

# 酸化鉄を用いる環境中有機化合物分解法の開発

## *Novel Degradation Method of Organic Compounds in Human Surroundings using Iron Oxide*

林 寛一\* 中島 陽一\* 太田 清久\*\*  
Hirokazu Hayashi Yoichi Nakashima Kiyohisa Ohta

(2007年6月27日 受理)

A novel degradation method of organic compounds in human surroundings was investigated by considering the fenton-type reaction with iron oxides. Hydroxyl radical was generated under several conditions using  $\alpha$ -Fe(O)OH and  $\gamma$ -Fe(O)OH. These Fe(O)OH generated the hydroxyl radical by photo-irradiation under conditions without H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. This is an interesting property of Fe(O)OH: it differs from the fenton-type reaction. Toluene gas was degraded up to 40 % using the scrubber method, including Fe(O)OH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Carbofuran, which is well known as an herbicide, also degraded completely after 5 h under optimum conditions using Fe(O)OH. Advantages of this degradation method are that the reagent is cheap and easy to handle. We propose this degradation as a new method for reducing levels of other hazardous organic compounds in human surroundings.

キーワード：オキシ水酸化鉄, フェントン反応, ヒドロキシラジカル

### 1. はじめに

環境意識の高まりからシックハウス症候群など人体に影響を及ぼす揮発性有機化合物 (VOC) や農薬など環境中有毒有機化合物の無害化が叫ばれて久しい。中でも、VOC は大気汚染において重要課題である浮遊粒子状物質の生成に大きく関わっていることから、何らかの対策が必要とされている。現在大気中 VOC については無害化法として、活性炭フィルター法や燃焼触媒法と呼ばれる手法がよく知られている。また、環境中有機化合物の分解にはオゾンを用いる方法や光触媒を利用することにより処理の高効率化を図った研究も盛んに行われている。しかしながら、これらの方法は安全性・煩雑な作業・高維持費など改善すべき問題も多く残されている。これまで我々は、「持続可能な社会」を目指し、安全・安心な環境技術の開発を行なうため、鉄を用いる水溶液中有機化合物の酸化分解処

理法に関する研究を行ってきた。

本稿では、後述するフェントン反応に着目し、環境中有機化合物の実用的な酸化分解法の開発を目指し、酸化鉄廃棄物の再利用法開発も目標として、鉄サビのひとつである III 価鉄種の水溶液中でのヒドロキシラジカル生成能について調べ、ラジカル生成条件の最適化を検討した。また、併せて VOC、農薬の分解を行い、得られた結果および推定される反応の詳細について報告する。

### フェントン反応

本報告で着目したフェントン反応について、ここで概説する。Fe<sup>2+</sup> と過酸化水素を酸性条件下反応させると、強い酸化力を有するヒドロキシラジカル ( $\cdot$ OH) が生成する式 (1)。この反応をフェントン反応<sup>1)</sup>という。



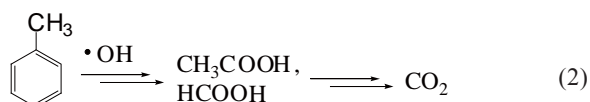
このヒドロキシラジカルの強い酸化力は、古くから様々な分野で広く応用されている。以前我々は、この

\* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

\*\* 三重大学大学院 工学研究科

反応が有効な染色排水の脱色法<sup>2)</sup>として利用できることを明らかにしている。

さらに我々は実用化への観点から、本反応の安全性を検証するため、難分解性であり、かつ構造が簡単で分解物調査の容易なトルエンやベンゼンを用い、分解生成物の経時変化をイオンクロマトグラフにより調べた結果、反応開始直後から酢酸やギ酸が生じ、60分後にはいずれも消失していることを明らかにした<sup>3)</sup>。式(2)に推定反応機構を示す。



ところが、この反応において、反応後生成する $\text{Fe}^{3+}$ のほとんどがスラッジ状の酸化鉄種 $\text{Fe}[\text{O}]$ として反応系内に沈殿する問題がある。この問題の解決と、より実用的な方法の構築を目的として、光化学的<sup>4-6)</sup>あるいは電気化学的手法<sup>7-8)</sup>により $\text{Fe}^{3+}$ から $\text{Fe}^{2+}$ へと還元する触媒的フェントン反応式(3)や過酸化水素供給法式(4)の検討が行なわれてきている。



鉄利用有害有機物分解は、完全に実用化されていないが、有効な方法であると期待される。しかも、鉄は地球上に比較的豊富に存在する。その主要鉱石は赤鉄鉱、磁鉄鉱、黄鉄鉱であるが、これら鉱物が水と反応し2次鉱物が生成する。その2次鉱物の中でも最も豊富に存在するのが針鉄鉱( $\alpha\text{-Fe}(\text{O})\text{OH}$ )とよばれるオキシ水酸化鉄である(いわゆる鉄さびの一種でもある)。このオキシ水酸化鉄には結晶構造の異なる鱗鉄鉱( $\gamma\text{-Fe}(\text{O})\text{OH}$ )もある。また、酸化鉄は産業廃棄物として再資源化等の必要性があり、フェントン反応における鉄スラッジ同様有効活用が期待されるものである。これまで、針鉄鉱の利用例として吸着剤<sup>9)</sup>や固体としての表面上で起こる不均一触媒反応が報告されている<sup>10-12)</sup>。

## 2. 実験方法

### (1) 試薬

実験には(株)高純度化学製の鉄酸化物、電子スピン共鳴(ESR)用スピントラップ剤(DMPO)は(株)ラボテック製を用いた。また、その他の試薬は(株)和光純薬製を用いた。

### (2) $\cdot\text{OH}$ および $\text{Fe}^{2+}$ 濃度測定

$\cdot\text{OH}$  濃度測定はESRスピントラップ法を用い、以下の条件で行なった。

DMPO (5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide)	$10^{-3}$ mol/L
magnetic field	$336.5 \pm 5$ mT
power	4 mW
modulation frequency	9.43 GHz

また、 $\text{Fe}^{2+}$  濃度は1, 10-phenanthroline比色法により定量した。

### (3) トルエン分解実験

本研究では簡易なVOC分解を行なうために、スクラバー形式の気液接触法により行なった。模式図を図1に示す。

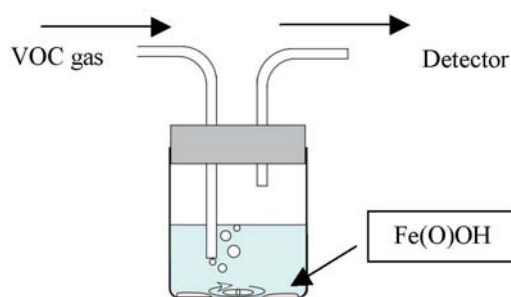


図1 スクラバー法による酸化分解模式図  
Scrubber type - oxidative degradation method.

実験はパーミエータで調整したトルエンガス[30 ppm (v/v)]を流速1 L/minで、オキシ水酸化鉄500 mg(鉄分として1000 mg/L)、 $\text{H}_2\text{O}_2$  1.6 mL (1000 mg/L)、pH 2-3に調整した処理液に図1の要領でバブリングさせた。反応温度は室温で行なった。また処理液の全容は500 mLとした。装置から排出されるトルエン濃度の定量はガスクロマトグラフを用いた。

### (4) 農薬分解実験

針鉄鉱/過酸化水素系においてバッチ式農薬分解法を検討し、カルボフラン10 mg/L、針鉄鉱100 mg、 $\text{H}_2\text{O}_2$   $10^{-1}$  mol/L、pH 2-3、反応温度は室温、処理液の全容は30 mLとして実験を行った。また、カルボフランの定量は液体クロマトグラフを用いた。

### (5) 使用機器

ESRは(株)日本電子製JES-FR30、紫外可視分光光度計は(株)JASCO製V-520、ガスクロマトグラフは(株)島津製作所製GC-14B [PorapakQ 50-80mesh column (2.1 m  $\times$  3.2 mm I.D.)]、高速液体クロマトグラフは(株)JASCO製HPLC [UV detector, RP-18 GP 150 column (150 mm  $\times$  4.6 mm I.D.)]、全有機炭素は(株)島津製作所製TOC-5000A、トルエンガス濃度調整用パーミエータは(株)GASTEC製PD-1Bを使用した。

また、光照射実験には(株)ウシオ電機製高圧水銀ランプ UM-102 を用いた。

### 3. 結果と考察

#### (1) 水酸化鉄を用いる・OHの生成

有害有機物を分解するために、ヒドロキシラジカル ( $\cdot\text{OH}$ ) を用いる酸化分解は、有用な手法である。しかしながら、このラジカルの寿命は短く、有効活用するためには使用条件が限られる。その点、フェントン反応は水溶液中で、試薬を混ぜるだけでヒドロキシラジカルを生成させることができ、実験操作が簡単という利点がある。また、フェントン反応は  $\text{Fe}^{2+}$  の反応であり、III 価の鉄利用によるヒドロキシラジカル生成は知られていない。ここでは、III 価の酸化鉄種による水溶液中でのヒドロキシラジカル生成能について、ESR スピントラップ法を用いて検討した。さらに、フェントン反応との相違を調べるため、溶液中の  $\text{Fe}^{2+}$  の濃度も測定した。結果を表 1 に示す。

表 1 よりフェントン反応においては、ほぼ化学量論的にラジカルが生成していることがわかる。オキシ水酸化鉄 / 過酸化水素系においては結晶構造の相違に関

表 1 鉄化合物によるヒドロキシラジカル生成  
Amounts of hydroxyl radical generated by using iron compounds.

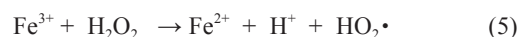
Iron Compound <sup>a)</sup>	Condition <sup>b)</sup>	$\cdot\text{OH}(\text{mol/L})$	$\text{Fe}^{2+}(\text{mol/L})$
$\alpha\text{-Fe}(\text{O})\text{OH}$ (goethite)	-	$< 10^{-8}$	$< 0.1 \times 10^{-5}$
	A	$10^{-6}$	$< 0.1 \times 10^{-5}$
	B	$10^{-6}$	$< 0.1 \times 10^{-5}$
	A + B	$10^{-6}$	$< 0.1 \times 10^{-5}$
$\gamma\text{-Fe}(\text{O})\text{OH}$ (lepidocrocite)	-	$< 10^{-8}$	$< 0.1 \times 10^{-5}$
	A	$10^{-6}$	$0.3 \times 10^{-5}$
	B	$10^{-6}$	$< 0.1 \times 10^{-5}$
	A + B	$10^{-6}$	$< 0.1 \times 10^{-5}$
$\text{FeSO}_4$ (fenton reaction)	A	$> 10^{-2}$	$10^{-2}$
$\text{FeO}$	A or B	$< 10^{-8}$	$< 0.1 \times 10^{-5}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	A or B	$< 10^{-8}$	$< 0.1 \times 10^{-5}$
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	A or B	$< 10^{-8}$	$< 0.1 \times 10^{-5}$
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	A or B	$< 10^{-8}$	$< 0.1 \times 10^{-5}$

a) Concentration of each iron oxide was  $10^{-2}$  mol/L.

b) Reaction conditions: (A), with  $10^{-2}$  mol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; (B), irradiated by a high pressure mercury lamp ( $>280$  nm).

わらず、微量ながらもラジカルの生成が確認された。一方、他の III 価の酸化鉄ではいずれも過酸化水素あるいは光照射の有無にかかわらず定量下限値以下で、ラジカルの生成は確認できなかった。また、II 価鉄を含む酸化鉄 ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) からラジカル生成がなかった。

オキシ水酸化鉄自体は III 価の鉄であるものの、 $\gamma\text{-Fe}(\text{O})\text{OH}$  の場合のように、微量の  $\text{Fe}^{2+}$  の溶解が確認された。III 価のオキシ水酸化鉄から微量に溶解した  $\text{Fe}^{3+}$  が、式 (3) や式 (5) に示す反応で、過酸化水素や光により  $\text{Fe}^{2+}$  に還元されたものと考えられる。



この微量の  $\text{Fe}^{2+}$  がフェントン反応経路でラジカル生成反応に寄与する可能性も考えられるが、微量の  $\text{Fe}^{2+}$  が溶解する可能性のある II 価鉄を含む酸化鉄 ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) からは、ラジカル生成が認められなかったことから、オキシ水酸化鉄によるヒドロキシラジカル生成はフェントン反応ではなく、全く異なる反応が進行している可能性があり、酸化鉄のなかでも特異な性質をもっているといえる。

さらに、興味深いことに、オキシ水酸化鉄においてはオキシ水酸化鉄 / 光照射においてラジカルの生成が見られた。とりわけ、この過酸化水素添加なしにヒドロキシラジカルを生成させることができる性質は、実用化の観点から、非常に期待できる。一方、オキシ水酸化鉄 / 過酸化水素 / 光照射系では、ラジカル生成について期待された相乗効果はみられなかった。

このヒドロキシラジカルの生成機構は次のように考えられる。本条件における光の照射波長は 280 nm 以上であるため、水の光分解が起こるにはエネルギー的に難しく、それによる反応系内の過酸化水素生成の可能性は極めて低い。それゆえ、光照射下においては、フェントン反応のような直接的電子還元による  $\text{H}_2\text{O}_2$  からの、ラジカル生成はないと考えられる。このことから、光照射下では、オキシ水酸化鉄は、水に対して光触媒的に働きヒドロキシラジカルを生成させていることが示唆される。

以上のことから、オキシ水酸化鉄によるヒドロキシラジカル生成反応は、溶解 Fe 種と過酸化水素との反応ではなく、水溶液中においてもオキシ水酸化鉄表面上で触媒的な反応が進行していることが推定される。このように、オキシ水酸化鉄はヒドロキシラジカル生成において、過酸化水素を必要としない、かつ触媒的な機能を併せもつ、新しい Fe 酸化分解反応剤として

期待できることがわかった。

そこで、次に、オキシ水酸化鉄を用いた有機化学物質の分解実験を検討した。

(2) 有害有機化学物質の分解

(A) 揮発性有機化学物質の分解

大気中有機物として問題視されている揮発性有機化合物 (VOC) の中でも難分解性であり水に難溶性のトルエンの分解を試みた。

実験は簡便な方法であるスクラバー形式の気液接触法により行なった。結果を図2に示す。

図2より、トルエンが20～40%程度分解されていることが分かる。本手法は不均一系気液接触法であり、そのことが、反応の低効率に影響していると考えられる。オキシ水酸化鉄の場合、その水への難溶解性から固液気の3相系であることを踏まえれば、大いに可能性を秘めた結果と考えられる。また、 $\gamma$ -Fe(O)OHの方が高い反応活性を示すことも明らかとなった。なお、反応開始5分程度でトルエン濃度が低下しているのは、トルエンが水に対して飽和濃度まで溶解することに起因すると考えられる。

次に、特に高い活性を示した  $\gamma$ -Fe(O)OH の場合について、同様の条件下、光照射を行なった結果を図3に示す。

光照射により、若干反応が加速されていることがわかる。また、過酸化水素がない条件においても反応は進行した。これは、表1のラジカル生成量に関する結果ともよく一致している。

また、 $\alpha$ -Fe(O)OHにおいても同様の結果が得られた。以上のことから、VOC分解においてオキシ水酸化鉄は、光触媒として機能していることが示唆された。

(B) 農薬の分解

人体・地球環境に影響を及ぼす農薬を安全・簡便かつ安価に無害化する技術の確立は非常に重要である。そこで、農薬(殺虫剤)のひとつであるカルボフランの分解を検討した。カルボフランは図4に示すとおり、 $-O-CO-N<$ 骨格を有するカーバメート系殺虫剤の中では最も普及している農薬であり、作物への残留等による人体への影響が懸念されている。この系では特に屋外での利用を考慮し、最も豊富な針鉄鉱( $\alpha$ -Fe(O)OH)の利用を検討した。

バッチ式でのカルボフラン分解における反応時間の影響を図5に示す。また、分解後の溶液中の全有機炭素量(TOC)を測定した結果を図6に示す。

図5より、5時間後にはカルボフランは、ほぼ完全に分解されていることがわかる。また、図6より20時間を過ぎると、TOCがほぼ一定になることから、

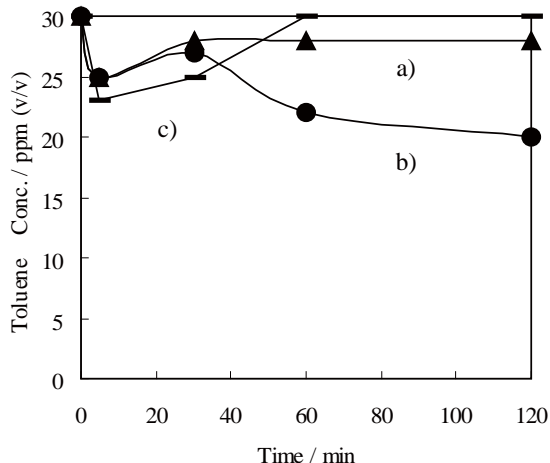


図2 スクラバー法を用いたトルエンガス分解の経時変化

Changes in toluene gas concentration emitted from the scrubber type oxidative degradation equipment. Reaction conditions: a),  $\alpha$ -Fe(O)OH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; b),  $\gamma$ -Fe(O)OH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; c), without iron-oxide.

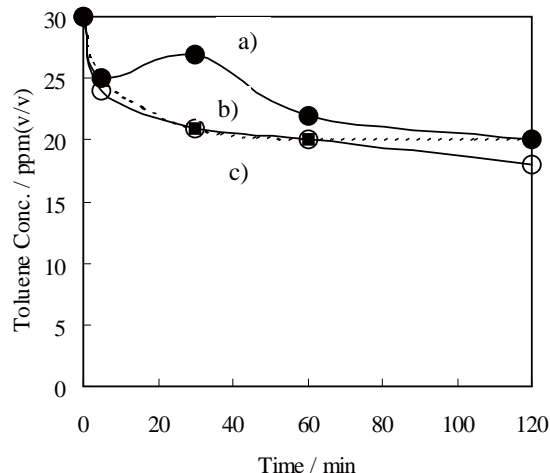


図3 光照射下におけるスクラバー法を用いたトルエンガス分解の経時変化

Changes in toluene gas concentration emitted from the scrubber type oxidative degradation equipment with or without an UV light irradiation. Reaction conditions: a),  $\gamma$ -Fe(O)OH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; b),  $\gamma$ -Fe(O)OH + hv; c),  $\gamma$ -Fe(O)OH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + hv.

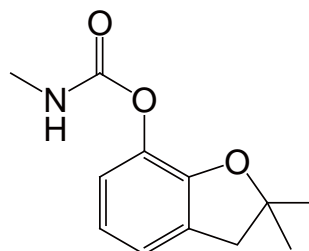


図4 カルボフラン Carbofuran.



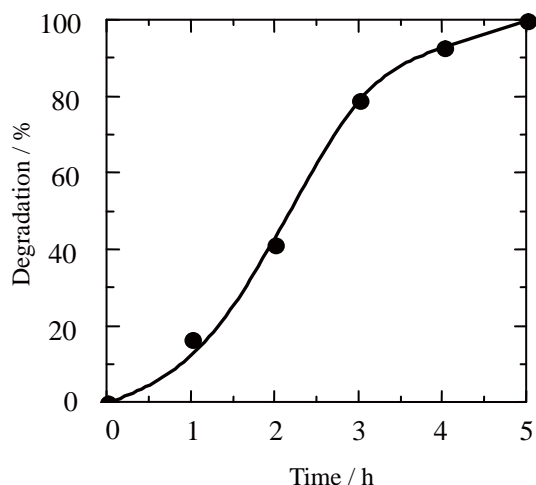


図5 カルボフラン分解における反応時間の影響  
Degradation of carbofuran by  $\alpha$ -Fe(O)OH and  $H_2O_2$ .

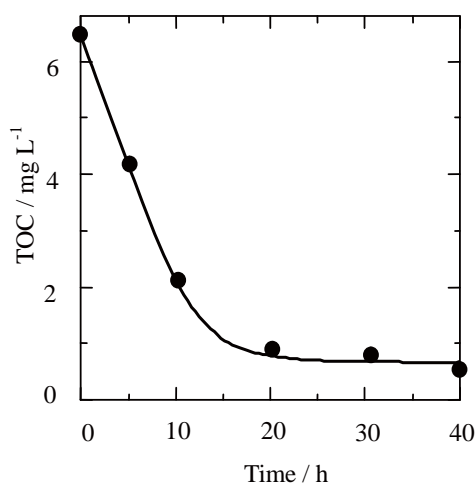


図6 カルボフラン分解における全有機炭素量の経時変化  
Decrease of total organic carbon during degradation of carbofuran.

大半の有機炭素は無機化して二酸化炭素となっていることが考えられる。

またこのことから、分解中間体が存在し、その分解中間体が完全に分解されるまでには20時間程度は必要であることも明らかとなった。

以上の結果から、緩やかではあるが、針鉄鉱が農薬であり、難分解性のカルボフランの分解にも有効であることが明らかになった。今後、光照射等による応用方法を検討していく上で、期待のもてる結果となった。

また、本処理法は、スクラバー法によるフロー形式のVOC処理や、農薬分解のようにバッチ式の水中有害物処理を行なうことができたことから、簡便な操作による新しい処理法の開発への利用が期待できることがわかった。

#### 4. まとめ

環境中有害有機化合物を簡便かつ安全・安価に無害化するために、地球上に豊富にある酸化鉄種を用いる酸化分解法の開発を検討した。その結果、オキシ水酸化鉄のみが、水溶液中で強い酸化力を有するヒドロキシラジカルを生成できることを見出した。とりわけ、光照射下では、フェントン反応と異なり、過酸化水素を必要としない反応であることが明らかになった。また、このオキシ水酸化鉄を用いた酸化分解実験を行なったところ、揮発性有機化合物のトルエンや、穏やかな反応ではあるものの農薬のひとつであるカルボフ

ランの分解が可能であることが明らかとなった。

実用化に向け反応の高効率化や低コスト化など課題が残るが、「持続可能な社会」を目指す上で、鉄さびのひとつであるオキシ水酸化鉄の有効活用は、鉄廃棄物の再利用などにも期待がもてるものと考えられる。

#### 参考文献

- 1) J. J. Pinatello: Environ. Sci. Technol., **26** (1992) p.944.
- 2) 林 寛一, 中島陽一, 呼子嘉博, 太田清久: 大阪府立産業技術総合研究所平成17年度研究発表会要旨集, (2005) p.112.
- 3) 呼子嘉博, 林 寛一, 中島陽一, 岩崎和弥, 山崎 清, 興津健二: 大阪府立産業技術総合研究所報告, No 18 (2004) p.15.
- 4) K. Katsumata, K. Matsuda, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta and Y. Yobiko: J. Photochem. Photobiol. A :Chem, **162** (2004) p.297.
- 5) M. Muruganandham and M. Swaminathan: Dye and Pigments, **63** (2004) p.315.
- 6) M. Pérez, F. Torrades, X. Domènech and J. Peral: Water Research, **36** (2002) p.2703.
- 7) B. Boye, M. M. Dieng and E. Brillas: J. Electroanal. Chem, **557** (2003) p.135.
- 8) A. Ventura, G. Jacquet, A. Bermond and V. Camel: Water Research, **36** (2002) p.3517.
- 9) K. Wang and B. Xing: Environ. Pollution, **127** (2004) p.13.
- 10) R. Andrezzi, V. Caprio and R. Marotta: Water Research, **37** (2003) p.3682.
- 11) J. He, W. Ma, J. He, J. Zhao and J. C. Yu: Appl Catal B: Environ, **39** (2002) p.211.
- 12) J. He, W. Ma, W. Song, J. Zhao, X. Qian, S. Zhang and J. C. Yu: Water Research, **39** (2005) p.119.