

超音波/光フェントンハイブリッドシステム による環境浄化法の開発



平成 21 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
生物機能工学講座 408M322
研究領域 F: 先進物質・先進材料
分析環境化学研究室

小林 拓也

—目次—

第1章 序論

- 1-1 リニュロン
- 1-2 超音波照射
- 1-3 光フェントン反応
- 1-4 本研究の目的

第2章 実験

- 2-1 試薬
- 2-2 実験器具・装置
- 2-3 分析機器
- 2-4 実験操作
 - 2-4-1a US(超音波照射)による分解実験
 - 2-4-1b US/ Fe(Ⅱ) (超音波/フェントン)による分解実験
 - 2-4-1c US/Fe(Ⅱ)/UV(超音波/光フェントン)による分解実験
 - 2-4-2 リニュロン濃度の測定
 - 2-4-3 鉄(Ⅱ)イオン濃度変化の測定
 - 2-4-4 過酸化水素生成量の測定
 - 2-4-5 無機イオン濃度の測定
 - 2-4-6 TOC 量の測定
 - 2-4-7 反応中間体の分析

第3章 結果と考察

- 3-1 諸条件のリニュロン初期分解速度に与える影響
 - 3-1-1 鉄(Ⅱ)イオン初期濃度の影響
 - 3-1-2 pH の影響
 - 3-1-3 反応時間の影響
- 3-2 鉄(Ⅱ)イオン濃度変化の測定
- 3-3 過酸化水素生成量の測定
- 3-4 イオン生成量の測定
- 3-5 TOC 量の測定
- 3-6 分解生成物と反応経路

第4章 結論

第5章 参考文献

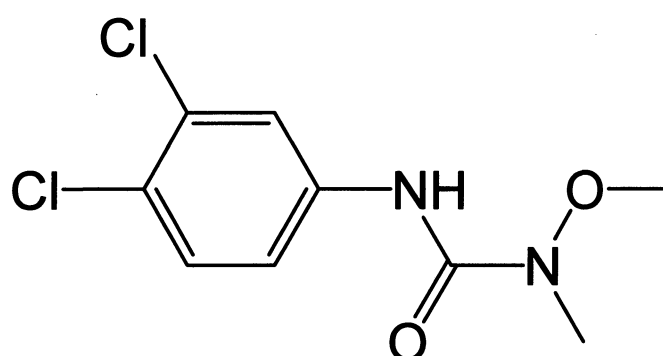
第6章 謝辞

第1章 序論

1-1 リニュロン

リニュロンは尿素系除草剤であり、主に麦類、インゲン豆、大豆、落花生、トウモロコシ、ニンジン、ジャガイモ、ネギ、アスパラガス、さつまいも、にら、ハッカ、桑などの耕作地、梨、桃、林檎、葡萄などの果樹園などで使用されており、2003年の使用量は約80トンである。

物理的性質は、分子量:249.1、沸点:94-98 °C、蒸気圧: 1.5×10^{-5} mmHg (24 °C)、外観:白色結晶状固体。構造は以下の通りである。



Linuron

EUでは2000年にリニュロンを「優先的に対策を取るべき環境ホルモン物質」に指定している。またアメリカ環境保護局(EPA:Environmental Protection Agency)によって発ガン性物質に指定されており、さらにアメリカ化学アカデミーは最も発ガンの危険性が高い農薬と判定している。しかし日本では環境ホルモンには指定されておらず、急性毒性は弱、劇物法は普通類としており、対応の遅れが見られる。

動物実験において、リニュロンを妊娠ラットに投与したところ、胎児の奇形が見られた事例が報告されている。この影響はリニュロンが抗男性ホルモン作用をもつためであると考えられる。男性生殖器系は抗男性ホルモン作用を示す物質に影響を受けやすく、それらの物質に子宮内で被爆されると、雄ラットの子供に奇形が少量の投与で誘導されるのである。他にはうさぎの耳に湿布した結果、角化症が発現した例も報告されている。また、リニュロン中にはテトラクロロベンゼン(人にクロロアクネ、ニワトリに水腫を起こす物質)を不純物質として28.4 ppmも含むものがあることも報告されている。

人体中毒症状としては、吐き気、嘔吐、腹痛、下痢、メトヘモグロビン血症があり、接触によって皮膚粘膜刺激が起きる。

環境汚染の面では土壌中半減期38~67日、水中半減期16~41日と非常に長く、また代謝物として3,4-ジクロロアニリンやテトラクロロベンゼンが生成し、強固に残留することも考えられる【1】

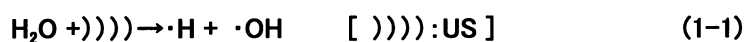
【2】【3】【4】。

これだけの毒性が認識されているのにも関わらず、リニュロンの分解・無害化技術の検討はほとんどなされていない。従って、リニュロンの環境中への放出を阻止すると共に迅速で簡便な分解・無害化技術の開発が求められている。

1-2 超音波照射

“人の耳では聞き取れないほど高い周波数の音波”より高い周波数の音波と一般的に言われている。これは不確定な定義で、聞こえる聞こえないには個人差が生じる。超音波の定義は、“人が聞くことを目的とせず使用される音波は可聴領域であっても超音波とする、”と実吉らが定義した【5】。この定義では超音波領域の周波数を定義しなかったが、可聴周波数(20 Hz～20 kHz)以上の音波とも言われている【6】。超音波を利用した有機化合物の分解に関する研究が近年行われている。また、音波とは、「音を出す物が振動することにより、その周囲に伝わる波動」のことを指す。超音波も音波と同じ物理的特性を有している。例えば空気中の音の伝搬速度 15℃においては 340m/s、水では 1440m/s、鉄では 5180m/s である。

超音波の化学効果として液体中におけるキャビテーション(空洞化)現象がある。媒体の断熱膨張により空洞(気泡)が発生する現象である。この気泡をキャビテーションバブルといい、この生成機構を Figure 1-3 に示す。OH ラジカル生成の生成メカニズムと副反応を以下の式(1-1)～(1-4)に示す。



超音波照射による有機化合物の分解反応は超音波の動力を利用したもので、近年注目を集めている。この反応に用いられる超音波の振動周波数は一般的に 20 kHz～1MHz であり、不均一反応である。この分解は一般に以下のような反応場であると考えられている【7】。

- 1) 高温高压で崩壊するキャビテーションバブルの内部。
 - 2) キャビテーションバブルとバルク溶液の界面
 - 3) 常温のバルク溶液
- 1)、2)の反応場は熱分解やラジカル反応が考えられ、3)の反応場は水の分解により生じたヒドロキシルラジカルが有機化合物の分解に起因すると考えられている。

1-3 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、それを攻撃主として汚染物資を酸化分解する 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(1-5)で表される。1960 年ごろから有機物の分解に用いられてきた【8】【9】。また式(1-6)~(1-9)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(1-9)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【10】【11】。

Fenton reaction:



Fenton like reaction:



Photo-Fenton reaction:



本研究の分解のメカニズムは以下の通りである。

水に超音波を照射することによってヒドロキシルラジカルが発生し、攻撃種となりリニュロンを分解する。

また、超音波照射によって生成した過酸化水素と 2 価鉄とが反応してフェントン反応が起こり、ヒドロキシルラジカルが生成する。

更に、フェントン反応によって酸化された鉄は紫外線照射により、光フェントン反応が起き、ここからもヒドロキシルラジカルが生成し、リニュロンを分解する。

1-4 本研究の目的

農薬の中には内分泌攪乱作用や毒性をもつものがあり、その分解・無害化技術の開発が早急な課題である。リニュロンは除草剤として使用されており、2003年には80トン使用された。発ガン性、変異原性、魚類への強い毒性が懸念されている。また難分解性であり土壤中、水中へ残留することが考えられる。

本研究ではリニュロンの分解・無機化技術として、超音波照射による分解と、比較的操作简单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を用いた光フェントン反応を組み合わせることを目的とした。

基礎研究としてリニュロンの初期分解における諸条件の検討を行った。また無機化の程度を確認する為、最終生成物であると予想される塩化物イオン、硝酸イオン、アンモニウムイオンの定量、及びTOC量の測定を行った。更に中間体を同定し反応経路を考察した。

第2章 実験

2-1 試薬

・リニユロン	$C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$	和光純薬工業(株)
・硫酸第一鉄七水和物	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	ナカライテスク(株)
・過酸化水素	H_2O_2	三得化学工業(株)
・硫酸	H_2SO_4	ナカライテスク(株)
・水酸化ナトリウム	NaOH	ナカライテスク(株)
・アセトニトリル	CH_3CN	関東化学(株)
・1,10-フェナントロリン-水和物	$C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$	和光純薬工業(株)
・ヨウ化カリウム	KI	(株)共立理化学研究所
・硫酸ナトリウム	Na_2SO_4	ナカライテスク(株)
・ジクロロメタン	CH_2Cl_2	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)
・アセトン	CH_3COCH_3	和光純薬工業(株)
・メタノール	CH_3OH	関東化学(株)
・窒素	N_2	川瀬産業(株)
・アルゴン	Ar	川瀬産業(株)
・ヘリウム	He	日本酸素(株)
・高純度空気		住友精化(株)

2-2 実験器具・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	AUX220	(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 (20mm × 7mm)		(株)井内盛栄堂
・超音波モジナイザー	SRK-200	新科産業(有)
・超音波モジナイザー	UH-150	SMT,COMPANY
・紫外線強度計	UVR-400	(株)井内盛栄堂
・ブラックライト	EFD15BLB	東芝ライテック(株)
・メンブランフィルター	DISMIC-25cs	アドバンテック東洋(株)
・恒温槽	REV-W	GL Sciences

2-3 分析装置

・高速液体クロマトグラフ(HPLC)

紫外吸収検出器	GL-7450	GL Sciences
ポンプ	GL-7410	GL Sciences
カラム	Inertsil ODS-2 (ϕ 4.5 × 250nm)	

・イオンクロマトグラフ(IC)(陰イオン)	Compact IC 7611	Metrohm
カラム	IC SI-90 4E (ϕ 4.0 × 250mm)	

・イオンクロマトグラフ(IC)(陽イオン)	Compact IC 7611	Metrohm
カラム	IC YK-421 (ϕ 4.6 × 125mm)	

・全有機体炭素計	TOC-V _E	(株)島津製作所
----------	--------------------	----------

・ガスクロマトグラフ/質量分析計	GCMS-QP5050A	(株)島津製作所
カラム	HP-5	Hewlett-Packard

2-4 実験操作

2-4-1a US(超音波照射)による分解実験

適当に希釈したリニュロン水溶液の pH を硫酸で調整し、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ガラス製反応器を用いた。恒温槽で試料の水温を一定に保ち、超音波を照射し反応を開始した。反応の終了は超音波装置の出力数を 0 W にし、反応を停止した。実験手順を Scheme 2-1a に示す。

2-4-1b US/ Fe(II)による分解実験

適当に希釈したリニュロン水溶液の pH を硫酸で調整し、硫酸第一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ガラス製反応器を用いた。恒温槽で試料の水温を一定に保ち、超音波を照射し反応を開始した。反応の終了は超音波装置の出力数を 0 W にし反応を停止した。実験手順を Scheme 2-1b に示す。

2-4-1c US/Fe(II)/UV(超音波/光フェントン)による分解実験

適当に希釈したリニュロン水溶液の pH を硫酸で調整し、硫酸第一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ガラス製反応器を用いた。恒温槽で試料の水温を一定に保ち、超音波と同時にブラックライトの光を照射し、反応を開始した。反応停止時は光を遮光し超音波照射を止めた。実験装置図を Fig. 2-1 に、実験手順を Scheme 2-1c に示す。

2-4-2 リニユロン濃度の測定

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、試料中のリニユロン濃度を HPLC により測定した。分析条件を Table 2-1 に示す。

Table 2-1. Analytical conditions.

Analyte	: Linuron
Column	: Inertsil ODS-2 150-4.6 (5 μm)
Eluent	: $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 30/70(v/v)
Flow rate	: 1.0 mL/min
Wave length of Detector	: 250 nm
Injection volume	: 20 μL

2-4-3 鉄(II)イオン濃度変化の測定

反応停止後の試料をピペッターで 8.0 mL 分取し 0.45 μm メンブランフィルターで濾過した後、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ の 1-10-フェナントロリン 8.0 mL を添加し呈色させた。その後、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 510 nm を用いた。

2-4-4 過酸化水素生成量の測定

反応停止後の試料をピペッターで 8.0 mL 分取し 0.45 μm メンブランフィルターで濾過した後、それに pH 13 の水酸化ナトリウム溶液を 0.044 mL 加え pH を 5 に調整した。この調整した溶液をヨウ化カリウムで呈色させた。その後、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を用いた。

2-4-5 無機イオン濃度の測定

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、試料中の NO_2^- 、 NO_3^- 、 Cl^- の濃度を陰イオン用クロマトグラフにより測定した。分析条件を Table 2-2(a) に示す。

Table 2-2(a). Analytical conditions.

Analyte	: NO_2^- 、 NO_3^- 、 Cl^-
Column	: IC SI-90 4E
Eluent	: 1.7 mM NaHCO_3 + 1.8 mM Na_2CO_3
Flow rate	: 1.2 mL/min
Injection volume	: 20 μL

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、試料中の NH_4^+ の濃度を陽イオン用クロマトグラフにより測定した。分析条件を Table 2-2(b) に示す。

Table 2-2(b). Analytical conditions.

Analyte	: NH_4^+
Column	: IC YK-421
Eluent	: 0.4 mM H_3PO_4
Flow rate	: 1.0 mL/min
Injection volume	: 20 μL

2-4-6 TOC量の測定

反応後の試料 10 mL を高純度空気で 10 分間スパージング処理し、全有機体炭素濃度を全有機体炭素計により測定した。検量線の作成にはフタル酸水素カリウムを用いた。分析条件を Table 2-3 に示す。

Table 2-3. Analytical conditions.

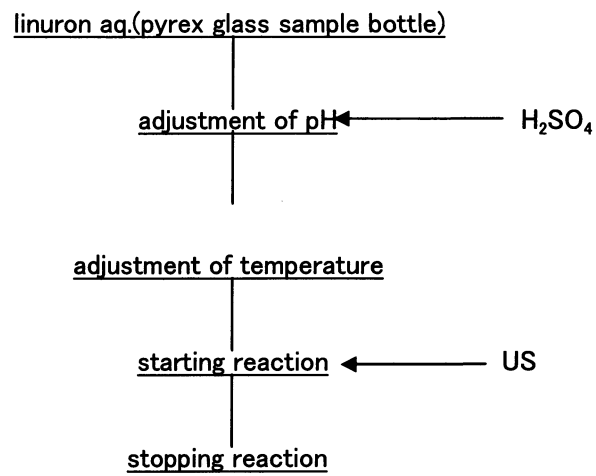
Carrier gas	: rich air
Pressure of carrier gas	: 200 kPa
Flow rate of carrier gas	: 150 mL/min
Furnace temperature	: 680 $^\circ\text{C}$
Injection volume	: 50 μL

2-4-7 反応中間体の分析

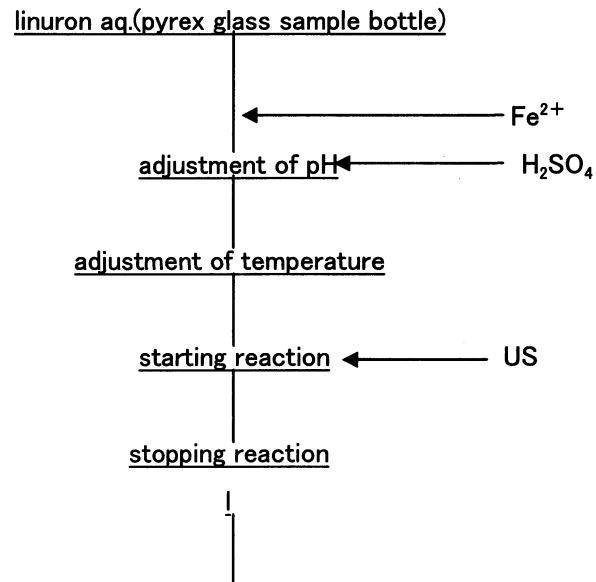
反応停止後の試料を溶媒にジクロロメタンを用い液相抽出した後、硫酸ナトリウムで乾燥させ、窒素濃縮した試料を GC/MS で分析した。分析条件を Table 2-4 に示す。また液相抽出・窒素濃縮の略図を Scheme 2-2 に示す。

Table 2-4. Analytical conditions.

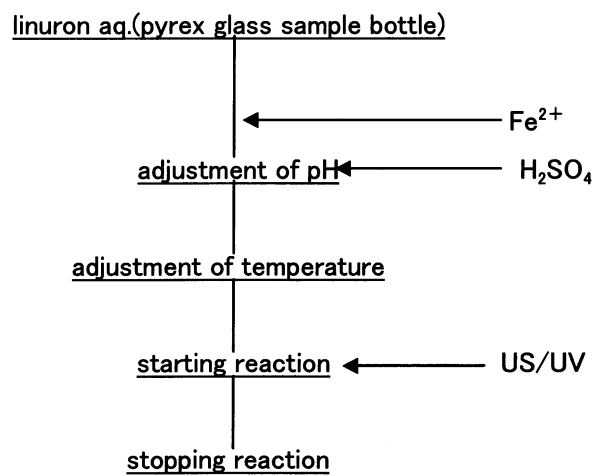
Column	: HP-5 (ϕ : 0.32 mm \times 30 m, Film thickness: 0.25 μ m)
昇温プログラム	: 50 $^{\circ}$ C (3 min) \rightarrow up 15 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 280 $^{\circ}$ C (3 min)
Carrier gas	: He (99.9%)
イオン化法	: 電子衝撃イオン化法 (EI) 法
Injection volume	: 1 μ L



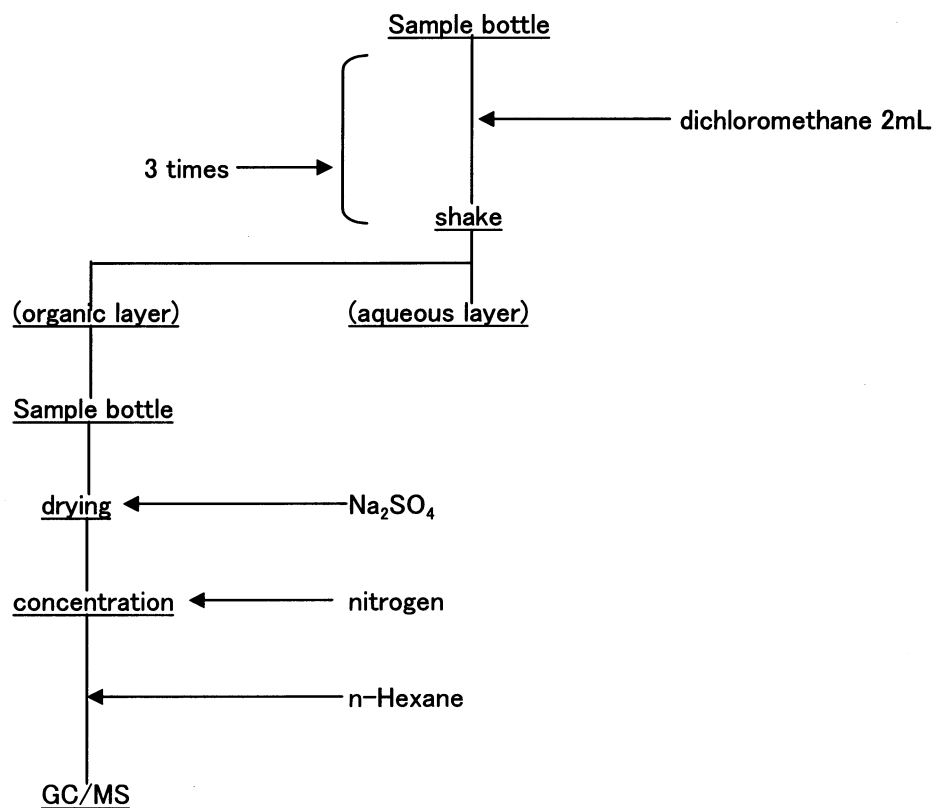
Scheme 2-1a. Degradation procedure by US system.



Scheme 2-1b. Degradation procedure by US/ UV system.



Scheme 2-1c. Degradation procedure by US/Fe(II)/UV system.



Scheme 2-2. Liquid extraction procedure.



Fig. 2-1. Device of photo-Fenton reaction with sonication.

第3章 結果と考察

3-1 諸条件のリニユロン初期分解速度に与える影響

3-1-1 鉄(II)イオンの初期濃度の影響

鉄(II)イオンの初期濃度の変化がリニユロン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 3-1 に示し、測定結果を Fig. 3-1 に示す。

鉄(II)イオンの初期濃度が 1.2×10^{-4} mol/L のとき最も分解率がよく、これより高濃度になると分解率は減少した。これは鉄(II)イオンが酸化されて生成した鉄(III)イオンの一部が錯体化できず沈殿が起きていると考えられる。

よって鉄(II)イオンの最適初期濃度を 1.2×10^{-4} mol/L とし、以降の実験を行った。

Table 3-1. Experimental conditions.

Sample volume	: 100 mL
Initial concentration of linuron	: 10 mg/L
Initial concentration of Fe ²⁺	: 0 - 5.0×10^{-4} mol/L
Temperature	: 25 °C
pH	: 3.0
Ultrasonic intensity	: 100 W
Frequency	: 200 kHz
Light intensity	: 2.0 mW/cm ²
Reaction time	: 15 min

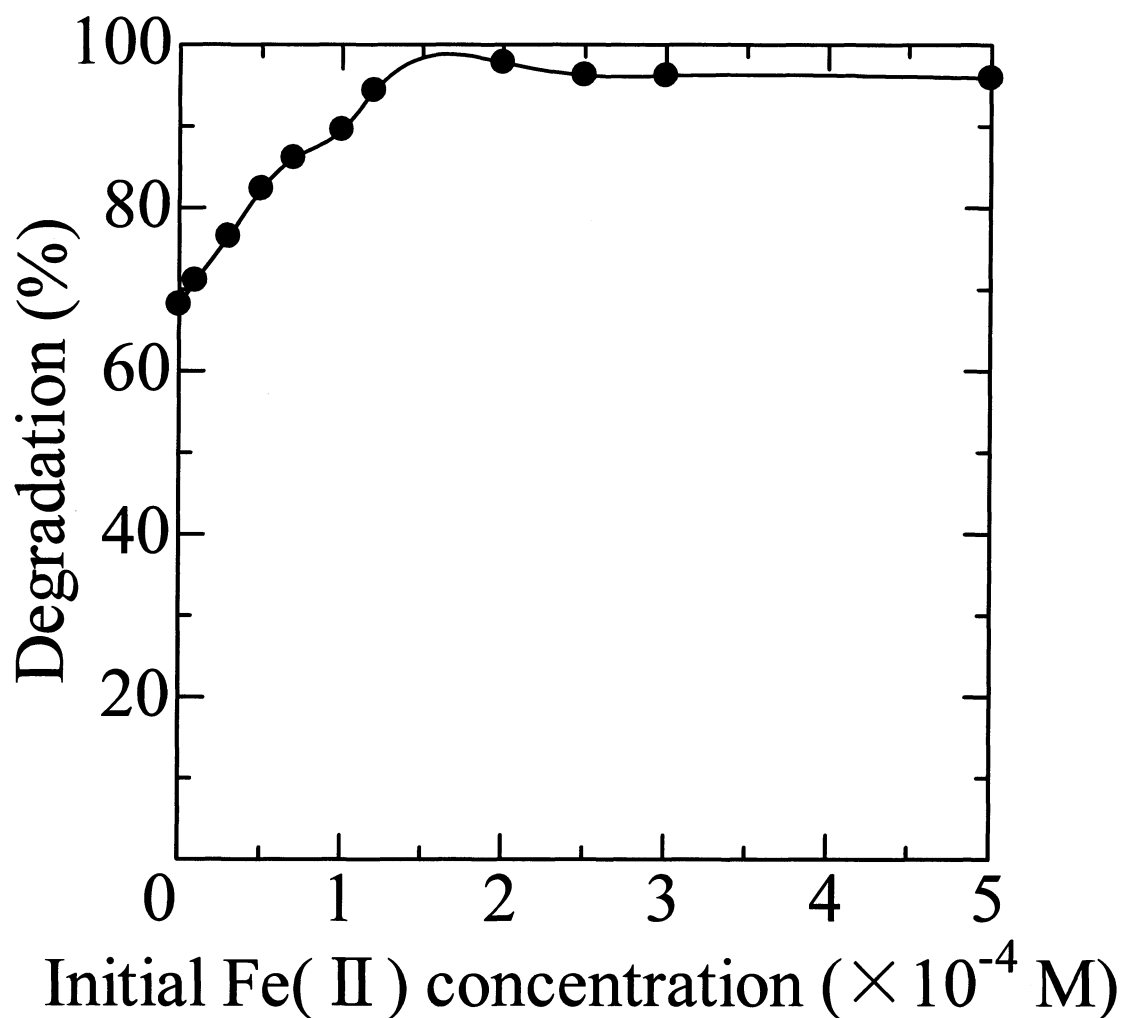


Fig. 3-1. Effect of Fe(II) initial concentration on linuron degradation by US/Fe(II)/UV system.

[Linuron] _i	: 10 mg/L
[Fe ²⁺] _i	: 0 - 5.0 × 10 ⁻⁴ mol/L
pH	: 3.0
Reaction time	: 15 min
Temperature	: 25 °C
Ultrasonic intensity	: 150 W
Frequency	: 200 kHz
Light intensity	: 2.0 mW/cm ²

3-1-2 pH の影響

反応中の pH がリニユロンの初期分解に与える影響を検討した。実験条件を Table 3-2 に示し、測定結果を Fig. 3-2 に示す。

Fig. 3-2 から分かる通り、pH 3 付近で最も高い分解率が得られた。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、1-3 節で示した式 (1-6) の平衡が左に傾き、このため Fe-OOH^{2+} の生成が阻害され、式(1-7), (1-8) 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 FeOH_3 を形成しやすくなり、溶解度積の非常に小さい FeOH_3 は沈澱するため、反応溶液中の鉄イオン濃度は減少する【12】。

つまり、鉄イオン濃度が希薄な場合では比較的高い pH が、濃い場合では低い pH が分解速度が大きくなると考えられる。

Table 3-2. Experimental conditions.

Sample volume	: 100 mL
Initial concentration of linuron	: 10 mg/L
Initial concentration of Fe^{2+}	: 1.2×10^{-4} mol/L
Temperature	: 25 °C
pH	: 2.5 - 5.4
Ultrasonic intensity	: 100 W
Frequency	: 200 kHz
Light intensity	: 2.0 mW/cm ²
Reaction time	: 5 min

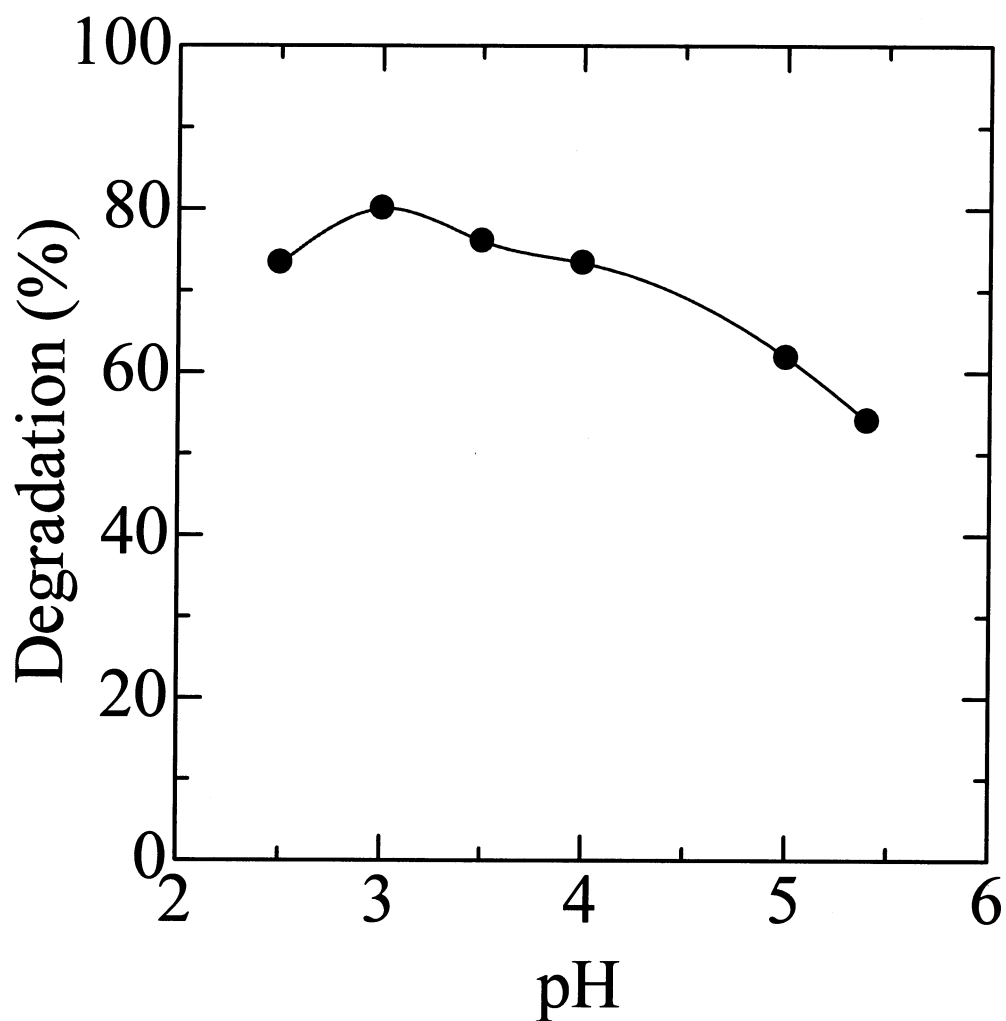


Fig. 3-2. Effect of pH on linuron degradation by US/Fe(II)/UV system.

[Linuron]_i	: 10 mg/L
[Fe²⁺]_i	: 1.2 × 10⁻⁴ mol/L
pH	: 2.5 - 5.4
Reaction time	: 5 min
Temperature	: 25 °C
Ultrasonic intensity	: 100 W
Frequency	: 200 kHz
Light intensity	: 2.0 mW/cm²

3-1-3 反応時間の影響

3-1-3-1 各系での反応時間の影響(1)

超音波照射(US)のみ、紫外光(UV)のみ、超音波/フェントン反応(US/Fe(II))、超音波照射/光フェントン反応(US/Fe(II)/UV)の各系における反応時間の影響を調べた。実験条件を Table 3-3 に示し、測定結果を Fig. 3-3 に示す。

超音波照射のみでは 20 分で 79%、紫外光のみでは 20 分で 28%、超音波照射/フェントン反応では 20 分で 93 %、超音波照射/光フェントン反応では 20 分で 100 %分解することができた。超音波照射のみ、超音波/フェントン反応を行うより、UV を用いた超音波照射/光フェントン反応を行うほうが分解に効果的であった。

Table 3-3. Experimental conditions.

Sample volume	: 100 mL
Initial concentration of linuron	: 10 mg/L
Initial concentration of Fe ²⁺	: 1.2×10^{-4} mol/L
Temperature	: 25 °C
pH	: 3.0
Ultrasonic intensity	: 100 W
Frequency	: 200 kHz
Light intensity	: 2.0 mW/cm ²
Reaction time	: 0 - 60 min

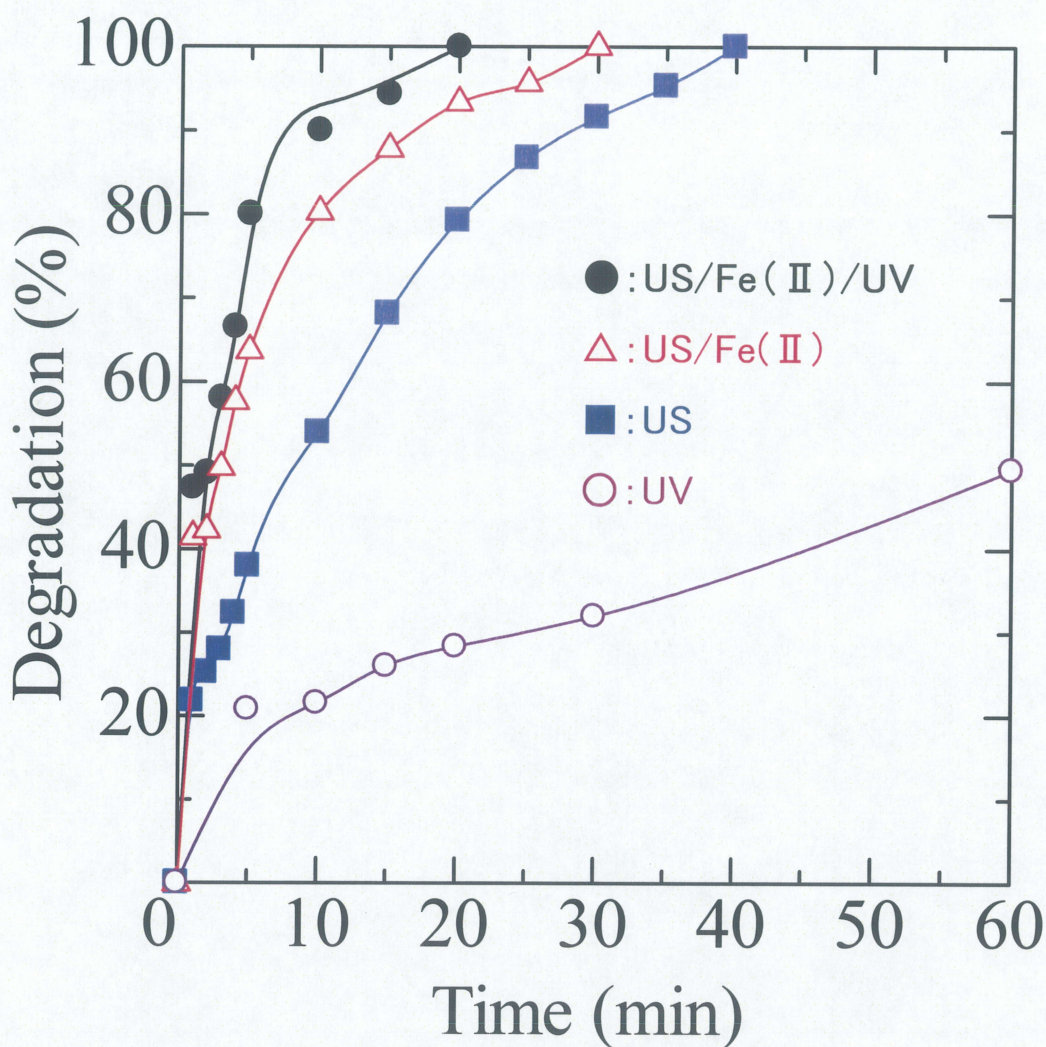


Fig. 3-3. Effect of reaction time on linuron degradation.

[Linuron] _i	: 10 mg/L
[Fe ²⁺] _i	: 1.2×10^{-4} mol/L
pH	: 3.0
Reaction time	: 0 - 60 min
Temperature	: 25 °C
Ultrasonic intensity	: 100 W
Frequency	: 200 kHz
Light intensity	: 2.0 mW/cm ²

3-1-3-2 各系での反応時間の影響(2)

200 kHz 超音波/フェントン反応(US/Fe(II)/UV)、20 kHz 超音波照射/光フェントン反応(US/Fe(II)/UV)、光フェントン反応(H₂O₂/Fe(II)/UV)の各系における反応時間の影響を調べた。実験条件を Table 3-4 に示し、測定結果を Fig. 3-4 に示す。

光フェントン反応、200 kHz 超音波照射/光フェントン反応を行ったときは、どちらも 20 分で分解率が 100%に達したが、20 kHz 超音波・光フェントンのときはそのとき約 50 %で、100 %分解には 180 分を要した。

このことから、超音波の周波数はリニュロン分解において重要な因子であることが分かった。

Table 3-4. Experimental conditions.

○ 200 kHz 超音波/フェントン反応(US/Fe(II)/UV)

Sample volume	: 100 mL
Initial concentration of linuron	: 10 mg/L
Initial concentration of Fe ²⁺	: 1.2×10^{-4} mol/L
Temperature	: 25 °C
pH	: 3.0
Ultrasonic intensity	: 100 W
Frequency	: 200 kHz
Light intensity	: 2.0 mW/cm ²
Reaction time	: 0 – 180 min

○ 20 kHz 超音波/フェントン反応(US/Fe(II)/UV)

Sample volume	: 100 mL
Initial concentration of linuron	: 10 mg/L
Initial concentration of Fe ²⁺	: 5.0×10^{-5} mol/L
Temperature	: 25 °C
pH	: 3.0
Ultrasonic intensity	: 150 W
Frequency	: 20 kHz
Light intensity	: 1.0 mW/cm ²
Reaction time	: 0 – 180 min

○ 光フェントン反応(H₂O₂/Fe(II)/UV)

Sample volume	: 20 mL
Initial concentration of linuron	: 10 mg/L
Initial concentration of Fe ²⁺	: 4.0×10^{-5} mol/L
Initial concentration of H ₂ O ₂	: 4.0×10^{-4} mol/L
Temperature	: 25 °C
pH	: 4.0
Light intensity	: 2.0 mW/cm ²
Reaction time	: 0 – 180 min

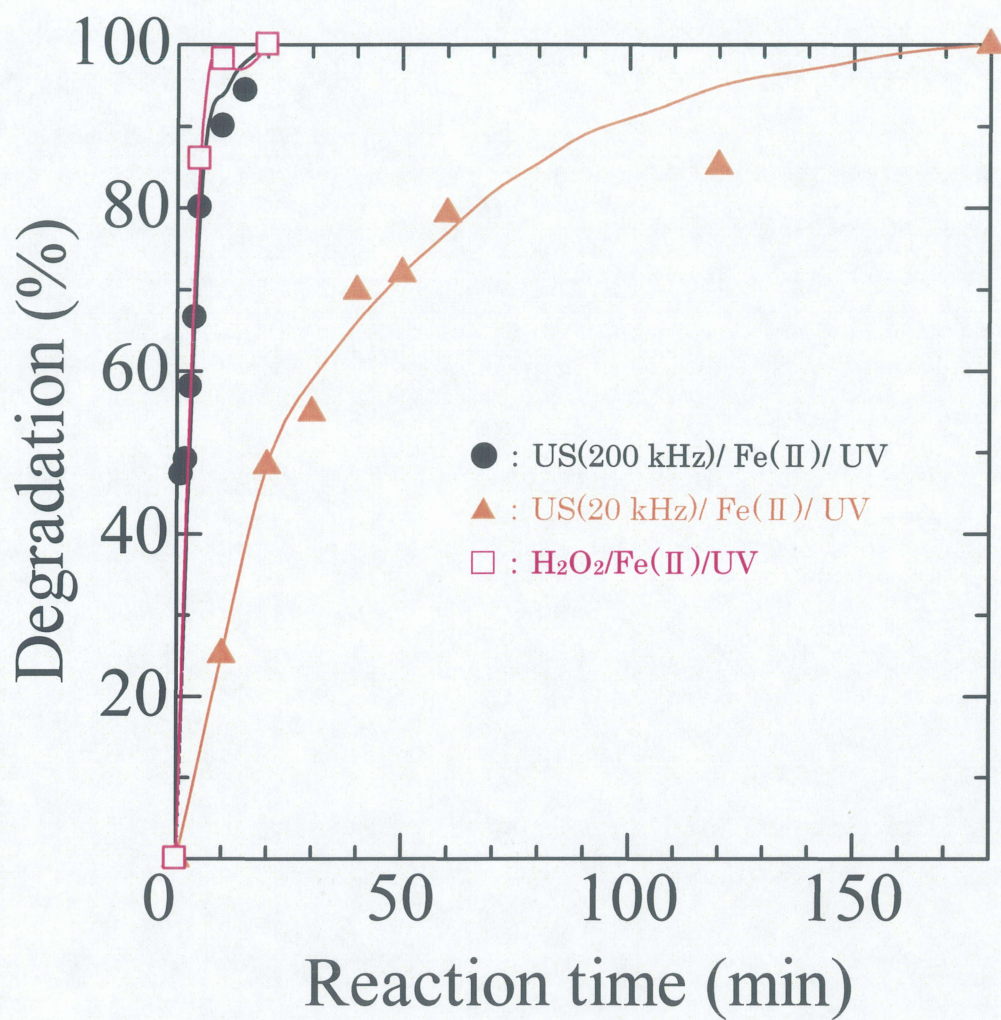


Fig. 3-4. Effect of reaction time on linuron degradation.

3-2 鉄(Ⅱ)イオン濃度変化の測定

1-2 節で示したように、鉄(Ⅱ)イオンはリニュロンの分解において重要な因子であると推測される。そこで超音波/フェントン反応(US/Fe(Ⅱ))、及び超音波照射/光フェントン反応(US/Fe(Ⅱ)/UV)のそれぞれにおける時間に対する鉄(Ⅱ)イオンの濃度を測定した。実験条件を Table 3-5 に、測定結果を Fig. 3-5 に示す。

溶液中の鉄(Ⅱ)イオン濃度は超音波/光フェントン反応、超音波/フェントン反応の時、それぞれ 50 分、60 分で濃度 1.5×10^{-5} mol/L、 2.9×10^{-6} mol/L となり以降一定となりました。1-2 節で示した式(1-1)~(1-5)の反応により鉄(Ⅱ)イオンと鉄(Ⅲ)イオンの濃度が平衡状態になっているためと考えられる。

また、超音波/光フェントン反応は超音波/フェントン反応に比べ、鉄(Ⅱ)イオン濃度を約20倍高濃度に保っていることが分かった。このことから、UVは鉄(Ⅲ)イオンを鉄(Ⅱ)イオンへ還元させる役割を担うと考えられる。

Table 3-5. Experimental conditions.

Sample volume	: 100 mL
Initial concentration of linuron	: 10 mg/L
Initial concentration of Fe ²⁺	: 1.2×10^{-4} mol/L
Temperature	: 25 °C
pH	: 3.0
Ultrasonic intensity	: 100 W
Frequency	: 200 kHz
Light intensity	: 2.0 mW/cm ²
Reaction time	: 0 - 90 min

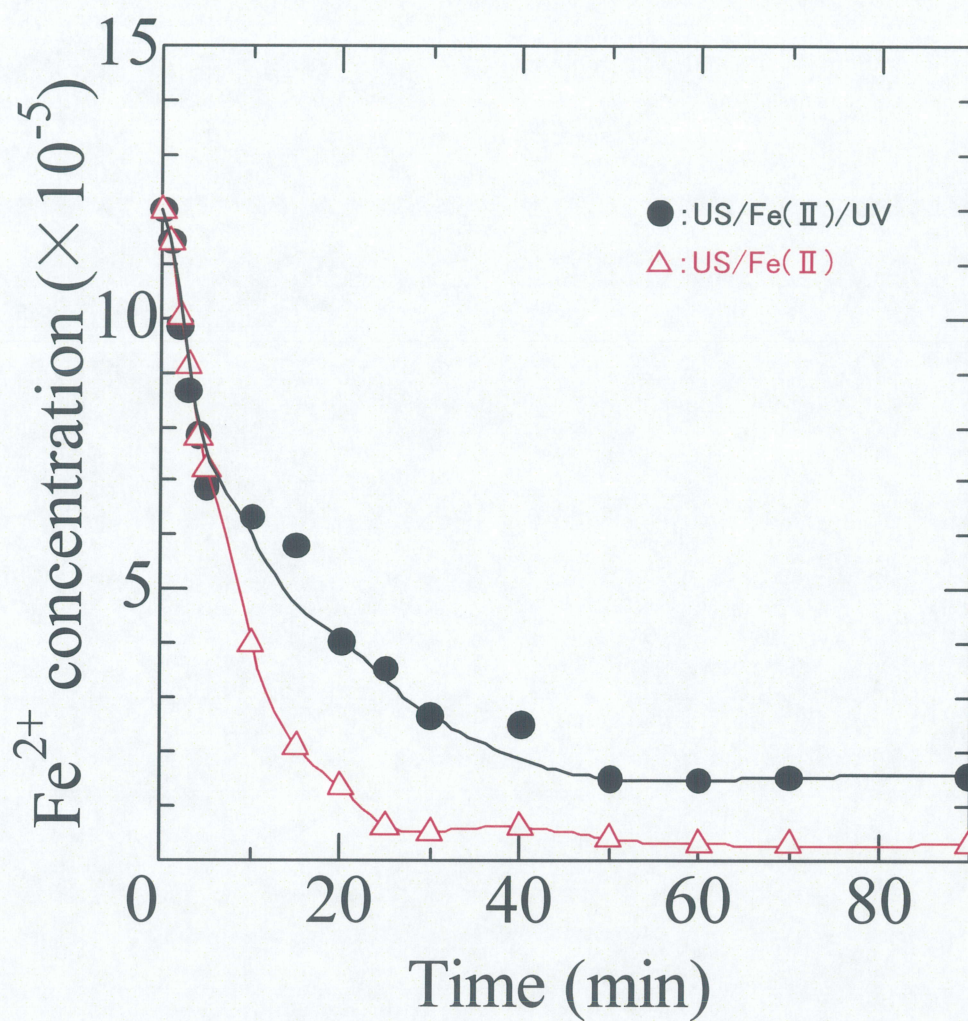


Fig. 3-5. Effect of reaction time on concentration of Fe(II).

[Linuron] _i	: 10 mg/L
[Fe ²⁺] _i	: 1.2 × 10 ⁻⁴ mol/L
pH	: 3.0
Reaction time	: 0 - 60 min
Temperature	: 25 °C
Ultrasonic intensity	: 100 W
Frequency	: 200 kHz
Light intensity	: 2.0 mW/cm ²

3-3 過酸化水素生成量の測定

超音波照射(US)、超音波/フェントン反応(US/Fe(II))、超音波照射/光フェントン反応(US/Fe(II)/UV)の各系における過酸化水素生成量をヨウ化カリウム比色法により測定した。実験条件を Table 3-6 に示し、測定結果を Fig. 3-6 に示す。

各系の間、過酸化水素生成量に明らかに差が見られた。溶液中の過酸化水素生成量は超音波/光フェントン反応、超音波/フェントン反応、超音波照射の時、それぞれ 60 分、90 分、90 分で濃度 0.77×10^{-6} mol/L、 3.3×10^{-6} mol/L、 5.4×10^{-6} mol/L となり、以降一定となった。

ここで、Fig. 5、6 より、溶液中の鉄(II)イオン濃度が減少すると、溶液中に過酸化水素が生成してくることが分かる。

以上より、超音波/フェントン反応に UV を組み合わせることで、溶液中の2価鉄をより高濃度に保ち、過酸化水素生成を抑制することができることが分かった。

このことは、超音波照射/光フェントン反応が、超音波照射、超音波照射/フェントン反応よりも分解速度が速かったこととよく一致している。

Table 3-6. Experimental conditions.

Sample volume	: 100 mL
Initial concentration of linuron	: 10 mg/L
Initial concentration of Fe ²⁺	: 1.2×10^{-4} mol/L
Temperature	: 25 °C
pH	: 3.0
Ultrasonic intensity	: 100 W
Frequency	: 200 kHz
Light intensity	: 2.0 mW/cm ²
Reaction time	: 0 - 60 min

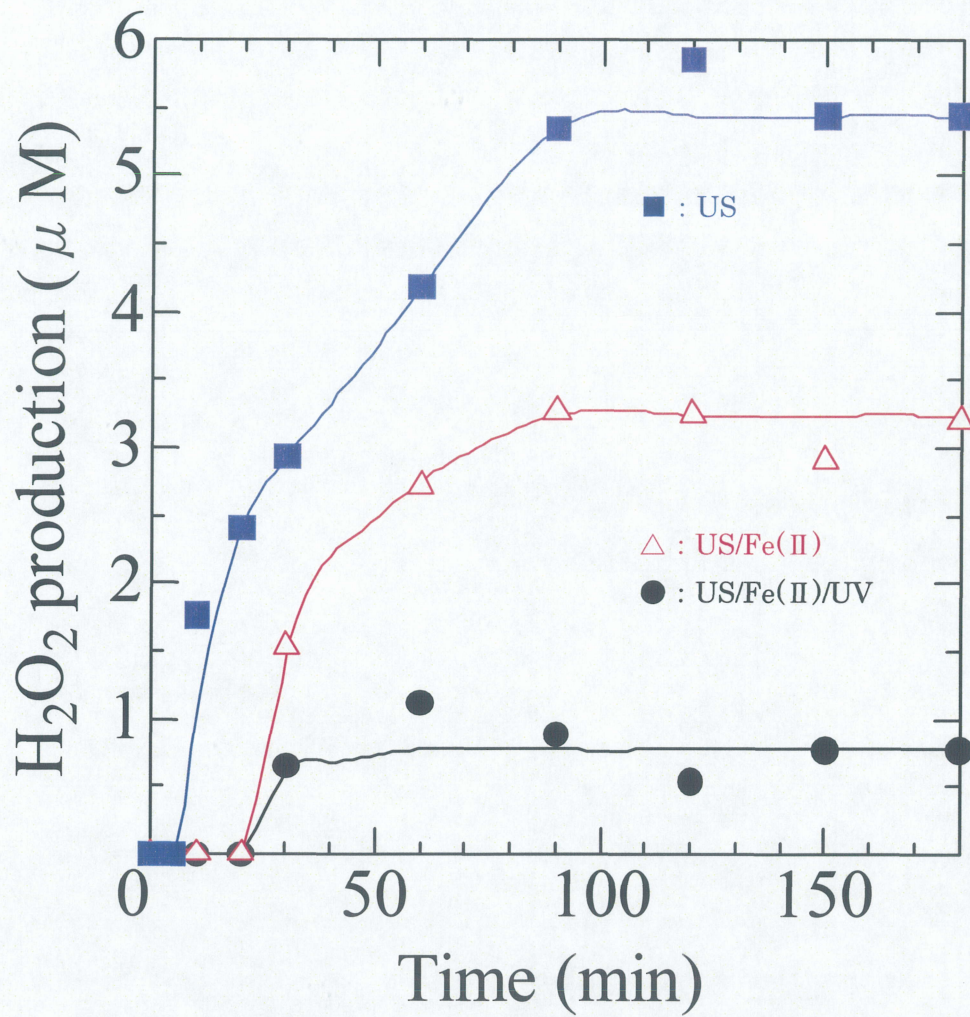


Fig. 3-6. Effect of reaction time on formation of H₂O₂.

[Linuron] _i	: 10 mg/L
[Fe ²⁺] _i	: 1.2 × 10 ⁻⁴ mol/L
pH	: 3.0
Reaction time	: 0 - 60 min
Temperature	: 25 °C
Ultrasonic intensity	: 100 W
Frequency	: 200 kHz
Light intensity	: 2.0 mW/cm ²

3-4 イオン生成量の測定

3-4-1 各系におけるイオン生成量の測定(1)

リニユロン分解の最終物質として塩化物イオン、亜硝酸イオン、硝酸イオン、アンモニウムイオンが予想される。そこで超音波照射(US)のみ、超音波/フェントン反応(US/Fe(II))、超音波照射/光フェントン反応(US/Fe(II)/UV)の各系の時間に対するイオン生成量の変化を測定した。実験条件を Table 3-7、塩化物イオンの測定結果を Fig. 3-7、亜硝酸イオン、硝酸イオンの測定結果を Fig. 3-8 示す。

超音波照射(US)のみ、超音波/フェントン反応(US/Fe(II))、超音波照射/光フェントン反応(US/Fe(II)/UV)の各系における塩化物イオンの収率は50分でそれぞれ40%、37%、100%であった。

一方、超音波照射(US)のみ、超音波/フェントン反応(US/Fe(II))、超音波照射/光フェントン反応(US/Fe(II)/UV)の各系における亜硝酸イオンと硝酸イオンの収率の和は、300分でそれぞれ37%、48%、84%で、アンモニウムイオンは観測されなかった。

グラフから、塩素は比較的早い段階で脱離するが、窒素は比較的遅い段階で脱離することが分かった。また、分解初期段階で亜硝酸イオンが生成し、後にその酸化種である硝酸イオンが生成してくることも観察された。

Table 3-7. Experimental conditions.

Sample volume	: 100 mL
Initial concentration of linuron	: 10 mg/L
Initial concentration of Fe ²⁺	: 1.2×10^{-4} mol/L
Temperature	: 25 °C
pH	: 3.0
Ultrasonic intensity	: 100 W
Frequency	: 200 kHz
Light intensity	: 2.0 mW/cm ²
Reaction time	: 0 - 300 min

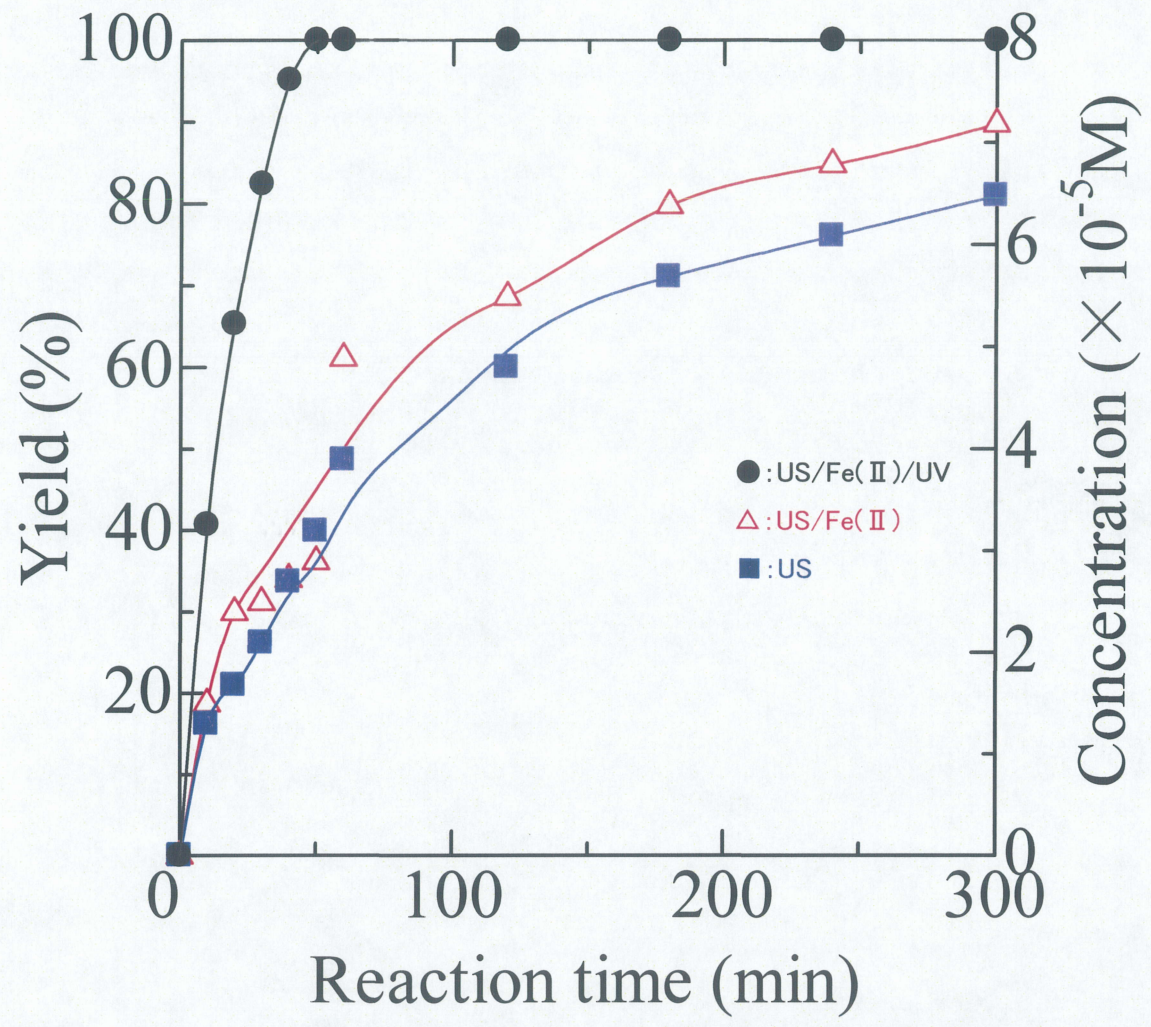


Fig. 3-7. Formation of Cl⁻ from linuron degradation.

[Linuron]_i : 10 mg/L
 [Fe²⁺]_i : 1.2 × 10⁻⁴ mol/L
 pH : 3.0
 Reaction time : 0 - 300 min
 Temperature : 25 °C
 Ultrasonic intensity : 100 W
 Frequency : 200 kHz
 Light intensity : 2.0 mW/cm²

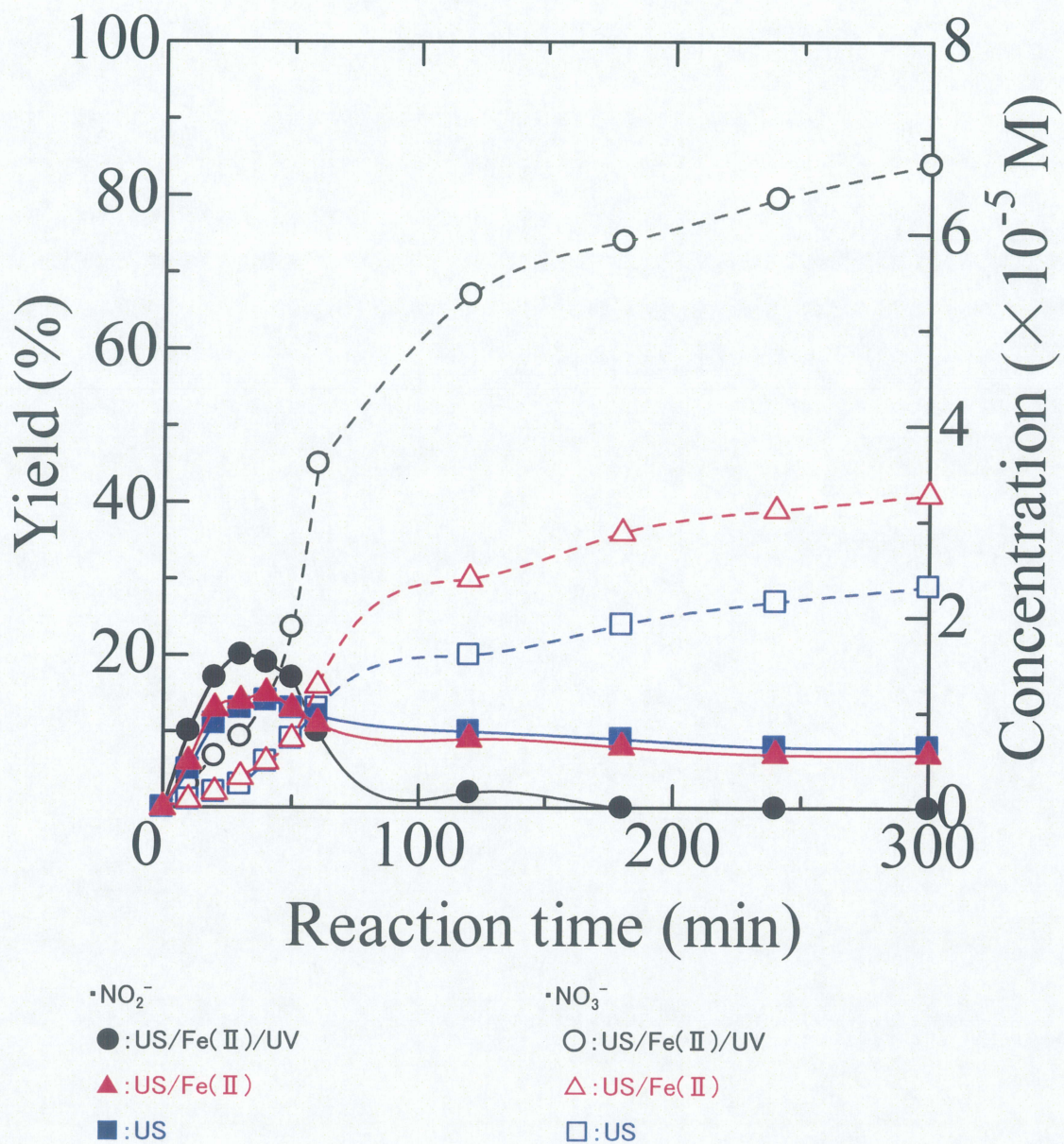


Fig. 3-8. Formation of NO_2^- , NO_3^- from linuron degradation.

[Linuron] _i	: 10 mg/L
[Fe ²⁺] _i	: $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
pH	: 3.0
Reaction time	: 0 - 300 min
Temperature	: 25 °C
Ultrasonic intensity	: 100 W
Frequency	: 200 kHz
Light intensity	: 2.0 mW/cm^2

3-4-2 各系におけるイオン生成量の測定(2)

200 kHz 超音波/フェントン反応(US/Fe(II)/UV)、20 kHz 超音波照射/光フェントン反応(US/Fe(II)/UV)、光フェントン反応(H₂O₂/Fe(II)/UV)の各系の時間に対するイオン生成量の変化を測定した。実験条件を Table 3-8、塩化物イオンの測定結果を Fig. 3-9、亜硝酸イオンと硝酸イオン、アンモニウムイオンの和の測定結果を Fig. 3-10 示す。

塩化物イオンの転嫁率は 200 kHz超音波照射/光フェントン反応(US/Fe(II)/UV) の時は 50 分で 100 %、光フェントンの時は 120 分で 100%となったが、20 kHz 超音波/光フェントン反応の時は 300 分経過しても 79%であった。

一方、硝酸イオンと亜硝酸イオン、アンモニウムイオンの転嫁率の和は 200 kHz超音波照射/光フェントン反応(US/Fe(II)/UV) の時は 300 分で 84%、光フェントン反応の時は 300 分で 22%、20 kHz 超音波/光フェントン反応の時は 300 分の時 48%であった。ここで興味深いのは、分解率と塩化物イオンの転嫁率において高効率であった光フェントン反応が、ここでは一番効率が悪いという点である。効率が悪い理由として、光フェントン反応は初期に投入する過酸化水素を使い切ってしまうと、分解が止まってしまうため、完全な無機化に至らなかったためだと考えられる。一方、超音波が存在すると永久的に・OHを供給するため、分解が止まることはない。

Table 3-8. Experimental conditions.

○ 200 kHz 超音波/フェントン反応(US/Fe(II)/UV)

Sample volume	: 100 mL
Initial concentration of linuron	: 10 mg/L
Initial concentration of Fe ²⁺	: 1.2×10^{-4} mol/L
Temperature	: 25 °C
pH	: 3.0
Ultrasonic intensity	: 100 W
Frequency	: 200 kHz
Light intensity	: 2.0 mW/cm ²
Reaction time	: 0 – 300 min

○ 20 kHz 超音波/フェントン反応(US/Fe(II)/UV)

Sample volume	: 100 mL
Initial concentration of linuron	: 10 mg/L
Initial concentration of Fe ²⁺	: 5.0×10^{-5} mol/L
Temperature	: 25 °C
pH	: 3.0
Ultrasonic intensity	: 150 W
Frequency	: 20 kHz
Light intensity	: 1.0 mW/cm ²
Reaction time	: 0 – 300 min

○ 光フェントン反応(H₂O₂/ Fe(II)/UV)

Sample volume	: 20 mL
Initial concentration of linuron	: 10 mg/L
Initial concentration of Fe ²⁺	: 4.0×10^{-5} mol/L
Initial concentration of H ₂ O ₂	: 4.0×10^{-4} mol/L
Temperature	: 25 °C
pH	: 4.0
Light intensity	: 2.0 mW/cm ²
Reaction time	: 0 – 300 min

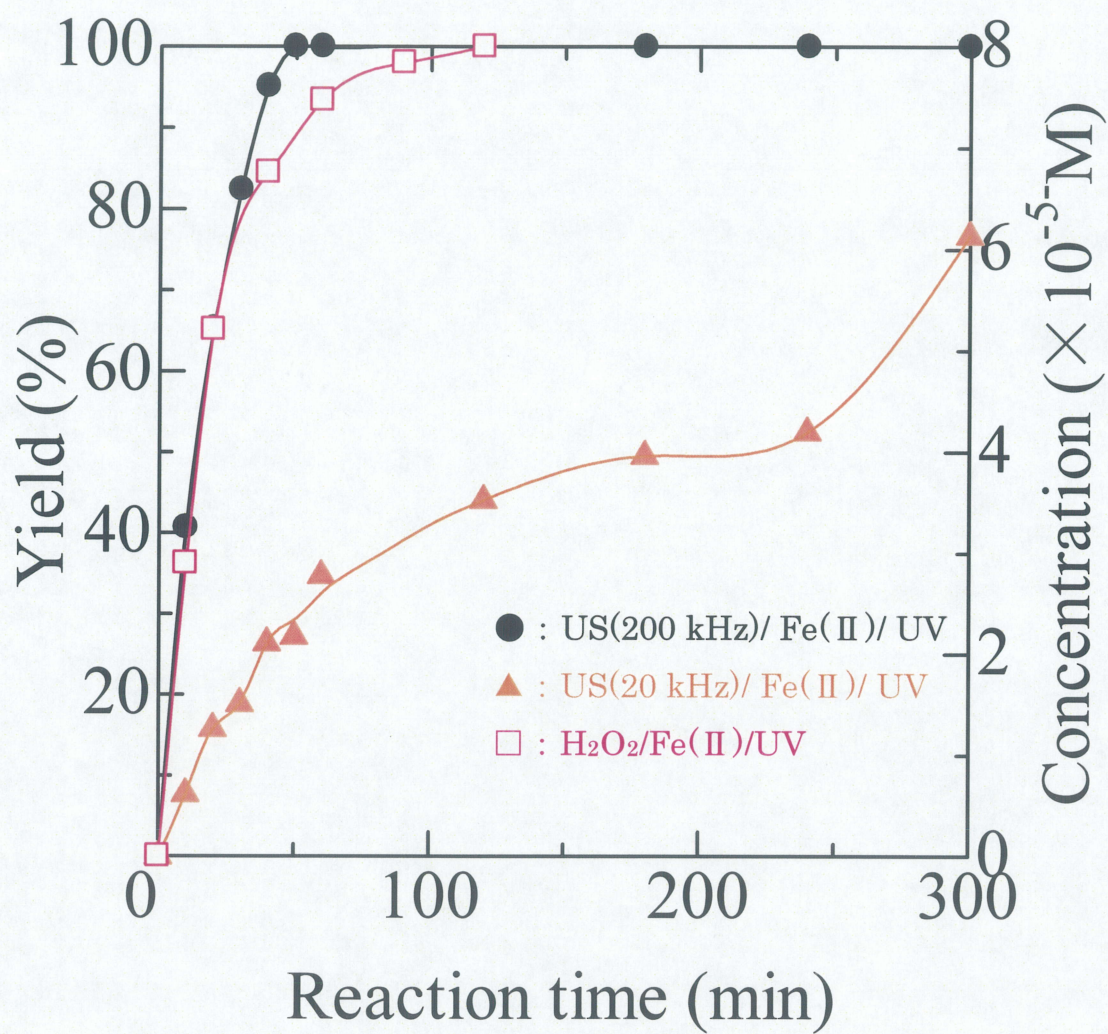


Fig. 3-9. Formation of Cl⁻ from linuron degradation.

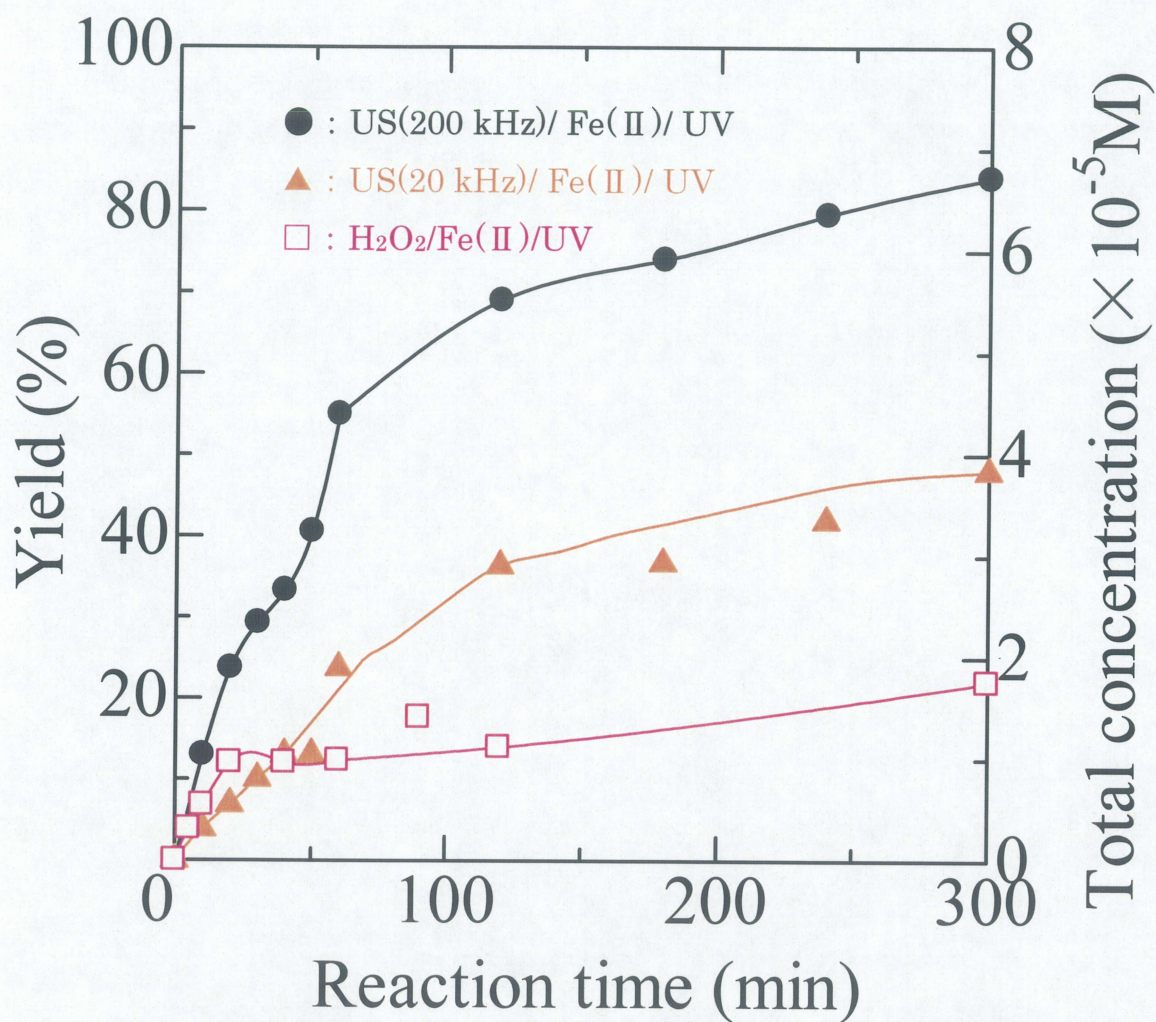


Fig. 3-10. Total formation of N- containing ions (NO₂⁻, NO₃⁻ and NH₄⁺) from linuron degradation.

3-5 TOC量の測定

3-5-1 各系におけるTOC量の測定(1)

リニュロンの無機化を調べるために超音波照射(US)のみ、超音波/フェントン反応(US/Fe(II))、超音波照射/光フェントン反応(US/Fe(II)/UV)の各系の時間に対するTOC量を測定した。実験条件を Table 3-9、測定結果を Fig. 3-11 に示す。

超音波/光フェントン反応により分解を行ったとき最も TOC が減少し、120 分で 100 %減少した。超音波のみ、超音波/光照射により分解を行ったときの 300 分での減少率は、共に 31 %であった。

このことから、超音波/光フェントン反応により 120 分間分解を行ったとき、リニュロン構造中のベンゼン環は開環しており、ほぼ無機化していると考えられる。

Table 3-9. Experimental conditions.

Sample volume	: 100 mL
Initial concentration of linuron	: 10 mg/L
Initial concentration of Fe ²⁺	: 1.2×10^{-4} mol/L
Temperature	: 25 °C
pH	: 3.0
Ultrasonic intensity	: 100 W
Frequency	: 200 kHz
Light intensity	: 2.0 mW/cm ²
Reaction time	: 0 - 300 min

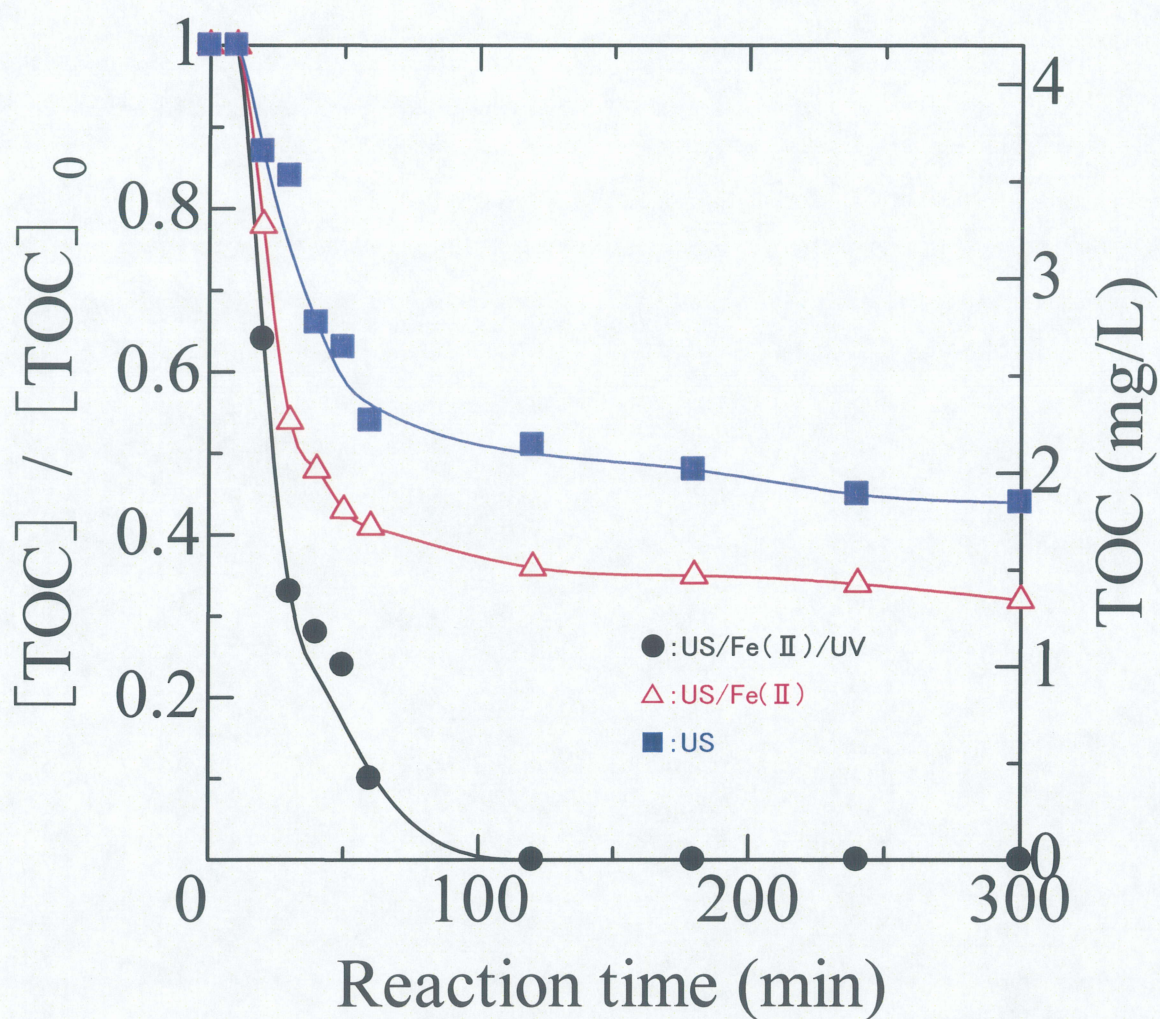


Fig. 3-11. TOC decrease on linuron degradation.

[Linuron] _i	: 10 mg/L
[Fe ²⁺] _i	: 1.2×10^{-4} mol/L
pH	: 3.0
Reaction time	: 0 - 300 min
Temperature	: 25 °C
Ultrasonic intensity	: 100 W
Frequency	: 200 kHz
Light intensity	: 2.0 mW/cm ²

3-5-2 各系におけるTOC量の測定(2)

200 kHz 超音波/フェントン反応(US/Fe(II)/UV)、20 kHz 超音波照射/光フェントン反応(US/Fe(II)/UV)、光フェントン反応(H₂O₂/Fe(II)/UV)の各系の時間に対するTOC量を測定した。実験条件を Table 3-10、測定結果を Fig. 3-12 に示す。

200 kHz 超音波/フェントン反応(US/Fe(II)/UV)の時は 120 分で 100%TOCが減したが、20 kHz 超音波照射/光フェントン反応(US/Fe(II)/UV)、光フェントン反応(H₂O₂/Fe(II)/UV)の時は共に 300 分で 57%しか減少しなかった。この結果より、超音波の周波数はリニューロン分解において重要な因子であることが分かった。

Table 3-10. Experimental conditions.

○ 200 kHz 超音波/フェントン反応(US/Fe(II)/UV)

Sample volume	: 100 mL
Initial concentration of linuron	: 10 mg/L
Initial concentration of Fe ²⁺	: 1.2×10^{-4} mol/L
Temperature	: 25 °C
pH	: 3.0
Ultrasonic intensity	: 100 W
Frequency	: 200 kHz
Light intensity	: 2.0 mW/cm ²
Reaction time	: 0 – 300 min

○ 20 kHz 超音波/フェントン反応(US/Fe(II)/UV)

Sample volume	: 100 mL
Initial concentration of linuron	: 10 mg/L
Initial concentration of Fe ²⁺	: 5.0×10^{-5} mol/L
Temperature	: 25 °C
pH	: 3.0
Ultrasonic intensity	: 150 W
Frequency	: 20 kHz
Light intensity	: 1.0 mW/cm ²
Reaction time	: 0 – 300 min

○ 光フェントン反応(H₂O₂/Fe(II)/UV)

Sample volume	: 20 mL
Initial concentration of linuron	: 10 mg/L
Initial concentration of Fe ²⁺	: 4.0×10^{-5} mol/L
Initial concentration of H ₂ O ₂	: 4.0×10^{-4} mol/L
Temperature	: 25 °C
pH	: 4.0
Light intensity	: 2.0 mW/cm ²
Reaction time	: 0 – 300 min

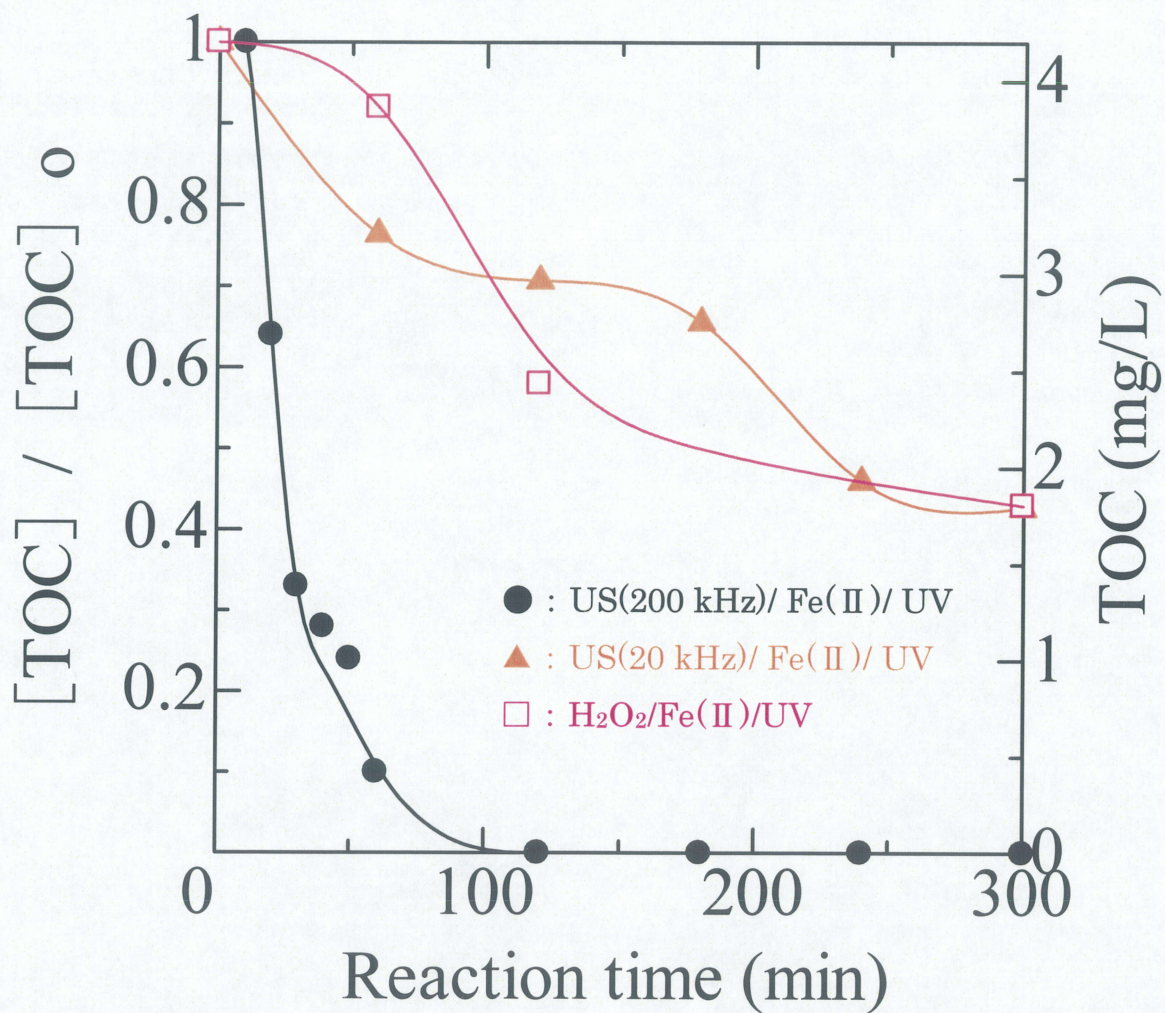


Fig. 3-12. TOC decrease on linuron degradation.

3-6 分解生成物と反応経路

リニュロンの分解経路を考察するために反応停止後の試料を GC/MS で分析し、反応中間体を同定した。実験条件を Table 3-11 に、測定結果を Fig. 3-13~3-20 に示す。また、検出された物質の保持時間、分子量、分子構造を Table 3-12 に示す。

検出された中間体と諸文献を参考に分解の反応経路を考察し、それを Scheme 3-1 に示す。ヒドロキシルラジカルがリニュロンを攻撃する場所により3つの反応経路が考えられる。Cl を攻撃する場合、ベンゼン環を攻撃する場合、そして側鎖を攻撃する場合があると予想される。そして、更にヒドロキシルラジカルに攻撃され、メチル基・アミン基が脱離する。そして開環し、最終的に無機化に至ると考えられる【13】。本研究では開環後の中間体は検出されていないが、ヒドロキシルラジカルによるベンゼン環の開環は文献で報告されている【14】。

Table 3-11. Experimental conditions.

Sample volume	: 100 mL
Initial concentration of linuron	: 50 mg/L
Initial concentration of Fe ²⁺	: 1.2×10^{-4} mol/L
Temperature	: 25 °C
pH	: 3.0
Ultrasonic intensity	: 100 W
Frequency	: 200 kHz
Light intensity	: 1.0 mW/cm ²
Reaction time	: 20 min

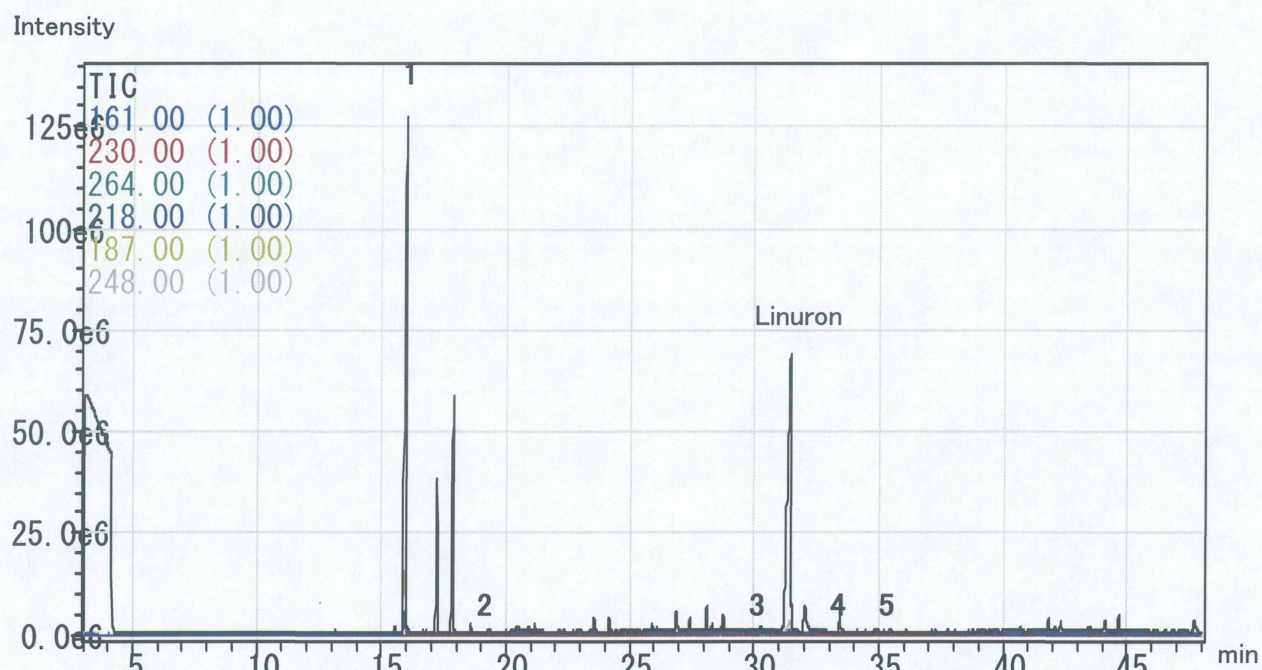


Fig. 3-13. Total ion chromatogram obtained by GC-MS analysis of degradation products of linuron after degradation for 20 min.

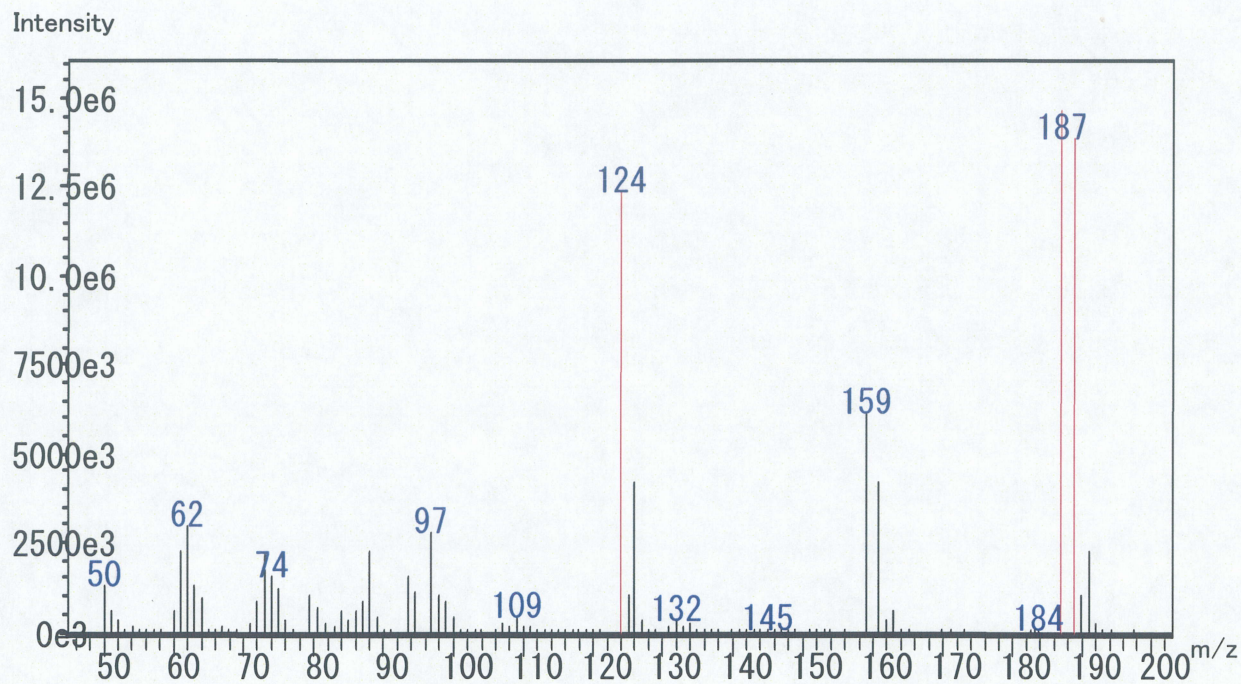


Fig. 3-14. Mass spectrum of compound 1 generated in the degradation by US/Fe(II)/UV system.

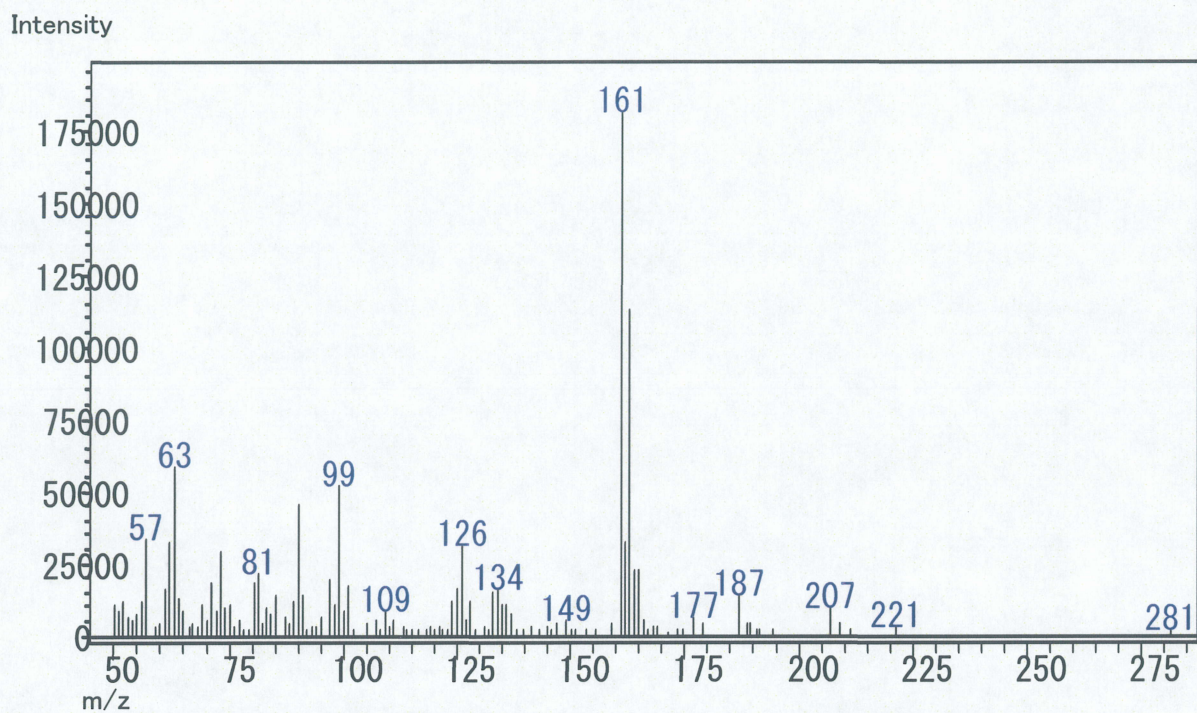


Fig. 3-15. Mass spectrum of compound 2 generated in the degradation by US/Fe(II)/UV system.

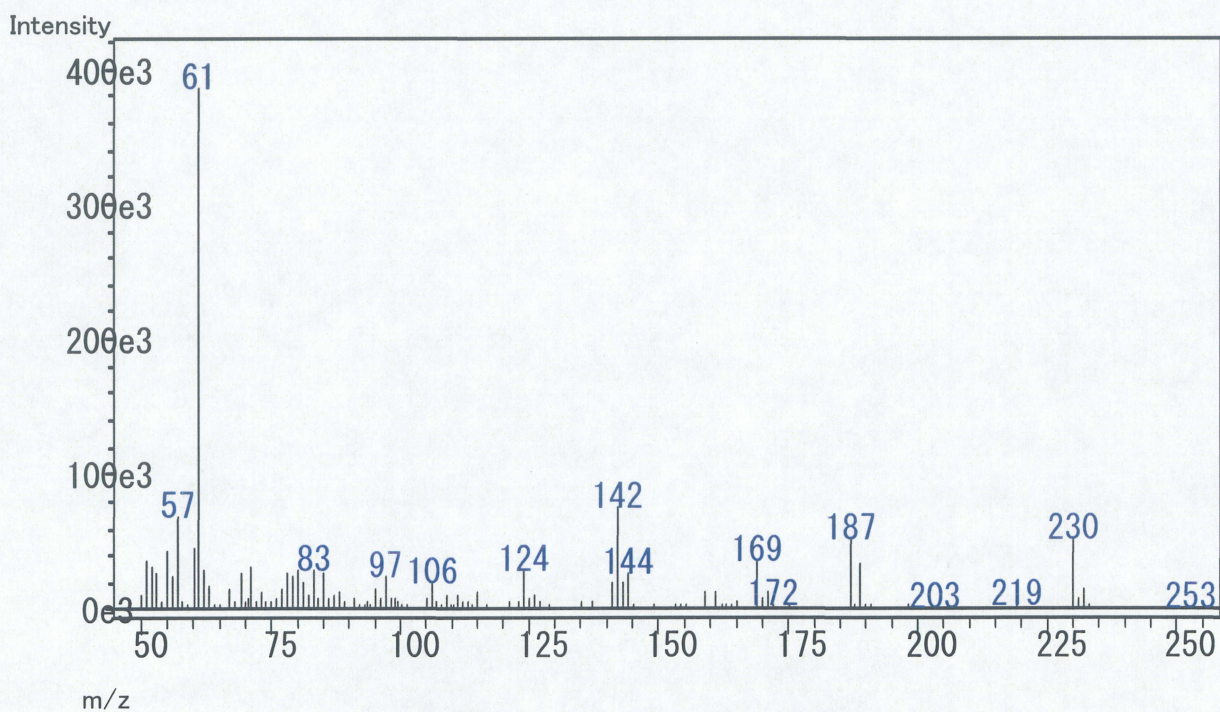


Fig. 3-16. Mass spectrum of compound 3 generated in the degradation by US/Fe(II)/UV system.

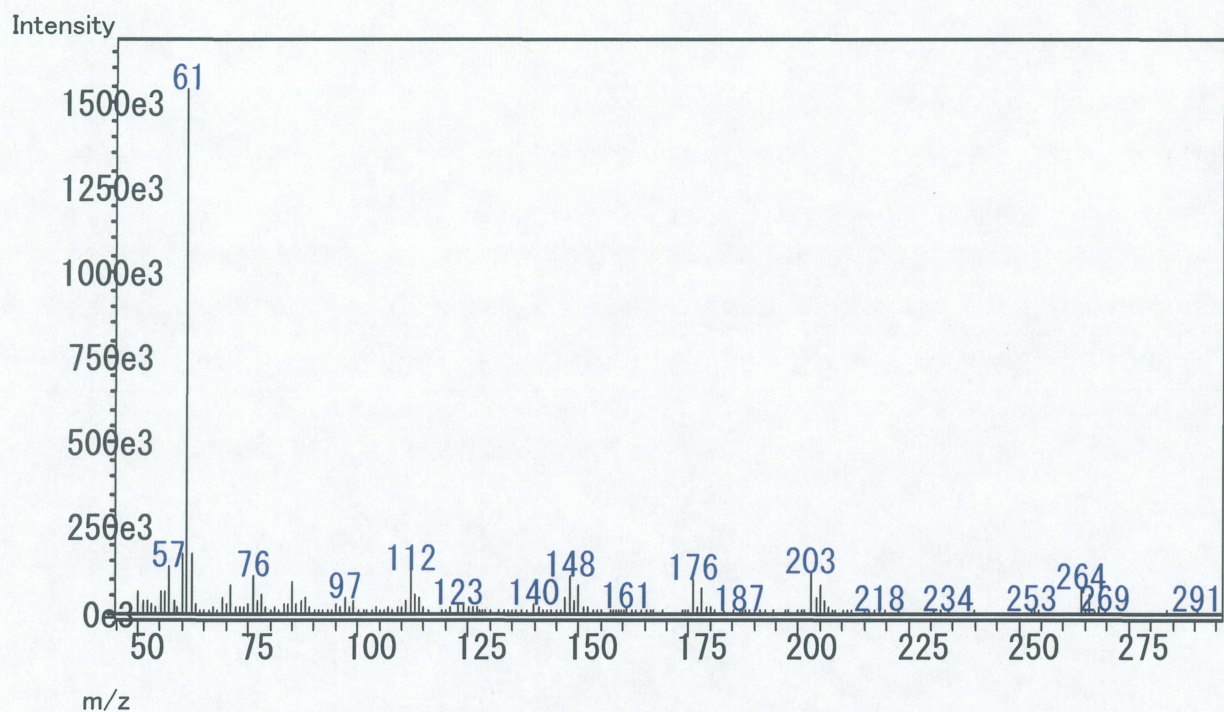


Fig. 3-17. Mass spectrum of compound 4 generated in the degradation by US/Fe(II)/UV system.

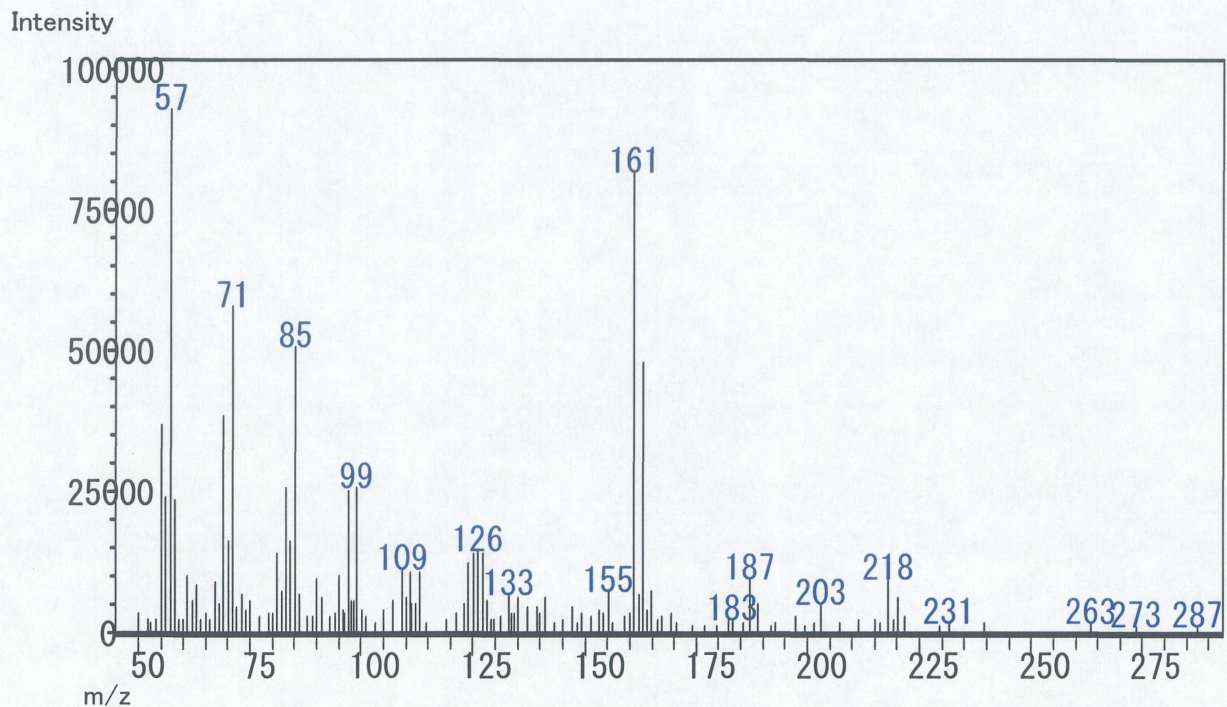


Fig. 3-18. Mass spectrum of compound 5 generated in the degradation by US/Fe(II)/UV system.

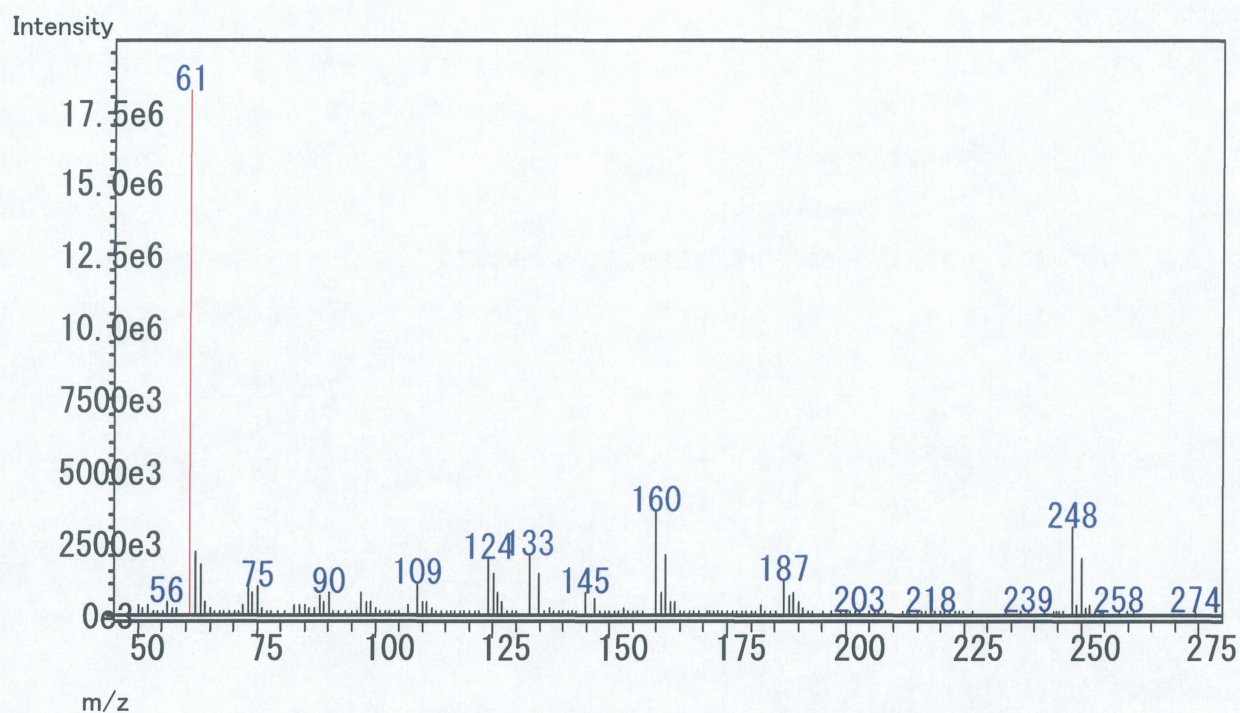


Fig. 3-19. Mass spectra of linuron.

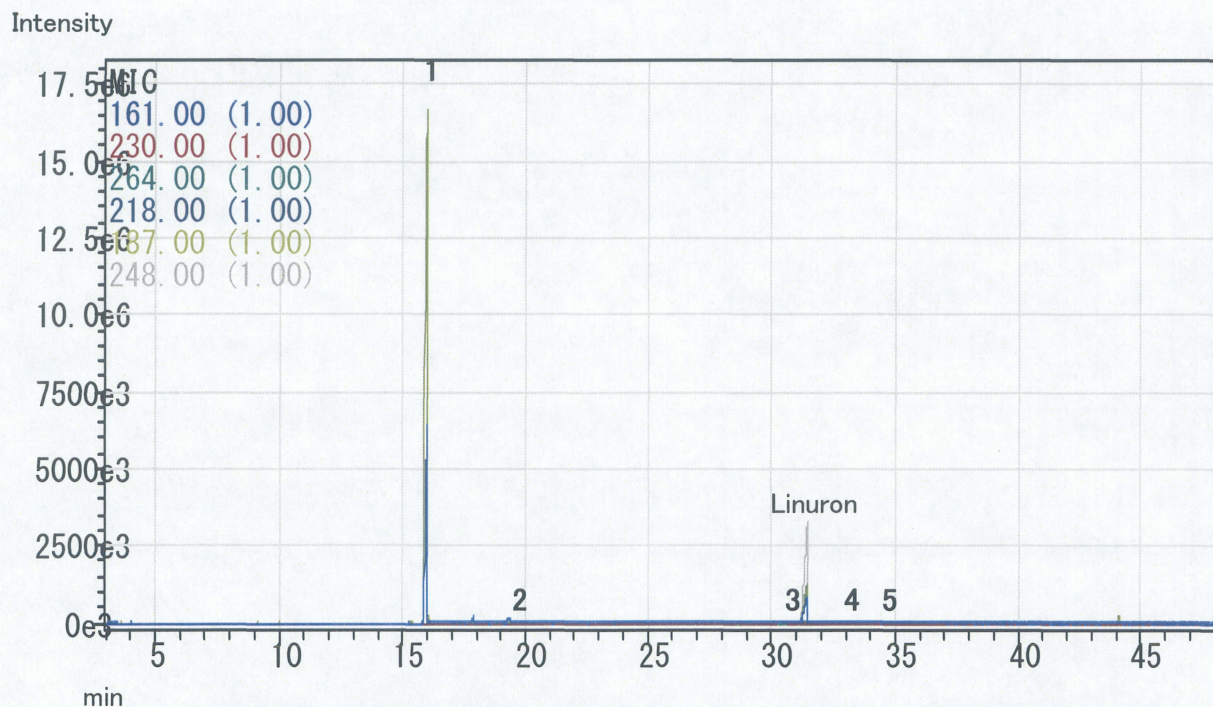
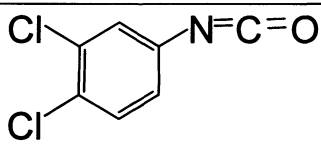
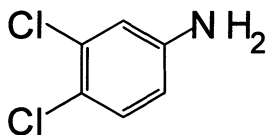
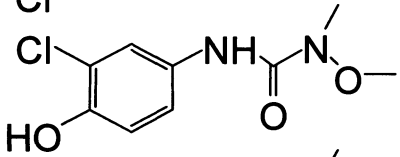
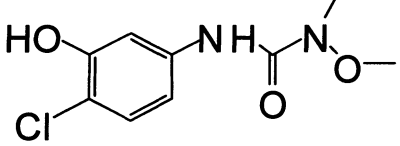
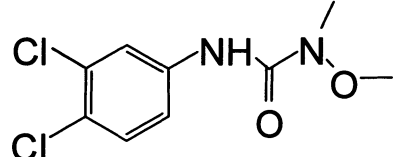
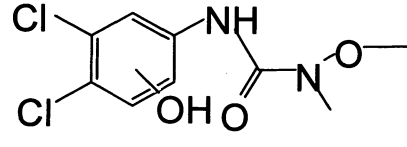
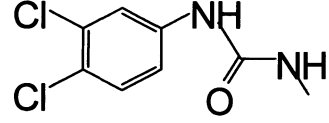
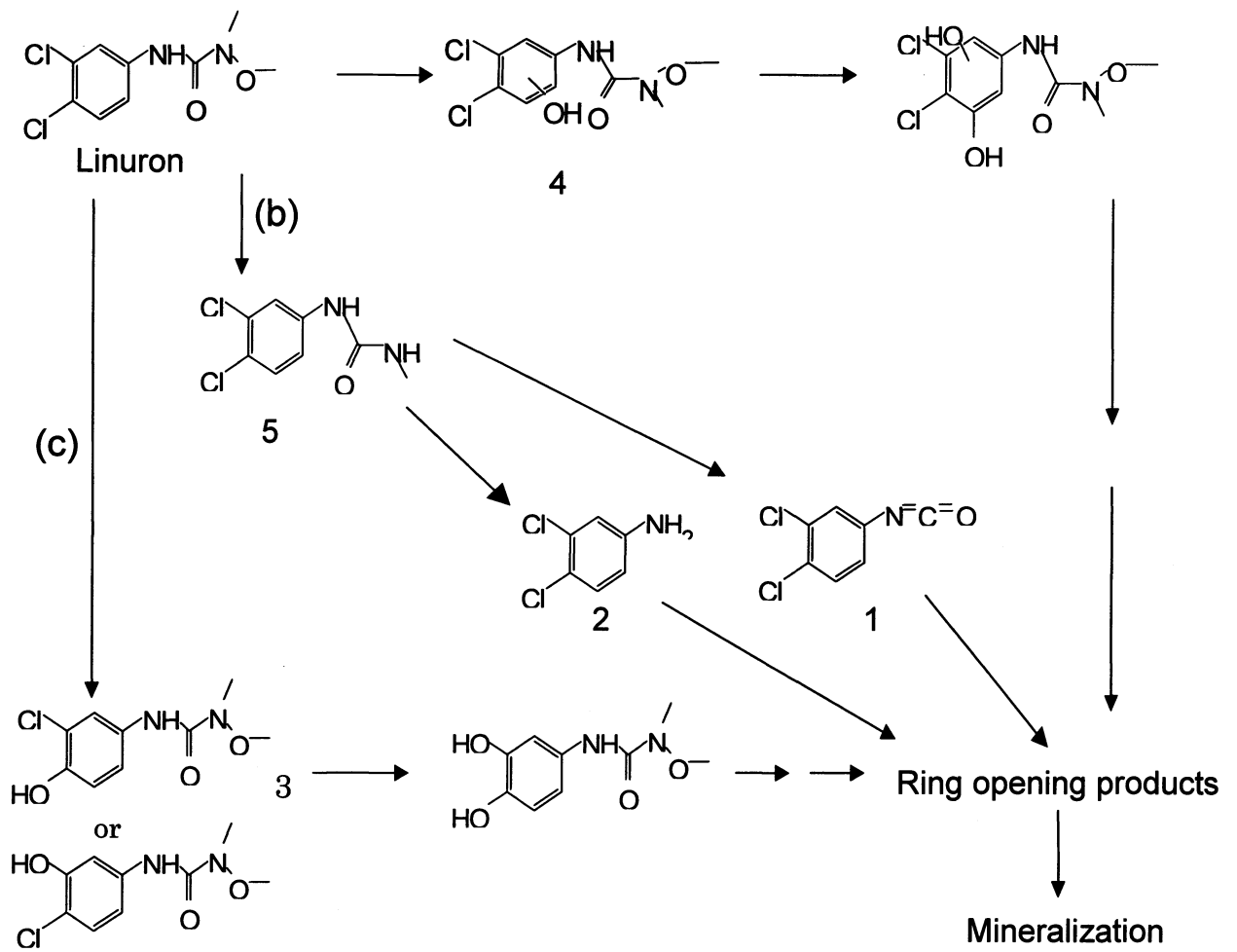


Fig. 3-20. Mass ion chromatogram obtained by GC-MS analysis of degradation products of linuron after degradation for 20 min.

Table 3-12. Intermediates obtained by degradation of linuron.

Peak No.	Retention time(min)	Molecular weight(m/z)	Intermediates
1	15.91	187	
2	19.30	161	
3	30.29	230	 or 
linuron	31.42	248	
4	33.43	264	
5	34.85	218	



Scheme 3-1. Degradation pathway of linuron.

第4章 結論

超音波照射/光フェントン反応により、リニュロンを分解・無害化できた。超音波照射と光フェントン反応の系を組み合わせることにより、過酸化水素を添加することなく高い分解効率を得られた。諸条件の検討により分解速度には pH、鉄(II)イオン濃度が大きく影響することが分かった。常温(25°C)、酸性(pH 3)、Fe(II)初期濃度: $1.2 \times 10^{-4} \text{M}$ で超音波照射/光フェントン反応を行ったとき、10 mg/L のリニュロンは約 20 分で分解した。そして、分解を 120 分行った場合、TOC は 100 %減少した。

GC-MS 分析では 5 つの反応中間体が検出され、それをもとに分解反応経路を考察した。それにより、本法を用いたリニュロンの分解における最終生成物は二酸化炭素、水、アンモニウムイオン、塩化物イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオンであると考えられる。

本法は、過酸化水素の添加が不要なため、従来の光フェントン法よりもクリーンな分解法である。ヒドロキシルラジカルは非常に酸化力が強く、本法は他の農薬など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。

第5章 参考文献

- 【1】 植村振作・河村宏・辻万千子・富田重行・前田静男 著 農薬毒性の辞典(改訂版)
(株)三省堂 (2002)
- 【2】 神奈川県環境科学センター 化学物質安全情報提供システム
<http://www.k-erc.pref.kanagawa.jp/>
- 【3】 横浜国立大学大学院 浦野・亀屋研究室/エコケミストリー研究会 PRTR 情報
<http://env.safetyeng.bsk.ynu.ac.jp/ecochemi/PRTR2001/PRTR-top.html>
- 【4】 環境ホルモン情報 http://www.nicol.ac.jp/~honma/env/eh_home.html
- 【5】 実吉純一・菊池喜充・能本乙彦 著 超音波技術便覧 日刊工業新聞社
- 【6】 谷腰欣司・著 超音波の本 日刊工業新聞社
- 【7】 K. Okitsu, K. Iwasaki, Y. Yobiko, H. Bandow, R. Nishimura, Y. Maeda, *Ultrasonics Sonochemistry*, 12, (2005) 255-262
- 【8】 Goi,A.,Trapido,M.,2002.*Chemosphere* 46(2002) 913-922
- 【9】 Huston,P.L.,Pignatello,J.J.,1999.*Wat.Res.Vol.33,No.5,pp.1238-1246*
- 【10】 Penuela ,G.A., Barcelo,D. ,1998.trends in analytical chemistry ,vol.17, no.10, 605-612
- 【11】 OhkoY.,Ando,I.,Niwa,C.,Tatsuma,T.,Yamamura,T.,Nakashima,T.,Kubota,Y.,Fujisawa,A..(2001)
*Environ.Sci.Technol.*35 2365-2368
- 【12】 L.Lunar, D.Sicilia, S.Rubio, D.Perez-Bendito, U.Nickel, *Wat.Res.*, 34, 1791-1802, (2000)
- 【13】 S.Malato, J.Caceres, A.R.Fernandez-Alba, L.Piedra, M.D.Hernando, A.Aguera, J.Vial,
Environ. Sci. Technol., .37, 2516-2524, (2003)
- 【14】 A.Assabane, Y.A.Ichou, H.Tahiri, J.M.Herrmann, *Appl.Catal.B: Environ.*, 7, 71-87, (2000)

論文目録

1. 第 27 回分析化学中部夏期セミナー講演要旨集、p. 24
題目「超音波/光フェントン反応によるリニュロンの分解・無害化」
小林拓也、勝又英之、金子聡、鈴木透、太田清久
2. PACIFIC RIM MEEYING ON ELECTROCHEMICAL AND SOLID-STATE SCIENCE (PRIME 2008) CD-ROM, #I1-2767
Title[Degradation of Linuron in Water by the Photo-Fenton Reaction with Sonication]
T.Kobayashi, H.Katsumata, S.Kaneco, T.Suzuki, K.Ohta
3. 第 28 回分析化学中部夏期セミナー講演要旨集、p. 35
題目「超音波/光フェントンハイブリッドシステムによる環境浄化法の構築」
小林拓也、勝又英之、金子聡、鈴木透、太田清久
4. 日本分析化学会第 58 年会講演要旨集、p. 424
題目「超音波・光触媒による環境汚染物質の分解・無害化」
小林拓也、勝又英之、金子聡、鈴木透、太田清久

第6章 謝辞

本研究を進めるにあたり、終始ご指導いただきました太田清久教授、金子聡准教授、勝又英之助教、鈴木透助手、中口敏技官に厚く御礼申し上げます。

また、4年生、M1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、研究生生活でお世話になった岡野賢治様、増山和晃様、今井大蔵様、この3年間共に研究生生活を過ごしてきた梅下陽平君、北永裕章君、中岡優亮君、三輪託也君、同じくお世話になったM1の大野広喜君、大矢真也君、岸卓摩君、4年の青山幸寛君、市野愛弓さん、大濱悠太君、小川悟君、小田雄一君、小島広士君、近藤欣正君、柴田莉紗さん、蜂須賀功真君、藤井志帆さんに感謝いたします。

最後に学生生活を支援して頂きました両親に深く感謝申し上げます。

ありがとうございました。