

ベンズアルデヒドの粘土鉱物アロフェンへの吸着特性

錦織広昌¹・高木智広¹・田中伸明¹・藤松 仁²・鈴木栄二²・藤井恒男¹信州大学工学部¹・信州大学繊維学部²

Adsorption properties of benzaldehyde on allophane

Hiromasa Nishikiori¹, Tomohiro Takagi¹, Nobuaki Tanaka¹, Hitoshi Fujimatsu², Eiji Suzuki²,
Tsuneo Fujii¹¹Faculty of Engineering, Shinshu University,²Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University

Keywords: ベンズアルデヒド, 粘土鉱物, アロフェン, 吸着
benzaldehyde, clay minerals, allophane, adsorption

1. はじめに

シックハウス症候群に代表される揮発性有機化合物(VOC)による健康被害への対策は、近年、その関係者が当然取り組むべき課題となってきた。その原因となる化学物質は使わないあるいは出さないのが最善であるが、われわれが豊かな生活を送るための産業においては使わざるを得ないこともある。ただし、できるだけ使用量を抑え、人体および環境に害を及ぼさないように適切な処理をする必要がある。

天然に存在する粘土鉱物の中にはイオン交換性、吸着性、触媒能などの高い活性をもつものがあり、環境浄化に利用できる^{1,2)}。粘土鉱物のアロフェンは直径35-50 Åの中空球状構造をもつ含水アルミノケイ酸塩(1~2SiO₂・Al₂O₃・5~6H₂O)であり、表面には3-5 Åの非常に小さい欠陥が多くある³⁻⁶⁾。中空粒子は内側のケイ酸層、外側のアルミナ層からなり両側とも末端は水酸基または水で覆われている。内部および外部とも両イオン交換性があり、またその大きな比表面積のために高い吸着能をもつ。イオン性および極性の汚染物質を吸着することができる。

われわれはVOCとして代表的なホルムアルデヒドを浄化することを想定し、アルデヒドのアロフェンへの吸着特性について研究した。アルデヒドとしては、吸着特性がUV-VisおよびIRスペクトル測定等の分光

学的手法によって観測しやすいベンズアルデヒドを用いた。アロフェンとベンズアルデヒドとの相互作用について興味深い結果が得られたので報告する。

2. 実験

アロフェンは原土を水簸により精製し、フィルタープレスによる脱水の後、300°Cで乾燥させたものを用いた。⁹⁾

70 mLのバイアル瓶にアロフェンを1.0 g入れ、1.0 × 10⁻⁴ mol L⁻¹のベンズアルデヒド水溶液またはシクロヘキサン溶液を30 mL加え静置した。1日毎に上澄み液を遠心分離することによりアロフェンを取り除き、UV-Vis吸収スペクトルを測定した。吸光度の減少量よりベンズアルデヒドのアロフェンへの吸着量を求めた。比較のために安息香酸についてもベンズアルデヒドと同様の実験を行った。

培養試験管にアロフェンを0.10 gおよびベンズアルデヒドを4.0 mL入れ1日間静置した。アロフェンを分離し100°Cで1日間乾燥させた後、KBr錠剤法によりIRスペクトルを測定し、吸着したベンズアルデヒドの構造を調べた。比較のために、ベンズアルデヒドのアルミナおよびシリカへの吸着についてもアロフェンと同様に実験を行った。また、安息香酸のアロフェンへの吸着をみるための実験では、培養試験管にアロフェ

ンを0.10 gおよび0.10 mol L⁻¹の安息香酸トルエン溶液を4.0 mL入れ静置した。

3. 結果と考察

図1はベンズアルデヒド水溶液にアロフェンを添加した試料の液相のUV-Vis吸収スペクトルの時間変化である。ベンズアルデヒドの吸収スペクトルは250 nmにピーク、280–290 nm付近に肩を示す特徴的な形状であるが、時間経過とともに吸光度は徐々に減少した。挿入図は250 nmの吸光度を時間に対してプロットしたものである。試料調製から3日付近までは吸光度にほとんど変化がないが、その後徐々に減少することがわかった。吸着平衡に達するまでの時間は数10日と非常に長い。試料調製から20日後には、加えたベンズアルデヒドのうち96.4%がアロフェンに吸着した。親水性の高いアロフェンにはまず水分子が優先的に吸着するため、ベンズアルデヒドが吸着するには誘導期があることが考えられる。

図2はベンズアルデヒドのシクロヘキサン溶液にアロフェンを添加し、水溶液と同様に測定したUV-Vis吸収スペクトルの時間変化である。シクロヘキサン中のベンズアルデヒドは242および279 nmに吸収ピークを示す。この場合はシクロヘキサンのアロフェンへの吸着はほとんど無視できるため、ベンズアルデヒドの吸着は初期段階からおこり、吸光度は急激に減少したと考えられる。試料調製から12日後には、加えたベンズアルデヒドのうち90.7%がアロフェンに吸着した。

ベンズアルデヒドのアロフェンへの吸着を確かめ、さらに吸着構造を検討するため、吸着後のアロフェン

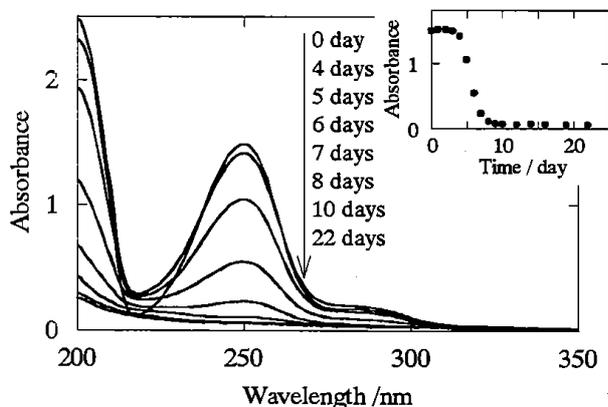


図1 アロフェンを添加したベンズアルデヒド水溶液のUV-Vis吸収スペクトルおよび250 nmの吸光度の時間変化(挿入図)

のIR測定を行った。図3にその吸着前後に測定したIRスペクトルを、液膜法で測定したベンズアルデヒドのIRスペクトルと比較して示す。スペクトルはアロフェンの吸収ピークである986 cm⁻¹の強度を基準にして規格化した。吸着後のスペクトルは吸着前にはなかったピークが1605, 1566, 1497および1437 cm⁻¹にみられた。1605および1497 cm⁻¹はベンゼン環の骨格振動、1566および1437 cm⁻¹はCOO⁻の反対称および対称伸縮振動に帰属される。ベンズアルデヒドに特徴的な1703 cm⁻¹のC=O伸縮振動および1204 cm⁻¹のC-H変角振動はほとんどみられなかった。この結果より、ベンズアルデヒドは安息香酸アニオンの形でアロフェンに吸着していると考えられる。ただし1690–1680 cm⁻¹辺りに肩がみられるが、これは僅かに残るベンズアルデヒドのC=Oがアロフェンと相互作用している結果

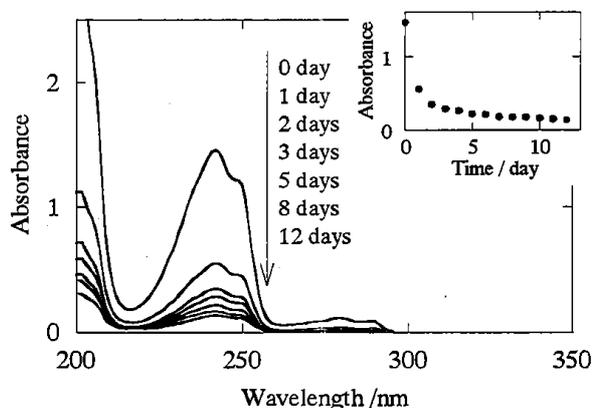


図2 アロフェンを添加したベンズアルデヒドシクロヘキサン溶液のUV-Vis吸収スペクトルおよび242 nmの吸光度の時間変化(挿入図)

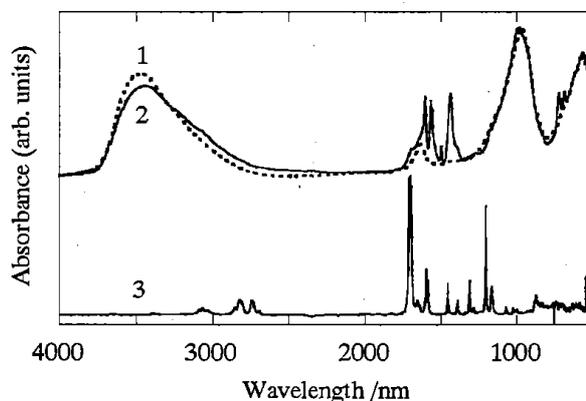


図3 ベンズアルデヒドの吸着前(1)と吸着後(2)におけるアロフェンおよびベンズアルデヒド(3)のIRスペクトル

を示している。

ベンズアルデヒドのアロフェン表面上における吸着構造が安息香酸アニオンであることを確かめるために、安息香酸についてもアロフェンへの吸着を試み、IR スペクトルを測定した。図4においてベンズアルデヒドと安息香酸を吸着させたアロフェンのIR スペクトルを比較する。安息香酸でも 1605 および 1497 cm^{-1} にベンゼン環の骨格振動、 1566 および 1437 cm^{-1} に COO^- の反対称および対称伸縮振動に帰属されるピークがみられ、アニオンの形で吸着していることが確かめられた¹⁰⁾。ベンズアルデヒドと安息香酸を吸着したアロフェンのIR スペクトルのピーク波長は非常によく一致した。

アロフェンは中空球状粒子であり、その内面はシリカ、外面はアルミナの層を形成している。ベンズアルデヒドがこれらのどちらの面により吸着するかを検証するために、ベンズアルデヒドをアロフェンと同様に

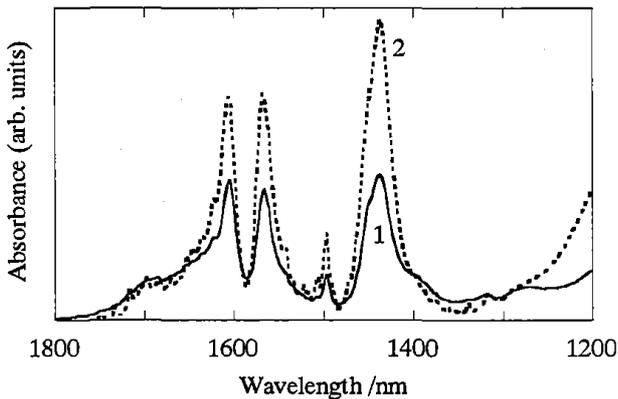


図4 ベンズアルデヒド(1)および安息香酸(2)を吸着したアロフェンのIR スペクトル

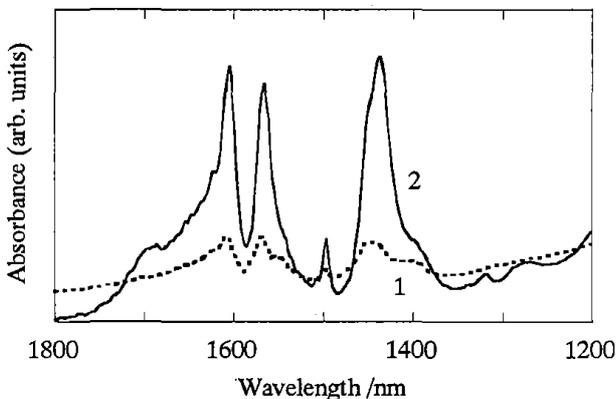


図5 ベンズアルデヒドを吸着したアルミナ(1)およびアロフェン(2)のIR スペクトル

シリカおよびアルミナにも接触させ、IR スペクトルを測定した。その結果、シリカでは吸着物に関するピークはほとんど得られなかったが、アルミナではアロフェンの場合に近い波数位置にピークを確認した。ベンズアルデヒドを吸着したアルミナのIR スペクトルをアロフェンの場合と比較して図5に示す。スペクトルはアロフェンおよびアルミナの吸収ピーク強度を基準にして規格化した。アルミナに吸着したベンズアルデヒドのピーク強度はアロフェンの場合より弱いが 1609 および 1499 cm^{-1} にベンゼン環の骨格振動、 1568 および 1442 cm^{-1} に COO^- の反対称および対称伸縮振動に帰属されるピークがみられた。IR スペクトルより、ベンズアルデヒドはアルミナにも安息香酸の形で吸着することがわかった。しかし、吸着量が少ないことから予想できるように、IR スペクトルのピーク位置はアロフェンの場合よりも高波数側に表れ、相互作用が小さいことが窺える。

アロフェンの中空球状粒子表面には欠陥(穴)が多くあるといわれるが、その直径は $3\text{--}5\text{ \AA}$ 程度でありベンゼン程の大きさの分子は通過することはできない。よって、アロフェンの内表面にベンズアルデヒドが吸着することはないと予想できるが、吸着能としてもアルミナからなる外表面のほうが高いと考えられる。さらにアルミナ単独よりもシリカ-アルミナの複合体のほうがより活性が高く吸着能が高くなることも理にかなっている。

以上の実験結果より、ベンズアルデヒドのアロフェンへの吸着構造は図6のように予想される。ベンズアルデヒド分子はアロフェン外表面のアルミニウムとそれに結合した酸素と相互作用して吸着すると考えられる。安息香酸が吸着する場合は -AlOH との間に脱水反応が起こり、安息香酸アニオンがアルミニウムの正電荷に直接作用すると考えられ、結果的に同じ構造となる^{7,11)}。

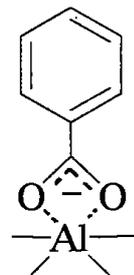


図6 ベンズアルデヒドおよび安息香酸のアロフェン表面上における吸着構造

4. まとめ

アロフェンによりVOCの一つであるアルデヒドを吸着除去するための基礎的な研究として、ベンズアルデヒドの吸着特性を調べる研究を行った。アロフェンはベンズアルデヒドに対して高い吸着能をもち、安息香酸アニオンの形で吸着することがわかった。安息香酸もまた同じ形で吸着した。アロフェンはこれらの化合物を吸着し、回収できることがわかったが、完全に無害化するには加熱、燃焼するなどの後処理が必要となる。アロフェンの表面は活性が高く分解触媒として働くことも研究されており¹²⁾、通常の燃焼よりも低エネルギーで行うことが可能である。アロフェンおよびその類似化合物はアルデヒドに限らず様々な有害化学物質を浄化する可能性があり、さらなる発展が期待できる。

謝辞

本研究の一部は科学研究費補助金・基盤研究(A)(2)・課題番号: 14208070「諏訪湖・天竜川水系の物質循環、水循環とマネーフローからの研究」の援助により行われた。アロフェンを提供して頂いた、栃木県産業技術センター、材料技術部応用化学研究室、主任研究員 松

本泰治氏に感謝致します。

参考文献

- 1) 平田健正, 土壌・地下水と対策, 日本環境測定分析協会 (1996).
- 2) 日本地盤環境浄化推進協議会監修, 土壌・地下水汚染の実態とその対策, オーム社 (2000).
- 3) 前野昌弘, 粘土の科学, 日刊工業新聞社 (1993).
- 4) 古賀 慎, 粘土とともに, 三共出版 (1997).
- 5) 日本粘土学会編, 粘土の世界, KDD クリエイティブ (1997).
- 6) 逸見彰男, 日本土壌肥料学会誌, 70, 250 (1999).
- 7) E. Hanudin, N. Matsue, and T. Henmi, *Clay Sci.*, 11, 57 (1999).
- 8) 須藤談話会編, 粘土科学への招待, 三共出版 (2000).
- 9) 和田信一郎, 粘土科学, 40, 242 (2001).
- 10) 錦織広昌, 進藤潤一, 高橋伸和, 田中伸明, 桜井清治, 藤松 仁, 鈴木栄二, 藤井恒男, 環境科学年報—信州大学—, 26, 81 (2004).
- 11) O. Klug and W. Forsling, *Langmuir*, 15, 6961 (1999).
- 12) 錦織広昌, 中島祥博, 田中伸明, 藤松 仁, 鈴木栄二, 藤井恒男, 環境科学年報—信州大学—, 57, 81 (2005).