

B-45 光触媒繊維による微量有害有機物の分解挙動

○島田 侑幸^{1*}・尾崎 博明²・Rabindra Raj Giri³・寺島 泰⁴

¹大阪産業大学大学院工学研究科都市創造工学専攻 (〒574-8530大阪府大東市中垣内3丁目1番地1号)

²大阪産業大学工学部 (〒574-8530大阪府大東市中垣内3丁目1番地1号)

³大阪産業大学新産業開発センター (〒574-8530大阪府大東市中垣内3丁目1番地1号)

⁴大阪産業大学人間環境学部 (〒574-8530大阪府大東市中垣内3丁目1番地1号)

* E-mail: s05mk08@sub.osaka-sandai.ac.jp

1. はじめに

現在、人類の生産活動により作り出された化学物質は、生活に関わりの深いものだけでも数万種類といわれている。その化学物質の中には人体に有害で容易に分解しない難分解性のものも含まれている。

そこで、化学酸化法を用いて難分解性物質を分解・除去しようとする手法が盛んに研究、紹介されている。

本研究では、二酸化チタンを担持した高強度光触媒繊維を用いて、農薬の一種である2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(2,4-D)を対象物質として分解実験を行い、その分解挙動と副生成物について検討を行い、光触媒法の有効性を明らかにするとともに、分解経路の推定を行った。¹⁾

2. 実験方法

実験に用いた装置の概略図を図1に示す。原水タンク(原水容量8L)に2,4-D水溶液(10mg/L)を入れ、ポンプより5.0L/minの通水速度で光触媒反応塔へと移送した。反応塔には高強度光触媒繊維(アナターゼ型酸化チタン)から作成した光触媒不織布を笠状に成型した光触媒カートリッジを充填した。反応塔の中心部のジャケットにはUVランプ(254nm、10mw/cm²)を挿入し、実験中は常に光照射を行った。原水タンクは密閉し、2,4-Dの分解に伴い生成されると予想される二酸化炭素量を測定するために、ヘリウムガスでタンク内の空気を置換した後、ガス採取用のガスバックを取り付けた。実験時間はガス採取の必要から実験途中でのサンプル採取は行えないため、Run1(60分)、Run2(120分)、Run3(180分)、Run4(240分)とし、各Runでの時間経過後、それぞれについてサンプルを採取し実験に供した。サンプル中の2,4-D及びその

副生成物はHPLC(HITACHI、D7000)により、TOCはTOC計(SHIMADZU、TOC-V_{CSH})により、塩化物イオン濃度はイオンクロマトグラフ(HITACHI、L-7405)により測定し、また水温とpHも測定した。ガス中二酸化炭素については、各Runでの実験終了時にヘリウムガスをタンク内に送りガスバックに捕集した後、TCDガスクロマトグラフ(SHIMADZU、GC-8A)により測定した。また2,4-Dの副生成物についてはHPLCの他LCMS(SHIMADZU LCMS2010A)及びLCMS/MS(Applied Biosystems, 3200 QTRAP)により分析を行った。

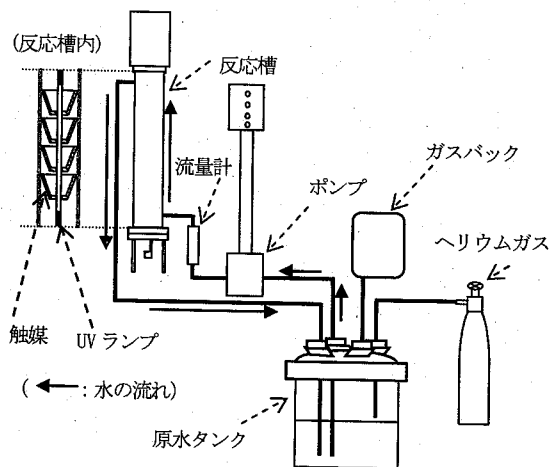


図1 実験装置の概略図

3. 実験結果と考察

(1) 2,4-Dの残留比

図2は各Runでの初期2,4-D濃度を基準としてその残留比を示したものである。実験時間が長くなるほど2,4-Dの残留比は低下している。Run4では2,4-Dの残留

は見られなかった。この結果より 2,4-D は時間とともに一次反応的に分解していく事がわかる。

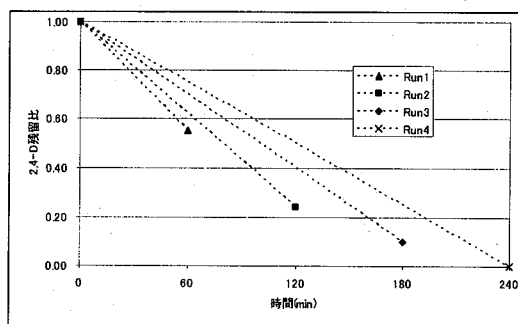


図2 各 Run での 2,4-D の残留比

(2) TOC の残留比

図3は各 Run での初期 TOC 濃度を基準として残留比を示したものである。TOC 残留比は時間の経過とともに減少している。図2の Run4 結果では 2,4-D の残留は見られないにもかかわらず TOC は残留している。このことから 2,4-D 以外の有機物質が存在していると推定される。

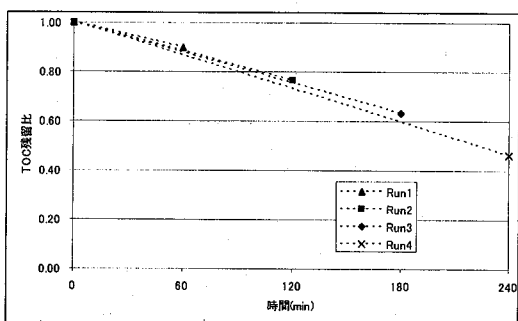


図3 各 Run での TOC の残留比

(3) Run4 試料の HPLC の分析結果

Run4 終了時の HPLC の分析結果を図4に示す。2,4-D 以外にも 5 種類の物質が検出されている。これは光触媒により 2,4-D の分解に伴って生成された副生成物である

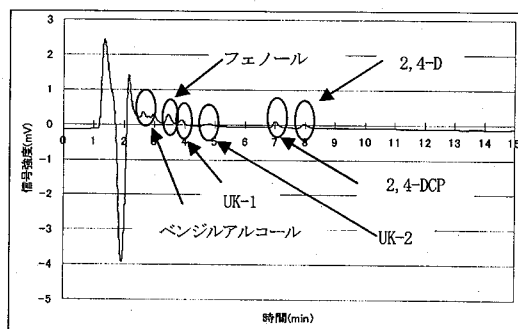


図4 Run4 終了時の HPLC の分析結果

と考えられる。これらの 5 種類の物質の内、ベンジルアルコール、フェノール及び 2,4-ジクロロフェノール (2,4-DCP) が同定されたが、残りの物質については同定には至っていない。

(4) 2,4-DCP 濃度の経時変化

一例として図5に各 Run での 2,4-DCP の濃度の経時変化を示す。各 Run ごとに 2,4-DCP が生成されていることがわかるが、Run2 が最も濃度が高く、時間とともに濃度が低下する傾向がみられる。図2の結果をあわせると 2,4-D の分解に伴って 2,4-DCP が生成され、その後分解されていることがわかる。

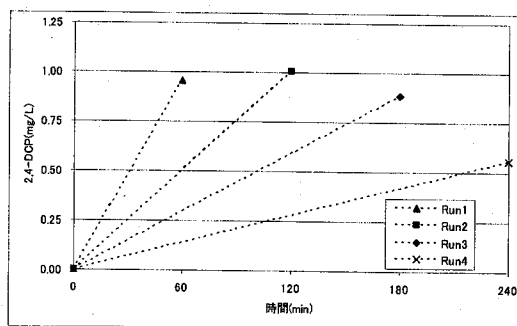


図5 各 Run での 2,4-DCP 濃度の経時変化

(5) 塩化物イオン濃度の経時変化

各 Run 終了時の塩化物イオン濃度を図6に示す。反応時間が長くなるほど生成した塩化物イオン濃度が高くなっている。この塩化物イオンは 2,4-D の脱塩素によって生成されたと考えられ、保存性物質であるためその濃度は経過時間と共にほぼ線形に増加しており 2,4-D はほぼ一定の速度で脱塩素されている。

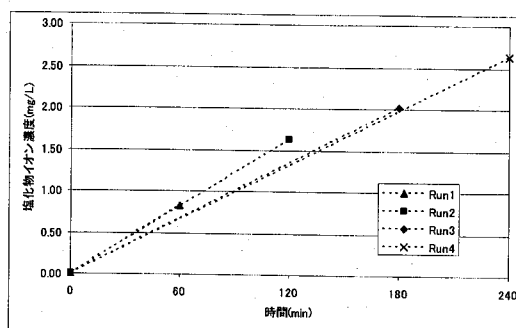


図6 各 Run での塩化物イオン濃度の経時変化

(6) 生成した二酸化炭素

図7は 2,4-D の分解に伴って生成された各 Run 終了時の二酸化炭素濃度を示したものである。生成された二酸化炭素濃度は Run1 では 0.24mg/L, Run2 では 0.58mg/L,

Run3 では1.04mg/L, Run 4では1.75mg/Lである。二酸化炭素濃度は時間が経過するとともに上昇している。また、図8に2,4-D中の炭素が光触媒反応により二酸化炭素にまで移行した割合を示す。各Runでの実験終了時の二酸化炭素の炭素量と初期2,4-Dの炭素量から二酸化炭素への移行率を求めた。初期の炭素量は2,4-D由来のものを100%としており、副生成物が占める全炭素量は測定により求めることはできないため、各Runの副生成物の占める炭素の割合は100%から2,4-D由来の二酸化炭素分を差し引いたものである。反応時間が長くなるほど二酸化炭素への移行率は上昇していることから、2,4-Dが分解し他の有機物になり、さらに一部は二酸化炭素にまで分解されたと考えられる。2,4-DはRun4での実験終了時では検出限界以下まで分解されているが、図7と図8のグラフの傾向からすると、時間とともに副生成物がさらに分解し、急激に二酸化炭素が生成していく可能性がある。

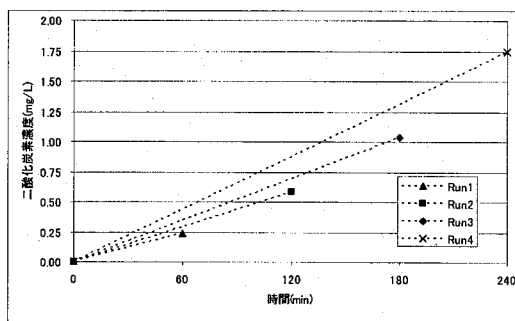


図7 各Runでの二酸化炭素濃度の経時変化

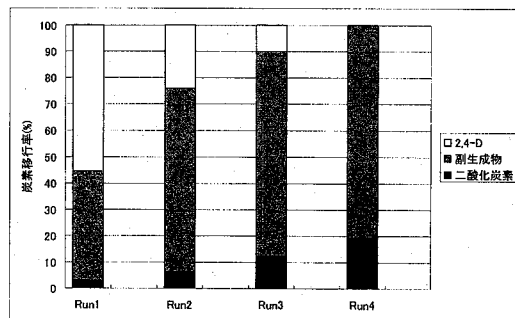


図8 各Runでの二酸化炭素への炭素移行率

(7) 分解経路の推定

2,4-Dの分解副生成物としては、上述したように2,4-DCPを主に、ベンジルアルコールとフェノールが検出され、ガス中からは二酸化炭素も検出された。HPLCにより分解副生成物と目された物質につき、LCMS及びLC/MS/MSにより同定を試みたところ、化合物の完全な同定には至らなかったが、2,4-Dあるいは2,4-DCPから脱塩素して生成されたことを強く示唆するマススペクトルを得た。本研究ではベンジルアルコールとフェノールを同定し

ていることから、ベンジルアルコールの前駆物質としてアセトフェノンが、また2,4-DCPから塩素が1つ離脱した4-クロロフェノールの生成が強くうたがわれた。この結果から可能な2,4-Dの分解経路として図9に示す経路を推定できる。副生成物の同定と分解経路の推定については、今後さらに詳細な検討が必要である。

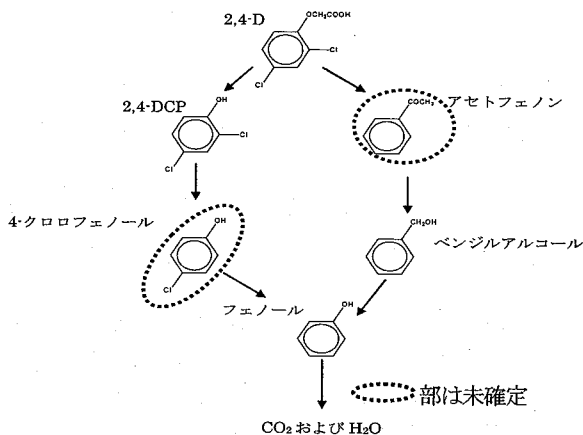


図9 2,4-Dの分解経路

4. 結論

高強度光触媒繊維を用いた2,4-Dの分解実験を行い、分解挙動と副生成物及び分解経路について検討した。得られた結果は以下の通りである。

- ①高強度光触媒による光触媒法は2,4-Dの分解能を有しており分解の結果、脱塩素によるとみられる塩化物イオンが生成した。
- ②2,4-Dの分解に伴い数種類の副生成物の生成がみられ、そのうち2,4-DCP、ベンジルアルコール、フェノールを同定した。副生成物としての2,4-DCPは2,4-Dの分解とともに急激に増加したが時間経過とともに分解していくことがわかった。
- ③光触媒反応による2,4-Dの分解により、二酸化炭素が生成されることを示し得た。
- ④2,4-Dの可能な分解経路として、2,4-D→アセトフェノン→ベンジルアルコール→フェノール→CO₂、及び2,4-D→2,4-DCP→4-クロロフェノール→フェノール→CO₂の2経路を示唆する結果を得た。

参考文献

- 1) Terashima, Y., Ozaki, H., Giri, R. R., and Taniguchi, S.: Photocatalytic Oxidation of low Concentration 2,4-D solution with New TiO₂ Fiber Catalyst in a Continuous Flow Reactor: Proceeding of the 5th IWA World Water Congress and Exhibition, Beijing, China (ID 597491) (2006. 9)