寄与したと考えられた。

なお、従来型光触媒による処理後にNH₄⁺-N濃度が低下していたことについては、NH₄⁺の酸化による亜硝酸イオン(NO₂⁻)や硝酸イオン(NO₃⁻)への変化が予想されるが、試料中のNO₂⁻およびNO₃⁻濃度は、処理前後でともにN.D.であった。したがって、ここでのNH₄⁺-Nの減少は、触媒等の表面への吸着、あるいは、大気中への拡散等に起因していることが示唆される。窒素収支についてさらに詳しい検証が必要である。

2) 可視光応答型光触媒により処理した浸出水における遊泳阻害試験

本研究では、廃棄物最終処分場で採取した浸出水原水について、未処理の浸出水原水と可視光応答型光触媒による処理を7日間行った処理水について評価した。

まず、未処理の浸出水原水についてミジンコ類遊泳阻害試験を行った。試験には、無希釈の浸出水原水(100%)、および、蒸留水を用いて試料水濃度を0%、20%、40%、60%、80%と5段階に希釈した浸出水原水の試料を供した。結果を表3に示す。

試料水濃度が0%から60%までの試験区では、48時間後までのオオミジンコの遊泳阻害および死亡はいずれも0%であった。一方、試料水濃度80%の試験区では、24時間後までは遊泳阻害・死亡ともに0%であったが、48時間後には遊泳阻害が15%、死亡が10%となった。さらに、試料水濃度100%の無希釈の試験区では、24時間後の遊泳阻害が5%、死亡が15%であり、48時間後の遊泳阻害は0%であったが、死亡は25%であった。48時間後の遊泳阻害率(遊泳阻害+死亡)としてみると、試料水濃度0%から60%の試験区では遊泳阻害率が0%であったが、試料水濃度80%および100%の試験区では遊泳阻害率が25%であった。

表3 浸出水原水の急性遊泳阻害試験結果

試料水 濃度 (%)	0 時間後		24 時間後		48 時間後		遊泳 阻害率 (%)
	遊泳阻害 (%)	死亡 (%)	遊泳阻害 (%)	死亡 (%)	遊泳阻害 (%)	死亡 (%)	
0	0	0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0	0	0
40	0	0	0	0	0	0	0
60	0	0	0	0	0	0	0
80	0	0	0	0	15	10	25
100	0	0	5	15	0	25	25

表4から表6に可視光応答型光触媒による処理を7日間行った処理水の水質を示す。TOC および COD については、処理の前後で1割程度減少していたが、他の項目については顕著な変化は認められなかった。

表4 浸出水原水および処理水の水質 (pH、電気伝導率、TOC、COD)

	pH (-)	EC (S/m)	TOC (mg/L)	COD (mg/L)
浸出水原水	7.84	0.585	51.6	64.9
処理水	7.82	0.603	47.8	55.8

表5 浸出水原水および処理水の水質 (陰イオン)

	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
浸出水原水	1600	< 5	< 5	259
処理水	1607	< 5	< 5	219

表6 浸出水原水および処理水の水質 (陽イオン)

	Na ⁺ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)
浸出水原水	931	66.7	156	144	< 5
処理水	919	67.7	154	142	< 5

可視光応答型光触媒による処理水のミジンコ類遊泳阻害試験の結果を表7に示す。試験には、浸出水原水の試験と同様に、無稀釈の浸出水原水(100%)、および、蒸留水を用いて試料水濃度を0%、20%、40%、60%、80%と5段階に稀釈した処理水の試料を供した。

試料水濃度が0から80%までの試験区では、48時間後までのオオミジンコの遊泳阻害および死亡はいずれも0%であった。試料水濃度100%の試験区では、24時間後までは遊泳阻害・死亡ともに0%であったが、48時間後には遊泳阻害が5%、死亡が5%となり、遊泳阻害率としては10%であった。

以上の結果より、可視光応答型光触媒による7日間の処理によって、オオミジンコの遊泳阻害率は25%から10%に低下した。処理によって浸出水のTOCおよびCOD濃度が減少していたことから、それらの成分の減少が生態毒性の低下に寄与したと考えられた。

表7 処理水の急性遊泳阻害試験結果

試料水 濃度 (%)	0 時間後		24 時間後		48 時間後		遊泳 阻害率 (%)
	遊泳阻害 (%)	死亡 (%)	遊泳阻害 (%)	死亡 (%)	遊泳阻害 (%)	死亡 (%)	
0	0	0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0	0	0
40	0	0	0	0	0	0	0
60	0	0	0	0	0	0	0
80	0	0	0	0	0	0	0
100	0	0	0	0	5	5	10

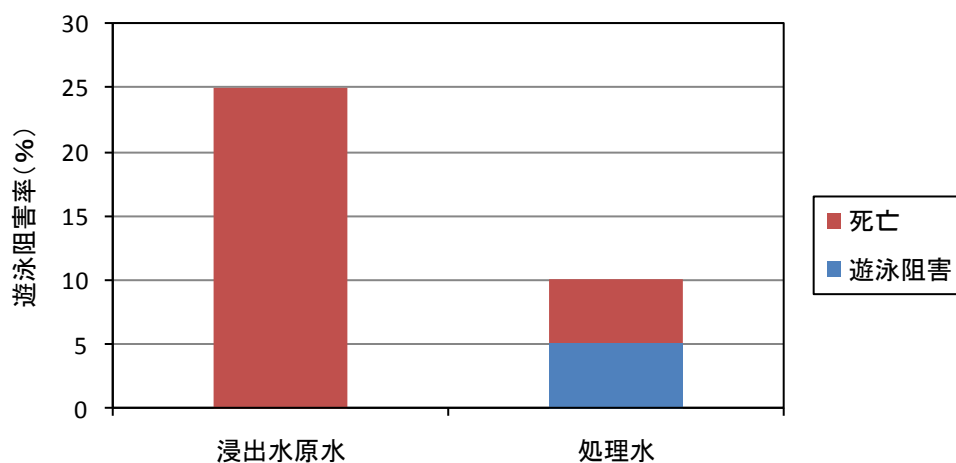


図7 浸出水原水および処理水のオオミジンコ遊泳阻害率

結論

- ① 従来型光触媒による処理によって主に浸出水の pH および $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度が低減したことが、生態毒性の低下に寄与したと考えられた。
- ② 浸出水の可視光応答型光触媒による処理によってオオミジンコに対する生態毒性は低減された。