



バイオマスを利用した硝酸性窒素の浄化とゼロエミッションプロセスの構築

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2008-02-01 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 馬場, 由成 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10458/1138



Title	バイオマスを利用した硝酸性窒素の浄化とゼロエミッションプロセスの構築
Author(s)	馬場, 由成; 中村, 成夫; 大江, 薫
Citation	地域産業とエコサイエンス : 環境の世紀-循環型社会をめざして : 研究成果報告書: 48-53
URL	http://hdl.handle.net/10458/1138
Date of Issue	2003
Right	
Description	

バイオマスを利用した硝酸性窒素の浄化とゼロエミッションプロセスの構築

馬場由成・中村成夫・大栄 薫（工学部）



要旨

生体起源の吸着剤である竹炭、ヤシ殻活性炭およびキトサンを用いて亜硝酸イオンの吸着挙動を検討した。pH6での亜硝酸イオンは24時間後でも硝酸イオンに酸化されず、亜硝酸のままであることがわかった。また、このpHでは亜硝酸イオンはほとんど吸着されなかった。一方、pH3では亜硝酸イオンは硝酸イオンへと酸化され、24時間後には完全に硝酸イオンに変化することがわかった。このpHでの竹炭存在下における亜硝酸イオンの吸着では、亜硝酸イオンとしてよりも亜硝酸イオンの酸化により生じた硝酸イオンを選択的に吸着することがわかった。ヤシ殻活性炭存在下では、亜硝酸イオンの硝酸イオンへの酸化が抑制されることが確認でき、12時間後から硝酸イオンの吸着が起こっていることがわかった。したがって、ヤシ殻活性炭は亜硝酸イオンの還元除去触媒の担体として期待できる。キトサン樹脂存在下では、キトサン樹脂への亜硝酸イオンの吸着は非常に早いことがわかった。したがって、キトサン樹脂は亜硝酸イオンの選択的吸着剤として期待できる。

1. 緒言

水質を汚染する物質には様々なものがあり、その主なものには、水質の富栄養化の原因となる窒素（アンモニア性、硝酸性、亜硝酸性）やリン（リン酸イオン）がある¹⁻³⁾。平成12年度の水質測定の結果によると湖沼における全窒素および全リンの環境基準達成率は低い状況にある⁴⁾。特に最近では、硝酸性窒素あるいは亜硝酸性窒素による水質汚染は大きな社会問題となっている。汚染の原因は主として農業活動や畜産排水などに由来するため、汚染源対策が難しく、そのため汚染が年々拡大進行することが懸念される。平成11年には環境基本法に基づく環境基準値健康項目において新たに硝酸性窒素および亜硝酸性窒素が追加され、その基準値は10mg/l以下と定められた¹⁻⁴⁾。

WHOでは亜硝酸性窒素による動物実験の結果、心臓や肺などの奇形および組織学的変化など新たな毒性が判明し、1998年に飲料水ガイドラインとして新たに亜硝酸性窒素について慢性毒性基準として、0.06mg/l, 0.9mg/lを制定した。これをうけてわが国でも同年水道水質基準の監視項目として亜硝酸性窒素0.05mg/l以下に設定された。

わが国の地下水は水道で広く利用されているが、水中の硝酸性窒素および亜硝酸性窒

素を簡単に除去できる技術はまだ開発されていない。一般に亜硝酸イオンは不安定であり、安定な硝酸イオンになりやすいといわれているが、実際は硝酸イオンと同様に亜硝酸イオンを含んだ地下水あるいは工業廃液についても大きな問題となっている。したがって、水道水中の硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の効率的な除去技術を検討することは非常に重要である。

硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の人体への影響として、硝酸性窒素が多量に含まれると、人体内でその一部が亜硝酸性窒素に還元されて血液中のヘモグロビンと結合し、メトヘモグロビン血症いわゆるチアノーゼを引き起こす。欧米では 10mg/dm^3 を少し超えた濃度で乳児の発症例が認められており、これは、乳児の胃の酸性が弱いために硝酸イオンが亜硝酸イオンに還元されやすいことが原因であるといわれている^{2,4)}。

本研究では、硝酸性窒素による地下水汚染や土壌汚染の制御および予防策として、生体起源の吸着剤を用いた硝酸性窒素の除去・回収および還元分解システムの構築を目指しており、昨年度は竹炭およびヤシ殻活性炭による硝酸イオンの吸着特性を調べた。今までの報告では、活性炭などの炭化物では硝酸イオンは除去できないと報告されていたが、我々の実験結果から、硝酸イオンの炭化物による吸着は水溶液の pH に大きく依存することが見いだされ、それぞれの吸着剤について最適 pH が 3~4 であることが明らかとなった。このことより、竹炭や活性炭などの炭化物を利用した硝酸イオンの除去・回収が可能であることが見いだされた。このことについては現在 *Journal of Chemical Engineering of Japan* に印刷中⁵⁾ である。

今年度は、まず、触媒としてパラジウムを担持させたカーボン(Pd/C) (田中貴金属(株)提供) を用い、硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの水素還元除去を行い、さらにその反応機構を検討した。水溶液中の亜硝酸イオンと硝酸イオンの平衡関係を調べ、炭化物やキトサンによる吸着に及ぼす影響を検討し、亜硝酸イオンと硝酸イオンの吸着特性を調べた。

2. 実験方法

2.1 Pd/C を用いた硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの水素還元

100mg/l に調整した硝酸イオンあるいは亜硝酸イオン水溶液 200ml に Pd/C を 0.15g 加えて水素をバブリングしながら攪拌した。反応中水溶液中の pH が上昇するため、0.04M-HCl を滴下し pH を 6 に保持した。硝酸イオンおよび亜硝酸イオン濃度はイオンクロマトグラフにより定量した。

2.2 竹炭およびヤシ殻活性炭の前処理

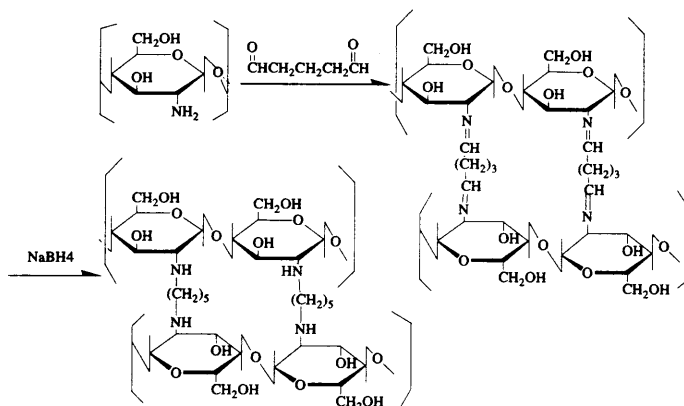
竹炭およびヤシ殻活性炭は市販品を用い、ミルを用いて粉末にし、粒径を 0.3-0.5mm に

整粒した。

2.3 2級アミンを有する架橋キトサン樹脂の合成

キトサン 5 g を 100ml の水に懸濁し、2 ml の酢酸を加えて溶解した。これにキトサンのアミノ基量の 2 倍モルのグルタルアルデヒド水溶液を加えて攪拌し、30 分後に水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH 値

を 4.5 にした。この溶液を攪拌しながら、10 wt% の水素化ホウ素ナトリウム水溶液 15 ml を 1 時間かけて滴下した。さらに水酸化ナトリウム水溶液を加えて試料溶液の pH 値を 10 にし、沈殿物を得た。これにアセトンを加えてろ過し、中性になるまで蒸留水を用いて洗浄後、



Scheme Synthesis of crosslinked chitosan .

最後にエタノールで洗浄した。吸引ろ過を行い、風乾し、架橋キトサン樹脂を得た。架橋キトサン樹脂の合成スキームを右に示す。

2.4 亜硝酸イオンの吸着実験

亜硝酸イオンの吸着実験はすべてバッチ法にて行った。吸着剤として竹炭、ヤシ殻活性炭およびキトサン樹脂をそれぞれ 0.1g 秤取り、初濃度を 100mg/l とした亜硝酸イオン水溶液 15 ml 中に加え、30°C の恒温槽中 所定時間振とうさせた。pH 調整には塩酸と水酸化ナトリウム水溶液を用いた。陰イオン濃度はイオンクロマトグラフを用いて測定した。

3. 結果および考察

3.1 Pd/C を用いた硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの水素還元

Pd/C を用いた水素還元法による硝酸イオンあるいは亜硝酸イオンの濃度の経時変化を図 1 に示す。硝酸イオンは初濃度に対し、ほとんど変化は認められなかったが、亜硝酸イオンは 60 分で 100% の減少が認められた。この結果は亜硝酸イオンが硝酸イオンにくらべて還元されやすいことを示唆している。そこで、亜硝酸イオンの減少が単

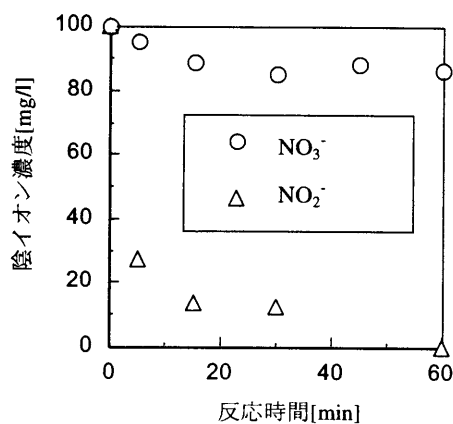


図 1 Pd/C を用いた水素還元法による硝酸イオンあるいは亜硝酸イオンの濃度変化。

なる吸着反応によるものなのか、還元反応によるものなのかを検討した。

3.2 各吸着剤における pH6 での亜硝酸イオンの吸着

吸着実験は pH6 では 24 時間経過後も亜硝酸イオンが硝酸イオンに酸化されないことを確認して行った。

pH6 での亜硝酸イオンの吸着を図 2 に示す。竹炭、ヤシ殻活性炭およびキトサン樹脂は亜硝酸イオンをわずかに吸着した。竹炭およびヤシ殻活性炭における亜硝酸イオンの吸着率は、3.1 の結果に比べて非常に低いことから、

3.1 の結果は単なる亜硝酸イオンの吸着ではなく、水素還元によることがわかった。一方、キトサン樹脂の硝酸イオンの吸着⁶⁾では、pH4 付近で最大吸着量を示すが、中性付近ではほとんど吸着しなかった。この結果は、中性付近においてキトサン樹脂の 2 級アミンはプロトン付加されず、硝酸イオンの吸着量が減少したと考えている。したがって、亜硝酸イオンも硝酸イオン同様、キトサン樹脂に吸着されなかったと考える。

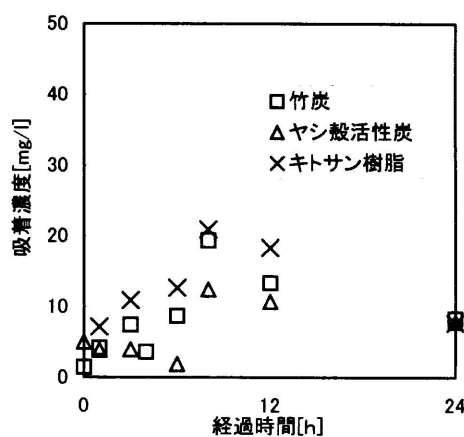


図2 pHにおける各吸着剤による亜硝酸イオンの吸着

3.2 竹炭共存下における硝酸イオンと亜硝酸イオンとの関係

pH 3 での竹炭共存下における硝酸イオンと亜硝酸イオン濃度の変化を図 3 に示した。この図からわかるようにブランクでは亜硝酸イオンの減少とともに硝酸イオンが生成しており、ほぼ当量関係になっている。しかしながら、竹炭が存在するとすぐ亜硝酸イオンの吸着が起こるが、30 分後にはすでに亜硝酸イオンが酸化されて生成した硝酸イオンとのイオン交換交換が起こった。12 時間後には亜硝酸イオンは硝酸イオンに完全に酸化され、それ以後の硝酸イオン濃度は減少しているため竹炭への吸着反応がおこ

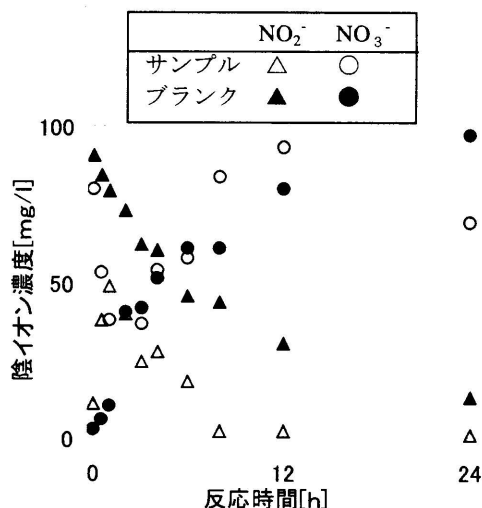


図3 pH3 での竹炭存在下における亜硝酸イオンおよび硝酸イオンの濃度変化

っていると考えられる。つまり、竹炭は亜硝酸イオンが酸化された硝酸イオンを選択的に吸着していると考えられる。

3.2 ヤシ殻活性炭共存下における硝酸イオンと亜硝酸イオンとの平衡関係

pH3 でのヤシ殻活性炭共存下における亜硝酸イオン濃度と硝酸イオン濃度の変化を図4に示した。この図から明らかなように、ブランクでは亜硝酸イオンの減少とともに硝酸イオンが生成しており、ほぼ当量関係になっている。しかしながら、活性炭が存在すると亜硝酸イオンから硝酸イオンへの変換が抑えられている。これは、活性炭が共存することによって還元雰囲気となっており、また24時間後には硝酸イオンの吸着が起こっていると考えられる。

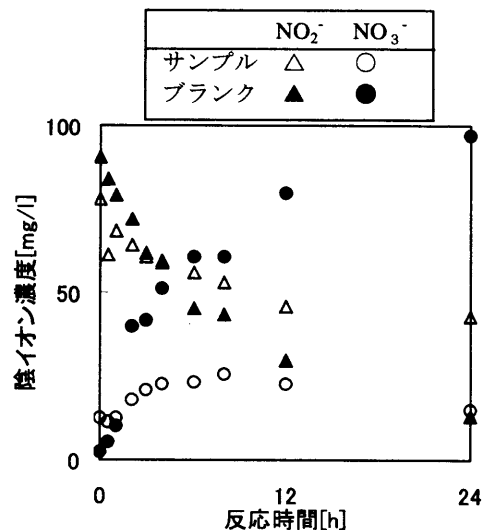


図4 pH3 でのヤシ殻活性炭存在下における亜硝酸イオンおよび硝酸イオンの濃度変化

3.3 キトサン樹脂共存下における亜硝酸イオンと硝酸イオンの平衡関係

pH3 でのキトサン樹脂共存下における亜硝酸イオン濃度と硝酸イオン濃度の変化を図5に示した。この図から明らかなように、図1とは異なり、亜硝酸イオン濃度の減少とともに硝酸イオンは生成されていなかった。これはキトサン樹脂を加えると溶液のpHが上昇してしまった目だと考えられる。キトサン樹脂の亜硝酸イオンの吸着反応は2級アミンによって亜硝酸イオンが以下の反応によって吸着されていると考えられる。したがって、キトサン樹脂は亜硝酸イオンの選択的吸着剤として期待される。

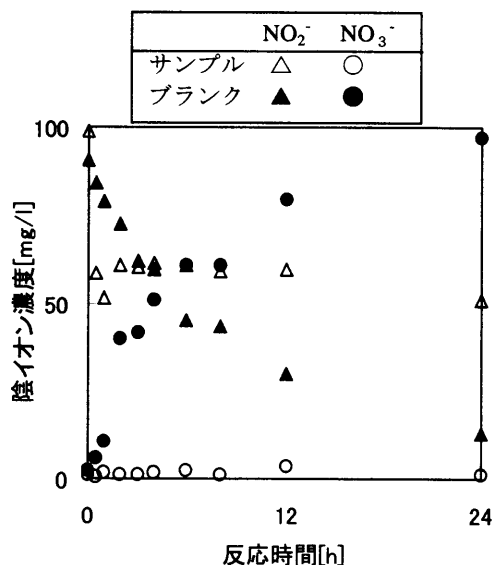
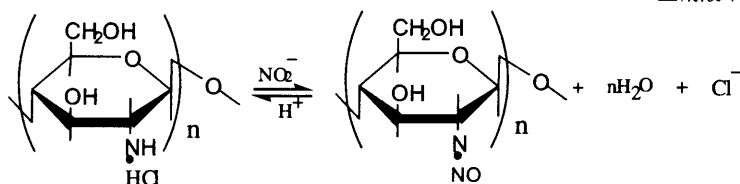


図5 pH3 でのキトサン樹脂存在下における亜硝酸イオンおよび硝酸イオンの濃度変化



文献

- 1) 茂木由夫, 公共用水域での水質モニタリングの過去～現在～未来, 水環境学会誌, 25,

261-264(2002).

- 2) 菊地 寛,平成 12 年度地下水質測定結果について, 用水と排水, **44**, 234-237(2002).
- 3) 稲森悠平,硝酸・亜硝酸性窒素の対策,用水と廃水, **45**, 78(2003).
- 4) 平田 健正, 土壌・地下水汚染と対策, 丸善, 東京, 132-162(1996).
- 5) K.Ohe, Y. Nagaе, S.Nakamura, Y.Baba, *J. Chem. Eng. of Jpn.*, in press.
- 6) 馬場由成、大熊康之、河野恵宣、キトサン誘導体の合成とその硝酸イオンの吸着特性、
日本化学会誌、**7**, 467-472(1999).