有機汚染物質の電気化学的分解に関する基礎的検討

中田 洋輔, 倉光 英樹, 木村 智之, 川崎 幹生*, 田中 俊逸

北海道大学大学院地球環境科学研究科 (〒060-0810 札幌市北区北10条西5丁目)

*独立行政法人産業技術総合研究所 (〒305-8569 茨城県つくば市小野川16-1)

[平成13年7月18日受理]

Fundamental Study on the Electrochemical Decomposition of Organic Pollutants in Aqueous Solutions

Yohsuke NAKATA, Hideki KURAMITZ, Tomoyuki KIMURA,
Mikio KAWASAKI* and Shunitz TANAKA

Graduate School of Environmental Earth Science, Hokkaido University
(Kita 10 Nishi 5, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-0180)

*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
(16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569)

[Received July 18, 2001]

Summary

The electrochemical decomposition for several kinds of organic pollutants such as diethylphthalate, naphthalene and ethylenediaminetetraacetic acid, which belong to the groups of endocrine disrupter chemicals, polycyclic aromatic hydrocarbon and artificial organic ligand, respectively, were investigated. The rate of electrochemical decomposition depends on the structure of these compounds and the material of the electrode. The electrochemical decomposition of these compounds with a constant current showed the higher efficiency by using a SnO_2/Ti electrode than by a Pt/Ti electrode. The total organic carbon (TOC) in the solution containing each compound was also removed over 90 %. Therefore, these compounds seem to be decomposed to carbon dioxide and water completely. Consequently, it was confirmed that the electrochemical decomposition method could be applied to a variety of organic pollutants under the relatively mild condition and with the higher efficiency.

Key words: electrochemical decomposition, organic pollutants, total organic carbon, SnO_2/Ti electrode, Pt/Ti electrode

1. はじめに

現在, 様々な化学物質が環境中に排出されており, これらの中には内分泌攪乱化学物質や発癌性物質のような極めて低濃度であっても生命の根源に関わる影響を引き起こすものも多い。このような化学物質による環境汚染の

深刻化に伴い, 多くの優れた水処理技術が提案されている。効率的な水処理を達成するためには, 汚染物質の種類・存在形態に合わせて最適な無毒化, 除去, あるいは分解法を選択することが必要である。有機汚染物質の分解法としては, ニッケルや銅, クロムなどの酸化物を触媒として用いる燃焼法, オゾンや過酸化水素などの酸化

剤を用いた化学的手法、酸化チタンなどの触媒を用いる光化学的分解法、あるいは超臨界水を用いる分解法などが活発に研究されている¹⁾。一方、電極反応を利用した分解法も二次汚染を誘引する可能性のある強力な酸化剤等を使用することなく、毒性の高い排水の処理も可能であるなどの利点を有していることから、近年注目されている水処理技術の1つである。電気化学的処理法には酸化・還元の両反応の利用が考えられる。これまで有機塩素化合物の電気化学的な脱塩素化など、還元反応を利用した手法が多く報告されてきた²⁾。しかし、有機汚染物質の分解においては、最終的に二酸化炭素と水にまで分解（完全無機化）されることが望ましい³⁻⁷⁾。Comminellisらは、白金をアノードとした電気化学的分解法が化学的酸化処理法であるフェントン法よりも効率的にフェノールの分解・無機化を達成する事を報告した⁸⁾。電気化学的酸化分解法は白金、あるいはスズ、鉛、イリジウムなどの酸化物をアノードとして用い、水の電気分解によって発生するヒドロキシルラジカルにより有機化合物を分解・無機化するものである⁹⁻¹²⁾。従って、様々な有機汚染化学物質が電気化学的酸化分解法の処理対象物と成り得る。我々は以前、内分泌攪乱化学物質の1つであるビスフェノール A と *p*-ノニルフェノールを対象とし、その電気化学的分解・無機化について検討を行った^{13,14)}。

本研究では、電気化学的酸化分解法の処理対象物をさらに多様化するための基礎検討として、フェノール化合物とは性質の異なるいくつかの有機化合物を対象とし、その電気化学的分解・無機化を検討した。分解対象物質としては、プラスチックの可塑剤として広く使用されており、エストロゲン活性を示す環境ホルモンとして知られているフタル酸ジエチルエステル、多環芳香族化合物のモデル化合物としてナフタレン、および医薬、食品、製紙など広範囲で使用されている合成キレート剤である EDTA を選択した。これらの合成有機化合物はいずれも環境汚染の原因物質としてよく知られているにも関わらず、それらの電気化学的分解法に関する報告は少ない。ここでは、アノードとして白金または酸化スズをコーティングしたチタン電極を用い、対象化合物の電気化学的分解・無機化の挙動を HPLC と全有機炭素 (TOC) 分析から調査した。

2. 実験方法

2. 1 試薬

フタル酸ジエチルはキシダ化学社製、ナフタレン、EDTA は関東化学社製（特級）を用いた。また、HPLC 溶離液としてメタノール、リン酸（高速液体クロマトグラフ用）、及び抽出用のジエチルエーテル、酢酸エチル（特級）は和光純薬製を用いた。硫酸第一スズは関東化学社製（特級）を使用した。水は脱イオン水を2回蒸留

したものを用いた。試料は、1.0mM のフタル酸ジエチル、及び EDTA を、0.1M 硫酸ナトリウム水溶液に溶かし、少量の硫酸及び、水酸化ナトリウム水溶液を加えることによって pH を 2.0 に調製した。また、ナフタレンは 0.25mM になるように調製した。分解対象物質であるフタル酸ジエチル、ナフタレン、及び EDTA の初期全有機炭素量 (TOC) はそれぞれ、144ppm、36ppm、120ppm である。

2. 2 実験装置

電源には Potentiostat-Galvanostat HA-501 (Hokuto Denko LTD.) を用い、0.3A の定電流で試料溶液 50mℓ の電気分解を行った。セルは水流冷却装置でおよそ 20℃ に保ち、セル内はマグネティックスターラーで攪拌した。作用電極は網状の白金をコーティングしたチタン (Pt/Ti) 電極、または酸化スズをコーティングしたチタン (SnO₂/Ti) 電極（それぞれ直径 3 cm、高さ 4 cm）を用いた。対極にはコイル状の白金線、参照電極には Ag/AgCl 電極を使用した。SnO₂/Ti 電極の調製は以下のように行った。10mM 硫酸スズ溶液 (0.1M 塩酸に溶解した) に Sb/Sn = 0.15 となるようにフッ化アンチモンを加え¹⁵⁾、Ti 基板電極を作用電極として、この溶液を -500mV で 15 分間電解し、スズを Ti 基板電極上に電析させた。一昼夜乾燥後、600℃ のマッフル炉中で 4 時間焼成し、SnO₂/Ti 電極とした。

2. 3 分析装置

フタル酸ジエチル、ナフタレン、EDTA 濃度の経時変化は高速液体クロマトグラフィー (HITACHI L-6000 Pump, L-4200 UV-VIS Detector) を用いて測定した。フタル酸ジエチル、及びナフタレンの分離カラムは Inertsil PH column (GL Sciences 150mm, I.D. 4.6mm) を用いた。溶離液は水とメタノール混合溶液を用い、混合比は 3 : 7 とした。流速は 1.0mℓ/min とした。検出波長はフタル酸ジエチルの場合には 275nm、ナフタレンの場合には 225nm とした。EDTA 及び電解生成物である有機酸の分離カラムは RSpak DE-413 (Shodex, 150mm, I.D. 4.6mm) を用い、ガードカラムとして RSpak DE-G (Shodex, I.D. 4.6mm) を使用した。溶離液は 10mM のリン酸を使用した。流速は 1.0mℓ/min、検出波長は 210nm とした。また、TOC の経時変化は全有機炭素測定装置 TOC-5000 (Shimadzu Co.) により測定した。

3. 結果と考察

3. 1 フタル酸ジエチル、ナフタレン、EDTA の電気化学的分解挙動

フタル酸ジエチルの電気化学的分解挙動を作用電極 (アノード) として、Pt/Ti 電極、または SnO₂/Ti 電極を

用いて比較した。0.3A の定電流で電気分解を行ったところ、Fig. 1のようなフタル酸ジエチル濃度の経時変化が得られた。初期濃度1.0mM のフタル酸ジエチルはPt/Ti 電極を用いて電気分解を施しても、ほとんど分解されていない事が分かる。一方、SnO₂/Ti 電極を用いて電気分解を行う事により、フタル酸ジエチルの分解反応は飛躍的に促進した。これはSnO₂/Ti 電極を用いることによってフタル酸ジエチルが分解され他の化合物に変換された事を示す。およそ150分間でフタル酸ジエチルのHPLC ピークは完全に消失した。

Fig. 1 Electrochemical decomposition of 1.0 mM diethylphthalate in 0.1 M Na₂SO₄ (pH 2.0) at Pt/Ti electrode (■) and SnO₂/Ti electrode (●) as a function of time

Fig. 2 Electrochemical decomposition of 0.25 mM naphthalene in 0.1 M Na₂SO₄ (pH 2.0) at Pt/Ti electrode (■) and SnO₂/Ti electrode (●) as a function of time

Fig. 2に初期濃度0.25mM のナフタレンの電気分解による濃度の経時変化を示す。フタル酸ジエチルの場合とは異なり、ナフタレンはPt/Ti 電極でもSnO₂/Ti 電極においても約60分で他の物質へ変換された。フタル酸ジエチルの場合のような、SnO₂/Ti 電極による分解の促進効果は観測されなかった。

EDTA の電気分解でもナフタレンと類似の分解挙動が観測された (Fig. 3)。初期濃度1.0mM のEDTA はPt/Ti 電極で容易に電気分解された。一方、SnO₂/Ti 電極を用いた場合でもPt/Ti 電極と同様に、すみやかに他の化合物へ変換されることがわかった。最終的には約60分で完全に他の化合物へ変換された。SnO₂/Ti 電極による分解の促進効果が若干見られた。

3. 2 各有機汚染物質の分解速度

有機汚染物質の電気分解反応は、その有機汚染物質の構造、及び電極材料に大きく依存する。そこで、本研究で用いた二種類の異なる電極材料で電気分解を行った時の分解反応速度を比較した。電気分解反応を擬一次反応と見なし分解速度定数 k を求めた結果をTable 1に示す。Pt/Ti 電極を用いた場合、芳香族有機化合物であるビスフェノール A や p -ノニルフェノールの分解速度と比較して、フタル酸ジエチルの分解速度はかなり遅い。これはフェノール類のフェノール性水酸基の非共有電子対がベンゼン環に非局在化し、環内が電子リッチの状態になるため反応性に富み、比較的速い分解反応が起こるためである。一方で、フタル酸ジエチルは電子吸引基を有しているので、ベンゼン環は電子密度が小さい状態になり、反応性が乏しくなるため、分解反応は比較的遅くな

Fig. 3 Electrochemical decomposition of 0.25 mM naphthalene in 0.1 M Na₂SO₄ (pH 2.0) at Pt/Ti electrode (■) and SnO₂/Ti electrode (●) as a function of time

Table 1 Pseudo-first-order rate constants for electrolysis of several organic pollutants

Organic Pollutants	Pt/Ti	SnO ₂ /Ti
	$\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
Bisphenol A	40.8	89.3
<i>p</i> -Nonylphenol	25.7	12.7
Diethylphthalate	0.645	38.8
Naphthalene	18.1	18.1
EDTA	85.7	119.1

ると考えられる。SnO₂/Ti 電極を用いた場合も同様の傾向が得られた。さらに、対象有機物によって程度は異なるものの、Pt/Ti 電極を用いた場合と比較して SnO₂/Ti 電極からは速い分解速度が得られた。

3. 3 電気分解による有害有機物の無機化

電気化学的分解によって有機汚染物質を二酸化炭素と水へ無機化することが本研究の本来の目的である。そこで、反応溶液中の TOC の経時変化を追跡した。有機汚染物質の電気分解によって無機化が達成されると、反応溶液中に溶けていた有機炭素は二酸化炭素と水となり TOC 値は減少する。

Fig. 4 に Pt/Ti 電極、または SnO₂/Ti 電極を用いてフタル酸ジエチルを電気分解した場合の TOC 値の経時変化を示す。Pt/Ti 電極を用いてフタル酸ジエチルを 6 時間電気分解しても、約 96.5% の TOC が無機化せずに電解溶液中に溶存している。これは Fig. 1 に示したように Pt/Ti 電極を用いた場合ではフタル酸ジエチルの分解は困難であるためと考えられる。一方、SnO₂/Ti 電極を用いてフタル酸ジエチルを 6 時間電気分解する事により、約 96.1% の無機化が達成された。

Fig. 5 にナフタレンを電気分解した場合の TOC 値の経時変化を示す。ナフタレンの他の物質への分解速度は Pt/Ti 電極でも、SnO₂/Ti 電極でもほぼ同様であったが (Fig. 2)、TOC の経時変化は大きく異なった。Pt/Ti 電極を用いた場合には 6 時間電気分解を行っても、TOC を 25% 程度しか除去することはできなかったが、SnO₂/Ti 電極を用いる事により、約 90.6% のナフタレンが無機化された。これは、フタル酸ジエチルの電気分解の場合と同様に、Pt/Ti 電極では有機酸のような分解が困難な電解中間体が多く生成し、無機化されずに電解溶液中に溶存しているためであると考えられる。

ナフタレンの電気分解の場合と同様に、EDTA においても他の物質への分解速度は Pt/Ti 電極でも、SnO₂/Ti 電極でもほぼ同様であったにも関わらず (Fig. 3)、TOC の減少は SnO₂/Ti 電極を用いる事により大きく促進した (Fig. 6)。しかしながら、フタル酸ジエチルやナフタレ

Fig. 4 TOC removal of 1.0 mM diethylphthalate in 0.1 M Na₂SO₄ (pH 2.0) at Pt/Ti electrode (■) and SnO₂/Ti electrode (●) as a function of time

Fig. 5 TOC removal of 0.25 mM naphthalene in 0.1 M Na₂SO₄ (pH 2.0) at Pt/Ti electrode (■) and SnO₂/Ti electrode (●) as a function of time

ンのような芳香族有機化合物とは異なり、Pt/Ti 電極でも比較的容易に無機化が進行した。Pt/Ti 電極を用いて 6 時間電気分解を行った結果、TOC を約 55.6% 程度除去することができた。また、SnO₂/Ti 電極を用いる事により無機化は促進され、6 時間でほぼ完全に無機化された。

以上の TOC の除去に関する結果を Table 2 にまとめた。いずれの分解対象物においても、Pt/Ti 電極を用いた場合よりも、SnO₂/Ti 電極を用いた電気分解の方がすみやかに無機化が達成された。

Fig. 6 TOC removal of 1.0 mM EDTA in 0.1 M Na₂SO₄ (pH 2.0) at Pt/Ti electrode (■) and SnO₂/Ti electrode (●) as a function of time

Table 2 Total organic carbon removal rate of several organic pollutants by electrolysis for 6 hours

Organic Pollutants	Pt/Ti	SnO ₂ /Ti
	%	%
Bisphenol A	17.2	98.3
p-Nonylphenol	45.6	71.1
Diethylphthalate	4.4	96.1
Naphthalene	25.0	90.6
EDTA	55.6	97.5

4. 結論

本研究では、電気化学的酸化分解法の処理対象物の多様化を目的とし、環境ホルモンとしての疑いのあるフタル酸ジエチル、多環芳香族モデル化合物としてナフタレン、合成キレート試薬である EDTA の電気化学的分解反応を検討した。電気分解反応速度は対象有機汚染物質の構造により大きく異なる。また、電極材料にも大きく依存しており、Pt/Ti 電極を用いた場合よりも SnO₂/Ti 電極を用いた場合の方がこれらの有機汚染物質の無機化は促進された。これは、高い酸素過電圧を有する SnO₂/Ti 電極の方がヒドロキシルラジカルを多量に発生するためであると考えられる。ビスフェノール A やノニルフェノールのような電子供与基を有するフェノール性化合物の電気分解に関しては、いずれの電極を用いても分解速度は比較的速い。一方、フタル酸ジエチルに関しては、Pt/Ti 電極では分解が困難であり、SnO₂/Ti 電極を用いた場合でも、比較的分解速度は遅いことから、電子吸引基を

有する有機汚染物質は電子供与基を有する有機汚染物質よりも分解速度は遅い傾向にある事が分かる。また、EDTA のような脂肪族化合物に関しては、Pt/Ti 電極、SnO₂/Ti 電極ともに分解が達成されるが、SnO₂/Ti 電極を用いた場合の方が無機化はすみやかに進行した。

今後、電気化学的酸化分解効率向上等を検討するためにも、電解中間体の生成・分解挙動をより明確にしないてはならない。また本法は、反応選択性のないヒドロキシルラジカルによる酸化反応も利用したものであるため、腐植物質等の処理対象物以外の有機化合物共存による影響も検討しなくてはならない。

要 約

近年、社会問題化している有機汚染化学物質であるフタル酸ジエチル、ナフタレン、および EDTA の電気化学的酸化分解法への適用を Pt/Ti、および SnO₂/Ti 電極を用いて検討した。定電流でこれらの有機汚染物質の電気化学的分解・無機化を追跡した結果、いずれの化合物においても SnO₂/Ti 電極を用いることにより、Pt/Ti 電極を使用した場合と比較して、すみやかな無機化が達成された。

文 献

- 1) 田中俊逸：陸水の汚染と浄化修復技術, *FFI Journal of Japan*, **176**, 27-36 (1998)
- 2) Cheng, I.F., Fernando, Q. and Korte, N.: Electrochemical dechlorination of 4-chlorophenol to phenol. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1074-1078 (1997)
- 3) Sonoyama, N. and Sakata, S.: Electrochemical decomposition of CFC-12 using gas diffusion electrodes. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 375-378 (1998)
- 4) Sonoyama, N. and Sakata, S.: Electrochemical hydrogenation of CFC-13 using metal-supported gas diffusion electrodes. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 4005-4009 (1998)
- 5) Johnson, S.K., Houk, L.L., Feng, J., Houk R.S. and Johnson, D.C.: Electrochemical incineration of 4-chlorophenol and the identification of products and intermediates by mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2638-2644 (1999)
- 6) Brillas, E., Calpe, J.C. and Casado, J.: Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Wat. Res.*, **34**, 2253-2262 (2000)
- 7) Polcaro, A.M. and Palmas, S.: Electrochemical oxidation of chlorophenols. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1791-1798 (1997)
- 8) Comninellis, Ch. and Pulgarin, C.: Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. *J. Ap-*

- plied Electrochem.*, **21**, 703–708 (1991)
- 9) Kötzt, R., Stucki, S. and Carcer, B.: Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes Part I: Physical and electrochemical properties of SnO_2 anodes. *J. Applied Electrochem.*, **21**, 14–20 (1991)
 - 10) Stucki, S., Kötzt, R., Carcer, B. and Suter, W.: Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes Part II: Anode performance and applications. *J. Applied Electrochem.*, **21**, 99–104 (1991)
 - 11) Comninellis, Ch. and Pulgarin, C.: Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO_2 anodes. *J. Applied Electrochem.*, **23**, 108–112 (1993)
 - 12) Rodgers, J.D., Jedral, W. and Bunce, N.J.: Electrochemical oxidation of chlorinated phenols. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1453–1457 (1999)
 - 13) Tanaka, S., Nakata, Y., Kuramitz, H. and Kawasaki, M.: Electrochemical decomposition of bisphenol A and nonylphenol using Pt/Ti electrode. *Chem. Lett.*, 943–944 (1999)
 - 14) Tanaka, S., Nakata, Y., Kimura, T., Syawal, Y., Kawasaki, M. and Kuramitz, H.: Electrochemical decomposition of bisphenol A using Pt/Ti and SnO_2/Ti anodes. *J. Applied Electrochem.*, in press.
 - 15) Imai, H., Iwaya, Y., Shimizu, K. and Hirashima, H.: Preparation of hollow fibers of tin oxide with and without antimony doping. *Chem. Lett.*, 906–907 (2000)