

テイヤール・ド・シャルダン奨学金
2007年度 懸賞応募論文
私の研究から見た環境問題への新しい取り組み

— 有機汚染物質の排出“0”に向けて —

B0674008 三浦貴史
理工学研究科 化学専攻 有機化学研究室 博士前期過程2年

要約

私の夢は、大学や工場、一般家庭などで排出される有機汚染物質を無くす事だ。高校、大学で私が経験した化学の演習では常に大量の有機廃液が生じ、それを回収、処理するには専門の業者に依頼せねばならず処理の際にも大量のエネルギーが消費されていた。もし、これら有機廃液を自分たちで処理し、一般の下水と同様に下水道に排出することができるようになれば、環境問題の解決に大いに寄与できるであろう。環境問題の大部分は人によって引き起こされ、また、人自らが解決しなくてはならない問題であり、水質汚染の問題も解決しなくてはならない問題の一つである。私は現在、大学院で水中の有害な有機化合物を光分解し、無害化する技術の研究を行っている。この技術の特徴は、光源にマイクロ波無電極ランプを用いている点だ。電磁波をエネルギー源とするこのランプは電極がついていないため長寿命であり水中での使用も可能だ。有機汚染物質を二酸化炭素と各種イオンにまで分解すれば、通常の下水として処理して問題ない。そのため、例えば大学などの下水管にこの有機汚染物質を光分解する装置を取り付ければ、有機廃液の問題を一挙に解決できるのではないかと考えている。そもそも有機廃液の元となる有機化合物は身の回りにあふれていて、それなしには現在の社会は成り立たない。有機汚染物質の一つである界面活性剤は洗剤などに含まれており一般家庭からも大量に排出され、また、半導体工場などでは塩素系有機溶媒が洗浄剤として使われている。医薬、農薬などの分野でも有機化合物は大量に使われる。通常有機汚染物質の処理に使われる微生物分解法や可燃焼却法などは大学など小規模な施設では利用できず、エネルギーも大量に消費するが、有機汚染物質を光分解する本法の研究を進める事により、小規模な施設や一般家庭などから排出される有機汚染物質を個々に処理することができ、環境問題の解決に貢献できると考える。

1. 始めに

世界の人口が増加すると共に、1人あたりの水の消費量が増え続けている状況の中で、飲み水にも事欠くという国や地域は少なくない。日本では、一般家庭に上水道が広く普及しているため、飲み水が空気と同じようにいつでも身近にあるものと思われがちだが、清潔な水が貴重な資源であると考えるところまでは至っていない。しかしながら、近年日本でも飲み水や料理に使う水は購入するのが普通となってきており、徐々に水の価値が高まっているように思われる。

近年、化学工業の発達と共に様々な有機化合物が合成されており、工業および商業目的で作られた化学物質は約 87,000 種類あるといわれる。その内、生活関連化合物として身近に使われている化学物質は約 15,000 種類あり、水質汚染の代表的な原因物質である農薬や界面活性剤の中には、生分解が難しく生体濃縮により、環境へ大きく付加をかける物もある。

本論分ではまず、主な有機汚染物質の発生源や従来の有機汚染物質処理方法を提示した上で、私の研究から見た環境問題への新しい取り組みとして、新規な有機汚染物質処理法の紹介をしようと思う。

2. 水質汚染物質の発生源

人為的な水質汚染の原因として、農業排水や生活・工業排水があげられる。

まず農業廃水として、農業地域で広く適用されている肥料、除草剤、殺虫剤と水との問題がある。農薬は現代の作物生産には欠かせない存在であり、それは世界全体では 4 兆円近い出荷額からも容易に伺いしえる。¹⁾

農薬取締法では半減期が 1 年を超える農薬は原則として許可されない事になっており、除草剤と殺虫剤の最近の使用傾向としては、寿命の長い有機化合物から環境で速やかに分解されるものに移ってきているものの、畑地や水田に散布された農薬の大部分は風雨によって地表面に落ち全体的に土壤に吸着される。それら吸着された残留農薬類は微生物や光により分解されるであろう、一部は水系に流出し、地下水に依然として蓄積していて時折農家の井戸で問題が起こる。

また、肥料は窒素換算で年間 100 万 t 以上が使用されており¹⁾、これらのうち作物に利用されない肥料は土壤に残存し、最終的に環境に負荷を与える。都道府県はそれぞれの作物に合わせた施肥基準を設けるなど方策を講じているにも関わらず、浅層地下水の汚染が報告されている。

汚染された土壤や堆積物を浄化、修復するのは極めて困難である。汚染された水は特別に掘った井戸で汲み上げ、揮発性の軽質有機化合物は空気吹き込みにより、また重質有機化合物は活性炭濾過により処理される。しかし処理すべき量が多いため、汲み上げ処理法は効果で、そのうえ汚染物の蓄積した土壤から循環水への汚染物質の移動速度は遅く効果は限られる場合が多い。汚染のはなはだしい土壤や堆積物は掘り起こし、どこか他の安全な場所へ移すことは可能であるが、適当な捨て場を見つけるのは容易ではない。掘削作業の際に周囲の水系を汚染する可能性もある。

このように農薬に関して解決すべき課題もあるが、莫大な利点があるのも事実であり、安全な運用を行うためにも農業廃水の浄化技術の確立は急務である。

次に生活・工業排水中の水質汚染物質として、まず界面活性剤が上げられる。家庭や工業で洗浄を目的とした界面活性剤は現在広く使用されており、年間 100 万 t をこえる。これら界面活性剤を使用

した後の大部分は下水道に流されて排気されるため、水質汚染の主な原因物質の一つなり河川の水質環境の悪化を引き起こしている。難分解性の界面活性剤は規制される流れにあるが、生分解の遅い界面活性剤は長期間分解されず蓄積される。

また、トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンといった有機塩素系溶媒は半導体工場などで機械部品の脱脂剤として大量に使用されているが、近年、深刻な地下水の汚染や土壌汚染などの問題を引き起こしている。これらの化合物の他にも有機溶媒はあらゆる産業で大量に用いられており、大気中に揮散し分解されず土壌に堆積したり土壌等に漏れ出した際には深刻な環境問題につながる。排水に関しても地下水保護の観点から厳しく排水基準が設けられその濃度規制の遵守が義務付けられている。たとえば、トリクロロエチレンの許容限は 0.3 mg/L でありテトラクロロエチレンでは 0.1 mg/L、ベンゼンが 0.1 mg/L といった具合だ。

また、ポリカーボネート樹脂の原料のビスフェノール A や潜在の原料のノンフェノールなどは環境ホルモンの疑いがある物質として認められ、DDT や PCB などの有機塩素化合物については現在はその有害性から使用が禁止されているもののそれまでに環境中に放出されたこれらの物質が分解、消滅がきわめて遅いことから、微量ではあるが北極・南極を含む海洋で広く検出されている。

このように、これら汚染物質を排出する前段階から浄化し、また、環境中に存在する有機汚染物質を分解する手法は非常に重要であると言える。

3. 現在の排水処理技術について

現在の排水処理方法は、凝集、生物処理が中心で、一般的な水処理プロセスとして中心となるのは活性汚泥処理法である。この方法は、比較的経済性に優れているため、大量の有機性汚濁水の浄化はほとんどがこの方法で行われている。この方法ではまず、汚染排水と、有機性汚濁物を分解する微生物と混合された、後に空気が槽内に吹き込まれ、有機物が酸素共存下で好気性微生物により生物分解されるというものである。

有機汚染物質は二酸化炭素、水、硝酸イオン、硫酸イオンなどに酸化分解され、同時に微生物菌体が増殖する。処理水は、次亜塩素酸ソーダを添加して殺菌処理を施した後、放流あるいは再利用される。汚泥の一部は再利用されるが、余剰汚泥は産業廃棄物となり全国で年間約 1 億 9 千万 t 発生し、そのほとんどが焼却もしくは溶融処理されている。

しかしながら、細菌による生分解が困難な物質もあり、近年の環境に対する社会的な関心の高さから、有機汚染物質を分解する新しい処理技術の確立が期待されている。

4. 近年の動向

1980 年初頭より欧米を中心に高度酸化技術(AOTs:Advanced Oxidation Technologies)の国際学会が開催されている。AOT の代表的な技術として、超臨界および亜臨界水酸化法(Supercritical and subcritical water oxidation)、光触媒による酸化還元反応法(Photo-catalysis)、超音波分解法(Sonochemistry)、生物酸化法(Bio-oxidation)、非熱的プラズマ法(Non-thermal plasma)、紫外線酸化法(UV-oxidation)、化学的酸化法(Chemical oxidation)、焼却を含む熱触媒酸化法(Thermal oxidation including catalytic

incineration)、紫外線または化学殺菌法(UV-disinfection/chemical disinfection)、電気放電酸化法(Electrohydraulic discharge)、電気化学的酸化法(Electrochemical oxidation)、 γ 線照射法および電子ビーム法(Electron beam & gamma irradiation)などがある。

この中でも近年、防汚、抗菌等で商品化されている二酸化チタン光触媒は、二酸化チタン光触媒のもつ高い光触媒活性、安定性、無害性などの利点から水質浄化の分野でもその応用が期待され、環境汚染物質の浄化法の研究が盛んに行われている。

当研究室の堀越らも以前、酸化チタン光触媒を用いて界面活性剤や農薬などの迅速な分解法を報告してきた。²⁾ 二酸化チタン光触媒の性質として、アナターゼ型の二酸化チタンは、3.2 eV のバンドギャップを有する n 型半導体であるため、387 nm 以下の紫外線を吸収する事により電荷分離がおり、価電子帯に正孔(h^+)、伝導体に電子(e^-)を生成する。正孔は粒子表面に結合している水酸基または解離吸着した水(H_2O)より電子を捕獲して、ヒドロキシラジカル($\cdot OH$)を生成する。このラジカルは最も反応性が高いラジカルで、基質と拡散律速で反応する。同時に、溶存酸素が伝導体より電子を受け取って $O_2^{\cdot-}$ となり、基質によっては酸化剤として働く。さらに水溶液中のプロトン(H^+)と反応してスーパーヒドロキシラジカル($\cdot OOH$)を生成する。これら活性ラジカル種が TiO_2 表面付近の有機汚染物質を攻撃し、酸化分解反応を進める。価電子帯の正孔による基質の直接酸化も、並行反応として起こる。堀越らは、この手法で、バクテリアによる生分解が困難である汚染物質、特に芳香族化合物や陽イオン系界面活性剤など、二酸化チタン光触媒、紫外線照射、酸素および水の存在下で光酸化反応が起こり CO_2 ガスまで無機化が可能であったと報告している。

5-1. 新しい取り組み

現在、我々の研究グループはマイクロ波無電極ランプを用いた水溶液系で、有機汚染物質の光分解メカニズムの研究を行っている。有機汚染物質の光分解には、紫外線照射による直接光分解や上で述べたような二酸化チタンなどを用いる光触媒分解および過酸化水素を併用するプロセスなどが検討されているが、直接光分解は光分解反応の基礎を成すものであり、また最もシンプルな系であるためその有用性を高める研究は大変意義深いものであると考える。

特に、我々の研究グループの新たな挑戦として、水溶液中で真空紫外光を利用した光分解反応を行うという点が上げられる。通常、光化学反応の原因となる光は、主として紫外線と可視光線である。光反応に良く用いられる水銀の輝線 254 nm の光は 471 kJ のエネルギーを持っている。Cl-Cl や C-C の結合エネルギーがそれぞれ 240, 350 $kJ\ mol^{-1}$ であり、一般の化学反応を起こすのに必要な活性化エネルギーが 100 $kJ\ mol^{-1}$ 程度であることを考えると、紫外線や可視光線のエネルギーは大きく様々な化学反応を引き起こすことが容易に理解できる。一方、赤外線やマイクロ波・ラジオ波はエネルギーが小さいため化学反応を起こすには至らない。そこで、紫外光よりもさらに波長の小さい真空紫外光を利用できれば、真空紫外光のもつ高エネルギー性のため有機汚染物質の光分解法の有用性をさらに高めることができると考えられる。

5-2. 真空紫外線について

真空紫外線(far ultraviolet)とは、200 nm 以下の波長の光を指し、紫外線(near ultraviolet)の光よりも短波長である。気体の酸素分子、窒素分子などは200 nm よりも短波長の光を吸収するため、200 nm より短波長の光は真空中でなければ透過できないし観測できないので真空紫外光と呼ばれている。このため、この波長域の光はほとんどの有機化合物の化学結合を開裂させることが可能であるため、有機汚染物質に照射することができれば、その物質の分解除去が可能である。しかしながら、真空紫外光が大気中を透過できないという欠点のため、光照射した際に光が水中の有機汚染物質に到達する前に減衰されてしまうという問題点があった。この問題点を克服するためには、真空紫外光を照射する光源を有機汚染物質水溶液中に設置する必要がある。これに対し、我々の研究グループではマイクロ波無電極ランプを用いる事により、この問題点を解決した。

5-3. マイクロ波無電極ランプについて

マイクロ波無電極ランプは、不活性ガスと励起物質で満たされたガラスチューブで構成され、密閉されたものである。外部から低周波電磁場（マイクロ波,300-3000MHz）を照射すると、水銀などの発光物質が励起され、光エネルギーに変換される。このランプの最大の特徴は電極が無いことであり、それに伴う配線等を設計する必要も無く、ランプを水中に沈めておき外部からマイクロ波を照射する事により、マイクロ波を照射する限りランプが発光するというシンプルな構造である。さらに、電極が無いことで、通常のランプより長寿命であるため、メンテナンスフリーでありランプの付け替えが困難な場所などへの実用化が期待されている。特に、このマイクロ波無電極ランプの材質を純度の高い合成石英を使用する事により、真空紫外光の透過が可能になるため、励起物質として低圧の水銀を用いた際に発する185 nmの真空紫外を利用することができるようになる。

この水銀を励起物質としたマイクロ波無電極ランプを水溶液中で用いて、外部からマイクロ波を照射する事により、マイクロ波無電極ランプから発せられた真空紫外光が大気中の酸素や窒素による減衰を受けることなく水溶液中の有機物に到達させるという手法を開発した。

5-4. 有機汚染水溶液中での真空紫外光の光反応

真空紫外光を水溶液中で照射すると有機汚染物質への直接酸化や、ヒドロキシラジカルやスーパーヒドロキシラジカルなどの活性ラジカルによる有機汚染物質への攻撃が起こると考えられる。さらに、光照射により生成したオゾンによる酸化分解も期待される。オゾンは両性イオンの性質を有し、有機化合物に対して電子的な攻撃を行い、その反応は不飽和結合に対する高い選択性を示す。また、オゾンに波長254 nmの紫外線を照射すると、ヒドロキシラジカルが生成して、有機汚染物質の分解が促進されることが知られている。真空紫外光による酸化反応により、有機汚染物質を二酸化炭素ガスや各種イオンへの完全無機化にいたるまで分解処理することが期待される。さらにマイクロ波照射は水溶液の加熱効果も期待できるため、有機汚染物質の分解を促進させることが期待される。

この手法で、有機汚染物質の分解は酸化的に進んでいるため、酸素を添加する事により、分解速度

の促進が起こることは想像するにたやすい。また、さきに述べた酸化チタン光触媒との組み合わせにより有機汚染物質をより効果的に分解できる可能性もある。

5-5. 実験結果

現在、本有機汚染物質分解法により、除草剤の一つである2,4-ジクロロフェノキシ酢酸や環境ホルモンとしてその有害性が疑われているビスフェノールAなどの迅速な分解結果を得ることができた。今後は本手法の更なる有用性を高めるため、様々な有機汚染物質に対しその汎用性の検討を行っていき、既存の有機汚染物質分解法との比較もしていきたい。

6. 最後に

光触媒や紫外線を用いた有機汚染物質の分解法は、従来の微生物分解法ではなかなか分解できなかった物質も分解できるなど、今後ますます注目されるであろう。特にマイクロ波無電極ランプを用いた有機汚染物質の真空紫外光分解法は、従来の光分解法に比べ、酸化チタンや各種酸化剤を用いなくて良いという利点もある。一方で、マイクロ波無電極ランプを水中で用いるため、照射したマイクロ波がランプに到達する前に水溶液に吸収されてしまいランプの発光強度が低下してしまうなど、改善すべき点多々あり、残りの大学院生活での研究を行っていく過程で、全力でこの研究に勤しんでいきたいと考えている。

私は大学院を卒業後、某メーカーに化学技術者として就職することが決まっている。モノをつくる過程では、ある種の有機化学物質が何かしら関わるが、そのような中、有機汚染物質を排出することなく、環境負荷を生み出さないというのはメーカーの義務であり、社会的責任も重い。上智大学大学院での研究を通じ、環境問題を強く意識したことは私の中で大きな財産となっており、今まさに環境問題への新しい取り組みを実現させるチャンスを得ている。最後に、このような貴重な体験をさせて頂く機会を与えてくださった関係者の方々に感謝の意を表すと共に、有機汚染物質の排出を無くすという私の夢の実現に向けて全力で取り組んでいきたいと思う。

【参考文献】

- 1) 『地球環境の化学』 村橋俊一他著 朝倉書店発行(2006) 頁43
- 2) 『環境汚染物質の光分解、光エネルギー変換および環境物理系のゆらぎに関する研究』(平成10年度～平成14年度私立大学学術研究高度化推進事業) 明星大学環境保全センター