

- ・研究課題名 = 可視光応答型光触媒の廃棄物埋立処分場浸出水浄化技術への応用
- ・研究番号 = (K 2 1 6 0) (K 2 2 6 0) (K 2 2 0 9 4)

・国庫補助金精算所要額 (円) = 34,344,000 円

・研究期間 (西暦) = 2008-2010

・代表研究者名 = 森 達摩 (大阪府環境農林水産総合研究所)

・共同研究者名

相子伸之、矢吹芳教、豊原憲子 (大阪府環境農林水産総合研究所)、安保正一、松岡雅也、竹内雅人 (大阪府立大学大学院工学研究科)、北宅善昭 (大阪府立大学大学院生命環境科学研究科)、山田正人 (国立環境研究所循環型社会・廃棄物研究センター)、石垣智基 (国立環境研究所循環型社会・廃棄物研究センター、2008-2009 ; 龍谷大学理工学部)

・研究目的=廃棄物埋立処分場の浸出水の一般的な水質特性として、含まれる有機物の多くが難分解性であることから、COD を除去するのは困難である。また、内分泌攪乱作用の疑いがある有機性化学物質等が微量に含まれることもあり、これらの物質の多くもまた難分解性である。そのため、浸出水の処理には時間がかかる。現在、多くの処分場で、活性炭を用いた吸着処理等が行われているが、コストがかかること、使用済み活性炭が新たな環境負荷要因になるという問題を抱えている。

この研究では、光触媒の持つ完全酸化分解機能を活用し、通常の浄化処理法では分解することが難しい難分解性 COD 成分除去および有機性有害物質除去を目的として、可視光応答型という新しいタイプの酸化チタンを用いることによって、太陽光を利用した省エネ型の浸出水浄化処理技術の確立をめざし、処分場における安全・安心処理システム構築に寄与する。

・研究方法=これまでの研究で、浸出水処理技術としての光触媒の欠点は、反応に光が不可欠であるため、処理槽の水深を深くできないこと (触媒当たりの処理水量を増やせない)、触媒の多層配置ができない (処理水当たりの触媒面積を増やせない) ことから、実用的な処理効率が得られないことが明らかになってきている。そこで、本研究では、「処理効率の向上を目的とした研究」として以下の課題に取り組んだ。

1. 可視光応答型光触媒機能を向上させる研究
各種ガス雰囲気中での焼成処理による可視光応答型光触媒活性の向上検討
可視光応答型と紫外光応答型との積層構造構築による処理効率の向上検討
2. 可視光応答型光触媒反応を用いた浸出水処理システムに関する研究
太陽光照射下における浸出水中の難分解性有機物分解
3. 太陽光を利用した可視光応答型光触媒反応槽による現地実証型の浸出水浄化処理試験
効率の高い処理法を選定するための研究
浅層パドル、回転円板装置、カスケード型処理槽、壁泉処理槽の浸出水処理効率の比較
壁泉型反応槽による浸出水処理試験
酸化チタン光触媒による浸出水中の有機物分解特性の調査
処理効率向上を目的とした触媒基板配置に関する研究
ラス構造基板の積層による処理効率向上技術の開発

光ファイバー太陽光集光装置を利用した光触媒集積反応槽に関する研究

また、浸出水処理技術の安全・安心に関する研究として「可視光応答型光触媒反応を用いた有害物質分解に関する研究」では、可視光応答型光触媒反応における微量有機性物質の分解過程を明らかにするとともに、生物学的影響低減化についてオオミジンコ等を用いたバイオアッセイによる包括的な評価を行っている。埋立地の安定化に基づく跡地利用およびCO₂循環の観点から、浸出水を用いた植物栽培技術の開発にも取り組んでいる。以下、これらの成果概要について報告する。

1. 可視光応答型光触媒機能を向上させる研究

方法

マグネトロンスパッタ法を用いTi基板上に可視光応答型光触媒を構築し、さらにTi基板と可視光応答型酸化チタン薄膜の間に緻密な紫外光応答型薄膜をはさみこむことで光触媒活性の向上を試みた。

結果と考察

マグネトロンスパッタ法を用い、Ti基板の温度を873 Kに制御することでTi基板上に可視光応答型薄膜を成膜できた(Vis-TiO₂)。一方、Ti基板の温度を473 Kに制御することで、Ti基板上に紫外光応答型薄膜を成膜できた(UV-TiO₂)。図1に示すように、UV-TiO₂は400 nm以下の紫外光のみを吸収するが、Vis-TiO₂は600nm付近までの可視光を吸収することがわかる。また、図2には、Vis-TiO₂およびUV-TiO₂の断面SEM像を示す。Vis-TiO₂は柱状の酸化チタン結晶が基板に垂直方向に成長した形態をとっているが、UV-TiO₂は緻密な薄膜構造をとっていることがわかる。

本研究では、Vis-TiO₂(膜厚3 μm)とTi基板との間に、緻密な薄膜構造を有する紫外光応答型酸化チタン薄膜(UV-TiO₂:膜厚0.1 μm)をはさみこんだVis-TiO₂/UV-TiO₂を構築し、光触媒反応効率の向上を図った(図3)。積層構造にしたVis-TiO₂/UV-TiO₂においても酸化チタン薄膜の光吸収は600nm以上の領域にまで伸びており、可視光吸収効率の低下は観測されないことがわかった。

次に、各種酸化チタン薄膜光触媒の電流・電位特性について検討した。光照射は太陽光シミュレータからの擬似太陽光を照射して行った。図4に示すように、Vis-TiO₂/UV-TiO₂はVis-TiO₂に比較して高い光電流値を示した。観測された電流は、酸化チタン薄膜上における水からの酸素発生反応に対応することから、酸化チタン薄膜の積層により光触媒効率が大幅に向上することが示唆された。これは、緻密な

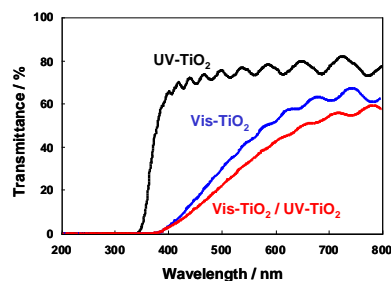


図1. マグネトロンスパッタ法により作製した酸化チタン薄膜光触媒のUV-Visスペクトル

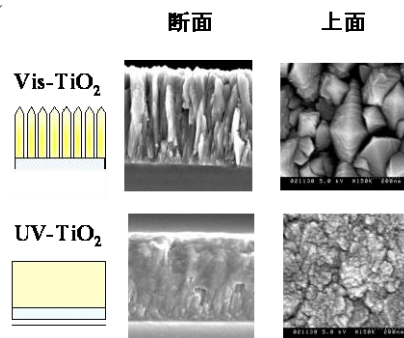


図2. 各種酸化チタン薄膜光触媒の断面からと上面からのSEM写真

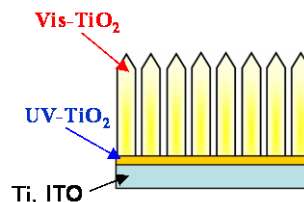


図3. 積層構造を有するVis-TiO₂/UV-TiO₂薄膜

酸化チタン層がTi金属上に成長することにより、金属Ti基板と水溶液の接触が抑制され、Ti金属から水溶液への逆電子移動が減少したためと考えられる。次に、各種酸化チタン薄膜光触媒を用いて、水からの水素と酸素の分離生成反応について検討した。光照射は太陽光シミュレーターからの擬似太陽光を照射して行った。図5に示すように、Vis-TiO₂は擬似太陽光（ソーラーシミュレータ）の照射で水からの水素と酸素の分離生成反応に活性を示し、さらにVis-TiO₂を積層化することで水素および酸素の生成効率が大きく向上することが明らかとなった。これは、緻密な酸化チタン層がTi金属上に成長することにより、金属Ti基板と水溶液の接触が抑制され、Ti金属から水溶液への逆電子移動が減少し光触媒効率が向上したものと考えられる。

各種ガス雰囲気中での焼成処理による可視光応答型光触媒活性の向上

方法

マグネトロンスパッタ法を用いTi基板上に可視光応答型光触媒を構築し、アンモニアや酸素など各種ガス雰囲気中での焼成処理により光触媒活性の向上を試みた。

結果と考察

図6に示すように、マグネトロンスパッタ法で創製した可視光応答型TiO₂薄膜をアンモニア雰囲気中で焼成すると、可視光、紫外光照射下においてアノード光電流値が増大することがわかった。また、アンモニア雰囲気中における焼成処理温度には最適値が存在し、400℃における焼成処理で最も高い光電流値が観測された。

アンモニア雰囲気中での焼成処理が可視光応答型TiO₂薄膜の電極特性に与える影響について考察するため、各種分光法や電気化学的手法によるキャラクタリゼーションを行った。UV-vis 拡散反射スペクトル測定の結果（図7）、アンモニア雰囲気中で焼成処理を行った可視光応答型TiO₂薄膜では、焼成前の薄膜と比較して可視光領域の吸収が増大しており、効率よい可視光吸収が可能となることがわかった。さらに、アンモニア雰囲気中で焼成処理を行った可視光応答型TiO₂薄膜では、TiO₂中に含まれるTi³⁺種に基づくブロードな吸収帯($\lambda \geq 600$ nm)の強度が減少することがわかった。これらの結果は、焼

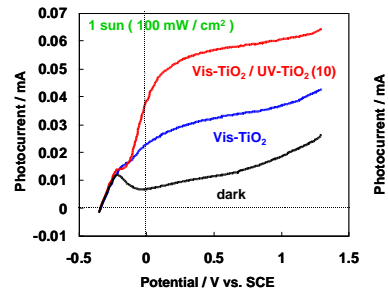


図4. 各種酸化チタン薄膜光触媒の電流・電位特性

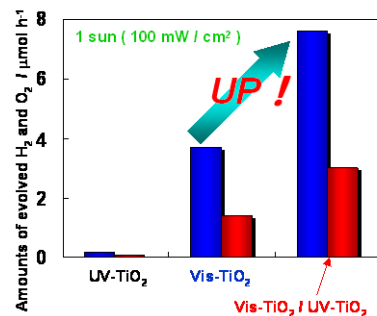


図5. 各種酸化チタン薄膜光触媒による水からの水素と酸素の発生速度の比較

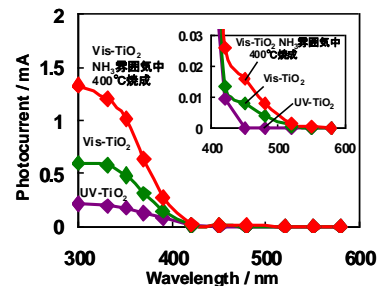


図6. 光電流の照射波長依存性及びNH₃雰囲気中での焼成処理の影響

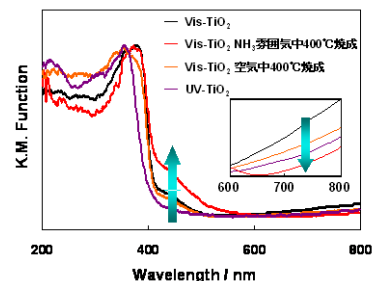


図7. Vis-TiO₂薄膜のUV-vis吸収スペクトルに及ぼす各種焼成処理の影響

成処理により、電子と正孔の再結合中心となる Ti^{3+} 種が減少することを示唆しており、これが 400°C 以下の焼成温度領域における光電流値向上の要因であることが示唆された。一方、焼成処理温度の上昇により薄膜の表面積が減少し、高温での焼成処理が光電流値を低下させる要因となることが BET 表面積測定の結果明らかとなった (表 1)。実際、400°C 以上での焼成処理で光電流値は低下することが明らかとなった。対照的に、空气中 400°C で焼成処理を行った可視光応答型 TiO_2 薄膜では、その表面積の減少が顕著であり、光電流値が大幅に低下することが明らかとなった。また、図 8 に示すように、Mott-Schottky プロットの測定の結果、空气中で焼成処理を行った可視光応答型 TiO_2 薄膜では、Mott-Schottky 直線の勾配が大きくなったのに対して、アンモニア雰囲気中で焼成処理を行った可視光応答型 TiO_2 薄膜では、Mott-Schottky 直線の勾配が小さくなり、ドナー濃度の増大が示唆された。この結果は、アンモニア雰囲気中での焼成処理による光電流値の向上が、薄膜の導電性の向上に起因することを示す。

表 1. Vis- TiO_2 薄膜の表面積に及ぼす焼成処理の影響

焼成処理条件		表面積 / cm^2
未処理		415
NH ₃ 雰囲気中	200°C	332
	300°C	292
	400°C	275
	500°C	251
空气中 400°C		193

さらに、アンモニア雰囲気中で焼成処理を行った可視光応答型 TiO_2 薄膜を二槽セルに適用し、水からの水素と酸素の分離生成反応について検討した。図 9 に示すように、アンモニア雰囲気中での焼成処理により、その反応効率が大きく向上することが明らかとなった。特に、図 10 に示すように、NH₃ 中での焼成処理により、N₂ ドープによる可視光吸収効率が増加し、ドナー濃度の増大に伴う導電性が向上するため光触媒活性が向上するが、400°C 以上の焼成では Vis- TiO_2 膜の表面積の減少が顕著となり、これらの結果、400°C での NH₃ 焼成により活性が最大となることを明らかとした。

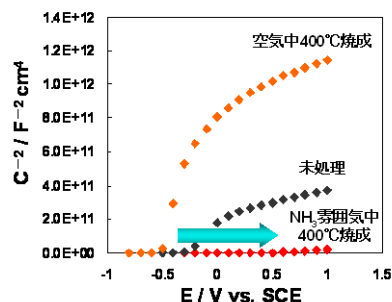


図 8. Vis- TiO_2 薄膜の Mott-Schottky プロットに及ぼす焼成処理の影響 (1000 Hz)

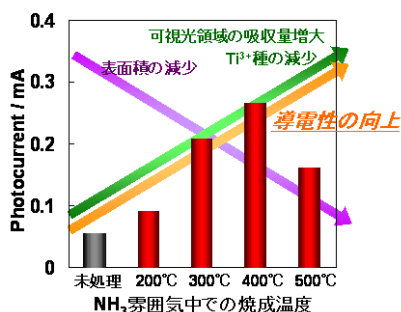


図 9. Vis- TiO_2 薄膜の焼成処理温度と光電流値の関係 (+1.0 V vs. SCE, 光源 Xe ランプ, $\lambda \geq 420$ nm)

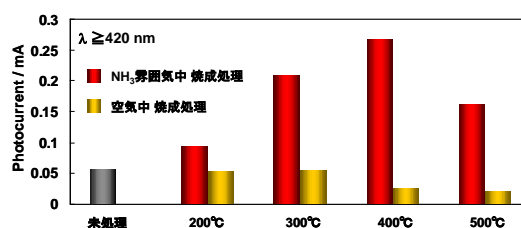


図 10. 各種 Vis- TiO_2 薄膜の物性に及ぼす NH₃ 焼成の影響

．．．可視光応答型と紫外光応答型との積層構造構築による処理効率の向上検討．．．．．

方法

マグネトロンスパッタ法を用い Ti 基板上に緻密な表面構造を持つインナーレイヤー (IL) と可視光応答型光触媒 (Vis- TiO_2) の積層型光触媒を構築し、さらに HF 処理を行うことで光触媒活性の向

上、およびメタノール存在下での水分解反応における水素生成効率の向上を試みた。

結果及び考察

インナーレイヤー成膜時の基板温度の影響について評価した(図 11)。インナーレイヤーを積層させることにより、アノード光電流の値が Vis-TiO₂/Ti 電極よりも向上することがわかった。さらに、インナーレイヤー成膜時の基板温度には最適値が存在し、473 K での成膜時において最も高い光電流値が観測された。

インナーレイヤー成膜時の基板温度が電極特性に与える影響について考察するため、各種分光法や電気化学的手法によるキャラクタリゼーションを行った。XRD 測定の結果(図 12)、インナーレイヤーを成膜した可視光応答型 TiO₂ 薄膜では、インナーレイヤーを成膜していない薄膜と比較してアナタース相の回折ピーク強度が増加しており、アナタース相の存在が電極特性の向上に寄与していることがわかった。さらに、IL(673)/Ti 薄膜および IL(873)/Ti 薄膜では、ルチル構造由来のピークが観測されており、これらのインナーレイヤーの上に Vis-TiO₂ を積層した薄膜では、Vis-TiO₂/Ti 薄膜よりもルチル構造由来のピークが大きくなり、アナタース相の含有率が減少した。これらの結果は、インナーレイヤーの導入により、その上に積層した Vis-TiO₂ の結晶構造がインナーレイヤーの結晶構造に大きく影響することを示唆しており、これが 473 K 以下の基板温度領域における光電流値向上の要因であることが示唆された。

次に、インナーレイヤーを成膜した積層型光触媒を二槽セルに適用し、水からの水素と酸素の分離生成反応について検討した。図 13 に示すように、インナーレイヤーの導入によって主反応による生成物の生成量が増大するにも関わらず、副反応として TiO₂ 側から生じる水素の生成量が減少することがわかった。これは、緻密な構造を持つインナーレイヤーで基板表面を被覆することにより、副反応が抑制され、結果として水分解反応の活性が向上したものと考えられる。

さらなる活性向上を目的として Vis-TiO₂/IL(473)/Ti 薄膜に HF 処理を行った。電極電位が +1.0 V vs SCE の時の光電流値を測定した結果(図 14)、インナーレイヤーの有無を問わず、HF 処理により、光電流値の向上がみられた。さらに、積層後の可視光応答型酸化チタン薄膜光触媒において、HF 処理による光電流値の向上がより顕著に見られることがわかった。HF 処理においては、ルチル相よりもアナタース相が選択的に溶解される。このため、インナーレイヤーの導入によりアナタース含有率が高くなる積層型の可視光応答型酸化チタン薄膜光触媒において、酸化チタン表面の溶解がより効率よく進行し、活性向上の度合も顕著になったものと考えられる。

酸化チタン薄膜の活性向上の試みとして、正孔捕捉剤であるメタノール存在下での水分解反応を

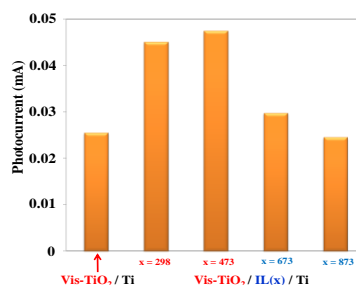


図 11. 各種 Vis-TiO₂/IL(x)/Ti 電極の光電流値
光源: Solar Simulator (100 mW/cm²)
印加電圧: 1.0 V vs. SCE

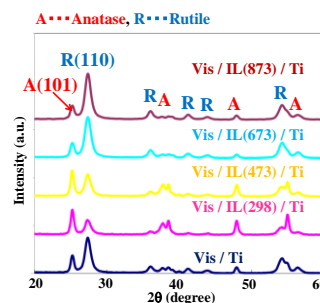


図 12. 各種 Vis-TiO₂/IL(x)/Ti 薄膜の XRD パターン

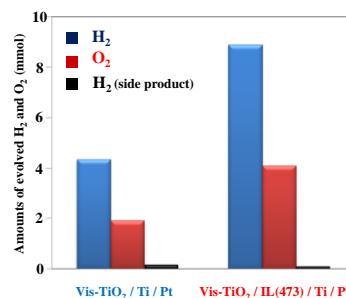


図 13. 二層セルを用いた水からの水素と酸素の分離生成反応
光源: Solar Simulator (100 mW/cm²)

試みた。積層後に HF 処理を行った Vis-TiO₂/IL(473)/Ti 薄膜において、メタノールの添加による H₂ 生成速度の向上が見られた。このことから、適切な助触媒を担持させるなどの方法により、水からの水素と酸素の分離生成反応の効率が向上する余地が残されていることが確認された。よって IrO₂ や RuO₂ など、水の酸化を触媒する助触媒を探索することが、今後検討されるべき課題である。

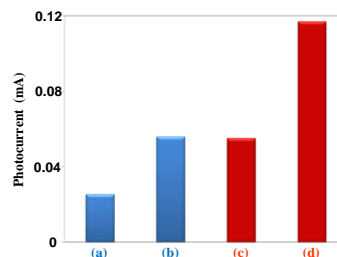


図 14. 各種 Vis-TiO₂ / IL(X) / Ti 電極の光電流値

光源 : Solar Simulator (100 mW/cm²)

印加電圧 : 1.0 V vs. SCE

(a) Vis-TiO₂ / Ti

(b) HF-Vis-TiO₂ / Ti

(c) Vis-TiO₂ / IL(473) / Ti

2. 可視光応答型光触媒反応を用いた浸出水処理システムに関する研究

太陽光照射下における浸出水中の難分解性有機物分解

可視光応答型光触媒の有機物分解特性を解明することを目的として、太陽光、あるいは LED による照射下で有機物の分解について検証した。

材料と方法

容器 (内寸 : 5 cm × 5 cm、深さ 2 cm) にマグネトロンスパッタ蒸着法により作製された可視光応答型光触媒 (以下、Vis-TiO₂; 蒸着面 : 4.5 cm × 4.5 cm) を設置し、浸出水を 25 mL (水深 : 1 cm) 入れた。この容器を、石英板 (可視光と紫外光を透過)、あるいは塩化ビニール板 (紫外光を遮光) でフタをし (図 2)、晴天時にのみ 10~16 時の 6 時間の太陽光照射を 1 回とし、1~10 日間繰り返し照射した。試験中の蒸発分はイオン交換水で補水した。

結果及び考察

光触媒を入れなかった対照区では、浸出水中の有機物の指標である A₂₅₀、COD、および TOC は 5 日目で低下しないのに対し、Vis-TiO₂ を入れた処理区では有機物は直線的に低下した。10 日間太陽光を照射したとき有機物分解率 (対照区当たり)

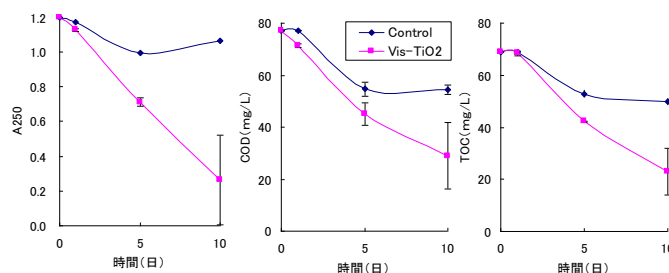


図 1. Vis-TiO₂ による浸出水中の有機物分解の経時変化

り)は、A₂₅₀、COD、および TOC でそれぞれ 75%、47%、および 54% であり、A₂₅₀ のそれが高く、紫外光を吸収する有機物が優先的に分解することが示唆された (図 1)。

紫外光をカットした太陽光を照射したとき、紫外光応答型光触媒 (UV-TiO₂) ではほとんど有機物分解をしないのに対し、Vis-TiO₂ では太陽光照射と同程度の有機物分解率であり、太陽光に含まれる可視光のみで浸出水中の有機物を分解することが明らかになった (図 2)。

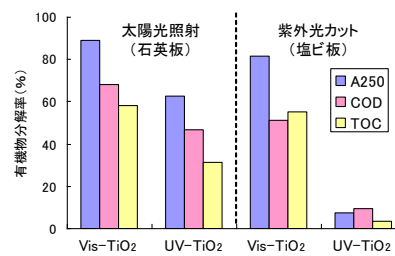


図 2. 紫外線をカットした太陽光を照射したときの有機物分解

可視光 LED 照射下におけるフミン酸（難分解性有機物モデル）の分解

方法

Vis-TiO₂を容器(内寸:5 cm×5 cm、深さ 2 cm)に配置し、Aldrich 試薬のフミン酸 (sodium salt) で 25 mg/L、50 mg/L、75 mg/L、あるいは 100 mg/L に調整したフミン酸溶液を 25 mL 入れた。対照区は、Vis-TiO₂を配置せずにフミン酸溶液を入れた。これらの試験区は、上方に LED を設置した照射ボックスに静置し、415 nm の波長の光を連続照射した。なお、実験中に蒸発した水は同量の蒸留水で適宜補給した。

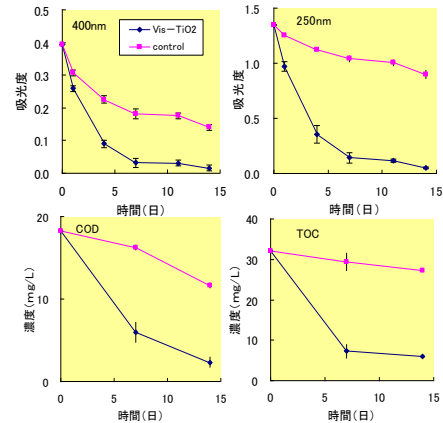


図3. 可視光応答型酸化チタンを設置し、LED (415nm) を照射したときの有機物濃度の経時変化 (初期濃度: 50mg/L、照射照度: 7.4W/m²)

結果及び考察

初期濃度 50 mg/L のフミン酸を入れた試験区において、有機物の指標である A250、A400、COD および TOC は、7 日目までは時間を経るごとにほぼ直線的に低下したが、7 日目以降は、同程度の値で推移した (図3)。特に、溶液中の TOC が低下していることから、Vis-TiO₂ が可視光のみの照射で、フミン酸を二酸化炭素まで分解することが示唆された。

照射した LED の照射照度を高めると、TOC の分解速度定数 (k) は大きくなり、その値から求めた分解速度も高まった。このとき、TOC 分解速度は照射照度の 0.7 乗に比例した。

3. 太陽光を利用した可視光応答型光触媒反応槽による現地実証型の浸出水浄化処理試験

効率の高い処理法を選定するための研究

..... 浅層パドル、壁泉処理、回転円板装置の浸出水処理効率の比較

目的・方法

効率の高い処理法を選定するため、浅層パドル、壁泉処理、回転円板装置 (図1~3) について浸出水処理試験を実施し、それぞれの有機物分解効率を比較した。試験では、ややスケールの大きい屋外試験を実施するため、紫外光応答型酸化チタン光触媒を用いた。



図1. 浅層パドル

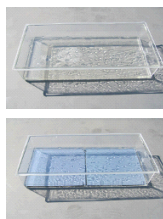


図2. 壁泉処理

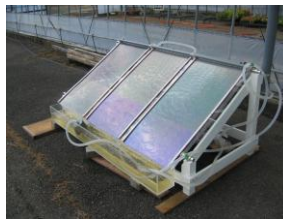


図3. 回転円板

結果及び考察

浅層パドル、壁泉処理および回転円板装置の COD 除去効率(mg/m²/h)は、それぞれ、4.3、43.8 および 19.6 であり、壁泉処理で処理効率が高かった。

壁泉型反応槽による浸出水処理試験（可視光応答型基板）

目的・方法

可視光応答型基板（4.5 cm×4.5 cm）45 枚を配置した壁泉型反応槽を作製し、ブラックライト及び太陽光下において浸出水を処理し（図 1）、基板面積・時間当たりの COD 除去速度を求めた。

結果及び考察

ブラックライト照射下の COD 分解速度

3 日間の処理で、総 COD 量は 120mg から 80mg に低下した（削減率 33%）。総 TOC 量は、106mg から 85mg に低下した（図 2、削減率 20%）。基板 m² 当たりの浸出水処理量は 20L、基板 m²・1 時間あたりの COD 除去量 5.7mg と試算された。

太陽光下の COD 分解速度

8 時間の処理で、総 COD 量は 109mg から 78mg に低下した（削減率 28%）。総 TOC 量は、82mg から 67mg に低下した（図 3、削減率 19%）。基板 m² 当たりの浸出水処理量は 20L、基板 m²・1 時間あたりの COD 除去量 39.6mg と試算された。紫外光応答型基板を使った壁泉処理槽のおよそ 1.5 倍の処理効率であった。



図 1. 可視光応答基板を使った壁泉型処理装置

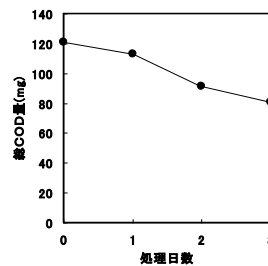


図 2. ブラックライト照射下における COD 削減量 (mg)

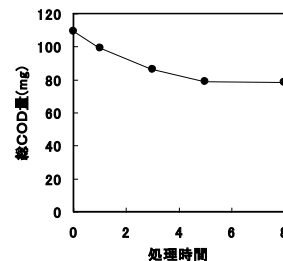


図 3. 太陽光照射下における COD 削減量 (mg)

壁泉処理槽による連続野外試験（紫外光応答型基板）

目的・方法

壁泉処理槽を埋立処分場に設置し、連続で浸出水処理試験を実施した（図 1）。

結果及び考察

試験期間中の日射量あたりの平均 COD 除去速度は 20 mg/MJ であり、浸出水の COD（80 mg/L）を 20%削減するためには、夏期の気象条件で 6 時間の処理で可能であった（図 2）。連続野外試験において 1 ヶ月実施しても除去速度は減少せず、光触媒資材の劣化による影響は見られなかった。



図 1. 連続野外試験

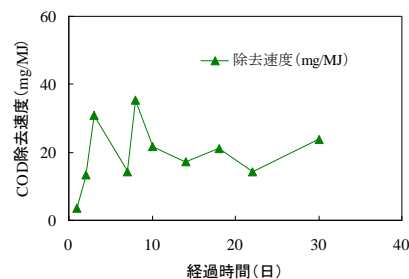


図 2. 連続野外試験における COD 除去率

酸化チタン光触媒による浸出水中の有機物分解特性の調査

目的・方法

酸化チタン光触媒を用いた浸出水処理を効率よく行うためには酸化チタン光触媒処理により分解されやすい有機物の特性を明らかにすることが重要である。このため、太陽光照射条件下において酸化チタン光触媒を用いて浸出水を処理することにより分解される有機物の特性を樹脂分画手法により調査した。

結果及び考察

試験に供した浸出水中の TOC（全有機態炭素）は平均で 52.9 mg/L、DOC（溶存有機態炭素）は平均で 52.0 mg/L でありほとんどが溶存態で存在していた。浸出水中の DOM（溶存有機物質）を樹脂分画手法によりフミン物質（HoA）、疎水性中性物質（HoN）、親水性酸（HiA）、塩基物質（BaS）、親水性中性物質（HiN）に分画した。15 日間の光触媒処理（浅層パドル）による除去率は HoA、HoN、HiA、BaS および HiN で、それぞれ 72%、66%、-33%、57% および 26% であり、疎水性画分である HoA や HoN で除去率が高く、HiA で低い傾向を示した。

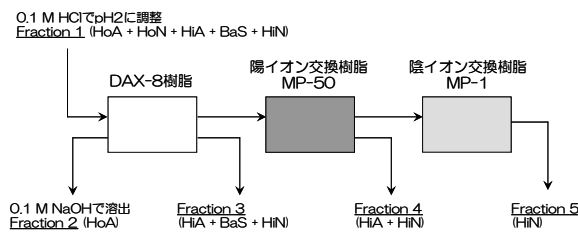


図 1. 樹脂を用いた分画手法

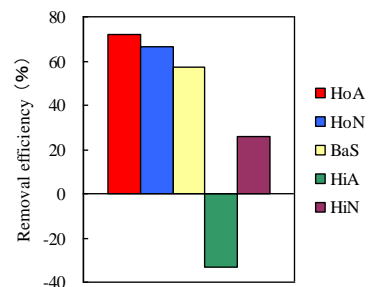


図 2. 各画分の除去率

処理効率向上を目的とした触媒基板配置に関する研究

．．．．．ラス構造基板の積層による処理効率向上技術の開発．．．．．

目的

基板の表面積を大きくする手段として、基板をラス（金網）構造にする方法がある。ラス板の網目を通じて下層部の基板にも光を照射できることから、積層型配置が可能と考えられ、処理の効率化が図れる可能性がある。ここでは、ラス構造紫外光応答型基板を用いて、積層による効率化について検討した。

方法

4.5cm 角の板状基板およびラス構造の紫外光応答型基板（チタニスター、イーロド社製）を用い、板状基板、ラス構造およびラス構造基板の 2 段重ねにおける浸出水の分解速度を比較した。なお、実験はブラックライトを上から照射して行った。

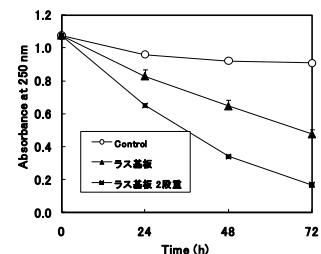


図 1. A250 の減少比較

結果及び考察

ラス構造基板の 2 段重ねによって、処理水当たりの基板面積が増大し、照射光も有効利用できることから、反応効率が向上することがわかった（図 1）。

．．．．光ファイバー太陽光集光装置を利用した光触媒集積反応槽に関する研究．．．．

目的

光触媒反応槽のコンパクト化および処理効率の向上を目的として、光触媒資材の多層配置と光ファイバーを使った太陽光集光装置による多方向照射について検討した。

方法

アクリル製水槽（幅 150mm×奥行き 30 mm×深さ 310mm、照射面アクリル厚 2mm、処理水量 1.2L）に、可視光応答型酸化チタン蒸着基板（45mm×45mm）を片面 18 枚、両面で計 36 枚を設置した。この水槽に浸出水 1.2L を入れ、太陽光集光装置により集めた光を光ファイバーケーブル（15 m）を通じて水槽の両側面から照射した（図 1）。水槽は、外部から自然光が入らないケース内に設置し、照射を行った。照射は、午前 9 時～午後 4 時までの 7 時間行った。浸出水については、処理前、3、5 および 7 日目に COD を測定した。

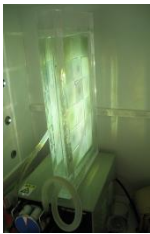


図 1. アクリル反応槽（右）と太陽光集光装置（左）



図 2. 浸出水の COD 減少

結果及び考察

太陽光集光装置を通して UV 領域をカットした光を可視光応答型光触媒に 7 時間照射した条件で、浸出水の COD は、7 日間で 14%減少した（図 2）。このことから、可視光応答型光触媒を用いることによって、太陽光集光装置による多方向照射と光触媒資材の多層配置による反応槽のコンパクト化および処理効率の向上が可能であることが示唆された。

4. 可視光応答型光触媒反応を用いた有害物質分解に関する研究

太陽光を利用した可視光応答型光触媒反応による浸出水中の微量有害有機物分解に関する研究

ビスフェノール A、パーフルオロオクタンスルホン酸、パーフルオロオクタン酸

目的

ビスフェノール A (BPA)、パーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)、ならびにパーフルオロオクタン酸(PFOA)を対象物質として取り上げ、浸出水中における上記物質の存在濃度を評価するとともに、光触媒による分解過程の追跡を可能とすることを目的とし、従来型の紫外光応答型光触媒を用いた微量有機物分解試験を行った。

方法

紫外光応答型光触媒による水中の微量有害有機物の分解実験を行った。対象物質は、ビスフェノール A、PFOS ならびに PFOA とした。各物質の溶液を添加した 10mL 容のガラス容器に対して、光触媒材料として二酸化チタンが担持された光触媒シリカゲル HQC(新東 V セラックス社製：粒度

3.3-4.0mm, 二酸化チタン担持率 20%(光触媒シリカゲル単位重量あたり)ならびに粉末光触媒 AMT-600 および TKP-102(テイカ株式会社製)を添加した上で、紫外光照射を行い、対象物質濃度の変化を追跡した。対象物質濃度の分析は、ガスクロマトグラフまたは液体クロマトグラフ質量分析計にて濃度分析を行った。

結果および考察

従来型の紫外光応答型光触媒を用いた分解試験の結果、PFOS および PFOA については光触媒反応による分解除去が確認されなかった一方で、BPA については速やかな分解除去が確認された。これは、PFOS 等に比較して電子密度の高い構造部位を有する BPA の化学構造によるもの、および用いた触媒と光源との反応性によるもの、が考えられた。微量有機物質の光分解においては、反応効率とエネルギー効率の向上が必要になると考えられ、新規の可視光応答型の光触媒を利用する重要性が改めて示された。

1,4-ジオキサン及びエチレングリコール

目的

1,4-ジオキサンおよびエチレングリコールを対象物質として取り上げ、可視光応答型光触媒による分解について検討を行った。

方法

幅 28cm×奥行 28cm×深さ 2cm のガラス水槽に 4.5 cm×4.5 cm の可視光応答型酸化チタン光触媒を 36 枚 (6×6) 設置し、1,4-ジオキサンおよびエチレングリコールについてそれぞれ 173mg/L および 146mg/L に調整した水溶液を水槽上限まで充填してヘッドスペースをなくして密栓した。この水槽の上部から 415nm の LED ライトを照射した。また、対照区として、酸化チタン光触媒を入れない試験区を設けた。実験開始から 0 日、3 日、7 日、14 日、および、28 日経過時にそれぞれ試料を採取し、対象物質の濃度測定を行った。

結果および考察

可視光応答型光触媒を用いた分解試験によって、1,4-ジオキサンについては初期濃度 173mg/L から 28 日経過時には 156mg/L まで徐々に低下した (図 1)。一方、エチレングリコールについては急激な低下が見られ、初期濃度 146mg/L から 3 日経過時には 57mg/L、7 日経過時には 25mg/L となり、28 日経過には 8mg/L まで低下した (図 2)。これは、対象物質それぞれの分子の化学的な構造の違いによるものと考えられた。特に、可視光応答型光触媒による 1,4-ジオキサンの分解 (可視光のみの照射条件) には、さらなるエネルギーが必要であることが示唆された。

太陽光を利用した可視光応答型光触媒反応による浸出水浄化処理技術の生態影響低減効果評価

方法

光触媒反応における有機性物質の分解過程における生物学的影響低減化についてオオミジンコ等

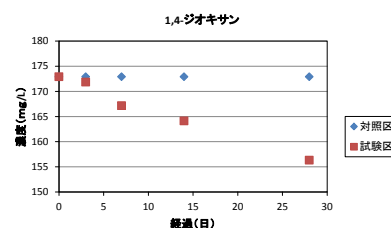


図 1. 1,4-ジオキサン濃度の変化

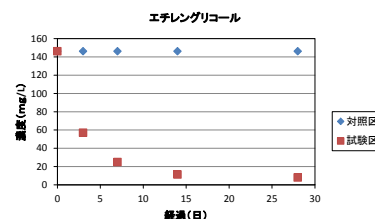


図 2. エチレングリコール濃度の変化

を用いたバイオアッセイに（OECD テストガイドライン 202）による包括的な評価を行った。

結果と考察

浸出水原水の遊泳阻害に対する EC50 は 14.8% であり、LC50 は 13.6% であった（図 1；上）。オオミジンコの死亡および遊泳阻害に影響を及ぼしていた主要な成分はアンモニア態窒素であると推定された。次に、この浸出水について、ブラックライト照射による 48 時間の紫外光応答型光触媒処理を行い、処理前後の試料についてミジンコ類遊泳阻害試験を行った。その結果、処理をしなかった浸出水では、オオミジンコの死亡率が 35%、遊泳異常率が 45% であった。一方、光触媒による処理を 48 時間行った処理水では、オオミジンコの死亡率が 0%、遊泳異常率が 15% にそれぞれ顕著に低下していた（図 1；下）。アンモニア態窒素濃度が、処理後に低下していたことから、光触媒処理によって浸出水中のアンモニアが酸化され、生態毒性が低減されたことが示唆された。

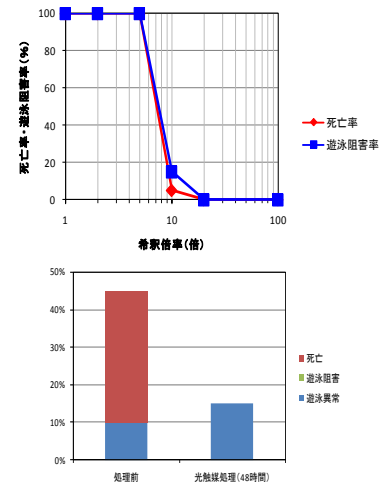


図 1. オオミジンコ遊泳阻害試験

5. 埋立地の安定化に基づく跡地利用およびCO₂循環を目的とした浸出水を利用した植物栽培技術の開発)

方法

埋立地の浸出水を用いた植物栽培の可能性を検証することを目的として、3種の野菜（レタス、クウシンサイ、トマト）、収穫物をバイオマスエネルギーとして利用可能な作物（イネ9品種、サツマイモ3品種）、また緑化樹木として木本2種（キョウチクトウ、ハンノキ）の成長に及ぼす浸出水濃度の影響を調べた。

試験区は、浸出水25%（イオン交換水：浸出水=3：1）、浸出水50%区（イオン交換水：浸出水=1：1）、および100%区（浸出水のみ）とし、また対照区（イオン交換水のみ）を設けた。基礎肥料成分として、一般の養液栽培で用いられる大塚A処方に相当する培養液成分を各区に加え、養液栽培した。

結果と考察

レタス、クウシンサイおよびトマトでは、50%区及び100%区の成長は、対照区に比べて、それぞれ20–60%および50–80%抑制された。

イネでは、供試した9品種の中でツクシ赤モチが浸出水に対する耐性が最も高く、対照区に比べて50%区の成長は35%抑制されたが、25%区の成長は対照区と同等であり、また対照区とほぼ同等の収量となった。サツマイモでは、25%区の成長は、対照区と同等であり、浸出水に含まれる成長抑制成分を半減することにより、対照区と同等の成長が期待できることから、埋め立て地でのCO₂吸収源として、さらにはバイオマス資源生産に有望な植物である（表1）。

また樹木については、キョウチクトウの新葉の展開は、100%区で著しく抑制されたが、50%区の新葉の数は、対照区よりも多くなる傾向を示し、また新葉のクロロフィル含量は多くなった（表2）。100%浸出水にはアンモニア態窒素が多く含まれる（濃度63 mg/L-1、通常の植物栽培養液の約10倍に相当）。キョウチクトウの新葉展開の促進は、そのアンモニア態窒素が、植物の養分として利用されたことに起因すると考えられる。逆に100%浸出水で栽培したキョウチクトウや、他の野菜・

作物における成長抑制は、高いアンモニア濃度に起因すると考えられる。ハンノキの成長も同様な傾向であった。

以上の植物成長調査の結果を基に、埋め立て地を緑化して、浸出水を浄化すると共に、CO₂の吸収・固定を促進するための植物栽培システムの概要を提案した(図1)。ここでは、まず可視光応答型光触媒を用いて、浸出水に含まれる難分解性COD成分や有機性有害物質を処理する。次に1/2から1/4の濃度にまで浄化した浸出水で植物を栽培し、浸出水に残存する有機・無機成分を植物に吸収させて除去すると共に、植物生態系を介した蒸発散により水量を減少させ、その後、河川や海洋に放出する。

表1. イネ及びサツマイモの成長に及ぼす浸出水の影響

植物名	品種	処理区	乾物重(q/plant)		
			地上部	地下部	全バイオマス
イネ	ツクシ赤モチ	対照	16.8±4.5	3.7±0.8	25.2±6.8 (1.00)
		25%	13.4±3.3	2.8±1.0	19.5±5.4 (0.77)
		50%	11.7±3.0	2.5±0.9	16.3±4.2 (0.65)
サツマイモ	高系 14号	対照	10.1±3.8	1.7±1.1	11.9±4.9 (1.00)
		25%	9.1 ±8.4	1.2±1.2	10.3±9.6 (0.87)
		50%	6.2 ±1.6	1.1±0.6	7.3 ±1.5 (0.61)

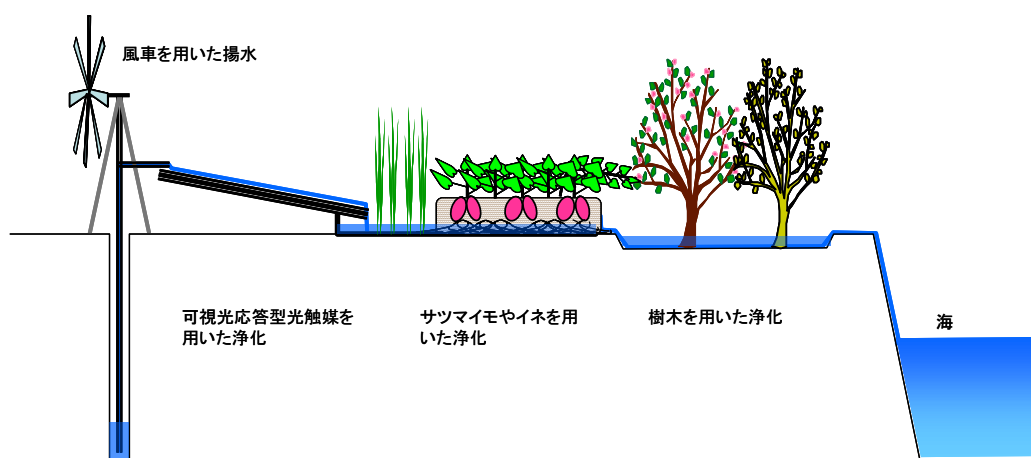


図1. 浸出水浄化システムの概要

Summary

Apprication of Visible Light Responsive Titanium Dioxide Photocatalyst to treatment of Landfill Leachate

Tatsuma MORI (Research Institute of Environment, Agriculture and Fisheries, Osaka Prefectural Government)

Nobuyuki AIKO, Yoshinori YABUKI, Noriko TOYOHARA, (Research Institute of Environment, Agriculture and Fisheries, Osaka Prefectural Government), Masakazu ANPO, Masaya MATSUOKA, Masato TAKEUCHI (Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University), Yoshiaki KITAYA (Graduate School of Life and Environmental Sciences, Osaka Prefecture University), Masato YAMADA, Tomonori ISHIGAKI*(National Institute for Environmental Studies, Faculty of Science and Technology, *Ryukoku University 2008-2009)

Studies on applying the Vis-TiO₂ photocatalyst to treatment of landfill leachate have been carried out. The results obtained are shown as follows;

1. Unique TiO₂ film having layered structure (Vis-TiO₂ /UV-TiO₂) prepared by the magnetron sputtering deposition methods showed significantly enhanced photocatalytic activity.
2. Simple calcination treatment of Vis-TiO₂ at 400°C in NH₃ was found to be effective in improving the photoelectrochemical performance as well as photocatalytic reactivity of Vis-TiO₂.
3. The treatment of landfill leachate by photocatalysis with Vis-TiO₂ film under the sunlight cut off the UV rays resulted in COD and TOC reduction.
4. Vis-TiO₂ film showed the degradation of organic compounds in landfill leachate under the visible light of a sunlight condenser with 15 meters long optical fiber cable.
5. A reactor using Vis-TiO₂ film showed highly efficient on the photocatalytic treatment of landfill leachate.
6. Treatment of landfill leachate by UV-TiO₂ film was evaluated using *Daphnia magna* bioassay. The results showed that the photocatalytic treatment, which was capable of degradation of NH₃, reduced ecotoxicity of landfill leachate.
7. The photocatalytic degradation of bisphenol A, PFOS, and PFOA in water using UV-TiO₂ /silica gel has been investigated. Bisphenol A was completely decomposed within 12 min of the photocatalytic treatment. No degradation of PFOS and PFOA was observed after 90 min of the photocatalytic treatment.
8. The photocatalytic degradation of 1,4-dioxane in water using Vis-TiO₂ under LED light (415 nm) was investigated. About 10 % of 1,4-dioxane was decomposed within 28days of the photocatalytic treatment.
9. Rice and sweet potato plants were confirmed to be grown normally with landfill leachate diluted 1/4 times and would be candidates for fixing CO₂ and producing biomass in landfill areas. Tree species such as oleander were also candidates for planting in landfill areas to purify landfill leachate.

• Keywords ; Visible light-responsive titanium dioxide photocatalyst; landfill leachate;