

## I-2-2 CO<sub>2</sub>固定と循環型社会形成のための土木分野における間伐材利用技術の開発(2)

研究予算：運営費交付金（一般勘定）

研究期間：平 14～平 17

担当チーム：新材料チーム

研究担当者：西崎 到、新田弘之

### 【要旨】

森林を育成し CO<sub>2</sub> 固定機能を高めるとともに、防災・水涵養機能を持続させるためには、間伐などによる森林の管理が不可欠である。しかし、輸入木材との価格競争力の弱さや林業従事者の高齢化、間伐材の用途があまりないことなどから、これらの管理が適正に行われていないのが現状である。

そこで本研究では、土木分野における新たな間伐材用途の開拓を目的とし、間伐材を原料とした特殊炭化木材（ウッドセラミックス）による有機系汚染土壌の浄化技術の開発を行った。その結果、表面に光触媒を担持させたウッドセラミックスを用いることにより、様々な有機系有害物質の分解が可能であることが明らかになり、特に土壌に吸着されにくい環境ホルモン系の物質などの浄化手法として有効であることが明らかとなった。

キーワード：CO<sub>2</sub>固定、間伐材利用、ウッドセラミックス、ウッドセラミックス、土壌汚染、有機系有害物質

### 1. はじめに

森林を育成し CO<sub>2</sub> 固定機能を高めるとともに、防災・水涵養機能を持続させるためには、間伐などによる森林の管理が不可欠である。しかし、輸入木材との価格競争力の弱さや林業従事者の高齢化、間伐材の用途があまりないことなどから、これらの管理が適正に行われていないのが現状である。このような背景から、土木分野においても間伐材の利用法を開発し、間伐材を消費することによる、森林育成、CO<sub>2</sub> 固定機能の向上への一助となることが求められている。

一方、我が国で開発されたウッドセラミックスは、木質材料に樹脂を含浸させてから炭化させることによって、高い強度を持たせるとともに、活性炭のような吸着性能も有する特異な素材である。このウッドセラミックスの原料となる木質材料には、様々なものが適用でき、間伐材や廃木材なども適用可能である。

そこで本研究では、土木分野における新たな間伐材用途の開拓を目的とし、間伐材を原料とした特殊炭化木材（ウッドセラミックス）による有機系汚染土壌の浄化技術の開発を行った。

### 2. ウッドセラミックスの製造

研究に用いたウッドセラミックスは、木材から製造したウッドセラミックス素材の表面に酸化チタン（TiO<sub>2</sub>）を被覆したものとした。球状および板状のウッドセラミックスを写真-1 に示す。製造方法は以下の通りである。

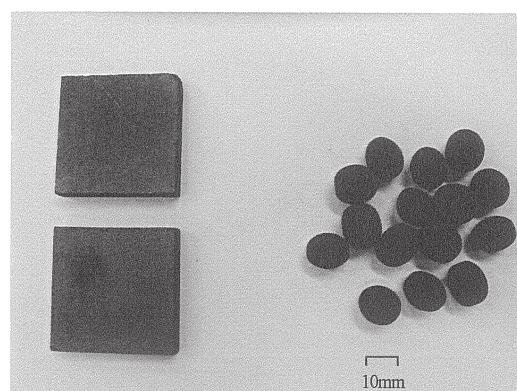
#### 2.1 ウッドセラミックス素材の製造方法

ウッドセラミックス素材の製造手順は以下の通りである。

- ① 針葉樹を原料とした中質繊維板（MDF 板）を必要形状に成形（球状、板状）
- ② 真空下でフェノール樹脂含浸（1 時間）
- ③ 70℃で乾燥（12 時間）した後、130℃で硬化（2 時間）
- ④ 真空炭化炉において 800℃で炭化（4 時間）

#### 2.2 酸化チタンの被覆方法

本研究では、有機系有害物を分解する能力を付与させるために、上記の方法で製造したウッドセラミックス素材を光触媒能力を持つ酸化チタン（TiO<sub>2</sub>）で被覆した。酸化チタンの被覆は以下の手順によった。



(a)板状

(b)球状

写真-1 TiO<sub>2</sub>を被覆したウッドセラミックス

- ① 酸化チタンゾルにウッドセラミックスを浸漬
- ② 空气中で常温乾燥（12時間）
- ③ 200℃で真空焼成

### 3. 有害物質の除去能力試験

TiO<sub>2</sub>を被覆したウッドセラミックスの有害物質除去能力を試験により調査した。

#### (1) 対象物質

対象とした物質を表-1に示す。

表-1 対象物質

分類	物質名
VOC系	トリクロロエチレン
農薬系	チオベンカルブ
環境ホルモン系	ノニルフェノール
有害物質系	PCB

#### (2) 試験方法

除去試験は、図-1に示すように、各種の溶液の入ったビーカー内に球状のウッドセラミックスを入れ、ブラックライトで紫外線を照射して行った。1, 3, 5日後に溶液の一部を取り出し対象物質の濃度を測定した。試験条件は、表-2の通りとした。また、対象物質の溶解方法、濃度は表-3の通りとした。対象物質は水に溶解しにくいいため、最初に水溶性の有機溶媒に溶解させた後、水と混合している。従って、水溶液には、対象物質以外に、溶媒として用いた溶剤が溶解している。試験は、ウッドセラミックスを入れて紫外線照射を行ったもののほかに、比較用としてウッドセラミックスを入れずに紫外線を照射したものも行った。

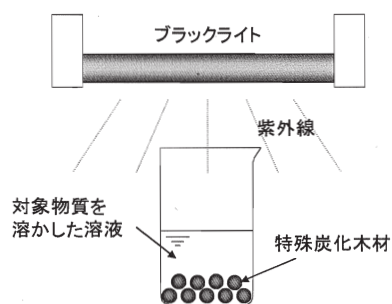


図-1 分解実験の概要

#### (3) 試験結果

除去試験の結果を図-2~5に示す。それぞれの除去性能の概要は以下の通りである。

表-2 実験条件

項目	条件	備考
溶液量	900ml	
ウッドセラミックス	球状 140g (198個)	ウッドセラミックス①使用*
容器	1ℓトールビーカー	
ブラックライト強度	1mW/cm <sup>2</sup>	ウッドセラミックス表面の強度 波長ピーク 352nm
室内温度	20℃	他の光源がない暗状態
照射時間	連続	3日~5日

\*TiO<sub>2</sub>被覆量の違うウッドセラミックス①(被覆普通)と②(被覆多)あり

表-3 調整方法と初期濃度

項目	初期濃度 (mg/l)	調整方法
トリクロロエチレン	0.28	メタノールに溶解後、蒸留水に溶解。(メタノール0.045mlも溶解)
チオベンカルブ	0.14	アセトンに溶解後、河川水に溶解。(アセトン1.8mlも溶解)
ノニルフェノール	0.1	アセトンに溶解後、河川水に溶解。(アセトン1.1mlも溶解)
PCB	0.07	アセトンに溶解後、蒸留水に溶解。(アセトン1.1mlも溶解)

#### a) トリクロロエチレン

図-2より、トリクロロエチレンは3日で溶液中から検出されなくなった。紫外線の場合と比べて、明らかに濃度が低く、ウッドセラミックスによる除去効果が見られた。

#### b) チオベンカルブ

図-3より、チオベンカルブは3日で10分の1以下の濃度となった。紫外線の場合と比べて、明らかに濃度が低く、ウッドセラミックスによる除去効果が見られた。

#### c) ノニルフェノール

図-4より、ノニルフェノールは1日で検出されなくなった。紫外線の場合でも、1日で10分の1程度の濃度になっており、ウッドセラミックスの効果が明確では無かった。

#### d) PCB

図-5より、PCBは3日でおおよそ10分の1、5日ではさらに濃度が低下した。紫外線の場合と比べて濃度が低く、ウッドセラミックスの除去効果が見られた。

以上より、TiO<sub>2</sub>を被覆したウッドセラミックスには有害物質をある程度除去する能力があることが分かった。これは、TiO<sub>2</sub>を被覆したウッドセラミックスには、吸着能力と分解能力があるため、これらの両方、あるいはどちらかの作用により、有害物を除去したものと考えられた。

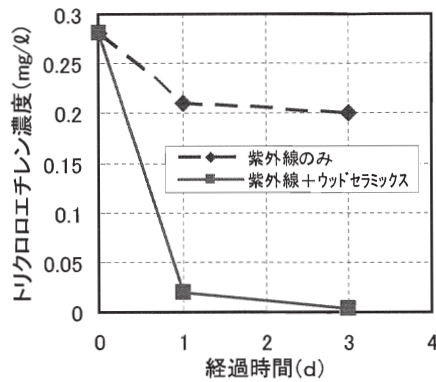


図-2 溶液中のトリクロロエチレンの濃度変化

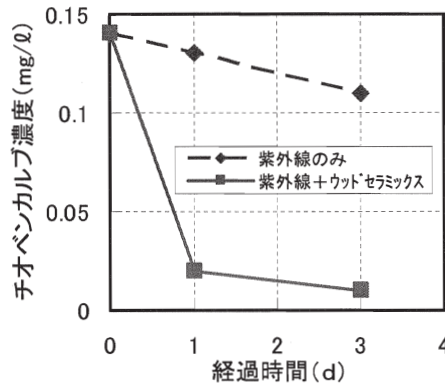


図-3 溶液中のチオベンカルブの濃度変化

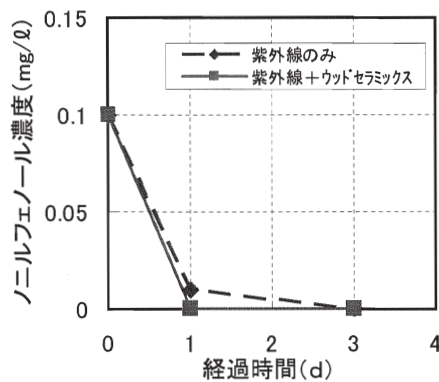


図-4 溶液中のノニルフェノールの濃度変化

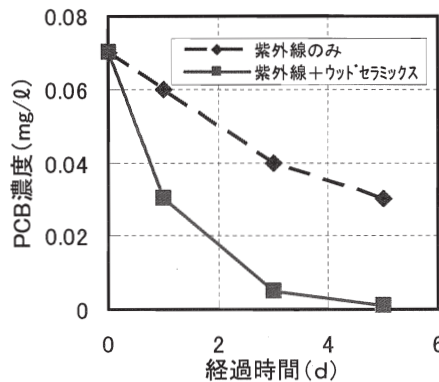


図-5 溶液中のPCBの濃度変化

#### 4. PCB 汚染土の処理に関する検討

3. の検討により、TiO<sub>2</sub>を被覆したウッドセラミックスには PCB の除去が期待できることが分かったので、PCB 汚染土の処理について検討を行った。

##### 4.1 PCB 溶液の分解実験

まず基礎実験として、土を用いず、PCB の溶解した水を用いて、分解実験を行った。条件は表-4 の通りとし、ウッドセラミックスは TiO<sub>2</sub>を被覆したもの、しないものの2種類用意し、また粉末状の TiO<sub>2</sub>のみのものも追加した。試験時間到達後に水溶液は濃度測定、ウッドセラミックスは、破碎し溶媒抽出した後に濃度測定した。

表-4 実験条件と水準

PCB 初期量	PCB2.2mg を水に溶解させ 900ml とした
紫外線 (UV) 照射	2水準：(a)照射あり、(b)照射なし
試験時間	7日間
投入材料	4水準：(a)投入材料なし、(b)ウッドセラミックス (TiO <sub>2</sub> なし)、(c)ウッドセラミックス (TiO <sub>2</sub> 被覆)、(d)TiO <sub>2</sub> のみ

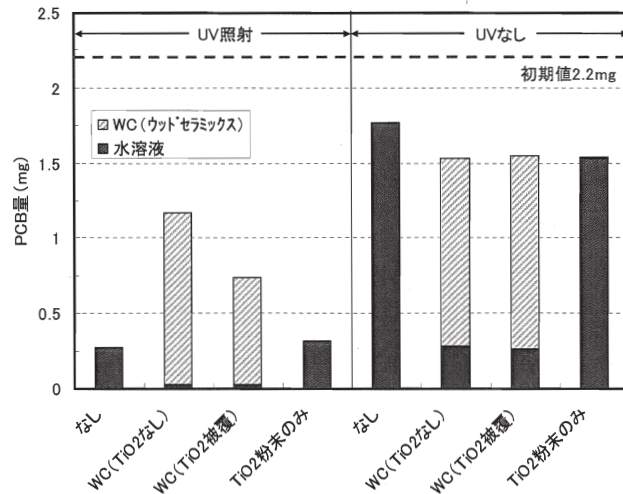


図-6 溶液中の PCB の分解実験 (7日後の PCB 量)

結果を図-6 に示す。UV を照射しない場合では、ウッドセラミックスの TiO<sub>2</sub>被覆の有無にかかわらず水溶液中の PCB 量は変わらず、多くがウッドセラミックスに吸着されている。これにより、ウッドセラミックスの TiO<sub>2</sub>被覆の有無で吸着能力があまり変わらないことがわかる。なお、UV の照射もウッドセラミックスの投入もないものでも PCB が約 0.4mg 減少しているが、これは容器の壁面などに吸着された分と考えられる。

UV を照射した場合は、ウッドセラミックスを投入しない場合でも PCB の減少が見られるが、ウッドセラミックスを投入した場合は水溶液中にはほとんど PCB が見られない状態になった。TiO<sub>2</sub>の被覆の有無によってウツ



ドセラミックス内の PCB 量が変わっているが、これは TiO<sub>2</sub> による PCB の分解によるものだと考えられた。なお、TiO<sub>2</sub> 粉末を投入した場合となにも投入しない場合で PCB 量あまり変わらなかったのは、TiO<sub>2</sub> により溶液が白濁したため、UV が溶液の内部まで到達せず、光触媒反応があまりなかったためと考えられた。

以上より、ウッドセラミックスを投入することで、ウッドセラミックスに PCB が吸着され、また酸化チタンを被覆することで、吸着した PCB の一部を分解することが分かった。

#### 4.2 砂質土系 PCB 汚染土の浄化基礎実験

溶液のみの実験で、PCB の除去効果が認められたため、つづいて砂を用いて、砂質土系 PCB 汚染土の浄化実験を行った。実験条件は、表-4 と同じとした。また、分析も 4.1 と同様に行い、砂は溶媒抽出後に濃度測定を行った。

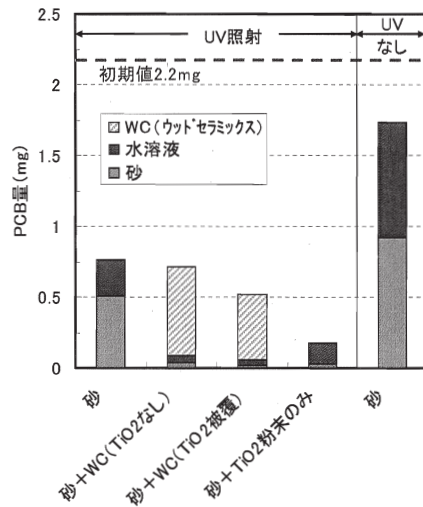


図-7 砂における PCB 除去実験

結果を図-7 に示す。まず、UV なしで砂と PCB のみの場合をみると、PCB の約半分は砂に吸着しているのがわかる。これに UV を照射すると、初期の PCB 量の 3 分の 1 程度に減少した。さらにウッドセラミックスを加えると、PCB の大部分はウッドセラミックスに吸着され、砂+水溶液の中に残った PCB は初期の値の 5% 程度まで減少した。ウッドセラミックスに TiO<sub>2</sub> を被覆したものは、被覆しないものと比べてウッドセラミックスに残留する PCB の量が減少している。

従って、PCB に汚染された砂の場合、ウッドセラミックスと水と混合し、UV を照射することにより、PCB が 95% 程度除去できることが分かった。

#### 4.3 黒土系 PCB 汚染土の浄化基礎実験

黒土を用いて、黒土系 PCB 汚染土の浄化実験を行った。実験条件は、表-4 と同じとした。また分析も 4.1 と同様

に行い、土は溶媒抽出後に濃度測定を行った。

結果を図-8 に示す。まず、UV なしで黒土と PCB のみの場合を見ると、ほとんどの PCB は黒土に吸着され、溶液中にはわずかな量しか溶出していない。これに UV を当てた場合も PCB 量は減少しているが、黒土に多くが残留したままとなっている。さらにウッドセラミックスを加えると、PCB 量は何もしない場合と比べて半分程度になっているが、まだ多くの PCB が黒土中に残留する結果となった。TiO<sub>2</sub> の被覆した場合としない場合では、際違った違いが見られず、TiO<sub>2</sub> 粉末のみの場合も特に大きな違いは見られなかった。

従って、黒土系の PCB 汚染土の場合、土の PCB 吸着力が強く、ウッドセラミックスを投入してもウッドセラミックス側へ PCB があまり移動せず、PCB 汚染土の処理はあまり期待できないものと考えられた。

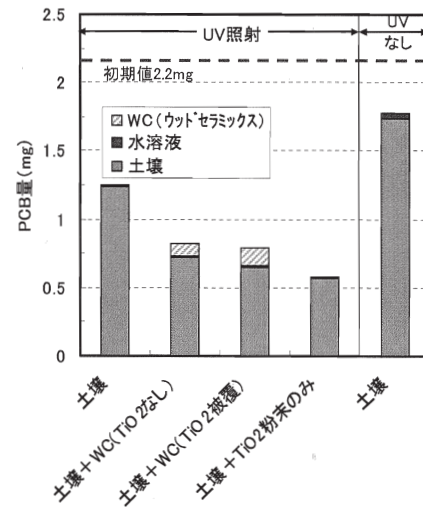


図-8 黒土における PCB 除去実験

### 5. 環境ホルモン等の分解実験

有機高分子系材料（プラスチック）を使用した地盤材料の中には環境ホルモンとして疑われる物質を含有するものがあり、「建設資材の環境安全性に関する研究（平成 14～17 年度、新材料チーム）」においても、地盤材料からの環境ホルモンとして疑われる物質の溶出を確認している。さらに、環境ホルモンとして疑われる物質について、土壌への吸着性を調査した結果、土壌への吸着性が低く、地下水などへの影響が懸念されるものがあつた。これらの物質については、流出水を取り出し、適性に処理する技術が必要となる可能性があるため、流出水を処理する方法として、ウッドセラミックスを使用した方法の可能性について検討した。

これまでの調査で、土壌に吸着されずに流出する可能

性が見られた、ノニルフェノールおよびフタル酸ジ-*n*-ブチルを用いて分解実験を行った。また、流出水には腐葉土等から溶出するフミン質（直鎖炭化水素と多環芳香族化合物の分子量数千から1万程度の難分解性高分子化合物）も同時に含まれることがあり、このフミン質は浄水処理においてトリハロメタンの原因物質の一つともされていることから、フミン質の一種であるフミン酸についても合わせて分解実験を行った。

実験条件を表-5に示す。また、試料の調整方法と初期濃度を表-6に示す。なお、分析は、同じ条件のものを4セット用意し、所定の反応時間経過後に溶液を取り出し、濃度を測定した。7日後の物質量は、溶液の濃度を測定するとともに、ウッドセラミックスを細かく破碎し、溶媒抽出し、濃度を測定して求めた。

表-5 実験条件と水準

項目	条件	水準
溶液量	800ml	
ウッドセラミックス	球状 60g	(a)ウッドセラミックス①(被覆普通)、(b)ウッドセラミックス②(被覆多)、(c)溶液のみ
容器	φ170mm シヤレ	
UV照射		(a)UVあり、(b)UVなし
ブラックライト強度	1mW/cm <sup>2</sup>	ウッドセラミックス表面の強度 波長ピーク 352nm シヤレ底面から照射
室内温度	20℃	他の光源がない暗状態
照射時間	連続	0、1時間、5時間、3日、7日

表-6 調整方法と初期濃度

項目	初期濃度 (mg/l)	調整方法
ノニルフェノール	0.25	アセトンに溶解後、蒸留水に溶解。(アセトン0.32mlも溶解)
フタル酸ジ- <i>n</i> -ブチル	0.65	アセトンに溶解後、河水水に溶解。(アセトン0.052mlも溶解)
フミン酸	16	1N-NaOH 溶液で試薬フミン酸を溶解後、所定濃度に調整。

### 5.1 ノニルフェノールの分解

ノニルフェノールの濃度変化を図-9に示す。3.の検討と同様に、液中濃度は速やかに減少した。図-4でも示した通り、紫外線だけでも分解は比較的早く、ウッドセラミックスを用いることでさらに早くなる傾向が見られた。

7日後にウッドセラミックス中に残存しているノニルフェノールの量を測定した結果を図-10に示す。ウッドセラミックス中に僅かに残留が認められるが、ノニルフェノールのほとんど全ては分解されものと考えられる。

従って、ノニルフェノールはUVだけでも分解するが、ウッドセラミックスを用いることによってより効果的に分解処理できるものと考えられた。

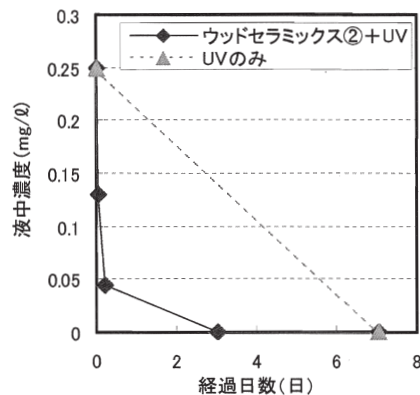


図-9 ノニルフェノール濃度の変化

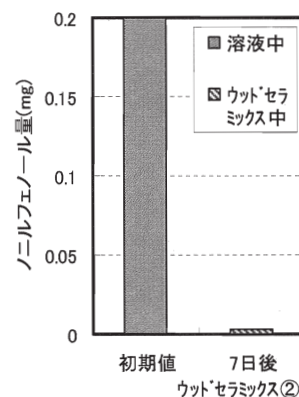


図-10 ノニルフェノール残量

### 5.2 フタル酸ジ-*n*-ブチルの分解

フタル酸ジ-*n*-ブチルの濃度変化を図-11に示す。ウッドセラミックスには吸着効果もあるため、UVを照射しないで吸着のみの効果も測定した。ウッドセラミックスを使用しUVを照射した場合、フタル酸ジ-*n*-ブチルは3日程度で液中から消失した。吸着のみ、あるいはUVのみの場合でも減少したが、7日間では液中に残存する結果となった。

7日後にウッドセラミックスを取り出し、残存しているフタル酸ジ-*n*-ブチルの量を測定した結果を図-12に示す。ウッドセラミックスを使用しUVを照射したものは、ウッドセラミックス内に僅かに残留が認められるが、ほとんどは分解したものと考えられる。UVを照射しない場合では、3分の1程度はウッドセラミックス内に残留しており、分解はあまり行われなかったものと考えられた。

従って、TiO<sub>2</sub>を被覆したウッドセラミックスによりフタル酸ジ-*n*-ブチルを吸着と分解の両方の作用により、効果的に分解処理できるものと考えられた。

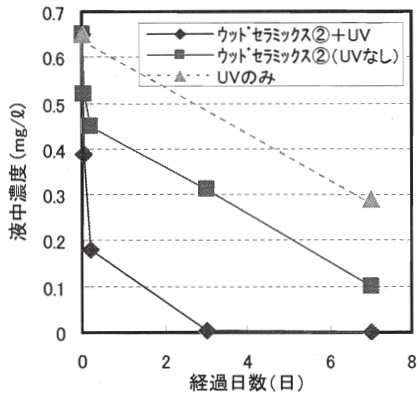


図-11 フタル酸ジ-n-ブチル濃度の変化

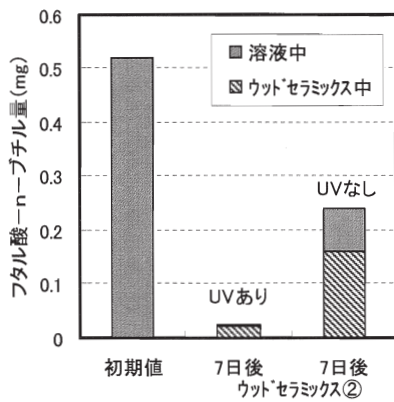


図-12 フタル酸ジ-n-ブチル残量

### 5.3 フミン酸の分解

フミン酸の分解実験では、フミン酸濃度 (図-13) だけでなく、化学的酸素要求量  $COD_{Mn}$  (図-14)、全有機炭素量 TOC (図-15) などの測定も行った。また、ウッドセラミックスは  $TiO_2$  被覆量が異なる2種類 (①、②) を用いた。

まず、図-13 から、フミン酸は比較的分解しにくく、7日経過しても液中に僅かに残留した。特に UV のみを照射した場合は、7日経過してもあまり減少しておらず、UV のみによる分解性は低いことがわかる。また、ウッドセラミックス①と②では、 $TiO_2$  被覆量が多い②の方がフミン酸の減少が早くなった。

$COD$  (図-14)、 $TOC$  (図-15) ともに減少し、特に  $COD$  はかなり減少した。これと比べて  $TOC$  は  $2mg/l$  程度までしか減少していない。これは、ウッドセラミックスによりフミン酸の中でも比較的分解されやすいものが分解され、難分解なものが残留したためと考えられた。フミン酸自体は7日後にほとんど分解されていることから、7日後に残留している有機物質は、分解されたフミン酸の中で難分解なものであると考えられた。

7日後にウッドセラミックスを取り出し、残留したフミン酸の量を測定した結果を図-16に示す。フミン酸はウッドセラミックス中にはほとんど残留しておらず、液中に残った分とあわせても95%程度が分解された。

従って、フミン酸は、分解するには時間を要するものの、 $TiO_2$  を被覆したウッドセラミックスによりある程度は分解することができ、 $TiO_2$  の被覆量が多いほど分解が早くなることがわかった。また、フミン酸はウッドセラミックスにより分解したが、分解した後もフミン酸以外の有機物として20%程度残留しており、完全に分解するのはかなり難しいことが分かった。

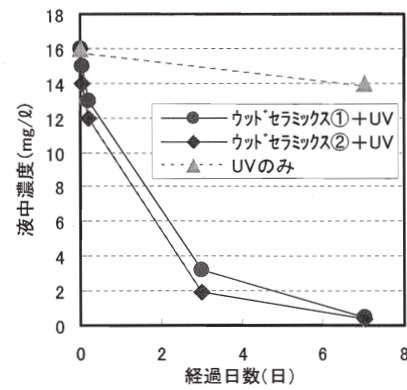


図-13 フミン酸濃度の変化

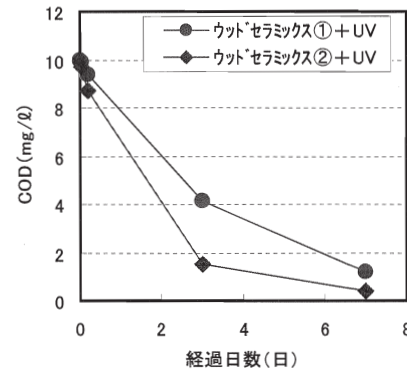


図-14  $COD_{Mn}$  の変化

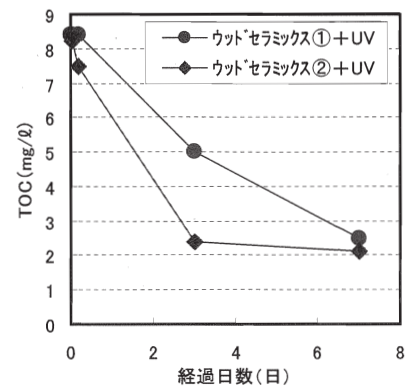


図-15 TOC の変化



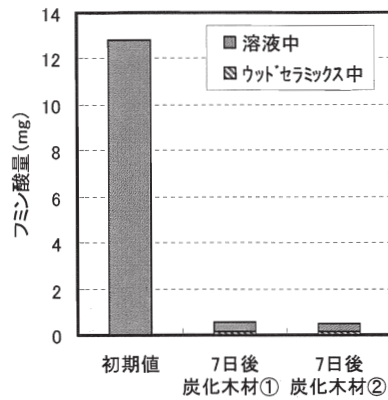


図-16 フミン酸残量

### 6. フミン酸の連続分解実験

5. の検討により、ウッドセラミックスにより、各種の有害有機物質が分解できることがわかった。このウッドセラミックスを有機物質の分解処理に用いることを想定した場合、流出水を連続的に処理する方法が有効と考えられる。そこで、図-17に示すような二重円筒型の反応装置を作製し連続分解実験を行った。本装置は、内側円筒の内側と外側円筒の外側の両方から紫外線を照射できる構造となっており、ウッドセラミックスが充填された外側円筒と内側円筒の間に対象溶液を通水するようにして使用する。

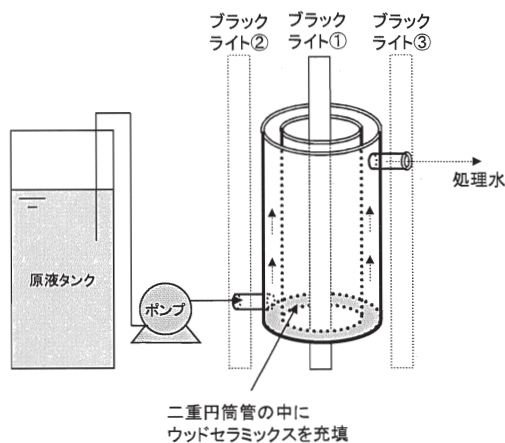


図-17 連続分解実験に用いた装置の概要

表-6 実験条件

項目	実験条件①	実験条件②
二重円筒内容積	2.30	
ウッドセラミックス量	1.10	
流量	5ml/min	2.5ml/min
ブラックライト	ブラックライト①, ②使用	ブラックライト①, ②, ③使用
フミン酸濃度	約 11mg/l	
ウッドセラミックス	3種類: (a) ウッドセラミックス① (TiO <sub>2</sub> 普通) (b) ウッドセラミックス② (TiO <sub>2</sub> 多) (c) ウッドセラミックス (TiO <sub>2</sub> なし)	

連続実験は、20～30 日程度連続で行った。実験条件を表-6 に示す。実験は、流量と紫外線量が異なる2つの条件で行い、一つの条件に対し3種類のウッドセラミックスを用いた。なお、使用したウッドセラミックスの形状は予備試験により、板状のものよりも球状のものの方がよい性能を示したため、本実験では全て球状のウッドセラミックスを使用した。

まず、流量を 5ml/min (滞留時間 4 時間) で行った結果を図-18, 19 に示す。ウッドセラミックス (TiO<sub>2</sub> なし) の場合は、3 日で原水濃度と処理水濃度がほとんど同じとなり、それ以後は全く処理をしていない状態となった。これに対し、TiO<sub>2</sub> を担持させたウッドセラミックスはいずれも長期に処理が行え、特に TiO<sub>2</sub> 量が多いウッドセラミックス②の処理能力が持続した。しかし、これらでは徐々に処理水濃度が高くなってきており、ある時点で処理が出来なくなる可能性が考えられた。特に TOC はその傾向が顕著であり、原水濃度の変動も大きい、徐々に処理水 TOC が上昇しており、処理能力が低下していることが分かる。

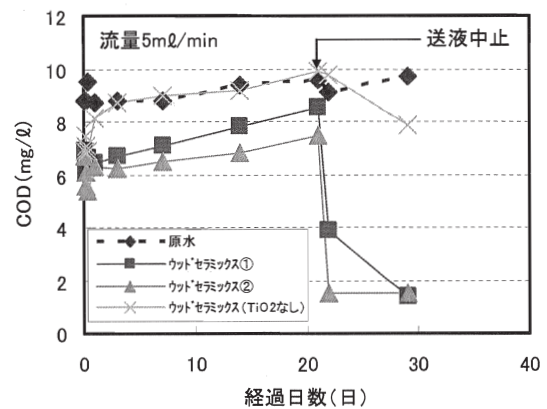


図-18 COD<sub>Mn</sub> の変化 (実験条件①)

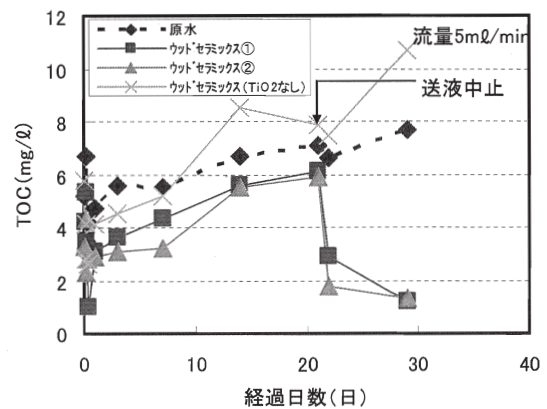


図-19 TOC の変化 (実験条件①)

続いて、流量を半分にして 2.5ml/min (滞留時間 8 時間) とした場合の結果を図-20, 21 に示す。COD の測定結果より、ウッドセラミックス (TiO<sub>2</sub> なし) ではやはりほとんど処理水濃度は低下しておらず、TiO<sub>2</sub> による分解が必要であることが分かる。TiO<sub>2</sub> が被覆されたウッドセラミックスでは、処理水の濃度がウッドセラミックス①では約 25% 低減し、ウッドセラミックス②では約 33% 低減する処理が行え、30 日間ほぼ一定の処理が行えた。TOC に関しては、変動が大きく、ウッドセラミックス①ではほとんど処理が出来ていない観測日もあったが、概ね 30% 低減する処理が行えた。ウッドセラミックス②では比較的安定した値が得られ、概ね 50% 低減する処理が行えた。

以上より、フミン酸を連続的に処理を行うことが可能であることが分かったが、流量 5ml/min で行った場合は、日数が経過するに従い処理能力が低下しており、処理能力を超える負荷を与えると持続的処理が行えなくなる可能性が示された。持続的に処理する場合は、能力に適した負荷の範囲内での条件設定が必要であることが分かった。

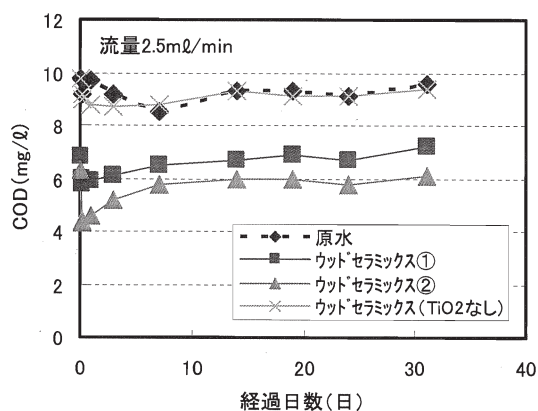


図-20 COD<sub>Mn</sub> の変化 (実験条件②)

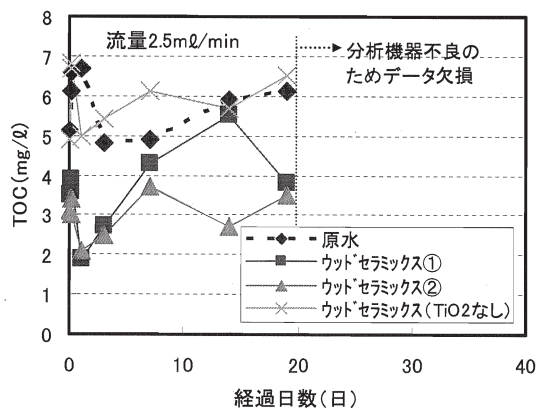


図-21 TOC の変化 (実験条件②)

## 7. まとめ

本課題では、間伐材から製造できるウッドセラミックスを用いて、汚染土壌の浄化技術の開発を目指した。その結果、以下のことが分かった。

- 1) TiO<sub>2</sub> を被覆したウッドセラミックスは、様々な有機系有害物質に対し、除去性能を示した。
- 2) PCB 汚染土のウッドセラミックスによる除去検討の結果、吸着力の弱い砂質土であれば、除去技術として期待できたが、吸着力の強い黒土ではあまり除去が期待できず、適用には、土質条件の考慮が必要であることが分かった。
- 3) 地盤材料に含まれる環境ホルモンと疑われる物質の中でも土壌に吸着されずに流出する可能性のある、ノニルフェノールおよびフタル酸ジ-n-ブチルの分解実験を行った結果、非常に効果的に除去が可能で、そのほとんどが分解によるものであることが分かった。
- 4) 環境ホルモンと疑われる物質を除去する際に、同時に混入することが予想されるフミン酸について分解実験を行った結果、フミン酸自体は分解可能であることが分かった。しかし、分解後に難分解な物質が残留する可能性を示し、完全分解は難しいものと考えられた。
- 5) 土壌からの汚染された流出水を連続的に分解することを想定してフミン酸の連続分解実験を行った結果、適正な負荷であれば、持続的に処理が可能であることが分かった。

以上より、TiO<sub>2</sub> を被覆したウッドセラミックスを用いることで、土壌からの汚染された流出水を浄化処理できる可能性を示すことができた。

なお、本実験は二重円筒型の反応筒を用いたが、実際に使用する場合は、日光が当たるような管路にウッドセラミックスを平たく敷き詰めて使用する方法も考えられ、動力不要の利用方法も考えられる。従って、本課題で開発した浄化処理方法はランニングコストのかからない処理方法としても期待できる。