

## 光触媒を用いた環境水中の有機物の除去

張野 宏也<sup>\*1</sup>、瀧口あかね<sup>\*2</sup>、高橋 里奈<sup>\*2</sup>、川瀬 美桜<sup>\*3</sup>

The Removal of Organic Matters in Water Sample by Photo Catalyst

HARINO Hiroya<sup>\*1</sup>, TAKIGUCHI Akane<sup>\*2</sup>, TAKAHASHI Rina<sup>\*2</sup>, KAWASE Mio<sup>\*3</sup>

---

\*1 神戸女学院大学 人間科学部 環境・バイオサイエンス学科 教授

\*2 神戸女学院大学 人間科学部 環境・バイオサイエンス学科 卒業生

\*3 神戸女学院大学 人間科学部 環境・バイオサイエンス学科 嘱託教学職員

連絡先：張野宏也 harino@mail.kobe-c.ac.jp

## 要 旨

神戸女学院内にある2ヶ所の水溜まりの水中の有機物量をCOD法により測定した。2010年から2020年にかけて有機物濃度は地点Aで0.8-7.2 mg/L、地点Bで5.5-57 mg/Lで推移した。いずれの水溜まりも夏場に高く、冬場に低くなる傾向がみられた。水中の有機物を除去するために光触媒である二酸化チタンと酸化ジルコニウムを用いて検討した。はじめに、有機物としてグルコースを溶解した模擬環境水を用いて、太陽光と紫外線下で分解性をみると、二酸化チタンが酸化ジルコニウムに比べて分解能力が高いことがわかった。さらに、実環境水としてメダカが飼育されている水を用いて分解性をみると、模擬環境水と同様の傾向がみとめられた。このことから、有機汚濁の高い水を浄化するには、光触媒として二酸化チタンを用いることが有効であることがわかった。

**キーワード：**有機物、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、濃度、浄化

## Abstract

The concentrations of organic matters in the water samples from two puddles at Kobe College were measured using the chemical oxygen demand (COD) method. COD values ranged from 0.8 to 7.2 mg / L and from 5.5 to 57 mg / L in samples from stations A and B, respectively between 2010 and 2021 and were high in the summer and low in the winter both stations. Photo catalysts titanium dioxide and zirconium oxide were used to remove organic matter from the water samples. The removal of organic matter in water samples in which glucose was dissolved as an organic substance, was examined under sunlight or ultraviolet rays. It was found that titanium dioxide had a higher ability to decompose organic matters than zirconium oxide. Furthermore, when we examined the removal of organic matters from the water samples in which medaka were bred, we found trends similar to those seen in water samples in which glucose was dissolved. These results indicate that titanium dioxide is effective for removing organic matters from water samples.

**Keywords:** Organic matter, Titanium dioxide, Zirconium oxide, Concentration, Water treatment

## 1 はじめに

近年、下水道の完備率が高くなることにより、公共用水域では環境基準を満たす水域が多くなった。しかし、有機物に関しては河川域では92.0%と達成率は良いが、海域では77.3%、さらに湖沼域では55.1%と低い<sup>1)</sup>。さらに、公園などに存在する噴水用の小規模な池や水溜まりは有機物の濃度が高く、夏場には、細菌類、アオコなどの藻類の繁殖、さらに悪臭の発生が生じ、管理者は水質を改善するために、消毒薬の投入や底ざらいなど多くの労力を費やしている。また、ビオトープ用の水溜まりは小中学校などには必ずあると言っても過言ではなく、主に理科の授業や環境教育などに使用されているが、それを清潔に維持していくには保護者の負担が大きいことは言うまでもない。

有機物の濃度が高い水溜まりの浄化に関しては、微生物、炭、植物などによるバイオレメディエーションを用いた研究が多く報告されている<sup>2-5)</sup>。しかし、微生物、植物を用いた場合は、細菌数や植物を維持することに注意を要し、浄化に寄与する細菌や植物が増えすぎると有機物の増加に繋がる。また、炭を用いた場合は、有機物の吸着容量を超えてしまうと除去することはできず、有機物を餌とする細菌類の棲みかになる。さらに使用した炭は水中の有機物を吸着するのみで分解することはできないため、再利用するためには再生方法を検討する必要がある。

そこで注目した浄化材が光触媒である。光触媒は、太陽光や紫外光などの光エネルギーを与えることで、有害物質を分解・無害化することができる環境浄化技術である。つまり、この浄化材は、光さえあれば浄化効果を示すというように、維持管理に関しては非常に容易である。光触媒による水に溶解している汚染物質の除去のメカニズムを図1に示す。光触媒は光エネルギーを吸収すると、励起状態になる。その際、正孔ができる価電子帯と電子を放出する伝導帯に分かれる。伝導帯では、電子を放出することにより、光触媒表面に存在する酸素分子に電子

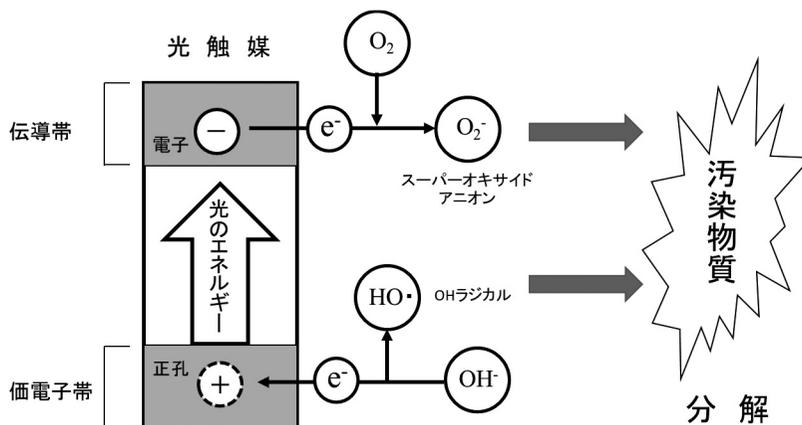


図1 光触媒を用いた汚染物質の分解のメカニズム

を与えて活性酸素の一種であるスーパーオキシドアニオンを生成する。また、価電子帯では正孔が生じ、 $\text{OH}^-$  から電子を引き抜き  $\text{OH}$  ラジカルを生じる。その結果、光触媒表面では  $\text{OH}$  ラジカルやスーパーオキシドアニオンなどの反応性の高い活性酸素を生成する。これらの活性酸素は有機物を構成する分子結合に比べてエネルギーが高いため、水中に存在する汚染物質を分解し、炭酸ガスや水などの物質に変える。この光触媒を利用して大気中のアルデヒド類<sup>6)</sup>、水中のトリハロメタン<sup>7)</sup>や有機物<sup>8)</sup>を除去したなどの基礎的研究から大気や水浄化装置への実用化<sup>9)</sup>まで数多くの報告がある。

本研究では、神戸女学院内にある2ヶ所の水溜まりの過去10年間の水の有機物量の変化を考察する。さらに、水中の有機物を除去するために、代表的な光触媒として使用されている二酸化チタンと酸化ジルコニウムを用いて、水中に含まれる有機物の除去を試みる。さらに分解性を高めるため助触媒の効果についても検討する。

## 2 実験

### 2-1 調査地点

本学の中庭に位置する地点Aと神戸女学院中高等部東に位置する地点Bで採水を行った(図2)。地点Aの中央には噴水が設置され水が循環する構造になっており、維持用水は水道水である。水溜まり内には若干の水草やメダカが生育している。地点Bは水面が見えない程に多くの植物が繁茂しており、水中にはメダカ、アメンボなどの水生動物が多く存在する。この2地点において2010-2020年にかけて年4回採水し、COD法により水中の有機物の濃度を測

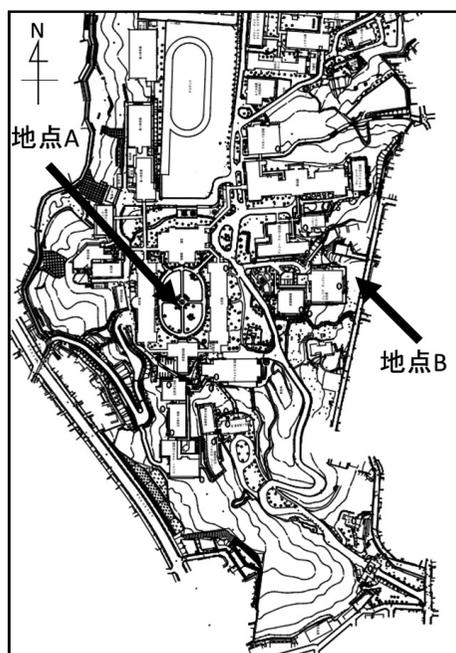


図2 有機物量の調査地点

神戸女学院施設課より提供

定した。

## 2-2 浄化試験

### 2-2-1 光触媒による浄化の検討

グルコース 0.3 g を正確にビーカーに測りとり蒸留水 6 L を加えてグルコース濃度が 0.05 g/L の模擬環境水を調製した。この模擬環境水をメスシリンダーで 150 mL 測りとり、各々の 200 mL 容三角フラスコに加えた。これらの三角フラスコに二酸化チタン 0.6 g、または酸化ジルコニウム 0.6 g を加え、太陽光または紫外光下に静置した。また、光触媒を加えていない模擬環境水も準備しこれをコントロールとした。

次に助触媒の検討を行った。模擬環境水 150 mL に対し、二酸化チタンまたは酸化ジルコニウム 0.6 g を加えた溶液を調製した。それらに、助触媒としてテトラクロロ金 (Ⅲ) 酸ナトリウム二水合物 (金として 0.025 g) 0.05 g または白金 0.05 g を各々の模擬環境水に加え、太陽光または紫外光下に静置し除去効果を比較した。

次に、模擬環境水の代わりに本学理学館の屋上に設置されているメダカが飼育されている水槽の水を用いて同様の操作を行った。

### 2-2-2 過マンガン酸カリウム消費量 (COD) の測定

模擬環境水を吸引ろ過後、ろ液をホールピペットで 10 mL を正確に計りとり、コンカルビーカーに入れた。これに蒸留水を 90 mL 加え、100 mL に定容した。それに硫酸 (1 + 2) 5 mL、0.1 mol/L 硝酸銀 1 mL を添加し、軽く振った。1/40 N 過マンガン酸カリウム溶液 10 mL を添加後ホットプレートで 30 分間煮沸した。1/40 N シュウ酸ナトリウム溶液 10 mL を加え攪拌後、1/40 N 過マンガン酸カリウム溶液で滴定した。滴定量を式(1)に代入し、過マンガン酸カリウム消費量 (mg/L) を求めた。

$$\begin{aligned} & \text{過マンガン酸カリウム消費量 (KMnO}_4\text{mg/L)} \\ & = (A - B) \times (1000/100) \times 0.2 \times 10 \quad (1) \end{aligned}$$

A は模擬環境水に対する滴定量、B は蒸留水を試験水として用いた場合の滴定量を示す。

## 3 結果と考察

### 3-1 女学院内の池に含まれる有機物の経年変

神戸女学院内に位置する噴水が設置されている地点 A と、常時水が溜まっている地点 B で 2010 年 4 月から 2020 年 1 月にかけて COD の濃度を測定した。地点 A では 0.8-7.2 mg/L、地点 B では 5.5-57 mg/L で推移した (図 3)。公共用水域である湖沼において環境省は毎年有機物濃度を測定している。その結果をみるとおよそ 3 mg/L で推移していると報告している<sup>10)</sup>。この結果と比較すると、水溜まりの水質はかなり悪化していると考えられる。また、地点 B に比べ地点 A で COD 濃度が低かったのは、地点 A の方が、生物量が少ないため排泄物などが少ないこと、噴水により水が動くことにより酸素が豊富になることで微生物の活性が高

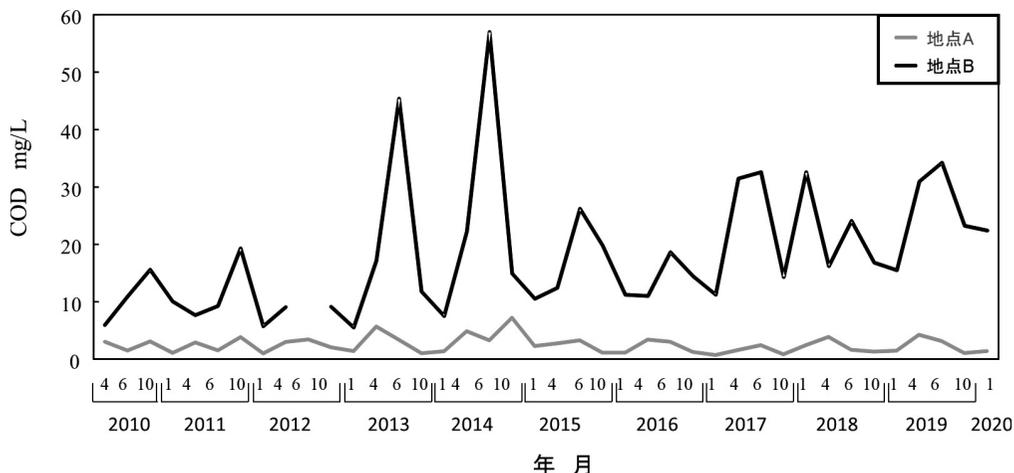


図3 2010年から2020年までのCOD濃度の変化

くなり、有機物をより多く分解したと考えられる。また、COD濃度の季節変動をみると、いずれの水溜まりも夏場に高い傾向がみとめられ、特に地点Bでは顕著であった。夏場に高い傾向がみられたのは、微生物による有機物の分解速度に比べそこに存在する動植物の生育速度が速くなることによる落ち葉や排泄物などの増加が勝ったためであり、特に地点Bでは地点Aに比べその傾向が顕著であったと考えられる。

### 3-2 模擬環境水中の有機物の除去

以上述べたように身近に存在している水溜まりの水質は、かなり悪いことがわかったため、光触媒を用いて浄化するための基礎的研究を行った。光触媒として二酸化チタンと酸化ジルコニウムを用いて、模擬環境水の有機物の分解性をみた。これらの化学物質を水浄化材として用いた理由は、水溶解度が低く下水処理場で処理され環境中に流出しない性質を有し、もし、垂れ流しなどにより水環境中に溶出しても、水生生物に与える影響はほとんどなく、人間に対する影響も低いからである<sup>11,12)</sup>。

光触媒を加えた模擬環境水を太陽光下、1、5、7、14日後にCOD濃度を測定し、濃度の変化をみた(図4)。CODの初期濃度を40mg/Lに調製した時、二酸化チタン存在下では

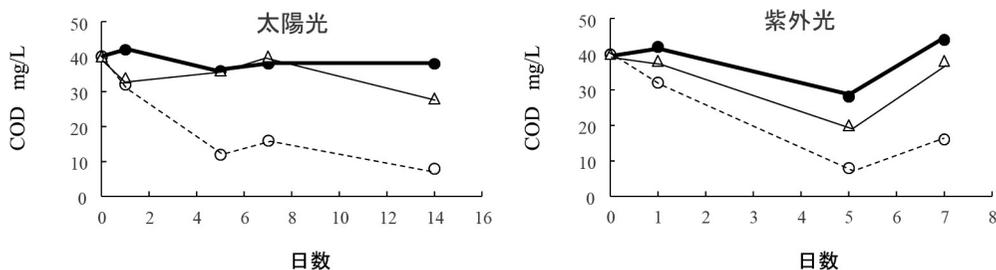


図4 光触媒を加えた場合のCOD濃度の変化

試水：模擬環境水、●コントロール、○TiO<sub>2</sub>、△ZrO<sub>2</sub>

1日後は32 mg/L、5日後は12 mg/L、14日後では8 mg/Lとなった。酸化ジルコニウムを加えた場合は、1日後は若干減少し34 mg/Lになったが、その後顕著な濃度の変化はみとめられず、14日後でも28 mg/Lであった。一方、コントロールは14日間放置後も36 mg/Lとほとんど変化がみとめられなかった。つまり、太陽光下では二酸化チタンのほうが酸化ジルコニウムに比べてグルコースを早く分解したことがわかる。二酸化チタンは波長が400 nm以下の紫外光しか光触媒作用を示さないことが報告されている<sup>13)</sup>。しかし、太陽光下でも有機物を分解したのは、太陽光には約4%紫外光が含まれていると報告されている<sup>13)</sup>ことから、この光により触媒が活性化したと考えられる。

紫外光下に放置した場合、二酸化チタン存在下の模擬環境水は、1日後は32 mg/L、5日後には8 mg/L、7日後には16 mg/Lになった。二酸化チタンの代わりに酸化ジルコニウムを加えた場合は、1日後38 mg/L、5日後20 mg/L、7日後38 mg/Lとなり、コントロールも、1日後42 mg/L、5日後28 mg/L、7日後44 mg/Lと同じ傾向を示した。つまり、紫外光下でも二酸化チタンを加えた時のみ有機物が分解し、酸化ジルコニウムではほとんど分解しなかった。また、5日後いずれの試料も濃度が若干減少しているのは、模擬環境水の設置した位置による紫外光の強度の違いによるのかもしれない。

金、白金などの助触媒を添加することで光触媒の反応性を高め、化学物質の分解性を向上させることはよく知られている<sup>14,15)</sup>。そこで、金が含まれる物質としてテトラクロロ金(Ⅲ)酸ナトリウムと白金を光触媒に共存し、助触媒の効果のみをみた。

太陽光下で二酸化チタンに白金を加えた場合、COD濃度は1日後26 mg/L、5日後には8 mg/Lになった(図5)。一方、二酸化チタンのみの場合、COD濃度が8 mg/Lになったのは14日後であり、白金を加えた場合よりも減少速度が遅かった。二酸化チタンにテトラクロロ金(Ⅲ)酸ナトリウムを加えた場合も濃度の減少はみられたが、二酸化チタンのみと同様8 mg/Lまで減少したのは14日後であった。これらの結果より、二酸化チタンに白金を加える場合は、加えない場合に比べ早く分解することがわかった。

酸化ジルコニウムのみの場合、1日後のCOD濃度は32 mg/Lであり、その後も顕著な濃度の減少はみとめられず、14日後でも28 mg/Lであった(図5)。しかし、助触媒としてテトラクロロ金(Ⅲ)酸ナトリウムを加えた場合、1日後のCOD濃度は24 mg/L、白金を加えた場合18 mg/Lと酸化ジルコニウムのみに比べて減少速度は早く、その後は横ばいで14日後も

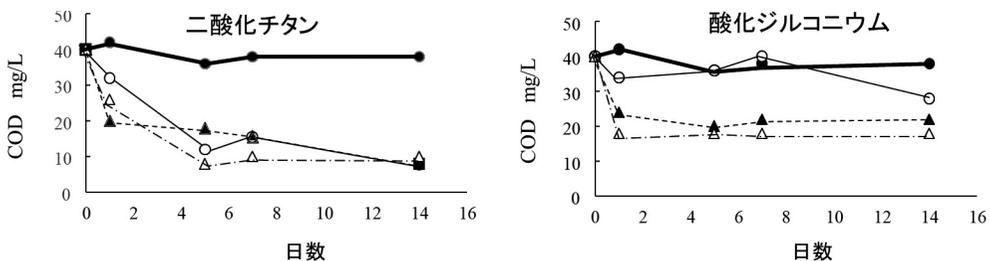


図5 太陽光下、助触媒を加えた場合のCOD濃度の変化  
試水：模擬環境水、●コントロール、○単独、▲Au、△Pt

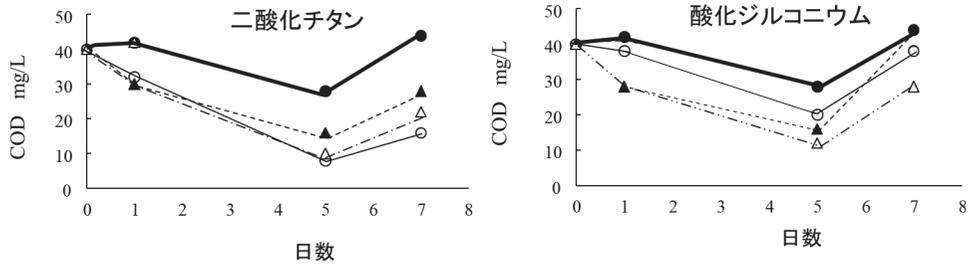


図6 紫外線下、助触媒を加えた場合のCOD濃度の変化

試水：模擬環境水、●コントロール、○単独、▲Au、△Pt

同じ濃度であった。つまり、酸化ジルコニウムは助触媒を加えることで、太陽光下で有機物を分解できるようになった。

次に紫外光下に模擬環境水を放置し、1、5、7日後にCOD濃度を測定し、その間のCOD濃度の変化をみた(図6)。二酸化チタンのみを加えた場合、1日後のCOD濃度は32 mg/Lであったが、5日後は8 mg/Lになった。7日後は少しCOD濃度が増加したが、この要因は不明である。助触媒を加えた場合の5日後のCOD濃度は、テトラクロロ金(Ⅲ)酸ナトリウムを加えた場合が16 mg/L、白金を加えた場合は10 mg/Lとなりその後は横ばいで、助触媒の有無にかかわらず有機物量は5日後初期濃度の20-25%となった。

酸化ジルコニウムのみを加えた場合、1日後のCOD濃度は38 mg/L、5日後では20 mg/Lとなった。テトラクロロ金(Ⅲ)酸ナトリウムや白金を加えた場合、1日後COD濃度はともに28 mg/Lになった。7日後濃度が若干高くなったが、この要因については不明である。これらの結果より、酸化ジルコニウムに助触媒を加えることは効果的であり、加える助触媒はテトラクロロ金(Ⅲ)酸ナトリウムよりも白金のほうが早く減少する傾向がみとめられた。

### 3-3 飼育水中の有機物の除去

メダカを飼育している水を用いて、それに含まれる有機物の除去を検討した。7日後の有機物の除去率を図7に示す。太陽光下では光触媒を加えない場合でも残存率が34%となり、模擬環境水の有機物として使用していたグルコースに比べて、光に容易に分解されやすい物質で

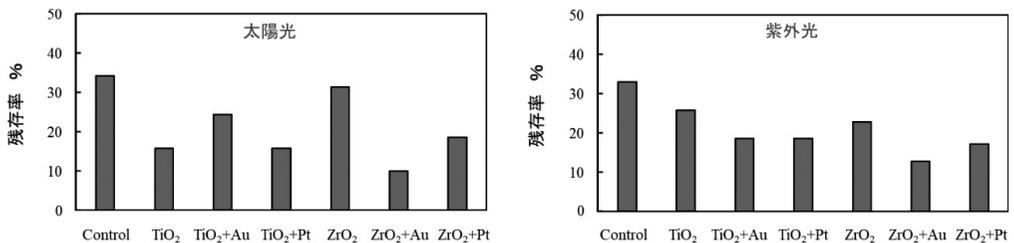


図7 7日後の有機物の残存率

試水：飼育水

あることがわかる。光触媒として二酸化チタンを加えた場合は残存率が16%と、コントロールに比べて低かった。さらに助触媒としてテトラクロロ金(Ⅲ)酸ナトリウムや白金を加えたが、その効果はみとめられなかった。酸化ジルコニウムを光触媒として加えた場合は、残存率が31%とコントロールとほとんど変わらなかったが、助触媒としてテトラクロロ金(Ⅲ)酸ナトリウムを加えた場合は10%、白金を加えた場合は19%となった。

紫外光下では、光触媒を加えない場合、残存率が33%と太陽光下とほとんど変わらなかったが、二酸化チタンのみを加えた場合は26%、さらに助触媒としてテトラクロロ金(Ⅲ)酸ナトリウムや白金を加えた場合19%となった。酸化ジルコニウムを加えた場合は残存率が23%と二酸化チタンとほとんど変わらず、さらにテトラクロロ金(Ⅲ)酸ナトリウムを加えた場合は13%、白金では18%と助触媒の効果がみとめられた。

これらのことから、模擬環境水と同様、二酸化チタンは単独で用いても有機物を除去することができるが、酸化ジルコニウムの場合は助触媒が必要であることがわかった。

## 4 結論

神戸女学院内の水溜まり2地点におけるCOD濃度を約10年間測定した。いずれの水溜まりも横ばい傾向を示したが、季節変動をみると夏場が高かった。また、動植物の多く存在する水溜まりの方が、有機物の濃度が高く、季節変動も顕著であった。次に、有機物濃度の高い水溜まりを改善するために、光触媒を用いて有機物を除去するための基礎的研究を行った。光触媒は生物に優しい二酸化チタンと酸化ジルコニウムを用い、模擬環境水として有機物濃度をグルコースで調製した。二酸化チタンを用いた場合は太陽光および紫外光の照射で、有機物濃度が減少したが、酸化ジルコニウムを用いた場合は、単独では分解せず、テトラクロロ金(Ⅲ)酸ナトリウムや白金の助触媒を加えることで分解した。次にメダカを飼育している水を採取し、分解性試験を行った。この有機物は、光触媒を入れなくても太陽光および紫外光下で1週間放置すると残存率が約35%になったが、二酸化チタンをいれると、20%程度になり、助触媒共存可も同様の値を示した。酸化ジルコニウムは、模擬環境水と同様単独ではコントロールと残存率はほぼ同じで、助触媒共存下で1週間後二酸化チタンと同レベルになった。

本学に存在するような水溜まりは、小中学校や公園などに多く存在し、教育やいこいの場として有効利用されている。しかし、それを維持管理するためにはさまざまな人々の多くの労力を必要とする。これを改善するための基礎的研究として、光触媒の適応を検討した。その結果から、二酸化チタンのような光触媒を用いると、水溜まりの有機物濃度を減少させることが可能であることがわかった。これを実用化するには、スケールアップ、光触媒の固定化や水との接触率など多くの検討課題が残されているが、光触媒を使用することは有望な手段のひとつであると思われる。

## 5 謝辞

本学の水溜まりのCOD濃度は、実習科目「環境基礎実習」において測定されたものである。この実験に携わっていただいた本学の学生さん、またデータをとりまとめていただいた嘱託教

学職員の山尾千晶氏、八束絵美氏、長谷川有紀氏に感謝申し上げます。

## 引用文献

- 1) 田瀬則夫 (2016) 水質環境基準達成率の評価に関する考察と評価法の提案, 日本水文学会誌, **46**, 175-184
- 2) 高浪龍平, 有坂大樹, 尾崎博明, 林新太郎 (2006) 白色腐朽菌の産生酵素による難分解性有機物の分解について, 第17回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 1186-1188
- 3) 張野宏也, 八束絵美 (2012) 炭を用いた水質浄化, 神戸女学院大学論集, **59**(2), 35-46
- 4) 張野宏也, 八束絵美 (2017) 竹炭による排水中の有機物, 界面活性剤および窒素の除去と使用済み竹炭の再利用, 神戸女学院大学論集, **64**(2), 1-12
- 5) 長谷川有紀, 八束絵美, 張野宏也 (2013) ファイトレメディエーションによる水質浄化, 神戸女学院大学論集, **60**(2), 1-12
- 6) 西川治光 (2008) 酸化チタン複合ビーズおよび複合フィルターを用いたアルデヒド類の光触媒分解, 全国公害研会誌, **33**, 21-26
- 7) 谷崎定二, 門上希和夫, 杉嶋伸祿, 鈴木學, 篠原亮太 (1997) 固定型酸化チタンを用いた水中トリハロメタンの光分解, 全国公害研会誌, **22**, 104-117
- 8) 大竹嘉尚, 根岸正美, 岡田三郎 (2003) 光触媒による溶存態 COD の分解除去に関する研究, 全国公害研会誌, **28**, 39-43
- 9) 藤嶋昭, 第一人者が明かす光触媒のすべて, ダイヤモンド社, 2020年8月31日, pp. 133-145
- 10) 環境省 水・大気環境局 令和2年度公共用水域水質測定結果  
<https://www.env.go.jp/water/suiiki/r2/r2-1.pdf> (2022年2月閲覧)
- 11) 環境省 物性に関する基本的事項[8] チタンおよびその化合物  
<https://www.env.go.jp/chemi/report/h22-01/pdf/chpt1/1-2-2-08.pdf> (2022年2月閲覧)
- 12) 厚生労働省 職場の安全サイト 酸化ジルコニウム  
<https://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/1314-23-4.html> (2022年2月閲覧)
- 13) 国立研究開発法人 国立環境研究所 環境展望台 環境技術解説 光触媒  
<https://tenbou.nies.go.jp/science/description/detail.php?id=39> (2022年2月閲覧)
- 14) 橋本和仁, 大谷文章, 工藤昭彦, 光触媒基礎・材料開発・応用, エヌ・ティー・エス, 2005年5月27日, pp. 301-302
- 15) Ma V, Li Z (2018) Hydrogenation; M/TiO<sub>2</sub> (M = Au and Pt) for chemoselective transformation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol under visible and 365 nm UV light, Applied Surface Science, **452**, 279-285

(原稿受理日 2022年3月9日)