



水溶液中における有害有機物の超音波分解：分解速度へ与える影響因子

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 日本ソノケミストリー学会 公開日: 2024-02-14 キーワード (Ja): キーワード (En): Sonochemical degradation, OH radical, Pyrolysis, Additives 作成者: 興津, 健二 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10466/0002000354

水溶液中における有害有機物の超音波分解：分解速度へ与える影響因子

大阪府立大学大学院工学研究科 興津 健二

1. はじめに

有害有機物を含む排水を処理する方法が検討されているが、その中でも促進酸化法と呼ばれる活性ラジカルを利用する酸化分解技術（例えば、オゾン-フェントン試薬、オゾン-紫外線、光触媒などを用いる技術）がある。超音波法では、水溶液に超音波を照射すると極めて高温高压のバブルが生成し、そこでは水が熱分解してOHとHラジカルが生成するため、超音波法は促進酸化法に含むことができ、様々な分解法との併用効果が近年活発に研究されている。水溶液に超音波を照射すると、バブル由来の3つの反応場が生成される。(I)「バブル内」：数千度以上、数百気圧以上に達し、ここでは水蒸気が熱分解され、OHやHラジカルなどの活性ラジカルが生成する。(II)「バブル近傍」：高温のバブル近傍では比較的溫度が高いため、ここでも熱分解反応が起こる。(III)「バルク溶液」：常温の液相領域である。このようなバブル由来の反応場では、有機物の挙動は独特である。例えば1980年代に、アルコールや有機酸、界面活性剤等がバブルの界面や近傍にバルク溶液よりは高濃度に存在することが、OHラジカルの再結合によって生成するH₂O₂の収量を各有機物濃度に対して解析することによって確認されている[1,2]。本稿では有機物の物理化学的特徴と分解速度の関係について述べると共に、添加剤が分解速度に与える影響について概説する。

2. 有機酸の超音波分解

n-酪酸(以下、酪酸)はカルボキシル基とアルキル基からなるシンプルな有機物であるが、悪臭を放つ有機酸であり、特定悪臭物質(22物質)の1つとして悪臭防止法で規制されている。ここでは有機物の物理化学的特徴と分解速度の関係を知るために、酪酸を含む水溶液に200 kHzの超音波を照射したときの結果についてみる。

図1に様々な濃度の酪酸水溶液(pH 2、アルゴン雰囲気)に超音波照射したときの酪酸の濃度変化を対数で示している[3]。図より超音波照射時間に伴い酪酸濃度が減少しているが、これは酪酸が超音波照射により分解されていることによる。さらに酪酸の初期濃度が低くなるにつれて、図中の直線の傾きが急になっていることがわかる。

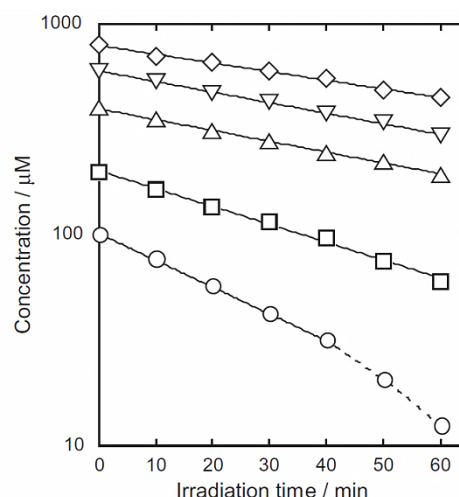


Fig.1 Sonochemical decomposition of butyric acid in aqueous solution of pH 2 under Ar atmosphere. Ultrasonic irradiation was performed for initial concentration of (\diamond) 800 μ M, (∇) 600 μ M, (\triangle) 400 μ M, (\square) 200 μ M and (\circ) 100 μ M. Reprinted with permission from [3]. Copyright 2009 Elsevier.

Sonochemical degradation of hazardous organic compounds in water

Kenji Okitsu (Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University),
1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai, Osaka, Japan

Tel: +81-72-252-1161, Fax: +81-72-254-9912, E-mail: okitsu@mtr.osakafu-u.ac.jp

Key Words: Sonochemical degradation, OH radical, Pyrolysis, Additives

Abstract: Sonochemical degradation of hazardous organic compounds in water occurs in the following three regions: (1) inside of bubble, (2) interfacial region of bubble, and (3) bulk solution. Organic compounds are directly pyrolyzed and/or degraded by the reaction with OH radicals which are formed in the sonolysis of water. In this paper, we describe the relationship between the physicochemical property of organic compounds and rate of sonochemical degradation. In addition, the effects of additives of inorganic salts on the rates of degradation are also described.

図2に各 pH にて 10 分間超音波照射したときの酪酸の分解量を示す。ここではアルゴン雰囲気下で超音波照射されている。図より、pH 4 から 5 の間で分解量が大きく変化し、酸性の方がアルカリ性のときよりも分解がより速やかに進行することがわかる。

水溶液中では疎水性の高い有機物はキャビテーションバブル界面や近傍に高濃度に存在し、その結果、そのような有機物は直接熱分解されたり、OHラジカルとの反応が起こることが報告されている[1-4]。酪酸の 25 °C での pKa 値は 4.63 [5] であるのを考慮すると、酪酸は溶液の pH が 4 より低い溶液では大部分が非解離状態 (C_3H_7COOH)、5 より高い溶液では大部分が解離状態 ($C_3H_7COO^-$) となる。それ故、 C_3H_7COOH が $C_3H_7COO^-$ よりも疎水性が高く、その結果、分解が速く進行したものと考えられる。

さらに、解離状態の $C_3H_7COO^-$ は蒸気圧を持たないので、キャビテーションバブル内での熱分解はほとんど起こっていないと考えられる。一方、 C_3H_7COOH は気化することができるが、水と比べるとその蒸気圧は極めて低い(20°Cでの酪酸と水の蒸気圧はそれぞれ、70.8 Pa と 2340 Pa である[6])。蒸気圧の大きさを考慮すると、バブル内での酪酸の熱分解はそれほど起こっていないと予想される。

反応経路を確認するために、ラジカルスクベンジヤールの添加実験をするのが有効である。*t*-ブチルアルコールは OH ラジカル捕捉剤として働くことが知られ[7-9]、それを反応系に少量添加することにより有機物の分解が熱分解か、OH ラジカルとの反応による分解なのかある程度理解することができる。例えば、3-ヒドロキシ安息香酸の超音波分解実験を行う際、少量の *t*-ブチルアルコールを添加すると、3-ヒドロキシ安息香酸の分解はほとんど起こらなくなる[9]。これは 3-ヒドロキシ安息香酸の分解は熱分解反応よりも OH ラジカルとの反応により進行しているものと考えられる。一方、フロンの超音波分解では *t*-ブチルアルコールを添加してもフロンの分解速度はほとんど抑制されない[8]。この結果は、フロンは OH ラジカルとの反応により分解されず、フロンの揮発性を考慮するとバブル内で直接熱分解反応が進行しているものと考えられる。酪酸(初期濃度 100 μM 、pH 2)の超音波分解では 3 mM *t*-ブチルアルコールの存在下では酪酸の分解が 80%抑制されることが確認された。このことから、酪酸の分解は主に OH ラジカルとの反応により起こっていると考えられる。

3. 芳香族化合物の超音波分解

芳香族化合物の使用量は極めて多く、例えばフェノール類は医薬品、農薬、合成繊維、合成樹脂、染料の原料など幅広く利用されている。それ自身殺菌作用を有するため、微生物に対する毒性もあり、人体にも有害な化学物質である。このような背景から、フェノール類をはじめとして、様々な芳香族化合物の超音波分解について世界中で検討されている。

種々の芳香族化合物を含む水溶液 (100 μM 、アルゴン雰囲気下、25°C) に 200 kHz 超音波を照射したとき、次の分解初速度の結果が得られている[10]: ニトロベンゼン (2.2 $\mu\text{M min}^{-1}$)、アニリン (2.7 $\mu\text{M min}^{-1}$)、フェノール (4.1 $\mu\text{M min}^{-1}$)、安息香酸 (4.3 $\mu\text{M min}^{-1}$)、サリチル酸 (4.5 $\mu\text{M min}^{-1}$)、2-クロロフェノール (6.5 $\mu\text{M min}^{-1}$)、4-クロロフェノール (7.0 $\mu\text{M min}^{-1}$)、スチレン (8.8 $\mu\text{M min}^{-1}$)、クロロベンゼン (8.9 $\mu\text{M min}^{-1}$)、トルエン (9.3 $\mu\text{M min}^{-1}$)、エチルベンゼン (11.2 $\mu\text{M min}^{-1}$)、*n*-プロピルベンゼン (13.4 $\mu\text{M min}^{-1}$)。従って、芳香族化合物の種類が変わると分解速度が変化することがわかる。

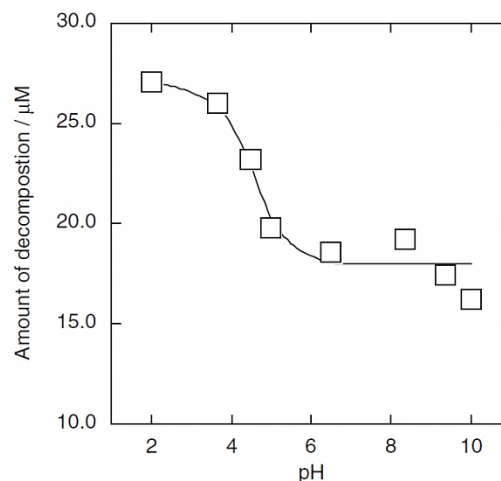


Fig.2 Effect of pH on the sonochemical decomposition of butyric acid under Ar atmosphere. Irradiation time: 10 min. Reprinted with permission from [3]. Copyright 2009 Elsevier.

この理由について考えるために、分解対象物質の物理化学的特徴と分解速度の関係が調べられている。図3は横軸に各芳香族化合物のOHラジカル反応速度定数の文献値を、縦軸に超音波分解速度の値がプロットされている。ここで用いられている速度定数の値は各芳香族化合物とOHラジカルとの反応の代表的な速度定数の値[11]（超音波以外の方法で求められた速度定数の値）が用いられている。芳香族化合物の超音波分解反応がOHラジカルとの反応により起こっているのなら、OHラジカル反応速度定数が大きくなるにつれて芳香族化合物の分解速度は速くなり、すなわち、両者に正の相関がみられることが予想されるだろう。しかしながら、得られた結果（図3）は予想とは異なり、正の相関がまったく見られないことが確認された。

芳香族化合物の物理化学的特徴（蒸気圧、Log P）と分解速度の関係を調べた結果を図4と5に示す。図4より、蒸気圧が 10^{-1} mmHgよりも高いときは、化合物の蒸気圧が高くなるにつれて分解速度が高くなる傾向がみられた。これは蒸気圧が高い芳香族化合物では、バブル内に気散する化合物の量が大きくなり、その結果バブル内や近傍で熱分解やOHラジカルによる分解が進行したものと考えられるかもしれない。ここでは示していないが、蒸気圧の代わりにヘンリー定数をパラメータにとってプロットした場合も蒸気圧をパラメータにとったプロットとよく似た傾向を示した[10]。しかしながらここで忘れてならないことは、蒸気圧やヘンリー定数は平衡状態に達したときに得られる値であることである。これらの値の大きさが実際にバブル内に気散した物質質量と正の相関があるのかについては、実際にバブル内に気散した物質質量を測定しないとわからないだろう。

図5に芳香族化合物の分解速度とLog P（ここでPは水と1-オクタノールへの芳香族化合物の溶解対

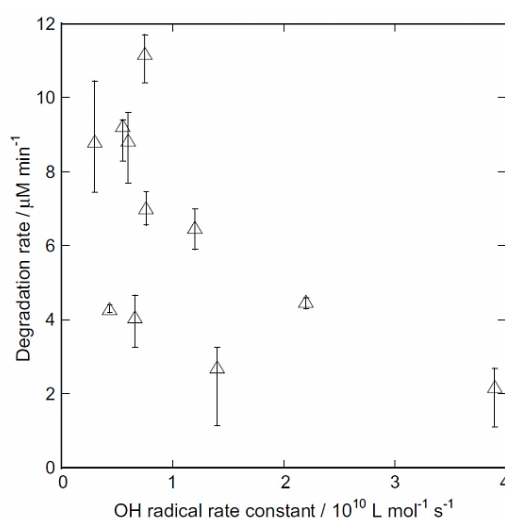


Fig.3 Relationship between the rates of sonochemical decomposition of various aromatic compounds and the rate constants of each organic compound with OH radical. Reprinted with permission from [10]. Copyright 2008 Elsevier.

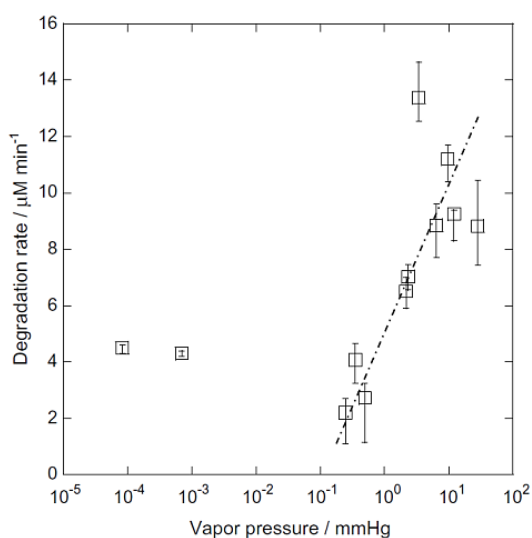


Fig.4 Relationship between the rates of sonochemical decomposition of various aromatic compounds and vapor pressure. Reprinted with permission from [10]. Copyright 2008 Elsevier.

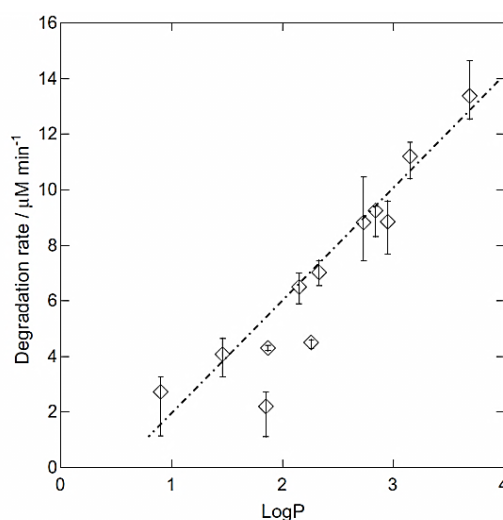


Fig.5 Relationship between the rates of sonochemical decomposition of various aromatic compounds and Log P. Reprinted with permission from [10]. Copyright 2008 Elsevier.

する分配係数) の関係を示す。化合物のLog Pの値が大きくなるにつれて、その化合物は水よりも1-オクタノールへの溶解性が高くなることを示し、このことは疎水性が高くなることを意味する。従って図5より、Log Pの大きい(疎水性の高い)化合物ほど分解速度が速い傾向にあると考えることができるだろう[10]。この理由として考えられるのは、Log Pの大きい有機物はバブル界面や近傍に高濃度で存在しやすく、その結果、OHラジカルによる分解や直接熱分解が起こりやすくなり、分解が速く進行するものと考えられる。

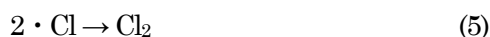
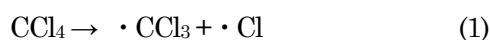
ここで調べられた芳香族化合物以外にもLog Pと分解速度の間で正の相関が成り立つ場合がある。例えば、KirschenbaumとRieszは、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル (TEMPO) などの8種類のニトロキシルラジカルを含む水溶液中での超音波分解について調べているが、この場合も水に溶解されているニトロキシルラジカルのLog Pの値が大きくなるほど、分解が速く進行する [12]。

またLog P以外にも有機物がバブル界面や近傍にどの程度存在しやすいのかを示す指標として表面過剰量がある [13]。一般に表面過剰量の大きい有機物はバブル界面や近傍に多く存在すると考えられている。

4. 添加剤の影響

4. 1. 四塩化炭素の添加効果

次に添加剤が有機物の超音波分解速度に与える影響についてみてみよう。有機物の超音波分解を行うときに四塩化炭素(CCl₄)を添加すると有機物の分解速度が速くなることもある。例えば、メチルオレンジ(染料のモデル化合物)[14]やフェノール[15]、ジクロロボス(有機リン系化合物、殺虫剤) [16]、C.I. Acid Orange 8(染料) [17]の超音波分解において分解速度は速くなる。この理由として、反応性の高い塩素が生成したためと考えられている(式(1)~(6))。

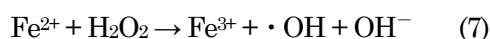


CCl₄は揮発性が高いため、高温のバブル内とバブル近傍で熱的に分解されるものと考えられている。CCl₄と溶媒である水はともに熱的に分解されるが、それぞれの分子内に有する化学結合のエネルギー(Cl-C結合エネルギー: 288 kJ mol⁻¹、H-O結合エネルギー: 497 kJ mol⁻¹)の大きさを考慮すると、CCl₄の方が水よりも熱分解されやすいことは明白である。従って、CCl₄が水よりも速やかに分解されることにより、水の分解から生じるOHラジカルの量よりも多くの反応性塩素が生成し、その結果、有機物の分解速度が速く進行したものと考えられる。上記以外の分解促進効果の機構としては、CCl₄がHラジカルスキャベンジャーとして働くことで、有機物の分解に寄与できるOHラジカル量が増え、その結果、有機物の分解速度が速くなると報告している論文もある[18, 19]。CCl₄を反応系に添加すると、有機物の超音波分解速度は速く進行することが期待されるが、CCl₄自身の有害性を考慮すると、できるだけ有害性の無い添加剤の探索が必要と考えられる。

4. 2. 無機塩の添加効果 (陽イオンや陰イオンが有機物の超音波分解に与える影響)

試料溶液に2価の鉄(Fe²⁺)を共存させると超音波分解反応が促進されることが報告されている[9, 20, 21]。これは水の超音波分解により生成されるH₂O₂がFe²⁺と反応し、強力な酸化剤であるOHラジカル

が生成することによる。すなわち、フェントン反応と同様の反応 (式(7)) が進行する。



ノニルフェノールを含む水溶液に3価の鉄 (Fe^{3+}) を添加すると、ノニルフェノールの分解が速くなると報告されている[21]。さらにノニルフェノールの超音波分解における無機化率においては、酸素雰囲気下で Fe^{3+} を添加した系の方がアルゴン雰囲気下で Fe^{2+} を添加した系よりも無機化率が高いことが報告されている。

一方、無機塩に含まれる陰イオンが有機物の超音波分解速度を促進する報告例がある。特に、染料 (Acid Blue 40、メチレンブルー、マラカイトグリーンなど) の超音波分解実験に対して研究されている。例えば、Acid Blue 40やメチレンブルーの分解に HCO_3^- や CO_3^{2-} を含む塩を添加すると分解が速くなる。これは OH ラジカルと HCO_3^- や CO_3^{2-} と反応させることにより、 OH ラジカルが再結合により失活してしまう分を減らして CO_3^- ラジカルに変換できたことによると考えられている[22]。また Br^- を添加すると、マラカイトグリーンの超音波分解速度が促進される [23]。この理由は HCO_3^- や CO_3^{2-} を添加したときと同様に OH ラジカルを別のラジカルに変換させることでマラカイトグリーンの分解が促進されたものと考えられている。

5. おわりに

水溶液中に存在している有機物の分解速度は、一般的に疎水性が高く、揮発性の高い有機物は超音波分解速度が速く進行する傾向にある。有機物の分解速度を速めるために、四塩化炭素や無機塩の添加効果について検討されている。添加剤が分解速度に与える影響については、本稿では添加剤が有機物の分解にポジティブに働く例を紹介したが、論文によっては、ネガティブに働いたり、あるいは添加効果が観察されなかったり、と様々な結果が観測されている。何故そのような現象が現れるのかを明らかにするためにも、今後、より体系的かつ定量的な実験を行う必要があると考えている。

<参考文献>

- [1] A. Henglein, C. Kormann, *Int. J. Radiat. Biol.* 48 (1985) 251-258.
- [2] A.E. Alegria, Y. Lion, T. Kondo, P. Riesz, *J.Phys.Chem.*, 93 (1989) 4908-4913.
- [3] K. Okitsu, B. Nanzai, K. Kawasaki, N. Takenaka, H. Bandow, *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 155–162.
- [4] K. Okitsu, H. Bandow, Y. Maeda, Y. Nagata, *Chem. Mater.* 8 (1996) 315-317.
- [5] Kagaku Binran, The Chemical Society of Japan, II-321, Tokyo, 1993.
- [6] Kagaku Binran, The Chemical Society of Japan, II-135, II-123, II-126, Tokyo, 1993.
- [7] H. Okuno, B. Yim, Y. Mizukoshi, Y. Nagata, Y. Maeda, *Ultrason. Sonochem.* 7 (2000) 261-264.
- [8] K. Hirai, Y. Nagata, Y. Maeda, *Ultrason. Sonochem.* 3 (1996) S205-S207.
- [9] Y. Nagata, K. Hirai, H. Bandow, Y. Maeda, *Environ.Sci.Technol.*, 30 (1996) 1133-1138.
- [10] B. Nanzai, K. Okitsu, N.Takenaka, H. Bandow, Y. Maeda, *Ultrason. Sonochem.* 15 (2008) 478-483.
- [11] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513-886.
- [12] L.K. Kirschenbaum, P. Riesz, *Ultrason.Sonochem.*, 19 (2012) 1114-1119.
- [13] M. Ashokkumar, R. Hall, P. Mulvaney, F. Grieser, *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 10845-10850.
- [14] K. Okitsu, K. Kawasaki, B. Nanzai, N. Takenaka, H. Bandow, *Chemosphere*, 71 (2008) 36-42.
- [15] W. Zheng, M. Maurin, M.A. Tarr, *Ultrason. Sonochem.*, 12 (2005) 313-317.
- [16] N. Golash, P.R. Gogate, *Ultrason. Sonochem.*, 19 (2012) 1051-1060.
- [17] I. Gultekin, G. Tezcanli-Guyer, N.H. Ince, *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 577-581.

- [18] W. Zheng, M. Maurin, M. A. Tarr, *Ultrason. Sonochem.* 12 (2005) 313–317.
- [19] X. Wang, Y. Wei, J. Wang, W. Guo, C. Wang, *Ultrason. Sonochem.* 19 (2012) 32-37.
- [20] Y. Nagata, M. Nakagawa, H. Okuno, Y. Mizukoshi, B. Yim, Y. Maeda, *Ultrason. Sonochem.* 7 (2000) 115-120.
- [21] B. Yim, Y. Yoo, Y. Maeda, *Chemosphere* 50 (2003) 1015-1023.
- [22] C. Minero, P. Pellizzari, V. Maurino, E. Pelizzetti, D. Vione, *Applied Catalysis B: Environ.* 77 (2008) 308-316.
- [23] O. Moumeni, O. Hamdaoui, *Ultrason. Sonochem.*, 19 (2012) 404-409.