

環境分析技術を産業界に生かす

Make Use of the Technique of Environmental Analysis in the Industrial World

北九州市立大学 国際環境工学部
エネルギー循環化学科
教授工学博士 石川 精一
Seiichi Ishikawa

1. 緒言

明治以降の急速な工業化・都市化は、各地に多くの深刻な公害問題を引き起こしました。これに対処するため、産学官、住民が一体となって、環境改善に取り組み、現在のような環境までに回復してきました。地方自治体においても、昭和40年代から、国と共同で、開発した分析方法を用いた環境汚染・挙動調査や汚染源調査、汚染源対策、毒性・生態系影響調査等を実施してきました。これらの調査・研究は、多種類で ppt レベルの極微量物質の同定・定量が要求されるため、生産性のない分野に、高額の設定費や維持管理費、人件費等を費やす必要がありました。その分、国や地方自治体の研究所では、高度な分析技術や知識を持つ多くの人材が育成されました。

現在では、著しい公害も収まり、どの自治体も公害分野に力を入れなくなり、また、豊かな経験を持った人材も退職する時期に来て、長年かけて習得したこれらの技術や知識も継承されなくなっています。しかし、公害問題の解決で培った技術や知識は、環境産業をはじめ、生産性のある他の分野においても利用可能であると思われます。特にこうした設備や人材を確保できない企業も多く、安い経費で手伝いできれば、産業界にも貢献できると思われます。

本報告では、特に、公害問題で培った環境分析技術を、今後、大いに利用していただくため、著者の研究経験を紹介します。

2. 環境調査及び研究

2.1 分析方法の開発

昭和49年から環境省の化学物質総点検調査¹⁾が

全国的に実施された。環境調査を行う前に、正確で高回収率、迅速な ppt レベルの分析方法の開発²⁾が要求された。著者らも当初からこのプロジェクトに参加し、食品の酸化防止剤として使用されるジヒドロキノリン類³⁾やプラスチック難燃剤の有機リン酸エステル類⁴⁾、有機物の酸化分解過程で生成する脂肪族アルデヒド類、カルバメート系及び尿素系農薬等の分析方法を開発してきた。

分析操作は、抽出、クリーンアップ、誘導体化、脱水、濃縮及び測定の前過程で検討が行われた。抽出は液液抽出や固液抽出、クリーンアップはシリカゲルやフロリジル、活性炭等のカラムクリーンアップ、誘導体化はアセチル化やエステル化、シリル化、測定はGCやGC/MS、熱分解-GC/MS、LC、LC/MS、イオンクロマトグラフ等を用いて行った。機器等の進歩や安定同位体をサロゲート試薬や内部標準試薬として用いることにより、正確で、1千種近い化学物質の多成分同時分析が可能となった。

2.2 環境及び汚染源調査

開発された分析方法を使用して、多くの環境調査や汚染源調査が行われた。北九州地域では、有機リン酸エステル類⁴⁾や多環芳香族炭化水素類、腐植酸⁵⁾をはじめ、多くの調査^{6,7)}が行われた。ノンポイント汚染である有機リン酸エステル類は ppt と低レベルではあるが、全体的な汚染が確認された。これらの汚染源調査^{8,9)}も行われ、汚染経路の全貌が明らかにされていった。

2.3 環境挙動研究

環境調査や汚染源調査を進めていくと同時に、汚

染物質の挙動や有害性についての研究も行った。広範囲の汚染が確認された有機リン酸エステル類の環境挙動と各種水処理過程における挙動^{10,11)}や水中のアミノ酸と塩素との反応生成物の定量¹²⁾、石炭廃液中のフラン及びキノ系化合物の合成と Aims 試験による毒性評価^{13,14)}などが揚げられる。この頃から光化学的挙動調査も行ってきた。有害で難分解性の塩素系芳香族化合物を中心に、数十種類の化学物質の挙動^{10,15-18)}が明らかになった。

3. 環境改善に関する研究

確実な水処理方法は開発されているものの、多量の排水処理や環境水改善のためには、低コストの方法が要求される。現場を使って試みた研究例を紹介する。

3.1 廃棄物処分場浸出水の浄化

海面埋立廃棄物処分場においては、埋立末期に場内水質が悪化し、排水処理による浄化が困難になってくる。そこで、埋立時に廃棄物と覆土をサンドイッチ構造とし、窒素及びリンの溶出挙動と凝集沈殿処理効果を調べた。

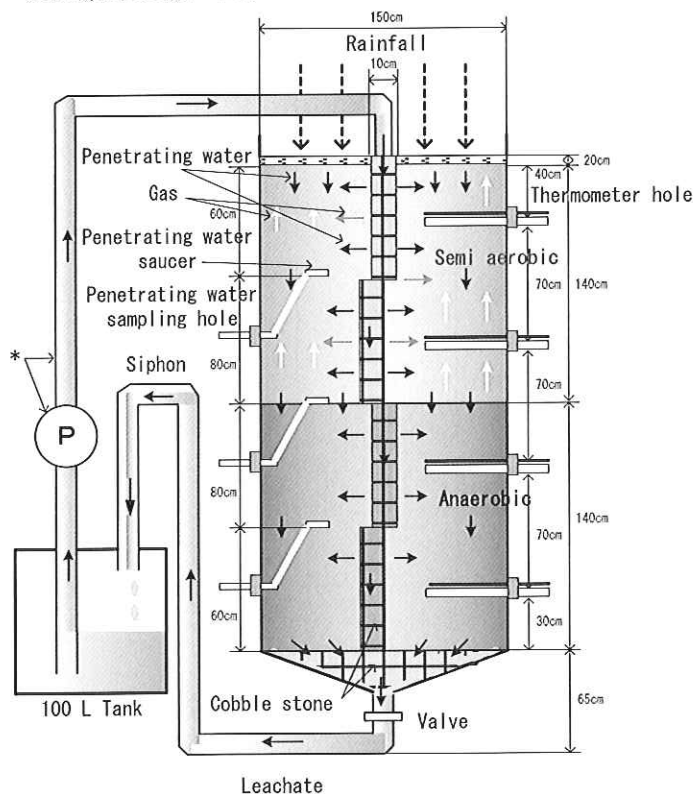


Fig.1 Illustration of leachate circulation system seaside land reclamation pilot plant

また、浸出水を嫌気好気構造をした海面埋立モデルプラント (Fig. 1) の中を循環させ、COD や TOC、窒素、リン等を除去したり¹⁹⁾、埋立廃棄物を活用して (Photo 1)、水質浄化を試みた²⁰⁾。

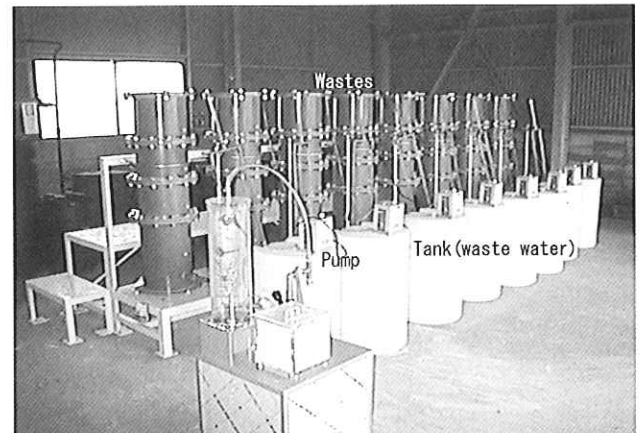


Photo 1 Pilot plant of water purification using wastes

3.2 水道水の改善

浄水処理では、水道原水の悪化による異臭味や塩素処理によるトリハロメタン類の生成等の問題を常に抱えている。水道水源での藻類の増殖を防ぐため、イケチョウガイ筏や植物筏を設置したり、石灰石の浄化作用を利用する研究を行った。カビ臭物質やトリハロメタン類の酸化チタン触媒/紫外線照射処理による分解や有機物の酸化チタン/太陽光照射処理による分解実験も行った。

4. 環境産業に関する研究

公害問題も収まってくると地球環境問題や資源・エネルギーの枯渇問題と関連して、廃棄物処理・処分やリサイクル、再資源化の課題がクローズアップされてきた。この時期から産学官連携で実施する機会が多くなってきた。

4.1 オゾン/キャビテーションを併用した下水汚泥の減容化²¹⁾

下水処理において生成する汚泥の処分には費用がかかる。海洋投入や埋立処分、焼却は当然であるが、メタン発酵にしても消化汚泥が生成し、その処分が必要だし、セメント原料化にしても処分委託費用がかかる。それで、様々な汚泥減容化が検討され

た。著者らは、オゾンとキャビテーションで汚泥を可溶化させ、再度、活性汚泥で処理する方法を検討した (Fig. 2)。

オゾン単独で汚泥を可溶化するよりも、キャビテーションを併用することで 1/2 のオゾン量で同量の可溶化が起り (イニシャルコスト 50%、ランニングコスト 30%削減) (Fig. 3)、活性汚泥処理される。8 分間の処理で 10% の汚泥が削減された。また、反応槽上部に生じる泡を回収することにより、約 70% のリンを除去できた。

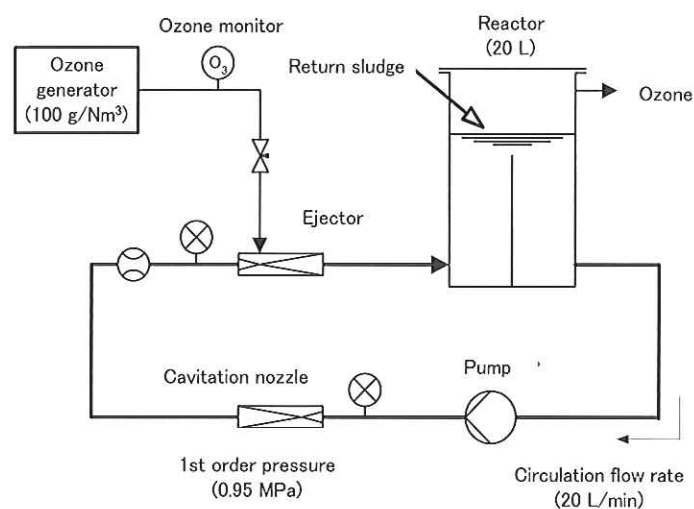


Fig. 2 Ozonation/cavitation system

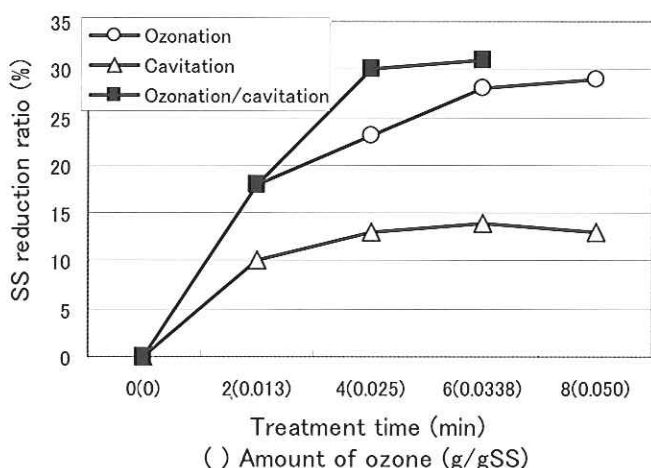


Fig. 3 SS reduction ratios

4.2 上水汚泥からの凝集剤の回収及び利用^{22, 23)}

使用されたアルミ系凝集剤は、上水汚泥から硫酸で容易に回収でき、回収凝集剤を用いた COD や全

窒素 (T-N)、全リン (T-P) の除去率は市販の硫酸バンドや PAC よりも高く (Table 1)、生成汚泥の脱水性も良く、処理水水質の問題もなかった。また、回収に使用した試薬のコストは、市販凝集剤を買うコストよりも安かった。この回収凝集剤は、有機物と連結していると思われ、これが農薬に対する除去率も上げている (Table 2)。

Table 1 Comparisons on maximum removal ratios of COD, T-N and T-P with $Al_2(SO_4)_3$ and PAC in case of sewage clarification

Parameter	Maximum removal ratio (%)		
	Recovered coagulant	$Al_2(SO_4)_3$	PAC
COD	66.8	48.7	52.7
T-N	29.9	20.3	12.4
T-P	98.9	47.3	52.1

Sample water, raw influent from a municipal sewage treatment plant (pH, 7.5; COD, 44.0-79.6mg/L; T-N, 31.4-33.0mg/L; T-P, 2.70-3.29 mg/L); sample volume, 1L; pH, 6.0

Table 2 Removal ratios of 17 pesticides

Pesticide	Removal ratio (%)		
	Recovered	$Al_2(SO_4)_3$	PAC
Acetamiprid	100	33.0	36.2
Alachlor	18.0	1.2	0.0
Bifenoxy	50.7	50.3	48.1
Bitertanol	55.7	52.1	51.2
Butachlor	24.9	17.6	16.7
Cafenstrole	50.6	45.7	45.3
Captan	15.1	4.6	13.9
Chinomethionat	25.6	16.8	22.4
Chlorfenapyr	72.7	71.9	71.3
Clofentezine	23.1	0.0	8.0
Cyhalofopbutyl	64.8	62.3	61.3
Cyproconazole	22.7	17.3	17.7
Cyprodinil	25.0	19.0	21.7
Difenoconazole	100	69.6	100
Diflufenican	39.2	41.3	39.6
Dimethenamid	17.9	4.5	3.3
Dimethomorph	28.2	22.4	34.1

4.3 廃タイヤ活性炭の溶出物質²⁴⁾

廃タイヤは、わが国では熱利用や輸出が 69.8%、マテリアルとしての利用は 13.2%に過ぎないが、自動車大国のアメリカでは、リサイクル率 80.2%で、マテリアル利用率が 31.4%と高い。資源循環から考えても、直接焼却するよりもマテリアルとして利用

後最終的に焼却、熱利用することが好ましい。

近年、この廃タイヤから活性炭を製造し、種々の脱臭や排ガス対策、水質浄化等に使用されつつあるが、こうした廃棄物から製造された活性炭については、その性能を調べるとともに有害性についても常にチェックする必要がある。石油ゴムや天然ゴム等の有機物質を原料としている廃タイヤ活性炭については、化学物質の溶出性について調査する必要がある。著者らは、廃タイヤから製造した活性炭の水及び有機溶剤による化学物質溶出試験を行い、市販の試薬活性炭や原料の廃タイヤと比較した。

水溶出では、廃タイヤ活性炭からは試薬活性炭と同様に化学物質は検出されなかった。TOC も試薬活性炭が 2.4mg/l、原料の廃タイヤが 5.5mg/l に対し、1.0mg/l と低かった。

アセトン溶出では、アルカン類 (0.076~7.6mg/kg)、アルケン類、ベンゼン類 (0.047~6.1mg/kg) 及びフタル酸エステル類 (0.037~

3.2mg/kg) 等が検出されたが、試薬活性炭と比べても極端に高い含量ではなかった。一方、原料の廃タイヤからは、水溶出においても、アルカン類 (0.29~10 μ g/l)、アルケン類、フタル酸エステル類 (0.91~1.2 μ g/l)、スチレン、フェノール類、ビスフェノール類、ケトン類、アミン類、アミド類、カプロラクタム、イソシアネート類、ピリジン類、キノリン類、ピリミジン類、イミダゾール類、トリアジン類、イミド類、イソインドール類、イソチオシアネート類、ベンゾチアゾロン、ベンゾチアゾール類、有機リン酸類及びケイ素化合物等の物質が高濃度に溶出した。

本廃タイヤ活性炭は、脱臭や排ガス対策、廃水処理等に使用することが好ましいが、環境水の浄化に使用する場合においても、活性炭の吸着能力が保たれている期間程度であれば、重大な化学物質汚染をもたらすことはないと考えられた。

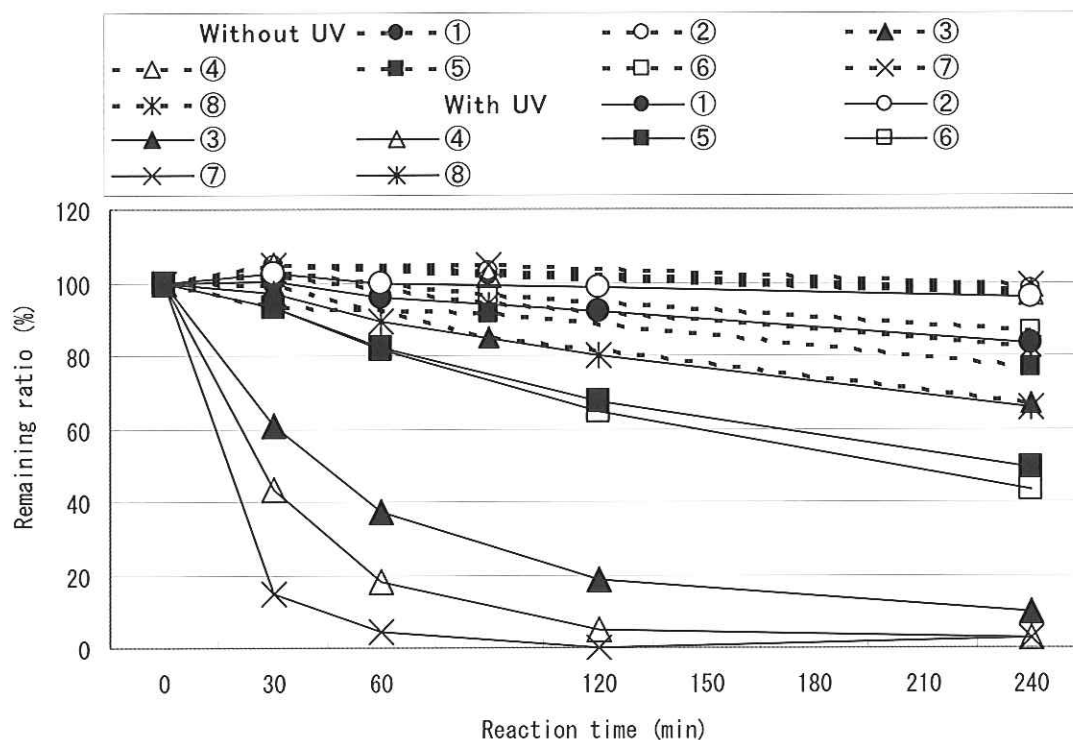


Fig.4 Photodecomposition of volatile organic compounds

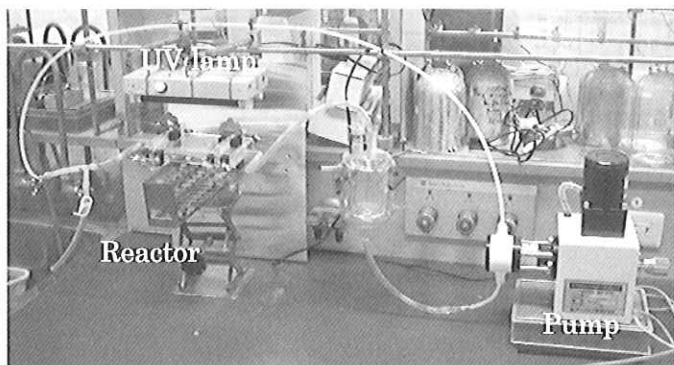
① *Trans*-1,3-dichloropropene; ② 1,1,2-trichloroethane;

③ tetrachloroethylene; ④ dibromochloromethane;

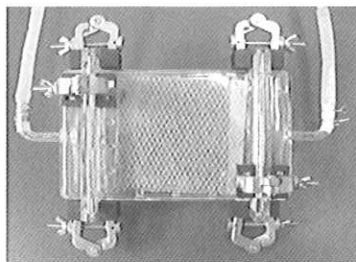
⑤ *m,p*-xylene; ⑥ *o*-xylene; ⑦ bromoform;

⑧ *p*-dichlorobenzene; flow rate,

0.5L/min; UV intensity, 3.4mW/cm²; each concentration, 1mg/L



UV lamp



Quartz glass reactor

Photo 2 Photodecomposition apparatus

4.4 光化学に関する研究

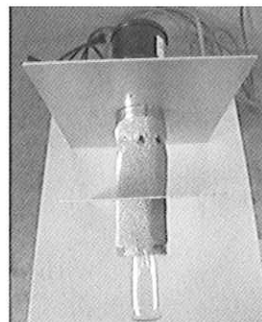
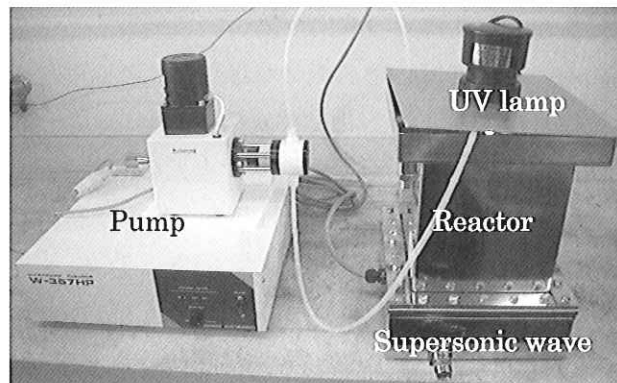
光化学反応については、化学合成の目的で、学生時代から取り掛かり、研究所時代は環境水中や水処理過程の挙動^{10,15-18}、さらに、水道水の改善目的で実施してきた。大学に移動してからは、(財)北九州産業学術推進機構(FAIS)のお世話により、(株)フジコーさんと水質浄化や IC ウェハー洗浄水の製造について研究する機会が得られた。

水質浄化については、水道水中の 23 種類の低沸点有機化合物の挙動について検討した²⁵。光触媒は、(株)フジコー殿が用意した、高性能の酸化チタン材料に、低温高速フレイム溶射成膜技術を用いて、アルミ繊維上に高密着担持した 5 種類の酸化チタン触媒を用いた。石英製の反応容器にブラックライトや殺菌灯を照射して、流水系で分解性を調べた (Photo 2 及び Fig. 4)。

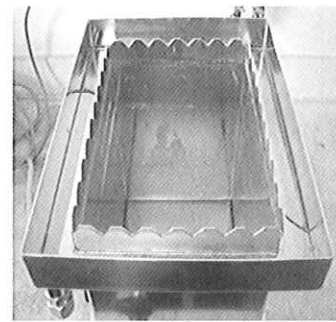
また、(株)フジコー殿が提供してくれた回分式の反応装置で超音波照射を加えて、精製水やメタノール水、DMSO 水を用いて、メタノール及び DMSO の分解挙動や生成物質の挙動を調べた²⁶ (Photo 3)。精製水だけでも超音波照射で酸化剤は生成し (Fig. 5)、しばらくは存在した。紫外線照射のみでは、酸化剤は生成したかもしれないが、測定時には検出されなかった。両者同時の場合、紫外線照射に係わる

触媒効果が明らかになった。DMSO (Fig. 6) 及びメタノール (Fig. 7) も酸化分解され、超音波と紫外線の併用照射効果及び触媒効果が見られた。

これらの結果を基に、現在、(株)フジコーさんが作成した IC ウェハー洗浄水製造装置を用いて、生成水の種々の効果を検討しているところである。



UV lamp



Reactor

Photo 3 Photodecomposition apparatus

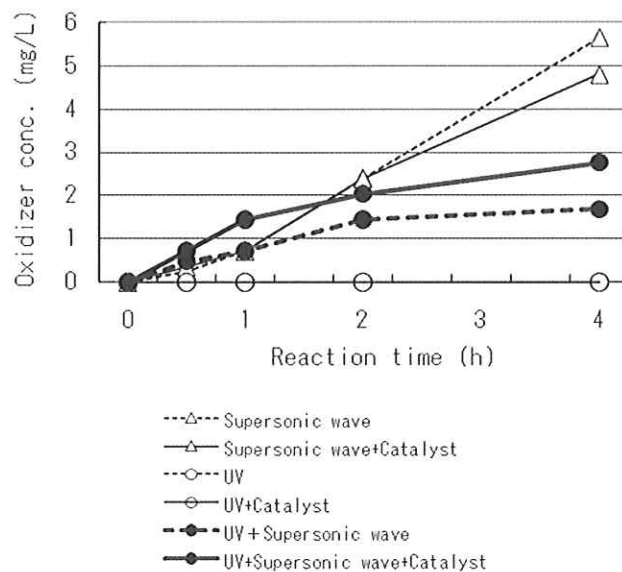


Fig. 5 Change of oxidizer concentration. Flow rate, 0.5L/min; UV intensity, 4.5mW/cm²; supersonic wave intensity, 1MHz, 500W

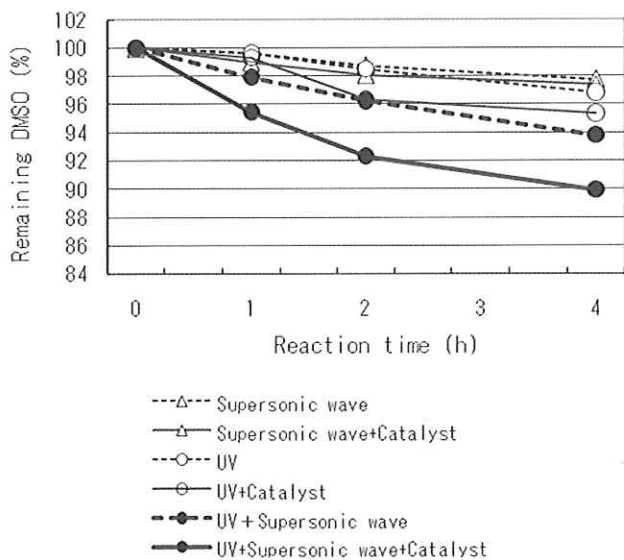


Fig. 6 Change of DMSO concentration.

Flow rate, 3.3L/min; UV intensity, 4.5mW/cm²;
supersonic wave intensity, 1MHz, 350W; DMSO,
100mg/L

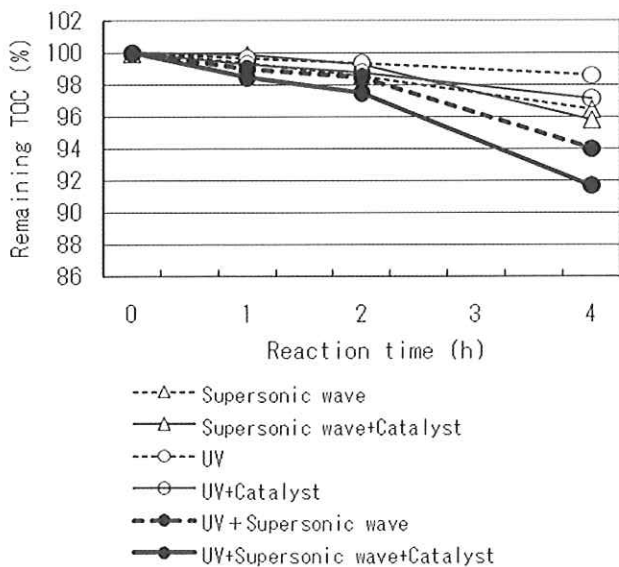


Fig. 7 Change of methanol-TOC concentration.

Flow rate, 0.5L/min; UV intensity, 4.5mW/cm²;
supersonic wave intensity, 1MHz, 350W;
methanol, 0.1mL/L

5. 結語

現在、多額な費用と人力を費やした環境分析技術が継承されずに消えつつある。一方、全ての企業が製品評価等のための試験所や研究所を持っているわけではなく、安い費用で、企業の要求に答えられる試験研究機関があれば助かると思われる。また、環境分析に関する技術や知識の提供ばかりでなく、

物質の性質や挙動、物質と生体との関係、全体的なバランス等に関しても明らかになってきた部分もあり、生態や医療分野にも生かせる可能性がある。ただ、産業界が優先する要求は、試験研究機関のものとは異なることが多いので、それに対応できる柔軟な頭脳と迅速な行動が要求される。

参考文献

- 1) 環境省環境保健部環境安全課：経年モニタリング・暴露量調査, 化学物質と環境, (2001 - 2004)
- 2) 環境省水環境部企画課：要調査項目等調査マニュアル, (2001 - 2004)
- 3) 石川精一, 武富眞, 立石才子, 小嶋勉, 安田和彦, 重森伸康：ガスクロマトグラフィーによる環境試料中の 2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン及び 6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの定量, 分析化学, 31 (5), 246-251 (1982)
- 4) S. Ishikawa, M. Taketomi, R. Shinohara: Determination of Trialkyl and Triaryl Phosphates in Environmental Samples, Water Research, 19(1), 119-125(1985)
- 5) 石川精一, 内村豊, 上田直子, 城戸浩三：北九州市周辺海域及び河川感潮域における底質中の腐植酸分布と有機汚濁への寄与, 資源環境対策, 30 (3), 231-237 (1994)
- 6) 内村豊, 石川精一, 篠原亮太, 城戸浩三：洞海湾と化学物質, 全国公害研会誌, 15 (3), 98-104 (1990)
- 7) 石川精一, 苗床江理, 川村誠二, 山口理香, 樋口雅之, 小嶋勉, 大和康博, 高橋正規：北九州市域に流通する食品中の残留農薬調査, 食品衛生学雑誌, 45 (2), 87-94 (2004)
- 8) 石川精一, 重住研一, 安田和彦, 重森伸康：工場排水及び生活排水中の有機リン酸エステル類の定量, 水質汚濁研究, 8 (8), 529-535 (1985)
- 9) S. Ishikawa, Y. Sakazaki, Y. Eguchi, R. Suetomi, E. Nakamura: Identification of Chemical Substances in Industrial Wastes and Their Pyrolytic Decomposition Products, Chemosphere, 59(9), 1343-1353(2005)

- 10) 石川精一, 重住研一, 安田和彦, 重森伸康: 有機リン酸エステル類の各種水処理過程における挙動, 水質汚濁研究, 8 (12), 799-807 (1985)
- 11) S. Ishikawa, K. Baba: Reaction of Organic Phosphate Esters with Chlorine in Aqueous Solution, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 41(1), 143-150(1988)
- 12) 石川精一, 藤野廣, 安田和彦, 重森伸康: アミノ酸と塩素との水溶液中における反応生成物, 水質汚濁研究, 9 (12), 786-792 (1986)
- 13) 石川精一, 日下浩隆, 高木誠, 上野景平: ジベンゾフラン型及びジナフトフランキノ型縮合フランの合成, 日本化学会誌, (5), 743-751 (1988)
- 14) 石川精一, 高木誠: 2,3:5,6-位でナフトフランと縮合したベンゾキノンの合成及び縮合フランのニトロ化, 日本化学会誌, (5), 752-762 (1988)
- 15) S. Ishikawa, K. Baba, Y. Hanada, Y. Uchimura, K. Kido: Photodecomposition of *o*-Chloroaniline in Aqueous Solution with Low Pressure Mercury Lamp, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 42(1), 65-70(1989)
- 16) S. Ishikawa, Y. Uchimura, K. Baba, Y. Eguchi, K. Kido: Photochemical Behavior of Organic Phosphate Esters in Aqueous Solutions Irradiated with A Mercury Lamp, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 49(3), 368-374(1992)
- 17) 石川精一, 末富良次: 環境化学分野における光化学反応の利用, 環境化学, 3 (2), 295-304 (1993)
- 18) S. Ishikawa: Utilization of Photochemical Reaction in Environmental Chemistry, KITAKYUSHU ENVIRONMENTOPIA, 11(1), 2-5(1996)
- 19) 石川精一, 大庭俊一, 野村義夫, 一田謙一, 坂寄代志夫, 小嶋勉, 福本真紀, 鈴木學, 柳瀬龍二, 立藤綾子, 松藤康司, 三井清志, 中西淳二, 前田信一: 浸出水循環式埋立実証プラントを用いた海面埋立処分場における浸出水の浄化および埋立廃棄物の早期安定化に関する研究, 廃棄物学会論文誌, 18 (2), 107-117 (2007)
- 20) 石川精一: 埋立廃棄物を活用した浸出水処理における負荷量の低減化, 水, 49(10), 14-20(2007)
- 21) 池英昭, 竹内庸介: ハイブリッド型汚泥減量化システム, 技報安川電機, システム電気品特集, 70 (4), 194-199 (2006)
- 22) 石川精一, 上田直子, 奥村裕司, 飯田義和, 樋口雅之, 苗床江理, 徳永保範, 馬場謙三: 上水汚泥から回収した凝集剤の農薬類等に対する凝集沈殿効果, 水環境学会誌, 29 (10), 653-658 (2006)
- 23) S. Ishikawa, N. Ueda, Y. Okumura, Y. Iida, K. Baba: Recovery of Coagulant from Water Supply Plant Sludge and Its Effect on Clarification, Journal of Material Cycles and Waste Management, 9(2), 167-172 (2007)
- 24) 石川精一, 上田直子, 江口芳夫, 梨田実, 谷崎定二: 廃タイヤから製造した活性炭からの化学物質の溶出試験, 環境科学会誌, 20 (1), 21-27 (2007)
- 25) 石川精一, 江口芳夫, 伊藤聖恵: トリハロメタン等低沸点有機化合物, 平成 19 年度低温溶射酸化チタン触媒-光分解実験 (I) 報告書 (株式会社フジコーへの研究報告書), (2008)
- 26) 石川精一, 江口芳夫, 伊藤聖恵: ジメチルスルホキシド及びメタノールの分解挙動, 平成 19 年度 TNT を用いた光/超音波複合技術の開発 (I) 報告書 (株式会社フジコーへの研究報告書), (2008)