

平成 21 年 5 月 29 日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19550153
 研究課題名（和文） 鉄置換型ヒドロキシアパタイトを利用した水中溶存有機物の光フェントン分解反応
 研究課題名（英文） Photo-Fenton decomposition reaction of water-dissolved organic matters by using iron-substituted hydroxyapatite
 研究代表者
 森口 武史（MORIGUCHI TAKESHI）
 埼玉医科大学・医学部・講師
 研究者番号：10281312

研究成果の概要：ヒドロキシアパタイトと Fe(III)との反応により合成した鉄置換型ヒドロキシアパタイトは、色素化合物、腐植物質、農薬関連物質の光フェントン分解反応の不均一系触媒として、従来の鉄化合物（FeOOH, FePO₄·2H₂O, Fe₂O₃）よりも活性が高く、再利用が可能であることが分かった。今後、水処理剤としての実用へ向けた開発が期待される。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：高機能触媒

1. 研究開始当初の背景

我々が日々飲用している水は、川や湖などの自然水を供給源としており、それらは、多くの場合、工場や家庭からの有機廃液、農業用地から流出した農薬関連物質、動植物の分解物から生成した腐植物質などから構成された、いわゆる溶存有機物で汚染されている。そのため、上水施設において浄化・精製された後に水道水として供給されるが、水道水中には微量のトリハロメタンが存在する。これは、浄化・精製によっても除去しきれなかった溶存有機物が塩素消毒処理過程でハロゲン化して生成したもので、現在もなお、より効率的な溶存有機物の除去方法の開発が望

まれている。

また、本研究の開始当初、すでに研究代表者らにより、ヒドロキシアパタイトや金属イオンを修飾したシリカゲルを吸着剤とした色素化合物（アリザリンレッド S、腐植物質）の吸着性についての知見が得られていた。これら色素化合物の吸着は、主に、フェノール性水酸基と吸着剤表面の金属サイトとの化学吸着によって引き起こされることが、顕微 IR による解析から分かっていた。しかし、主に物理吸着によって高い吸着性を示す活性炭に比べると、ヒドロキシアパタイト等の吸着剤の吸着性はまだ低かった。また、どのような構造の有機化合物でも吸着する性質を

見出すことは出来なかった。

2. 研究の目的

本研究では、水環境に存在する有害な溶存有機物の除去のための効率的かつ実用性の高い除去剤を合成し、水処理剤としての応用の可能性について見極めることが目的である。この目的の達成のため、鉄置換型ヒドロキシアパタイトを合成し、これを触媒とした溶存有機化合物の光フェントン分解反応を行うという考えに至った。具体的な理由は以下の通りである。

(1) ヒドロキシアパタイトは、骨や歯の無機主成分であり、生体適合性が高く、水に対して難溶性であるが、金属イオンとの交換反応を起こしやすい。そのため触媒の基盤として選択した。

(2) ヒドロキシアパタイトとイオン交換する金属の対象として毒性が極めて低いFe(III)を選択し、鉄置換型ヒドロキシアパタイトを合成することにした。

(3) 合成した鉄置換型ヒドロキシアパタイトは、表面にFe(III)が分布しているため、光フェントン分解反応の触媒として利用できると考えた。しかも、この触媒は、リサイクル利用可能な固体触媒となる可能性があると考えた。

3. 研究の方法

(1) 鉄置換型ヒドロキシアパタイトの合成

ヒドロキシアパタイト 0.5 g を 25 mM FeCl₃ 水溶液 100 mL に入れて 25°C、4 時間攪拌し、得られた固体を 3 回水洗し、150°C で 12 時間乾燥することにより目的の鉄置換型ヒドロキシアパタイトを得た。なお、原料のヒドロキシアパタイトは、太平化学産業社製のヒドロキシアパタイト (HAP-100、HAP-200、HAP-300、HAP-400) を用いた。また、FeCl₃ 水溶液の濃度を変えることにより、鉄の置換導入率を調節した。置換導入率は、誘導結合プラズマ発光分光装置 (ICP) で測定した。

(2) 種々の有機化合物に対する光フェントン分解反応

触媒として、上記(1)で合成した鉄置換型ヒドロキシアパタイト (0.5~5.0 g/L) を用い、基質として種々の有機化合物 (23 μM、または 5 mg/L) を用い、酸化剤として過酸化水素水 (10~50 mM) を用い、ブラックライト照射下 (370 mW/cm² at 365 nm)、25°C で 6~20 時間、水中における光フェントン分解反応を行い、各基質の消費率、無機化率について調べた。なお、基質として、アリザリンレッド S などの色素化合物、腐植物質 (フミン酸、フルボ酸)、アトラジンなどの農薬関連化合物を用い、対照の鉄触媒として、FeOOH、FePO₄·2H₂O、Fe₂O₃ を用いた。また、基質消費率の測定には、UV-VIS スペクトル (色素化合

物、腐植物質) および高速液体クロマトグラフィ-HPLC (農薬関連化合物) を用い、無機化率の測定には全有機体炭素測定装置 TOC を用いた。

(3) ヒドロキシラジカルの検出

鉄置換型ヒドロキシアパタイト (0.5 g/L) 存在下、0.05 mM N,N-ジメチル-4-ニトロソアニリン (DMNA) と 10 mM 過酸化水素水との混合溶液にブラックライト (370 mW/cm² at 365 nm) を照射し、25°C、1 時間もしくは 6 時間反応させ、UV-VIS スペクトル (440 nm) により DMNA の消費率を調べた。この消費率がヒドロキシラジカルの生成率に相当する。

(4) LC-MS による分解生成物の同定

アトラジンの光フェントン分解反応後における溶液中の分解生成物の確認のため、反応溶液を凍結乾燥後、CH₃CN/H₂O=50/50 混合溶液 1 mL で希釈後、LC-MS にて、逆相系 ODS カラム、CH₃CN/H₂O=15/85 移動相で分解生成物の同定を行った。なお、同定のための標準試薬として、脱アルキル体および脱アルキル・OH 置換体 (Scheme 3) を用いた。

4. 研究成果

(1) ヒドロキシアパタイトへと Fe(III) との反応

ヒドロキシアパタイト (HAP-300、HAP-400) と Fe(III) イオンとの反応において、Fe(III) 濃度を変えて、アパタイトへの導入 (Ca イオンとの置換) について調べてみた。Figure 1 に、その反応における Fe(III) イオンの残存濃度と Ca イオンの溶出濃度について示した。

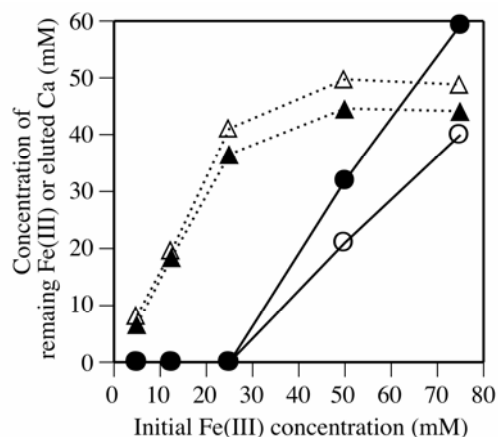


Figure 1 Effect of initial Fe(III) concentration to consumption of Fe(III) and elution of Ca in the reactions of HAP-300 and HAP-400 with FeCl₃ aqueous solution. The marks ● (for HAP-400) and ○ (for HAP-300) on the solid lines express remaining Fe(III). The marks ▲ (for HAP-400) and △ (HAP-300) on the dotted lines express eluted Ca.

その結果、Fe(III)初期濃度が 25 mM までは、Fe(III)イオンの残存が全く確認されず、そのかわりに Ca イオンが溶出していることが分かった。しかし、Fe(III)初期濃度が 25 mM よりも大きい場合は、Fe(III)イオンの残存が確認され、Ca イオンの溶出が頭打ちになってしまうことが分かった。ここで、HAP-300 は化学量論的なアパタイト (Ca/P = 1.68)、HAP-400 は Ca 欠損型アパタイト (Ca/P = 1.47) であるので、Fe(III)イオン残存量が HAP-400 > HAP-300 となっていることはリーズナブルな結果であると考えられる。また、得られた鉄置換型ヒドロキシアパタイト HAP-400-Fe (HAP-400 由来、Fe 含有 : 5 mmol/g) の XRD パターンを Figure 2 に示す。この XRD パターンはアモルファス状構造であることを示唆している。さらに、HAP-400-Fe の元素分析データが、Ca 4.39%、P 17.76%、Fe 28.51% (HAP-400: Ca 32.94%、P 19.15%) を示し、IR スペクトル中、1100 cm⁻¹ 付近に PO₄ の P-O 伸縮バンドが確認された。これら分析結果から、HAP-400-Fe は、表面がアモルファス状 FePO₄ で覆われたハイブリッド型アパタイトであることが判明した。

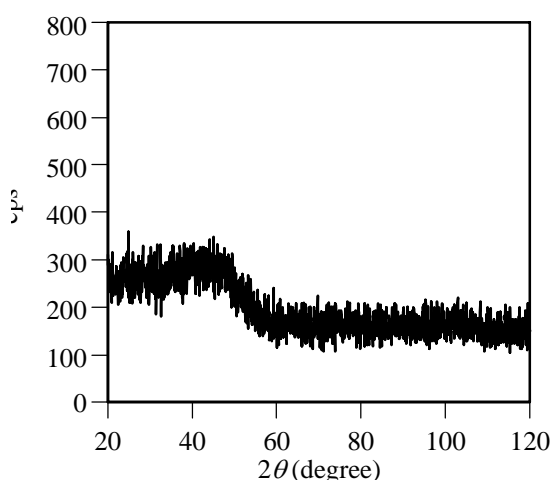
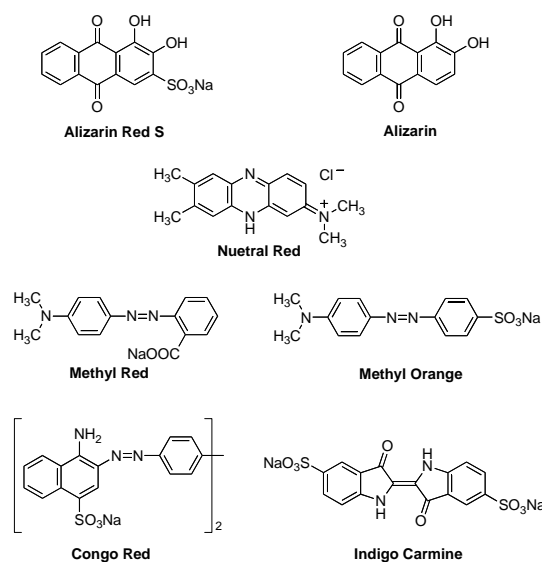


Figure 2 XRD pattern of Fe-substituted hydroxyapatite HAP-400-Fe.

(2) 色素化合物の光フェントン分解反応

①反応条件の検索と最適化を行うため、まず、色素化合物アリザリンレッド S (Scheme 1) の光フェントン分解反応における鉄置換型ヒドロキシアパタイトの Fe 導入率 (0, 1, 2.5, 5 mmol/g) の影響について調べた。なお、反応条件は、触媒 0.5 g/L (Fe: 2.5 mmol/L)、基質濃度 23 μM、H₂O₂ 水溶液濃度 10 mM、反応温度 25°C、反応時間 6 時間、ブラックライト照射下で行った。その結果、Fe 導入率が高くなるほど、アリザリンレッド S の基質消費率は向上し、導入率が 5 mmol/g のとき、基質消費率が 99%、無機化率が 60% に達した。

この実験により、Fe の導入による触媒効果が認められた。また、触媒と H₂O₂ 存在下、光を照射しないで反応させた場合、基質消費率 95%、無機化率 24% であったことから、光照射による効果があることが判明した。また、ヒドロキシアパタイト HAP-400 以外の化学量論的な Ca/P 比をもつヒドロキシアパタイト HAP-100、HAP-200、HAP-300 および FAP (フルオロアパタイト) から合成した鉄置換型アパタイトを触媒として、上記①と同じ条件でアリザリンレッド S の光フェントン分解反応を行った。基質消費率はいずれも 94% 以上を示したが、無機化率は 10% 未満であった。ヒドロキシアパタイト HAP-400 は、もともと他のアパタイトと異なり Ca 欠損型の構造を有しており、Fe の導入によっても他の鉄置換型アパタイトとは異なった表面構造を有しているものと思われる。さらに、触媒を FeOOH、FePO₄·2H₂O、Fe₂O₃ に変え、触媒の使用量を Fe = 2.5 mmol/L に統一して反応を行ったところ、基質消費率は FeOOH で 1% 未満、FePO₄·2H₂O、Fe₂O₃ でいずれも 91% であったが、無機化率は FeOOH で 1%、FePO₄·2H₂O で 23%、Fe₂O₃ で 25% となった。このことから、今回合成した HAP-400-Fe の方が 2 倍以上無機化率が高く、高い触媒能を有することが分かった。なお、アリザリンレッド S の光フェントン分解反応において HAP-400-Fe を触媒として 5 回再利用してみたが、いずれの回においても基質消費率は 99%、無機化率は 50% 以上を維持していた。



Scheme 1 Dye structures.

②次に、アリザリンレッド S 以外の色素化合物 (Scheme 1) の光フェントン分解反応を上記①の条件と同じく、触媒 0.5 g/L (Fe: 2.5 mmol/L)、基質濃度 23 μM、H₂O₂ 水溶液濃度 10 mM、25°C、反応時間 6 時間で行った。その結

果、Table 1 に示す通り、全ての色素化合物について分解が確認されたが、特に、アリザリン(No. 2)、コンゴレッド(No. 6)、インディゴカルミン(No. 7)は、アリザリンレッド S(No. 1)と同様、高い基質消費率を示した。中でも、アリザリン(No. 2)とコンゴレッド(No. 6)については60%近い無機化率を示した。メチルレッド(No. 4)やメチルオレンジ(No. 5)は、特に無機化率が低いが、おそらく触媒への吸着性が低いために分解性がやや劣ったものと推定される。

Table 1 Photo-Fenton reaction of dyes in the presence of HAP-400-Fe.

No.	色素化合物	基質消費率(%)	無機化率(%)
1	Alizarin Red S	99	60
2	Alizarin	98	59
3	Neutral Red	55	27
4	Methyl Red	42	2
5	Methyl Orange	14	<1
6	Congo Red	89	60
7	Indigo Carmine	>99	<1

③アリザリンレッドSの光フェントン分解反応において、上記①の反応条件のうち、反応時間を6時間から20時間にのばした結果、無機化率が60%から72%に向上した。また、触媒量を0.5 g/Lから1.0 g/Lにして20時間反応させると無機化率が75%になった。触媒量よりも反応時間の方が無機化率向上に寄与することが明らかとなった。

(3) 腐植物質の光フェントン分解反応

基質を腐植物質として光フェントン分解反応を行った。なお、反応条件は、腐植物質として、国際腐植物質学会由来のNordic Humic Acid (NHA)、Nordic Fulvic Acid (NFA)、Suwannee River Fulvic Acid (SFA)を用い、それらの初期濃度を5.0 mg/Lとし、HAP-400-Feを0.5 g/L、H₂O₂濃度を10 mM、25°C、20時間、ブラックライト照射下で行った。

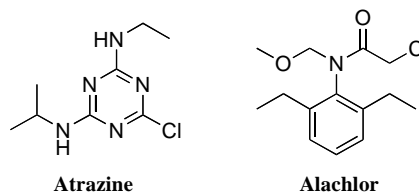
Table 2 Photo-Fenton reaction of humic substances in the presence of HAP-400-Fe.

No.	基質	基質消費率(%)	無機化率(%)
1	NHA	>99	49
2	NFA	>99	42
3	SFA	>99	33

その結果、Table 2 に示す通り、いずれの腐植物質においても基質消費率が99%以上となり、無機化率は33~49%となることが分かった。ここで、触媒量を0.5 g/Lから2.5 g/Lに増やしたり、H₂O₂濃度を10 mMから50 mMに高くしたりしたが、無機化率の向上は認め

られなかった。腐植物質は、分子中に多数のフェノール性OH基を有しており、HAP-400-Feに対し高い吸着性を示す。腐植物質がFeサイトにかさ高く吸着して立体障害を誘発してしまったか、もしくは腐植物質のOH基がラジカルスカベンジャーとして作用し、反応中に生成したヒドロキシラジカルを失活させてしまった可能性がある。あるいは、単純に、腐植物質自体が巨大な分子であるため、分解がゆっくり進行し、無機化まではなかなか至らないのかもしれない。

(4) 農薬関連物質の光フェントン分解反応



Scheme 2 Structures of agricultural chemicals.

①アトラジンおよびアラクロール(Scheme 2)を基質として用い、基質濃度23 μM、H₂O₂水溶液濃度10 mM、HAP-400-Fe 5.0 g/L、25°C、20時間、ブラックライト照射下、光フェントン分解反応を行った。その結果、基質消費率は、アトラジンが90%、アラクロールが97%であったが、無機化率はいずれも0%であった。これら農薬は、HAP-400-Feに対する吸着性がほとんどなく、アリザリンレッドSや腐植物質のように無機化が進行しにくいものと思われる。

②さらに分解の進行度を調べるため、LC-MSによるアトラジン分解生成物の同定を行った。

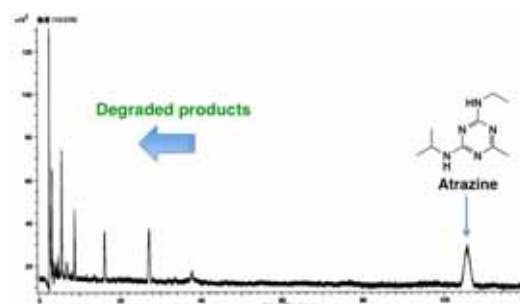
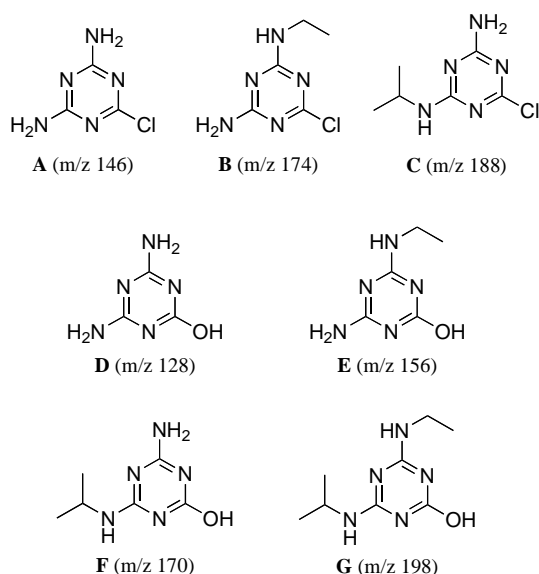


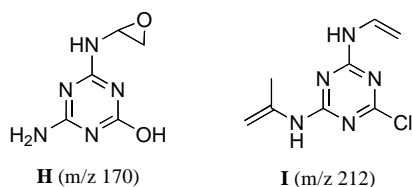
Figure 3 Mass chromatogram of atrazine (105 min) and its derivatives (under 40 min) by LC-MS analysis. LC condition: column, ODS silica; mobile phase, CH₃CN/H₂O=15/85; Oven Temp., 40°C; Flow Rate, 1.2 mL/min. MS detector, ESI.

その結果、Figure 3 に示す通り、マス chromatogram上の保持時間105分にアトラジンが検出され、40分以前にアトラジン誘導体

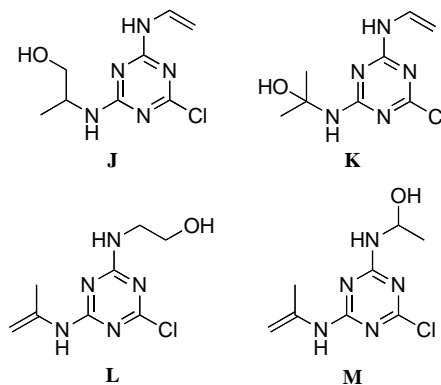
と思われる物質が 29 ピーク検出された。LC カラムには逆相系の ODS シリカが使用されているので、これら誘導体はアトラジンよりも極性の高い物質であると推察される。保持時間 40 分以前のピークのうち、アトラジン酸化分解生成物として Scheme 3 に示すような物質 A-G が市販標準試薬から確認された。このうち、物質 A-C は脱アルキル体、物質 E-G は脱アルキル・OH 置換体である。また、マスクロマトグラム分析の分子量から推定された構造のうち主なものを Scheme 4 および Scheme 5 に挙げた。物質 H (m/z 170) は脱アルキル・エポキシ体、物質 I (m/z 212) は脱水素体、物質 J-M (m/z 212) は脱水素・OH 置換体の構造異性体である。Scheme 3 から Scheme 5 に示すような物質はいずれもアトラジンがヒドロキシラジカルの攻撃を受け、逐次、置換反応や脱離反応することにより生成した物質であると考えられる。



Scheme 3 Structures of atrazine derivatives identified with commercially available standard materials.



Scheme 4 Structures of atrazine derivatives presumed from m/z 170 (H) and m/z 212 (I).



Scheme 5 Four structures of atrazine derivative isomers presumed from m/z 230.

(5) 反応機構

①上記(4) ②の LC-MS 分析の結果、ヒドロキシラジカルの生成が示唆されたが、実際の生成の有無を確認するため、本研究の光フェントン分解反応と同条件下、ヒドロキシラジカルと優先的に反応しやすい N,N-ジメチル-4-ニトロソアニリン (DMNA) を用いた検出法を行った。

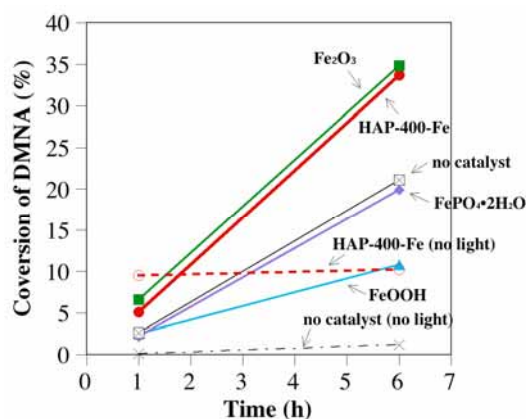
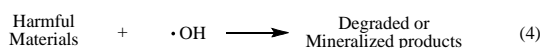
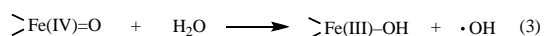
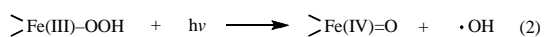
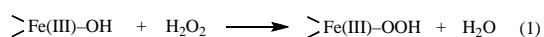


Figure 4 Indirect observation of OH radical generation by using reaction of N,N-dimethyl-4-nitrosoaniline (DMNA) under the following condition: DMNA, 50 μ M (aq. sln.); Fe-containing catalyst, Fe=2.5 mmol/L; H₂O₂, 10 mM, Black light, 370 mW/cm² at 365 nm; 25 °C.

その結果、Figure 4 に示す通り、HAP-400-Fe を触媒とした場合、時間の経過とともに DMNA が消費され、ヒドロキシラジカルの生成が確認された。しかも、その生成量は、FePO₄·2H₂O の場合に比べて約 1.5 倍多く、FeOOH に比べて約 3 倍多く生成していることが分かった。Fe₂O₃ の場合と比べるとほぼ同量の生成量であったが、これまでのアリザリンレッド S 等の基質消費率や無機化率を比較した場合、HAP-400-Fe を触媒とした方が高かつ

たので、トータルとして HAP-400-Fe の方が触媒活性が高いと思われる。HAP-400-Fe は、もともと多くの基質分子に対して吸着性が高いことも原因であると思われる。

②DMNA を用いた確認実験により反応中にヒドロキシラジカルが生成することが確認されたので、本研究における光フェントン分解反応の機構は、Scheme 6 のように表せると考えられる。すなわち、第一に、鉄置換型ヒドロキシアパタイト表面の Fe サイトに H₂O₂ が作用し、過酸化物構造へと誘導される (式 1)。第二に、この過酸化物構造は光反応によって四価の Fe から構成される酸化物構造へと変化し、同時にヒドロキシラジカルが生成する (式 2)。第三に、四価 Fe 酸化物構造は水分子と反応することによって Fe は三価へ戻り、同時に OH シラジカルを生成する (式 3)。そして最後に、式 2 および式 3 で生じたヒドロキシラジカルによって基質が酸化され、徐々に分解していくが (式 4)、このとき、触媒に対する基質の吸着性が高いほど分解反応が進行しやすくなると考えられる。



Scheme 6 Possible mechanism of the present photo-Fenton reaction.

(6) まとめ

以上の結果から、今回合成した鉄置換型ヒドロキシアパタイトは、他の従来の鉄化合物よりも光フェントン反応における触媒活性が高く、特に、カルシウム欠損型ヒドロキシアパタイトから合成した HAP-400-Fe が最も高い活性を示すことが分かった。この触媒は再利用も可能であるので、今後、水処理剤としての実用化へ向けた開発が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Takeshi Moriguchi, Souhei Nakagawa, Fumihiro Kaji, Reaction of Ca-deficient hydroxyapatite with heavy metal ions along with metal substitution, Phosphorus Research Bulletin, 22, 54-60 (2008), 査読有り

[学会発表] (計 6 件)

- ① 森口 武史、鉄置換型ヒドロキシアパタイト

トを触媒としたアトラジンの光フェントン分解反応、日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 28 日、日本大学理工学部船橋キャンパス (千葉)

- ② 森口 武史、鉄置換型ヒドロキシアパタイトを用いた水中における農薬の光フェントン分解反応、第 18 回無機リン化学討論会、2008 年 10 月 7 日、奈良県新公会堂 (奈良)

- ③ Takeshi Moriguchi, Using Fe(III)-substituted hydroxyapatite as an adsorbent and photo-Fenton catalyst for clarification of stained water, 5th International Conference Interfaces Pollution 2008, Jun. 2, 2008, Kyoto University Clock Tower Centennial Hall (Kyoto, JAPAN)

- ④ 森口 武史、鉄置換型ヒドロキシアパタイトを用いた色素化合物の光フェントン分解反応の検討、日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月 27 日、立教大学 (東京)

- ⑤ 森口 武史、鉄置換型ヒドロキシアパタイトを用いた水中における腐植物質の除去、日本腐植物質学会第 23 回講演会、2007 年 11 月 10 日、弘前大学 (弘前)

- ⑥ 森口 武史、鉄置換型ヒドロキシアパタイトの調製と光フェントン反応への応用、第 17 回日本無機リン化学討論会、2007 年 10 月 2 日、北海道大学創成科学研究機構リエゾン部 (札幌)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森口 武史 (MORIGUCHI TAKESHI)

埼玉医科大学・医学部・講師

研究者番号：10281312

(2) 研究分担者

坂本 安 (SAKAMOTO YASUSHI)

埼玉医科大学・医学部・教授

研究者番号：80178582

(3) 研究協力者

中川 草平 (NAKAGAWA SOUHEI)

太平化学産業(株)・研究製品開発部・係長
研究者番号：なし

鍛冶 文宏 (KAJI FUMIHIRO)

太平化学産業(株)・研究製品開発部・課長
研究者番号：なし