

東京大学 ○西田 継、大垣眞一郎

1. はじめに

今日では農業の使用が広く普及しているが、一方ではその構造や作用形態は多様化している。既に使用が中止された難分解性物質や毒性物質が検出されたり使用されたりするなど、農業の環境への影響が懸念されている。また、石油化学工場から排出されるフェノール類やその他の有機溶剤、高分子添加剤、界面活性剤も各地で問題を引き起こしている。これらの物質は一般に生物分解性が低く、塩素、活性炭、オゾン等による処理も完全とはいえない。

環境中における化学物質の挙動に関して、光化学的な反応は重要である。近年、多くの有機化合物が半導体を用いて光触媒的に分解されることが判ってきており、とりわけ生物的作用や従来の水処理過程では分解が困難であり、吸着や揮散によって排除するしかないと思われていた有害汚染物質を分解あるいは無害化するための新しい方法として大いに期待される。本研究では除草剤の一種であるベンチオカーブを対象として、疑似太陽光(Xeランプ)を用いて光触媒分解の実験を行い、その光分解過程を確認した。これらの農業はいずれも国内で広く用いられており、かつ河川水や水道原水にも検出されているものである。

2. 実験

光分解実験は農業を含む溶液に半導体触媒である酸化チタン TiO_2 粉末を500mg/l懸濁させ攪拌しながらXeランプを照射させて $\sim 35^\circ\text{C}$ で行った(Fig.1)。まずベンチオカーブのアセトン溶液($\sim 1000\text{ppm}$)を適量採り窒素通流下で溶媒を除去、脱イオン水を加えて15 $\sim 20\text{ppm}$ の水溶液とした。これはベンチオカーブの水に対する飽和濃度に近い。水溶液は予め半日程度暗所で攪拌して、初期濃度を確認している。光を照射しながら水温が定常に達したところで($\sim 30^\circ\text{C}$) TiO_2 を添加した。

光照射系にはウシオ製ランプハウスUI-501C/Qを使用し、Xeランプ(UXL-501DO)から平行光となって照射される。Xeランプから照射される光は10cm後方の反応容器のガラス面を通過することで290nm以下の光線はカットされ、光強度分布とそのエネルギー量は太陽光にほぼ等しい。

また、予備実験よりベンチオカーブがセルロースアセテート膜へ吸着することが判ったので、反応溶液から4mlサンプリングした後ヘキサン2mlとともに数分間振とう、遠心分離を用いて触媒を分離した後、ヘキサン層をガスクロマトグラフィー分析に供した(Fig.2)。試料の定量に使用したガスクロマトグラフは島津GC-14A(FID)、イオン・TOC分析には各々横河IC-100、島津TC-500を用いた。

ベンチオカーブ、アセトン、ヘキサンは和光、残留農業試験用、 TiO_2 は和光、アナターゼ型を用い、脱イオン水はMilli-Q Pure water systemより得た。

3. 結果と考察

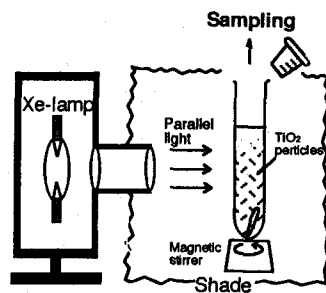


Fig.1 Photocatalytic apparatus

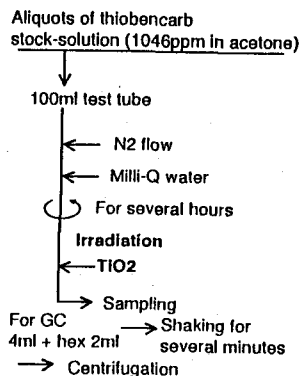


Fig.2 Experimental scheme

3.1 光触媒系における分解

ベンチオカーブはFig.3のように光触媒的に分解された。半減期は約40分であり、2時間後には99%以上が消失した。対照として光を照射しない系、触媒を添加せずに照射した系、光を照射せず触媒も添加しない系において実験を行ったが、いずれの場合も50時間以内で大きな濃度変化は観察されなかった。これは、この分解反応において光、触媒の両方の要素が不可欠であることを示している。一般的に農業の光による分解性は物質によって差異があるが、特にハロゲン化芳香族は自然光の紫外線強度では分解に長時間を要すると思われる。しかし半導体物質のように触媒的に働きかける物質の存在によって、通常反応では困難な酸化力を得ることができる。

3.2 pHの変化および分解性に対する影響

反応の進行につれてpH値にも変化がみられた(Fig.4)。pHの減少はベンチオカーブの濃度変化とほぼ相関をなしており、触媒のない系ではやはりpH値に変化はなかった。このとき、2時間後までに増加した水素イオン濃度は $7.7 \times 10^{-5} \text{M}$ であり、これは初期のベンチオカーブの濃度に対応している。ベンチオカーブが消失するまでに酸種の生成がすべて終了しているのかどうかは確認できていないが、少なくとも当量の水素イオンが発生し、ベンチオカーブは他の物質へ移行するか構造そのものが分解していると考えられる。

分解反応がpHの変化を伴うことから、次に初期のpH値を変えて分解速度の差を調べてみた(Fig.5)。ここで C/C_0 はベンチオカーブの残存率であり、 C_0 は初期濃度である。pHの調整にはリン酸またはリン酸塩を用いており、各々の試薬はおよそ 10^{-2}M 添加している。ややばらつきがあるものの、全体としてpHが高くなるにつれわずかに分解速度が増大する傾向がみられた。その原因としてまず前述の酸生成反応による平衡移動があげられるが、そのほかに、酸化チタン粉末はpHが高くなると水中で均一に分散する現象が観察されており、それによって効率よく触媒面での反応が進行する可能性がある。

一般に、オゾンなどの酸化剤によるラジカル反応においてはpHが低くなると反応が抑制されるが、光触媒系でのラジカル反応では励起された半導体表面に生ずる正孔(hole)が直接ラジカル生成に関与しているため、同様にpH値の上昇によってOHラジカルの生成が促進されると考えられるても良いだろう。

3.3 イオンの生成・TOC変化

ベンチオカーブの組成式は $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ClNOS}$ であり、分解反応が進行した場合、塩化物イオン、硫酸イオンなどの陰イオンの生成やTOC値の変化が予測される。本実験においてはFig.6の様な結果が得られた。 $C_0 = 20 \text{ ppm}$ であり、TOC値で 11.2 (Cmg/l) に相当する。また、化学量論的に生成する塩化物イオン、硫酸イオンはそれぞれ 2.75 、 7.46 ppm である。塩化物イオンの増加は7時間で終了し、硫酸イオンはその後も増え続けた。TOCは緩やかに減少していった。

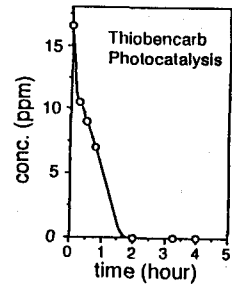


Fig.3 Photodegradation of Thiobencarb

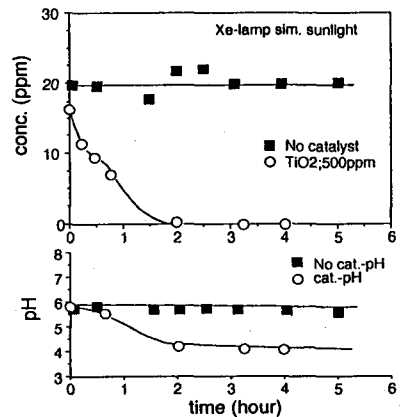


Fig.4 Changes of conc. and pH

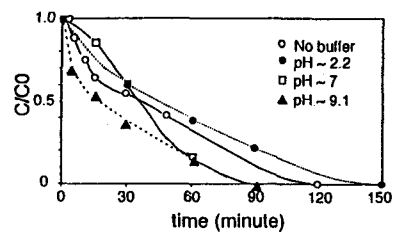


Fig.5 Effects of pH for degradation rate

ベンチオカーブのZnOによる光触媒分解では4-クロロベンジルアルコール、4-クロロ安息香酸、4-クロロベンジルメルカプタンなどが生成し、また最も安定な中間生成物として、ベンチオカーブの芳香環が水酸化された化合物の存在が報告されている¹⁾。

分解の第一段階で水酸化が起こり、ひき続いてS-Cの結合が切れるとすると、pH値の変化とベンチオカーブの濃度変化の対応関係が説明される。さらに、仮にメルカプタンの脱硫黄が起こっても硫酸イオンの生成は遅く、塩化物イオンの生成が先行している。塩化物イオンの変化より、ベンチオカーブが分解あるいは置換などによって消失するのと並行して脱塩素化がおこるものと考えられる。TOCの減少は緩やかであり、光触媒反応においては芳香環の開裂が速やかに起こり、脂肪鎖の分解は比較的長時間を要することがわかる。

3.4 有機溶媒を含む系での光分解

水中に溶存する有機化合物は互いに干渉しあいながら存在し、反応を起こしたり増感作用を示したりすると考えられる。紫外線を吸収するアセトンを5%溶解した系において、触媒を添加せずに照射実験を行うと、およそ6時間後にベンチオカーブは消失した(Fig. 7)。このときのpH値はやはり同様の変化をみせている。ベンチオカーブ以外にもアセトンとの共存によって光分解する農薬がいくつか見つかり、水系とそれを取りまく環境において、農薬に限らない有機化合物の光化学を知るには将来的に重要となるであろう。

3.5 おわりに

酸化チタンを用いた光触媒分解を効率よく行うためには、酸化力を向上させるための反応条件の改善や有効に光エネルギーをとりこむシステムの導入、あるいは粉末試薬としての触媒を分離の容易な形にすることなどが考えられ、既に実用化の前段階としての研究もなされている²⁾。本研究では農薬の一種を取りあげた。他の物質では分解速度が著しく異なったりするなど化学構造の面からも解明すべき点が残されているが、これらの知見は有機物の一般的な光化学、さらにはその処理を開発する上でも役立つものである。

また、光触媒分解が芳香族を分解するのに優れた特性を有していることから、残りの脂肪鎖を生物分解させる組み合わせも効率のよい処理方法として期待できる³⁾。

参考文献

- 1) R.Barton Draper (1987), American Chemical Society, Chapter 18
- 2) LLNL and Solar Energy Research Institute (1991), Environ.Sci. Technol., Vol.25, No.10
- 3) 田中修三ら (1992), 第28回衛生工学討論会 講演集

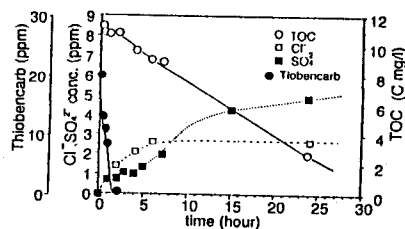


Fig.6 TOC, Cl⁻, SO₄²⁻ variations

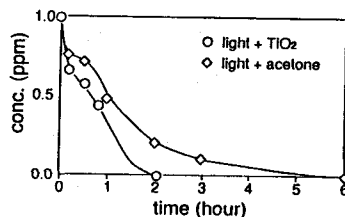


Fig.7 Reaction containing TiO₂ and acetone