

ノート

オゾン, 半導体光触媒, 過酸化水素及び紫外線を併用する高度酸化による環境ホルモン類の酸化分解

男成 妥夫, 吉岡 理, 岩崎 誠二, 高橋 正昭

Decompositions of endocrine disrupting chemicals by advanced oxidations such as oxidation consisted with ozone, photo-catalysis and ultraviolet light irradiation

Yasuo ONARI, Osamu YOSHIOKA, Seiji IWASAKI and Masaaki Takahashi

オゾン, 半導体光触媒, 紫外線等を併用する方法等のいわゆる高度酸化処理技術 (Advanced Oxidation Process, AOP) を用い, 環境ホルモン類を効果的に分解して無害化し除去する方法について検討した. その結果, 以下の事がわかった.

オゾン単独で用いる方法に比べ, オゾン - 二酸化チタン光触媒 - 紫外線併用のAOPでは, TOC成分の除去速度が速くより完全な酸化分解の点で優れている.

チオベンカ - プはオゾン - 二酸化チタン光触媒 - 紫外線併用のAOPにより, 60 min以内に効果的に酸化分解し無害化することが可能である. チオベンカ - プのAOPによる酸化では, ギ酸やシュウ酸に代表されるカルボン酸類を経て無機化が生じ, 最終生成物として炭酸ガス, 水, 硝酸イオン, 塩化物イオン等が生じるものと考えられる.

エストロゲンのAOPによる酸化では, ギ酸やシュウ酸に代表されるカルボン酸類を経て無機化が生じ, 最終生成物として炭酸ガスと水が生じるものと考えられる.

キーワード: オゾン, 半導体光触媒, 紫外線, 酸化分解, 環境ホルモン, エストロゲン

はじめに

ダイオキシン類, PCB, 農薬類, 可塑剤類, 界面活性剤類等に代表される化学物質類で, 内分泌攪乱作用を有する物質 (いわゆる環境ホルモン類) による環境汚染が顕在化し, 人類を含む自然生態系への影響が懸念されている. しかし, こうした有害化学物質は, 生物処理法, 凝集沈殿法等の従来の処理技術では処理が困難で, その効果的な無害化を可能とする新しい処理技術が求められている.

そこで, 著者はこうした問題を解決するために, オゾン, 半導体光触媒, 紫外線等を併用する方法や超臨界水及び亜臨界水を用いる方法等のいわゆる高度酸化処理技術 (Advanced Oxidation Process, AOP) を用い, 環境ホルモン類を効果的に分解して

無害化し, 用水, 排水, 廃棄物等から除去する方法について検討して来た. 本報では, 新たに, チオベンカ - プ, 17 β -エストラジオール, エストリオール, エストロン, エチニルエストラジオールをAOPにより効果的に酸化分解して無害化する方法について検討し良好な結果を得たので, その概要を紹介する.

実験方法

1. AOPの実験方法

フェノール誘導体類, 農薬類やエストロゲン類の対象物質を各々蒸留水に溶解し, およそ 10^{-5} モル濃度の水溶液とした. これらの溶液を各々1800 ml取り分解実験に供した. 用いた反応器は, 前段での

オゾン (O_3) 酸化と後段での紫外線照射 (UV) や二酸化チタン光触媒 (TiO_2) の併用を行う AOP が可能な二段構造と成っている。実験は、25 でオゾン濃度 0.38 mg/l (フェニル誘導体類及び農薬類の酸化) もしくは 0.42 mg/l (エストロゲンの酸化) のオゾン化酸素ガスもしくは酸素ガスを 1 l/min の流速で前段の反応器中に保持された反応溶液に連続的に吹き込み行った。この間反応溶液は、反応器の中を 70 ml/min の流速で循環させた。反応溶液の一部を定期的に採取し、ガスクロマトグラフ - 質量分析装置 (GC-MS)、高速液体クロマトグラフ (LC)、有機性炭素測定装置 (TOC)、紫外分光光度計 (UV) 等による測定を行い反応速度や分解生成物等の分析を行った。検討した AOP 法は、オゾン - 紫外線併用 (O_3 -UV)、酸素 - 二酸化チタン光触媒 - 紫外線併用 (O_2 - TiO_2 -UV)、オゾン - 二酸化チタン光触媒 - 紫外線併用 (O_3 - TiO_2 -UV) で、参照のため、オゾン単独 (O_3) による酸化分解についても検討した。

実験結果及び考察

1. AOP による農薬の酸化分解

チオベンカ - プは、 O_3 単独でも分解速度が速く、30 min 以内にほぼ完全に分解される事がわかった。また、 O_3 -UV では 20 min 以内に、 O_3 - TiO_2 -UV では 30 min 以内に効果的に分解される事がわかった。しかし、 O_2 - TiO_2 -UV では、60 min 反応後の除去率は 79 % で、分解速度が遅く効果的な分解が困難であった。これらの反応に於ける酸化生成物としては、ギ酸、塩化物イオンが確認された。

2. AOP によるエストロゲンの酸化分解

図 1 にエストロゲンの O_3 - TiO_2 -UV による酸化分解における酸化生成物を高速液体クロマトグラフによって測定し、得られたクロマトグラムを例を示す。

17 - エストラジオールは、 O_3 単独でも分解速度が速く、20 min 以内にほぼ完全に分解される事がわかった。 O_3 -UV では 20 min 以内、 O_3 - TiO_2 -UV でもおよそ 20 min 以内に検出下限以下にまで除去された。しかし、 O_2 - TiO_2 -UV では反応速度が遅く、60 min 反応後の除去率は 44.1 % であった。これらの反応の酸化生成物としては、シュウ酸及びギ酸が確認された。

環境水中の 17 - エストラジオールの除去法として高度酸化処理技術を適用した場合の効果を検討する目的で、下水処理場放流水 (COD: 6.1 mg/l, BOD: 1.5 mg/l, pH 7.1, 17 - エストラジオール初濃度:

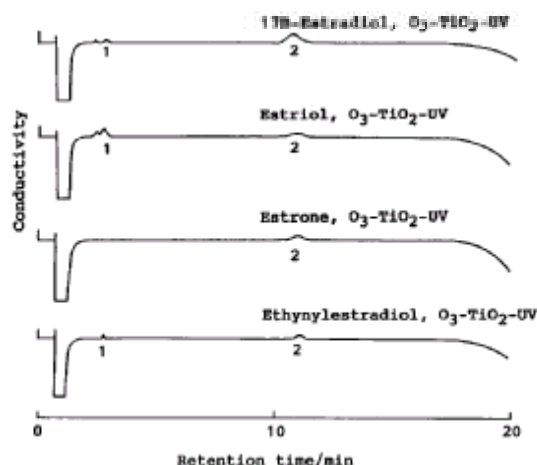


図 1 AOP によるエストロゲン類の酸化分解生成物

1: ギ酸, 2: シュウ酸

6.42 ng/l) の処理実験を試みた。その結果、反応時間 60 min で見た場合、 O_3 単独では 33.6 %、 O_3 -UV では 85.5 %、 O_3 - TiO_2 -UV では 85 %、 O_2 - TiO_2 -UV では 44.1 % の除去率が得られ、 O_3 -UV 及び O_3 - TiO_2 -UV による酸化法では、17 - エストラジオールが比較的容易に除去出来る事がわかった。

エストロンは、 O_3 単独でも分解速度が速く、20 min 以内にほぼ完全に分解される事がわかった。 O_3 -UV では 15 min 以内、 O_3 - TiO_2 -UV でもおよそ 20 min 以内に検出下限以下にまで除去された。しかし、 O_2 - TiO_2 -UV では反応速度が遅く、60 min 反応後の除去率は 34.8 % であった。これらの反応の酸化生成物としては、シュウ酸が確認された。

エストリオールは、 O_3 単独でも分解速度が速く、15 min 以内にほぼ完全に分解される事がわかった (エストリオールの O_3 - TiO_2 -UV、 O_2 - TiO_2 -UV 及び O_3 での酸化分解における反応溶液の紫外吸収スペクトル変化を、図 2 ~ 4 に例示する。)。 O_3 -UV では 15 min 以内、 O_3 - TiO_2 -UV でもおよそ 15 min 以内に検出下限以下にまで除去された。しかし、 O_2 - TiO_2 -UV では反応速度が遅く、60 min 反応後の除去率は 67.2 % であった。その酸化生成物としては、シュウ酸及びギ酸が確認された。

合成のエストロゲンであるエチニルエストラジオールも天然のエストロゲン同様酸化分解が容易で、 O_3 単独、 O_3 -UV 及び O_3 - TiO_2 -UV のいずれでも分解速度が比較的速く、20 min 以内に検出下限以下にま

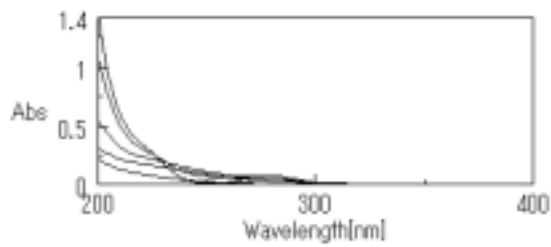


図2 エストリオールの O_3 - TiO_2 -UV酸化分解における紫外吸収スペクトル変化
0, 10, 15, 20, 60 min

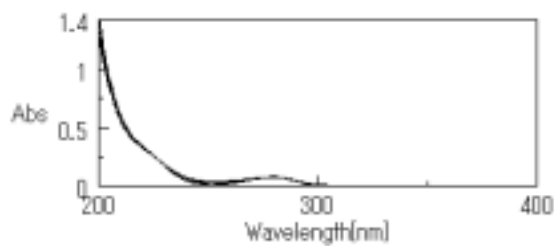


図3 エストリオールの O_2 - TiO_2 -UV酸化分解における紫外吸収スペクトル変化
0, 20, 40, 60 min

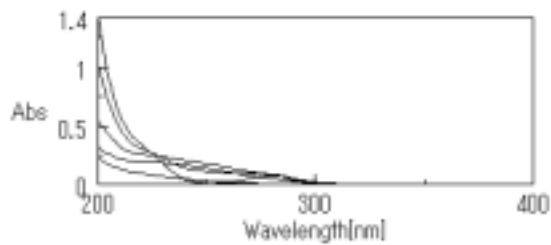


図4 エストリオールの O_3 酸化分解における紫外吸収スペクトル変化
0, 10, 15, 20, 60 min

で除去された。これらの反応の酸化生成物としては、シュウ酸及びギ酸が確認された。 O_2 - TiO_2 -UVでは反応速度が遅く、60 min反応後の除去率は63%であった。

17-エストラジオール、エストリオール及びエストロンの酸化反応速度を見た場合、その序列は、以下の通りでエストロンは酸化され難い事がわかった。17-エストラジオール、エストリオール >> エストロン

O_3 、 O_3 -UV、 O_2 - TiO_2 -UV及び O_3 - TiO_2 -UVで、エストリオールの酸化をモデルとしてTOC除去率を用いて完全酸化分解の観点からの優位性を検討した。その結果、完全酸化分解速度の序列は、 O_3 - TiO_2 -UV > O_3 -UV > O_3 > O_2 - TiO_2 -UVで、オゾン、光触媒、紫外線を併用する方法が有利なことがわかった。

まとめ

オゾン、半導体光触媒、紫外線等を併用する方法等のいわゆる高度酸化処理技術(Advanced Oxidation Process, AOP)を用い、環境ホルモン類を効果的に分解して無害化し除去する方法について検討した。その結果、以下の事がわかった。

オゾン単独で用いる方法に比べ、オゾン-二酸化チタン光触媒-紫外線併用のAOPでは、TOC成分の除去速度が速くより完全な酸化分解の点で優れている。

チオベンカ-ブはオゾン-二酸化チタン光触媒-紫外線併用のAOPにより、60 min以内に効果的に酸化分解し無害化することが可能である。チオベンカ-ブのAOPによる酸化では、ギ酸やシュウ酸に代表されるカルボン酸類を経て無機化が生じ、最終生成物として炭酸ガス、水、硝酸イオン、塩化物イオン等が生じるものと考えられる。

エストロゲンのAOPによる酸化では、ギ酸やシュウ酸に代表されるカルボン酸類を経て無機化が生じ、最終生成物として炭酸ガスと水が生じるものと考えられる。

以上の事から、高度酸化処理技術によるエストロゲンの酸化分解法は、下水処理場放流水中等からのエストロゲンの除去法として有用であると考えられる。

文献

- 1) Yasuo Onari, The 3rd International Conference on TiO_2 Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Sep. 23-26, 1997, Orlando, USA, Abstracts, 99.
- 2) Yasuo Onari and Masaki Murayama, The Fifth International Conference on TiO_2 Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, June 26-30, 2000, London, Canada, Abstracts, 53.
- 3) 男成 受夫, 日本化学会第79春季年会講演予稿集 I, p.534 (2001).
- 4) 男成 受夫, 日本化学会第81春季年会講演予稿

集 I , p.373 (2002).

5) Yasuo Onari, Seiji Iwasaki, Osamu Yoshioka and Masaki Takahashi, Proceedings of International Conference on Ozone in Global Water Sanitation, October 1-4, 2002, Amsterdam, Netherlands, in press.