超音波による有機塩素化合物の分解

趙 一先¹⁾, 張 大年¹⁾, 稲津 晃司²⁾, 永田 良雄³⁾,
竹中 規訓⁴⁾, 坂東 博⁴⁾, 前田 泰昭⁴⁾

¹⁾ 中国華東理工大学環境工程研究所 (中国上海市梅隴路130号)

²⁾ 東京工業大学資源化学研究所 (〒226-0026 神奈川県横浜市緑区長津田町4259)

³⁾ 大阪府立大学先端科学研究所 (〒599-8531 大阪府堺市学園町1-1)

⁴⁾ 大阪府立大学工学部 (〒599-8531 大阪府堺市学園町1-1)

[平成11年5月6日受理]

Decomposition of Chlorinated Hydrocarbons in Aqueous Solutions by Ultrasonic Irradiation

Yi-Xian ZHAO¹⁾, Da-Nian ZHANG¹⁾, Koji INAZU²⁾, Yoshio NAGATA³⁾,
Norimichi TAKENAKA⁴⁾, Hiroshi BANDOW⁴⁾ and Yasuaki MAEDA⁴⁾

¹⁾ Institute of Environmental Engineering, East China University of Science & Technology
(130 Meilong Road, Shanghai 200237 P.R.China)

²⁾ Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology
(4259 Nagatsuda, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226-0026)

³⁾ Research Institute for Advanced Science and Technology, Osaka Prefecture University
(1-1 Gakuen-cho, Sakai, Osaka 599-8531)

⁴⁾ College of Engineering, Osaka Prefecture University
(1-1 Gakuen-cho, Sakai, Osaka 599-8531)

[Received May 6, 1999]

Summary

The decomposition of dilute chlorinated hydrocarbons, such as carbon tetrachloride, chlorobenzene, chlorophenols and chloroacetaldehydes, in aqueous solution by high intensity ultrasonic irradiation were investigated. Besides chloroacetaldehydes, more than 85% of their initial amounts are rapidly decomposed in less than 1 hour. The major products were chloride anion, carbon monoxide, carbon dioxide and hydrogen. This reaction rate was accelerated under argon atmosphere. The sonolytical reactivity of these chlorinated hydrocarbons are influenced by their solubility in water and their volatility from water.

Key words: Ultrasonic Irradiation, Chlorinated Hydrocarbons, Ultrasonic Degradation, Wastewater Treatment

1. はじめに

有機塩素化合物は優れた性質をもつことから、多くの産業用途がある。PCBはトランスなどに、DDTも農薬、殺虫剤として用いられて来たが、現在では使用も生産もされていない。さらに、トリクロロエチレン、パークロロエチレンなどが洗浄用溶剤として大量に用いられている。また、浄水の塩素処理過程で生成するトリハロメタンも数多く存在する¹⁾。これらの有機塩素化合物は人体を含めたあらゆる自然界の動植物から検出されている²⁾。しかも、有機塩素化合物には難分解性、毒性、発癌性をもつものが多いので、効率の良い処理方法の開発が待たれている。

有害物質の処理には曝気などによる揮散法、活性炭などによる吸着法が実用化されている³⁾。しかし、これらの方法で回収をするにしても回収率が30%程度に留まっている⁴⁾。さらに、これらは非分解法であるために、有機塩素化合物による環境汚染問題の根本的な解決法とは成りえない。近年、オゾン酸化⁵⁾、湿式酸化⁶⁾など酸化還元法、酸化チタンなどの光触媒⁷⁾、超音波処理⁸⁾について様々な研究が行われるようになった。

本研究では、水への高出力超音波照射によって塩素化脂肪族炭化水素、塩素化芳香族炭化水素、カルボニル基をもつ有機塩素化合物の分解を行い、化合物による分解性の違いなどの点から考察を行った。

2. 実験

2. 1 試薬

水：イオン交換、蒸留により精製した水をさらに、ミリポア工業社製 MILLI-Q Labo を用いて精製した超純水を用いた。*m*-クロロフェノール（以下 *m*-CP と略記）、モノクロロアセトアルデヒド40%水溶液（以下 MCAA と略記）、抱水クロラル（以下 CH と略記）は和光純薬工業製試薬一級をそれぞれ用いた。四塩化炭素、クロロベンゼン（以下 CB と略記）、*o*-ジクロロベンゼン（以下 *o*-DCB と略記）、*m*-ジクロロベンゼン（以下 *m*-DCB と略記）、*o*-クロロフェノール（以下 *o*-CP と略記）、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、2-メチル-2-プロパノール（以下 *t*-BuOH と略記）は和光純薬工業製試薬特級をそれぞれ用いた。メタノールは和光純薬工業製高速液体クロマトグラフ用、*n*-ヘキサンは和光純薬工業製水質試験用、ジクロロアセトアルデヒド（以下 DCAA と略記）は Wacker Chemicals 製、ドデシルベンゼンスルホン酸（ソフト型）は東京化成工業製を用いた。

2. 2 実験装置

実験は Fig. 1 に示す装置を用いて行った。照射容器はφ50mm、底面が平らなパイレックス製のものを用いた。

恒温槽は 25 ± 2 ℃、照射位置は、照射容器の底面を振動子から、水中の照射した超音波波長の約半分である、3.8mm 離れた。

超音波発生装置；海上電機製（TA-4021型、200W）、超音波発振子；海上電機製4611型（200KHz）、紫外・可視分光光度計；島津製作所製 UV3100-S 型、ガスクロマトグラフ；横河電機製 HP-5890A 型（TCD 付、ECD 付）、イオンクロマトグラフ；横河北辰電機製 IC-100 型（アニオン分析用）、横河電機製 IC-7000 型（有機酸分析用）を用いた。高速液体クロマトグラフ；島津製作所製 LC-6A、SPD-6A 型（紫外・可視吸収検出器）を用いた。

2. 3 実験操作

(1) 試料水溶液の調製；照射容器に純水65gを入れ、照射雰囲気とする気体を60分間バブリング後、所定濃度の有機塩素化合物をマイクロシリンジで注入し、攪拌後、恒温槽に45分間放置して、恒温にした後、試料の濃度を GC-ECD によって確認した。DCAA は100ppm の水溶液を1ℓの三角フラスコに調整し、それを目的の濃度に希釈して用いた。空気雰囲気下の照射に用いる試料は、1ℓの三角フラスコに調整したものを用いた。

(2) 超音波照射；照射容器に所定濃度の有機塩素化合物水溶液を65g入れ、CCl₄は10分間、CB、DCB類は40分間、CP類は60分間、DCAA は4時間、それぞれ超音波照射を行った。サンプリングには CCl₄の場合は2分、DCAAの場合は1時間、ほかの化合物の場合は10分ごとに1.4ml の試料溶液をガラス製シリンジを用いて採取し

Fig. 1 Typical irradiation apparatus

V; glass vessel, S; sample solution, O; oscillator, G; ultrasound generator, W; cooling water, E; cock or stopper, C; clamp, P; silicone septum, B; bubbling gas, I; cooling water inlet, D; cooling water drain

た。

(3) 分析方法；採取した試料溶液を10mlの栓付試験管に入れ、 CCl_4 については4 mlの *n*-ヘキサンを加え、CB、と DCB 類については5 mlの *n*-ヘキサンを加え、振とうして有機塩素化合物を抽出した後、油層の有機塩素化合物の濃度を GC-ECD で、水層の塩化物イオンの濃度をイオンクロマトグラフでそれぞれ測定した。CP 類は高速液体クロマトグラフで、DCAA は GC-ECD でそれぞれ定量した。同時に照射容器内の気体を有機塩素化合物は GC-ECD で、水素、メタン、一酸化炭素、二酸化炭素は GC-TCD で測定した。

3. 結果および検討

3.1 四塩化炭素の超音波分解

高濃度 ($3250 \mu\text{mol/l}$) 四塩化炭素の空気雰囲気下での超音波照射による分解と分解生成物の様子を Fig. 2 に示す。図は省略するが、低濃度 ($60 \mu\text{mol/l}$) の場合、15分の超音波照射で、空気雰囲気では88%が、アルゴン雰囲気では80%が分解した。Fig. 2 に示したように、高濃度の場合、空気雰囲気下で、15分間の照射で、85%が分解した。アルゴンの場合の分解率は78%であったので四塩化炭素の超音波分解には空気雰囲気の方がアルゴン雰囲気より分解速度が速いことが分かった。主な分解生成物は一酸化炭素、二酸化炭素および塩化物イオンであった。他の生成物として、テトラクロロエチレンが少量とヘキサクロロエチレンが少量検出された。四塩化炭素は水の分解により生じる OH ラジカル生成速度⁸⁾ ($14.7 \mu\text{mol/l} \cdot \text{min}$) よりも遥かに速く分解されることから、超音波照射によって水に生成するキャビテー内で熱分解あるいは燃焼反応により分解することが分かった。

Fig. 2 Decomposition of carbon tetrachloride and formation of products during sonication of aqueous solution under air atmosphere

●: CCl_4 ▲: CO_2 ■: CO ◆: $\text{Cl}^-/4$

3.2 クロロベンゼン類の超音波分解

Fig. 3, 4 にクロロベンゼン類の超音波分解の様子を示す。アルゴン雰囲気下、30分照射で *o*-DCB、*m*-DCB は90%以上、CB はほぼ100%分解された。図には示していないが、*p*-DCB は水への溶解度が低いので、メチルアルコールに溶解させ、それを水に加えて超音波照射した結果、アルゴン雰囲気下、30分照射で90%以上が分解した。分解反応が OH ラジカルの付加によって起こるのであれば、構造の違いによって分解率の違いが認められるはずであるが、*o*-DCB、*m*-DCB、*p*-DCB に殆ど分解

Fig. 3 Decomposition of chlorobenzene and Cl^- formation during sonication of aqueous solution

●: CB, ▲: Cl^- ; under argon atmosphere
○: CB, △: Cl^- ; under air atmosphere

Fig. 4 Decomposition of *o*-, *m*-dichlorobenzene and Cl^- formation during sonication of aqueous solution under argon atmosphere

●: *m*-dichlorobenzene
▲: *o*-dichlorobenzene
■: Cl^- formation of *m*-dichlorobenzene

率の差が無い事から、分解反応の殆どが熱分解である事が分かる。脱塩素化率はCBは95%で、*o*-, *m*-, *p*-DCBでは約80%であった。空気雰囲気下でCBは85%が、DCB類ではその80%が分解された。また、OHラジカル捕捉剤である *t*-BuOH⁹⁾をCB水溶液濃度の1000倍モル量添加しても、分解は完全には抑制されなかった (Fig. 5)。このことから、超音波照射によるCBの分解は、OHラジカルなどの活性種との反応が主な分解経路ではなく、キャビテーションバブル界面領域の直接熱分解あるいは燃焼反応も分解に大きな役割を果たすことが分かった。アルゴン雰囲気下の方が処理の効率が良いのは、空気に比べて、アルゴンの比熱比が大きく、熱伝導度が小さいため、キャビテーションバブル中の温度が高く、熱分解が起こり易いためである。

3. 3 クロロフェノール類の超音波分解

m-CPのアルゴンおよび空気雰囲気下での超音波照射による分解と塩化物イオンの生成の様子を Fig. 6 に示す。CBと同じように、アルゴン雰囲気下での分解は速く、40分照射で *m*-CP は100%が分解され、脱塩素化率は62%であった。図は省略するが *o*-CP では90%が分解され、脱塩素化率は58%であった。分解生成物として塩化物イオン、ギ酸、酢酸、二酸化炭素が同定された。図は省略するが、空気の場合は、分解率と脱塩素化率はそれぞれ80%、78%および45%、30%であった。また、*m*-CP水溶液に *t*-BuOHを100倍モル量添加すると、分解は大きく抑制された (Fig. 7)。これらのことから、CBよりも親水性が高く、蒸気圧が低いクロロフェノール類は、OHラジカルとの反応性が大きく、主にキャビテーションバブル周辺やバブル中でOHラジカルとの反応に

よって分解すると考えられた。

3. 4 クロロアセトアルデヒド類の超音波分解

Fig. 8 に MCAA, DCAA, CH のアルゴン、空気の各雰囲気下での超音波分解の様子を示す。やはりアルゴン雰囲気下で分解が促進された。しかし、分解速度が遅く、4時間照射で、やっとその80%以上が分解された。Fig. 9 に DCAA の脱塩素化、無機炭素転化を示した。DCAA の分解量と塩化物イオンの生成量 (DCAA からは2分子の塩化物イオンが生成する) が大きく異なることから脱塩素はほぼ定量的に起こると考えられる。しかし一酸

Fig. 6 Decomposition of *m*-chlorophenol and Cl^- formation during sonication of aqueous solution

●: *m*-CP ▲: Cl^- under argon atmosphere
○: *m*-CP △: Cl^- under air atmosphere

Fig. 5 Effect of *t*-butyl alcohol addition on degradation of chlorobenzene during sonication of aqueous solution under argon atmosphere

●: none ▲: ×100mol ■: ×1000mol

Fig. 7 Effect of *t*-butyl alcohol addition on degradation of *m*-chlorophenol during sonication of aqueous solution under argon atmosphere

●: none ▲: ×10mol ■: ×100mol

化炭素の生成量は DCAA の分解量の半分ほどにしかならず、副生成物の存在が示唆されるが、定性、定量ともできなかった。今後 GC-MS を用いてさらに詳しい分析が必要である。図は省略したが、MCAA でも同様の結果を得た。分解速度は MCAA>DCAA>CH の順で、反応分子中の塩素原子数が増加するに従って分解速度は減少した。また、水への超音波照射による過酸化水素の生成量 (OH ラジカル生成速度の半分 $14.7/2=7.4 \mu\text{mol/l}$) は MCAA と DCAA を加えても、それぞれ $7.4 \mu\text{mol/l}$ および $7.3 \mu\text{mol/l}$ とほぼ同じであった。この結果、水への超音波照射によって生成した OH ラジカルのほとんどが、MCAA、DCAA と反応できずに再結合して過酸化水素を生成したものと考えられた。これらの結果から分解反応はキャビテーション近傍の熱分解によって進行する

と考えられた。

3. 5 有機塩素化合物の物性と超音波分解速度

実験で用いた有機塩素化合物の物性と超音波照射による初期分解速度を Table 1 に示す。分解の速さは脂肪族塩素化合物>芳香族塩素化合物>カルボニル基を持つ塩素化合物であった。疎水性と蒸気圧の大きい化合物の分解速度は速く、親水性と不揮発性の化合物の分解速度が遅かった。これらのことから、化学的な構造や性質よりも溶解度や蒸気圧のほうが有機塩素化合物の超音波分解と深い関係があると思われた。

4. 結論

超音波照射による有機塩素化合物の水溶液の分解において、いずれの化合物も極めて効率良く脱塩素化が起った。分解の速さは、各化合物の物性によって異なり、化

Fig. 8 Decomposition of chloroacetaldehydes in the during sonication of aqueous solution under various atmosphere

■: MCAA ▲: DCAA
●: CH; under argon atmosphere
□: MCAA △: DCAA
○: CH; under air atmosphere

Fig. 9 Decomposition of DCAA and formation of products during sonication of aqueous solution under argon atmosphere

○: DCAA ●: carbon monoxide
▲: chloride ion ($\times 1/2$)

Table 1 Properties of chlorinated compounds and rates of decomposition by sonication

Compound	Vapor Pressure (mmHg / °C)	Solubility in Water (g/l, 20°C)	Boiling Point (°C)	Concentration ($\mu\text{mol/l}$)	Rates of Decomposition ($\mu\text{mol/l} \cdot \text{min}$)	
					argon	air
CCl_4	90/20°C	0.8	76.7	3250	720	630
CB	20/35.3°C	0.49(30°C)	132.0	100	11	4.2
0-DCB	20/72.6°C	0.1	180.5	100	5.0	----
m-DCB	20/66.2°C	0.11	173.0	100	11	----
0-CP	20/60.9°C	28(25°C)	176.5	100	6.0	5.0
m-CP	20/101.7°C	26(25°C)	214.0	100	7.2	6.6
MCAA	-----	soluble	85.0	127	0.94	----
DCAA	-----	soluble	90.0	88	0.65	----
CH	-----	soluble	97.8	60	0.45	----

化合物の揮発性あるいは溶解度と関係があった。疎水性と蒸気圧の大きい化合物はキャビテーター内で迅速に熱分解され、疎水性で蒸気圧の低い化合物はキャビテーター近傍に集まり、界面領域での熱分解と OH ラジカルによって分解する。親水性の化合物は主としてバルクの水の中で OH ラジカルによって分解する。これらのことから、有害化学物質の超音波による分解性の大小は、その蒸気圧や水への溶解度などの物性から、ある程度予測することができた。

謝 辞

本研究は科学技術庁振興調整費“協奏反応場の増幅制御を利用した新材料創製に関する研究”の援助を受けて行った。ここに深く感謝する。

要 約

四塩化炭素、クロロベンゼン類、クロロフェノール類、クロロアセトアルデヒド類などの有機塩素化合物水溶液の超音波照射による分解を検討した。いずれの化合物も短時間の照射で、80%以上の分解が起った。主な分解生成物は一酸化炭素、二酸化炭素および塩化物イオンであった。アルゴン雰囲気下で分解が促進され、分解の速さは化合物の揮発性および水中の溶解度などの物性によって異なり、疎水性と蒸気圧の大きい化合物は分解し易く、親水性の化合物は分解し難かった。分解反応はこれら揮発性および水中の溶解度にとって、それぞれキャビテーションバブル内あるいは界面領域での燃焼反応と熱分解および OH ラジカルによる反応といくつかの

経路によって分解すると考えられた。

文 献

- 1) Lisk, D.J.: Environmental Implications of Incineration of Municipal Solid Waste and Ash Disposal. *Sci. Total Environ.* **74**, 39-66 (1988)
- 2) 環境庁保健調査室；化学物質と環境，392 (1988)
- 3) (財)大阪府緑化・環境協会；フロン等有機塩素化合物使用実態調査報告書，38 (1991)
- 4) 北嶋永一，村山 等，小林哲也，家合浩明：排ガス中の溶剤回収装置を使用した金属製品製造工場におけるトリクロロエチレンの収支，*環境化学*，**1**，553-557 (1991)
- 5) 高橋信行，中井敏博，加藤義重：有機化合物のオゾン酸化による生物分解性の変化，*水処理技術*，**33**，325-335 (1992)
- 6) 東国茂；日本化学会第63春季年会講演予講演集 I，P.801 (1982)
- 7) Kotronarou, C., Mills, G. and Hoffmann, M.R.: Photolysis of Chloroform and Other Organic Molecules in Aqueous TiO_2 Suspensions. *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 494-500 (1991)
- 8) 稲津晃司，永田良雄，前田泰昭：Decomposition of Chlorinated Hydrocarbons in Aqueous Solutions by Ultrasonic Irradiation. *Chem. Lett.*, 57-60 (1993)
- 9) Buttner, J., Gutierrez, M. and Henglein, A.: Sonolysis of Water-Methanol Mixtures. *J. Phys. Chem.*, **95**, 1528 (1991)