

# 二酸化チタンを用いるクロルピリフォスの光触媒分解

## Photocatalytic Decomposition of Chlorpyrifos in the Presence of Titaniumdioxide

藤田 淳二      久保 正弘      古川 恵美  
Junji FUJITA    Masahiro KUBO    Emi FURUKAWA

東川麻希子      中野 啓三  
Makiko HIGASIKAWA    Keizou NAKANO

二酸化チタンを用いるクロルピリフォスの光触媒分解では、分解速度はTiO<sub>2</sub>の添加量を50, 100, 150, 200mg/100mlと増すにつれて分解速度が増大していくが150mgを越すと分解速度に大きな影響を与えない。初期PH値が6.8から4.5に低下するにつれて分解が速くなるが、さらに低くなると再び分解が遅くなる。

またクロルピリフォスの分解に伴ってSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>は速やかに生成、増加するが、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>のような急激な増加を示さない。分解生成物としてクロルピリフォスオキソンや3, 5, 6-Trichloro-2-Pyridinolを確認することができ、分解経路の一つとしてこれらを通る経路がある。

### はじめに

有害化学物質の分解には、微生物による分解<sup>1), 2)</sup>, オゾンによる酸化分解, 光(紫外線)を利用した分解<sup>4), 5), 6)</sup>等が報告されている。光分解の中でも近年、TiO<sub>2</sub>を用いた光触媒分解法の研究が活発に行なわれており、テトラクロロエチレン<sup>7)</sup>, トリクロロエチレン<sup>8), 9), 10)</sup>, クロロフェノール<sup>11)</sup>の分解に関する研究報告が数多くなされている。またJohn H. Carey<sup>12)</sup>, 泉ら<sup>13)</sup>はこの方法をPCB分解に試み脱塩素が起こることを報告している。このようにTiO<sub>2</sub>を用いた光触媒分解の研究は何種類かの化学物質については進んでいるものの有機燐農薬をはじめとする各種農薬についてはほとんど取り組まれていない。そこで、著者らは殺虫剤として広く使用されているクロルピリフォスを対象に、分解条件、分解生成物、分解経路等について基礎的研究を行った。その結果若干の知見が得られたので報告する。

### 方 法

#### 1. 試 薬

- 1) クロルピリフォス標準液：クロルピリフォス標準品(和光純薬製)をエチルアルコールで溶解し10mg/l, 5mg/l, 1mg/lを調整した。
- 2) クロルピリフォスオキソン：標準品, 林純薬工

業

- 3) 3, 5, 6-Trichloro-2-Pyridinol (以下3, 5, 6-TCPと略す)：ダウケミカル
- 4) n-ヘキサン, ジクロロメタン：和光純薬残留農薬用
- 5) TiO<sub>2</sub>：アナタース型粉末5μm以下99.9%, 和光純薬工業

#### 2. 光源および照射条件

クロルピリフォス標準溶液の一定量を添加した100ml水溶液を直径5.2cmの円筒型反応容器に入れ所定量の光触媒を添加しマグミキサーで十分攪拌しながら上方10cmから12×2W水銀ランプで照射を行なった。照射液面の紫外線強度は6100μW/cm<sup>2</sup>。

分解には水溶液中のDO濃度が影響する<sup>14)</sup>ため予め空気曝気したDO濃度8.0mg/l以上の水を用いた。また水温は28-35℃で行なった。

紫外線ランプ：VILBER LOURMAT VL-206  
BL

紫外線強度計：東芝 UVR-365型

#### 3. 分 析

##### 3-1 クロルピリフォス

蒸留水100mlの入った反応容器に所定のクロルピリフォス標準液およびTiO<sub>2</sub>を添加し照射後一定時間ごとに1.0mlの試料を分液ロートに取り蒸留水5mlを加えた後n-ヘキサン10mlを添加し5分間振と

う抽出を行なう。静置後水相を別の分液ロートに移しこれに10mlのnヘキサンを添加し再度5分間振とう抽出を行なう。静置後ヘキサン相をとり、先のヘキサンと合わせる。このヘキサン溶液を無水硫酸ナトリウムで脱水後定容しGC-ECDで測定した。

GC-ECD (Ni<sup>63</sup>) 島津製作所製GC-4CM  
 カラム 2m×3mm  
 充填剤 silicone OV-17+DC-QF-1(3+3)%  
 カラム温度 200℃ 検出器温度 230℃  
 N<sub>2</sub> 60ml/min

### 3-2 クロルピリフォスオキソン, 3, 5, 6-TCP

蒸留水100mlの入った反応容器にクロルピリフォス1mg, TiO<sub>2</sub> 0.1gを添加し4時間光照射した後、溶液全てを分液ロートに移しジクロロメタン50mlを用いクロルピリフォス分析と同様に2回抽出を行ない、無水硫酸ナトリウムで脱水後定容してGC-MS測定をした。

GC/MS HP5890 SERIESII, JEOL JMS-SX 102A

カラムSPB-5 0.32mm×30m 0.25μm  
 カラム温度 70℃ (1min) -- (15℃/min)  
 -- 275℃ (5min)

注入口温度 240℃ (スプリットレス)

キャリアガス He 14psi

GCインターフェイス 260℃

インレットパイプ 250℃

イオン源温度 260℃ イオン化電流 300μA

イオン化電圧 70eV

加速電圧 10KV

### 3-3 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Cl<sup>-</sup>

反応容器から一定量の試料を取り0.20μmメンブランフィルターでろ過後、イオンクロマトグラフィーで測定した。

Dionex社製 2010 I

分離カラム AS-4A 4mm×250mm

溶離液 1.8mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 1.7mM

NaHCO<sub>3</sub> 1.5ml/min

注入量 0.1ml

## 結果および考察

### 1. 分解に及ぼすTiO<sub>2</sub>添加濃度およびクロルピリフォス初期濃度の影響

予めクロルピリフォス(CP)標準液を用いて調整した

0.1mg/lの水溶液100mlにTiO<sub>2</sub>の添加量を変えて光照射を行ない照射時間と残存率との関係を図1に示す。TiO<sub>2</sub>の添加量を50, 100, 150, 200mgと増すにつれて分解速度が増大していくが200mgを越すと分解に大きな影響を与えないことが分かる。添加量の増大とともに光の透過距離が減少するため一定の濃度以上になると分解速度等に大きな影響を与えないものと考えられる。

次にTiO<sub>2</sub>添加量を一定(100mg)にしてクロルピリフォスの初期濃度を変化させて光照射を行ない残存率と照射時間との関係を図2に示す。初期濃度によって分解時間は大幅に変化することが分かる。

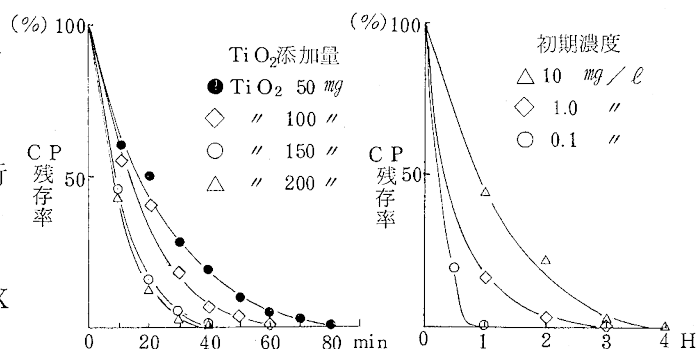


図1 分解に及ぼすTiO<sub>2</sub>添加量 図2 分解に及ぼすCP初期濃度

### 2. 分解に及ぼすPHの影響

クロルピリフォス濃度0.1mg/l, TiO<sub>2</sub>添加量100mgで初期PH値をHCl, NaOHで変えて光照射を行ない残存率と時間との関係を図3に示す。照射開始時のPH値が分解速度に影響を与える事が分かる。

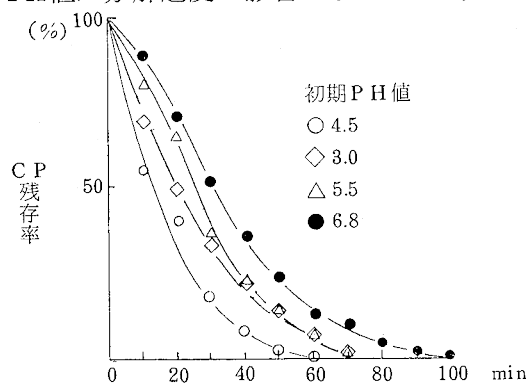


図3 分解に及ぼすPHの影響

PH値が6.8から4.5に低下するにつれて分解が早くなるが、さらに小さくなると再び分解が遅くなる。この傾向は河口ら<sup>14)</sup>のクロロホルムの分解でも同様の傾向が見られており、TiO<sub>2</sub>の光吸収効率がPH依存性を示すものと推測される。

### 3. $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{Cl}^-$ の生成

蒸留水 100 ml を入れた反応容器にクロロピリフォス 2.5 mg,  $\text{TiO}_2$  0.1 g を添加し光照射を行ない, 2 時間間隔で残存クロロピリフォス量, 生成した  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$  量を測定し, 照射時間とクロロピリフォス残存率,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$  の生成率との関係を図 4 に示す。なお  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$  の生成率はクロロピリフォス 2.5 mg が全て分解した時のそれぞれのイオン量に対する % で示した。

$\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  は 4 時間以降急激に増加し 8 時間で 90% 以上の生成を見た。一方  $\text{PO}_4^{3-}$  は 6 時間後に 2% 生成したものの,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  のような急激な増加はなく 12 時間後に 26% の生成率を示すのみであった。

$\text{TiO}_2$  を用いた光触媒分解ではトラクロロエチレンをはじめ各種有機塩素化合物の脱塩素が進むことがすでに報告されているがクロロピリフォスについても脱塩素が速やかに起こることが分かった。

大橋ら<sup>15)</sup>は水中におけるクロロピリフォスをオゾン酸化するとクロロピリフォスオキソンが生成しそれに対応した硫酸イオンが生成することを報告している。 $\text{SO}_4^{2-}$  の速やかな生成は  $\text{TiO}_2$  を用いた光触媒分解でもオゾン酸化と同様にチオホスホリル結合 (P=S) をホスホリル結合 (P=O) に酸化することが分かる。

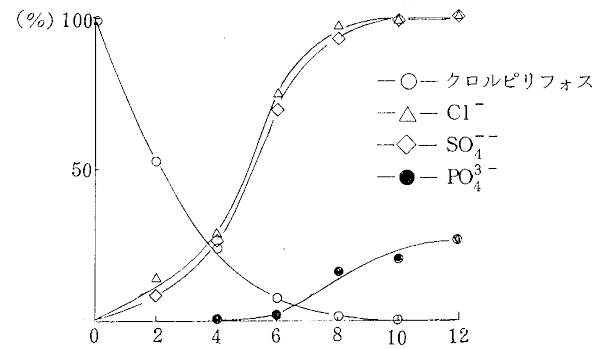


図 4 照射時間とクロロピリフォスの残存率及び  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$  の生成率

### 4. GC-MS によるクロロピリフォスオキソン, 3, 5, 6-TCP の検出

ジクロロメタン抽出した試料について GC-MS 測定を行ないその TIC を図 5 に, TIC 中ピーク ①, ② のマススペクトルをそれぞれ図 6 に示す。

ピーク ① の保持時間およびマススペクトルは標準 3, 5, 6-TCP と一致した。このことから図 5 の  $m/z$  197 は図 7 に示した 3, 5, 6-TCP の (M)<sup>+</sup> でありピーク ① は 3, 5, 6-TCP であることが確認された。次にピーク ② についても保持時間およびマススペクトルは標準クロロピリフォスオキソンと一致した。このことから図 7 の  $m/z$  333,  $m/z$  298 はそれぞれ図 7 に示したクロロピリフォスオキ

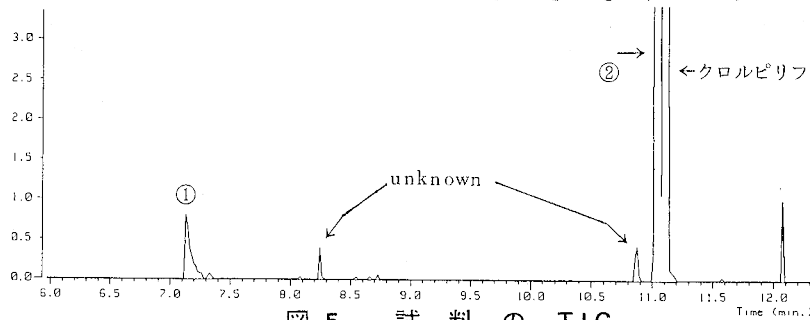


図 5 試料の TIC

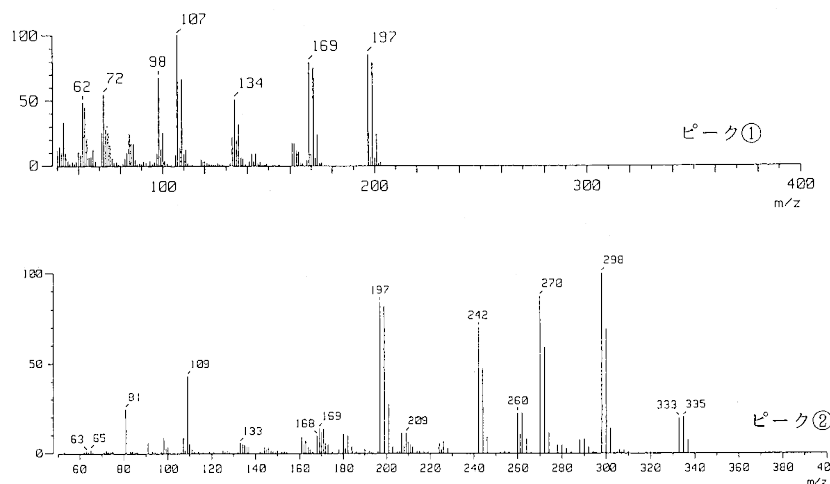


図 6 ピーク ①, ② のマススペクトル

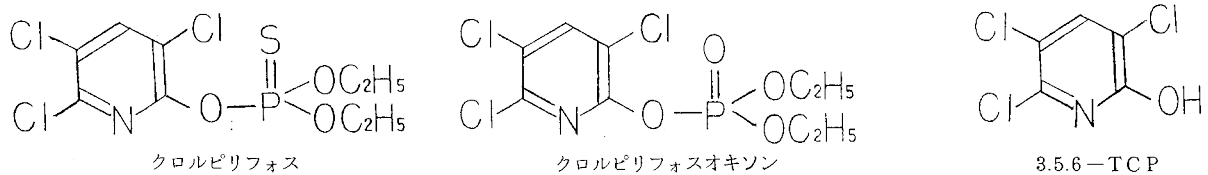


図7 クロルピリフォス及び関連物質

ソンの (M)<sup>+</sup>, (M-Cl)<sup>+</sup> でありピーク②はクロルピリフォスオキソンであることが確認された。笠原ら<sup>16)</sup>は、水田集水域の河川水からもクロルピリフォスオキソンを検出しておりオキソン体は容易に生成することが示唆される。

またS. Waliaら<sup>17)</sup>は、紫外線照射によるクロルピリフォスの分解経路を報告しているが、ヘキサンやメタノール溶液中あるいは土壌中など状態によって異なることを示している。

TiO<sub>2</sub>を用いた光触媒分解ではクロルピリフォスオキソンや3,5,6-TCPを通る経路が1つの分解経路であることが分かる。

## ま と め

- 1) TiO<sub>2</sub>の添加量を50, 100, 150, 200mg/100mlと増すにつれて分解速度が増大していくが150mgを越すと分解速度に大きな影響を与えない。
- 2) PH値が6.8から4.5に低下するにつれて分解が早くなるが、さらに小さくなると再び分解が遅くなる。
- 3) クロルピリフォスの分解に伴ってSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>は速やかに生成、増加するが、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>のような急激な増加を示さなかった。
- 4) TiO<sub>2</sub>を用いた光触媒分解ではクロルピリフォスオキソンや3,5,6-TCPを確認することができた。このことからクロルピリフォスオキソンや3,5,6-TCP通る経路が1つの分解経路である。

## 文 献

- 1) 稲森悠平, 中村智明, 石黒智彦, 今井章雄: 水環境学会誌, **15**, 110, 698 - 704 (1992).
- 2) 佐々木素喜, 河合直土, 中村和憲, 三上栄一: 水環境学会誌, **15**, 2, 113 - 120 (1992).
- 3) 石黒智彦: 用水と排水, **33**, 645 - 651 (1991).
- 4) 萩田堯, 八田博司, 鍵谷勤: 日本化学会誌, **11**, 1664 - 1669 (1983).
- 5) 田中啓一: 水処理技術, **32**, 2, 61 - 65 (1991).
- 6) 田中啓一: 用水と廃水, **30**, 10, 943 - 948

(1988).

- 7) 久永輝明, 原田賢二, 田中啓一: 水処理技術, **28**, 7, 445 - 449 (1987).
- 8) 久永輝明, 原田賢二, 田中啓一, 増田等: 水処理技術, **29**, 8, 483 - 487 (1988).
- 9) ANN Lorette Pruden and David F. Ollis: Journal of Catalysis, **82**, 404 - 417 (1983).
- 10) S. Yamazaki, K. J. Nagano, L. A. Phillips, S. Cervera-March and M. A. Anderson: J. Photochem. Photobiol. A. Chem., **70**, 95 - 99 (1993).
- 11) 河口英樹: 水質汚濁研究, **8**, 7, 443 - 448 (1985).
- 12) John H. Carey, John Lawrence and Helle M. Tosine (1976): Bull. Environ. Contam. Toxicol. **16**, 6, 697 - 701.
- 13) 泉生一郎: 電気化学, **53**, 3, 178 - 180 (1985).
- 14) 河口英樹: 水質汚濁研究, **9**, 10, 668 - 671 (1986).
- 15) 大橋則雄, 土屋悦輝, 笹野英雄, 濱田昭: 衛生化学, **39**, 6, 522 - 533 (1993).
- 16) 笠原満, 相澤貴子, 真柄泰基: 第28回日本水環境学会年会講演集 378 - 379 (1994).
- 17) S. Walia, P. Dureja, and S. K. Mukerjee: Arch. Environ. Contam. Toxicol. **17**, 183 - 188 (1988).