

第 VII 部門

促進酸化分解を用いた 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸分解における炭素収支

大阪産業大学大学院工学研究科	学生会員	○坂本	ゆりか
大阪産業大学デザイン工学部	正会員	高浪	龍平
大阪産業大学工学部	正会員	谷口	省吾
大阪産業大学工学部	正会員	尾崎	博明

1. はじめに

2,4-ジクロロフェノキシ酢酸は除草剤の一種であり、広葉植物を枯らすのに対しイネ科植物には影響を与えない性質から、現在国内でも広く用いられている。しかし 2,4-D は有毒かつ難分解性であり、副生成物質の 2,4-ジクロロフェノール (2,4-DCP) は 2,4-D より更に強い毒性を示すことから、分解処理し無害化する必要性がある。本研究では 2,4-D 分解方法としてオゾン、過酸化水素、紫外線を用いた回分式促進酸化実験により、各促進酸化条件における 2,4-D の炭素収支について検討を行った。

2. 実験方法

2,4-D 1mM を含む各供試液 1L を対象に表 1 に示す実験条件で回分式により促進酸化実験を行った。用いた促進酸化回分実験装置図を図 1 に示す。UV を供用した条件ではランプの冷却に冷風生成装置を用いた。オゾン (O_3)、過酸化水素 (H_2O_2)、紫外線 (UV) を単独または併用した回分式促進酸化実験はそれぞれ 3 回行い、反応時間 15、30、60、90、120 分における試料を採取した。測定は TOC 計 (Sievers InnovOx) による供試液中の有機炭素量の測定と HPLC (Agilent 製 Agilent1200 シリーズ) による 2,4-D および 2,4-DCP 濃度の測定を行った。HPLC の分析カラムには GL サイエンス製 Inertsil ODS-HL ($3 \times 150\text{mm}$ 、 $3\mu\text{m}$) を用い、検出はダイオードアレイ検出器 (DAD)、検出波長 220nm により行った。

表 1 実験条件

H_2O_2	20mM
O_3	流速 500mL/min、 濃度 15g/Nm ³
UV	出力 100W、 有効波長 254nm
反応時間	0, 15, 30, 60, 90, 120min

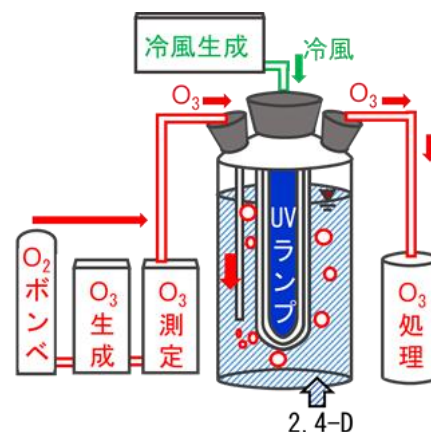


図 1 促進酸化回分実験装置

3. 実験結果および考察

3.1 2,4-D 濃度の経時変化

2,4-D 濃度の経時変化を図 2 に示す。2,4-D の分解は 3 つの傾向に分かれ、 H_2O_2 、 O_3 および UV の併用と、 H_2O_2 と UV の併用では 120 分間で 2,4-D 濃度が 0.1mM 以下に大きく低下し、単独条件の濃度を大きく下回っていることから H_2O_2 、 O_3 および UV を併用したことによる促進酸化効果が確認できた。また O_3 と UV の併用、UV の単独では 2,4-D 濃度が緩やかに低下し、120 分で 0.6mM 以下となった。これらの結果より、 O_3 の併用が 2,4-D 分解に影響なかった原因として、低 pH 条件では O_3 の自己分解速度が低い¹⁾ ことに起因している為と考えられる。一方 H_2O_2 と O_3 の併用、 O_3 の単独、 H_2O_2 の単独は 2,4-D 濃

度が一定であり分解が確認できなかった。2,4-D 分解の傾向は以下の①から③のグループに分類できた。

①グループ：H₂O₂、O₃およびUV の併用、

H₂O₂ と UV の併用

②グループ：O₃ と UV の併用、UV の単独

③グループ：H₂O₂ と O₃ の併用、O₃ の単独、H₂O₂ の単独

3.2 TOC の経時変化

次に TOC の経時変化を図 3 に示す。①グループでは反応時間 60 分で TOC 値が大きく減少し、120 分で 60% 以下まで低下したことから、2,4-D 分解と共に高い促進酸化効果が確認できた。②、③グループでは TOC の減少が 10% 以下であり、特に②グループでは図 2 より 2,4-D を分解できたものの揮発性有機物質への移行が進行しなかったことが確認出来た。原因として②グループの UV を用いた条件では促進酸化由来の OH ラジカルが発生せず、UV による分解が主体であったことが考えられる。

3.3 炭素収支

TOC 値が最も減少した①グループの H₂O₂、O₃およびUV の併用における炭素量について図 4 に示す。反応時間の経時変化と共に TOC が大きく低下したことが確認できた。さらに OH ラジカルにより分解されたことで副生成物質が生成しており、これらの物質は二酸化炭素まで分解されたか揮発性の有機物質となり共試液中から排出されたと予想される。このことから 120 分後には共試液中の TOC は 2,4-D と 2,4-DCP を含めて 6% しか残留しなかった。ゆえに H₂O₂、O₃およびUV を併用した条件は酸化力が強く、特に 2,4-D 分解に有効であると考えられる。

2,4-D の分解機構を図 5 に示す。いずれの条件においても副生成物質は 2,4-DCP のみ発生が確認できた。またその他の 2,4-D 副生成物質は検出下限値以下であった。

4. まとめ

以上の結果より H₂O₂、O₃ と UV の併用、H₂O₂ と UV の併用した促進酸化条件 (①グループ) では 2,4-D が大きく分解するとともに TOC が減少した。このことから OH ラジカルによる高い酸化力と 2,4-D の消長が確認でき、難分解性有機物である 2,4-D 分解に有効な条件であると考えられる。

参考文献

1) 内藤茂三 日本食品微生物学会 12(2) (1995) 105-113

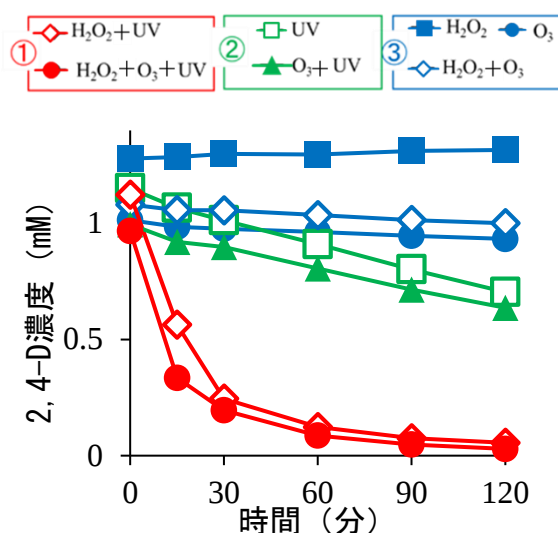


図 2 2,4-D 濃度の経時変化

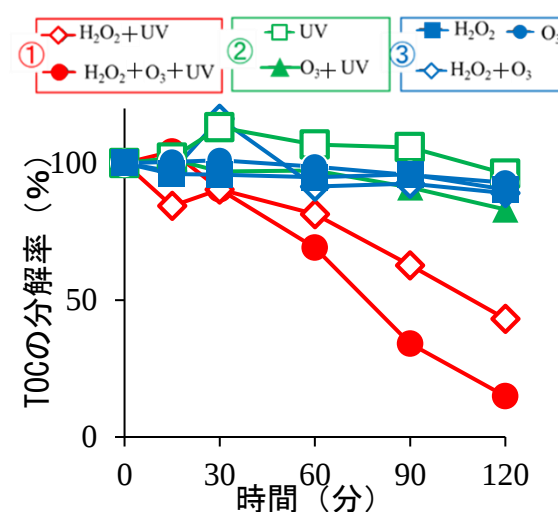


図 3 TOC の経時変化

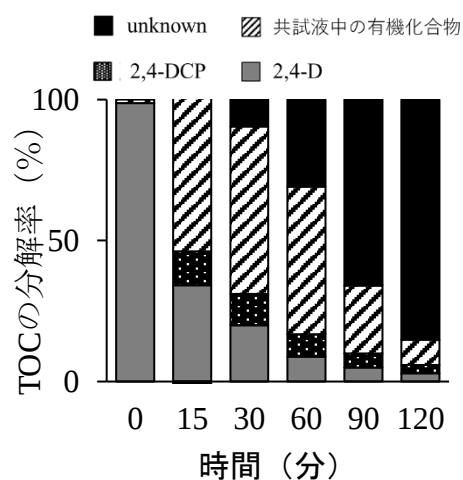


図 4 UV、H₂O₂、O₃ 条件における炭素量

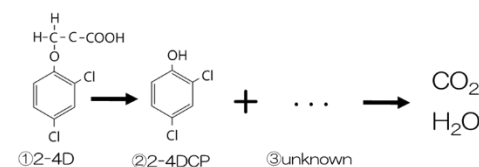


図 5 2,4-D の分解機構