

光フェントン反応に及ぼす配位子の影響

アラクロールの分解・無害化

(三重大工) 横田直美・勝又英之・金子聡・鈴木透・太田清久

Effect of ligands on photo-Fenton reaction –Degradation of alachlor–

(Fac. of Eng., Mie Univ.) YOKOTA, Naomi; KATSUMATA, Hideyuki; KANECO, Satoshi; SUZUKI, Tohru; OHTA, Kiyohisa

1. 序論 近年、農薬の使用の増加に伴い農薬による環境汚染が深刻となってきた。これまで、農薬をはじめとする環境汚染化合物の分解法として光フェントン反応を適用した例が数多く報告されている。この技術は、簡便で、高い分解能力を示すが、酸性領域でのみ適用可能であった。そこで本研究では、配位子共存下での光フェントン反応による中性域での農薬分解法の開発を行った。モデル化合物として、水棲生物に対して毒性が強く、発がん性を持つイネ科の除草剤アラクロール ($C_{14}H_{20}ClNO_2$) を用いた。

2. 実験 パイレックス製反応容器中に配位子、 Fe^{2+} 、アラクロールの各溶液を加え、 H_2SO_4 及び $NaOH$ で pH 調整をした後、 H_2O_2 溶液を加え、キセノンランプにより照射を行った。このとき試料の総体積は 20 mL、アラクロール初期濃度 10 mg/L、反応温度 25 ± 1 °C とした。 Fe^{2+} 初期濃度を $0 - 2 \times 10^{-4}$ M、 H_2O_2 初期濃度を $0 - 4 \times 10^{-3}$ M、pH を 2 - 8 とし、本反応系を最適化した。また配位子としてそれぞれ、クエン酸、EDTA 及びピロリン酸のナトリウム塩を用い、 $0 - 5 \times 10^{-4}$ M と変化させ、アラクロールの分解に与える影響を調べた。分解反応を 1 mL の MeOH 加え停止させ、アラクロールの濃度を HPLC により測定した。また、イオンクロマトグラフィーにより Cl^- の濃度を測定した。

3. 結果と考察 配位子としてクエン酸ナトリウム、EDTA ナトリウムを用いた時、従来のフェントン反応より pH 5 において分解率が上昇したが、ピロリン酸ナトリウムを用いた時は減少した。最も効果が確認された配位子は、クエン酸ナトリウムであった。そこで、クエン酸ナトリウムを用いて諸条件の検討を行った。 Fe^{2+} 、クエン酸ナトリウム、 H_2O_2 の各初期濃度が増加するにつれ、分解率も増加した。pH 5 において Fe^{2+} 、 H_2O_2 、クエン酸ナトリウムの各初期濃度がそれぞれ、 1×10^{-4} M、 4×10^{-3} M、 5×10^{-4} M を用いた時のアラクロールの分解率は 5 分で 100 % に達した。この反応は擬一次反応であることが分かった。また、pH を 6 とし他は同条件の場合であっても、10 分でアラクロールが完全に分解することが分かった。したがって、本反応系は中性域において適用可能であり、迅速にアラクロールを分解できることが分かった。すなわち、環境試料中の有害化合物を pH 調整なしに分解可能であると考えられる。また、アラクロールの無機化の指標として、 Cl^- の濃度を測定したところ、反応時間 5 分 (pH 5) で理論値の約 85 % がイオン化していることが分かった。