湖沼水中の難分解性有機物の電解酸化処理

杉 崎 健 司* 岩 田 照 史** 竹 内 雍***

Removal of Non- or Less-Biodegradable Organics in Water of Ponds and Marshes by an Electrolytic Oxidation Treatment

Kenji SUGIZAKI*, Terufumi IWATA** and Yasushi TAKEUCHI***

* Graduate School of Science & Technology, Meiji University, 1-1-1, Higashimita, Tama-ku, Kawasaki, 214-8571 Japan

** Research Laboratory, Tokico Ltd., 1-6-3, Fujimi, Kawasaki-ku, Kawasaki, 210-0011 Japan

*** Department of Industrial Chemistry, Meiji University, 1-1-1, Higashimita, Tama-ku, Kawasaki, 214-8571 Japan

Abstract

At present, the pollution by organics is a problem for a closed environmental water, in ponds and marshes. As such water as above, contains non- or less-biodegradable organics, represented by humics, in large amounts, their removal by biological treatments can be expected only a little, and many trials to decompose or reform the organics by an oxidation treatment such as ozonation, are being done.

In this study, an electrolytic oxidation treatment which had been conventional methods for organic syntheses and for other purposes was tried. The removal effect of humics was examined with an experimental apparatus of laboratory scale.

As for the electrolytic oxidation treatment, a certain effect for the removal of humics in term of TOC has been shown. And a decrease of a chromaticity has been shown, too. It was also found that there was a strong correlation between the removal ratio of TOC and the quantity of electricity.

Key words : electrolytic oxidation treatment, removal of humics, biodegradation, quantity of electricity

1. はじめに

近年、湖沼での環境基準の達成率は42% (1996年) 程度と低く¹⁾、湖沼の水環境を保全するため、微生物処理を用いて直接浄化する装置の研究、開発が進められている²⁻¹¹⁾。天然の湖沼での浄化対象には懸濁有機物 (藻類) と溶存有機物の2つがある。この内、溶存有機物として湖水で溶存有機体炭素 (DOC) 中の40%以下、沼沢水で70~90%を占めるフミン物質がある¹²⁾。フミン物質は湖沼水中の有機物成分、または着色成分の1つであり、湖沼水中の有機物濃度を低下、または透明度を向上させ、水環境を改善するためにも除去が必要と考えられる。しかし、フミン物質は生分解性が低く、微生物処理による除去が困難な難分解性有機物である。そのため、活性炭への吸着や前処理としてオゾンに代表される酸化処理により分解した後、微生物処理を行うなどして除去されている¹³⁻²⁰⁾。

本研究では微生物処理の前処理に用いる酸化処理に電

氣的な酸化処理²¹⁻²⁴⁾ (以下、電解処理と呼ぶ) を用いた。電解処理は酸化効果を直接電氣的に制御できるという特長がある。そこで、回分式実験装置を用いて基礎的な検討として電解処理によりフミン物質のような難分解性有機物の除去の程度を検討したので報告する。

2. 実 験

2.1 試料水

フミン物質は一般にアルカリによって抽出され、酸によって沈殿するものをフミン酸、沈殿しないものをフルボ酸というが、本研究ではフミン物質を天然の湖沼での難分解性有機物の1つの成分であると考え、中性で可溶な成分をフミン物質とした。このフミン物質は市販の園芸用腐葉土から抽出し、ろ過した成分 (以下、腐葉土抽出水と呼ぶ) を用いた。なお、腐葉土抽出水は全有機体炭素 (以下、TOC と呼ぶ) で50mg・l⁻¹であり、以下のよう調製した。一夜汲み置きして遊離塩素を除いた水道水10l に園芸用腐葉土 (栃木産) 1 kg を加えた混合液を

* 明治大学大学院理工学研究科 〒214-8571 川崎市多摩区東三田 1-1-1

** トキコ株式会社研究所 〒210-0011 川崎市川崎区富士見 1-6-3

*** 明治大学理工学部工業化学科 〒214-8571 川崎市多摩区東三田 1-1-1

Table 1 Composition of the standard synthetic water (Electroconductivity : $20\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$)

Component	Concentration ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)
NaHCO_3	25.2
CaCl_2	55.5
MgSO_4	20.5
KHCO_3	10.3

24時間放置し、その後、混合液の上澄み液をろ過(ろ紙; No.5A, アドバンテック東洋(株)製使用)したものである。

次に試料水を調整するために、脱イオン水に無機塩を溶かし、導電率 $20\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$ とした **Table 1** に組成を示した標準合成水²⁵⁾を調製した。試料水は腐葉土抽出水を標準合成水で5倍に希釈して調製した。なお、試料水のTOCは $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であり、色度を測定するための波長390 nm 付近の吸光度(以下、E390 と呼ぶ)は0.140であった。

2.2 実験装置

回分式電解処理実験装置の概略を **Fig. 1** に示した。電解槽の内径は60mm, 高さは230mm, 電極表面積は 0.0412m^2 , 電極間距離は3.5mm である。なお、電極間にはポリプロピレン製の支持体を設け電極間距離を保持している。この槽に0.2lの試料水を入れて、電解処理を施した。電解槽は円筒型の多重管構造になっており、電極は中心に陰極、その外側に陽極、さらにその外側に陰極を配置している。電極はチタン製で、その表面は白金-イリジウム焼成処理を施しており、家庭用整水器などに広く用いられているものである。

2.3 実験方法

電解処理は回分式で行った。電解処理では直流電圧を電極間に印加して定電流電解を行い、0.2~2.0A の範囲で電流値、また0.083~3.3h の範囲で処理時間を変えた実験を行った。

処理前後での試料水中の有機物濃度の変化をTOCにより評価した。なお、TOCの測定には(株)島津製作所製TOC-5000Aを用いた。その他、電解処理による脱色の程度を調べるため、(株)島津製作所製UV-1200と50mm 石英セルを用いてE390を測定した。

また、電解処理によるフミン物質の分子量分布の変化

をゲルろ過クロマトグラフィーにより測定した。用いた充填剤はTOYOPEARL GEL (東ソー(株)製, HW-40 (SF) と HW-55 (SF)) で、それぞれを簡易充填法で2本のカラム(内径22mm, 長さ500mm, ガラス製)に充填し、前段にHW-55 (SF) を、後段にHW-40 (SF) を直列に接続し、流速 $60\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ で脱イオン水を用いて展開し、分離した。検出器は示差屈折計RID-6 A (株)島津製作所製)を用いた。これを用いて、既知の分子量を持つ種々のPEG (Polyethylene glycol, 分子量200~50000) で保持時間と分子量の関係を測定し、検量線を作成してフミン物質のPEG 相当分子量を求めた。なお、検量線外の保持時間は検量線を外挿して求めた。また、分子量分布は腐葉土抽出水と腐葉土抽出水に電解処理(電流値2.0 A, 処理時間2 h) したものを測定した。

3. 結果と考察

3.1 電解処理によるTOCの除去および脱色効果

まず、電流値0.2~2.0A とした時の処理時間に対するTOCの変化を **Fig. 2** に示した。これより処理時間の増加とともに対数関数的にTOCが減少していることがわかった。また、同じ処理時間で電流値が高いほど、TOCの減少が大きいことがわかった。また、処理時間3.3h で C/C_0 は0.717となった。

次に電流値0.5A 時の処理時間に対するE390の値の変化を **Fig. 3** に示した。これよりTOCの変化と同様に処理時間の増加とともに対数関数的にE390の値が減少

Fig. 2 Changes in C/C_0 of TOC with treatment time **Fig. 3** Changes in C/C_0 of E390 with treatment time **Fig. 1** Schematic diagram of the apparatus used for a batch experiment of the electrolytic oxidation treatment

しており、電解処理に脱色効果があることがわかった。

3.2 フミン物質の分子量分布の変化

電解処理を行ったフミン物質の分子量分布の変化を Fig. 4 に示した。Fig. 4 より、3つのピークが表れた。そこで、ピーク面積を比較し、Table 2 に示した。これより実験に用いたフミン物質の PEG 相当分子量は14000、8700、100であり、電解処理を施すことにより PEG 相当分子量14000のものがわずかに減少し、PEG 相当分子量8700が増加することがわかった。これより PEG 相当分子量14000から8700にシフトしたと思われる。また、分子量分布に大きな変化が認められなかったことから、電解処理ではフミン物質の骨格部分を分解することができなかったと思われる。

3.3 反応速度式の推算

電解処理には2つの反応機構があると考えられる。1つは電極表面で電子が直接有機物に移動して起こる反応経路であり、古くからコルベ反応と呼ばれ、カルボキシル基の脱炭酸反応として知られている²⁴⁾。もう1つは電極表面にて生成した活性反応種による有機物の酸化還元反応である²⁵⁾。なお、フミン物質と電解処理により生成する反応生成物については本研究では検討していない。

また、フミン物質中の官能基量はカルボキシル基が $2.4\sim 6.2\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 、カルボニル基が $1.3\sim 5.8\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 、フェノール性水酸基が $0.3\sim 1.5\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ と報告されている^{12,26)}。これらの値の中間値を用いてフミン物質1g中のカルボキシル基とカルボニル基、フェノール性水酸基の合計量を計算した結果、0.409gであり、炭素の含有量は0.159gであった。また、フミン物質の炭素含有率は52~60%といわれている¹²⁾。そこで、この値の中間値を用いてフミン物質中の炭素に占めるこれらの官能基以外の炭素の比率を計算した結果、0.716となり、前述の実験結果にほぼ近い値であった。

そこで、Fig. 2 に示した TOC の減少は、主に電極表面で電子が直接有機物に移動して起こる反応であり、また

Fig. 4 Chromatogram of the molecular weight of humics in the leaf mold extract by the electrolytic oxidation

Table 2 Changes in the ratio in peak area of the molecular weight of humics in the leaf mold extract

Molecular weight corresponding to PEG (-)	Ratio in peak area (%)		
	14000	8700	100
Leaf mold extract (original)	70.5	23.9	5.6
After the electrolytic oxidation	66.2	28.7	5.1

フミン物質の71.6%は電解処理による影響を受けない部分であると仮定して、実際に電解処理の影響を受ける TOC を1) 式から求めた。

$$[\text{TOC}]' = [\text{TOC}] - 0.716 \times [\text{TOC}]_0 \quad (1)$$

ここで、 $[\text{TOC}]$ は TOC の測定値 ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)、 $[\text{TOC}]_0$ は初濃度 ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)、 $[\text{TOC}]'$ は電解処理の影響を受ける部分の TOC ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) である。

そこで、TOC の減少について、反応速度式を考えてみた。

$$-d[\text{TOC}]'/dt = k \cdot [\text{TOC}]'^n \quad (2)$$

ここで t は時間、 k は反応速度定数、 n は反応次数であり、また、電解処理は定電流で行ったので、電子の濃度は時間により変化しない。

2) 式を積分形速度式に変形して、電流値0.2~2.0Aとした時の実験結果から反応次数 n と相関係数との関係を求めると1.8~3.0の範囲に相関係数の最大値があり、中央値として2.4が得られた。そこで、反応次数を2.4として各電流値での反応速度定数を求めた。電流値との関係を Fig. 5 に示した。これより、電流値に対して反応速度定数が比例的に増加している。そこで、最小二乗法により回帰した結果、Fig. 5 に示すようになり、相関係数は $r^2 = 0.99$ であった。これらより積分反応速度式は3) 式のようになることがわかった。

Fig. 5 Relationship between the electric current and the specific rate of reaction

Fig. 6 Changes in C/C_0 of TOC with the quantity of electricity

$$(1/[TOC]_0^{1.4}) - (1/[TOC]_t^{1.4}) = 4.9 \cdot i \cdot t \quad (3)$$

ここで*i*は電流値 (A) である。

電流と時間の積は電気量であることから電気量に対する TOC の変化を Fig. 6 に示した。

これより、TOC の減少は電気量と相関関係があることがわかった。

4. ま と め

難分解性有機物であるフミン物質に対する電解処理について基礎検討を行った結果、以下の結論が得られた。

1) 電解処理はフミン物質により着色した水を脱色でき、またフミン物質を含む水の TOC を除去できることがわかった。

2) 電解処理による TOC の除去は電気量と相関関係があることがわかり、反応速度式を実験的に導くことができた。

謝 辞

本研究を行うにあたり、明治大学理工学部工業化学科竹内研究室の大枝茂、塩沢雅規、清水友和、政金聡子の諸君に協力頂いた。また、トキコ株式会社研究所所長 進士豊氏、副所長 妹尾良夫氏、および柘植和夫、池田英明、土屋昭一、田辺大輔、浅井史子の諸氏をはじめ多くの皆様にご指導、ご助言を頂いた。ここに記して深く感謝の意を表す。

(原稿受付 1999年6月22日)

(原稿受理 1999年10月5日)

参 考 文 献

- 1) 環境庁企画調査局計画調査室編 (1998) 環境白書 (平成10年度版) 各論, pp85.
- 2) 胡海軍, 西嶋渉, 岡田光正 (1995) 生物活性炭の浄化機構, 水環境学会誌, **18**, 412-418.
- 3) 新船智子, 石井保治, 萩原弘次, 小倉紀雄 (1991) 木炭による水質浄化実験とその評価, 用水と廃水, **33**, 993-1001.
- 4) 野中信一, 栢田耕平 (1992) 接触酸化法による水処理の実施例, 工業用水, **411**, 85-93.
- 5) 亀屋隆志, 桃井清至, 浦野絃平, 大垣眞一郎 (1997) 生物活性炭による河川水からの有機物除去効果の長期変化, 水環境学会誌, **20**, 526-531.
- 6) 今岡正美, 平山公明, 平山けい子, 佐藤英夫 (1994) 木炭の河川水質浄化効果に関する基礎的考察, 山梨大学工学部研究報告, **45**, 91-102.
- 7) 酒井信行, 南後和寛, 高村弘人 (1995) 河川水の直接浄化のための上向流木炭接触酸化法, 水環境学会誌, **18**, 663-669.
- 8) 桜木建治, 篠原啓児 (1994) 木炭を利用した河川浄化, 福岡県保険環境研究所年報, **21**, 62-65.
- 9) 吉澤一家, 堤充則 (1990) 木炭による水浄化について, 山梨衛公研年報, **34**, 49-51.
- 10) 阿部賢策, 柘植和夫, 荒木治彦 (1998) 木炭による湖沼浄化システムの開発, 用水と廃水, **40**, 1076-1084.
- 11) 村上光正編 (1996) 環境用水浄化実例集(1), pp48-68, パワー社.
- 12) 篠塚則子 (1996) 水成フミン物質の分離とキャラクターゼーション, 季刊化学総説, **29**, 73-83.
- 13) 錦織宏介, 新井克憲, 町田三一, 小林正助, 黒田章一, 柴田宗一郎, 平田義雄 (1991) 光酸化分解法による湖沼や池の浄化システム, 用水と廃水, **33**, 897-904.
- 14) 錦織宏介, 野崎誠夫 (1994) 湖沼や池の光酸化分解法による浄化システム, 環境技術, **23**, 363-366.
- 15) 池上康之, 上原春男 (1994) オゾンを用いた海水および淡水の水処理に関する研究, 環境技術, **23**, 367-374.
- 16) 新井克憲 (1992) 光酸化分解法による修景池水浄化システム, 資源環境対策, **28**, 944-950.
- 17) 宮原俊郎, 渡辺健夫 (1998) 気泡等を用いたオゾンによる化学的酸素要求量の除去, 水処理技術, **39**, 589-594.
- 18) 村上光正編 (1996) 環境用水浄化実例集(1), pp99-143, パワー社.
- 19) 市川廣保, 和田慎二, 辰巳憲司 (1993) 難分解性有毒化学物質の化学酸化と生物処理の併用による処理, 資源と環境, **2**, 305-313.
- 20) 市川廣保, 和田慎二, 辰巳憲司 (1993) 化学酸化と生物処理併用による難分解性有機化学物質の処理(第2報), 資源と環境, **2**, 323-329.
- 21) 堀田国元 (1998) 強酸性電解水の殺菌機構と応用, 食品と開発, **33**(3), 5-7.
- 22) 佐藤淳一郎 (1997) 電解処理による水の有効利用, 塗装技術, **97**(6), 66-73.
- 23) 佐藤茂雄 (1996) 太陽光発電を電源とする電気分解による富栄養化湖沼の浄化に関する研究, 埼玉県公害センター研究報告, **23**, 29-37.
- 24) 鳥居滋 (1998) 有機電解合成, pp1-82, 講談社.
- 25) 日本健康治療機器工業会編 (1987) 医療用物質生成器安全基準, pp182, 日本健康治療機器工業会.
- 26) 米林甲陽 (1995) フミン物質の分離とそのキャラクターゼーション, 水環境学会誌, **18**, 257-260.