

光触媒反応によるNPEの各鎖長の反応特性及び諸指標への寄与について

お茶の水女子大学大学院人間文化研究科 近藤桐子、大瀧雅寛

Photocatalytic reaction characteristics and contribution of each EO chain length contents in NPE to some indexes, by Kiriko KONDO and Masahiro OTAKI (Ochanomizu University)

1. はじめに

非イオン界面活性剤は単独の物質として存在するわけではなく、物質の基本的構造が同じでも極めて多種の同族体、異性体があり、一般的にはその混合物として存在する。従って非イオン界面活性剤の斉定量は複雑で、物質の構造別に様々な定量法の研究が報告されている。最近では構成成分ごとの選択性の高い定性、定量法の研究も報告されているが¹⁾、それらを用いた構成成分ごとの反応特性についての研究報告は少ない³⁾。

そこで本研究ではノニルフェノールエトキシレート（以下NPE(n)）を対象とし、そのHPLC分離分析で得られるクロマトグラムの形状に着目し、光触媒反応による構成成分ごとの反応特性を調べ、界面活性剤の代表的指標の変化との相関について調べることを目的とした。NPE(n)は非イオン界面活性剤アルキルフェノールエトキシレート（以下APE(n)）の一種であり、家庭用の洗剤には使用されていないが、工業、農業用に主に使用されている。他の性状の非イオン界面活性剤に比べ毒性も強く、環境中での分解生成物であるノニルフェノール(NP)が内分泌攪乱物質の懸念もあり、発泡等の利水障害の観点だけでなく、人の健康への影響の観点からも基準値の設定見直し等の検討が望まれている原因の一つとなっている²⁾。Fig.1にAPE(n)とAPの構造式を示す。

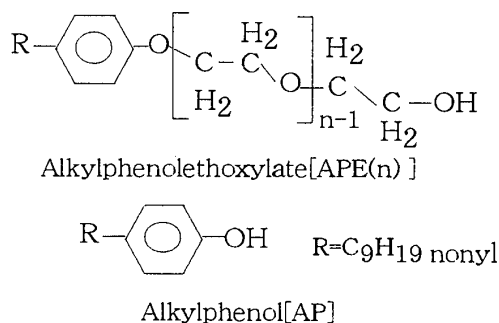


Fig.1 Structures of APE(n) and AP³⁾

光触媒反応は紫外線照射下における触媒内部の正孔のもつ非常に強い酸化力を利用した反応である。水中では触媒の正孔がヒドロキシル基から電子を奪いヒドロキシラジカル等の反応活性種を生成する。反応活性種は強い酸化力を持ち、難分解性の有機汚染物質を分解することができ、無機化

までも可能となる²⁾。光触媒の一種である二酸化チタンは人体に無害で安価であり、反応装置も比較的簡単に組み立てることが可能であるため、実際の高度処理法として実用化することが期待されている⁴⁾。Fig.2に光触媒反応の概略図を示す。

本研究では光触媒反応に伴う生分解性や発泡性の変化についても調べ、各構成成分のこれらの指標に関する寄与についても考察した。

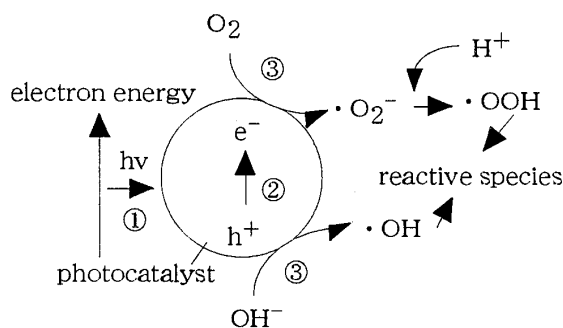


Fig.2 The principle of photocatalytic reaction²⁴⁾

2. 実験方法

NPE(n)は東京化成製⁵⁾ポリエチレン glycolモノ-4-ノニルフェノールエーテルの平均オキシエチレン鎖数（以下EO鎖数）n=10を使用した（以下NPE(10)）。

光触媒分解の反応容器はTiO₂をガラス板にコーティングしてシャーレ型の枠に固定した⁴⁾。光源にはブラックライトを使用した。光強度 3mW/cm² (at 365nm)、試料の初期濃度を50 mg/L、及び容量を100 mLと設定して光触媒反応系にて分解実験を行った。実験中、試料はマグネティックスターラーで攪拌速度150 rpmで絶えず攪拌し、水温を一定に保った。Fig.3に反応装置を示す。濃度測定には蛍光検出器付きHPLC（島津製 LC-10A）を使用した。

発泡力試験は250 mLねじ口瓶に試料を30 mL入れ、万能シェーカーで288回/分、ストローク長を4.0cmに設定し、5分間振とうさせた。その後ねじ口瓶側面の任意の4点の泡の高さを測定し、その平均値と比較した。

処理溶液のTOCは島津製TOC5000にて測定した。BDOC（生物分解性溶存炭素）は光触媒分解後の試料を十分な無機栄養塩溶液で20倍に希釈したものを100 mLに対し、下水処理水1mLを微生物種

種の為に加え、BDOC測定試料とした。この試料を20℃の恒温室に保管し、0日目と7日目にそれぞれDOCを測定、その差をBDOC₇とした。

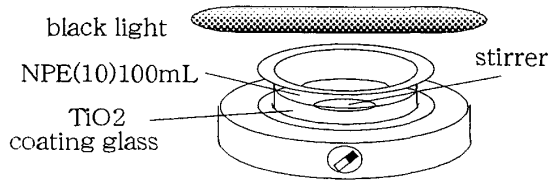


Fig.3 Reaction device

3. 実験結果と考察

Fig.4, Fig.5よりNPE(10)は、光触媒分解で濃度、発泡力ともに一次反動的に減少した。NPEで発泡力があると言われるEO鎖数4以上の濃度減少速度及びNPE 総量の減少速度はともに発泡力減少速度より大きく、発泡力の減少速度を表わすことにはなっていない。

Fig.6より、TOCは光触媒分解に従いある程度減少したが、やがて一定となった。NPE(10)自体はBDOCが小さく生分解性が非常に低いと考えられるが(0分時)、反応60分後には生分解性のある物質が生成されることがわかった。その後の反応でTOC成分は分解され、BDOCは増加せず逆に減少し、反応180分後の分解生成物は生分解性が非常に低いことがわかった。すなわち、生分解性の低い難分解性の生成物が残っていると考えられる。

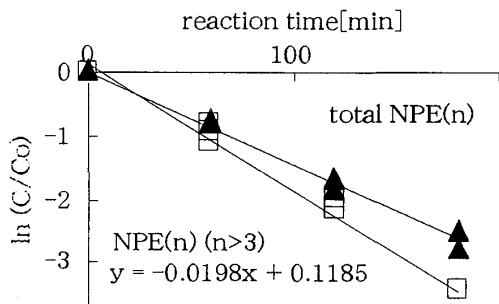


Fig.4 The change in the concentration of NPE(10)

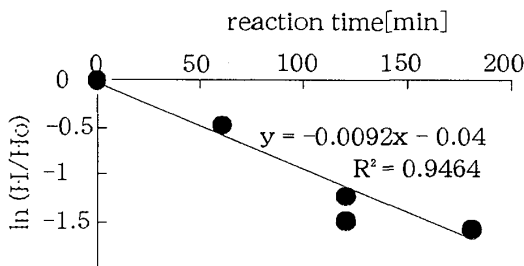


Fig.5 The change in bubbling ability of samples

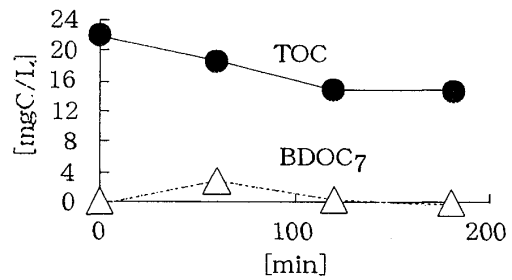


Fig.6 The change in TOC and BDOC₇

4. 結論

NPE(10)は光触媒分解により1次反応で減少するが、発泡が見られるとされるEO鎖数4以上⁹⁾の減少速度では発泡性の減少を説明することはできないことがわかった。また光触媒分解にともない生分解性成分が生成されるが、すぐに分解され難生分解性成分が残ることがわかった。

5. 謝辞

本研究のため、実験室、分析機器等を使わせていただき、実験に協力いただいた東京大学大学院工学系研究科都市工学科の大垣教授を始め皆様の配慮に感謝いたします。

6. 参考文献

- 1)日本水環境学会 [水環境と洗剤研究委員会] 編「非イオン界面活性剤と水環境」,技報堂出版(2000)
- 2)Turchiら “Photocatalytic degradation of Organic water Contaminants; Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack ” J.catal.,122. 178-192(1990)
- 3)水野ら「ノニルフェノールエトキシレートのオゾン処理による分解生成物に関する研究」, 第8回日本オゾン協会年次研究講演会講演集(1999)
- 4)斎藤健太郎「近紫外線の透過性を利用した固定化光触媒反応の反応促進に関する研究」 第33回日本水環境学会年会講演集 (1999)

7. 既発表論文

- 「非イオン界面活性剤の水環境中への影響について」生活工学研究Vol.2,No.2 (2000) - 0.1Pt.
- 「非イオン界面活性剤の濃度定量法の実際」生活工学研究Vol.3,No.1 (2001) - 0.1Pt.
- 「非イオン界面活性剤NPE(10)の光触媒分解による反応特性について」生活工学研究Vol.3,No.2 (2001) - 0.1Pt.
- 「光触媒反応によるNPEの各鎖長の反応特性及び諸指標への寄与について」生活工学研究Vol.4,No.1(2002) - 0.1Pt. (本稿)
- 「光触媒反応によるNPEの各鎖長の反応特性及び諸指標への寄与について」 第36回日本水環境学会年会講演集(2002) - 0.1Pt. (平成14年3月発表予定)

計0.5ポイント