光触媒とオゾン法の併用による 2,4-D の分解

大阪産業大学工学部　　正会員　○林　新太郎　尾崎　博明
大阪産業大学院工学研究科　学生会員　島田　侑幸　三品　聡也　石田　剛裕
大阪産業大学新産業開発センター　ラビンドラ・ラジ・ギリ

1. はじめに

現在、人類による生産活動により作り出された化学物質は数万種類といわれており、その数は今後さらに増え続けると予想されている。その化学物質の中には生体に有害で容易に分解しない難分解性有害物質もある。近年、このような難分解性有害物質が世界的に問題となっており、分解・除去が望まれている。

水処理における一般的な処理方法は、活性汚泥を中心とした生物処理法であるが、難分解性物質を分解する事は困難である。そこでオゾンや光触媒といった化学酸化法を用いて難分解性の物質を分解・除去しようとする研究が行われている。化学酸化法は生物処理と比べて処理時間が短いことや、他の化学酸化法と組み合わせることにより、処理効果が大きくなるというメリットがある。しかし、化学酸化法による処理では、副生成物が生成されることが一般的である。

本研究では、農薬の一種である 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(2,4-D)を分解対象物質として、化学酸化法である光触媒法とオゾン法との併用による分解実験を行い、その分解挙動について知見を得たので報告する。

2. 実験装置および方法

図 1 に本研究に用いた実験装置の概要を示す。初期濃度が約 10mg/L の 2,4-D 溶液を 1.3L 作成し、光触媒を濃度 5g/L となるように反応槽内に添加した。この溶液に濃度 0mg/L、0.5mg/L、1.5mg/L、3.0mg/L（オゾン濃度計での濃度、以下発生オゾン濃度と記す。）のオゾンを流量 1.0L/min で通気し、UV を照射し実験を行った。今回使用した光触媒は、光触媒ゾル（TiO_2）をコーティングした粉末状の光触媒シリカゲル(PSB-P200、(株)光触媒研究所製)である。その粒径は、1.7nm～4.0nm で球形状をしている。経過時間ごとのサンプルを採取し 80 分間実験を行った。採取したサンプルは遠心分離機にかけ上澄水中の 2,4-D とその副生成物を HPLC により、また TOC 濃度、塩化物イオン濃度、pH、水温、溶存オゾン濃度を測定した。サンプル採取後に濃度 1.0g/L の亜硫酸ナトリウム溶液(Na_2SO_3)をサンプル量の 1%添加し、溶存オゾンによる分解を抑制した。

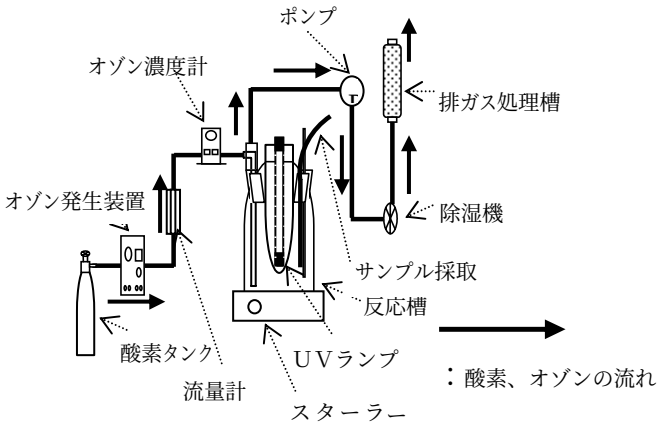

図 1　実験装置の概要

3. 結果および考察

図2に発生オゾン濃度を0.0mg/L、0.5mg/L、1.5mg/L、3.0mg/Lに変化させた時の2,4-D濃度の経時変化を示す。すべての発生オゾン濃度で実験開始から2,4-D濃度が減少した。発生オゾン濃度が1.5mg/Lの場合、70分経過後に2,4-Dはで検出限界以下まで分解されている。発生オゾン濃度が3.0mg/Lの場合は40分経過後に2,4-Dが検出限界以下まで分解された。

予見されるように、発生オゾン濃度が高いほど 2,4-D の分解が速い結果となり、特にオゾン濃度が 3.0mg/L の場合は早期に 2,4-D が検出限界以下となった。

キーワード　光触媒、オゾン、2,4-D、促進酸化法、副生成物
連絡先　〒574－8530　大阪府大東市中垣内 3－3－1　℡　072－875－3001

図 3 は光触媒とオゾンを併用した場合の 30 分経過後の HPLC のクロマトグラフである。30 分経過時のサンプルでは 2,4-D 以外にも 4 種類の物質が検出された。これは 2,4-D の分解により生成された副生成物である。この内ベンジルアルコールと 2,4-ジクロロフェノール（以下 2,4-DCP）は同定できたが、他の副生成物については同定に至っていない。

図 4 は発生オゾン濃度を 0.0mg/L、0.5mg/L、1.5mg/L、3.0mg/L に変化させた時の TOC 濃度の経時変化を示したものである。TOC 濃度は減少しているが、発生オゾン濃度 3.0mg/L の場合以外では分解速度は小さく、80 分経過時でも TOC が残留している。発生オゾン濃度が高い方が分解が進む結果となった。化学酸化法により 2,4-D は分解されるが特にオゾン濃度が 3.0mg/L の場合、TOC はほぼゼロとなり副生成物もまた分解されていることが推定される。

副生成物である 2,4-DCP は発生オゾン濃度 0.0mg/L の場合は 80 分経過後に検出された。発生オゾン濃度 1.5mg/L の場合は 40 分経過後に検出され、その後減少して 70 分経過後には検出限界以下まで分解された。発生オゾン濃度 0.5mg/L、3.0mg/L の場合は 2,4-DCP は検出されなかった。これは、実験時間内に 2,4-DCP が生成されなかったか、生成されても少量であるために、すぐに分解されたことが考えられる。

図 5 は発生オゾン濃度を 0.0mg/L、0.5mg/L、1.5mg/L、3.0mg/L に変化させた時のベンジルアルコール濃度の経時変化を示したものである。発生オゾン濃度 1.5mg/L 、3.0mg/L 場合は、共に 10 分経過後で検出された。その後は両実験共に時間と共に分解され減少している。発生オゾン濃度 1.5mg/L の場合 70 分経過後に、また発生オゾン濃度 3.0mg/L 場合 40 分経過後に、検出限界以下まで分解されている。2,4-D は発生オゾン濃度 1.5mg/L の場合 70 分経過後、発生オゾン濃度 3.0mg/L 場合 40 分経過後で検出限界以下まで分解されているために、それ以降はベンジルアルコールは生成されないと考えられる。発生オゾン濃度 0.0mg/L の場合と発生オゾン濃度 0.5mg/L の場合はベンジルアルコールが検出されていないのは、実験時間内にベンジルアルコールが生成されなかったか、生成されても少量であったためにすぐに分解されたことが考えられる。

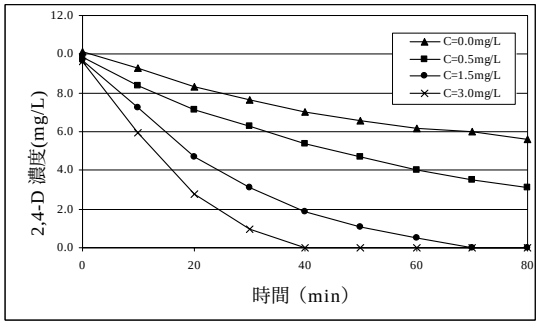

図 2　2,4-D 分解に及ぼす発生オゾン濃度の影響

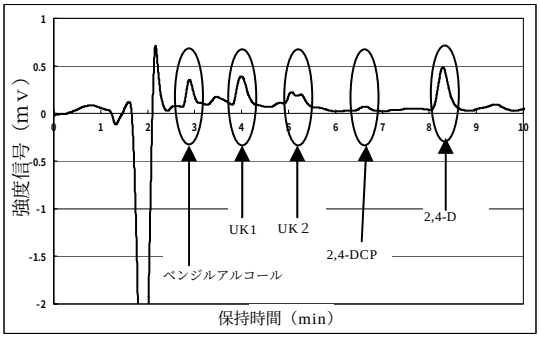

図 3　光触媒とオゾンを併用した場合の 20 分経過後の HPLC のクロマトグラム

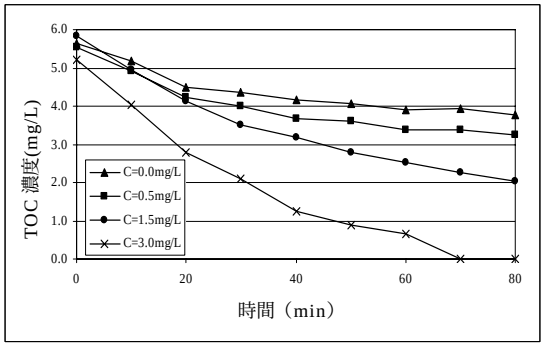

図 4　TOC 減少に及ぼすオゾン濃度の影響

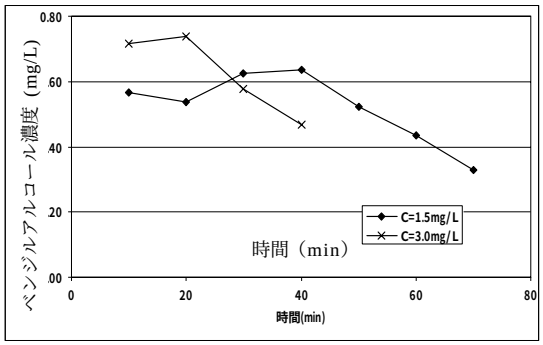

図 5　オゾン濃度が異なる場合の生成ベンジルアルコール濃度の経時変化

4. おわりに

今回の実験で光触媒とオゾンによる併用実験で、2,4-D が分解されることを明らかになったが、副生成物の生成も確認した。発生オゾン濃度は残留 2,4-D 濃度に影響し発生オゾン濃度が高いほど分解速度が速い結果を得た。

今後は 2,4-D の分解機構の解明のために副生成物の同定を行い、その副生成物を対象とし、分解実験を行い分解状況について検討を行う。