

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：11201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820391

研究課題名(和文) ワイン製造工程から発生する残渣を有効利用した促進酸化処理技術の開発

研究課題名(英文) Advanced oxidation processes by utilizing organic acid included in winery waste

研究代表者

晴山 渉 (HAREYAMA, Wataru)

岩手大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：00451493

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)： 難分解性有機化合物の分解にはフェントン法や過硫酸法等の促進酸化法がよく用いられているが、有機酸が存在することにより有機化合物の分解を効率化できる反応がある。しかし、有機酸試薬はコストが高い。

そこで、ワイン製造工程から発生するワイン残渣に含まれる有機酸を利用した促進酸化法による有機塩素化合物の分解法を検討した。その結果、第二鉄イオンの光反応による有機塩素化合物の分解および第一鉄を触媒とした過硫酸法による有機塩素化合物の分解において、ワイン残渣を添加し、ワイン残渣に含まれる酒石酸を供給することにより、有機塩素化合物の分解が促進されることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)： It is well-known that persistent organic pollutants are degraded with advanced oxidation processes such as Fenton process and persulfate process. In some processes, organic compounds degradation rate increase in the presence of organic acid. However, in these processes, organic acids in chemical grade are very expensive.

I studied advanced oxidation processes by utilizing organic acids included in winery waste. In this study, I showed chlorinated organic compounds degradation rates with photoreaction process of ferric complexes and iron activated persulfate process increase in presence of tartaric acid included in winery waste.

研究分野：工学

キーワード：地層汚染修復 地下水・土壌汚染 環境浄化 廃棄物利用 促進酸化法

1. 研究開始当初の背景

ワインは、世界的に生産され、飲用されている。ワイン用のブドウは、世界で約 600 万トン生産されている。また、ブドウからワインを製造する際に、原料のブドウの 20~30% は、廃棄物が発生する。ワインの製造工程から発生する廃棄物を様々なものがあるが、これらの廃棄物(特に澱、搾り滓)には、有機酸が多く含まれていることが分かっている。しかし、これらの廃棄物は有効に利用されていない状態にある。

一方、難分解性有機化合物等の汚染物質を分解処理する手法のひとつに促進酸化法がある。促進酸化法とは、反応性の高いラジカル種($\text{HO}\cdot$ 、 $\text{SO}_4\cdot^-$ 、 $\text{O}_2\cdot^-$ 等)を生成することによって汚染物質を酸化分解する方法である。この手法は、微生物処理等と比較するとコストは高いが、多くの有機系汚染物質に対する分解速度が非常に大きいため、廃水処理、土壤汚染の浄化技術等に多く用いられている。これらの技術の中には、有機酸が存在することにより、分解反応を効率化できるものが複数存在する。

Fe(III) による光反応法では、有機酸が存在することにより Fe(III) 鉄錯体を形成することにより光吸収波長の拡大、吸光度の増加、量子収率の向上、適用 pH 領域の拡大などのメリットがあることが知られている。

Fe(II) を触媒とする過硫酸法では、有機酸が共存することにより、汚染物質の分解速度が向上することが知られている。

以上のことから、これらの促進酸化法に対して有機酸を添加するメリットはあるが、有機酸試薬を環境浄化試薬に利用するには、コストが高い。

2. 研究の目的

前述のとおり鉄を用いた光分解反応と過硫酸法において、有機酸が存在することにより、分解反応の活性化、反応する pH 領域の拡大などの利点が生じる。しかし、有機酸の試薬はコストが高いため、その利用が制限されている。これまで筆者らは、同様のブドウ加工品の廃棄物であるヤマブドウ果汁残渣に含まれる酒石酸を用いることで、鉄を用いた光反応により有機塩素化合物の分解が進行することが分かっている。

そこで、本研究では、世界的に大量に発生するワイン残渣中に含まれる有機酸を促進酸化法に有効利用し、新たな有害汚染物の処理方法を確立することを目的とし、実験を行った。実験は、 Fe(III) による光分解反応および Fe(II) による過流硫酸法にワイン残渣を添加することにより、有機塩素化合物の分解実験を行い、分解反応の有無、分解反応条件の検討、分解メカニズムの検証を行った。

3. 研究の方法

(1) ワイン残渣は、岩手県内のワイン製造工場から、赤ワインと白ワインの製造時における醸造タンク内の澱を頂き実験に用いた。澱は、乾燥後に乳鉢により粉末とし、冷凍保存したものを実験に用いた。ワイン残渣の組成分析としては、X線回折分析を行った。また、蒸留水を用いたワイン残渣成分の水への溶出試験を行い、溶出液中に含まれる有機酸濃度、無機イオン濃度の測定を行った。

(2) 第二鉄の光反応を用いた実験手順

Fe(III) の光反応による実験手順は、以下のとおりである。容量 30 mL のバイアル瓶に pH を調整した蒸留水 15 mL、所定量のワイン残渣を量りとった。ここに所定濃度となるように有機塩素化合物を添加し、テフロンライナー付きのゴム栓とキャップにより密封した。これを試料とした。この試料を 25°C の恒温器内で約 90 min 攪拌し、FID 検出器付のガスクロマトグラフ(GC-FID)を用いて初期有機塩素化合物濃度を測定した。初期濃度を測定した試料に所定濃度の硫酸第二鉄水溶液をマイクロシリンジでゴム栓を通じて添加し、ブラックライトランプ照射下の恒温器内で攪拌した。この試料を所定時間にサンプリングを行い、有機塩素化合物濃度を測定した。また、水溶液中の有機酸の分析には、UVvis 検出器付きの液体クロマトグラフを用いた。有機酸の液体クロマトグラフによる分析は、有機酸を選択的に分析するために BTB 溶液を反応溶液としたポストカラム法を用いた。また、塩化物イオン濃度の測定にはイオンクロマトグラフで測定した。

(3) 過硫酸法による実験手順

過硫酸法による実験手順は以下のとおりである。所定量のワイン残渣を、容量 30 mL のバイアル瓶に量りとった。所定濃度の過硫酸ナトリウムを蒸留水に溶かし、塩酸と水酸化ナトリウムで所定 pH に調整後、メスフラスコで定容した。この水溶液をバイアル瓶にホールピペットで 15 mL 採取した。これに所定濃度となるように有機塩素化合物を添加し、テフロンライナー付きのゴム栓とキャップにより密封した。これを試料とした。この試料を 25°C の恒温器内で往復式の振盪器により、約 90 分間攪拌した後、GC-FID を用いて初期有機塩素濃度を測定した。初期濃度を測定した試料に、所定量の硫酸第一鉄水溶液をマイクロシリンジでゴム栓を通じて添加した。これを反応開始時刻とした。試料を再び恒温器内で攪拌し、所定時間ごとに、有機塩素化合物濃度を測定することで実験を行った。分析装置については、光分解実験と同様の実験装置を用いた。

4. 研究成果

(1) ワイン残渣の組成について

X線回折分析を行った結果、ワイン残渣中

には、有機酸が主に酒石酸水素ナトリウムとして酒石酸が存在していた。蒸留水 15 mL に対してワイン残渣 10 mg の添加し酒石酸を水中に溶出させると、赤ワイン残渣、白ワイン残渣が共に約 200 mg/L の酒石酸が溶出した。また、さらにワイン残渣の添加量を増加させると、酒石酸濃度は増加し、最大約 4000 mg/L の酒石酸を水中に溶出できることが分かった。

(2) ワイン残渣を用いた酒石酸鉄錯体による有機塩素化合物の光分解

赤ワイン残渣と白ワイン残渣を酒石酸の供給源として用いて、酒石酸鉄錯体による有機塩素化合物の光分解が可能か検討するために、赤ワイン残渣と白ワイン残渣を 15 mL の水溶液中 15 mg 添加し、初期濃度 100 mg/L のトリクロロエチレン(TCE)の分解実験を行った。ワイン残渣を添加しておらず、酒石酸が存在しない条件では実験開始から約 2 時間で、初期 TCE 濃度の約 60% を分解した。一方、ワイン残渣を添加した条件では、赤ワイン残渣、白ワイン残渣のどちらを添加した条件においても実験開始から約 2 時間で、初期 TCE 濃度の約 80% 程度を分解していた。これは、酒石酸試薬を用いた場合には若干劣るものの、同等程度の分解速度であった。よって、赤ワイン残渣または白ワイン残渣から供給される酒石酸により酒石酸鉄錯体が生成したことで、TCE の光分解速度が大きくなったと考えられる。つまり、赤ワイン残渣、白ワイン残渣ともに、有機酸鉄錯体に光反応において酒石酸の供給源に用いることが可能である。また、本実験においてトリクロロエチレン分解後の塩化物イオン濃度を測定したが、トリクロロエチレン中の塩素はほぼ全て、水溶液中に塩化物イオンとして存在していたことから、分解生成物として、他の有機塩素化合物が生成していないことが分かった。

さらに、同様の分解実験を他の有機塩素化合物においても行った。分解実験を行った有機塩素化合物は、クロロメタン類(ジクロロエチレン、クロロホルム、四塩化炭素)、クロロエタン類(1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン)、クロロエチレン類(cis-1,2-ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン)である。今回実験を行った有機塩素化合物のうち、本光分解法で分解できた物質は、四塩化炭素、1,1,2-トリクロロエタン、全てのクロロエチレン類であった。

(3) ワイン残渣も用いた過硫酸法による有機塩素化合物の酸化分解

ワイン残渣に含有する酒石酸を有機酸の供給源として、過硫酸の分解促進が可能か検討するために、赤ワイン残渣、白ワイン残渣を用いた TCE の分解実験を行った。実験条件は、ワイン残渣の添加量 13 mg/15 mL をとして、その他の物質の濃度をモル比で $S_2O_8^{2-}/Fe(II)/TCE = 20/5/1$ とした。赤ワイン

残渣と白ワインを用いた条件では、実験開始 10 min で初期 TCE 濃度の約 90% を分解していた。この分解速度は、酒石酸試薬を用いた場合とほぼ同じ分解速度であった。このことから、ワイン残渣を酒石酸の供給源として用いることは、酒石酸試薬を供給する場合と同等の TCE 分解促進効果があることが分かった。また、TCE の光分解実験を行った場合と同様に塩化物イオン濃度を測定した結果、光分解と同様に TCE 中の塩素は、TCE 分解後に水溶液中に塩化物イオンとして存在した。

さらに、過硫酸法による実験においても、クロロメタン類(ジクロロエチレン、クロロホルム、四塩化炭素)、クロロエタン類(1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン)、クロロエチレン類(cis-1, 2-ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン)の分解実験を行った。その結果、クロロエチレン類においては、0.61 mmol/L のクロロエチレン類を塩素数の違いによらず、反応時間 20 min で約 80% 以上分解が可能であった。しかし、クロロエタン類、クロロメタン類については反応時間 24h においても、著しい濃度減少が確認できなかった。よって本手法は、クロロエチレン類の分解に有効であることが確認された。

(4) ワイン残渣を用いた光分解反応条件

ワイン残渣による有機塩素化合物の光分解反応における反応条件を検討するために、有機塩素化合物に TCE、ワイン残渣に赤ワイン残渣を用いて、様々な条件で TCE の分解実験を行った。

まず、赤ワイン残渣添加量を 5 mg/15mL(酒石酸濃度:120 mg/L)、15 mg/mL(酒石酸濃度:330 mg/L)、30 mg/15mL(酒石酸濃度:700 mg/L)添加した 3 条件で TCE の光分解実験を行った。その結果、赤ワイン残渣を 5 mg/15mL、15 mg/15mL 添加した条件の場合は反応時間 3 時間で初期 TCE 濃度の約 85% を分解したが、赤ワイン残渣を 30 mg/15mL 添加した条件では反応時間 3 h で初期 TCE 濃度の約 40% しか分解しておらず、TCE 分解速度が小さかった。このことから過剰な赤ワイン残渣の添加は光分解を妨げていることが分かった。また、赤ワイン残渣が 30 mg/15mL と同等の酒石酸濃度である 700 mg/L を酒石酸試薬から作製して、同様の TCE 分解実験を行ったところ反応時間 3 時間で初期 TCE 濃度の約 95% を分解しており、同濃度の酒石酸試薬では、TCE 光分解反応への阻害は見られなかった。よって、赤ワイン残渣を過剰に添加した場合の TCE 分解の阻害は、赤ワイン残渣に含まれる酒石酸以外の有機物が原因であると考えられる。

次に初期 Fe(III)濃度を変化させ TCE の光分解実験を行った。赤ワイン残渣 15 mg/15mL に対して、Fe(III)が 21~84 mg/L のとき最も TCE 分解速度が大きかった。

また、初期 pH を変化させ行った TCE の光分解実験では、赤ワイン残渣 15 mg/15mL の条件で、pH = 3.0 のとき最も TCE 分解速度が大きく、pH = 2~5 の範囲で TCE を分解した。これは、酒石酸鉄錯体の生成範囲と一致した。よって、TCE の分解反応メカニズムとしては、酒石酸鉄錯体が形成し、その光反応により反応が進行していると考えられる。

以上の結果から、赤ワイン残渣 15 mg/15mL、初期 pH 3.0、Fe(III) = 21 mg/L の条件により、最も効率良く光反応が進行することを確認した。

(5)酒石酸を用いた過硫酸法による反応条件

過硫酸法による TCE の分解において、赤ワイン残渣を用いた条件と酒石酸試薬を用いた条件では、その分解速度が同じであることが分かっていることから、酒石酸試薬を用いて反応条件の検討を行った。

まず、酒石酸濃度の影響を調べるために、酒石酸濃度を、酒石酸/過硫酸/Fe(II)/TCE のモル比を 0/20/5/1、0.2/20/5/1、1/20/5/1、2/20/5/1、10/20/5/1、50/20/5/1 と変化させて実験を行った。その結果、酒石酸/過硫酸/Fe(II)/TCE = 1~50/20/5/1 の条件において、反応時間 20min で TCE を完全に分解していた。最も分解速度が大きい条件は、酒石酸/過硫酸/Fe(II)/TCE = 2~5/20/5/1 であった。

次に、第一鉄濃度と過硫酸濃度の影響について検討した。第一鉄イオン濃度の影響を調べる実験では、第一鉄濃度を Fe(II)/過硫酸/酒石酸/TCE のモル比を 0~20/20/2/1 に変化させ実験を行った。その結果、第一鉄濃度の増加により TCE の分解速度は増加したが、Fe(II)/過硫酸/酒石酸/TCE = 5/20/2/1 以上の第一鉄濃度において、分解速度がほぼ一定となった。過硫酸濃度の影響を調べる実験では、過硫酸濃度を過硫酸/Fe(II)/酒石酸/TCE のモル比を 0~40/5/2/1 として実験を行った。その結果、過硫酸/Fe(II)/酒石酸/TCE = 20/40/5/2/1 以上の条件において、TCE の分解速度が大きく変化しなかった。

さらに、pH の影響を調べる目的で、初期 pH を変化させ TCE の分解実験を行った。初期 pH が 2~11 の条件において、TCE の分解速度はほとんど変化しなかった。ただし、これらの条件における TCE 分解後の pH は、どの条件においても pH2 程度であり、著しく減少していた。

以上の結果から、酒石酸試薬を用いた過硫酸による TCE 分解の最適な条件は、モル比で過硫酸/Fe(II)/酒石酸/TCE = 20/5/2/1、pH11 以下で効率良く反応が進行すると考えられる。また、これらの条件から、過硫酸法を用いた TCE の分解メカニズムを検討すると、第一鉄が酒石酸鉄錯体を形成しない条件においても TCE の分解促進は起こっているため、第二鉄イオンが TCE の分解反応に関与する新たなメカニズムが存在することが

本研究より示唆された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 6 件)

①三橋 実季、晴山 渉、中澤 廣、Fe(III)を用いた有機塩素化合物の光分解に及ぼす酒石酸含有廃棄物添加の影響、平成 28 年度資源・素材学会春季大会、2016.03.28-30、東京大学(東京都)

②大里 直己、晴山 渉、中澤 廣、過硫酸法による種々の VOC 分解に及ぼすワイン醸造廃棄物添加の影響、資源・素材 2015(松山)、2015.09.08-10、愛媛大学(愛媛県)

③三橋 実季、晴山 渉、中澤 廣、ワイン残渣中の酒石酸と鉄イオンを用いた太陽光による VOC 分解処理技術の開発、第 21 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会、2015.06.18-19、九州大学(福岡県)

④大里 直己、晴山 渉、中澤 廣、廃棄物由来の酒石酸を用いた過硫酸法による VOC 分解技術の開発、第 21 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会、2015.06.18-19、九州大学(福岡県)

⑤晴山 渉、大里 直己、三橋 実季、中澤 廣、廃棄物中に含有する有機酸を有効利用した環境浄化技術の開発、平成 27 年度資源・素材学会春季大会、2015.03.27-29、千葉工業大学(千葉県)

⑥大里 直己、晴山 渉、中澤 廣、酒石酸を用いた過硫酸法の VOC 分解促進～廃棄物を有効利用した浄化法の開発、資源・素材 2014(熊本)、2014.09.15-17、熊本大学(熊本県)

6. 研究組織

(1)研究代表者

晴山 渉 (HAREYAMA, Wataru)

岩手大学・工学研究科・助教

研究者番号：00451493