

水質環境改善技術の開発に関する研究

2011年7月

三重大学大学院工学研究科博士後期課程
材料科学専攻

江草 清行

目 次

第 1 章 序論

1.1	緒言	2
1.2	本研究の背景	3
1.3	ペーパースラッジ焼却灰系凝集固化剤の技術の動向	4
1.4	製鋼スラグのペーパースラッジ凝集剤固化剤を併用する技術の動向	7
1.5	微量金属元素分析の現状	10
1.6	環境汚染物質の分解法の現状	12

第 2 章 ペーパースラッジ焼却灰系凝集固化剤による廃水の凝集効果改善

2.1	緒言	17
2.2	実験方法	17
2.3	実験結果	18
2.4	考察	19
2.5	結論	20

第 3 章 ペーパースラッジ焼却灰系凝集固化剤による底質固化の改善

3.1	緒言	31
3.2	実験方法	32
3.3	結果と考察	33
3.4	今後の展望	38
3.5	結論	39

第 4 章 タンパク質前濃縮法を用いた環境試料中の銀の黒鉛炉原子吸光分析

4.1	緒言	59
4.2	実験方法	60
4.3	結果と考察	61
4.4	結論	64

第5章 太陽光下における光触媒による農薬汚染水の浄化

5.1	緒言	75
5.2	実験方法	76
5.3	結果と考察	77
5.4	結論	81

第6章 結言

謝辞	99
----	----

本学位論文に関する論文	100
-------------	-----

第 1 章

序 論

1.1 緒言

地球上の生命の誕生は、水が存在するようになったからであり、水が動植物を進化させてきた。やがて水の豊富な河川流域で文明が生まれ、水は社会の発展に寄与し、機械・産業文明を発達させ、現在の豊かな人間社会を形成した。

一方生物多様性の環境を維持できる循環系システムを超えて、人類社会が急激に発展してきたため、人類にとってかけがえのない水資源が汚染され、様々な環境問題を引起している。

環境問題に対する解決への取組みは、人類が生物多様性システムと共生できる持続可能な発展を根幹に置くことが重要になってきた。

次世代の子供達に豊かな水と環境を引き継ぐためには、この持続可能な科学技術を発展させてゆき、人類と自然が調和した豊かな循環型社会システムを構築してゆくことが必要になっている。

水資源の確保から用・排水処理や産業廃棄物の再資源化できる本研究の実用化が社会の発展と環境保全に貢献できるものとする。

日本の利用可能な水の量は¹⁾、年間の降水量は約 6,400 億 m³ (30 年間の平均値) で、その内約 2,300 億 m³ (36%) は蒸発散し、残りの約 4,100 億 m³ は理論上人間が最大限利用可能な量になっている。水の用途別の使用量は、農業用水が約 547 億 m³ で全体の約 66%、工業用水が約 126 億 m³ で全体の約 15%、生活用水が約 157 億 m³ で約 19% となっており、使用される約 831 億 m³ のうち、約 727 億 m³ (約 87%) は河川及び湖沼から取水され、約 104 億 m³ (約 13%) は地下水から取水されている。

世界に水問題と日本は 1) 人口の急激な増加と社会の発展に伴い、多くの国で水不足が発生し、水の不足は、生活用水の不足だけではなく、深刻な食料不足や生態系への影響をもたらしている。また汚水処理施設の未整備による水の汚染、危険な氾濫地域への居住人口の増加による洪水被害の増大等、様々な問題が発生しており、今後の世界人口の増加によって、水不足をはじめとしたこれらの問題が一層深刻化することが懸念されており、世界の水を使う日本は、¹⁾食料をはじめ多くの物品を輸入に依存しており。輸入する食料の生産に必要な水の量は年間数百億 m³ に相当するといわれており、世界の水問題の深刻化は、私たちに無関係ではない。わが国はその社会発展を通じて水に関する様々な経験や技術を有しており、途上国に対しては水分野でも多くの技術的資 金的支援を行ってきている。このようなことから、私達も世界の水問題に関心を持ち、積極的な役割を果たしていくことが必要とされている。

近年環境を取り巻く環境は、法的な排水水質基準値をクリアする消極的な姿勢から、生物多様性を推進する自然環境への保全・修復する方向に進んできている。

しかし依然として多くの企業は経済性の見地から、生産性の向上を目指した技術革新が主流であり、必然的に多くの廃棄物が産出されている。

企業努力によりこの廃棄物は、適正に処理され、その一部は再資源として利活用されている

が、大部分は埋め立て処分されているが処分場のいずれは満杯になり、受入が出来なくなる。

特に閉鎖系海域には、生活排水や社会経済活動による有機物の流入が、自然生態系の浄化能力を超えてきているため汚泥の蓄積や、悪臭物質の発生等自然環境汚染が深刻になってきている。

典型的な閉鎖系海域の英虞湾は、三重県の伊勢志摩国立公園内にあり、真珠養殖で有名で、大小島々が点在する景観は風光明媚で、訪れる観光客の心を和ませている。

一見きれいに見える湾奥部海域では、²⁾、³⁾、⁴⁾汚染の進行が著しく、有害生物のヘテロカプサよる赤潮や貧酸素水塊の青潮により漁業被害や真珠の品質低下等の深刻な問題が発生している。これらの理由をCOD値から考察してみると浚渫除去の対象となる30mg/Lを超えている地域は約800haに及んでおり、英虞湾全体2600haの約30%を占めており、これらの汚染の主要因は生活排水や真珠養殖に伴う環境負荷の影響と考えられている。

英虞湾のリアス式海岸は細かく分岐し⁴⁾末端部は毛細血管の様相を呈しておりこの毛細血管になぞられる干潟1.85 km²が過去20年間で潮受け堤防で遮断され、残存する干潟は0.84 km²に縮小しており、干潟の69%が無くなり、毛細血管が壊死状況になっている。

1.2 本研究の背景

三重県「地域結集型共同研究事業」と称される英虞湾の再生に向けた取り組みで「閉鎖性海域における環境創生」の産官学の連携プロジェクトの中で、³⁾堆積したヘドロを「有機物を多量に含む未利用資源」とらえ、製紙産業の産業廃棄物の「ペーパースラッジ焼却灰を主体とする無機系凝集固化剤」で団粒状に固化することで浅場造成資材として再資源化する研究が五年間実施され、小規模実験干潟区でその有用性が確認されている。

その応用技術として従来の高分子凝集剤等では処理ができなかった水性ペイント廃水の浄化処理ができるようになった。

企業においても同様に、動脈になぞらえる生産性工程から排出される廃棄物は大部分が一過的に埋め立て処分されて工場内部に留まっており、企業の静脈が壊死状態になっている。

ヘドロ状海底質も有機質に富んだ³⁾、⁴⁾未利用資源を産業廃棄物のペーパースラッジ焼却灰主体の無機系凝集固化剤で、固化安定化処理して、干潟・浅場材に活用すれば循環型社会環境に貢献できる。またこの凝集固化剤を廃水に浄化処理剤への利用拡大を図ることは、産業廃棄物の再資源化に繋がるので実証試験を実施して早期実用化を目指したい。

製鉄産業の高炉スラグは、⁵⁾、⁶⁾高炉セメンとして再資源化されているが、転炉系スラグは鉄分の含有量が高く、アルカリ溶出の問題があり、現状では再資源化が出来ていない。

転炉スラグの鉄分も未利用資源として捉え、ペーパースラッジ焼却灰と併用して海底質のヘドロを団粒状に固化することで有用に活用できる。ヘドロに含まれる有機物と鉄分が結合して出来る⁶⁾、⁷⁾腐植酸鉄(フラボ酸鉄)が植物プランクトンの栄養源になり、さらに微量の鉄イオンが海藻類の成長を促進させて、海の砂漠と称される¹⁰⁾磯明け防止に有用であることが解明されてきている。その実験海域として北海道に増毛町や、三重県尾鷲湾に転炉スラグを投入し、その海底質を観察したところ、海藻類が繁茂し豊かな漁場が回復しつつあることが確認されている。

鉱物層からの鉄分と落ち葉による腐植土とが混じることで腐植酸鉄に変化し、河川を通じて

海に流入すると植物プランクトンが増殖し、さらに藻類の生長が旺盛になり、豊かな漁場が形成されていた。ところが海と山とのつながりはダムや道路で分断され、森林の荒廃などとの要因も合わせて森の栄養源が海に届きにくくなり磯焼けが発生してきている。

製鋼スラグに含まれる鉄分とペーパーラッジ焼却灰を併用して海底質のヘドロ状物質に含まれる有機性腐植物質を団粒状に固化安定化する技術の実用化は、豊かな漁場が回復を促し、沿岸漁業と地域の経済活動を活性できる。

1.3 ペーパーラッジ焼却灰系凝集固化剤技術の動向

ペーパーラッジ焼却灰について

ペーパーラッジは、製紙原料うち紙に出来なかった微細繊維や回収できなかった填料の炭酸カルシウム、タルク、カオリン、二酸化珪素及び故紙混入異物等が混合した汚泥である。産業廃棄物であるペーパーラッジは、焼却処理して減容化され、ペーパーラッジ焼却灰と呼ばれている。

ペーパーラッジ焼却灰の種類とその用途

ペーパーラッジ焼却灰は、⁸⁾焼却方法によって炭化物(約 21%)と灰化物(約 79%)に大別される。炭化物の大部分(約 85%)は製鉄保温材や土壌改良材(同 15%)として全量が有効利用されている。しかしながら近年製鉄保温材は他の代替物が出現してきていることと、製紙産業の炭化炉の減少により炭化物は減少している。

一方灰化物はセメント原料(約 65%)、埋め立て(13%)、その他(建築土木系の土壌改良用等 23%)が使用されているがセメントの販売不振から埋め立て処分される傾向にある。

ペーパーラッジ焼却灰成分と凝集固化剤への適用

ペーパーラッジ焼却灰の成分(蛍光 X 線分析結果)⁸⁾

化学名	酸化カルシウム	二酸化珪素	酸化アルミニウム	三酸化硫黄	酸化鉄	酸化マグネシウム	酸化チタン	酸化ナトリウム	その他
含有量	41.2	23.1	16.7	1.6	2.2	9.2	1.4	2.5	2.2
化学式	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	

ペーパーラッジ焼却灰の灰化物は酸化カルシウム、二酸化珪素、酸化アルミニウムが多くセメント成分に似ており水和反応により僅かなエトリンタイトと云われる針状結晶物を発生する。

このエトリンタイトを多量に発生させる副資材の混合することで凝集と固化の両機能を有するペーパーラッジ系凝集固化剤を開発した。

濁水に対するペーパーラッジ焼却灰系凝集固化剤の凝集機能

3ミクロン(3/10,000センチメートル)の粒子径が浮遊している海底質濁水に、ペーパーラッジ焼却系凝集固化剤を重量比2%を添加し、30秒間混合攪拌すると、浮遊している粒子が3cm(1万倍)程度の凝集沈殿物(フロック)になり、透明な上澄水が出現した。(海底質濁水の固形分濃度は5%)



3 ミクロン程度の粒子が懸濁した状態

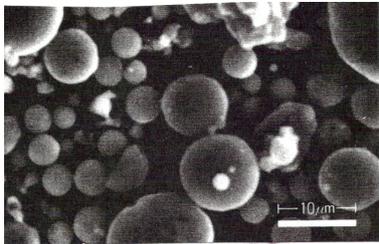


薬剤2%添加攪拌30秒後に3cmの凝集沈殿物と透明な上澄水が出現

水中に分散している3ミクロン以下の粒子は、粒子間の反発作用により、懸濁状況が長時間続き、そのままでは沈降しない。この様に沈降せず安定化した海底質濁水にペーパースラッジ焼却系凝集固化剤を添加すると微細な懸濁粒子が凝集して沈降可能な巨大な凝集固化物になり濁水が浄化される。

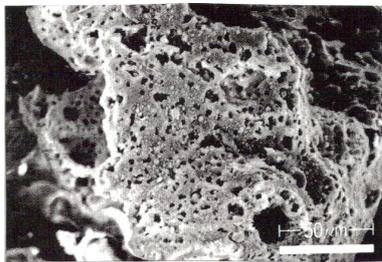
ペーパースラッジ焼却灰系凝集固化剤の配合成分

ペーパースラッジ系凝集固化剤はペーパースラッジ焼却灰 70%とクリンカアッシュ 6%と副資材 24%の配合成分比率で構成されている。



ペーパースラッジ焼却灰

ペーパースラッジ焼却灰は、再生紙に出来ない製紙滓で、ダイオキシンの発生防止のために、温度 800~900℃にて焼却されている。この温度で焼却された灰は、多孔性を帯びており、比表面積が $20\text{m}^2/\text{g}$ で表面活性とゼオライト機能があり、この特性により有害物質・悪臭物質の吸着機能を有している。



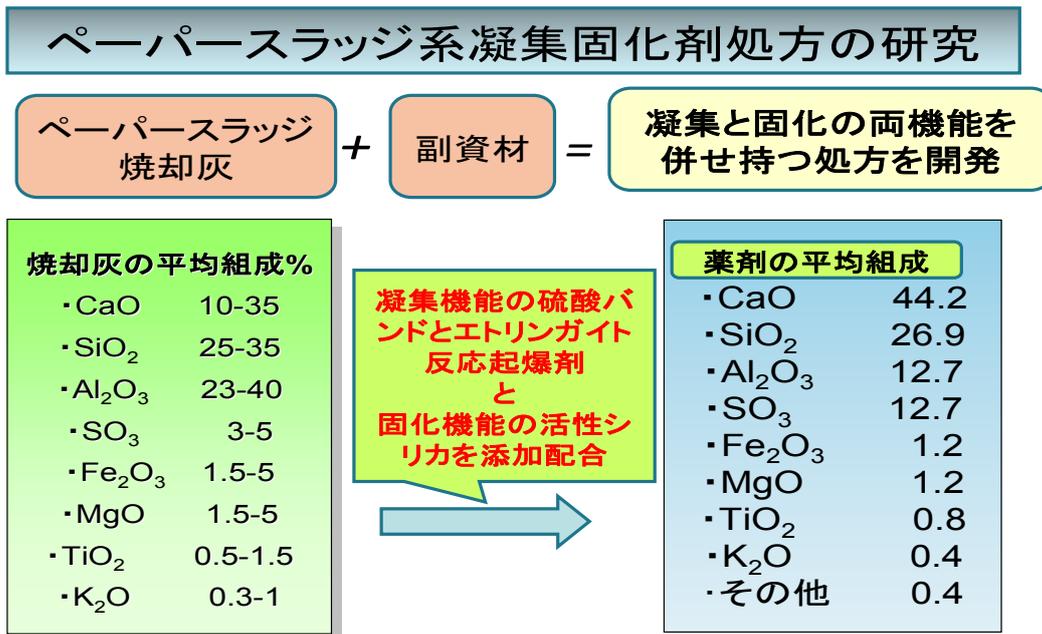
クリンカアッシュ (石炭灰のボトムアッシュ)

クリンカアッシュは、比重が大きく、沈降助剤の機能を有し、多孔質で表面活性能力を有し、有害物質・悪臭物質の吸着機能とアルミニウム・シリカ・カルシウム成分のバランスが絶妙で固化強度発現と共に、凝集固化物の再泥化防止機能を有している。

副資材

副資材は、凝集・固化機能としてエトリンガイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 針状結晶構造体) を発生させる反応起爆剤 (硫酸バンド、石膏、アルカリ調整剤の水酸化カルシウム等) により構成されている。これらを適切に配合することで濁水中の微細浮遊粒子が沈降性巨大凝集沈殿物と上澄み液を分離させて濁水を浄化する。

ペーパースラッジ焼却灰系凝集固化剤の配合処方

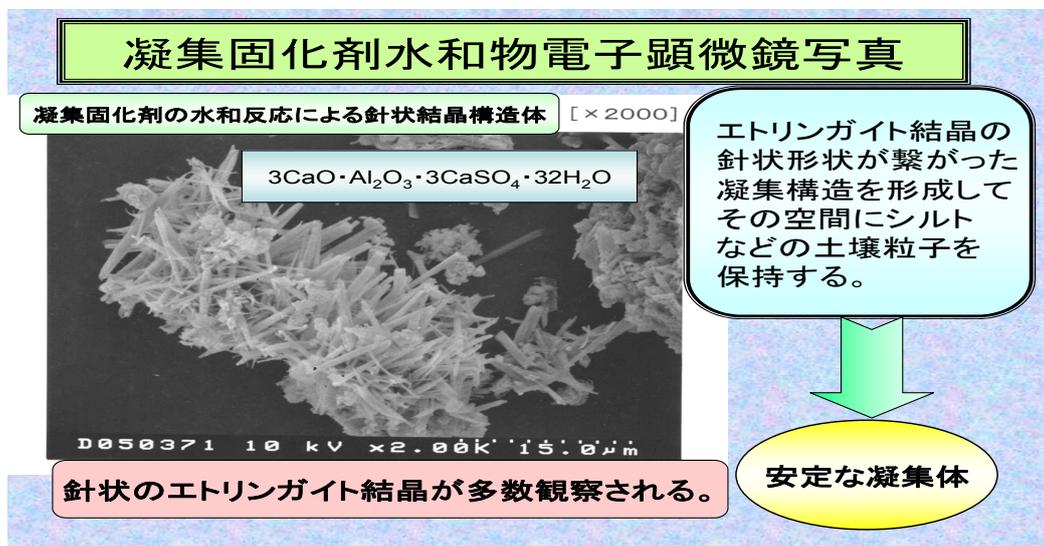


ペーパースラッジ系凝集固化剤の配合された凝集成分は、水酸化カルシウムのアルカリと特殊副資材に含まれる硫酸バンドと活性シリカである。

これらの混合物が水中で水和反応により⁹⁾エトリンガイト(3CaO・Al₂O₃・3CaSO₄・32H₂O)の針状結晶構造体が形成され、30秒程度で海底質の懸濁粒子を取り込んで巨大な沈降性凝集物に成長する。その結果海底質濁水が瞬時に浄化できる。この凝集物は内部水が少量で粘性がなく水の離脱性が良好なため固形分濃度が向上した。

ペーパースラッジ系凝集固化剤の配合された固化成分は、ペーパースラッジ焼却灰中のカルシウムおよびアルミニウムに加えてクリンカアッシュ中のシリカで、これらの混合物が水和反応により固化機能を発現する。特にクリンカアッシュを特殊加工してシリカを活性化する固化機能が発現できることを見出した。

凝集固化剤の水和物電子顕微鏡写真



水和反応で生じたエトリンガイトは結晶水を徐々に放出し、強度を発現しながら団粒状固化物を形成し、適度な濾水性と保水性と有する構造体を形成する。この構造体は水和反応で生じたエトリンガイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) 針状結晶構造体が結晶水を徐々に放出する際に、副資材の珪酸が水と反応して珪酸イオンの鎖状・網目構造体と水酸カルシウムや硫酸カルシウム反応して、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ の構造体から、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ の強度を有する固化物になる。この固化はセメントの固化機能としてのポゾラン反応と類似している。ペーパースラッジ焼却灰系凝集固化剤が固化機能を発揮する理由のひとつとしてエトリンガイトから水晶が形成されたことをX線回折で確認した。

ペーパースラッジ焼却灰系凝集固化剤の安全性

ペーパースラッジ系凝集固化剤は、昭和48年環告第13号土壌溶出試験を実施し、環境基準に適合していることを確認している。ペーパースラッジ焼却灰は安全性が確認できるものを選別して使用している。

1.4 製鋼スラグとペーパースラッジ焼却灰系凝集固化剤を併用する技術の動向

製鉄産業のスラグの種類について

製鉄産業から排出されるスラグは高炉スラグと製鋼スラグに大別される。

高炉スラグは銑鉄を製造する高炉で熔融された鉄鉱石の鉄以外の成分は、副原料の石灰石やコークス中の灰分と一緒に高炉スラグとなり分離回収される。高炉スラグは約2477万トン/平成18年度が生産され高炉セメント、高炉スラグ骨材として再利用されている。

製鋼スラグは高炉で製造された溶銑やスクラップから韌性、加工性のある鋼にするのが製鋼工程であり、製鋼炉は転炉、電気炉がある。この製鋼工程で生成するのが製鋼スラグで、1389万トン/平成18年度が生産されている。

製鋼スラグは、カルシウム分が44.3%と多いので溶出するアルカリが高く、膨張性がある。また鉄分の含有量が17.5%多いために、セメント原料の再利用が著しく制限されている。

一方土木用地盤改良材51.8%、道路路盤材22.2%使用されているが、公共工事の減少、建設投資の減少、競合リサイクル材の台頭で市場が縮小してきており新たな用途・市場開拓が必要になってきている。

製鋼スラグの特徴

製鋼スラグの成分(蛍光X線分析結果)

化学名	酸化カルシウム	二酸化珪素	酸化アルミニウム	三酸化硫黄	酸化鉄	酸化マグネシウム	酸化チタン	酸化マンガン
含有量	44.3	13.8	1.5	0.7	17.5	6.4	1.5	5.3
化学式	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	MnO

製鋼スラグの特徴は、セメント同様の成分を含み、経時的に固結、天然の石と同様な外観を有し、鉄分を含むためリンや硫化水素を吸着する性質があり、天然石より若干重く、カルシウム成分が多く含み、そのアルカリ溶出でPHが高くなる。

製鋼スラグの海域環境改善材への適用

製鋼スラグの新市場としての海域環境改善材の適用は、海水中に含まれるマグネシウムイオンが、製鋼スラグのアルカリ溶出による水酸化イオンと結合し水酸化マグネシウムになり、海水の白濁化の問題が発生する。

ペーパースラッジ焼却灰系凝集固化剤は、海水の白濁化原因物質の水酸化マグネシウム懸濁物を凝集沈澱できるために、製鋼スラグの海域への適用ができる。

製鋼スラグのカルシウムと鉄成分は、リンを吸着して海水が富栄養化に傾くのを抑制する結果赤潮防止効果を発揮し、青潮に含まれる硫化水素も鉄分が吸着し魚介類の死滅を防止できる等の水質環境改善効果がある。

製鋼スラグのセメント構成成分による固結効果は、軟弱浚渫土の強度調整効果も有している。さらに鉄分が海底質の腐植土中の有機物と結合して植物プランクトンの発生を促進させ、藻類の育成効果があり、アルカリの溶出が出来れば、海域への適用ができる。

製鋼スラグとペーパースラッジ焼却灰系凝集固化剤とを併用する海水白濁化防止

海水に対して製鋼スラグを 0.5%以上入れると製鋼スラグから溶出したアルカリで PH10 になり、溶解性の低い水酸化マグネシウム[Mg(OH)₂]が析出し、海水白濁化する。

ペーパースラッジ焼却灰系凝集固化剤を製鋼スラグに対して 10%事前に加えた混合物を海水に加えると製鋼スラグ懸濁物が凝集沈降し、透明の上澄液が出現し、海水の白濁化が防止できた。

海水に製鋼スラグ入れ製鋼スラグ懸濁物と製鋼スラグからのアルカリ溶出による水酸化マグネシウムの白濁懸濁物に対してペーパースラッジ系凝集固化物を対スラグ 1%加えると、これらの懸濁物質が凝集沈降し、透明の上澄液が出現し、白濁化防止効果を確認した。

この結果製鋼スラグのアルカリ溶出による海水の白濁化の防止は、ペーパースラッジ焼却灰系凝集固化剤を併用することで解消され、製鋼スラグが海域改善材として適用できることが判明した。

製鋼スラグとペーパースラッジ焼却灰系凝集固化剤を併用して 5.4%低濃度海底質泥水に対する浄化

海底のヘドロ状堆積物をポンプ浚渫すると 2~10%程度の固形分濃度で泥状濁水が回収されが、その平均的な濃度は 5%程度である。

これらの低濃度濁水は、ポリ塩化アルミニウムと高分子凝集剤で凝集物を作り、シックナーで沈降させ、更にフィルタープレスで固形分濃度 65%程度に減容化し、固化剤で固化し、陸上に埋め立て処理されている。

このシステム装置は大型で、運転エネルギーの消費量も多く、簡便な処理方法が要望されている。

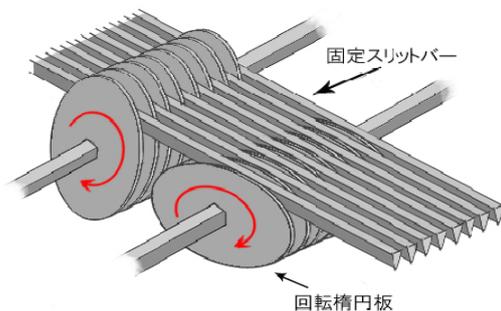
5.4%低濃度浚渫泥水に対して製鋼スラグ 1%とペーパースラッジ焼却灰系凝集固化剤 0.3%を混合することで、泥水の懸濁物質が凝集沈降し、上澄み液が発生し簡便、迅速、安価に泥水を浄化することが可能になった。

製鋼スラグとペーパースラッジ焼却灰系凝集固化剤を併用して 20%濃度海底質泥土の固化安定物に対する再泥化防止効果

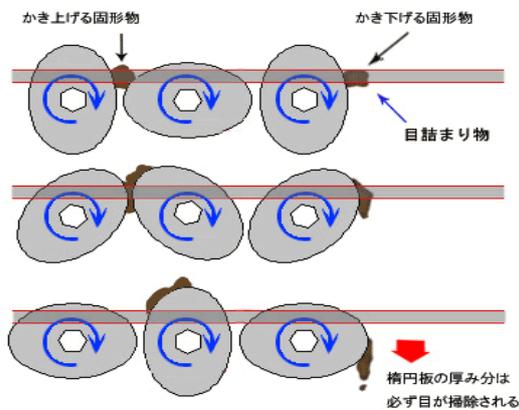
5.4%の浚渫泥水は、ペーパースラッジ焼却灰系凝集固化剤で凝集物を作り、多重円板型固液分離装置で固形分濃度 20%にできる。この 20%固形分濃度に対して固化に必要な添加量は、セメント又は石膏系固化剤は、は 200~400%が必要で実用的な固化は困難である。

この 20%底泥に対して製鋼スラグ 3%とペーパースラッジ系凝集固化剤を併用すると固化が可能で、7 日程度で固化安定化する。この固化安定化物を海水に 5%加え転倒 30 回後に 10 分間静置すると沈降性沈殿物と上澄み液に分離され再泥化の防止効果が観察された。

多重円板型固液分離装置の目詰り防止機構について



目詰りしない理由



多重円板型固液分離の脱水ユニットは、株式会社研電社が開発した装置で三重県地域結集型共同研究事業の閉鎖系海域の環境創生の研究で見出され各方面で使用されている。

連続配置された楕円状回転板 90° 位相をずらし交互に配置されているので、連続的に高効率な固液分離と固化物の搬送が出来ると同時にスリットの目洗い機能も兼ね備えているので目詰まりが全く発生しない。またシンプルでコンパクト設計であるのでメンテナンスが容易である。高い処理能力にも関わらず構造がいたって簡単でコンパクトになっており設置が容易で、振動も無いので特別な基礎工事も不要で構造が開放型で簡単で、メンテナンスも容易である。駆動は 1 台の小型モーターだけなので、省エネルギー効果が達成できた。

スリットの目開き間隔は、0.5、1.0、1.5、2.0mm、の 4 種類を持ち、凝集固化物の性状に応じて固液分離効率を向上できるように、スリット間隔変更が即座に出来るようにしている。

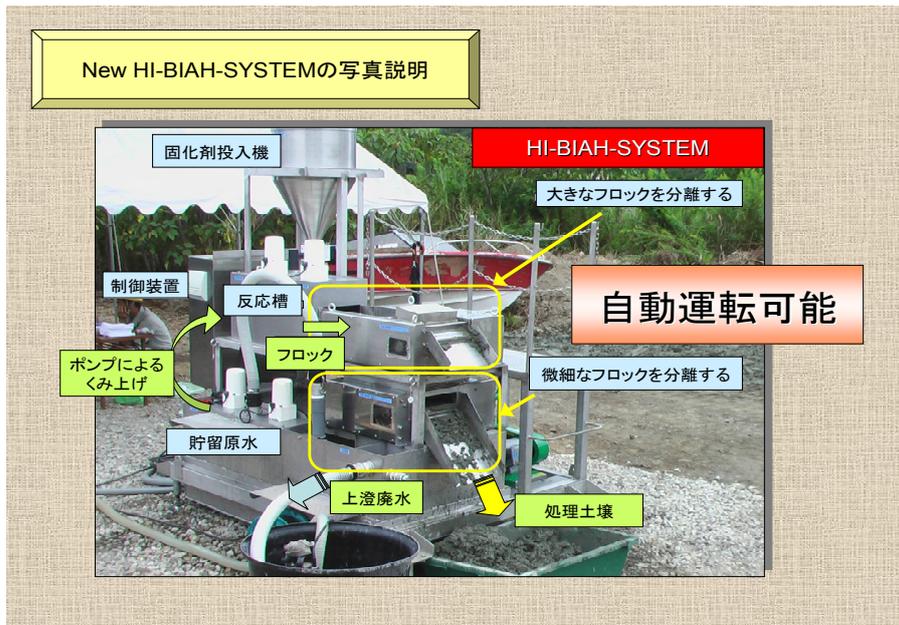
脱水ユニットの構造



自動運転可能な固液分離装置

三重県地域結集型共同研究事業の閉鎖系海域の環境創生の研究で株式会社研電社の多重円板型固液分離の脱水ユニットを適用して自動運転が可能なコンパクトな装置（装置名：ハイビアシステム）として開発され、各方面で使用されている。この装置は幅 1.5m×長さ 2 m×高さ 1.8 mとコンパクトにも係らず泥水を 1 m³/時間当たり処理できる能力を有している。

自動運転可能な固液分離装置「HI-BIAH-SYSTEM」



製鋼スラグとペーパースラッジ焼却灰系凝集固化剤とを併用して 40%濃度海底質泥土の固化安定物に対する再泥化防止効果

固形分濃度 40%（含水比 150%）に対して、製鋼スラグ 12%とペーパースラッジ系凝集固化剤 1.2%を加え、室温で 30 日間養生し固化安定化する。海水中にその固化物を 5%加え 30 回転倒攪拌し、10 分間静置後に固化物が沈澱し、上澄み液が出現し、再泥化防止効果を確認した。

この 30 日間養生した固化物は製鋼スラグの固結とペーパースラッジ焼却灰系凝集固化剤の固化機能により、一軸圧縮強度は 790KN/m²となり路盤材として適用できる強度が出現した。

1.5 微量金属元素分析の現状

わが国は、世界最悪の有機水銀事件を経験し、水銀を使用しない産業構造を構築してきたが、特に経済的な発展の著しい産業振興国では、依然として水銀が使用され、環境への排出による直接的な一次汚染と、食物連鎖による生体内に蓄積される長期的な二次的汚染が拡大する深刻な問題が発生してきている。

このように重金属元素などの化学物質の環境リスク問題が、生活圏の環境と関連して非常に注目されてきている。この問題は水や大気環境を通じて起こりやすいことから、重金属元素の環境リスク評価や対策のために、生体中や環境中の微量金属元素の含有量や挙動を調べる研究が進んでいる。まず、戦後日本においては水俣病やイタイタイ病など、海水や河川水の重金属汚染に基

づく幾多の公害病を経験し、水環境の重金属汚染の怖さを認識している。これらの公害病は、いずれも汚染、魚介類濃縮、経口摂取の過程を経て発病に至っている。魚介類の摂取量が欧米と比較して多い日本においては、水環境の重金属汚染問題は、低濃度でも深刻なものとなるであろう。さらに、近年カドミウム、鉛、水銀、錫などの一部の重金属元素は外因性内分泌攪乱化学物質（俗に環境ホルモン）に指定され、極微量でも悪影響を及ぼすことが指摘され始めた。内分泌攪乱化学物質の可能性がある重金属元素は、低濃度長期被曝・摂取により徐々に影響を及ぼしてくると思われる。したがって、水環境や大気環境を通じて重金属元素の低濃度連続摂取により引き起こされる可能性のある疾患については、現在のところ因果関係を実証できないが、将来的に問題化する可能性が高いため、現在の環境における極微量重金属元素濃度を把握しておく必要性が生じている。

また、細胞増殖や代謝、遺伝子情報、ガン増殖などに金属酵素が強く関与し、生体中特に細胞中の微量金属元素の有用性がますます明らかになっている。例えば、痴呆症の一種であるアルツハイマー病は脳細胞へのアルミニウムの蓄積が原因であると予想され、また味覚障害症は亜鉛不足から起こることが分かってきた。生体組織中の微量金属元素の存在量は高感度分析法の進歩に伴い、かなり正確に把握されるようになったが、将来的に因果関係を実証でき得る疾患などのために、さらに微量な金属元素の濃度を詳細に把握しなければならない。

このような背景から、環境分野と医学・生化学の分野において微量金属元素のさらなる高感度分析法が求められており、それらの目的に用いられる代表的な分析法が、フレイム原子吸光法（AAS）、黒鉛炉原子吸光法（GFAAS）、誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-AES）、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）などの原子スペクトル分析法である。このほか、中性子放射化分析（NAA）、アノードックストリップングボルタンメトリー、蛍光X線分析法なども利用されているが、特殊な設備環境の必要性、感度、汎用性などの点で適用が限定される。

1955年Walshによって創始された原子吸光分析法（AAS）は、今なお環境管理や品質管理のための分析法として、広範な分野で用いられており、JISなど多くの公定分析方法としても採用されている。原子化にフレイムを用いるフレイム原子吸光分析法（FAAS）は、分析操作が非常に簡便であり、装置も比較的安価であるため、実用分析上重要な役割を果たすようになってきているが、感度が悪く、定量分析には少なくとも数mLの試料を必要とするため、分析技術者から極微量試料で高感度に分析できる方法のニーズが引き続いて出されている。

黒鉛炉原子吸光法（GFAAS）は、試料量が5~20 μ Lの極少量で分析ができ、元素によって違いはあるが、ppbからサブppbレベルの測定が可能である¹⁻³）。黒鉛炉を用いる場合には、高温が得られ、炭素表面等による還元などにより、原子化状態を作るのに好条件が揃っているため、高い感度を示し、微量元素の実用分析法として着実に定着しつつある。

上に述べたように、重金属元素の低濃度連続摂取が様々な疾患と将来関係づけられる可能性があり、環境中や生体中の微量金属元素の存在量を正確に把握することがますます重要になると考えられる。特に、生体から摂取した僅かな試料量の中から、さらに微量な金属元素を正確に分析する計測手段の開発が切望されており、原子スペクトル分析法のさらなる発展が期待されている。

個別の元素を議論すると例えば銅イオンは、有機結合銅よりも水生生物に対する毒性が強く、銅錯体が安定であればその毒性は低下し、低濃度重金属含む水が高濃度のものよりも毒性が高いことも、微量金属元素の分析ができる様になって解明されるようになってきた。

一方、銀はギリシャ、ローマの時代から殺菌・抗菌作用が知られ、医療方面に多く使用されてきた。銀ナノ粒子は抗原体やバクテリアに対して非常に毒性が高いため、最近抗菌剤や消臭剤としての使用が急速に高まっている。銀の使用量が増加するにつれて、水環境中への銀の放出量も増加すると考えられる。魚、藻類、ミジンコなどの水性生物に対して、ナノモル濃度レベルで銀イオンは毒性を示すことが報告されており¹¹⁾、米国環境保護局(EPA)は、二次飲水基準(National Secondary Drinking Water Regulations)として銀 100 ng/mL を設定している¹²⁾。したがって、銀の低濃度長期摂取と関係が深い疾患が将来的に問題になる可能性があるため、さらに微量の銀を正確に分析する計測手法の開発が切望されている。

銀を高感度に分析する手法に、黒鉛炉電気加熱原子吸光分析法がある。しかしながら、マトリックス干渉やさらなる高感度化のために、分離濃縮法が併用されてきた。溶媒抽出法、共沈法、イオン交換法、キレート樹脂法等による前処理法が多く用いられてきた¹³⁻¹⁵⁾。

近年、バイオソープションを利用する微量金属元素の前濃縮法が開発されてきている。太田らは、パン酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*) を用いた前濃縮法を利用し、環境水中の銅と銀の黒鉛炉原子吸光分析を行った⁶⁾。Godlewska-Żyłkiewicz は、パン酵母と藻類を用いた前濃縮法を、白金とパラジウムの黒鉛炉原子吸光分析法と組み合わせた¹⁶⁾。Koh らは、コントロールドポアガラスに *Saccharomyces cerevisiae* を担持したカラムを用いて As(III) と As(V) を分別濃縮し、ICP 発光分光分析法により定量した¹⁸⁾。Menegário らは、Koh らの同様の手法を用いて、Cr(III) と Cr(VI) を分別濃縮し、環境水中の Cr(III) と Cr(VI) を定量した¹⁹⁾。Marcellino らは、熱処理した *Saccharomyces cerevisiae* を用いて、Sb(III) のみを選択的に濃縮し、ミネラルウォーター中の含有量を定量した²⁰⁾。

しかしながら、これまで多数のバイオソープションに関する報告がなされているが、タンパク質を利用した例はほとんどない。したがって、本研究ではタンパク質を用いたバイオソープション前濃縮法と黒鉛炉原子吸光分析法を組み合わせ、環境水中の銀の定量を行った。

1.6 環境汚染物質の分解法の現状

農薬汚染の現況

光触媒は抗菌脱臭など、複数の用途に適用することが可能であるため、人口の高齢化に伴い大きな産業に成長すると予想されている介護分野などの用途にも最適であり、その応用分野は、水処理、空気浄化(脱臭・排ガス浄化)、セルフクリーニング・防汚、曇り止め、大気浄化、抗菌防かびなど、広範囲に及んでいる。そして、さらに土壌浄化、防藻、ぬめり防止、鮮度保持、歯科美容など、新しい分野への応用が進められており、の光触媒産業の発展が期待されている。

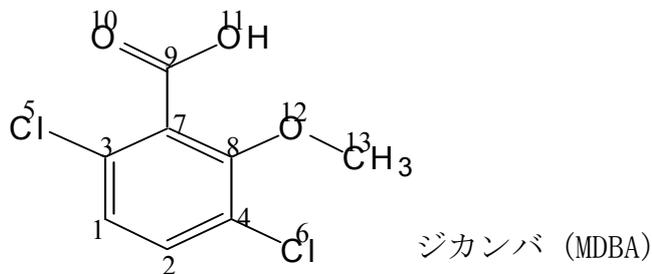
現在、水質汚染が全世界に拡がっており、特に開発途上国では深刻な状況であるが、光触媒による水質浄化技術は悪臭の分解や殺菌、防かび、防藻などを行うことも可能であり、太陽光の豊富であるがエネルギー事情の悪い開発途上国でも使えるため、大きな期待を集めており、光触媒の応用分野の中で潜在的に最も大きな市場を持っている。

現在、水処理法としては活性汚泥法などの微生物処理が多く用いられているが、有機塩素化合物などの処理が難しく、余剰汚泥の発生が問題となっている。これまで、余剰汚泥は焼却処理や埋め立て処理が行われていたが、埋め立て適地もなくなって埋め立て費用も高騰してきており、焼却した後の灰の処理が問題となっている。

光触媒、特に酸化チタン光触媒を用いた水処理は、従来の活性汚泥法など微生物を用いた水処理に比べて、触媒が無機物で耐久性に優れており、pH、温度、毒性などによって反応が制約されないという特長を持っている。また、酸化チタン光触媒を用いて水処理を行う場合を塩素処理やオゾン処理の場合と比較してみると、塩素処理の場合には水中の有機物と塩素が反応して発ガン性を持つトリハロメタンなどの天然に存在しない有害な有機塩素化合物ができ、オゾン処理の場合も発ガン性のあるアルデヒドや臭素酸イオンができる。これに対し、酸化チタン光触媒を用いる場合には、ほぼ全ての有機物が二酸化炭素にまで完全に酸化され、しかも、塩素やオゾンが有毒であるのに対し、酸化チタンは無害であるため、安全に処理することができる。さらに、塩素処理やオゾン処理の場合には、塩素やオゾンを投入した後は反応が完結するまで止めることはできないが、光触媒では光を照射しているときだけ反応を駆動することができるという特徴がある。

現在、使用されている農薬種類は、300以上で、その主なものは、有機りん系、カーバメート系、有機塩素系化合物等の殺虫剤、有機硫黄等の殺菌剤であり、そのほかにも除草剤、刹そ剤、植物成長調節剤がある。農薬は生態系を死滅させるために使用されるので多くの生物に対しても毒性を示し、人間も例外ではなく農薬汚染によって健康に影響を受ける。特に残留性の高い有機塩素系の農薬は、健康に被害を生じる恐れがあると指摘されている。

近年、農薬による水質汚染が深刻な問題になってきている。特に、開発途上国を中心として農業生産における農薬の依存度は非常に高く、過剰に使用されるために地下水などの水質を悪化し、農薬汚染で死亡する場合も少なくない²¹⁾。農薬の一種であるジカンバは、芝畑や牧草地の除草剤として用いられており、MDBA 溶剤は平成 18 年に国内で 14.8 kl 生産され、その金額は約 2.3 億円である²²⁾。ジカンバの水への溶媒度は非常に高いため (4.5 g/l, 25 °C)、土壌中の植物根の領域を移動し得る²³⁾。日本やアメリカでは、複数の地下水においてジカンバが検出されている²³⁾。



ジカンバを無害化処理するために、フェントン反応法^{24)、25)}、ゼロ化鉄分解法²⁶⁾、光触媒分解法¹⁾⁷⁾⁸⁾など様々な手法が提案されている。フェントン反応法では試料を酸性 (pH2~3) にするため、処理後に酸性廃液が生じる問題があり、ゼロ化鉄分解法では処理に時間を要する欠点がある。光触媒分解法は安価で簡便であり、危険な化学薬品を使用しないという特長がある。これまで TiO₂ を利用したジカンバの光触媒分解法は複数の研究者により報告されているが^{21)、27)、28)}、それらは水銀ランプ等の人工光源を利用していた。また、pH や温度などの分解条件の検討をほとんど行っていない。

太陽光に含まれる 400 nm 以下の光は全体の約 3% であるため⁹⁾、TiO₂ は太陽光の中で非常に少ない領域の光しか利用できない。しかしながら、TiO₂ は非常に大きい酸化分解能力を有するため、現在市販されている TiO₂ を用いて太陽光下で十分な分解処理を示すことができれば、後進国な

ど人工光源が入手しにくい地域においても分解システムを構築できることが期待される。

したがって、本研究では TiO_2 を用いた太陽光下での分解能力を検討した例がないジカンバを分解対象物質に選択し、太陽光下における TiO_2 による水溶液中ジカンバの分解能力を詳細に検討した。触媒量、温度、初期 pH、光照射強度及び反応時間の影響を調べた。さらに、全有機炭素量やイオン生成量を測定し、無機化反応を検討した。また、ガスクロマトグラフィー／質量分析法により反応中間体を同定し、反応経路を考察した。

本研究では酸化チタン光触媒 (TiO_2 P-25) による水溶液中ジカンバの光触媒分解を太陽光下で、触媒量、温度、初期 pH、光照射強度及び反応時間の影響を調べた。初期の光触媒分解は擬 1 次反応速度論に従い、Langmuir-Hinshelwood 型反応機構であることが類推された。擬 1 次反応速度定数 k_{obs} は 0.173 min^{-1} であった。半減期 ($t_{1/2}$) は約 4.0 分で、活性化エネルギー (E_a) は 10 kJ/mol と見積もられた。最終生成物として塩化物イオンが検出され、ジカンバ中の全塩素原子が比較的短い時間 (15 分間) で塩化物イオンになった。水溶液中の全有機炭素量も減少したため、ほとんどの炭素は無機化されていることが分かった。反応中間体を測定し、フェノール、3-クロロ-6-ヒドロキシ-2-メトキシ安息香酸、3,6-ジヒドロキシ-2-メトキシ安息香酸を同定することができた。反応中間体とフロンティア電子密度計算から反応メカニズムを推測した。太陽光を利用する本法は、簡便かつ安価な処理法と言える。Hg-Xe ランプなどは高価なため、後進国など人工光源が入手しにくい地域において、本法は有効な手段になり得ると思われる。

参考文献

- 1) [日本の水資源] 国土交通省土地・水資源局水資源部 更新日：平成 21 年 11 月 20 日
- 2) 英虞湾 (財)三重県産業支援センター 三重県科学技術振興センター 水酸研究所 2007 年 12 月 26 日
- 3) 英虞湾物質循環調査研究報告書 三重県地域結集型共同研究事業 三重県 平成 20 年 3 月
- 4) 英虞湾の自然再生 アクアネット誌 2006 年 1、3、5、11、2007 年 3 月号
閉鎖系海域における環境創生プロジェクト 新技術エージェント 松田治
- 5) スラグの利用に係る研究開発 (株)日本鉄鋼連盟 平成 20 年 1 月
- 6) 漁場造成・再生用資器材の技術評価について J E S T A NEWS 2009.12.25
- 7) 製鋼スラグが海産生物に及ぼす影響について 有限責任中間法人 全国水酸技術者協会
平成 20 年 11 月 4 日
- 8) 製紙スラッジ焼却灰を利用した排水処理システムの構築報告書 中国経済産業局 平成 20 年 3 月
- 9) セメントの常識 社団法人 セメント協会 1992 年 July
- 10) 磯焼け対作ガイドライン (社) 全国漁港漁場協会 2007 年 7 月
- 11) E. Navarro, F. Piccapietra, B. Wagner, F. Marconi, R. Kaegi, N. Odzak, L. Sigg, R. Behra: *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 8959 (2008).
- 12) United States Environmental Protection Agency. Secondary Drinking Water Regulations: Guidance for Nuisance Chemicals, PA 810/K-92-001, July 1992;
[http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm# SecondaryList](http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm#SecondaryList) (accessed July 2010).
- 13) J. L. Manzoori, H. Abdolmohammad-Zadeha, M. Amjadi: *J. Hazard. Mater.*, **144**, 458 (2007).
- 14) G. Yang, W. Fen, C. Lei, W. Xiao, H. Sun: *J. Hazard. Mater.*, **162**, 44 (2009).
- 15) P. Liang, L. Peng: *Microchim Acta*, **168**, 45 (2010).
- 16) K. Ohta, K. Saruma, S. Kaneco, T. Suzuki, S. Itoh, A. Begum: *Annali di chimica*, **92**, 587 (2002).
- 17) B. Godlewska-Żyłkiewicz: *Spectrochim. Acta Part B*, **58**, 1531 (2003).
- 18) J. Koh, Y. Kwon, Y.-N. Pak: *Microchem. J.*, **80**, 195 (2005).
- 19) A. A. Menegário, P. Smichowski, G. Polla: *Anal. Chim. Acta*, **546**, 244 (2005).
- 20) S. Marcellino, H. Attar, D. Lièvremon, M.-C. Lett, F. Barbierd, F. Lagarde: *Anal. Chim. Acta*, **629**, 73 (2008).
- 21) M. A. Rahman, M. Muneer: *J. Environ. Sci. Heal.*, **40**, 247 (2005).
- 22) 農林水産省消費・安全局農産安全管理課・植物防疫課監修: ” 農薬要覧 2007 ” , (2007), (日本植物防疫協会).
- 23) C. Gibb, T. Satapanajaru, S. D. Comfort, P. J. Shea: *Chemosphere*, **54**, 841 (2004).
- 24) P. L. Huston, J. J. Pignatello: *Wat. Res.*, **33**, 1238 (1999).
- 25) E. Brillas, B. Boye, M. Á. Baños, J. C. Calpe, J. A. Garrido: *Chemosphere*, **51**, 227 (2003).
- 26) A. Ghauch: *Chemosphere*, **43**, 1109 (2001).
- 27) A. Bianco-Prevot, D. Fabbri, E. Pramauro, A. Morales-Rubio, M. de la Guardia: *Chemosphere*, **44**, 249 (2001).
- 28) W. Chu, C. C. Wong: *Wat. Res.*, **38**, 1037 (2004).

第2章
ペーパースラッジ焼却灰系凝集固化剤
による廃水の凝集効果改善

2. 1 緒言

近年、サステイナブルな（持続可能な）環境づくりが注目を集めており、その中で水を資源として捉える考え方が一般的になりつつある。地球上には大量の水が存在するが、そのうち大部分は海水であり、淡水はほんの数%にしか過ぎない。さらに、湖や河川などの水の量は全体の 1%以下である。近年、生活水準の向上と工業化や地球環境の悪化などの原因から、利用できる淡水における水資源の危機が指摘されるようになり、排水処理の重要性がますます指摘されるようになってきた[1]。

凝集沈殿処理は污水处理において基本的な処理工程であり、優れた浄化機能を有している[2,3]。凝集沈殿剤には、無機系と有機系があり、リン、濁度、化学的酸素要求量（COD）の除去、硫化水素の低減、脱色などの様々な用途に用いられている。濁度の低下には、硫酸バンドやポリ塩化アルミニウム（PAC）などの無機系凝集沈殿剤が幅広く使用されている。しかしながら、これらの凝集剤を使用しても、凝集処理することができない排水が多数存在している。その一つに、塗料系の排水がある。

近年、製紙業界の産業廃棄物であるペーパースラッジ焼却灰を主原料とした中性無機系凝集固化剤（アゴクリーン）が開発され、これまで様々な分野において実用化されている[4-7]。その代表的な実用化として Fig.1：湖沼の水質浄化処理、Fig.2：食品廃水の浄化処理、Fig.3：バレル研磨廃水の浄化処理、Fig.4：建設濁水調整池底泥の固化処理、Fig.5：バイオディーゼル燃料用洗浄廃水の浄化処理。本薬剤による海域底質浚渫土からの固化処理物は、アサリの養殖基盤、人工干潟の基盤材料、アマモの生育基盤、微生物の担体、海洋ブロック製造など多方面に幅広く利用されてきた。したがって、本研究では従来の無機系凝集沈殿剤（硫酸バンドや PAC）などで凝集処理することができない塗料系排水に、ペーパースラッジ焼却灰系凝集固化剤を適応し、凝集効果を詳細に検討した。

2. 2 実験方法

1. 試薬及び排水

ペーパースラッジ焼却灰系凝集固化剤アゴクリーン P は、株式会社あの津技研製を用いた。アゴクリーン P の化学組成は、蛍光 X 線分析装置により測定し、以下の通りであった。CaO: 44.2%, SiO₂: 26.9%, Al₂O₃: 12.7%, SO₃: 12.2%, Fe₂O₃: 1.2%, MgO: 1.2%, TiO₂: 0.8%, K₂O: 0.4%, その他: 0.4%。600 °C の強熱減量は、約 6.5%であった。この強熱減量分は、Al₂(SO₄)₃・18H₂O の水分と凝集促進効果剤として添加してある高分子凝集剤に起因する。高密度は 0.84 g/cm³ であり、0.1%懸濁液の pH は 10.9 であった。

市販の水性塗料用凝集剤であるエコマックス TW-20（アイサン工業株式会社）とラクキラ 21（トータルエス・ケー）を用いて、アゴクリーン P の性能を比較・評価した。Fig. 6：塗料廃水の分析、Fig. 7：高濃度塗料と 6 倍等量低濃度塗料と 30 倍等量工程水混合廃水に対する本薬剤と現状処理剤浄化力比較。Fig. 8：高濃度塗料と 6 倍等量低濃度塗料混合廃水

に対する本薬剤と市販塗料用凝集剤との比較。

ポリ塩化アルミニウムは、多木化学株式会社製（PAC250A）を用いた。比重は 1.2 g/cm^3 であり、酸化アルミニウム含有量は 10.0～10.6 wt%であった。

高分子凝集剤は、ダイニロックス株式会社（アニオン系 AP732）製を用いた。分子量は 1600 万 Da であり、主成分はアクリルアミドとアクリル酸であった。用いた高分子凝集剤の有効 pH は、6.5～7.0 であった。

試料溶液は、窯業系外壁材（窯業系サイディング）製造会社から排出された排水を用いた。窯業系外壁材の製造には、耐水性や耐候性、及びデザインのために水性塗料が使用されている。外壁材用水性塗料の成分組成は、顔料 10～40%、合成樹脂エマルジョン（アクリルシリコン）10～30%などである。この廃液の化学的酸素要求量（COD）値は、232 mg/L であり、固形分濃度は約 3%であった。また、pH は 10 付近であった。本排水の外観を Fig. 9 に示す。

2. 凝集沈殿試験

処理に用いる試料排水体積は 250 mL とした。実験には、ジャーテスターを用いた。Table 1 に、試料に加えた凝集剤の種類、添加量、添加順をまとめた。添加量は、試料溶液中の濃度で表示した。凝集剤の添加順序の検討も行った。ポリ塩化アルミニウムの凝集効果が有効に作用する pH 範囲は 6.5～8.0 であるが、ポリ塩化アルミニウムを添加した後の pH は 7.8～8.2 付近であったため、希硫酸を用いて pH を 6.5～6.9 に調整した。高分子凝集剤を添加した後の上澄み液の pH は、約 6.6 であった。pH 測定には、堀場製作所製 pH/DO METER D-55 を用いた。各凝集剤を添加した後、200 rpm で 120 秒間攪拌し、次に 100 rpm で 180 秒間攪拌した。処理を行った後、10 分間静置し、目視と写真撮影で凝集効果を評価した。また、濁度と化学的酸素要求量（COD）に関するデータは、JIS K0101 と JIS K0102 に基づいて測定した。

2. 3 実験結果

まずペーパーラッジ焼却灰系凝集固化剤アゴクリーン P の有効性を評価するために、市販の水性塗料用凝集剤との比較を行った。試料排水 250 mL に濃度 500 ppm になるように凝集剤を添加して濁度除去を検討した。エコマックス TW-20 では濁度除去率は 68%であり、ラクキラー21 では 44%であった。一方、アゴクリーン P では 94%であり、高い濁度除去率を示した。したがって、アゴクリーン P を用いた場合における処理条件の最適化を行うために、凝集剤量の低減化や、従来のポリ塩化アルミニウムと高分子凝集剤との組み合わせを検討した。

7通りの凝集方法を検討した結果を Table 1 にまとめた。まず、参考データとして従来のポリ塩化アルミニウムと高分子凝集剤による処理を行った（試料 No.1）。凝集物が微細であり、沈降速度は遅かった。また、少量の浮上物があり、処理液は白濁していた（Fig. 10）。

これ以外の様々な添加濃度を検討したが、透明な処理液を得ることはできなかった。したがって、本排水は一般的なポリ塩化アルミニウムと高分子凝集剤では、凝集処理が不可能であった。

次に、アゴクリーン P の添加量の影響を検討した（試料 No. 2 と No. 3）。濃度 40 ppm となるように凝集剤を加えた場合（Fig. 11）、処理した上澄み液は透明であったが、凝集物が小さく、沈降速度は遅かった。さらに、少量の浮上物があり、処理は不完全であった。

また、濃度 160 ppm となるように凝集剤を加えた場合、処理液の上澄みは透明であった（Fig. 12）。凝集物のサイズは大きく、沈降速度は大きかった。多少の浮上物があったが、凝集処理としては十分な結果であった。しかしながら、凝集固化剤アゴクリーン P の添加量が比較的大きいため、処理コストが高くなる。したがって、従来の凝集剤と併用し、アゴクリーン P の添加量の低減化を検討した。

まず、従来のポリ塩化アルミニウムと高分子凝集剤を添加した後、濃度 40 ppm となるようにアゴクリーン P を添加した（Fig. 13）。その結果を Fig. 5 に示す。凝集物は微細であり、沈降速度は遅かった。わずかに白濁しており、凝集処理は不完全であった。

続いて、アゴクリーン P を添加した後、従来のポリ塩化アルミニウムと高分子凝集剤による処理を行った（試料 No. 5～7）。その結果を Figs. 14～16 に示す。全てのアゴクリーン P の添加量（20, 30, 40 ppm）において、処理した上澄み液は透明であり、沈降速度は大きかった。アゴクリーン P の濃度が 40 ppm の場合では、20 ppm と 30 ppm の場合より凝集物が大きく、浮上物も少なかった。また、40 ppm 以上の濃度では、ほぼ同じ結果であった。

以上のことより、アゴクリーン P の凝集により、従来のポリ塩化アルミニウムと高分子凝集剤を用いる手法で処理が困難であった排水を凝集処理することができた。さらに、従来の手法と組み合わせることにより、アゴクリーン P の添加量を低減することができた。

凝集方法 No. 1 と No. 7 について、濁度と化学的酸素要求量（COD）に関する評価を行った。ポリ塩化アルミニウムと高分子凝集剤を用いた場合（No. 1）、濁度除去率は 48% であったが、アゴクリーン P による凝集を組み入れることにより（No. 7）、濁度を 99.7% 除去することができた。一方、処理した後の COD は両方とも 100～110 mg/L であり、約 55% 低減することができた。

2. 4 考察

現在、この窯業系外壁材製造会社から排出される排水は、熱による蒸発濃縮処理を行う、または産業廃棄物処理会社に処理を委託している。したがって、ペーパースラッジ焼却灰系凝集固化剤アゴクリーン P の凝集により自社内で迅速かつ簡便に処理することができれば、処理コストが 1/10 程度に減少する可能性がある。

アゴクリーン P は、カルシウム、アルミニウム、シリカの主成分に副資材を配合しており、これらの成分が水和反応により針状結晶構造物が生成する。この構造物は、エトリンガイド（ $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ）と言われ[8]、懸濁物を取り込んで巨大な沈降性凝集物

を生成する。

高温で焼却が行われたことにより、ペーパースラッジ焼却灰には多数の活性なカルシウム、アルミニウム、シリカが存在すると考えられる。このカルシウム、アルミニウム、シリカのバランスが非常に良いため、本凝集剤は水に投入すると直ちに水和反応によりエトリンガイドを形成すると思われる。

Fig. 17 に、凝集処理を行った直後における固化凝集物の走査型電子顕微鏡写真を示す。エトリンガイド結晶の針状形状が繋がった凝集構造を形成しており、その空間に微粒子を保持し、安定な凝集体が形成されている。水和反応で生じたエトリンガイドは、ケイ酸成分 SiO_2 が水と反応して SiO_4 ケイ酸イオンの鎖状網目構造体に移行し、さらに水酸化カルシウムや硫酸カルシウムと反応した CaO-SiO_2 構造体となり、続いて局所的な水晶 SiO_2 構造体に移行して固化強度が増加され、安定化した団粒状固化物になる。X 線回折装置により、固化凝集物には結晶構造として水晶 SiO_2 が存在していることを確認し、これはシリケート網目構造の発現を示唆する。これらのメカニズムから、アゴクリーン P は、従来のポリ塩化アルミニウムと高分子凝集剤を用いて処理することができなかった廃液も処理することができ、懸濁粒子を沈降性物質として凝集することができると思われる。

また、アゴクリーン P の凝集処理と従来の手法を組み合わせることにより、アゴクリーン P の添加量を低減することができた。少量のアゴクリーン P の添加により、微小フロックが生成するが、沈降性は非常に小さいため、これにポリ塩化アルミニウムと高分子凝集剤を添加することにより、粗大フロックに成長し、沈降性が生じられると思われる。したがって、アゴクリーン P の添加だけでは、沈降性のある凝集物を生成することはできない場合、それにポリ塩化アルミニウムと高分子凝集剤による凝集を組み合わせることにより、巨大な沈降性凝集物を生成する現象が起こる。ゆえに、従来の手法と組み合わせることにより、アゴクリーン P の添加量を低減することができたと思われる。

凝集方法 No. 4 と No. 7 では、凝集剤の添加順序によって結果が大きく異なった。この原因は詳細には明らかではないが、アゴクリーン P を最初に加えた場合には、優れた凝集核が形成し、さらにアンカー効果も生じるために沈降促進効果が生じたと思われる。

本処理により、化学的酸素要求量 (COD) が 50%程度低下した。しかしながら、この効果はポリ塩化アルミニウムと高分子凝集剤による処理に起因すると思われ、アゴクリーン P の効果はほとんど見られなかった。実験に供したペイント洗浄排水の COD の原因物質は、ペイント分散剤である水溶性ノニオン系界面活性剤であると思われ、この成分がアゴクリーン P 凝集剤では捕集することができなかったためであると考えられる。

2. 5 結論

ペーパースラッジ焼却灰系凝集固化剤 (アゴクリーン P) を用いて、従来のポリ塩化アルミニウム (PAC) と高分子凝集剤により処理することができなかった廃水を処理することができた。また、アゴクリーン P による凝集処理と従来の凝集処理を組み合わせること

により、アゴクリーン P の添加量を少なくすることができた。本手法は、自動車産業などのペイント系廃液にも適応することが期待され、新規な凝集処理手法になる可能性がある。

参考文献

- 1) 吉野善弥（監修）．水処理剤と水処理技術．東京：シーエムシー出版；2001.
- 2) 和田洋六．実務に役立つ水処理の要点．東京：工業調査会；2008.
- 3) 高分子刊行会（編）．高分子凝集剤．京都：高分子刊行会；1995.
- 4) Nakahama K, Nakano M, Imai D, Dabwan AHA, Kaneco S, Suzuki T, Katsumata H, Suzuki T, Ohta K. Nitrogen removal from seawater by ammonia-oxidizing and denitrifying bacteria immobilized on porous sintered materials from sea bottom sediments: fundamental study. *ITE Letters on Batteries, New Technologies & Medicine* 2007; **8**: 729–734.
- 5) Nakahama K, Nakano M, Imai D, Dabwan AHA, Kaneco S, Suzuki T, Katsumata H, Suzuki T, Ohta K. High nitrogen removal performance with ammonia-oxidizing and denitrifying bacteria immobilized on porous sintered materials from sea sediments: impact of ethanol carbon sources. *ITE-IBA Letters* 2008; **1**: 66–70.
- 6) Imai D, Dabwan AHA, Kaneco S, Katsumata H, Suzuki T, Hossain MZ, Nakashima K, Kato T, Ohta K. Disposal of sea bottom sediments by use as raw material for concrete elements. *CIGR Ejournal* 2008; **X**: BC 08 003.
- 7) Imai D, Kaneco S, Dabwan AHA, Katsumata H, Suzuki T, Kato T, Ohta K. Construction of biologically productive artificial tidal flats with solidified sea bottom sediments. *International Journal of Soil, Sediment and Water* 2008; **2**: Article 5.
- 8) Ekolu SO, Thomasb MDA, Hooton RD. Pessimism effect of externally applied chlorides on expansion due to delayed ettringite formation: Proposed mechanism. *Cement and Concrete Research* 2006; **36**: 688–696.

表 1 凝集沈殿試験

No.	凝集剤 ¹						凝集効果 ²		
	アゴクリン P		ポリ塩化アルミニウム ³		高分子凝集剤		凝集物	沈降速度	上澄み
	添加濃度 (ppm)	添加順	添加濃度 (ppm)	添加順	添加濃度 (ppm)	添加順			
1	—	—	464	1	3.0	2	×	×	×
2	40	1	—	—	—	—	△	×	○
3	160	1	—	—	—	—	◎	◎	○
4	40	3	464	1	3.0	2	×	×	△
5	20	1	464	2	3.0	3	○	○	○
6	30	1	464	2	3.0	3	○	○	○
7	40	1	464	2	3.0	3	◎	◎	○

¹ 添加濃度は、試料 250 mL 中の濃度を示す。

² 凝集物; ◎非常に大, ○大, △小, ×微細
 沈降速度; ◎非常に速い, ○速い, ×遅い
 上澄み; ○透明, △微白濁, ×白濁

³ ポリ塩化アルミニウムを添加した後、希硫酸で pH を 6.5~6.9 に調整

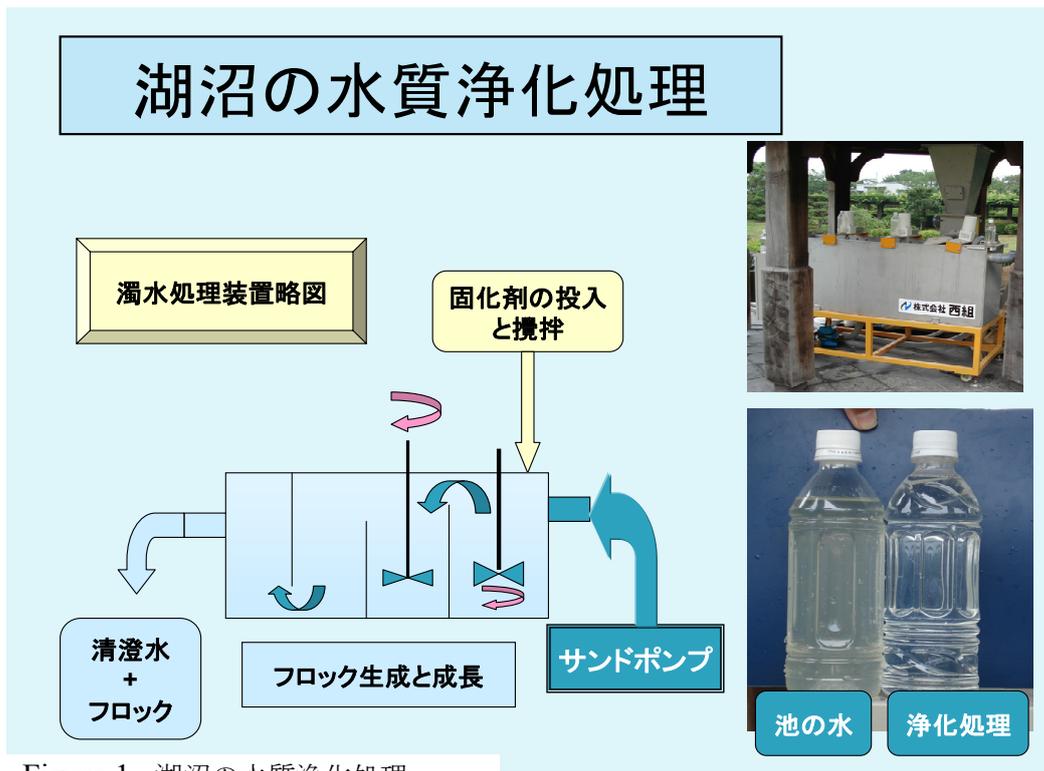


Figure 1. 湖沼の水質浄化処理

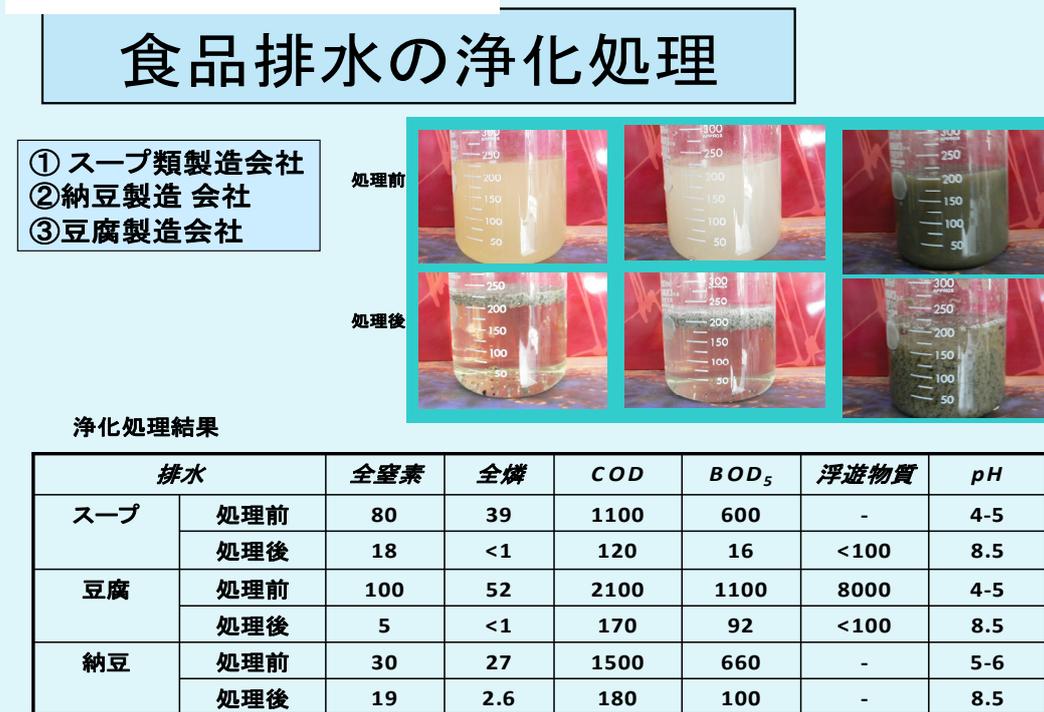
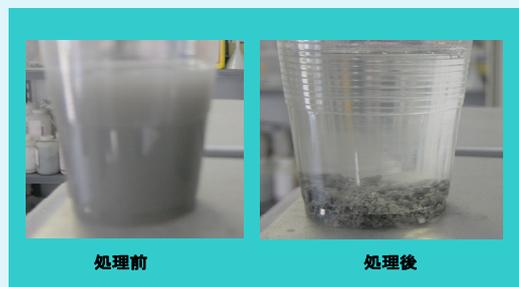


Figure 2. 食品廃水の浄化処理

バレル研磨排水の浄化処理

- ① 精密金属研磨
- ② ボルト・ナット類研磨



浄化処理結果

排水		pH	COD	油分	浮遊物質
精密金属	処理前	11~3	300~500	-	1100~2300
	処理後	8.0~8.5	60~120	20~50	20~80
ボルト・ナット	処理前	11~13	300~600	-	1200~2500
	処理後	7.8~8.5	30~150	15~40	30~80

Figure 3. バレル研磨廃水の浄化処理

建設濁水調整池底泥の固化処理



100m×100mの調整池に
堆積した600m³の沈殿汚泥

調整池に数箇所に釜場を作り
固化剤アゴクリーンPを
5%加えバックホウで混合

本薬剤を剤混合直後に
固化開始後直ぐに移送
できる状態になり、
1か月後には強度出現し
埋戻材、路盤材適用

Figure 4. 建設濁水調整池底泥の固化処理



Figure 5. バイオディーゼル燃料用洗浄廃水の浄化処理

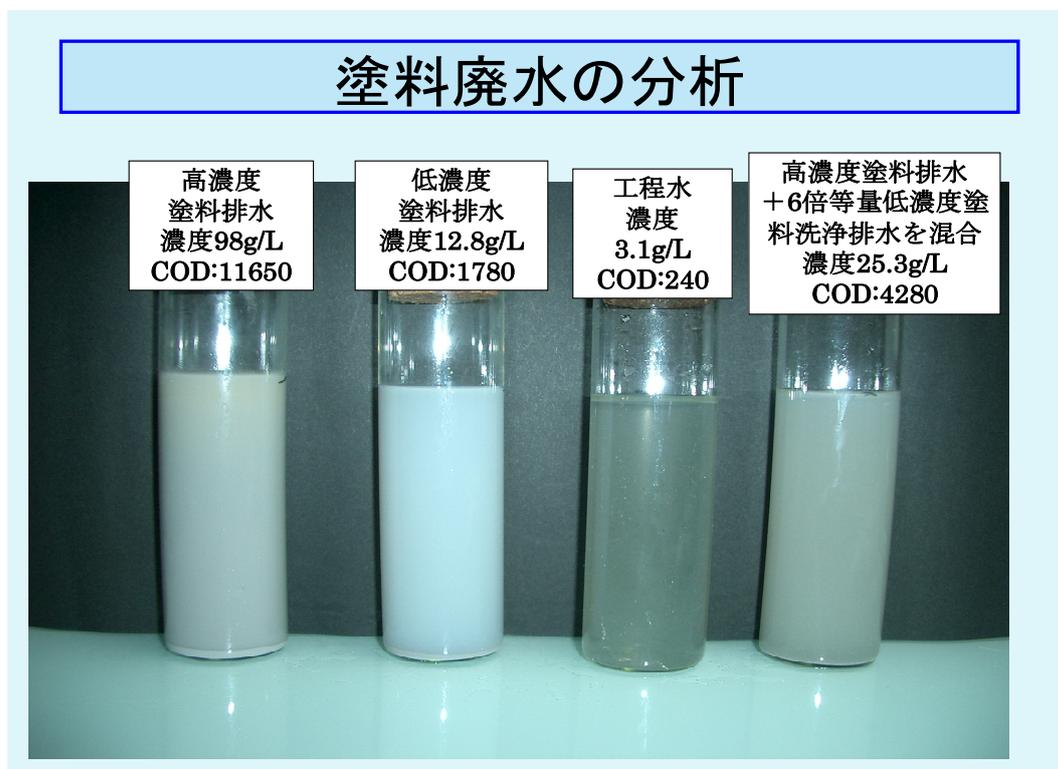


Figure 6. 塗料廃水の分析

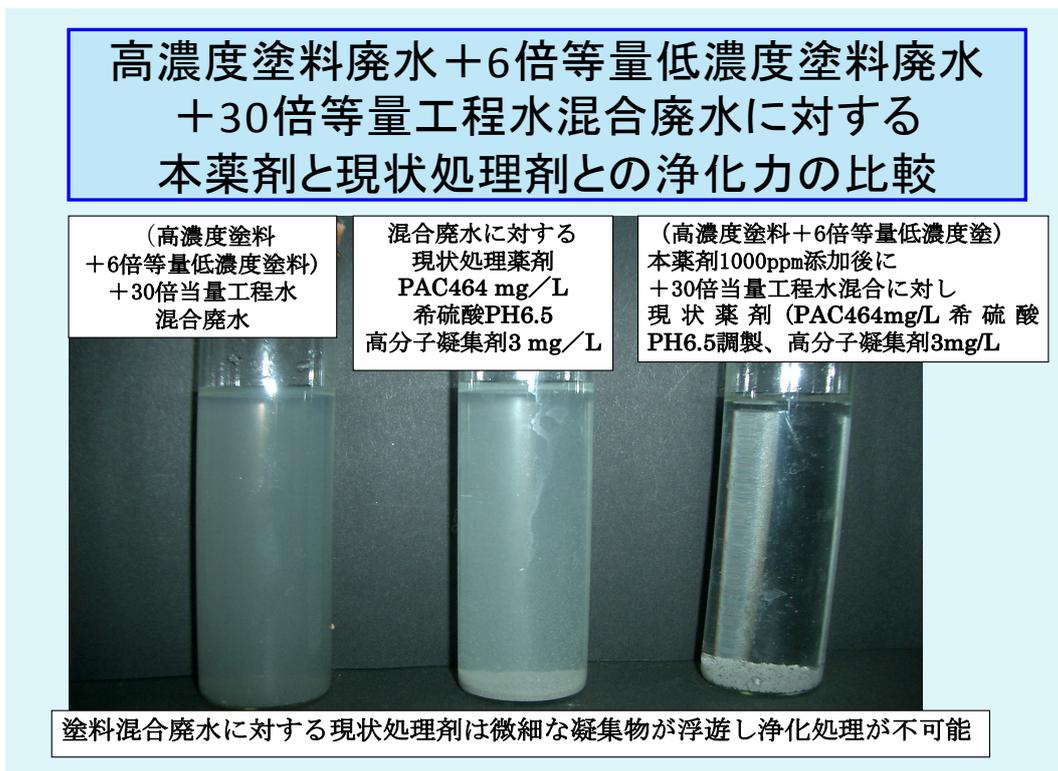


Figure 7. 高濃度塗料と 6 倍等量低濃度塗料と 30 倍等量工程水混合廃水に対する本薬剤と現状処理剤浄化力比較



Figure 8. 高濃度塗料と 6 倍等量低濃度塗料混合廃水に対する本薬剤と市販塗料用凝集剤との比較



Figure 9



Figure 10



Figure 11



Figure 12



Figure 13



Figure 14



Figure 15



Figure 16

Figure 10

PAC と高分子凝集剤による処理 (No. 1)

Figure 11

アゴクリン P (40 ppm) による処理 (No. 2)

Figure 12

アゴクリン P (160 ppm) による処理 (No. 3)

Figure 13

PAC, 高分子凝集剤、アゴクリン P (40 ppm) による処理 (No. 4)

Figure 14

アゴクリン P (20 ppm) , PAC, 高分子凝集剤による処理 (No. 5)

Figure 15

アゴクリン P (30 ppm) , PAC, 高分子凝集剤による処理 (No. 6)

Figure 16

アゴクリン P (40 ppm) , PAC, 高分子凝集剤による処理 (No. 7)

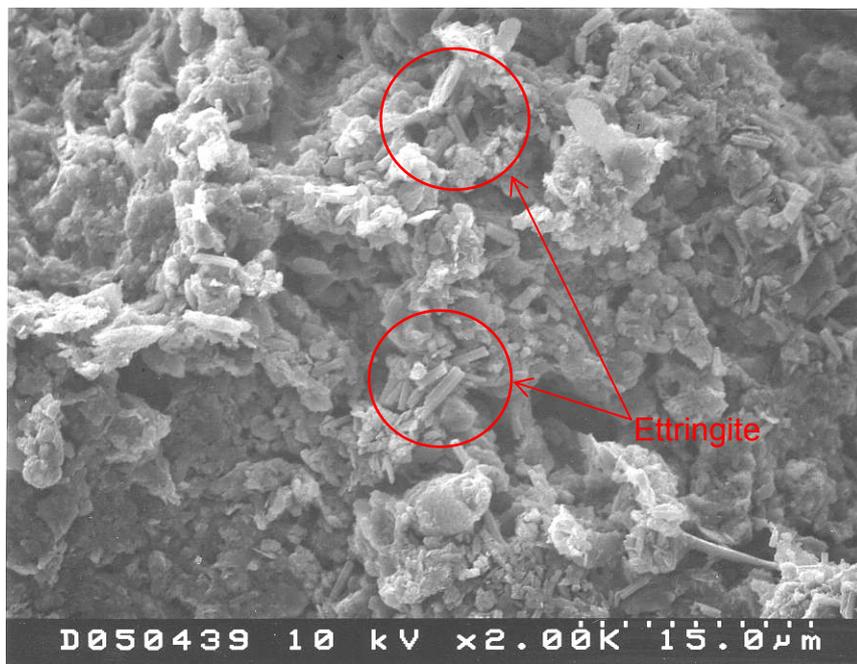


Figure 17. 凝集処理直後の固化凝集物の走査型電子顕微鏡写真

第3章
ペーパースラッジ焼却灰系凝集固化剤
による底質固化の改善

3. 1 緒言

製紙産業では、製紙原料の中で紙にできなかった微細繊維や、カオリン、タルク、及び古紙混入異物などからなるペーパースラッジ（PS）が産業廃棄物として生じている。これを減量化させるために焼却処理された物質がペーパースラッジ焼却灰（PS 灰）と呼ばれている。現在、全国の製紙工場から排出される PS は各地域で年間約数百万トンに発生しており、減容化のためにそれらを焼却して生じた PS 灰は年間約数十万トンになる^{1,2)}。PS 灰は指定副産物になっており、積極的な有効活用が渴望されている。最近、PS 灰を主原料とした中性無機系凝集固化剤（アゴクリーン）が開発され、これまで様々な分野において実用化されている³⁻⁷⁾。本薬剤による海域底質浚渫土からの固化処理物は、アサリの養殖基盤、人工干潟の基盤材料、アマモの生育基盤、微生物の担体、海洋ブロック製造など多方面に幅広く利用されてきている。Fig. 1：本薬剤による海底質浚渫土の再資源化応用例、Fig. 2：本薬剤による海底質浚渫土の再資源化特許。

一方、鉄鋼業では副産物としてスラグが恒常的に排出されている。鉄鋼スラグは、生成する過程により高炉スラグと製鋼スラグに大別される。日本における生産量は、2009 年度において高炉スラグが 2168 万トン、製鋼スラグが 1150 万トンである⁸⁾。高炉スラグは、高炉セメントの原料および道路用路盤材などの用途において、ほぼ全て有効利用されている。

一方、製鋼スラグでは、有効利用率は 98%と高いものの、土木工事用仮設道路剤などの比較的付加価値の低い用途への適応に限定されている。

また、近年各地の内湾域では、人の経済活動や養殖漁業によって、自然浄化の能力を超えた多量の有機物を含む汚泥物質が長年にわたり流入・堆積した結果、底質を含めた湾内の水環境が著しく汚染されてきている。Fig.3：典型的な閉鎖性海域の英虞湾の汚染状況。

そこで、内湾域の環境の改善のため堆積した底質汚泥を除去する浚渫事業が各地で行われているが、大量の浚渫土の処理場の確保が困難となり、浚渫土を未利用資源として海域で活用する方法の開発が求められつつある。

以上のような背景から、本研究ではペーパースラッジ焼却灰系凝集固化剤と鉄鋼スラグを用いる底泥の固化安定化技術の開発を行った。本技術を海域に応用すると、底泥を固化安定化することにより底泥の巻き上がりを防止し、閉鎖性海域の環境を修復することにも繋がると思われる。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 凝集固化剤、製鋼スラグ、底泥

PS 焼却灰系凝集固化剤アゴクリーン P は、株式会社あゝの津技研製を用いた。600 °C の強熱減量は、約 6.5% であった。この強熱減量分は、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ の水分と凝集促進効果剤として添加してある高分子凝集剤に起因する。嵩密度は 0.84 g/cm^3 であり、0.1% 懸濁液の pH は 10.9 であった。アゴクリーン P の成分組成は、PS 灰にクリンカアッシュと副資材（凝集促進効果剤）を添加し、凝集・固化機能を担う針状結晶構造物が生成するように調製されている。Fig.4：本薬剤の特徴と製造方法、Fig.5：本薬剤の成分組成図

製鋼スラグは、JFE スチール株式会社から提供された。ふるいにより、大きさが 5 mm 以下と 10 mm 以下の 2 種類のスラグを調製した。底泥は、三重県英虞湾から採取した。乾燥温度 110 °C で測定した底泥の固形分／水分の比率は、27.4 : 72.6 であった。800 °C で 1 時間の強熱減量は、30.7% であった。したがって、固形分比率 27.4% の内訳は、灰分／有機物の比率が 19.0 : 8.4 となる。アゴクリーン P、英虞湾底泥、製鋼スラグの蛍光 X 線分析の結果を Table 1 に示した。参考までに、PS 灰の平均組成も示した。Fig.6：凝集固化剤（本薬剤）、製鋼スラグ、底泥（英虞湾海底質泥）の成分特性。

3. 2. 2 固化安定化と再泥化試験

室温で乾燥した底泥を海水で希釈して、固形分濃度を 20%（含水比 400%）と 40%（含水比 150%）に調整し、100 g（濃度 20% の場合）または 250 g（濃度 40% の場合）を樹脂製広口容器に入れ、製鋼スラグとアゴクリーン P を加えた後、スプーンで 200 回混合攪拌した。次に、凝集固化物を濾紙上に置き、室温で養生し固化安定化した。7 日間経過した後、固化安定化物 5 g を 100g の海水中投入し、転倒 30 回を繰り返し替えて混合攪拌した。10 分間静置した後、固化物の分散状況を観察し再泥化状況を評価した。Fig.7：20%濃度底泥に対して本薬剤と製鋼スラグを併用し、7 日養生後固化物の再泥化試験用試料。

3. 2. 3 一軸圧縮強度試験

室温で乾燥した底泥を海水で希釈して、固形分濃度を 20%（含水比 400%）と 40%（含水比 150%）に調整し、200 g（濃度 20% の場合）または 250 g（濃度 40% の場合）を樹脂製

広口容器に入れ、製鋼スラグとアゴクリン P を加えた後、スプーンで 200 回混合攪拌した。続いて、固化安定化物を 200 mL の強度試験用樹脂製成形器に入れ、30 分後に取り出した後、室温で養生し固化安定化した。30 日間経過した後、一軸圧縮強度を測定した。一軸圧縮強度の測定は、JIS A 1216 によった。Fig.8 : 20%濃度底泥に対して本薬剤と製鋼スラグを併用し、30 日養生固化物の 1 軸圧縮強度試験試料。

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 再泥化試験と一軸圧縮強度試験

まず、固形分濃度 40% (含水比 150%) 底泥を用いて再泥化試験を行った。その結果を Fig. 9 : 40%底泥に対して本薬剤と製鋼スラグ(5mm)との 7 日養生後相乗的固化強度発現による再泥化防止、Fig.10 : 40%濃度底泥に対して本薬剤と製鋼スラグ(5mm、10mm)との 7 日養生後相乗的固化強度発現による再泥化防止。写真から分かるように、アゴクリン P と鉄鋼スラグを添加しない場合、及びどちらか一方を添加した場合の両方とも再泥化し、上澄み液が濁った。一方、アゴクリン P と鉄鋼スラグとも加えた場合には、再泥化せず上澄みは透明であった。鉄鋼スラグの大きさも検討し、これらの結果を Table 2 にまとめた。鉄鋼スラグの大きさを変化させても鉄鋼スラグのみでは、再泥化した。アゴクリン P と鉄鋼スラグとも両方加えた場合には、鉄鋼スラグの大きさ (5 mm、10 mm、混合したもの) にかかわらず再泥化せず、海水中で安定であった。ゆえに、アゴクリン P と鉄鋼スラグを両方とも底泥に加えた方が、底泥をより安定化し、再泥化を防止することができることが分かった。これはアゴクリン P の養生後に固化強度が発現することと、製鋼スラグの自硬性の相乗効果により固化物がより強固に安定化したため再泥化が防止されたためと推察される。固化物の養生後の含水率は、21%から 37%の範囲にあり、団粒状に固化されているため比較的低い含水率になっていた。

続いて、固形分濃度 20% (含水比 400%) 底泥を用いて再泥化試験を行った。その結果を Fig.11 : 40%濃度底泥に対して本薬剤と製鋼スラグ(5 mm、10mm)との 7 日養生後相乗的固化強度発現による再泥化防止。に示し、Table 3 にまとめた。アゴクリン P と鉄鋼スラグの添加量が、対底泥比率でそれぞれ 3%であれば、再泥化せず海水中で安定であった。また、鉄鋼スラグの大きさにはかかわらず、5 mm と 10 mm とも安定化し、再泥化しなかった。

この場合の含水率は、46%から69%であり、比較的高い含水率であった。

以上の結果より、再泥化試験に関して次のようなことが分かった。1) アゴクリーン P と鉄鋼スラグを両方とも添加した方が、底泥を固化し、海水中でも安定的に存在した。2) 加える鉄鋼スラグの大きさは、5～10 mm 程度以下であれば、ほとんど固化凝集結果には影響しなかった。3) 水分量の多い固形分濃度 20% (含水比 400%) 底泥でも、アゴクリーン P の対底泥比率を増加させると、十分に固化凝集し、海水中でも再泥化しなかった。

次に、固形分濃度 40% (含水比 150%) 底泥を用いて一軸圧縮強度試験を行った (Table 4)。底泥のみで固化させた場合と比較して、アゴクリーン P や鉄鋼スラグ、もしくは両方を添加することにより、一軸圧縮強度は 22～59%増加した。アゴクリーン P のみを加えた場合に、最も大きい一軸圧縮強度が観察された。鉄鋼スラグを加えることにより、一軸圧縮強度に負の影響を与えた。鉄鋼スラグの大きさで比較すると、5 mm 以下の方が 10 mm 以下より、大きい一軸圧縮強度を発現していることが分かった。

さらに、固形分濃度 20% (含水比 400%) 底泥を用いて一軸圧縮強度試験を行った (Table 5)。底泥のみで固化させた場合と比較して、一軸圧縮強度は 19～31%増加した。養生後の含水率が大きいこともあり (50～63%)、固形分濃度 40%の場合と比較して、一軸圧縮強度は低くなった。

一軸圧縮強度試験に関して次のようなことが分かった。1) アゴクリーン P のみを加えた場合に、30 日間養生後、最も大きい一軸圧縮強度が観察された。2) 鉄鋼スラグを加えることにより、アゴクリーン P のみの場合と比較して、一軸圧縮強度は減少した。3) 5 mm 以下の鉄鋼スラグの方が 10 mm 以下より、大きい一軸圧縮強度を示した。

3. 3. 2 固化安定化のメカニズム

アゴクリーン P の成分は、製紙スラッジ焼却灰、クリンカアッシュ (石炭灰のボトムアッシュ)、副資材である。製紙スラッジは再生紙にできない製紙カスで、ダイオキシンの発生防止のため、一般的に 800～900℃の温度で焼却されている。この温度で焼却した灰は、多孔性で比表面積が 20 m²/g であり、表面活性とゼオライト機能を有している。この特性により、有害物質、水分、悪臭物質の吸着機能がある。

クリンカアッシュは比重が大きく、沈降助剤の機能を有しているため、有害物質、水分、悪臭物質の吸着機能がある。固化機能成分のための、アルミニウム、シリカ、カルシウム

成分のバランスが良いため、固化強度発現とともに凝集固化物の再泥化防止機能も有している。

副資材は、凝集・固化機能としてエトリングайд ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) を発生させる反応開始剤 (硫酸バンド、石膏、アルカリ調整剤の水酸化カルシウム等) を混入しているので、濁水中の微細浮遊粒子と結合して数十秒で沈降性凝集沈殿物が発生する。

アゴクリーン P は、製紙スラッジ焼却灰とクリンカアッシュの主成分に副資材を配合しており、これらの成分が水和反応によりエトリングайд針状結晶構造物が生成する。この構造物は、懸濁物を取り込んで巨大な沈降性凝集物を生成する。

Fig.12 : 本薬剤による5%底泥に対する浄化作用と固化安定化のメカニズム。

凝集処理を行った直後における固化凝集物の走査型電子顕微鏡写真を示す。ポラゾン反応により生じたエトリングайд結晶の針状形状がつながった凝集構造を形成しており、その空間に微粒子を保持し、安定な凝集体が形成されている^{7,9)}。ポラゾン反応で生じたエトリングайдは、ケイ酸成分 SiO_2 が水と反応して SiO_4 ケイ酸イオンの鎖状網目構造体に移行し、さらに水酸化カルシウムや硫酸カルシウムと反応した CaO-SiO_2 構造体となり、続いて局所的な水晶 SiO_2 構造体に移行して固化強度が増加され、安定化した団粒状固化物になる。X線回折装置により、固化凝集物には結晶構造として水晶 SiO_2 が存在していることを確認し、これはシリケート網目構造の発現を示唆している。

本研究では、アゴクリーン P と鉄鋼スラグを両方とも添加した方が、底泥を固化し、海水中でも安定的に存在したため、鉄鋼スラグを加えると再泥化防止効果が向上することが分かった。この理由は詳細には明らかではないが、以下のようなメカニズムを推測している。

1) 高炉水砕スラグほどではないが、高炉徐冷スラグと製鋼スラグもある程度の潜在水硬性を有していることが知られている。したがって、鉄鋼スラグを添加したことにより、水硬性が向上したことが考えられる。

2) 一般的にジオポリマーは、アルカリシリカ溶液 (アクティベーター) とアルミノシリカ粉末 (フィラー) との反応によって形成された非晶質の縮重合体 (ポリマー) の総称のことである。本系でも製鋼スラグを添加することにより同じようなことが起こり、底泥の固化凝集物の中で非結晶の縮重合体が形成され、再泥化防止に寄与した可能性がある。

3) 従来の高分子凝集剤では、凝集固化剤に底泥粒子同士が付着してフロックを形成し

ていたが、アゴクリーン P を添加すると凝集の核にエトリンガイド結晶が形成されるため、鉄鋼スラグを共存させることにより、強固なフロックが形成される可能性もある。

一方、鉄鋼スラグを加えることにより、アゴクリーン P のみの場合と比較して、一軸圧縮強度の減少が観測された。この理由は、上記の 2) と関連しており、底泥の固化凝集物の中で非結晶の縮重合体が形成されたため、一軸圧縮強度の減少に至ったと考えられる。

3. 3. 4 海水中への製鋼スラグからのアルカリ溶出による海水白濁化試験

本薬剤、製鋼スラグ、底質泥

製鋼スラグは、安全性が高いため、海砂代替材料、干潟地盤材料、深堀埋め戻し材として活用が期待されている。しかし製鋼スラグ中には酸化カルシウムが 44.3%含まれており、海水中に混合した時に、その含有酸化カルシウムが水酸化カルシウムとなり PH が上昇する。

海水が水酸化カルシウムのアルカリにより PH10 以上になると海水の溶解性マグネシウムが不溶性の水酸化マグネシウム $[Mg(OH)_2]$ になり海水が白濁化する。

この白濁化の確認試験として海水を入れたガラス瓶に製鋼スラグを混合し、30 回転倒後、10 分間静置し、製鋼スラグからの水酸化カルシウムの溶出による海水の白濁化の経日変化を観察し、併せて PH、パックテストによるフッ素と 6 価クロムの溶出量の分析をした。海水 100g に対して製鋼スラグを 0.5g、0.75g 混合すると PH10.1~10.3 になり、30 日後で PH10.3~10.6 になり長期間の海水が高アルカリの状況になり海水が白濁化した。製鋼スラグの量を 1g~3g に増加するとその混入量に比例してアルカリ溶出の増加し、混入直後では PH10.3~10.6 で、30 日後は PH11.9~12.3 になり、海水が白濁化した。

フッ素は海水中と同じ 0.4ppm が検出され、6 価クロムは不検出で製鋼スラグからフッ素、6 価クロムの溶出なかった。

Fig. 13: 製鋼スラグのアルカリ溶出による海水白濁化。Table 6 製鋼スラグの海水白濁化試験

3. 3. 5 本薬剤による製鋼スラグの海水中での白濁防止試験

製鋼スラグを海水に混合すると、製鋼スラグの懸濁粒子と製鋼スラグからのアルカリによる白濁微細粒子が長期安定上に分散する。これらの分散微粒子に対して本薬剤を 1% 添加し 30 回転倒攪拌し、10 分間静置するとこれら粒子が凝集沈降し、清澄な上澄み液が発生し、

海水が浄化された。Fig. 14:製鋼スラグの海水への混合分散液に対する本薬剤による浄化試験。 Table 7 : 製鋼スラグを海水に混合分散液に対する本薬剤による浄化試験の経日変化。

本薬剤を製鋼スラグに対して事前に1%混合物を海水に対して30回転倒攪拌し、10分間静置すると、本薬剤がこれらの懸濁粒子を凝集する結果、海水が浄化された。Fig. 15:製鋼スラグと本薬剤を事前に混合し、その海水混合分散液に対する本薬剤による浄化試験。 Table 8 : 製鋼スラグと本薬剤を事前混合し、海水分散物に対する本薬剤による浄化試験の経日変化。

3. 3. 6 製鋼スラグの底泥に対する浄化試験

5.4%濃度底泥に対して製鋼スラグの比重3~5のであり、その自重沈降作用による底質浄化試験を実施した。試験方法は、底泥濃度5.4%に製鋼スラグを混合し、30回転倒混合後10分間静置後の製鋼スラグに自重沈降作用による底泥の浄化効果を観察し、PH、パッケテストによるフッ素と6価クロムの含有量分析を混合直後、7日後、30日後毎に実施した。

製鋼スラグを1~5%混合すると製鋼スラグ微分散物とそのアルカリ溶出による白濁懸濁混合物が上層に発生し、浄化作用はなかった。Fig. 16 : 5.4%濃度底泥に対する製鋼スラグの自重沈降作用による浄化試験。 Table 9 : 5.4%濃度底泥に対する製鋼スラグの自重沈降作用による浄化試験経日変化。

3. 3. 7 本薬剤による製鋼スラグと底泥の混合濁水に対する浄化試験

5.4%濃度底泥と製鋼スラグとの混合濁水に対する凝集固化剤の浄化試験方法は、底泥濃度5.4%濃度底泥と製鋼スラグを混合した濁水に対して凝集固化剤を加え、転倒30回攪拌混合し、静置10分後の濁水に浄化作用を観察し、PH測定、フッ素と6価クロムの溶出量分析を混合直後、7日後、30日後毎に実施した。底泥と製鋼スラグの懸濁物に対し、本薬剤は、製鋼スラグと底泥の共沈凝集物を形成させ、上澄液が発生し、底泥と製鋼スラグの混合濁水を浄化した。底泥に製鋼スラグを1%と本薬剤を0.3%混入したときのPH10.3で底泥のPH7.9のためにPH上昇が抑制され、フッ素は0.4ppmで海水中と同じ数値で、6価クロムは不検出でした。Fig. 17 : 5.4%濃度底泥と製鋼スラグとの混合濁水に対する本薬剤の浄化試験。 Table 10 : 5.4%濃度底泥と製鋼スラグとの混合濁水に対する本薬剤の浄化試験経日

変化。

3. 4 今後の展望

製鐵、製紙産業の静脈工程から排出される副産物の未利用資源を底泥の固化剤に活活用することで、製鐵・製紙産業の動脈工程を活性化でき、循環型社会と CO₂ の削減に貢献できる。Fig. 18：未利用資源の活用で循環型社会と CO₂ の削減に貢献

さらに製鋼スラグと製紙スラッジ焼却灰主体の本薬剤を併用することによりヘドロ状底泥物質を現位置で安全・安価・迅速に団粒状に固化安定化でき、この底泥の団粒状固化固化物は、干潟・浅場・藻場の造成基盤や埋戻材として活用できる。Fig. 19：底泥を固化安定化する技術の実用化。

その応用技術の早期に実用化は、閉鎖系海域の環境浄化もとより、沿岸漁業の活性化と地域の環境健全化に貢献できるものと確信する。Fig. 20：典型的な閉鎖性海域英虞湾の環境問題の改善。

3. 5 結論

PS 焼却灰系凝集固化剤アゴクリーン P と鉄鋼スラグを用いる底泥の固化安定化技術の開発を行った。アゴクリーン P と鉄鋼スラグを両方とも添加した方が、底泥を固化し、海水中でも安定的に存在した。したがって、鉄鋼スラグを加えると再泥化防止効果が向上することが分かった。一方、鉄鋼スラグを加えることにより、アゴクリーン P のみの場合と比較して、一軸圧縮強度の減少が観測されたが、底泥のみで固化させた場合と比較して約 20% 増加した。

閉鎖性海域の環境改善を行うために、未利用資源の製紙スラッジ焼却灰を主体とする無機系凝集固化剤と、安全性の高い未利用資源の鉄鋼スラグとを併用し、有機質が豊富な未利用資源と考えることができる海底泥を固化安定化することにより、以下のような利点が生じると思われる。

- 1) 海底で酸素を大量に消費する底泥の巻き上げを防止されるので、酸素が海底まで十分に供給される。また、太陽光が海底まで届く可能性がある。
- 2) 固化安定化した底泥層から微量溶出してくる有機成分を栄養源として微生物が適正

に繁殖すれば溶存酸素が一定に保たれる。

3) 繁殖した微生物はプランクトンの餌となり、高等動物の魚介類はプランクトンを摂取して成長するため、生態系が正に回復していく可能性がある。また、海底には酸素と太陽光が届きやすくなるため、アマモやわかめなどの海藻類も生育し、成長した海藻類は新たな酸素の供給源になる。

4) 製鋼スラグに対して本薬剤を1%混入することで海水中での製鋼スラグ分散物と製鋼スラグアルカリ溶出による白濁懸濁粒子に対して浄化作用を有することが確認された。

従来製鋼スラグを干潟材、深堀埋め戻し材として使用すると製鋼スラグからの溶出アルカリで海水が白濁化する問題があったが、本薬剤によりこれらの問題が解消できる。その結果、製鋼スラグが海水中で利用でき、環境修復材として適用できることが判明した。

参考文献

- 1) 日本製紙連合会：2010年度「環境に関する自主行動計画（廃棄物対策）」フォローアップ調査結果（2009年度実績），2010年10月20日。（<http://www.jpa.gr.jp/file/release/20101021104812-1.pdf>, accessed Nov. 2010）.
- 2) 安藤生大, 齊藤将人, 松村重緒, 日吉公男, 春名淳介, 松枝直人, 逸見彰男: 粘土科学 **42 (4)** 208 (2003).
- 3) Nakahama K., Nakano M., Imai D., Dabwan A. H. A., Kaneco S., Suzuki T., Katsumata H., Suzuki T., Ohta K.: ITE Lett. Batt. New Technol. Med. **8** 729 (2007).
- 4) Nakahama K., Nakano M., Imai D., Dabwan A. H. A., Kaneco S., Suzuki T., Katsumata H., Suzuki T., Ohta K. : ITE-IBA Lett. **1** 166 (2008).
- 5) Imai D., Dabwan A. H. A., Kaneco S., Katsumata H., Suzuki T., Hossain M. Z., Nakashima K., Kato T., Ohta K.: CIGR Ejournal **X BC 08 003** (2008).
- 6) Imai D., Kaneco S., Dabwan A. H. A., Katsumata H., Suzuki T., Kato T., Ohta K.: Intern. J. Soil Sediment Water **2** Article 5 (2008).
- 7) 江草清行, 金子聡, Ahmed H. A. Dabwan, 勝又英之, 鈴木透, 太田清久: 大阪生活衛生協会誌, 印刷中.
- 8) 鐵鋼スラグ協会: 平成 21 年度鉄鋼スラグ需給の概要 (http://slg.jp/pdf/fs-117_01.pdf, accessed Nov. 2010) .
- 9) Ekolu S. O., Thomasb M. D. A., Hooton R. D. Cem. Concr. Res. **36** 688 (2006).

Table 1 蛍光 X 線分析法による分析結果

成分	組成 (%)			
	アゴクリーン P	製鋼スラグ	英虞湾底泥	PS 灰
Al ₂ O ₃	12.7	1.5	17.9	23-40
CaO	44.2	44.3	9.3	10-35
Fe ₂ O ₃	1.2	17.5	4.3	1.5-5
K ₂ O	0.4	-	3.1	0.3-1
MgO	1.2	5.3	1.8	1.5-5
MnO	-	5.3	0.4	-
SO ₃	12.7	0.07	9.4	3-8
SiO ₂	26.9	13.8	53.1	25-35
TiO ₂	0.8	1.5	0.6	0.5-1.5
その他	0.4	-	0.1	
合計	100.5	89.27	100	

Table 2 固形分濃度 40% (含水比 150%) 底泥を用いた場合の再泥化試験結果

No	アゴクリン P 添加量 ¹ (対底泥比率%)	鉄鋼スラグ 添加量 ¹ (対底泥比率%)	7日間養生固化安定化物				
			重量 (g)	乾燥重量 (g)	含水率 (%)	海水添加 安定化状況	pH
1	-	-	53	40	33	×	7.8
2	3 g (1.2%)	-	56	41	37	×	7.9
3	-	5 mm/30 g (12%)	63	52	21	×	8.2
4	3 g (1.2%)	5 mm/30 g (12%)	66	53	25	○	8.3
5	-	10 mm/30 g (12%)	65	52	25	×	8.3
6	3 g (1.2%)	10 mm/30 g (12%)	67	53	26	○	8.3
7	-	5 mm/15 g (6%) 10mm/15 g (6%)	65	52	25	×	8.4
8	3 g (1.2%)	5 mm/15 g (6%) 10mm/15 g (6%)	68	53	28	○	8.2

¹ 底泥 250 g に対する添加量.

安定化状況: ○;再泥化せず, ×;再泥化.

Table 3 固形分濃度 20% (含水比 400%) 底泥を用いた場合の再泥化試験結果

No	アゴクリン P 添加量 ¹ (対底泥比率%)	鉄鋼スラグ 添加量 ¹ (対底泥比率%)	7日間養生固化安定化物				
			重量 (g)	乾燥重量 (g)	含水率 (%)	海水添加	
						安定化状況	pH
1	-	-	30	20	50	×	7.8
2	3 g (3%)	5 mm/3 g (3%)	38	26	46	○	7.9
3	3 g (3%)	10 mm/3 g (3%)	41	26	58	○	7.9
4	6 g (6%)	5 mm/6 g (6%)	54	32	69	○	8.0
5	6 g (6%)	10 mm/6 g (6%)	53	32	66	○	7.9

¹ 底泥 100 g に対する添加量.

安定化状況: ○;再泥化せず, ×;再泥化.

Table 4 固形分濃度 40% (含水比 150%) 底泥を用いた場合の一軸圧縮強度試験結果

No	アゴクリーン P 添加量 ¹ (対底泥比率%)	鉄鋼スラグ 添加量 ¹ (対底泥比率%)	30 日間養生固化安定化物			
			重量 (g)	乾燥重量 (g)	含水率 (%)	一軸圧縮強度 強度 (kN/m ²) 増加率 (%)
1	-	-	130	100	30	509 100
2	3 g (1.2%)	-	125	101	24	810 159
3	-	5 mm/30 g (12%)	137	112	22	754 148
4	3 g (1.2%)	5 mm/30 g (12%)	140	113	24	790 155
5	-	10 mm/30 g (12%)	139	112	24	621 122
6	3 g (1.2%)	10 mm/30 g (12%)	141	113	25	621 122
7	-	5 mm/15 g (6%) 10mm/15 g (6%)	135	112	21	680 134
8	3 g (1.2%)	5 mm/15 g (6%) 10mm/15 g (6%)	113	146	29	640 126

¹ 底泥 250 g に対する添加量.

Table 5 固形分濃度 20% (含水比 400%) 底泥を用いた場合の一軸圧縮強度試験結果

No	アゴクリーン P 添加量 ¹ (対底泥比率%)	鉄鋼スラグ 添加量 ¹ (対底泥比率%)	30日間養生固化安定化物			一軸圧縮強度	
			重量 (g)	乾燥重量 (g)	含水率 (%)	強度 (kN/m ²)	増加率 (%)
1	-	-	60	40	50	490	100
2	6 g (3%)	5 mm/6 g (3%)	80	52	54	584	119
3	6 g (3%)	10 mm/6 g (3%)	82	52	58	580	118
4	12 g (6%)	5 mm/12 g (6%)	104	64	63	622	127
5	12 g (6%)	10 mm/12 g (6%)	100	64	56	640	131

¹ 底泥 200 g に対する添加量.

Table 6 製鋼スラグの海水白濁化試験経日変化

No.	海水への製鋼 スラグ混合 (%)	スラグの沈降性			PHの経日変化			溶出量の分析	
		直後	7日	30日	直後	7日	30日	フッ素	6価Cr
1	海水	透明			7.4			0.4ppm	不検出
2	製鋼スラグ 0.5%	微細スラグ懸濁物と水酸化			10.1	10.2	10.3	直後～30日後 フッ素溶出無	直後～30日後 6価Cr 不検出
3	製鋼スラグ 0.75%	マグネシウム白濁物浮遊。			10.3	10.4	10.6		
4	製鋼スラグ 1%	下層にスラグ沈澱物上部に			10.3	10.4	11.9		
5	製鋼スラグ 2%	Mg(OH) ₂ 白色沈澱物が			10.4	11.7	12.1		
6	製鋼スラグ 3%	微量堆積			10.6	12.2	12.3		

Table 7 製鋼スラグの海水への分散物に対する本薬剤の浄化試験経日変化

No.	海水への製鋼スラグと本薬剤との混合比率	PHの経日変化			スラグの沈降性			溶出量の分析	
		直後	7日	30日	直後	7日	30日	フッ素	6価Cr
7	製鋼スラグ 10% + 本薬剤 0.5%	12.5	13.1	13.2	懸濁物残存浄化力劣る			直後～30日後 フッ素溶出無	直後～30日後 6価Cr 不検出
8	製鋼スラグ 10% + 本薬剤 0.8%	12.5	13.1	13.2	懸濁物微量残存浄化力劣る				
9	製鋼スラグ 10% + 本薬剤 1%	12.5	13.1	13.2	本薬剤 1%以上で凝集沈降物				
10	製鋼スラグ 10% + 本薬剤 2%	12.5	13.1	13.2	と上澄液が発生し濁水浄化。				

Table 8 本薬剤と製鋼スラグとの事前混合物を海水に分散物に対する浄化試験経日変化

No.	海水への製鋼スラグと本薬剤事前混合物の混合比率	PHの経日変化			スラグの沈降性			溶出量の分析	
		直後	7日	30日	直後	7日	30日	フッ素	6価Cr
11	製鋼スラグ 10% + 本薬剤 0.5%	12.5	13.1	13.2	懸濁物残存浄化力劣る			直後～30日後 フッ素溶出無	直後～30日後 6価Cr 不検出
12	製鋼スラグ 10% + 本薬剤 0.8%	12.5	13.1	13.2	懸濁物微量残存浄化力劣る				
13	製鋼スラグ 10% + 本薬剤 1%	12.5	13.1	13.2	本薬剤 1%以上で凝集沈降物と				
14	製鋼スラグ 10% + 本薬剤 2%	12.5	13.1	13.2	上澄液が発生し濁水浄化。				

Table 9 5.4%底泥懸濁海水に対する製鋼スラグの自重沈降作用による浄化試験経日変化

No.	底泥 5.4%へのスラグの混合比率	PHの経日変化			底泥+スラグ沈降性			溶出量分析	
		直後	7日	30日	直後	7日	30日	フッ素	6価Cr
15	底泥 5.4%海水	7.9	7.9	8.0	上層泥浮遊, 下層泥沈澱			直後~30日後 フッ素溶出無	直後~30日後 6価Cr 不検出
16	製鋼スラグ 1%	9.7	9.9	10.5	底泥と微細スラグの懸濁浮遊 物と下層に底泥と製鋼ス ラグ共沈物層				
17	製鋼スラグ 3%	10.1	10.4	10.9					
18	製鋼スラグ 5%	10.4	10.8	11.3					

Table 10 底泥と製鋼スラグの混合濁水に対する本薬剤の浄化試験経日変化

No.	底泥 5.4%への製鋼スラグ+凝集固 化剤混合比率 (%)	PHの経日変化			底泥+スラグ+本薬剤沈降性			溶出量分析	
		直後	7日	30日	直後	7日	30日	フッ素	6価Cr
22	製鋼スラグ 1%+凝集固化剤 0.3%	9.8	10.1	10.3	底泥と製鋼スラグ 1~5%混合 濁水に対して本薬剤は 0.3~ 0.5%で濁水を浄化。			直後~30日後 フッ素溶出無	直後~30日後 6価Cr 不検出
23	製鋼スラグ 3%+凝集固化剤 0.4%	10.2	10.5	10.8					
24	製鋼スラグ 5%+凝集固化剤 0.5%	10.3	10.8	11.3					



Figure 1. 本薬剤による海底質浚渫土固化物の再資源化応用例

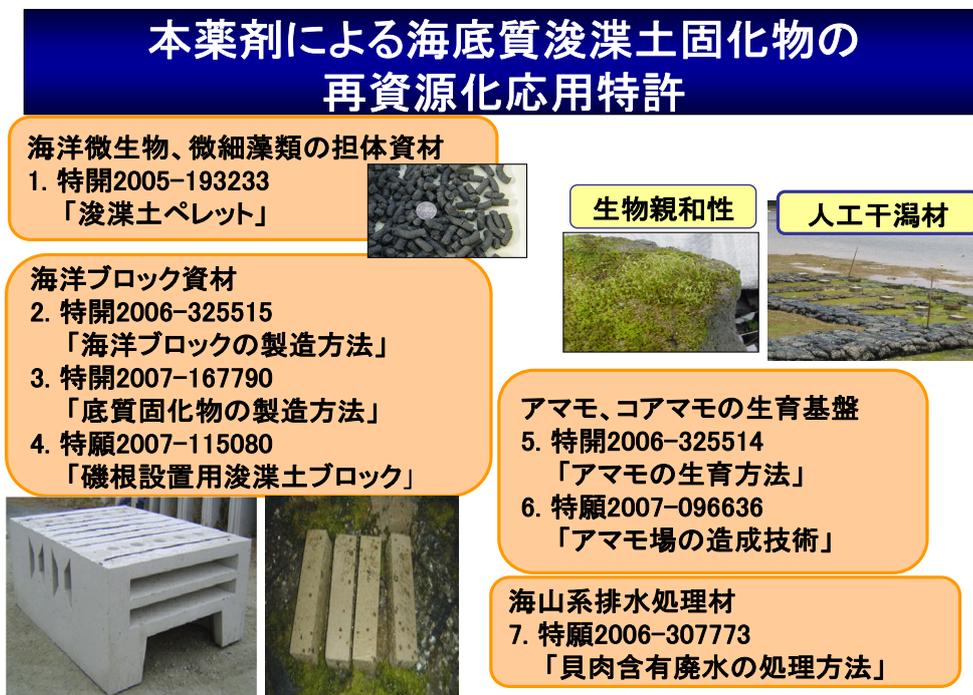


Figure 2. 本薬剤による海底質浚渫土固化物の再資源化特許

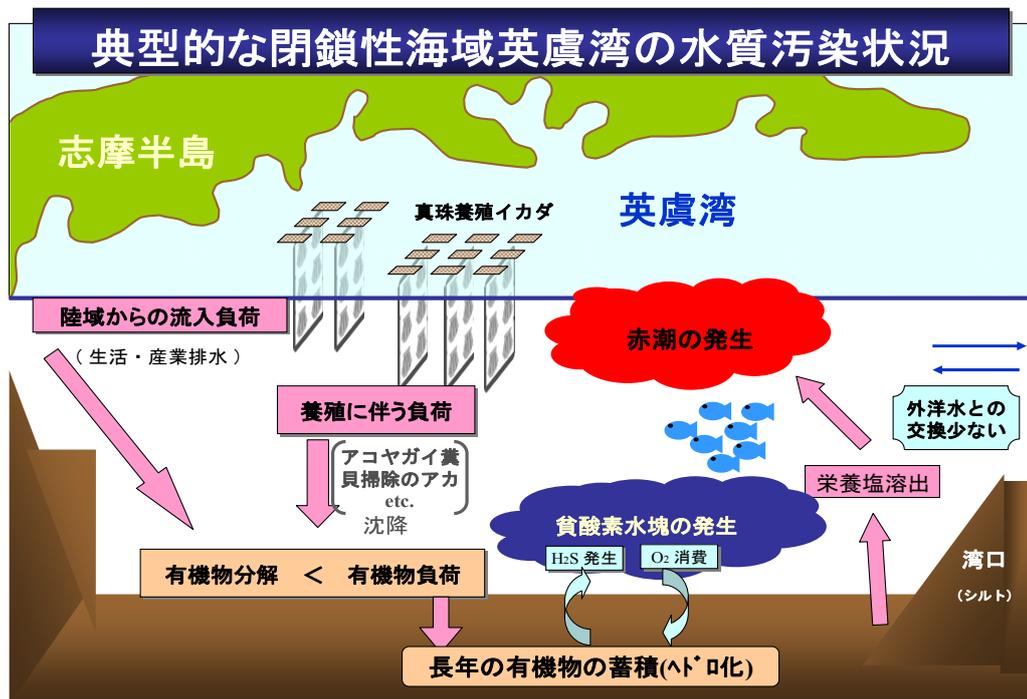


Figure 3. 典型的な閉鎖性海域英虞湾の汚染状況

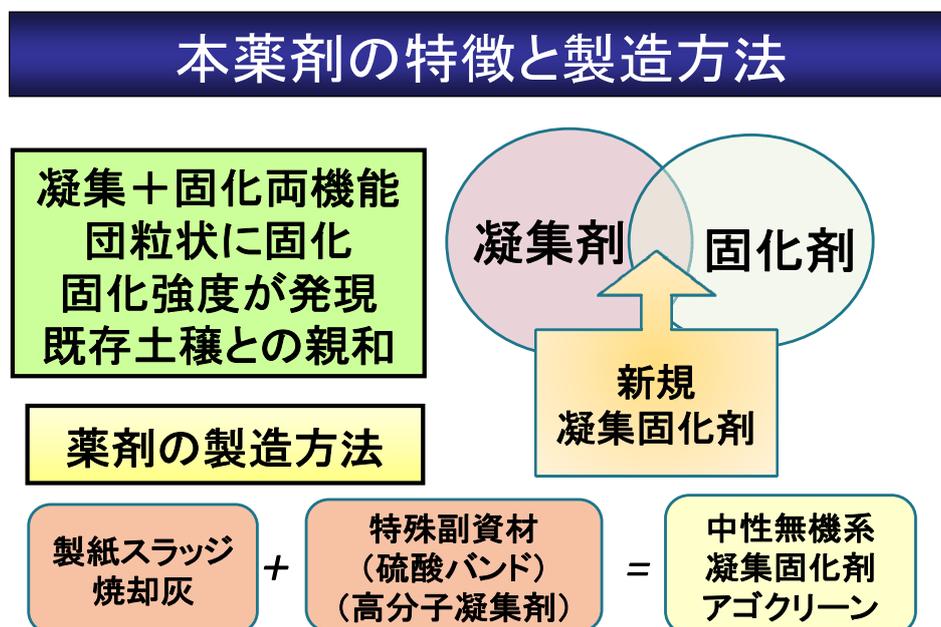


Figure 4. 本薬剤の特徴と製造方法

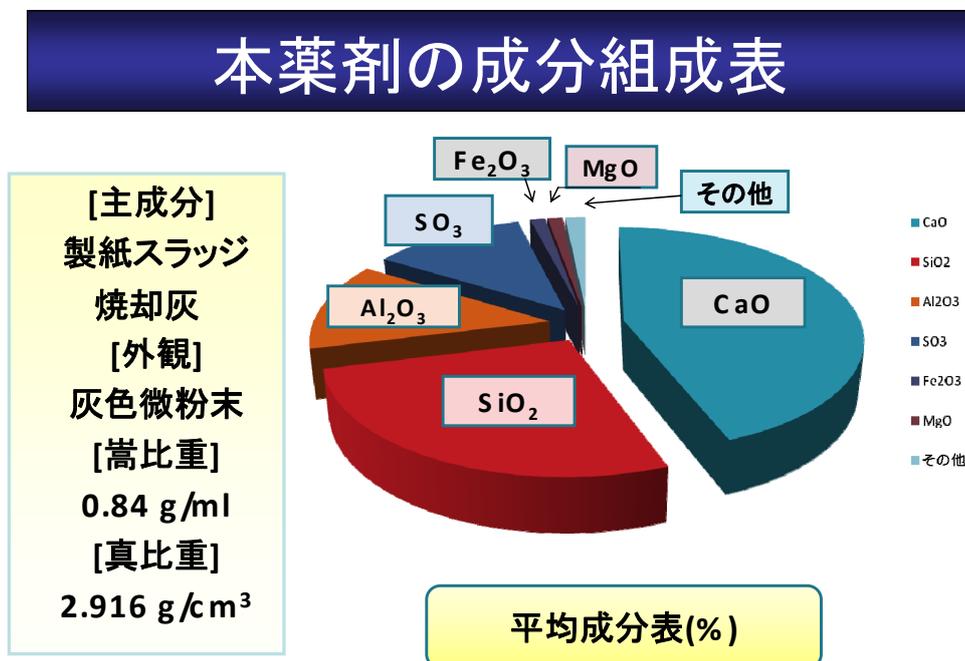


Figure 5. 本薬剤の成分組成表

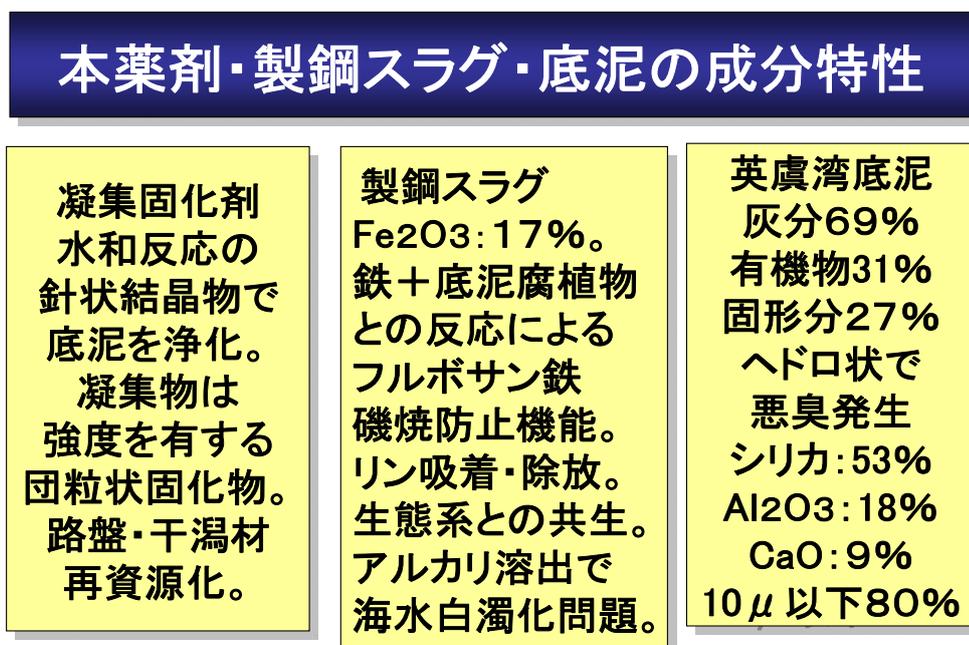


Figure 6. 本薬剤の成分組成表

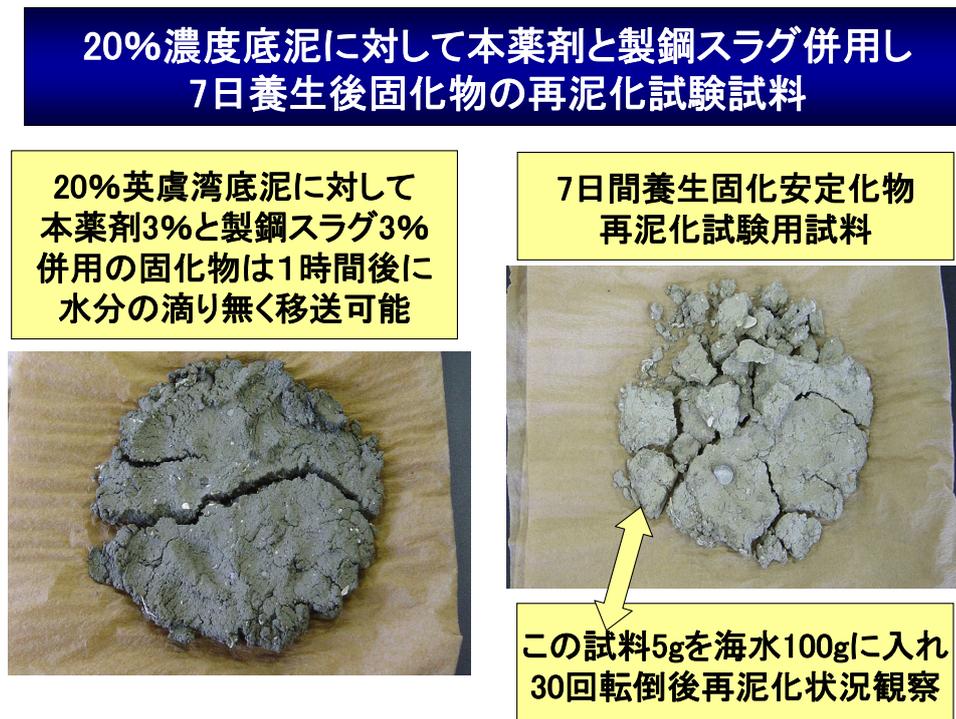


Figure 7. 20%濃度底泥に対して本薬剤と製鋼スラグを併用し、7日養生後固化物の再泥化試験試料

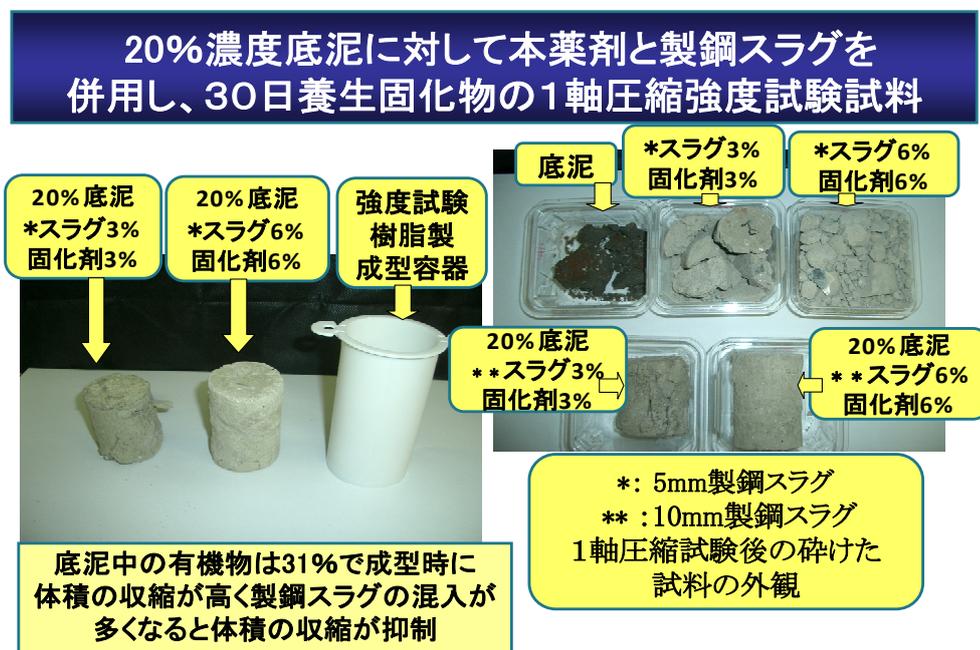


Figure 8. 20%濃度底泥に対して本薬剤と製鋼スラグを併用し 30日養生後固化物の1軸圧縮強度試験試料

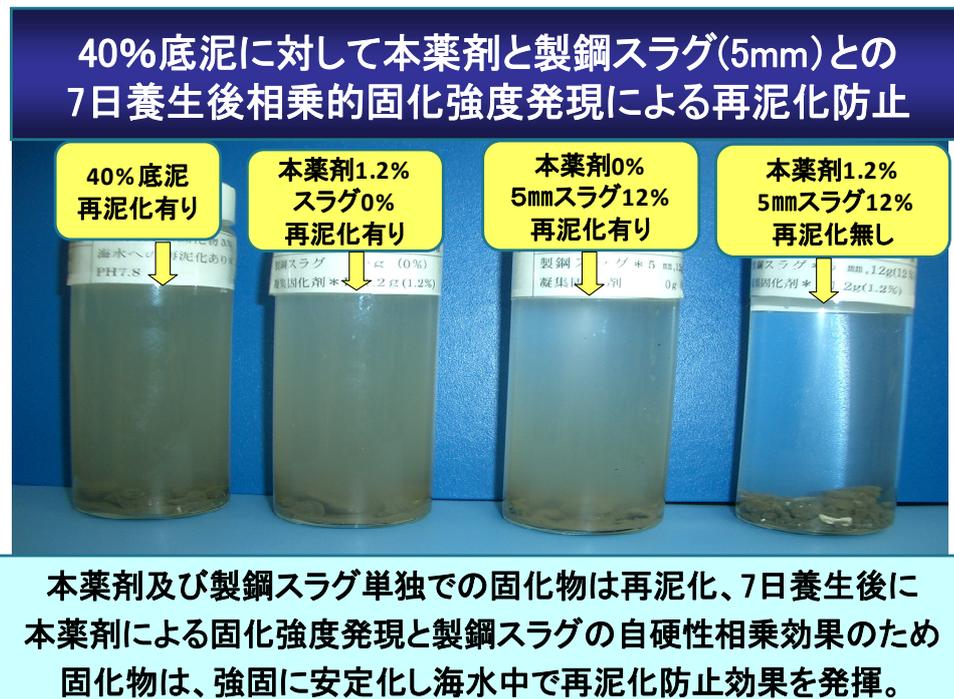


Figure 9. 40%濃度底泥に対して本薬剤と製鋼スラグ(5mm)との相乗固化強度発現による再泥化防止

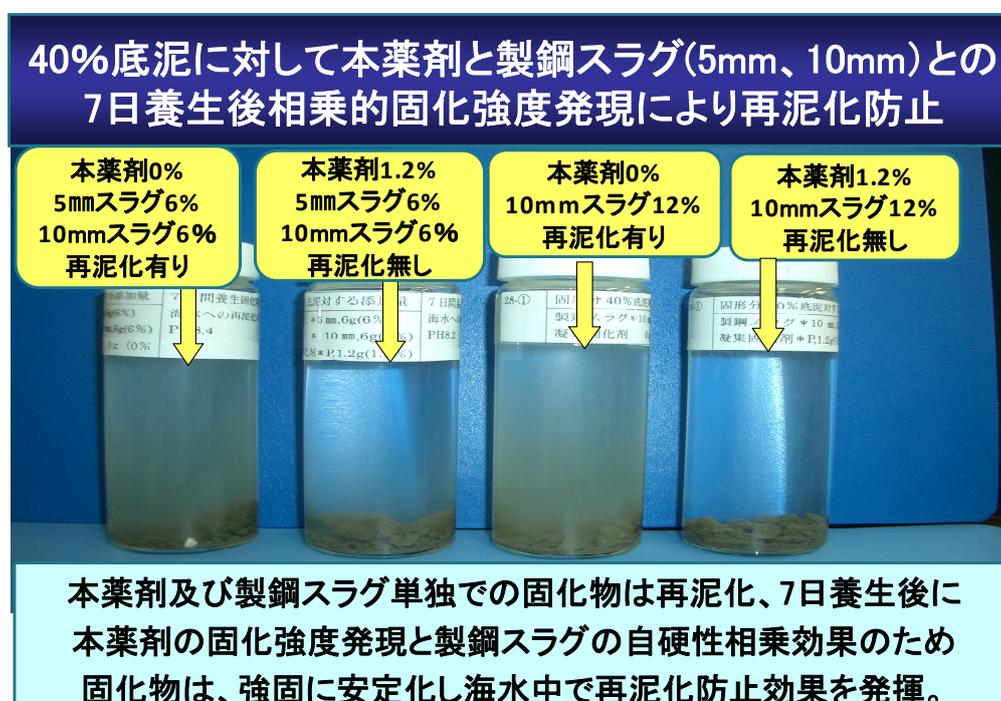


Figure 10. 40%濃度底泥に対して本薬剤と製鋼スラグ(5mm、10mm)との相乗固化強度発現による再泥化防止



Figure 11. 20%濃度底泥に対して本薬剤と製鋼スラグ(5mm、10mm)との相乗固化強度発現による再泥化防止

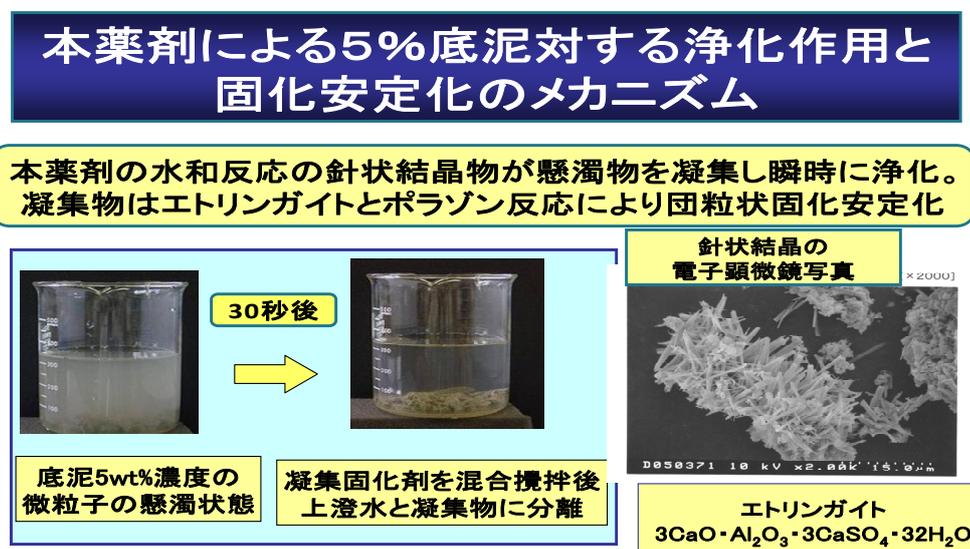


Figure 12. 本薬剤による5%底泥に対する浄化作用と固化安定化のメカニズム



Figure 13. 製鋼スラグからのアルカリ溶出による海水白濁化



Figure 14. 製鋼スラグを海水に混合分散液に対する本薬剤による浄化試験



Figure 15. 製鋼スラグと本薬剤を事前に混合し海水での分散物に対する本薬剤による浄化試験

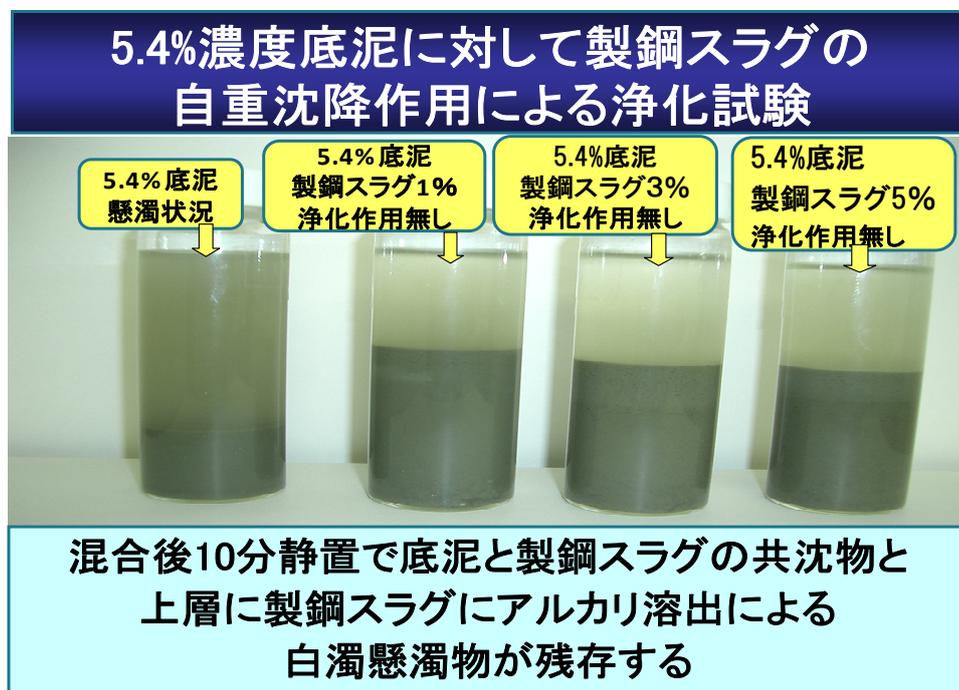


Figure 16. 5.4%濃度底泥に対する製鋼スラグに自重沈降作用による浄化試験

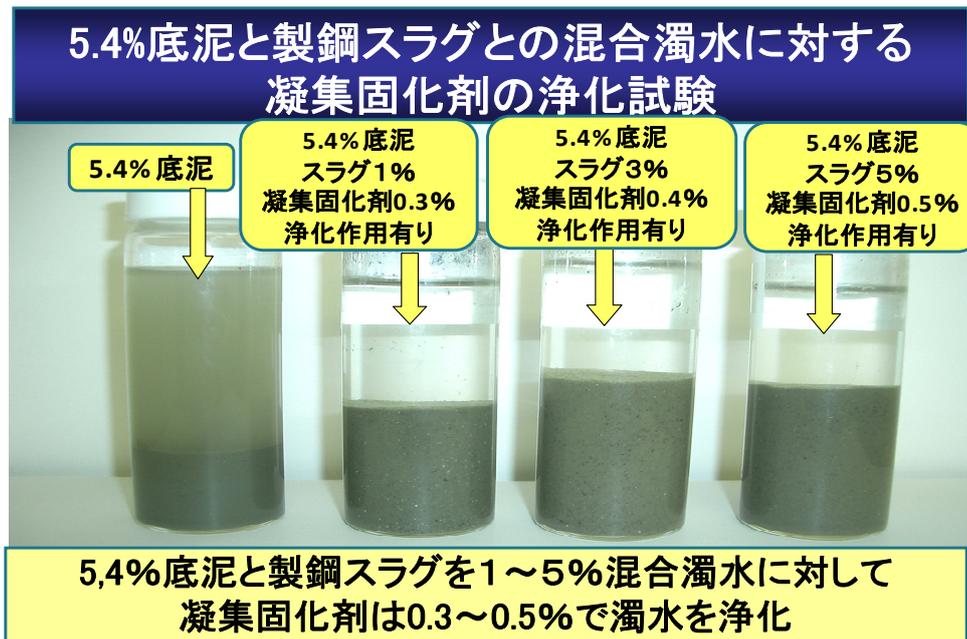


Figure 17. 5.4%濃度底泥と製鋼スラグとの混合濁水に対する本薬剤の浄化試験

未利用資源の活用で循環型社会とCO₂削減に貢献

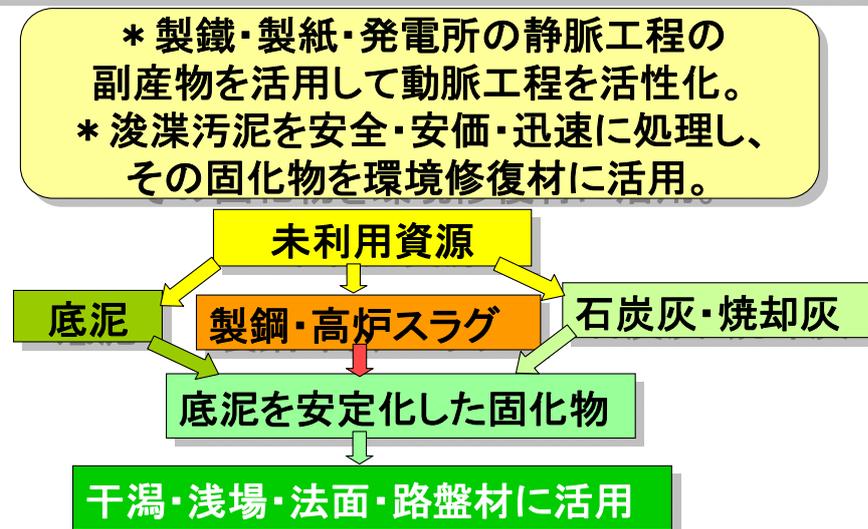


Figure 18. 未利用資源の活用で循環型社会と CO₂ の削減に貢献

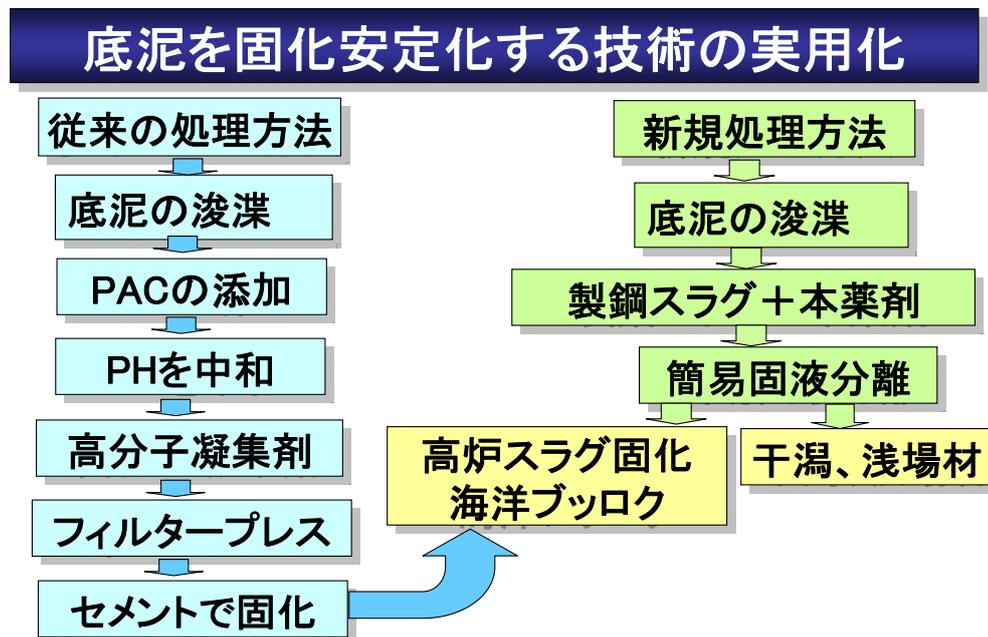


Figure 19. 底泥を固化安定化する技術の実用化

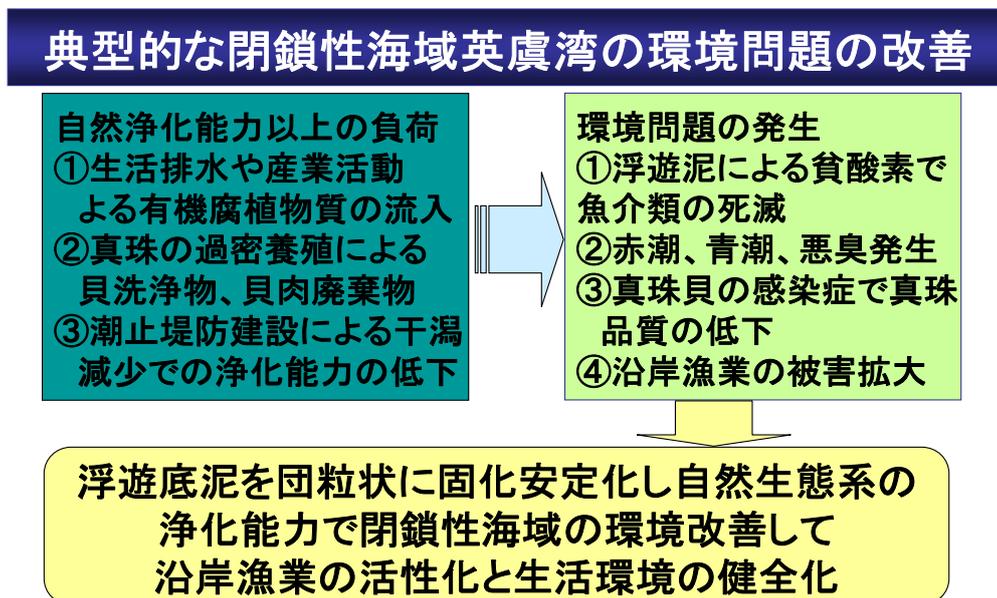


Figure 20. 典型的な閉鎖性海域英虞湾の環境問題に改善

第 4 章

タンパク質前濃縮法を用いた環境試料中の銀の黒鉛炉原子吸光分析

4. 1 緒言

銀はギリシャ、ローマの時代から殺菌・抗菌作用が知られている。また、銀ナノ粒子は抗原体やバクテリアに対して非常に毒性が高いため、最近抗菌剤や消臭剤としての使用が急速に高まっている。銀の使用量が増加するにつれて、水環境中への銀の放出量も増加すると考えられる。魚、藻類、ミジンコなどの水性生物に対して、ナノモル濃度レベルで銀イオンは毒性を示すことが報告されており¹⁾、米国環境保護局（EPA）は、二次飲水基準（National Secondary Drinking Water Regulations）として銀 100 ng/mL を設定している²⁾。したがって、銀の低濃度長期摂取と関係が深い疾患が将来的に問題になる可能性があるため、さらに微量の銀を正確に分析する計測手法の開発が切望されている。

銀を高感度に分析する手法に、黒鉛炉電気加熱原子吸光分析法がある。しかしながら、マトリックス干渉やさらなる高感度化のために、分離濃縮法が併用されてきた。溶媒抽出法、共沈法、イオン交換法、キレート樹脂法等による前処理法が多く用いられてきた³⁻⁵⁾。

近年、バイオソープションを利用する微量金属元素の前濃縮法が開発されてきている。太田らは、パン酵母（*Saccharomyces cerevisiae*）を用いた前濃縮法を利用し、環境水中の銅と銀の黒鉛炉原子吸光分析を行った⁶⁾。Godlewska-Żyłkiewicz は、パン酵母と藻類を用いた前濃縮法を、白金とパラジウムの黒鉛炉原子吸光分析法と組み合わせた⁷⁾。Koh らは、コントロールドポアガラスに *Saccharomyces cerevisiae* を担持したカラムを用いて As(III)と As(V)を分別濃縮し、ICP発光分光分析法により定量した⁸⁾。Menegário らは、Koh らの同様の手法を用いて、Cr(III)と Cr(VI)を分別濃縮し、環境水中の Cr(III)と Cr(VI)を定量した⁹⁾。Marcellino らは、熱処理した *Saccharomyces cerevisiae* を用いて、Sb(III)のみを選択的に

濃縮し、ミネラルウォーター中の含有量を定量した¹⁰⁾。

しかしながら、これまで多数のバイオソープションに関する報告がなされているが、タンパク質を利用した例はほとんどない。したがって、本研究ではタンパク質を用いたバイオソープション前濃縮法と黒鉛炉原子吸光分析法を組み合わせ、環境水中の銀の定量を行った。

4. 2 実験方法

4. 2. 1 試薬

本実験には、Advantec ultra pure water system (CPW-102) から製造した精製水を使用した。ヌトロース (カゼインナトリウム) は、ナカライテスク (株) 製試薬をそのまま使用した。銀の標準溶液とマトリックス溶液 (Al, Ca, K, Mg, Zn) は、和光純薬 (株) 製原子吸光分析用試薬を希釈して用いた。

4. 2. 2 装置

原子吸光分析装置は、黒鉛炉アトマイザーとオートサンプラー (GFS97) を備えたサーモフィッシャーサイエンティフィック (株) 製 (SOLAAR S2) のものを用いた。光源には、銀のホロカソードランプ (浜松ホトニクス) を用いた。共鳴線は、Ag 328.1 nm を使用した。パージガスにはアルゴンガスを用い、その流速は乾燥段階では 0.1 L/min であり、灰化段階と原子化段階では 0.2 L/min であった。黒鉛炉アトマイザーへの試料注入量は、10 μ L であった。黒鉛炉アトマイザーの昇温プログラムを Table 1 に示した。

4. 2. 3 前濃縮操作

試料溶液 50 mL にヌトロース 10 mg を加え、0.1 M NaOH 水溶液で pH 10 に調整する。一定時間マグネチックスターラーで攪拌した後、濃硝酸を 0.8 mL 加え、ヌトロースタンパク質を析出させた。その溶液を 1500 rpm で 15 分間遠心

分離し、上澄みとヌトロースタンパク質に分離した。ガラスピペットを用いて上澄みを取り除き、28%アンモニア水30 μ L 加えて、ヌトロースタンパク質を溶解した。最終的に、1.7 mL に精製水でメスアップし、黒鉛炉電気加熱原子吸光法で定量した。本法では、試料溶液 50 mL を最終溶液 1.7 mL に濃縮しているため、最大濃縮倍率は 29.4 倍となる。

4. 3 結果と考察

Nayak らは、種子タンパク質 *Mimusops elengi* により金が濃縮されることを見出した¹¹⁾。そこで、ヌトロースタンパク質を用いて金の前濃縮を検討したが、ほとんど濃縮されなかったため、銀の前濃縮に適応したところ、10 倍以上の濃縮倍率が確認された。したがって、試料溶液の pH、攪拌時間、ヌトロース量、灰化温度、原子化温度、マトリックス元素などの影響を調べた。

4. 3. 1 試料溶液 pH の影響

バイオソープションによる前濃縮法において試料溶液 pH は、濃縮倍率に対して重要な因子である。そこで、濃縮倍率に対する試料溶液の pH の影響を検討した。その結果を Fig. 1 に示す。初期 pH が 6 から 11 に増加するにつれて、濃縮倍率は 9.8 から 17.4 倍に増加した。カゼインの等電点は pH 4.7~5.2 付近であるため¹²⁾、pH が塩基性側で負に帯電している。したがって、pH が高くなるにつれて濃縮倍率も増加したと思われる。再現性を考慮して、以後の実験を pH 10 で行った。

4. 3. 2 攪拌時間の影響

攪拌時間の長さは全体の分析時間にも影響するため、攪拌時間の影響を検討した。その結果を Fig. 2 に示す。攪拌

時間を 90 分まで増加させたが、濃縮倍率はほぼ一定であった。この結果から、バイオソープションは比較的短い時間で平衡に達すると思われる。操作時間の観点から、以後の実験では攪拌時間を 5 分とした。

4. 3. 3 タンパク質の量の影響

タンパク質の添加量は、バイオソープションによる濃縮倍率に影響する。したがって、濃縮倍率に対するタンパク質の添加量の影響を検討した。その結果を Fig. 3 に示す。ストロースの添加量が 15 mg 以上に増加すると、濃縮倍率は低下した。これは、タンパク質の量が多いとタンパク質の凝集が起こり、銀のバイオソープションの能力が低下するためであると考えられた。最適なタンパク質添加量を 10 mg とし、以後の実験では 10 mg を用いた。

4. 3. 4 灰化温度と原子化温度の影響

本法では黒鉛炉アトマイザーに注入する溶液には、有機物であるタンパク質が多量に含まれている。したがって、濃縮操作後の試料は、一般的な水溶液試料と比較して、最適な灰化温度や原子化温度が異なる可能性がある。そこで、濃縮操作後の試料を用いて、銀の吸光信号に対する灰化温度や原子化温度の影響を検討した。その結果を Fig. 4 と Fig. 5 に示す。灰化温度が 350 °C で最大の銀の吸光度が得られ、それ以上の温度では、吸光信号は減少した。一般的な水溶液試料では、最適な灰化温度は 300 ~ 450 °C であり、それ以上では銀の吸光度は減少した³⁾。続いて、銀の吸光信号に対する原子化温度の影響では、1400 °C 以上で一定の吸光度が得られた。水溶液試料に対する原子化温度の影響では、1200 °C 以上で吸光度が一定になった³⁾。有機物であるタンパク質の大部分は、灰化段階で蒸発しているが、炭素が多少残存したため、1400 °C 以上の原子化温度で信号が一定になったと思われる。以上の結果より、最適な灰化

温度と原子化温度として、それぞれ 350 °C と 1400 °C を選択した。

4. 3. 5 マトリックス元素の影響

実際試料に適応する際には、マトリックス元素の影響が問題になる。黒鉛炉原子吸光法による環境試料中の銀の定量において、マトリックス元素による干渉が報告されている。したがって、Al, Ca, K, Mg, Zn の 5 元素を 1000 倍高濃度で共存させ、その濃縮倍率に対する影響を検討した。Na については、既にタンパク質に多量に存在しているため、検討する元素に含めなかった。銀 1.0 ng/mL に対して各元素 1 µg/mL が共存した場合、濃縮倍率の変動はアルミニウム 98.7%、カルシウム 96.8%、カリウム 128%、マグネシウム 96.1%、亜鉛 96.1%であった。カリウムを除いて、マトリックス元素が高濃度で共存しても、濃縮倍率はほとんど変化しなかった。カリウムが共存すると濃縮倍率が増加した理由は明らかではない。しかしながら、日本の河川水のカリウム濃度レベルは、サブ ppm から数 ppm レベルが多いため¹³⁾、実試料の定量にはあまり問題にならないと思われる。

4. 3. 6 分析性能

本法の濃縮倍率は、15.5 倍であった。試料溶液体積は 50 mL であり、最終溶液体積は 1.7 mL であったので、試料溶液中の銀の 53% が回収できたことになる。検量線のダイナミックレンジは、銀 0.1 ~ 3 ng/mL であった。検出限界 (3S/N) は、9 pg/mL であった。ICP 発光分光分析法の検出限界は 1000 pg/mL であるため¹⁴⁾、約 100 倍高感度であった。ICP 質量分析法の検出限界は 5 pg/mL であるため¹⁴⁾、本法の検出限界はほぼ同程度であった。装置の価格を考慮すると、ICP 質量分析装置は汎用性にまだ限界があるため、濃縮法と黒鉛炉原子吸光法を組み合わせた本法の利点は

きいと思われる。銀 1.0 ng/mL を 7 回測定した場合の再現性は、相対標準偏差 (R.S.D.) で 5.6%であった。

4. 3. 7 環境試料への応用

実試料は、三重県津市内の池水を用いた。バイオソープション前濃縮を用いた黒鉛炉原子吸光分析法により銀を定量したところ、0.11 ng/mL と 0.27 ng/mL の銀の濃度が検出された。二宮らは ICP 質量分析法を用いて河川水中の銀の定量を行ったところ、定量値は 0.199 ng/mL であった¹⁵⁾。したがって、本研究で得られた結果はほぼ妥当な結果が得られていると思われる。銀 1.0 ng/mL を添加して回収率を調べたところ、81%と 91%の値が得られ、多少低い値であったが、ほぼ満足のいく結果が得られた。

4. 4 結論

タンパク質を用いたバイオソープション前濃縮法を用いて黒鉛炉原子吸光分析法による環境水中の銀の定量を行った。本前濃縮を用いることにより、黒鉛炉原子吸光法においてサブ ppb レベルの銀の定量が可能となった。一般的な固相抽出法では濃縮操作後に、固相カートリッジ等の固体の廃棄物が生じる。しかしながら、本法では最終溶液を中和し、化学的酸素要求量 (COD) や生物化学的酸素要求量 (BOD) 等の項目の値が法律 (一律排水基準など) 内であれば、そのまま放流できるため、固体の廃棄物が生じないなどの利点がある。

参考文献

- 1) E. Navarro, F. Piccapietra, B. Wagner, F. Marconi, R. Kaegi, N. Odzak, L. Sigg, R. Behra: *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 8959 (2008).
- 2) United States Environmental Protection Agency. Secondary Drinking Water Regulations: Guidance for Nuisance Chemicals, PA 810/K-92-001, July 1992; <http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm#SecondaryList> (accessed July 2010).
- 3) J. L. Manzoori, H. Abdolmohammad-Zadeha, M. Amjadi: *J. Hazard. Mater.*, **144**, 458 (2007).
- 4) G. Yang, W. Fen, C. Lei, W. Xiao, H. Sun: *J. Hazard. Mater.*, **162**, 44 (2009).
- 5) P. Liang, L. Peng: *Microchim Acta*, **168**, 45 (2010).
- 6) K. Ohta, K. Saruma, S. Kaneco, T. Suzuki, S. Itoh, A. Begum: *Annali di chimica*, **92**, 587 (2002).
- 7) B. Godlewska-Żyłkiewicz: *Spectrochim. Acta Part B*, **58**, 1531 (2003).
- 8) J. Koh, Y. Kwon, Y.-N. Pak: *Microchem. J.*, **80**, 195 (2005).
- 9) A. A. Menegário, P. Smichowski, G. Polla: *Anal. Chim. Acta*, **546**, 244 (2005).
- 10) S. Marcellino, H. Attar, D. Lièvreumont, M.-C. Lett, F. Barbierd, F. Lagarde: *Anal. Chim. Acta*, **629**, 73 (2008).
- 11) D. Nayak, K. M. Hazra, S. Laskar, S. Lahiri: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **275**, 423 (2008).
- 12) Y. A. Antonov, P. Moldenaers: *Food Hydrocoll.*, doi:10.1016/j.foodhyd.2010.06.013 (2010).
- 13) 河口広司, 中原武利: "プラズマイオン源質量分析", (1994), (学会出版センター).
- 14) H. Haraguchi: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **72**, 1163 (1999).
- 15) 二宮崇彦, 大下浩司, 大島光子, 本水昌二: 分析化学

(*Bunseki Kagaku*), **52**, 811, 2003.

Table 1 Time temperature program for the determination of Ag by GFAAS.

Step	Furnace Temperature / °C	Ramp /°C s ⁻¹	Hold / s	Argon flow rate /ml min ⁻¹
1	0110	10	30	100
2	0350	150	20	200
3	1400	0	3	0
4	2500	0	3	200

Table 2 Determination of silver in environmental samples.

Sample	Concentration of Ag (ng/mL)		
	Added	Found	Recovery (%)
Pond A	–	0.27±0.06	–
	1.0	1.18±0.04	91
Pond B	–	0.11±0.05	–
	1.0	0.92±0.17	81

n>3.

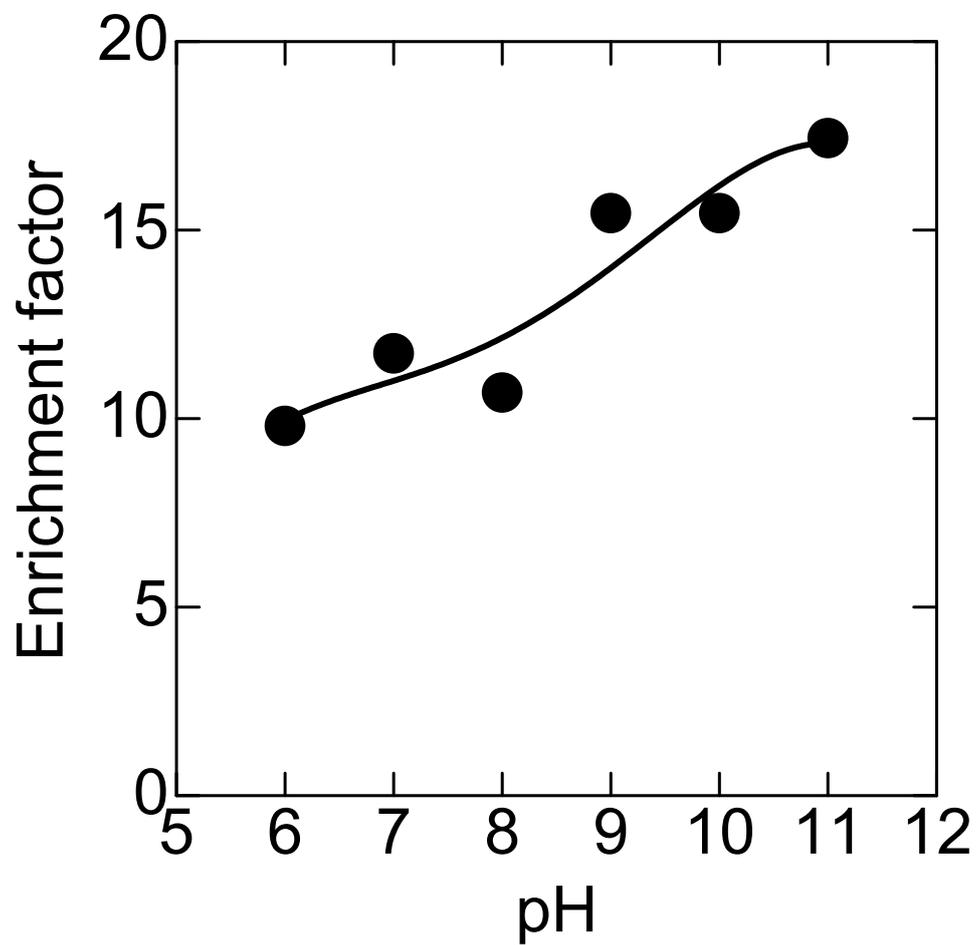


Figure 1. 濃縮倍率への pH の影響
Sample; Ag 1.0 ng/mL (50 mL), stirring time; 5 min, nutrose amount; 10 mg.

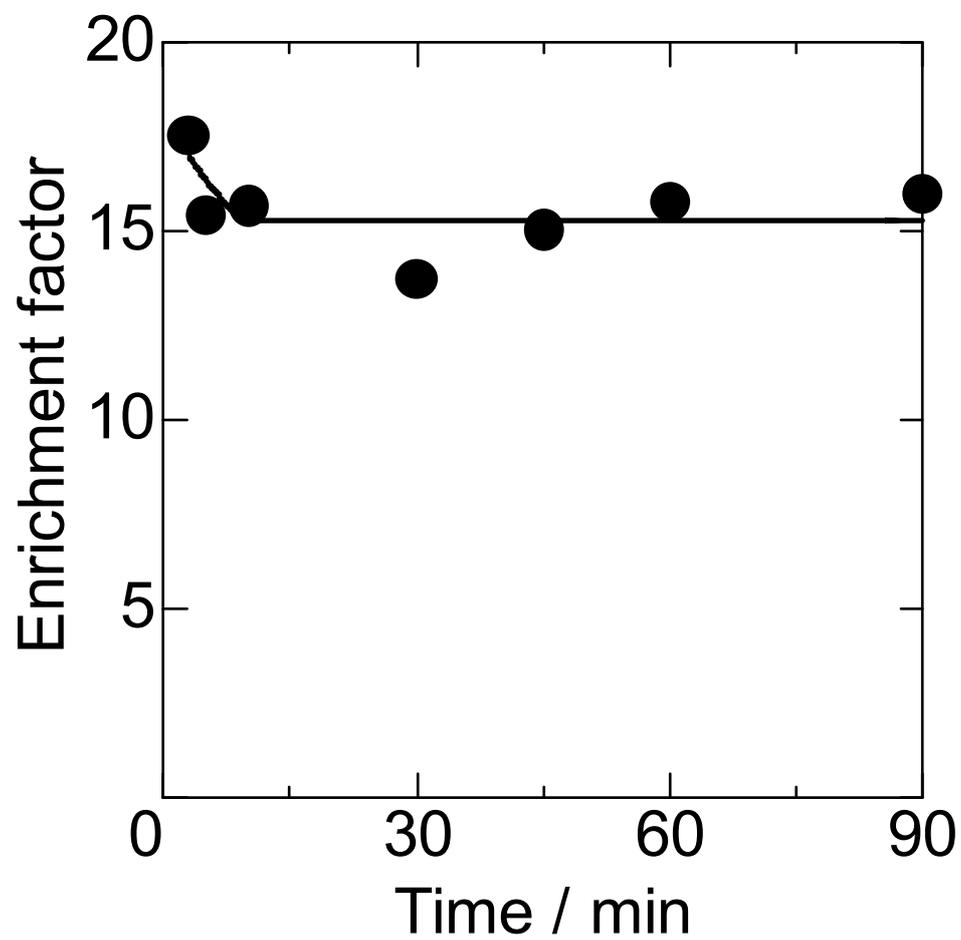


Figure 2. 濃縮倍率への攪拌時間の影響

Sample; Ag 1.0 ng/mL (50 mL), pH of sample; 10, nutrose amount; 10 mg.

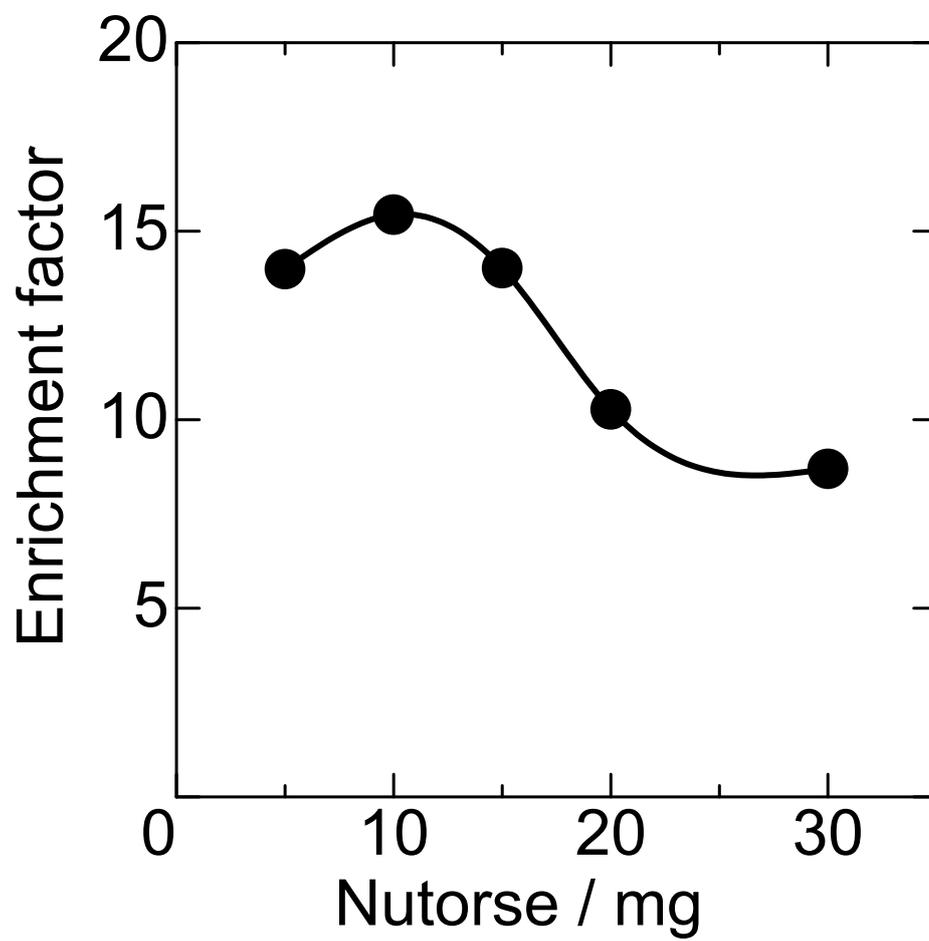


Figure 3. 濃縮倍率へのヌトロース量の影響
Sample; Ag 1.0 ng/mL (50 mL), pH of sample; 10, stirring time; 5 min.

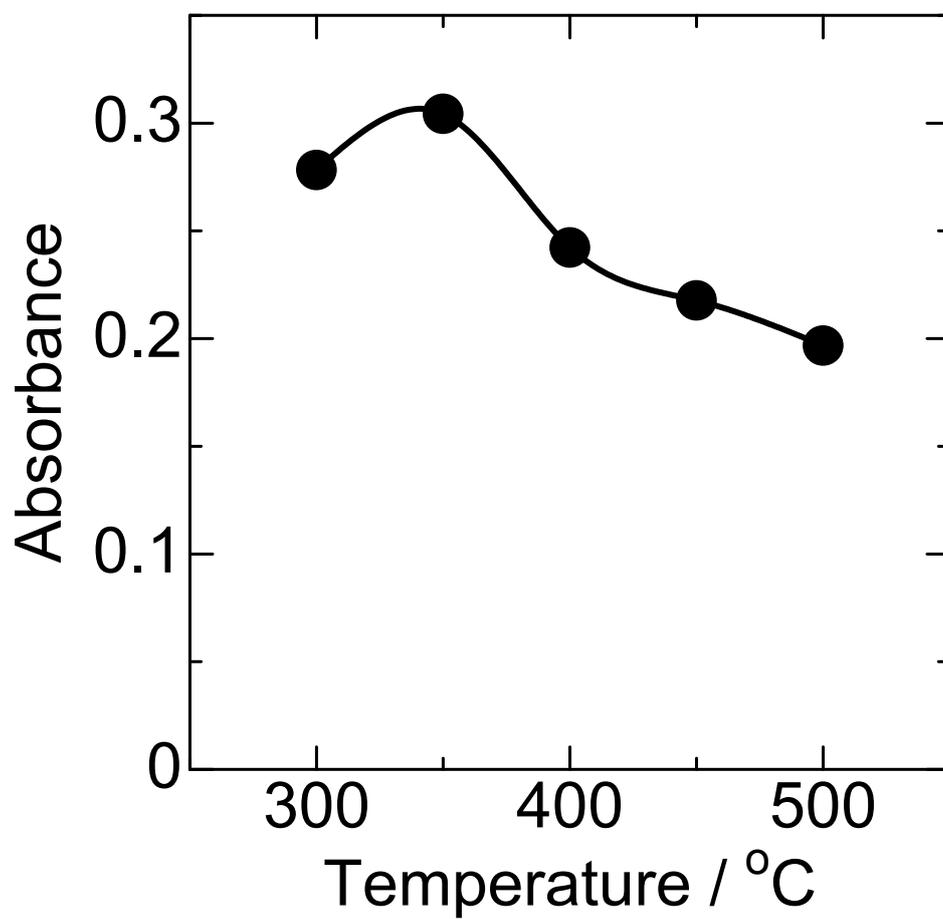


Figure 4. 銀吸光度への灰化温度の影響

Sample; Ag 1.0 ng/mL (50 mL), pH of sample; 10, stirring time; 5 min, nutrose amount; 10 mg, atomization temperature; 1400 °C.

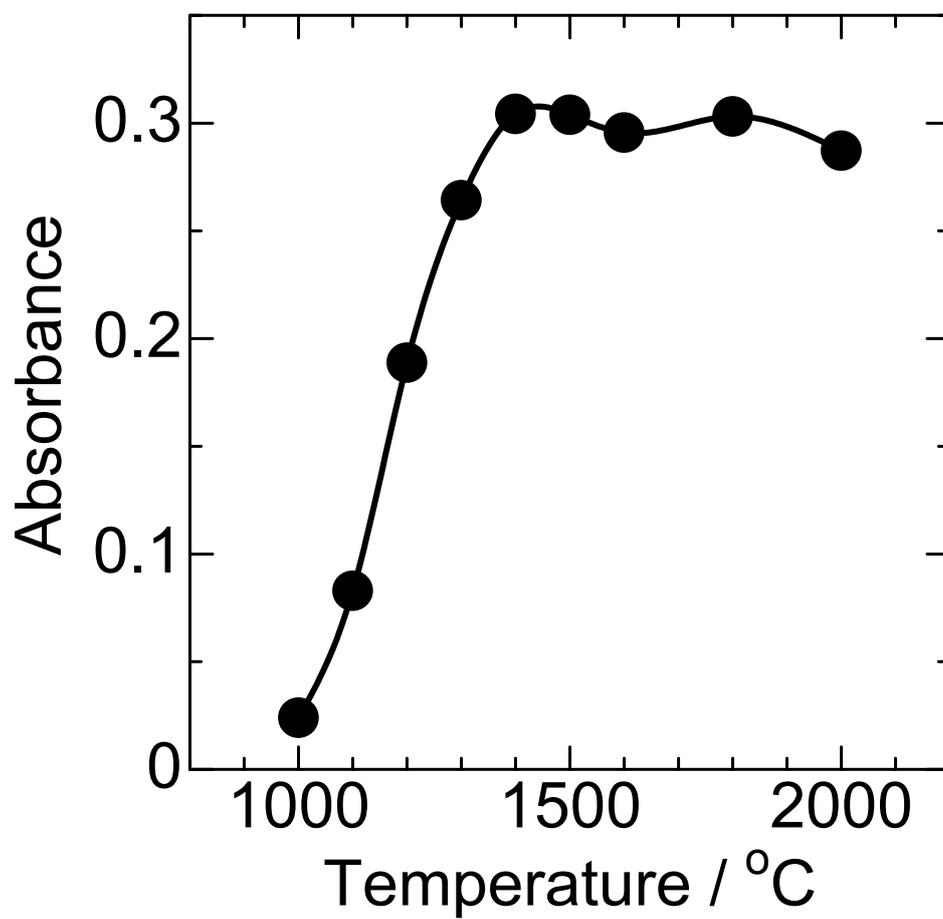


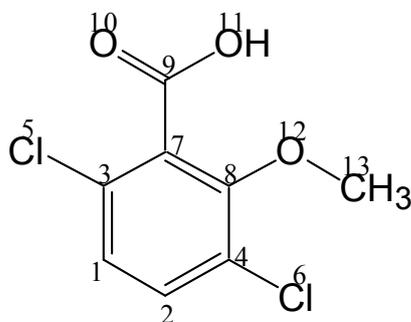
Figure 5. 銀吸光度への原子化温度の影響

Sample; Ag 1.0 ng/mL (50 mL), pH of sample; 10, stirring time; 5 min, nutrose amount; 10 mg, pyrolysis temperature; 350 °C.

第 5 章
太陽光下における光触媒による農薬
汚染水の浄化

5. 1 緒言

近年、農薬による水質汚染が深刻な問題になってきている。特に、開発途上国を中心として農業生産における農薬の依存度は非常に高く、過剰に使用されるために地下水などの水質を悪化し、農薬汚染で死亡する場合も少なくない¹⁾。農薬の一種であるジカンバ（3,6-ジクロロ-2-メトキシ安息香酸, $C_8H_6Cl_2O_3$, CAS: 1918-00-9）は、芝畑や牧草地の除草剤として用いられており、MDBA 溶剤（コード 44164, 44512）は平成 18 年に国内で 14.8 kl 生産され、その金額は約 2.3 億円である²⁾。ジカンバの水への溶媒度は非常に高いため（4.5 g/l, 25 °C）、土壤中の植物根の領域を移動し得る³⁾。日本やアメリカでは、複数の地下水においてジカンバが検出されている³⁾。



ジカンバ (MDBA)

ジカンバを無害化処理するために、フェントン反応法⁴⁾⁵⁾、ゼロ化鉄分解法⁶⁾、光触媒分解法¹⁾⁷⁾⁸⁾など様々な手法が提案されている。フェントン反応法では試料を酸性（pH2~3）にしなければならず、処理後に酸性廃液が生じる問題があり、ゼロ化鉄分解法では処理に時間を要する欠点がある。光触媒分解法は安価で簡便であり、危険な化学薬品を使用しないという特長がある。これまで TiO_2 を利用したジカンバの光触媒分解法は複数の研究者により報告されているが¹⁾⁷⁾⁸⁾、それらは水銀ランプ等の人工光源を利用していた。また、pH や温度などの分解条件の検討をほとんど行っていない。

太陽光に含まれる 400 nm 以下の光は全体の約 3% であるため⁹⁾、 TiO_2 は太陽光の中で非常に少ない領域の光しか利用できない。しかしながら、 TiO_2 は非常に大きい酸化分解能力を有するため、現在市販されている TiO_2 を用いて太陽光下で十分な分解処理を示すことができれば、後進国など人工光源が入手しにくい地域においても分解システムを構築できることが期待される。

したがって、本研究では TiO_2 を用いた太陽光下での分解能力を検討した例がないジカンバを分解対象物質に選択し、太陽光下における TiO_2 による水溶

液中ジカンバの分解能力を詳細に検討した。触媒量、温度、初期 pH、光照射強度及び反応時間の影響を調べた。さらに、全有機炭素量やイオン生成量を測定し、無機化反応を検討した。また、ガスクロマトグラフィー／質量分析法により反応中間体を同定し、反応経路を考察した。

5. 2 実験方法

本研究で用いたジカンバ（分子量: 221.04）は、和光純薬製試薬（040-26261）であった。ジカンバ水溶液（10 ppm, 45 μ M）は、超純水製造装置（Advantec MFS Inc.）から生成した純水（非抵抗: >18 M Ω cm）で調製した。光触媒分解に用いた粉末半導体は、市販の酸化チタン（Degussa 製 P-25、アナターゼ型 80%、ルチル型 20%、平均粒径 30 nm、比表面積 50 m²/g）を用いた。光触媒による分解処理系の図を Fig. 1 に示した。パイレックスガラス容器（容積 50 mL）に 10 ppm のジカンバ水溶液 30 mL と粉末酸化チタン（1~50 mg）を入れ、温度を一定にして閉鎖系で太陽光を照射した。ガラス製の反応容器により 280 nm 以下の波長は遮断された（%T₅₀= 310 nm）。光照射中は、マグネティックホットスターラーを用いて TiO₂ を分散させ、試料溶液の温度を一定に保った。光照射強度の測定は、紫外線強度計（UVR-400, 320-410 nm, Iuchi Co.）によった。太陽光下における分解処理実験は 10~12 月で行い、日中の平均光照射強度は約 1.6 mW/cm² であった。分解効率の再現性は、相対標準偏差（R.S.D.）で 15% 以下であった。

光照射が終了した後、TiO₂ 粉末は Advantec メンブレンフィルター 0.45 μ m（セルロース混合エステルタイプ）で除去した。水溶液中のジカンバ濃度は HPLC により定量した。高速液体クロマトグラフは日本分光製システムを使用し、分析用カラムは VARIAN 製 ChromSpher Poly C18（150 mm, 4.6 mm, 5 μ m）を使用した。移動相はアセトニトリル-水（60:40）を用い、流速は 0.5 mL/min であった。検出器は紫外可視吸光度計を用い、測定波長は 230 nm であった。ここで、測定波長 205 nm の方がより高感度であったが、ベースラインの影響を考慮し、感度は若干小さくなるが、今回の検討では 230 nm を採用した。

紫外可視分光光度分析は、島津製作所製の UV-1650PC を使用した。全有機炭素計（TOC 計）は、680°C 燃焼触媒酸化方式を備えた島津製作所製 TOC-V_E を用いた。生成した塩化物イオンの定量は、日立製作所製イオンクロマ

トグラフシステムを使用した。分析用カラムは、日立製作所製#2710-SK-IC (50 mm, 4.5 mm) を使用した。移動相は 1 mM フタル酸水素カリウム水溶液を用い、流速は 0.7 mL/min であった。

反応中間体の解析は、以下の固相抽出方法によった。試料はメンブレンフィルター0.45 μm で濾過し、 TiO_2 粉末を除去した濾液のみを分析に供した。3M エムポアディスク C18 固相カートリッジをジクロロメタン 10 mL で洗浄した後、メタノール 10 mL 及び純水 10mL でコンディショニングを行い、試料を通水し、反応中間体を固相ディスクに捕集した。純水 10 mL で洗浄した後、約 30 分程度吸引を続けて固相ディスクを乾燥させた。5 mL ジクロロメタンで溶出し、これを 4 回繰り返した。窒素気流下により蒸発乾固した後、トリメチルシリル化剤 (N,O-ビス (トリメチルシリル) アセトアミド, BSA) 100 μL を加え、窒素気流下 50 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分間反応させた。再び蒸発乾固後、n-ヘキサン 10 μL で再溶解し、ガスクロマトグラフ質量分析装置 (島津製作所 GC-MS 5050A) により分析した。カラムは HP-5 キャピラリー (30 m \times 0.25 m i.d.) を用い、キャリアーガスはヘリウム 1.5 mL/min であった。スピリットレスモードで測定を行った。

ジカンバの部分電荷 (partial charge) とフロンティア電子密度 (frontier electron density) は、コンピューター計算により求めた。Austin Model 1 (AM1) 法で得られた幾何学的形状の最小エネルギーを最適化するために、一行列式波動関数 (Hartree-Fock 波動関数) を用いて分子軌道計算を行った。富士通製 MOPAC (ver. 6.01、CACHe package 付) プログラムを用いて半経験的計算を行い、ジカンバ構造の部分電荷の計算結果からジカンバが TiO_2 粒子表面上に吸着する位置を推測し、またフロンティア電子密度の計算結果からヒドロキシラジカルの初期攻撃の位置を推測した。

5. 3 結果と考察

5. 3. 1 UV 吸収スペクトルの変化

太陽光下において、光分解及び TiO_2 を用いた光触媒分解による UV 吸収スペクトルの変化を調べた。その結果を Fig. 2 に示す。観測されたスペクトルから、高速液体クロマトグラフィーの検出器で用いた測定波長 $\lambda=230$ nm におけるモル吸光係数 ϵ は $9.4 \times 10^3 / \text{M} \cdot \text{cm}$ であった。太陽光を 10 分間照射しても、ジ

カンバはほとんど光分解しなかった。一方、TiO₂を懸濁し、10分間光照射すると、UV吸収スペクトルが減少した。これは、TiO₂光触媒を利用することにより、ジカンバを迅速に分解無害化できることを示唆している。そこで、太陽光下におけるTiO₂触媒量、初期pH、温度、光照射強度及び反応時間の影響を検討した。太陽光下における基本的な光照射条件は、TiO₂触媒量 30 mg (1 mg/ml)、光照射時間 10 分、光照射強度 1.6 mW/cm²、温度 20°C、pH 5.0であった。

5. 3. 2 触媒量の影響

TiO₂の懸濁量を最適化するために、ジカンバ分解効率への触媒量の影響を検討した。その結果を Fig. 3 に示す。TiO₂触媒量を増加するにつれて、分解率は急激に増加し、30 mg (1 mg/mL) 以上で分解率は一定になった。分解効率が増加したのは、触媒の総表面積が増加したためであり、分解反応に有効な活性サイト数が増えたためであろう。光触媒 30 mg 以上では、光透過の減少、光散乱の増加、凝集(粒子-粒子相互作用)による表面積の損失等の理由により、触媒の活性サイト数が一定になったと思われる。以上の結果より、触媒量 30 mg (1 mg/ml) を最適触媒懸濁量とした。

5. 3. 3 温度の影響

光触媒分解への温度の影響に関する報告は少ない。そこで、TiO₂によるジカンバの光触媒分解への試料温度の影響(10~60°C)を検討した。その結果を Fig. 4 に示す。試料温度が増加するにつれて分解率も増加したが、分解率の大きな変化は観測されなかった。光子による活性化は非常に速い速度で起こるので、光触媒反応は温度の因子に対してさほど鋭敏ではなかったと考えられる。かなり大まかな解析になるが、後述(3.6 光照射時間の影響)のように求めた速度定数を利用して、得られた実験結果からアレニウスプロットを作成した(挿入図)。活性化エネルギー E_a は、10 kJ/molであった。TiO₂を用いた光触媒分解におけるベンゼンやナフタレンの活性化エネルギー E_a はそれぞれ 3.2, 22 kJ/molであると報告されているため¹⁰⁾¹¹⁾、ほぼ妥当な値であると予想された。分解処理のコストを鑑みて、以後の実験を 20°C で行った。

5. 3. 4 初期 pH の影響

多くの半導体酸化物において、半導体光触媒の表面電荷はその半導体の特性に依存する。TiO₂ 粒子の等電点 (zero point charge) は、pH 6 である。pH 6 以下の酸性領域では粒子表面は正に帯電し、pH 6 以上の塩基性領域では表面は負に帯電する¹²⁾。一般的に、pH の変化はジカンバの TiO₂ 粒子への吸着形態に影響する。さらに、レドックス反応は pH の変化に影響を受けやすいので、粒子表面で起こる光分解反応の選択性にも影響する。また、ヒドロキシルラジカルは TiO₂ 表面で形成されるホールによる OH⁻ イオンの光酸化反応から生じるため、塩基性領域の方が酸性領域より生成しやすい。Fig. 5 は、ジカンバの光触媒分解への初期 pH の影響を示す。最も高い分解効率は pH 5 で得られ、pH を 5 から増加させると分解率は徐々に減少した。この結果は、ジカンバの TiO₂ 粒子への吸着とヒドロキシルラジカル生成の兼ね合いに起因すると思われる。pH 5 では、TiO₂ 粒子表面は少し正に帯電しているため、MOPAC の計算により部分電荷の値が負を示したベンゼン環の 1C と 2C、官能基の 10O, 11O, 12O, 13C の位置付近で吸着が起こっていると推測できた (Table 1)。ジカンバを調製した後の pH は 5 であったため、最適処理 pH を 5 とした。

5. 3. 5 光照射強度の影響

太陽光下におけるジカンバの光触媒分解への照射強度の影響を検討した。晴天や曇りの日に分解実験を行い、様々な光照射強度下でのデータを得た。その結果を Fig. 6 に示す。光照射強度が 1.4 mW/cm² まで増加するにつれて、分解効率は増加し、それ以上の光照射強度では緩やかに増加した。触媒粒子を攪拌溶液中に懸濁しているため、光照射強度は触媒表面による光吸収率に影響する。Ollis らによると¹³⁾、半導体光触媒の反応速度論における光強度の影響が以下のように纏められている。1) 光照射強度が低い領域では、光照射強度が増加するにつれて反応速度は直線的に増加する。2) 中程度の領域では、反応速度は光照射強度の平方根と相関がある。3) 強い領域では、反応速度は光強度に依存しない。本実験結果でも、ほぼ Ollis らによる考察と同様な結果が得られていると思われる。

5. 3. 6 光照射時間の影響

TiO₂ によるジカンバの光触媒分解への照射時間の影響を検討した。その結果を Fig. 7 に示す。光照射 3 分間まで分解率は急激に増加し、照射時間 15

分間でジカンバはほぼ完全に分解し、HPLCの検出限界以下(0.01 µg/mL以下)の濃度に低減できた。半導体光触媒を用いる各種有機物質の分解反応は、ラングミュア-ヒンシェルウッド(L-H)型反応機構に従うことがよく知られている¹⁴⁾。

$$r_0 = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (1)$$

ここで、 r_0 は反応物(ジカンバ)の分解速度、 k は反応速度定数、 K は吸着平衡定数、 C は反応物の平衡濃度である。反応物の濃度が非常に高く、表面吸着被覆が飽和する濃度($KC \gg 1$)では、式(1)は0次反応速度式に近似できる。

$$r_0 = -\frac{dC}{dt} = k \quad (2)$$

反応物の濃度が非常に低い場合には、L-H型反応式は擬1次反応速度論に従う。

$$r_0 = -\frac{dC}{dt} = kKC = k_{obs}C \quad \text{or} \quad C = C_0 e^{-k_{obs}t} \quad (3)$$

ここで k_{obs} は見かけの擬1次反応速度定数であり、 C_0 は反応物の初期平衡濃度である。式(3)から、初期分解反応は擬1次反応速度論に従うと予想される。そこで、この仮定を確認するために、 C/C_0 の自然対数を光照射時間に対してプロットした。Fig. 7の挿入図に示したように、直線関係(決定係数 R^2 : 0.997)が得られたので、太陽光下における TiO_2 によるジカンバの光触媒分解は擬1次反応速度論に従うことが分かり、L-H型モデルであることが推測された。擬1次反応速度定数は 0.173 min^{-1} であり、これから計算された半減期 $t_{1/2}$ は4.0分であった。

5. 3. 7 無機化の検討

TiO_2 を用いたジカンバの光触媒分解において、全無機化反応は以下のようになるかと推測される。



Chuらによると⁸⁾、UVランプを用いたジカンバの TiO_2 光触媒分解において全有機炭素量の減少が見られたが、塩化物イオンを測定していないために、その生成を確認するには至っていない。そこで、太陽光下におけるジカンバの光触媒分解における無機化の程度を評価するために、生成した塩化物イオン量と全

有機炭素量 (TOC) の時間経過を調べた。その結果を Fig. 8 に示す。光照射時間が増加するにつれて塩化物イオン量は増加し、光照射 15 分間でジカンバ分子中のほぼ全ての塩素結合が切れて、塩化物イオンに無機化されたと思われる。また、TOC 量も照射時間の増加とともに減少し、15 分後にはほとんど炭素は無機化されて CO_2 になったと思われる。したがって、太陽光下においても TiO_2 光触媒を用いることにより、ベンゼン環からの塩素原子の脱離反応や、ベンゼン環の開環による無機化反応が進行することが確認できた。

5. 3. 8 反応中間体の検出と反応経路

光照射を 3 分間行った試料において固相抽出法により反応中間体を抽出し、トリメチルシリル誘導体化を行った後、GC-MS により測定した。3 種類の反応中間体、フェノール、3-クロロ-6-ヒドロキシ-2-メトキシ安息香酸、3,6-ジヒドロキシ-2-メトキシ安息香酸を同定することができた (Table 2)。

また、フロンティア軌道理論よりヒドロキシラジカルの攻撃を受け易い箇所を推測した¹⁵⁾。フロンティア電子密度を計算したところ (Table 1)、ベンゼン環中の塩素が結合している 3C と 4C が最も大きな値であった。したがって、ヒドロキシラジカルの初期攻撃の位置は 3C と 4C であると思われる。以上の結果と文献から、ジカンバの光触媒分解における反応経路は、Fig. 9 のようになると予想された。まず、 TiO_2 により生成したヒドロキシラジカルが、ベンゼン環の 3C または 4C を攻撃して脱塩素反応が進行し、3-クロロ-6-ヒドロキシ-2-メトキシ安息香酸と 3,6-ジヒドロキシ-2-メトキシ安息香酸が生成する。さらなるヒドロキシラジカルの攻撃により、一部はフェノール、ヒドロキノン、1,2,4-ベンゼントリオールなど経て、ベンゼン環の開環反応が進行する。

ジカンバの光フェントン反応処理では、反応中間体としてギ酸やシュウ酸が検出されているため⁴⁾、ベンゼン環の開環反応によりギ酸、シュウ酸、酢酸、アルデヒドなどが生成し、最終的に CO_2 になるとと思われる。それに伴い、水中の全有機炭素量が減少した結果になったと考えられる。

5. 4 結論

太陽光下における TiO_2 を用いた水溶液中ジカンバの光触媒分解を詳細に検討し、触媒量、温度、初期 pH、光照射強度及び反応時間などの光触媒分解条

件を最適化した。塩化物イオンの生成や全有機炭素量の減少から、無機化反応が進行していることを確認した。GC-MS 解析により 3 種類の反応中間体を同定し、反応経路を考察した。初期反応として脱塩素反応が進行していることが分かった。現在市販されている高活性光触媒 (P-25) により、太陽光下においてジカンバ汚染水の処理を十分に行えると思われる。

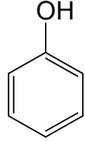
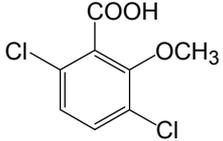
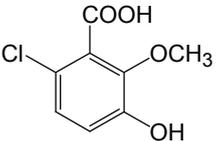
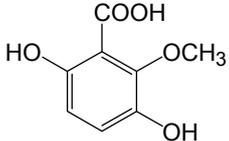
参考文献

- 1) M. A. Rahman, M. Muneer: *J. Environ. Sci. Heal.*, **40**, 247 (2005).
- 2) 農林水産省消費・安全局農産安全管理課・植物防疫課監修: ”農薬要覧 2007”, (2007), (日本植物防疫協会).
- 3) C. Gibb, T. Satapanajaru, S. D. Comfort, P. J. Shea: *Chemosphere*, **54**, 841 (2004).
- 4) P. L. Huston, J. J. Pignatello: *Wat. Res.*, **33**, 1238 (1999).
- 5) E. Brillas, B. Boye, M. Á. Baños, J. C. Calpe, J. A. Garrido: *Chemosphere*, **51**, 227 (2003).
- 6) A. Ghauch: *Chemosphere*, **43**, 1109 (2001).
- 7) A. Bianco-Prevot, D. Fabbri, E. Pramauro, A. Morales-Rubio, M. de la Guardia: *Chemosphere*, **44**, 249 (2001).
- 8) W. Chu, C. C. Wong: *Wat. Res.*, **38**, 1037 (2004).
- 9) J. M. Monteagudo, A. Durán, I. San Martín, M. Aguirre: *Appl. Catal., B: Environ.*, **89**, 510 (2009).
- 10) J.-F. Wu, C.-H. Hung, C.-S. Yuan: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **170**, 299 (2005).
- 11) A. Lair, C. Ferronato, J.-M. Chovelon, J.-M. Herrmann: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **193**, 193 (2008).
- 12) H. G. Yang, C. Z. Li, H. C. Gu and T. N. Fang: *J. Colloid Interface Sci.*, **236**, 96 (2001).
- 13) D. F. Ollis: ”Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy”, Edited by E. Pelizzetti and M. Schiavello, p. 593–622 (1991), (Kluwer Academic Publishers, the Netherlands).
- 14) C. S. Turchi, D. F. Ollis: *J. Catal.*, **122**, 178 (1990).
- 15) S. Horikoshi, N. Serpone, S. Yoshizawa, J. Knowland, H. Hidaka: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **120**, 63 (1999).

Table 1 Calculations of partial charge (PC) and frontier electron density (FED) for dicamba using the CAChe method from the MOPAC system.

Atom	PC	FED
1C	-0.181	0.229
2C	-0.063	0.224
3C	0.026	0.330
4C	-0.108	0.360
5Cl	0.034	0.088
6Cl	0	0.103
7C	-0.161	0.204
8C	0.176	0.239
9C	0.515	0.036
10O	-0.326	0.033
11O	-0.643	0.010
12O	-0.205	0.116
13C	-0.072	0.003
1H	0.161	0
2H	0.165	0
11H	0.409	0.009
13H-1	0.081	0.008
13H-2	0.081	0.008
13H-3	0.110	0.110

Table 2 GC-MS-EI retention times, molecular weight and molecular structure of degradation products and dicamba.

Peak No.	Retention time (min)	Molecular weight* (m/z)	Molecular structure
1	6.6	94	
2	12.6	221 (dicamba)	
3	16.1	202.5	
4	18.9	184	

* Underivatized compounds.

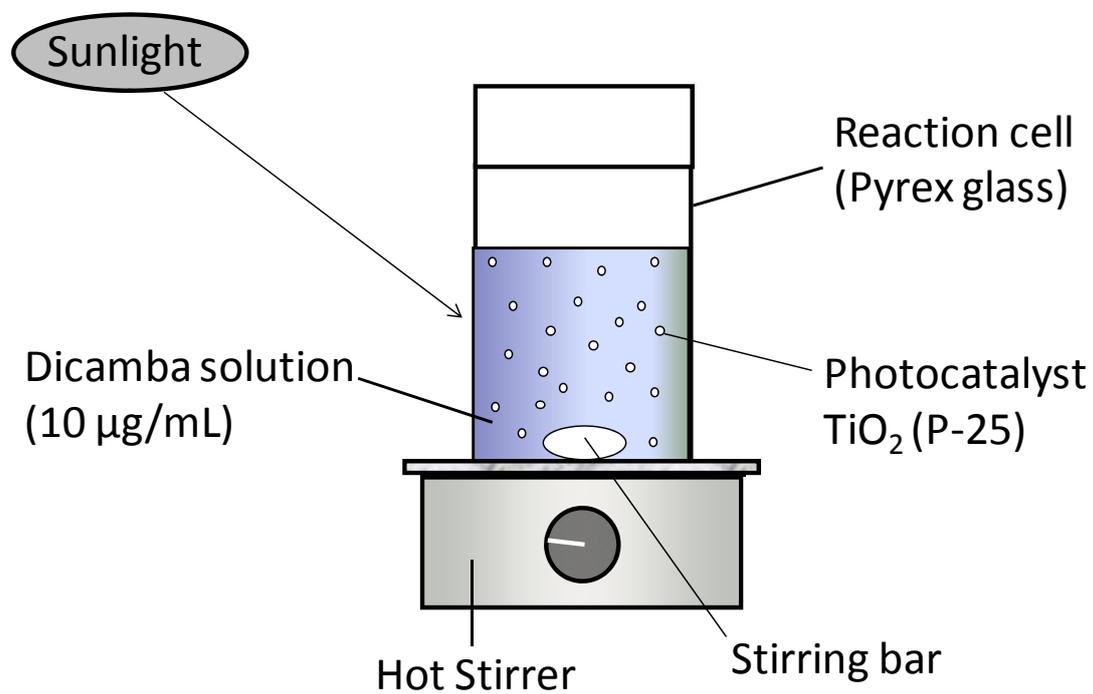


Figure 1. 光触媒分解システム

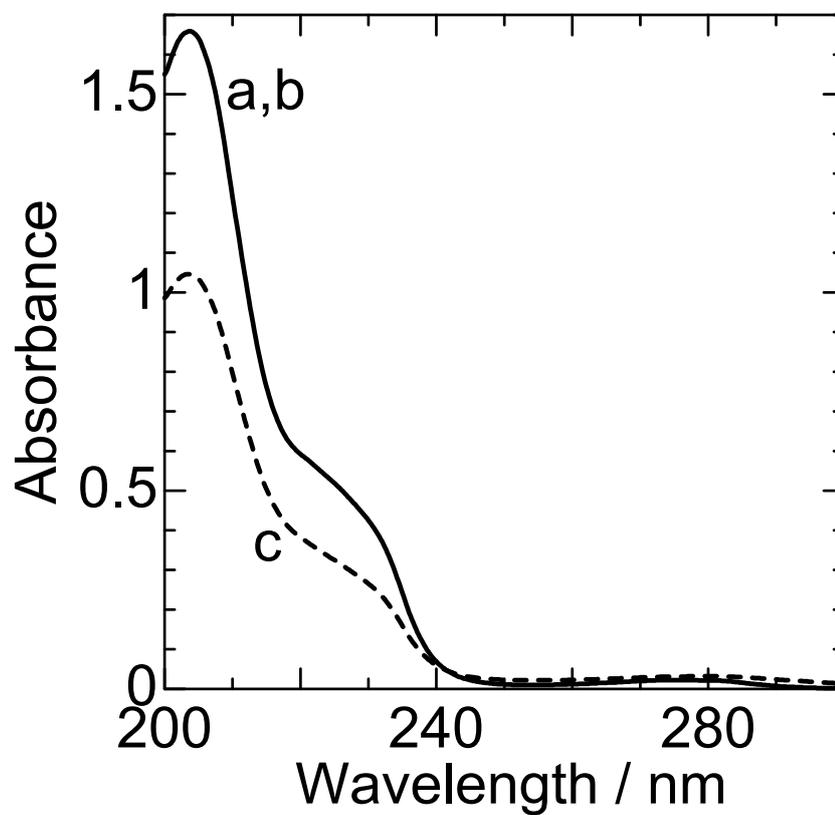


Figure 2. 光照射前後のジカンバの吸収スペクトル
TiO₂; 1 mg/mL, temperature 20 °C, initial pH 5.0, (a); dicamba 10 µg/mL,
(b); irradiation without TiO₂, (c) 10 min irradiation with TiO₂.

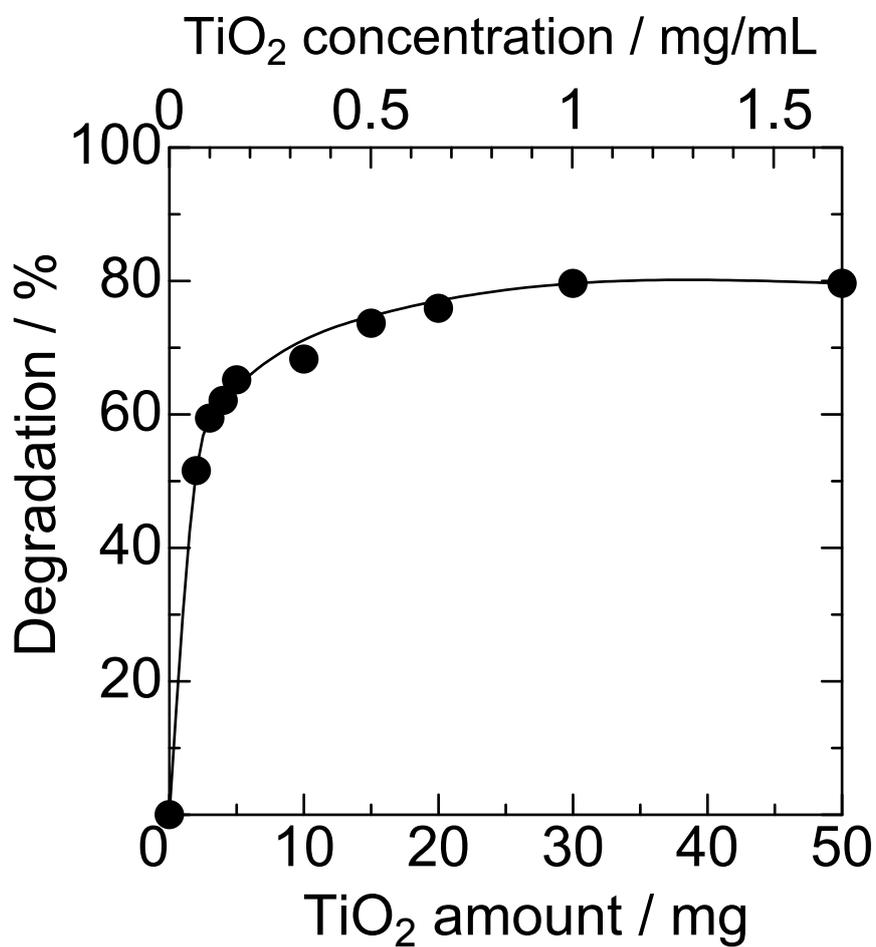


Figure 3. ジカンバの光触媒分解に対する酸化チタン量の影響
Dicamba; 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$, irradiation time; 10 min, light intensity; 1.6 mW/cm^2 ,
temperature; 20 $^{\circ}\text{C}$, pH; 5.0.

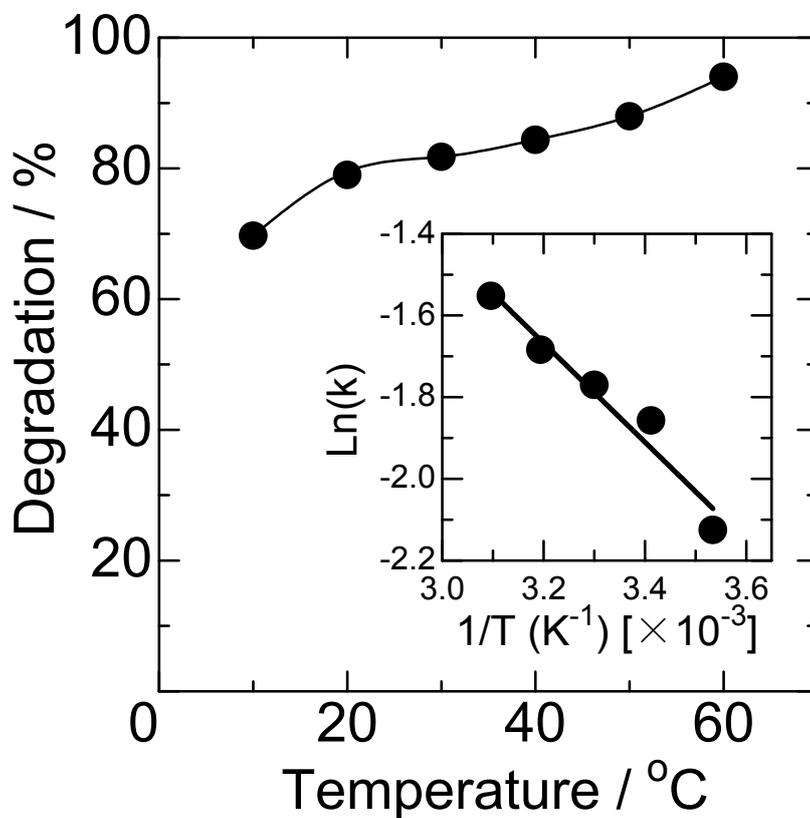


Figure 4. ジカンバの光触媒分解に対する酸化チタン量の影響

Insert figure: plot of Ln(k) versus 1/T. Dicamba; 10 $\mu\text{g/mL}$, TiO_2 ; 30 mg (1 mg/mL), irradiation time; 10 min, light intensity; 1.6 mW/cm^2 , pH; 5.0.

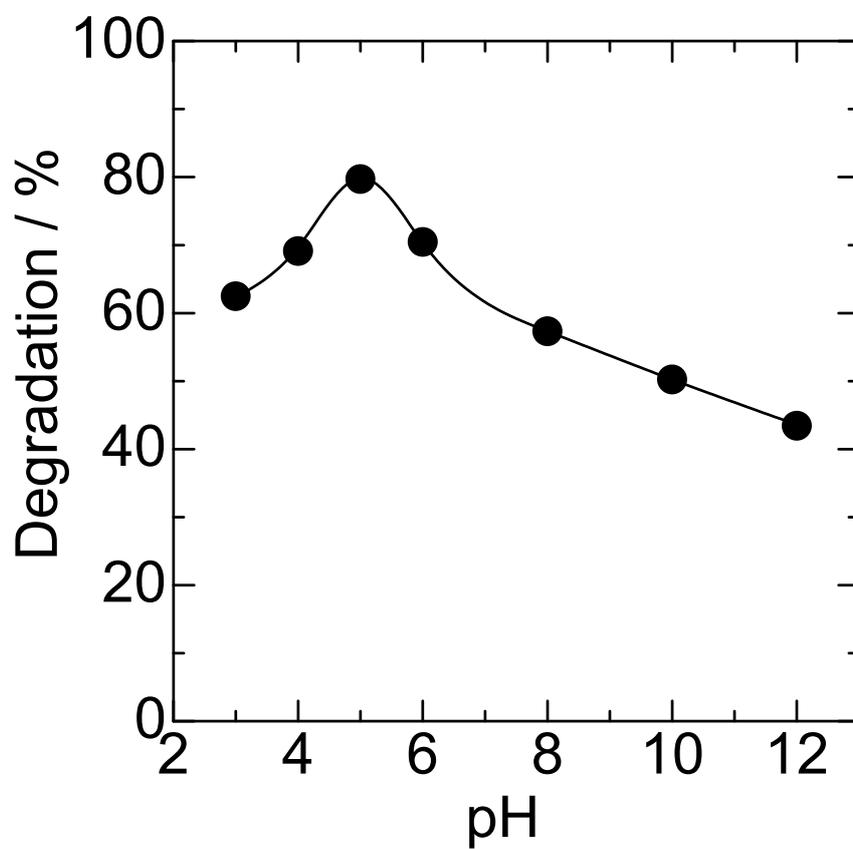


Figure 5. ジカンバの光触媒分解に対する初期 pH の影響
Dicamba; 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$, TiO_2 ; 30 mg (1 mg/mL), irradiation time; 10 min,
light intensity; 1.6 mW/cm^2 , temperature; 20 $^\circ\text{C}$.

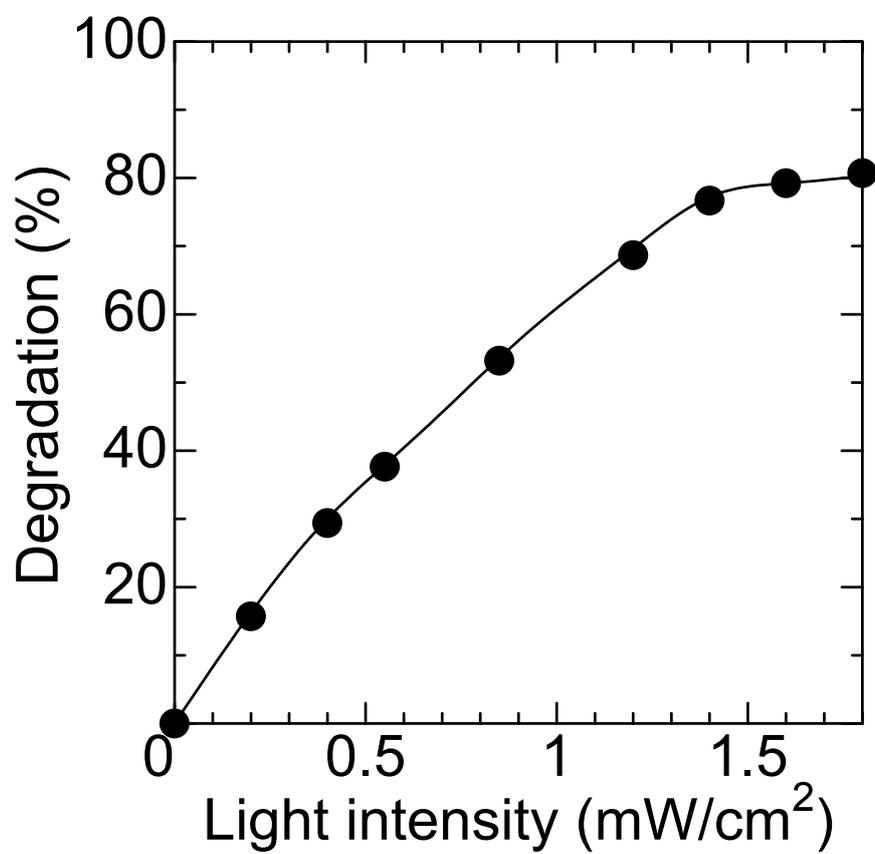


Figure 6. ジカンバの光触媒分解に対する光照射強度の影響
Dicamba; 10 $\mu\text{g/mL}$, TiO_2 ; 30 mg (1 mg/mL), irradiation time; 10 min,
temperature; 20 $^\circ\text{C}$, pH; 5.0.

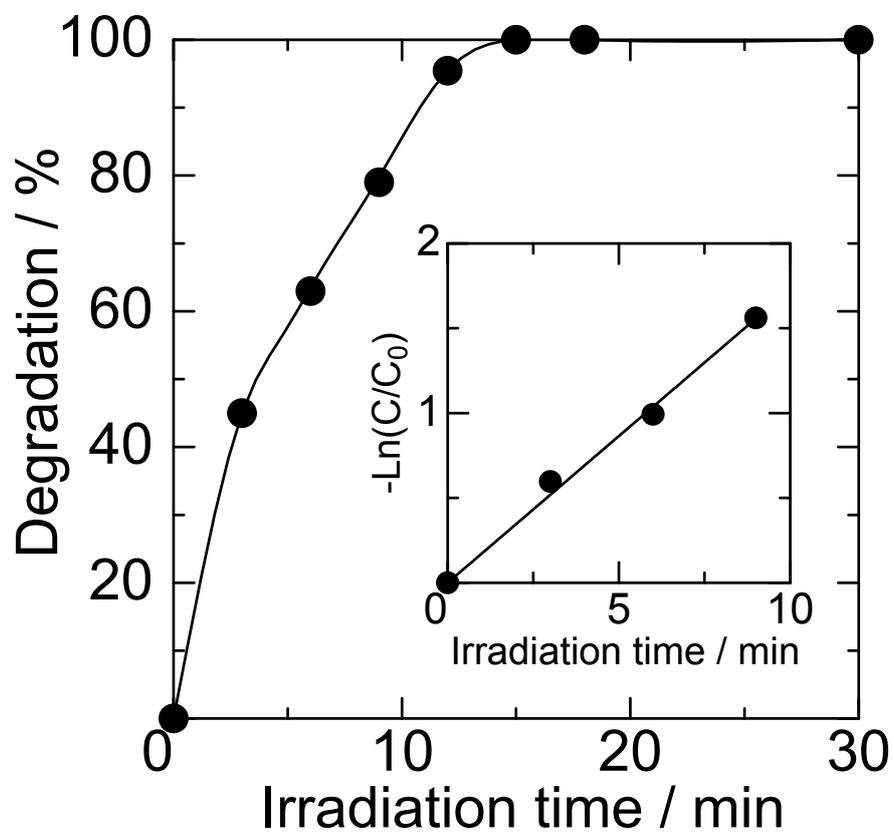


Figure 7. ジカンバの光触媒分解に対する光照射時間の影響
Insert figure: plot of $\ln(C/C_0)$ versus irradiation time. Dicamba; 10 $\mu\text{g/mL}$, TiO_2 ; 30 mg (1 mg/mL), light intensity; 1.6 mW/cm^2 , temperature; 20 $^\circ\text{C}$, pH; 5.0.

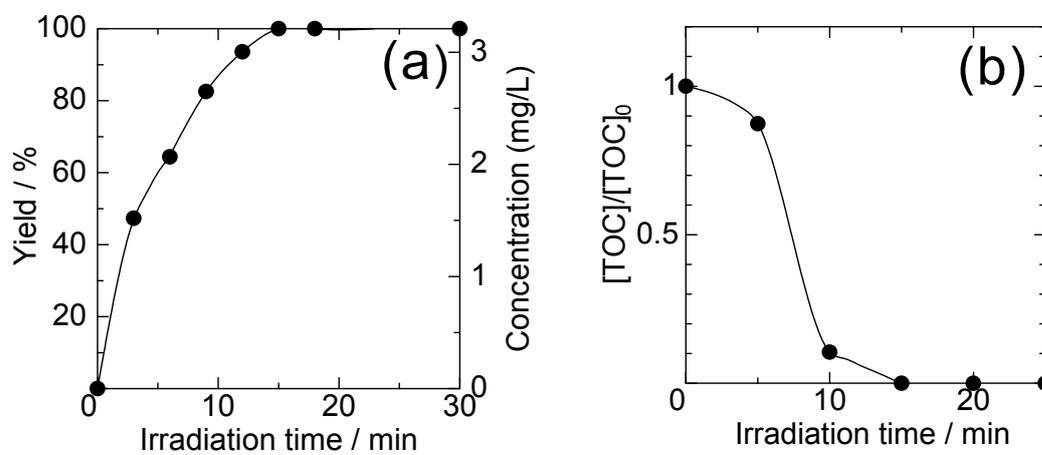


Figure 8. ジカンバの光触媒分解における無機化の評価
Dicamba; 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$, TiO_2 ; 30 mg (1 mg/mL), light intensity; 1.6 mW/cm^2 ,
temperature; 20 $^\circ\text{C}$, pH; 5.0. (a); formation of chloride ion, (b); total
organic carbon.

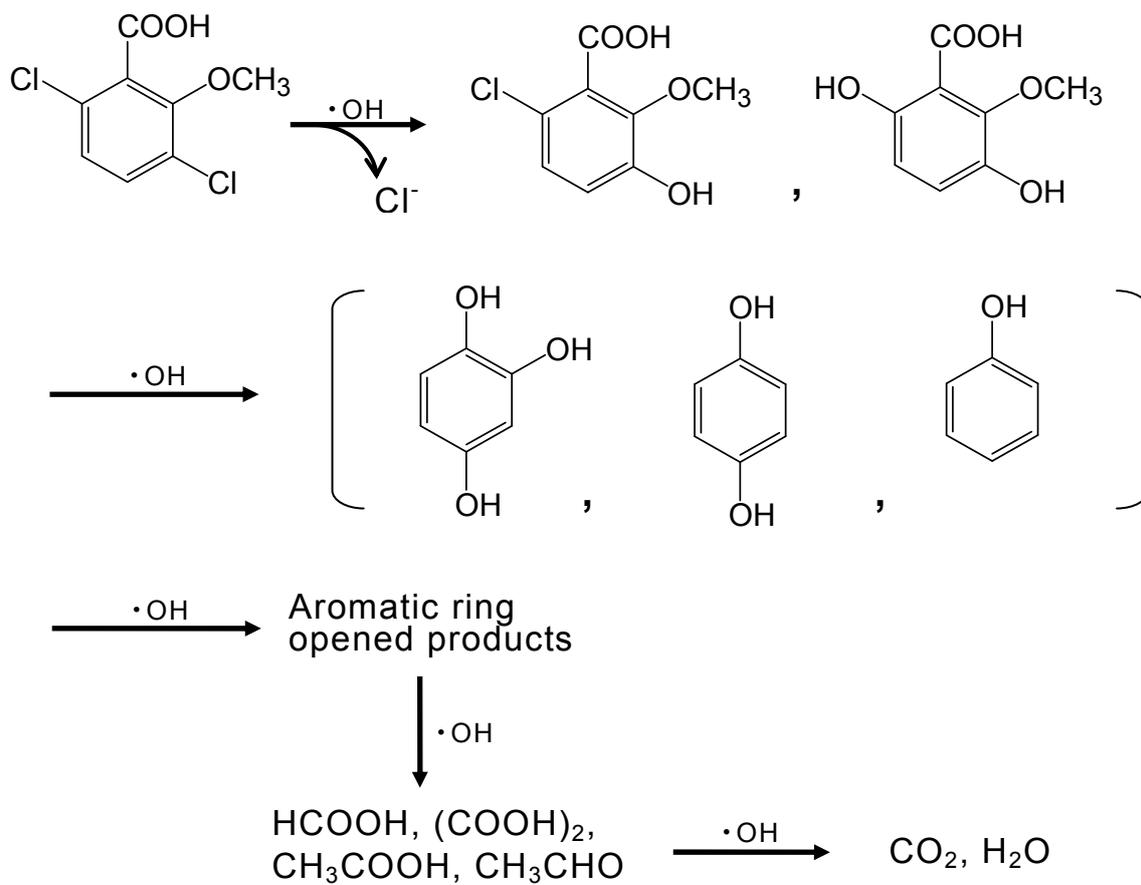


Figure 9. ジカンバの光触媒分解における反応メカニズム

第 6 章 結 言

近年、サステイナブルな（持続可能な）環境づくりが注目を集めており、その中で水を資源として捉える考え方が一般的になりつつある。地球上には大量の水が存在するが、そのうち大部分は海水であり、淡水はほんの数%にしか過ぎない。さらに、湖や河川などの水の量は全体の1%以下である。人口増加、地球温暖化、後進国の成長による工業用水需要の増大などにより、将来的に数億人が必要な水を利用できない状態になる可能性が指摘されるなど、世界的に水を巡る状況は深刻になりつつある。さらに、近年高度な産業化のための工場の新設などから工業排水が増加し、自然水域の水質環境が悪化してきている。このような背景から、新規な排水処理法、水質浄化技術及び水質計測法などの水質環境改善技術の開発が渴望されてきている。したがって、本学位論文は、凝集固化剤を用いた新規な排水処理法と底泥固化技術、タンパク質前濃縮法を用いた微量金属元素分析法、半導体光触媒を用いた水質浄化法について纏めたものである。

第1章では、水質環境改善につながる本研究の背景と意義を述べ、本研究の必要性を明確にした。

第2章では、ペーパースラッジ焼却灰を主原料とした新規な中性無機系凝集固化剤を、従来の凝集処理法で処理が困難であった塗料系排水処理に応用した。凝集沈殿処理は汚水処理において基本的な処理工程であり、優れた浄化機能を有している。濁度の低下には、硫酸バンドやポリ塩化アルミニウム（PAC）などの無機系凝集沈殿剤が幅広く使用されている。しかしながら、これらの凝集剤を使用しても、凝集処理することができない排水が多数存在している。その一つに、塗料系の排水がある。一方、製紙業界の産業廃棄物であるペーパースラッジ焼却灰を主原料とした新規な中性無機系凝集固化剤が開発され、これまで様々な分野において実用化されている。本薬剤による海域底質浚渫土からの固化処理物は、アサリの養殖基盤、人工干潟の基盤材料、アマモの生育基盤、微生物の担体、海洋ブロック製造など多方面に幅広く利用されてきた。したがって、従来の無機系凝集沈殿剤（硫酸バンドやPAC）などで凝集処理することができない塗料系排水に、ペーパースラッジ焼却灰系凝集固化剤を適応し、凝集効果を詳細に検討したところ、ペーパースラッジ焼却灰系凝集固化剤と従来のPAC凝集沈殿剤を組み合わせることにより、凝集効果が向上し、効率的に濁度除去を行うことができた。本手法は、自動車産業などのペイント系廃液への適応も期待される。

第3章では、ペーパースラッジ焼却灰系凝集固化剤と鉄鋼スラグを用いる底泥の固化安定化技術の開発を行った。鉄鋼スラグは、生成する過程により高炉スラグと製鋼スラグに大別される。高炉スラグは、高炉セメントの原料および道路用路盤材などの用途において、ほぼ全て有効再利用されている。しかし、製鋼スラグでは、有効利用率は98%

と高いものの、土木工事用仮設道路剤などの比較的付加価値の低い用途への適応に限定されており、付加価値の高い利用方法が求められている。一方、近年各地の内湾域では、底質を含めた湾内の水環境が著しく汚染されてきている。そこで、内湾域の環境の改善のため堆積した底質汚泥を除去する浚渫事業が各地で行われているが、大量の浚渫土の処理場の確保が困難となり、浚渫土を未利用資源として海域で活用する方法の開発が求められつつある。したがって、ペーパースラッジ焼却灰系凝集固化剤と鉄鋼スラグを組み合わせ、それらを利用して底泥の固化安定化技術の開発を行った。その結果、両方を底泥に添加すると、底泥を強固に固化することにより、海水中でも安定的に存在し、再泥化防止効果が向上することが分かった。本技術を海域に応用すると、底泥を固化安定化することにより底泥の巻き上がりを防止し、閉鎖性海域の環境を修復することにも繋がると思われる。

第4章では、タンパク質を用いたバイオソープション前濃縮法と黒鉛炉原子吸光分析法を組み合わせて、環境水中の銀の定量を行った。タンパク質には、ヌトロース（カゼインナトリウム）を用いた。試料溶液の pH、攪拌時間、ヌトロース量、灰化温度、原子化温度、マトリックス元素などの影響を調べ、前濃縮条件を最適化した。最適な灰化温度と原子化温度は、それぞれ 350 °C と 1400 °C であった。本法による銀の濃縮倍率は 15.5 倍であった。検量線のダイナミックレンジは、銀 0.1~3 ng/mL であった。検出限界 (3S/N) は 9 pg/mL であった。銀 1.0 ng/mL を 7 回測定した場合の再現性は、相対標準偏差 (R.S.D.) で 5.6% であった。他元素の影響を検討したが、干渉はほとんど見られなかった。本法を池水中の銀の定量に適応し、満足いく結果が得られた。

第5章では、酸化チタン光触媒 (TiO₂, P-25) による農薬ジカンバ汚染水の浄化方法を開発した。近年、除草剤農薬の一種であるジカンバの環境汚染が指摘されており、水溶液中ジカンバの光触媒分解を太陽光下で詳細に検討し、触媒量、温度、初期 pH、光照射強度及び反応時間の影響を調べた。初期の光触媒分解は擬 1 次反応速度論に従い、Langmuir-Hinshelwood 型反応機構であることが類推された。擬 1 次反応速度定数 k_{obs} は 0.173 min⁻¹ であった。半減期 ($t_{1/2}$) は約 4.0 分で、活性化エネルギー (E_a) は 10 kJ/mol と見積もられた。最終生成物として塩化物イオンが検出され、ジカンバ中の全塩素原子が比較的短い時間 (15 分間) で塩化物イオンになった。水溶液中の全有機炭素量も減少したため、ほとんどの炭素は無機化されていることが分かった。反応中間体を測定し、フェノール、3-クロロ-6-ヒドロキシ-2-メトキシ安息香酸、3,6-ジヒドロキシ-2-メトキシ安息香酸を同定することができた。反応中間体とフロンティア電子密度計算から反応メカニズムを推測した。太陽光を利用する本法は、簡便かつ安価な処理法と言える。

Hg-Xe ランプなどは高価なため、後進国など人工光源が入手しにくい地域において、本法は有効な手段になり得ると思われる。

謝辞

本研究の遂行に際しまして多大なるご指導、ご助言を賜りました三重大学工学部教授太田清久先生に心から感謝の意を表します。また本論文のまとめと執筆にあたりましては、終始貴重な助言とご指導を賜りました本学工学部准教授金子聡先生、勝又英之先生に深く感謝いたします。

本研究の試験研究に当たりましては、三重大学名誉教授で株式会社あの津技研社長加藤忠哉様には、本薬剤の機能解明と日頃の実験に際しました適切なるご助言を賜り大変感謝しております。

さらに本研究の遂行につきましては、元太平洋コンサルタント社長石崎寛治郎様には、適切なる助言と時に際して励ましの言葉をいただき心より感謝しております。

最後にこの研究を行うにあたり暖かい応援と理解に対して妻の祥子に深く感謝いたします。

平成 23 年 7 月

江草 清行

関連論文

1. “ペーパーラッジ焼却灰系凝集固化剤による廃水の凝集効果改善.”
江草清行, 金子聡, A. H. A. Dabwan, 勝又英之, 鈴木透, 太田清久
生活衛生, **54**, 330-335 (2010).
2. “タンパク質前濃縮法を用いた環境試料中の銀の黒鉛炉原子吸光分析.”
江草清行, 金子聡, 近藤欣正, 勝又英之, 鈴木透, 太田清久
分析化学, **59**, 1113-1117 (2010).
3. “太陽光下における水溶液中ジカンバの光触媒分解及びその分解機構.”
江草清行, 金子聡, 河本結香, 勝又英之, 鈴木透, 太田清久
分析化学, **60**, 345-352 (2011).
4. “ペーパーラッジ焼却灰系凝集固化剤と鉄鋼スラグを用いる底泥の固化安定化技術の開発.”
江草清行, 金子聡, 勝又英之, 鈴木透, 太田清久
紙パルプ技術協会誌, 投稿中.

参考論文

1. "Simultaneous Removal of Trihalomethanes by Bimetallic Ag/Zn: Kinetics Study."
A.H.A. Dabwan, S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Egusa, K. Ohta
Front. Chem. Eng. China, **4**, 322-327 (2010).