法政大学学術機関リポジトリ
HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-07-09

# 持続可能なグリーンケミストリーによる水浄化システム

成田, 素子 / NARITA, Motoko

(発行年 / Year)
2008-03-24
(学位授与番号 / Degree Number)
32675甲第201号
(学位授与年月日 / Date of Granted)
2008-03-24
(学位名 / Degree Name)
博士(工学)
(学位授与機関 / Degree Grantor)
法政大学 (Hosei University)
(URL)
https://doi.org/10.15002/00003666

# 持続可能なグリーンケミストリーによる
# 水浄化システム

# WATER PURIFICATION SYSTEMS

# ON GREEN & SUSTAINABLE CHEMISTRY

法政大学大学院工学研究科物質化学専攻

成田素子

**Department of Materials Chemistry, Graduate School of Engineering, Hosei University**

**MOTOKO NARITA**

# 目　次

**第 1 章　序論 ..... 5**

1.1　研究の概要 ..... 5

1.1.1　研究背景および目的 ..... 5

1.1.2　各章の構成 ..... 6

1.2　グリーンバイオテクノロジー ..... 8

1.3　電気化学検出器 ..... 8

1.4　フェノール ..... 11

1.4.1　フェノールの現状 ..... 11

1.4.2　フェノール処理 ..... 12

1.5　フラーレン ..... 12

1.6　グリーン・サステナブルケミストリー ..... 13

1.6.1　グリーン・サステナブルケミストリーとは ..... 13

1.6.2　グリーン・サステナブルケミストリーの背景と目的 ..... 13

1.6.3　グリーン・サステナブルケミストリーを目指した研究開発 ..... 14

参考文献 ..... 16

**第 2 章　微生物膜バイオリアクターによる汚濁水の浄化**
**—固定化担体の違いによる浄化への影響— ..... 19**

2.1　緒 言 ..... 19

2.2　試料河川水の汚濁状況 ..... 20

2.3　微生物膜バイオリアクター ..... 22

2.3.1　固定化担体 ..... 22

2.3.2　試料汚濁河川水 ..... 24

2.3.3　装置 ..... 24

2.4　結果および考察 ..... 27

2.4.1　微生物の固定化による膜の生成？ ..... 27

2.4.2　水質各項目の測定 ..... 27
2.4.3　固定化担体の BOD 除去率に与える影響 ..... 28
2.4.4　固定化担体の COD 除去率に与える影響 ..... 30
2.4.5　固定化担体の全リン，全窒素除去率に与える影響 ..... 32
2.4.6　リアクター運転温度と除去率 ..... 35
2.4.7　3 種の固定化担体に固定された微生物 ..... 40
2.5　結論 ..... 41
参考文献 ..... 42

**第 3 章　電気化学検出器付き高速液体クロマトグラフィーによる染毛剤中のアミノフェノール類の定量 ..... 43**

3.1　緒言 ..... 43
3.2　実験 ..... 44
3.2.1　試薬 ..... 44
3.2.2　装置 ..... 45
3.2.3　移動相 ..... 45
3.2.4　HPLC-ED 測定条件 ..... 45
3.2.5　分析試料の前処理 ..... 45
3.3　結果および考察 ..... 46
3.3.1　クロマトグラフ分離 ..... 46
3.3.2　電気化学検出器の設定電位 ..... 49
3.3.3　アミノフェノール類標準溶液の測定 ..... 52
3.3.4　実試料への適用 ..... 53
3.4　結論 ..... 57
参考文献 ..... 58

**第 4 章　可視光触媒としてのフラーレンによるフェノール分解 ..... 59**

4.1　緒言 .....59
4.2　実験方法 .....60
4.3　結果および考察 .....62
4.3.1　フラーレンの光触媒効果 .....62
4.3.2　pH の影響 .....65
4.3.3　フェノール初濃度の影響 .....67
4.3.4　酸素分圧の影響 .....68
4.3.5　光量（可視光）の影響 .....69
4.3.6　ライネッケ塩光量計 .....72
4.3.7　平均入射光強度 $\bar{I}_0$ .....72
4.3.8　フェノール初期分解反応速度式　$-\Omega_p$ .....76
4.4　反応経路 .....76
4.5　結論 .....79
NOMENCLATURE .....80
参考文献 .....81

**第 5 章　総括 ..... 82**

5.1　結論 .....82
5.2　今後の展望 .....83
参考文献 .....85
謝辞 .....86

# 第 1 章　序論

## 1.1　研究の概要

### 1.1.1　研究背景および目的

現代の社会は，多種多様な化学物質が利用され，私たちの生活に関わりを持っている．今日，推計で 5 万種以上の化学物質が流通し，また，我が国の工業用途として，化学物質の審査および製造等の規制に関する法律（化学物質審査規制法　昭和 48 年法律第 117 号）に基づき届け出られるものだけでも毎年 300 物質程度の新たな化学物質が市場に投入されている．化学物質の開発，普及は，20 世紀に入って急速に進んだものであることから，人類や生態系にとって，それらの化学物質に長期間暴露されるという状況は，歴史上初めて生じているもので，その影響は明らかにされていないが，化学物質の中には，その製造，流通，使用，廃棄の各段階で適切な管理が行われず，環境汚染を引き起こし，人の健康や生態系に有害な影響を及ぼしている物質もある．このように私たちの暮らしが便利になると同時に地球規模で環境汚染，環境破壊が起きている．

私たちは日常生活あるいは，物の生産などで大量の水を使用し，排水している．工場，事業場は，排水について国や自治体からの厳しい規制があるため，水質基準を満たし排水することが必須であり，そのため廃水処理には多種多様な化学物質や大量のエネルギーが使われている．しかし，家庭排水には特に規制がないため下水道の整備されていない地域が未だ数多くあり，家庭排水は河川に垂れ流しされ，悪臭や水質汚濁などの問題となっている地域もある．このように工場，事業場，家庭のすべてにおいて環境に優しい排水処理は大きな課題である．

工場，事業場，家庭から出る排水には数々の有機物を含んでおり，その中の一つにフェノール系化合物がある．フェノール化合物は，樹脂や医薬品，化粧品の原料などとして化学工業で広く利用されているため，多くの工場，事業場では，排水処理が必要されている．また家庭においては，添加物のBHA (ブチルヒドロキシアニソール) やBHT (ジブチルヒドロキシトルエン) の酸化防止剤は，フェノール系化合物である。BHAは，かつて動物実験で発ガン性（1983年，ラット前胃）が報告され，当時の厚生省が使用禁止の予告をし，その後，

WHOの専門家会議の検討により，安全であるとして使用禁止の措置が延期され，現在に至った食品添加物である. BHTは、BHAに類似した化学構造式で，接着剤，ゴム，繊維加工剤，包装材料などに使われている．また, BHAと同様に，魚介冷凍品，チューインガム，魚介乾燥品，バター・マーガリン，食用油脂，化粧品にも使われている．環境ホルモンのような作用はないと考えられているが，皮膚炎，過敏症を生じ，発癌性の疑い，変異原性，体重低下，脱毛など毒性の強い添加物であると報告されている．発癌性の疑いなどから，現在では食品に添加されることはほとんどなくなったが，化粧品やボディーソープ，シャンプーには一部使われている．また染毛剤には染料として，アミノフェノール類が使われている．染毛剤製品は，アレルギー性皮膚炎，腎毒性，発癌性といった健康に影響がある成分が含まれていると報告されている．シャンプーや化粧品にも，防腐剤・酸化防止剤としてフェノール化合物のパラベンが多く使われていて，これらは，環境ホルモンの疑いがあり，人により接触性皮膚炎を発病する可能性があり，アレルギー性湿疹を起こすといわれている．このように我々の身近には数多くのフェノール化合物が存在しており，大量のフェノール化合物が環境中に排出されている．そのため，今後有機系化学物質の排水中の含有量や，廃棄物や製品からの溶出量の管理，測定，あるいはその処理システムの必要性が高くなると考えられる．

1990 年代以降，環境問題解決に「化学」が中心的な役割を担えるのではないかとの考えが生まれ，環境に優しくクリーンで新しい化学技術及びプロセスの開発を推進すること，持続可能な社会を支える人と環境にやさしい化学のことを「グリーン・サステナブルケミストリー (Green & Sustainable Chemistry, GSC) 」「グリーンケミストリー (GC) 」「サステナブルケミストリー (SC) 」ともよばれ，その必要性への認識が高まっている．

本論文では，グリーン・サステナブルケミストリーの観点から主としてフェノール類に着目し，その分析法あるいは持続可能な技術による処理法の開発について検討した．

### 1.1.2　各章の構成

第 1 章では，本研究の背景および目的について述べている．

第 2 章では，グリーン・サステナブルケミストリーの観点から，各家庭の生活雑排水の浄化方法として，嫌気性と好気性微生物を固定化した 2 種のバイオリアクターからなる微生

物膜バイオリアクターシステムを作製し，汚濁水の浄化効果を検討した.

第 3 章では，以前染毛剤と言えば白髪染めが主流であったが，近頃では髪を染めることが若者のファッションの一部であり，その染毛剤の消費量は年々伸びている．染毛剤中には染料としてアミノフェノール類が多く含まれており，多くのアミノフェノール類が環境中に排出されている．そして、河川水及び下水処理場での流入水中のアミノフェノール類の濃度を高感度で精度よく測定することは，その環境実態を把握するうえで重要である.

一般に，染毛剤用のタール系染料の定量には、ガスクロマトグラフィー（GC）,高速液体クロマトグラフィー（HPLC），キャピラリー電気泳動 (CE) のような分離分析法で測定され，　一般に HPLC では，紫外(UV)検出器，質量分析検出器で測定されている.

フェノール基を有するアミノフェノール類は電気化学的に活性な物質なので，HPLC の検出には，電気化学検出器が使用できる．電気化学検出器は作用電極上で目的物質が電極反応する際に生じる酸化還元電流を測定する高感度分析技術である．この方法は電気活性物質のみに応答する選択性の高く感度の高い測定法である．染毛剤中のアミノフェノール類と染料前駆物質の HPLC による定量は，ほとんど報告されていない.

本研究では市販染毛剤中に含まれている染料のアミノフェノール類の分析法の確立を目的として，電気化学検出器付き高速液体クロマトグラフィーを用いて検討した.

第 4 章では，工業廃水処理法して，環境に優しい太陽光の利用を視野に据え可視光を用い，フェノールの分解に，近年ナノテクノロジーで注目を浴びているフラーレンが可視光触媒として働くかどうかを明らかにすることを検討した.

第 5 章では，各編のまとめおよび結論を述べている．また，今後の課題について述べている.

## 1.2　グリーンバイオテクノロジー

生体触媒である酵素や微生物の利用は，環境負荷の低い化学品の開発・製造と化学物質の環境負荷の低減に貢献するグリーン・サステナブルケミストリーの主要な技術である．最近では生物機能を利用して環境負荷を低減する技術全般を指して,「グリーンバイオテクノロジー」と称されている [1-1]. グリーンバイオテクノロジーでは，酵素，微生物を利用し，汚染物質を分解し汚染環境を浄化するバイオプロセス技術が特に重要である．現在，これらの技術は遺伝子組換え技術と生物ゲノム情報との結合により新しい進展を遂げつつある [1-2].

第 2 章においては, グリーンプロセスの概念に基づいたバイオリアクター技術の開発を目指した. バイオリアクターとは，生物反応器と訳すことができるように，微生物などの生物を培養し, その生物機能を利用する装置である．生物反応は，化学反応に比べて，反応速度は遅いものの，化学反応のように高温・高圧を必要としないために，耐圧・耐熱性の大規模な反応設備が必要ない，省エネルギー，省資源，化学薬品を使用しない環境に優しい方法である.

## 1.3　電気化学検出器

電気化学検出器(Electrochemical detector, ECD) は，紫外吸収(UV)，示差屈折率(RI)，蛍光検出器に次いで，よく用いられる高速液体クロマトグラフィー(HPLC)用検出器である．ECD の特異的な選択性は電極活性物質しか検出にかからないことによって得られる．さらに活性物質には固有の酸化還元電位があり作用電極の設定電位がそれに達しない酸化還元系では電極反応が起こらないので，特異的な選択性が高められる．Figure1-1 は，電気化学検出器で検出できる代表的な物質の化学構造とその検出電位(酸化還元電位)のおよその値を示す．また，本論文で主に研究したフェノール系の化合物が電気化学検出器で検出されるときの電極反応を Figure1-2 に示す. フェノール化合物の電極反応は, フェノール基が酸化されてキノン構造になる. この酸化反応をアンペロメトリックに測定している.

感度については現在 0.1pmol 以下の検出が可能である.

電極反応には少なくとも 2 つの電極が必要である．1 つは注目する電極反応を観測する

電極で作用電極（または指示電極）と呼ぶ．この作用電極に電位を加え，また電流の一方の供給または受け入れ先となるための対をなす電極が必要であり，これを対極（または補助電極）と呼ぶ．このほかに作用電極の電位を精確に規制するために参照電極を使うのが普通である[1-]．検出セルの一例を Figure1-3 に示す．電気化学検出器の構造は，カラムで分離された成分が作用電極表面を通過するときに電気分解され，その時流れる電流は成分濃度に比例関係がある．検量線は成分濃度と電流の関係で描かれる．

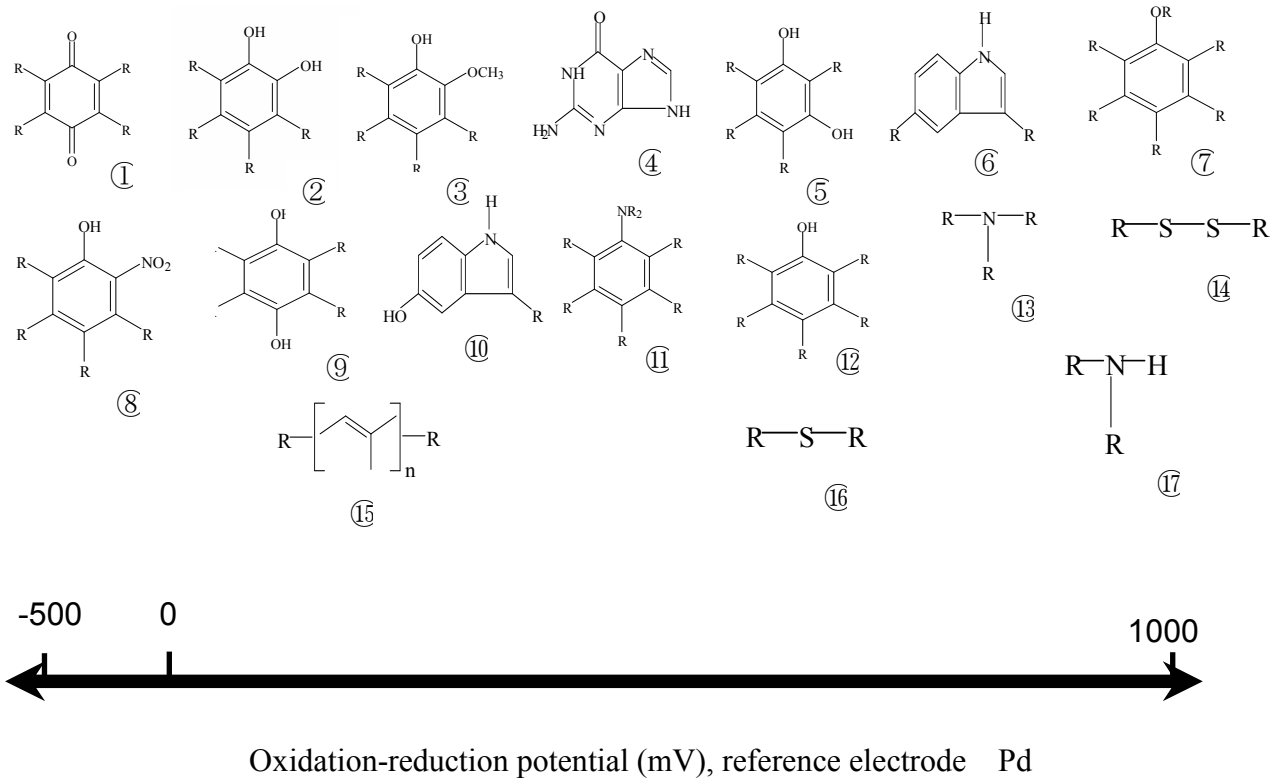



**Fig.1-1 Oxidation-reduction potential and chemical structure [1-3]**

①quinone ②catechol ③methoxycatechol ④purine ⑤m-dihydroxybenzene ⑥indole ⑦allylether ⑧allylnitro ⑨hydroquinone ⑩hydroxyindole ⑪A allylamine ⑫phenol ⑬3rd-class amine ⑭disulfide ⑮conjugate polyene ⑯thiol / thioether ⑰2nd -class anine

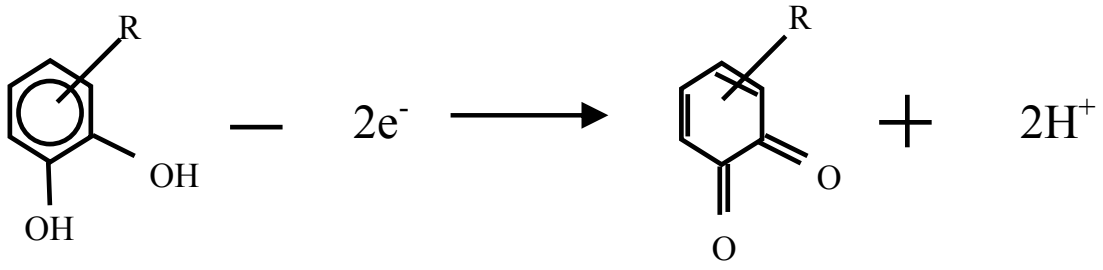



**Fig.1-2 Electrochemical Detection of Hydroquinones**

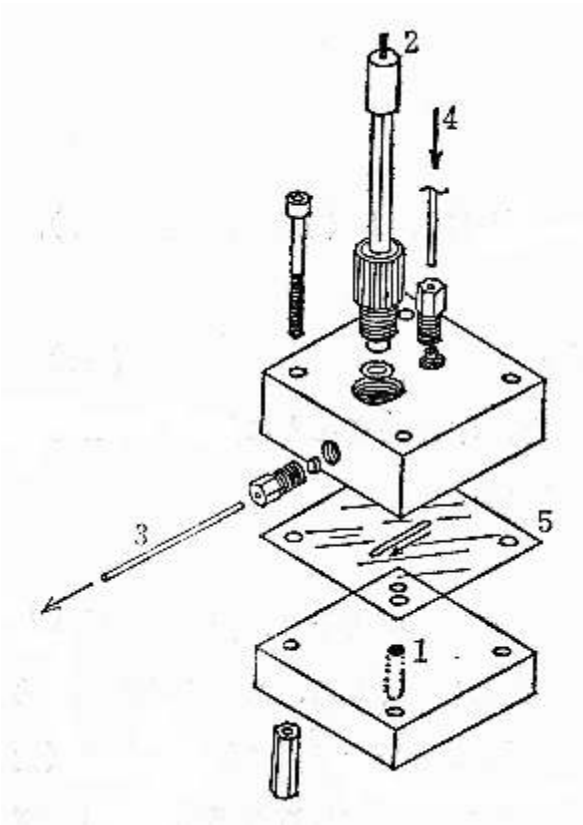



**Fig.1-3 ECD cell [1-4]**

①glassy carbon ②reference electrode ③stainless tube ④approach to elute from column ⑤PTFE spacer

## 1.4　フェノール

### 1.4.1　フェノールの現状

2006 年度, フェノールの国内生産量は約 860,420t, 工業消費量は約 249,315t である [1-5]. 主な用途は, 消毒剤, 歯科用 (局部麻酔剤), ピクリン酸, サリチル酸, フェナセチン, 染料中間物の製造, 合成樹脂（ベークライト）および可塑剤, 2-4PA 原料, 合成香料, ビスフェノール A, アニリン, 2. 6-キシレノール（PPO 樹脂原料）, 農薬, 安定剤, 界面活性剤などである. 2003 年度の環境省 PRTR（化学物質排出移動量届出制度）データによると, フェノールは, わが国で 1 年間に約 590t が環境中に排出されたと見積もられている [1-6]. それは化学工業, プラスチック製品製造業, 窯業・土石製品製造業, 電気機械器具製造業, 輸送用機械器具製造業などの事業所から排出されたもので, ほとんどが大気中に排出され, その他, 廃棄物として約 3500t, 下水道へ約 22t が排出された [1-6]. 廃棄物は, 廃油, 汚泥, 廃プラスチックなどの形で持ち出され, 移動先では焼却, 埋め立て, リサイクルなどの方法で処分され, 下水道に排出されたものは下水処理場で処理される.

近年, 染毛剤製品は, 若者の間で人気があり, 年々消費量が伸びている. 経済産業省化学工業統計によると, 染毛剤・染毛料の出荷額は平成 17 年度で約 1,000 億円である. 平成 12～13 年頃には 1,100 億円を超え, 出荷額でシャンプーを抜き頭髪化粧品トップとなった. しかし, 染毛剤中にはフェノール化合物であるアミノフェノールといった染料前駆物質が含まれている. これらは, アレルギー性皮膚炎, 腎毒性, 発癌性といった健康に影響があると報告されている [1-7,1-8]. 消費量の増加に伴い環境中に排出されるフェノール化合物も増加していると考えられる. しかし, その分析法は, 多くの場合ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC-MS) によって行われているが, 機器が高価で前処理が複雑である.

第 3 章では, 市販染毛剤中に含まれているアミノフェノール類の分析法を電気化学検出器付き高速液体クロマトグラフィーで確立した. グリーンケミストリーの観点から, 高感度・高選択性の検出器を使用することで, 試料採取量を少なくでき, できるだけ使用する薬品と廃液を減らすことができた. 本分析法は環境に優しい有効な方法であると考える.

### 1.4.2　フェノール処理

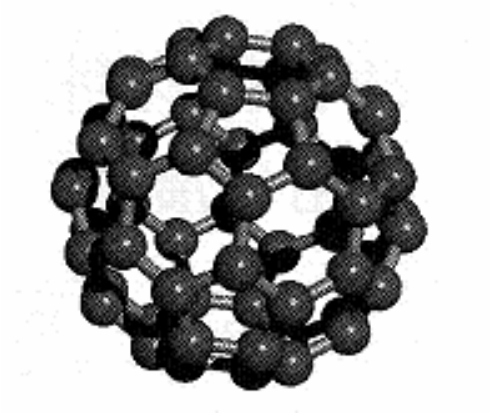
フェノールは毒性があり，生分解性が低いため排水処理が必要である．フェノールを処理する方法として，湿式酸化 [1-9, 1-10, 1-11, 1-12]，触媒酸化 [1-13, 1-14, 1-15]，電気化学的処理 [1-16,1-17]，超臨界酸化 [1-18, 1-19, 1-20, 1-21]，フェトン試薬酸化分解 [1-22, 1-23]，生物学的酸化 [1-24] などがある．しかし，これらの方法の中には高温，高圧での処理であるため，高エネルギー，高コスト，また，浄化能力等問題から環境に優しい処理とは言えないため，現在，化学的安定性のある処理と，触媒作用が高いものが求められている．

## 1.5　フラーレン

フラーレン（正式名称 : バックミンスターフラーレン）は, 1985 年 Kroto らによって発見された [1-25]．その後，フラーレンの大量合成，面心立方格子構造の結晶が生成すること [1-26]，アルカリ金属ドープのフラーレン結晶は低温で超伝導転移することが報告されている [1-27, 1-28].

近年の研究においては，フラーレンが一重項酸素発生の量子効率が高いことから，田島らは感光性樹脂である POP 樹脂の増感剤としてフラーレンを用いることに成功した．この樹脂は，優れた耐熱性を有し [1-29, 1-30]，プラスチック太陽電池の光電変換効率を向上させると報告している [1-31]．またフラーレンを天然ゴムに加えると弾性率，堅固が増すことがわかっている [1-32]．東レと理化学研究所は，フラーレンを活用し，酸化チタン等の光触媒材料を用いた光触媒コート剤の性能，耐久性を２倍に向上させる技術を開発した．よってフラーレンは今後，衣料，カーペットやカーテンなどテキストスタイル分野への用途として広がる可能性がある [1-33]．医療の現場でもフラーレンは活用されつつある．光増感剤としてのフラーレンをがん組織へ集積させ光照射によってがん細胞が壊死させるがん治療への活用 [1-34]，またシミやシワを防ぐ抗酸化作用があることから化粧品に利用されるフラーレンが有害な活性酸素を作り出さないことが実験で確認されている．ビタミン C など活性酸素を除去する抗酸化物質の一部は，金属の多い環境では逆に活性酸素を作り出して体に害を与える可能性が指摘されており，フラーレンは化粧品材料としての安全性が高い可能性がある [1-35]．このようにフラーレンは可能性を秘めた物質である．

第 4 章では，可視光触媒としてのフラーレンの可能性に着目し，研究を行った．



**Fullerene ($C_{60}$, $C_{70}$, etc)**

## 1.6　グリーン・サステナブルケミストリー

### 1.6.1　グリーン・サステナブルケミストリーとは

グリーン・サステナブルケミストリーは，環境汚染が問題となり，人間と環境が調和した持続可能な社会の発展のために，経済的・規制的・化学的さらには社会的要因が組み合わさって 1990 年代初期に生まれ，産業面で広く定着し，商業化が行われた．グリーン・サステナブルケミストリーとは，有害な物質の生成や使用を削減もしくは除去し，資源とエネルギーの消費を減らすためには，化学物質や製造プロセスの創出・設計・応用に，化学の力が必要であるとの考えである [1-36].

### 1.6.2　グリーン・サステナブルケミストリーの背景と目的

化学技術は生活を豊かにする上で欠かせないが，使い方を間違えると人や環境に害を与えることもあり十分な注意が必要である．グリーン・サステナブルケミストリー(GSC)運動とは人と環境が調和した持続可能な社会のために化学技術を人々が安心して活用できるよ

うに, 1992 年の国連環境会議で取り上げられ, 米国を中心に進められてきた. 近年, 日本でもグリーン・サステナブルケミストリーに各学会や団体が取り組んできている. グリーン・サステナブルケミストリーを必要とする重要な背景として, 資源,・エネルギー・環境の制約により, 大量生産・大量消費型の物質文明をこのまま量的に拡大し続けることが極めて難しくなったこと（量的要因）. 化学物質のリスクの大幅な低減と適切な管理が緊急の課題となっていること（質的要因）が考えられる.

＜グリーン・サステナブルケミストリーのめざすもの＞ [1-37]

・廃棄物は出して処理するのではなく, 始めから出さない.
・人や人体に毒性のない物質を使って合成する.
・機能が同じなら, できるだけ毒性のない物質を作る.
・溶媒はできるだけ毒性の少ないものを使う.
・エネルギー消費を最小限にする.
・ 可能な限り, 化石燃料などの枯渇性資源ではなく再生可能な原料を使う.
・ 触媒を活用する.
・ 化学製品は使用後, 無害なものに分解し, 残留性がないようにする.
・ 爆発, 火災, 有害物質の漏出などの事故が起こらない安全な方法をとる.

### 1.6.3 グリーン・サステナブルケミストリーを目指した研究開発

従来, 経済的効率を重視する企業では, コスト削減を重視するあまり, 大量の廃棄物を遺棄し, 手間のかかる回収再利用などは考えてこなかった. グリーン・サステナブルケミストリーの概念が確立された 1990 年代からは, その概念にもとづいた手段・方法が研究, 開発, 実用化されてきている.

カプロラクタムは, ナイロン 6 の原料でシクロヘキサノンの Beckmann 転位で合成する. このカプロラクタムの合成の際、カプロラクタムの数倍の硫酸アンモニウムが副生するという問題があった. 井上は, カプロラクタム硫酸法（旧法）と住友化学が 2005 年に開発した固体触媒法（新法）をグリーンケミストリーの概念から比較評価し, 新法では原子効率, 装置腐食性, 水域への環境影響の面で改善され, 全体として新法が優れていると結論した [1-38]. その他には, 自動車の $CO_2$ 排出量低減, 硫黄酸化物(SOx)と窒素酸化物(NOx)排出量

の低減，脱フロンなど，有害物質を低減するための技術開発，またプラスチックのリサイクル技術，電池材料のリサイクルなどの技術報告がある [1-39].

また近年，光触媒として酸化チタンの働きで殺菌や消臭をする空気清浄機や，曇らないガラス，汚れの付着しにくい外壁材，$NO_X$ を除去できる舗装用ブロック材など光触媒を応用した製品が次々に開発され，光触媒による環境浄化作用に注目が集まっている．光触媒によって起こる化学反応は，表面にコーティングした酸化チタンなどの光触媒に有機化合物が接触し，そこに光が当たると有機化合物に含まれる全部の炭素がすべて二酸化炭素になるまでの酸化分解（完全酸化反応）される．また，光触媒反応により表面が親水的になるといった反応が起こる [1-40] ．しかし，光触媒として近年注目を浴びている酸化チタンは, バンドギャップ 3.2eV, 励起には, 紫外光領域 387nm 以下の波長が必要で, エネルギーコストが高く環境負荷が高い. 一方, フラーレンは, バンドギャップ 2.3eV, 励起には 539nm 以下の波長で励起可能である. 持続可能な唯一のエネルギー源である太陽光を用いて，光触媒として使用できる可能性を秘めている.

第 4 章では，工業廃水処理法して, 環境に優しい太陽光の利用を視野に据え可視光を用い, フェノールの分解に, フラーレンが可視光触媒として働くかについて研究を行った.

## 参考文献


[1-1] 田島右副, フラーレンと有機薄膜太陽電池への利用, *Solar energy*, 30(1), 17-20, (2004)

[1-2] B.Jurkowsaka, B.Jurkowski, P.Kamrowski, S.S.Pesetskii, V.N.Koval, L.S.Pinchuk, Properties of Fullerene-Containing Natural Rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, **100**, 390-398 (2006)

[1-3] ESA, Inc, スライド, クローケムプレゼンテーション

[1-4] 今井一洋, 沢田嗣郎, 渡辺訓行, 渡辺秀夫, 超高感度高速液体クロマトグラフィー, 学会出版センター (1990.5)

[1-5] 繊維化学, **48**, 41-45 (2006)

[1-6] 田畑泰彦,青山輝義,小川修, フラーレンと超音波とを組み合わせたがん治療の試み,遺伝子医学,6(3) (通号 21),484-487,(2002)

[1-7] 日本経済新聞, 5 月 22 日, (2006)

[1-8] 井上靖彦, 科研費報告, (2001.3)

[1-9] 御園生誠,「環境にやさしい化学技術の開発」, シーエムシー出版 (2006.1)

[1-10]「光触媒のしくみがわかる本」　大谷文章　技術評論社 (2003.10)

[1-11] 経済産業省ホームページ, http://www.meti.go.jp/　(2007)

[1-12] 環境省ホームページ,
http://www.env.go.jp/chemi/communication/factsheet.html　(2006)

[1-13] G.J.Nohynek, R.Fautz, F. Benech-Kieffer, H.Toutain, Food Chem. Toxicol. 42 (2004) 517.

[1-14] G.J. Nohynek, FD.Duche, A.Garrigues, P-A Meunier, H.Toutain, J.Leclaire, Toxicol. Lett. 158 (2005) 196.

[1-15] D.Duprez, F.Delanoë, J.Barbier Jr, P.Isnard, G.Blanchard:Catalytic oxidation of organic compounds in aqueous media, *Catalytic Today*, 29, 317-322 (1996)

[1-16] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, S. Rodríguez and F. García-Ochoa:Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase , *Applied Catalysis B: Environmental*, 39 , 97-113 (2002)

[1-17] Jale F.Akyurtlu, Ates Akyurtlu, Suphan Kovenklioglu, Catalytic oxidation of phenol in aqueous solutions, *Catalytic Today*, 40, 343-352 (1998)

[1-18] K.Fajerwerg, J.N.Foussard, A.Perrard, H.Debellefontaine, Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide: The key role of pH on the catalytic behaviour of Fe-ZSM-5, *Water Science and Technology*, 35, 103-110(1997)

[1-19] Christoph K.Scheck, Fritz H. Frimmel, Degradation of phenol and salicylic acid by ultraviolet radiation/hydrogen/peroxide/oxygen, *Water Research*, 29, 2346-2352 (1995)

[1-20] R.Alnaizy, A.Akgerman, Advanced oxidation of phenolic compounds, *Advances in Environmental Reserch*, 4, 233-244 (2000)

[1-21] Santiago Esplugas, Jaime Giménez, Sandra Contreras, Esther Pascual and Miguel Rodrígue , Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, *Water Research*, 36, 1034-1042 (2002)

[1-22] Ch.Comininellis, A.Nerini, Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment, *Journal of Applied Electrochemistry*, 25, 23-28 (1995)

[1-23] J.L.Boudenne, O.Cerclier, J.Galea, E.Van der Vlist, Electrochemical oxidation of aqueous phenol at a carbon black slurry electrode, *Applied Catalysis A:General*, **143**, 185-202 (1996)

[1-24] Thomas D. Thornton, Phillip E.Savage, Kinetics of Phenol Oxidation in Supercritical Water, *AICh Journal*, **38**, 321-327 (1992)

[1-25] Xiang Zhang, Phillip E.Savage, Fast catalytic oxidation of phenol in supercritical water, *Catalysis Today*, **40**, 333-342 (1998)

[1-26] Ivette Vera Pérez, Steven Rogak, Richard Branion, Supercritical water oxidation of phenol and 2, 4-dinitrophenol, *The Journal of Supercritical Fluids*, **30**, 71-87 (2004)

[1-27] Ahmet M. Gizir, Anthony A.Clifford, Keith D.Bartle, The Catalytic role of Transition Metal salts on supercritical water oxidation of phenol and chlorophenols in a titanium reactor, *Reaction Kineics and Catalysis Letters*, **78**, 175-182 (2003)

[1-28] 宮本純之, 北島昌夫, 「グリーンケミストリー」, 化学同人 (2001)

[1-29] GSC TOKYO 2003 特別号 (2003.3)

[1-30] Walter Z.Tang, C.P.Huang, Effect of Chlorine Content of Chlorinated Phenols on Their Oxidation Kinetics by Fenton's Reagent, *Chemosphere*, **33**, 1621-1635 (1996)

[1-31] Namgoo Kang, Dong Soo Lee, Jeyong Yoon, Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols, *Chemosphere*, **47**, 915-924 (2002)

[1-32] 吉田隆, 微生物固定化法による水処理, ㈱エヌ・ティー・エス, 7, 13, 16, 18, 42 (2000)

[1-33] バイオサイエンスとインダストリー, 58, 445 (2000)

[1-34] 御園生 誠, 環境にやさしい化学技術の開発, (株) シーエムシー出版 (2006 ) P.34-35

[1-35] H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl, R.E.Smalley, $C_{60}$: Buckminsterfullerene,

*Nature,* **318**, 162-163(1985)

[1-36] W.Kratschmer, Lowell, D.Lamb, K.Fostiropoulous, Donald, R.Huffman, Solid$C_{60}$: a new form of carbon,*Nature*, **347**, 354-357(1990)

[1-37] A.F.Hebard, M.J.Rosseinsky, R.C.Haddon, D.W.Murphy, S.H.Glarum, T.T.M.Palstra, A.P.Ramirez, A.R.Kortan, Superconductivity at 18K in potassium-doped $C_{60}$, *Nature*, **350**, 600-601(1991)

[1-38] K.Tanigaki,T.W.Ebbesen,S.Saito,J.Mizuki,J.S.Tsai,Y.Kubo,S.Kuroshima,Supewconductivity at 33K in $Cs_x$ $Rb_y$ $C_{60}$, *Nature*, **352**, 222-223(1991)

[1-39] 田島右副, 新井久由, 武内一夫, 光酸化誘起重縮合機構を利用した新しい光硬化性樹脂, 化学工学論文集, **25**, 873–877 (1999)

[1-40] 田島右副,フラーレンを触媒にした耐熱性感光性樹脂の開発, *Material stage*, 2 (1) (通号 13), 34-38,(2002)

# 第 2 章　微生物膜バイオリアクターによる汚濁水の浄化

## —固定化担体の違いによる浄化への影響—

### 2.1　緒 言

人類は豊かで便利な生活を追及してきた代償としてさまざまな環境問題を引き起こした. 工場・事業場排水，家庭排水の河川や湖沼，海域への流入による水質汚染はその一つである. 工場・事業場から公共用水域へ排出される排水の規制については，水質汚濁防止法（水濁法）・湖沼水質保全特別措置法（湖沼法）・ダイオキシン類対策特別措置法（ダイオキシン法）といった法律に加えて，各自治体による排水の規制や指導があって水質は改善さている.

しかし，家庭から出る生活雑排水には法的規制がなく，水濁法では国民に対して「何人も，公共用水域の水質に保全を図るため，調理くず，廃食用油等の処理，洗剤の使用等を適正に行うように心がけ，また，排水処理設備の整備に努めなければならない」（法第 14 条要旨 [2-1] と求めているだけである. 私たちは洗濯，台所，入浴等の日常生活から出す生活雑排水中の BOD 負荷量は一日一人当たり平均約 30g と言われており, 毎日の日常生活の中でさほど意識なく環境を汚染している. 家庭からの生活排水処理は下水道処理施設，合併浄化槽等，無処理放流に 3 分類される. 平成 16 年における日本の下水道普及率は全国で平均約 68%と普及率は年々高くはなっているが [2-2]，未だ下水道処理の整備されていない地域があり，生活雑排水がそのまま河川に垂れ流される無処理放流により，悪臭，汚泥の堆積などで周辺住民に被害を与え，問題となっている.

著者らはグリーン・サステナブルケミストリー観点から，化学薬品を使わず，微生物の力を利用し，取り扱いが簡単で，しかもエネルギーの消費を最小限に抑えた省資源型の汚濁水浄化システムの検討を続けている. その浄化システムは，水中や川底に存在する微生物が汚濁有機物を分解，除去する浄化作用を利用した嫌気性微生物と好気性微生物を担体に固定化して汚濁河川水を浄化する微生物膜バイオリアクターである. 本リアクターシステムを家庭からの排水が集まる排水マスに設置すれば生活雑排水の浄化にも利用でき，省資源，省エネルギーで，持続可能なグリーンケミストリーによる浄化システムである.

これまで著者らの研究した微生物膜バイオリアクターシステムは，嫌気性リアクターと好気性リアクターから成り，固定化担体として，それぞれに従来廃棄物であった岩石粉砕工程で生じる汚泥を成型・焼成し製造した多孔性焼結体が充填され，その表面・一部・内部に嫌気性と好気性の微生物が固定化されている．そして，浄化効果は高効率を示したことはすでに報告しているが [2-3,2-4]，リアクター運転上に問題点があった．即ち，好気性リアクターでは好気状態にするためエアレーションを行うが，その際，多孔質焼結体がこすれあい，生じた粉体により流路を塞ぎ，運転停止することがあった．そこで，好気性リアクターの固定化担体に生物処理用に調製されたウレタンの利用を試みた．ウレタンは軽く，引張り等の物理的強度が大きく，クッション性に優れ，網目構造から構成されているため空隙率が高く，表面積も大きいので微生物が固定化しやすく，排水処理に適している．もちろん，多孔質焼結体のような摩擦による粉体の生成による流路の目詰まりの心配もない [2-5].

本研究では，好気性リアクターの固定化担体に多孔質焼結体と 2 種類のウレタン素材を用い，3 種類の固定化担体の違いによる浄化効果を比較検討した.

## 2.2　試料河川水の汚濁状況

Figure 2-1 は試料とした河川水の 2003 年 7 月から 2004 年 2 月までの BOD，COD の経日変化である. BOD 4.4～40mg/l, COD 1.7～32 mg/l と，環境基準値 (BOD 10 mg/l, COD 8 mg/l) を大きく超えている日が多い．試料採取の当日，あるいは前日の降雨により，流入する水の状況が変わり，BOD，COD の値に大きなばらつきが見られた．河川の汚濁指標である BOD 値は家庭雑排水のうちの食物成分を含む台所からの排水が支配している．採水時間が 14 時から 15 時であるため，BOD 値が小さいときもあるが，本データの BOD 値が大きいことは，家庭からの雑排水の流入が多いことを裏付けている．季節変動からみると夏場は BOD が高く，冬は低い．このことから夏は微生物が河川水中の有機物を分解する際の酸素の消費量が多い．逆に冬は微生物が河川水中の微生物を消費する際の酸素量を少なくてすむといえる．河川の水質は水温が大きく関係しているといえる．また同期間における全窒素の経日変化は，0.7～4.5mg/l，平均 1.9mg/l で，環境基準値（1 mg/l 以下）を上回り，値

の変化が大きいことから気候などの環境変化の影響を受けやすいと考えられる．また全リンは，0.3～3.2 mg/l，平均 0.8 mg/l でほとんど環境基準値（1 mg/l）を下回っていた．

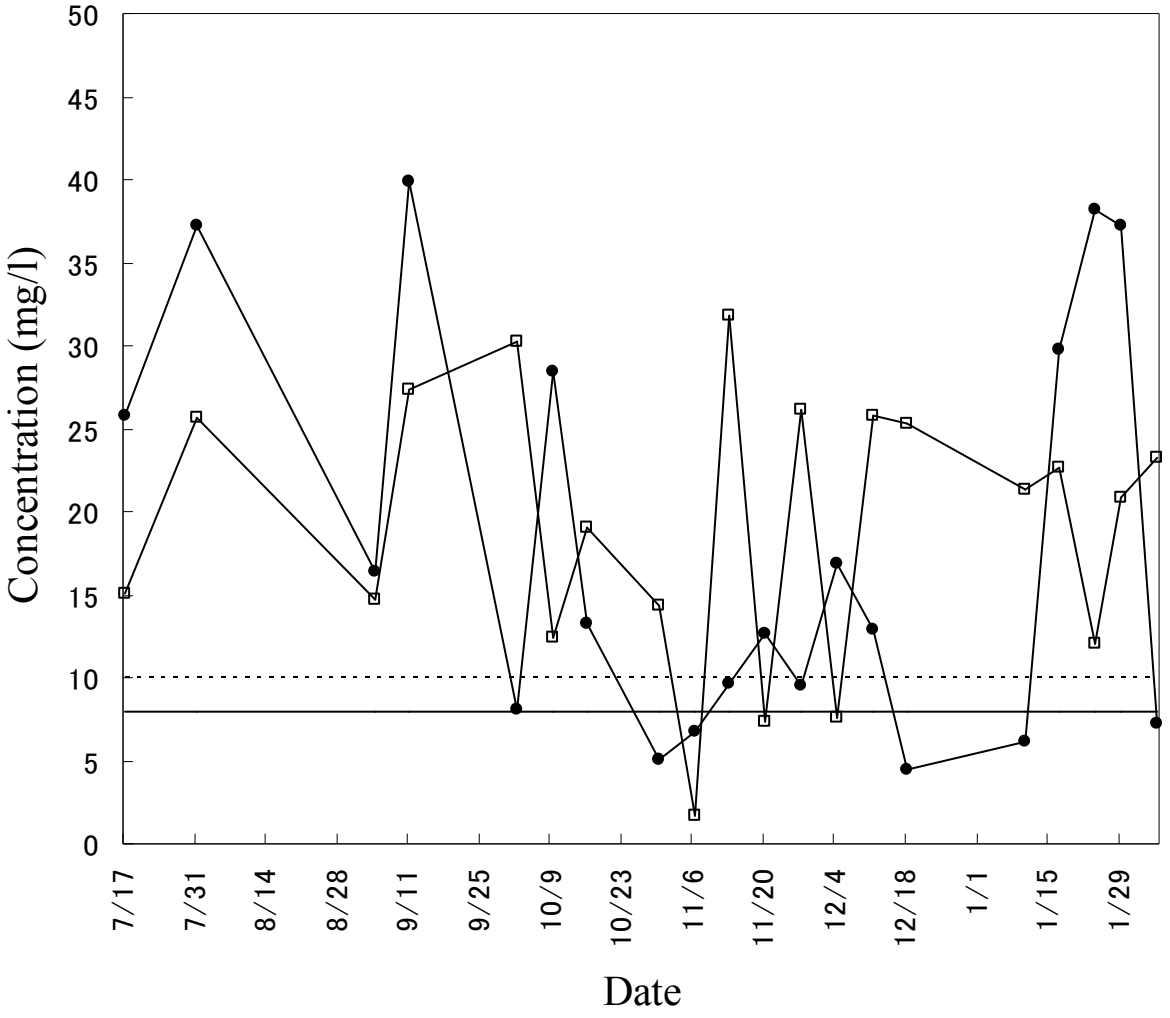



**Fig. 2-1　BOD and COD change with the passage of day**

**●BOD,　□COD,　—— BOD environmental quality standard,**
**------- COD environmental quality standard**

## 2.3　微生物膜バイオリアクター

### 2.3.1　固定化担体

固定化担体として，多孔質焼結体と 2 種類のウレタン素材を用いた.

多孔質焼結体としては，コンクリート骨材製造時に生じた汚泥から水分を取った砕石汚泥脱水ケーキを脱水後，加湿・成型し，1120～1140℃で約 35 分焼成し製造した．本研究では，粒径 10～15mm，比重 0.7～0.8 の多孔性焼結体を使用した．多孔質焼結体の原料と化学組成を Table2-1 に，物性を Table 2-2 に示した.

樹脂発泡体（ウレタン）としては，㈱イノアックコーポレーション製水処理用生物処理担体，ウォーターフレックス AQ-3，AQ-4 を用いた．AQ-3，AQ-4 の形状は立方体である．この 2 種の担体をそれぞれ好気性リアクター中に隙間なく密に詰めて充填した．AQ-3，AQ-4 の物性を Table 2-3 に示した．また JIS A4101 ガラス繊維強化プラスチック製浄化槽構成部品に記載の耐薬品性試験法により重量保持率を測定した耐薬品性 (浸漬時間: 5 時間) を Table2-4 に示した.

**Table 2-1　Chemical composition of raw material and porous sintered material**

| Material | Moisture | Ig Loss | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | MgO | $SO_3$ | $Na_2O$ | $K_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Raw material | 20.5 | 6.6 | 60.8 | 18.4 | 4.8 | 1.3 | 2.5 | 0.12 | 1.18 | 4.10 |
| Porous sintered material | — | 0.2 | 67.5 | 18.5 | 4.8 | 0.9 | 2.8 | 0.11 | 1.00 | 3.60 |

Unit：wt%

**Table2-2 Property of porous sintered material**

| | |
|---|---|
| Particle size (mm) | 10～15 |
| Absolute dry specific gravity | 0.70～0.80 |
| Surface dryness specific gravity | 0.85～0.95 |
| Capacity weight (g/cc) | 0.43～0.51 |
| Percentage of real product (%) | 62.0～64.0 |
| Percentage of water absorbing (%) | 15.0～17.0 |
| B.S. stength (tf) | 4.0～6.5 |

B.S. stength：10%crushing value (tf)

**Table2-3 Urethane form Properties of AQ-3 and AQ-4**

| | AQ-3 | AQ-4 |
|---|---|---|
| Material | Polyurethane | |
| Diameter(cm) | 1 | 1 |
| Density (kg/m$^3$) | 50 | 30 |
| Foaming degree (times) | 20 | 33 |
| Percentage of hole(%) | 96 | 97 |
| Relative density (g/cm$^3$) | 1.1 | 1.1 |
| Surface area (m$^2$/m$^3$) | 7500 | 1500 |
| Cell diameter (mm) | 0.42 | 1.18 |
| Tensile strength (kPa) | 300 | 120 |

**Table2-4 Chemical resistance of AQ-3 and AQ-4**

| | AQ-3 | AQ-4 |
|---|---|---|
| $HNO_3$(0.1%) | 99.7 | 100.8 |
| $H_2O$ | 99.5 | 99.5 |
| $NH_3$ | 99.7 | 99.5 |
| NaOH | 99.9 | 100 |
| NaClO(1.0%) | 59 | 51.4 |

Unit：%
Dipping time : 5h

### 2.3.2　試料汚濁河川水

浄化試験に用いた試料河川水は，2.2 で汚濁状況を測定した千葉県浦安市を流れる堀江川の河川水を用いた．この河川周辺は，下水道整備されているが，下水道と接続していない家庭からほとんど無処理の生活雑排水がそのまま排出され，河川へかなりの量が流入している．そのため，夏期には悪臭を放ち，周辺住民からの苦情が多くある．

試料河川水の採水は，2003 年 7 月から 2004 年 2 月の週 1 回，毎回 14 時から 15 時の間に行った．

### 2.3.3　装置

Figure2-2 は本研究に使用した装置概要を示す．バイオリアクターシステムは，アクリルパイプ 2 本をシリコンチューブで直列に接続した．嫌気性リアクター② には多孔質焼結体を，好気性リアクター④ には多孔質焼結体あるいは，2 種類のウレタン AQ-3，AQ-4 を充填し，3 種類のバイオリアクターシステムを構築した．各リアクターの反応管の径の長さは各々内径 70mm，高さ 400mm である．アクリルパイプの外側は外套管があり，恒温水を送ってリアクター内の温度を一定とした．好気性リアクターはエアーポンプで空気を送り，好気性状態とした．本システムは送液ポンプ，好気性にするためのエアレーションポンプ，温度制御装置から成る省エネルギータイプの浄化装置である．

本装置は，嫌気性バイオリアクター，好気性バイオリアクターの順に直列に接続されている．一般に，高濃度の有機性排水には，嫌気性処理が多く使われ，例として屎尿は，高濃度であり嫌気性処理が，都市下水は低濃度であるので好気性処理が適用されている．本研究では，屎尿ほど高濃度ではないが，BOD が通常の河川より非常に汚濁度が高いために，まず嫌気性処理を行った．嫌気微生物による有機物の分解反応は複雑で，生成される物質も多様で，メタン，二酸化炭素が大半で，アンモニア，水素，硫化水素などが生成すると言われている．メタンガスが発生することで，燃料として有効利用できることが注目されている．また，汚泥となる炭素分が，メタン，二酸化炭素のなど気体になるため発生汚泥が少ないのが特徴である．好気性処理では，有機物は二酸化炭素と水に分解される．好気性処理は好気状態をつくるには，エアレーションが必要であり，そのためには，電力が必要で

ある．有機性排水の処理では，嫌気性と好気性処理は独立して行われるが，本装置の特徴は，まず高濃度の有機物の嫌気性処理を行い，ついでかなり浄化された汚濁水の好気性処理を連続的に行うのが特徴である．また，嫌気性処理，好気性処理の特徴である，メタン，二酸化炭素の発生は顕著に見られない．

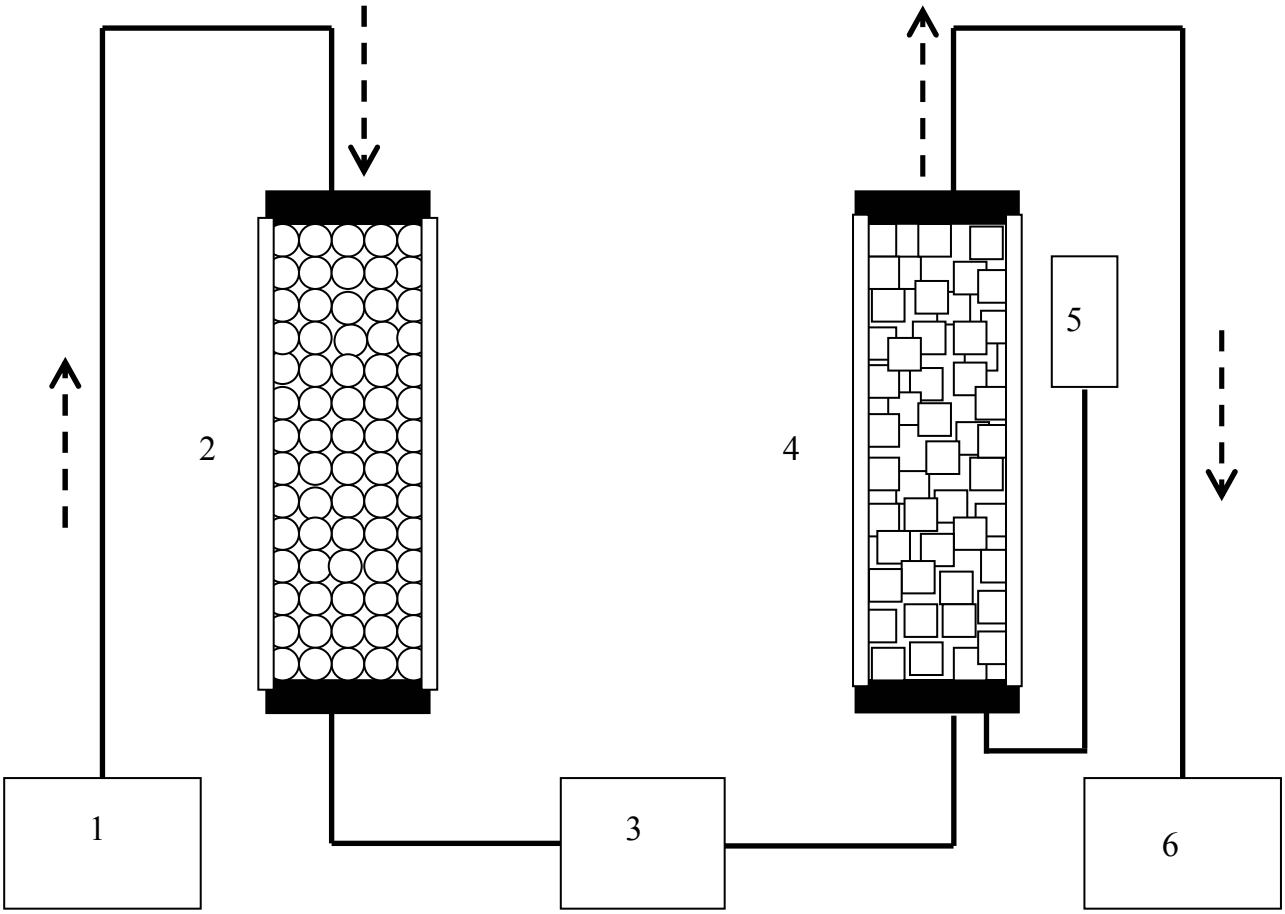



**Fig.2-2 Microbe membrane bioreactor system**

**① Pulled river water ② Anaerobic reactor ③ Pump ④ Aerobic reactor ⑤ Air pump ⑥ Through water**

## 2.4　結果および考察

### 2.4.1　微生物の固定化による膜の生成？

微生物の固定化法として，担体の表面あるいは細孔の内部に微生物が自然に付着あるいは吸着して増殖することを利用して微生物の固定化を行った．各担体への微生物の固定化は，　試料とする河川水中に汚濁成分を資化する微生物が多く棲息していると考え，堀江川の河川水をリアクターシステムに約 3 週間流し続けて固定化した．リアクターシステムの運転温度は，温度の除去率への影響を調べる試験を除き，25℃で運転した．各固定化担体の嫌気性，好気性リアクターの容器に対する充填率は多孔質焼結体が約 60%，AQ-3，AQ-4 は充填する前の体積は約 150%であるが発泡しているためリアクターに密に充填したときの充填率は，約 70%である．

また，試料水が並列した 2 つのリアクター内に滞留する時間は，流量　200ml/h のとき，充填率の違いにより，多孔質焼結体約 6 時間，ウレタンが約 5 時間である．また，浄化試験のとき試料は循環させずに行った．

### 2.4.2　水質各項目の測定

試料河川水と微生物膜リアクター処理後の浄化水の水質は以下の公定法に従い測定した．

BOD (biological oxygen demand：生物学的酸素要求量)：工業用水試験方法 JIS K0102
COD (chemical oxygen demand：化学学的酸素要求量)：工業用水試験方法 JIS K0102
全リン：工業用水試験方法 JIS K0102
全窒素：工業用水試験方法 JIS KO102
使用した試薬はすべて特級である．

本研究では，微生物膜バイオリアクターによる浄化前後の水質項目の測定値ではなく，BOD, COD，全リン，全窒素の除去率で考察した．

### 2.4.3　固定化担体の BOD 除去率に与える影響

Figure 2-3 に，嫌気性リアクターに多孔質焼結体を固定化担体として充填し，好気性リアクターの固定化担体として，多孔質焼結体と 2 種類のウレタン AQ-3，AQ-4 とした 3 種の担体に対するリアクター流量の BOD 除去率に与える影響を示した.

多孔質焼結体は流量 109～260ml/h までは BOD 除去率 93～98％を示したが，それ以上になると急激に除去率は低下した． AQ-3 は流量 110～260ml/h までは BOD 除去率 92～95％で， それ以上になると除去率は低下した. AQ-4 の BOD 除去率は流量とともに徐々に低下し, 3 種の固定化担体の中で一番低い. それは, 発泡度が高いため最も微生物固定化量が少ないと考えられる.

食物成分を含む河川水の浄化は，多孔質焼結体を用いた本リアクターシステムは極めて有効であることはすでに報告しているが [2-3,2-4], AQ-3 の場合も同じように浄化効率が高いことを示している. 多孔質焼結体では, 流量が 250ml/h を超えると急激に除去率が低下しているが, AQ-3 にはそれが見られず多孔質焼結体と比べれば徐々に除去率が低下している. これは，多孔質焼結体は多孔質であるが, その細孔は, Table2-5 に示すようにウレタンと比べると極めて小さい．そのため流量が大きくなると，多孔質焼結体は，細孔にまで河川が入り込めず, 表面だけが反応に関与することになり, 急激に BOD 除去率が低下すると考えられる.

一方，33 倍発泡した AQ-4 は，河川水が微生物と接触する十分な大きさの空間があり，流量が大きくなっても汚濁水がウレタンの内部を通り抜けることができ，微生物との接触面積は変わらない. そのため BOD 除去率は急激に低下することなく, 接触時間の減少により, 徐々に低下していくと考えられる． AQ-3 と AQ-4 の除去率の違いは, 発泡率にある. 20 倍と 33 倍で表面積は AQ-3 の発泡率が低いため, 発泡内空間が微生物を固定化するための表面積が AQ-4 に比べ大きいが，単位空間の大きさが小さいため，流量を増すと内部の流れが滞ってしまい，反応に関与しなくなるためと考えられる.

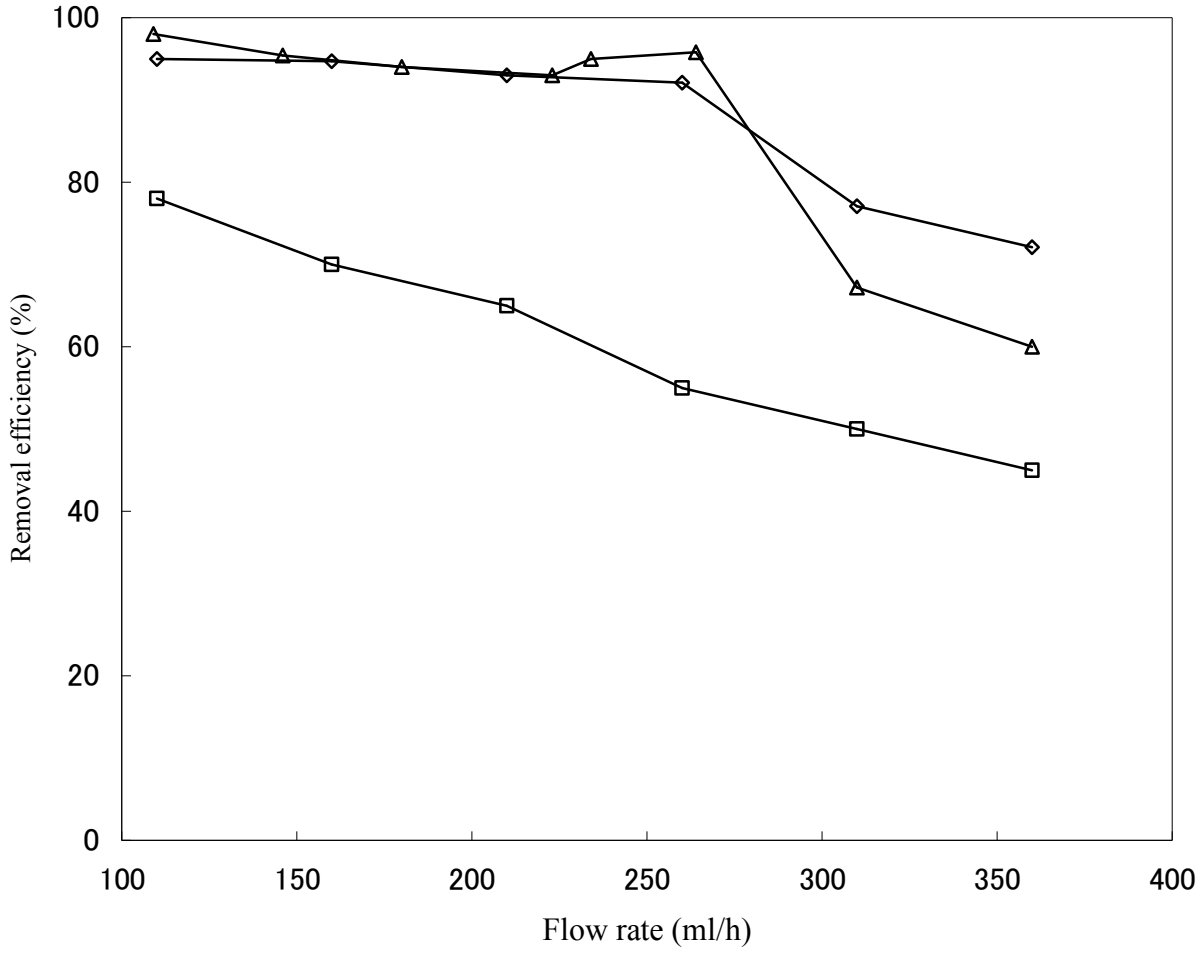



**Fig.2-3 Effect of flow rate on BOD removal efficiency of immobilized substrates**

**△Porous sintered material, ◇AQ-3, □AQ-4**

**Table2-5　Fine pores diameter of immobilized substrate**

| Porous sintered material | 10～50 |
|---|---|
| AQ-3 | 200～300 |
| AQ-4 | 500～600 |
| | Unit：μm |

### 2.4.4　固定化担体の COD 除去率に与える影響

Figure2-4 は，固定化担体が異なるときのリアクター流量による COD 除去率への影響を示した．多孔質焼結体は流量 109～312ml/h までは，COD 除去率は 68～78％の範囲にあり，316ml/h 以上で BOD の除去率の場合と同様に急激に低下した．AQ-3 の COD 除去率は多孔質焼結体と比べると約 10％低く，流量と共に徐々に低下し，BOD 除去率と同様に流量 320ml/h あたりから急激に低下した. AQ-4 は AQ-3 に比べさらに低く，160ml/h 以上で急激に低下した．データにばらつきが見られるが，高流量での急激な低下が見られないのは BOD と同じである．流量に対する影響は，前節の BOD 除去率と同じ原因に起因すると考えられる．

3 つの固定化担体の COD 除去率は，BOD 除去率と比べるといずれも低く，流量の影響を受けやすい．それは採水した河川水には，家庭雑排水が多いため，河川水には，BOD に影響する成分を分解する微生物が多く棲息し，固定化された微生物も同様と考えられる．一方，　COD 除去率が低いのは，この河川には COD 成分を分解する微生物は BOD 成分を分解する微生物がより少なく生息しているためと考えられる. そのため COD 除去率を上げるには活性炭の活用が効果的であるとの報告がある [2-6]．固定化担体の違いによる COD 除去率の差は，固定化担体の水に対する性質の違いが COD に影響する成分を資化する微生物の固定化に影響していると考えられる．多孔質焼結体の表面は無数の細孔があり，長時間河川水と接触していると，親水性が増し COD に影響する成分を分解する微生物が棲息しやすくなる．一方，ウレタンは本来，疎水性であり，微生物は多孔質焼結体に比べ固定化されにくいと考えられる．

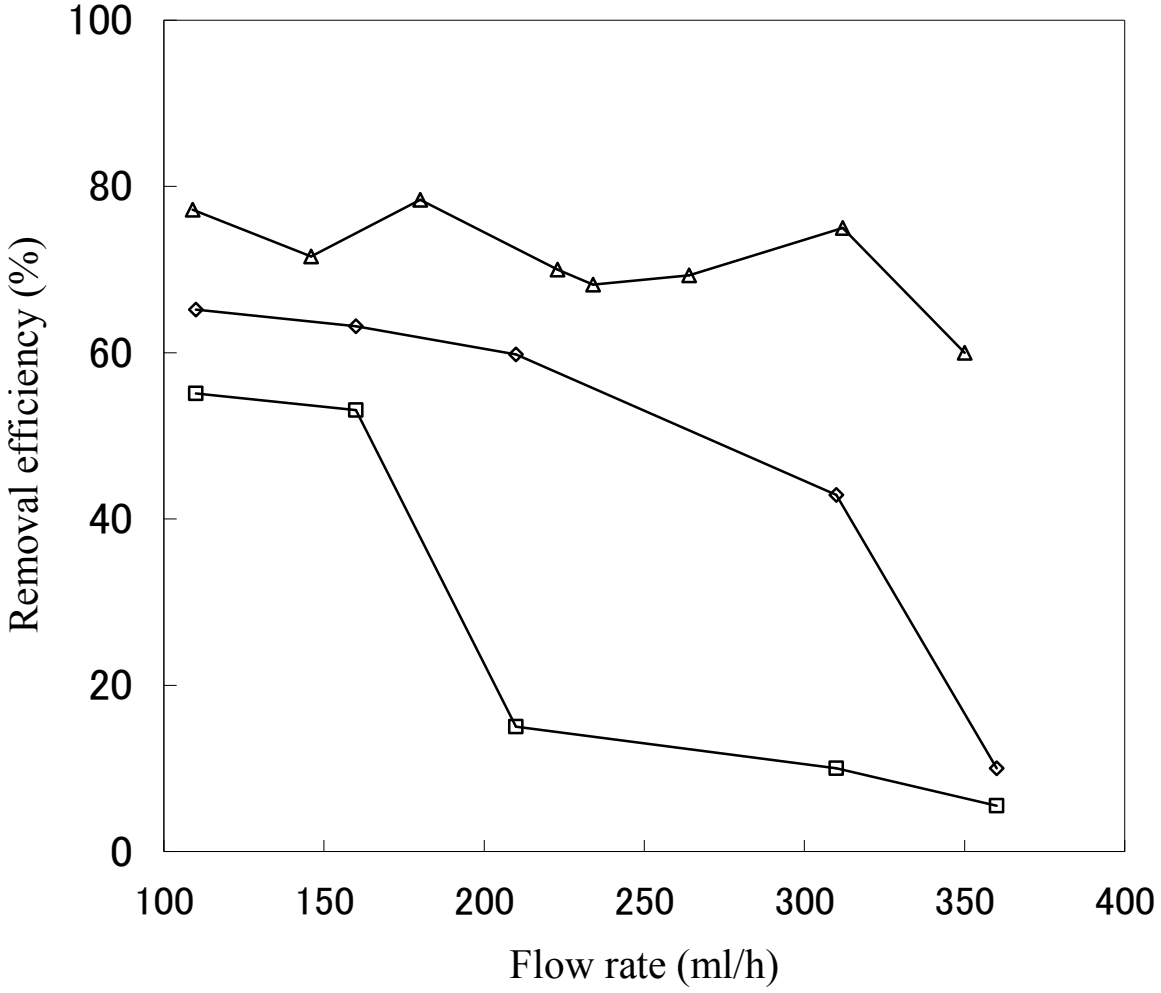



**Fig.2-4 Effect of flow rate on COD removal efficiency of immobilized substrates**

**△Porous sintered material, ◇AQ-3, □AQ-4**

### 2.4.5　固定化担体の全リン，全窒素除去率に与える影響

Figure 2-5, 2-6 は，固定化担体が異なるときのリアクター流量による全リン，全窒素除去率への影響を示した. BOD, COD 除去率と比べると，3 担体とも全リン，全窒素の除去率は高くない. 全リンは，除去率への流量の影響は流量と共に低下する傾向および数値はほぼ同じ変化であり，3 担体とも流量 140ml/h のとき，同程度の約 45%程度であった.　全窒素の除去率は，低流量時には多孔質焼結体よりウレタン AQ-3, AQ-4 の方が高かったが，高流量ではウレタンでは除去率は急激に低下した. 試料として採水した堀江川の 2003 年 7 月から 2004 年 2 月までの全リンの平均は 0.8mg/l, 全窒素は 1.9mg/l とそれほど高くはなく，河川中にはこれら汚濁物質を資化する微生物があまり多く棲息していないため固定化担体による大きな違いが見られなかったと考えられる.

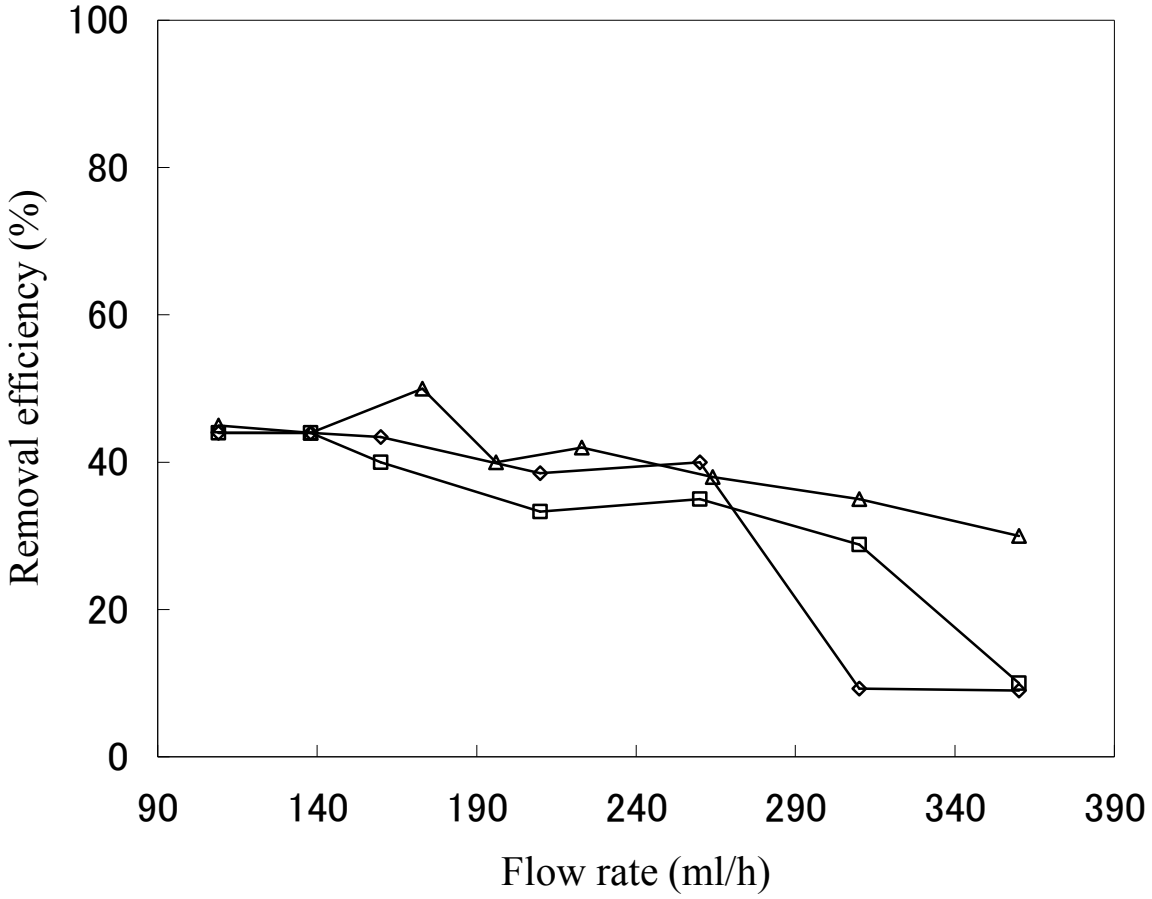



**Fig.2-5 Effect of flow rate on TP removal efficiency of immobilized substrates**

**△Porous sintered material, ◇AQ-3, □AQ-4**

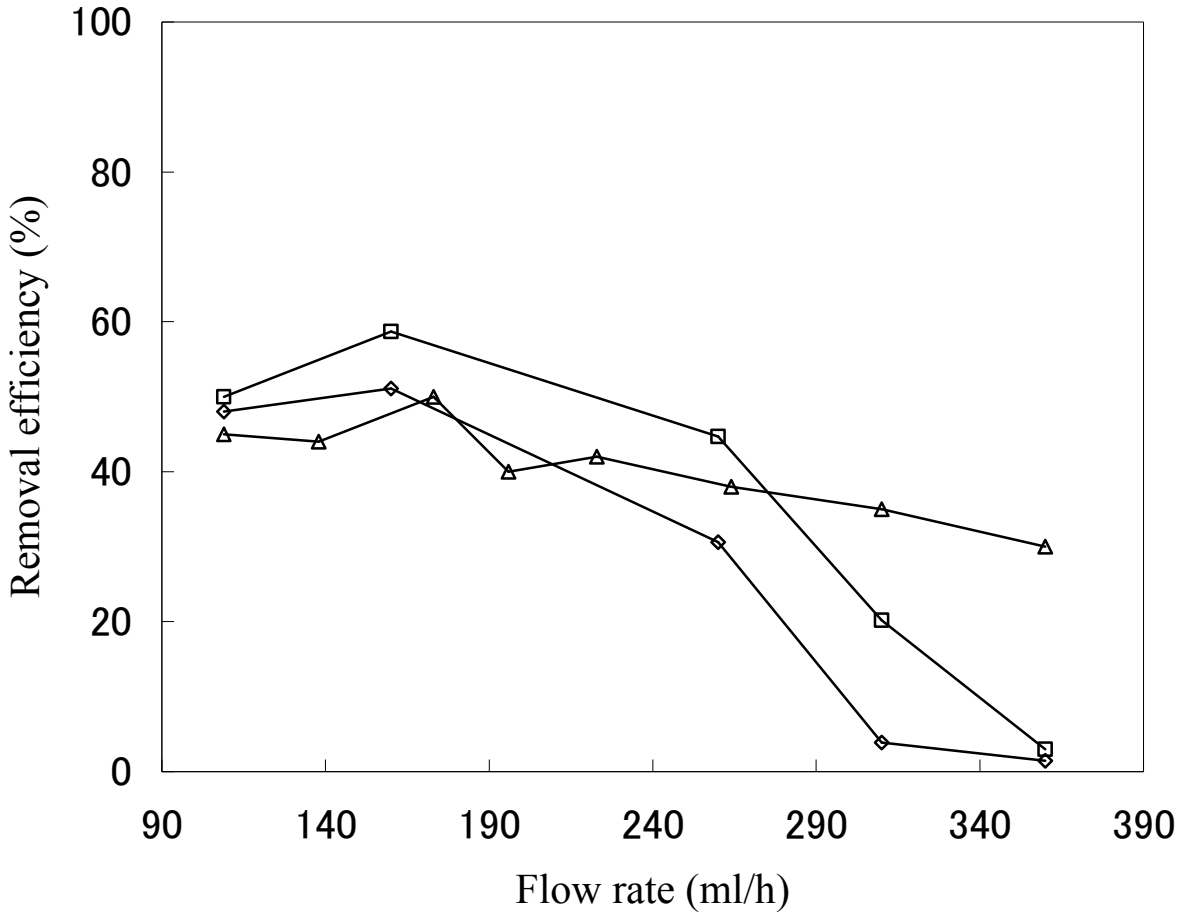



**Fig.2-6 Effect of flow rate on TN removal efficiency of immobilized substrates**

**△Porous sintered material, ◇AQ-3, □AQ-4**

### 2.4.6　リアクター運転温度と除去率

微生物の活動は，棲息する水の温度で影響を受ける．そのため汚濁成分の資化の程度にも影響が見られるかを検討した．Figure 2-7～2-10 は，流量 160ml/h，リアクター温度 25～40℃における BOD, COD，全リン，全窒素の除去率を示した. BOD, COD は温度の変化を受けないので25～40℃の夏期でもバイオリアクターによる浄化作用は行われていると考えられる．全リン，全窒素の除去率は各担体とも 30℃または 35℃以上になると低下した．これは，30℃または 35℃までは固定化した微生物は活発に活動するが，夏期になると微生物が棲息するには水温が高すぎ，資化作用も低下すると考えられる．全窒素除去率への温度による影響のパターンは，全リンへの影響と同じであった. Figure 2-9, 2-10 の全リン，全窒素の場合，多孔質焼結体では 30℃を超えると除去率に大きな低下があったが，ウレタンにはそれが見られなかった．これは，微生物が多孔質焼結体ではほとんどが担体表面近くに固定化しているのに対し，ウレタンは内部の多数の穴に多く固定化しているためと考えられる．

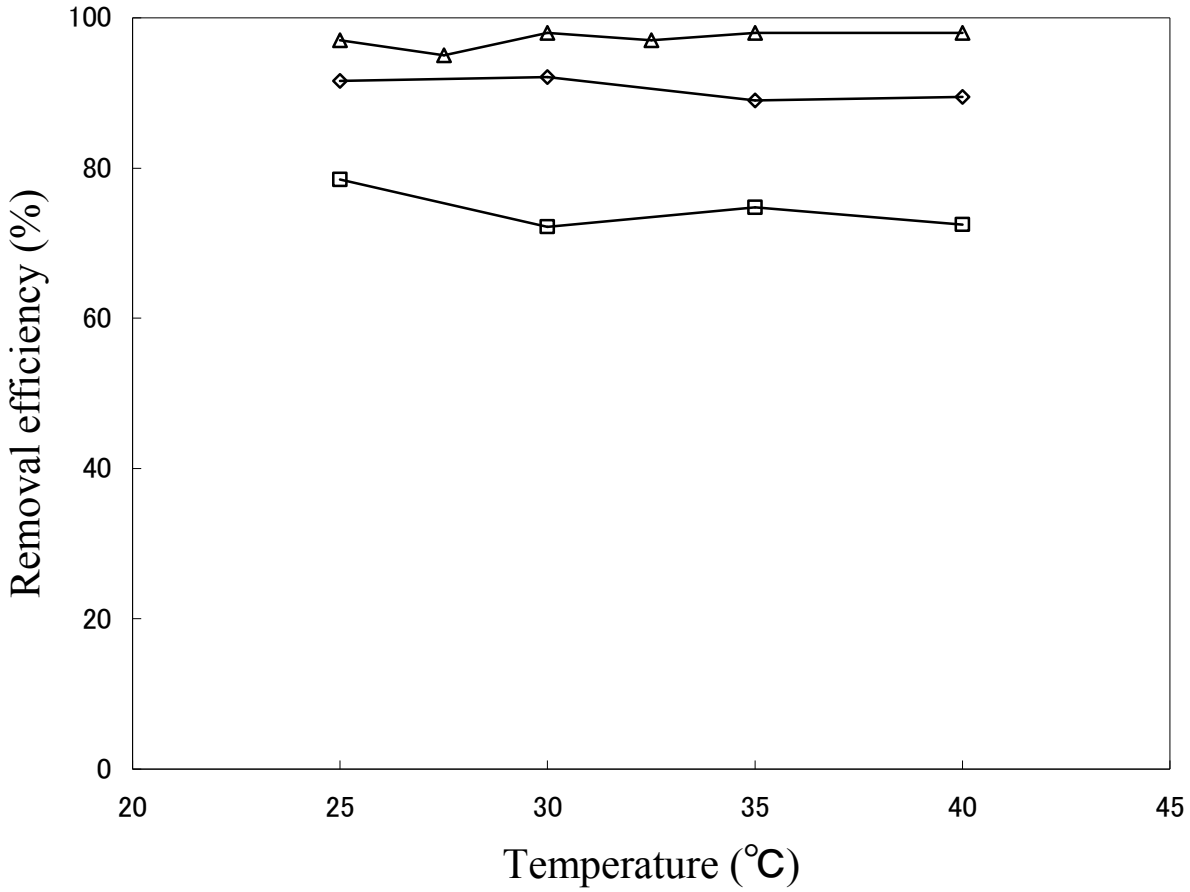



**Fig.2-7 Effect of different Temperature and immobilized substrate on BOD removal efficiency**

**△Porous sintered material, ◇AQ-3, □AQ-4, Flow rate 160㎖/h**

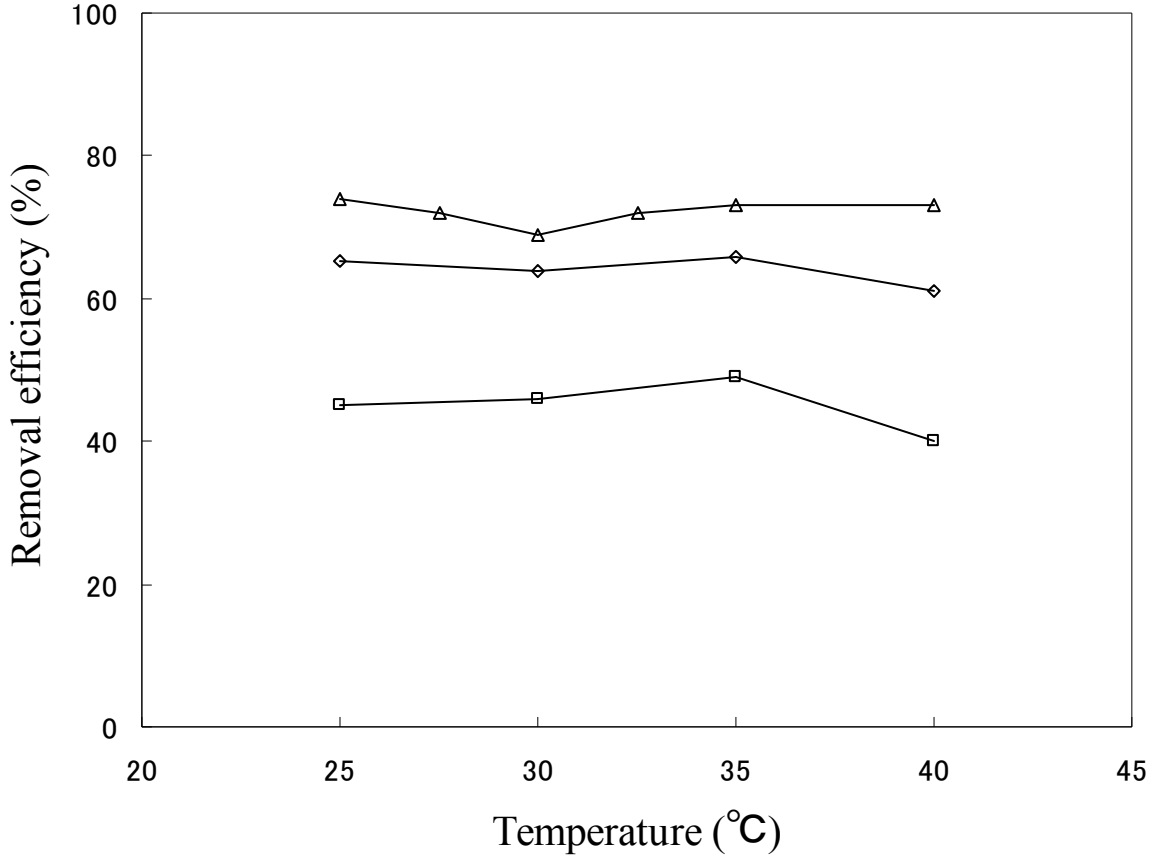



**Fig.2-8 Effect of different Temperature and immobilized substrate on COD removal efficiency**

**△Porous sintered material, ◇AQ-3, □AQ-4, Flow rate 160ml/h**

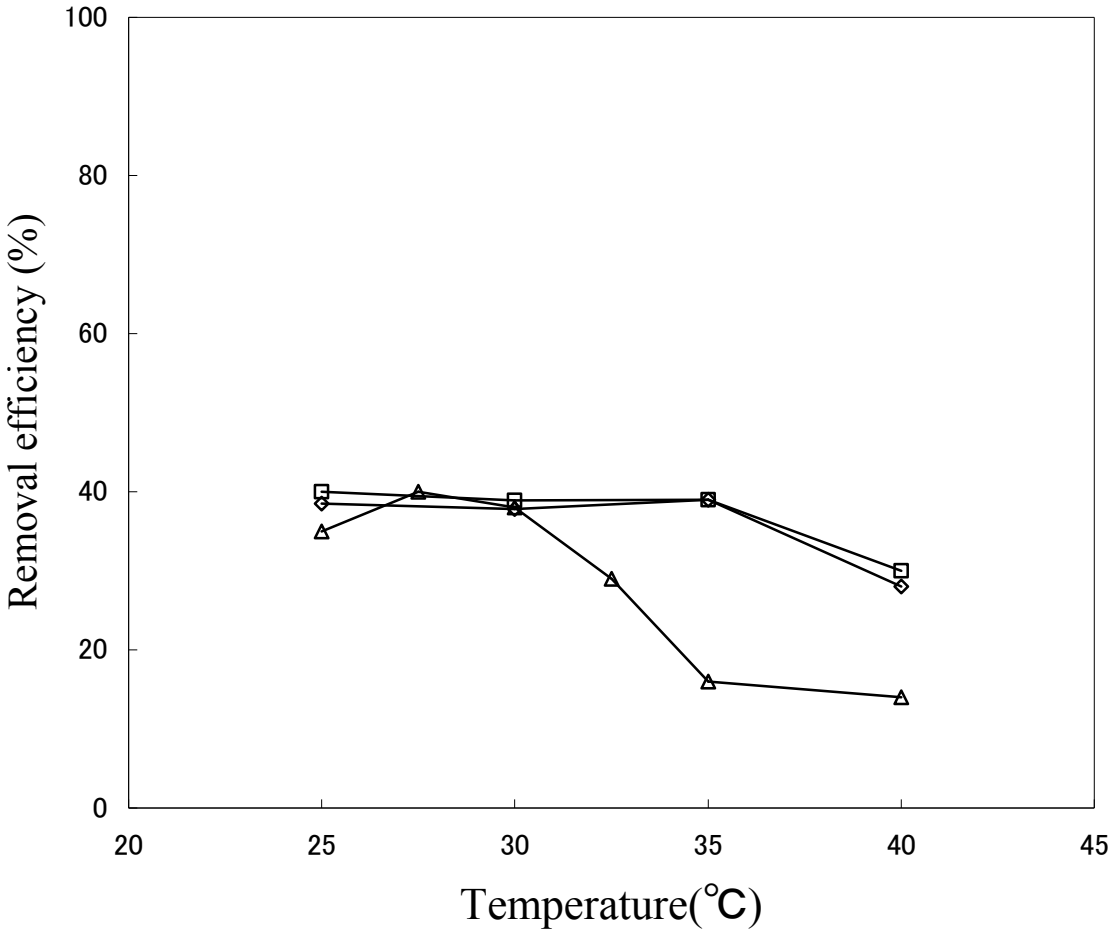



**Fig.2-9 Effect of different Temperature and immobilized substrate on TP removal efficiency**

**△Porous sintered material, ◇AQ-3, □AQ-4, Flow rate 160ml/h**

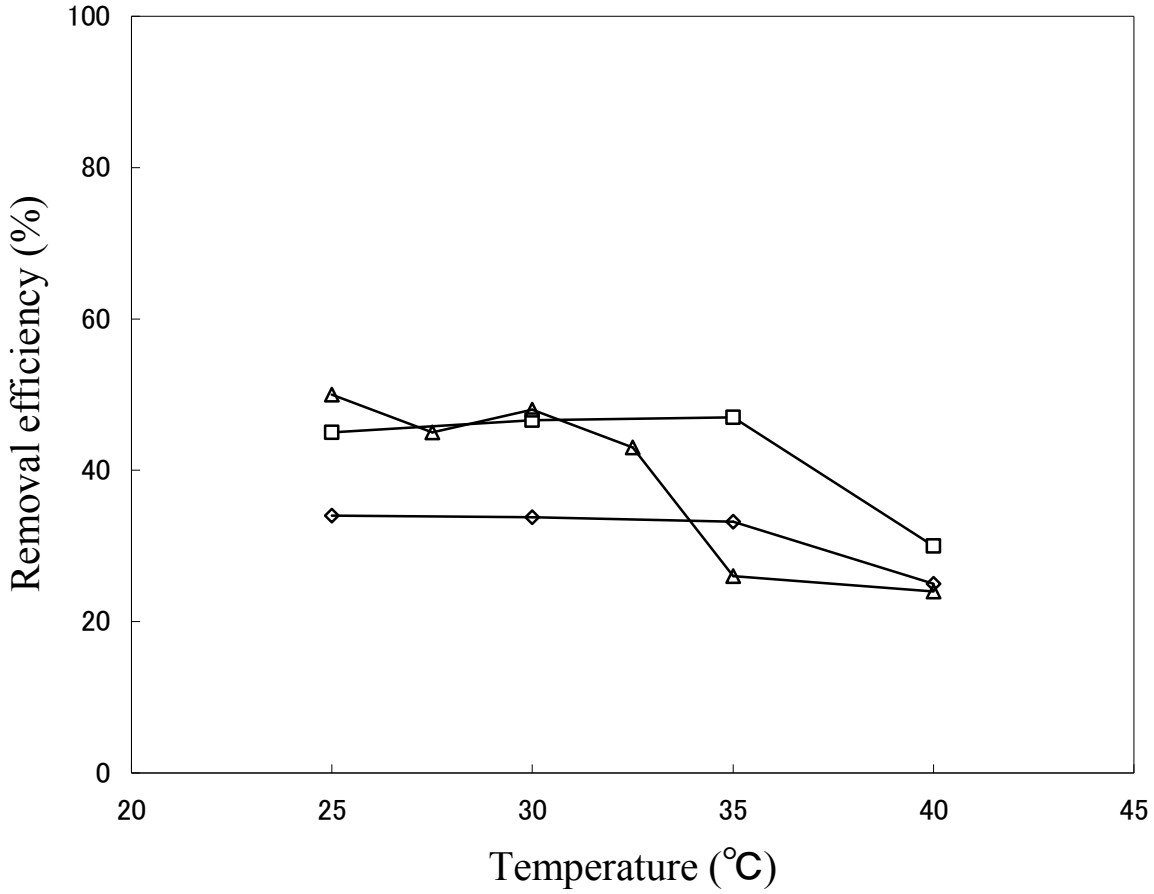



**Fig.2-10 Effect of different Temperature and immobilized substrate on TN removal efficiency**

**△Porous sintered material, ◇AQ-3, □AQ-4, Flow rate 160ml/h**

### 2.4.7　3 種の固定化担体に固定された微生物

Table2-6 には，3 種の固定化担体に固定化した微生物を同定した結果を示した．担体の違いによる固定化量の差は，各担体から固定化された微生物をうまく採取できず，求められなかった．嫌気性，好気性リアクターの 3 種の担体に固定化された微生物はほぼ同じであった．棲息微生物から，嫌気性リアクターは空気を遮断していても，河川水に酸素が溶存しているので完全な嫌気性ではなく，むしろ貧酸素状態であることを本研究で確認できた．

**Table 2-6　Catalogue of fixed microbe**

| | Aerobic | Anaerobic |
|---|---|---|
| （Bacteria） | | |
| Iron bacteria | | |
| Gallionella sp. | ＋＋ | ＋＋ |
| Leptothrix orchracea | ＋ | － |
| Separation impossibility | ＋ | ＋ |
| （Algae） | | |
| Blue-green algae | | |
| Anabaena spp. | ＋＋＋ | ＋＋＋ |
| Homoeothri janthina | ＋＋ | ＋＋ |
| Oscillatoni spp. | ＋＋ | ＋＋ |
| Phormidium spp. | ＋ | ＋ |
| （Chlorophycreae） | | |
| Dictyospaerium sp. | ＋ | ＋ |
| Coelastrum sp | ＋ | ＋ |
| Ankistrodesmus | ＋ | － |
| Separation impossibility | ＋ | － |
| （Bacillariopntceae） | | |
| Achanthes | ＋＋＋ | ＋＋＋ |
| A.minutitissima | ＋ | ＋ |
| A. sppp. | ＋ | ＋ |
| Cymbella ventricosa | ＋ | ＋ |
| Navicula pupula | ＋ | ＋ |
| Nav.spp. | ＋＋ | ＋＋ |
| Nitzschia palea | ＋＋＋ | ＋＋＋ |
| Nit. spp. | ＋＋ | ＋＋ |
| Total | 19kinds | 16kinds |

＋＋＋：Largely appear　＋＋：Appear
＋：A little appear　－：No appear
～sp.：1kind　～spp.：2kinds

## 2.5　結論

3 種の固定化担体の違いによる浄化効果を検討したが, BOD, COD 除去率は多孔質焼結体が最も高く，次に AQ-3，そして AQ-4 であった. 全リン，全窒素除去率は 3 担体にほとんど差がなかった. BOD, COD 除去に関して，AQ-3 は多孔質焼結体と若干の差があるものの同じように使用できることがわかった. ウレタンの固定化担体は, 発泡の程度が小さい AQ-3 は発泡したときにできる穴が小さく，多数あるので表面積が大きくなり，発泡の程度が大きい AQ-4 は，発泡してできる穴が大きくなるため表面積が小さくなり，微生物の固定化量に差ができるものと考えられる. 固定化担体の材質の違いによる除去率の差は，固定化担体の水に対する性質の違いが微生物の固定化に影響していると考えられる. 多孔質焼結体の表面は無数の細孔があり，長時間河川水と接触していると, 親水性が増し COD に影響する成分を分解する微生物が棲息しやすくなる. 一方，ウレタンは本来，疎水性であり，微生物は多孔質焼結体に比べ固定化されにくいと考えられる. AQ-3 は親水性が低いものの, 発泡度から表面積が大きく多孔質焼結体と同じような結果が得られた.

この結果より，多孔質焼結体の代わりに AQ-3 を用いれば，流路を塞ぐことなくリアクターシステムを順調に運転でき汚濁水を浄化できることがわかった.

本研究の今後の展望として, 本装置の小型のものは，家庭用排水処理用である，排水マスに設置すれば生活雑排水の浄化に非常に有効であると考えられる. ある程度大型のものは，池や公的建物前につくられる池，ゴルフ場の池などへ，最も大型のものは，河川に大きな導管をやや傾けて，固定化担体を充填，嫌気性・好気性のリアクターを設け，そこへ河川水を導けばよい. この場合，リアクターが傾けることで送液するエネルギーは少なくて済む. このように本システムの応用範囲は広い. 今後は, 実際の浄化試験を行う必要があると考える.

本システムは運転上の面倒な操作がなく，化学薬品を使用せず, 廃液の出ない, 省資源で, 非常にクリーンな環境浄化システムである.

## 参考文献

[2-1] 才木義夫:『地球環境を守るために』，神奈川新聞社，神奈川，110 (2006)

[2-2] 国土交省ホームページ ， http://www.mlit.go.jp/ (2006)

[2-3] 村上和雄，奈良禧徳，秋山堯，成田素子，須藤絵美 :微生物膜バイオリアクターによる汚濁河川水の浄化，東京家政大学研究紀要，44 (2) ，127 -131 (2004)

[2-4] 村上和雄:省資源型微生物膜バイオリアクターによる汚濁水浄化システム，ケミカルエンジニヤリング，51 (1) (2006)

[2-5] 村上和雄，成田素子，斉藤丈士，女屋英明，根本明，秋山堯 他 : 微生物膜バイオリアクターによる汚濁河川水の浄化，第 15 回廃棄物学会研究発表会予稿集，1352 (2004)

[2-6] 村上和雄，福島由美子，石垣晶子，奈良禧徳，須藤絵美 : 砕石汚泥利用多孔性焼結体を固定化担体とする生物膜バイオリアクターによる汚濁河川水の浄化微生物膜，第 11 回廃棄物学会研究発表会予稿集，402-403 (2000)

# 第 3 章　電気化学検出器付き高速液体クロマトグラフィーによる染毛剤中のアミノフェノール類の定量

## 3.1　緒言

第 2 章では，有機物による水質汚濁に関わる環境基準として COD あるいは BOD による指標を用いた．しかし，これは汚濁物質の化学的性質は不明で，浄化システム開発のためには物質同定が必要である．

日本でタール色素は，髪を染める染毛剤として使用されている．染毛剤中にはアミノフェノールや *p*-フェニレンジアミンといった染料前駆物質が含まれている．これらの染毛剤製品は，アレルギー性皮膚炎，腎毒性，発癌性といった健康に影響があると報告されている [2-1,2-2]．染毛剤用染料は，GC，HPLC，キャピラリー電気泳動のような分離分析法でうまく測定されている [3-3, 3-4, 3-5, 3-6, 3-7, 3-8, 3-9]．一般に HPLC の検出器には，紫外(UV)検出器，質量分析検出器が使用される．フェノール基を有するフェノール化合物は，電気化学的に活性で，電気化学検出器で選択的に高感度に検出できるメリットを持っている．毛染め剤の染料はフェノール基を有するアミノフェノール類であり，これらの測定には，最も適した検出法である [3-10]．高速液体クロマトグラフィーー電気化学(HPLC-ED) 検出法は，選択的，高感度に分析できる有効な方法であるが，染毛剤中のアミノフェノール類と染料前駆物質の定量にはいまだ研究されていない．本研究では，日本で市販されている染毛剤製品中に含まれている 7 種類のアミノフェノール系化合物 *p*-aminophenol (*p*-AP), *p*-methylaminophenol (*p*-MAP), *m*-aminophenol (*m*-AP), *o*-aminophenol (*o*-AP), 2-amino-4-nitrophenol (2-A-4-NP), 2-amino-5-nitrophenol (2-A-5-NP), 5-amino-2-methylphenol (5-A-2-MP), その他 2 種類の化合物 resorcinol, *p*- phenylenediamine やその誘導体の HPLC-ED 法による定量法の確立と実際の商品への応用を目的とした．

## 3.2　実験

### 3.2.1　試薬

使用した試薬は，和光純薬㈱製 *p*-aminophenol (*p*-AP), *o*-aminophenol (*o*-AP), *m*-aminophenol (*m*-AP), 2-amino-4-nitrophenol (2-A-4-NP), *p*-methylaminophenol (*p*-MAP), 5-amino-2-methylphenol (5-A-2-MP), resorcinol, *p*-phenylenediamine, 東京化成㈱製 2-Amino-5-nitrophenol (2-A-5-NP)である．純度は, *o*-AP の 97.0 %以外は 98 % 以上である．示性式を Table3-1 に示す. HPLC 用メタノール, 無水酢酸ナトリウム, 酢酸は, 和光純薬㈱製である．その他の試薬は, すべて特級を使用した．水は Millipore 製高精製水製造装置, Milli-Q を使用した.

**Table 3-1　Rational formula of sample**

| Sample | Rational formula |
|---|---|
| *p*-aminophenol (*p*-AP) | $H_2NC_6H_4OH$ |
| *o*-aminophenol (*o*-AP) | $H_2NC_6H_4OH$ |
| *m*-aminophenol (*m*-AP) | $H_2NC_6H_4OH$ |
| 2-amino-4-nitrophenol (2-A-4-NP) | $H_2NC_6H_3(NO_2)OH$ |
| *p*-methylaminophenol (*p*-MAP) | $OHC_6H_4NHCH_3$ |
| 5-amino-2-methylphenol (5-A-2-MP) | $H_2NC_6H_3(CH_3)OH$ |
| resorcinol | $C_6H_4(OH)_2$ |
| *p*-phenylenediamine | $H_2NC_6H_4NH_2$ |
| 2-Amino-5-nitrophenol (2-A-5-NP) | $H_2NC_6H_3(NO_2)OH$ |

### 3.2.2　装置

電気化学検出器付き高速液体クロマトグラフィーは，ポンプ Shodex DS-10 (Showa Denko, Tokyo, Japan)，電気化学検出器 LC-4A (BAS, West Lafayette, USA) ，UV 分光光度計（Shimadzu, Kyoto, Japan) から構成されている．電気化学セル (BAS) は，作用電極にグラシーカーボン，参照電極に，Ag/AgCl，補助電極にステンレススチールを組み合わせたものである．UV 検出器の測定波長はすべて 254nm で検出した．データ処理装置は，chromatocorder 21(SIC ,Tokyo, Japan)を用いた．カラムは, Shodex C18M 4D (ODS 5μm, 4.6mm i.d.×150mm) (Showa Denko, Tokyo, Japan). インジェクターは, Rheodyne 7125 (20 μL loop) (Cotati, CA, USA) を使用した.

### 3.2.3　移動相

移動相は，メタノール(10 vol %)－酢酸緩衝溶液, 0.1M , pH= 4.5 (90 vol %) ，流量は, 0.8 mL $min^{-1}$ とした.

### 3.2.4　HPLC-ED 測定条件

アミノフェノール類の標準液はメタノールで調製した．アミノフェノール類の標準液を LC システムに注入した．（電気化学検出器の応答である）電流は測定電位 +0.1V から+1.2V の範囲で測定した．これは，ピーク高さと加電位の関係のハイドロダイナミックボルタモグラムから作用電極の電位は+ 0.95V vs Ag/AgCl に設定した．作用電極は研磨用の布で 1 週間に 1 度通常の方法で研磨した.

### 3.2.5　分析試料の前処理

試料として 3 社, 14 種類の染毛剤を使用した．試料は，液体もしくはペースト状であった. 10 試料が A 社, 3 試料が, B 社, 1 試料が C 社を使用した. 14 種類の染毛剤の色は，次の通りである.

(A 社)
サンプル 1；深い栗色, サンプル 2；自然な栗色, サンプル 3；自然な黒色, サンプル 4；ミルクキャラメル, サンプル 5；モカベージュ, サンプル 6；キャラメルオレンジ, サンプル 7；ハニーブラウン, サンプル 8；自然な黒色, サンプル 9；ブラウン, サンプル 10；ブラウン

(B 社)
サンプル 11；やや明るい栗色, サンプル 12；栗色, サンプル 13；やや濃い栗色

(C 社)
サンプル 14；自然な黒色

精秤した染毛剤製品(0.1g)を 10ml のメタノールで溶解し, 1 分間超音波処理した. そして, この溶液をメタノールで 1000 倍に希釈し, 0.45 μm メンブランフィルターで濾過した. そしてその 10 μL を LC システムに導入した.

## 3.3 結果および考察

### 3.3.1 クロマトグラフ分離

染毛剤中の染料である 7 種のアミノフェノール類, レゾルシン, *p*-フェニレンジアミンの分離は, 移動相中のメタノール含量, 緩衝溶液濃度, 移動相 pH 等が影響する. Figure 3-1 は, 7 種のアミノフェノール類とレゾルシン, *p*-フェニレンジアミンのメタノール含有量の影響を示した. 各成分の溶出は, メタノール含量の増大とともに接近し, メタノール含量 60%を越すと重なった. 移動相に用いた酢酸緩衝溶液の pH を 3.5 から 5.5 まで変化させたとき, ピークの高さと保持時間はほとんど変化がなかった. また酢酸緩衝溶液濃度を 0.05M から 0.3M まで変化させたときもピークの高さと保持時間はほとんど変化がなかった. 以上の結果から, 移動相は分析時間が短く（25 分以内）, 分析成分が最もよく分離する 10% メタノール－90% 酢酸緩衝溶液 (0.1M, pH 4.5) とした. 9 種の保持時間 (tr) は,

*p*-phenylenediamine（tr = 2.2 分）, *m*-AP(tr = 2.5 分), *p*-MAP（tr = 3.6 分）, *m*-AP（tr = 4.8 分）, resorcinol（tr = 6.0）, *o*-AP（tr = 9.0 分, 5-amino-2-methlphenol（tr = 12.5 分）, 2-A-4-NP（tr = 20.6 分）, 2-A-5-NP（tr = 24.0 分）であった.

隣り合っている 2 つのピークの分離度 (Rs) は, *p*-phenylenediamine～*p*-AP, *p*-AP～*p*-MAP, *p*-MAP ～ *m*-AP, *m*-AP ～ resorcinol, resorcinol ～ *o*-AP, *o*-AP ～ 5-A-2-MP, 5-A-2-MP ～ 2-A-4-NP, 2-A-4-NP～ 2-A-5-NP は, それぞれ 0.6, 2.2, 3.0, 3.0, 7.5, 7.0, 11.6, 4.3 であった.

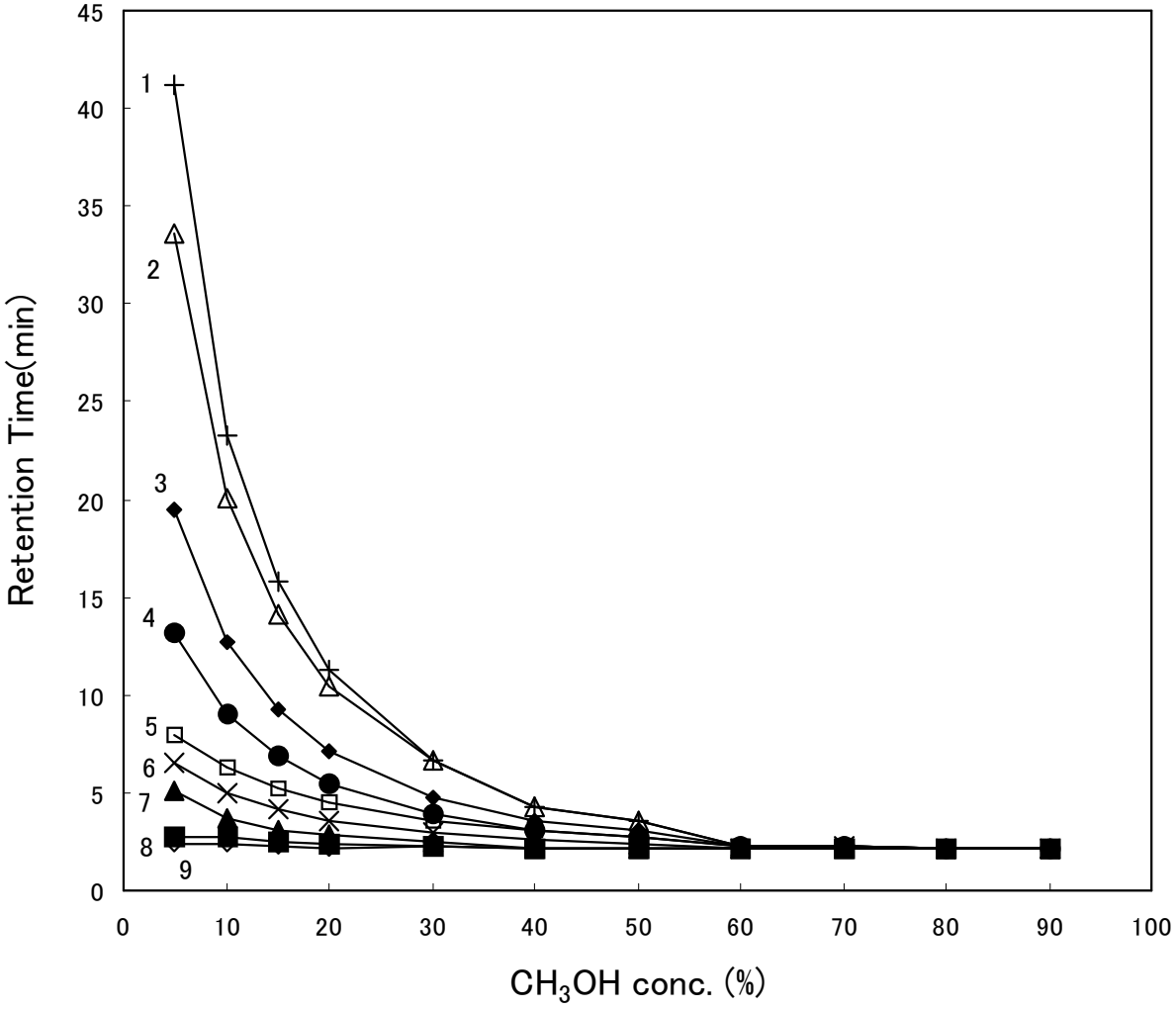



**Fig.3-1 Effect of MeOH in mobile phase on the retention time of seven aminophenols and two other compounds (10 ng injected)**

**1. 2-A-5-NP 2. 2-A-4-NP 3. 5-A-2-MP 4. *o*-AP 5. resorcinol 6. *m*-AP 7. *p*-MAP 8. *p*-AP 9. *p*-phenylenediamine**

**HPLC conditions are as in the"Experimental"section.**

### 3.3.2　電気化学検出器の設定電位

アミノフェノール類の設定電位を決定するためのハイドロダイナミックボルタモグラムを，前記の移動相で検討した．Figure 3-2 に示すように，アミノフェノール類は，すべて 1V 未満の設定電位で酸化された．物質 1，2 を除き，すべての物質は+0.80V まではプラトーなボルタモグラムを示した．+0.80V 以上の電位になると電位変化によるピーク電流のばらつき（電流の減少），後続の酸化反応（電流増加）により異なった（ハイドロダイナミック）ボルタモグラムを示した．物質 1，2 は，+0.95V 以上でゆがんだプラトーな高い電流値のボルタモグラムが得られた．測定電位が大きくなるとバックグランド電流が大きくなり，ベースラインが安定するまでに時間を要する．そこで安定したバック電流を示す ＋ 0.95V vs Ag/AgCl を設定電位とした．電極の拡散支配領域ですべての分析物質が検出できる最も低い電位である．Figure 3-3 は，得られた実験条件で測定した典型的なクロマトグラムである．

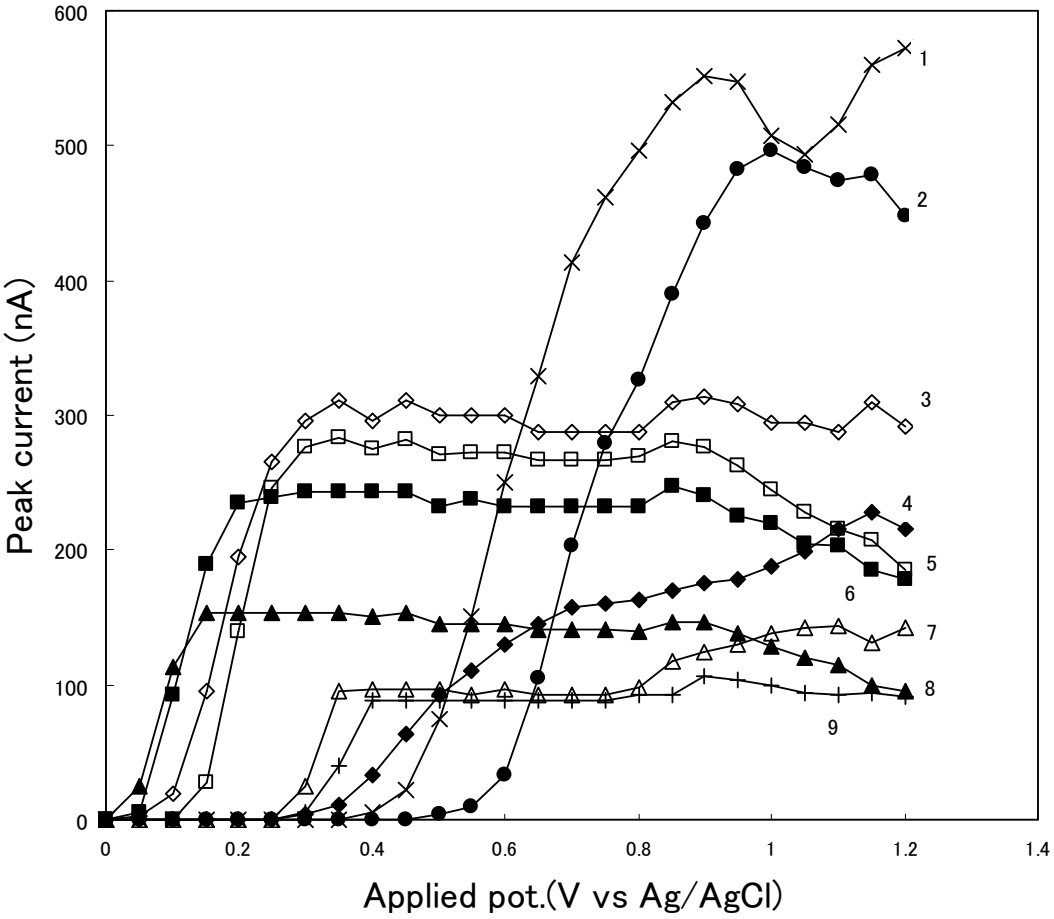



**Fig.3-2 Hydrodynamic voltammograms of seven aminophenols and two other compounds (50 ng injected)**

**1. *m*-AP 2. *o*-AP 3. *p*-phenylenediamine 4. 5-A-2-MP 5. resorcinol 6. *p*-AP 7. 2-A-4-NP 8. *p*-MAP 9. 2-A-5-NP**

**HPLC conditions**

**column ; ODS column (150mm × 4.6ID), column temperature ; 40°C,**

**mobile phase ; methanol - acetate buffer solution (10:90 v/v) ,**

**flow rate ; 0.80mL.min$^{-1}$, applied potential ; + 0.95V vs Ag/ AgCl**

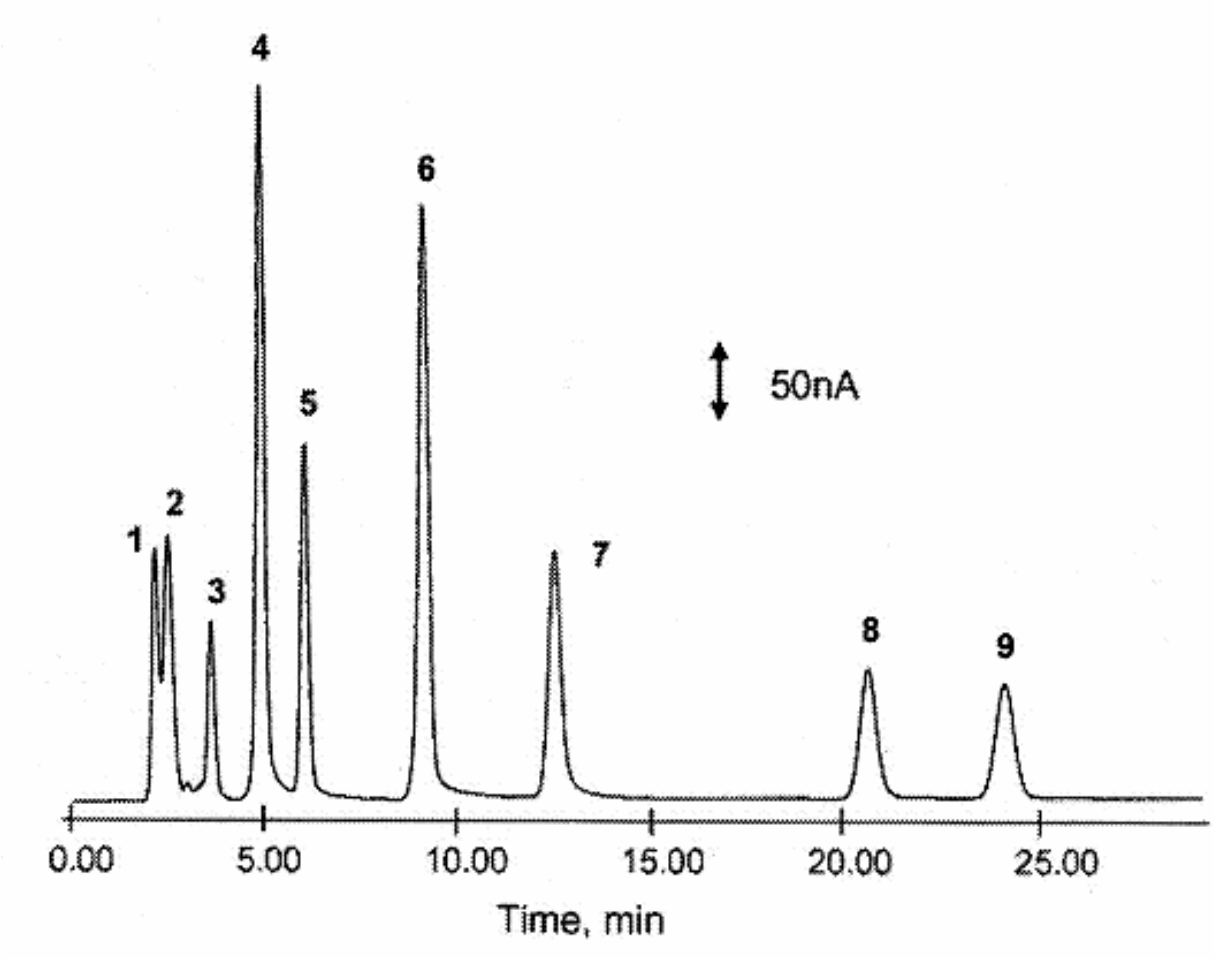



**Fig.3-3 Typical chromatogram of seven aminophenols and two other compounds (50 ng injected)**

**1. *p*-phenylenediamine 2. *p*-AP 3. *p*-MAP 4. *m*-AP 5. resorcinol 6. *o*-AP**
**7. 5-A-2-MP 8. 2-A-4-NP 9. 2-A-5-NP**
**Experimental conditions as in Fig. 3-2**

### 3.3.3　アミノフェノール類標準溶液の測定

濃度 0.3-300ng (10μl 注入) のアミノフェノール類の標準物質を注入し，各濃度とピークの高さは直線を示した（しかし，高い濃度では直線性を示さなかった．これは電極表面の吸着あるいは分析成分のオーバロードが起因すると考えられる.）. 相関係数を, Table3-2 に示す. 各成分の検量線は, 相関係数が 0.999 以上の良好な直線性を示した. 各分析成分の最小検出量は 10μl 注入したとき (S/N=3 ; 一般に Signal/Noise の 3 倍を検出限界) 15-40pg/10μl であった. 併行精度 (短時間内に同一試料を同一条件でくり返し測定した場合の精度) は, 連続 10 回の注入 (n=10) で, 1pg 注入で 2.5-6.2%と 100pg 注入で 5.5-9.3%であった. 室内再現性精度(同一施設において試験日, 試験者, 試薬を変えて試験した場合の精度) は, それぞれ 50ng 注入で 2.1-12.7%, 300ng 注入で 5.1-14.8%　(*p*-phenylenediamine は 23.2%) であった. 1g の染毛剤に 50ng のアミノフェノールを加え, 回収試験を行った (Table3-3). 回収率は, 96.4-100.4%と良好であった. また, 回収率の R.S.D (Relative Standard Deviation : R.S.D) は, 2.6-5.5% (n=5) あった. 回収率がよかったのは, 染毛剤を溶解するのにメタノールで希釈するだけでよく，　染毛剤に複雑な前処理が必要なかったため考えられる.

**Table3-2　Linear range, correlation efficient and repeatability of aminophenols by HPLC-ED**

| Compound | Linear range ng 10μL$^{-1}$ | Corr.coeff. (r) | mdm | Repeatability (n=10) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | within-day | | lnter-day | |
| | | | | (a) | (b) | (c) | (d) |
| *p* -AP | 0.3-300 | 0.999 | 15 | 5.5 | 4.5 | 6.5 | 5.5 |
| *p* -MAP | 0.3-300 | 0.999 | 30 | 6.5 | 2.5 | 2.1 | 5.1 |
| *m* -AP | 0.3-300 | 0.997 | 30 | 8.6 | 6.2 | 7.0 | 7.2 |
| *o* -AP | 0.3-300 | 0.994 | 25 | 6.7 | 3.5 | 5.2 | 5.3 |
| 5-A-2-MP | 0.3-300 | 0.999 | 35 | 5.0 | 4.5 | 6.6 | 6.5 |
| 2-A-4-NP | 0.3-300 | 0.999 | 40 | 9.3 | 5.9 | 8.0 | 8.0 |
| 2-A-5-NP | 0.3-300 | 1 | 35 | 9.0 | 5.9 | 12.7 | 14.8 |

R.S.D. values (%): (a)100pg , (b)1ng , (c)50ng and (d)300ng,
mdm: minimum detectable mass (pg, 10μL$^{-1}$)

**Table3-3　Recovery of aminophenols from similar hair coloring agent without dyes**

| Compound | Precision Concentration(ng.g$^{-1}$) | | R.S.D. | Recovery |
|---|---|---|---|---|
| | Nominal | Found(mean) (n=5) | (%) | (%) |
| *p* -AP | 50 | 49,8 | 2.6 | 100 ±3 |
| *p* -MAP | 50 | 48,4 | 3.8 | 97±4 |
| *m* -AP | 50 | 49,4 | 2.6 | 100±3 |
| *o* -AP | 50 | 50,2 | 2.7 | 96±3 |
| 5-A-2-MP | 50 | 49,2 | 4.8 | 98±3 |
| 2-A-4-NP | 50 | 48,2 | 5.5 | 99±6 |
| 2-A-5-NP | 50 | 48,2 | 4.7 | 96±5 |

### 3.3.4　実試料への適用

種々の染毛剤中のアミノフェノール類含有量を分析した. 5 種のアミノフェノール類( *p*-AP, *p*-MAP, *m*-AP, *o*-AP, 5-A-2-MP ) が, 本 HPLC-ED 分析法で検出された(Table 3-4).

Table 3-4 に 14 種の染毛剤の分析結果を示した. Figure 3-4 は市販染毛剤の代表的なクロマトグラムの一例である. ピーク 2, 3, 5 は *p*-AP, *m*-AP, *o*-AP, ピーク 1, 4, 6 は *p*-phenylenediamine, レゾルシン, 5-A-2-MP それぞれ同定された. *p*-phenylenediamine のピークは溶媒ピーク（メタノール)と重なった. 各ピークは HPLC-UV 検出器でも確認された.

染毛剤中の染料濃度と染め色の関係を同一メーカー3 種の製品 (試料 No.11-13) で比較したところ, アミノフェノール類は, 濃く染める製品ほど多く含まれている傾向があった (Figure 3-5). *p*-AP と *m*-AP の含有量は栗色の深さに依存していた.

**Table3-4 Aminophenols in hair coloring agents (%)**

| Sample no. | Color | *p* -AP | *p* -MAP | *m* -AP | *o* -AP | 5-A-2-MP | Company |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Profound chestnut | 0.920 | 0.100 | - | - | 0.190 | A |
| 2 | Slightly dark chestnut | 0.280 | - | 0.002 | 0.040 | - | A |
| 3 | Slightly dark chestnut | - | - | 0.760 | 0.630 | - | A |
| 4 | Slightly dark chestnut | 0.150 | - | 0.003 | 0.030 | 0.140 | A |
| 5 | Slightly dark chestnut | 0.560 | - | 0.020 | 0.030 | 1.020 | A |
| 6 | Slightly dark chestnut | 0.390 | 0.020 | 0.020 | 0.030 | 0.010 | A |
| 7 | Slightly dark chestnut | - | - | - | 0.070 | - | A |
| 8 | Slightly dark chestnut | 1.150 | - | 0.180 | 0.050 | - | A |
| 9 | Slightly dark chestnut | 1.170 | - | 0.070 | - | 1.600 | A |
| 10 | Slightly dark chestnut | 0.130 | 0.030 | 0.050 | 0.070 | - | B |
| 11 | Slightly bright chestnut | 1.380 | - | 0.230 | 0.310 | 1.180 | B |
| 12 | Chestnut | 1.700 | - | 0.320 | 0.230 | 1.300 | B |
| 13 | Slightly dark chestnut | 1.780 | - | 0.620 | 0.250 | - | B |
| 14 | Slightly dark chestnut | - | - | - | 0.110 | 1.680 | C |

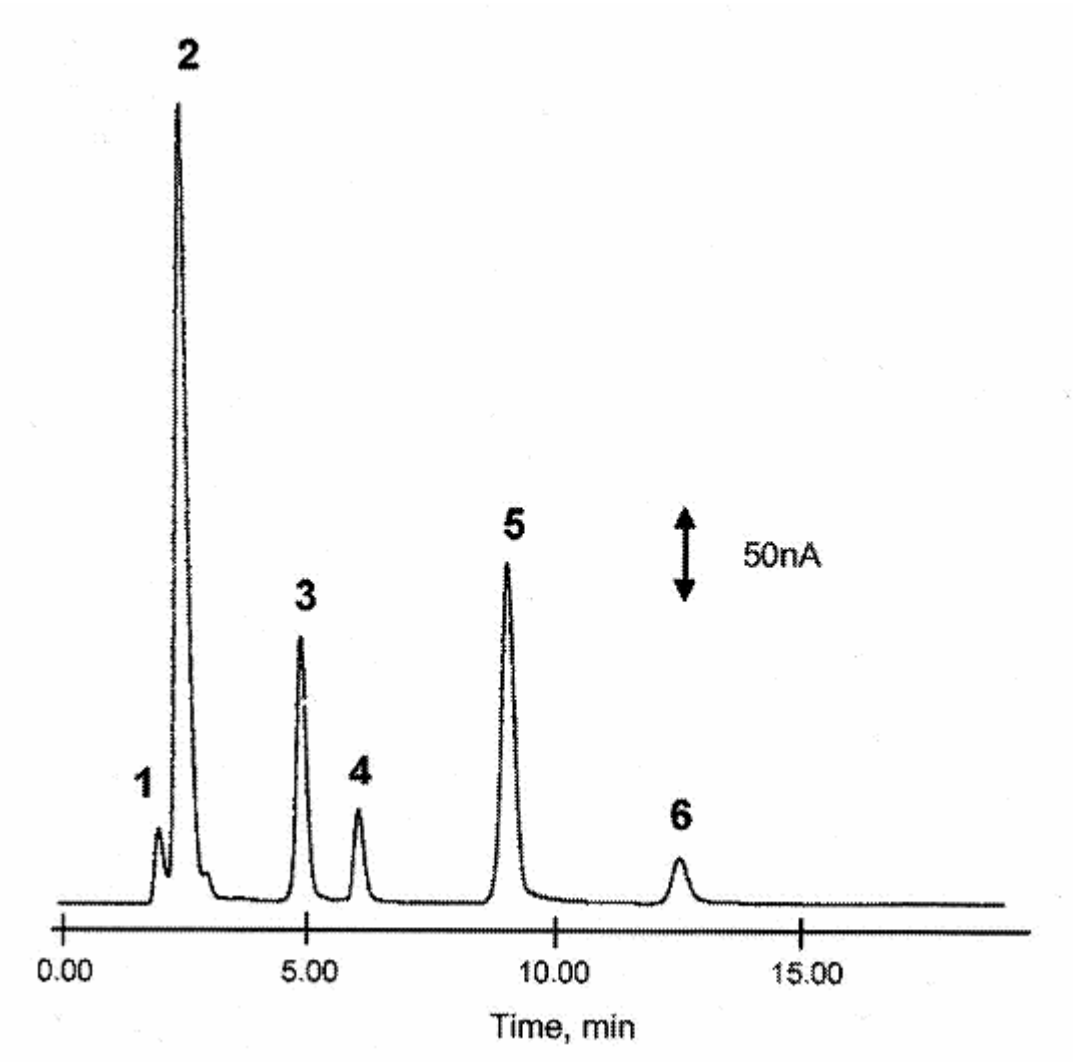



**Fig.3-4 Chromatogram of aminophenols in a hair coloring agent (Sample No.11)**

**1. *p*-phenylenediamine 2. *p*-AP 3. m-AP 4.resorcinol 5. *o*-AP 6. 5-A-2-MP**
**Experimental conditions as in Fig.3-2**

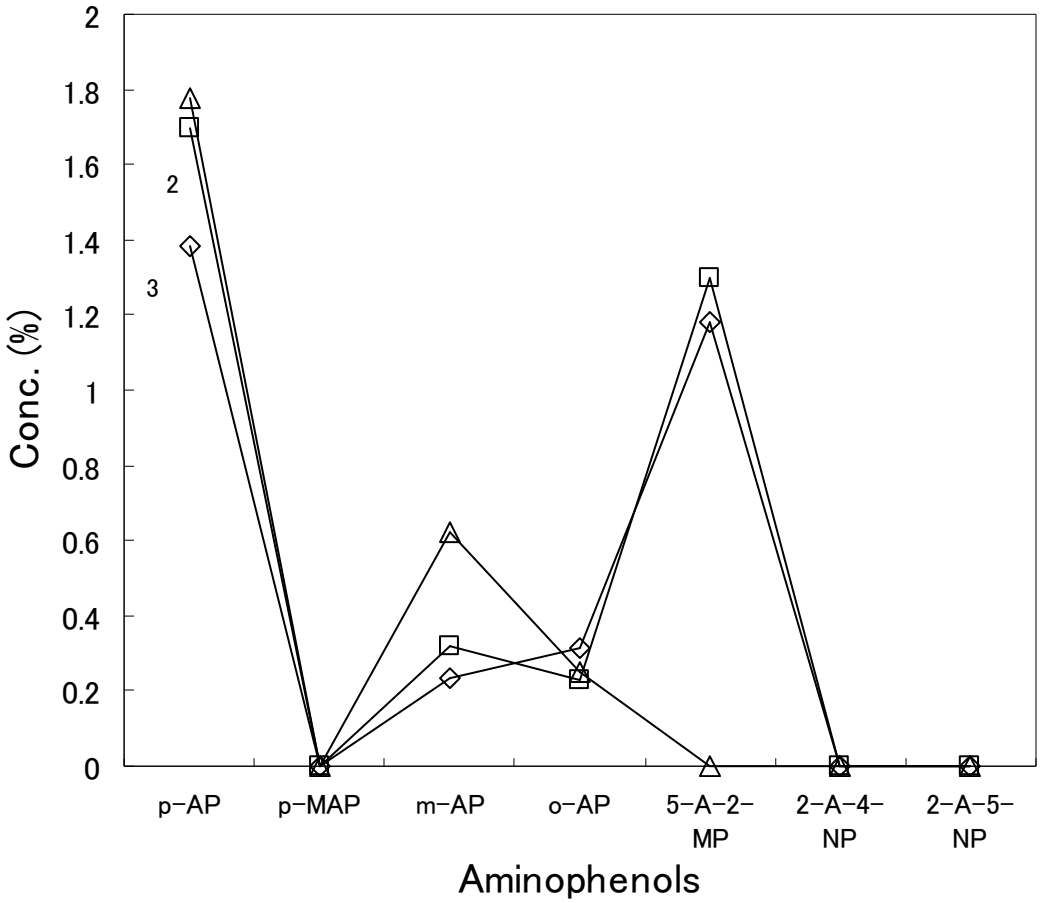



**Fig.3-5 Patterns of relationship between chromatic deepness (chestnut) and aminophenol content (**Sample No.11－13, **B company)**

**1. Slightly dark chestnut 2. Chestnut 3. Slightly bright chestnut**

## 3.4　結論

製品原料や排水に含まれる有機化学物質は，人間の健康への影響，生物への影響，環境汚染を引き起こす可能性が高いと指摘されていて，貯蔵方法や管理体制の充実が重要になってきている．そして，有機系化学物質の排水中の濃度や，製品・廃棄物からの溶出量を監視する必要性がこれまでに増して高まると考えられる．現在，これらの分析に使用する機器は，ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC-MS), HPLC, CE などが用いられている。分析装置は PC 化，装置の高度化が進み，非常に高価なっているが，グリーンケミストリーの観点から，高感度，高選択性の比較的安価な機器を用いれば，試料採取量が少量ですみ，使用する薬品と廃液を減らすことが可能となる．

本研究では，電気化学検出器付き高速液体クロマトグラフィーによる染毛剤製品中のアミノフェノール類，レゾルシン，*p*-フェニレンジアミンの分析法を確立でき，市販商品中の各成分を分析することができた．本分析法は，目的成分を選択的に高感度に測定でき，高価な装置を使用することなく，試料も少量で，前処理も簡単，試薬使用量も少ない，グリーンケミストリーの考え方を満足する方法である．

## 参考文献

[2-1] G.J.Nohynek, R.Fautz, F. Benech-Kieffer, H.Toutain, *Food Chem. Toxicol.* 42, 517 (2004)

[2-2] G.J. Nohynek, FD.Duche, A.Garrigues, P-A Meunier, H.Toutain, J.Leclaire, *Toxicol. Lett.* 158, 196 (2005)

[2-3] C-E Lin, Y-T Chen , T-Z Wang , *J. Chromatogr.* A 837 , 241(1999)

[2-4] S-P Wang , T-H Huang, *Anal. Chim. Acta*, 534 , 207 (2005)

[2-5] U. Vincent, G. Bordin , A.R. Rodriguez, *J. Cosmetic Sci.*, 53, 101 (2002)

[2-6] B.H. Shao, X.Z. Xu, J.W. Yan, X.Y. Fu, *J. Liq. Chromatogr & Rel. Technol.*, 24, 241 (2001)

[2-7] S.C. Rastogi, *J. Sep. Sci.* , 24, 173 (2001)

[2-8] N.A.Penner, P.N. Nesterenko, *Analyst*, 125 ,1249 (2000)

[2-9] J.Zhou, H.Xu, G-H Wan, C-F Duan, H.Cui, *Talanta*, 64, 467 (2004)

[2-10] N.S. Lawrence, E.L. Beckett, J. Davis, R.G. Compton, *Analyst*, 126, 1897 (2001)

# 第 4 章　可視光触媒としてのフラーレンによるフェノール分解

## 4.1　緒言

持続可能な社会を築くためのエネルギー源は，太陽のみである．既に太陽熱あるいは太陽光発電など実用に供されている技術もあるが，反応に用いることができれば持続可能な社会の新テクノロジーを創造することができる．

一方，近年ナノマテリアルが注目され，その実用化に向けてさまざまな研究が行われている．その中の一つフラーレンは，サッカーボールのような形状をした炭素原子からなる球状分子で，特徴としてはπ電子共役系の球状分子であることから，高い安定性や光相互作用，有機溶媒に可溶，高い電子親和力，高い酸素増感能などの特徴も併せもっている．

Tajima *et al.* (1999) は，フラーレンを開始剤として用いることで，高い感光性を持った新しい耐熱性ポリイミド樹脂を開発した [4-1]．一方, Nishiumi and Satoh (1986) は，染料（ローズベンガル，メチレンブルー，エオシンーY）での光増感作用により，フェノールの可視光酸化分解が起こることを確認し，量子収率を求めた [4-2]．そこで筆者らは，染料の代わりにフラーレンが可視光触媒として使えるのではないかと考えた．フラーレンが可視光触媒として機能するかどうかは，学問上のみならず，実用上も大変興味あるところである．

フェノール分解において，光触媒として近年注目を浴びている酸化チタンは，バンドギャップ 3.2eV，励起には，紫外光領域 387nm 以下の波長が必要で，エネルギーコストが高く環境負荷が高い．一方，フラーレンは，バンドギャップ 2.3eV，励起には, 539nm 以下の波長で可能である．このようにフラーレンは，エネルギーギャップが酸化チタンより小さいため，環境に優しい太陽光で，簡単に，低コストで，フェノールを分解出来る可能性がある．また実用上，フラーレンの純度は特に問題でなく，触媒として使用するには寿命も長く，今後はフラーレンの価格は下がっていくであろう．そこで経費的にも近い将来には実用に供される可能性が考えられる．

本研究では，唯一持続可能な社会を築くエネルギー源として，太陽光の利用を視野に据え，可視光を用い，近年環境中に排出され問題となっているフェノールの分解にフラーレ

ンが可視光触媒として働くかどうかを明らかにすることを目的とした.

## 4.2　実験方法

本研究では, フラーレンは, $C_{60}$ :70%, $C_{70}$ :25%, その他高次フラーレン:5%から成る混合フラーレン（(株）サイエンスラボラトリーズ）を用いた. フェノールは純度：99%, 和光純薬工業(株)の試薬を用いた. 実験には **Figure 4-1** の装置を用いた. アルミ製反射板は, 半径 40 cm, 高さ 80 cm で, 最大 8 個の 100 W ランプが設置できるようになっており, その中央に 2 重管式ガラス円筒管を設置した. 内管は, 直径 4.0cm, 高さ 28.0cm の反応セルで, 100 mL の反応液を入れ, 連続的に液に空気を吹き込んだ. 排出空気は, フェノールの大気中への排出を調べるために, 一定流量でテドラーバッグに循環させた. 溶液の撹拌は, 空気による気泡(流量 1.0 L/min)とマグネチックスターラーで行った. 外管は, クールポンプで冷却水を循環させ, 反応容器内の液温を 25 ℃に保った.

実験手順は次のように行った. はじめに, 反応容器にアンモニア（和光純薬工業（株)）, もしくは塩酸（和光純薬工業（株)）で p H 調整された所定濃度のフェノール溶液 100 mL と既知量のフラーレンを入れ, 15 分間空気でバブリングして溶液の溶存酸素濃度を飽和させた. 空気流量は, 流量計 (RK-1250 コフロック（株)）で一定とした. 黒色粉体のフラーレンは, 撹拌により液中に均一に分散された. 次に, 可視光ランプ（100 W クリアランプ）を所定数点灯させ測定を開始した. 一定時間経過ごとに試料を採取し, フェノール濃度分析法の第 1 法として, 試料を 0.45 μm フィルターでろ過後, ODS カラム (Shodex C18M 4D (15 cm×4.6 mm) 昭和電工（株）)を設置した高速液体クロマトグラフ（254 nm, 紫外‐可視分光光度計検出器: SPD-6AV （株）島津製作所）にてフェノール濃度を測定した. 第 2 法として, 4－アミノアンチピリン法による滴定を用いた. 測定には分光光度計 (波長 450 nm, U-1100 （株）日立製作所）を用いた.

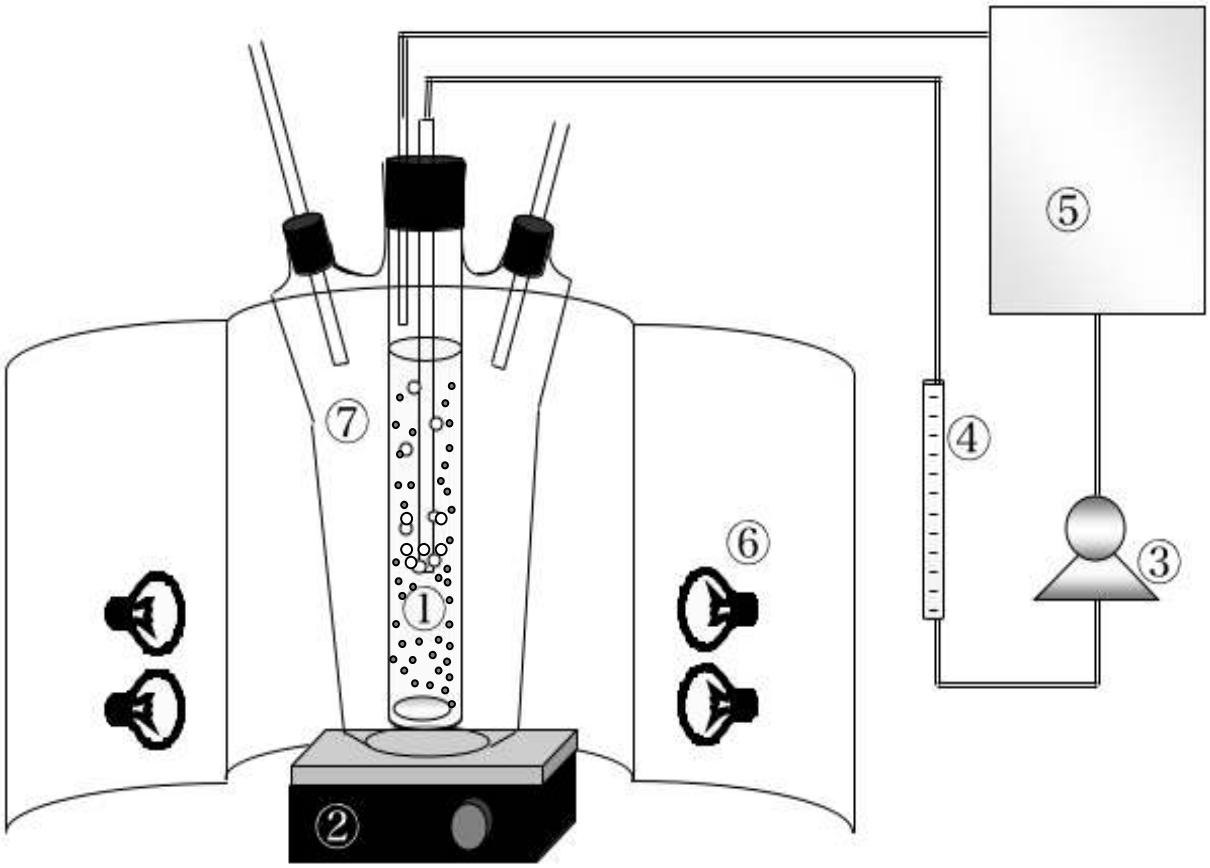



**Fig.4-1** Apparatus

① Reaction cell ②Stirrer ③Air pump ④Flow meter ⑤Tedlar bag
⑥Clear lamps and aluminum reflector ⑦Cooling water

## 4.3　結果および考察

### 4.3.1　フラーレンの光触媒効果

予備実験の結果, 次のことがわかった.

(1) フラーレンが無いとフェノールはほとんど反応しない.
(2) フラーレンがあってもランプを点灯しないとフェノールはほとんど反応しない.
(3) 空気が無いとフェノールはほとんど反応しない.

すなわち, フェノールを分解するためには, フラーレン, 可視光（紫外光でも可）,空気の 3 つの条件が必要なことが明らかにされた.

フラーレン添加量の違いによるフェノール分解速度への影響を調べた. フェノール初濃度を 200 ppm, ランプ 800W,　pH= 7, 空気流量= 1.0 L/min に保ちながら, フラーレン添加量を 2.0, 4.0, 6.0 g/L と変えて, フェノールの残余率$\left(C/C_0\right)$の経時変化を調べたところ **Figure 4-2** に示すようにフラーレン量$W$の影響を大きく受けることがわかった. 分解速度がフェノール濃度の 1 次反応と考え, $\ln\left(C/C_0\right)$対時間 $t$ にプロットし直線近似し, 傾きより見かけの反応定数$k$を求めた. **Figure 4-3** に, 反応速度定数$k$の値をフラーレン量に対してプロットしたところ, 光触媒であるフラーレン量の増加に比例して$k$の値も増加した. 以上, 単位触媒量あたりの反応量が同じであることは, 筆者らが期待した通り, フラーレンが可視光触媒として働くことを示していると考えられる.

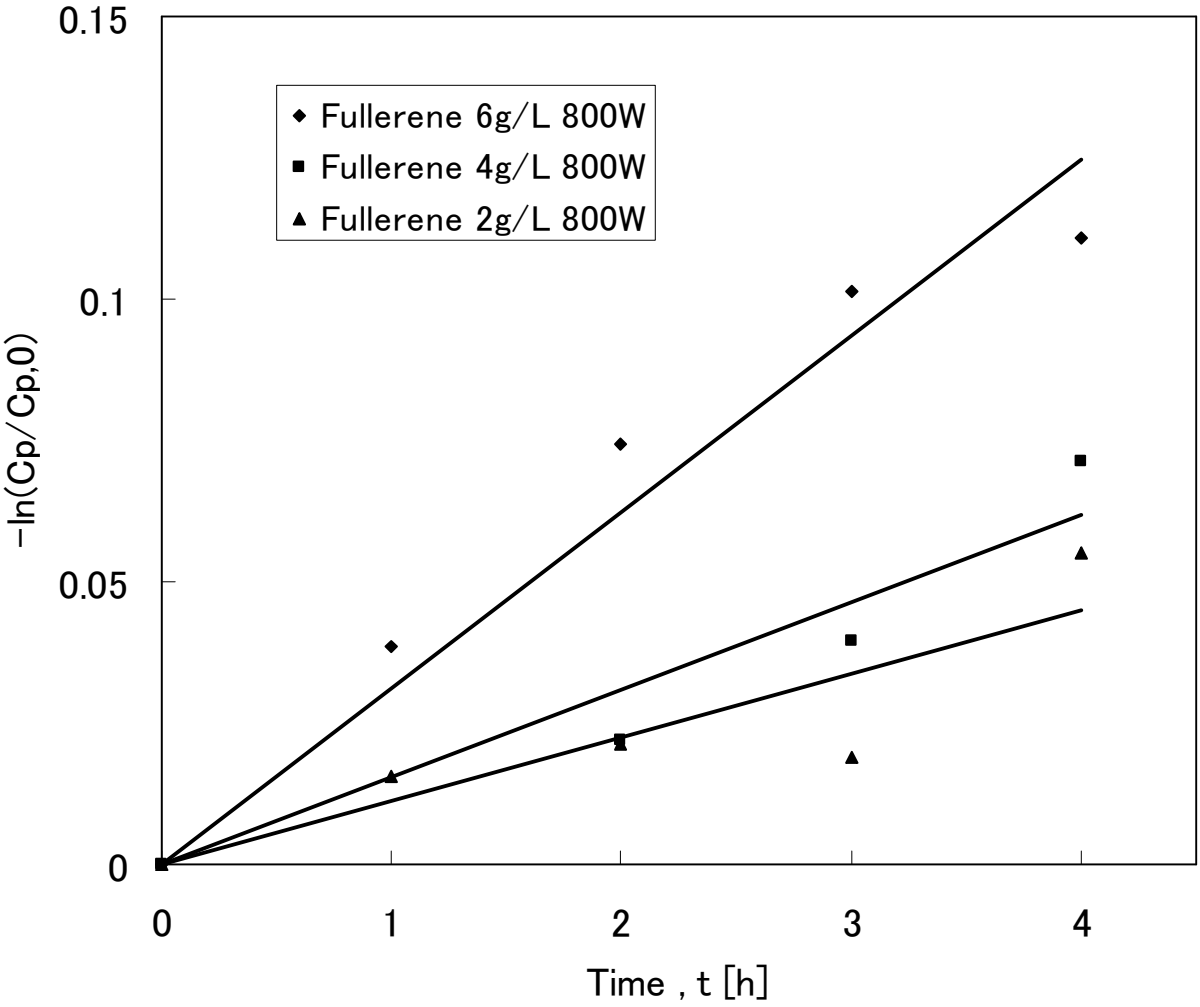



**Fig.4-2** Effect of fullerene on decomposition yield

lamp power : 800W, phenol concentration : 200ppm, air rate : 1 L/min

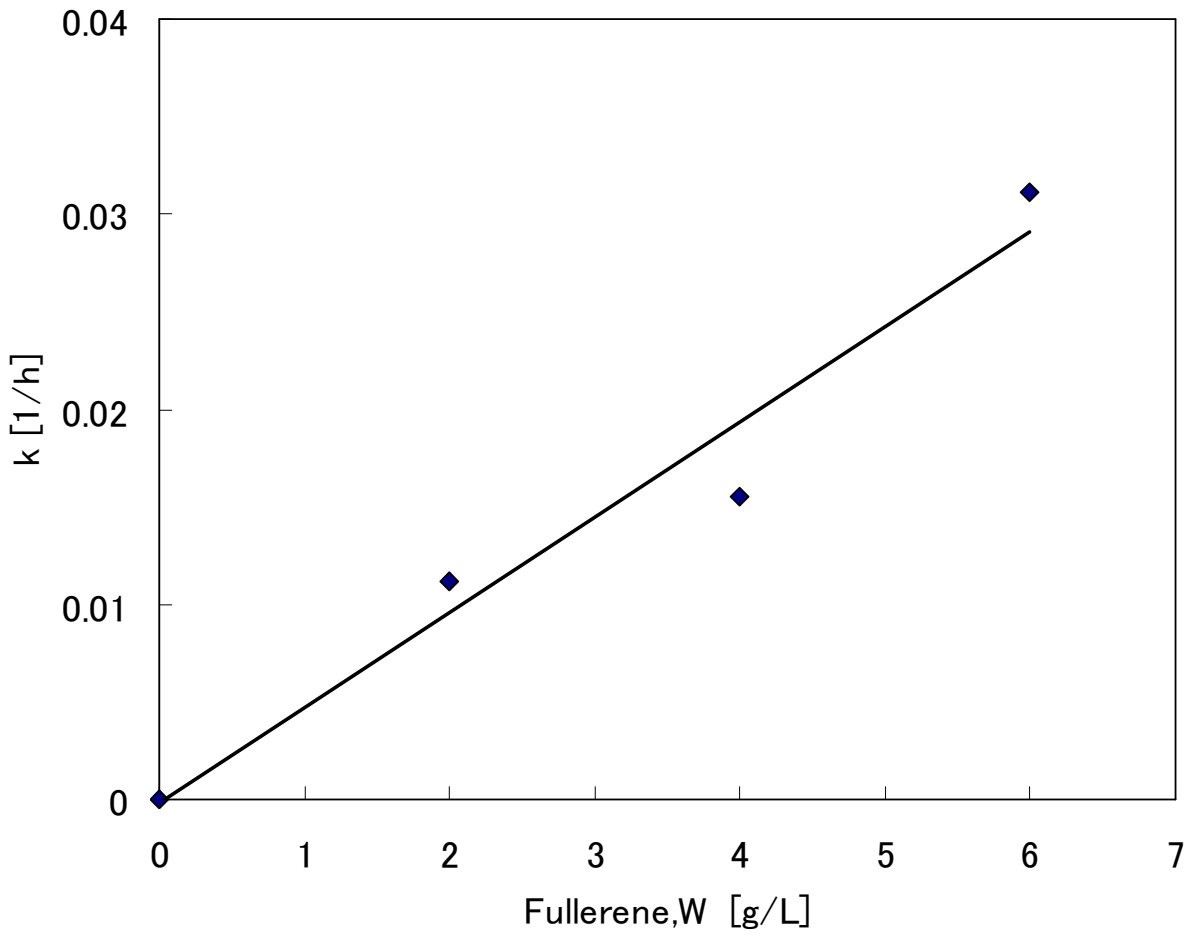



**Fig.4-3** Relationship between first order reaction rate constant *k* and fullerene density in aqueous phenol solution

### 4.3.2 pH の影響

pH によるフェノール分解への影響を調べるため, pH を pH=3, 7, 11 と変化させてフェノールの残余率を比較した (**Figure 4-4**). 反応は, pH によらず 1 次反応であるが, 酸性側のほうがフェノールの分解が進みやすいことが示された. それはフェノールが弱酸性であるため 酸性側で分解が促進されたと考えられる.

以後の実験は, 扱いやすさ, および自然界で通常の条件で得られる pH=7 で行った.

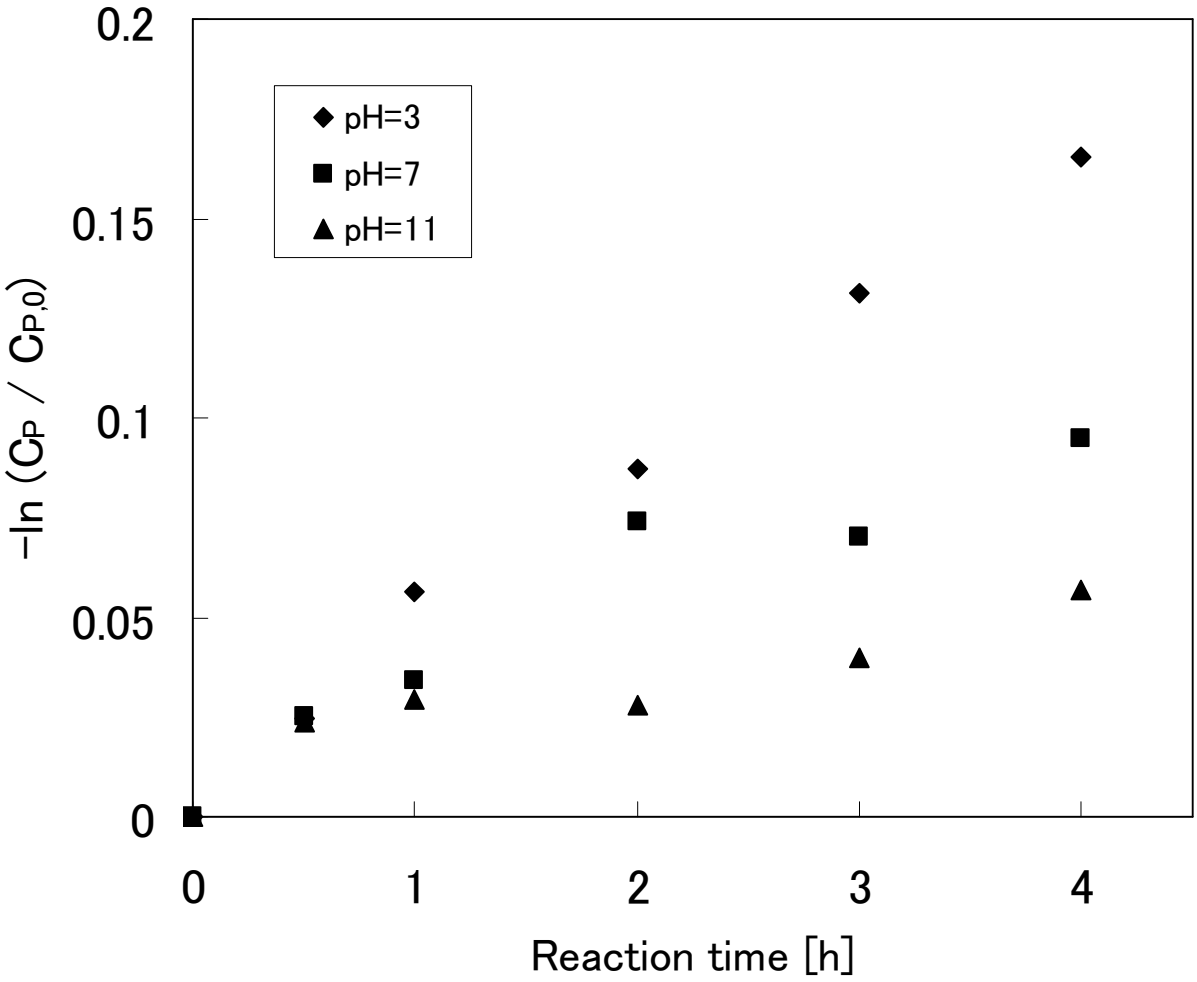



**Fig.4-4** Effect of pH on decomposition yield

lamp power : 800W, phenol concentration : 100ppm, fullerene : 10g/L, lamp : 800W

### 4.3.3　フェノール初濃度の影響

**Figure 4-5** に示すように，反応時間 3.5h まで，残余率で 90%程度までの実験結果を用いたフェノールの初期分解速度は，フェノール初濃度 $C_0$ に比例した.

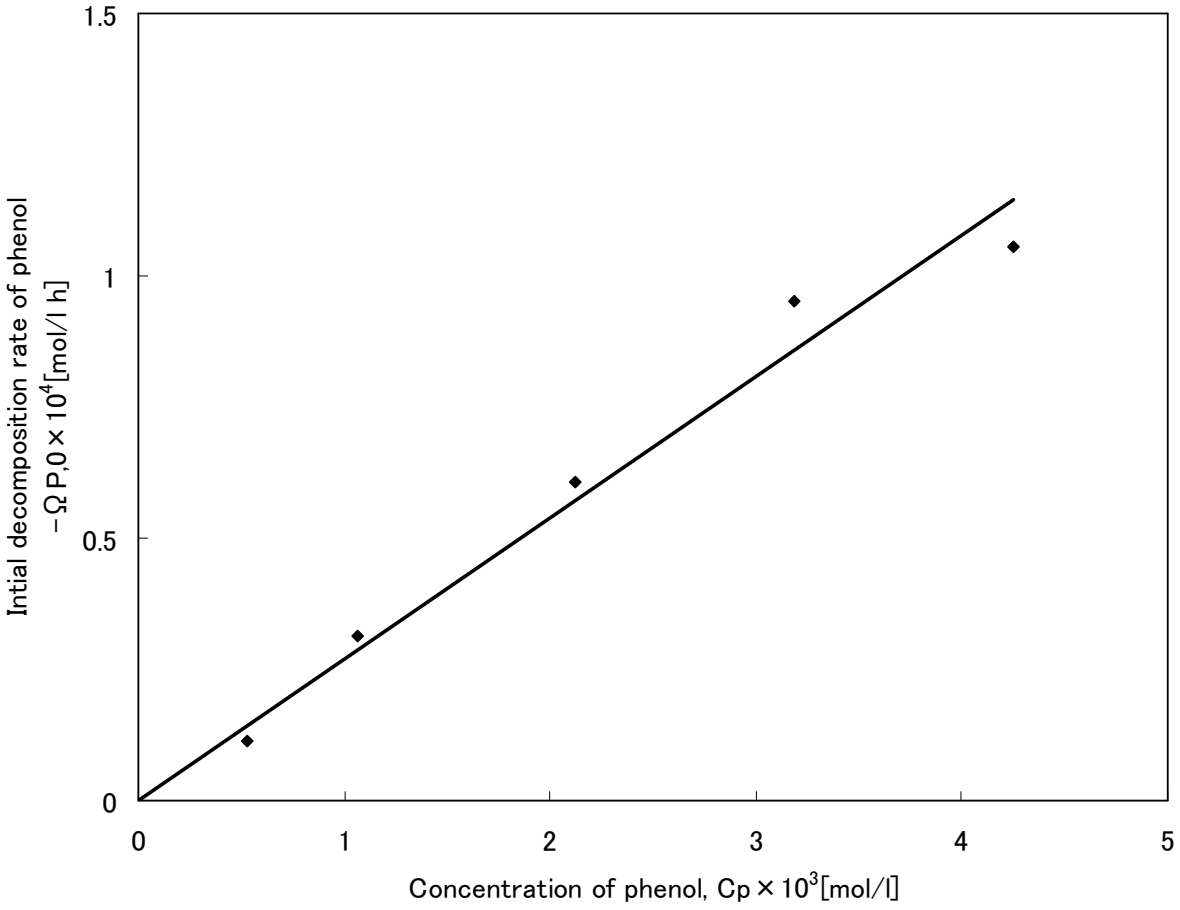



**Fig.4-5**　Relationship between initial reaction rate and concentration of phenol

Fullerene : 2.0g/L,　lamp : 800W

### 4.3.4　酸素分圧の影響

酸素分圧によるフェノール分解への影響を調べた．酸素分圧は，窒素を希釈しながら酸素を吹き込み変化させた．反応時間 3.5h まで，残余率で 90%程度までの実験結果より求めた見掛けの反応速度定数 $k$ の値を，酸素分圧に対してプロットしたところ，**Figure 4-6** に示すように $k$ の値は，酸素分圧に比例した．

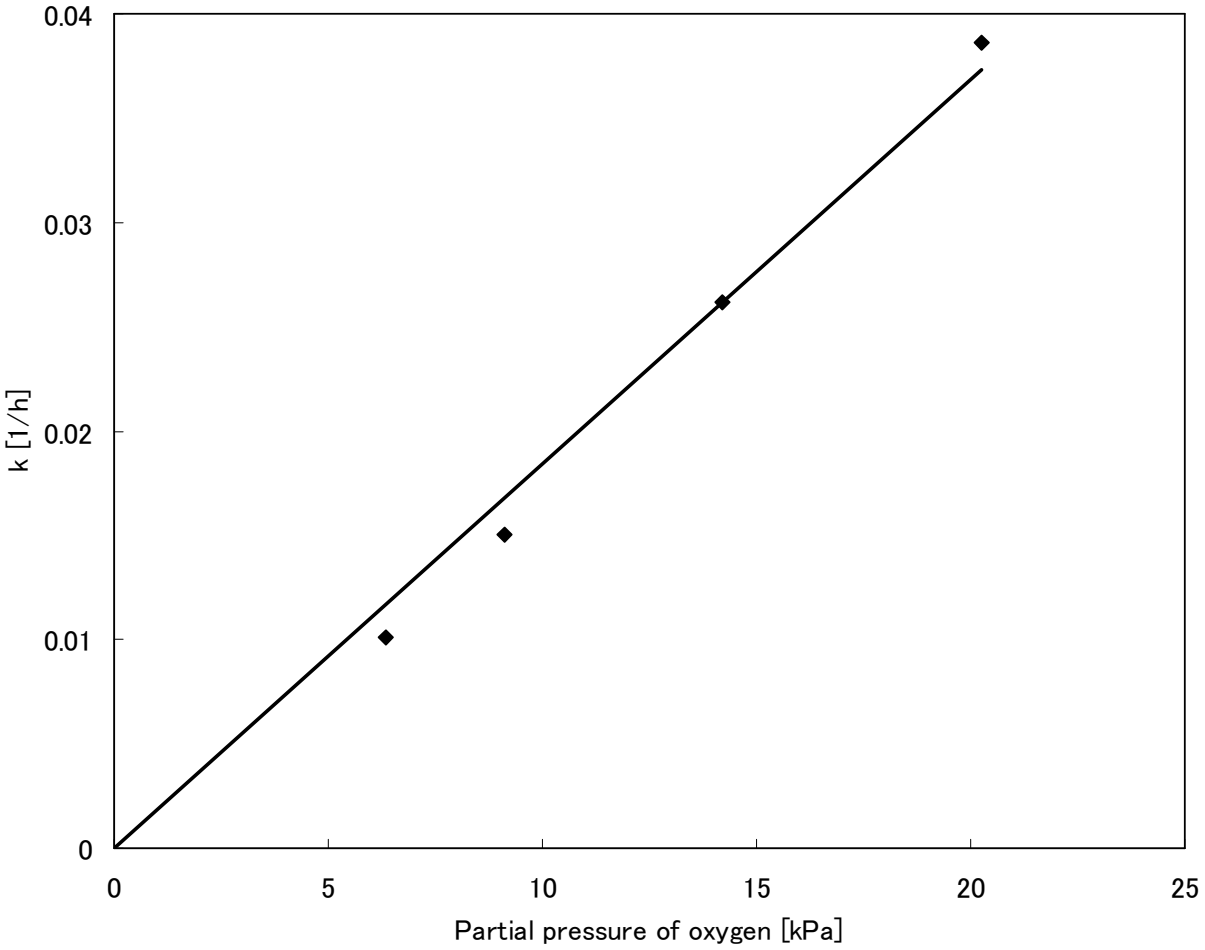



**Fig.4-6**　Effect of partial pressure of oxygen on first order reaction rate constant $k$

phenol concentration :200ppm,　fullerene: 2.0g/L,　lamp: 800W

### 4.3.5　光量（可視光）の影響

光強度によるフェノール分解速度への影響を調べるため，光量を 200, 400, 600, 800 W と変化させてフェノールの残余率を比較した(**Figure 4-7**)．ただし一つの電球は 100 W で，例えば 800 W は, 8 個の電球に点灯したことを示す．ランプ数が増えると反応も進むことがわかる．**Figure 4-7** の 原点を通過する直線の傾きが見かけの反応速度定数 $k$ であるが，**Figure 4-8** に示すように値 $k$ を ランプ数（光強度に比例する）に対してプロットしたところ，反応速度定数 $k$ は光量の増加に伴い分解率も高くなり，初期分解速度は，ランプ数 (光量) に比例した．

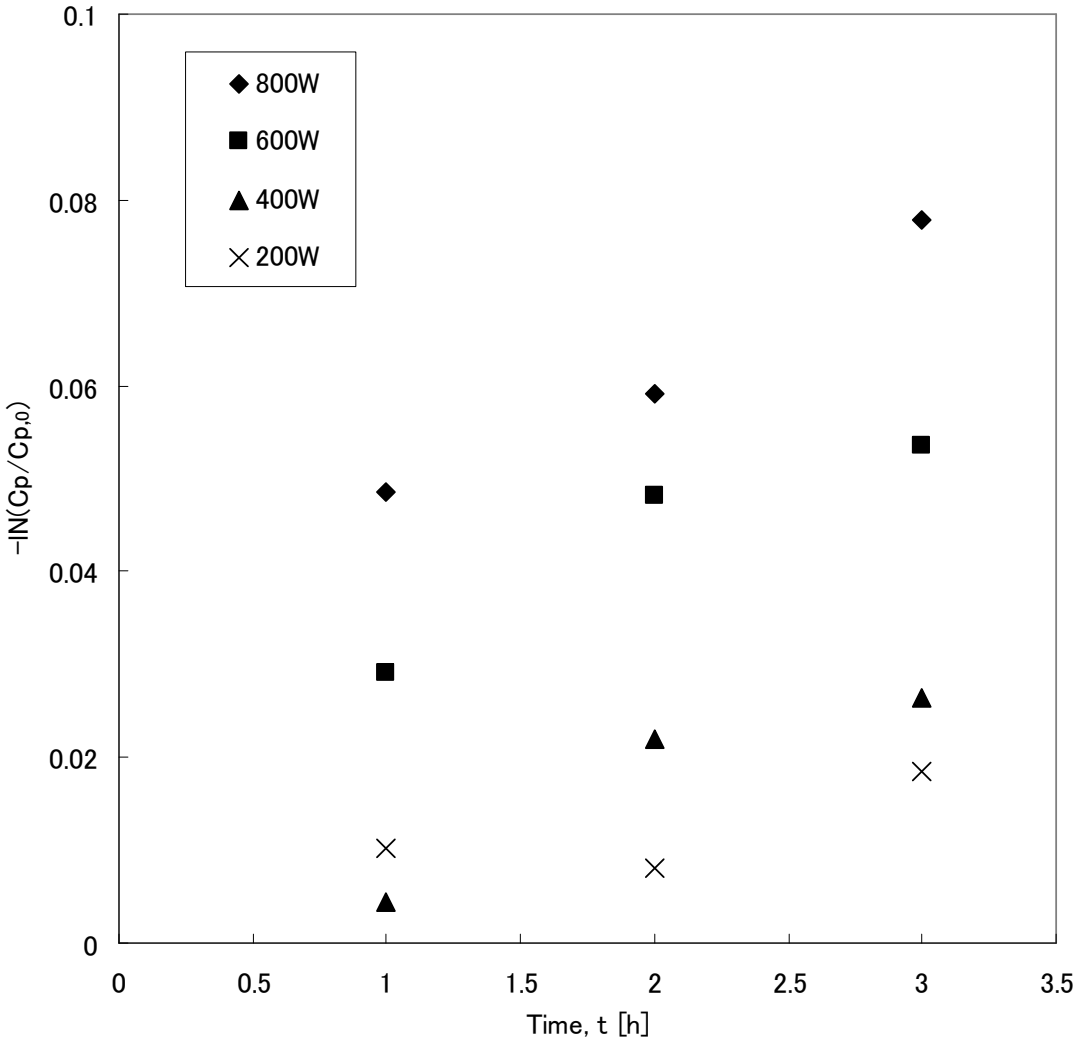



**Fig.4-7** Effect of light intensity on decomposition yield

phenol concentration : 200ppm, fullerene : 2.0g/L

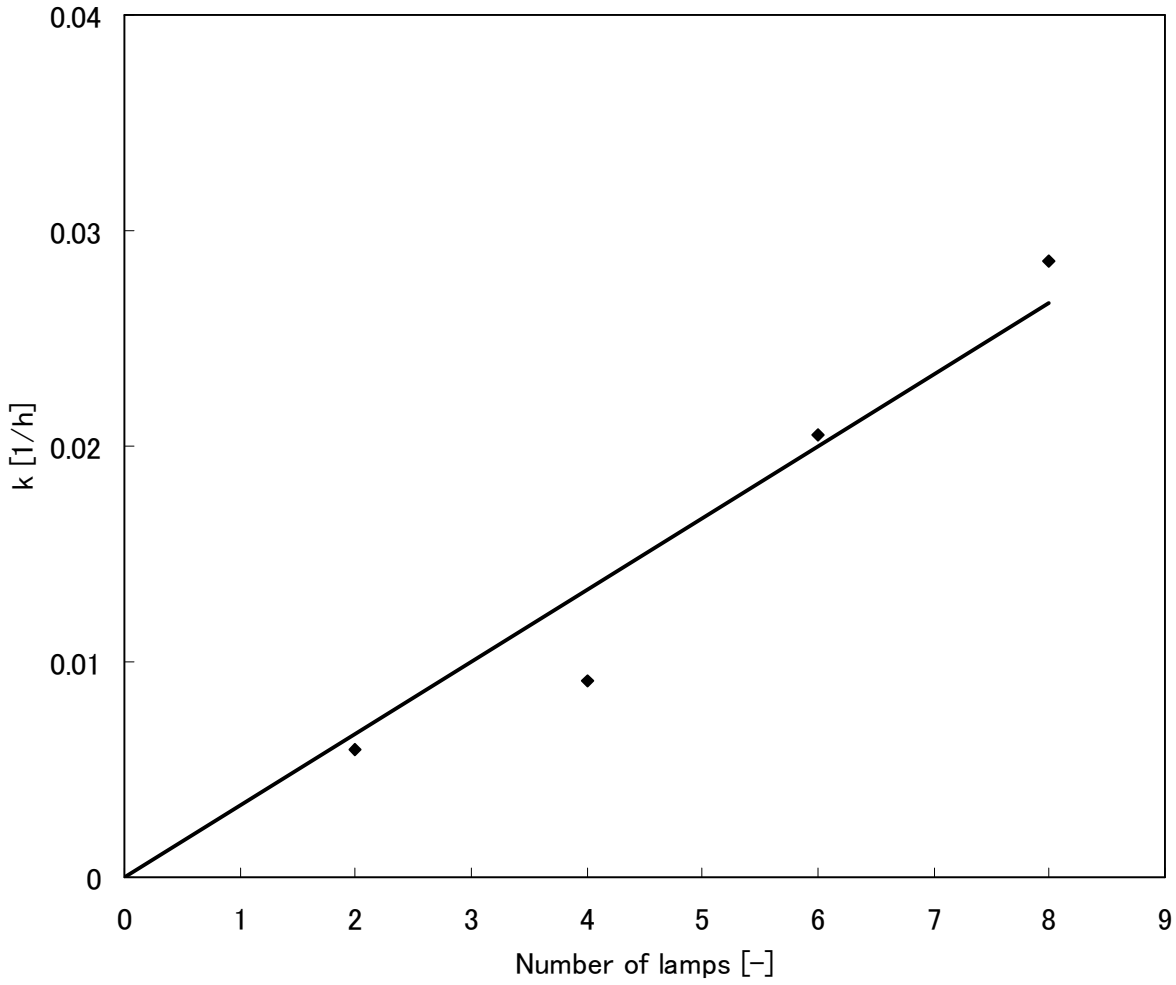



**Fig.4-8** Relationship between first order reaction rate constant of phenol and light intensity

phenol concentration : 200ppm, fullerene : 2.0g/L

### 4.3.6　ライネッケ塩光量計

反応を生じさせる有効な波長の入射光量は不明であるが，可視光線の総入射光量はライネッケ塩光量計を用いて測定できる [4-3]. ライネッケ塩2 gを水1 Lに溶かし，暗反応用に100 mLをビーカーにとる．光量測定用に300 mL，空気を送り込んだ反応容器 (**Figure 4-1**) に充填し，ランプスイッチを入れると同時に時間を計り，20−90 sec点灯する．ライネッケ塩が光分解するとチオシアンイオンが増加する．終了後，1 mL ずつピペットで取り出し，それぞれビーカーに移し，約5倍の0.1 M硝酸第二鉄と0.5 M過塩素酸の混合液を加え，ここで生じた鉄−チオシアン錯体の濃度を吸光光度計(450 nm)で測定する．暗反応との差より分解反応量を求める [4-2]. この方法を用いて，ランプ個数を変化させたときのライネッケ塩の分解反応速度を求めた．これより以下に示すように平均入射光強度を求めた.

### 4.3.7　平均入射光強度 $\bar{I}_0$

Nishiumi and Satoh (1986) の結果 [4-2] を連続発光のランプによる反応に適用すると，ある微小波長 $\lambda-\lambda+d\lambda$ での分解反応速度 $-d\Omega_\lambda$ は Eq.(1)であらわされる.

$$-d\Omega_\lambda = \phi_\lambda Q_\lambda d\lambda \qquad (1)$$

ここで $\phi_\lambda$ ：波長 $\lambda-\lambda+d\lambda$ における注目成分(本節ではライネッケ塩)の総括量子収量 [mol/ein*]，$Q_\lambda\, d\lambda$ ：波長 $\lambda-\lambda+d\lambda$ における注目成分の光吸収速度 [ein/cm$^3$・sec]. 本装置のような外部集中光型の反応管では Eq.(2)を得る [4-4].

$$-d\Omega_\lambda = \phi_\lambda \frac{2I_{0\lambda}}{R}\left(1-e^{-2\varepsilon_\lambda CR}\right)d\lambda \qquad (2)$$

ここで $I_{0\lambda}\, d\lambda$ ：波長 $\lambda-\lambda+d\lambda$ における入射光強度 [ein/m$^2$・sec]，$R$ ：反応管内管内径，$\varepsilon_\lambda$ ：ライネッケ塩の波長 $\lambda$ におけるモル吸収係数 [m$^2$/mol]，$C$ :ライネッケ塩濃度 [mol/m$^3$]

* 光子量をモル単位で表す「アインシュタイン」を本稿では“ein”とあらわした.

連続光に対して測定される分解反応速度$-\Omega$は各波長での値を加え合わせたものになるので

$$-\Omega = \frac{2}{R}\int_{\lambda} I_{0\lambda}\phi_{\lambda}\left(1-e^{-2\varepsilon_{\lambda}CR}\right)\ d\lambda \qquad (3)$$

平均入射光強度$\bar{I}_0$を Eq.(4)で定義する

$$I_{0\lambda} = \bar{I}_0\delta_{\lambda} \qquad (4)$$

ここで$\delta_{\lambda}$：光源出力分布である.したがって Eq.(3)は

$$-\Omega = \frac{2\bar{I}_0}{R}\int_{\lambda}\delta_{\lambda}\phi_{\lambda}\left(1-e^{-2\varepsilon_{\lambda}CR}\right)d\lambda \qquad (5)$$

本研究で用いたランプの出力分布$\delta_{\lambda}$，ライネッケ塩の$\phi_{\lambda}, \varepsilon_{\lambda}$の値を **Figure 4-9** に示す. Eq.(3)右辺の積分は，反応管半径$R$，ライネッケ塩濃度$C$ を与えると数値積分により求めることができる．ライネッケ塩の分解反応速度実験データを，Eq.(5)の左辺に代入すると$\bar{I}_0$が求められる．**Figure 4-10** は，ランプ個数$N_0$あたりのライネッケ光量計から求めた光強度を示す．これよりランプ個数$N_0$と$\bar{I}_0$との関係は Eq.(6)であらわされる.

$$\bar{I}_0 = 9.72\times10^{-4}N_0 \qquad (6)$$

Equation(6)は，定量的には最大入射光量を示すと考えられるが，本反応に有効な波長域を示すとは限らない．重要なことは入射光量がランプ数に比例することが確認されたことである.

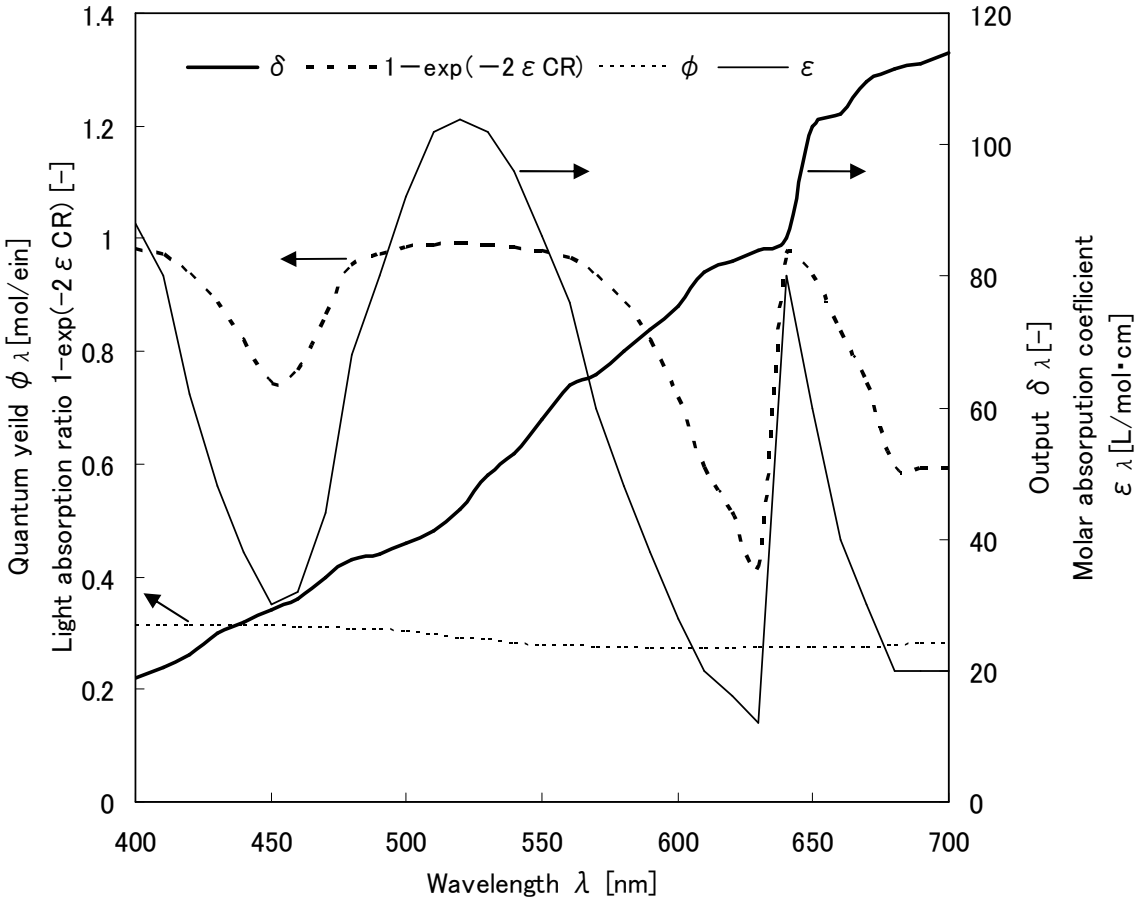



**Fig.4-9** Measurement of incident light energy

$\phi_\lambda$ :overall quantum yield of Reinnecken's salt, C: concentration of Reinnecken's salt, R: inner radius of reaction cell, $\delta_\lambda$ : lamp output, $\varepsilon_\lambda$ : molar absorption coefficient of Reinnecken's salt

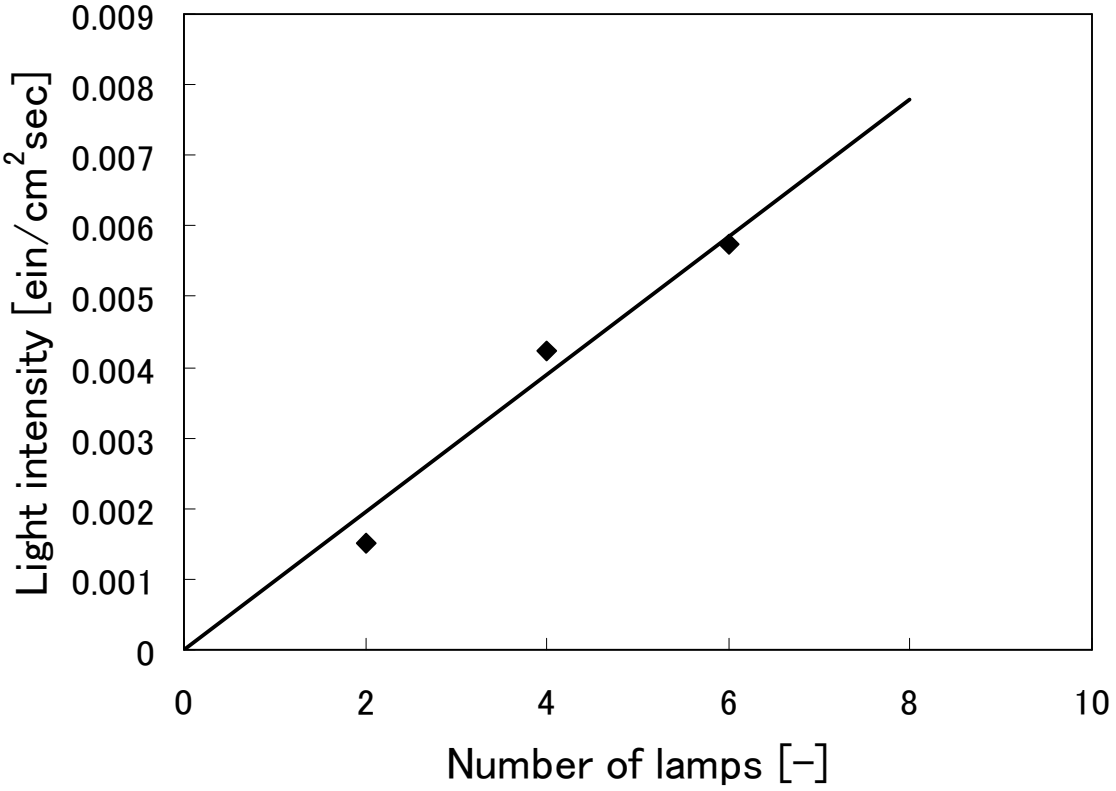



**Fig.4-10** Incident light intensity $I_0$

### 4.3.8　フェノール初期分解反応速度式　$-\Omega_{\mathrm{p}}$

実験結果より，初期分解反応速度は，フラーレン量，フェノール初濃度，酸素分圧，光量に比例した．これまではフェノール濃度に関してのみ 1 次反応として扱ってきたが，これらの因子をもとにフェノール初期分解反応速度式 $-\Omega_p$ は，Eq.(7)のようにあらわされることになる．

$$-\Omega_{\mathrm{p}} = \frac{dC_{\mathrm{p}}}{dt} = k' \bar{I}_0 W_{\mathrm{F}} C_{\mathrm{O_2}} C_{\mathrm{p}} \qquad (7)$$

ここで $k'$:反応速度定数，$\bar{I}_0$:平均光強度 [ein/m$^2$ sec]，$C_{\mathrm{p}}$:フェノール初濃度 [kg/m$^3$]，$W_{\mathrm{F}}$:フラーレン密度 [kg-cat/m$^3$]，$C_{\mathrm{O_2}}$:溶解酸素濃度 [mol/m$^3$] (分圧に比例)

## 4.4　反応経路

反応をモデル化し，以下のような簡単な反応経路を考える．
フラーレン触媒は光エネルギー $h\nu$ ($h$:プランク定数，$\nu$:光の振動数)を吸収して電子はバンドギャップを超えて励起状態となる（$^*$ で示す）．フラーレン上の電子密度をF [mol/kg-cat]，励起したフラーレン上の電子密度をF$^*$ [mol/kg-cat]であらわすと，Eq.(8)は励起で，Eq.(9)は元に戻る再結合であり，反応速度定数を $k_{-3}$ とする．

$$\mathrm{F} \xrightarrow{h\nu} \mathrm{F}^* \qquad (8)$$

$$\mathrm{F}^* \xrightarrow{k_{-3}} \mathrm{F} \qquad (9)$$

液中酸素濃度X，活性$\mathrm{O_2}$（スーパーオキシドアニオンラジカル$\mathrm{O_2^{\bullet -}}$と考えられる）の液中濃度をX$^*$と表す．触媒表面でF$^*$と液中酸素とのエネルギー交換は，Eq.(10)のように記される．反応速度定数を $k_1$ とする．

$$F^* + X \xrightarrow{k_1} F + X^* \qquad (10)$$

$X^*$の液中での失活は，反応速度定数を$k_{-1}$として，以下のように記される．

$$X^* \xrightarrow{k_{-1}} X \qquad (11)$$

活性酸素$X^*$は，液中に移動する．液中でフェノールPと活性酸素は反応し，フェノールは分解されると考えられる．反応速度定数を$k_2$とする．

$$P + X^* \xrightarrow{k_2} D \qquad (12)$$

分解物をDで表した.

以上の反応経路に対し，素反応速度式を適用する.

フラーレン上の励起電子$F^*$の物質収支はEq.(13)であらわされる.

$$\frac{dW_F[F^*]}{dt} = \phi Q_F - k_1 W_F [F^*] C_{O_2} - k_{-3}[F^*] \qquad (13)$$

ここで$W_F$:フラーレン密度[kg-cat/m$^3$]，$\phi$は，フラーレンが光吸収したときの1次量子収量である.

$X^*$についての物質収支は, Eq.(14)となる.

$$\frac{d[X^*]}{dt} = k_1 W_F [F^*] C_{O_2} - k_{-1}[X^*] - k_2 C_P [X^*] \qquad (14)$$

フェノール分解速度は, Eq.(15)であらわされる

$$\frac{d\,C_{\mathrm{P}}}{dt} = -k_2\,C_{\mathrm{P}}\,[\mathrm{X}^*] \qquad (15)$$

$\mathrm{F}^*$，$\mathrm{X}^*$について定常仮定法を適用すると，フェノール分解速度としてEq.(16)を得る．

$$\frac{d\,C_{\mathrm{P}}}{dt} = -\frac{k_2\,C_{\mathrm{P}}}{k_{-1}+k_2 C_{\mathrm{P}}}\frac{k_1 W_{\mathrm{F}} C_{\mathrm{O}_2}}{k_3+k_1 W_{\mathrm{F}} C_{\mathrm{O}_2}}\phi\,Q_{\mathrm{F}} \qquad (16)$$

フラーレンによる光吸収速度$Q_{\mathrm{F}}$は，単波長の外部集中光モデルを適用すると

$$Q_{\mathrm{F}} = \frac{2\bar{I}_0}{R}\left(1-e^{-\varepsilon w_{\mathrm{f}} R}\right) \qquad (17)$$

ここで$I_o, R, \varepsilon, W_{\mathrm{F}}$は，それぞれ入射光強度，反応管半径，フラーレンのモル吸収係数，フラーレン充填密度である．$W_{\mathrm{F}}$の値は小さく，Eq.(17)を Taylor 展開して第 2 項まで取ると，Eq.(18)を得る．

$$Q_{\mathrm{F}} = 4\varepsilon\,\bar{I}_0\,W_{\mathrm{F}} \qquad (18)$$

また，$k_2/k_{-1}$の値が小さいときには， Taylor 展開して，$\dfrac{k_2\,C_{\mathrm{P}}}{\mathrm{k}_{-1}+k_2\,C_{\mathrm{P}}}$ は，$\dfrac{k_2}{k_{-1}}C_{\mathrm{P}}$と近似できる．同様に，$\dfrac{k_1 W_{\mathrm{F}} C_{\mathrm{O}_2}}{k_3+k_1 W_{\mathrm{F}} C_{\mathrm{O}_2}}$は$\dfrac{k_1}{k_{-3}}W_{\mathrm{F}} C_{\mathrm{O}_2}$と近似できる．

したがって，フェノールの初期分解速度はEq.(19)であらわされる

$$-\Omega_{\mathrm{p}} = -\frac{dC_{\mathrm{p}}}{dt} = 4\frac{k_2}{k_{-1}}\frac{k_1}{k_{-3}}\phi\varepsilon\,\bar{I}_0\,W_{\mathrm{F}} C_{\mathrm{O}_2} C_{\mathrm{P}} \qquad (19)$$

これは分解速度が，フェノール濃度$C_{\mathrm{P}}$,溶存酸素濃度$C_{\mathrm{O}_2}$ 光強度$\bar{I}_0$，およびフラーレン

密度$W_F$に比例することを示す. $k' = 4\frac{k_2}{k_{-1}}\frac{k_1}{k_{-3}}\phi\varepsilon$ と置くことができるので, Eq.(19)は, 実験結果の Eq.(7)と一致する.

Nishiumi and Satoh (1986) は, 光増感剤としてローズベンガル, メチレンブルー,エオシン Y の 3 種類を用いて, 可視光照射による微量フェノールを含む水溶液の光酸化分解反応を行い, pH, 空気流量, 染料濃度, フェノール濃度, 入射光強度といった影響因子に着目した実験から量子収率を求めた [4-2]. 彼らは, 一定酸素分圧の元で実験を行ったため酸素濃度の影響が得られなかったことを除けば, 得られた初期分解反応速度式は, Eq.(19)と一致した.

## 4.5 結論

本研究ではフラーレンがフェノール分解反応に可視光触媒として作用することを実験的に明らかにした. 検討結果を以下にまとめる.

・フェノール分解には, 可視光, 酸素, フラーレンが必要である.
・フェノールの初期分解速度は, フラーレン量, 光量（可視光）, フェノール初濃度, 酸素分圧に比例する.
・ 酸性側のほうがフェノールの分解反応は進みやすい.
・ 実験結果を説明する反応経路を示すことができた.

今後の課題は, 分解反応速度を速めるための条件の検討, 分解生成物の解明である.

## Nomenclature

| | | |
|---|---|---|
| $C$ | = concentration | [mol/m$^3$] |
| $F^*$ | = concentration of excited fullerene | [-] |
| $h$ | = plank constant = $6.62\times10^{-21}$ | [J/s] |
| $h\nu$ | = energy of a photon with frequency $\nu$ | [J] |
| $I_0$ | = light intensity | [ein/m$^2$ s] |
| $\bar{I}_0$ | =average light intensity | [ein/m$^2$ s] |
| $k$ | = reaction rate constant | [-] |
| $N_0$ | = number of clear lamps | [-] |
| $Q$ | = light absorption rate | [ein/m$^3$] |
| $R$ | = diameter of reactor | [cm] |
| $t$ | = time | [s] |
| $W_F$ | = density of fullerene | [kg-cat/m$^3$] |
| $X^*$ | = concentration of actived oxygen | [mol/m$^3$] |
| $\varepsilon_\lambda$ | = molar absorption coefficient in wavelength λ | [m$^2$/mol] |
| $\lambda$ | = wavelength | [m] |
| $\phi$ | = overall quantum yield | [mol/ein] |
| $\Omega$ | = reaction rate | [mol/ kg-cat s] |

(Subscript)

D = products

$O_2$ = oxygen

P = phenol

R = reinnecken's salt

## 参考文献

[4-1] Tajima, Y., H. Arai and K. Takeuchi; “Novel Photocrosslinking Resin by Photooxidation Induced Polycondensation”, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 25, 873–877 (1999)

[4-2] Nishiumi, H. and K. Satoh; “Initial Dye-sensitized Photodecomposition Rate of Aqueous Phenol Using Visible Light Energy”, *Bulletin of the College of Engineering, Hosei University*, 22, 7-18 (1986)

[4-3] Wegner, E.E. and A.W.Adamson; “Photochemistry of Complex Ions.Ⅲ.Absolute Quantum Yields for the Photolysis of Some Aqueous Chromium (Ⅲ) Complexes. Chemical Actinometry in the Long Wavelength Visible Region” *J. Am. Chem. Soc*, 88, 394-404 (1966)

[4-4] Nishiumi, H.; “Design of Photochemical Reactors 1. Absorption of Light and Photo Reaction”, *Chemical Engineering*, 9, 97-102 (1972)

# 第 5 章　総括

本研究は，グリーン・サステナブルケミストリーの観点からの水浄化システムの検討を行ったものであり，排水中の汚染の現状を把握するための簡便な分析方法と環境に優しい排水浄化方法を示したものである.

本章では，本研究で得られた結論および今後の課題について述べている.

## 5.1　結論

(1)　第 2 章「微生物膜バイオリアクターによる汚濁水の浄化－固定化担体の違いによる浄化への影響－」では，3 種の固定化担体（多孔質焼結体，ウレタン AQ-3, AQ-4）による浄化効果を比較検討した．過去の研究より多孔質焼結体を用いた微生物膜バイオリアクターは BOD, COD, 全リン, 全窒素の除去において高い除去効果があることは明らかにされているが，好気性リアクターでは好気状態にするためエアレーションを行う際の，多孔質焼結体のこすれあいによって，生じた粉体により流路を塞ぎ，運転停止するといった問題があった．そこで，好気性リアクターの固定化担体に，微生物担体用発泡体であるウレタンの利用を試み，3 種の固定化担体による浄化効果を比較検討したところ，BOD，COD 除去率は多孔質焼結体が最も高く，次に AQ-3，そして AQ-4 であった. 全リン，全窒素の除去率は 3 担体にほとんど差はなかった. BOD, COD 除去に関して，AQ-3 は多孔質焼結体と若干の差があるものの同じように使用できることがわかった．結果，多孔質焼結体の代わりに AQ-3 を用いれば，流路を塞ぐことなくリアクターシステムを順調に運転でき汚濁水を浄化できた.

本方法は運転上の面倒な操作がなく，化学薬品を使用せず, 廃液の出ない, 省資源, 省エネルギーで, 非常にクリーンな環境浄化システムであることを示した.

(2)　第 3 章「電気化学検出器付き高速液体クロマトグラフィーによる染毛剤中のアミノフェノール類の定量」では, 電気化学検出器が，選択的に，高感度に成分を検出できるため，サステナブル・グリーンケミストリーの観点から，できるだけ使用する薬品と廃液を少ないアミノフェノール類の分析方法の確立を目標とした. そして, アミノフェノール類,

レゾルシン, *p*-フェニレンジアミンといったタール色素以外の成分も簡単かつ高感度に分析することができた．染毛剤中のアミノフェノール類は，すべての製品において検出され，濃く染める製品ほど含有量が高い傾向にあった．本方法はタール色素の定量には、非常に有効な分析法であることを示した.

(3)　第 4 章「可視光触媒としてのフラーレンによるフェノール分解」からは，近年環境中に排出され問題となっているフェノールの分解にフラーレンが可視光触媒として働くかどうかを明らかにすることを試みた．結果，フラーレンのフェノール分解反応に可視光触媒として作用することを実験的に明らかにした．実験結果より，フラーレン触媒は，光エネルギーを吸収して電子はバンドギャップを超えて励起状態となり，励起したフラーレンは液中酸素へのエネルギー交換により活性酸素となる．そして，液中でフェノールと活性酸素は反応し，フェノールは分解されるという反応経路を示した.

## 5.2　今後の展望

水浄化システムにおいて実用化するにあたっては，解決すべき課題が多数残されている．今後検討すべき技術的課題として項目を次に示す.

(1)　「微生物膜バイオリアクターによる汚濁水の浄化」において，微生物では分解されにくい全リン，全窒素除去率の向上のための最適条件（酸素濃度，pH 等）を検討する必要がある．そして，装置をスケールアップし，実際の現場である池や河川に設置し，実際の浄化試験を行う必要があると考える.

(3)　「電気化学検出器付き高速液体クロマトグラフィーによる染毛剤中のアミノフェノール類の定量」において，本研究で確立した分析方法をベースにフェノール類の分析への発展と，実際の排水を用いた試験が必要と考える.

(2)　「可視光触媒としてのフラーレンによるフェノール分解」において，フェノールの分解反応速度を速めるための条件の検討が必要である．速めるための方法として現在考えて

いるのが，「超音波」の利用である．超音波を光触媒反応系に照射するといった複合系については，近年環境汚染物質分解において報告されるようになってきた．超音波とは，周波数が 20kHz を超える音波もしくは弾性波で，周波数の上限はない．超音波は，物質に直接作用して化学結合を切断することは出来ず，攪拌作用による反応の促進，触媒表面の更新など，物理的・機械的作用をする．超音波による化学作用は，キャビテーションである．超音波を用いた分解の例として，可視光応答性の光触媒を用いた超音波と可視光による水の全分解 [5-1]，2-プロパノールからのアセトン生成における光触媒の反応性の向上 [5-2]，環境汚染物質分解への超音波の協同効果や [5-3, 5-4]，酸化チタン存在中に超音波照射するだけで光照射せずに効果を上げた例もある [5-5]．　今後，フェノールの分解反応速度を速める方法として超音波との協同効果を検討すべきと考える．

また，分解生成物の解明も課題の一つである．

## 参考文献

[5-1] H.Harada, C.Hosoki, A.Kudo, Overall water splitting by sonophotocatalitic reaction:the role of powdered photocatalyst and an attempt to decompose water using a visible-light sensitive photocatalyst, *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 141, 219-224 (2001)

[5-2] Yoshifumi Kado, Mahito Atobe, Tsutomu Nonaka, Ultorasonic effects on electroorganic process-Part 20. Photocatalytic oxidation of aliphatic alcohols in aqueous suspension of TiO2 powder, *Ulltrasonics Sonochemistry*, 8, 69-74 (2001)

[5-3] 澤田勝也, 平野克比古, 有機塩素化合物の光触媒分解における超音波照射の効果, 水処理技術, 39, 277-281 (2002)

[5-4] Vittorio Ragaini, Elena Selli, Claudia Letizia Bianchi, Carla Pirola, Sono-photocatalytic degration of 2-chlorophenol in water:kinetic and energetic comparison with other techniques, *Ulltrasonics Sonochemistry*, 8, 251-258 (2001)

[5-5] Dietmar Peters, Sonolytic degradation of volatile pollutants in natural ground water: conclusions from a model study, *Ulltrasonics Sonochemistry*, 8, 221-226 (2001)

## 謝辞

本論文をとりまとめならびに審査にあたり，快く主査を引き受けてくださり，終始親切丁寧な御指導をして下さった法政大学工学部物質化学科 西海英雄教授に心より感謝致します.

同様に本論文のとりまとめならびに審査に際し，親切丁寧な御指導，御助言をして下さった東京家政大学家政学部環境情報学科 村上和雄教授に謹んで厚く御礼申し上げます. また，法政大学工学部物質化学科 片山寛武教授，および同　緒方啓典教授には，本論文の審査過程において貴重な御教示と御助言を頂きました.

また，実験では，（株）内山アドバンスからは，多大なる協力を頂きました．また，本研究を進めるに当たり，実験協力をして下さった法政大学工学部物質化学科 天野文貴氏，山内美紀氏，角石由美子氏，本田文敬氏，東京家政大学家政学部環境情報学科 柳 直美氏，木浪美智子氏，須藤恵美氏，奥平絵里子氏，園田朋子氏，大網由紀氏，宇田川麗香氏，山口迪子氏をはじめとする法政大学工学部物質化学科 西海研究室および東京家政大学家政学部環境情報学科 村上研究室の卒業生および在学生の方々に深く感謝致します.