

# 金属担持 $\alpha$ -FeOOH を用いる サリチル酸汚染水の浄化

平成 23 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 410M313  
研究領域 F:先進物質・先進材料  
分析環境化学研究室  
大濱 悠太

## 目次

### 第 1 章 序論

1-1 水環境と PPCPs	1
1-1-1 サリチル酸	3
1-2 有機化合物分解法	
1-2-1 促進酸化法	4
1-2-2 フェントン反応	5
1-2-3 光触媒分解法	6
1-3 本研究の目的	7

### 第 2 章 実験

2-1 実験試薬	8
2-2 使用機器	
2-2-1 器具	9
2-2-2 分析装置	10
2-3 実験装置	11
2-4 実験手順	12

### 第 3 章 結果と考察

3-1 $\alpha$ -FeOOH(ゲーサイト)/過酸化水素系によるサリチル酸の分解・除去	
3-1-1 $\alpha$ -FeOOH(ゲーサイト)表面からの溶出イオンの測定	16
3-1-2 $\alpha$ -FeOOH(ゲーサイト)の触媒量の影響	17
3-1-3 過酸化水素濃度の影響	20
3-1-4 分解・除去反応における初期 pH の影響	22
3-1-5 反応時間の影響	24
3-1-6 本系における動力学モデル	26
3-2 金属担持 $\alpha$ -FeOOH(ゲーサイト)の物理的特性評価	
3-2-1 分解・除去率の比較	28
3-2-2 窒素吸脱着等温線	32
3-2-3 細孔容積分布	35
3-2-4 BET 表面積測定	38
3-2-5 XPS 測定	40
3-2-6 XRD 測定	
3-2-7 SEM 測定	

3-3 銅担持 $\alpha$ -FeOOH(ゲーサイト)/過酸化水素系によるサリチル酸の分解・除去	
3-3-1 Cu 担持 $\alpha$ -FeOOH(ゲーサイト)中の Cu 含有量についての影響	43
3-3-2 Cu 担持 $\alpha$ -FeOOH(ゲーサイト)の添加量の影響	52
3-3-3 分解・除去反応における初期 pH の影響	55
3-3-4 過酸化水素濃度の影響	57
3-3-5 分解・除去反応時間の影響	59
3-3-6 本系における動力学モデル	61
3-3-7 TOC 測定	65
3-3-8 GC-MS による中間体の同定	67
3-3-9 分解の反応経路	74
3-4 考察	76
第 4 章 結論	78
参考文献	79
論文目録	82
謝辞	83

## 第1章 序論

### 1-1 水環境と PPCPs

水環境中に微量で存在する人間由来の有機化合物のうち、農薬、ダイオキシン類関連物質、多環式芳香族、内分泌攪乱物質、トリハロメタン関連物質などヒトや生態系へリスクを与える可能性があるものには、規制や基準値の設定などで対策が講じられており、それらの分解・無害化技術の開発が早急な課題とされている。一方、先に示した有機化合物類に分類されていないが、医薬品やシャンプー・石鹸・香水などの身体ケア用品は、殺菌剤、消毒剤、難燃剤、工業用添加剤、ガソリン添加剤などと合わせて、**emerging contaminants**(新規汚染物質)と呼ばれ、特に日用医薬品由来の物を **PPCPs(Pharmaceuticals and Personal Care Products)**と呼び今後問題となる可能性が懸念されている<sup>[1]</sup>。

PPCPs とは、化粧品やシャンプー、洗顔料などの日用品および医薬品に含まれる多様な化学物質を指し、低濃度でも特異的な生理活性を有している。これらの物質は、医療、畜産分野で大量かつ広範囲に使用され、地理的・時期的な制限なくヒトや動物の使用、つまり、製品が廃棄されたり、摂取した生体から排泄されることによって環境中に放出される。また、製品に添加されている濃度としては微量であっても、広範囲で使用されることや、影響が特異的かつ選択的であること、生理学的な作用が大きいものが多いことから、PPCPs による水環境の汚染が低濃度であってもヒトへの暴露による健康影響や、水生生物に対する影響、薬剤耐性菌の発生などの問題を引き起こす可能性があると考えられる。そのため環境中における残留性が重要視されるようになり、数年前から河川水や海域における検出事例の報告が欧米を中心に日本でも見られるようになった。しかしながら、わが国における環境中の医薬品の研究は、個々の大学や研究機関で個人的に行っているレベルであり、欧米のように行政機関や研究機関が連携してプロジェクトとして研究を進めているわけではない<sup>[2][3]</sup>。

医薬品は主にヒト用と動物用の使用用途に分かれる。ヒト用の医薬品に関して、使用量の多いものは、解熱鎮痛剤、血圧降下剤、血管拡張剤、抗菌剤、精神神経用剤などであり、動物用(畜産用)に関して言えば、抗生物質、ホルモン製剤である。これは欧米においてもほぼ同様である。医薬品の水環境中への排出源は、日本と欧米諸国で少し異なるが、主な排出源は下水処理場・浄化槽・畜産排水処理施設からの排水であると考えられる。次項に、考えられる医薬品の水環境への排出経路図を示す(Fig.1-1.)<sup>[1][4]</sup>。

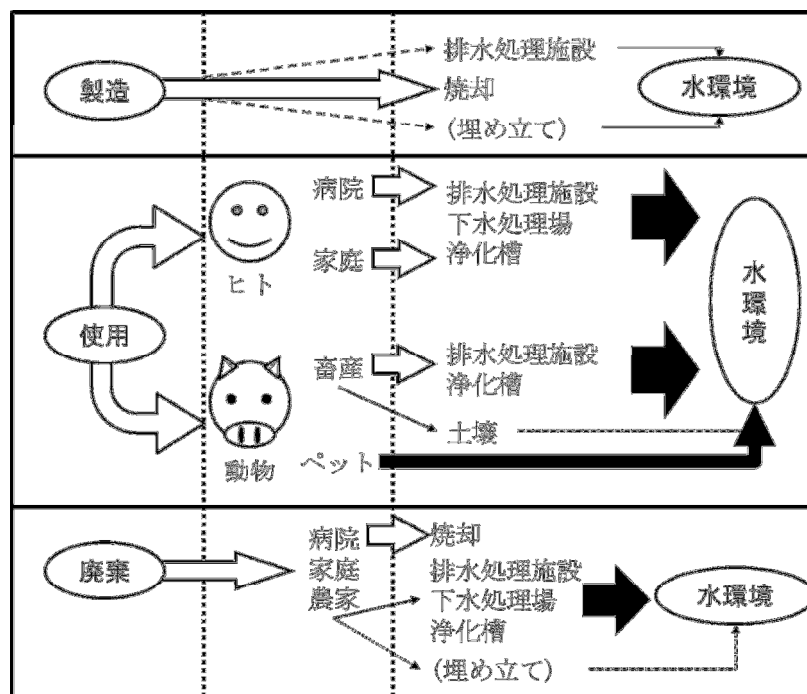


Fig.1-1.医薬品の水環境への排出経路

水道水、地下水、下水処理場の流入水や放流水、ごみ処理埋立地の地下浸出水、湖水、河川水などの医薬品濃度が報告されている。ヒト用医薬品は水道水から  $\text{ppt}(\text{ng/L})$  レベルで検出され、河川水や湖水からは  $\text{ppt}(\text{ng/L}) \sim \text{ppb}(\mu\text{g/L})$  レベルで検出されており、下水処理場の流入水は  $\text{ppb}(\mu\text{g/L}) \sim \text{ppm}(\text{mg/L})$  レベル、放流水は  $\text{ppt}(\text{ng/L}) \sim \text{ppb}(\mu\text{g/L})$  レベルで検出されています。現在までの報告で  $1 \text{ ppm}(\text{mg/L})$  より低い濃度で水生生物へ急性毒性影響がある物質非常に少ない。

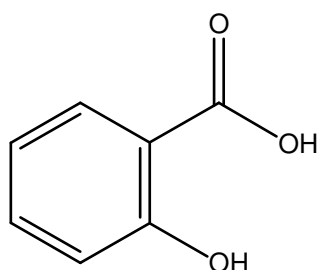
現在、わが国においても比較的多くの検出事例がある PPCPs について、市街地流域河川での実測調査と下水道処理形態の調査や高速液体クロマトグラフィー／質量分析装置(LC/MS)による PPCPs の一斉分析法の開発といったことが行われてきている。しかしながら、水質中の PPCPs の分解・無害化の方法に関する報告例はほとんどない。このことから、今後水質中に存在する PPCPs の分解・無害化の方法が開発されることが期待されている<sup>5)</sup>。

### 1-1-1 サリチル酸

サリチル酸は、2-ヒドロキシ安息香酸として知られており、針状の結晶もしくは白い結晶粉末である。サリチル酸は、ヒメコウジの葉やベツラレンタの樹皮など数種類の植物中で発見された。また、サリチル酸は多くのスキンケア軟膏、クリーム、ゲルおよび経皮的なパッチ中の重要な添加物そして、染料中の共通化学薬品としても使用されている<sup>[6]</sup>。

サリチル酸とサリチル酸塩の毒作用は複雑である。口を通して起こる主な症状は胃腸刺激である。もし皮膚の大きなエリアに適用されれば、それは血液循環へ吸収され、サリチル酸中毒症を引き起こす可能性が懸念されている。また、サリチル酸には一時的な聴力損失を引き起こす可能性があり、亜鉛が不十分なラットに対する臨床試験において聴力損失が起こったことが確認されている。

物理的性質は、分子量：138.12、沸点：211 (20 mmHg)、融点：159 °C、溶解度：0.2 g/100 mL (20 °C)、外観：無色の針状結晶である。構造は以下の通りである<sup>[7]</sup>。



Salicylic acid

## 1-2 有機化合物分解法

### 1-2-1 促進酸化法

促進酸化法(AOP)とは、紫外線(UV)と酸化剤の組み合わせにより強力な酸化作用を持つ  $\text{OH}\cdot$  ラジカルを発生させ、これにより有機物を分解させる方法である。生物分解や凝集沈殿を行った後に残留する有機物の除去に欠かせない技術である。つまり、促進酸化法は、極めてクリーンで高いエネルギーを有する紫外線と、酸化剤を併用して、より酸化力の強いヒドロキシラジカルを生成させる技術である<sup>18)</sup>。

水処理では、対象となる水に含まれる汚染物の種類や濃度の範囲が大きいものも多く、このように範囲の広い汚染濃度に対し、一種類の方法で対処できる水処理技術はほとんどない。そのため水処理技術には多くの種類があり、促進酸化法は3次処理に属し、オゾン処理法、活性炭濾過法、UF膜や逆浸透膜などによる膜分離法と競合している技術である。しかし、促進酸化法は膜分離法や活性炭濾過法と異なり、対象が有機化合物の場合はそれを酸化分解し最終的には汚染物を水、炭酸ガス、酸素などの分子にまで分解し無機化させることができる。また、低い濃度まで高度な処理を行うことができるのが促進酸化法の特徴である。

他の特徴として、オゾン、過酸化水素、次亜塩素酸による反応の場合は、スラッジなどの残留物ができないということ、ヒドロキシラジカルの高い酸化力により有機化合物の分子結合を切ることができるのでダイオキシン等の難分解性有機汚染物質にも効果があることなどが挙げられる。

他の水処理技術では処理効率の低い、ダイオキシンなどの難分解性有機化合物に対しても処理が可能であるので、近年実用化が進んでいる。

### 1-2-2 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。そのうちの一つにフェントン試薬を用いるものがある。このフェントン試薬は、過酸化水素と鉄触媒との溶液で、汚染物質や工業廃水の傘下に用いられる。フェントン試薬はトリクロロエチレン(TCE)やテトラクロロエチレン(PCE)などの有機化合物の分解に使うことも可能である。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(1-1)、(1-2)や(1-3)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<sup>[9],[10]</sup>。

つまり、過酸化水素が、溶媒中の鉄イオン( $\text{Fe}^{2+}$ )や銅イオン( $\text{Cu}^{1+}$ )などの遷移金属の低原子価イオンにより 1 電子還元されてヒドロキシルラジカル( $\cdot\text{OH}$ )を生じる。この時の 2 価の鉄イオン(または、1 価の銅イオン)による分解のことを言う<sup>[11]</sup>。

#### Fenton reaction:





### 1-2-3 光触媒分解法

触媒に 380 nm 以下の波長の光を吸収させた時に起こる分解法を光触媒分解法という。代表的な光触媒活性物質として、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )が知られており、空気清浄器のフィルターなどに実用化され始めている。

光触媒は、光エネルギーを化学的エネルギーに変える光化学変換や、光を用いた合成化学、環境汚染物質の除去処理などの分野で重要度を高めつつある。その代表例は、生命エネルギーの源である自然界の光合成反応のほか、学問・応用の分野では、半導体を用いた光化学、増感剤など、注目されている領域が広い。

触媒の条件は、(1)反応速度を高めたり、通常は起こりにくい反応を起こるようにしたりする、(2)自身は分解せずに繰り返し作用する、である。光触媒は、熱力学的に可能な反応系となることはもちろん、熱力学的には不可能な反応も光の助けを借りて可能にすることが特徴であり、通常の触媒の定義だけでは納まらない。つまり、光触媒は、反応の活性化エネルギーを低くする場合だけでなく、光励起により反応性の高い電子(または正孔)を生ずること、または、光励起により不安定な状態をつくり出すことにより、暗所で熱力学的に起こらないような反応を可能にする。

光触媒の価電子帯の電子紫外光で伝導体に励起されると、比較的還元力の強い電子と非常に酸化力の強い正孔(ホール)が生成する。それ故、光触媒に適切な助触媒を組み合わせれば、水を酸素と水素イオンに酸化、また同時に水を水素と水酸化物イオンに還元するほどの酸化還元能を示す。この酸化還元作用を利用し、有機物の分解なども試みられている。ただし、有機物の処理に関しては、他の処理技術のほうが効率や処理できる量の面で優れている場合が多い(Fig.1-2-3.)<sup>[12],[13]</sup>。

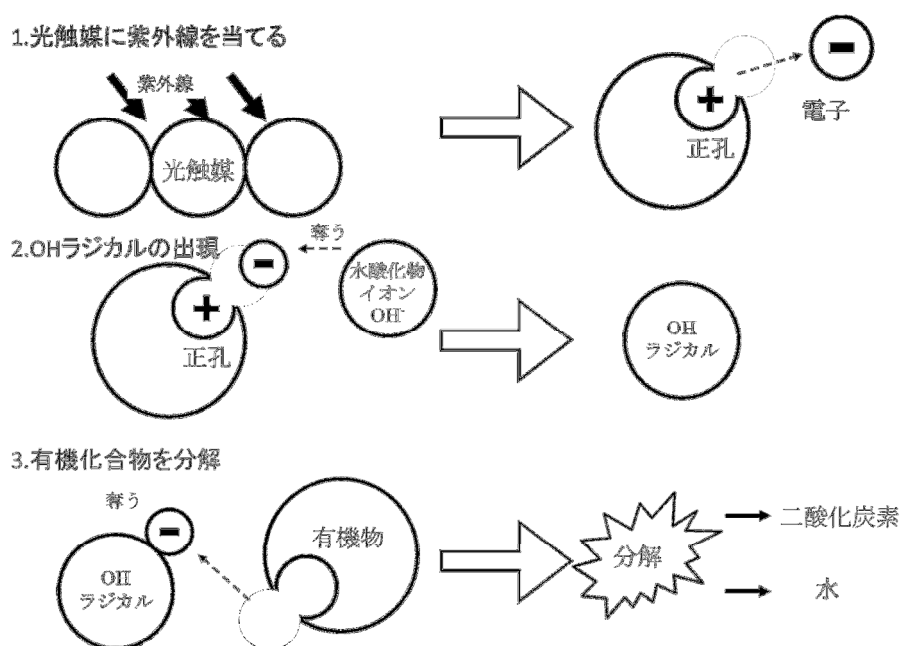


Fig.1-2-3.光触媒の有機物分解メカニズム

### 1-3 本研究の目的

近年、医薬品や身体ケア用品は、殺菌剤、消毒剤、難燃剤、工業用添加剤、ガソリン添加剤などと合わせて、新規汚染物質(Emerging Contaminants)と呼ばれ、特に日用医薬品由来物質(Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs)は国内外の環境中で検出され、今後問題となる可能性がある。したがって、それらの分解・無害化技術の開発が早急な課題とされている。これまで、 $\alpha$ -FeOOH(ゲーサイト)を用いた擬フェントン反応の研究は様々な有害物質に対して行われているが、PPCPsの分解・除去に関連する報告は少ない。そこで、本研究はPPCPsの一つであるサリチル酸を分解対象物として選択し、金属担持 $\alpha$ -FeOOH(ゲーサイト)による分解・除去を試みた。

また、これまでのFenton反応では、酸性にすることで $\alpha$ -FeOOH(ゲーサイト)表面の鉄を溶かし、ヒドロキシラジカルを生成する反応を促進させて分解を行っていた。本法では、ゲーサイトに金属を担持させることで中性域での分解を試みた。これは、商業的に応用したときに、溶液のpHの調整を行う必要がないため、負担も軽減でき、環境への負荷の軽減も期待される。

基礎研究としてサリチル酸の $\alpha$ -FeOOH(ゲーサイト)による初期分解における諸条件の検討を行い、続いて金属担持 $\alpha$ -FeOOH(ゲーサイト)によるサリチル酸の分解・除去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、全有機炭素測定により分解後の溶液中の残存炭素を測定した。そして、中間体を同定し反応経路を考察した。

## 第2章 実験

### 2-1 実験試薬

サリチル酸	$C_7H_6O_3$	関東化学(株)
針鉄鉱(ゲーサイト)	$\alpha\text{-FeOOH}$	Aldrich 社
過酸化水素	$H_2O_2$	三得化学工業(株)
メタノール	$CH_3OH$	ナカライテスク(株)
エタノール	$C_2H_6OH$	日本アルコール販売(株)
アセトン	$(CH_3)_2CO$	和光純薬工業(株)
酢酸	$CH_3COOH$	キシダ化学(株)
硝酸	$HNO_3$	和光純薬工業(株)
水酸化ナトリウム	$NaOH$	ナカライテスク(株)
硫酸銅・5水和物	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	和光純薬工業(株)
硫酸ニッケル・6水和物	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	ナカライテスク(株)
塩化パラジウム	$PdCl_2$	ナカライテスク(株)
水素化ホウ素ナトリウム	$NaBH_4$	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)
n-ヘキサン	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	ナカライテスク(株)
無水硫酸ナトリウム	$Na_2SO_4$	ナカライテスク(株)
硫酸	$H_2SO_4$	ナカライテスク(株)
カテコール	$C_6H_4(OH)_2$	関東化学(株)
2,3-ジヒドロキシ安息香酸	$C_6H_3COOH(OH)_2$	関東化学(株)
2,5-ジヒドロキシ安息香酸	$C_6H_3COOH(OH)_2$	関東化学(株)
ヘリウム	He	大陽日酸(株)
アルゴン	Ar	住友精化(株)
窒素	$N_2$	川瀬産業(株)
ビス(トリメチルシリル) アセトアミド	$CH_3COSi(CH_3)_3$	東京化成(株)

## 2-2 使用機器

### 2-2-1 器具

パイレックスガラス製反応容器		井内盛栄堂(株)
分析天秤	AUT220	SHIMADZU
マグネティックスターラー	SR 50	ADVANTEC
	S 300	井内盛栄堂(株)
回転子 (20mm×7mm)		井内盛栄堂(株)
ロータリーシェイカー		井内盛栄堂(株)
マイクロシリンジ		
減圧濾過用フィルターフォルダー	KG-47	ADVANTEC
減圧容器	VT-500	ADVANTEC
吸引ポンプ	FTR-10A	岩城硝子(株)
メンブランフィルター		
(material : mixed cellulose ester, pore size : 0.45 μm)		ADVANTEC
(material : PTFE, pore size : 0.2 μm)		ADVANTEC
(material : cellulose acetate, pore size : 0.45 μm)		ADVANTEC
メノウ乳鉢		アズワン(株)
固相抽出ディスク	EmporeC18	住友 3M(株)

## 2-2-2 分析装置

□超音波洗浄機	SUP10	HIBATA
□高速液体クロマトグラフィー (HPLC)		
紫外吸収検出器	UVIDEC-100-VI 型	日本分光工業(株)
ポンプ	L-7110	日立製作所(株)
カラム	CHROMSPHER POLY C18 REPEAL	
レコーダー	RC-150	日本分光工業(株)
□イオンクロマトグラフ (IC)		
電気伝導度検出器	L-3270	SHIMADZU
ポンプ	L- 6000	SHIMADZU
カラム	#2710- SK- OC (φ4.5 mm × 50 mm)	昭和電工(株)
恒温槽	655A-52	SHIMADZU
レコーダー	C-R5A	SHIMADZU
□ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS)		SHIMADZU
GCMS-QP5000		
カラム	HP-5	Hewlett-packard
□全有機炭素(TOC)測定装置	TOC-VE	SHIMADZU
□表面積測定装置(BET)		
自動比表面積/細孔分布測定装置(Tri S tar 3000)		SHIMADZU
□X 線分子分光測定装置(XPS)		
PHI Quantera SXM™		ULVAC Φ,inc.

□X 線解析測定

Ultima IV

Rigaku

(X-Ray Diffraction spectroscopy)

□走査型電子顕微鏡(SEM)

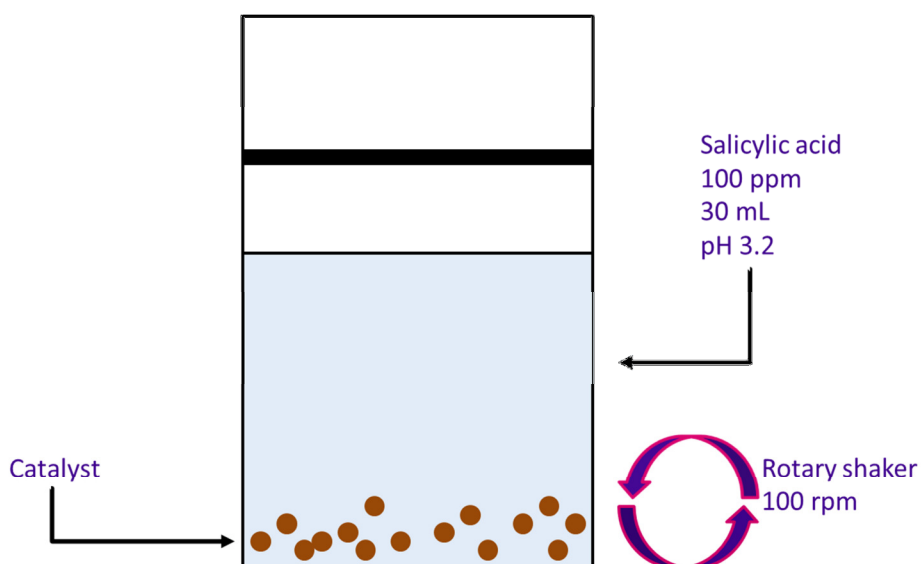
S-4000

HITACHI

## 2-3 実験装置

本実験装置図を Fig.2-3.に示す。

サンプル瓶は、硝酸バス(pH=1)にて一昼夜浸し、それを洗浄し乾燥させたものを使用した。



**Fig.2-3. Reactor for the degradation of Salicylic acid.**

## 2-4 実験手順

実験は以下の手順に従い行った。

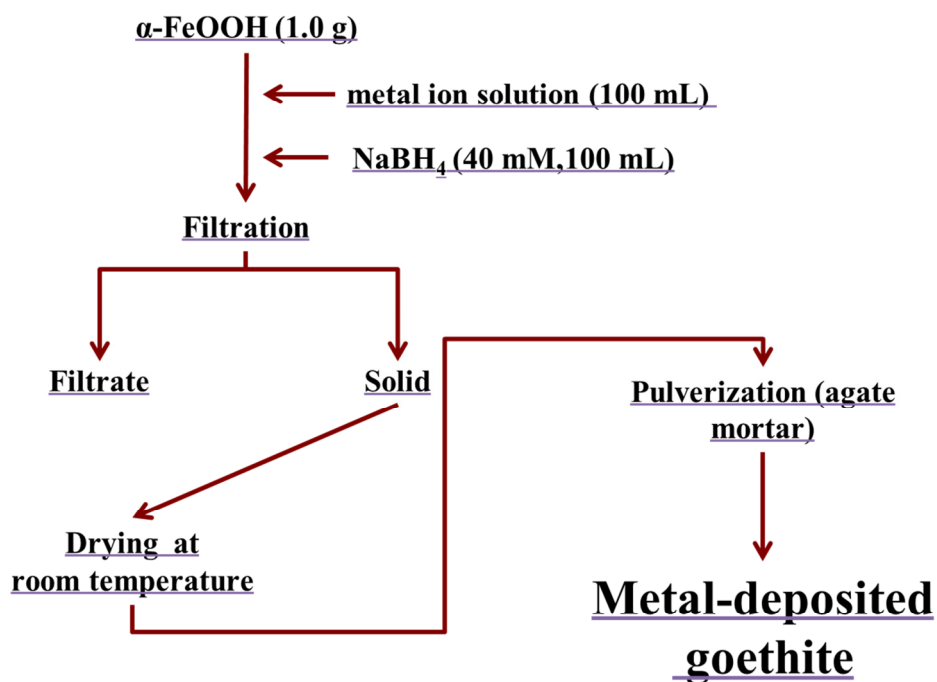
### (I) $\alpha$ -FeOOH(ゲーサイト)の洗浄方法

1.  $\alpha$ -FeOOH(ゲーサイト)300 mg をサンプル瓶に用意した。
2. 1 をエタノールで満たし、超音波洗浄機により 15 分間超音波照射した後、水で洗浄した。
3. 水で洗浄後、2 と同様にアセトンを用いて 15 分超音波照射処理を行った。
4. 0.1 N HNO<sub>3</sub> 溶液中で 10 時間浸漬処理または、2 と同様に 15 分間超音波照射処理を行い、水で十分に洗浄した。
5. 室温にて、一昼夜乾燥した。

### (II) 金属担持 FeOOH(ゲーサイト)の作製方法

1. 各種金属イオン水溶液 100mL に  $\alpha$ -FeOOH(ゲーサイト)1 g を混入した。
2. 攪拌しながら水素化ホウ素ナトリウム(40 mM)100 mL を滴下した。
3. 混合溶液を吸引ろ過し、得られた固体を室温で乾燥した。
4. その後、60 分間メノウ乳鉢、乳棒で粉碎した。

Scheme.2-4 に、作製過程のフローチャートを示す。



**Scheme.2-4. Preparation of metal-deposited  $\alpha$ -FeOOH**

### (Ⅲ) サリチル酸の分解・除去方法

1. 100 ppm サリチル酸 30 mL をサンプル瓶に入れ、 $\alpha$ -FeOOH(ゲーサイト)を加えた。
2. ロータリーシェイカーにて 30 分間攪拌した後、過酸化水素を滴下した。
3. 数分反応させた後、メタノールを滴下し反応を停止した。
4. フィルターろ過を行い、ろ過した溶液を高速液体クロマトグラフィー(298 nm)にてサリチル酸濃度を測定した<sup>[6]</sup>。



#### (IV) TOC 測定方法

1. 分解・除去反応後の溶液を 0.45  $\mu\text{m}$  メンブランフィルターでろ過して、触媒を取り除いた。
2. そこから 1 mL 取り出し、2 M 塩酸を 4  $\mu\text{L}$  滴下し pH を酸性にした。
3. スパージガス( $\text{O}_2+\text{N}_2$ )を 10 分間通気し、試料溶液中の無機体炭素を取り除いた。
4. その後、TOC 計により測定した。

#### (V) 液-液抽出法

1. 分解・除去反応後の溶液を 0.45  $\mu\text{m}$  メンブランフィルターでろ過して、触媒を取り除いた。
2. 試料溶液にジクロロメタン 3 mL を添加し、パスツールピペットによりジクロロメタンを抽出した。
3. 2.を 3 回繰り返した。
4. 9 mL のジクロロメタンをアルゴンガス気流下により、蒸発乾固した。
5. 乾固した溶液にトリメチルシリル化剤 100  $\mu\text{L}$  を加え、アルゴンガス気流下 50°C で 30 分間反応させ、再び蒸発乾固した。
6. n-ヘキサン 10  $\mu\text{L}$  で再溶解し、GC-MS により分析した。

(VI) 固相抽出方法<sup>[14]</sup>

1. 分解・除去反応後の溶液を 0.45  $\mu\text{m}$  メンブランフィルターでろ過して、触媒を取り除いた。
2. エムボアディスク C18 固相カートリッジをジクロロメタン 10 mL で洗浄した。
3. メタノール 10 mL 及び水 10 mL でコンディショニングを行い、試料を通水し、反応中間体を固相ディスクに捕集した。
4. 純水 10 mL で洗浄した後、約 30 分程度吸引を続けて固相ディスクを乾燥した。
5. ジクロロメタン 5 mL で溶出し、これを 4 回繰り返した。
6. アルゴンガス気流下により、蒸発乾固した。
7. 乾固した溶液にトリメチルシリル化剤 100  $\mu\text{L}$  を加え、アルゴンガス気流下 50°C で 30 分間反応させ、再び蒸発乾固した。
8. n-ヘキサン 10  $\mu\text{L}$  で再溶解し、GC-MS により分析した。

## 第3章 結果と考察

### 3-1 $\alpha$ -FeOOH／過酸化水素系によるサリチル酸の分解・除去

#### 3-1-1 $\alpha$ -FeOOH 表面からの溶出イオンの測定

水 30mL に、第2章4節(I)の手順にて超音波処理を行った  $\alpha$ -FeOOH 50 mg を入れて、イオンクロマトグラフィーにより溶出イオンを測定した。

実験条件を Table 3-1-1、結果を Fig.3-1-1 に示す。

Table 3-1-1. Experimental conditions.

	Cl <sup>-</sup> (ppm)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (ppm)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ppm)	PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ppm)
$\alpha$ -FeOOH (untreated)	1.0	0.1	0.32	0.12
$\alpha$ -FeOOH (treated with the immersion)	0	0	18.54	0
$\alpha$ -FeOOH (treated with the ultra sound)	0	0	17.38	0

以上の結果より、 $\alpha$ -FeOOH 表面が浄化されたことがわかった。また HNO<sub>3</sub> 処理後の洗浄が不十分だったために NO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンが検出されたと考えられる。

$\alpha$ -FeOOH に洗浄処理を施した理由は、今回実験に用いた  $\alpha$ -FeOOH の表面を洗浄し、 $\alpha$ -FeOOH に付着している汚れを落とすことにより、分解・除去効率の向上が上がると考えたためである。

### 3-1-2 $\alpha$ -FeOOH の触媒量の影響

$\alpha$ -FeOOH 量を(0 , 10 , 30 , 50 , 100 , 150 , 300mg)変化させて、実験を行った。 $\alpha$ -FeOOH を加えてから 30 分間ロータリーシェイカーで攪拌した後、過酸化水素を加えて 4 時間反応させた。メタノールで反応を停止し、高速液体クロマトグラフィーにより測定した。

また、同様の条件において、過酸化水素を加えずに 4 時間ロータリーシェイカーで攪拌し、吸着実験を行った。

実験条件を Table 3-1-2、結果を Fig.3-1-2 に示す。

Table 3-1-2. Experimental conditions

Salicylic acid	: 100 ppm
Sample volume	: 30 mL
FeOOH	: 0 – 300 mg
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: 10 mM
pH	: 3.4
Treatment time	: 4.0 h

本研究から、過酸化水素を加える場合と加えない場合において、過酸化水素を加えた場合にサリチル酸の分解・除去率が向上することがわかった。過酸化水素の添加により、溶液中で **Fenton** 反応が起こっていると考えられる。

また、過酸化水素を加えていない場合において、 $\alpha$ -**FeOOH** の量を増やすと、分解・除去率が向上することがわかった。これは、前述で述べたように **Fenton** 反応によって生成したヒドロキシラジカルによるものではなく、ゲーサイト表面上にサリチル酸が吸着しているためであると考えられる。故に、触媒の量を増やせば増やすほど、サリチル酸が吸着する量が増えるので分解・除去率は増加すると予測できる。しかしながら、本研究では、**Fenton** 反応を用いることでより効率的で、より安価な分解・除去率を目指しているので、この過酸化水素を加えない方法での研究は進めないこととした。

一方、過酸化水素を添加した場合において、触媒量 100 mg 以上では大きな変化が見られなかった。これは、溶液中に存在する過酸化水素と  $\alpha$ -**FeOOH** の反応が進み、溶液中に過酸化水素が存在しなくなったことが要因であると考えられる。

以上より、本研究では触媒の最適添加量を 100 mg として、研究を進めることとした。

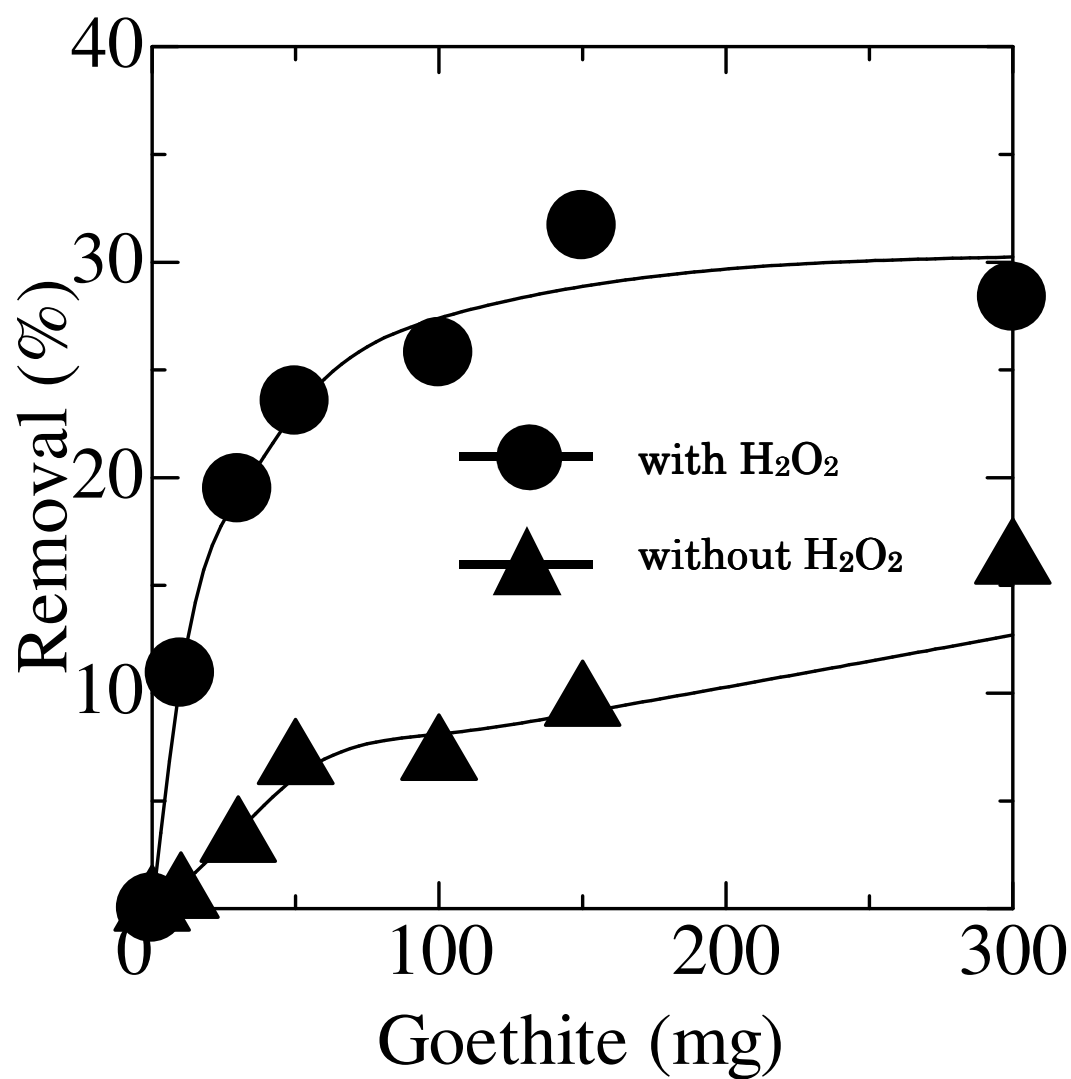


Fig.3-1-2. Effect of the amount of goethite on the removal of salicylic acid.

### 3-1-3 過酸化水素濃度の影響

過酸化水素濃度を(0 , 10 , 50 , 100 , 200 mM)変化させて、実験を行った。

$\alpha$ -FeOOH を加えてから 30 分間ロータリーシェイカーで攪拌した後、過酸化水素を加えて 4 時間反応させた。メタノールで反応を停止し、高速液体クロマトグラフィーにより測定した。

実験条件を Table 3-1-3、結果を Fig.3-1-3 に示す。

本研究により、過酸化水素濃度の増加に伴い、分解・除去率も増加することがわかった。これは、過酸化水素が増加することによって、Fenton 反応で生成されるヒドロキシラジカルも増加したためであると考えられる。しかしながら、100 mM 以上からは、大きな変化も見られなかったため、最適な添加量を 100 mM として以降の実験を進めることとした。

Table 3-1-3. Experimental conditions

Salicylic acid	: 100 ppm
Sample volume	: 30 mL
$\alpha$ -FeOOH	: 100 mg
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: 0 – 200 mM
pH	: 3.3
Treatment time	: 4.0 h

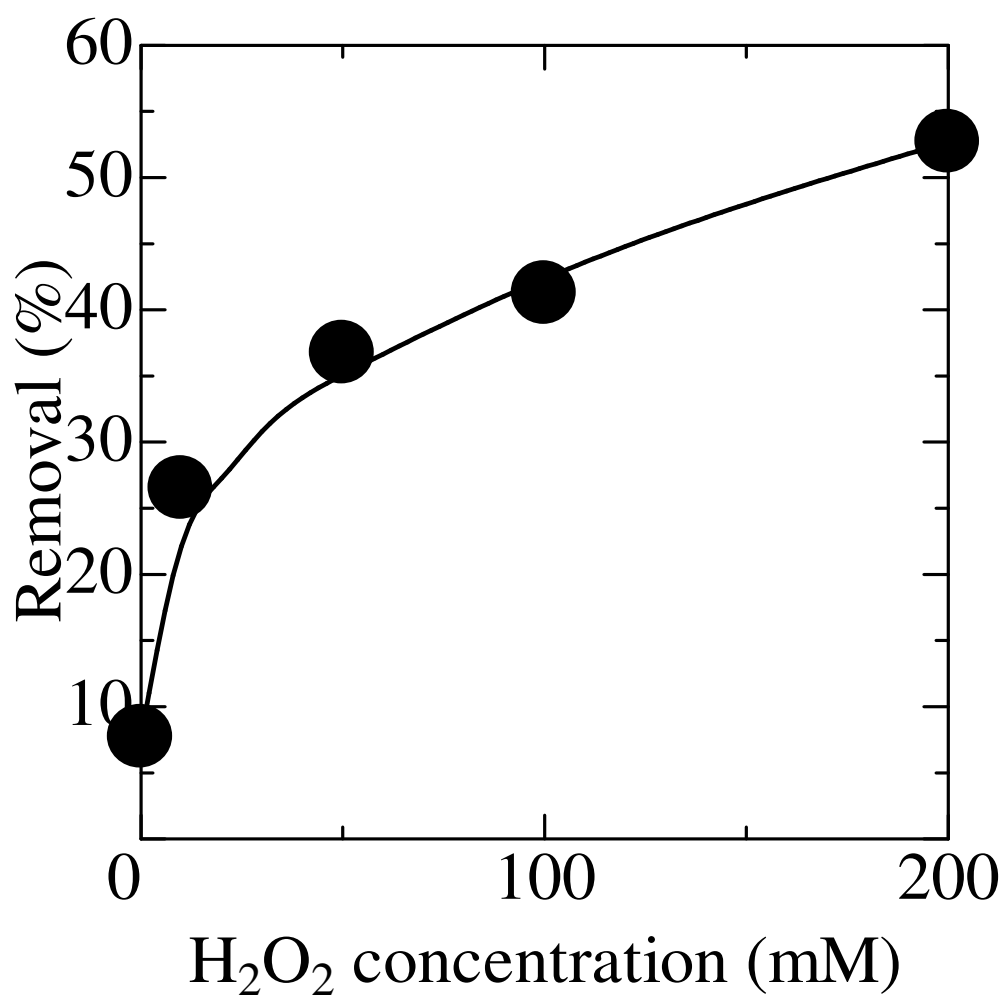


Fig.3-1-3. Effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration on the removal of salicylic acid.



### 3-1-4 分解・除去反応における初期 pH の影響

HNO<sub>3</sub> と NaOH を用いてサリチル酸水溶液の pH を 2～8 に調整し、実験を行った。ゲーサイトを加えてから 30 分間ロータリーシェイカーで攪拌した後、過酸化水素を加えて 4 時間反応させた。メタノールで反応を停止し、高速液体クロマトグラフィーにより測定した。

実験条件を Table 3-1-4、結果を Fig.3-1-4 に示す。

本研究より pH2 の時に、最も高い分解・除去率を示した。一般的に Fenton 反応の最適 pH は 2～3 と言われている。この結果より、本研究で用いた系にも Fenton 反応が作用していると考えられる。しかしながら、本研究では pH 処理を施していない状態である pH3.3 でもある程度の分解・除去率があることから、pH 調整を行うという作業時間短縮のため、以降の実験を pH 調整が未処理の状態で行うこととした。

Table 3-1-4. Experimental conditions

Salicylic acid	: 100 ppm
Sample volume	: 30 mL
$\alpha$ -FeOOH	: 100 mg
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: 100 mM
pH	: 2, 3.3, 4, 6, 8
Treatment time	: 4.0 h

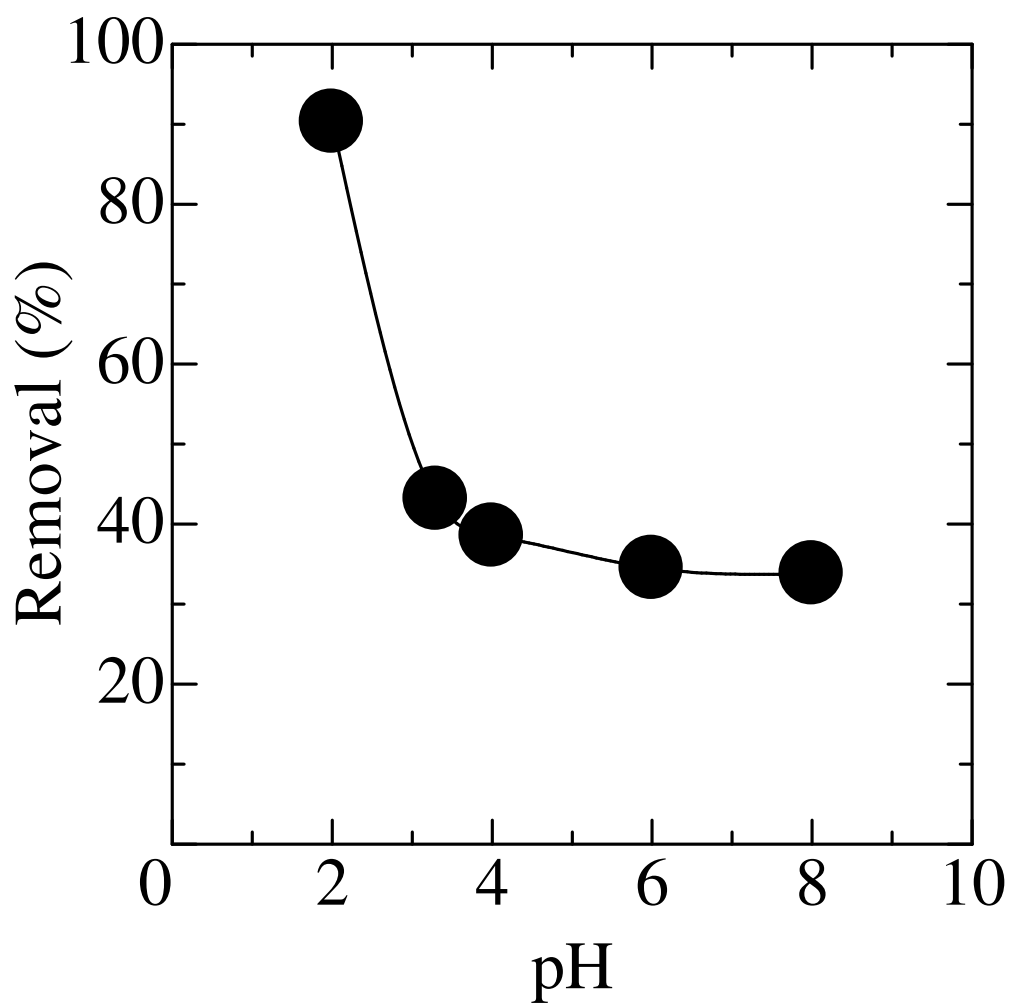


Fig.3-1-4. Effect of initial pH on the removal of salicylic acid.

### 3-1-5 反応時間の影響

$\alpha$ -FeOOH を加えてから 30 分間ロータリーシェイカーで攪拌した後、過酸化水素を加えて反応時間を 0 - 24 h と変化させて、実験を行った。メタノールで反応を停止し、高速液体クロマトグラフィーにより測定した。

実験条件を Table 3-1-5、結果を Fig.3-1-5 に示す。

本研究から、反応時間の増加につれて分解・除去率が増加することがわかった。pH2 の条件下において、8 時間以上反応させた場合の分解・除去率は 100% となった。これは先にも述べたように、Fenton 反応の活性が最も良いのが pH2~3 のときであるためであると考えられる。

一方、pH3 の条件下では 24 時間反応させても、50% 程度の分解・除去率しか得ることができなかった。

両方の条件において、反応開始から 4 時間ほどで急激に分解・除去率が上昇していることが Fig.3-1-5 よりわかる。これは、過酸化水素を滴下することで過酸化水素と  $\alpha$ -FeOOH 表面中から溶出した  $\text{Fe}^{2+}$  とが即座に反応し始めているからであると考えられる。また、一定時間以降では、ほぼ平衡状態に達していることから、溶液中に存在する過酸化水素がほとんどヒドロキシラジカルに変わり、サリチル酸の分解・除去のために消費され、溶液中の過酸化水素が無くなったためであると考えられる。

Table 3-1-5. Experimental conditions

Salicylic acid	: 100 ppm
Sample volume	: 30 mL
$\alpha$ -FeOOH	: 100 mg
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: 100 mM
pH	: 2
Treatment time	: 0 - 24 h

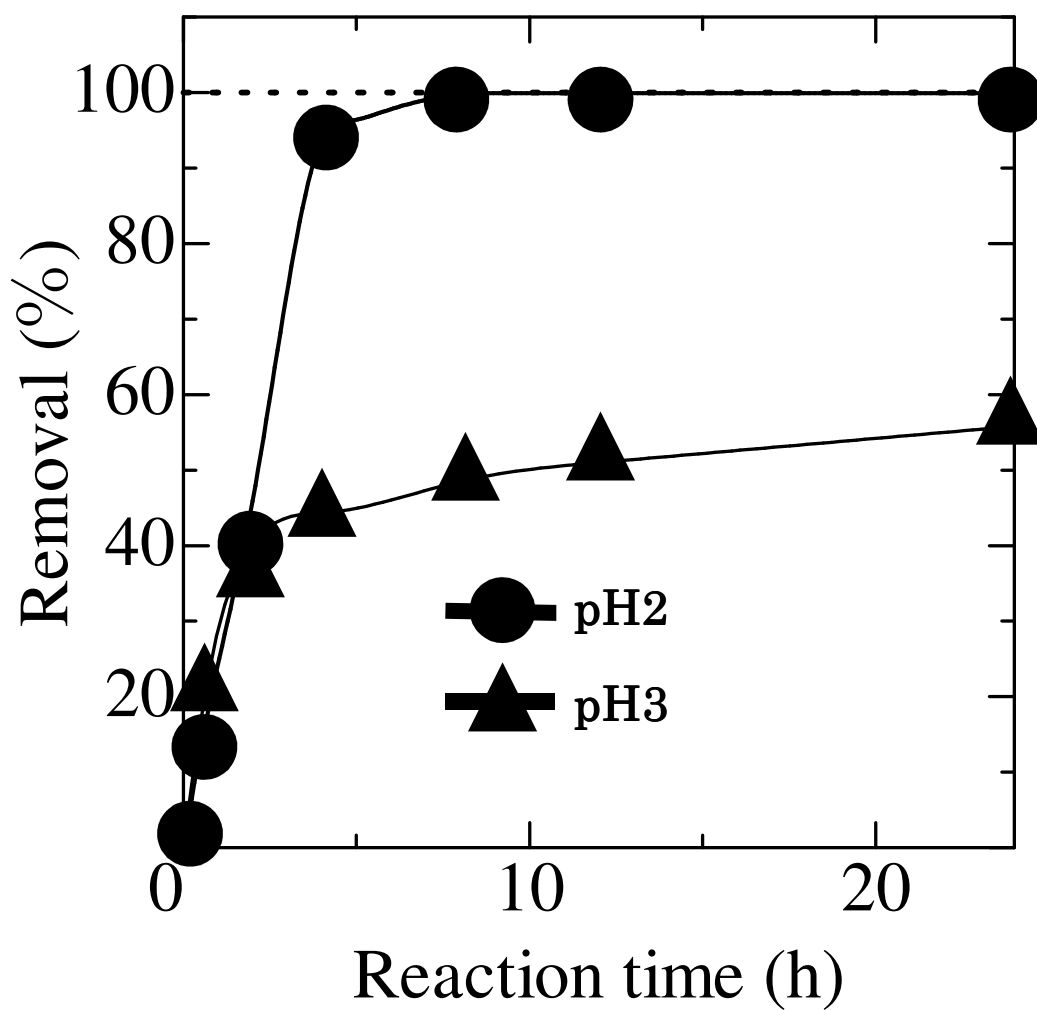


Fig.3-1-5. Effect of reaction time on the removal of salicylic acid.

### 3-1-6 本系における動力学モデル

多くの触媒反応は Langmuir – Hinshelwood モデルに一致することがよく知られており次式(3-1)が得られる。

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (3-1)$$

それぞれ、 $r$  は分解速度(mg/L min)、 $k$  は反応速度定数(mg/L min)、 $K$  は吸着係数(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(3-1))は次のような(式(3-2))に近似でき、 $\ln(C/C_0)$ に対する時間  $t$  の一次式となる。ここで、 $k_{app}$  は一次の反応速度定数である。

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kKt = k_{app}t \quad (3-2)$$

そこで、サリチル酸の分解・除去における  $\ln(C/C_0)$ 対時間  $t$ プロットしたグラフを Fig.3-1-6.に示す。

その結果、擬一次反応速度定数は Fig.3-1-6.の傾きから得られ、 $k_{app} = 9.95 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  となり、半減期は 69.7 分、相関係数  $r^2 = 0.945$  となりプロットした点がほぼ直線を描いていることから、擬 Fenton 反応によるサリチル酸の分解・除去反応が反応時間に対して一次の依存性を有しており、ほぼ擬一次反応であると考えられる。

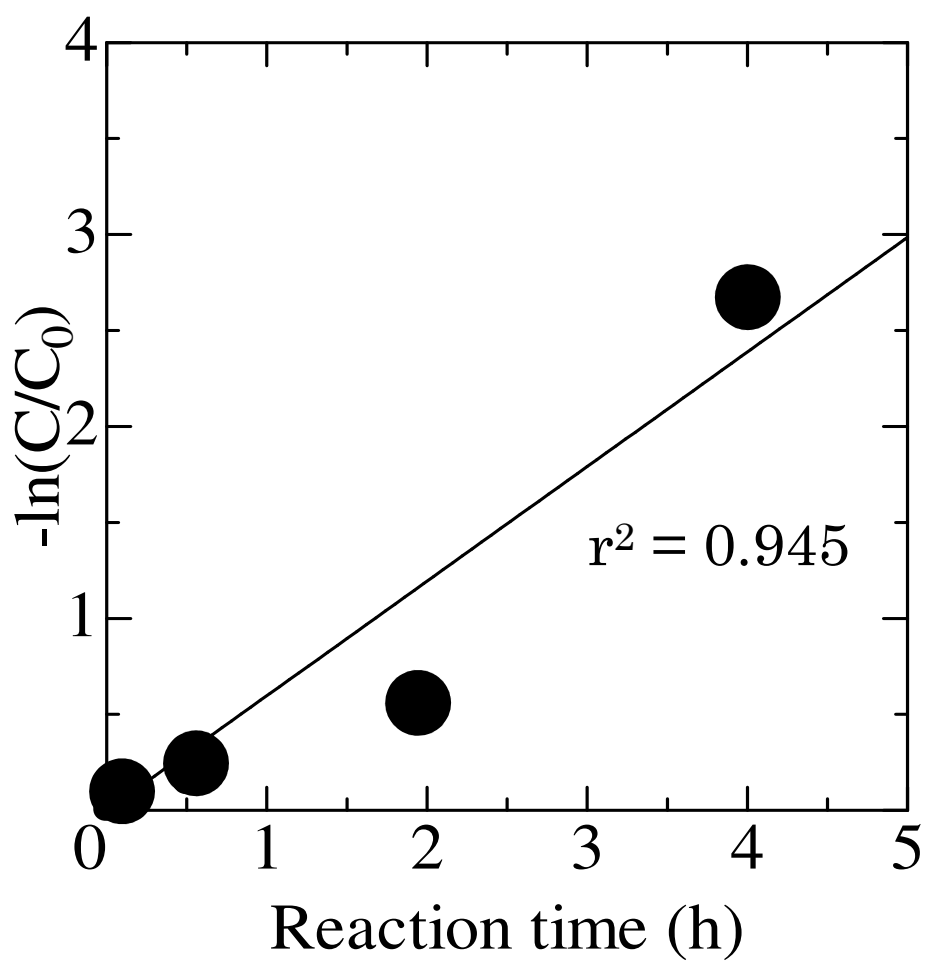


Fig.3-1-6. Pseudo-first-order degradation  
kinetic of salicylic acid.

## 3-2 金属担持 $\alpha$ -FeOOH の物理的特性評価

### 3-2-1 分解・除去率の比較

第2章4節(II)で示した手順に基づき作製した金属担持  $\alpha$ -FeOOH をそれぞれ 50 mg ずつ用意し、サリチル酸 100 ppm(30 mL)に作加えて実験を行った。30 分間ロータリーシェイカーで攪拌した後、過酸化水素を加えて 4 時間反応させた。メタノールで反応を停止し、高速液体クロマトグラフィーにより測定した。

実験条件および、実験結果を Table3-2-1(a)、Table3-2-1(b)にそれぞれ示す。

担持金属を Cu、Ni、Pd を選択した理由を以下に示す。Fenton 反応は、 $\text{Fe}^{2+}$ が過酸化水素により  $\text{Fe}^{3+}$ に酸化され、その時生成したヒドロキシラジカルが有機化合物を攻撃し分解することで進行する反応である。そこで、Fe 以外のイオンを Fenton 反応の中で共存させ、Fe イオンで起こるような酸化反応を生じることが出来れば、より迅速に反応が進行し、短時間で大量のヒドロキシラジカルが生成するのではないかと考えたからである。したがって、複数の価数を持つ金属原子を担持金属として選択し、評価することとした。

### (1)Cu について

当研究室では、過去に Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH が難分解性有機化合物に有効であり、Fenton 反応を促進する効果があることを見出している。故に、担持金属として Cu を選択した。また、Cu は、Cu<sup>+</sup>と Cu<sup>2+</sup>の形態を持つので、Fenton 反応の促進効果が期待できるので、担持金属の一つとして Cu を選択した。さらには、Cu は安価で入手しやすい金属でもあるので、 $\alpha$ -FeOOH のみでの反応よりも分解・除去率が向上すればより効率よく有機汚染物質の浄化が可能になると考えられる。

### (2)Ni について

原子価は、2 価が最も安定であるが 3 価および 4 価の Ni 原子も存在するので、Fenton 反応の促進効果が期待できる。また、第 8 族~第 10 族は最外殻の 4s 電子を 2 つ持ち、同一周期元素の化学的性質が類似しているので、Ni は鉄族元素と呼ばれている。故に、Fe 原子で反応が進行する Fenton 反応においても、効率が上がることが予測できるので Ni を担持金属として選択した。

### (3)Pd について

Pd に関しても、2 価、3 価および 4 価の価数を持っているので、Cu、Ni と同様に Fenton 反応の促進効果が期待できる。また、Pd は白金族元素とも呼ばれ Pt と化学的性質が類似している。また、TiO<sub>2</sub>(酸化チタン)光触媒を利用した有機化合物分解において、TiO<sub>2</sub>(酸化チタン)光触媒に Pt を担持することで、光触媒の活性が向上することが当研究室の研究にて見出されている。したがって、Pd を  $\alpha$ -FeOOH に担持する金属として選択した。



Table3-2-1(a). Experimental conditions

---

Salicylic acid	: 100 ppm
Sample volume	: 30 mL
Metal deposited $\alpha$ -FeOOH	: 50 mg
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: 100 mM
pH	: 3.2
Treatment time	: 4 h

---

Table3-2-1(b). Effect of metal deposition on the removal  
of salicylic acid with  $\alpha$ -FeOOH.

Metal deposited	Removal of salicylic acid (%)
Without ( $\alpha$ -FeOOH)	43.7
Nickel	29.3
Palladium	37.0
Copper	99.4

Goethite: 50 mg, treatment time: 4 hours.

### 3-2-2 窒素吸脱着等温線

Table3-2-1(b)の結果を解析するために、各種金属担持  $\alpha$ -FeOOH の物理的特性を評価した。

作製した各種金属担持  $\alpha$ -FeOOH の窒素吸脱着等温線を、Fig.3-2-2(a),(b),(c),(d)に示す。(a)に非担持,(b)に Ni,(c)に Pd,(d)に Cu をそれぞれ示す。

Pd を担持させた場合を除いて、典型的な H2 型のヒステリシスを描いていることからそれぞれメソポア(2~50 nm の細孔)の存在の可能性を示している。Pd 担持  $\alpha$ -FeOOH に関して、H4 型に近い曲線を描いているので、マイクロポアの存在が示唆される。

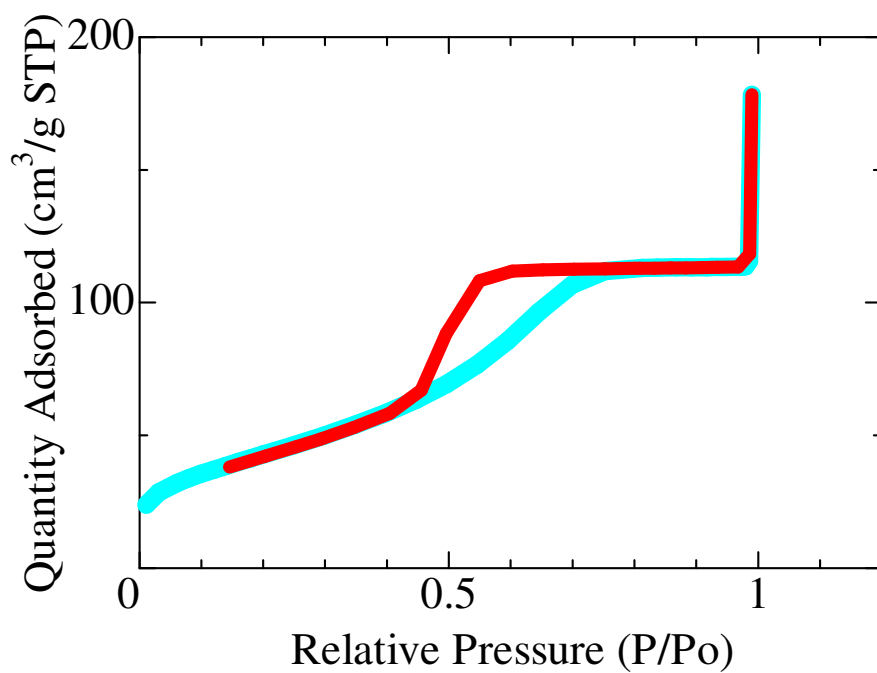


Fig.3-2-2(a). Nitrogen adsorption-desorption isotherms for **bare-goethite**.

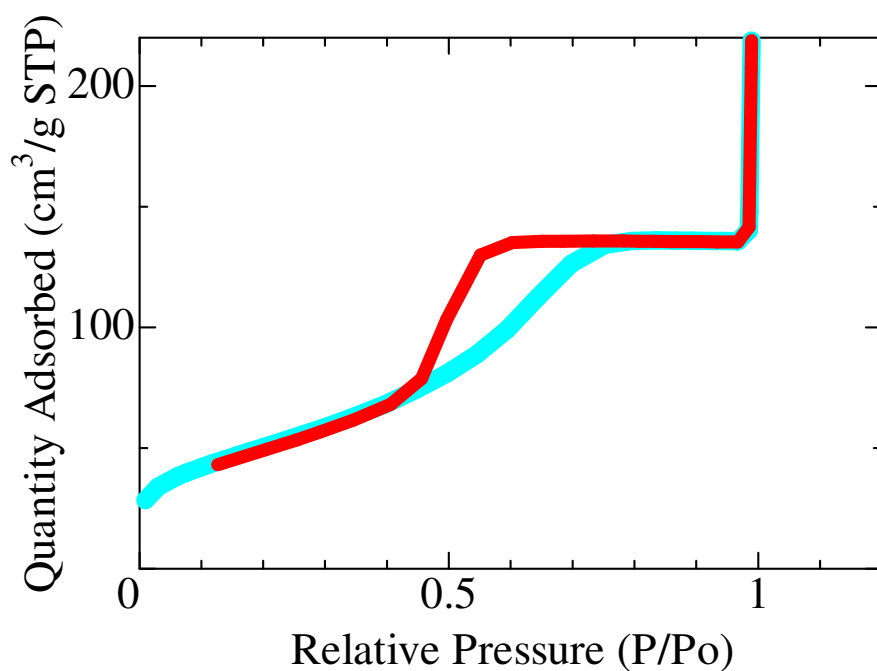


Fig.3-2-2(b). Nitrogen adsorption-desorption isotherms for **Ni-deposited goethite**.

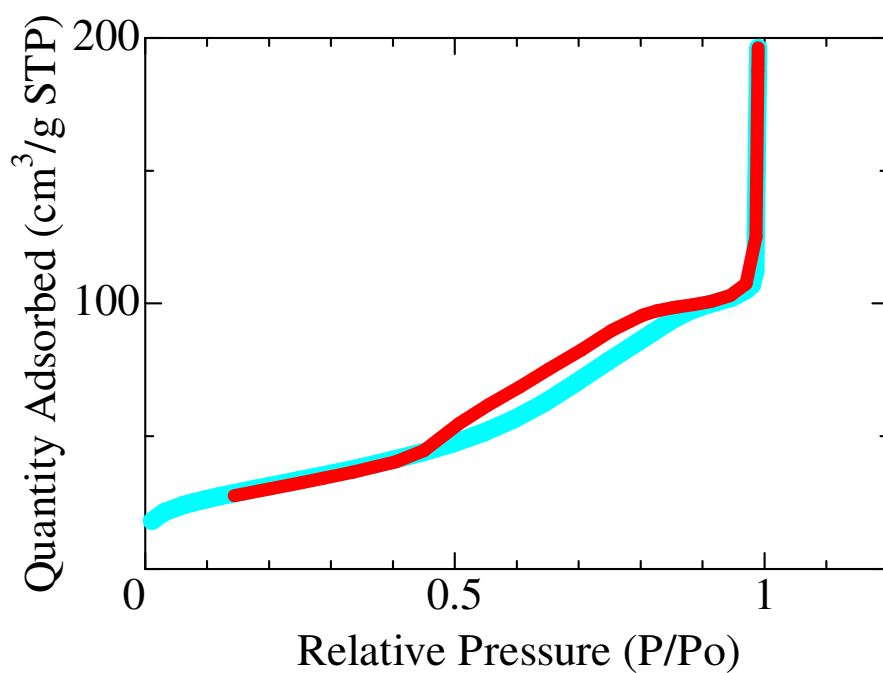


Fig.3-2-2(c). Nitrogen adsorption-desorption isotherms for **Pd-deposited goethite**.

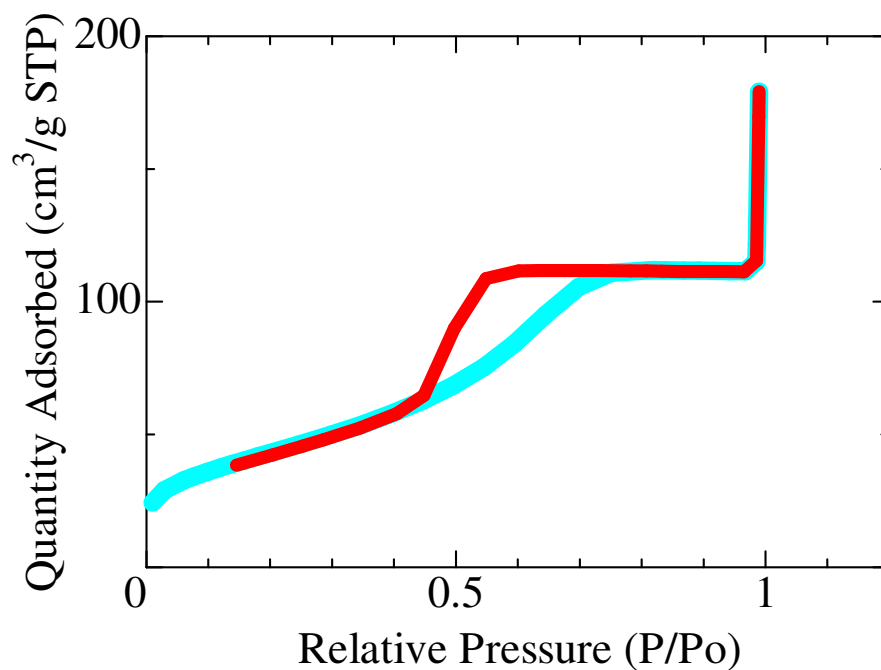


Fig.3-2-2(d). Nitrogen adsorption-desorption isotherms for **Cu-deposited goethite**.

### 3-2-3 細孔容積分布

次に、各種金属担持  $\alpha$ -FeOOH の細孔容積分布を、Fig.3-2-3(a),(b),(c),(d)に示す。(a)に非担持,(b)に Ni,(c)に Pd,(d)に Cu をそれぞれ示す。

Pd 担持  $\alpha$ -FeOOH 場合には、比較的大きなサイズで細孔容積分布があり、Fig.3-2-2(c)の結果と一致している。細孔容積の分布が、Table3-2-1(b)の除去効率の結果に大きく影響しているわけではないことがわかった。

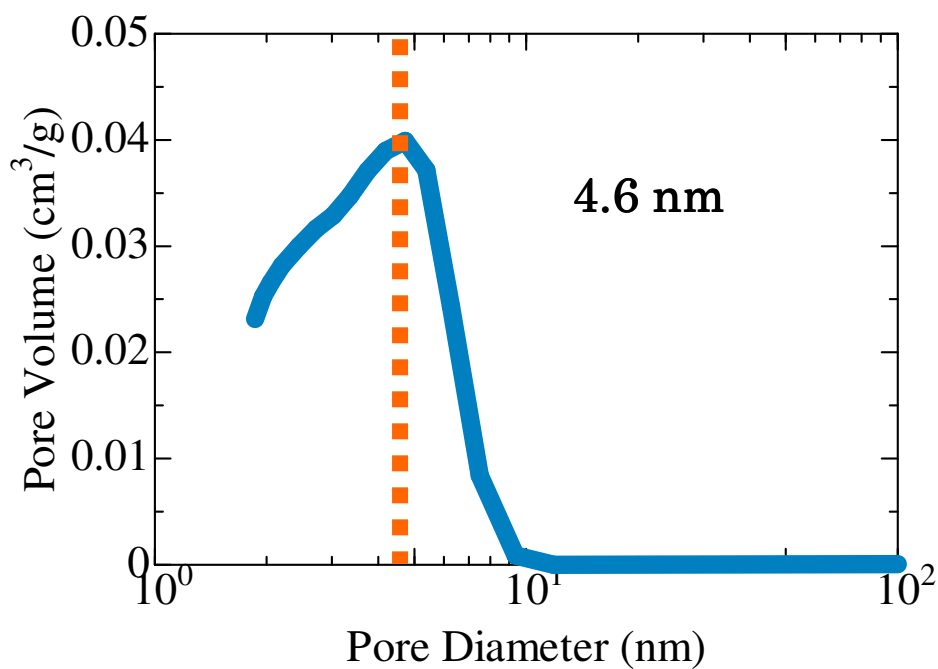


Fig.3-2-3(a). Pore volume distribution of **bare-goethite**.

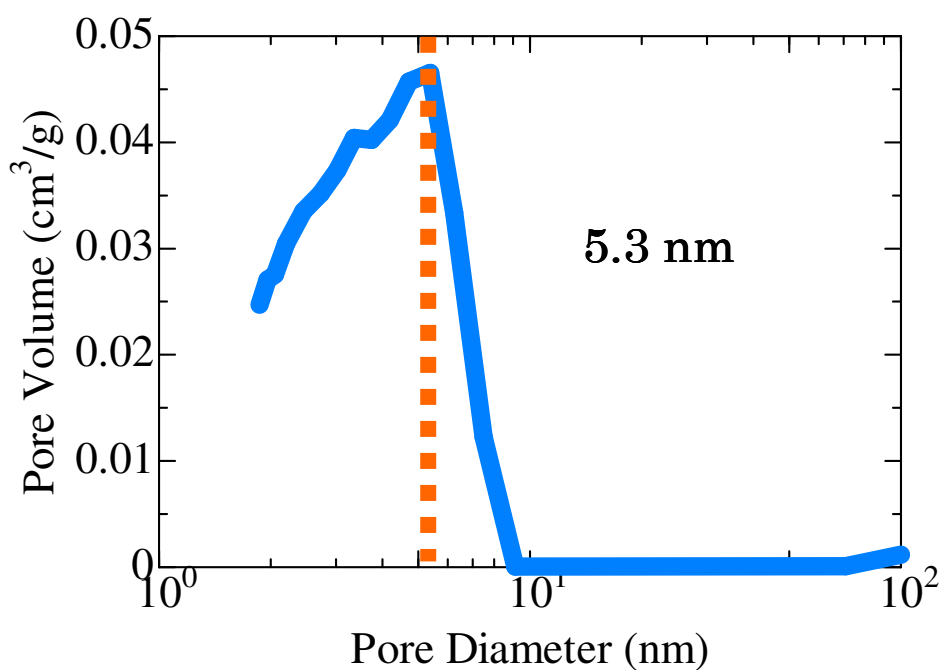


Fig.3-2-3(b). Pore volume distribution of **Ni-deposited goethite**.

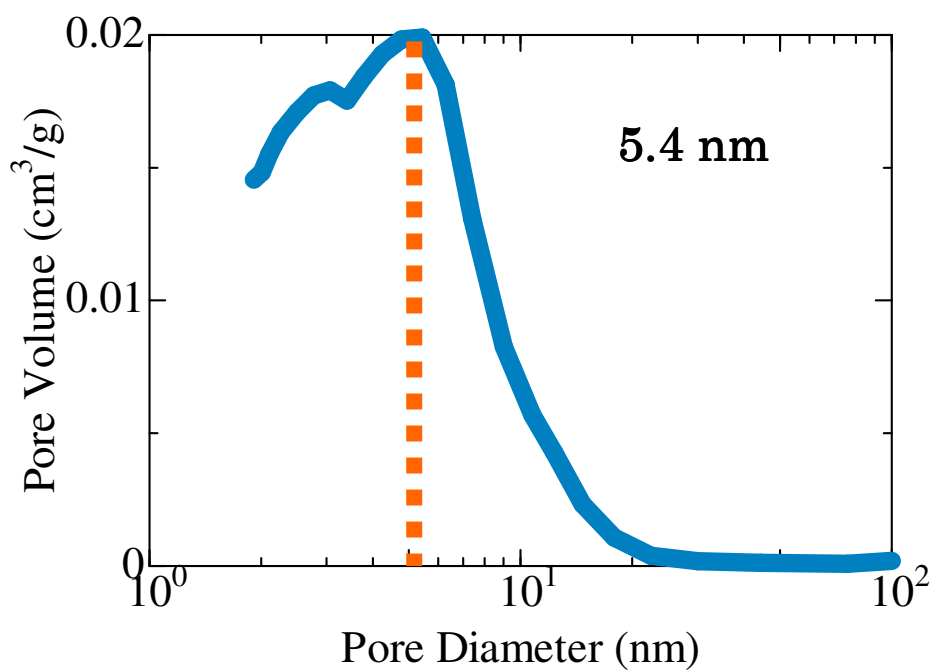


Fig.3-2-3(c). Pore volume distribution of **Pd-deposited goethite**.

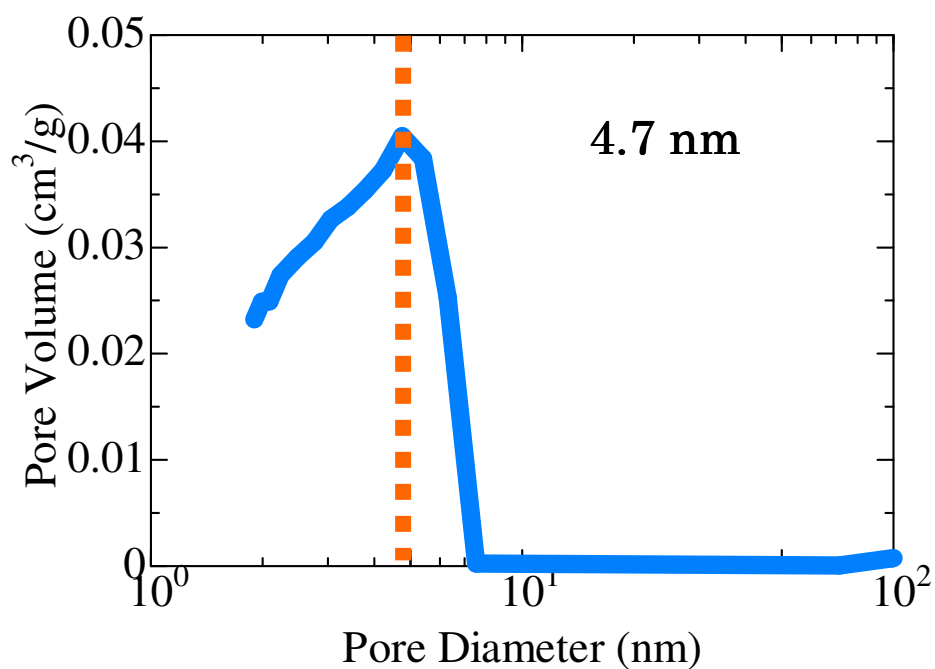


Fig.3-2-3(d). Pore volume distribution of **Cu-deposited goethite**.



#### 3-2-4 BET 表面積測定

触媒反応において、触媒の表面積が反応の活性に影響を及ぼすと考えられている。そこで、窒素吸脱着等温線および細孔容積分布の結果より、各種金属担持  $\alpha$ -FeOOH の BET 表面積測定を算出した。結果を Table3-2-4 に示す。

比表面積、細孔容積、平均細孔径の結果から考えると、表面の状態が分解・除去率に影響しているわけではなく、担持金属によって分解・除去率が異なることがわかった。したがって、Cu は触媒的作用もっていると考えられる。

Table3-2-4. Physical surface properties  
on metal deposited goethite.

Metal deposited	BET Surface Area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Pore Volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Pore Diameter (nm)
( without )	156.6	0.29	6.2
Ni	183.2	0.35	6.5
Pd	113.1	0.31	10.0
Cu	156.6	0.29	6.4

### 3-2-5 XPS 測定

### 3-2-6 XRD 測定

### 3-2-7 SEM 測定

一番触媒性能が活性化した Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH に関して、XPS, XRD, SEM 測定を行い、Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH の表面回析を行った。

#### □XPS

Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH 表面の電子状態を分析するために、XPS を用いた。サリチル酸の分解・除去に用いる前と用いた後の Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH 表面の酸素、鉄、銅について、それぞれの電子状態を分析した。

サリチル酸の分解・除去反応前の Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH 表面に存在する Cu, Fe, O についてそれぞれ Fig.3-2-5(a),(b),(c)、反応後の Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH 表面に存在する Cu, Fe, O についてそれぞれ Fig.3-2-5(d),(e),(f)に示す。また、Fig.3-2-5(g)に反応前、Fig.3-2-5(h)に反応後の Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH における元素マッピングのデータをそれぞれ示す。

反応前と反応後の両方の Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH の表面において、Cu と Fe の元素の確認ができた。故に、本法の作製方法で  $\alpha$ -FeOOH に Cu が担持していることが確認でき、またサリチル酸の分解・除去を行った後においても、Cu は、 $\alpha$ -FeOOH 上に担持したままであることがわかった。

Fig.3-2-5(a)(d)について、932.5 eV のピークは、典型的な  $\text{Cu}_2\text{O}$  のピークを示しており、934 eV のピークは典型的な  $\text{CuO}$  を示している。これは、Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH 表面上で Cu が  $\text{Cu}^+$ もしくは  $\text{Cu}^{2+}$ として存在していること示唆している。また、反応前と反応後と比較すると、 $\text{Cu}_2\text{O}$  のピークは減少し、 $\text{CuO}$  のピークが増加している。これは先に示した擬フェントン反応中で  $\text{Cu}^+$ が  $\text{Cu}^{2+}$ に酸化され式(1-3)が起こっているためであると考えられる。次に Fig.3-2-5(b)(e)について、ともに 711~712 eV にピークが存在している、このピークは典型的な  $\alpha$ -FeOOH のピークを示しており、サリチル酸の分解・除去処理を行う前と後で、 $\alpha$ -FeOOH の構造的な変化をしていないことがわかった。最後に Fig.3-2-5(c)(f)について、これらのピークは、典型的な金属酸化物のピークであることがわかった。

元素マッピングのデータより、 $\alpha$ -FeOOH 上に Cu は局所的に存在しているわけではなく、綺麗に分散して担持していることがわかり、また反応後において Cu は  $\alpha$ -FeOOH に存在したままであった。

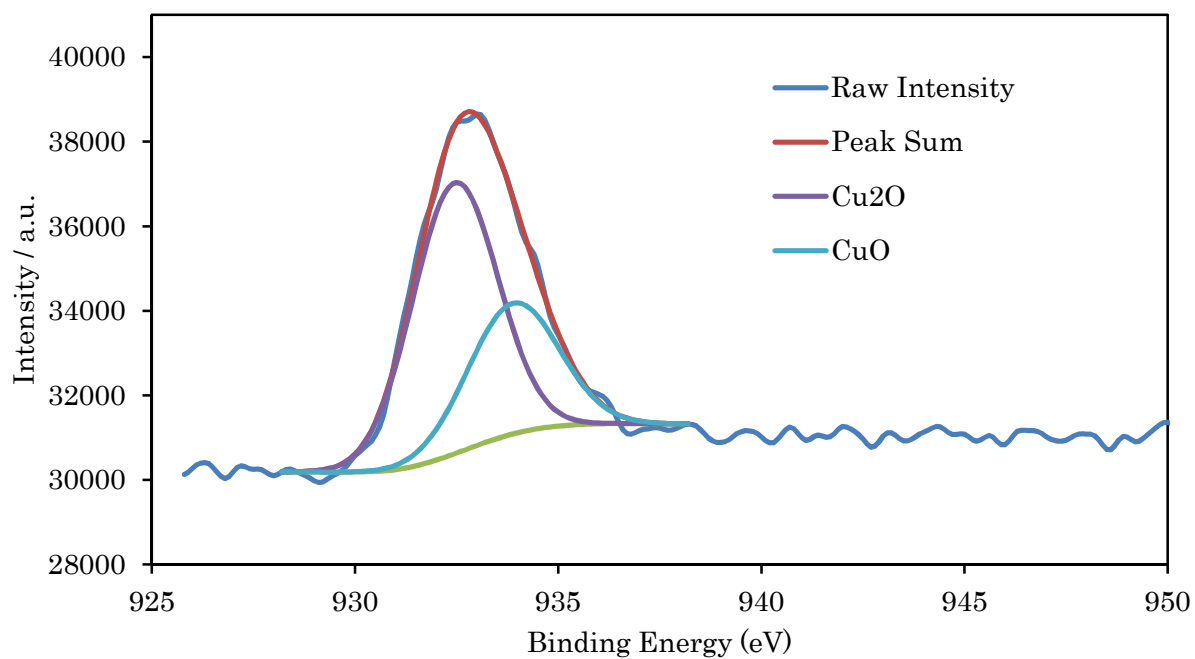


Fig.3-2-5(a). XPS spectrum of Cu 2p<sub>3/2</sub> in Cu-deposited α-FeOOH.

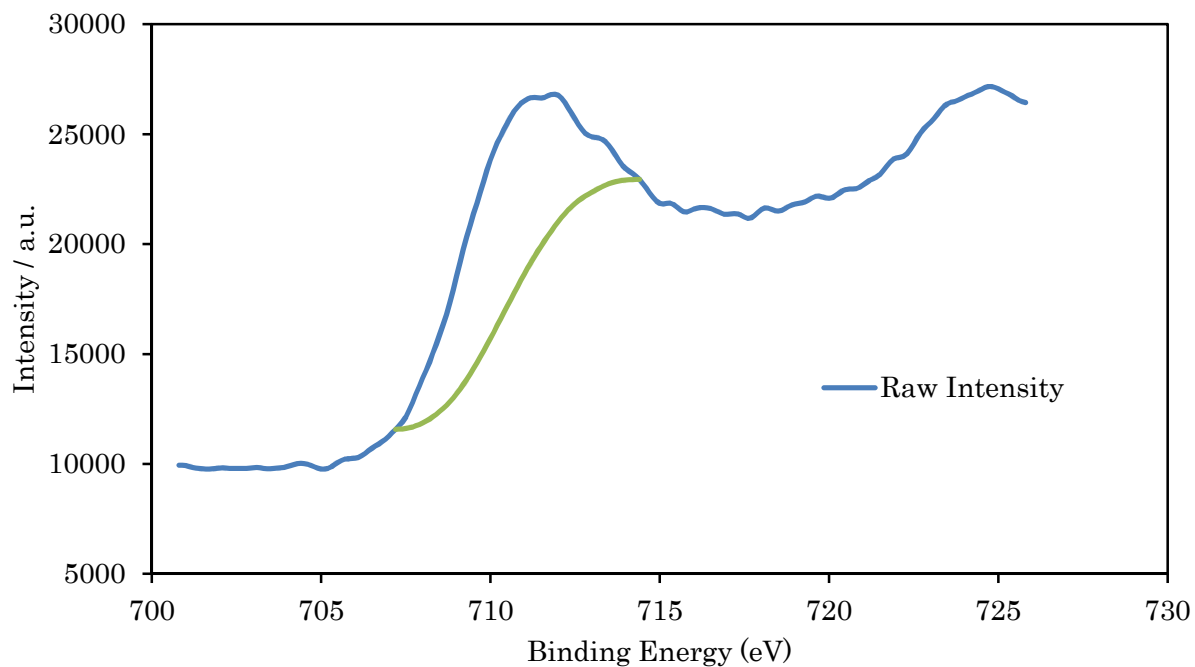


Fig.3-2-5(b). XPS spectrum of Fe 2p<sub>3/2</sub> in Cu-deposited α-FeOOH.

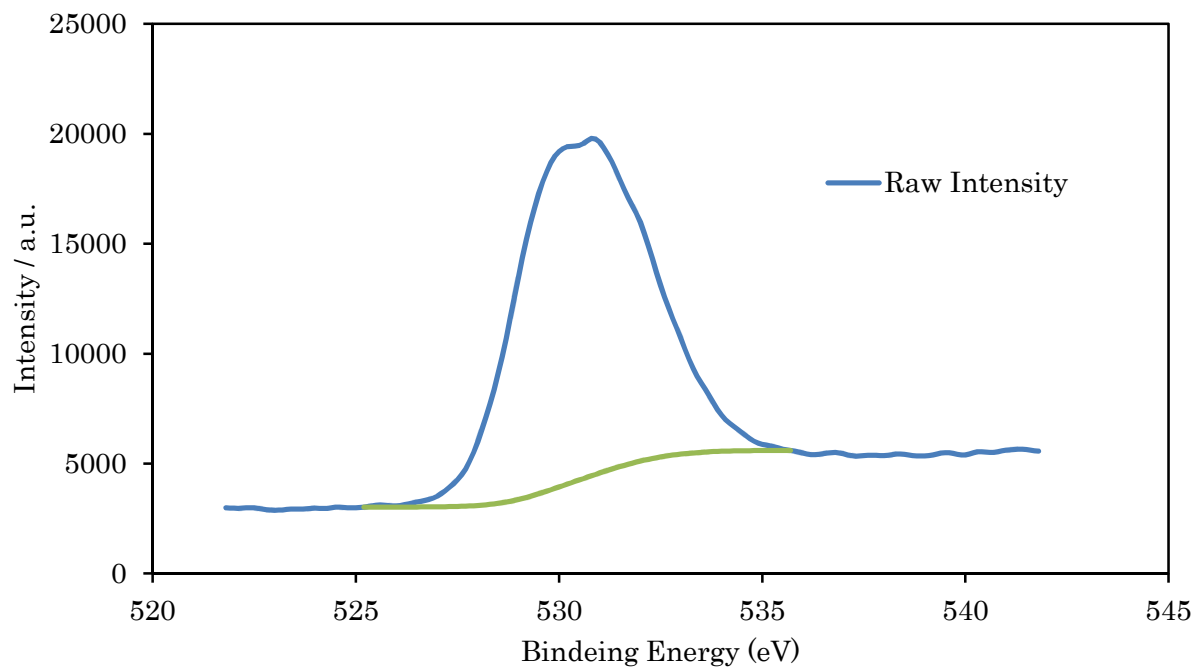


Fig.3-2-5(c). XPS spectrum of O 1s in Cu-deposited  $\alpha$ -FeOOH.

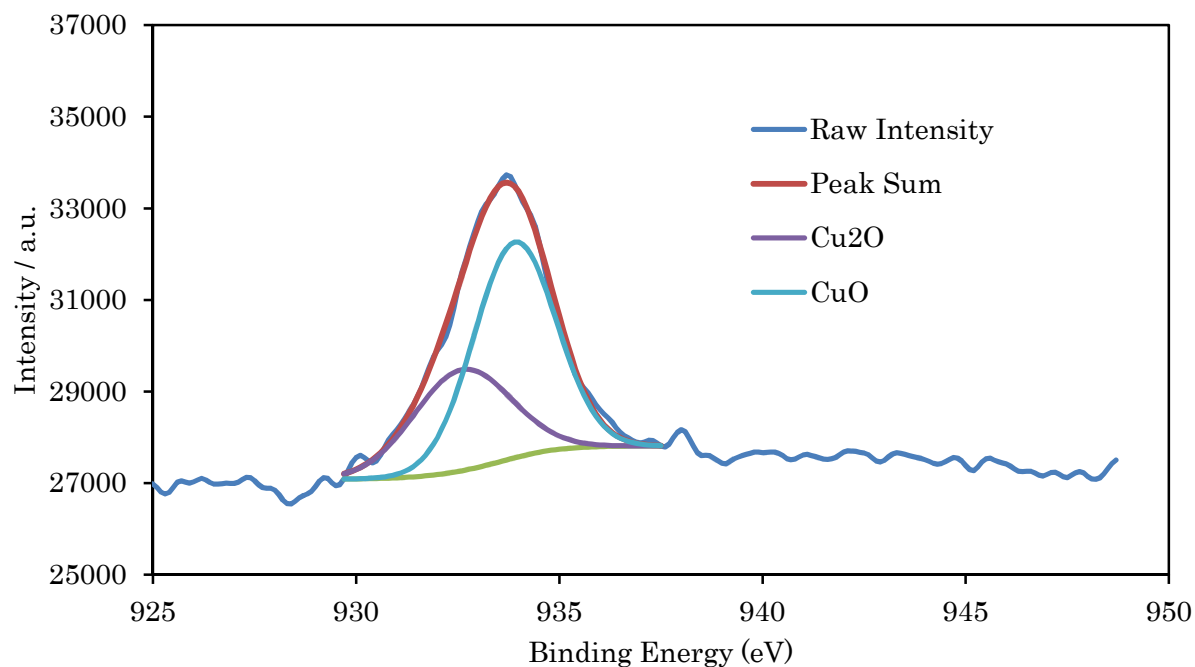


Fig.3-2-5(d). XPS spectrum of Cu  $2p_{3/2}$  in Cu-deposited  $\alpha$ -FeOOH.

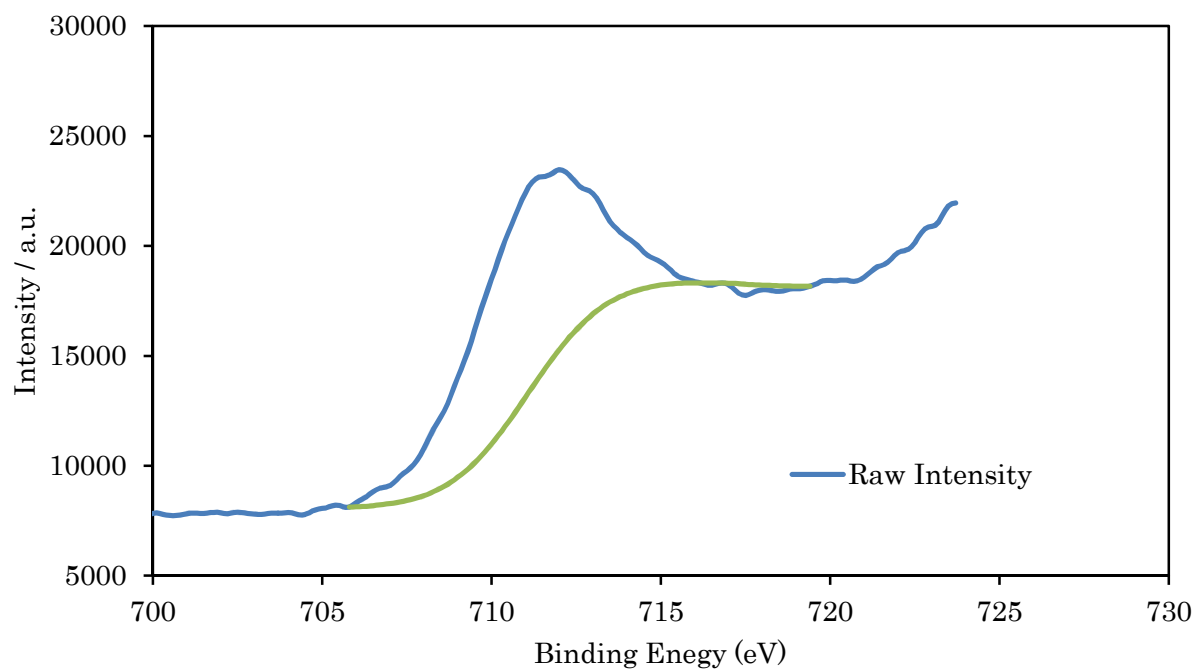


Fig.3-2-5(e). XPS spectrum of Fe 2p<sub>3/2</sub> in Cu-deposited  $\alpha$ -FeOOH.

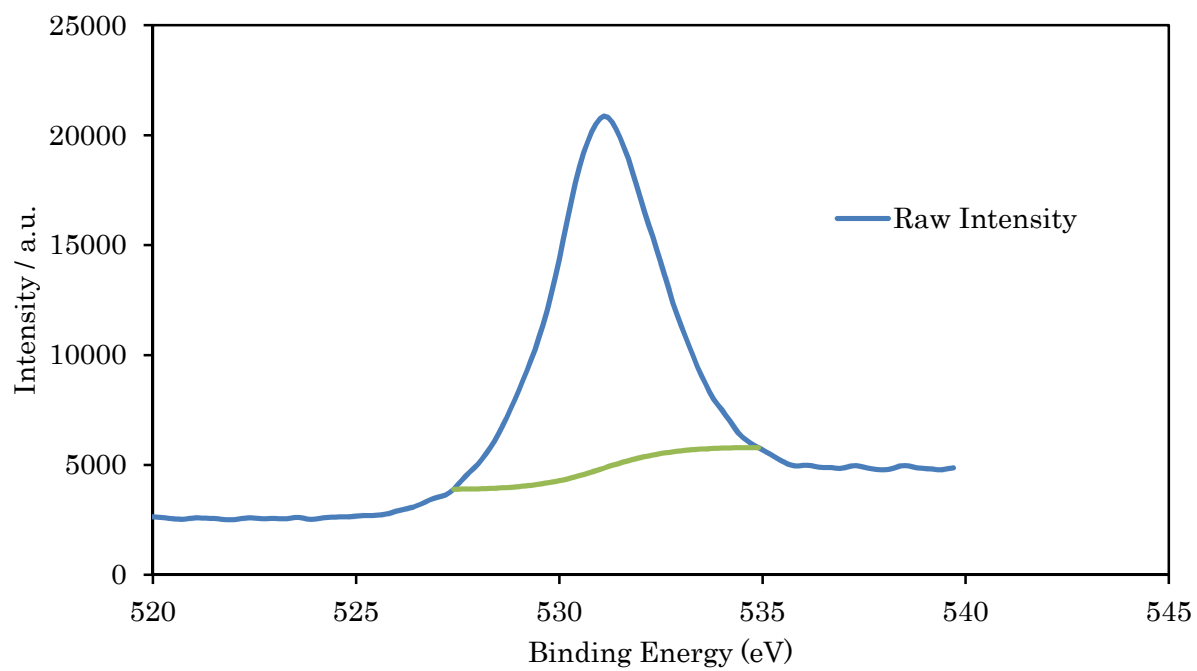


Fig.3-2-5(f). XPS spectrum of O 1s in Cu-deposited  $\alpha$ -FeOOH.

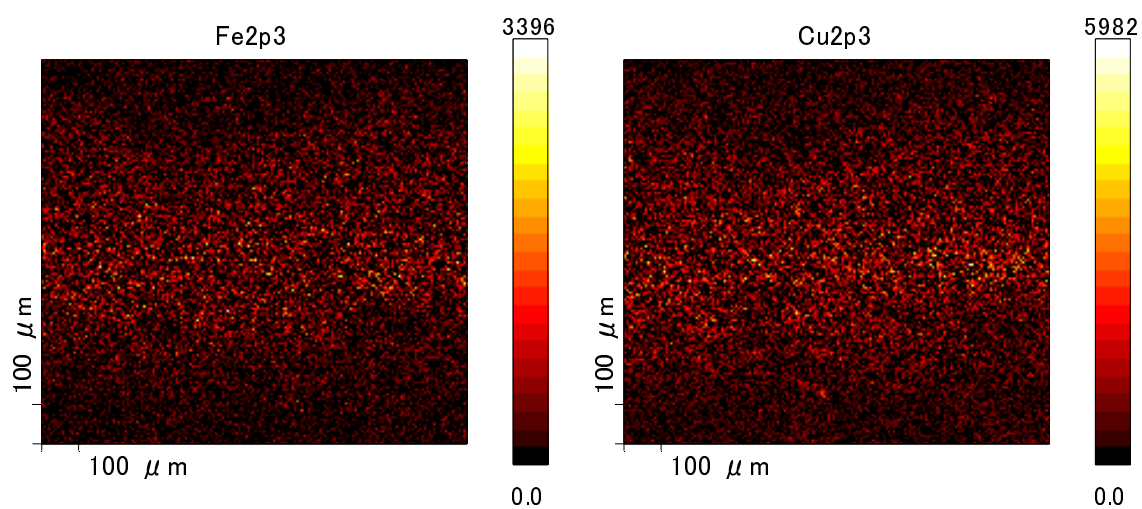


Fig.3-2-5(g). Surface images of Cu-deposited  $\alpha$ -FeOOH using XPS element mapping before reaction.

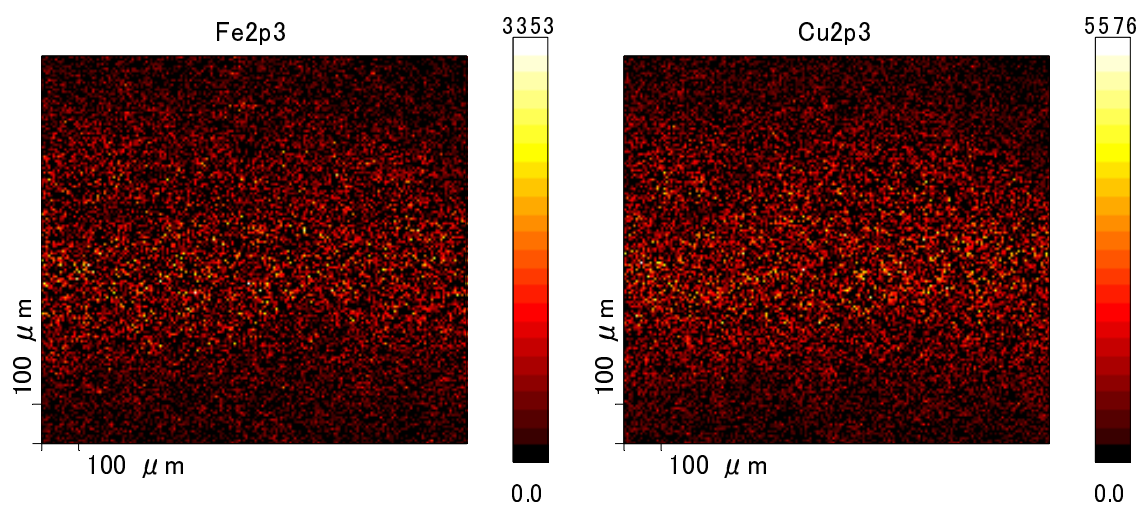


Fig.3-2-5(h). Surface images of Cu-deposited  $\alpha$ -FeOOH using XPS element mapping after reaction.

## □XRD

Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH 中の銅の確認と、基質である  $\alpha$ -FeOOH の結晶構造に変化がないかを調べる為に X 線回折を行った。その結果を Fig.3-2-6 に示す。また用いた Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH は、2-4(Ⅱ)で作製した Cu 担持量 8wt.% の Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH を試料として使用した。

$\alpha$ -FeOOH が  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ヘマタイト)に結晶構造が一部変化していることが確認されたが、 $\alpha$ -FeOOH の結晶構造も多く残っていることが確認できた。また、担持した Cu の濃度が低かったことと、Cu の分散性が良かったため、Cu のピークは確認できなかった。しかし、先に述べた XPS の結果から  $\alpha$ -FeOOH 上に Cu は担持されていると考えられる。

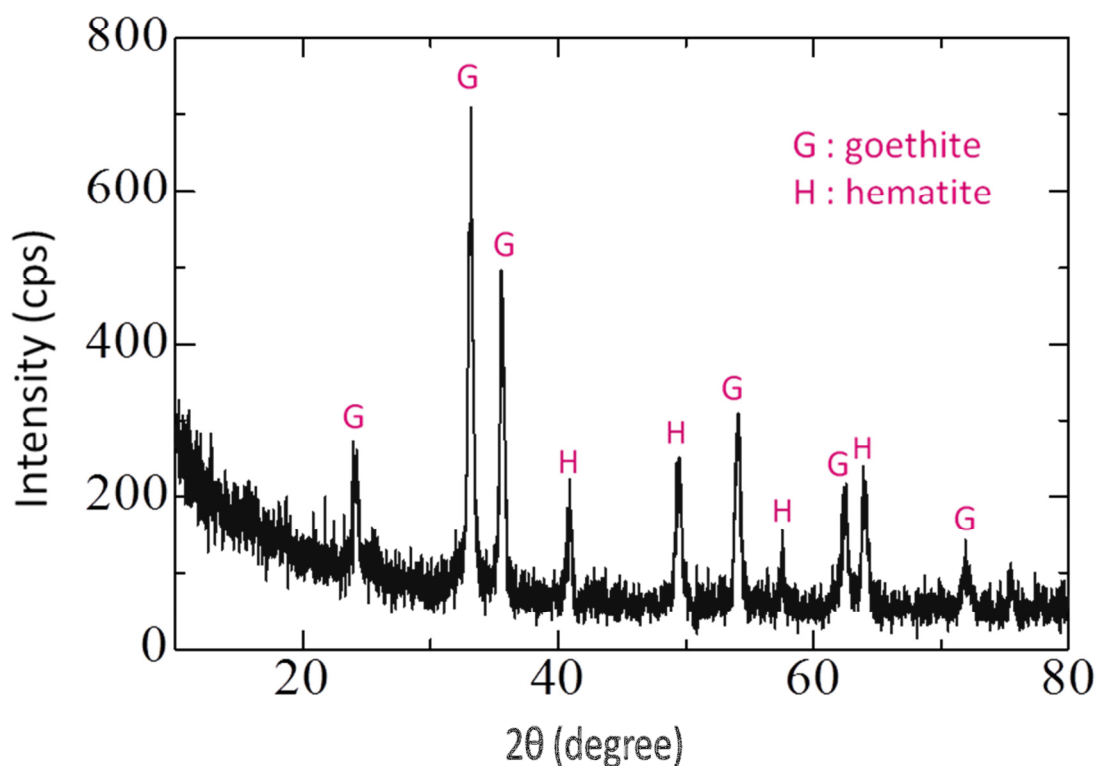


Fig.3-2-6. XRD pattern of Cu-deposited  $\alpha$ -FeOOH.



### 3-2-7 SEM 測定

Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH と  $\alpha$ -FeOOH の粒子の大きさを調べるために、SEM 測定を行った。測定を行った触媒は Cu 担持量が 8 wt.% のものを使用した。

$\alpha$ -FeOOH の測定結果を Fig.3-2-7(a).(b).(c).に示し、Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH の測定結果を Fig.3-2-7(d).(e).(f).を示す。

$\alpha$ -FeOOH と Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH の粒子の大きさに違いは見られなかった。また、粒子同士が凝集していたため正確な大きさを特定することは難しいが、粒子サイズは約 100 nm ~ 5  $\mu$ m 程度の大きさで存在していることが確認できた。

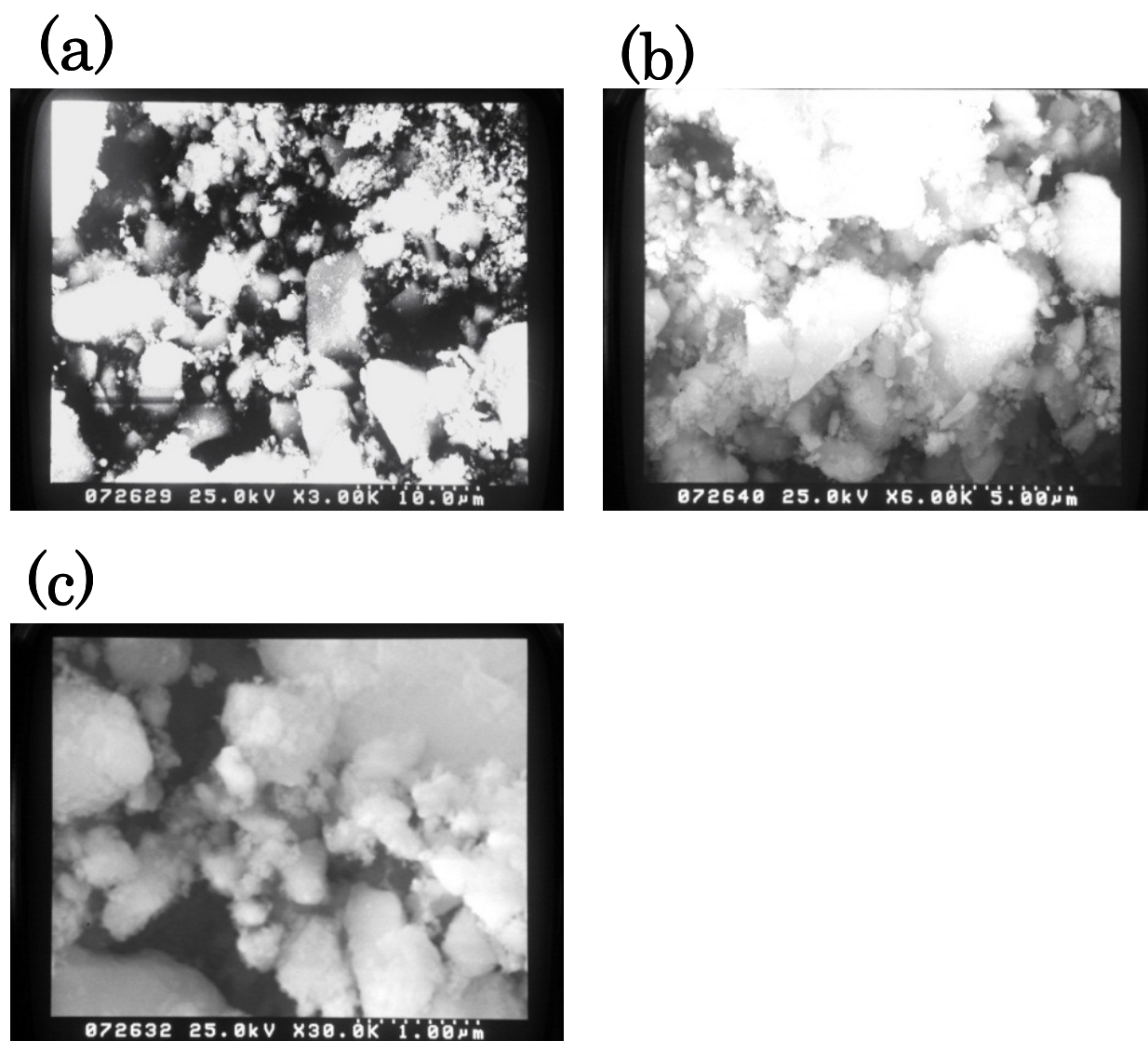
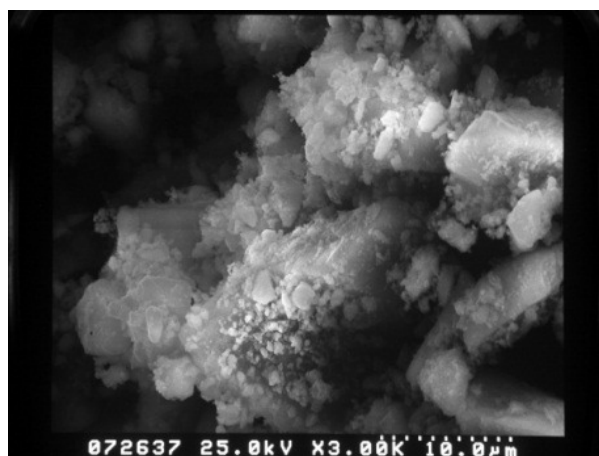


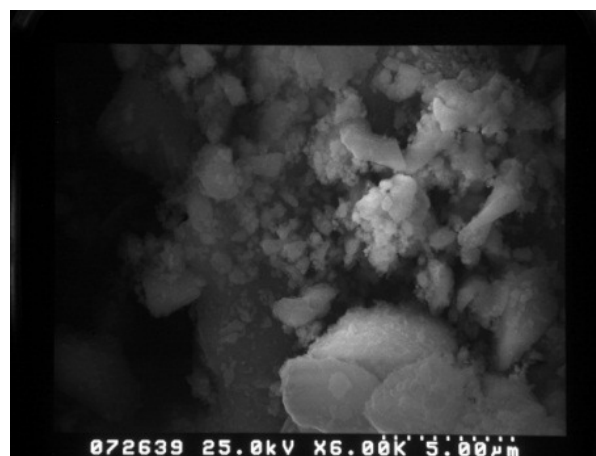
Fig.3-2-7. SEM images of bare-goethite.

(a) : ( $\times 3.0$  K), (b) : ( $\times 6.0$  K), (c) : ( $\times 30.0$  K)

(d)



(e)



(f)

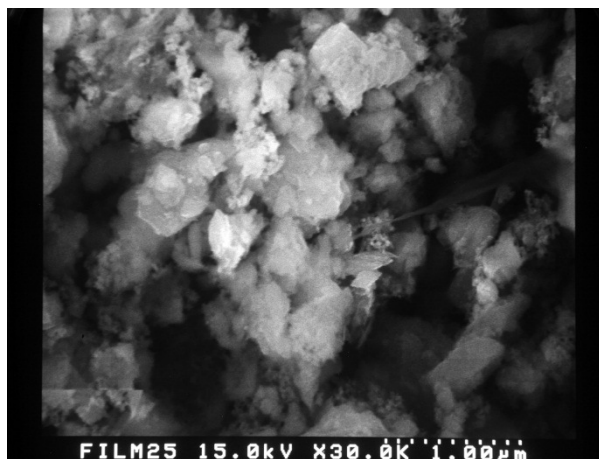


Fig.3-2-7. SEM images of Cu-deposited goethite.

(d) : ( $\times 3.0$  K), (e) : ( $\times 6.0$  K), (f) : ( $\times 30.0$  K)

### 3-3 Cu 担持 $\alpha$ -FeOOH／過酸化水素系による サリチル酸の分解・除去

#### 3-3-1 Cu 担持 $\alpha$ -FeOOH 中の Cu 含有量についての影響

含有量の違いは、Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH の作製時において、金属イオン溶液の濃度を  $1.57 \times 10^{-3} \text{ M} \sim 15.7 \times 10^{-3} \text{ M}$  と変化させることで差をつけた。それにより、 $\alpha$ -FeOOH 1 g 当たりの Cu 担持量が 1 ～ 10 wt.% の Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH を作製した。

実験操作を以下に示す。サリチル酸 100 ppm(30 mL)に作製した各種濃度の Cu 担持ゲルサイト(1-10 wt%)をそれぞれ 50 mg ずつ加えて実験を行った。30 分間ロータリーシェイカーで攪拌した後、過酸化水素を加えて 2 時間反応させた。メタノールで反応を停止し、高速液体クロマトグラフィーによりサリチル酸濃度を測定した。

実験条件を Table 3-3-1、結果を Fig.3-3-1 に示す。

本研究により、Cu の担持量を増やすにつれて分解・除去率は向上することがわかった。3-2-4 で述べたように、Cu の触媒的作用が働き、 $\alpha$ -FeOOH による Fenton 反応との相乗効果により、分解・除去率が向上したと考えられる。

以上の結果より最適な担持量を 8 wt.%として、以降の実験を進めていくこととした。

Table3-3-1. Experimental conditions

Salicylic acid	: 100 ppm
Sample volume	: 30 mL
Cu-deposited $\alpha$ -FeOOH	: 50 mg
	(Cu concentration, 1-10 wt%)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: 100 mM
pH	: 3.2
Treatment time	: 2 h

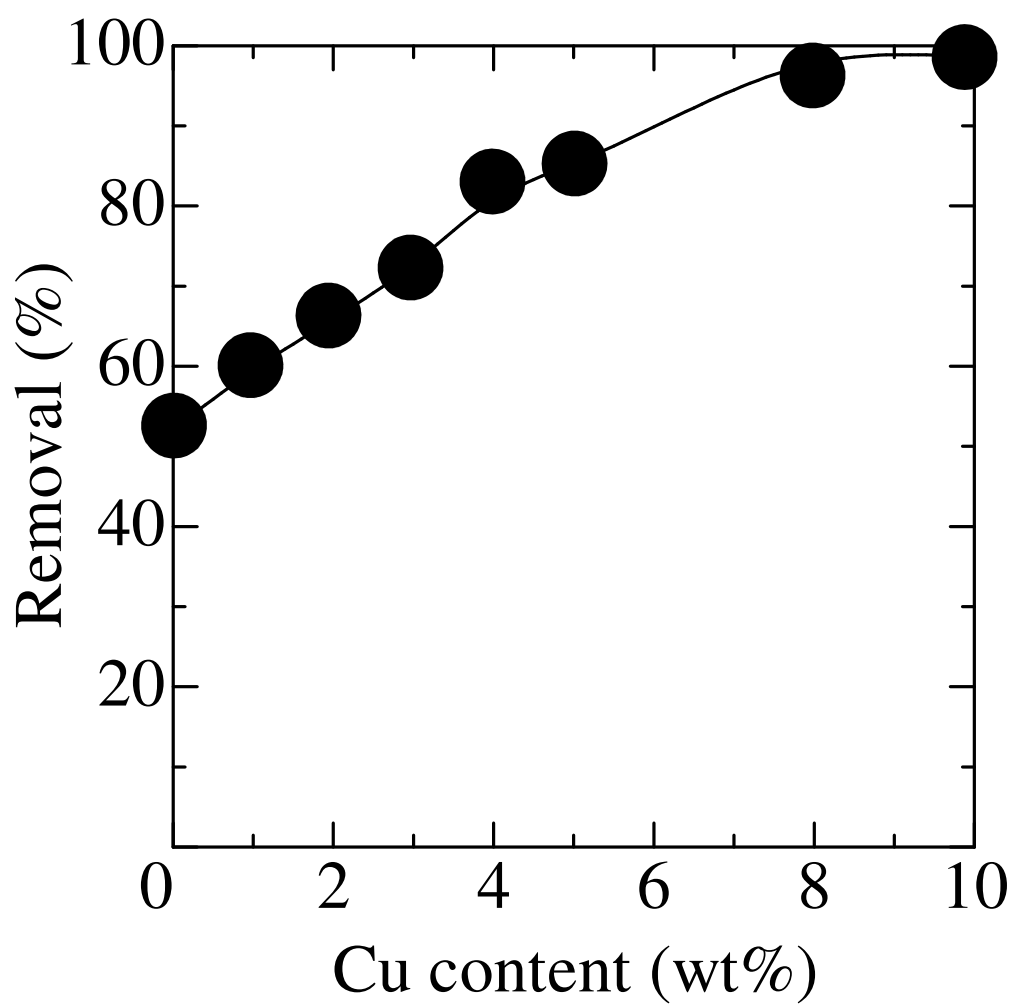


Fig.3-3-1. Effect of Cu content on the removal of salicylic acid by Cu-deposited goethite.

### 3-3-2 Cu 担持 $\alpha$ -FeOOH の添加量の影響

3-3-1 と同様の方法で、Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH (8 wt%) の量を(5, 10, 20, 30, 40, 50 mg)と変化させて、実験を行った。30 分反応させた時と 2 時間反応させた時の濃度を比較した。

実験条件を Table 3-3-2、結果を Fig.3-3-2 に示す。

本研究より、反応時間 2 時間において、5 mg の Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH をサリチル酸に用いることで、ほぼ 100% の分解・除去率をえることができた。一方、反応時間 30 分の場合では、Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH 50 mg で約 80%、サリチル酸を分解・除去することがわかった。

また、Fig.3-1-3 で示した触媒量 100 mg、反応時間 4 h、過酸化水素 100 mM の点と Fig.3-3-2 で示した触媒量 50 mg、反応時間 30 分、過酸化水素 100 mM の点とを比較すると、分解・除去率は、前者が約 40%、後者が約 80%であり分解・除去率が約 2 倍に増加したことがわかる。さらには、触媒量等の実験条件を加味して比較すると、分解・除去効率は約 32 倍増加したことがわかった。

ゆえに、本法で用いた Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH は、 $\alpha$ -FeOOH よりも有機化合物の分解・除去に優れた触媒である。

Table3-3-2. Experimental conditions

Salicylic acid	: 100 ppm
Sample volume	: 30 mL
Cu-deposited $\alpha$ -FeOOH	: 5-50 mg (Cu concentration, 8 wt%)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: 100 mM
pH	: 3.2
Treatment time	: 30 min and 2 h



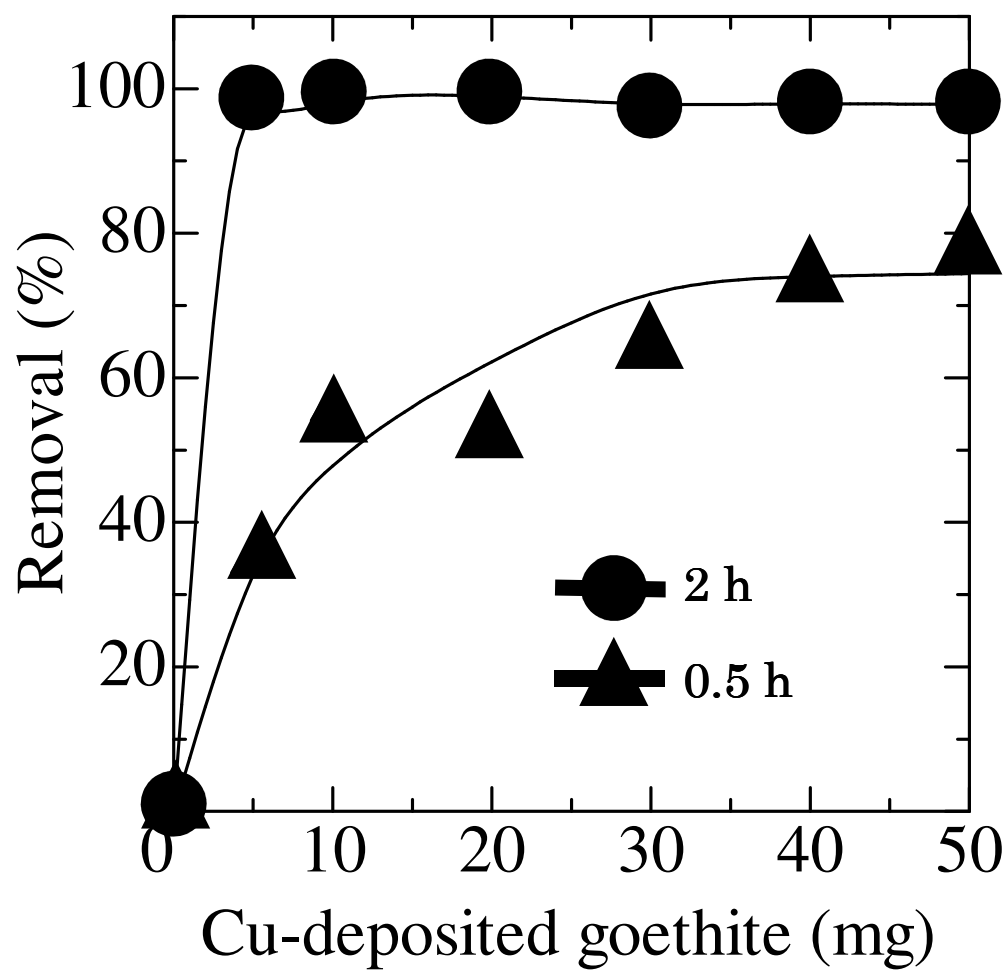


Fig.3-3-2. Effect of the amount of  
Cu-deposited goethite.

### 3-3-3 分解・除去反応における初期 pH の影響

HNO<sub>3</sub> と NaOH を用いてサリチル酸水溶液の pH を 2～10 に調整し、実験を行った。Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH を加えてから 30 分間ロータリーシェイカーで攪拌した後、過酸化水素を加えて 30 分反応させた。メタノールで反応を停止し、高速液体クロマトグラフィーにより測定した。

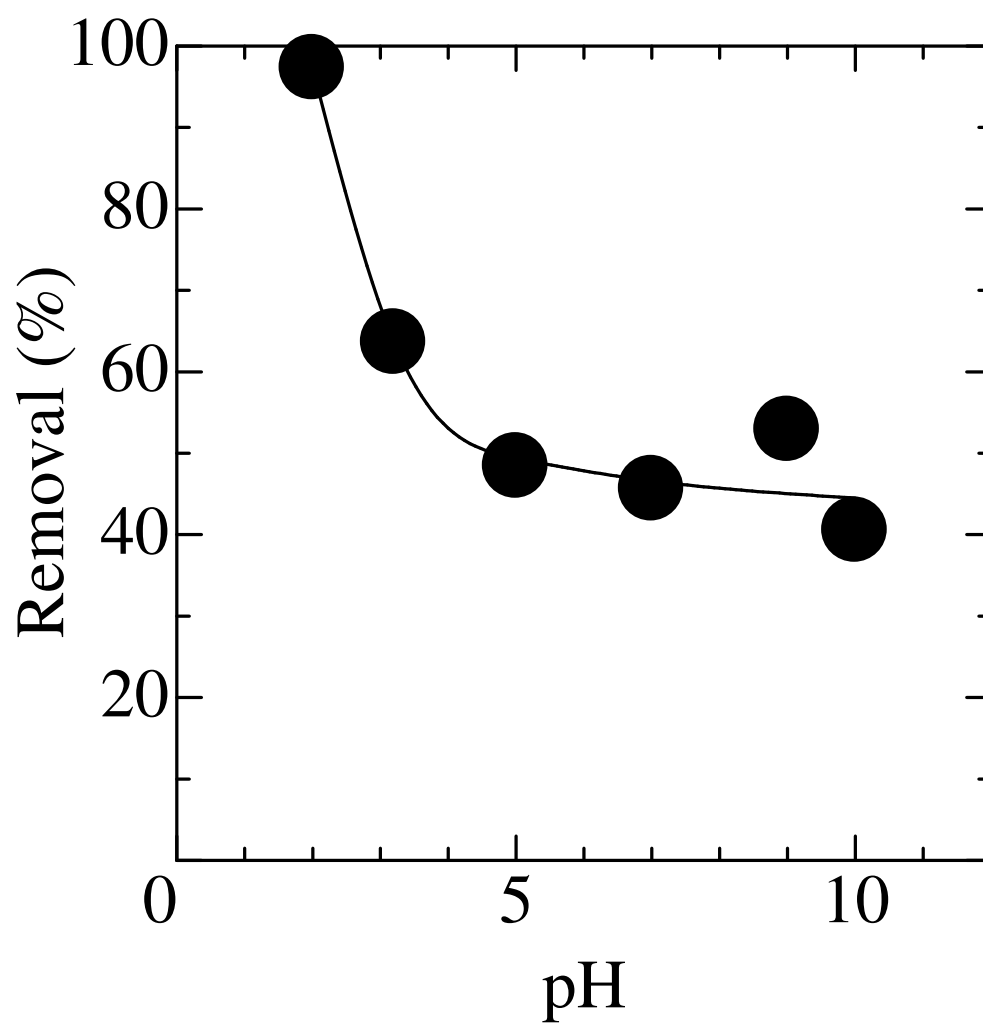
実験条件を Table 3-3-3、結果を Fig.3-3-3 に示す。

pH2 の時に、最も高い分解・除去率が得られた。また、中性域においてもサリチル酸の分解・除去が進行していることから、排水の pH の変化に影響されることなくサリチル酸を分解・除去することができると考えられる。

さらには、非担持  $\alpha$ -FeOOH のみで分解・除去を試みた実験(Fig.3-1-4)と比較してみると、Cu を担持させた場合のほうが全体的に分解・除去能力が向上していることがわかった。つまり、非担持  $\alpha$ -FeOOH よりも Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH の方が、優れた触媒である。

Table3-3-3. Experimental conditions

Salicylic acid	: 100 ppm
Sample volume	: 30 mL
Cu-deposited $\alpha$ -FeOOH	: 30 mg
	(Cu concentration, 8 wt%)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: 100 mM
pH	: 2, 3.3, 5, 7, 9, 10
Treatment time	: 0.5 h



**Fig.3-3-3. Effect of initial pH on the removal of salicylic acid.**

### 3-3-4 過酸化水素濃度の影響

過酸化水素濃度を(0, 10, 50, 100, 200 mM)変化させて、実験を行った。Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH 30 mg を加えてから 30 分間ロータリーシェイカーで攪拌した後、過酸化水素を加えて 30 分間反応させた。メタノールで反応を停止し、高速液体クロマトグラフィーにより測定した。

実験条件を Table 3-3-4、結果を Fig.3-3-4 に示す。

過酸化水素濃度の増加に伴い、分解・除去率は増加した。また、 $\alpha$ -FeOOH の時 (Fig.3-1-3.)と比較すると、分解・除去率の曲線は同じような曲線を描いていることがわかった。しかしながら、Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH でサリチル酸の分解・除去処理を行った場合のほうが全体的に分解・除去率が向上していることから、本節においても、Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH が優れた触媒であることがわかった。

以上より、最適添加量を 100 mM として実験を行った。

Table3-3-4. Experimental conditions

Salicylic acid	: 100 ppm
Sample volume	: 30 mL
Cu-deposited $\alpha$ -FeOOH	: 30 mg (Cu concentration, 8 wt%)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: 0, 10, 50, 100, 200 mM
pH	: 3.3
Treatment time	: 0.5 h

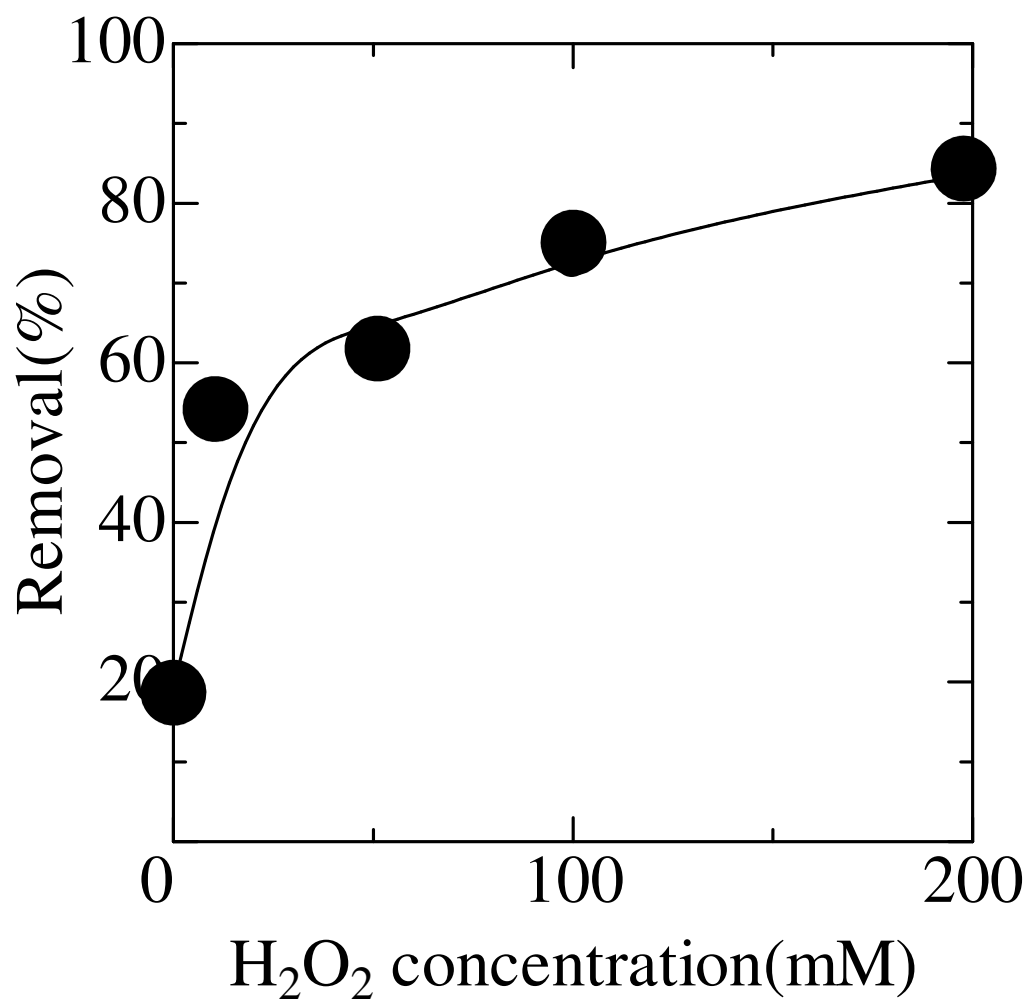


Fig.3-3-4. Effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration on the removal of salicylic acid.

### 3-3-5 分解・除去反応時間の影響

Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH を加えてから 30 分間ロータリーシェイカーで攪拌した後、過酸化水素を加えて反応時間を 0-120 min と変化させて、実験を行った。メタノールで反応を停止し、高速液体クロマトグラフィーにより測定した。

実験条件を Table 3-3-5、結果を Fig.3-3-5 に示す。

本研究から反応時間の増加につれて除去効率が急激に大きくなることがわかった。また、反応時間が 15 分で約 90% 分解・除去が行え、60 分以降で 95% 以上の除去効率が得られた。

反応開始約 30 分程度において、分解・除去率の急激な上昇が見られる。これは、Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH と過酸化水素が即座に反応し、ヒドロキシラジカルが大量に溶液中へ放出され、反応が進行しているためであると考えられる。

Table3-3-5. Experimental conditions

Salicylic acid	: 100 ppm
Sample volume	: 30 mL
Cu-deposited $\alpha$ -FeOOH	: 30 mg
	(Cu concentration, 8 wt%)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: 100 mM
pH	: 3.3
Treatment time	: 0 – 120 min

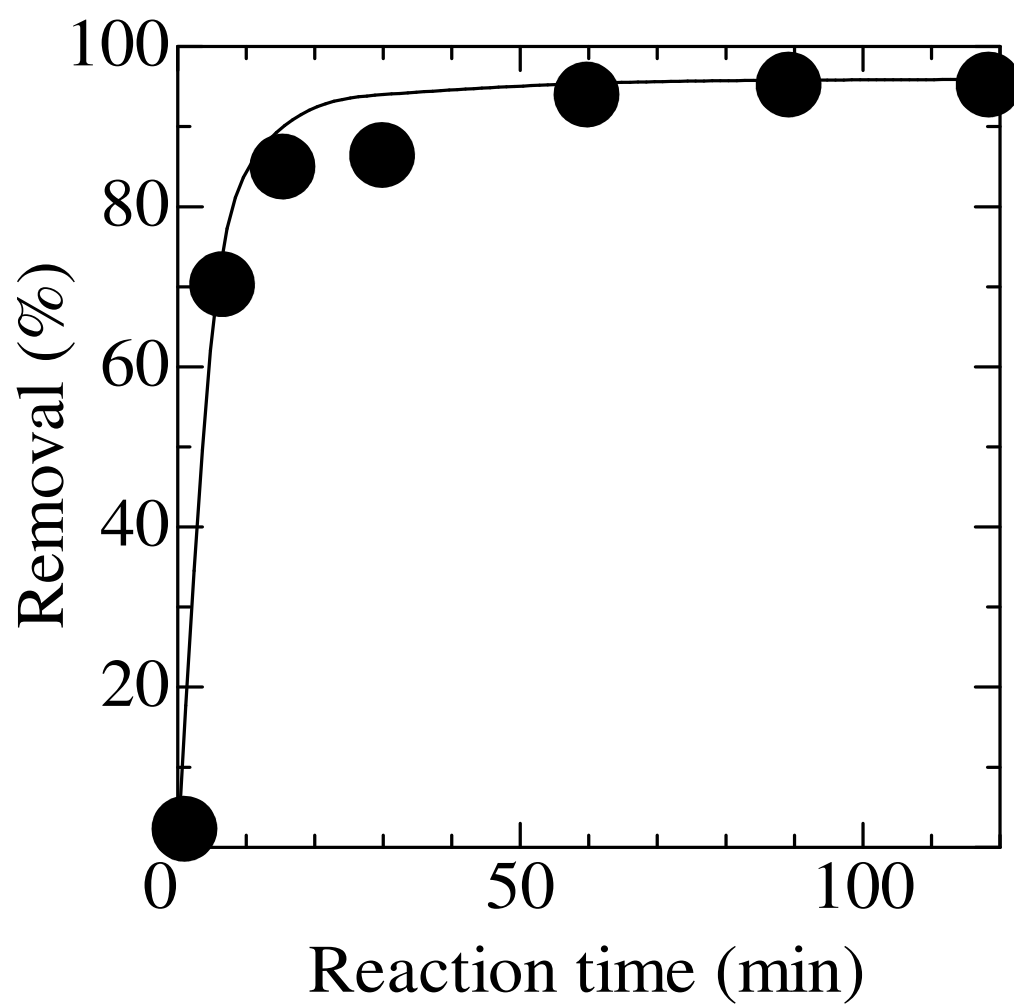


Fig.3-3-5. Effect of reaction time on the removal of salicylic acid.

### 3-3-6 本系における動力学モデル

ここでは、サリチル酸の Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH による分解・除去における速度論の考察を行った。一般的に触媒反応は Langmuir-Hinshelwood モデルに一致することがよく知られており、次式が与えられる。

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (3-1)$$

それぞれ、 $r$  は分解速度(mg/L min)、 $k$  は反応速度定数(mg/L min)、 $K$  は吸着係数(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 3-1)は次のように(式 3-2)に近似でき、 $\ln(C/C_0)$ に対する時間  $t$  の一次式になる。ここで  $k_{app}$  は一次の反応速度定数である。

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kKt = k_{app}t \quad (3-2)$$

サリチル酸の分解・除去における  $\ln(C/C_0)$  対時間  $t$  プロットしたグラフを Fig.3-3-6(a) に示す。その結果 Fig.3-3-6(a)の各種速度論パラメーターは、擬一次反応速度定数  $k_{app} = 0.047 \text{ min}^{-1}$ 、半減期  $t_{1/2} = 14.7 \text{ (min)}$ 、相関係数  $r^2 = 0.918$  となりプロットした点が直線を描いていないことから、Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH を用いた擬 Fenton 反応によるサリチル酸の分解・除去反応が反応時間に対して 1 次の依存性を有していないことがわかった。



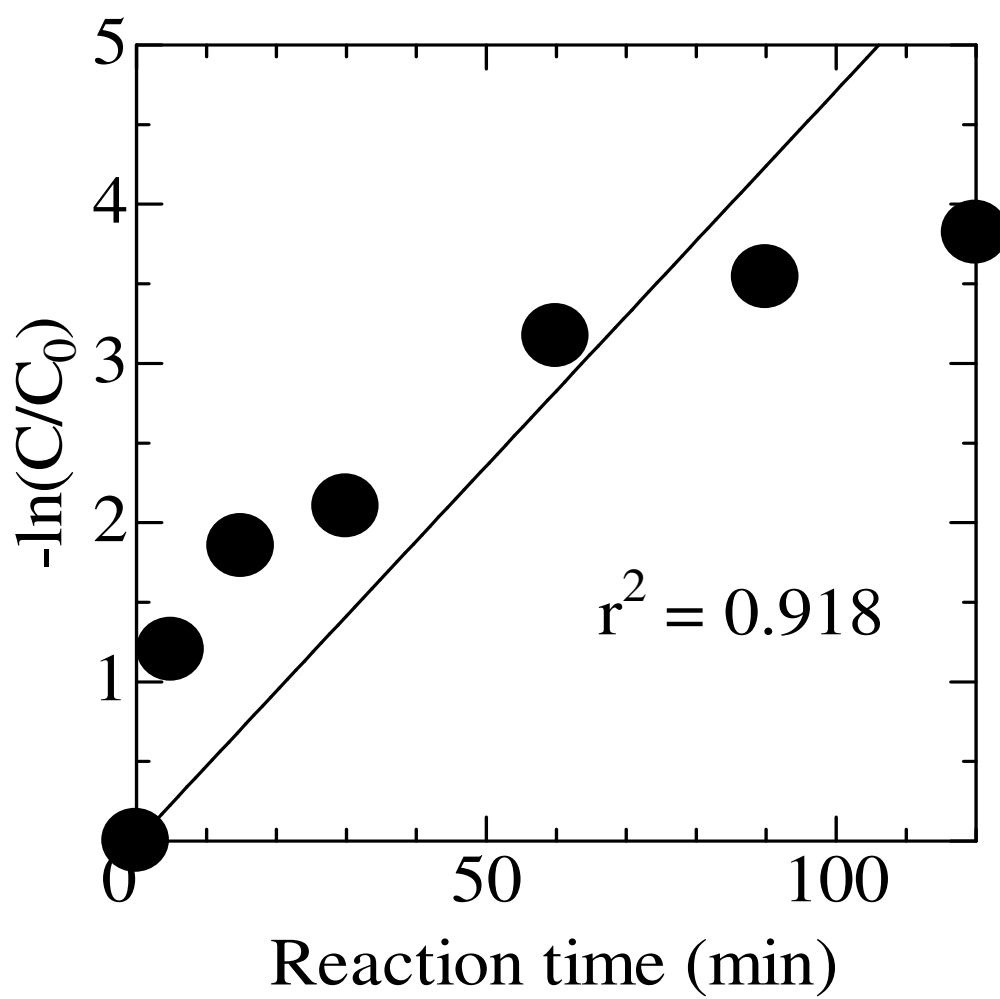


Fig.3-3-6(a). Pseudo-first-order degradation  
kinetic of salicylic acid.

次に、二次の反応速度論について評価した。二次反応の速度式は一般的に以下の(式 3-3)で表すことができ、 $t = 0$  の時  $C = C_0$  として変形すると(式 3-4)のようになる。

$$-\frac{d[C]}{dt} = k[C]^2 \quad (3-3)$$

$$\frac{1}{[C]} - \frac{1}{[C_0]} = k_{app}t \quad (3-4)$$

ここで、サリチル酸の Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH による分解・除去反応における  $1/[C]$  対時間  $t$  プロットしたグラフを Fig.3-3-6(b)に示す。その結果 Fig.3-3-6(b)の各種速度論パラメーターは、擬一次反応速度定数  $k_{app} = 3.77 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 、半減期  $t_{1/2} = 2.65 \text{ min}$ 、相関係数  $r^2 = 0.995$  となりプロットした点がほぼ直線を描いていることから、擬 Fenton 反応によるサリチル酸の分解・除去反応が反応時間に対して二次の依存性を有しており、ほぼ擬二次反応であると考えられる<sup>[12]</sup>。

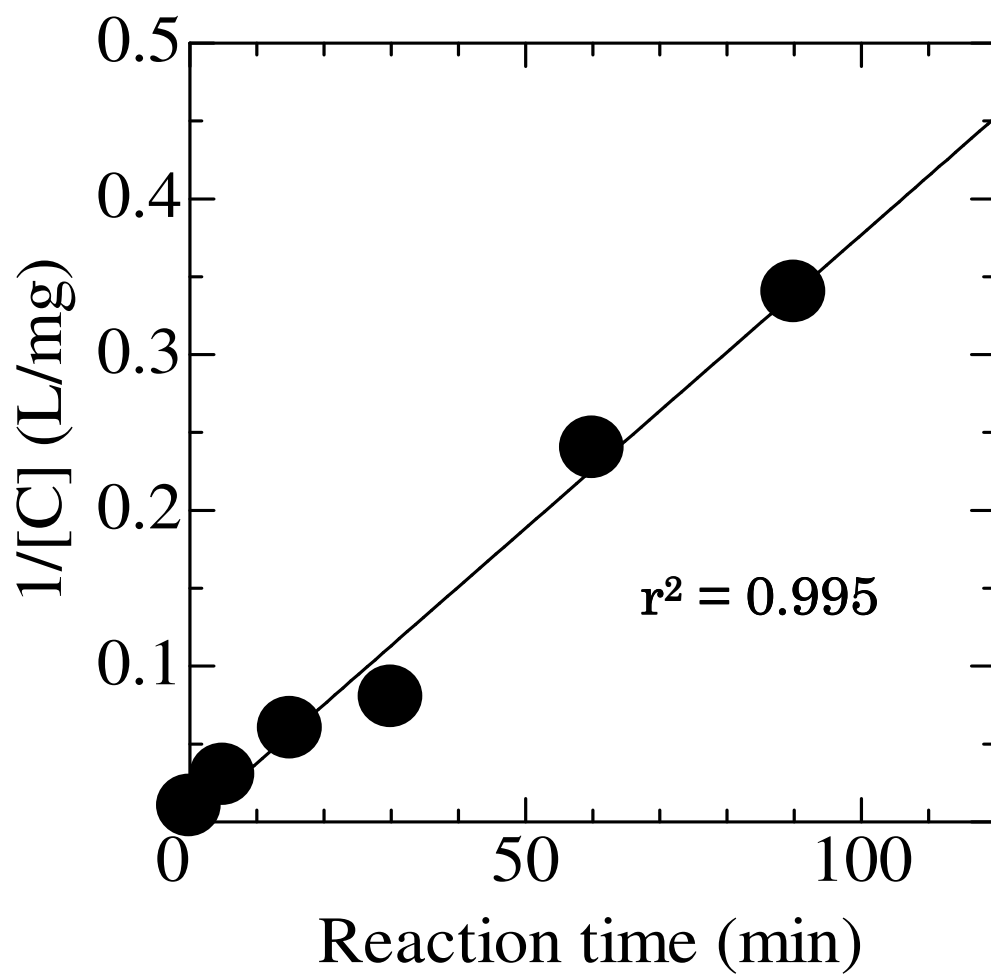


Fig.3-3-6(b). Pseudo-second-order degradation kinetic of salicylic acid.

### 3-3-7 TOC 測定

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。したがって、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、Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH の分解・除去による水溶液中の TOC の変化を調べた。

実験条件を Table3-3-7、結果を Fig.3-3-7.に示す。

本研究から、TOC は反応時間の経過とともに減少していき、12 時間後には TOC の約 65%を分解・除去することができた。これは、擬 Fenton 反応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。したがって、擬 Fenton 反応によりサリチル酸を二酸化炭素に無機化できることがわかった。しかしながら、反応時間 48 時間後においても約 30%の TOC が残留しており、完全無機化を達成するためにはさらなる量のヒドロキシラジカルが必要であると考えられる。

Table3-3-5. Experimental conditions

Salicylic acid	: 100 ppm
Sample volume	: 30 mL
Cu-deposited $\alpha$ -FeOOH	: 30 mg (Cu concentration, 8 wt%)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: 100 mM
pH	: 3.3
Treatment time	: 0 – 48 h

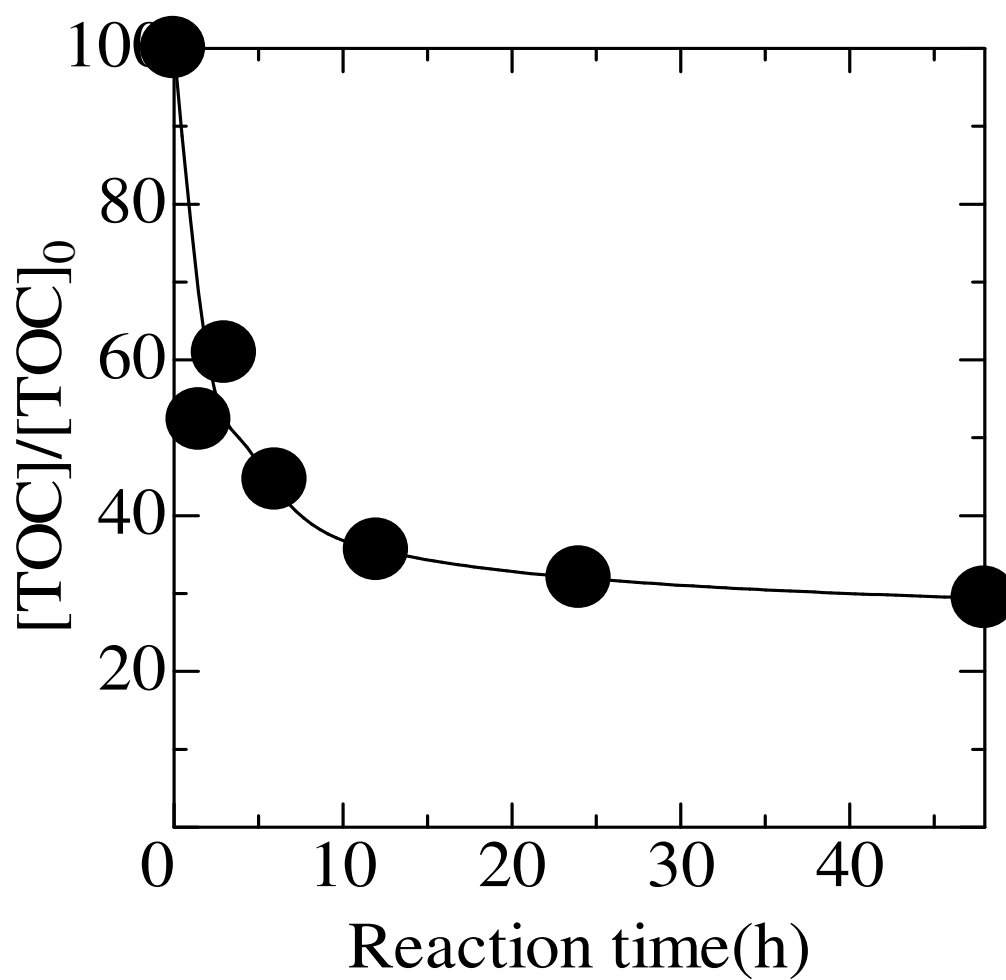


Fig.3-3-7. The time courses of TOC during removal of salicylic acid.

### 3-3-8 GC-MS による中間体の同定

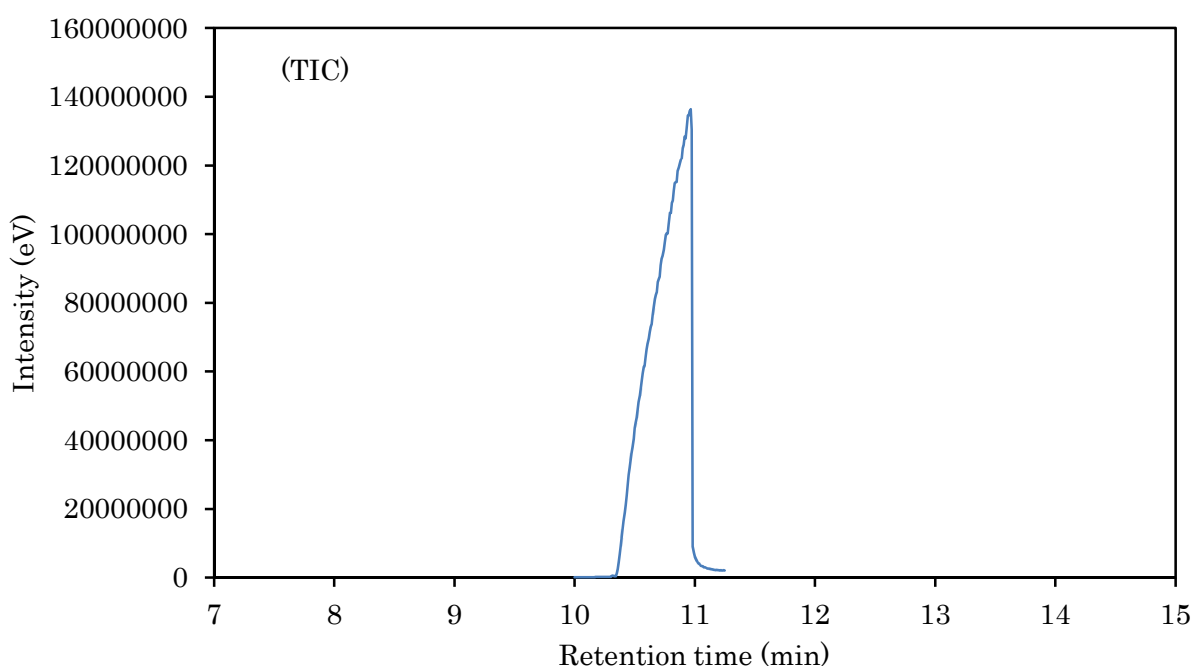
3-3-7において、Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH の擬 Fenton 反応によりサリチル酸を無機化できることがわかったが、このように無機化に至るまでには、様々な分解中間体が生成していると考えられる。ここでは、GC-MS 測定により、サリチル酸の分解・除去反応において生成される中間体を明らかにし、分解経路を考察した。

実験条件を Table3-3-8(a)に示す。

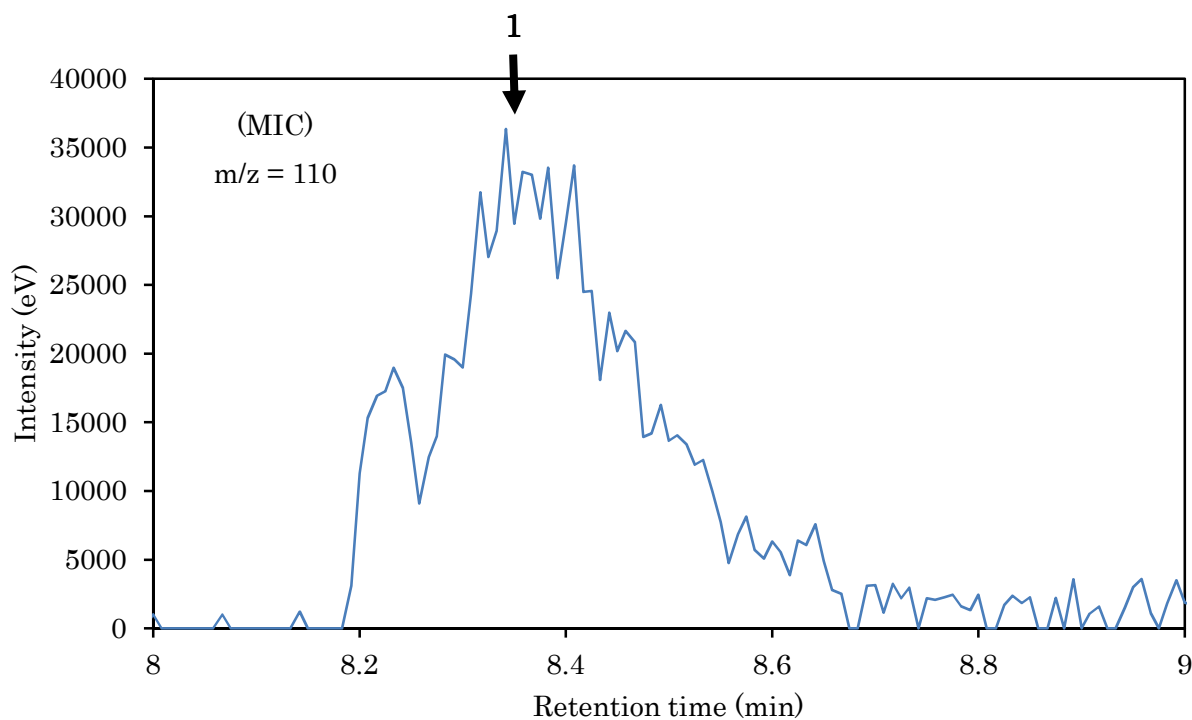
Table3-3-8(a). Experimental conditions

Salicylic acid	: 500 ppm
Sample volume	: 30 mL
Cu-deposited $\alpha$ -FeOOH	: 5 mg (Cu concentration, 8 wt%)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: 100 mM
pH	: 3.3
Treatment time	: 60 min

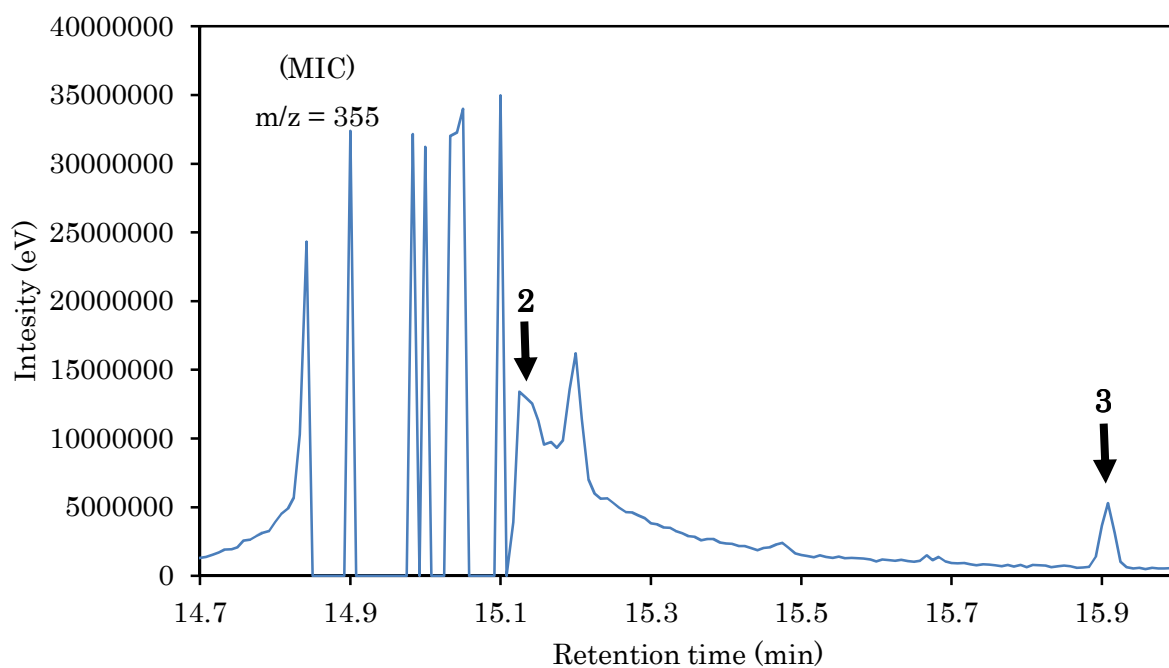
擬 Fenton 処理 60 分後のサリチル酸水溶液を、液-液抽出により抽出し、GC-MS によって分析した。GC-MS 分析により得られたサリチル酸のトータルイオンクロマトグラム(TIC)を Fig.3-3-8(a)に示す。また、 $m/z = 110$ 、 $355$  のマスイオンクロマトグラム(MIC)をそれぞれ Fig.3-3-8(b), 3-3-8(c)に示す。TIC、MIC それぞれのマススペクトルを調べた結果、サリチル酸の分解中間体と考えられる 3 種類の化合物を同定することができた。サリチル酸は保持時間が 10.7 分のピークであり、そのマススペクトルを Fig.3-3-8(d)に示す。また、3 種類の分解中間体のマススペクトルをそれぞれ Fig.3-3-8(e), (f), (g)に示し、考えられる構造式とマススペクトルデータを Table3-3-8(b)に示す<sup>[14]</sup>。



**Fig.3-3-8(a). GC-MS-EI total ion chromatogram obtained for a liquid-liquid extraction of salicylic acid solution after degradation for 60 min.**

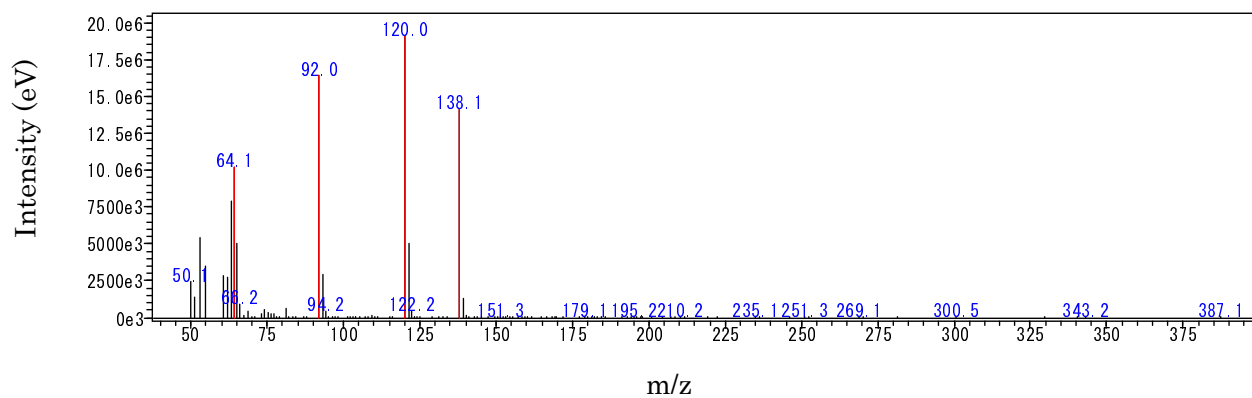


**Fig.3-3-8(b). GC-MS-EI mass ion chromatogram obtained for a liquid-liquid extraction of salicylic acid solution after degradation for 60 min.**

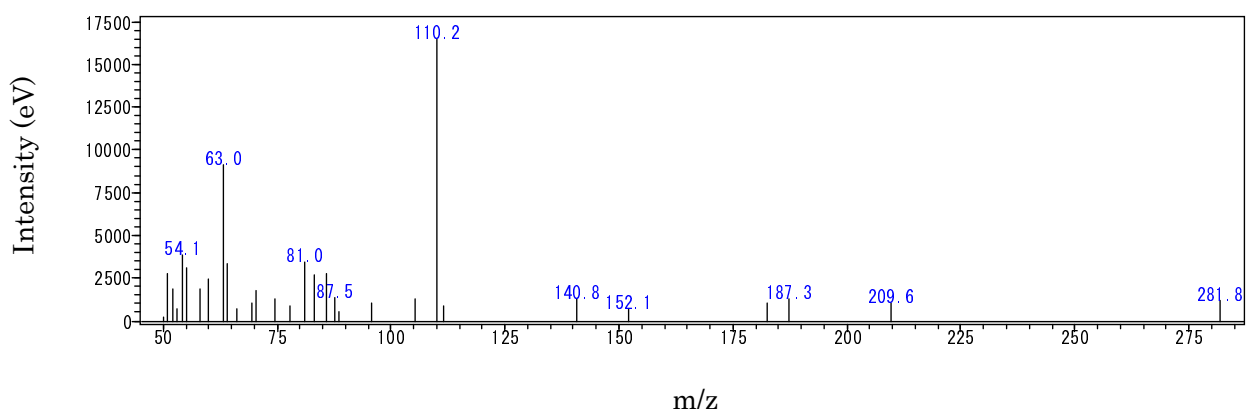


**Fig.3-3-8(c). GC-MS-EI mass ion chromatogram obtained for a liquid-liquid extraction of salicylic acid solution after degradation for 60 min.**

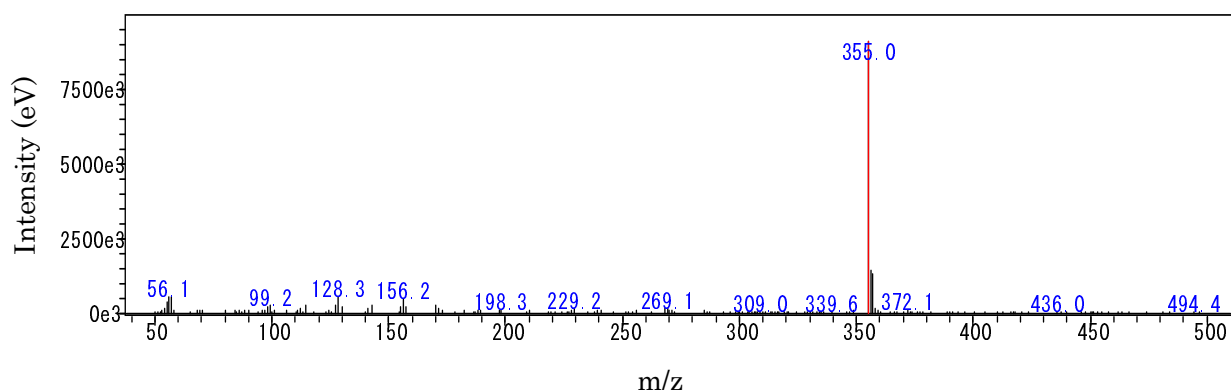




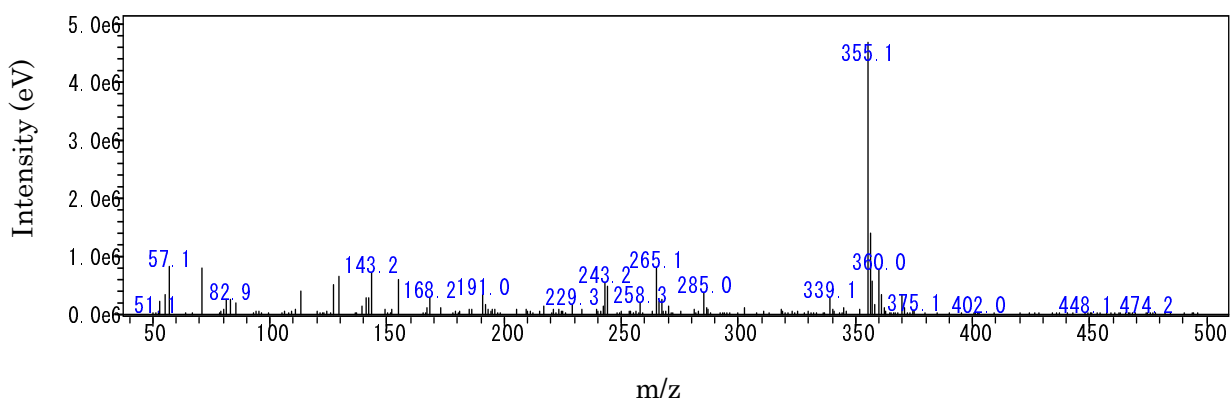
**Fig.3-3-8(d). Mass spectra of salicylic acid.**



**Fig.3-3-8(e). Mass spectra of compound 1 generated in the degradation of salicylic acid solution after reaction 60 min.**

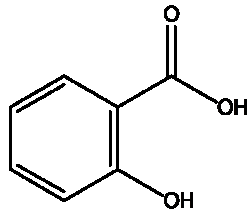
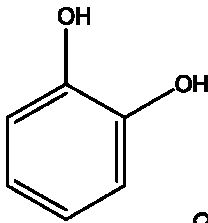
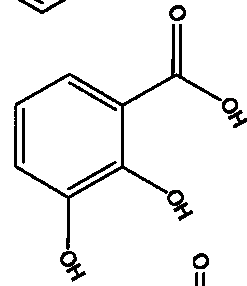
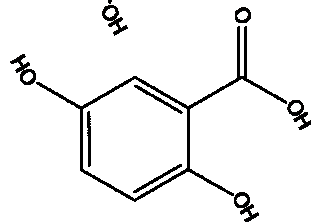


**Fig.3-3-8(f). Mass spectra of compound 2 or 3 generated in the degradation of salicylic acid solution after reaction 60 min.**



**Fig.3-3-8(g). Mass spectra of compound 2 or 3 generated in the degradation of salicylic acid solution after reaction 60 min.**

Table 3-3-8(b). Identified products by GC-MS in the removal  
of salicylic acid.

peak	Retention time (min)	m/z a)	Compound
Salicylic acid	10.7	120	
1	8.3	110	
2	15.1	355	 
3	15.9	355	

a) Underivatized compounds.

**Peak 1** : 保持時間 8.3 分、基準ピーク  $m/z = 110$

その他の特徴的なピーク  $m/z = 152, 140, 81, 63$

⇒  $m/z = 110$  に分子イオンピークを持っており、ライブラリーとの比較によりカテコールであると同定した。

**Peak 2** : 保持時間 15.1 分、基準ピーク  $m/z = 355$

その他の特徴的なピーク  $m/z = 372, 369$

**Peak 3** : 保持時間 15.9 分、基準ピーク  $m/z = 355$

その他の特徴的なピーク  $m/z = 380, 280$

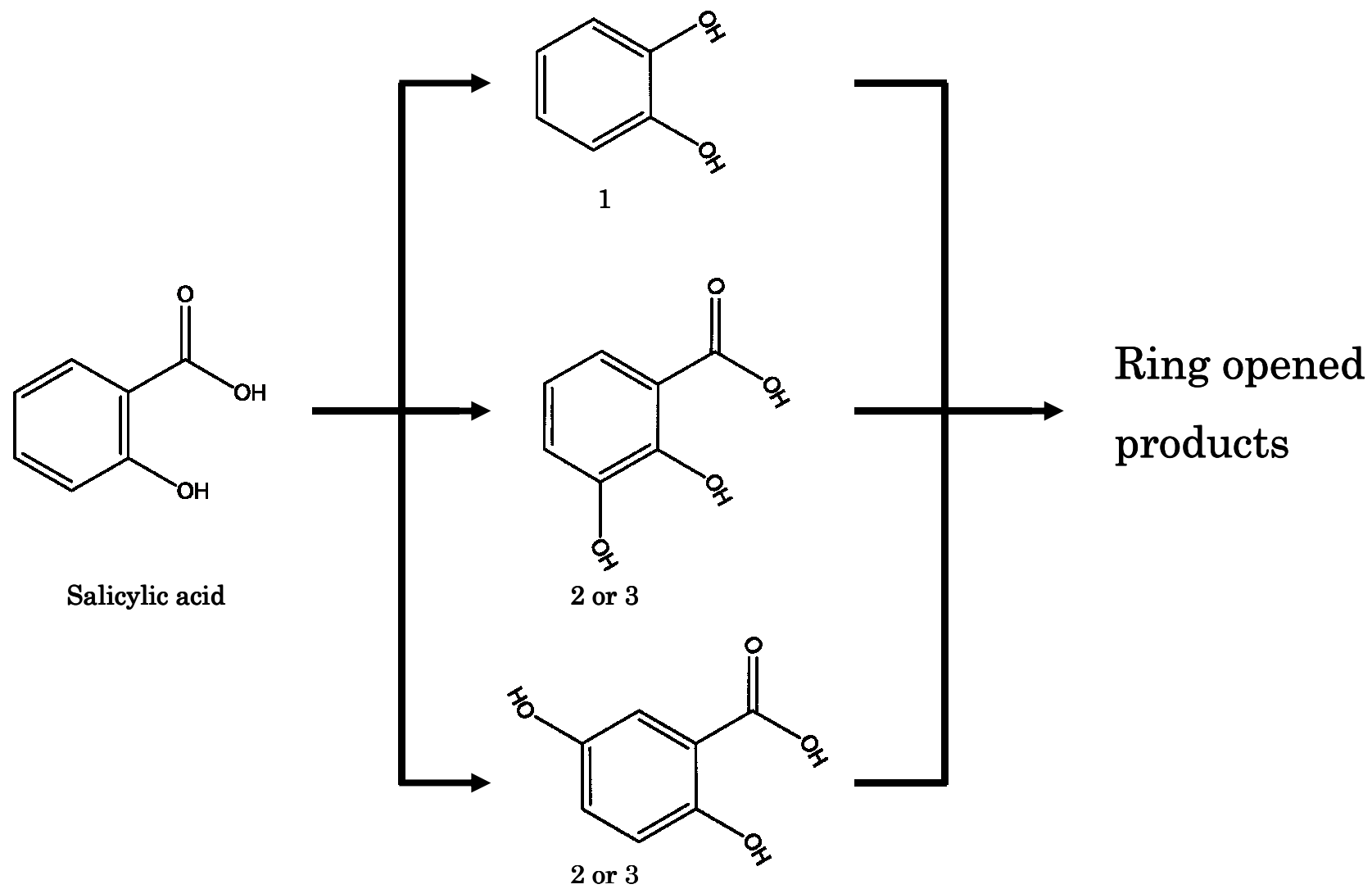
⇒  $m/z = 355$  に分子イオンピークを持っており、ライブラリーとの比較により 2,3-ジヒドロキシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸の 2 種類の化合物が考えられる。しかしながら、マススペクトルがほとんど同じ形を示しており、ライブラリーとの比較においても違いを見つけるところができなかった為に、Peak 2 および 3 の化合物を特定するには当たらなかった<sup>[15]</sup>。

### 3-3-9 分解の反応経路

3-3-7で論じてきた無機化、および3-3-8で論じてきた分解中間体の同定の結果から、サリチル酸の擬 Fenton 反応分解における反応経路を考察し、提案した。その結果を Scheme 3-3-9 に示す。

サリチル酸の分解は、主にヒドロキシラジカルの攻撃を受けて進行すると考えられる。その中で、分解経路は三つに分けることが可能である。一つは、カルボキシル基とベンゼン環との側鎖がヒドロキシラジカルの攻撃によりヒドロキシル化反応を受け、化合物 1 に変化し徐々に分解していく経路である。二つ目と三つ目は、ベンゼン環の側鎖がヒドロキシラジカルの攻撃により、化合物 2 または 3 に変化し、さらにヒドロキシラジカルの攻撃を受け、ベンゼン環の開環反応が起こり無機化する経路である。

以上のように、サリチル酸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化合物、例えば、脂肪族炭化水素類などの同定、またサリチル酸が化合物 1、2 および 3 に変換する反応において、さらなる詳細な分解経路の検討は GC-MS 分析では困難である。したがって、さらに詳細に検討するためには、LC-MS/MS や ESI-MS などの分析手法を用いた研究が必要とされる。



Scheme 3-3-9. Removal pathway of salicylic acid.

### 3-4 考察

非担持  $\alpha$ -FeOOH および金属(Cu, Ni, Pd)担持  $\alpha$ -FeOOH と過酸化水素を反応させることで生じたヒドロキシラジカルといった酸化力の強いラジカル種を利用する擬 Fenton 反応によって、水中に存在するサリチル酸の分解・除去が可能であった。

100 ppm のサリチル酸水溶液を、 $\alpha$ -FeOOH 存在下において、過酸化水素 100 mM を添加し反応させたところ 4 h で約 40% 分解・除去することができた。また、この反応は擬一次反応速度論にしたがっており、相関係数は  $r^2 = 0.945$  であった。一方、各種金属(Cu, Ni, Pd)を担持させたところ、各種金属担持  $\alpha$ -FeOOH の分解効率に違いがあり、Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH が最も高い分解・除去効率を示した。Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH 存在下では、過酸化水素 100 mM を添加させ反応させたところ 1 h でほぼ 100% 分解・除去することができた。また、この反応の擬一次反応速度論における相関係数は  $r^2 = 0.915$  であった。しかしながら、擬二次反応速度論について評価したところ相関係数は  $r^2 = 0.995$  となり、擬二次反応速度論にしたがっていることがわかった。このことから、 $\alpha$ -FeOOH に Cu を担持させることでサリチル酸の迅速な分解・除去を成し遂げることができたとと言える。

また、実用的な分解において重要である様々な諸条件(触媒量、pH、反応時間など)について詳細に検討することにより、分解・除去における最適な条件を得ることができた。

GC-MS 分析、TOC 測定によりサリチル酸の擬 Fenton 反応による分解・除去における無機化への反応経路を提案した。したがって、Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH を用いた本法はサリチル酸を迅速かつ簡便に分解・除去する方法として有用であることがわかった。今後、本研究はサリチル酸の実用的な分解・除去技術として期待できる。

Guimaraes らの研究によると<sup>[16]</sup>、 $\alpha$ -FeOOH および  $\text{Cu}^{1+}$  から、 $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Cu}^{2+}$  に還元し、以下の式によってラジカル形成が向上したと考えられている。



このメカニズムの結果、分子上のフリーラジカル・OH の攻撃によって、本研究の初期の分解副生成物として、2,3-ジヒドロキシ安息香酸や 2,5-ジヒドロキシ安息香酸のようなヒドロキシ基付加化合物が生じ、環開裂によって無機化すると考えられる。また、 $\alpha$ -FeOOH 上の Cu の存在は、過酸化水素分解による酸化物の活性を増加し、Cu<sup>+</sup>や Fe<sup>2+</sup>のような還元化学種が触媒特性を活性にするとの報告がある。したがって、本研究における Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH の触媒活性が向上したことはこれに付随すると考えられる。

また、Mohapatra らの研究によると<sup>[17]</sup>、 $\alpha$ -FeOOH に Cu(II), Ni(II), Co(II) を担持させた触媒により As(V) を除去するといった報告があった。この研究において、As(V) の吸着率は、Cu(II) 担持  $\alpha$ -FeOOH  $\geq$  Ni(II) 担持  $\alpha$ -FeOOH  $>$  Co(II) 担持  $\alpha$ -FeOOH  $>$   $\alpha$ -FeOOH の順に減少し、Cu を担持させた場合に最もよい触媒効率を示し。Cu(II)、Ni(II)、Co(II) 担持  $\alpha$ -FeOOH は As(V) 吸着に有効であったこと報告している。本研究と比較すると、対象化合物の分解・除去に対して  $\alpha$ -FeOOH に Cu を担持させた触媒を適用することにより、Cu が  $\alpha$ -FeOOH の触媒能力を格段に向上させていることを示唆しており、PPCPs といった新規汚染物質だけでなく As(V) 等の有害汚染物質への適用も期待できると考えられる。



## 第4章 結論

金属担持  $\alpha$ -FeOOH を用いるサリチル酸汚染水の浄化に関する本研究において、以下のことがわかった。

- ・ 30 mL (100 ppm) のサリチル酸水溶液に、 $\alpha$ -FeOOH 50 mg 存在下で過酸化水素 100 mM 添加し 4 h 反応させた所、サリチル酸を約 40% 分解・除去することができた。
- ・  $\alpha$ -FeOOH に各種金属(Cu, Ni, Pd)を担持させたところ、表面積、細孔分布、窒素吸脱着等温線に大きな変化は見られなかった。しかしながら、分解・除去率に変化がみられ、Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH が最も高い分解・除去効率を示した。
- ・ 30 mL (100 ppm) のサリチル酸水溶液に、Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH 30 mg 存在下で過酸化水素 100 mM 添加し 0.5 h 反応させた所、サリチル酸を約 80% 分解・除去することができた。
- ・  $\alpha$ -FeOOH と Cu 担持  $\alpha$ -FeOOH の触媒能力を比較すると、分解・除去効率は約 25 倍向上した。

以上より、本研究は PPCPs の一種であるサリチル酸に対して有効な分解・除去技術であり、今後サリチル酸以外の PPCPs や新規汚染物質への応用が期待される。

## 参考文献

- [1] 清野敦子、益永茂樹「水環境中の医薬品について」
  
- [2] 須戸 幹,「琵琶湖における日用品由来医薬品(PPCPs)の原単位法に基づく流入負荷量と琵琶湖からの流出負荷量」 ； 平成 21 年度 財団法人琵琶湖・淀川水質保全機構「水質保全研究助成」研究報告書
  
- [3] 永洞 真一郎, 「LC/MS 法による医薬品類の一斉分析法の開発に関する検討」北海道環境科学センター所報 第 32 号
  
- [4] 薬事工業生産動態統計年報 平成 14 年 2003 厚生労働省 薬事協会
  
- [5] C. Reyes-Contreras, V. Matamoros, I. Ruiz, M. Soto, J.M. Bayona “Evaluation of PPCPs removal in a combined anaerobic digester-constructed wetland pilot plant treating urban wastewater” Chemosphere 84(2011) 1200-1207
  
- [6] Ming-Jer Liou, Ming-Chun Lu “Catalytic degradation of explosives with goethite and hydrogen peroxide” Journal of Hazardous Materials 151 (2008) 540–546
  
- [7] 国際化学物質安全性カード(ICSC 番号:0563)  
<http://www.nihs.go.jp/ICSC/icssj-c/icss0563c.html>
  
- [8] I. Arslan, I.Akmehmet Balcioglu “Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study” Dyes and Pigments 43(1999) 95-108

- [9] Anna Goi, Marina Trapido “Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study” *Chemosphere* 46(2002) 913-922
- [10] Patrick L Huston, Joseph J Pignatello “Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction” *Water Research*.Vol.33,No.5(1999) 1238-1246
- [11] W.G. Kuo “Decolorizing dye wastewater with Fenten’s reagent” *Wat. Res.*, 26(1992) p.881
- [12] W.Z. Tang, Z. Zhang, H. An, M.O. Quintana, D.F. Torres “TiO<sub>2</sub>/UV photodegradation of azo dyes in aqueous solutions” *Environ. Technol.*, 18(1999) p.1
- [13] 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)
- [14] 江草清行, 金子聡, 河本結香, 勝又英之, 鈴木透, 太田清久「太陽光下における水溶液中ジカンバの光触媒分解及びその分解機構」 *BUNSEKI KAGAKU* vol.60, No.4, p.p.345-351(2011)
- [15] Xue Ming Chen, Djalma Ribeiro da Silva, Carlos A. Martínez-Huitle “Application of advanced oxidation processes for removing salicylic acid from synthetic wastewaters” *Chinese Chemical Letters.*, 21(2010) 101-104
- [16] Iara R. Guimaraes, Amanda Giroto, Luiz C.A. Oliveira, Mario C. Guerreiro, Diana Q. Lima, Jose´ D. Fabris “Synthesis and thermal treatment of cu-doped goethite: Oxidation of quinoline through heterogeneous fenton process” *Applied Catalysis B: Environmental* 91 (2009) 581-586

- [17] M. Mohapatra, S.K. Sahoo, S. Anand, R.P. Das “Removal of As(V) by Cu(II)-, Ni(II)-, or Co(II)-doped goethite samples” *Journal of Colloid and Interface Science* 298 (2006) 6-12
- [18] Mamata Mohapatra, K. Rout, S. Anand “Synthesis of Mg(II) doped goethite and its cation sorption behaviour” *Journal of Hazardous Materials* 171 (2009) 417-423
- [19] Syed Mustafa, Sadullah Khan, Muhammad Iqbal Zaman “Effect of Ni<sup>2+</sup> ion doping on the physical characteristics and chromate adsorption behavior of goethite” *WATER RESEARCH* 44(2010) 918-926
- [20] Cínthia S. Castro, Mário C. Guerreiro, Maraísa Gonçalves, Luiz C.A. Oliveira, Alexandre S. Anastácio “Activated carbon/iron oxide composites for the removal of atrazine from aqueous medium” *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 609-614

## 論文目録

1. “銅担持ゲーサイトを用いたフェニトロチオンの分解除去”  
大濱悠太、金子聡、勝又英之、鈴木透、太田清久  
第 29 回分析化学中部夏期セミナー講演要旨集, p.39, 2010.
2. “銅担持ゲーサイトを用いた農薬汚染水の浄化”  
大濱悠太、金子聡、勝又英之、鈴木透、太田清久  
第 41 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演予稿集, p.86-#2D15, 2010.
3. “Degradation of toxic organic compounds in aqueous solution with goethite.”  
Y. Ohama, S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki, and K. Ohta  
PACIFICHEM 2010, p.202#312.
4. “ゲーサイト及び金属担持ゲーサイトを用いたサリチル酸汚染水の浄化”  
大濱悠太、金子聡、勝又英之、鈴木透、太田清久  
第 30 回分析化学中部夏期セミナー講演要旨集, p.43, 2011.
5. “金属担持  $\alpha$ -FeOOH の作製と医療系排水の浄化への応用”  
大濱悠太、金子聡、勝又英之、鈴木透、太田清久  
「分析中部・ゆめ 21」若手交流会第 11 回高山フォーラム, #58, 2011.
6. “Degradation of Salicylic Acid in Aqueous Solution  
with  $\alpha$ -FeOOH Goethite and Metal-Deposited Goethite”  
Y. Ohama, S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki, and K. Ohta  
IS<sup>2</sup> EMU 2011, pp.438~440.

## 謝辞

本研究を行うにあたり、終始熱心に御指導並びに御教授を賜りました太田清久特任教授、金子聡准教授、鈴木透助教、勝又英之助教、中口敏技官に厚く御礼申し上げます。また、三重大学工学部分子素材工学科協力研究員の岡野賢治様には的確な助言と指示をいただき感謝申し上げます。

公私共にお世話になり、御指導してくださった、マレーシア・タチ大学・准教授 **Ahmed Dabwan** 博士、梅下陽平さん、小林拓也さん、中岡優亮さん、三輪託也さん、大野広喜さん、大矢真也さん、岸卓摩さんに感謝申し上げます。

また、三年間、もしくは二年間共に研究室生活のみならず公私共にお世話になった青山幸寛さん、小田雄一さん、高橋国宏さん、蜂須賀巧真さん、山内善博さん、に感謝します。学部を卒業後も私生活で交流してくださった市野愛弓さん、小川悟さん、小島広士さん、近藤欣正さん、柴田莉紗さん、藤井詩帆さんに感謝します。

二年間または一年間共に研究室生活を過ごし、研究室を常に明るく楽しくしてくれた、久野弘貴君、岡崎敢君、田中康貴君、松浦裕樹君、河村嗣也君、井上光一君、浅間健斗君、安藤英希君、尾崎有里さん、坂直幸君、谷口雅直君、西本将君、村田佳帆里さん、山本大輔君、安保祐太君、大橋未佳さん、小田悠太君、川瀬愛子さん、杉山智紀君に感謝いたします。

最後に学生生活を送るにあたり、ご支援していただき、温かく見守ってくれた両親に深く感謝申し上げます。