

学生実験における廃液教育の試み

出川強志*¹, 高屋朋彰*², 加島敬太*², 糸井康彦*², 上田誠*², 田中孝国*²

An Attempt for Education of Waste Liquid in the Student Experiments

Tsuyoshi DEGAWA, Tomoaki KOUYA, Keita KASIMA, Yasuhiko ITOI, Makoto UEDA and Takakuni TANAKA

Students are instructed reserve of the waste liquid to the waste reservoir according to the kind in the student experiments. However, they occasionally poured waste liquid into the different kind of waste reservoir. That have led to the environmental problems, safety problems and increase in processing costs. It is what the lack of knowledge of the hazardous substance in waste liquid. Therefore we tried an attempt for education of waste liquid in the student experiments.

KEYWORDS : student experiments, waste liquid, waste reservoir, environmental problems, safety problems, increase in processing costs, attempt for education of waste liquid

1. はじめに

著者らは、物質工学科 2 年生で分析化学実験を指導している。実験において、酸アルカリ、重金属を含む溶液、有機溶媒などの様々な廃液が生じる。年度当初の学生実験ガイダンスにおいて、廃液の危険性や廃棄法について講義を行っており¹⁾ その中で、実験廃液は廃液の種類に応じて指定されたポリタンクへの収集を指示している。しかし学生が指示に反して指定のポリタンクと違う廃液を収集することがあり、化学反応による有毒ガス発生、発熱反応の可能性など実験時の安全上の問題、及び毒劇物混入による廃液処理のコスト高を生み出している。また廃液を捨てた後、使用ガ

ラス器具は 1 回あたり少量多数回の洗浄を義務付け、その洗浄水（以後、洗浄水）も指定ポリタンクへの収集を指示しているが、1 回あたりの洗浄において必要以上の洗浄水を使用することが多く見られ、廃液処理の費用増を招いている。更に洗浄水を指定ポリタンクへ廃棄後、各実験台の流し台にて容器を洗う際、下水へ排出される汚水中の有害物質が、法定排出基準値以下であることを確認できていない。これらは環境問題の可能性をまねいている。以上のことは廃液中の元素の性質、正確な濃度、廃液処理のコスト、環境への排出時の影響など実験者が本来知らなければいけない情報の欠如が生み出すものであり、高専が目指す将来のゼロエミッション社会の技術者教育では、実験者がこれらの情報の把握することは必須である。

*1 技術室 (Technical Office) E-mail: degawa@oyama-ct.ac.jp

*2 物質工学科(Dept. of Materials Chemistry and Bioengineering)

一方で、洗浄水の有害元素濃度の情報取得において、投入試薬量からの計算による推測では不正確であり、容量分析的手法では手間及び時間がかかりすぎて、限られた分析化学実験時間内にこれを組み入れることは困難である。そこで学生に洗浄水中の有害物質を分光光度計を用いた簡便な機器分析で測定させることにより、自分たちが学生実験において、人体に有害であり、環境負荷を与える物質を、環境中に排出する可能性を持っていること気づかせることを目指した。

2. 実施内容

本研究は廃液中の有害物質として Cr(VI) に着目し、2013 年度物質工学科 2 年生の分析化学実験²⁾において、Cr(VI) 含む溶液を扱う実験で行った。またこれは 2012 年度まで行われていた既存の実験カリキュラムに組み込んで行った。

毎回配布資料による説明、筆者による演示後、実習を行った。表 1 に本研究に関連した既存の実験スケジュール及び本研究の実習スケジュール(☆印)を記す。

表 1

実験日	実験テーマ等
4/9	実験ガイダンス (廃液処理方法, 器具の洗浄など) ☆廃液の処理の演示と実習 ☆器具の洗浄方法の演示と実習 ☆演示および実習をおこなった後でのアンケート
6/11	実験に関する実技試験 ☆廃液の処理, 器具の洗浄の実技テスト
7/2	実験についての内容に関する講義 ☆Cr(VI) に関する事前アンケート ☆Cr(VI) についての基礎知識の説明
7/9	0.02mol/LKMnO ₄ 標準液の調整と標定 ☆容器洗浄についての説明 ☆容器洗浄について 模擬廃液を用いて測定実習
7/23	COD(化学的酸素要求量)の測定 ☆pH 測定に関する説明 ☆模擬溶液(希釈酢酸)の pH 測定実習
7/30	1/60 mol/LK ₂ Cr ₂ O ₇ 標準液の調整と標定 硫酸鉄(II)中の鉄の定量 ☆Cr(VI) 濃度計測法(分光光度計による)の説明 ☆容器洗浄水中の Cr(VI) 測定実習(1)
10/08	0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム標準液の調整と標定 硫酸銅中の銅の定量 ☆容器洗浄水中の Cr(VI) 測定実習(2)
10/29	0.01mol/L 硝酸銀標準液の調整と標定(モール法) 0.01mol/L 硝酸銀標準液の標定(ファヤンス法)
11/12	水道水(または海水)中の塩化物イオンの定量 ☆容器の洗浄水中の Cr(VI) 測定実習(3)
11/26	しょう油中の塩化ナトリウムの定量 ☆容器洗浄水中の Cr(VI) 測定実習(4) ☆Cr(VI) に関する事後アンケート

Cr(VI) 含む溶液を扱う実験を行う準備的段階の一つとして、年度当初の実験ガイダンスにおいて、廃液の処理方法、器具の洗浄方法の講義、演示、及びその実習を行った。表 2 に講義に使用した資料の一例を記す。

表 2

廃液の処理方法に関して	
1.	実験室の廃液は大別すると無機廃液(水溶液系)と有機廃液に分けられる
2.	指導者の支持に従って指定の廃液容器に回収する
3.	廃液の回収方法は実験毎ごとに指導者が支持する 一例 無機廃液(水溶液系)において ① 廃液を指定容器に入れる。この際廃液容器が一杯になっていないか確かめる。 一杯であったら、入れずに指導者にそのことを告げ容器を用意してもらう。 ② 容器の内面の溶液のしずくを洗浄ビン(水道水)で洗浄し洗液も同じ廃液容器に入れる。このさい洗浄ビンの口の先が容器に触れないように注意しながら最小限の水を回し入れ、容器を揺り動かさずにそのまま廃液容器に入れる。これを 2 回行う。
容器の洗浄方法について(無機廃液(水溶液系))	
1.	水道水で容器全面を軽く洗う。この際試薬が残っている際は廃液の処理方法に従って廃液タンクに捨てること(目視で固形物、有色の溶液の確認)
2.	洗剤を少量つけたブラシを用い容器の外側、注ぎ口、内側の順に洗浄する
3.	水道水で洗剤をよく洗い流す。すぎ終わったさい容器を逆さまにして水を流した際、ガラス側面が一樣に水でぬれている状態はよく洗浄されている状態である。
4.	洗浄ビン(純水)をもちいて容器の外側、注ぎ口、内側の順に洗浄する。このさい洗浄ビンの口の先が容器に触れないように注意しながら水を回し入れ洗液を流しに捨てる。これを 2 回行う。
5.	器具カゴに逆さにしておく

これにより、学生は指示された廃液タンクへの廃液の廃棄と、洗浄瓶(水道水)による少量かつ多数回の器具洗浄の基本的な操作を習得した。またガイダンス以降行われた実験において、筆者らによる口頭による注意喚起を行い、約 2 か月後に廃液処理および器具洗浄に関する実技試験を行うことにより、廃液処理に関する基礎的な操作の習得の徹底を図った。また分光光度計による機器分析において洗浄水の pH 値を計測する必要があったので、講義による説明後、模擬溶液(希釈酢酸)をハンディタイプの pH メーターを用い pH 測定の実習を行った。これらの準備的段階をへて、学生は Cr(VI) 廃液を用いる実習を行った。

まず講義で Cr(VI) の基礎知識(有害性、処理法、処理コスト、環境への影響等)^{3)・4)}を理解させた。表 3 にその項目と主な内容を記す。

表 3

項目	主な内容
Cr(VI) の有害性	Cr(III) と Cr(VI) の有害性について具体的な症例を挙げて説明
産業における用途	主な産業 (合金, 金属部品, メッキ, 皮革) を挙げて紹介
環境規制	Cr(VI) 廃液の排出規制濃度 (0.5mg/L) Cr(VI) 廃液の環境規制濃度 (0.05mg/L)
検出方法	実習で行うジフェニルカルバジド法について説明
処理方法	Cr(VI) を毒性の少ない Cr(III) に還元して沈殿収集して行う方法 (亜硝酸塩還元法, 鉄塩(II)還元法)
処理コスト	小山高専での年間処理費用総額を紹介
環境への影響	過去に産業廃棄物として土壌に埋められた Cr(VI) が引き起こした環境汚染について事例を2件紹介

次に廃液を捨てた時容器の内側に残る廃液を水で洗浄する際、何回目の洗浄水が法定排出基準値(0.5mg/L)⁵⁾以下になるかを模擬溶液で実習後、同様の実習を実際の実験廃液で行った。これは容器内面に残る廃液残渣の質量と、洗浄水の質量から容器の洗浄水中の Cr(VI) 濃度を算出し、法定排出基準以下に達するまでに何回目の洗浄水まで廃液タンクに収集しなければならないか決め、基準以下と推定された洗浄水中の Cr(VI) 濃度を分光光度計で測定させるものである。これに pH、水温などのデータと共に配布資料に記述提出させた。また本研究の最初と最後にアンケートをとり、レポートとあわせて評価した。

洗浄水中の Cr(VI) 濃度の測定は、迅速かつ正確に目的元素の濃度を検出できる分光光度計及びパックテスト(LR-Cr6+, 共立理化学研究所製)を用いることにより、既存の実験カリキュラムに組み込むことが可能となった。これは JIS に示されているジフェニルカルバジド法⁴⁾を簡便に行うもので、分光光度計にあらかじめ市販試薬に連動したプログラムソフトをインストールし、一定条件下で測定を行えば、検量線を作成せずに目的元素濃度を正確に測定できるものである。

実験者である学生は廃液の入っていた容器を洗う際、事前に通常2回もしくは3回の水洗浄を行い、その洗浄水も同じ廃液タンクに入れる。本来であれば、1回目からのすべての洗浄水の Cr(VI) 濃度を測定し、法定排出基準値以下になるのを確認すべきであるが、限られた実験時間の中でそれを行うことはできない。そこで、何回目の洗浄水の Cr(VI) 濃度が法定排出基準値以下になるのかを予測するために、以下に示す手順でその回数

算出を事前に行った。

廃液をポリタンクに捨てた後の器具は、その容量の 1/10 以下の水で数回洗浄する。その際容器内面に残る液滴中の Cr(VI) 濃度の濃度は、液滴の質量を a、洗浄水の質量を b、洗浄回数を x とすると (1) 式により当初の廃液中の有害物質の濃度が y 倍に希釈される。

$$((a+b)/a)^x = y \quad \dots \dots (1)$$

(1) 式を用い、Cr(VI) の法定排出基準値 (0.5mg/L) 以下に達するまでの洗浄回数を濃度測定前に推測し、その回数の洗浄水中の Cr(VI) 濃度を測定した。その結果、必要最低限の洗浄回数で洗浄水中の Cr(VI) 濃度が法定排出基準値以下になったことを確認出来た。

図 1～図 4 に分光光度計とパックテストキットを用いた Cr(VI) の測定の様子を示す。

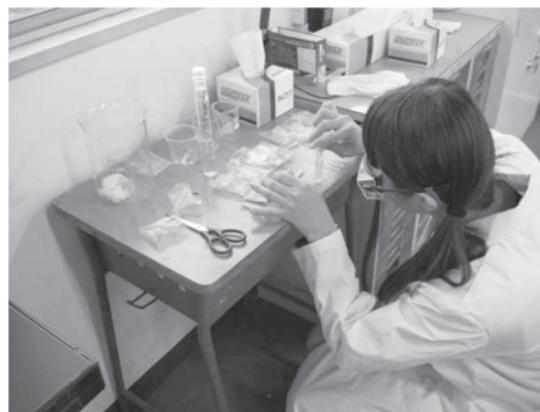


図 1



図 2



図 3



図 5



図 4

3. 結果

実習の準備的段階として年度当初の行ったガイダンスにおいて廃液の廃棄方法と容器洗浄方法について講義、演示および実習を行ったが、これにより指示された廃液タンクへの廃液の廃棄が徹底され、洗浄瓶（水道水）による、少量かつ多数回の器具洗浄ができるようになった。またその後の実験時に教職員による注意喚起を行い、その習熟に努めた。

実習の前に学生達は全員、ガイダンスの2ヶ月後に実施している器具洗浄の実技試験を通して個別指導を受け、廃液タンクへの廃棄と、器具の洗浄における洗瓶（水道水）による、少量かつ多数回の器具洗浄の徹底を図った。

これらの過程により学生は廃液の適切な廃棄及び、少量多数回の容器洗浄を問題なく行えるようになった。

実技試験の様子を図5に示す。

実習において学生は、事前に算出した洗浄回数目の器具の洗浄水が、分光光度計の測定により法定排出基準値（0.5mg/L）以下に達したのを確認した後、器具を各自実験台の流し台でブラシと洗剤で洗った。このことより実験時に学生は、廃液総量を最低限に抑えつつ、Cr(VI)の環境への排出を抑制するという洗浄水のCr(VI)濃度の管理ができた。

またCr(VI)に対する認知度、その有害性及び産業における使用の知識とその理解度について、実習の前後に同じ設問で行ったアンケート調査を行った。

（アンケート実施日、2013年7月2日、11月26日 回答者数39名）

設問1の結果を図6に示す。これは「六価クロムという言葉を知っていますか」という質問であるが、実習前と実習後では六価クロムという言葉の認知度は上がっており、ほとんどの学生が六価クロムという言葉を知った。しかし低学年といえ化学系の高専学生において、化学・材料系の産業界において常識的な用語を知らない学生が多いことがわかった。

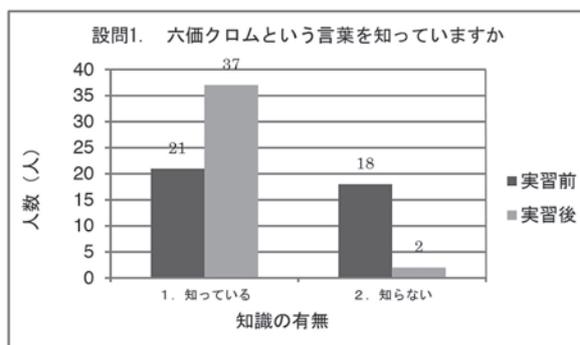


図 6

設問2の結果を図7に記す。これは設問1で知っていると言った学生に対して「六価クロムの有害性を知っていますか」という質問であるが、実習前と実習後では有害性の認識が上がっている。これは配布資料を用い、Cr(VI)の有害性、産業における用途、処理コスト、環境への影響等の講義を行った結果、ほとんどの学生が自分達の扱う物質が有害で環境に重大な影響を与える物質であることが認識されたことを示す。

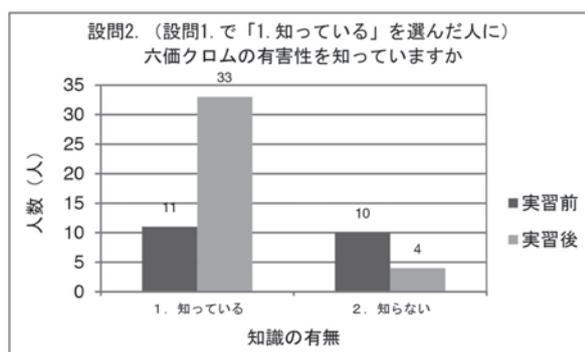


図7

設問3の結果を図8に示す。これは設問1で知っていると言った学生に対して「六価クロムはどんな産業に使われたかを知っていますか」という質問である。回答総数が異なっているのは、実習前と比べて実習後の設問1において「知っている」とした回答が多いためである。「有害性」について実習前と実習後では認識の比率が上がっている。しかし講義で具体的な産業名を挙げたのにもかかわらず、実習後においても知らないと言った学生が多く、講義だけでは知識が身につかず、将来的に具体的な製品の有害物質測定などの必要が求められているといえる。

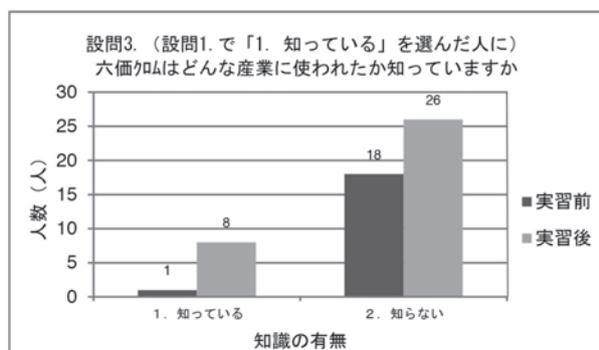


図8

設問3の内容について具体例を挙げよとの質問について表4に示す。回答には、講義で挙げられた内容について挙げられている。

表4

(設問3で)知っていれば(具体的に)書いてください。	
実習前 (回答1)	クロムそのものは工具の金具の合金に使われているようです
実習後 (回答8)	金属系の産業
	金属メッキ
	クロムメッキ 2件
	メッキ 2件
	鉄鋳業
	革の加工とか

アンケート結果よりいえることは、Cr(VI)に対する有害性などの理解については、実習前の説明や実習によりCr(VI)の有害性の理解が進み、Cr(VI)を使用する産業種類についてほとんど知識がない状態から、ある程度の知識を得たことを示している。

また11月26日に行われた最後の廃液の濃度測定実習を行った実験において、提出レポートにこの実習の記述を学生に求めた。提出レポート調査の図9およびその記述例を記した。

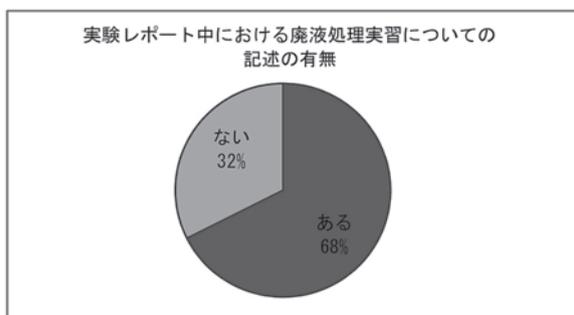


図9

記述例 (抜粋)

- 廃液 (K_2CrO_4) の測定の結果☆
⇒4 回目の洗浄で測定範囲以下になった!
- [クロムの廃液の結果] 4 回洗って
Cr : 0.069mg/L だった.
- 廃液の濃度を調べた結果排出基準を下回った。4 回すすげば排出してよいほどすすまるのが分かった.
- 考察 基準値以下であるため、そのまま洗浄できるようになったと考えられる。また計

- 算上4回、すすげば基準値を下回る
- 5%≒50,00(mg/L)K₂CrO₄廃液による実習4回洗浄を行い 測定範囲外でした。

レポートにおいて、約7割の学生が今回の実習について何等かの記述をした。そこに書かれていることは、環境に排出される洗浄液中のCr(VI)に対して、多い少ないといった漠然としたものではなく、具体的な数値でCr(VI)の濃度を把握していることが分かる。これは分光光度計を用いて実際の洗浄水中のCr(VI)濃度を計測することにより、数値を把握しており、環境中に排出するCr(VI)の抑制・管理を行うことができたことを示している。

今回Cr(VI)廃液の総排出量の推移を調査した。実習が行われた実験室で、年間に学外に委託処分されたCr(VI)廃液総量の、2011年度から今回の実習を行った今年度までの3年間の推移を、図10に示した。なおCr(VI)を使用する実験テーマは3年間で大きな変更はない。

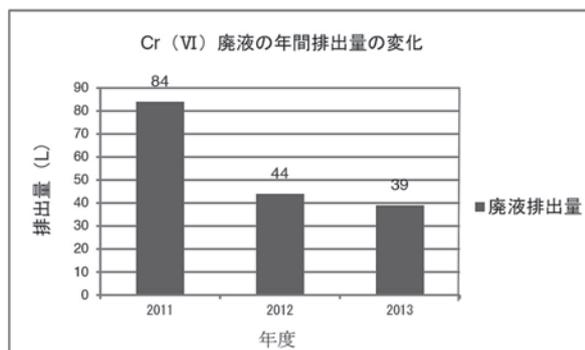


図 10

実験廃液が大幅に減少することが期待されたが大幅な減少は認められなかった。これは小山高専物質工学科2年生では、年度最後の実験において、身の回りのサンプルを持ち寄った定量実験を行なっている。2013年度は、重クロム酸カリウムを使用した学生が多く、例年より約10L廃液が多かった。本取り組みにより総量で約5L削減が出来ているので、前年比約35%減に相当する計約15LのCr(VI)廃液削減につながっている。

4. まとめ

今回の取り組みは、物質工学科2年生の学生に洗浄水中の有害物質を簡便な方法で測定させるこ

とにより、自分たちが学生実験において、有害かつ、環境負荷を与える物質を環境中に排出する可能性を持っていること気づかせることを目的に行った。実験中の観察、レポート調査、アンケート調査等により以下の4点が確認できた。

1. 実習前の講義によりCr(VI)の有害性の理解が進んだ。
2. 廃液の指定ポリタンクへの廃棄、器具の洗浄が適切におこなえるようになった。
3. 廃液洗浄液中のCr(VI)濃度を学生が実測により知ることができ、環境に排出するCr(VI)が抑制・管理された。
4. Cr(VI)廃液の総排出量が削減された。

学生は有害物質の実際の産業界での使用状況、製品中の有害物質の使用量などに対する認識や興味が少ないことが、明らかにされた。今後は実際の工業製品中の有害物質の測定などへの継続展開を検討中である。また他の有害物質の検出実習や、公開講座などへの応用も考えられるが、その場合実習過程や時間設定について更なる改良が必要である。また評価システムについても様々な面で改良しつつこの研究を今後も継続していきたい。

5. 謝辞

本研究は平成25年度(2013)奨励研究(課題番号25910030)に採択されています。また小山高専物質工学科の先生方には多くの支援を頂きました。深謝いたします。

参考文献

- 1) 田中孝国, 飯島道弘, 川越大輔, 出川強志, 糸井康彦:「分析化学実験指導を目的としたe-Learning補助教材作成の試み」, 日本高専学会誌, 13巻, 第3号, pp. 41-43 (2008)
- 2) 浅田誠一, 内出 茂, 小林基宏:「図解とフローチャートによる定量分析(第2版)」(技報道出版)
- 3) 化学同人編集部:「実験を安全に行うために」, 化学同人
- 4) 社団法人 産業環境管理協会:「2008 新・公害防止の技術と法規 水質編I, II」, (丸善株式会社)
- 5) 日本規格協会:「詳解 工場排水試験方法」, 日本規格協会

【受理年月日 2014年 9月24日】