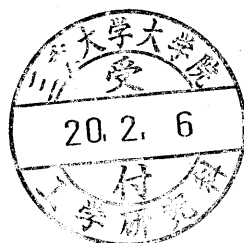


白金担持酸化チタンによる ジウロンの光触媒分解



平成 19 年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

分析環境化学講座

佐田 真希

目次	Page
第1章 序論	
1. 緒言	… 1
2. 農薬	… 2
3. 外因性内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)	… 4
4. 光触媒分解	… 6
5. 金属担持酸化チタン	… 8
第2章 白金担持酸化チタンによるジウロンの光触媒分解	
1. 緒言	
1-1 ジウロン	… 9
1-2 本研究の目的	… 10
2. 実験	
2-1 試薬	… 11
2-2 実験装置	… 12
2-3 分析機器	… 13
2-4 実験操作	… 14
3. 結果と考察	
3-1 吸収スペクトル	… 20
3-2 白金担持量の影響	… 22
3-3 焼成温度の影響	… 24
3-4 光照射時間の影響	… 26
3-5 速度論 (Langmuir-Hinshelwood model)	… 28
3-6 高活性化メカニズム	… 30
3-7 ヒドロキシルラジカル測定	… 31
3-8 可視光照射	… 33
3-9 XRD 測定 (X-ray diffraction : X 線回折)	… 35
3-9-1 担持量の影響	… 36
3-9-2 焼成温度の影響	… 36
3-10 TEM 画像 (Transmission electron microscope : 透過型電子顕微鏡)	… 41
3-11 無機化	… 43
3-11-1 塩化物イオン	… 44
3-11-2 アンモニウムイオン、硝酸イオン	… 44
3-11-3 TOC (Total organic carbon : 全有機炭素)	… 47

3-12 分解経路	...	49
3-12-1 分解中間体の同定	...	49
3-12-2 分解の反応経路	...	56
4. 結言	...	58
第3章 光フェントン反応によりフミン物質の分解		
1. 緒言		
1-1 フミン物質	...	59
1-2 光フェントン反応	...	60
1-3 本研究の目的	...	61
2. 実験		
2-1 試薬	...	62
2-2 実験装置	...	62
2-3 分析装置	...	63
2-4 実験操作	...	63
3. 結果と考察		
3-1 スペクトル	...	66
3-2 pH の影響	...	68
3-3 鉄(II)イオンの初期濃度の影響	...	70
3-4 過酸化水素初期濃度の影響	...	72
3-5 光照射時間の影響	...	74
3-6 TOC(Total Organic Carbon : 全有機炭素)	...	76
3-7 分子サイズの変化	...	78
4. 結言	...	80
5. 光フェントン反応の英虞湾底質中のフミン物質への応用		
5-1 緒言	...	81
5-2 研究の目的	...	81
5-3 実験		
5-3-1 試薬	...	82
5-3-2 実験装置	...	82
5-3-3 実験操作	...	82

5-4 結果と考察	
5-4-1 光照射時間の影響	… 84
5-4-2 分子サイズの変化	… 86
5-5 フミン物質の分子	… 88
5-6 結言	… 91
第4章 結論	… 92
参考文献	… 93
論文目録	… 95
謝辞	… 96

第1章 序論

1. 緒言

地球に生命が誕生してから、地球の環境はゆっくりであるが大きく変化してきた。生命は長年にわたって複雑に変化し続け、多くの種類の植物や動物を生み出し、人間が出現したのは今から約 50 万年前とされている。人間はその優れた知能により、急速に数を増やし、生活範囲を拡大して文明を築き、現在の繁栄を見るに至った。

特に産業革命以降、科学技術の進歩はめざましく、化学工業によって生産された化学肥料や農薬の開発によって豊富な食糧に恵まれ、各種合成繊維、プラスチックの合成、新素材の開発などが相次ぎ、豊かな物質文明が築き上げられてきた。しかし、化学の進歩は人間の生活を豊かにする一方、大気、土壌、水の汚染をもたらし、20 世紀後半に地球温暖化、酸性雨、砂漠化、オゾン層破壊などの危機的な環境問題を生み出した。

化学物質が環境中にいくつ存在するかは明らかでないが、意図的に製造・使用されている化学物質だけでも 10 万種を超えていると言われている。化学物質はその有する特性を生かして、衣食住をはじめ、医薬品、農薬などの多種多様な用途に用いられており、我々が化学物質を全く使用せずに生きていくことは今や不可能である。しかし、化学物質の中には人間をはじめとした生物に有害な作用を示すものも少なくない。急性毒性、慢性毒性の他、発癌性、生殖毒性など様々な影響を懸念される化学物質も存在する。このように、化学物質は多様な場面で人類の生存を支えているが、その一方で環境汚染を通じて人の健康や生態系に悪影響を及ぼす可能性があり、化学物質汚染は地球温暖化などの地球環境問題と並んで、人類が持続的に発展していくために解決していかなければならない重要課題の一つとなっている。

化学物質による環境汚染として、1950 年代の DDT に代表される農薬や殺虫剤による汚染、1980 年代のトリクロロエチレンやテトラクロロエチレンなどの有機塩素化合物による土壌や地下水汚染などがあるが、1990 年代に入るとダイオキシン類と内分泌攪乱化学物質、いわゆる環境ホルモンに注目が集まり、新しい環境問題が生じてきている。環境ホルモンの問題が従来の環境問題と区別される点は、その影響の表れる汚染濃度が 10 億分の 1、あるいは、1 兆分の 1 という極めて低いレベルであることや、中毒の結果が次世代に出現するという特色を持つことである。また、環境ホルモンは、生殖機能を損なわない種の絶滅に繋がる危険性を持つ、人間の歴史の中でこれまで遭遇したことのない毒性物質である。

このように、人間はもとより全ての生命体に影響する環境汚染は着実に進行している。我々はこの危機的状況を打開するために、環境汚染の現状を克明に分析し諸々の問題を正確に把握・認識し、解決のための対策を立て、直ちに実行しなければならない。

2. 農薬

2-1 農薬の背景

過去から現在に至るまで、人類にとって食料過程は大きな課題である。この中で、物質生産能力の向上において農薬が果たしてきた役割は極めて大きい。しかし、毒性の高い農薬の利用や、農薬の大量投入などによって、深刻な環境汚染が引き起こされてきたことも事実である。

農薬とは、農薬取締法では「農作物を害する線虫、ダニ、昆虫、ネズミ、その他の動植物、またはウイルスの防除に用いられる殺菌剤、殺虫剤、その他の薬剤、および農作物などの生理機能の増進または抑制に用いられる成長促進剤、発芽抑制剤、その他の薬剤をいう」と定義されている。現在、世界中で使用されている農薬の種類は約 700 種、わが国では 500 種を超える農薬が使用されている。日本での農薬の生産量は、平成 18 年度において 274,991.9t である(殺虫剤：105,709.4 t、殺菌剤：54,273.3 t、殺虫殺菌剤：27,193.5 t、除草剤：72,334.7 t、植物成長剤：2,349.4 t、その他：9,753.9 t)。また、農薬使用量から見るとアメリカに次いで世界第二位の農薬使用量を誇る。しかしながら、耕地面積(アメリカの 20 分の 1)を勘案すると、1 ヘクタール当たりの農薬使用量は、アメリカの約 7 倍、ヨーロッパの約 6 倍であり、異常に大量の農薬を使用していることになる。このように日本においても多量に使用されており、農薬による環境問題を無視することはできない。

2-2 農薬による環境汚染

農薬は一般の環境と直接接した場所で散布されるため、他の化学物質より一段と環境汚染を招きやすく、しかもそれを制御することが難しいという特徴を持っている。例えば、降雨により農耕地に散布された農薬が水に溶けて流れだし、河川、湖沼等の水系を汚染し魚介類等の水生生物を汚染し、あるいはそれに被害をもたらす。河川などが水道の水源として用いられている場合は、水道水の汚染をもたらす。

(1) 河川・湖沼等の水系の汚染

農耕地で使用された農薬は、直接河川に入ったり、雨によって流出したりする。水系に入った農薬は、川・湖・沿岸の魚介類、藻類等の水生生物に影響を与える。水田で大量に使用された除草剤のために有明海、琵琶湖で魚介類が大量に死んだり、各地で養殖魚に被害が出たりしたことはよく知られている。

また、水生生物に取り込まれた場合、水中濃度より高い濃度で体内に蓄積される生物濃縮の問題がある。生態系において捕食関係で高位にある生物が低位の生物を食べる際にその生物体に農薬が蓄積されていることがあり、食物連鎖により高位にある生物にも農薬が

取り込まれる。この生物濃縮は生物に対する慢性的毒性を発現する原因となる。従って、我々人間も直接農薬を摂取しなくても間接的に体内へ摂取している危険性がある。

(2) 大気汚染

農耕地等に散布された農薬は、太陽の熱によって気化し、風に乗ってかなり遠くまで広がる。従って、散布した農薬の汚染が散布場所のみならず広範囲に拡大することがある。汚染が拡大した例として DDT がある。DDT は世界中で多くの国が使用禁止にしたが、長い年月が経った今でも地球各地で検出されている。これは、DDT が大気中を循環し対流していることを示している。また、南極でも DDT が検出され汚染が拡大していることがわかっている。

(3) ゴルフ場農薬による汚染

農薬は農耕地だけでなく、ゴルフ場等の非農耕地でも大量に使用されている。特に、ゴルフ場は、国土の総面積の 2 %にも上り、新たな農薬汚染源として懸念されている。土壌の構造が一般農耕地とは異なるため、場外へ流出、あるいは地下への浸透が起りやすいとされている。また、ゴルフ場は山間部で川の上流に造成されることが多いために、流出した農薬が水源を汚染することも懸念されている。

2-3 農薬の毒性

毒性で分類すると、急性毒性と慢性毒性の二つに大きく分けられる。急性毒性とは、体の障害が比較的短時間に現れ、農薬による毒作用があることの因果関係ははっきりしている毒性であり、嘔吐や呼吸困難等の症状を示す。これに対して慢性毒性は、農薬を体内に取り込んで数日、時には数年を経てから障害が現れてくる毒性である。その為、障害が現れて時にはその原因を特定することが困難になり、しかも遺伝子が傷付くと次世代にまでも影響を与えることがある為、この種の毒性が急速に問題化してきている。

慢性毒性を分類すると神経への毒性、体に蓄積される毒性、遺伝子の障害、発癌性、子供の奇形等の毒性がある。農薬の長時間の蓄積による毒性は典型的な慢性毒性といえるが、DDT、BHC、HCB 等の有機塩素系農薬に典型的に見られる毒性である。

また、近年これらの毒性とは別に内分泌攪乱作用が疑われていることが問題となっている。環境省により、内分泌攪乱作用を有する疑いがあると指定を受けた化学物質のうち、43 種類が農薬であり、いかに農薬が生態系に悪影響を及ぼしかねないかがわかる。しかし、これらの農薬の使用を直ちに禁止することは困難であるのが現状である。そのため、環境中に存在する農薬の除去技術の開発が必要となっている。

3. 外因性内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)

3-1 環境ホルモンの背景

1996 年、米国の動物学者シーア・コルボーンらが「Our Stolen Future」を発表して以来、環境中に存在している化学物質の自然環境に与える影響が、外因性内分泌攪乱化学物質いわゆる環境ホルモン問題として大きく取り上げられるようになった。

環境中に放たれた化学物質の生態系への影響は以前から懸念されていたが、今までは致死作用(急性および慢性毒性)、催奇性、発癌性といった点のみに焦点が当てられてきた。しかし、近年になって化学物質が生体内であたかもホルモンのように作用して内分泌系を攪乱するという報告がなされてきたため、新たに内分泌攪乱という観点からの対策が必要となってきた。

環境省では、内分泌攪乱化学物質問題について、1998 年に「人や野生生物の内分泌作用を攪乱し、生殖機能障害、悪性腫瘍などを引き起こす可能性のある内分泌攪乱化学物質(いわゆる環境ホルモン)による環境汚染は、化学的には未解明な点が多く残されているものの、それが生物生存の基本的条件に関わるものであり、世代を越えた深刻な影響をもたらす恐れがあることから環境保全上の重要課題」と位置づけ、それまでの化学的知見や今後の対応方針を「内分泌攪乱化学物質問題への環境省の対応方針について - 環境ホルモン戦略計画 SPEED'98 - 」としてとりまとめた。また、内分泌攪乱作用の有無、強弱、メカニズム等を解明するため、優先して調査研究を進めていく必要性の高い物質群として、化学物質 65 物質をリストアップし、各種の取組みを進めている。

3-2 外因性内分泌攪乱化学物質の作用様式

外因性内分泌攪乱化学物質の生態系への作用様式には、以下のものが挙げられる。

(1) ホルモンレセプターと直接作用

環境ホルモンと疑われている物質にはホルモンレセプターへ直接結合し、ホルモン作用を発現するものがある。環境ホルモンが本来のホルモンと競合したり、結合を阻害したり、相加的や相乗的な効果を示すことが報告されている。DES(ジエチルスチルベストロール)などの合成ホルモン製剤や DDT、フタル酸エステル類などがこの範疇に入る。

(2) 他のレセプターを介する作用

ダイオキシン類などの芳香族炭化水素レセプターに結合して、結果としてホルモン様作用を発現する。

(3) 代謝阻害剤

ステロイド代謝を阻害する化学物質。アロマトラーゼ(芳香化炭素)や 5α -レダクターゼ阻害剤などが、ステロイドホルモン代謝に影響を与え、結果として性分化に異常を与える。

(4) 他のシステムを介する作用

神経系や免疫系は内分泌系と複雑なフィードバック系を形成している。そのため、胎児期や成長期に神経系や免疫系へ影響を与える物質が、間接的に神経系や免疫系の発育に影響を与える。

3-3 生態系への影響

近年、世界各地で野生生物への様々な生殖異常が報告されている。生殖機能の変化として、雄の雌化、生殖機能の低下、孵化率の低下、子の生存率の低下、性ホルモン分泌および活性の低下、生殖行動の異常などがある。このように、これまで自然界で観測され、動物実験で証明されている数多くの生殖系の異常は、胎児期にそれも発生の初期に微量の化学物質に曝露し、その化学物質が性ホルモンのように作用したため、正常な性分化プロセスに異常を起こしたと考えられる。生殖異常の野生生物が見つかった生息環境の汚染物質や動物の体内蓄積を測定すると、ほとんどの場合いろいろな種類の環境汚染化学物質の濃度が高いことが報告されている。

また、ヒトの健康影響と関連が危惧されているものとして、男性においては精子の数の減少、精巣ガンや前立腺ガンの増加、女性においては不妊症、子宮内膜症や卵巣ガンの増加などが挙げられる。

このような生態系への影響が懸念されているにも関わらず、現在使用されている環境ホルモンは数多く存在する。ビスフェノールA、フタル酸エステル、農薬などの物質は現在も環境中に放出され続けており、早急に対策を立てることが必要となっている。

4. 光触媒分解

4-1 光触媒

近年、半導体光触媒の有機物質分解作用に対する関心が高まり、有機塩素化合物や色素など非常に多くの有機有害物質の分解に関する報告がなされている。

光触媒とは、太陽光などの光を受けてエネルギーの高い状態になり、それを有害物質などの対象物質に与えて無害化する機能を持つ触媒である。光触媒反応は、まず光がないと働かず、表面付近に対象物質が存在しないと分解されないという特徴がある。光触媒には様々な種類があるがいくつか問題がある。例えば、硫化カドミウム、酸化亜鉛、酸化鉄の場合これらを水に入れて光を当てると光触媒自体が分解してしまう光溶解という問題がある。しかし、酸化チタンは光溶解という問題もなく耐久性が優れている。

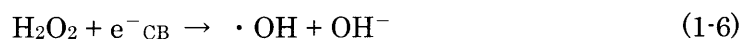
初期の研究においては、光触媒として各種の半導体が検討されたが、今日では酸化チタンがその光化学的安定性、無毒性、低価格、高効率などの理由から最も優れていると考えられている。

4-2 構造

TiO₂はn型半導体であり、この結晶構造には正方晶系であるルチル型、アナターゼ型、斜方晶系であるブルカイト型の3種類がある。このうち、一般的なものはルチル型とアナターゼ型があり、光活性の点では、エネルギーバンド構造の違いからアナターゼ型の方が高いことが知られている（バンドギャップ：アナターゼ型は3.2 eV、ルチル型は3.0 eV）。

4-3 光触媒分解機構

TiO₂による汚染物質の光触媒分解機構は次のように考えられている。まず、TiO₂のエネルギーバンドギャップである3.2 eV以上の光（波長が387 nm以下の光）を照射すると、価電子帯の電子（e⁻）が励起されて伝導帯に移り、価電子帯には正の電荷を帯びたホール（h⁺）が生成する（式 1-1）。これらの一部は再結合することもあるが、価電子帯のホールによって水や水中のヒドロキシルイオンからヒドロキシルラジカルが生じる（式 1-2）。また、伝導帯の電子により、半導体粒子表面の至る所に存在する酸素がスーパーオキシドラジカルアニオンとなり（式 1-3）、ヒドロペルオキシドラジカルやヒドロキシルラジカルが生じる（式 1-4 から 1-6）。



このようにして生じたラジカル種は非常に強い酸化力を持っており、その中でも特にヒドロキシルラジカルは酸化力が大きく、約 120 kcal/mol 相当のエネルギーを持っている。有機物を構成する分子中の水素—炭素結合、炭素—炭素結合の結合エネルギーはそれぞれ 100 kcal/mol 前後なので、ヒドロキシルラジカルのエネルギーはこれよりはるかに大きい。そのため、これらの分子間の結合を簡単に切断できる。また、TiO₂ 中に生じたホール (h⁺) での直接酸化による分解反応も考えられる。

このような光触媒作用は、これまで研究されてきた有機汚染物質の他に、農薬や難分解性である環境ホルモンの分解にも応用が可能であると考えられる。

5. 金属担持酸化チタン

太陽光は、波長 400 nm 以下のいわゆる紫外光の含有率はわずか 4 %程度にすぎず、可視光領域(400 nm から 700 nm まで)は約 40 %、残りが近赤外領域である。また、蛍光灯などの室内灯にも紫外光はわずかに含まれるが、ほとんどが可視光である。最も利用されている光触媒である TiO_2 は、波長が 387 nm 以下のいわゆる紫外光しか吸収しないため、太陽光や室内灯の利用に制限がかかる。このため、光触媒作用を可視光照射下で発現する可視光応答型光触媒の開発は重要な課題である。近年、金属イオンドープ、可視光増感型、窒素イオンドープなどの方法で TiO_2 を改良した可視光応答型光触媒の研究が行われている。

また、 TiO_2 に紫外光を照射した場合、伝導帯に電子が、価電子帯に正の電荷を帯びたホールが生成する。しかし、 TiO_2 に格子欠陥などがあると電子とホールが捕捉され、再結合し熱となって消滅する。このため、電荷分離を促進し、電子とホールによる再結合を抑制することができれば、光触媒活性が向上すると考えられる。

TiO_2 に白金などの金属を担持することで光触媒活性が向上することが報告されている。金属は電子を捕捉しやすいため、 TiO_2 内で光照射により生成した電子は、金属に拡散し捕捉される。電子が貯まった金属は還元サイトとして働き、電子を吸着反応物に渡しやすくする。 TiO_2 から金属へ電子が円滑に流れることで電荷分離を促進し、電子と正孔の再結合を抑制することにもなり、光触媒活性向上につながる。

金属担持酸化チタンの可視光応答作用により、環境負荷の少ない太陽光や室内光を光源に利用できると考えられる。また、電子とホールの再結合を抑制できることから農薬のような有機汚染物質をより迅速に分解できると考えられる。

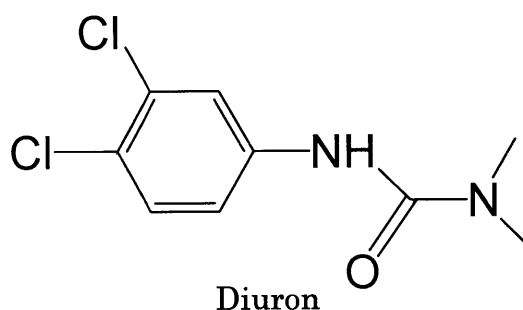
第2章 白金担持酸化チタンによるジウロンの光触媒分解

1. 緒言

1-1 ジウロン

ジウロン (3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea) は、一年生イネ科雑草および一部の広葉雑草を対象とする尿素系の畑作用除草剤である。昭和 60 年 11 月に登録を取得して以来、大豆、落花生、野菜、果樹等において雑草発生前土壌処理剤として広く使用されている。2005 年には 192,524 kg/年が環境中に排出されている。

物理的性質は、結晶性固体で、分子量:233.11、融点:158 - 159℃、水への溶解度:42 mg/L である。構造は以下の通りである。



ラットに対して頭蓋骨形成の遅れや肋骨奇形などの影響や、胃やすい臓への腫瘍形成などの発癌性が確認されている。また、人体中毒症状は、吐き気、嘔吐、下痢、腹痛、メトヘモグロビン血症、皮膚粘膜刺激などの症状がある。ヨーロッパでも「新水枠取組み指令 (European Union Water Framework Directive (Directive 2000/60/EC))」の優先物質に指定されており、優先的にリスク研究が進められている。また、1日摂取許容量(ADI)は0.00625 mg/kg である。

ジウロンは、土壌中で 75-100 %分解するのに、10 ヶ月以上かかると報告されている。また、ジウロンの代謝分解物として、残留性の大きな 3,4-ジクロロアニリンやテトラクロロアゾベンゼンが生じる可能性がある。

このように、ジウロンは人体や生態系への悪影響が懸念されており、除去技術の開発が求められている。

1-2 本研究の目的

近年、農薬の使用の増加とともに、農薬の環境汚染が深刻な問題となってきた。除草剤農薬であるジウロンは広く使用されているが、発癌性が疑われており人体や生態系への影響が懸念されている。従って、安価で簡便に分解・無害化する技術の開発が求められている。

近年、酸化チタンを用いた光触媒分解の研究は非常に注目を集めており、農薬に関する多くの研究がなされてきている。しかし、酸化チタンを用いた場合では汚染有機物の完全な無機化に長い時間を必要とする。そこで、酸化チタンに金属を担持することで、より迅速な農薬の分解法を開発を目的とした。

本研究では、白金担持酸化チタンを生成し、ジウロンの光触媒分解を行った。まず、基礎研究として、ジウロンの初期分解における様々な条件の影響を検討し、白金担持酸化チタンの結晶構造を明らかにした。次に、ジウロンの無機化について検討し、分解中間体を同定すると同時に分解経路を考察した。

2. 実験

2-1 試薬

・ ジウロン	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$	和光純薬工業(株)
・ 酸化チタン	TiO_2	日本アエロジル(株)
・ ヘキサクロロ白金酸六水和物	$H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$	和光純薬工業(株)
・ 次亜リン酸	H_2PO_3	和光純薬工業(株)
・ メチレンブルー	$C_{16}H_{18}N_3S$	MERCK(株)
・ アセトニトリル	CH_3CN	関東化学(株)
・ 水酸化ナトリウム	$NaOH$	ナカライテスク(株)
・ デオキシリボース	$CHOCH_2CHOHCHOHCH_2OH$	和光純薬工業(株)
・ チオバルビツール酸	$N:C(OH)CH:C(OH)N:CSH$	和光純薬工業(株)
・ トリクロロ酢酸	CCl_3COOH	和光純薬工業(株)
・ リン酸	H_3PO_4	ナカライテスク(株)
・ 硫酸	H_2SO_4	ナカライテスク(株)
・ 炭酸水素ナトリウム	Na_2CO_3	ナカライテスク(株)
・ 炭酸ナトリウム	$NaHCO_3$	ナカライテスク(株)
・ 酢酸	CH_3COOH	和光純薬工業(株)
・ ギ酸	$HCOOH$	ナカライテスク(株)
・ フタル酸水素カリウム	$C_6H_4(COOH)(COOK)$	ナカライテスク(株)
・ 高純度空気		住友精化(株)
・ ジクロロメタン	CH_2Cl_2	ナカライテスク(株)
・ メタノール	CH_3OH	ナカライテスク(株)
・ ヘキサン	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	和光純薬工業(株)
・ ヘリウム	He	日本酸素(株)
・ アルゴン	Ar	川瀬産業(株)

2-2 実験装置

・ パイレックスガラス製反応容器	50 mL	(株)井内盛栄堂
・ マグネティックスターラー	HS-360HS	(株)井内盛栄堂
・ 回転子	20 mm× ϕ 7 mm	(株)井内盛栄堂
・ 化学天秤	AEG-120	(株)島津製作所
・ ホットスターラー	TR-500H	Pasollna
・ ガラス電極式水素イオン濃度計	D-21	(株)堀場製作所
・ 紫外線強度計	UVR-400	(株)井内盛栄堂
・ キセノンランプ (4.2 kW)		ウシオ電機(株)
・ 減圧濾過用フィルターホルダー	KG-47	アドバンテック東洋(株)
・ 減圧容器	VT-500	アドバンテック東洋(株)
・ 吸引ポンプ	FTR-10A	岩城硝子(株)
・ 紫外線カットフィルター	GG435	Edmund
・ メンブランフィルター (セルロース混合エステル、孔径 0.45 μ m)		アドバンテック東洋(株)
・ 固相抽出ディスク	Empore C18	住友スリーエム(株)

2-3 分析機器

・可視紫外分光光度計	UV-1650 PC	(株)島津製作所
・高速液体クロマトグラム(HPLC)		
カラム	: ODS-3 (5 μ m) (ϕ 4.6 mm \times 150 mm)	ジーエルサイエンス(株)
紫外吸収検出器	: GL-7450	ジーエルサイエンス(株)
ポンプ	: GL-7410	ジーエルサイエンス(株)
・イオンクロマトグラム(IC)(陽イオン)	: Compact IC 7611	Metrohm
カラム	: IC YK-421 (ϕ 4.6 mm \times 125 mm)	昭和電工(株)
・イオンクロマトグラム(IC)(陰イオン)	: Compact IC 7611	Metrohm
カラム	: SI-90 4E (ϕ 4.0 mm \times 250 mm)	昭和電工(株)
ガードカラム	: SI-90G	昭和電工(株)
・全有機炭素計	TOC-VE	(株)島津製作所
・ガスクロマトグラフ・質量分析装置(GC-MS)		
GCMS-QP5000		(株)島津製作所
キャピラリーカラム	: CP-Sil 24 CB (ϕ 30 m \times 0.25 mm)	VARIAN
・BET 比表面積	オートソープ 1-C	ユアサアイオニクス(株)
・X 線回折装置(XRD)	RINT 2000/PC	RIGAKU
・透過型電子顕微鏡(TEM)	JEM-1011 H-9000	日本電子(JEOL) 日立ハイテクノロジーズ

2-4 実験操作

2-4-1 白金担持酸化チタンの生成

酸化チタンに対し、重量比が 0-2.0 wt% となるようにヘキサクロロ白金酸水溶液を 50 mL 調製し、酸化チタン 5 g と次亜リン酸水溶液 144 μ L 加え、約 90°C で 1 時間加熱処理を行った。加熱処理後、冷却してから濾過、洗浄し、110°C で一昼夜乾燥した。その後、粉碎し、110-700°C で焼成した。生成手順を Scheme 2-2-4-1 に示す。

2-4-2 ジウロン水溶液の調製

ジウロン水溶液(20 ppm)は、超純水器(GSH-2000、アドバンテック東洋株)で処理した水にジウロンを約 1 週間攪拌させながら溶解した。その後、0.45 μ m メンブランフィルターで濾過し、不純物を取り除いた。この溶液を原液(20 ppm)とし、希釈して実験に使用した。

2-4-3 光照射実験

パイレックスガラス製反応容器にジウロン水溶液(10 ppm) 30 mL と光触媒(Pt-TiO₂, TiO₂)25 mg を加えた。吸着量を一定にするため、暗所で 5 分間攪拌した。その後、攪拌しながらキセノンランプによって光を照射した。この時、反応容器を恒温槽(石英板の窓のついた水槽)に入れ温度を調節した。実験装置図を Fig. 2-2-4-3 に示す。

2-4-4 ヒドロキシルラジカル測定

2-デオキシ-D-リボース水溶液(5 mM) 30 mL と光触媒(Pt-TiO₂, TiO₂)25 mg を加え、暗所で 5 分間攪拌した後、光照射を行った。反応後溶液を 0.45 μ m のメンブランフィルターで濾過して光触媒を取り除いた。この溶液を 0.5 mL 分取し、5 mL に希釈し、1 %チオバルビツール酸水酸化ナトリウム溶液と 2.8 %トリクロロ酢酸水溶液をそれぞれ 5 mL 加えた。その後、80°C で 30 分間培養し、可視紫外分光光度計によって測定した。角型石英製セルを使用し、リファレンスは蒸留水 5.0 mL、1 %チオバルビツール酸水酸化ナトリウム溶液 5.0 mL、2.8 %トリクロロ酢酸水溶液 5.0 mL を混合したもの、測定波長は 532 nm を用いた。

2-4-5 分析

①吸収スペクトル

メチレンブルー水溶液(10 ppm)による光照射を行った。光照射後、反応溶液を 0.45 μm のメンブランフィルターで濾過して光触媒を取り除いた後、溶液の吸収スペクトルを可視紫外分光光度計を用いて測定した。

②ジウロン濃度の分析

光照射後、反応溶液を 0.45 μm のメンブランフィルターで濾過して光触媒を取り除いた後、HPLC によって試料中のジウロン濃度を測定した。この時の分析条件を Table 2-2-4-5-2 に示す。

Table 2-2-4-5-2. Analytical conditions.

Analyte	: Diuron
Column	: ODS-3 (5 μm)
Eluent	: $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 50/50(v/v)
Flow rate	: 1 mL/min
Wave length of detector	: 251 nm
Injected volume	: 20 μL

③無機イオン分析

照射後、反応溶液を 0.45 μm のメンブランフィルターで濾過して光触媒を取り除いた後、陽イオン用 IC によりアンモニウムイオン(NH_4^+)、陰イオン用 IC により塩化物イオン(Cl^-)及び硝酸イオン(NO_3^-)の濃度をそれぞれ測定した。また、それぞれのイオンの検量線は、標準溶液を用いてそれぞれ濃度既知の溶液によって作成した。分析条件を Table 2-2-4-5-3(a),(b)に示す。

Table 2-2-4-5-3(a). Analytical conditions.

Analyte	: NH_4^+
Column	: IC YK-421
Eluent	: 4 mM H_3PO_4
Flow rate	: 1 mL/min
Injected volume	: 20 μL

Table 2-2-4-5-3(b). Analytical conditions.

Analyte	: Cl^- , NO_3^-
Column	: SI-90 4E
Eluent	: 1.7 mM NaHCO_3 +1.8 mM Na_2CO_3
Flow rate	: 1.2 mL/min
Injected volume	: 20 μL

④全有機炭素(TOC)分析

照射後、反応溶液を $0.45\ \mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過して光触媒を取り除いた後、スパージガス(O_2+N_2)を 10 分間通気し、試料溶液中の無機体炭素を取り除いた後、TOC 計により測定した。また、TOC の検量線は、フタル酸水素カリウムを用いて濃度既知の溶液を調製し作成した。

⑤分解中間体分析

照射後、反応溶液を $0.45\ \mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過して光触媒を取り除いた後、固相抽出ディスクを用いて中間体を固相抽出し、GC-MS により分析した。分析条件を Table 2-2-4-5-5、抽出操作を Scheme 2-2-4-5-5 に示す。

Table 2-2-4-5-5. Analytical conditions.

Capillary column	: CP-Sil 24 CB ($\phi=30\ \mu\text{m}\times 0.25\ \text{mm}$)
Column temperature program	: $50^\circ\text{C}(3\ \text{min}) \Rightarrow \text{up } 5^\circ\text{C}/\text{min} \Rightarrow 250^\circ\text{C}(5\ \text{min})$
Inject temperature	: 250°C
Interface temperature	: 280°C
Carrier gas	: He(99.9%), 81.6 mL/min
Ionization	: Electron-Impact (EI) mode
Injected volume	: $1\ \mu\text{L}$

⑥X 線回折(XRD)

Pt-TiO₂、TiO₂ の XRD 測定を行った。分析条件を Table 2-2-4-5-6 に示す。

Table 2-2-4-5-6. Analytical conditions.

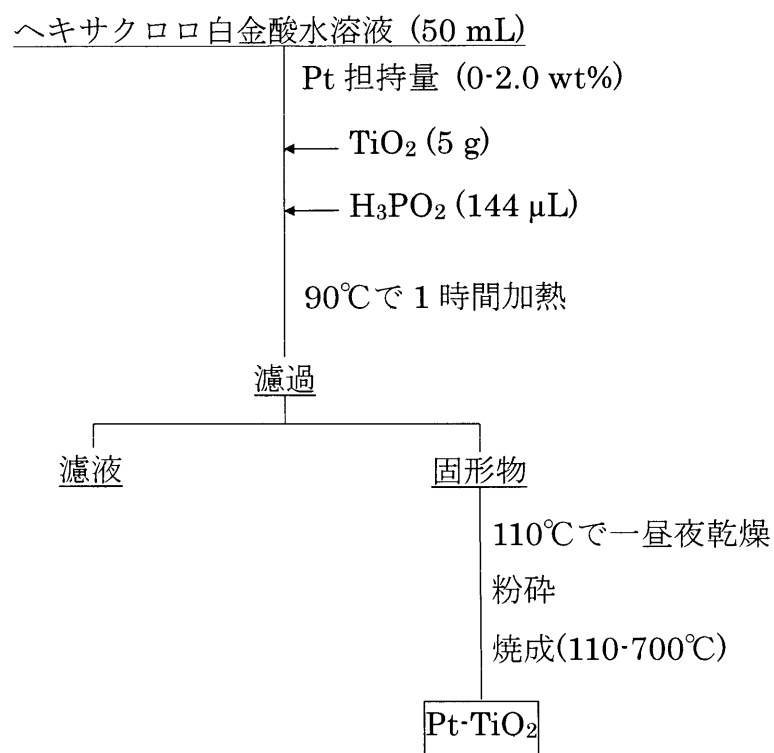
Target metal	: Cu K α
X-ray tube voltage	: 40 kV
X-ray tube current	: 150 mA
Scanning Speed	: 2 deg/min

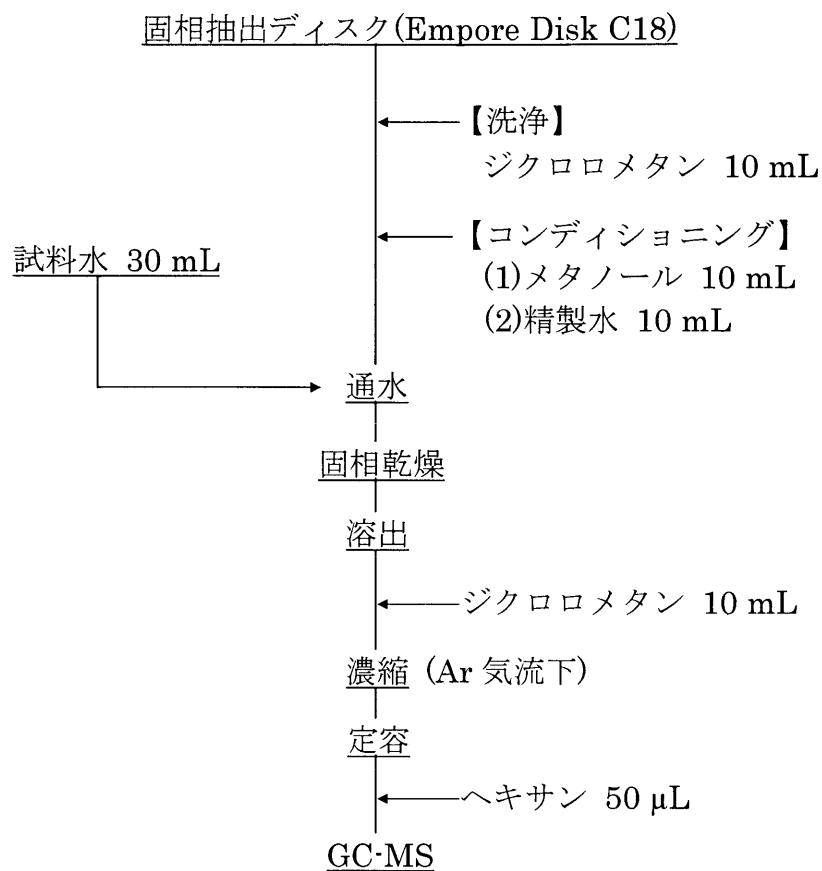
⑦透過型電子顕微鏡(TEM)

Pt-TiO₂、TiO₂ の TEM 画像を測定した。分析条件を Table 2-2-4-5-7 に示す。

Table 2-2-4-5-6. Analytical conditions.

	JEM-1011	H-9000
Accelerating voltage	100 kV	300 kV
Resolution	0.3 nm	0.19 nm

Scheme 2-2-4-1. Preparation of Pt·TiO₂.



Scheme 2-2-4-5-5. Extraction method.

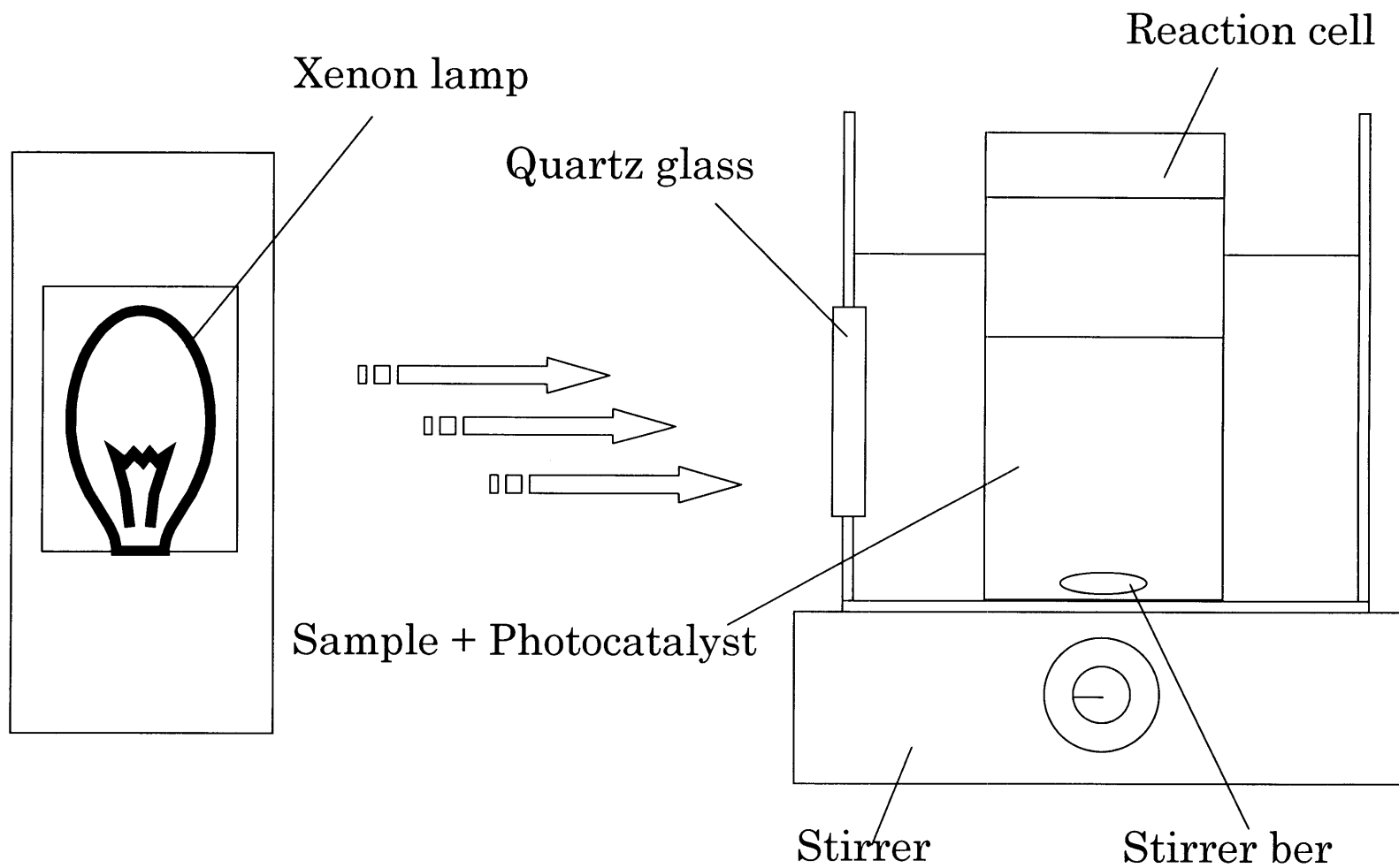


Fig.2-2-4-3. Photoreactor in photocatalytic degradation of diuron.

3. 結果と考察

3-1 吸収スペクトル

本実験では、2-4-1(Scheme 2-2-4-1)で示す方法で生成した Pt-TiO₂ の光触媒効果を検討するために、紫外線カットフィルターを用いて可視光照射下でのメチレンブルーによる光触媒分解を行った。Pt-TiO₂、TiO₂ をそれぞれ用いたときの吸収スペクトルについて、可視紫外分光光度計を用いて 200-800 nm の範囲で分析した。実験条件を Table 2-3-1 に、結果を Fig. 2-3-1 に示す。

Fig. 2-3-1 より、Pt-TiO₂ と TiO₂ の光照射前の吸収スペクトルに生じた差は、メチレンブルーの吸着量の違いだと考えられる。また、メチレンブルーの最大吸収波長である 660 nm 付近のスペクトル変化について検討した。

Pt-TiO₂ を用いた場合、光照射 4 時間後の吸収スペクトルは光照射前と比較すると大きく減少した。しかし、TiO₂ を用いた場合、光照射 4 時間後の吸収スペクトルは光照射前と比較しても大きな減少は見られなかった。このことから、可視光照射下において Pt-TiO₂ はメチレンブルーを分解することが可能であり、TiO₂ より迅速に分解できることがわかった。従って、Pt-TiO₂ を用いてジウロンの光触媒分解を検討することが可能であると示唆される。

よって、3-2 以降では、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いて、ジウロンの光触媒分解による様々な因子(白金担持量、焼成温度、光照射時間)の影響を、イオンクロマトグラフィー(IC)、全有機炭素(TOC)によるジウロンの無機化・無害化について検討した。また、分解中間体をガスクロマトグラフィー・質量分析装置(GC-MS)によって同定し、分解経路を考察した。

Table 2-3-1. Experimental conditions.

Methylen blue concentration	: 10 ppm
Sample volume	: 30 mL
Pt-TiO ₂ amount	: 25 mg
Pt doping concentration	: 0.2 wt%
Sintering temperature	: 400°C
Irradiation time	: 0, 2, 4 h
Reaction temperature	: 20°C
pH	: 6.5

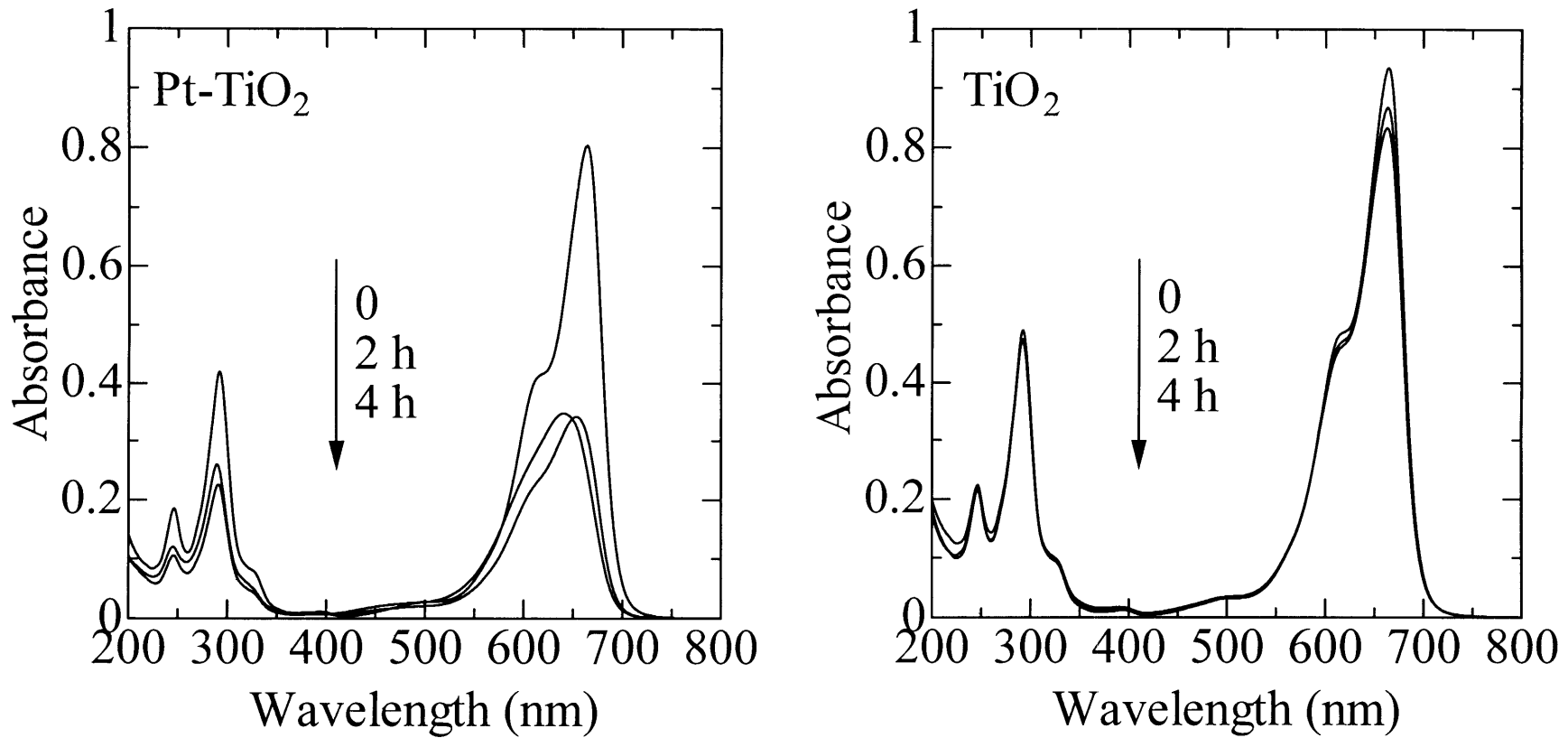


Fig. 2-3-1. UV-vis absorption spectra of methylene blue solution from Pt-TiO₂ and TiO₂ irradiation under visible light.

3-2 白金担持量の影響

ジウロンの分解に対する白金担持量の影響について検討した。この時の実験条件を Table 2-3-2 に、結果を Fig. 2-3-2 に示す。分解率は HPLC において濃度を測定し、初期濃度に対して分解したジウロンの濃度の割合により算出した。また、光照射時間については白金担持量の影響を見るために、ジウロンが完全に分解しない時間として 5 分と定めた。

Fig. 2-3-2 より白金担持量の増加に伴い分解率は上昇し 0.2 wt% で最も高くなった。しかし、0.2 wt% 以上では分解率は減少し、0.3 wt% 以上ではほぼ一定となったが、酸化チタン (P-25) を用いた場合と比べ分解率は高かった。担持量 0 wt% の Pt-TiO₂ では、酸化チタン (P-25) よりも分解率は低くなった。これは、生成過程において光触媒活性が失活してしまうからだと考えられる。

これらの結果より、分解率が最も高くなった 0.2 wt% を最適白金担持量とし、以後の実験を行った。

Table 2-3-2. Experimental conditions.

Diuron concentration	: 10 ppm
Sample volume	: 30 mL
Pt-TiO ₂ amount	: 25 mg
Light intensity	: 2.0 mW/cm ²
Pt doping concentration	: 0, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 wt%
Sintering temperature	: 400°C
Irradiation time	: 5 min
Reaction temperature	: 20°C
pH	: 6.5

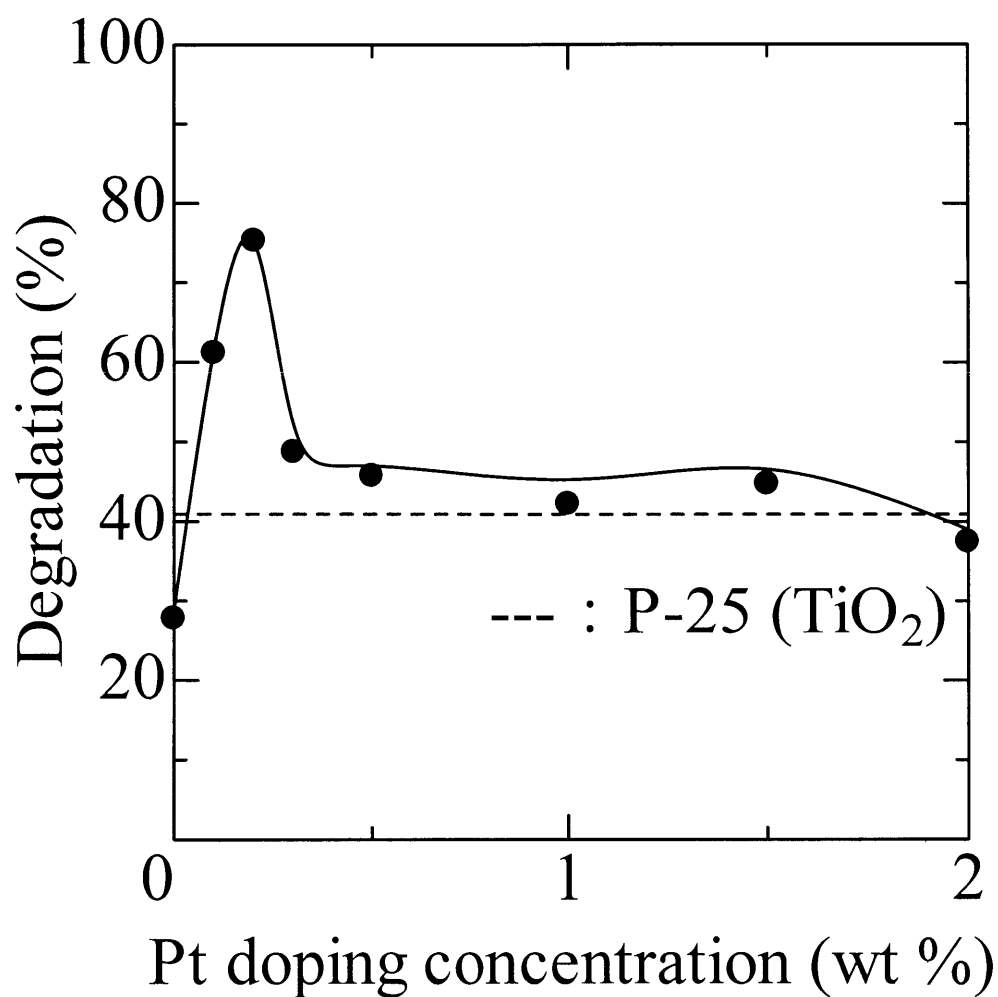


Fig. 2-3-2. Effect of Pt doping concentration on the photocatalytic degradation of diuron.

3-3 焼成温度の影響

TiO₂ は、焼成温度を上げていくと、アモルファス、アナターゼ、ルチルの結晶相が現れる。アモルファス状態は、表面積は大きいもののバルク中に大きな格子欠陥を含んでいる。光触媒としては大きな表面積が望ましいが、バルク中の欠陥は電子や正孔をトラップしやすく、再結合の場となるため、欠陥が多いと光触媒活性は低くなる。焼成温度を高くすると、結晶化が進みアナターゼやルチル相が生成する。徐々に欠陥は減少し、再結合中心が減ることで光触媒には望ましい状態になるが、結晶化が進むにつれ粒子成長し表面積は減少する。すなわち、焼成温度が上がると、光触媒反応に望ましい結晶性は向上するが表面積は減少するように変化するため、光触媒合成に最適な焼成温度が現れると考えられる。そこで、ジウロンの分解に対する焼成温度の影響について検討した。実験条件を Table 2-3-3 に、結果を Fig. 2-3-3 に示す。

Fig. 2-3-3 より、焼成温度の増加に伴い分解率は上昇し、焼成温度 700℃で最も高くなった。焼成温度 200℃から 300℃では、分解率が急激に増加した。これは、焼成温度 200℃から 300℃の範囲で結晶構造に大きな変化があると考えられる。結晶構造については、3-9 で明らかにする。

これらの結果より、分解率の最も高くなった 700℃を最適焼成温度とし、以後の実験を行った。

Table 2-3-3. Experimental conditions.

Diuron concentration	: 10 ppm
Sample volume	: 30 mL
Pt-TiO ₂ amount	: 25 mg
Light intensity	: 2.0 mW/cm ²
Pt doping concentration	: 0.2 wt%
Sintering temperature	: 110, 200, 300, 400, 500, 600, 700℃
Irradiation time	: 5 min
Reaction temperature	: 20℃
pH	: 6.5

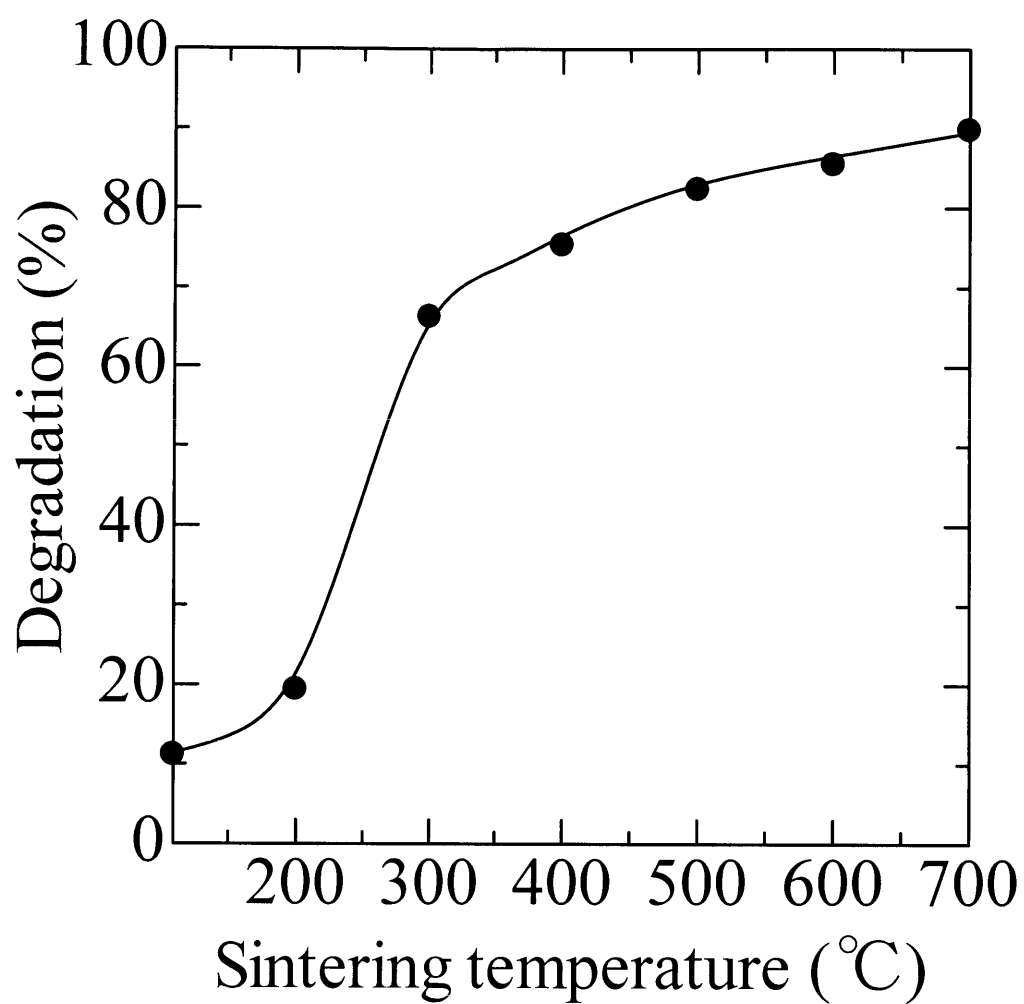


Fig. 2-3-3. Effect of sintering temperature on the photocatalytic degradation of diuron.

3-4 光照射時間の影響

これまで分解における様々な条件の影響について検討してきた。ここでは、その最適条件下における光照射時間の影響について検討した。実験条件を Table 2-3-4、結果を Fig. 2-3-4 に示す。

Fig. 2-3-4 により、Pt-TiO₂、TiO₂ 存在下では光照射時間の経過と共にジウロンの分解率は増加した。Pt-TiO₂ を用いた場合での分解率は 20 分で 100 % となったが、TiO₂ を用いた場合での分解率は 30 分でも 100 % に達しなかった。このことから、Pt-TiO₂ は TiO₂ よりも迅速にジウロンを分解できることがわかった。

これらの結果から、光照射 20 分でジウロンの初期構造は完全に壊れたと言える。しかし、光照射 20 分後の溶液でも HPLC においてジウロンとは異なるピークが確認された。これはジウロンの光照射分解により生成した分解中間体である。これらの分解中間体は有害である可能性があるため、無害化するためにはさらに光照射する必要があると考えられる。

Table 2-3-3. Experimental conditions.

Diuron concentration	: 10 ppm
Sample volume	: 30 mL
Pt-TiO ₂ amount	: 25 mg
TiO ₂ amount	: 25 mg
Light intensity	: 2.0 mW/cm ²
Pt doping concentration	: 0.2 wt%
Sintering temperature	: 700°C
Irradiation time	: 0, 5, 10, 15, 20, 30 min
Reaction temperature	: 20°C
pH	: 6.5

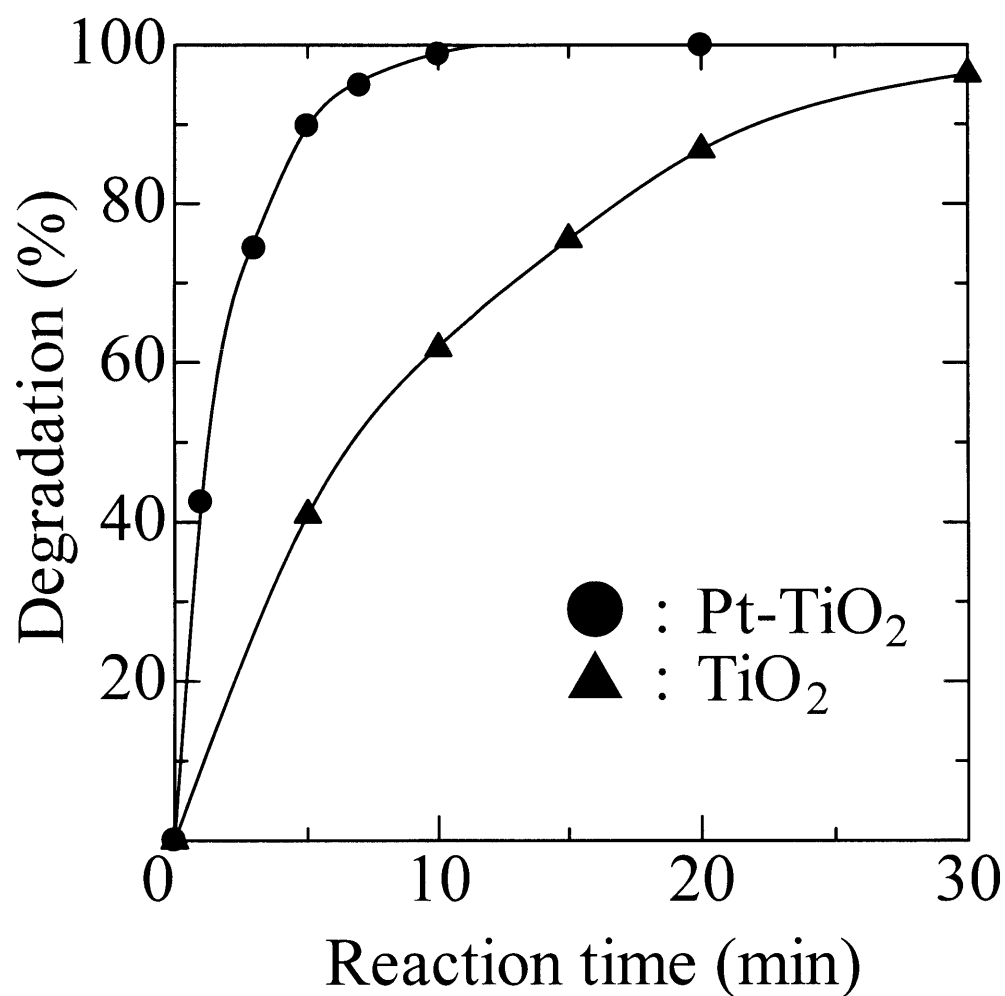


Fig. 2-3-4. Effect of reaction time on the photocatalytic degradation of diuron.

3-5 速度論(Langmuir-Hinshelwood model)

ここでは、ジウロンの光触媒分解における速度論の考察を行った。 TiO_2 による光触媒分解は Langmuir-Hinshelwood モデルに一致することがよく知られており、次の式が与えられる。

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (2-1)$$

ここで、 r はジウロンの分解速度(mg/L min)、 k はジウロンの反応速度定数(mg/L min)、 K はジウロンの吸着係数(L/g)、 C は基質濃度(mg/L)である。ここで、初期濃度 C_0 が非常に小さいとき(式 2-1)は次のように(式 2-2)に近似でき、 $\text{Ln}(C/C_0)$ に対する時間 t の一次式になる。ここで k_{app} は一次のジウロンの反応速度定数である。

$$-\text{Ln}\left(\frac{C}{C_0}\right) = kKt = k_{\text{app}}t \quad (2-2)$$

そこで、 Pt-TiO_2 、 TiO_2 を用いた場合のジウロンの光触媒分解における $\text{Ln}(C/C_0)$ 対時間 t プロットしたグラフを Fig. 2-3-5 に、速度論パラメータを Table. 2-3-5 に示す。その結果、Fig. 3-5 は Pt-TiO_2 、 TiO_2 共により直線性を示し、分解速度は擬一次反応速度に従うことがわかった。擬一次反応速度定数は Fig. 2-3-5 の直線の傾きから得られ、 Pt-TiO_2 が $k_{\text{app}}=0.426 \text{ min}^{-1}$ 、 TiO_2 が $k_{\text{app}}=0.111 \text{ min}^{-1}$ となった。このことから、 Pt-TiO_2 の反応速度定数は TiO_2 の約 4 倍となった。このことから、 Pt-TiO_2 は高活性化していることがわかった。

以上の結果より、ジウロンの光触媒においても Langmuir-Hinshelwood モデルを適用することができた。

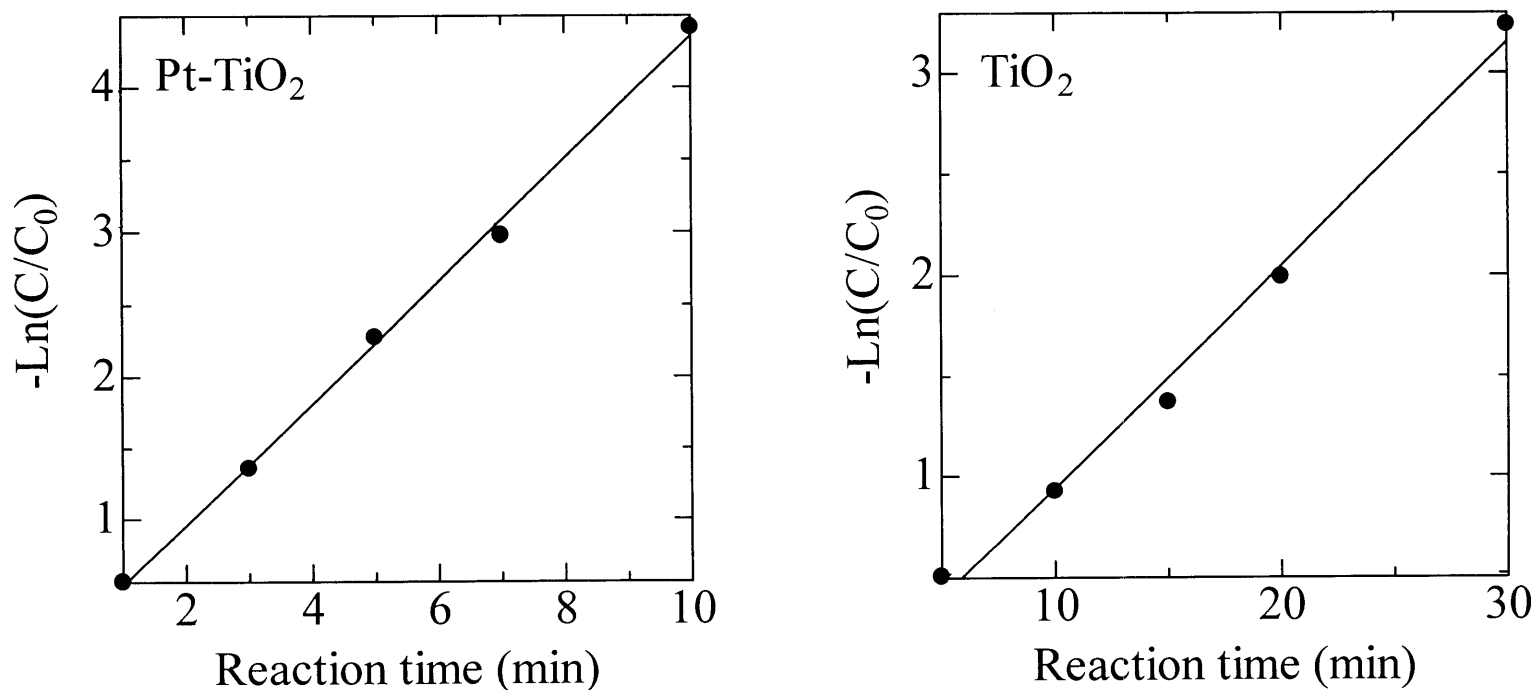


Fig. 2-3-5. Plot of $-\ln(C/C_0)$ versus reaction time on the photocatalytic degradation of diuron.

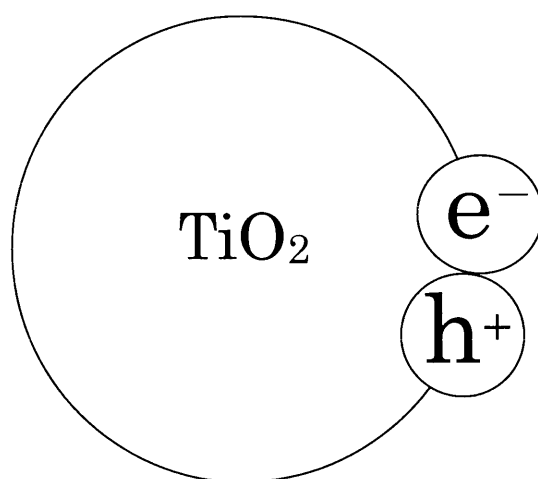
Table 2-3-5. Photocatalytic degradation kinetic parameters.
(rate constants, correlation)

	$k_{app} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
Pt-TiO ₂	0.426	0.998
TiO ₂	0.111	0.996

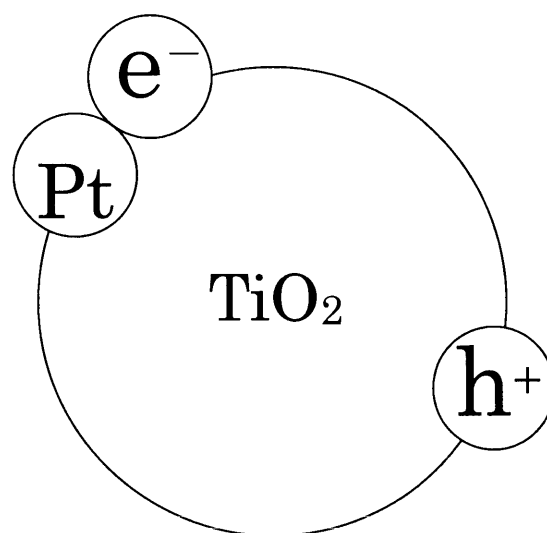
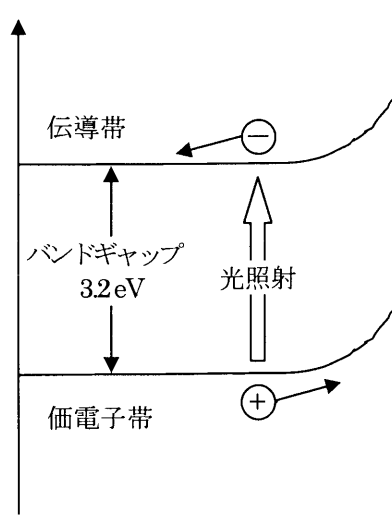
3-6 高活性化メカニズム

3-4 と 3-5 において $\text{Pt}\cdot\text{TiO}_2$ は TiO_2 よりも光触媒活性が向上することがわかった。ここでは、 $\text{Pt}\cdot\text{TiO}_2$ の高活性のメカニズムを以下に示す。

TiO_2 の場合、紫外線が照射されると、電子とホールが生成するが、下図に示すように電子とホールは一定の割合で再結合するため、光触媒活性の低下の原因となると考えられる。



$\text{Pt}\cdot\text{TiO}_2$ の場合、白金と TiO_2 との界面に下左図に示すようなバンドの曲がりが生じ、ショットキー障壁が生じる。このショットキー障壁は、光照射により生成した電子が簡単に白金へと移動するが、その逆は困難であるような障壁である。ショットキー障壁の発生は確認されていないが、白金の担持により還元反応が起こりやすくなったことは明らかである。そのため、下右図に示すように白金粒子が電子を引き寄せるため、電子とホールの再結合を抑制し、光触媒活性が高くなると考えられる。



3-7 ヒドロキシルラジカル測定

ここでは、Pt-TiO₂とTiO₂を用いた場合、発生するヒドロキシルラジカルの生成量をデオキシリボース法によって測定した。可視紫外分光光度計によって吸光度を測定し、Lambert-Beerの法則(式(2-3))によって生成量を算出した。

$$A = \varepsilon bc \quad (2-3)$$

ここで、Aは吸光度、 ε はモル吸光係数(153 mM⁻¹cm⁻¹)、bは光路長(1 cm)、cは溶液濃度(M)である。

実験条件をTable 2-3-7に、結果をFig. 2-3-7に示す。

Fig. 2-3-7より、Pt-TiO₂を用いた場合、時間の増加と共にヒドロキシルラジカルの生成量も増加した。光照射5時間後、Pt-TiO₂のヒドロキシルラジカルの生成量はTiO₂の約2倍であった。このことから、Pt-TiO₂は電子とホールによる再結合が抑制されるため、TiO₂に比べヒドロキシルラジカルの生成量が増加すると考えられる。光触媒分解においてヒドロキシルラジカルが攻撃種となるため、ヒドロキシルラジカルの生成量が高いPt-TiO₂はTiO₂に比べゼウロンを迅速に分解することができる。

Table 2-3-7. Experimental conditions.

2-Deoxy-D-ribose	: 5 mM
Sample volume	: 30 mL
Pt-TiO ₂ amount	: 25 mg
TiO ₂ amount	: 25 mg
Light intensity	: 2.0 mW/cm ²
Pt doping concentration	: 0.2 wt%
Sintering temperature	: 700°C
Irradiation time	: 0, 1, 2, 3, 4, 5 h
Reaction temperature	: 20°C

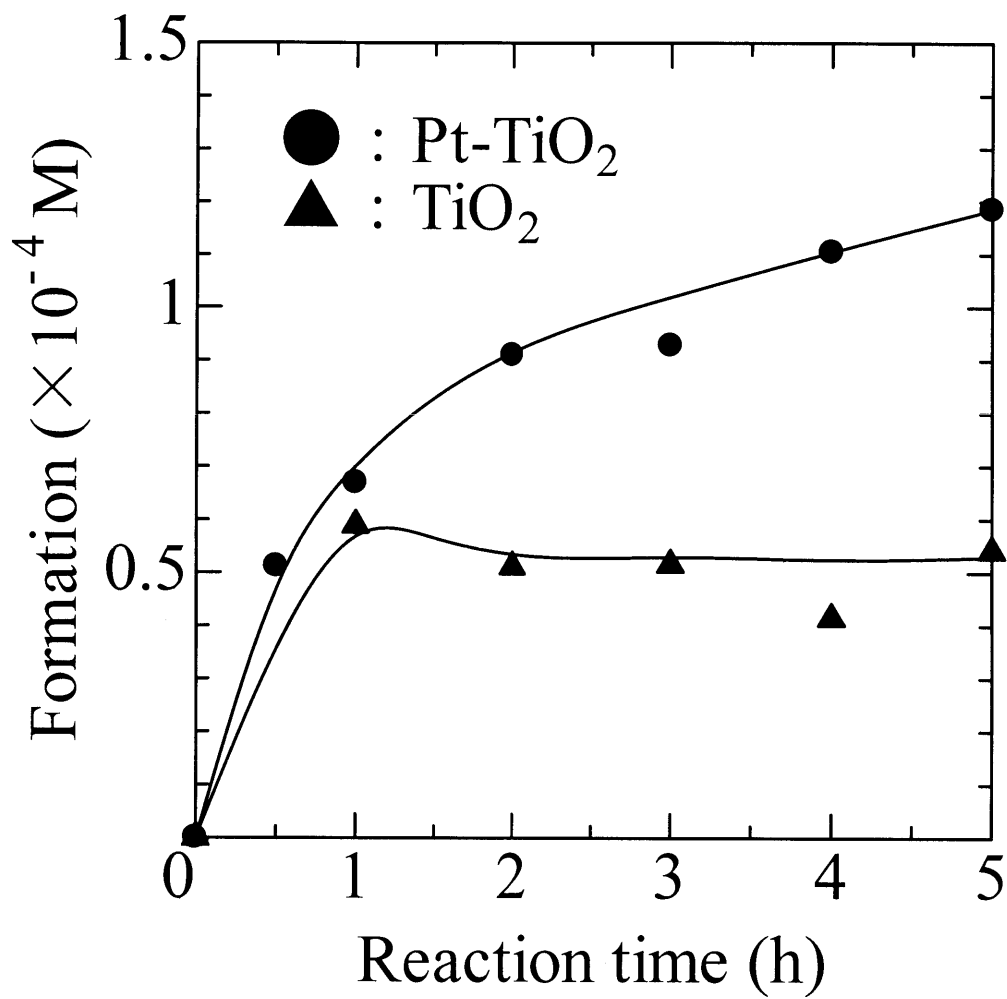


Fig. 2-3-7. $\cdot\text{OH}$ production during diuron degradation process.

3-8 可視光照射

ここでは、最適条件において紫外線カットフィルターを用いて可視光照射下の光照射時間の影響について検討した。紫外線カットフィルターは波長 435 nm の透過率が 50 % になるものを使用した。実験条件を Table 2-3-8 に、結果を Fig. 2-3-8 に示す。

Fig. 2-3-8 より可視光照射 120 分後のジウロンの分解率は、Pt-TiO₂ を用いた場合では約 80 % であったが、TiO₂ を用いた場合では約 20 % であった。このことから、Pt-TiO₂ は可視光照射下でも十分適用可能であることがわかった。従って、Pt-TiO₂ は可視光応答型作用を確認することができた。このことから、光源に環境負荷の少ない太陽光や室内灯などを利用できると考えられる。

Table 2-3-8. Experimental conditions.

Diuron concentration	: 5 ppm
Sample volume	: 30 mL
Pt-TiO ₂ amount	: 25 mg
TiO ₂ amount	: 25 mg
Pt doping concentration	: 0.2 wt%
Sintering temperature	: 700°C
Irradiation time	: 0, 30, 60, 90, 120 min
Reaction temperature	: 20°C
pH	: 6.5

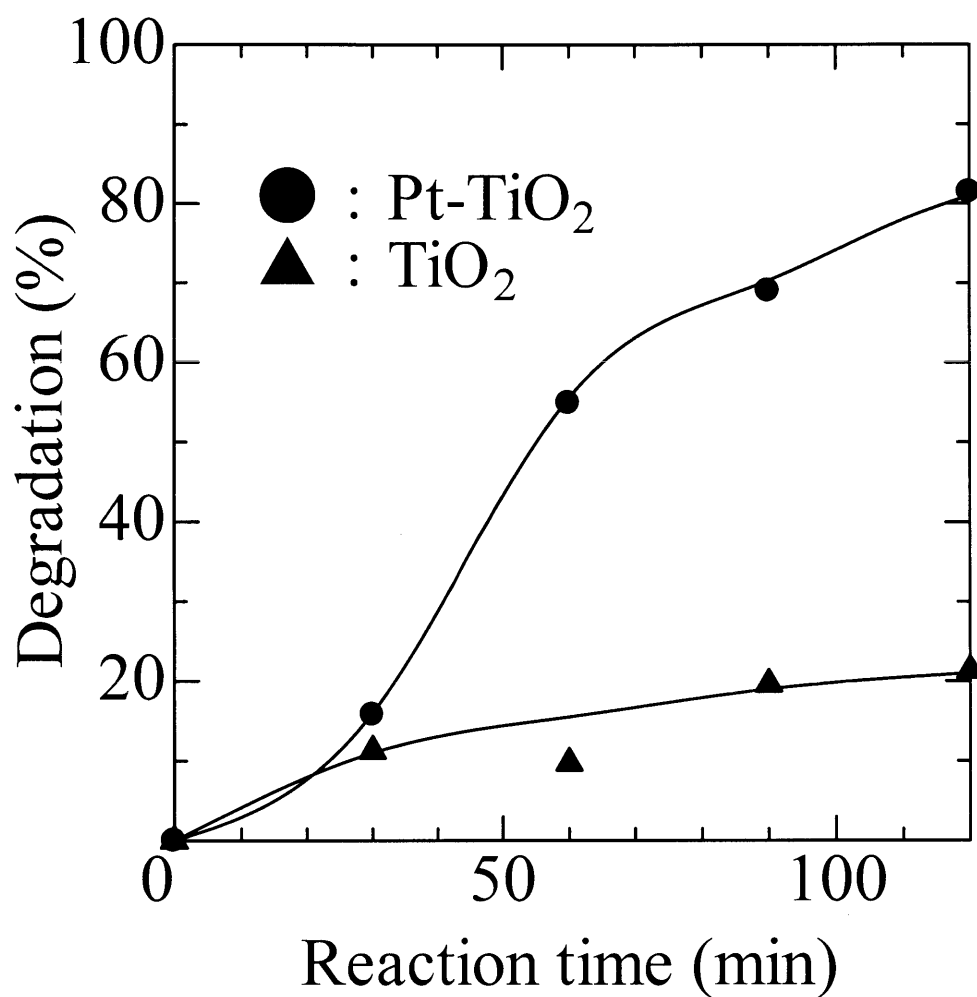


Fig. 2-3-8. Degradation of diuron by Pt-TiO₂ and TiO₂ under visible light.

3-9 XRD 測定

3-2 においてジウロンの光触媒分解における白金担持量や焼成温度の影響について検討してきた。その結果、ジウロンの分解率は白金担持量や焼成温度に大きな影響があることがわかった。これは、Pt-TiO₂ 結晶構造の違いによるものであると考えられる。従って、XRD 測定を行うことにより、結晶構造、粒径、アナターゼとルチルの含有率を明らかにする必要がある。粒径、ルチルの含有率の求め方を以下に示す。また、結果については、以下の項目にそれぞれ示す。

粒径(D(Å))は、式(2-4)に示す Sherrer 式によって求めた。

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2-4)$$

ここで、k は定数(0.9)、λ は X 線波長 (1.5443 Å)、θ はブラッグ角、β は半値幅の広がり (rad)である。X 線回折ピークが約 25° のアナターゼの特有ピーク(D₁₀₁)、約 27° のルチル特有ピーク(D₁₁₀)によって算出した。

また、ルチルの含有率(X_R)を式(2-5)によって求めた。

$$X_R = \left(1 + \frac{0.8I_A}{I_R}\right)^{-1} \quad (2-5)$$

ここで、X_R はルチルの含有率、I_A はアナターゼの反射 X 線積分強度(D₁₀₁)、I_R はルチルの反射 X 線積分強度(D₁₁₀)である。

3-9-1 白金担持量の影響

まず、白金担持量を変化させたときの XRD 測定を行った。解析結果を Table 2-3-9-1 に、結果を Fig. 2-3-9-1 に示す。また、Fig. 2-3-9-1 中に回折角度 $39\text{-}41^\circ$ の拡大したものを示す。

Fig. 2-3-9-1 より、白金担持量を増加させても結晶構造に大きな変化は見られなかった。また、回折角度 $39\text{-}41^\circ$ 付近において白金担持量 2 wt% の Pt-TiO₂ では PtO₂ のピークが確認できたが、TiO₂ では確認できなかった。このことから、Pt-TiO₂ 上に PtO₂ が担持していることがわかった。

Table 2-3-9-1 より、白金担持量を増加させてもアナターゼとルチルの含有率、粒径には大きな変化は見られなかった。比表面積には違いが生じたが、分解率にどのような影響を与えるかは明らかでない。

3-9-2 焼成温度の影響

次に、焼成温度を変化させたときの XRD 測定を行った。解析結果を Table 2-3-9-2 に、結果を Fig. 2-3-9-2 に示す。

Fig. 2-3-9-2 より、焼成温度を増加させても結晶構造に大きな変化は見られなかった。また、焼成温度 110-700℃ の範囲ではアナターゼからルチルの転位が起こっていないことがわかった。

Table 2-3-9-2 より、焼成温度を増加させてもアナターゼとルチルの含有率、粒径には大きな変化は見られなかった。

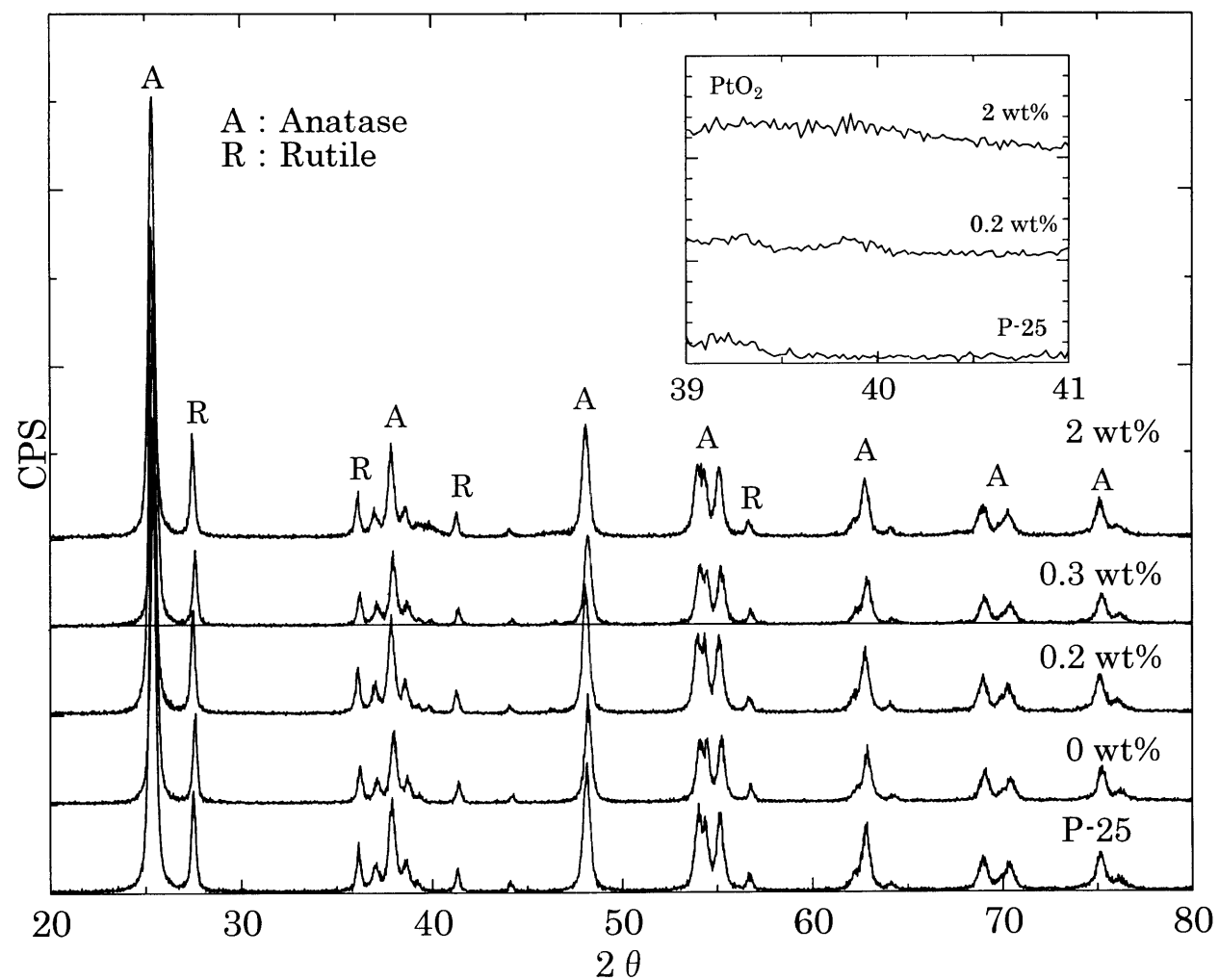


Fig. 2-3-9-1. XRD patterns of TiO_2 containing various platinum contents.

Table 2-3-9-1. Characteristics of TiO_2 containing various platinum contents.

Platinum content (wt%)	Anatase		Rutile		Specific surface area (m^2/g)	Diuron degradation after 5 min (%)
	Cristal size, $D_{(101)}$ (nm)	X_A (%)	Cristal size, $D_{(110)}$ (nm)	X_B (%)		
[P-25]	22	84	34	16	50	50
0	24	83	34	17		28
0.2	23	83	32	17	61	75
0.3	22	83	34	17		49
2	21	83	32	17	46	37

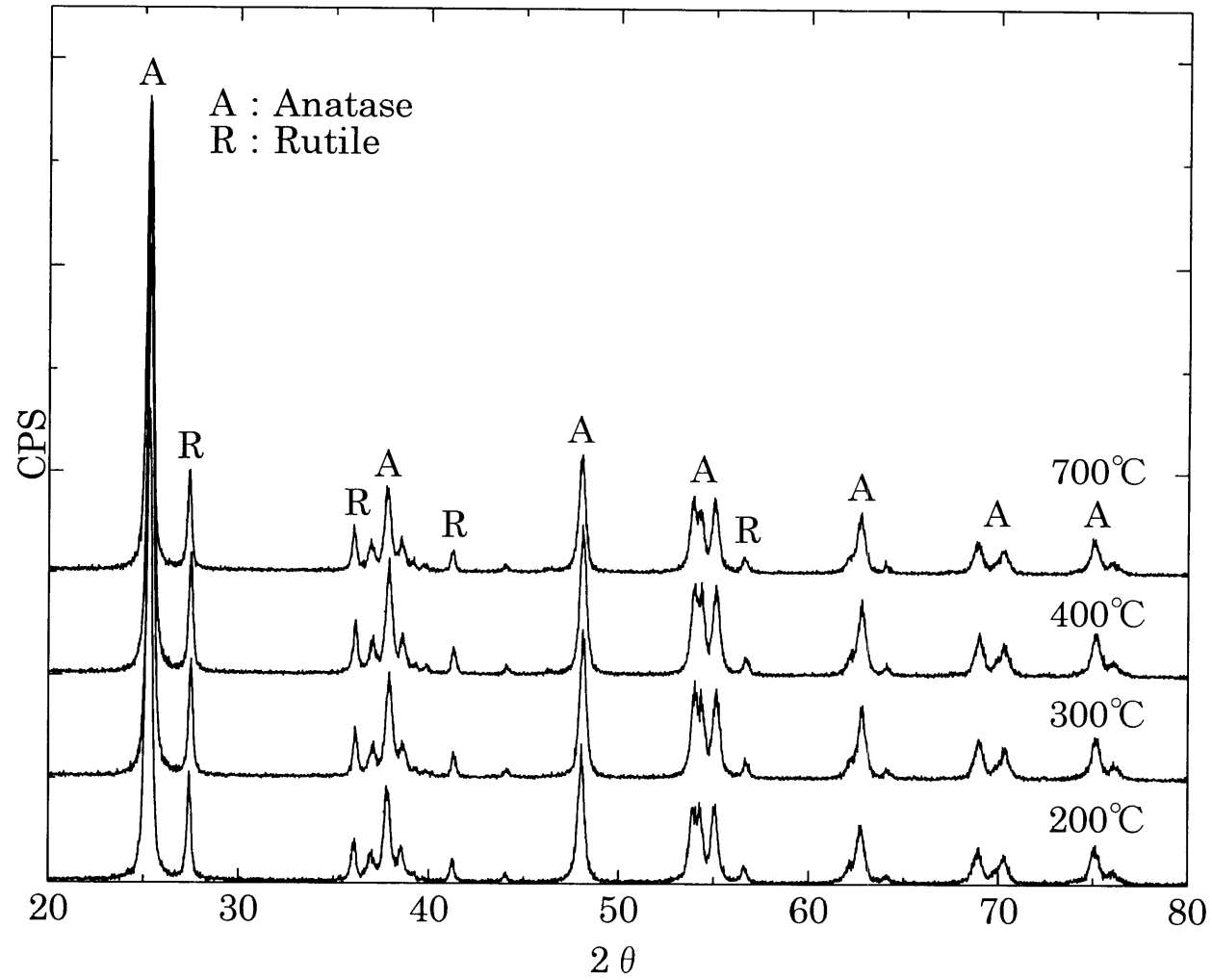


Fig. 2-3-9-2. XRD patterns of 0.2 wt% Pt-TiO₂ at various sintering temperature.

Table 2-3-9-2. Characteristics of 0.2 wt% Pt-TiO₂ at various sintering temperature.

Sintering temperature (°C)	Anatase		Rutile		Specific surface area (m ² /g)	Diuron degradation after 5 min (%)
	Cristal size, D ₍₁₀₁₎ (nm)	X _A (%)	Cristal size, D ₍₁₁₀₎ (nm)	X _B (%)		
200	21	84	34	16	51	19
300	23	84	34	16	85	66
400	23	83	32	17	61	75
700	23	83	34	17	37	90

3-10 TEM 画像

透過型電子顕微鏡(TEM)は、試料の内部構造の組織、構造、組成を調べることができる。そこで、 Pt-TiO_2 と TiO_2 の内部構造の違いを明らかにするために、TEM 測定を行った。結果を Fig. 2-3-10 に示す。(A)が P-25、(B)が Pt-TiO_2 の TEM 画像である。また、Fig. 2-3-10 中の○で示す部分を拡大した TEM 画像をそれぞれの画像の下に示す。

Fig. 2-3-10 より、 TiO_2 、 Pt-TiO_2 共に粒子の縞模様が確認できた。粒子を拡大した画像によると、 TiO_2 は粒子の端まで縞模様があることがわかった。しかし、 Pt-TiO_2 は粒子の端まで縞模様があるが、その外側に薄い膜のようなものが確認できた。このことから、 Pt-TiO_2 は TiO_2 の表面に PtO_2 が担持されているのではないかと考えられる。

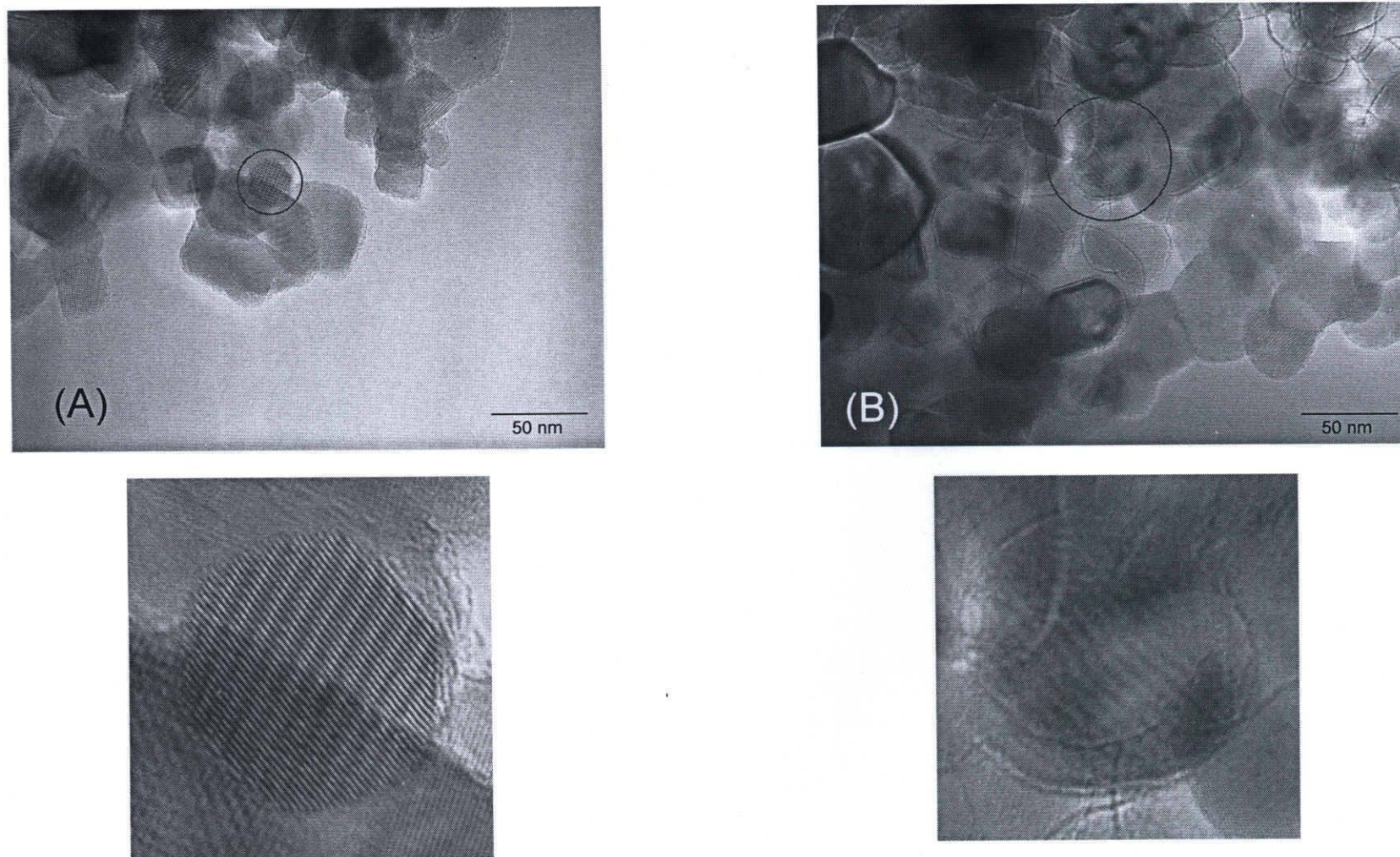


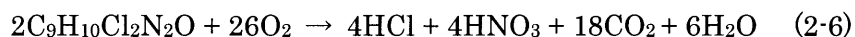
Fig. 2-3-10. TEM images of TiO_2 and Pt-TiO_2 .

(A) P-25 (B) Pt-TiO_2 (0.2 wt%, 700°C)

3-11 無機化

3-2 から 3-4 においてジウロンの光触媒分解における様々な因子の影響について検討してきた。また、3-4 よりジウロンは、Pt-TiO₂を用いた場合光照射 20 分で 100 %分解されることがわかった。しかし、ジウロンが 100 %分解しても溶液中にはジウロンの分解中間体が多数存在しているものと考えられ、それらが有毒な可能性も示唆される。そこで、ジウロンの無機化について検討する必要がある。

TiO₂ による光触媒分解は、酸化反応によって進み、最終的には完全に無機化される。有機窒素化合物の無機化については硝酸イオンへの完全な酸化は起こらず、ほとんどの場合においてアンモニウムイオンも生成されるという報告がなされている。このことから、ジウロンの無機化生成物として、塩化物イオン、アンモニウムイオン、硝酸イオン、二酸化炭素、水が考えられる。酸化分解によって、ジウロン中の窒素からほぼ同量のアンモニウムイオン、硝酸イオンが生成すると仮定すると、この分解反応は(式 2-6)によって表すことができる。



ここでは、ジウロンが無機化したときに生成される塩化物イオン、アンモニウムイオン、硝酸イオンの生成量をイオンクロマトグラフィーにより測定した。また、炭素の無機化(二酸化炭素の生成に対応する)については溶存中の全有機炭素(TOC)を測定することで調べた。実験条件を Table 2-3-11 に示す。結果については、以下の項目にそれぞれ示す。

Table 2-3-11. Experimental conditions.

Diuron concentration	: 10 ppm
Sample volume	: 30 mL
Pt-TiO ₂ amount	: 25 mg
TiO ₂ amount	: 25 mg
Pt doping concentration	: 0.2 wt%
Sintering temperature	: 700°C
Irradiation time	: 0-8 h
Reaction temperature	: 20°C
pH	: 6.5

3-11-1 塩化物イオン

塩化物イオンについて、光照射時間に対する塩化物イオンの生成量について調べた。10 ppm のジウロン水溶液 30 mL を完全に無機化した時、塩化物イオンの生成量の理論値は 86 $\mu\text{mol/L}$ である。ここで、収率(理論値に対する生成量の割合)を無機化の指標とし、ジウロン中の塩素原子の無機化を検討した。その結果を Fig. 2-3-11-1 に示す。

塩化物イオンの生成量は光照射時間の経過と共に増加した。塩化物イオンの生成速度も Pt-TiO₂ のほうが TiO₂ よりも速くなった。光照射 60 分後の塩化物イオンの収率は、Pt-TiO₂ を用いた場合では約 90 %、TiO₂ を用いた場合では約 80 %であった。このことから Pt-TiO₂ は TiO₂ より迅速に脱塩素化していることがわかった。また、Pt-TiO₂ を用いた場合ジウロンが 100 %分解する光照射 20 分では、塩化物イオンの収率は約 80 %である。これより、塩素原子の無機化の反応経路について、塩素原子は主にジウロン分子から直接無機化されると示唆され、ジウロンの初期分解は塩素原子の脱離に依存している割合が大きいと考えられる。

3-11-2 アンモニウムイオン、硝酸イオン

窒素原子の無機化生成物として考えられるアンモニウムイオンと硝酸イオンの生成量について調べた。また、窒素原子の無機化生成物として亜硝酸イオンも考えられるが、イオンクロマトグラフィーにより亜硝酸の生成は確認されなかった。10 ppm のジウロン水溶液 30 mL を完全に無機化した時、アンモニウムイオンと硝酸イオンそれぞれの生成量を合計した理論値は 172 $\mu\text{mol/L}$ である。そこでそれぞれの収率を無機化の指標とし、ジウロン中の窒素原子の無機化を検討した。結果を Fig. 2-3-11-2 に示す。

アンモニウムイオンと硝酸イオンの生成量は光照射時間の経過と共に増加した。Fig. 2-3-11-2 より、光照射 1-2 時間では主に硝酸イオンが生成し、その後、硝酸イオンはさらに酸化されアンモニウムイオンすることがわかった。光照射 6 時間後硝酸イオンとアンモニウムイオンのトータルの収率はほぼ一定となった。また、Pt-TiO₂ を用いた場合ジウロンが 100 %分解する光照射 20 分では、窒素原子の収率は約 5 %ほどであり、塩化物イオンと比較しても無機化の速度が遅いことがわかる。従って、窒素原子は主に窒素原子を含む中間体の生成を経由して無機化されると考えられる。

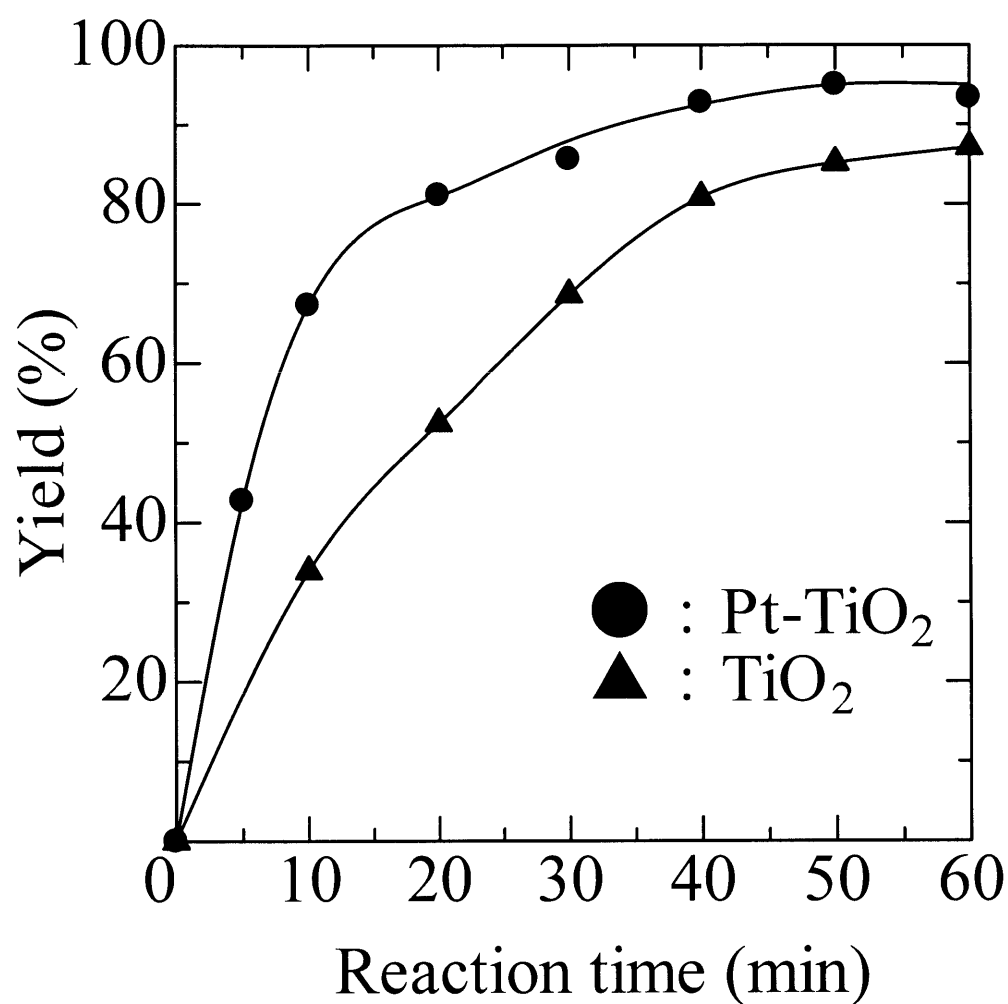


Fig. 2-3-11-1. Formation of Cl^- during the photocatalytic degradation of diuron.

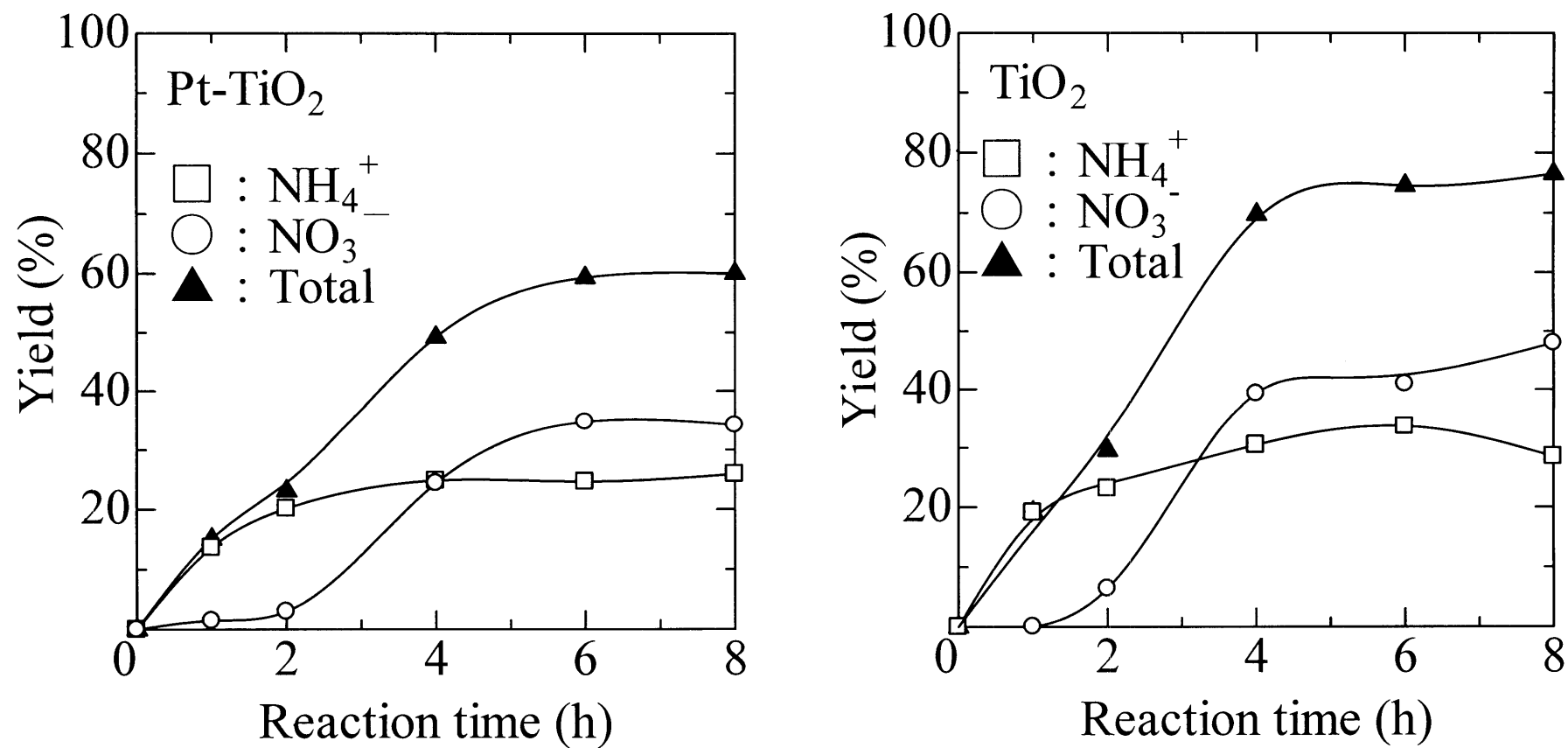


Fig. 2-3-11-2. Formation of NH_4^+ and NO_3^- during the photocatalytic degradation of diuron.

3-11-3 TOC (Total organic carbon : 全有機炭素)

溶存中の炭素の量を、TOC を測定することによって調べた。TOC とは水溶液中に溶存している有機炭素の量を表している。TOC が減少すれば溶存中の炭素量が減少したことになる。この TOC の減少は無機炭素である二酸化炭素が水溶液の外へ放出されたことに相当する。従って、TOC を測定することによって溶存炭素がどれだけ二酸化炭素に変化したかを知ることができ、炭素原子の無機化の指標として用いることができる。よって光触媒分解による水溶液中の TOC の変化を調べた。結果を Fig. 2-3-11-3 に示す。また、10 ppm のジウロン水溶液 30 mL の TOC の理論値は 4.6 mgC/L である。

Fig. 2-3-11-3 より、TOC は光照射時間の経過と共に減少した。光照射 8 時間後、Pt-TiO₂ を用いた場合 0.143 mgC/L、TiO₂ を用いた場合 0.254 mgC/L となった。これにより、光触媒存在下において光照射 8 時間で初期のジウロンの約 95 % を無機化することができた。これは、光触媒分解により溶存炭素が二酸化炭素に無機化されたことを表している。従って、光触媒分解によりジウロンを二酸化炭素に無機化できることがわかった。しかし、光照射時間 8 時間においても TOC の除去率は 100 % に達しておらず、完全な無機化を達成するためにはさらなる光照射が必要である。

3-11-4 無機化の結論

以上の結果から、ジウロンは光触媒分解により様々な最終生成物(塩化物イオン、アンモニウムイオン、硝酸イオン、二酸化炭素)に無機化されることがわかった。無機イオンや二酸化炭素の無機化速度はそれぞれ異なっていることがわかった。塩素原子イオンの塩化物イオンへの無機化が最も速く、窒素原子のアンモニウムイオン、硝酸イオンへの無機化が最も遅かった。

このように、光触媒分解によりジウロンを無機物に転換すれば無毒化が進み、環境や生態系への負荷も軽減できると考えられる。

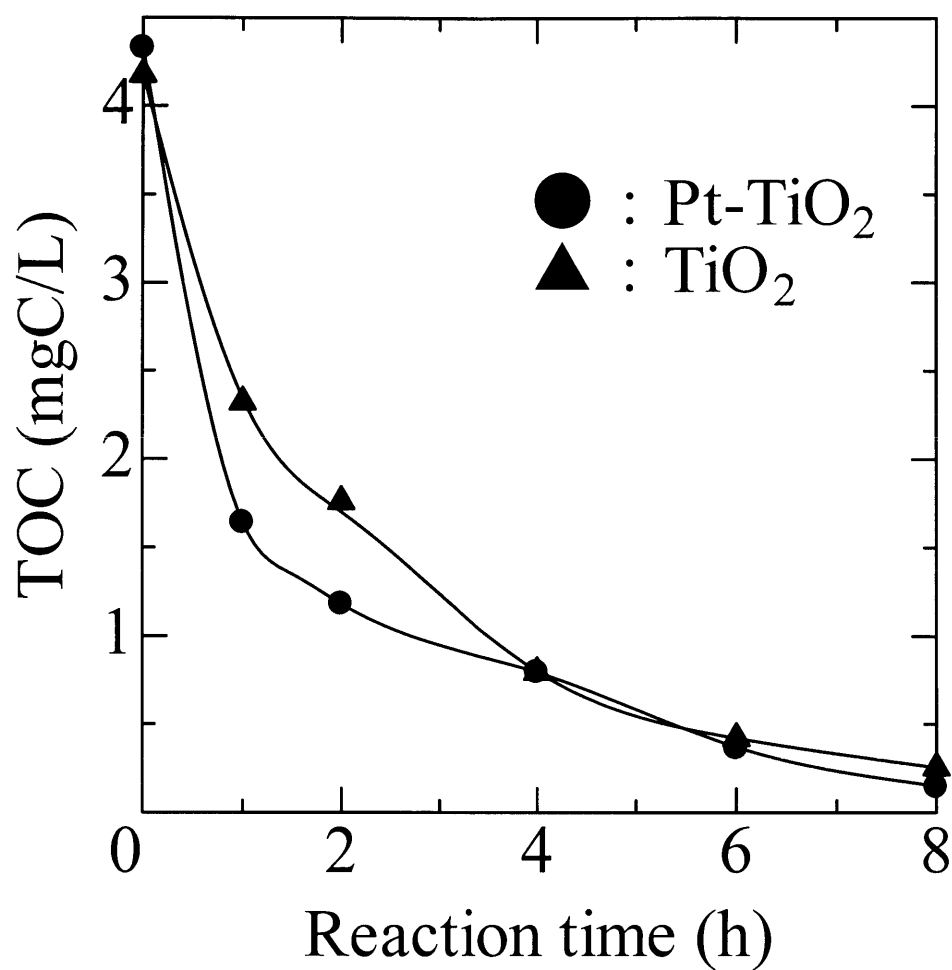


Fig. 2-3-11-3. The time courses of TOC during the photocatalytic degradation of diuron.

3-12 分解経路

3-11 において Pt-TiO₂ の光触媒分解作用によりジウロンを無機化できることがわかったが、このような無機化にいたるまでには、様々な分解中間体が生成していると考えられる。ここでは、ジウロンの光触媒分解において生成される分解中間体を明らかにし、分解経路を考察した。

3-12-1 分解中間体の同定

ジウロンの分解中間体の存在を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)によって確認した。しかし、高速液体クロマトグラフィーではそれらの物質を同定するには限界がある。そこで、ガスクロマトグラフィー・質量分析装置(GC-MS)を用いてジウロンの分解中間体の同定を行った。実験条件を Table 2-3-12-1 に示す。

Table 2-3-12-1-1. Experimental conditions.

Diuron concentration	: 10 ppm
Sample volume	: 30 mL
Pt-TiO ₂ amount	: 25 mg
Pt doping concentration	: 0.2 wt%
Sintering temperature	: 700°C
Irradiation time	: 5 min
Reaction temperature	: 20°C
pH	: 6.5

光照射 5 分後のジウロン水溶液を固相抽出により抽出し、GC-MS によって分析した。GC-MS 分析により得られたトータルイオンクロマトグラム(TIC)を Fig. 2-3-12-1 に示す。また、TIC を拡大表示したものを Fig. 2-3-12-1(a)に、m/z =248 、218 のマスイオンクロマトグラム(MIC)をそれぞれ Fig. 2-3-12-1(b)、Fig. 2-3-12-1(c)に示す。TIC、MIC それぞれのピークのマススペクトルを調べた結果、ジウロンの中間体と考えられる 4 種類の化合物を同定することができた。ジウロンは保持時間が 33.6 分のピークであり、そのマススペクトルを Fig. 2-3-12-1-1 に示す。また、4 種類の分解中間体のマススペクトルをそれぞれ Fig. 2-3-12-1-2 から Fig. 2-3-12-1-5 に示し、構造式とマススペクトルデータを Table 2-3-12-1-2 に示す。

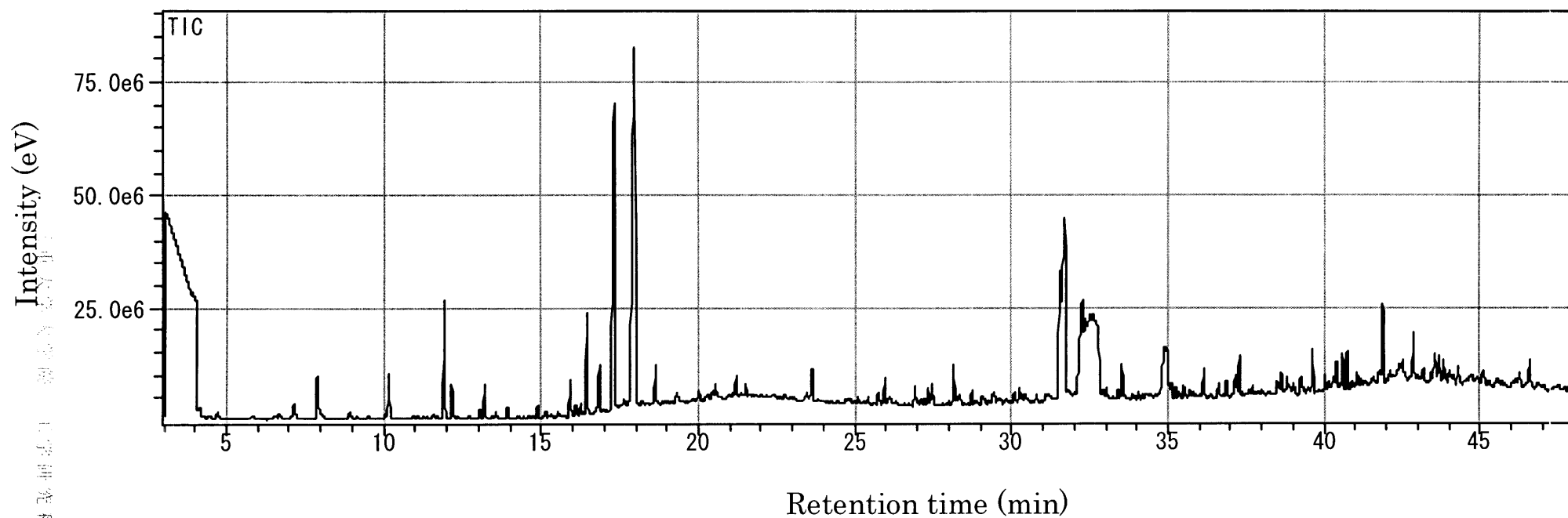


Fig. 2-3-12-1. GC-MS-EI total ion chromatogram obtained from a SPE extraction of diuron solution after irradiation for 5 min.

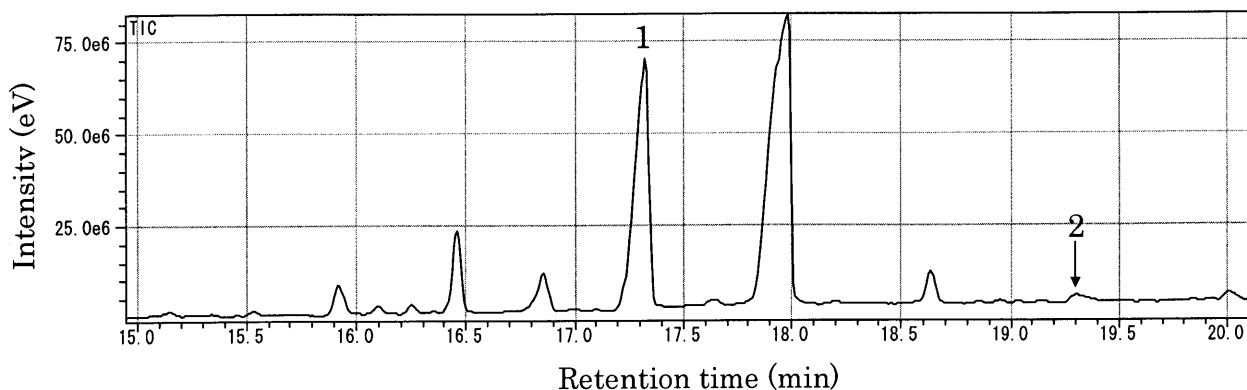


Fig. 2-3-12-1(a). GC-MS-EI total ion chromatogram obtained from a SPE extraction of diuron solution after irradiation for 5 min.

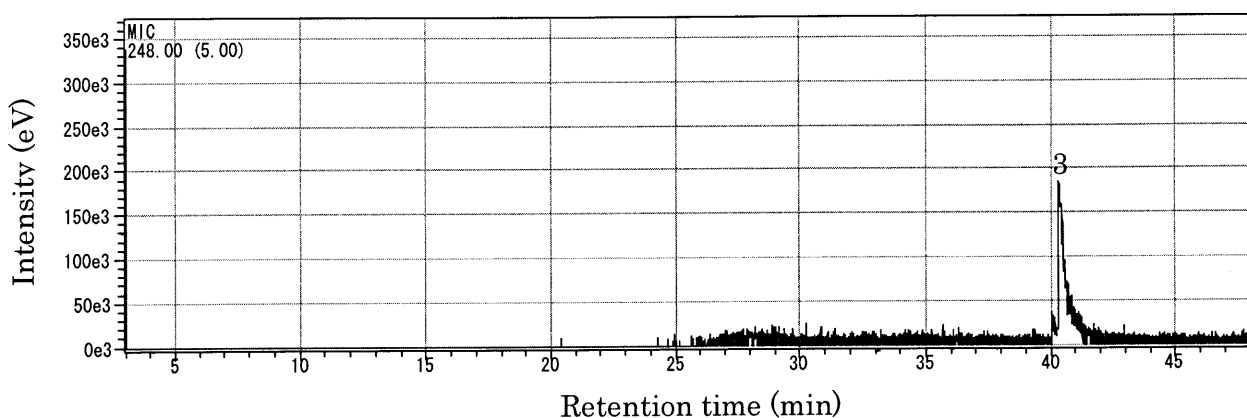


Fig. 2-3-12-1(b). GC-MS-EI total ion chromatogram obtained from a SPE extraction of diuron solution after irradiation for 5 min.

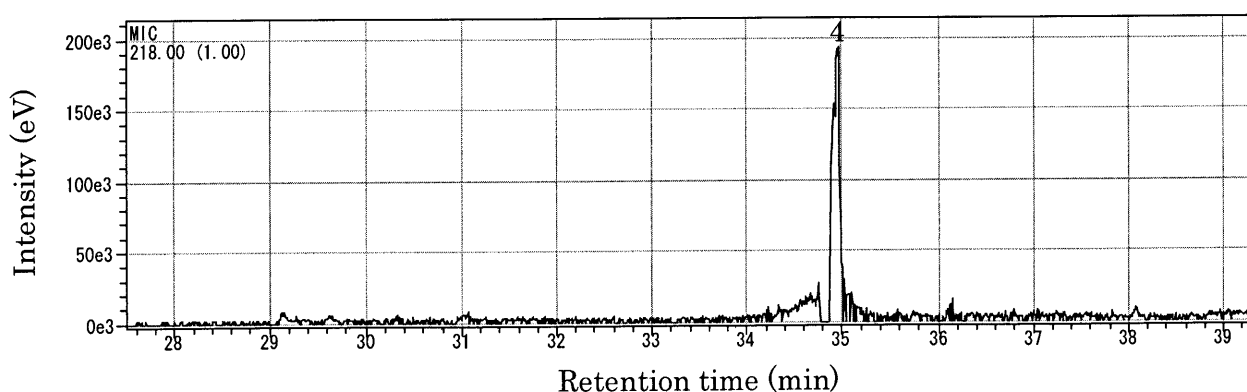


Fig. 2-3-12-1(c). GC-MS-EI total ion chromatogram obtained from a SPE extraction of diuron solution after irradiation for 5 min.

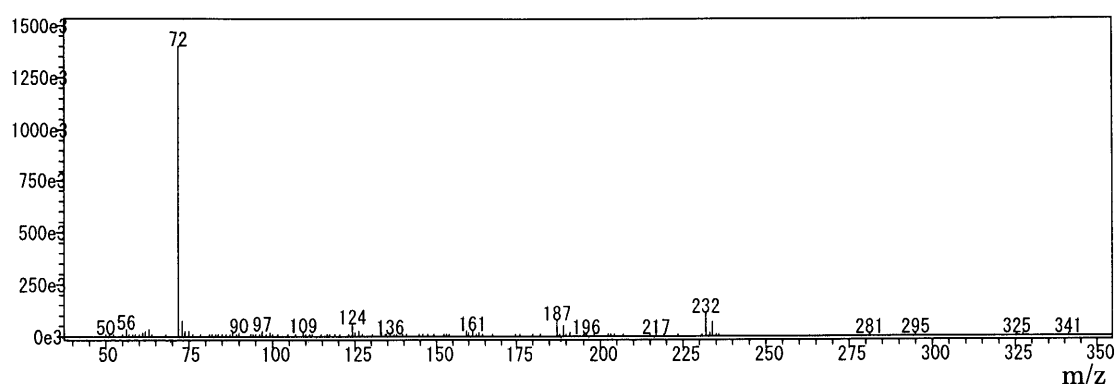


Fig. 2-3-12-1-1. Mass spectra of diuron.

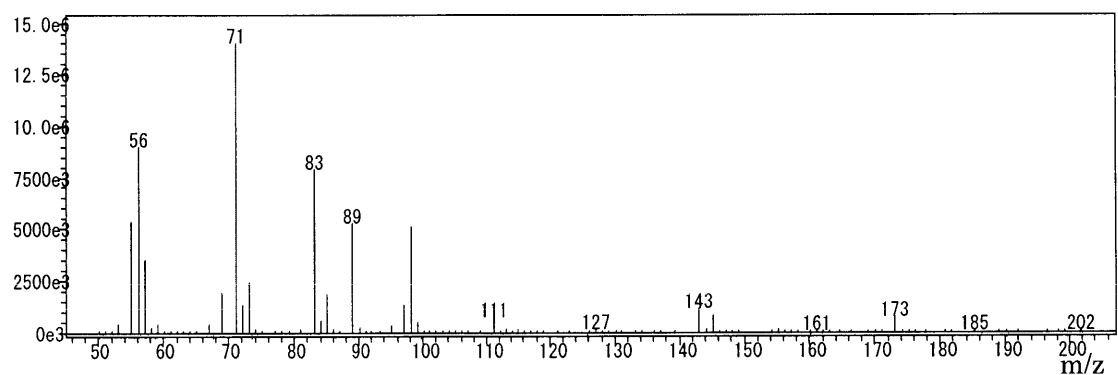


Fig. 2-3-12-1-2. Mass spectra of compound 1 generated in the photocatalytic degradation of diuron after irradiation 5 min..

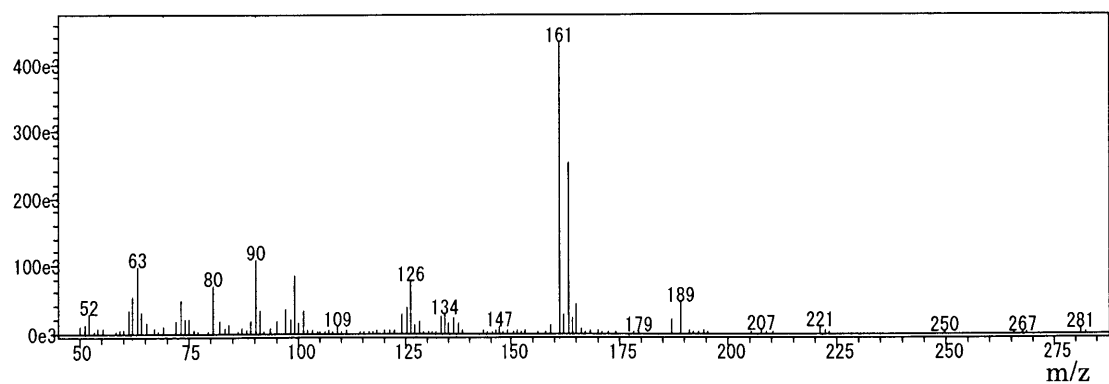


Fig. 2-3-12-1-3. Mass spectra of compound 2 generated in the photocatalytic degradation of diuron after irradiation 5 min..

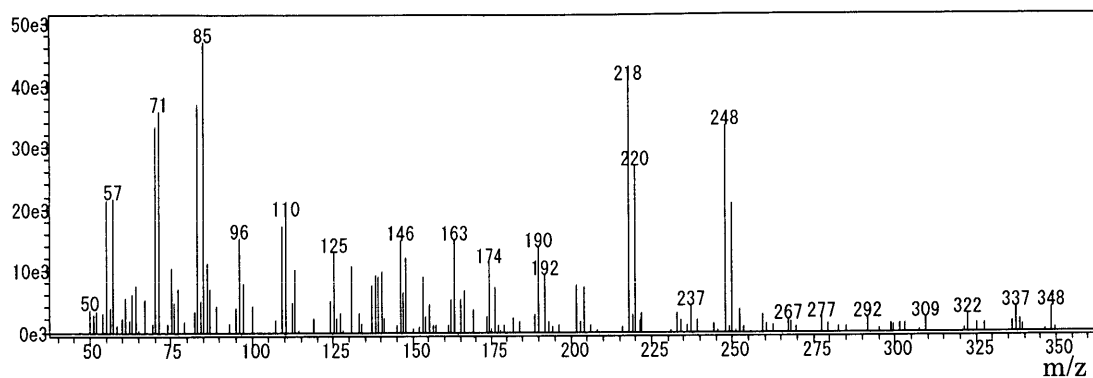


Fig. 2-3-12-1-4. Mass spectra of compound 3 generated in the photocatalytic degradation of diuron after irradiation 5 min..

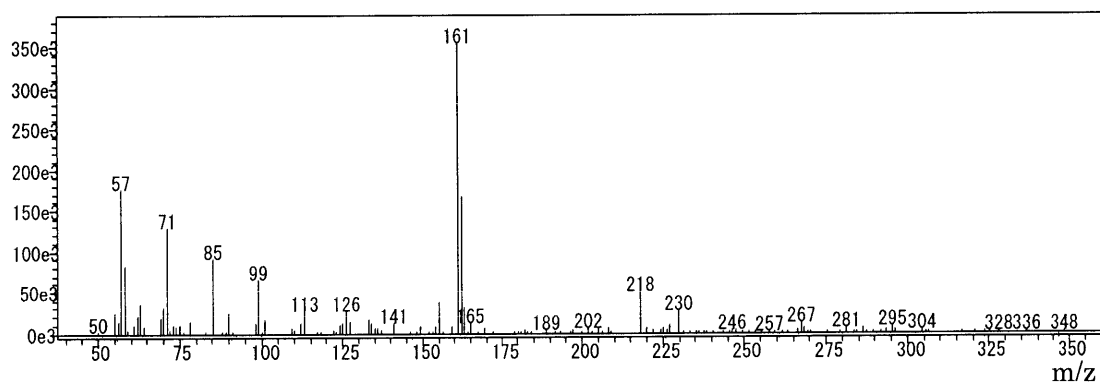
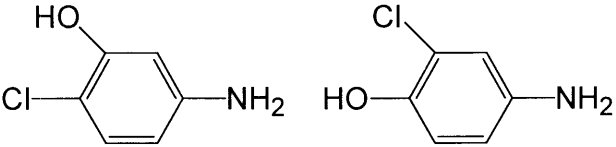
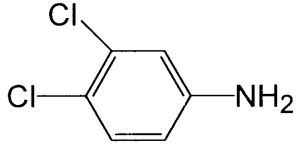
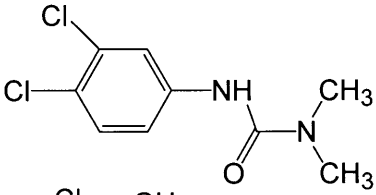
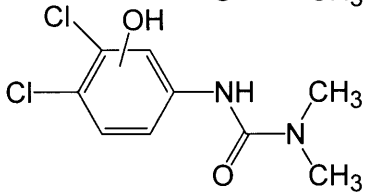
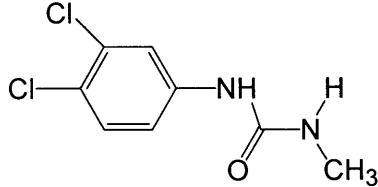


Fig. 2-3-12-1-5. Mass spectra of compound 4 generated in the photocatalytic degradation of diuron after irradiation 5 min..

Table 2-3-12-1-2. Identified products GC-MS in photocatalytic degradation of diuron after irradiation for 5 min.

Peak	Rt (min)	M.W.	Characteristic ion(m/z)	Compound
1	17.3	143	143, 71, 89	
2	19.3	161	161, 90, 80	
Diuron	33.6	232	232, 187, 72	
3	35.0	248	248, 218, 71	
4	40.3	218	218, 161, 71	

Peak 1 : 保持時間 17.3 分、基準ピーク $m/z = 71$

その他の特徴的なフラグメントピーク $m/z = 143, 89, 83, 56$

⇒ $m/z = 143$ に分子イオンピークを持っており、5-アミノ・2-クロロフェノールまたは 4-アミノ・2-クロロフェノールと同定した。5-アミノ・2-クロロフェノールと 4-アミノ・2-クロロフェノールは構造異性体である。

Peak 2 : 保持時間 19.3 分、基準ピーク $m/z = 161$

その他の特徴的なフラグメントピーク $m/z = 126, 147,$

⇒ $m/z = 161$ に分子イオンピークを持っており、Nist Library と一致したことから 3,4-ジクロロフェニルアミンと同定した。

Peak 3 : 保持時間 35.0 分、基準ピーク $m/z = 85$

その他の特徴的なフラグメントピーク $m/z = 248, 218, 71, 57$

⇒ $m/z = 248$ に分子イオンピークを持っており、ジウロン(分子量 232)より分子量が 16 多い。これは、ヒドロキシル基の付加に起因すると考えられる。よって、ジウロンのベンゼン環がヒドロキシル化された化合物(3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア)と同定した。

Peak 4 : 保持時間 40.3 分 基準ピーク $m/z = 161$

その他の特徴的なフラグメントピーク $m/z = 218, 85, 71, 57$

⇒ $m/z = 218$ に分子イオンピークを持っており、ジウロン(分子量 232)より分子量が 14 少ない。これは、メトキシメチル基のメチル基の欠落に起因すると考えられる。よって、1-(3,4-ジクロロフェニル)-3-メチルウレアと同定した。

3-12-2 分解の反応経路

ここでは、3-11 で論じてきた無機化、3-12-1 で論じてきた分解中間体の同定の結果から、ジウロンの光触媒分解における反応経路を考察し、提案した。その結果を Scheme 2-3-12-2 に示す。化合物 1 から 4 は GC-MS によって同定された化合物である。

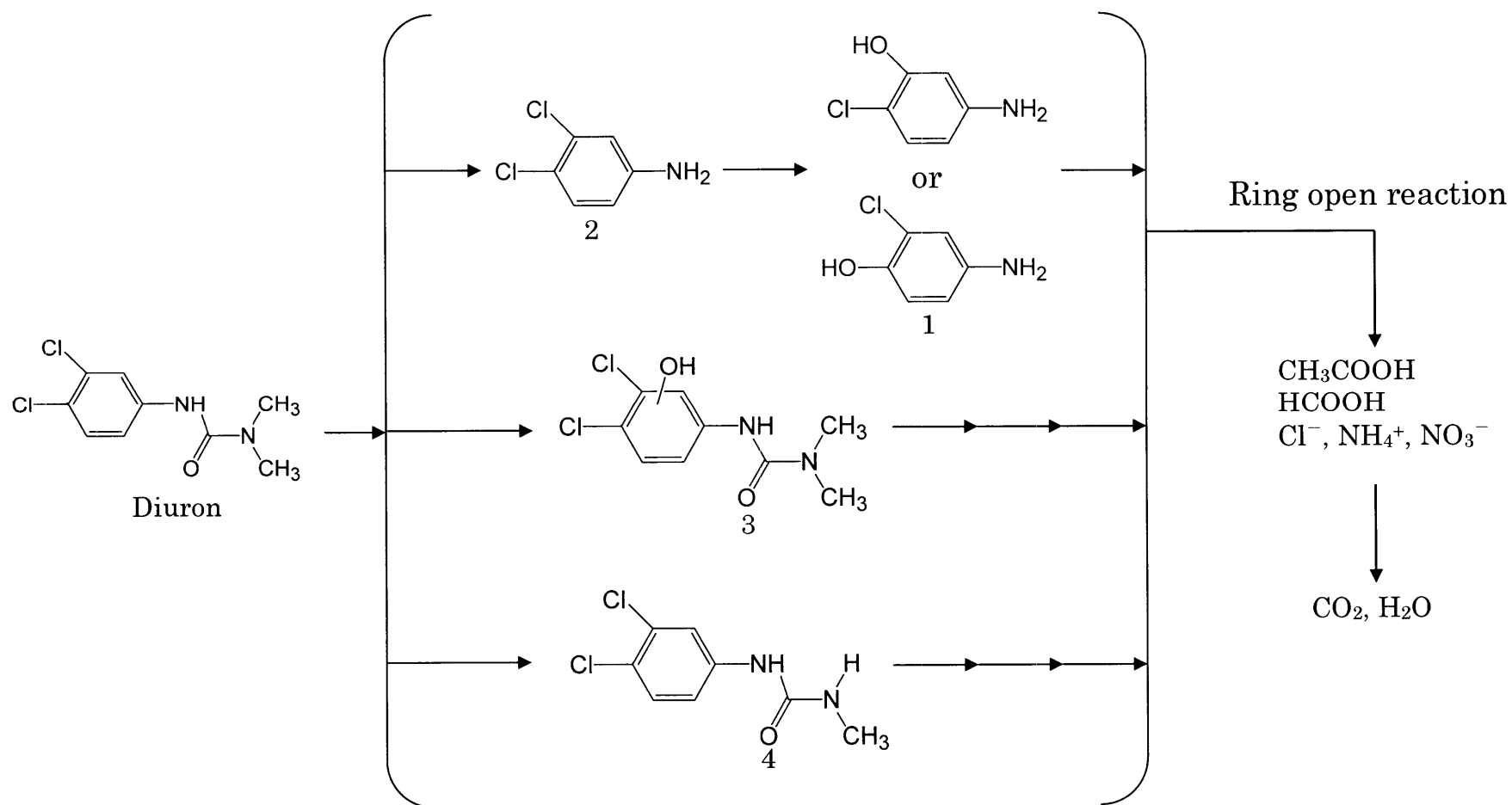
ジウロンの光触媒分解は、主にヒドロキシルラジカル攻撃を受けて進行すると考えられる。その中で、分解経路は大きく分けて以下の 3 つに分けられる。

- (1) カルボニル基(C=O)の炭素がヒドロキシルラジカルによって攻撃され、化合物 2 が生成し、その後、塩素原子がヒドロキシル基に置換した化合物 1 が生成する。
- (2) 側鎖が脱アルキル化や脱塩素化反応を受けずにヒドロキシルラジカルがベンゼン環を攻撃し、ヒドロキシル基が置換した化合物 3 が生成する。
- (3) 側鎖のメチル基がヒドロキシルラジカルに攻撃され化合物 4 が生成する。

(1)・(3)で生成した化合物 1 から化合物 4 は、さらにヒドロキシルラジカル攻撃によって分解反応が進行し、ベンゼン環の開環反応が起こり、ギ酸や酢酸が生成すると考えられる。ギ酸や酢酸はイオンクロマトによって生成を確認することができた。

このように、ジウロンは様々な反応を受け、最終的に塩化物イオン、アンモニウムイオン、硝酸イオン、二酸化炭素、水に無機化される。

以上のように、ジウロンの分解経路を提案したが、ベンゼン環の開環反応により生成した脂肪族炭化水素類の同定は GC-MS 分析では困難である。よって、さらに詳細に検討するためには、LC-MS などの分析手法を用いた研究が必要とされる。



Scheme 2-3-12-2. Photocatalytic degradation pathway of diuron.

4. 結言

TiO₂ に紫外光を照射することで生じたヒドロキシルラジカルなどの酸化力の強いラジカル種を利用する光触媒分解によって、水中に存在するジウロンの分解が可能であった。

最適条件である白金担持量 0.2 wt%、焼成温度 700°C の Pt-TiO₂ を生成し、10 ppm のジウロン溶液に対する光触媒分解を行ったところ、光照射 20 分でジウロンを 100 % 分解することができた。しかし、TiO₂ を用いた場合では、光照射 30 分後もジウロンを 100 % 分解することはできなかった。この分解反応は擬一次反応速度論に従っており、Pt-TiO₂、TiO₂ の分解速度定数はそれぞれ $k_{app} = 0.426$ 、 $k_{app} = 0.111$ であった。光照射 5 時間後のヒドロキシルラジカル生成量も Pt-TiO₂ は TiO₂ の約 2 倍となった。このことから、Pt-TiO₂ の光触媒活性は TiO₂ よりも高くなっていることがわかった。

また、可視光照射下でのジウロンの光触媒分解を検討した。可視光照射 120 分後の分解率は、Pt-TiO₂ は約 80 %、TiO₂ は約 20 % であった。このことから、Pt-TiO₂ は可視光照射下でも十分適用可能であることがわかった。

XRD と TEM によって Pt-TiO₂ の結晶構造を明らかにすることができた。TiO₂ の結晶表面上に PtO₂ が担持されていることがわかった。

ジウロンは、光触媒分解において最終的に、塩化物イオン、アンモニウムイオン、硝酸イオン、二酸化炭素に無機化された。

GC-MS 分析により分解中間体を同定し、ジウロンの光触媒分解における分解経路を提案した。

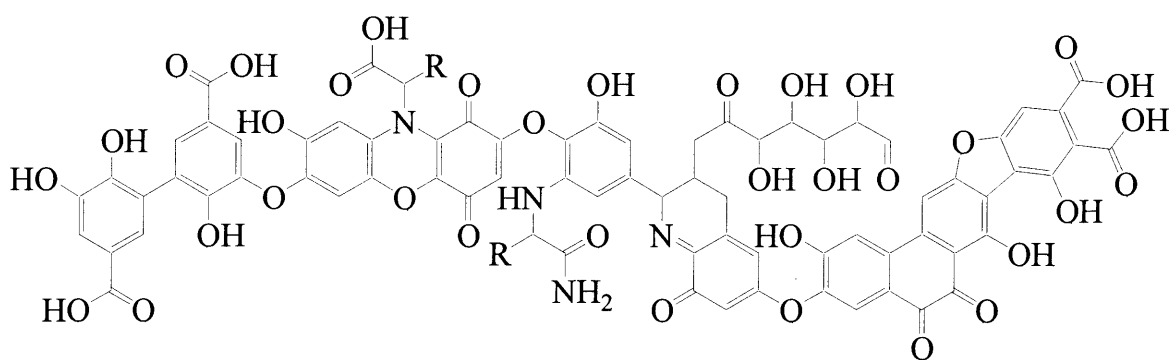
従って、Pt-TiO₂ を用いた本法はジウロンを迅速かつ簡便に分解・無害化する方法として最も有用である。また、可視光照射下においても分解可能であることから、エネルギー的にも環境への負荷が少ない方法であると言える。今後、本研究はジウロンの実用的な分解・無害化技術として期待できる。

第3章 光フェントン反応によるフミン物質の分解

1. 緒言

1-1 フミン物質

フミン物質(Humic substances)とは、土壌・水中に普遍的に存在する天然有機物(Natural Organic Matter, NOM)の一種であり、動植物の遺骸が分解されていく過程で生成する安定な有機物の総称である。フミン物質は一般的に、酸やアルカリ溶液への溶解性の違いによって次の3つに分類される。すなわち、土壌にアルカリ溶液を加えると濃暗赤褐色の溶液が得られるが、これを酸性(pH2)にすると黒色の沈殿となるフミン酸(Humic acid)、酸溶液にもアルカリ溶液にも溶解するフルボ酸(Fulvic acid)、そして酸溶液にもアルカリ溶液にも溶解せず、土壌に残留する部分であるヒューミン(Humin)に分けられる。分子量は数百から数十万まで広い範囲にわたっているが、一般にフルボ酸はヒューミンやフミン酸よりも低分子であると考えられている。フミン酸とフルボ酸は分子中に多くの反応基(カルボキシル基、カルボニル基、フェノール基、またはアルコール性水酸基など)を有しているが、その分布は不均一であり、同じ官能基でも周囲の化学的環境が異なるため、その性質は異なると考えられる。また、その組成自体も不確定であり、採取場所によって大きく異なることが知られている。フミン物質の化学構造については複数の官能基が、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-NH-$ などを架橋として高分子物質を作っていると知られているが、その化学構造の実体については不明な点が多い。



フミン物質のモデル構造

1-2 光フェントン反応

酸化力の強いヒドロキシルラジカルを発生させ、それを攻撃種として汚染物質を酸化分解する AOPs(advanced oxidation processes)の研究が盛んに行われている。

1894年に H.J.H.Fenton によって鉄(II)イオンの触媒作用により過酸化水素が有機酸であるリンゴ酸を分解するという報告がなされた。これが AOPs の一種であるフェントン反応であり式(3-1)で表される。1960 年頃からは有機物の分解に用いられてきた。また、式(3-2)–(3-4)で表される波長 550 nm 以下の光を吸収して Fe^{3+} と H_2O_2 とが反応する擬フェントン反応や、式(3-5)で表される pH が 2.0–3.0 において重要な錯体である $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ に波長が 410 nm 以下の光が作用しヒドロキシルラジカルが発生する光フェントン反応が報告されている。

Fenton reaction:



Fenton like reaction:



Photo-Fenton reaction:



本研究に用いた光フェントン反応では鉄(II)イオンと過酸化水素の系に波長が 410 nm 以下の紫外線を加えるので、式(3-1)–(3-5)の反応が総括的に起こり、より高い分解率が期待される。

1-3 本研究の目的

フミン物質は、水道水の塩素処理によって生じるトリハロメタン類の前駆物質であるということが問題となっている。また、フミン物質を多く含む水道水は見た目・味・臭いの点からの問題も指摘されている。この水道水の塩素処理の際にできるだけ多くのフミン物質を取り除くことによって、トリハロメタン類の生成はより減少させることができる。フミン物質の回収によく用いられている樹脂などは、その回収率は良いが詰まりやすく大変高価である。したがって、フミン物質のより安価で簡便な除去方法の開発が求められている。

また、近年湖沼や内湾などの閉鎖性水域での水質悪化が深刻な問題となっている。閉鎖性水域での環境回復として浚渫が行われているが、その結果発生した浚渫汚泥は利用用途が少なく、廃棄場の確保が困難となっている。そこで、海底に蓄積した汚泥の除去による環境浄化方法の開発が必要とされている。

本研究ではフミン酸の分解・無害化技術として、比較的操作が簡便で太陽光のような可視領域の光を利用でき、自然環境中に豊富に存在する鉄と容易に水と酸素に分解する過酸化水素を用いる光フェントン反応の有効性を検討した。

基礎研究としてフミン物質の一種であるフミン酸の初期分解における諸条件の検討を行った。また、サイズ排除クロマトグラフィーを用いて分解過程を調べ、全有機炭素(TOC)により光フェントン反応によるフミン酸の無機化を検討した。

2. 実験

2-1 試薬

・フミン酸		Aldrich 社
・硫酸鉄(II)七水和物	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	ナカライテクス(株)
・過酸化水素	H_2O_2	三得化学工業(株)
・メタノール	CH_3OH	ナカライテクス(株)
・硫酸	H_2SO_4	ナカライテクス(株)
・リン酸水素カリウム	K_2HPO_4	ナカライテクス(株)
・リン酸二水素カリウム	KH_2PO_4	ナカライテクス(株)
・フタル酸水素カリウム	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOK})(\text{COOH})$	ナカライテクス(株)
・高純度空気		住友精化(株)

2-2 実験装置

・パイレックスガラス製反応容器		(株)井内盛栄堂
・化学天秤	AEG-120	(株)島津製作所
・ガラス電極式水素イオン濃度計	D-21	(株)堀場製作所
・マグネティックスターラー	SR 50	アドバンテック東洋(株)
	S 300	(株)井内盛栄堂
・回転子 (20 mm × φ 7 mm)		(株)井内盛栄堂
・紫外線強度計	UVR-400	(株)井内盛栄堂
・キセノンランプ (4.2 kW)		ウシオ電機(株)
・減圧濾過用フィルターホルダー	KG-47	アドバンテック東洋(株)
・減圧容器	VT-500	アドバンテック東洋(株)
・吸引ポンプ	FTR-10A	岩城硝子(株)
・メンブランフィルター (セルロース混合エステル、孔径 0.45 μm)		アドバンテック東洋(株)

2-3 分析装置

・可視紫外分光光度計	UVIDECE-60 型	日本分光工業(株)
・高速液体クロマトグラフィー		
カラム	OH pak SB-805 HQ	昭和電気(株)
紫外吸収検出器	GL-7450	ジーエルサイエンス(株)
HPLC ポンプ	GL-7410	ジーエルサイエンス(株)
HPLC レコーダー	305721	横河電機(株)
・全有機炭素計	TOC-VE	(株)島津製作所

2-4 実験操作

2-4-1 溶液の調製

①フミン酸溶液の調製

フミン酸粉末を 0.1 M 水酸化ナトリウム溶液に溶解させた後、孔径 0.45 μm メンブランフィルターで濾過したもの(100 ppm)を原液とし、これを希釈して実験に使用した。

②溶離液の調製(HPLC 用)

リン酸水素カリウム、リン酸二水素カリウムを純水に溶解し、それぞれの濃度を 0.01 M とし、10 %のメタノールを加えた溶液を使用した。

2-4-2 光分解実験

適当に希釈したフミン酸水溶液の pH を硫酸で調節し硫酸鉄水溶液を添加した後、最終的に目的の濃度・体積になるようにさらに希釈した。容器はパイレックス製反応容器を用いた。反応容器を恒温槽(石英板の窓のついた水槽)に入れ温度を調節し、マグネティックスターラーで攪拌させながら過酸化水素を添加し同時に光照射を開始した。反応の停止にはメタノールを用いた。実験装置図を Fig. 3-2-4-2 に、実験手順を Scheme 3-2-4-2 に示す。

2-4-3 分析

①吸収スペクトル

反応停止後の試料を 0.45 μm メンブランフィルターで濾過し、可視紫外分光光度計により吸収スペクトルを測定した。角型石英製セルを使用しリファレンスは蒸留水、測定波長は 200–500 nm の範囲とした。

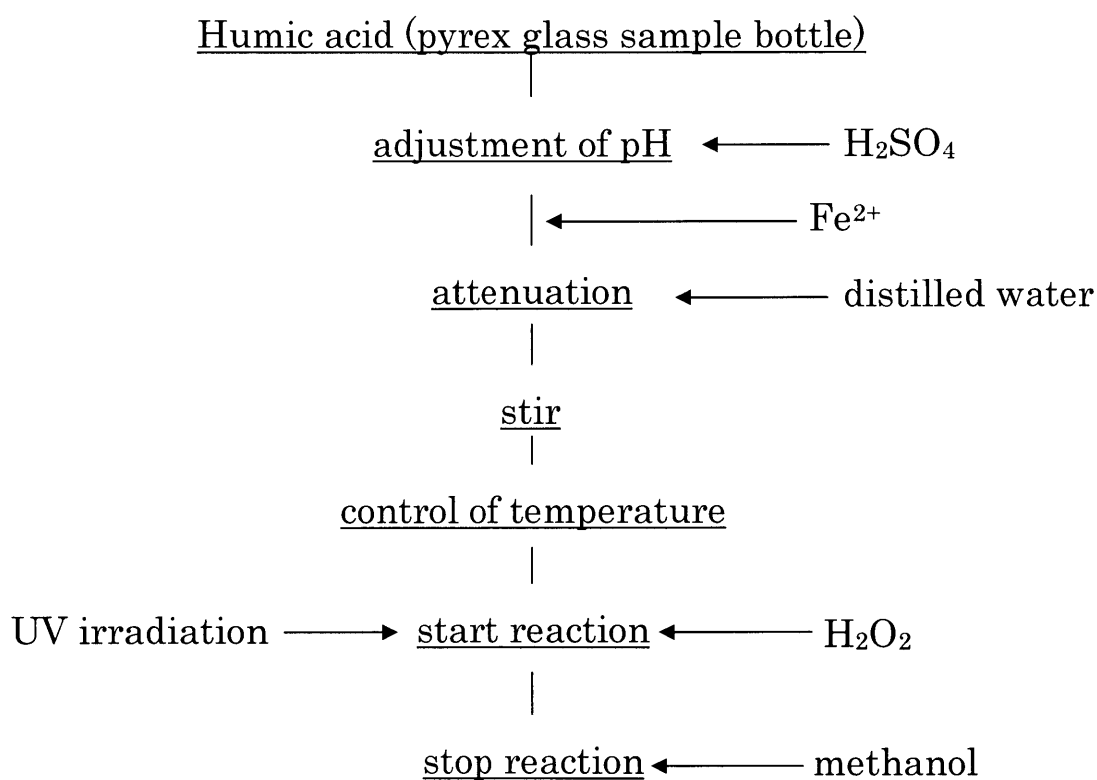
②サイズ排除クロマトグラフィーによるフミン酸の測定

反応停止後の試料を 0.45 μm メンブランフィルターで濾過し、高速液体クロマトグラフィーによってサイズ排除クロマトグラムを測定した。このときの分析条件を以下に示す。

・検出器波長	: 240 nm
・流量	: 1.0 mL/min
・温度	: 30 $^{\circ}\text{C}$
・試料注入量	: 20 μL

③全有機炭素(TOC)分析

光照射後、試料を高純度空気で 10 分間スパージング処理し、試料溶液中の無機体炭素を取り除いた後、TOC 計により測定した。また TOC の検量線はフタル酸水素カリウムを用いた。



Scheme 3-2-4-2. Experimental procedure.

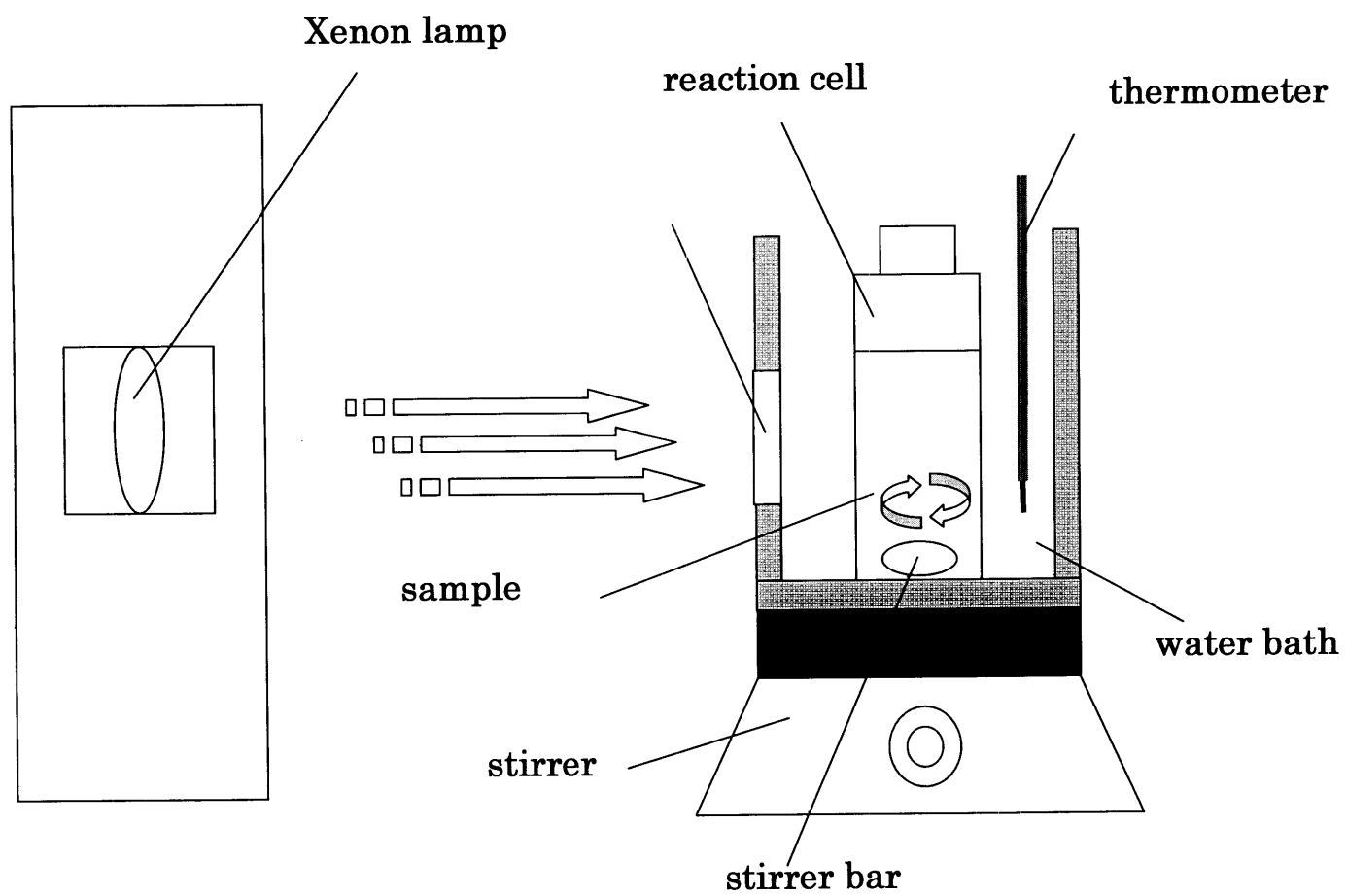


Fig. 3-2-4-2. Device of the photo-degradation of humic acid.

3. 結果と考察

3-1 スペクトル

光フェントン反応によるフミン酸の吸収スペクトルの変化について検討した。光照射前のフミン酸水溶液(10 ppm)の吸収スペクトル(200-500 nm の範囲)と、光照射後のフミン酸水溶液の吸収スペクトル(200-500 nm の範囲)について、可視紫外分光光度計を用いて分析した。実験条件を Table 3-3-1 に示し、結果を Fig. 3-3-1 に示す。

Fig. 3-3-1 より光照射前に見られたフミン酸の吸収スペクトルが光照射 120 分後には減少していることが分かる。これより光フェントン反応によってフミン酸を分解することが可能であることが示唆される。これより、本研究ではフミン酸の濃度を 254 nm と 400 nm の吸光度から測定した。254 nm、400 nm はそれぞれベンゼン環による吸収およびフミン酸の色に関与するものである。

したがって、以降の実験で可視紫外分光光度計を用いてフミン酸の光フェントン反応における様々な因子(溶液の pH、 Fe^{2+} 初期濃度、 H_2O_2 初期濃度、光照射時間)の影響を検討した。また、サイズ排除クロマトグラフィーによりフミン酸の分解過程を、全有機炭素(TOC)によりフミン酸の無機化を検討した。

Table 3-3-1. Experimental conditions.

Sample volume	: 20 mL
Initial concentration of humic acid	: 10 ppm
Initial concentration of Fe^{2+}	: 1.0×10^{-5} M
Initial concentration of H_2O_2	: 1.0×10^{-4} M
pH	: 2.6
Temperature	: 20 °C
Reaction time	: 0-120 min

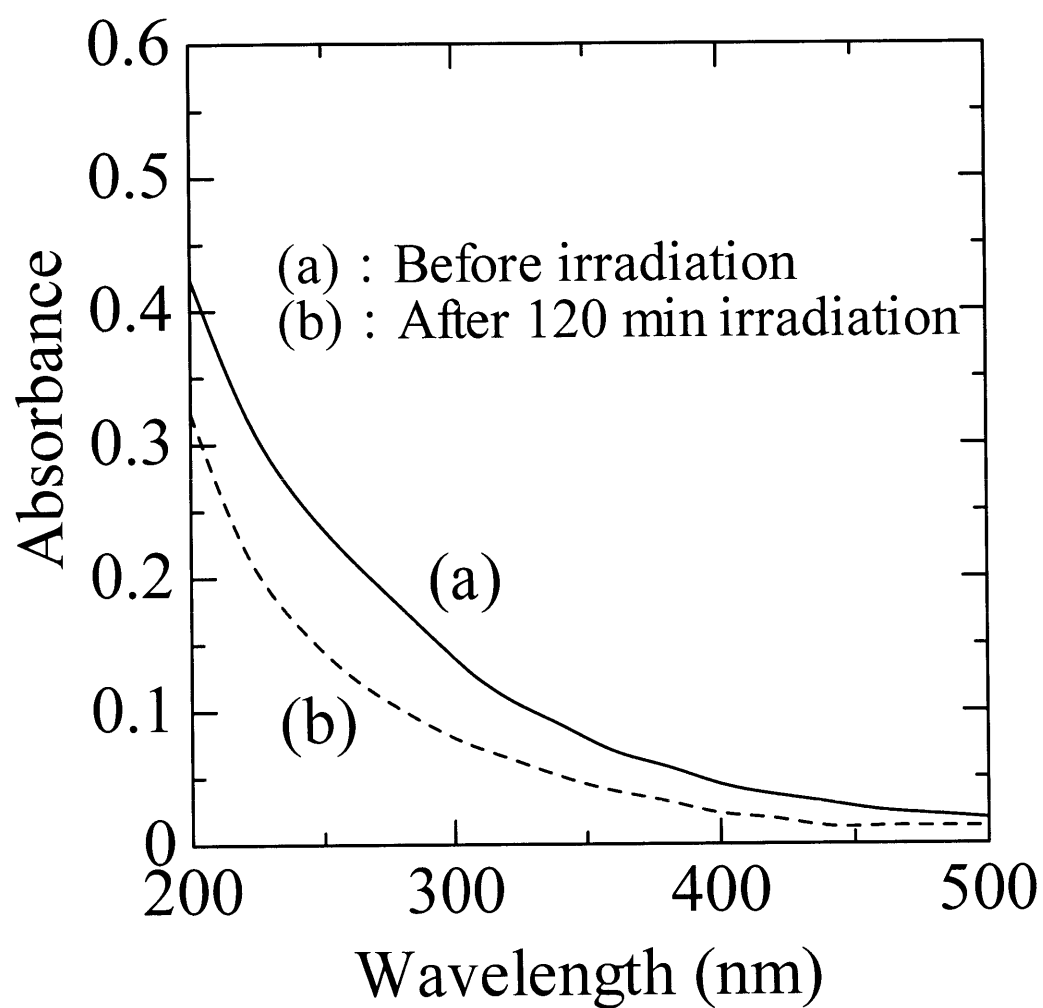


Fig. 3-3-1. Adsorption spectra of humic acid before and after irradiation.

3-2 pH の影響

反応中の pH がフミン酸の初期分解に与える影響を検討した。実験条件を Table 3-3-2 に、結果を Fig. 3-3-2 に示す。

また、一般的にフェントン反応は pH 2.0-3.0 が最も分解率が高いとされている。これは鉄イオンと水素イオンの濃度に関係があると推測される。pH が低くなるにつれ、水素イオン濃度が増加し、1-2 で示した式(3-2)の平衡が左に傾き $\text{Fe}\cdot\text{OOH}^{2+}$ の生成が阻害され、式(3-3)、(3-4)で示す鉄(II)イオンの生成が減少するためと考えられる。反対に pH が高くなるにつれ、鉄(III)イオンは $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を形成しやすくなり、溶解度積の非常に小さい $\text{Fe}(\text{OH})_3$ は沈殿するため、反応溶液中の鉄イオン濃度は減少する。つまり、鉄イオン濃度が希薄な場合では比較的高い pH のとき、鉄イオン濃度が濃い場合では低い pH のとき分解速度が大きくなると考えられる。

この結果より、その他の実験において 254 nm と 400 nm の分解率が共に高かった pH3.5 を最適 pH とした。

Table 3-3-2. Experimental conditions.

Sample volume	: 20 mL
Initial concentration of humic acid	: 10 ppm
Initial concentration of Fe^{2+}	: 1.0×10^{-5} M
Initial concentration of H_2O_2	: 1.0×10^{-4} M
pH	: 2.5-7.0
Temperature	: 20°C
Reaction time	: 120 min

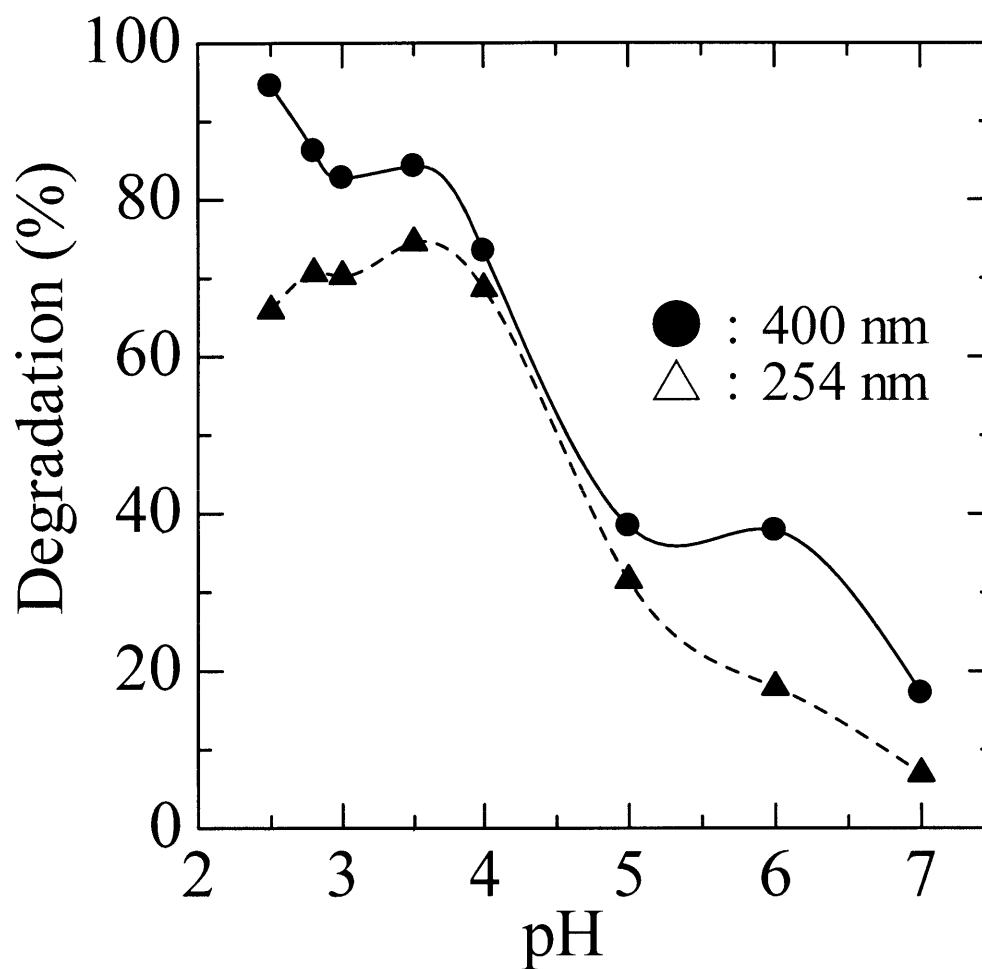


Fig. 3-3-2. Effect of pH on humic acid degradation by photo-Fenton reaction.

3-3 鉄(II)イオン初期濃度の影響

鉄(II)イオンの初期濃度の変化が、フミン酸の初期分解の分解率に与える影響について検討した。反応中の鉄(II)イオンの初期濃度が $1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ 以上では、反応中に沈殿物が生成し分解率が著しく低下したため $0.15 \times 10^{-5} \text{ M}$ の範囲で検討した。実験条件を Table 3-3-3 に、結果を Fig. 3-3-3 に示す。

鉄(II)イオンを加えない場合、分解はほとんど起こらなかった

Table 3-3-3. Experimental conditions.

Sample volume	: 20 mL
Initial concentration of humic acid	: 10 ppm
Initial concentration of Fe^{2+}	: $0.15 \times 10^{-5} \text{ M}$
Initial concentration of H_2O_2	: $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$
pH	: 3.5
Temperature	: 20°C
Reaction time	: 120 min

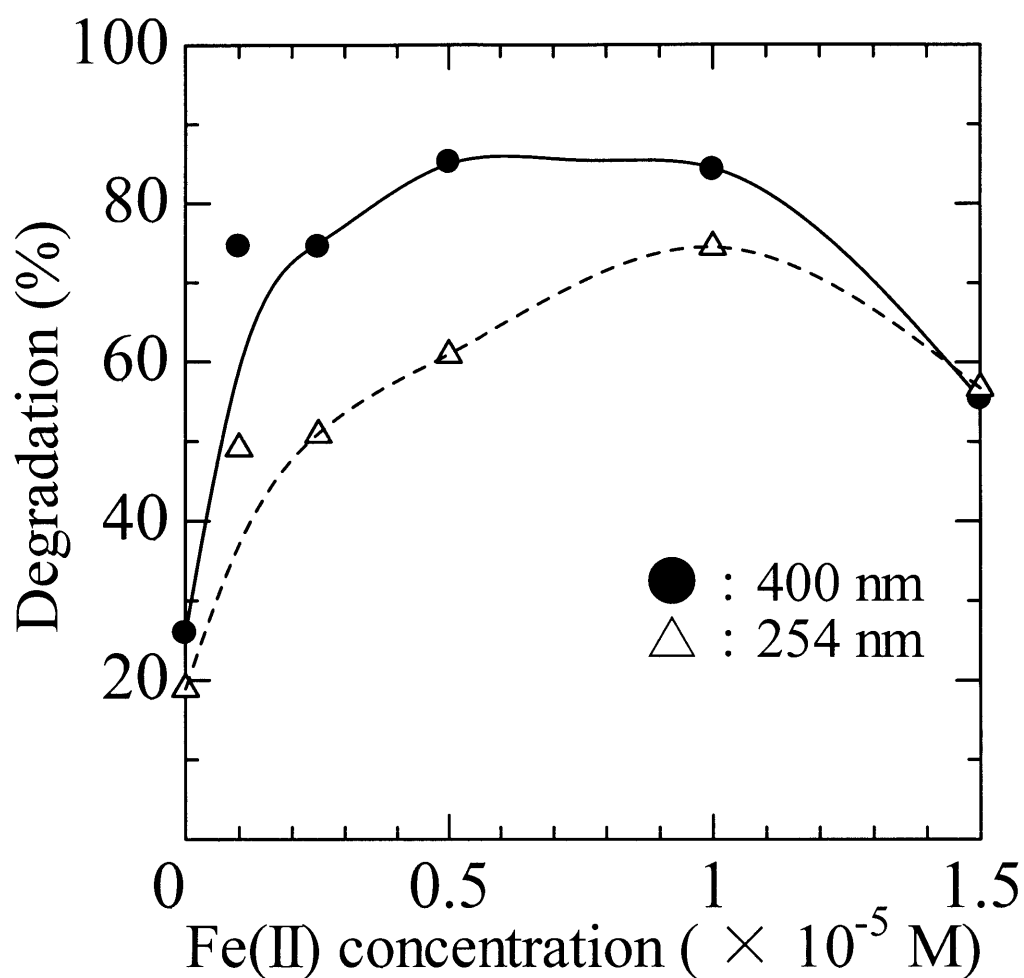


Fig. 3-3-3. Effect of Fe^{2+} initial concentration on humic acid degradation by photo-Fenton reaction.

3-4 過酸化水素初期濃度の影響

過酸化水素の初期濃度の変化が、フミン酸の初期分解の分解率に与える影響を検討した。実験条件を Table 3-3-4 に、結果を Fig. 3-3-4 に示す。

過酸化水素の初期濃度が 1.0×10^{-4} M 以上では分解率がほぼ一定となった。分解が進行するに従って過酸化水素が消費され、ヒドロキシルラジカルの生成が少なくなり分解が起こりにくくなると考えられる。よって過酸化水素の初期濃度を 4.0×10^{-4} M を最適濃度とした。

Table 3-3-4. Experimental conditions.

Sample volume	: 20 mL
Initial concentration of humic acid	: 10 ppm
Initial concentration of Fe^{2+}	: 1.0×10^{-5} M
Initial concentration of H_2O_2	: $0.4.0 \times 10^{-4}$ M
pH	: 3.5
Temperature	: 20°C
Reaction time	: 120 min

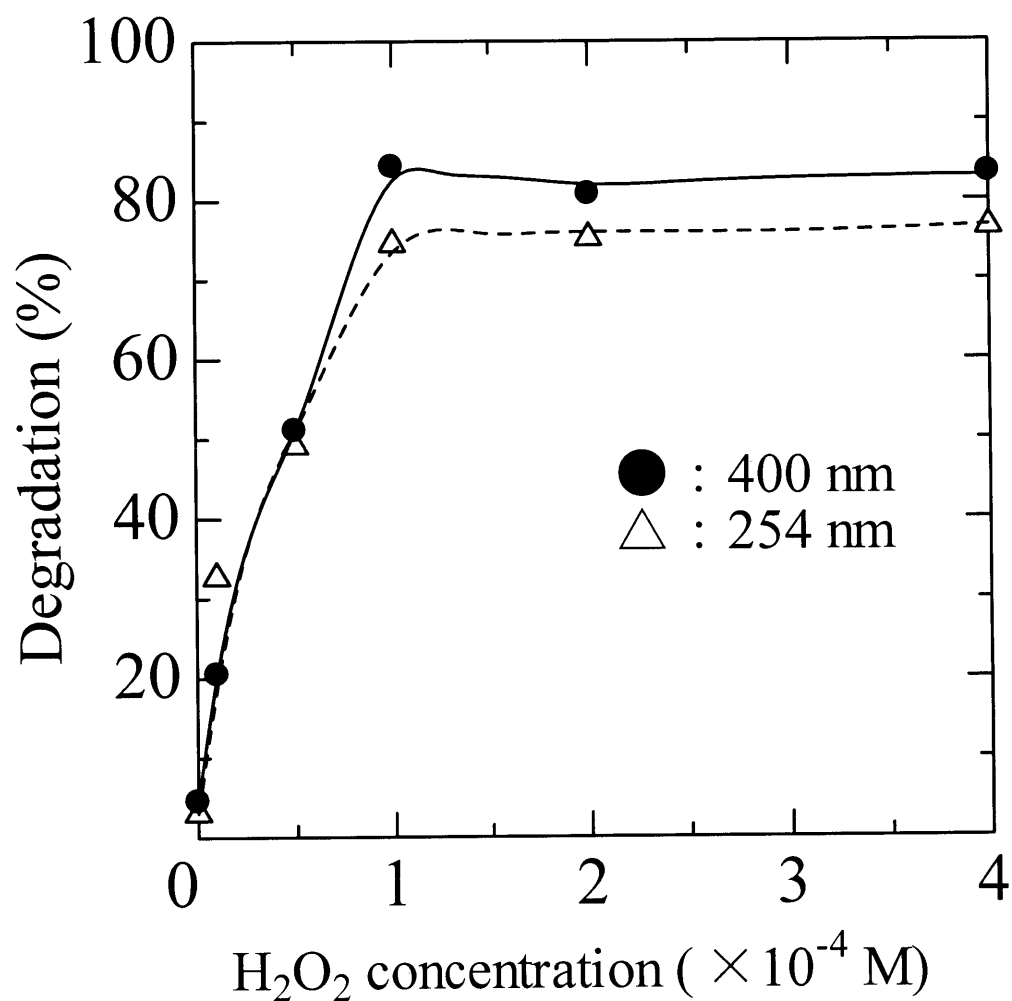


Fig. 3-3-4. Effect of H₂O₂ initial concentration on humic acid degradation by photo-Fenton reaction.

3-5 光照射時間の影響

ここでは、フミン酸の光フェントン反応における光照射時間について検討した。実験条件を Table 3-3-5 に、結果を Fig. 3-3-5 に示した。

時間の経過と共に分解率は上昇し、吸光度 254 nm と 400 nm 共に 8 時間後には 100 % となった。しかし、分解率が 100 % に達したからといってフミン酸の炭素骨格が完全に分解されたわけではない。このことについてのちの実験においてサイズ排除クロマトグラフィー、全有機炭素(TOC)により評価し詳細に述べる。

Table 3-3-5. Experimental conditions.

Sample volume	: 20 mL
Initial concentration of humic acid	: 10 ppm
Initial concentration of Fe^{2+}	: 1.0×10^{-5} M
Initial concentration of H_2O_2	: 4.0×10^{-4} M
pH	: 3.5
Temperature	: 20°C
Reaction time	: 0-8 h

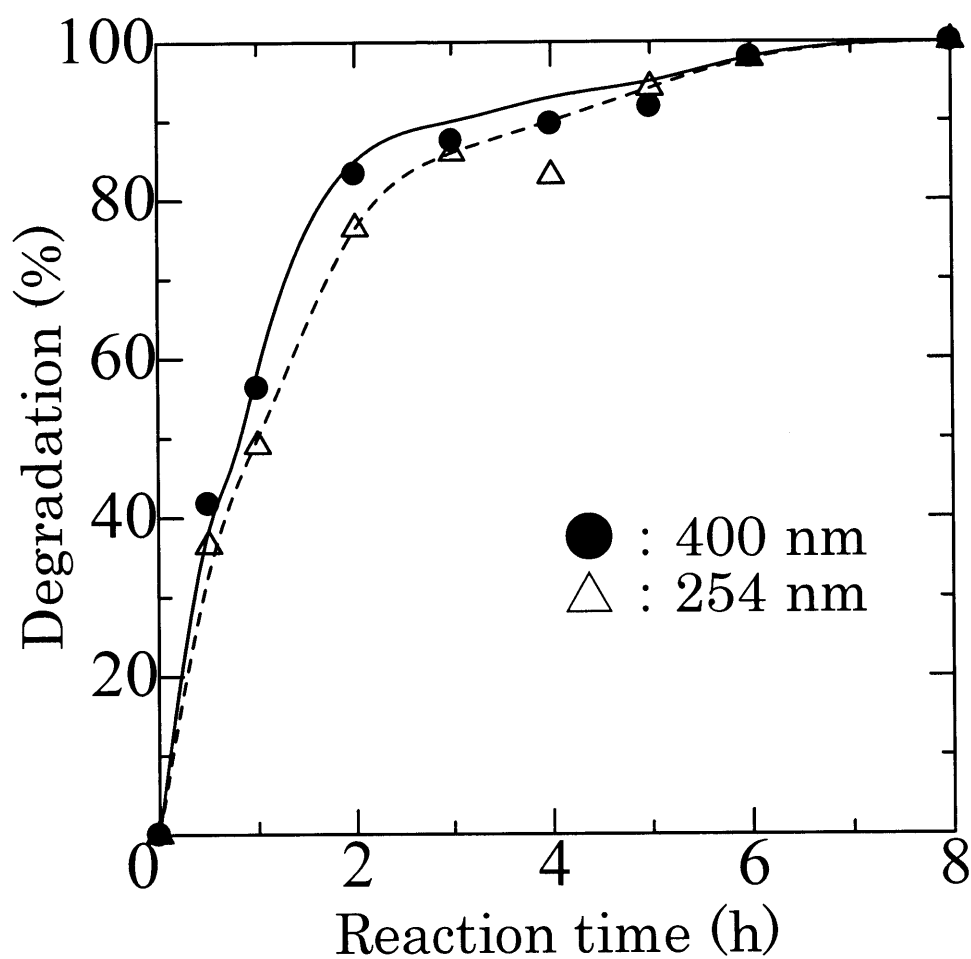


Fig. 3-3-5. Effect of irradiation time on humic acid degradation by photo-Fenton reaction.

3-6 TOC(Total Organic Carbon : 全有機炭素)

3-2、3-3、3-4においてフミン酸の光フェントン反応における様々な因子の影響について検討してきた。また、3-5により8時間でフミン酸の吸収スペクトルが完全に消失することが分かった。しかし、フミン酸の吸収スペクトルが消失しても溶液中には分解中間体が多く存在しているものと考えられる。よってフミン酸の無機化を検討する必要がある。

全有機炭素(TOC)とは、水中に存在する有機物中の炭素を表している。有機化合物には炭素原子が含まれており、この炭素を測定することにより、溶液中の有機物の有無を知ることができる。すなわち、全有機炭素(TOC)の変化を調べることによって溶液中の有機物量の変化がわかり、無機化の指標に用いることができる。

従って、ここではフミン酸溶液の全有機炭素(TOC)を用いてフミン酸の無機化について検討した。実験条件を Table 3-3-6 に、結果を Fig. 3-3-6 に示す。

フミン酸溶液(10 ppm)の全有機炭素(TOC)は、光照射時間の経過と共に減少し、二酸化炭素に無機化されたと考えられる。また、15 時間後には初期のフミン酸の約 80 %を無機化することができた。

また、光照射 8 時間後の全有機炭素(TOC)の値は 1.0 ppm であることから、フミン酸の吸収スペクトルが完全に消失しても溶液中には様々な形の有機物が存在しているものと示唆される。

Table 3-3-6. Experimental conditions.

Sample volume	: 20 mL
Initial concentration of humic acid	: 10 ppm
Initial concentration of Fe ²⁺	: 1.0×10 ⁻⁵ M
Initial concentration of H ₂ O ₂	: 4.0×10 ⁻⁴ M
pH	: 3.5
Temperature	: 20°C
Reaction time	: 0-15 h

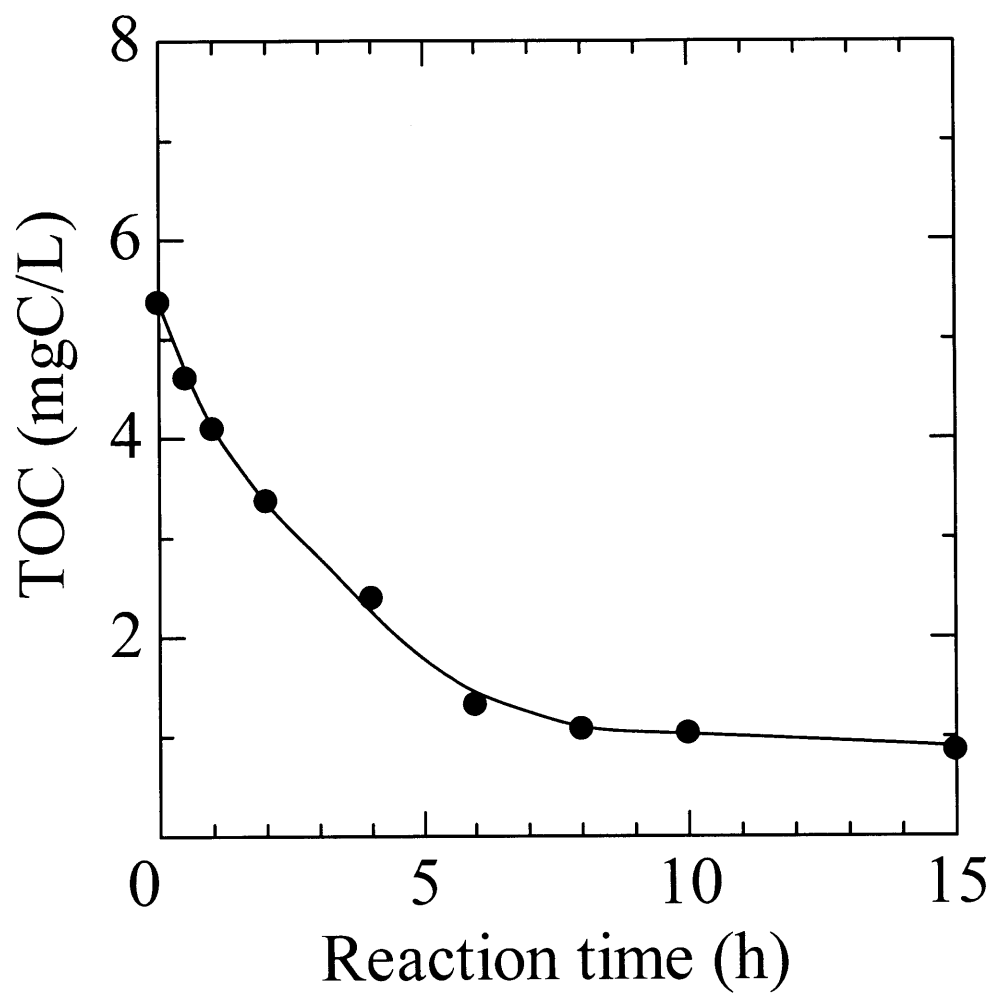


Fig. 3-3-6. TOC in photo-Fenton reaction degradation of humic acid.

3-7 分子サイズの変化

ここでは、光フェントン反応におけるフミン酸の分解過程をサイズ排除クロマトグラフィーを用いて検討した。実験条件を Table 3-3-7 に、フミン酸のサイズ排除クロマトグラムを Fig.3-3-7 に示す。

Fig. 3-3-7 より照射前のクロマトグラムと比較すると、Retention time 9-11 分の高分子領域のピークは 1 時間後には完全になくなった。また、光照射時間が長くなるにつれてピークが減少した。

また分解によるフミン酸の分子量分布の変化を検討した。光照射前のフミン酸の重量平均分子量(Mw)は 34000 であり、光照射 15 時間後には 1600 となった。したがって、光フェントン反応によってフミン酸が低分子へと変化したことが分かる。

Table 3-3-7. Experimental conditions.

Sample volume	: 20 mL
Initial concentration of humic acid	: 10 ppm
Initial concentration of Fe ²⁺	: 1.0×10^{-5} M
Initial concentration of H ₂ O ₂	: 4.0×10^{-4} M
pH	: 3.5
Temperature	: 20°C
Reaction time	: 0-8 h

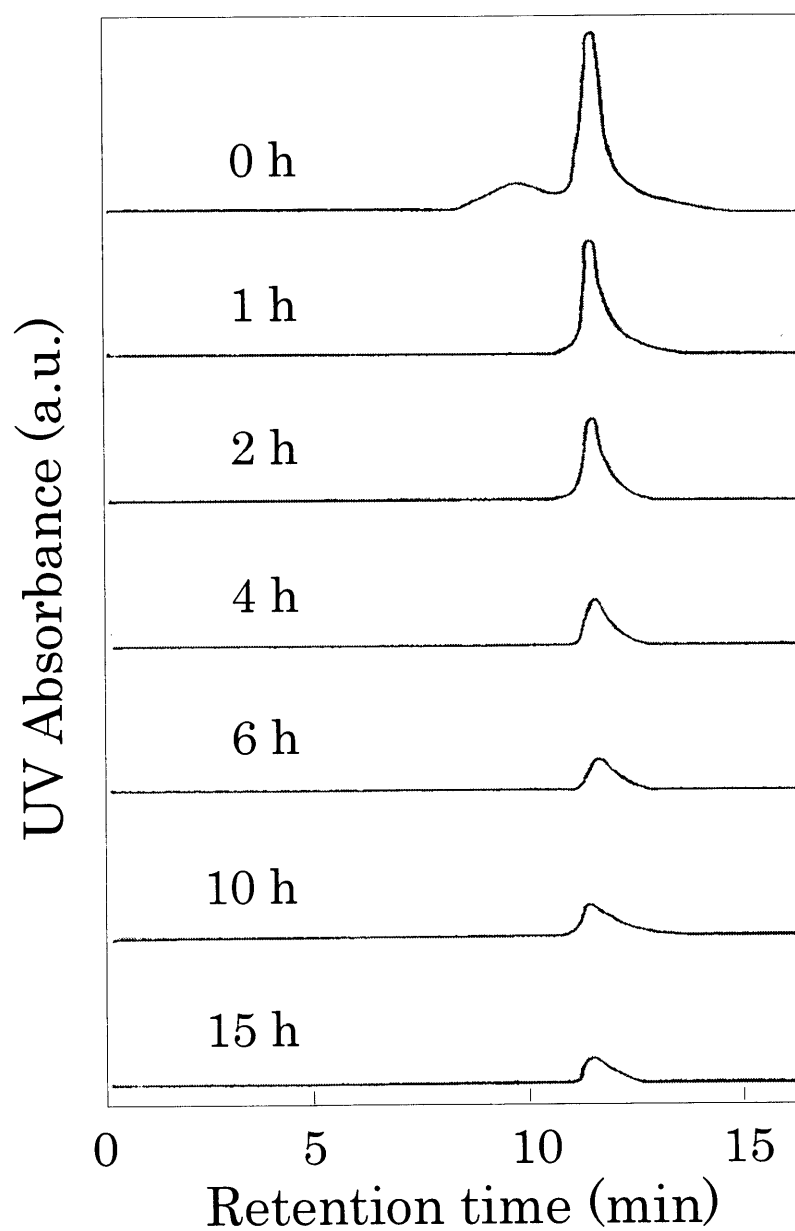


Fig. 3-3-7. HPSE chromatograms of humic acid.

4. 結言

本研究により、操作が簡便な光フェントン反応によってフミン酸を分解することが可能であった。

諸条件の検討により分解速度には、pH、鉄(II)イオン濃度、過酸化水素濃度が大きく影響することが確認された。温度：20℃、pH：3.5、鉄(II)イオン初期濃度： 1.0×10^{-5} M 過酸化水素初期濃度： 4.0×10^{-4} M の条件下において、10 ppm のフミン酸は8時間で分解することができた。

また、光フェントン反応によりフミン酸の無機化を検討したところ、同条件下において光照射15時間には初期のTOC量の約80%を無機化することができた。しかし、光照射時間15時間においても完全には無機化されておらず、完全無機化には更なる時間と処理が必要であると思われる。

本研究で用いた光強度は 1.5 mW/cm^2 であり、これは自然の光強度と同程度であり、太陽光を光源に用いた場合でも十分な成果が期待できると考えられる。また、太陽光の利用は経済的な観点から見ても有効である。ヒドロキシルラジカルは非常に酸化力が強く、本法は他の難分解性有機物質の分解にも有効であると考えられる。

以上のことから、本研究は閉鎖性水域の底質汚泥中のフミン物質の分解除去の応用が期待できる。

5. 光フェントン反応の英虞湾底質中のフミン物質への応用

5-1 緒言

近年、湖沼や内湾などの閉鎖性水域では、生活排水による流入負荷、農業・畜産排水による流入負荷、養殖漁業による汚濁負荷により、水域底部に有機性物質が堆積しており、COD 値の上昇や溶存酸素量の減少などの水域環境悪化を引き起こし、赤潮や漁獲量の減少の原因となっている。

現在、伊勢湾の内湾に位置する英虞湾においても閉鎖性海域における水質悪化が深刻な問題となっている。英虞湾では真珠の養殖が盛んに行われており、真珠養殖業で排出される有機物(アコヤ貝の排泄物や貝掃除によって排出される付着生物の死骸)が絶えず沈降、堆積している。それらの有機物は、底生生物やバクテリアなどにより分解されるが、底泥に沈降、堆積する有機汚濁物量の増加による底生生物や、バクテリアなどの生物の減少による分解能力の低下が起こっている。このように、現在の英虞湾では自然バランスが負荷量>浄化量となっており、これが環境悪化の原因と考えられる。

このような海底付近に沈降する物質の量や成分の調査、底質中の有機物の分解促進を図るための技術開発などを行い、閉鎖性海域の環境改善のための方法を探っている。

5-2 研究の目的

近年、閉鎖性海域である英虞湾の環境悪化が深刻な問題となっており、環境改善を行うことが求められている。そこで、その環境改善技術として海底に堆積した汚泥の浄化・再利用などの底質改善技術の研究が活発に行われている。また、海底に堆積した底質汚泥は大量の有機物質を含んでおり、その有機物質を底質から分離し浄化する必要がある。

したがって、本研究では英虞湾から採取した底質汚泥から有機物であるフミン物質(特にフミン酸)を抽出し、光フェントン反応に応用した。

5-3 実験

5-3-1 試薬(抽出時に用いたもの)

・水酸化ナトリウム	NaOH	ナカライテクス(株)
・塩酸	HCl	ナカライテクス(株)
・水酸化カリウム	KOH	ナカライテクス(株)
・塩化カリウム	KCl	ナカライテクス(株)
・フッ化水素	HF	ステラケミファ(株)
・塩化ナトリウム	NaCl	和光純薬工業(株)

5-3-2 実験装置(抽出時に用いたもの)

・三脚懸垂型遠視分離機	K-80	(株)久保田製作所
・ロータリーシェーカー	SR-2	(株)井内盛栄堂

5-3-3 実験操作

①フミン酸の抽出

英虞湾から採取した底質汚泥から、国際腐食物質学会(International Humic Substances Society)が推奨する抽出法によりフミン酸を抽出した。IHSS 法のフローチャートを Fig. 3-5-3-3 に示す。

②光フェントン反応への応用

底質中から抽出したフミン酸を 3-2 から 3-4 で検討した光フェントン反応の最適条件下での時間の影響を検討した。

また反応停止後、高速液体クロマトグラフィーによってサイズ排除クロマトグラムを測定した。このときの分析条件を以下に示す。

・検出器波長	: 240 nm
・流量	: 1.0 mL/min
・温度	: 30 °C
・試料注入量	: 20 µL

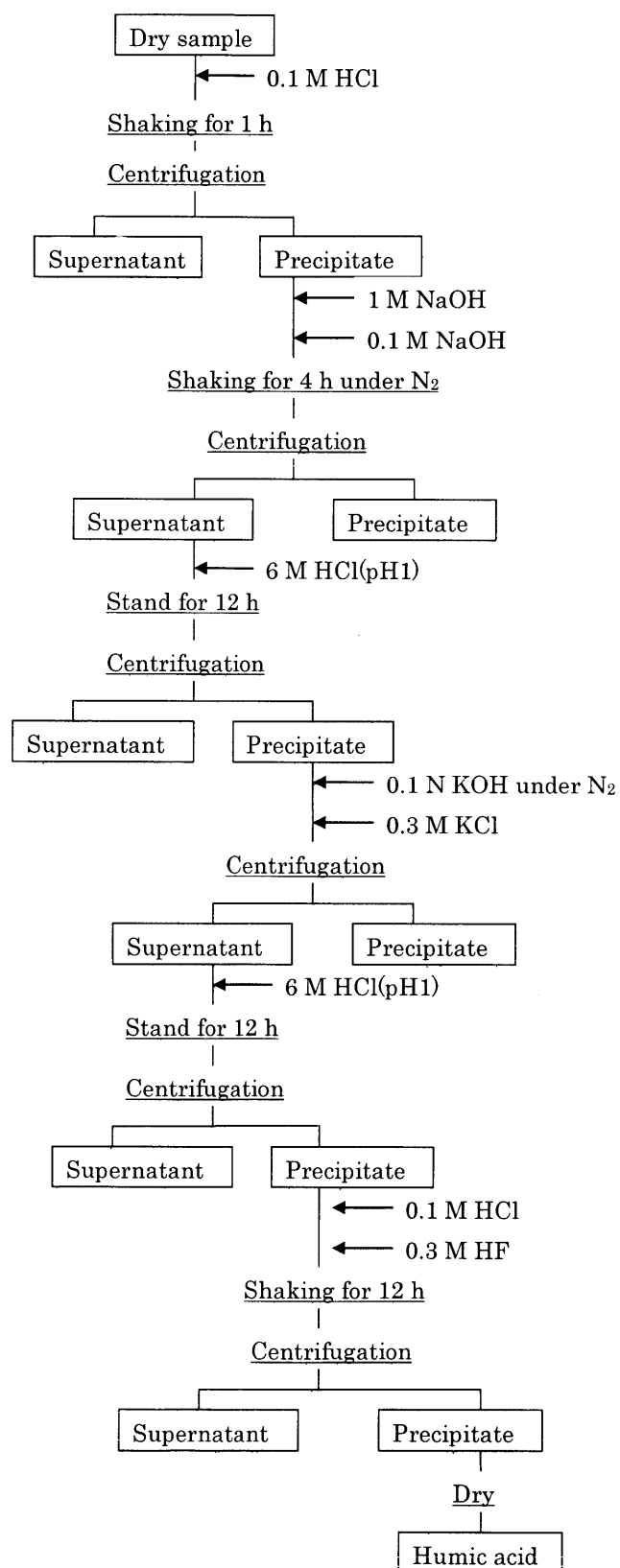


Fig. 3-5-3-3. Flowchart of IHSS method.

5-4 結果と考察

5-4-1 光照射時間の影響

本研究では、まず英虞湾から採取した底質汚泥からフミン酸の抽出を行った。フミン酸の抽出方法としては、国際腐食物質学会(International Humic Substances Society)が推奨する方法に従って行った。IHSS 法のフローチャートを 5-3-3 の Fig. 3-5-3-3 に示した。

抽出したフミン酸を光フェントン反応に応用した。3-2 から 3-4 で得られたフミン酸の光フェントン反応における最適条件下で光照射時間の影響について検討した。実験条件を Table 3-5-4-1 に、結果を Fig. 3-5-4-1 に示す。

時間の経過と共に分解率は上昇し、8 時間後にはフミン酸の分解は 400 nm で 100%、254 nm で約 83 %に達した。しかし、分解率が 100 %に達したからといってフミン酸の炭素骨格が完全に分解されたわけではない。このことについて後の実験において、サイズ排除クロマトグラフィーを用いて分解過程を調べる。

Table 3-5-4-1. Experimental conditions.

Sample volume	: 20 mL
Initial concentration of humic acid	: 10 ppm
Initial concentration of Fe^{2+}	: 1.0×10^{-5} M
Initial concentration of H_2O_2	: 4.0×10^{-4} M
pH	: 3.5
Temperature	: 20°C
Reaction time	: 0-8 h

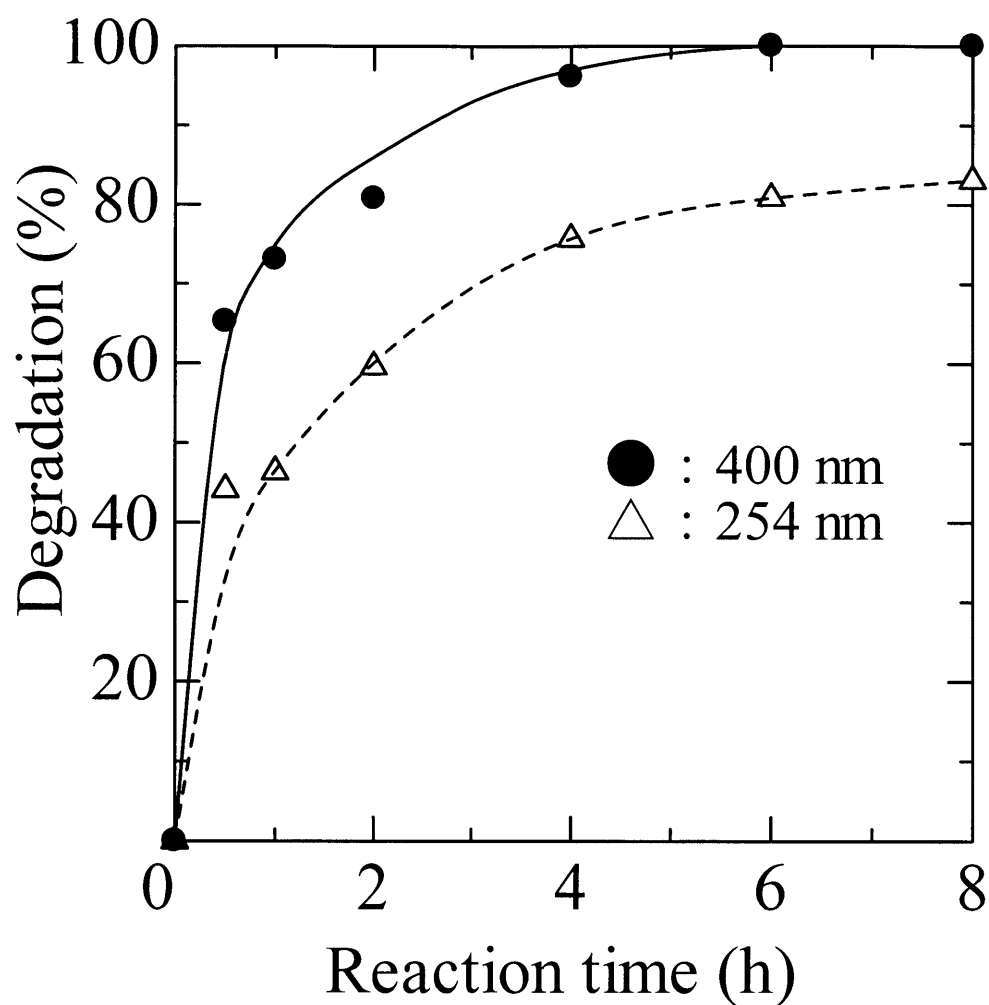


Fig. 3-5-4-1. Effect of irradiation time on humic acid degradation by photo-Fenton reaction.

5-4-2 分子サイズの変化

ここでは、光フェントン反応におけるフミン酸の分解過程をサイズ排除クロマトグラフィーを用いて検討した。実験条件を Table 3-5-4-2 に、フミン酸のサイズ排除クロマトグラムを Fig. 3-5-4-2 に示す。

Fig. 3-5-4-2 より照射前のクロマトグラムと比較すると、光照射後のクロマトグラムは高分子領域のピークから消失していることが分かる。そして光照射時間が長くなるにつれてピークが減少していき、低分子領域へシフトしていることが分かる。

また分解によるフミン酸の分子量分布の変化を検討した。光照射前のフミン酸の重量平均分子量(Mw)は 16000 であり、光照射 8 時間後には 1200 となった。したがって、光フェントン反応によってフミン酸が低分子へと変化したことが分かる。

Table 3-5-4-2. Experimental conditions.

Sample volume	: 20 mL
Initial concentration of humic acid	: 10 ppm
Initial concentration of Fe ²⁺	: 1.0×10^{-5} M
Initial concentration of H ₂ O ₂	: 4.0×10^{-4} M
pH	: 2.5
Temperature	: 20°C
Reaction time	: 0-8 h

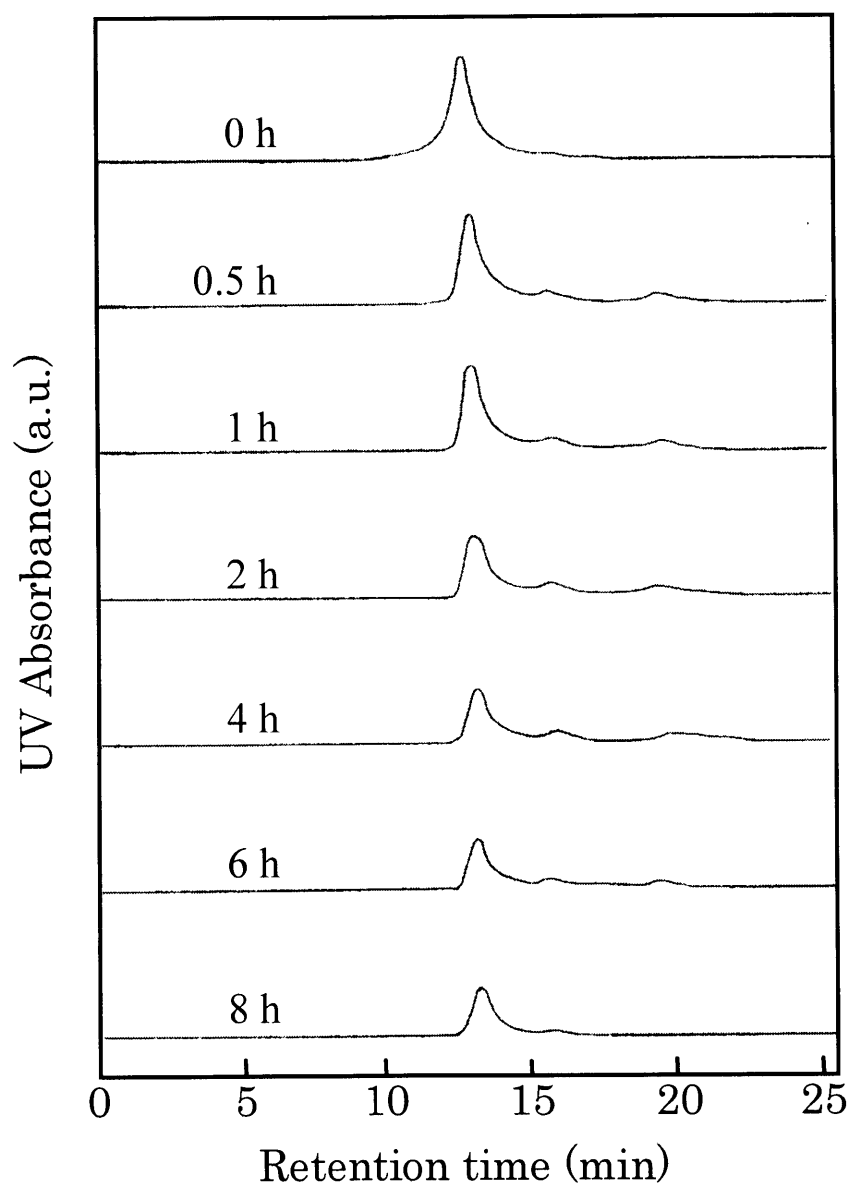


Fig. 3-5-4-2. HPSE chromatograms of humic acid.

5-5 フミン物質の分子量

ここでは、フミン酸(Aldrich 社)と英虞湾の底質汚泥から抽出したフミン酸の平均分子量を算出し、分子量の変化について検討した。フミン物質の標準物質がないため、標準物質としてプルランを用いて以下のように求めた。

- (1) プルランのサイズ排除クロマトグラムを測定することにより較正曲線を作成した。較正曲線を Fig. 3-5-5 に示す。
- (2) 次に 2 種類のフミン酸のクロマトグラムを等間隔に区分し、その分割点におけるベースラインからクロマトグラムまでの高さ($H_i \propto M_i N_i$)を測定した。
- (3) 較正曲線により、それぞれの分割点における分子量(M_i)を求め、高分子数($H_i/M_i \propto N_i$)、 $H_i M_i \propto M_i^2 N_i$ を算出した。
- (4) 以上の数値と次の計算式を用いて重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)を算出した。(試料全重量 w において、 i 番目のポリマーの分子量を M_i 、同じ分子量の分子数を N_i 、重量を w_i とする。)

$$w = \sum w_i = \sum N_i M_i = \sum H_i$$

$$M_w = \sum w_i M_i / \sum w_i = \sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i$$

$$M_n = w / \sum N_i = \sum N_i M_i / \sum N_i$$

これより算出したフミン酸(Aldrich 社)の平均分子量を Table 3-5-5 (A)に、英虞湾底質汚泥から抽出したフミン酸の平均分子量を Table 3-5-5 (B)に示す。結果より底質汚泥中のフミン酸の方が平均分子量は小さかった。また、分解時間が増加するにつれ平均分子量、分布の広さの目安となる多分散度(polydispersity)が共に減少した。このことから、光フェントン反応によってフミン酸は高分子量物質から低分子量物質に変化することが分かった。

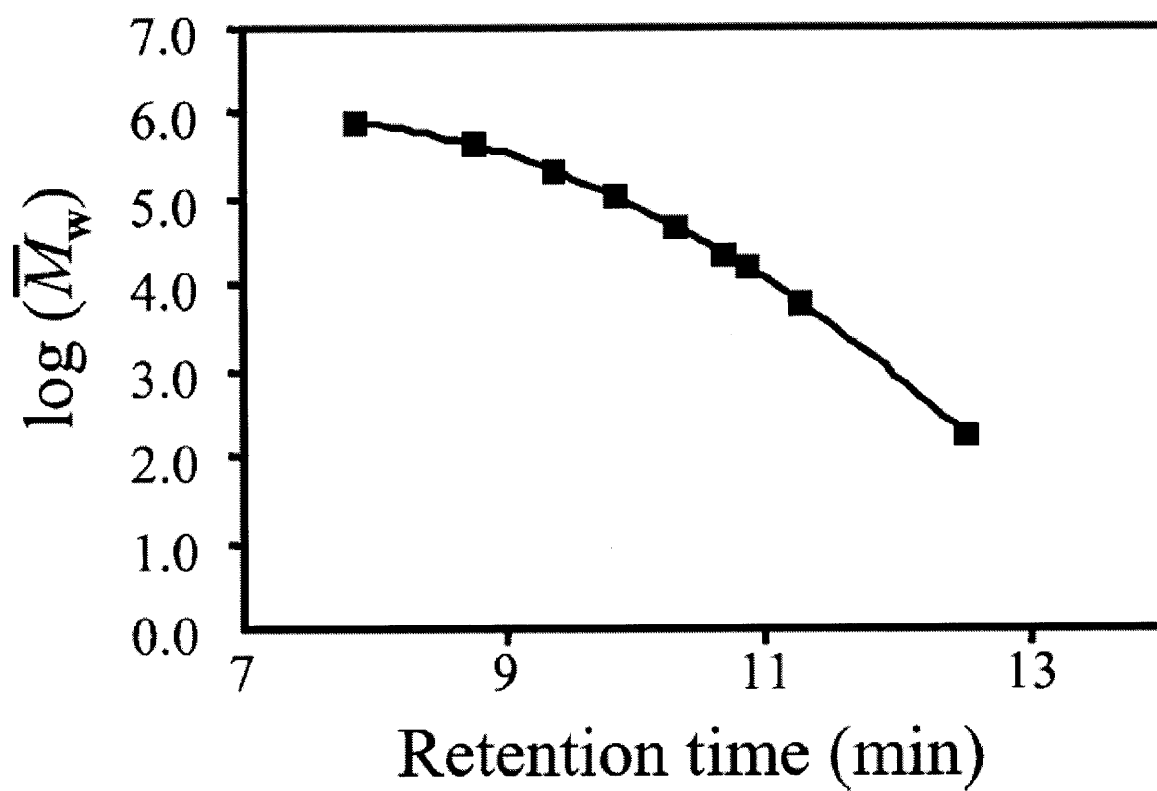


Fig. 3-5-5. Calibration curve using Pullulan.

Table 3-5-5(A) Molecular weight of humic acid.

	Mw	Mn	Mw/Mn
0 h	34000	1000	34
4 h	1800	720	2.5
15 h	1600	730	2.2

Table 3-5-5(B) Molecular weight of humic acid from Ago Bay.

	Mw	Mn	Mw/Mn
0 h	16000	920	17.4
4 h	1300	500	2.6
8 h	1200	510	2.4

5・6 結言

本法を英虞湾の底質汚泥から抽出したフミン酸に応用したところ、3・2 から 3・4 で得られた最適条件下では、光照射時間 8 時間でフミン酸の分解は 400 nm で 100 %、254 nm で約 83 %に達した。このことから、本法は環境試料中のフミン酸に対して十分適用可能であることが分かった。

また、サイズ排除クロマトグラフィー測定により、フミン酸の平均分子量を算出することができた。このことから、フミン酸は分解が進むにつれ高分子量物質から低分子量物質へ変化することが分かった。

第4章 結論

本研究において、Pt-TiO₂によるジウロンの光触媒分解、光フェントン反応によるフミン物質の分解において、迅速かつ簡便な分解・無害化方法として有効であることがわかった。

これらの物質の分解における諸条件(白金担持量、焼成温度、pH、鉄(II)濃度、過酸化水素濃度、光照射時間)の影響について明らかとなった。

Pt-TiO₂のような光触媒、光フェントン反応による有機物の分解における分解機構は、主にヒドロキシルラジカル種による酸化分解である。最終的に、ジウロンは塩化物イオン、アンモニウムイオン、硝酸イオン、二酸化炭素に無機化された。また、フミン酸も二酸化炭素に無機化された。

これらの研究は、農薬やフミン物質の除去技術において、より実用的な方法へ応用可能であろう。また、Pt-TiO₂は可視光も利用できることから、太陽光や室内灯などのクリーンなエネルギーによる有機汚染物質の応用へも期待できる。

参考文献

- 1) 不破敬一郎, 森田昌敏, 「地球環境バンドブック 第2版」, (株)朝倉書店 (2002)
- 2) 日本植物防疫協会編, 「農薬要覧 2006」, 日本植物防疫協会 (2006)
- 3) 「化学」編集編部編, 「環境ホルモン&ダイオキシン」, (株)化学同人 (1999)
- 4) 「環境ホルモン汚染対策」, (株)エヌ・ティー・エヌ (1999)
- 5) 日本化学会編, 「季刊 化学総説 No. 50 内分泌かく乱物質研究の最前線」, 学会出版センター (2001)
- 6) M.H. Habibi, S. Tangestaninejad, B. Yadollahi, Appl. Catal. B: Environ., 33 (2002) 57-63
- 7) M. Stylidi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Appl. Catal. B: Environ., 47 (2004) 189-201
- 8) A. Zertal, D.M. Gabor, M.A. Malouki, T. Sehili, P.Boule, Appl. Catal. B: Environ., 49 (2004) 83-89
- 9) 「最新 光触媒技術」, (株)エヌ・ティー・エヌ (2000)
- 10) 藤島 昭, 橋本和仁, 渡部俊也, 「光クリーン革命」, (株)シーエムシー (1997)
- 11) 竹内浩士, 村澤貞夫, 指宿堯嗣, 「光触媒の世界」, (株)工業調査会 (1998)
- 12) 山下弘巳, 田中庸裕, 三宅孝典, 西山覚, 古南博, 八尋秀典, 窪田好浩, 玉置純, 「触媒・光触媒の科学入門」, (株)講談社 (2006)
- 13) 佐藤しんり, 「光触媒」, (株)ナツメ社 (2004)
- 14) 藤島 昭, 橋本和仁, 渡部俊也, 「光触媒のしくみ」, (株)日本実業出版社 (2000)
- 15) 「平成 17 年度 PRTR 届出外排出量の推計方法等の概要」, 経済産業省製造産業局 化学物質管理課, 環境省環境保健部環境安全課 (2007)
- 16) 上杉康彦, 上路雅子, 腰岡政二, 「第3版 最新農薬データブック」, (株)ソフトサイエンス社
- 17) 河村宏, 辻万千子, 富田重行, 前田静夫, 「農薬毒性の辞典」, (株)三省堂 (2002)
- 18) M.A. Barakat, Y.T. Chen, C.P. Huang, App. Catal. B: Environ., 53 (2004) 13-20
- 19) J. Arana, C.F. Rodriguez, O.G. Diaz, J.A.H. Melian, J.P. Pena, Catal. Today, 101 (2005) 261-266
- 20) F.B. Li, X.Z. Li, K.H. Ng, Ind. Eng. Chem. Res., 45 (2006) 1-7
- 21) Q. Xiao, Z. Si, Z. Yu, G. Qiu, Mat. Sci. and Eng. B, 137 (2007) 189-194
- 22) A.V. Rupa, D.Manikanadan, D. Divakar, T.Sivakumar, Jour. of Hazar. Mat., 147 (2007) 906-913
- 23) C.H. Chiou, R.S.Juang, Jour. of Hazar. Mat., 149 (2007) 1-7
- 24) K. Macounova, H. Krysova, J. Lidvik, J. Jirkovsky, Jour. of Photochem. and Photobio. A: Chem., 156 (2003) 273-282

- 25) M. J. Farre, S. Brosillon, X. Domenech, J. Peral, *Jour. of Photochem. and Photobio. A: Chem.*, 189 (2007) 364-373
- 26) M. M. Higarashi, W. F. Jardim, *Catal. Today*, 76 (2002) 201-207
- 27) A. Goi, M. Trapido, *Chemosphere*, 46(2002), 913-922
- 28) P. L. Huston, J. J. Pignatello, *Wat. Res.*, 33(1999), 1238-1246
- 29) M. Perez, F. Torrades, J. A. Garcia-hortal, X. Domenech, J. Peral, *Applied. Catal.. B:Environ.*, 36(2002), 63-74
- 30) C. A. Murray, S. A. Parsons, *Chemosphere*, 54(2004), 1017-1023
- 31) J. Wiszniowski, D. Robert, J. Surmacz-Gorska, K. Miksch, J. Weber, *Jour. of Photochem. and Photobio. A: Chemistry*, 152(2002), 267-273
- 32) M. Kawahigashi, H. Sumida, K. Yamamoto, *Jour. of Colloid and Interface Science*, 284(2005), 463-469
- 33) 日本化学会編, 「季刊 化学総説 No.29 地球環境と計算化学」,学会出版センター(1996)
International Humic Substances Society HP, <http://www.ihss.gatech.edu/>

論文目録

1. “Removal of humic substances in water by adsorption and degradation”
M. Sada, H. Katsumata, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, Y. Yobiko
Pacifichem 2005, CD-ROM, poster #261
2. “光フェントン反応によるフミン物質の分解”
佐田真希、勝又英之、金子聡、鈴木透、太田清久
日本化学会第 85 回春季年会講演予稿集 CD-ROM, #2D6-38
3. “光フェントン反応によるフミン酸の分解”
佐田真希、勝又英之、金子聡、鈴木透、太田清久
第 25 回分析化学中部夏季セミナー講演要旨集、p. 23
4. “白金担持酸化チタンによるジウロンの光触媒分解”
佐田真希、勝又英之、金子聡、鈴木透、太田清久
日本化学会第 86 回春季年会講演予稿集 CD-ROM, #4F1-11
5. “Pt-TiO₂ のキャラクタリゼーションとそのジウロンの分解への応用”
佐田真希、勝又英之、金子聡、鈴木透、太田清久
第 26 回分析化学中部夏季セミナー講演要旨集、p. 56
6. “白金担持酸化チタンによるジウロンの光触媒分解”
佐田真希、勝又英之、金子聡、鈴木透、太田清久
第 38 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演予稿集、p. 120
7. “Humic acid degradation in aqueous solution by the photo-Fenton process”
H. Katsumata, M. Sada, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, Y. Yobiko
Chem. Eng. J., in press

謝辞

本研究を行うにあたり、終始御指導いただきました太田清久教授、金子聡純教授、勝又英之助教、鈴木透助手、中口敏技官の諸先生方には多大なご協力、御指導いただき心から感謝いたします。

また、4年生時に様々な知識を教えていただいた諸先輩方に深く感謝いたします。

そして、研究生活でお世話になった研究員、Dr.の諸先輩方、この3年間共に研究生活を過ごした高田繕行さん、杉井麻友子さん、杉本詩織さん、中浜克幸くん、Li Ningさん、同じくお世話になったM1、4年生のみなさんに感謝いたします。

最後に、学生生活を支えてくださった両親に深く感謝いたします。

ありがとうございました。