

多孔質セラミックスを用いたアゾ染料の脱色について

大阪産業大学院工学研究科 学生会員 ○高浪 龍平
大阪産業大学工学部 正会員 尾崎 博明、山田 修、林 新太郎

1 はじめに

近年、ダイオキシンをはじめとした難分解性物質による環境汚染が大きな問題となっている。これらの難分解性物質は処理が困難なため現在においても有効かつ効率的な処理方法というものが確立されておらず様々な研究が行われている。

本研究は共同研究者である山田修教授（株式会社オーエスユー代表）が開発した“定常的に銀イオンを溶解させる高機能セラミック多孔質体”を用いて銀イオンおよび光触媒効果によるアゾ染料の脱色について実験を行った。銀イオンによる殺菌・抗菌効果が銀イオンそのものではなく、銀イオン由来のラジカル種によるという報告¹⁾があり、本研究では脱色実験と並行してラジカルの測定を試みた。

2 実験方法

2.1 実験材料

2.1.1 多孔質セラミックス

セラミック多孔質体は、気孔率が50%以上であり、平均細孔径が10～50ミクロンの連続した空孔を有している。製造方法として3000℃におよぶ高温反応を用いるため、高融点セラミックスの一部が熔融して、セラミック同士が融着した特異な3次元網目構造を示す。このため表面積が大きく金属の融解能は極めて高い。セラミック多孔質体を作成する方法として燃焼

合成を用いるため、様々な化合物や金属等を複合したセラミック多孔質体を作成できる²⁾。今回は表1に示す4種の多孔質セラミックス（以下、ペレットとする）を用いた。Agを含むペレットは定常的に銀イオンを溶解させることができ、1時間程で水中の銀イオンの飽和濃度で50ppb近くに達することを確認している。

2.1.2 アゾ染料

合成染料であるアゾ染料は、繊維をはじめ食品や紙の着色など工業的に広範囲に渡って使用されている。アゾ染料はアゾ基-N=N-を発色団とし、これに他の発色団または助色団を組み合わせることによって極めて多数のアゾ染料が合成することができ、安価でかつ脱色しにくい特性から、工業的に使用される染料の中では比較的高い割合を占めている。アゾ染料は種類によって様々な性質を持つことが明らかになり、毒性の有するものがいくつか報告されている。さらに、アゾ染料は難分解性であり、アゾ染料を含む排水の処理が問題となっている。

今回はアゾ染料の中でも比較的単純な構造のTropaeolin O〔547-57-9〕を用いた。ベンゼン環同士をつないでいるアゾ基が切れると脱色する。処理には凝集などの物理的処理、オゾンや硫化水素等を加える化学的処理、微生物分解による生物的处理が試みられている。

2.2 実験条件

ガラス製管瓶に10mg/lのTropaeolin O溶液を100ml入れ、表1に示した4種類のペレットを投入した。管

キーワード ヒドロキシルラジカル、銀イオン、多孔質セラミックス、光触媒、アゾ染料

連絡先 〒574-8530 大阪府大東市中垣内3-1-1 TEL 072-875-3001 E-mail s03dt01@sub.osaka-sandai.ac.jp

(株) オーエスユー TEL 072-875-1594 FAX 072-875-3132 E-mail osu@osu-japan.com

表1 ペレット性状（金属含有率）

分析装置名	EDX-900			
測定範囲	Na - U			
ペレット	TiC		TiC+TiO ₂	
		Ag含有		Ag含有
Ti (%)	99.616	94.496	100.000	95.170
Ag (%)	—	5.370	—	4.752
Fe (%)	0.056	0.108	—	0.040
Cu (%)	0.028	0.026	—	—
Mn (%)	—	—	—	0.038

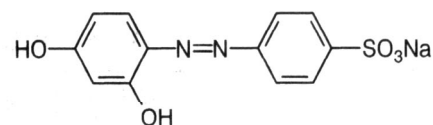


図1 Tropaeolin O 構造式

瓶は静置し、室温 25℃、2000lx にて 24 時間照射という環境で 1 週間実験を行った。

2.3 分析方法

分析は 24 時間ごとに分光光度計にて Tropaeolin O 濃度を測定した。また、電子スピン共鳴装置を用いてラジカルの測定を行った。分光光度計および電子スピン共鳴装置（ESR）の仕様を表 2 に示す。

3 実験結果

Tropaeolin O 濃度の経時変化を図 2 に示す。用いた 4 種のペレットすべてに脱色が見られ 7 日間で濃度は半減した。TiC ペレットは特に脱色しているがその他のペレットはほぼ同様の挙動を示した。

10%DMP0 溶液に TiC+Ag ペレットを添加した時の ESR 測定の結果を図 3 に示す。多数のシグナルがみられ、図 4 のシミュレーション結果より、ヒドロキシルラジカル、カーボンラジカル、DMP0 開環副生成物の 3 種からなる波形であることが判明した。

4 考察

4.1 ペレットによる脱色効果について

今回用いたペレットで銀を含むものには銀イオンによる効果、表面を TiO₂ でコーティングしているものには光触媒効果が期待できるため脱色能力に差が生じると考えられたが、結果は 4 種とも大きな差は生じなかった。また、予備実験において吸着による脱色ではないことは確認しているが、主に脱色に寄与する原因を特定するには至らなかった。

4.2 ESR 測定結果について

TiC+Ag ペレットから生じたラジカルはヒドロキシルラジカルであることがわかった。また、トラップ剤である DMP0 が酸化分解されたときに生じるカーボンラジカルと DMP0 開環副生成物が見られることから、ラジカルが大量に発生しているかペレット自身に酸化力があるかのいずれかによって瞬時に DMP0 によるトラップと分解が発生していると考えられる。

なお、本研究の一部は文部科学省私立大学学術研究高度化推進事業「産学連携推進事業」 “地域産業創生型有害物質新制御システムの開発に関する研究” （平成 14 年度～平成 18 年度）の一環として行ったものである。

【参考文献】

1) 白井昭博, 佐久間貴子, 青木美保, 三好弘一, 前田拓也, 高麗寛樹：銀担持アクリル繊維を含む抗菌紙の殺菌作用機構, 防菌防黴誌, 31(4), pp173-181, 2003.

2) 山田修：多層セラミック多孔質体の燃焼合成と環境浄化への展開, シーエムシー出版, 月間エコインダストリー 7 月号 pp13-22, 2002.

表 2 使用測定機器の仕様

分光光度計	
機種	UV-160A
測定波長範囲	200-1100nm
測光方法	ダブルビーム
本実験測定波長	387nm
電子スピン共鳴装置	
機種	JES-FA100D
測定周波数帯	X バンド
最大磁場強度	0.65T
使用セル	LC-12
マイクロ波出力	4.0mW
掃引時間	2.0min

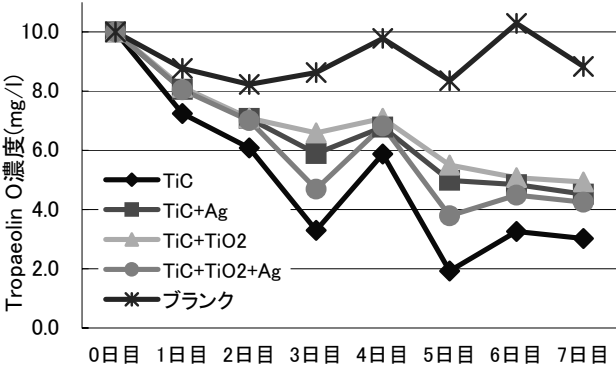


図 2 Tropaeolin O 濃度の経時変化

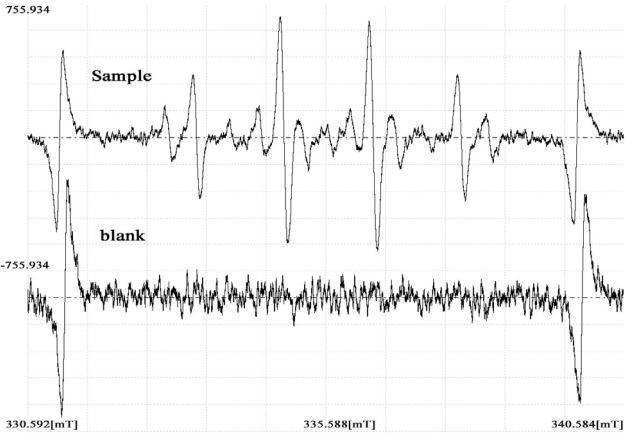


図 3 ESR 測定結果

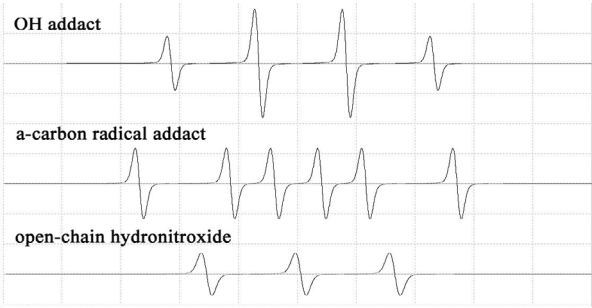


図 4 DMPO から生じる ESR シグナルのシミュレーション