

II-521

海水域浄化の基礎実験（弗素化合物電解法の海水への適用）

女子美術大学（正）松田五男 日本大学（正）大木宜章 イオン理化学研究所

金井昌邦

1. 緒言

近年、瀬戸内海のような内湾で富栄養化の傾向が進み、低酸素水塊形成、赤潮発生などで、水産上、社会上的問題となっている。特に、内海や近海がその立地条件であるワカメ養殖に大きな影響を及ぼす。ワカメ養殖にとっては、富栄養化はワカメの成長には有益であるが、反面、それがもたらす細菌、ウイルスの繁殖有機汚染の害が重大問題になっているのが実情である。

ワカメの病害として、富栄養化によって発生する細菌に起因するものとして、赤ぐされ病、糸状菌、緑変病などがあり、富栄養化、有機汚染による壺状菌病、害藻、そして、付着珪藻の被害として珪藻赤潮の害などがある。

魚・貝類の養殖にとっては、富栄養化に起因する細菌、ウイルスの繁殖などは致命的な害となる。

このような状況から、私共が淡水で開発をしてきた弗素化合物存在下の電解による水処理法（以下、弗素化合物電解法と略称）を海水に適用するべく基礎実験を行ない、 $\text{NaCl}$ の存在にも拘らず、電解電流は同程度で、淡水におけると同様の効果が認められ、同時に、殺菌効果も認められた結果を報告する。

2. 実験

2.1 海水の弗素化合物電解法における適正電圧

イ) 食塩水（海水想定）での電流／電圧関係、詳しい図表は省略するが、単1の電池（1.6V）で極板の面積を調節することにより、十分な電解電流が得られることが判明した。

ロ) 魚・貝類に対する適正電流、投入式浄水器を試作し、魚・貝類に適正な電流は、15mA～30mAであろうと魚・貝類の観察から推定された。

2.2 食塩水（海水想定）の弗素化合物電解法による発生ガスの分析

電極に使用する金属として陽極にアルミニウム、陰極に銅を選び弗化カルシウム溶解による弗素イオン存在下に電解する水処理法を淡水で研究してきたが、海水に適用を試みるにあたり、先づ、陰陽両極に発生するガスの分析を行なった。

イ)  $\text{CaF}_2$  存在下の場合、全長40cm×6φcmの試作浄水器を使用し、+極は1mm厚のAl板、-極は1mm厚のCu板にして、発生ガスはガラスビンに水置換により捕集した。結果は、表1の通りで、ガス発生量比は、一極対+極は約7：1であった。その分析結果を

表1  $\text{CaF}_2$  存在下の食塩水電解の発生ガス量

|      | 電極 | 時間 (min) | 体積 (mℓ) | ガス発生量比 |
|------|----|----------|---------|--------|
| 発生ガス | -極 | 40       | 15      | 約 7    |
|      | +極 | 420      | 22      | 約 1    |

電圧：1.55V～1.53V

表2に示す。ガスクロマトグラフ法による分析結果であるが酸素と窒素はデッドボリュームの空気によるものと推定され、一両極共、発生するガスは水素であることが判明した。+極の水素は内部電池形成によるAlの酸化溶解に起因するものと推定される。なお、質量分析により、+極での発生ガスに塩素は検出されなかった。

表2 表1の発生ガスの分析 (%)

|    | $\text{H}_2$ | $\text{O}_2$ | $\text{N}_2$ | 計     |
|----|--------------|--------------|--------------|-------|
| -極 | 74           | 8.9          | 23           | 105.9 |
| +極 | 60           | 9.7          | 30           | 99.7  |

ロ)  $\text{CaF}_2$  無しの場合、イ) と同一の試作浄水器を使用し、Al極板とCu極板を新しいものにして、発生ガスを捕集した。結果は、表3の通りで、ガス発生量比は、一極対+極は約7：1であった。一極のガスは水素であることは明瞭なので、+極の発生ガスのみ分析した。分析結果を表4に示す。酸素と窒素はイ) と同様、デッドボリュームの空気によるものと推定され、発生ガスは水素であることが判明した。なお、質量分析に

表3  $\text{CaF}_2$  無しでの食塩水電解の発生ガス量

|      | 電極 | 時間 (min) | 体積 (mℓ) | ガス発生量比 |
|------|----|----------|---------|--------|
| 発生ガス | -極 | 45       | 15      | 約 7    |
|      | +極 | 300      | 15      | 約 1    |

より分析したが、塩素は検出されなかった。

### 2.3 海水の弗素化合物電解による殺菌効果

2.2での発生ガスの分析より、 $\text{NaCl}$ 存在下では $\text{CaF}_2$ の有無による差異が認められなかった。そこで、江の島海岸で採水した実際の海水で、 $\text{CaF}_2$ の有無による殺菌効果を大腸菌、一般細菌の個数の経日変化を測定して調べた。海水は約3ℓで $10 \times 10 \times 50$  (cm)の容器

に電極間隔40cmの試作浄水器を投入し、+極近傍と-極近傍から別々に採水し細菌数の経日変化を測定した。 $\text{CaF}_2$ の有無により、殺菌効果の差が明瞭になった。すなわち $\text{CaF}_2$ 存在下の方は明らかな殺菌効果がみられ、特に、+極近傍で著しく認められた。これは+極へ $\text{F}^-$ イオンが集中し、通電中 $\text{HF}$ が生成していると推定される。稀薄な $\text{HF}$ は、醸造における酵母の殺菌〔千谷利三、無機化学（上）、103頁、産業図書（1959）〕に使われることから、細菌の殺菌効果に関与していると推定される。

### 2.4 瀬戸内海（坂出市）のワカメ養殖場での実験

実地実験で、坂出市玉越町沖約300mに位置するワカメ養殖場（水深約5m）90m×80m×3ブロックのうち、一つのブロックに電解浄水器を取付け他の2ブロックとの成育、収穫量を比較、また、他海水域との水質比較も行った。

投入した浄水器は、

90m×80mのブロック外周に360本、さらに水深0.5m、1.5m、2.5mの3段で合計1080本を各々ロープで連結させて設置（図1）。実験は平成4年11月14日に浄水器稼働開始、約1ヶ月毎にCOD、濁度、細菌数、pHについて分析検討を行った。採水点は、図1の1～6の6点である。結果は(1)浄水器により安定した水質が確保できる。(2)半径約300mに浄水器の効果が現れた。(3)ワカメ育成に障害となる細菌の繁殖の防止効果が認められた。H5-3-21終了。

### 3. 結言

海水に対しても弗素化合物電解法は、電解電流は同程度で、淡水におけると同様の浄水効果と殺菌効果が認められた。

表4 表3の発生ガスの分析（％）

|    | $\text{H}_2$ | $\text{O}_2$ | $\text{N}_2$ | 計    |
|----|--------------|--------------|--------------|------|
| +極 | 68.95        | 8.6          | 21.75        | 99.3 |

表5 海水電解処理に $\text{CaF}_2$ 無しの場合の細菌数の経日変化

| 採水場所 | 細菌   | 1日後             | 3日後             | 6日後              | 備考                           |
|------|------|-----------------|-----------------|------------------|------------------------------|
| +極近傍 | 一般細菌 | $3 \times 10^3$ | $6 \times 10^2$ | $4 \times 10^2$  | 原水 ( $\text{NaCl}$ (%) 1.28) |
|      | 大腸菌  | $7 \times 10^2$ | $2 \times 10^2$ | $11 \times 10^1$ | 一般細菌 $14 \times 10^4$        |
| -極近傍 | 一般細菌 | $8 \times 10^3$ | $8 \times 10^2$ | $12 \times 10^2$ | 大腸菌 $6 \times 10^4$          |
|      | 大腸菌  | $2 \times 10^3$ | $7 \times 10^2$ | $8 \times 10^2$  |                              |

表6 海水電解処理に $\text{CaF}_2$ 存在の場合の細菌数の経日変化

| 採水場所 | 細菌   | 1日後               | 3日後               | 6日後               | 備考                                                                  |
|------|------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------------------------------------------------------|
| +極近傍 | 一般細菌 | $2.5 \times 10^2$ | $5 \times 10^2$   | $8 \times 10^0$   | 原水 ( $\text{NaCl}$ (%) 1.40)                                        |
|      | 大腸菌  | $3 \times 10^2$   | $15 \times 10^0$  | $5 \times 10^0$   | 一般細菌 $17 \times 10^4$<br>大腸菌 $13 \times 10^4$<br>処理水と同一条件の<br>6日後原水 |
| -極近傍 | 一般細菌 | $9 \times 10^2$   | $1 \times 10^2$   | $5.5 \times 10^1$ | 一般細菌 $16 \times 10^2$                                               |
|      | 大腸菌  | $7 \times 10^2$   | $6.5 \times 10^1$ | $2.5 \times 10^1$ | 大腸菌 $12 \times 10^2$                                                |

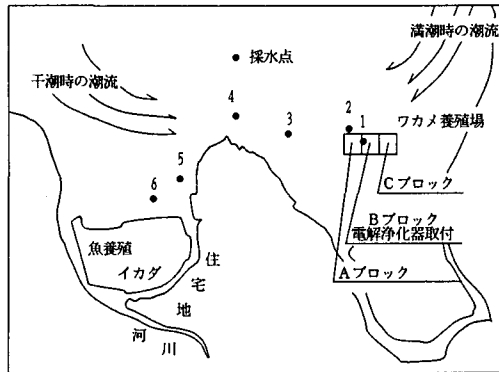


図-2 位置図及び浄水器取付図

表7 各採水点での水質比較表

|      | COD (mg/l) | 濁度 (度) | 大腸菌群 (N) | 一般細菌 (N) | pH  |
|------|------------|--------|----------|----------|-----|
| No.1 | 1.8        | 0.4    | 検出セズ     | 100      | 8.4 |
| No.2 | 2.2        | 0.5    | 検出セズ     | 120      | 8.4 |
| No.3 | 1.8        | 0.4    | 検出セズ     | 180      | 8.4 |
| No.4 | 2.0        | 0.4    | 300      | 220      | 8.4 |
| No.5 | 3.2        | 0.6    | 450      | 1800     | 8.4 |
| No.6 | 2.8        | 0.9    | 20       | 200      | 8.4 |

(H5, 2.7)

表8 収穫量一覧表

|       | 平成4年度    | 平成5年度    | 備考    |
|-------|----------|----------|-------|
| Aブロック | 4,360 Kg | 4,380 Kg |       |
| Bブロック | 7,560 Kg | 6,780 Kg | 浄水器取付 |
| Cブロック | 3,080 Kg | 8,220 Kg |       |

※H4 BブロックにCブロックの数量が混合

Cブロックは枠が壊れたため収穫量減

※H5 Aブロックは種付けの時の失敗