

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 6 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25241017

研究課題名(和文)担持型酸化触媒による臭素系難燃剤の分解に及ぼす腐植物質の影響

研究課題名(英文)Influence of humic substances on the degradation of brominated flame retardants by the supported oxidation catalysts

研究代表者

福島 正巳 (FUKUSHIMA, Masami)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40344113

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 17,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、酸化分解を阻害する腐植酸共存下でも、プロモフェノール類を選択的かつ効率的に分解できる担持型触媒の開発を目的とした。まず、腐植酸をサイズ排除効果で触媒活性サイトから除去するために、メソポーラス多孔体に鉄(III)ポルフィリンを担持した触媒を合成した。この触媒は、腐植酸が50 mg/L以上共存してもプロモフェノールを選択的に分解することができた。さらに、シリカをコーティングしたマグネタイト表面にイオン液体を修飾し鉄(III)ポルフィリン触媒を導入した担持型触媒では、プロモフェノールを50%以上CO₂まで無機化するに至った。

研究成果の概要(英文)：The purpose of the present study is to develop the supported catalysts that can selectively and efficiently degrade bromophenols in the presence of humic acids, which can serve as inhibitors for oxidative degradation of organic pollutants. First, to remove humic acids from the active sites in the catalysts, a mesoporous silica-supported iron(III)-porphyrin catalyst was synthesized. Bromophenols were selectively degraded by this catalyst, even in the presence of 50 mg/L humic acid. In addition, ionic liquid was modified on the silica-coated magnetite and an iron(III)-porphyrin catalyst was then introduced into this support. More than 50% of bromophenols was mineralized to CO₂ by using this supported catalyst.

研究分野：環境化学、触媒化学、分析化学

キーワード：環境材料 生体機能利用 水質汚濁・土壌汚染防止・浄化 触媒・化学プロセス 超分子化学

1. 研究開始当初の背景

家電製品等のプラスチック部分に使用されている臭素系難燃剤(BFRs)は処分場から浸出し、浸出水中の濃度は数十 $\mu\text{g L}^{-1}$ ~数 mg L^{-1} に及ぶ[1]。処分場から水環境に流出した BFRs は水生生物に濃縮し、食物連鎖を経て人体に影響を及ぼすことが懸念されている[2]。例えば、テトラブロモビスフェノール A (TBBPA) などプロモフェノール類では、母乳への濃縮や環境ホルモン作用が報告されている[2]。浸出水中の BFRs に関して凝集沈殿や活性炭吸着などの処理が試みられましたが十分な除去には至っていない[1]。また、BFRs の分解法としてフェントン反応など酸化処理が挙げられる、多量の薬剤を必要とし浸出水中に $10\sim 200 \text{ mg L}^{-1}$ 共存する腐植酸により分解率が低下する問題点がある。ゆえに、腐植酸が共存しても酸化反応が進行し、穏やかな条件(常温、常圧)と少量の薬剤でも効果があるソフトケミカルな方法が必要である。

一方、鉄ポルフィリン触媒は木材腐朽菌が生産する酸化酵素の活性中心を模倣したバイオミメティック触媒であり、低毒性、常温・常圧かつ少量で有機汚染物質を酸化できるので、ソフトケミカルな浄化剤としての可能性を秘めている。しかし、触媒自身が不安定ですぐに自己分解してしまうため、触媒が不活性化する問題がある。さらに、腐植酸の共存は BFRs の酸化反応と競合するため分解率の低下を引き起こすことが報告されている[3]。腐植酸を含んだ浸出水中の BFRs を効率的に分解する手段として、腐植酸を触媒反応の場から排除することが考えられる。腐植酸は BFRs に比べて高分子であり巨大な負の静電場を有しているため、サイズ選択性と負の表面電荷を持つ担体へ触媒を担持すれば、BFRs は選択的に酸化されると考えられる。本研究では、BFRs の酸化分解における腐植酸の妨害除去を目的として、機能化した無機担体に鉄ポルフィリン触媒を担持した「担持型触媒」の合成とそれらの触媒活性について検討を行った。

2. 研究の目的

- (1) シリカにアルキルイミダゾールを修飾した担体、メソポーラスシリカ、イオン液体を修飾した担体などに鉄(III)-ポルフィリン触媒または鉄(III)-フタロシアニン触媒を担持した固体触媒の合成を行い、これらのキャラクタリゼーションを行う。
- (2) 腐植酸共存下で合成した触媒のうちどれが最も選択的かつ効率的にプロモフェノール類を分解できるのかを明らかにする。
- (3) 選択性および活性向上に対するメカニズムを明らかにする。
- (4) 触媒活性種を検出し、触媒反応機構を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 担持型触媒の合成

アルキルイミダゾール修飾シリカ(IPS)、メソポーラスシリカ(SBA-15)、イオン液体修飾シリカコートマグネタイト($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-IL}$)への鉄ポルフィリン(FeTPPS , FeTPyP)または鉄フタロシアニン(FePcTS)触媒の担持方法は、図1-図3のスキームに従った。

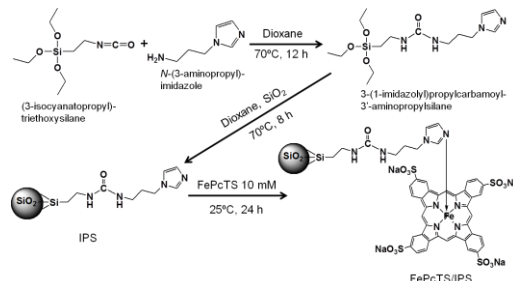


図1 FePcTS(または FeTPPS)/IPS 触媒の合成スキーム

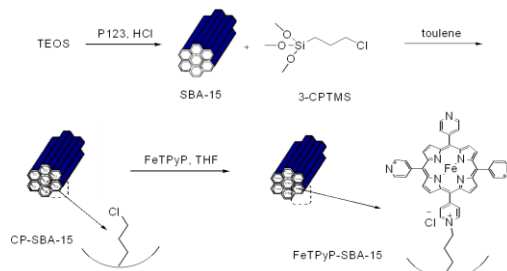


図2 FeTPyP-SBA-15 触媒の合成スキーム

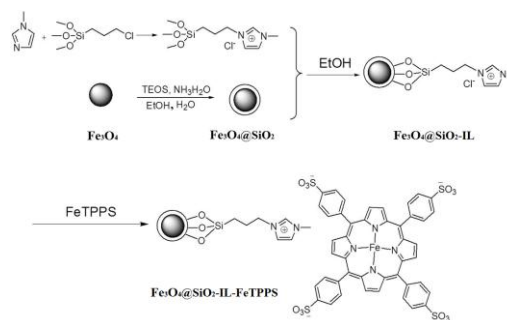


図3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-IL-FeTPPS}$ の合成スキーム

(2) 担持型触媒のキャラクタリゼーション

塩酸、硝酸、フッ化水素酸で固体触媒を湿式分解し、ICP-AESを用いることにより触媒中の鉄の含有量を分析した。FT-IR スペクトルにより、固体表面に修飾された官能基を確認した。触媒が反応後も保持されているか否かを確かめるため、反射紫外可視吸収スペクトルを測定した。比表面積は $\text{N}_2\text{-BET}$ 法により行った。また、表面状態の観察のために SEM および TEM を使用した。さらに、表面の電荷を評価するために、ゼータ電位の pH 依存性を本科研費で新規購入したゼータ電位計により測定した。

(3)触媒活性の評価

TBBPA あるいは 2,4,6-トリブロモフェノール(TrBP)を 50 μM 含むリン酸緩衝液(pH 4–8)に合成した担持型触媒を加え、 KHSO_5 を添加して反応を開始した。適宜反応液を 1 mL 程度採取後、遠心分離器により液固分離し、上澄み液に残存している TBBPA あるいは TrBP を HPLC にて分析した。また、分解により遊離した Br^- をイオンクロマトグラフィーにより分析した。

(4)反応活性種の検出

FeTPPS あるいは FePcTS が含まれるリン酸緩衝液に 5,5-ジメチル-1-ピロリン-N-オキシド(DMPO)をスピントラップ剤として加え、 KHSO_5 を添加後、電子スピン共鳴(ESR)スペクトルを測定した

4. 研究成果

(1) FeTPyP-SBA-15 触媒によるペンタブロモフェノール(PBP)の酸化分解

FeTPyP-SBA-15 では、SBA-15 の細孔内に FeTPyP 触媒を担持し、分子サイズが大きな腐植酸を排除し、サイズが小さな PBP などブロモフェノール類が選択的に酸化分解できると考えられる。FeTPyP-SBA-15 の効果を検証するために、比較対象として細孔を持たないシリカへ FeTPyP を担持した FeTPyP-SiO₂ を合成し検討を行った。図 4 は、これら触媒による PBP の酸化分解に及ぼす腐植酸(SHA) 共存の影響を検討した結果を示している。FeTPyP-SBA-15 のみの場合、分解速度定数は 5.06 h^{-1} であったが、SHA を 25 mg L^{-1} 添加することにより、1.20 h^{-1} と約 4.2 倍低下した。一方、FeTPyP-SiO₂ では 2.59 h^{-1} が SHA の添加により 0.04 h^{-1} と約 65 倍速度が低下した。これらの結果は、SiO₂ へ FeTPyP を担持しただけでは、SHA による反応阻害を抑制できないが、SBA-15 の細孔内に担持することにより SHA の阻害効果を抑制できたことを示している。

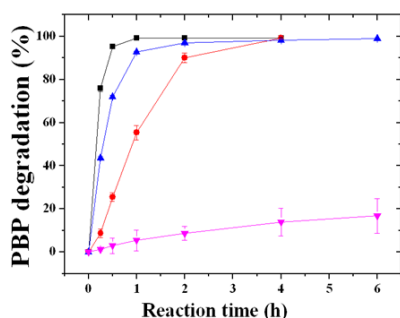


図 4 FeTPyP-SBA-15 または FeTPyP-SiO₂ 触媒による PBP の分解に及ぼす腐植酸の影響. ■ [FeTPyP-SBA-15] 0.1 g L^{-1} (2.3 μM), ● [FeTPyP-SBA-15] 0.1 g L^{-1} (2.3 μM), [SHA] 25 mg L^{-1} , ▲ [FeTPyP-SiO₂] 0.1 g L^{-1} (0.6 μM), ▼ [FeTPyP-SiO₂] 0.1 g L^{-1} (0.6 μM), [SHA] 25 mg L^{-1} . 他の条件: [KHSO_5] 125 μM , [PBP] 50 μM .

SHA が FeTPyP-SiO₂ の触媒活性サイトにどのような影響を及ぼすのかを明らかにするため、FeTPyP-SiO₂ のゼータ電位に及ぼす SHA の影響について検討を行った結果、SHA が共存した場合、ゼータ電位は負にシフトした(図 5)。ゆえに、FeTPyP-SiO₂ では SHA の吸着により触媒活性サイトが被覆され阻害が見られたと考えた。

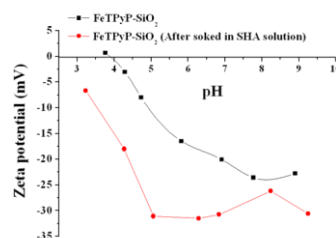


図 5 FeTPyP-SiO₂ 触媒のゼータ電位に及ぼす SHA の影響

(2) Fe₃O₄@SiO₂-IL-FeTPPS 触媒による 2,4,6-トリブロモフェノール(TrBP)の酸化分解

イオン液体(IL)は、液体で存在する塩であり、媒体として触媒反応にも広く利用されている。本研究においても、IL が触媒反応を促進することを期待し、IL を修飾した担体へ FeTPPS 触媒を担持し TrBP の酸化に及ぼす影響を検討した。図 6 は、Fe₃O₄@SiO₂-IL-FeTPPS 触媒による TrBP の分解に及ぼす SHA 濃度の影響を示している。SHA が共存しないときには反応速度定数は 2.5 h^{-1} であったが 86 mg L^{-1} SHA が共存した場合には 1.2 h^{-1} にまで低下し阻害を示した。しかし、速度低下の程度は約 2 倍であり、共存する SHA の濃度を考慮すれば、FeTPyP-SBA-15 触媒に比べて SHA に対する阻害の抑制効果は、Fe₃O₄@SiO₂-IL-FeTPPS 触媒の方が大きいと考えられる。さらに、SHA の共存濃度を 2 倍の 173 mg L^{-1} にすると、速度定数は 0.3 h^{-1} と SHA 非共存下に比べて約 8.3 倍低下した。ゆえに、Fe₃O₄@SiO₂-IL-FeTPPS 触媒は、86 mg L^{-1} 程度の腐植酸共存下でも適用できる。

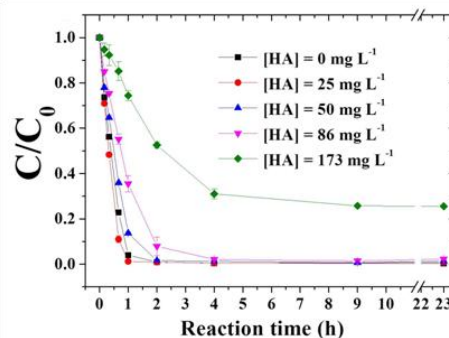


図 6 Fe₃O₄@SiO₂-IL-FeTPPS 触媒による TrBP 酸化に及ぼす SHA 濃度の影響. 反応条件: [Fe₃O₄@SiO₂-IL-FeTPPS] 1 g L^{-1} , [KHSO_5] 0.5 mM, [TrBP]₀ 200 μM , pH 6.

図 7 は、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-IL-FeTPPS}$ による TrBP の CO_2 への無機化について検討した結果である。24 時間毎に KHSO_5 を逐次添加し反応を続けたところ、72 時間で 55% の TrBP が CO_2 まで無機化されるに至った。

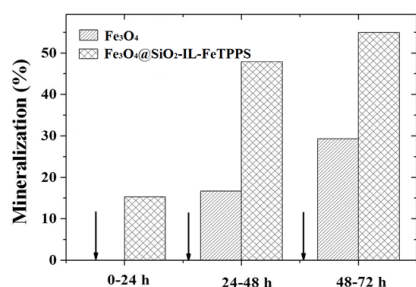


図 7 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-IL-FeTPPS}$ または Fe_3O_4 による TrBP の CO_2 への無機化. 反応条件: pH 6, $[\text{TrBP}]_0$ 200 μM , $[\text{KHSO}_5]_0$ 1 mM, $[\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-IL-FeTPPS}]$ 1 g L^{-1} .

(3) FeTPPS/IPS および FePcTS/IPS 触媒における触媒反応機構の相違

SiO_2 へ鉄ポルフィリン触媒などバイオミメティック触媒を担持したものは、腐植酸が吸着し触媒活性サイトを被覆するので、その阻害を抑制する上で効果は低かった。しかし、触媒反応機構が明らかではない。ここでは、簡単な構造の担持型触媒として SiO_2 に FeTPPS または FePcTS 触媒を担持し、各触媒に対する反応活性種の相違について、ESR を用い検討を行った。図 8 は、FeTPPS/IPS と FePcTS/IPS による TBBPA の分解率の相違を比較した結果である。 KHSO_5 が 10 μM と基質である TBBPA (50 μM) より低い条件で、FeTPPS/IPS のターンオーバー頻度(TOF)は 17 h^{-1} で、FePcTS/IPS の場合(31 h^{-1})に比べ低く、FePcTS/IPS 触媒の方が高活性であることが示された。

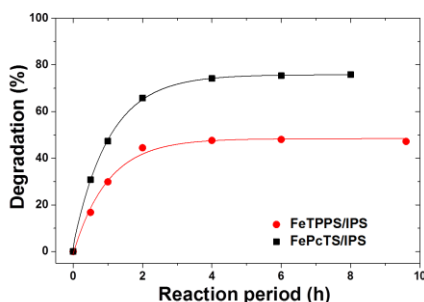


図 8 FeTPPS/IPS と FePcTS/IPS による TBBPA の分解率の相違. 反応条件 $[\text{KHSO}_5]$ 10 μM , $[\text{Catalysts}]$ 1 μM , pH 8.

図 9 は、スピントラップ剤として DMPO を用い、FeTPPS または FePcTS 共存下で生成したラジカル種のピークである。これらピークは DMPO が $\text{SO}_4^{\cdot-}$ を補足した化学種 (DMPO- SO_4) と考えたが、超微細構造カップリング定数(1.47 mT)を評価した結果、図 9 右

に示されているスキームのように DMPO- SO_4 が不安定なためそれが分解して生成した DMPO-X であると帰属した。 KHSO_5 のみのときにも DMPO-X のピークは若干検出されたが、FeTPPS あるいは FePcTS を添加することによりピーク強度は大きくなった。しかし、FeTPPS の場合に比較し、FePcTS および不均一系の FePcTS/IPS の添加では大きなピークが見られた。ゆえに、FePcTS 系では $\text{SO}_4^{\cdot-}$ がプロモフェノール類の酸化に関与すると考えられる。

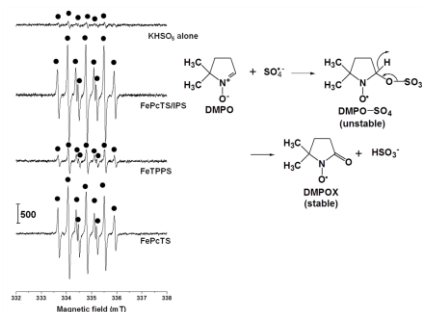


図 9 FePcTS, FeTPPS/ KHSO_5 触媒反応系の DMPO 付加物に対する ESR スペクトルと付加物の生成反応

以上の結果から、図 10 のような反応機構を考えた。FeTPPS 触媒系では $\text{SO}_4^{\cdot-}$ が生成しない系が優勢と考えられる。したがって、FeTPPS の Fe(III) に過酸化錯体として配位した KHSO_5 の O-O 結合はヘテロリシスし $\text{TPPS}^{\cdot+}\text{-Fe(IV)=O}$ と HSO_4^- に開裂し、 $\text{TPPS}^{\cdot+}\text{-Fe(IV)=O}$ が触媒活性種として作用すると考えられる。一方 FePcTS の場合、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ が生成する系が優勢なので、過酸化錯体の O-O 結合はホモリシスし、 TPPS-Fe(IV)=O と $\text{SO}_4^{\cdot-}$ が生成すると考えられる。これら化学種は双方とも強い酸化剤として作用する。ゆえに、2 種類の酸化活性種が寄与する FePcTS あるいは FePcTS/IPS の触媒活性が高くなると結論づけた。

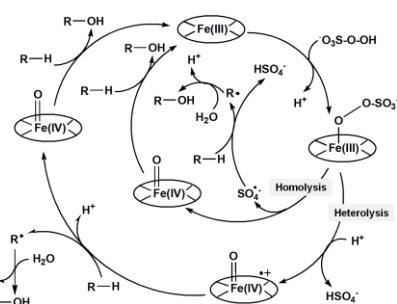


図 10 FeTPPS/ KHSO_5 または FePcTS/ KHSO_5 触媒反応系における Fe(III) 過酸化錯体の O-O 結合の開裂メカニズムの相違.

<引用文献>

[1] M. Osako, Y.-J. Kimb, S.-i. Sakaia, Leaching of brominated flame retardants in leachate from landfills in Japan. *Chemosphere* **57**, 1571-1579

(2004).

[2] K.S. Betts, Rapidly rising PBDE levels in North America. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 50A–52A (2002).

[3] M. Fukushima, Y. Ishida, S. Shigematsu, H. Kuramitz, S. Nagao, Pattern of oxidation products derived from tetrabromobisphenol A in a catalytic system comprised of iron(III)-tetrakis(*p*-sulfophenyl)porphyrin, KHSO_5 and humic acids. *Chemosphere* **80**, 860-865 (2010).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 15 件)

1. M. Igarashi, Q. Zhu, M. Sasaki, K. Oda, R. Kodama, M. Fukushima, Catalytic oxidation of 2,4,6-tribromophenol using iron(III) complexes with imidazole, pyrazole, triazine and pyridine ligands. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 査読有, 413, 2016, 100-106. DOI: 10.1016/j.molcata.2015.12.017.
2. Q. Zhu, M. Igarashi, M. Sasaki, T. Miyamoto, R. Kodama, M. Fukushima, Degradation and debromination of bromophenols using a free-base porphyrin and metalloporphyrins as photosensitizers under conditions of visible light irradiation in the absence and presence of humic substances. *Appl. Catal. B-Environ.* 査読有, 183, 2016, 61-68. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.10.038.
3. S. Maeno, Q. Zhu, M. Sasaki, T. Miyamoto, M. Fukushima, Monopersulfate oxidation of tetrabromobisphenol A by an iron(III)-phthalocyaninetetrasulfate catalyst coordinated to imidazole functionalized silica particles. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 査読有, 400, 2015, 56–63. DOI: 10.1016/j.molcata.2015.02.003.
4. Q. Zhu, S. Maeno, M. Sasaki, T. Miyamoto, M. Fukushima, Monopersulfate oxidation of 2,4,6-tribromophenol using an iron(III)-tetrakis(*p*-sulfonatephenyl) porphyrin catalyst supported on an ionic liquid functionalized Fe_3O_4 coated with silica. *Appl. Catal. B-Environ.* 査読有, 163, 2015, 459 - 466. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.08.035
5. T. Miyamoto, S. Maeno, Q. Zhu, M. Fukushima, Inclusion complex of iron(III)-tetrakis(*p*-sulfonatephenyl)porphyrin with 2,3,6-tri-O-methyl- β -cyclodextrin as a biomimetic model of oxidative enzymes: catalytic oxidation of tetrabromobisphenol A with potassium monopersulfate. *J. Mol. Catal. B-Enzym.* 査読有, 110, 2014, 147-153. DOI: 10.1016/j.molcatb.2014.10.003.
6. S. Maeno, Y. Mizutani, Q. Zhu, T. Miyamoto, M. Fukushima, H. Kuramitz, Potassium monopersulfate oxidation of tetrabromobisphenol A with an iron(III)

-phthalocyanine-tetrasulfonic acid in the presence of humic acid. *J. Environ. Sci. Heal. A* 査読有, 49, 2014, 981-987. DOI: 10.1080/10934529.2014.894810.

7. Q. Zhu, S. Maeno, R. Nishimoto, T. Miyamoto, M. Fukushima, Oxidative degradation of Pentabromophenol in the presence of humic substances catalyzed by a SBA-15 supported iron-porphyrin catalyst. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 査読有, 385, 2014, 31-37. DOI: 10.1016/j.molcata.2014.01.013.
8. S. Fukuchi, R. Nishimoto, M. Fukushima, Q. Zhu, Effects of reducing agents on the degradation of 2,4,6-tribromophenol in a heterogeneous Fenton-like system with an iron-loaded zeolite. *Appl. Catal. B-Environ.* 査読有, 147, 2014, 411-419. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.09.032.
9. K. Sazawa, Y. Furuhashi, N. Hata, S. Taguchi, M. Fukushima, H. Kuramitz, Evaluation of the toxicity of tetrabromobisphenol A and some of its oxidation products using a microscale algal growth inhibition test. *Toxicol. Environ. Chem.* 査読有, 95, 2013, 472-482. DOI: 10.1080/02772248.2013.775290.

他 6 件

〔学会発表〕 (計 33 件)

1. Q. Zhu, M. Igarashi, M. Sasaki, R. Kodama, M. Fukushima, Degradation and debromination of bromophenols using zinc(II)-porphyrin as a photosensitizer under conditions of visible light irradiation. 251-st ACS National Meeting & Exposition, American Chemical Society, March 13 - 17, 2016, Omni San Diego Hotel, San Diego, USA.
2. R. Kodama, T. Miyamoto, M. Igarashi, Q. Zhu, M. Fukushima, Stability of tetrahalobisphenol A incorporated into humic acid via oxidative coupling, 251-st ACS National Meeting & Exposition, American Chemical Society, March 13 - 17, 2016, Omni San Diego Hotel, San Diego, USA.
3. R. Kodama, T. Miyamoto, Q. Zhu, M. Igarashi, M. Fukushima, Halogenated moieties incorporated into humic acid as a result of oxidation of tetrahalobisphenol A and their characterization using a TMAH-pyrolysis-GC/MS. 249th ACS National Meeting & Exposition, American Chemical Society, March 22-26, 2015, Colorado Convention Center, Denver, USA.
4. 福島正巳、朱倩倩、宮本貴文、バイオミメティック触媒によるプロモフェノール類の酸化分解、企画講演：グリーンアジアのためのエネルギーおよび資源確保の戦略、2014年資源素材学会秋季大会、2014年9月15日、熊本大学（熊本）

5. 福嶋正巳、三橋毅、前野翔平、宮本貴文、朱倩倩、倉光英樹、バイオミメティック触媒によるテトラハロビスフェノール A -腐植酸カップリング化合物の生成と加水分解挙動、日本腐植物質学会第 29 回講演会、2013 年 11 月 22 日、佐賀大学(佐賀)。
6. M. Fukushima, R. Nishimoto, S. Fukuchi, Enhanced oxidation of 2,4,6-tribromophenol by a heterogeneous Fenton-like system with an Fe-loaded natural zeolite in the presence of reducing agents. The 16-th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), August 6, 2013, Hokkaido University (Sapporo).
7. Q. Zhu, R. Nishimoto, S. Maeno, T. Miyamoto, M. Fukushima, SBA-15-functionalized iron porphyrin: an efficient catalyst for degradation bromophenol. The 16-th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), August 6, 2013, Hokkaido University (Sapporo).
8. S. Maeno, Q. Zhu, R. Nishimoto, T. Miyamoto, M. Fukushima, Influence of humic acid on the oxidation of brominated flame retardants using silica-supported iron(III)-phthalocyanine. The 16-th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), August 6, 2013, Hokkaido University (Sapporo).
9. T. Miyamoto, R. Nishimoto, S. Maeno, Q. Zhu, M. Fukushima, Monopersulfate oxidation of tetrabromobisphenol A catalyzed by ion-exchange resin-supported iron(III)-porphyrins. The 16-th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), August 6, 2013, Hokkaido University (Sapporo).

他 24 件

〔図書〕 (計 1 件)

1. 福嶋正巳、生体の解毒作用を模倣した触媒による有機汚染物質の無害化、「生体模倣」技術情報協会、2014, 291-300.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eng.hokudai.ac.jp/edu/div/envcirc/cy clicmaterials/index1.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

福嶋 正巳 (FUKUSHIMA, Masami)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：40344113

(2)研究分担者

佐々木 正秀 (SASAKI, Masahide)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・生物プロセス研究部門・研究グループリーダー

研究者番号：60357126

倉光 英樹 (KURAMITSU, Hideki)

富山大学・大学院理工学研究部(理学)・教授

研究者番号：70397165