	てらさか そうた
氏　　名	寺　坂　宗　太
授　与　学　位	博士（学術）
学　位　記　番　号	学術（環）第 227 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 28 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院環境科学研究科（博士課程）環境科学専攻
学 位 論 文 題 目	水酸アパタイトによる水溶液からのフッ化物イオン除去に関する研究
指　導　教　員	東北大学教授　松原　秀彰
論 文 審 査 委 員	主査　東北大学教授　松原　秀彰　　東北大学教授　井上　千弘 東北大学教授　Richard Lee Smith Jr. 東北大学准教授　上高原　理暢

論 文 内 容 要 旨

【第一章　緒論】　世界的な人口増加や工業の発達による水源の汚染などによって水資源の不足が深刻化しており、安全な飲料水の確保は緊急の課題となっている。主要な水質汚濁物質の一つとして、フッ化物イオン（F^-）が挙げられる。F^-は歯や骨を構成する水酸アパタイト（HA）と反応する性質があり、過剰に摂取すると歯や骨のフッ素症を引き起こし、人体に有害な影響を与える。そのため、WHO によって飲料水中の濃度の推奨値が 1.5 $mg \cdot cm^{-3}$ 以下と定められている。しかし、F^-は世界中の地下水中などに天然に存在している。また、日本においても、F^-の排水基準値が従来の 15 $mg \cdot dm^{-3}$ から 8 $mg \cdot dm^{-3}$ へと変更された結果、従来法では工場排水に含まれる F^-の除去への対応が難しくなった。そのため、安価で取扱いが簡便、かつ効率的に F^-を除去できる技術が求められている。このような課題に有効な F^-除去技術の一つとして、HA 材料の利用に着目した。HA の化学量論組成は $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ であり、HA 中の水酸化物イオン（OH^-）の位置に F^-が置換するため、F^-を除去することができる[1]。HA は家畜骨やカキ殻などの廃棄物から作製可能であるため、安価な材料の作製が期待できる。しかし、現状では廃棄物からの HA 材料の F^-除去材料としての最適な材料設計は明らかにされていない。さらに、生体由来の HA やカキ殻から作製した HA は結晶構造中に炭酸イオン（CO_3^{2-}）を含有しているが、HA 中の CO_3^{2-}が F^-の除去に与える影響についても明らかにされていない。そこで本研究では、廃棄物から作製した HA 材料の F^-除去への利用についての検討、および HA 中への CO_3^{2-}の含有が F^-

除去に与える影響を明らかにすることを目的とした。第二章および第三章では、HA の形態やサイズを制御した HA 材料を廃棄物から作製し、F^-除去材料としての最適な材料設計について検討した。第四章では、CO_3^{2-}含有量を制御した HA を作製し、HA に含有しているCO_3^{2-}が F^-の除去に与える影響の解明に取り組んだ。第五章ではこれらの総括を行った。

【第二章　骨炭によるフッ化物イオンおよび有機物の除去】　廃棄物を原料とした HA 材料として、原料中の HA を直接利用できる骨炭に着目した。骨炭は家畜骨を加熱することで作製できる HA と炭の複合材料である。これまでに、骨炭中の HA のサイズや炭の量について注目した F^-除去の報告はない。本研究では、加熱温度を制御することで HA のサイズと炭の量を制御した骨炭を作製し、F^-除去能力の評価を行った。また、炭は有機物を除去可能であるため、メチレンブルー（MB）をモデル物質として、有機物の除去能力についても評価した。

ブタの骨を 200、400 または 600 °C で酸素を制限しながら 1 時間加熱した。それぞれの温度で作製した試料を BC200、BC400、BC600 とした。また、熱処理をしていない骨を BONE とした。作製した試料 0.1 g を F^-溶液（20 $mg \cdot dm^{-3}$）15 cm^3 に加え、F^-除去能力を評価した。また、作製した試料 0.1 g を MB 溶液（400 $mg \cdot dm^{-3}$）12 cm^3 に加え、MB 除去能力を評価した。比較試料として市販の HA、および市販の活性炭の評価も行った。

作製した試料中の有機物と炭を合計したものの含有量は加熱温度が高くなるほど減少した。加熱温度が 200 °C では、骨中の有機物は炭にならなかったのに対し、BC400 または BC600 では試料が黒色となっており、有機成分が炭化されたと考えられる。また、試料の加熱温度が高くなるほど骨炭中の HA の粒子サイズは大きくなった。F^-除去実験の結果を図 1 に示す。BC400 は飲料水の推奨値以下の濃度までの F^-を除去可能であった。市販の活性炭が F^-を除去していないことから、骨炭による F^-の除去は HA の能力に依存していると考えられる。BC400 では、骨中の有機物が炭に変化したことで溶液中の F^-と試料中の HA の接触が起こりやすくなり、かつ試料中の HA 粒子が小さかったため、F^-を最も除去できたと考えられる。MB 除去実験の結果、市販の活性炭

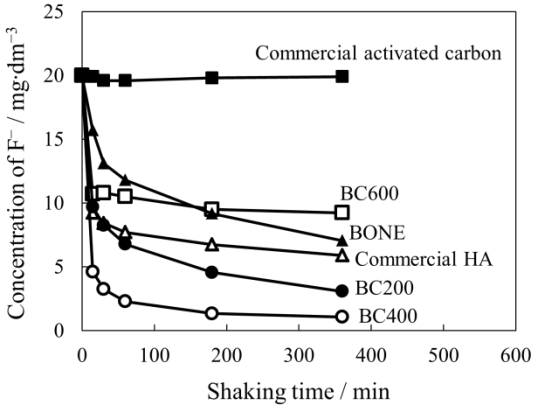


図 1 骨を原料とした HA 材料の F^-除去実験の結果

および 400 °C で作製した骨炭は MB を除去した。以上の結果から、炭の量と HA の粒子サイズを制御した骨炭は F^-および有機物を除去可能な材料として期待できることを明らかにした。

【第三章　カキ殻から作製した水酸アパタイトによるフッ化物イオンの除去】　廃棄物から HA 材料を作製し F^-除去材料として利用することを考え、大量に廃棄されて処理が問題となっているカキ殻に着目した。カキ殻はカルサイト（$CaCO_3$）が主成分であり、リン酸イオン（PO_4^{3-}）を含む溶液中で処理することで HA 材料を生成することができる。しかし、カキ殻から作製した HA による F^-除去の報告はほとんどない。そこで本研究では、反応温度を制御することで、HA の生成量とそのサイズを制御した HA 材料をカキ殻から作製し、F^-除去能力を評価した。

カキ殻を PO_4^{3-}を含む溶液に浸漬し、4、30、60 または 120 °C で 24 時間反応させ試料を作製した。それぞれの温度で反応させた試料を OS4、OS30、OS60、OS120 とした。また、PO_4^{3-}での処理をしていないカキ殻の試料名を OS とした。作製した試料 0.15 g を F^-溶液（20 $mg \cdot dm^{-3}$）10 cm^3 に加え、F^-除去能力を評価した。比較試料として市販の HA、および市販の活性炭の評価も行った。

作製したすべての試料でカルサイトが残存していた。また、30 °C 以上で反応させた場合には、HA が生成しており、OS30、OS60、OS120 では HA/カルサイト複合材料が得られた。試料中の HA 含有量は反応温度の増加とともに増加した。試料表面を観察した結果、カキ殻を 30 °C 以上で処理した試料では OS、OS4 には見られない粒子が観察された。30 °C 以上で反応させた試料では HA が生成していることから、観察された粒子は HA であると考えられる。HA 粒子のサイズは反応温度の増加とともに増加した。F^-除去実験の結果を図 2 に示す。OS、市販の活性炭は F^-の濃度をほとんど減少させなかったことから、未処理のカキ殻は F^-をほとんど除去しないのに対し、浸漬処理後のカキ殻と市販の HA は F^-の濃度を減少させた。OS30 が最も F^-を除去し、飲料水の推奨値以下の濃度まで F^-を除去可能であった。F^-除去量に

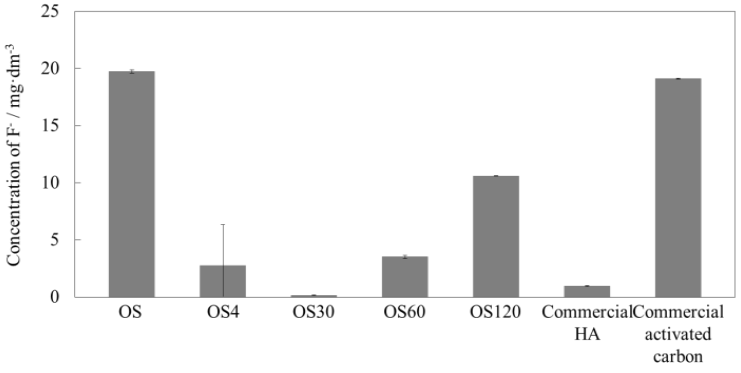


図 2　カキ殻から作製した HA 材料の F^-除去実験結果

対する HA のサイズおよび生成量の関係を考察し、HA のサイズの影響がその生成量に比べて大きいことを明らかにした。以上の結果から、カキ殻から作製した HA 材料は F^-を除去可能であり、その HA のサイズを制御することで F^-除去材料に応用できることを明らかにした。

【第四章　炭酸含有水酸アパタイトによるフッ化物イオンの除去】　廃棄物から作製した HA は炭酸含有 HA である。そのため、HA 中への CO_3^{2-}の含有が F^-除去にどのような影響を与えるかを明らかにすることは、廃棄物から作製した HA 材料を F^-除去材料として応用するために重要である。HA が F^-を除去するメカニズムとしては、HA の溶解とそれに続くフッ素アパタイト（$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$）の生成が支配的であると考えられる。そこで、HA による F^-の除去には HA の溶解速度が重要な因子であると考え、CO_3^{2-}を含有させた HA を作製し、その溶解挙動と F^-除去能力の関係を調べた。

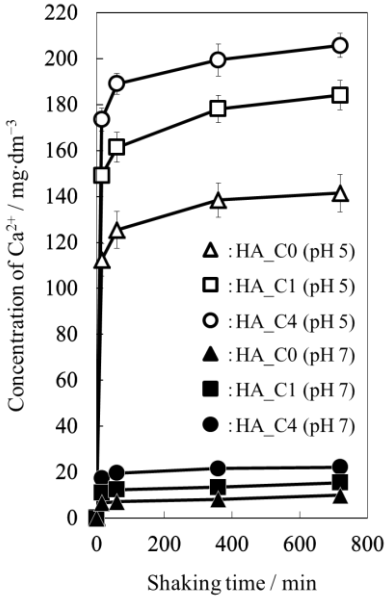


図 3　炭酸含有 HA の溶解実験の結果

炭酸水素アンモニウム（NH_4HCO_3）とリン酸水素二アンモニウム（$(NH_4)_2HPO_4$）の mol 比が 1:1、4:1 となるように調製した溶液とカルシウムイオン（Ca^{2+}）溶液を混合し、pH を 10 に調整した後、200 ˚C で 24 h 静置して水熱処理を行い、試料を作製した。それぞれの試料名を HA_C1、HA_C4 とした。また比較試料として NH_4HCO_3 を含んでいない$(NH_4)_2HPO_4$ 溶液で試料を作製した（HA_C0）。表面積が 5 m^2 となるように試料を秤量し、これを pH 5 または 7 の緩衝溶液に浸漬して溶解実験を行った。溶解量については、Ca^{2+}濃度変化により調べた。また、pH 5 または 7 の F^-を含む緩衝溶液（F^- : 20 $mg{\cdot}dm^{-3}$）に試料を浸漬して F^-除去実験を行った。

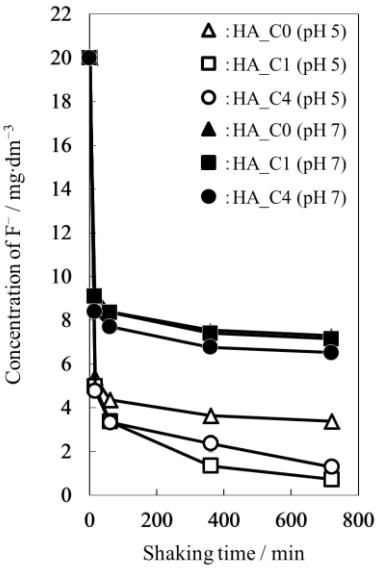


図 4　炭酸含有 HA の F^-除去実験結果

試料の組成分析の結果、作製した試料はすべて炭酸含有 HA であり、溶液に添加した CO_3^{2-}の量が多いほ

ど、試料中の CO_3^{2-}含有量も増加した。溶解実験と F^-除去実験の結果をそれぞれ図 3 と 4 に示す。CO_3^{2-}を多く含有させた HA ほど溶解速度と F^-除去速度が大きくなる傾向が見られた。また、pH 5 の溶液に浸漬した試料は pH 7 の溶液に浸漬した試料に比べて溶解速度と F^-除去速度が大きかった。HA の F^-除去に対して擬二次速度反応速度モデルを適用し、速度解析を行ったところ、炭酸含有量の多い試料では、pH の低い溶液中において、溶解速度定数が増加する一方で、HA の F^-除去速度定数が低下することを明らかにした。

【第五章　総括】 本研究では、効果的な F^-除去技術の一つとして廃棄物から作製した HA 材料に着目し、HA のサイズや組成が F^-の除去に与える影響の解明、および廃棄物からの HA 材料の最適な設計指針の解明に取り組んだ。CO_3^{2-}を含有し、粒子サイズが小さい HA が F^-の除去に適していることを明らかにした。廃棄物から作製した HA 材料は、飲料水中の推奨濃度以下まで F^-を除去可能であるため、F^-除去材料として期待できる。

【参考文献】[1] V. Sternitzke *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 802-809, (2012).

（別紙）

論文審査結果の要旨及びその担当者

論文提出者氏名	寺坂　宗太
論　文　題　目	水酸アパタイトによる水溶液からのフッ化物イオン除去に関する研究
論文審査担当者	主査　教　授　松原　秀彰 教　授　井上　千弘　　教　授　ﾘﾁｬｰﾄﾞ・ﾘｰ・ｽﾐｽ 准教授　上高原　理暢

論文審査結果の要旨

人口増加や工業の発展による水源の汚染などによって水資源の不足が世界的に深刻化しており，安全な水の確保は喫緊の課題となっている。問題となっている水質汚濁物質の一つとしてフッ化物イオン（F^-）が挙げられ，安価で効率的に F^-を除去できる技術が求められている。本論文は，廃棄物から作製した水酸アパタイト（HA）材料の F^-除去への利用についての検討，および HA 中への炭酸イオンの含有が F^-除去に与える影響を明らかにし，廃棄物から作製した HA 材料の F^-除去材料としての有用性を検討することを目的とした。

論文は全５章で構成されている。

第１章は緒論であり，本研究の背景および目的を述べている。

第２章では，廃棄される家畜骨の骨を加熱処理して得られる，HA と炭の複合体である骨炭に着目した。骨炭作製時の加熱処理温度を制御して骨炭中の HA の粒子サイズと炭の量を制御した骨炭は，F^-および有機物を除去可能な材料として期待できることを明らかにした。

第３章では，大量に廃棄されて処理が問題となっているカキ殻から HA 材料を作製した。反応温度を制御することで，HA の含有量とその粒子サイズを制御した HA 材料をカキ殻から作製し，その F^-除去能力を評価した。カキ殻から作製した HA 材料は F^-を除去可能であり，その HA の粒子サイズを小さく制御することで F^-を効率的に除去できる材料として期待できることを明らかにした。

第４章では，廃棄物から作製した HA が炭酸含有 HA であることから，HA 中への炭酸イオンの含有が F^-除去に与える影響を調べた。炭酸イオンを多く含有させた HA ほど溶解速度と F^-除去速度が大きくなる傾向があることを明らかにした。また，HA の F^-除去に対して擬二次速度反応速度モデルを適用し速度解析を行ったところ，炭酸含有量の多い試料では，pH の低い溶液中において，溶解速度定数が増加する一方で，HA の F^-除去速度定数が低下することを明らかにした。さらに，廃棄物から作製した HA 材料が実際に F^-除去材料として適しているか，HA 材料からのイオンの溶出やコストの面から考察を行い，廃棄物から作製した HA 材料の有用性を明らかにした。

第５章は，総括であり，各章の成果のまとめと今後の展望について述べている。

以上本論文は，廃棄物から作製した HA 材料の F^-除去への利用の有用性を明らかにするとともに，HA 中への炭酸イオンの含有が F^-除去に与える影響を明らかにした。これらの成果は，安全な飲料水を得る技術や排水処理技術に大きく寄与する。さらに，HA による F^-除去メカニズムの一端を明らかにしたことは，学術的にも意義深い。

よって，本論文は博士（学術）の学位論文として合格と認める。