

原 著

オゾン，半導体光触媒，紫外線等を併用する方法や超臨界水を用いる方法による環境ホルモン類無害化技術の開発

男成妥夫

オゾン，半導体光触媒，紫外線等を併用する方法や超臨界水及び亜臨界水を用いる方法等のいわゆる高度酸化処理技術 (Advanced Oxidation Process, AOP) を用い，環境ホルモン類を効果的に分解して無害化し除去する方法について検討した。その結果，以下の事がわかった。

- ① 農薬類のアトラジン，シマジン，カルバリル，チオベンカーブはいずれもオゾン-二酸化チタン光触媒-紫外線併用のAOPにより，60 min以内に酸化分解し無害化することが可能である。
- ② アトラジン，シマジン，カルバリル，チオベンカーブのAOPによる酸化では，ギ酸やシュウ酸に代表されるカルボン酸類を経て無機化が生じ，最終生成物として炭酸ガス，硝酸イオン，塩化物イオン等が生じるものと考えられる。
- ③ PCBの過酸化水素及びアルカリ共存下の亜臨界水中での酸化分解は比較的容易である。
- ④ 亜臨界水中では，PCBはカルボン酸類を経て分解され，炭酸ガス，水及び塩酸を生成するものと考えられる。

キーワード：環境ホルモン，農薬類，AOP，オゾン，光触媒，紫外線，二酸化チタン

はじめに

ダイオキシン類，PCB，農薬類，可塑剤類，界面活性剤類等に代表される化学物質類で，内分泌攪乱作用を有する物質（いわゆる環境ホルモン類）による環境汚染が顕在化し，人類を含む自然生態系への影響が懸念されている。しかし，こうした有害化学物質は，生物処理法，凝集沈殿法等の従来の処理技術では処理が困難で，その効果的な無害化を可能とする新しい処理技術が求められている。

そこで，著者はこうした問題を解決するために，オゾン，半導体光触媒，紫外線等を併用する方法や超臨界水及び亜臨界水を用いる方法等のいわゆる高度酸化処理技術 (Advanced Oxidation Process, AOP) を用い，環境ホルモン類を効果的に分解して無害化し，用水，排水，廃棄物等から除去する方法について検討して来た。本報では，新たにアトラジン，シマジン，カルバリル，チオベンカーブ及びPCBをAOPにより効果的に酸化分解して無害化する方法について検討し良好な結果を得たので，そ

の概要を紹介する。

実験方法

1, AOPの実験方法

アトラジン，シマジン，カルバリル，チオベンカーブ他の対象物質を各々蒸留水に溶解し，およそ 10^{-5} モル濃度の水溶液とした。これらの溶液を各々1800 ml取り分解実験に供した。用いた反応器は，前段でのオゾン (O_3) 酸化と後段で紫外線照射 (UV) や二酸化チタン光触媒 (TiO_2) の併用を行うAOPが可能な二段構造と成っている。実験は，25℃でオゾン濃度0.38 mg/lのオゾン化酸素ガスもしくは酸素ガスを1 l/minの流速で前段の反応器中に保持された反応溶液に連続的に吹き込み行った。この間反応溶液は，反応器の中を70 ml/minの流速で循環させた。反応溶液の一部を定期的に採取し，ガスクロマトグラフィー質量分析装置 (GC-MS)，高速液体クロマトグラフ (LC)，有機性炭素測定装置 (TOC)，紫外分光光度計 (UV) 等による測定を行

い反応速度や分解生成物等の分析を行った。検討したAOP法は、オゾン-紫外線併用 (O_3 -UV)、酸素-二酸化チタン光触媒-紫外線併用 (O_2 -TiO₂-UV)、オゾン-二酸化チタン光触媒-紫外線併用 (O_3 -TiO₂-UV) で、参照のため、オゾン単独による酸化分解についても検討した。

2. 超臨界水及び亜臨界水の実験方法

ポリ塩化ビフェニル (PCB) には多くの同族体があるが本研究ではモデル物質として2-クロロビフェニルを用い、よりマイルドな反応条件を求めるため亜臨界水中での反応を試みた。亜臨界水中ではPCBは酸化分解や加水分解によって除去されると思われる。そこで、分解速度を向上させるため酸化剤である過酸化水素もしくはアルカリである水酸化ナトリウムを共存させた場合の分解について検討した。

50 ml容のステンレス製反応器に、PCBを各々およそ2.5 mg入れた。これらの反応器に、20 mlの水と30 %の過酸化水素水溶液0.133 mlもしくは20 mlの水と0.1N 水酸化ナトリウム水溶液0.26 mlを添加して2種類の反応溶液を調整し、水の亜臨界領域である200℃と300℃で2時間反応させた後反応溶液を取り出し、GC-MS, UV, LC等による分析を行った。

実験結果及び考察

1. AOPによる農薬類の酸化分解

図1にAOPによる農薬類の酸化分解の実験例を、また、図2にその場合の酸化生成物を高速液体クロマトグラフによって測定し、得られたクロマトグラムの一例を示す。実験結果の詳細は、以下の通りであった。

アトラジンは、 O_3 単独でも分解速度は速く、およそ40 min以内にほぼ完全に除去される事がわかった。 O_3 -UVでは30 min以内、 O_3 -TiO₂-UVではおよそ60 min以内に分解され検出下限以下にまで除去された。この場合、 O_3 -UVの方が O_3 -TiO₂-UVに比べアトラジンの除去速度が早かったが、これは、 O_3 -UVでのアトラジンの除去が側鎖の部分酸化を伴う反応機構に基づくと考えられるのに対し、 O_3 -TiO₂-UVではアトラジンのトリアジン環が直接酸化開裂する反応機構によると推定される事の違によるものと考えられる。一方、 O_2 -TiO₂-UVでは、酸化分解は可能ではあるが60 min反応後の除去率はおおよそ71%で、他の方法に比べて分解速度が遅く効果的な分解が困難であった。

有機性炭素 (TOC) 成分の除去速度は遅く、 O_3 -TiO₂-UVで、60 min反応後の除去率は約18 %であった。これらの反応に於ける酸化生成物としては、ギ酸、塩化物イオン、硝酸イオンが確認された。

シマジンは、 O_3 単独でも分解速度は速く、およそ30 min以内に検出下限以下の濃度にまで除去される事がわかった。 O_3 -UVでは30 min以内、 O_3 -TiO₂-UVでは50 min以内に検出下限以下にまで除去された。この場合、 O_3 -UVの方が O_3 -TiO₂-UVに比べシマジンの除去速度が早かったが、これは、アトラジンの場合と同様な理由によると考えられる。一方、 O_2 -TiO₂-UVでは、酸化分解は可能であるが他の方法に比べて分解速度が遅く60 min反応後の除去率はおおよそ66 %であった。

カルバリルは、 O_3 単独でも分解速度は速く、およそ30 min以内に検出下限以下の濃度にまで分解除去された。 O_3 -UV及び O_3 -TiO₂-UVでは30 min以内に分解される事がわかった。しかし、TOC除去速度は、 O_3 -TiO₂-UVでは O_3 単独の場合に比べて速く完全分解の観点からは優れていた。一方、 O_2 -TiO₂-UVでは、60 min反応後のカルバリルの除去率は67 %で、他の方法に比べて分解速度が遅く効果的な分解が困難であった。TOC成分の除去速度は遅く、 O_3 -TiO₂-UVの場合、60 min反応後の除去率は約52 %であった。これらの反応に於ける酸化生成物としては、ギ酸、シュウ酸、硝酸イオンが確認された。

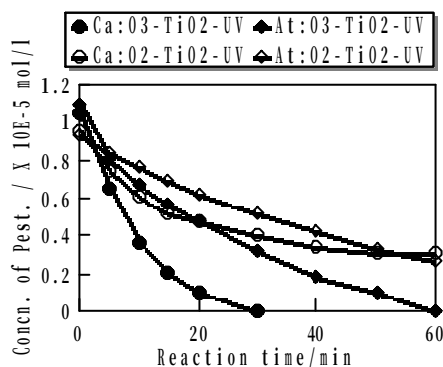


図 1 AOPによる農薬の酸化分解

03-TiO₂-UVによるカルバリルの酸化(Ca:03-TiO₂-UV)
02-TiO₂-UVによるカルバリルの酸化(Ca:02-TiO₂-UV)
03-TiO₂-UVによるアトラジンの酸化(At:03-TiO₂-UV)
02-TiO₂-UVによるアトラジンの酸化(At:02-TiO₂-UV)

チオベンカーブは、 O_3 -TiO₂-UVでは30 min以内に効果的に分解される事がわかった。しかし、 O_2 -

TiO₂-UVでは、60 min反応後の除去率は79 %で、分解速度が遅く効果的な分解が困難であった。これらの反応に於ける酸化生成物としては、ギ酸、塩化物イオンが確認された。

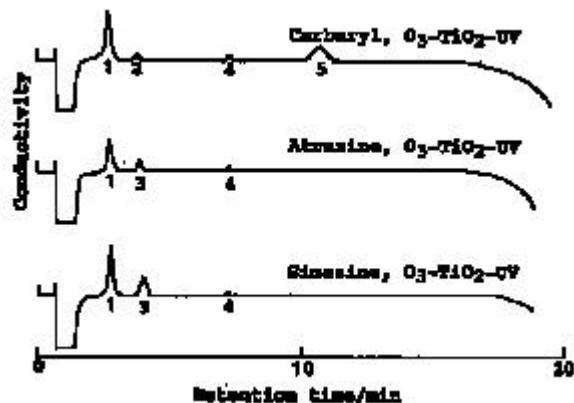


図 2 AOPによる農薬類の酸化分解生成物
1: ギ酸, 2: 未同定物質, 3: 塩化物イオン,
4: 硝酸イオン, 5: シュウ酸イオン

2, 亜臨界水によるPCBの酸化分解

本研究に先立ち超臨界水中(374°C, 220気圧)でのPCBの分解実験を試みた。その結果以下の事がわかった。

- ① PCBは、超臨界水中では比較的容易に酸化分解され、過酸化水素やアルカリの添加により反応速度が速い結果となった。
- ② 超臨界水中でのPCBの分解率は、水単独添加の場合75.33 %, 水と過酸化水素水溶液を添加した場合91.25 %, 水と0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液を添加した場合82.82 %であった。
- ③ これらの反応に於ける酸化生成物としては塩素イオンが確認され、カルボン酸と思われる成分が存在することがわかった。

本研究では、よりマイルドな反応条件を求めるため亜臨界水中での反応を試みた。亜臨界水中でPCBは酸化分解や加水分解によって除去されると思われるので、酸化剤である過酸化水素もしくはアルカリである水酸化ナトリウムを共存させた場合の分解について検討した。その結果以下の事がわかった。

- ① PCBは、過酸化水素もしくはアルカリを共存させた亜臨界水中では比較的容易に酸化分解される。
- ② 2時間反応後の分解率は、過酸化水素水溶液を

添加した場合85.46%(200°C), 89.7%(300°C)で、0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液を添加した場合76.31%(200°C), 26.32%(300°C)であった。

- ③ これらの反応に於ける酸化生成物としては塩化物イオンが確認され、カルボン酸と思われる成分が存在することがわかった。

まとめ

オゾン、半導体光触媒、紫外線等を併用する方法や超臨界水及び亜臨界水を用いる方法等のいわゆる高度酸化処理技術(Advanced Oxidation Process, AOP)を用い、環境ホルモン類を効果的に分解して無害化し除去する方法について検討した。その結果、以下の事がわかった。

- ① アトラジン、シマジン、カルバリル、チオベンカーブはいずれもオゾン-二酸化チタン光触媒-紫外線併用のAOPにより、60 min以内に効果的に酸化分解し無害化することが可能である。
- ② アトラジン、シマジン、カルバリル、チオベンカーブのAOPによる酸化では、ギ酸やシュウ酸に代表されるカルボン酸類を経て無機化が生じ、最終生成物として炭酸ガス水、硝酸イオン、塩化物イオン等が生じるものと考えられる。
- ③ PCBの過酸化水素及びアルカリ共存下の亜臨界水中での酸化分解は比較的容易である。
- ④ 亜臨界水中では、PCBはカルボン酸類を経て分解され、炭酸ガス、水及び塩酸を生成するものと考えられる。

文 献

- 1) Yasuo Onari, The 3rd International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Sep. 23-26, 1997, Orlando, USA, Abstracts, 99.
- 2) Yasuo Onari and Masaki Murayama, The Fifth International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, June 26-30, 2000, London, Canada, Abstracts, 53.
- 3) 男成妥夫, 日本化学会第79春季年会講演予稿集I, p.534 (2001).

Decompositions of endocrine disrupting chemicals by advanced oxidations such as supercritical water oxidation or oxidation consisted with ozone, photo-catalysis and ultraviolet light irradiation

Yasuo ONARI

Key words: endocrine disrupting chemical, agricultural chemicals, advanced oxidation technology, ozone, photocatalysis, ultraviolet light, titanium dioxide

Some kinds of agricultural chemicals were known to be endocrine disrupting chemicals, and river waters are also known to be polluted with those hazardous chemicals. In this research, in order to develop the effective removal methods of these materials from waters, oxidation decompositions of those pollutants were examined. Decompositions of agricultural chemicals such as atrazine, carbaryl, simazine and tiobencarb from waters were investigated by advanced oxidation technologies represented by O₃, O₃-UV, O₂-TiO₂-UV and O₃-TiO₂-UV oxidation. Supercritical water oxidation or subcritical water oxidation of 2-chlorobiphenyl were also examined. The investigated agricultural chemicals and 2-chlorobiphenyl were shown to be easily oxidized to decompose by the investigated methods. In these oxidation reactions, intermediate oxidation products were carboxylic acids, and resulted final oxidation products were carbon dioxide and inorganic anions represented by chloride ion and nitrate ion.