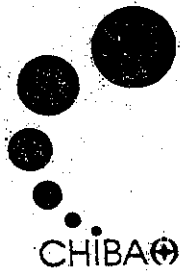


ISSN 1347-5053



平成 13 年度

千葉市環境保健研究所年報

第 9 号

設立 10 周年記念号

Annual Report
of
Chiba City
Institute of Health and Environment
No.9
2002

千葉市環境保健研究所

銅ファイバーの残留塩素除去機構に関する研究

浅田 隆志¹⁾, 大道 正義²⁾, 山田 真美²⁾, 及川 紀久雄¹⁾

要旨

銅線を繊維状にした銅ファイバーの残留塩素除去効果およびその除去機構が検討された。約0.5 gの銅繊維は約60分程度で初期濃度約1.0 mg/Lの残留塩素を除去することが可能であった。銅板、銅線、銅を溶出させた水、硫酸銅溶液、硝酸銅溶液ではこの除去効果は低かった。さらにこの効果は1価銅のキレート剤であるバソクプロインや活性酸素種の捕捉剤であるDMPOにより抑制されるため、1価銅から2価銅に変化する際に活性酸素種のような反応性の物質により残留塩素が分解していることが推測された。実際に、ルミノールによる化学発光を測定したところ、銅ファイバーでは銅板、銅線、硫酸銅溶液よりも多くの化学発光が認められた。さらに脱気した精製水で調製した次亜塩素酸ナトリウム溶液で残留塩素除去試験を行うと、銅繊維の残留塩素除去効果は抑制されたため銅と水中の溶存酸素から活性酸素種が発生していることが推測された。銅繊維による残留塩素除去の機構は銅と溶存酸素から発生し反応性の高い活性酸素種によって残留塩素が分解されたと考えられる。

結言

浄水における塩素殺菌はその確実性、経済性から現在でもよく利用されている方法である。水道水中の残留塩素濃度は1mg/L以下という水道法の目標値はあるが、地域によっては残留塩素によるカルキ臭が強く飲み水として不適当な場合もある。このため近年では残留塩素を除去するために浄水器等を設置し、あるいはミネラルウォーターを購入して飲み水を得る人が増加している。浄水器には活性炭等の炭類の非常に大きな吸着能力を利用し残留塩素を吸着除去するものあるいは、亜硫酸カルシウムやアスコルビン酸による酸化還元反応を利用して残留塩素を分解するものが多く見られる。本研究においては殺菌力を有することが古くから知られている銅を繊維状にした銅ファイバーを利用することにより高い残留塩素除去効果を得ることができ、さらに銅による残留塩素除去の機構を調査した。

実験方法

試薬と材料

銅

銅繊維は純銅(99.9%以上)の棒(内径15mm)を引き伸ばして外径30~100 μ mに製造された。

試薬

残留塩素の調製は化学用の次亜塩素酸ナトリウム溶液(Wako)を精製水(日本ミリポア製Milli-R/Qで製造)で希釈して用いた。その他の実験に使用したすべての試薬は試薬特級のものを用いた。

残留塩素濃度測定

残留塩素濃度の測定はすべてDPD法(N,N'-diphenyl-p-phenylenediamine)を測定原理としたPocket colorimeter 46700-00(HACH COMPANY)を用いて行った。なお、残留塩素濃度の評価はすべて全残留塩素濃度とした。

銅濃度の測定

水中の銅イオン濃度の測定はイオンクロマトグラフを用いて行った。イオンクロマトグラフはノンサプレッサーのMIC(Metrohm)、検出器は電気伝導度検出器の732 IC Detector(Metrohm)、カラムはShodex IC Y-521(昭光通商)を用い、溶離液として4mM 酒石酸+1mM エチレンジアミンを流速1.0mL/minで使用した。試料注入量は250 μ Lのサンプルループを用いて行った。

銅繊維表面のSEM(scanning electron microscopy)像と元素分析

銅表面のSEM像は走査型電子顕微鏡S-4100(日製産業社)、元素分析はX線マイクロアナライザーEMAX-5770(堀場製作所)を用いて加速電圧10kV、測定時間100secで分析した。試料はアルミ製のSEM試料台にカーボンテープで貼付して分析した。

ルミノールによる化学発光強度の測定

ルミノールは活性酸素種あるいはフリーラジカルのような強い酸化力をもつ物質に酸化され化学発光を起こすことが知られている。活性酸素種発生の確認にはこのルミノールによる化学発光量を測定することにより行った。ルミノール溶液は0.01mol/Lの水酸化ナトリウムで2mmol/Lの濃度に調製した。ルミノール溶液200 μ Lをテストチューブに取り試料200 μ L添加後すぐにコンパクト

1) 新潟薬科大学 応用生命科学部, 新潟県新津市東島265-1, 〒956-8603

2) 千葉市環境保健研究所, 千葉市美浜区幸町1-3-9, 〒261-0001

ルミ VS-5500 (Yamato 科学) で化学発光量の測定を行った。化学発光量の評価はこの化学発光量測定器に特有の値RLU(relative light unit)の大小で判定した。

結果と考察

形状による残留塩素除去効果の比較

残留塩素濃度約1.0mg/Lとなるように次亜塩素酸ナトリウム溶液100mL中に銅板、銅線、銅繊維をそれぞれ約2.0g使用した時の残留塩素濃度の経時変化を試験した。結果をFig.1に示す。銅板では残留塩素除去効果がほとんど観察されなかったが銅繊維を用いると20分後にはほぼ0mg/Lまで減少した。

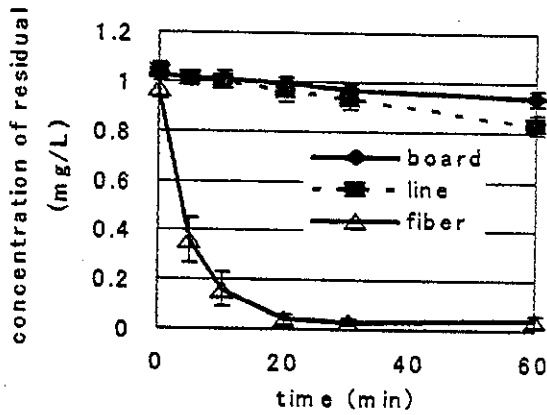


Fig. 1 Time course of residual chlorine concentration on copper (board, line, fiber)

銅繊維重量による残留塩素除去効果の比較

残留塩素濃度約1.0mg/Lとなるように調製した次亜塩素酸ナトリウム溶液100mLに銅繊維の重量を0.1, 0.5, 1.0, 2.0g使用した時の残留塩素濃度の経時変化を試験した結果をFig.2に示す。0.1gの銅繊維でも2.0gの銅板以上の効果があり、1.0gの銅繊維を用いると5分で残留塩素濃度が約半分まで減少した。

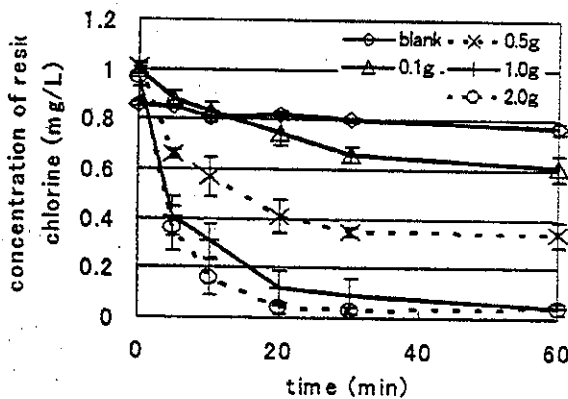


Fig.2 Time course of residual chlorine concentration

残留塩素除去試験後の銅繊維表面の元素分析

残留塩素除去試験に使用した銅繊維は黒変する箇所が観察されたためX線マイクロアナライザー付走査型電子顕微鏡により銅繊維表面のSEM像観察および元素分析をおこなった。SEM像からは、やや粗くなった表面状態が観察された。また元素分析の結果によると変色が認められなかった部分ではCuに対するO(oxygen)のK α 線に近いエネルギー値のカウント数が約1/20であったのに対して変色が認められた部分では約1/10であった。場所によってはOのカウント数が多いという傾向は見られたが本分析のOについてはカウント数が非常に少ないため、その存在についての明確な判断は困難であった。このため次亜塩素酸ナトリウムと銅による酸化還元反応による亜酸化銅あるいは酸化銅の生成確認は不可能であった。

水中に溶出した銅イオン量の測定

精製水100mLに各形状の銅(銅板、銅線、銅繊維)約3.5g入れたときの銅イオン濃度の経時変化をFig.3に示す。銅はイオン化傾向の低い元素であるが精製水中でも銅イオンが溶出した。水中の銅イオン溶出量は残留塩素除去効果のグラフと負の相関を持ち銅板では24時間経過してもあまり銅イオンの溶出は起こらないが銅繊維の場合、24時間で約3mg/Lまで溶出した。

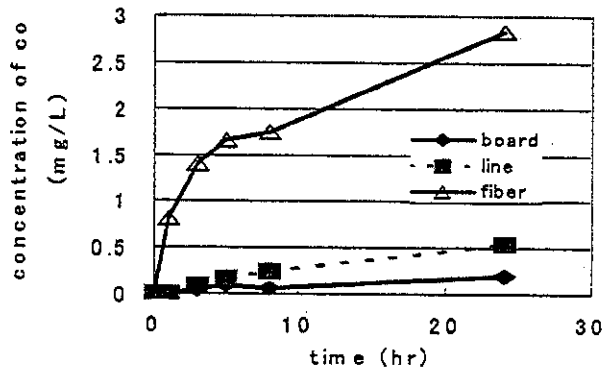


Fig.3 Time course of copper ion concentration on copper (board, line, fiber)

銅溶出液による残留塩素除去効果

残留塩素除去効果が溶出した銅に関係しているのかどうかを試験するために、銅溶出液100mLに次亜塩素酸ナトリウムを残留塩素濃度1.0mg/Lとなるように添加し残留塩素濃度の経時変化を測定した。なお、残留塩素濃度の0時間濃度は銅溶出液ではなく精製水に次亜塩素酸ナトリウムを添加し測定した。銅溶出液は精製水100mLに銅繊維3.5gを入れ1時間、24時間20℃恒温槽中で銅を溶出させた銅溶出液から銅繊維をろ過して取り除き調製した。結果をFig.4に示す。銅溶出液による残留塩素濃度の経時変化は長い時間銅を溶出させた液ほど残留塩素の減少が大きいという傾向があり銅濃度が高いほど残留塩素の除去効果が高いということが示されたが、ブランク試験に比べて減少はするが銅繊維による残留塩素除去効果ほど大きな変化ではなかった。また減少速度が非常に遅く60分経過しても残留塩素濃度は減少を続けていた。

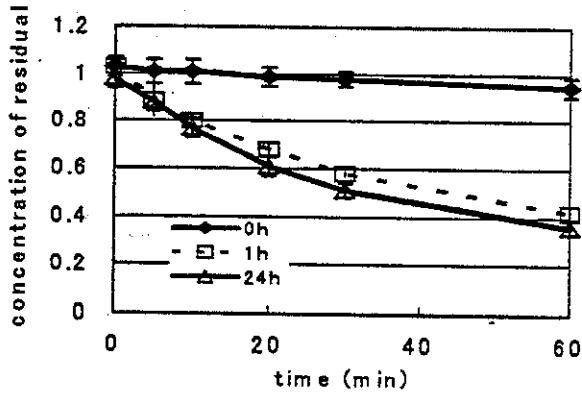


Fig.4 Time course of residual chlorine concentration on copper eluate

石英ウールによる残留塩素除去効果

銅繊維は銅板や銅線に比べて表面積が非常に大きいため、残留塩素除去の原因が単純に銅繊維への物理吸着である可能性が考えられるため、銅以外の繊維についても残留塩素除去効果試験を行った。試料は次亜塩素酸ナトリウムに対して不活性であると考えられる石英ウールを用いた。石英ウール、銅繊維各0.5gを残留塩素濃度約1.0mg/Lとなるように調製した次亜塩素酸ナトリウム溶液100mLに入れ残留塩素濃度の経時変化を測定した。結果をFig.5に示す。残留塩素濃度は石英ウールではほとんど減少しなかったのに対して銅繊維では60分後まで減少し続けた。銅ファイバーによる残留塩素の除去効果は繊維への吸着によるものではなく、銅特有の現象により残留塩素濃度が減少することが確認された。

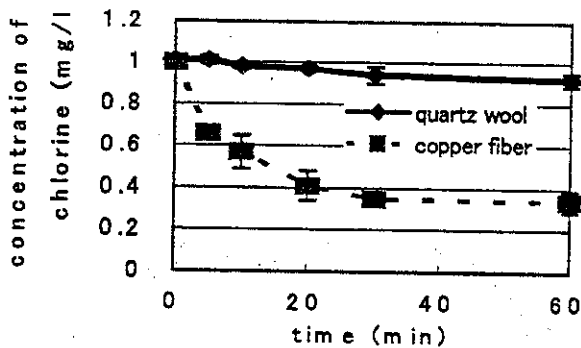


Fig.5 Time course of residual chlorine concentration on quartz wool and copper fiber

銅 (2価) 標準液による残留塩素除去試験

残留塩素除去効果に2価の銅イオンが影響しているのかを試験するために硫酸銅 (II) および硝酸銅 (II) を用いて試験した。約1.0mg/Lに調製した次亜塩素酸ナトリウム溶液に銅イオン濃度が10mg/Lとなるように硫酸銅 (II) あるいは硝酸銅 (II) を添加し残留塩素濃度の経時変化を測定した。結果をFig.6に示す。硝酸銅、硫酸銅いずれも銅溶出液と比べて残留塩素濃度の減少が少なかった。銅溶出液よりも高濃度の銅が存在するはず

であるのに銅溶出液より効果が低かったため、2価の銅イオンによっては残留塩素の減少が少ないことが推測される。

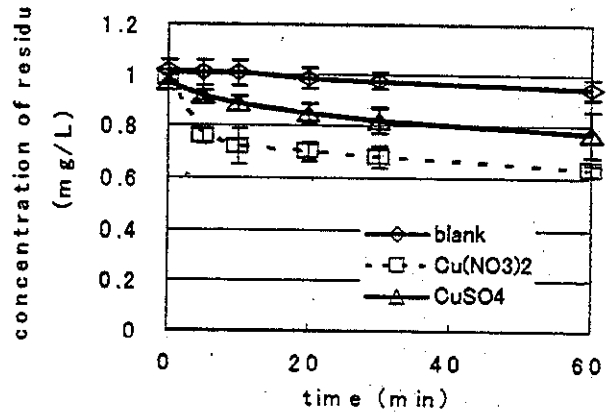


Fig.6 Time course of residual chlorine concentration on Cu(NO₃)₂ and CuSO₄

バソクプロイン添加による残留塩素除去抑制試験

1価の銅イオンによる残留塩素除去効果を試験するために、1価の銅イオンと選択的にキレート剤を生成するバソクプロインを添加し銅繊維の残留塩素除去効果を試験した。バソクプロインは水に溶解しにくいいためエタノールに溶解 (0.1g/100mLエタノール) し添加した。残留塩素濃度約1.0mg/Lに調製した次亜塩素酸ナトリウム溶液100mLにバソクプロイン溶液1mLを添加し銅繊維1.0gを入れ残留塩素濃度の経時変化を測定した。結果をFig.7に示す。残留塩素の除去効果はバソクプロイン添加時とエタノール添加時を比較すると、始めの5分は同様に残留塩素濃度が減少するがそれ以降、エタノール添加時はさらに減少を続け、バソクプロイン添加時は残留塩素濃度の減少が抑制された。残留塩素濃度の減少は1価の銅イオンのキレート剤であるバソクプロインにより抑制されたので、残留塩素除去効果に1価の銅イオンが寄与が大きいことが確認された。

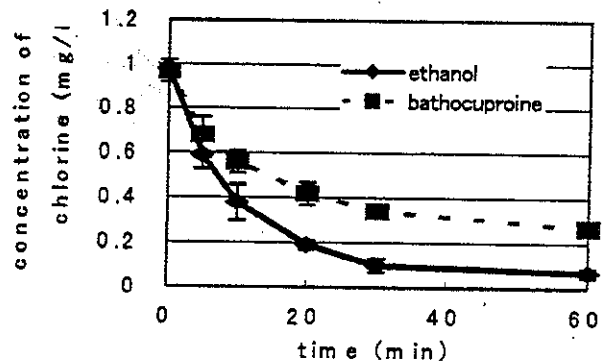


Fig.7 Time course of residual chlorine concentration on copper fiber with addition of bathocuproine solution

DMPO (5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide) による残留塩素除去抑制試験

銅ファイバーによる残留塩素除去効果は1価の銅イオンによる影響が確認されたが銅溶出液における残留塩素除去試験において残留塩素の減少にかなりの時間を費やした。これは1価の銅イオンは非常に不安定であるので2価の銅イオンに変化する際に水や溶存酸素等から活性酸素種を発生しているためではないかと仮定した。そこでこのようなフリーラジカルの捕足剤であるDMPOを添加し銅ファイバーの残留塩素除去試験を行うことにより活性酸素種の寄与を試験した。約1.0mg/Lに調製した次亜塩素酸ナトリウム溶液50mLにDMPO濃度が0.01, 0.1, 1.0mol/LとなるようにDMPOを添加後、銅繊維0.5gを入れ残留塩素濃度の経時変化を測定した。結果をFig.8に示す。DMPOを添加した残留塩素除去試験ではバクプロインによる残留塩素除去抑制試験と同様の結果が得られ、DMPOの添加量を増やすほど時間が経過した時間帯の残留塩素除去効果を強く抑制した。これによりDMPOで捕足可能な活性酸素種によって残留塩素濃度が減少したことが確認された。

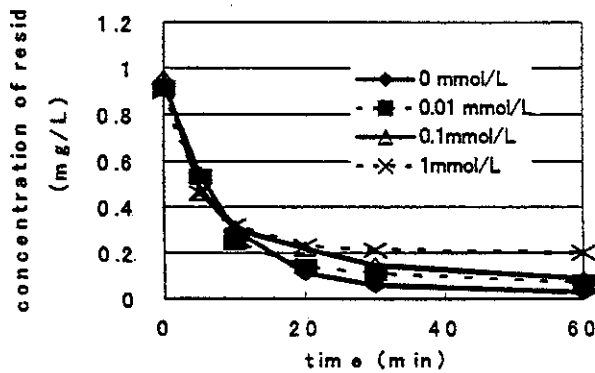


Fig.8 Time course of residual chlorine concentration on copper fiber with addition of DMPO solution

活性酸素種発生の確認

銅繊維から溶出した銅イオンが活性酸素種を発生していることを確認するためにルミノールによる化学発光試験を行った。精製水100mLに銅板、銅線、銅繊維を各3.5g入れルミノール発光量の経時変化を測定した。さらに比較のため硫酸銅溶液(1,5,100mg/L)についても試験した。結果をFig.9に示す。

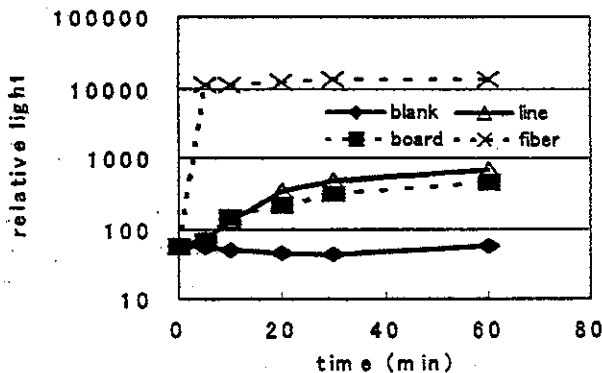


Fig.9 Time-course of chemical luminescence on copper (board, line, fiber)

発光量の数値が相対的な値であるので絶対量は言えないが、精製水に銅を入れただけの条件でルミノールを発光させるだけの反応性をもった物質が検出された。また、銅板、銅線に比べ銅繊維は約10~100倍の量の発光量であった。これにより銅繊維からは活性酸素種のような強い反応性をもった物質が発生し残留塩素を分解していることが予想される。

脱気水による抑制試験

銅と溶存酸素から活性酸素が発生していることを確認するために、脱気水で調製した次亜塩素酸ナトリウム溶液で残留塩素除去試験を行った。結果をFig.10に示す。脱気した精製水で調製した次亜塩素酸ナトリウム溶液で残留塩素除去試験を行うと、脱気しない精製水で調製した次亜塩素酸ナトリウム溶液での結果に比べ残留塩素の除去効果が大きく抑制された。したがって銅ファイバーの残留塩素除去効果に溶存酸素が関与していることが確認され、銅と溶存酸素から活性酸素種が発生していることが推測される。

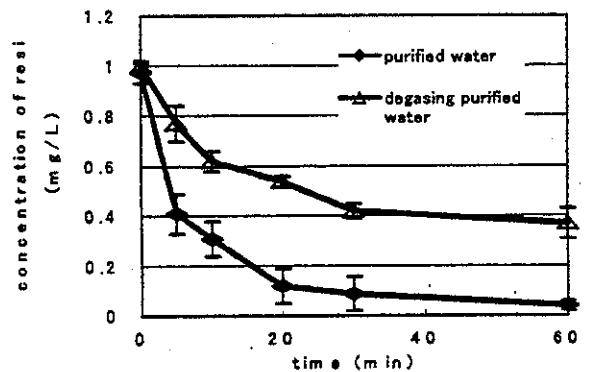


Fig.10 Time course of residual chlorine concentration on copper fiber against degassing purified water and purified water

結 論

銅繊維の残留塩素除去効果は非常に高く100mL当たり0.5g程度の銅繊維で十分に残留塩素を除去することが可能であった。また銅繊維の残留塩素除去のメカニズムについては1価の銅イオンが2価のイオンに変化する時に水あるいは溶存酸素等から非常に反応性の高い活性酸素種のような物質が発生し残留塩素を分解していると考えられる。銅と次亜塩素酸ナトリウムの酸化還元反応については銅を入れた直後に反応が起こって残留塩素を分解している可能性は否定できないが、時間が経過した後での残留塩素の減少にはあまり寄与していないと推測される。フェントン反応のように過酸化水素と銅からヒドロキシラジカルが生成する例は良く知られているが水と銅から活性酸素が生成したことを報告した例はなく銅繊維を使用することによって効果的に活性酸素が生成したと考えられる。この銅繊維が殺菌効果を併せ持った高機能な材料として水道水中の残留塩素の除去等に利用されることが期待される。