# 研究論文

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 82 [2], 51–55 (2009)

## ―マイクロ波を用いた化学―

# マイクロ波光触媒法を用いた1,4-ジオキサンの迅速分解メカニズムの解明

堀越 智\*,\*\*,\*・梶谷正次\*\*・ニックセルフォン\*\*\*・阿部正彦\*,\*\*\*\*

(2008年9月16日受付; 2008年11月19日受理)

## 要 旨

マイクロ波および紫外線を水溶液中に分散させた二酸化チタン粒子(光触媒)へ同時に照射し,難分解性有機溶媒である1,4-ジオキサンの迅速な分解を試みた。比較実験として,紫外線単独あるいはマイクロ波単独の照射による分解,ヒーター加熱と紫 外線を併用した分解も行い,光触媒反応に及ぼすマイクロ波の照射効果を検討した。さらに,それぞれの方法による1,4-ジオキ サンの分解メカニズムをLC-MS測定やHPLC測定,分子軌道シミュレーションから検討した。マイクロ波を照射することによ り中間生成物の迅速分解が進み,その結果1,4-ジオキサンの無機化が促進したことがわかった。

## 1. 緒 言

1,4-ジオキサンは代表的な有機溶媒の一つであり,おもに合成用溶媒,抽出用溶媒,塗料や医薬品の原料,塩素系有機溶剤の安定剤,洗浄剤等に用いられている。2001年度における国内での使用量は約4050 tonであるが,その内の85%以上は抽出用や有機合成用の溶剤として使われており,使用後の一部は大気や河川,下水道へ排出されている<sup>1)</sup>。この物質は水に混和する性質をもつため,河川や地下水,土壌に混入すると選択的に分解を行うことが難しい<sup>2)</sup>。また,化学物質審査規制法において好気的生分解試験による生分解がほとんど進まないことから,浄水処理による除去がされにくいとされている。さらに,米国環境保護庁の報告によると,1,4-ジオキサンは有毒な環境汚染物質として報告されており<sup>3)</sup>,その発癌性の可能性についての報告もある<sup>4)</sup>。そのため,自然界に流出した1,4-ジオキサンの分解を行うことは生態系の維持および環境保全の立場からきわめて重要であると考えられる。

高度酸化プロセス(AOP:Advanced Oxidation Process)を用 いた1,4-ジオキサンの分解に対する研究が報告されている。た とえば、紫外線ランプとオゾンや過酸化水素などの酸化剤を併 用した分解法5-9)や光触媒法<sup>10-13)</sup>,超音波を用いたキャビテー ション法<sup>14)</sup>などがある。しかし、これらの分解法には一長一短 があり最適な処理方法とは言えない。その理由の一つとして、

*東京理科大学 総合研究機構	
千葉県野田市山崎2641 (〒278-8510)	
**上智大学 理工学部	
東京都千代田区紀尾井町7-1(〒102-8554)	
***パビア大学 有機化学科	
イタリア パビア タラメリ 27100	
****東京理科大学 理工学部	
千葉県野田市山崎2641 (〒278-8510)	

+Corresponding Author, E-mail : horikosi@rs.noda.tus.ac.jp

紫外線や光触媒などによる1,4-ジオキサンの分解では、中間生 成物として1,2-ジホルミルオキシエタン(1,2-diformyloxyethane) が生成し、その後の分解が停滞するためにCO<sub>2</sub>ガスへの無機化 速度が低下することが報告されている<sup>15-17)</sup>(なお、これらの論 文では1,2-ジホルミルオキシエタンをエチレングリコールギ酸 エステル(ethylene glycol diformate:EGDF)と明記しているが 同じ物質である)。この問題を解決するために、二酸化チタンを コーティングした電極を用いて電気的に二酸化チタン表面へ吸 着させる方法や<sup>18)</sup>,表面を改質した二酸化チタンと超音波と組 み合わせた方法などが提案されているが、大幅な改善には繋が っていない<sup>19)</sup>。

われわれは、分解効率が低い水質汚染物質の光触媒による分 解を、マイクロ波照射を行うことにより改善してきた。その分 解効率はマイクロ波と紫外線を同時に照射することで数倍から 数十倍に高まり、その傾向は難分解な物質ほどマイクロ波の照 射効果は顕著であった<sup>20)</sup>。参考にカチオン系色素であるローダミ



Fig. 1 Visual comparison of the color fading (degradation) in RhB solutions (0.05 mM) by using the MW alone, TiO<sub>2</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV/MW, UV alone and TiO<sub>2</sub>/UV/CH methods<sup>22</sup>. (巻頭カラー写真参照) ンB水溶液の分解を図-1に示す。二酸化チタンを含んだローダミン B水溶液に紫外線を照射した分解(TiO<sub>2</sub>/UV:左から三番目)に比 ベ,マイクロ波と紫外線を同時に照射した方法(TiO<sub>2</sub>/UV/MW: 左から四番目)は,著しくローダミンBの分解効率が促進される ことが示された。このとき,マイクロ波の照射にともない水温 が上昇するが,ヒーター加熱と紫外線照射を併用した光触媒分 解(TiO<sub>2</sub>/UV/CH:右端)では,TiO<sub>2</sub>/UV法に比べ分解促進があま り見られず,TiO<sub>2</sub>/UV/MWと温度条件を揃えても,その効果を 得ることができなかった。さらに,水溶液を冷却しながらマイ クロ波の照射を行い,水溶液の熱を取り除くことで,光触媒に 対するマイクロ波効果がよりいっそう向上することから<sup>21)</sup>,マ イクロ波の照射効果は単なる熱的効果ではなく,非熱効果が明 確に存在し,これはヒーター加熱では決して真似ができないこ とがわかった<sup>22)</sup>。

本研究では、マイクロ波光触媒法を用いた1,4-ジオキサンの 迅速分解について検討した。また、その分解メカニズムの解明 からマイクロ波特有の効果を明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験方法

光触媒である二酸化チタン (TiO2) は日本アエロジル株式会社 より提供されたP-25(比表面積:53 m<sup>2</sup>/g, 粒子径:20~30 nm, アナターゼ:83%,ルチル:17%)を使用した。和光純薬製 の1,4-ジオキサン(1,4-dioxane)はイオン交換水により0.1 mM に調整し、このときのpHは5.7であった。マイクロ波照射装置 は日立協和製のマイクロ波発信器およびアイソレーター、パワ ーモニターで構成され(図-2a),実験には40Wのマイクロ波を 連続的に照射した。アプリケーターはサンプルに対するマイク ロ波の電界密度を向上させるため、PM-60J 導波管からPM-60T 導波管へ変換しサイズを薄くした。また、マイクロ波の入射波 に対する,反射波を極力減らすため,ショートプランジャーに より位相を調整した。反応容器の蓋にはファイバー式温度計お よび圧力計, 圧力安全弁を接続し, 照射時間に対する温度およ び圧力のプロファイルを計測した。光触媒の反応に必要な紫外 線(387 nm以下の紫外線)は低圧水銀ランプよりライトガイド を通してサンプルの上部から照射した。反応容器はパイレック ス製耐圧シリンダー (150 mL) を用い, その中へ1,4-ジオキサ ン水溶液(30 mL)と二酸化チタン粉末(40 mg)を導入し、導 波管を貫通するように、このシリンダーを設置した(図-2b)。 反応条件として分解はバッチで攪拌を行いながら、マイクロ波 および紫外線を同時照射した。比較実験として、紫外線単独あ るいはマイクロ波単独の照射実験も行った。さらに、ヒーター 加熱と紫外線照射を併用した実験も行った。このときの、温度 や圧力はマイクロ波/紫外線法と同じ条件で実験を進めた。

本実験で使用した各分解の方法を以下にまとめておく。

- (i) TiO<sub>2</sub>分散水溶液へマイクロ波と紫外線を同時照射する方法 (TiO<sub>2</sub>/UV/MW)
- (ii) TiO<sub>2</sub>分散水溶液へ紫外線のみを照射する方法(TiO<sub>2</sub>/UV)
- (iii) マイクロ波のみを水溶液へ照射する方法 (MW)
- (iv) TiO<sub>2</sub>分散水溶液へ紫外線を照射しながら、ヒーター加熱を 併用する方法(TiO<sub>2</sub>/UV/CH)
  - マイクロ波および紫外線の照射時間に対するサンプルは、全





Fig. 2 Experimental equipment designed for single-mode operation having both UV- and MW-irradiation systems. Picture (a) and illustration of equipment (b). (巻頭カラー写真参照)

有機炭素計(TOC:島津製作所製TOC-VE)を用いて分解率を 検討した。中間生成物を同定するため、LC-MS(日本電子製 ESI-MSおよびAgilent製HPLC:XDB-Cカラム)およびHPLC (日本分光製HPLC:Shodex KC-811カラムを用いたBTB法) による分析を行った。また、MOPAC 2002を用いた分子軌道シ ミュレーション(AM1)により、1,4-ジオキサンの部分電荷を シミュレーションし、二酸化チタン表面への初期吸着モデルを 予測した。

#### 3. 結果と考察

#### 3.1 各分解法による1,4-ジオキサンの分解効率の比較

各分解方法を用いた1,4-ジオキサンの分解にともなうTOCの 減少率を図-3に示す。TiO<sub>2</sub>/UV/MW法を用いた120 minのマイ クロ波および紫外線照射による分解では、約86%のTOCの減 少が観測された。一方,TiO<sub>2</sub>/UV 法では約13%,TiO<sub>2</sub>/UV/CH 法では約21%の減少率が示された。マイクロ波単独照射による 分解法(MW)では、分解が進まなかった。マイクロ波を光触 媒反応に併用することで、通常の光触媒反応に比べ約6.6倍の 分解が促進された。また、TiO<sub>2</sub>/UV/MW法とTiO<sub>2</sub>/UV/CH法の 比較より、分解にともなう水溶液の温度条件を一致させたにも かかわらず、TiO<sub>2</sub>/UV/MW法は約4倍の促進が示され、1,4-ジオ キサンの分解においてもマイクロ波特有の効果が示された。光 触媒分解におけるマイクロ波特有の効果は、"汚染物質と光触 媒表面の特殊な吸着"<sup>22,24)</sup>や "酸化活性種である**·OH**ラジカル の発生量の増加"<sup>23)</sup>などであることをすでに報告しているが、



Irradiation time / min

Fig. 3 Decrease of total organic carbon (TOC) value for the degradation of 1,4-dioxane.

それらは汚染物質によって異なり,1,4-ジオキサンの分解にお ける具体的因子を断定することは難しい。そこで,1,4-ジオキ サンの分解におけるマイクロ波効果を検討するためその分解メ カニズムを考察することにした。

## 3.2 分解メカニズム

光触媒である二酸化チタンを用いた水中における有機物の分 解は、二酸化チタン粒子表面への初期吸着による分解と、その 後の複雑な分解に分ける必要がある。1,4-ジオキサン水溶液へ 二酸化チタン粒子を入れると、1,4-ジオキサン分子は二酸化チ タン粒子表面へ吸着する。その後、そのバンドギャップ以上の 紫外光 (387 nm以下)が照射されると電荷分離が生じ (式(1))、 ホールではH<sub>2</sub>Oや触媒表面のOH基から光酸化により·OHラジ カルが (式(2))、正孔では酸素から·OOHラジカル (式(3)~ (4))が生成し、実際にはこれらが汚染物質の分解を行う酸化 活性種となる (式(5))。また、TiO<sub>2</sub>のホールにより吸着した 1,4-ジオキサンの直接酸化も進行すると考えられる (式(6))。 このとき、酸化活性種である·OHや·OOHラジカルのライフタ イムは非常に短いため、ほとんどの分解はTiO<sub>2</sub>表面で進行する ものと考えられる。

$\text{TiO}_2 + h v(\lambda < 387.4 \text{ nm}) \rightarrow \text{TiO}_2(e_{CB}^- + h_{VB}^+)^{}$	(1)
$h_{VB}^+ + OH^-(H_2O) \rightarrow OH + H^+$	(2)
$e_{CB}^- + O_2 \rightarrow O_2^{-\bullet}$	(3)
$O_2^{-\bullet} + H^+ \rightarrow^{\bullet}OOH$	(4)
•OH(or •OOH) + 1, 4 - dioxane $\rightarrow \rightarrow$ CO <sub>2</sub> gas <sup></sup>	(5)
· · · · ·	(c)

h<sub>v<sub>B</sub></sub>+1,4-dioxane → Cation radical →→ CO<sub>2</sub> gas ……(6) われわれは光触媒表面への吸着モデルは分子軌道シミュレー ションにより予測できることを報告している<sup>25)</sup>。表-1に分子軌 道シミュレーションを用いた1,4-ジオキサンの部分電荷を示す。 本実験で使用した二酸化チタン粒子の等電点はpHが6.3付近で あるため、1,4-ジオキサン水溶液 (pH=5.7) 中での二酸化チタ ン粒子表面はプラスに電荷している。シミュレーション結果よ り、1,4-ジオキサンの二つの酸素原子 (-0.345) が分子内で最 もマイナスに帯電しており、二酸化チタン粒子表面に優先的に 吸着することが予想される。

各照射時間に対するサンプルのLC-MSによる分析を行い、そ

Table 1Calculated point charges for all atoms in 1,4-<br/>dioxane using MOPAC 2002 system.



Atom	Partial charge
C1	-0.0646
C2	-0.0648
C3	-0.0649
C4	-0.0653
05	-0.3458
06	-0.3450
H7	0.1362
H8	0.1012
H9	0.1008
H10	0.1366
H11	0.1368
H12	0.1010
H13	0.1368
H14	0.1009



Fig. 4 Initial degradation process of 1,4-dioxane on the  $TiO_2$  surface.

れらの帰属から中間生成物を推定した。また,HPLC (BTB法) を用いてギ酸や酢酸の定量分析を行った。図-4に,二酸化チタ ン表面への1,4-ジオキサン吸着および初期分解メカニズムを示 す。マイナスに傾いている1,4-ジオキサンの二つの酸素がプラ スに帯電した二酸化チタン粒子表面へ優先的に吸着する。その 後,光照射とともに1,4-ジオキサンはパーオキシド化またはヒ ドロキシル化が進行し,2,3-ペルオキソ-1,4-ジオキサン (2,3peroxo-1,4-dioxane)を経て,1,2-ジホルミルオキシエタンが発 研究論文



Fig. 5 Mineralization mechanism of 1,4-dioxane.



Fig. 6 Degradation of 1,2-diformyloxyethane (a) and ethylene glycol (b) by using the MW, TiO<sub>2</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV/MW and TiO<sub>2</sub>/UV/CH methods.

生する。この初期分解メカニズムはTiO<sub>2</sub>/UV/MW法,TiO<sub>2</sub>/UV 法,TiO<sub>2</sub>/UV/CH法のすべてから確認され,分解法の違いによ る中間生成物の種類は異ならないことが示唆された。TiO<sub>2</sub>表面 電荷や親水度がマイクロ波を照射することで変化することを報 告しているが<sup>22,24</sup>,1,4-ジオキサンの初期分解では,マイクロ 波効果による特殊吸着特性が反映されないと考えられる。

図-5に1,2-ジホルミルオキシエタン発生後の分解メカニズム を示す。1,2-ジホルミルオキシエタンはホルミルオキシエタン を経由してエチレングリコール (ethylene glycol) に分解され る。その後,アルデヒドや有機カルボン酸を経由して CO<sub>2</sub> ガス に無機化される。このプロセスにおいても,各実験方法による 中間生成物の種類に差は観測されなかった。しかし,30 min以 降のサンプルにおいて,TiO<sub>2</sub>/UV 法やTiO<sub>2</sub>/UV/CH 法では1,2-ジ ホルミルオキシエタンやエチレングリコールが観測されたが, TiO<sub>2</sub>/UV/MW 法ではこれらの中間生成物の存在は微量であっ た。したがって,TiO<sub>2</sub>/UV/MW 法では1,2-ジホルミルオキシエ タンやエチレングリコールが生成してもすぐに分解が進むこと が示唆された。このことより,マイクロ波の照射にともなう 1,4-ジオキサンの迅速分解は,分解メカニズムに差異が生じた からではなく,中間生成物の分解速度が促進されたためと考え られる。

#### 3.3 中間生成物の分解

前述したように、マイクロ波照射による光触媒分解促進効果 の特徴として、中間生成物である1,2-ジホルミルオキシエタン やエチレングリコールの迅速分解が考えられたため、これらの 物質の分解を行った。水溶液中における1.2-ジホルミルオキシ エタンおよびエチレングリコール(各0.1 mM)の分解による TOCの減少を図-6に示す。図-3で示した1,4-ジオキサンの分解 と同様に、これらの物質はTiO2/UV/MW法を用いることでその 分解効率が著しく促進されることがわかった。とくに、1,2-ジ ホルミルオキシエタンはMW/TiO2/UV法を用いることで完全に 分解が進んだが、TiO<sub>2</sub>/UV法では約6%、TiO<sub>2</sub>/UV/CH法では約 25%の分解率であった。つまり、光触媒分解法で問題となって いる1.2-ジホルミルオキシエタンの分解がマイクロ波により改 善することが明確になった。また、エチレングリコールについ てもマイクロ波の効果が示され、1.4-ジオキサンの分解による CO<sub>2</sub>ガスまでの無機化プロセスが、マイクロ波の照射により促 進されることがわかった。これはヒーター加熱では得ることは できず、マイクロ波特有の効果と考えられる。マイクロ波の吸 収効率を考えた場合、たとえば水の誘電損失係数(約9.3)に 比べ、エチレングリコールの誘電損失係数(約14.7)は大きい ことがわかっている<sup>26)</sup>。そのため、水とエチレングリコール混 合系では、水よりエチレングリコール分子のほうが優先的にマ イクロ波の吸収が進行する。このことから、二酸化チタン粒子 表面で発生した1,2-ジホルミルオキシエタンやエチレングリコ ールは触媒表面へのマイクロ波吸収を高め、それによりマイク 口波効果が進行したものと考えられる。

## 4. 結 論

マイクロ波照射を光触媒分解法へ組み入れることで,難分解 性物質である1,4-ジオキサンの分解効率を促進させることに成 功した。その詳細な分解メカニズムの解明から,1,4-ジオキサ ンの分解におけるマイクロ波照射効果は,難分解とされる中間 生成物を迅速に分解できる点にあり,ほかの高度酸化法と比べ ても優位な手法であると考えられた。また,この効果はヒータ ー加熱からは,決して得ることができない,マイクロ波特有の 効果であることが示された。本研究で検討したマイクロ波光触 媒分解法は,1,4-ジオキサンの分解に止まらず,これ以外の水 に混和する難分解性汚染物質の分解にも適用できると考えら れ,新しい高度酸化プロセスとしての可能性を見いだしたと確 信している。

#### 文 献

- 新エネルギー・産業技術総合開発機構:"化学物質の初期 リスク評価書",1[13],(2005).
- S. L. Kelly, E. W. Aitchison, M. Deshapande, J. L. Schnoor, P. J. J. Alvarez : *Water Res.*, 35, 3791 (2001).
- M. Sittig (Ed.): "Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Calcinogens", Noyes Publishers, Park Ridge, NJ, (1991).
- 4) G. W. Ware (Ed.): "Reviews of Environmental Contamination

and Technology", Vol.106, Springer, New York, pp.113-121 (1988).

- 5) J. D. Zeff, J. T. Barich : "Symposium on Advanced Oxidation Processes and Treatment of Water and Air," Ontario, Canada (1990).
- 6) J. T. Barich, J. D. Zeff: "83rd Annual Meeting and Exhibition, Air and Water Management Association", Pittsburg, PA, Vol.2 (1990).
- 7) M. Stefanand, J. Bolton : *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1588-1595 (1998).
- 8) M. A. Beckett, I. Hua : *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3944-3953 (2000).
- 9) H. M. Coleman, V. Vimonses, G. Leslie, R. Amal : J. Hazardous Mater., 146, 496 (2007).
- 10) R. R. Hill, G. E. Jeffs, D. R. Roberts : J. Photochem. *Photobiol. A* : Chem., **108**, 55 (1997).
- 11) M. Mehrvar, W. A. Anderson, M. Moo-Young : Inter. J. Photoenergy, 2, 67 (2000).
- 12) M. Mehrvar, W. A. Anderson, M. Moo-Young : Inter. J. Photoenergy, 4, 141 (2002).
- S. Yamazaki, N. Yamabe, S. Nagano, A. Fukuda : J. Photochem. Photobiol. A : Chem., 185, 150 (2007).
- 14) M. A. Beckett, I. Hua : *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3944 (2000).
- 15) T. Maurer, H. Hass, I. Barnes, K. H. Becker : J. Phys. Chem. A, 103, 5032 (1999).

- H. Geiger, T. Maurer, K. H. Becker : Chem. Phys. Lett., 314, 465 (1999).
- 17) V. Marino, P. Calza, C. Minero, E. Pelizetti, M. Vincenti : *Chemosphere*, **35**, 2675 (1997).
- S. Yanagida, A. Nakajima, Y. Kameshima, K. Okada : Catal. Commun., 7, 1042 (2006).
- 19) A. Nakajima, M. Tanaka, Y. Kameshima, K. Okada : J. Photochem. Photobiol. A : Chem., 167, 75 (2004).
- (a) S. Horikoshi, H. Hidaka, N. Serpone: *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1357 (2002); (b) 堀越 智, 日高久夫: J. *Jpn. Soc. Color Mater*, 75, 180 (2002).
- 21) S. Horikoshi, M. Kajitani, N. Serpone : J. Photochem. Photobiol. A : Chem., 188, 1 (2007).
- 22) S. Horikoshi, M. Kajitani, H. Hidaka, N. Serpone : J. Photochem. Photobiol. A : Chem., 196, 159 (2008).
- 23) S. Horikoshi, H. Hidaka, N. Serpone : Chem. Phys. Lett., 376, 475 (2003).
- (a) S. Horikoshi, A. Saitou, H. Hidaka, N. Serpone : *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 5813 (2003) ; (b) S. Horikoshi, F. Hojo, H. Hidaka, N. Serpone : *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 2198 (2004).
- (a) S. Horikoshi, H. Hidaka : J. Photochem. Photobiol.
  A: Chem., 141, 201 (2001); (b) S. Horikoshi, N. Watanabe,
  M. Mukae, H. Hidaka, N. Serpone : New J. Chem., 25, 999 (2001).
- 26) S. Horikoshi, S. Iida, M. Kajitani, S. Sato, N. Serpone : Org. Process Res. Develop., **12**, 257 (2008).

## Investigation of the Promoted Degradation Mechanism of 1,4-Doxane by Using Novel Microwave-assisted Photocatalytic Method

Satoshi Horikoshi \*, \* \*, †, Masatsugu Kajitani \*\*, Nick Serpone \*\*\* and Masahiko Abe \*, \* \* \*\*

\* Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science

2641 Yamazaki, Noda-shi, Chiba-ken 278-8510, Japan

\* \* Faculty of Science and Technology, Sophia University

7-1 Kioi-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8554, Japan

\* \* \* Dipartimento di Chimica Organica, Universita di Pavia

Via Taramelli 10, Pavia 27100, Italia

\* \* \* \* Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science

2641 Yamazaki, Noda-shi,Chiba-ken 278-8510, Japan

† Corresponding Author, E-mail : horikosi@rs.noda.tus.ac.jp

(Received September 16, 2008; Accepted November 19, 2008)

#### Abstract

The photocatalytic degradation of the 1,4-dioxane in aqueous  $TiO_2$  suspensions simultaneously subjected to UV light and microwave radiation was revisited to examine the fate of this water pollutant in the microwave-assisted photocatalytic process by monitoring loss of total organic carbon (TOC) and identification of intermediates using the LC-MSD and molecular orbital computer simulation.

Key-words : Microwave, TiO<sub>2</sub>, 1,4-Dioxane, Photodegradation, Mechanism