

水中に存在する硝酸イオンの分解触媒に関する研究

相田夢音^{*1}, 城ゆめの^{*1}, 大川政志^{*1}

Study on Catalysts for Decomposition of Nitrate Ions in Water

AIDA Yunon^{*}, JO Yumeno^{*}, OOKAWA Masashi^{*}

Abstract: The water quality in Kadoike Pond, near Numazu KOSEN has been studied by the students of department of chemistry and biochemistry, Numazu KOSEN. Using pack tests, we confirmed the presence of nitrates in the pond water. Nitrate ions are water pollutants that can potentially cause cancer, and their removal from drinking water is desirable. Inspired by research from Hokkaido University, we attempted to decompose nitrate ions using Cu-Pd alloy nanoparticle catalysts. We first synthesized the Cu-Pd alloy nanoparticle catalysts and then conducted decomposition experiments using water from Kadoike Pond, which was confirmed to contain nitrate ions. Our results showed that the catalysts could reduce and decompose nitrate ions in the pond water at room temperature. However, we observed variations in catalyst effectiveness depending on the experimenter.

Key Words: decomposition, nitrate ion, Cu-Pd alloy nanoparticle catalyst,

1. 緒言

環境省による令和4年度の水質測定結果[1]によると硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の濃度が環境基準値 (42 mg/L) を超えている井戸が存在する自治体が 442 存在しており、全国的に硝酸(NO_3)イオンによって地下水が汚染されている。地下水の硝酸イオンの汚染源 [2] として、農地への過剰な施肥、家畜排出物の不適切な管理や処理、都市工場排水および汚染土壌の不適切な管理などが考えられている。地下水は飲料水としての用途があり、人が硝酸イオンを体内に取り込むことが予想される。人体内で硝酸イオンは人体内で亜硝酸イオン(NO_2)に還元され発がん物質として知られるニトロソアミン前駆体を生成する可能性が指摘されている。

一方、沼津高専物質工学科の有志により、「門池環境調査隊」として沼津市門池の水質等を調査している。2021年の調査結果[3]では、総量として6 ppm 弱の窒素が検出されており硝酸イオンも分析していることが示されている。

硝酸イオンの処理技術として、イオン交換処理、生物処理、触媒処理がある。イオン交換処理法は、処理速度は速いものの高濃度の二次排水が生成する課題がある。

生物処理法では他の二つの方法に比べ処理速度が遅い。触媒処理法は、硝酸イオンを窒素へ還元分解するため、水素ガスなどの還元剤を使用するための処理施設が必要になり処理できる場所が限定的になる。

触媒処理法の研究として北海道大学大学院環境科学院の奥原研究室から担持 Pd-Cu 微粒子による水中の硝酸イオンの分解が報告されている[4]。

このような背景のもと令和6年度の課題研究のテーマに「沼津市門池に存在する硝酸イオンの触媒による分解の試み」を選び研究を行った。第19回高校生化学グランドコンテストに応募し書類審査を経てポスター発表者として選出された。その内容について報告する。

2. 実験方法

Fig. 1 に示す場所から門池の水を採取した触媒合成のフローチャートおよび Pd-Cu 微粒子触媒生成プロセスのモデル図を Fig. 2 に示した。

担体には SiO_2 (75-150 μm , CARiACT Q30)を用いた。0.1mol/L 塩化パラジウム溶液 6.8 mL と 2.0 mol/L 硝酸銅水溶液 1.8 mL を混合した溶液をピペットで数滴 SiO_2 に滴下しガラス棒で攪拌する操作を繰り返して担持を行った。担持した試料は 1 晩、100°C で加熱し乾燥させた。乾燥試料は 300°C で 4 時間焼成を行なった。

^{*1} 物質工学科

Department of Chemistry & Biochemistry

水素化ホウ素ナトリウム(NaBH_4) 0.072 g を 30 mL の水に溶解した溶液に焼成後の試料 5 g を加え 30 分激しく攪拌をして還元を行い Cu-Pd 合金微粒子担持 SiO_2 を得た。吸引過により固体を取り出し触媒として用いた。触媒は、同様の方法で 3 バッチ合成した。

門池の水に含まれる硝酸イオンの分解反応は硝酸イオンを含む溶液を 30 mL に還元剤としてギ酸を 2 mL と NaBH_4 で還元した直後の試料を加え 30 分激しく攪拌したパックテスト (硝酸) を利用して硝酸イオンの分析を行った。(Fig. 4) 反応はすべて室温で行なった。

Cu-Pd 微粒子触媒による反応を確認するため様々なブランク試験を行なった。

いくつかの触媒試料については状態を調べるために X 線回折測定を行った。

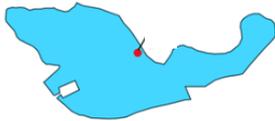


Fig. 1 門池における分析に使用した水の採取場所

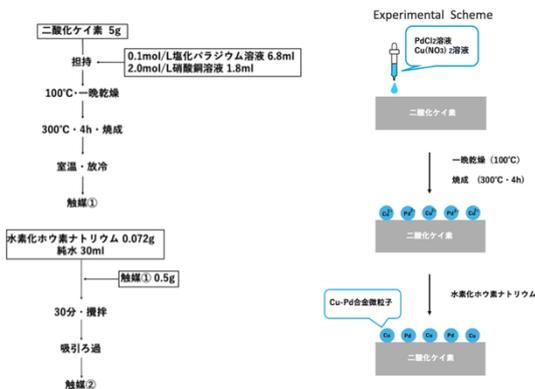


Fig. 2 触媒合成のフローチャートおよび Pd-Cu 合金微粒子触媒生成プロセスのモデル図

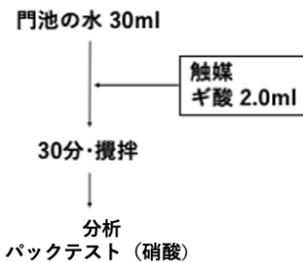


Fig. 3 反応実験のスキーム

3. 結果および考察

パックテストの結果より門池の水中には硝酸イオンが 5 ppm 程度存在していることがわかった。触媒を用いた結果を Fig. 4 に示した。触媒のバッチにより異なる結果となったが 3 バッチ中 2 バッチにおいて明らかに硝酸イオンの減少し、特に触媒 1 では完全に分解していた。

この触媒は Fig. 5 に示すように合金触媒上でギ酸が還元剤として硝酸(NO_3^-)イオンを窒素(N_2)ガスに転換する反応が促進することが知られている[4]。

本研究の結果も触媒を利用した反応であることを確かめるために、硝酸ナトリウムをメスフラスコ中で溶解して調製したより高濃度(45 ppm)の硝酸イオン溶液を使って検討した。異なる実験条件で触媒反応を行なった結果を Fig. 6 に示した。合金微粒子触媒を用いずにギ酸のみ添加した反応を行った。ギ酸と触媒を用いた場合には、高濃度の硝酸イオンでも完全に分解できたが、ギ酸のみでは分解反応はほとんど進行しなかった。以上の結果より触媒における反応であることが示された。



Fig. 4 触媒反応後のパックテストによる門池の水中の硝酸イオン濃度の結果

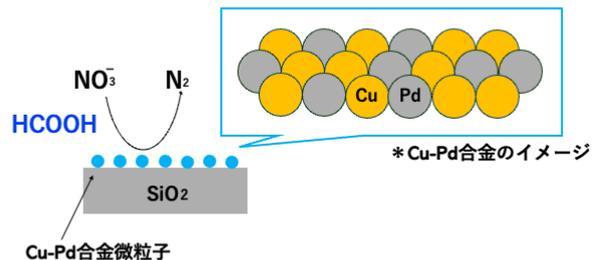


Fig. 5 合金触媒およびギ酸による還元反応のモデル図



Fig. 6 触媒反応後のパックテストによる結果

次に異なるバッチでの触媒機能の違いについて検討した。まず、「触媒反応が反応時のスターラーによる攪拌の速度に依存することがある」との助言から、攪拌速度を変えた実験を触媒1を用いて行なった。本実験では攪拌速度による差は分解反応に影響を与えないことがわかった。触媒の状態が調製した人や条件に依存しているかを、粉末X線回折を利用して検討した。NaBH₄処理前の触媒の結果をFig. 7に示す。S/N比の良いXRDパターンを長時間かけて測定したため、アモルファスシリカのハローより小さな結晶のピークが全ての試料に観測された。触媒1と触媒2,3では結晶の1ピークの本数や形状が異なり、Cu-Pd微粒子の前駆体の結晶構造が違っていることが示された。

続いて、NaBH₄処理がこの反応に与える役割について検討を行なった。これはNaBH₄により形成された合金微粒子の重要性を検討するためである。

NaBH₄処理をしない試料を用いて同様の条件で分解反応を試みたが、反応溶液が黄色く変色した(Fig. 8(a))。さらにこの溶液を大気中で静置すると二日後には黒色の沈殿が形成されていた(Fig. 8(b))。

硝酸イオンの分解の結果を調べるためにこの溶液にもパックテストを行なったが、パックテストの発色液も黄色を示し分解の有無を判定できなかった(Fig. 9(a))。

使用している金属の溶液の色から黄色を呈色する化合物を調べた。PdにNH₃が4つ配位した、ジクロロテトラアンミンパラジウム(II)、[Pd(NH₃)₄]Cl₂溶液が黄色い液体であることがわかった。この化合物が生成した場合NH₃はどのように形成されるかに疑問を持ち以下の仮説を立てた。

まず、触媒上のPd²⁺やCu²⁺がギ酸によって還元され、少量のPd-Cu合金微粒子が生成するその上で硝酸(NO₃)の分解反応が進み、窒素とギ酸から作られる水素が反応してアンモニア(NH₃)が生成する。このNH₃が還元されていない触媒のPd²⁺と反応し化合物を形成する。この仮説を確かめるためにギ酸の有無による反応の違いを検討した。

Fig. 9(b)と(c)にギ酸を添加しない状態で硝酸溶液中で触媒を攪拌させた後の反応溶液の結果を示した。反応後の溶液の色は無色透明であり(Fig. 9(c))、パックテストの結果硝酸イオンの分解は観測されなかった(Fig. 9(b))。

反応後の触媒の状態をXRDによって分析した。定性的な分析しかできていないが、ギ酸の有無により触媒上の結晶が変化した。ギ酸を用いない場合であってもFig. 7のパターンとは異なっており溶液中で触媒状態が変化したことが示された。これらの結果から溶液の着色にはギ酸が必要であり触媒から溶出している金属が関与することが示された。

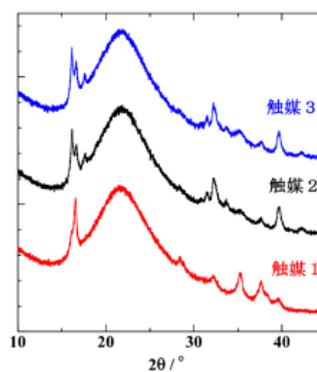


Fig.7 NaBH₄処理前の触媒のXRD分析の結果

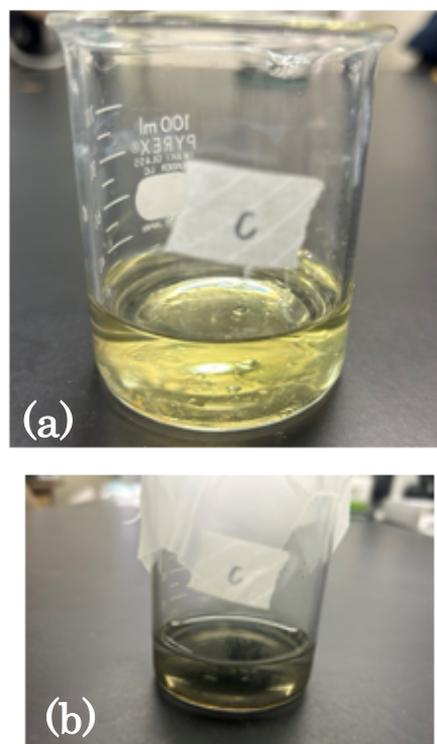


Fig. 8 NaBH₄処理をしない試料を用いた分解反応の後の溶液 (a)反応直後 (b)二日後

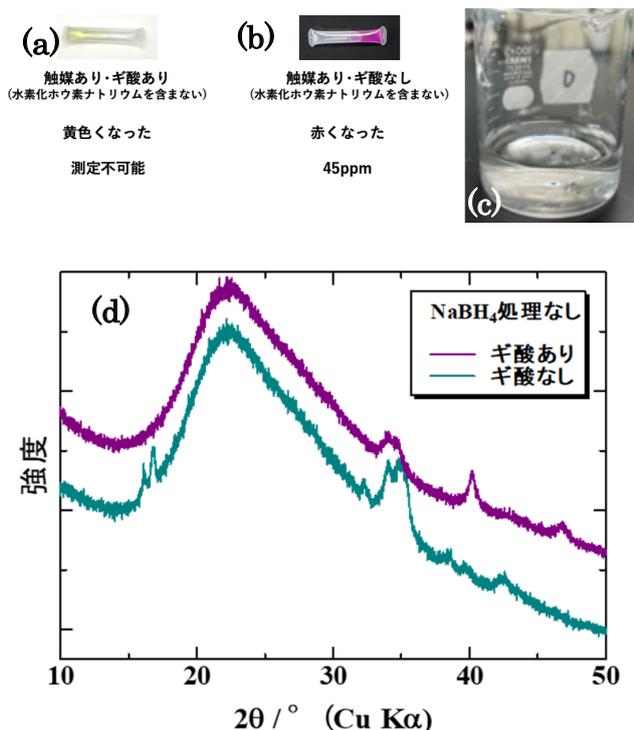


Fig. 9 NaBH_4 未処理触媒を用いた反応後の結果

- (a) 触媒・ギ酸ともに添加した反応後の溶液のパックテスト
- (b) ギ酸が未添加の反応後の溶液のパックテスト
- (c) ギ酸が未添加の反応後の溶液
- (d) 反応後の触媒の XRD パターン

4. おわりに

以上の研究結果をまとめると以下ようになる。

研究で作成した Cu-Pd 合金微粒子触媒を用いて門池の水の中の硝酸イオンを室温で分解できた。この反応がギ酸だけでなく触媒が必要であることを確かめた。触媒調製時に水素化ホウ素ナトリウムで処理しない場合、目的の分解反応と異なる反応が起こり、反応溶液が変色することがわかった。

本研究は、第 19 回高校生化学グランドコンテストへの応募を目的としていたため十分に研究成果が得られていない点が多くある。一方でコンテストでの発表においては新規性を聞かれることも多く、参加者は、通常の研究であれば行わないであろう、 NaBH_4 の未処理状態での反応結果に興味を持たれていた。このような研究をきっかけに低学年から専門的な化学研究に触れることが重要であると思われる。

最後に、本研究を行うにあたり、研究テーマの設定や触媒調製など実験全般に関して助言をいただきました株式会社エヌ・イーケムキャットの皆様に感謝申し上げます。

参考文献

- [1] 環境省, 令和 4 年度公共用水域水質測定結果, <https://www.env.go.jp/content/000212820.pdf>, 2024 年 12 月 1 日参照.
- [2] 環境省 水・大気環境局 土壌環境課 地下水・地盤環境室, 硝酸性窒素等による地下水汚染対策マニュアル, 平成 28 年 5 月, <https://www.env.go.jp/content/900539355.pdf>, 2024 年 12 月 1 日参照.
- [3] 植松由美子, 太田菜々美, 市川仁晴, 町 拓磨, 岩田みなみ, 秋山有紗, 大角寿桜, 帯金茉莉花, 鴨田海怜, 松本祐子, 野毛 悟, 竹口昌之, 芳野恭士, 沼津市北池に関する 2021 年度環境調査～2021 門池環境調査隊!～, 「遺伝学講座・みしま」, 2024.
- [4] Yusuke Yoshinaga, Tomonobu Akita, Ikko Mikami, Toshio Okuhara, *J. Catal.*, 207, (2002), 37-45.