

論文内容の要旨

氏名	緒 方 文 彦			
学位の種類	博 士 (薬学)			
学位記番号	薬 第 8 6 号			
学位授与の日付	平 成 22 年 3 月 23 日			
学位授与の要件	学位規程第4条第1項該当			
学位論文題目	環境水浄化のための造粒ギブサイトの創製技術 の開発とその実証研究			
論文審査委員 (主査)	教授	掛	桶	一 晃
(副主査)	教授	鈴	木	茂 生
(副主査)	教授	仲	西	功

地球温暖化、オゾン層破壊、酸性雨、大気汚染、水質汚濁など地球環境問題が注目されはじめ、持続可能な循環型社会構築の必要性が求められている。特に、生物の生命維持活動と最も密接に関与している水圏において、その汚染は深刻である。重金属汚染による生態系への影響や富栄養化による景観悪化が世界各国で頻発しており、その対策のための技術開発が望まれている。

アルミニウム系化合物は、アニオンとのイオン交換能に優れ、鉱石から容易に入手できる。また、非常に安価であっても、資源保護という観点から、資源のリサイクルが重要になる。リサイクルの方法として、吸着した物質を再生液を使用することにより、脱着し、アルミニウム系化合物を再生して再利用すると同時に、回収した物質の再資源化が必要である。これより、循環型社会に適した処理システムの構築が可能になる。

本研究では、水環境において開発途上国のみならず先進国においても問題視されている有害重金属である3価ヒ素および6価クロム、さらに、閉鎖性海域や湖沼で多発する富栄養化の原因物質かつ枯渇資源であるリン酸イオンに着目し、アルミニウム系化合物であるギブサイト(GB)を用いてこれらの有害重金属を除去する技術の開発およびリン再資源化システムの構築に関する基礎的研究を行った。

第1章第1節では、水環境の有害重金属による汚染防止を目指して、GBによる3価ヒ素および6価クロムの吸着能について基礎的検討を行った。その結果、単成分および二成分系において、400℃で焼成処理したGBへの3価ヒ素および6価クロムの吸着量は、他の温度で焼成したGBに比べ高い値を示した。この結果から、吸着にはGBの比表面積および表面水酸基量などの因子が関与していることが示唆された。なお、3価ヒ素および6価クロムの吸着量は、15~35℃の範囲で顕著な差がなく、吸着開始から約10時間で平衡に達し、GBの焼成により製造した吸着剤は、実用化が可能であることが示唆された。さらに、3価ヒ素および6価クロム吸着時の最適pHは、それぞれ3~4および約6の酸性条件であることが明らかとなった。吸着機構は、GBの表面水酸基と3価ヒ素および6価クロムとのイオン変換であることが示唆された。

第1章第2節では、GBのフィールドにおける適用を目指して、結合剤を用いて造粒し、3価ヒ素および6価クロムの吸着能を検討した。有機系結合剤のエチ

ルセルローズを用いて造粒した場合、溶媒が必要になり、造粒工程が煩雑であることがわかった。一方、無機系結合剤のコロイダルアルミナは、エチルセルローズより簡便に造粒でき、経済的観点からも優れていることがわかった。造粒時の結合剤の最適添加率および製造した GB の粒子径は、それぞれ 10%および 0.50~0.84mm であった。また、比表面積および表面水酸基量は造粒することにより減少し、3 価ヒ素および 6 価クロムの吸着能低下が認められた。しかし、15~35℃ の範囲においては吸着可能であり、3 価ヒ素および 6 価クロムの最適 pH は、それぞれ 7 および 4 であった。吸着平衡に達する時間は、3 価ヒ素および 6 価クロムで、それぞれ約 15 および 5 時間であった。さらに、GB の流通法による 3 価ヒ素および 6 価クロムの吸着能を検討した結果、フィールドでも適用できることが示唆された。

第 2 章第 1 節では、富栄養化による景観悪化や生態系への悪影響の防止かつリンの再資源化を指向し、異なる焼成温度で製造した GB によるリン酸イオンの吸着および脱着能について検討した。その結果、3 価ヒ素および 6 価クロムの場合と同様に、300℃以上で焼成した GB が高い吸着能を有することがわかった。吸着機構としては、比表面積などの物理的因子と表面水酸基量などの化学的因子の両方が関与していることが示唆された。さらに、GB は硝酸イオン、塩化物イオン、硫酸イオンに比べリン酸イオンを選択的に吸着し、他の陰イオンの影響を受けないこともわかった。また、吸着開始後約 1 時間で平衡に達し、吸着平衡時間の視点からも実用化に適していることがわかった。リン酸イオンの GB への吸着量は、pH による影響を受け、pH が 4~6 の弱酸性領域で最も高い値を示し、塩基性条件下では吸着能の低下が認められた。リン酸イオンの回収は、水酸化ナトリウム水溶液を用いることにより可能であり、さらに、吸着剤の再資源化を考慮して吸着および脱着を繰り返した場合、性能の低下は観察されなかった。カラムを用いる流通法において、有機系結合剤を用いた造粒 GB は、リン酸イオンの吸・脱着が可能であった。したがって、造粒した GB は、環境水中へも適用できる吸着剤であることが示唆された。さらに、造粒に用いる結合剤として、経済面および吸着能の両方から有機系化合物に比べ無機系化合物が適していることがわかった。

第 2 章第 2 節では、琵琶湖・淀川水質浄化共同実験センターにおいて造粒した GB の水質浄化剤としての実用性を検証した。その結果、造粒 GB によるリン酸

イオンの吸着能は低下した。この理由として、河川水中のリン酸イオンが低濃度であること、造粒により比表面積が低下したこと、原水中に含有されている他の物質による影響などが考えられる。また、実験の経過に伴い吸着剤表面は茶色を呈し、原水中の浮遊物質や金属が付着した可能性もあり、十分な吸着能を示さなかったことも考えられる。また、造粒 GB は、有機物質の除去能は示さなかった。したがって、今回開発した造粒 GB は、環境水中のリン酸イオンの吸着へ適用する場合、詳細な処理条件を設定することが重要であると考えられた。一方、3 価ヒ素および 6 価クロムは、今回使用した河川水中では検出されず、詳細な検討を行うことができなかった。しかし、造粒 GB はホウ素、亜鉛およびマンガンの除去能を有し、河川水の浄水処理剤として実用化できる可能性が認められた。また、吸着筒出口のアルミニウム濃度は、入口濃度に比べ高くなった。このことは、実験中に造粒 GB からアルミニウムが溶出し、吸着剤の吸着能低下を導いた可能性が考えられる。

本研究では、アルミニウム系化合物を焼成処理することにより、有害重金属である 3 価ヒ素、6 価クロムおよび枯渇資源であるリン酸イオンの除去・回収が可能であることがわかった。さらに、フィールドでの検証結果から、ホウ素、亜鉛およびマンガンなどの金属類に対しても吸着能を示すことがわかった。これらの結果は、GB が環境水中の有害重金属による汚染、閉鎖性海域や湖沼における富栄養化防止かつ枯渇資源の再資源化に寄与できることが判明した。

## 論文審査結果の要旨

生物の生命維持活動と最も密接に関与している水圏において、その汚染は深刻である。重金属汚染による生態系への影響や富栄養化による景観悪化が世界各国で頻発しており、その対策のための技術開発が望まれている。一方、アルミニウム系化合物は、アニオンとのイオン交換能に優れ、鉱石から容易に入手できる。また、非常に安価であっても、資源保護という視点から、資源のリサイクルが重要になる。リサイクルの方法として、吸着した物質を再生液を使用することにより、脱着し、アルミニウム系化合物を再生して再利用すると同時に、回収した物質の再資源化が必要である。これより、循環型社会に適した処理システムの構築が可能になる。

本論文では、水環境において開発途上国のみならず先進国においても問題視されている有害重金属である3価ヒ素および6価クロム、さらに、閉鎖性海域や湖沼で多発する富栄養化の原因物質かつ枯渇資源であるリン酸イオンに着目し、アルミニウム系化合物であるギブサイト(GB)を用いてこれらの有害重金属を除去する技術の開発およびリン再資源化システムの構築に関して2章にわたり、検証している。

第1章第1節では、水環境の有害重金属による汚染防止を目指して、GBによる3価ヒ素および6価クロムの吸着能について基礎的検討を行っている。その結果、単成分および二成分系において、400℃で焼成処理したGBへの3価ヒ素および6価クロムの吸着量は、他の温度で焼成したGBに比べ高い値を示している。この結果から、吸着にはGBの比表面積および表面水酸基量などの因子が関与していると考察している。吸着機構は、GBの表面水酸基と3価ヒ素および6価クロムとのイオン変換であると考察している。

第1章第2節では、GBのフィールドにおける適用を目指して、結合剤を用いて造粒し、3価ヒ素および6価クロムの吸着能を検討している。造粒時の結合剤の最適添加率および製造したGBの粒子径は、それぞれ10%および0.50~0.84mmであり、比表面積および表面水酸基量は造粒することにより減少し、3価ヒ素および6価クロムの吸着能低下を認めている。しかし、15~35℃の範囲においては吸着可能であり、3価ヒ素および6価クロムの最適pHは、それぞれ7および4であることを明らかにしている。吸着平衡に達する時間は、3価ヒ素および6価クロムで、それぞれ約15および5時間であり、GBの流通法による3価ヒ素および6価クロムの吸着能を検討した結果、フィールドでも適用できると結論づけている。

第2章第1節では、富栄養化による景観悪化や生態系への悪影響の防止かつリンの再資源化を指向し、異なる焼成温度で製造したGBによるリン酸イオンの吸着お

よび脱着能について検討している。その結果、3価ヒ素および6価クロムの場合と同様に、300℃以上で焼成したGBが高い吸着能を有することを明らかとしている。吸着機構としては、比表面積などの物理的因子と表面水酸基量などの化学的因子の両方が関与していると考察している。さらに、GBは硝酸イオン、塩化物イオン、硫酸イオンに比べリン酸イオンを選択的に吸着し、他の陰イオンの影響を受けないと推察している。また、吸着開始後約1時間で平衡に達し、吸着平衡時間の視点からも実用化に適していることも推察している。リン酸イオンのGBへの吸着量は、pHによる影響を受け、pHが4~6の弱酸性領域で最も高い値を示し、塩基性条件下では吸着能の低下を認めている。リン酸イオンの回収は、水酸化ナトリウム水溶液を用いることにより可能であり、さらに、吸着剤の再資源化を考慮して吸着および脱着を繰り返した場合、性能の低下を認めていない。カラムを用いる流通法において、有機系結合剤を用いた造粒GBは、リン酸イオンの吸・脱着が可能であることを明らかにしている。

第2章第2節では、琵琶湖・淀川水質浄化共同実験センターにおいて造粒したGBの水質浄化剤としての実用性を検証している。その結果、造粒GBによるリン酸イオンの吸着能は低下を認めている。この理由として、河川水中のリン酸イオンが低濃度であること、造粒により比表面積が低下したこと、原水中に含有されている他の物質による影響などについて考察している。また、実験の経過に伴い吸着剤表面は茶色を呈し、原水中の浮遊物質や金属が付着した可能性もあり、十分な吸着能を示していない。一方、3価ヒ素および6価クロムは、今回使用した河川水中では検出されず、詳細な検討を行うことができなかったが、造粒GBはホウ素、亜鉛およびマンガンの除去能を有し、河川水の浄水処理剤として実用化できる可能性を認めている。

本論文は、アルミニウム系化合物を焼成処理することにより、有害重金属である3価ヒ素、6価クロムおよび枯渇資源であるリン酸イオンの除去・回収が可能であることを明らかにしている。さらに、フィールドでの実証実験から、ホウ素、亜鉛およびマンガンなどの金属類に対しても吸着能を示すことを確め、これらの結果は、GBが環境水中の有害重金属による汚染、閉鎖性海域や湖沼における富栄養化防止かつ枯渇資源の再資源化に寄与するところが大きい。よって、本論文は、博士(薬学)の学位論文として十分値するものと認める。