

一般研究課題 環境水中の環境ホルモンを対象とした光触媒分解
システムに関する研究
助成研究者 名古屋大学 吉田 寿雄



環境水中の環境ホルモンを対象とした 光触媒分解システムに関する研究（その2）

吉田 寿雄
（名古屋大学）

1. はじめに

環境ホルモンは環境中に放出された内分泌攪乱物質のことで、生物体内に入るとあたかもホルモンのように作用する物質のことであり、すでに多くの種類の内分泌攪乱物質が環境中に極低濃度で拡散してしまっている。これらは、低濃度であっても生体内に蓄積し影響を及ぼすことが懸念され、無害化・除去技術の開発は急務となっている。

本研究では、環境中に極低濃度に拡散した内分泌攪乱物質を効率的に除去するための光触媒分解システムの開発を目的とした。酸化チタン等の半導体光触媒が内分泌攪乱物質に限らず様々な有機分子の光酸化的分解に活性を持つことはよく知られており、飲用水や小規模排水浄化装置として市販もされはじめています。しかし、環境水そのものの浄化のためには、さらなる技術の革新が必要である。

環境水の浄化では、汚染物質がppb単位の極低濃度で存在することが、応用するにあたってまず問題となる。このような極低濃度では、有効な反応速度が得られにくいからである。そこで本研究では、触媒に吸着濃縮の機能を持たせること、そのための基礎的な知見を整理することを考慮した。すなわち、極低濃度の内分泌攪乱物質を触媒表面に吸着・濃縮する能力を高めることで、有効な反応速度を得ることができると考え、さらには、光を照射しないときにも（たとえば太陽光を光源とする場合には夜間にも）それらを吸着して水中の濃度を下げ触媒近傍の濃度を上げ、後に（昼間に）まとめて光分解することも可能であり、より高効率な光触媒システムを構築できる。本研究では、このようなシステム実現の基礎データとして、特に吸着能力に注目しながら光触媒分解活性を検討した。

2. チタニア架橋粘土の表面性質、吸着特性および光触媒特性

チタニア架橋粘土は、層状粘土の層間に光触媒材料である酸化チタン（チタニア）の微粒子が層間を押し広げるピラー（柱の意味）として分散・固定化された材料である。もともと粘土はイオン交換能を持っているが、架橋粘土はイオン交換サイトにチタニアピラーが導入されているので、基本的に疎水性である。つまり水中の疎水性の有機分子を吸着しやすい。また、粘土層間は分子の大きさと同じオーダーの隙間であり、分子が濃縮しやすい空間となっている。これらチタニア架橋粘土の優れた吸着特性を活かせば、高効率な光触媒反応を実現できると考えられる。水中に希薄に分散している有害物質がチタニア架橋粘土層間に吸着されることにより層間で濃縮され、隣接するチタニアピラーが濃縮された有害物質を高効率に無機物にまで分解し無害化し放出するというコンセプトが成り立つ。

ここではチタニア架橋粘土の疎水性相互作用について検討した。疎水性相互作用の原理としては、水溶液中で共に水和した疎水性分子と疎水性表面があるとして、水和しているよりも疎水性物質と疎水性表面が吸着した方がエネルギー的に有利な場合に、疎水性物質を水中から追い出し疎水性表面に優先的に吸着させる相互作用が働くと考えられている。チタニア架橋粘土への吸着に関しても、このような疎水性相互作用の影響を調べるのが重要である。

2.1 チタニア架橋粘土の表面疎水性

チタニア架橋粘土表面での疎水性相互作用を調べるため、表面疎水性の異なる数種類のチタニア架橋粘土を合成した。チタニア架橋粘土の表面疎水性の制御は、化学組成の異なる原料粘土を用いての合成で実現した。使用した原料粘土の一覧を表1に示す。4種類の粘土はアルミノシリケート層のシリカ、アルミニウム、マグネシウム、リチウムといった主成分の組成が異なってお

表1 使用した原料粘土

Mineral name	Chemical formula	CEC ^a / meq·g ⁻¹
Montmorillonite	(Na _{0.35} K _{0.01} Ca _{0.02})(Si _{3.89} Al _{0.11})(Al _{1.60} Fe _{0.08} Mg _{0.32})O ₁₀ (OH) ₂	1.2
Saponite	(Na _{0.27} Mg _{0.03})(Si _{3.8} Al _{0.2})Mg ₃ O ₁₀ (OH) ₂	1.1
Fluorine hectorite	Na _{0.33} Si ₄ (Mg _{2.67} Li _{0.33})O ₁₀ F ₂	1.0
Fluorine mica	Na _{0.7} Si ₄ Mg _{2.8} O ₁₀ (F _{0.9} (OH) _{0.1}) ₂	0.7

^a Cation exchange capacity.

表2 合成したチタニア架橋粘土の構造パラメーター

Sample name	Total pore volume ^a / cm ³ g ⁻¹	Average pore diameter ^a / Å	Interlayer spacing ^b / Å	Crystalline size of TiO ₂ ^c / Å	TiO ₂ Content ^d (wt%)
Mont-Ti	0.248	37	48	50	46.1
Sapo-Ti	0.272	34	43	37	53.0
Hecto-Ti	0.237	34	48	44	61.3
Mica-Ti	0.277	41	44	36	44.2

^a Determined from nitrogen adsorption isotherm. ^b Obtained from by subtracting the thickness of silicate layer (9.6 Å) from d(001) of silicate layers. ^c Calculated with the Scherrer's equation using (101) diffraction of anatase separated from background and a neighboring clay diffraction using the pattern decomposition method. ^d Determined by elemental analysis using X-ray fluorescence method.

り、またフッ素化ヘクトライト、フッ素化マイカは水酸基がフッ素に置換されている。合成したチタニア架橋粘土の一覧を表2に示す。以下、モンモリロナイト、サポナイト、フッ素化ヘクトライト、フッ素化マイカから合成したチタニア架橋粘土をそれぞれMont-Ti、Sapo-Ti、Hecto-Ti、Mica-Tiと略称する。表2に示した全細孔容積、平均細孔径、層間隔、酸化チタンの結晶子径、酸化チタン含有量も多少の値のばらつきはあるが、酸化チタンで架橋された多孔体を形成していることを示している。合成された試料間のこれらのデータのばらつきは、原料粘土の粒子径、結晶のサイズ、陽イオン交換容量、膨潤力の差によるものと考えられるが、おおよそのところは構造的には同じような架橋粘土が得られたといってもよいだろう。

図1にこれらのチタニア架橋粘土の窒素および水蒸気の吸着脱離等温線を示す。窒素吸着等温線は全ての試料において、吸脱着でヒステリシスを示す、型の吸着等温線であり、マイクロポアからメソポア領域の細孔を含んでいることを示している。窒素の吸着等温線と水蒸気吸着等温線からそれぞれBET式による比表面積を算出できるが、これらから、それぞれのチタニア架橋粘土の表面疎水性を数値化するための表面疎水性指数 (SHI)¹⁾ を算出した。表面疎水性指数は下の式で示され、チタニア架橋粘土の全表面のうち水が吸着できない表面の割合を示しており、数値の高い方が疎水性が高い。

$$SHI(\text{表面疎水性指数}) = (1 - \text{水蒸気吸着のBET比表面積} / \text{窒素吸着のBET比表面積}) \times 100(\%)$$

表3にチタニア架橋粘土試料の窒素および水蒸気吸着におけるBET比表面積とそれらの値から計算された表面疎水性指数を示す。表面疎水性指数は14.0 ~ 56.3%の間で変化し、チタニア架橋粘土表面の疎水性は高い方からMica-Ti > Mont-Ti > Hecto-Ti > Sapo-Tiの順であった。

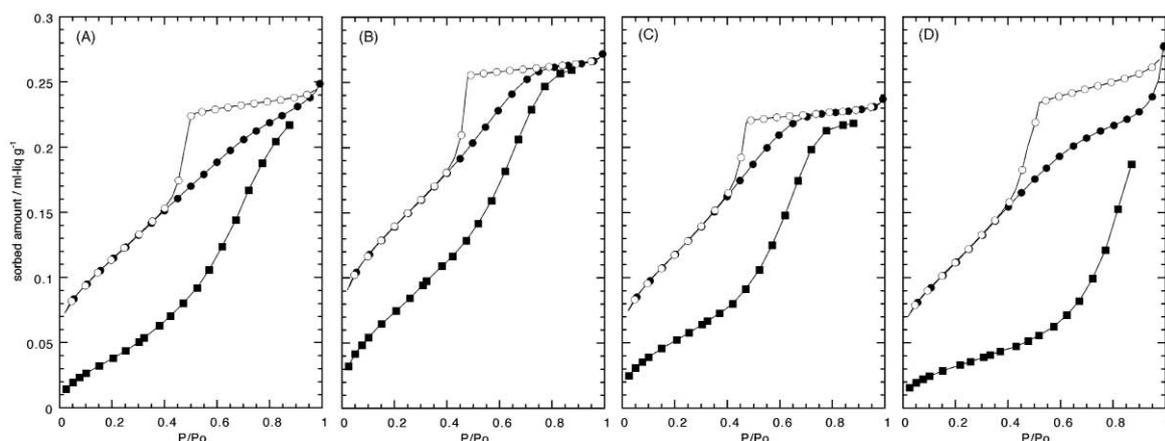


図1 チタニア架橋粘土の窒素および水蒸気吸着脱離等温線 (●:窒素吸着、○:窒素脱離、■:水蒸気吸着)、(A) Mont-Ti、(B) Sapo-Ti、(C) Hecto-Ti、(D) Mica-Ti

表3 合成したチタニア架橋粘土の表面疎水性

Sample ^a	BET surface area in N ₂ adsorption / m ² ·g ⁻¹	BET surface area in H ₂ O adsorption / m ² ·g ⁻¹	SHI ^b (%)
Mont-Ti	268	146	45.5
Hecto-Ti	281	188	33.1
Mica-Ti	268	117	56.3
Sapo-Ti	322	277	14.0

^a Titania pillared clay ^b Surface hydrophobicity index.

2.2 水相中のチタニア架橋粘土の吸着特性および光触媒特性

水相におけるチタニア架橋粘土の特性を調べるため、環境ホルモン水溶液を用いた吸着 光触媒分解実験を行った。実験に用いた環境ホルモン類を表4に示す。これらの環境ホルモン類はそれぞれの疎水性が異なるものを使用した。表4で物質の疎水性を表す指標として1-オクタノール/水分配係数 (P_{ow})^aを使用した。疎水性の順序としてはLog P_{ow} の値が高い順に、フタル酸ジブチル (DBP) > ビスフェノール - A (BPA) > フタル酸ジエチル (DEP) > フタル酸ジメチル (DMP) である。

表4 水相実験に利用した対象物質

	略号	分子量	分子サイズ/Å	Log P_{ow} ^a
Di-n-butyl phthalate	DBP	278	12 × 8 × 9	4.50
Diethyl phthalate	DEP	222	9 × 6 × 7	2.42
Dimethyl phthalate	DMP	194	8 × 6 × 5	1.50
Bisphenol-A	BPA	228	10 × 7 × 6	3.32

^a P_{ow} : 1-オクタノール/水分配係数

実験のフローチャートを図2に示す。試料についてはチタニア重量換算で30mgの粉末をホウケイ酸ガラス製円筒容器中に分取し、濃度40ppmの対象物質水溶液25mlを加え、試料と混合した。暗条件下で水溶液を攪拌しながらガスクロマトグラフまたは高速液体クロマトグラフで濃度変化を追跡し、吸着平衡を確認した。その後、ブラックライトを用い紫外光 (中心波長: 360nm) を照射し、光触媒分解挙動の評価を行った。

全ての吸着系において吸着等温線はHenry式に一致した。したがってチタニア架橋粘土の吸着性はHenry吸着定数で表すことができる。また全ての光触媒反応系で濃度減少は見かけ上、一次反応のプロットに載った。したがって光触媒活性は一次反応定数で表すことができる。図3にMont-Tiに対して吸着反応物質を変化させた場合のHenry吸着定数および光触媒分解速度定数の変化を示す。吸着性の順序は表4の吸着質の疎水性の順序に一致し、疎水性相互作用が主にこの吸着系を支配していることを窺わせる。光触媒活性は疎水性が高く吸着性の高い物質ほど効率よく分解されている。これは疎水性相互作用による反応物質の架橋粘土細

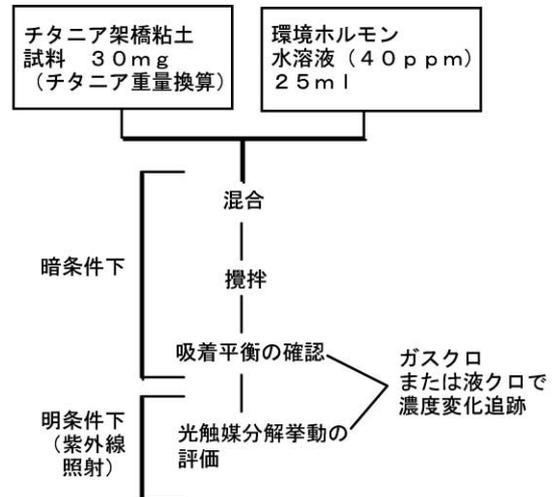


図2 チタニア架橋粘土試料の水相中環境ホルモン類に対する吸着-光触媒分解実験のフローチャート

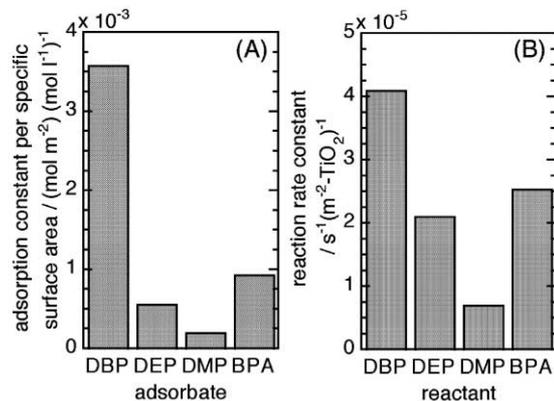


図3 Mont-Tiの水相中環境ホルモン類に対する吸着定数(A)および光触媒分解速度定数(B)

孔内への吸着濃縮が光触媒分解に有効に作用していることを示している。図4に4種類の環境ホルモン類の中で、最も疎水性の高いDBPと最も疎水性の低いDMPに対する4種類のチタニア架橋粘土の吸着定数および光触媒分解速度定数の変化を示す。図3の傾向と同様に全てのチタニア架橋粘土で疎水性の高いDBPの方が疎水性の低いDMPよりも、高効率に吸着 - 光触媒分解されている。またチタニア架橋粘土試料間の比較では、表3に示された表面疎水性が高い試料ほど、高い吸着 - 光触媒性能を示した。以上の結果から疎水性相互作用の強さは、光触媒活性に大きな影響を及ぼすことが明らかになった。

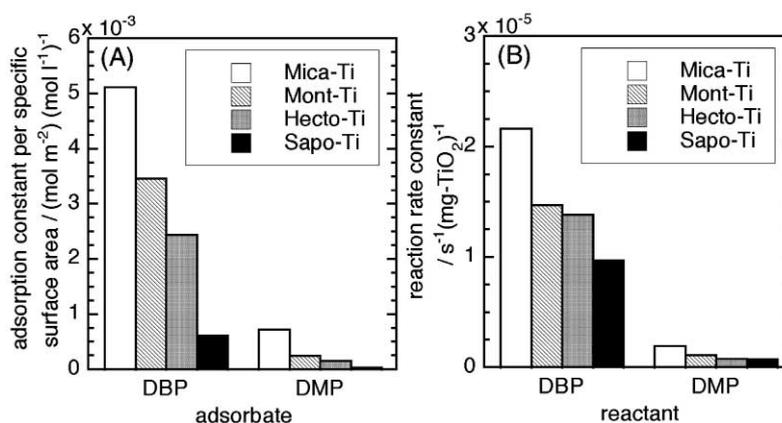


図4 合成したチタニア架橋粘土の水相中DBPおよびDMPに対する吸着定数(A)および光触媒分解速度定数(B)

3. シリカ担持チタニア触媒の表面電位と共存物質阻害効果の緩和

チタニア光触媒は水中の有機物の分解に有効ではあるが、塩素アニオンが共存すると基質と競争的に吸着するため、光触媒活性は低下する。ところが我々のこれまでの研究で、シリカ担体により塩素の影響を軽減できることが示唆された。

様々なシリカ担体 (Cab-o-sil, ゼルゲル法で調製したシリカ, メソポーラスシリカ FSM-16) にさまざまな量で担持した触媒を調製し, 水中のDBPの光触媒分解反応において, 塩素による触媒活性の阻害率³⁾を検討した。図5に示したように, 同じシリカという物質からな

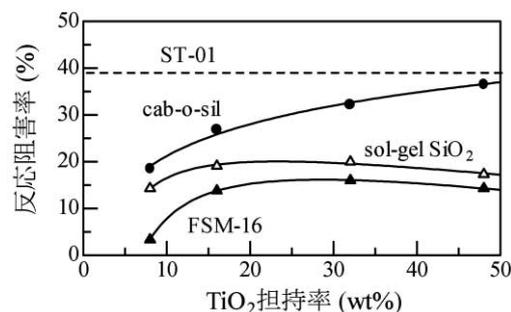


図5 各担体におけるチタニア担持率と反応阻害率の関係

る担体を用いながらも各触媒で塩素による反応阻害率が異なることがわかった。FSM-16を担体を用いると塩素共存下では最も吸着量が多く, 光触媒活性も高い光触媒を得ることができた。

それぞれの担体でみると, チタニアの粒子径が小さくなるにつれて塩素の影響を受けにくくなる傾向が見られたが, 全体の活性の差を説明できるものではなかった。そこで, 触媒全体の性質を考えるために, 触媒表面のチタニア表面が占める割合をパラメータとしてプロットすると図4に示したように全ての担体を通して一つの曲線で表されることがわかった。

中性水溶液中ではシリカの表面電荷は負でありチタニアはほぼ中性である。それぞれの担持触媒のうち8 wt%, 32 wt%のものについて等電点pH⁴⁾を測定したところ(図6())、チタニア表面積比が減少すると、等電点pHが小さくなり、触媒表面全体としての表面電荷はより負に帯電していることが示唆された。このとき塩素による阻害も小さい。各触媒のチタニア上への塩素吸着密度を求めた結果、触媒の等電点が下がるほど、塩素吸着密度は小さくなることが分かった(図7)。つまりシリカを効率的に露出させることで触媒表面全体としての表面電荷が負となって塩素が吸着しにくくなり、DBP光触媒分解反応における塩素アニオンの影響を軽減できると考えられた。

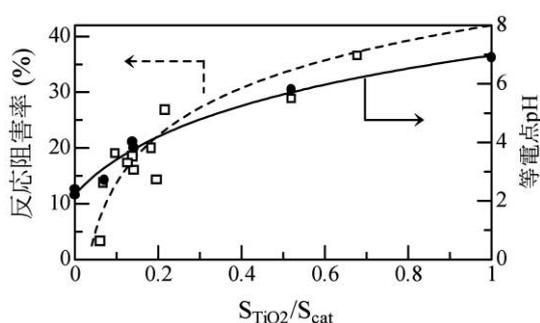


図6 触媒に占めるチタニア表面積比(S_{TiO_2}/S_{cat})と反応阻害率(左軸)と等電点(右軸)の関係

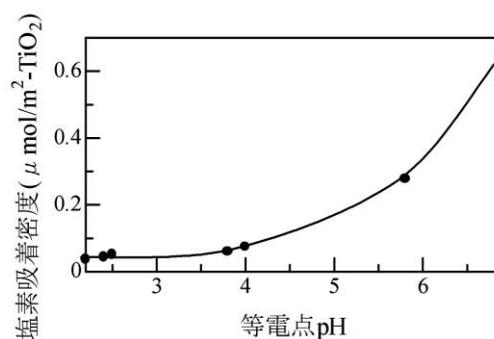


図7 等電点pHと塩素吸着密度の関係

4. まとめ

以上、実条件に近い条件の水中で内分泌攪乱物質を吸着・光触媒分解する際には、触媒の表面疎水性・表面電位などの表面特性が大きく影響を与えることが示された。これらの知見を基に、さらに高活性な光触媒が得られるように研究を続けてゆきたい。

謝辞

本研究を遂行するに当たって、ご指導いただきました名古屋大学・服部忠教授に深く感謝いたします。また、多岐にわたって多大なるご協力をいただきました名古屋市工業研究所・大岡千洋氏、それからいくつもの実験を行ってくれた服部研究室の宮下祥則君、西本純一君にも深く感謝いたします。最後になりましたが、ご支援いただきました財団法人日比科学技術振興財団に心より感謝申し上げます。

参考文献など

- 1) A. C. Zettlemoyer, Official Digest - Federation of Societies for Paint Technology 29 (1957) 1238.
- 2) A. Leo, C. Hansch, D. Elkins, Chem. Rev. 71(1971)525.
- 3) 反応阻害率(%) = $(k_{NaClなし} - k_{70ppm NaCl}) / k_{NaClなし} \times 100$, k は擬一次反応速度定数。
- 4) 溶液のpHを変化させた場合に、表面電荷がゼロとなる点を等電点といい、中性の水溶液中では、等電点が7より小さいものは表面は負に帯電していることになる。