

超音波照射による水中の有機化学物質の分解 (アゾ染料、アルキルフェノールの分解)

【環境化学室】

田中卓実*

Resolution of Organic Chemistry Material in Water by Ultrasonic Irradiation

Taumi TANAKA

Abstract

Currently various research and development efforts for the purification of pollution of the environment are being furthered.

In this study, we investigate the application of the ultrasonic radiation technique for water purification. We conducted a treatment targeting a refractory organic material, azo dye, and Endocrine Disruptors, 7 kinds of alkylphenol. We then investigated the degradability of these materials.

1 はじめに

ダイオキシン類をはじめとする様々な有機化学物質による環境汚染が深刻な社会問題となっている。こうした化学物質の多くは一般に難分解性であるため、いったん汚染が起こると長期にわたって継続し、さらには土壌から地下水にまで汚染が広がることになる。そのため環境汚染に対する恒久的な対策が求められており、その中で環境に優しい浄化技術への期待が高まっている。現在、環境浄化への様々な研究・開発が盛んに進められているが、その中の一つに超音波照射による水質浄化法（以後「超音波照射法」と言う。）がある。超音波照射法は強力な超音波を液体中に照射する時に起こる超音波キャビテーション（空洞現象）¹⁾を利用する分解法である。超音波は圧縮波（疎密波とも言う）であり、媒質中を圧縮・膨張を繰り返しながら伝わっていく。強力な超音波を液体中に照射すると、膨張時に無数の空洞（キャビティ）ができる。空洞内は真空であるため周囲の溶存気体はもちろん水や揮発性物質なども急速に気化してその中に取り込まれ、細かい気泡となるが、次の瞬間、大きな圧縮力が気泡にかかり崩壊

する。このとき局部的に数千℃、数百から数千気圧という高温高压の場ができる。このような反応場の中ではあらゆるものが分解されるが、水の場合には水素原子と反応性の高いOHラジカルが生じる。超音波照射法は、この高温高压場での熱分解反応と生成ラジカルの強い酸化力・還元力を利用して様々な物質を分解する処理法であり、難分解性物質の分解等への応用が期待されている。

超音波照射法による有機物質の分解効果についてはこれまでも揮発性有機物質（VOCs）を対象にした報告は比較的多数あるが、不揮発性、中揮発性の有機物質を対象にした報告は数少ない。

そこで今回、この超音波照射法の水質浄化への応用を検討するため、不揮発性有機物質のアゾ染料と内分泌攪乱物質のアルキルフェノール（7種）を対象に処理を行い、その分解性について検討を行った。

2 実験方法

1) 実験装置

実験装置をFig. 1に示す。振動子投込型の超音波発生装置（カイジョー社製 本体:TA-4021 振動

* 大気・地球環境室所属

子:4611型 直径65mmの円盤状のもの)を使用して、周波数200kHz、出力200Wの超音波を水中で照射した。反応容器は硬質ガラス製で直径50mm、底面厚約1mmのバイアル瓶を使用し、円盤状振動子面から5~10mm程度離して置いた。また、温度条件をなるべく一定とするため、温度を25℃に設定した恒温水槽中で実験を行った。

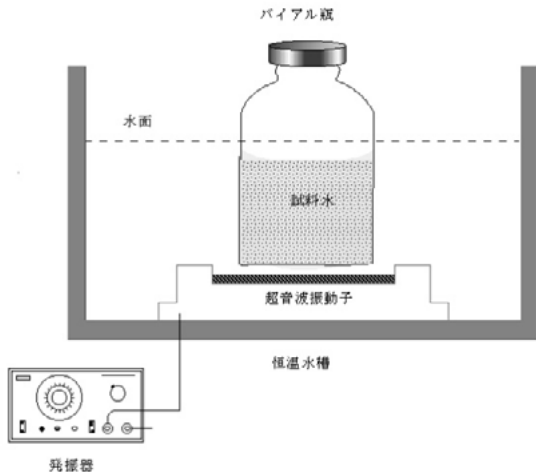


Fig.1 Test equipment

2) 分解処理

(1) 染料

使用した染料は、生物処理や凝集沈澱では処理効率が悪いと言われている水溶性アゾ染料を対象として各種の色調にわたるように考慮し、市販染料4種(長谷川産業より購入)、試薬染料6種(和光純薬製)を選んだ。Table 1 に各染料試料水の初期濃度(C_0)、極大吸収波長(λ_{max})を示す。初期濃度は吸光度が極大吸収波長で0.5~2に入る範囲で設定した。これらの試料水をそれぞれ上記実験装置のバイアル瓶に60ml入れ、超音波を照射時間を変えて照射した。

(2) アルキルフェノール類

Table 1 のアルキルフェノール7種を各10mg/l含む混合標準液(ジクロロメタン溶液、以後「混合標準」という。)6mlを風乾してジクロロメタン除去後、蒸留水を加えて500mlに定容し、試料水とした。これを上記実験装置のバイアル瓶に60ml入れ、超音波を照射時間を変えて照射したのち、試料水中の残留濃度を測定した。

3) 測定

(1) 染料

分光光度計(島津製作所製)を使用して超音波処

理した試料水の吸光度(最大吸光波長)の値が2以下になるよう試料水を適宜希釈して測定した。セルは石英製10mmセルを使用した。

(2) アルキルフェノール

超音波照射した試料水60mlを、あらかじめジクロロメタン、メタノールおよび蒸留水で洗浄・コンディショニングした固相抽出カートリッジ(ウォーターズ製 Oasis HLB glass)に通水した。引き続き、カートリッジを蒸留水で洗浄、15分間吸引脱水後、ジクロロメタン5mlで溶出させた。窒素気流下で濃縮、溶媒除去後、アセトンで1mlに定容した。

調製した試料1 μ lをGC/MSに注入し、SIM(Selected Ion Monitoring)法で測定を行った。

測定条件はTable 3のとおりであり、定量は絶対検量線法により行った。

Table1 Initial concentration and maximum absorption wave length of dye water sample

Dyes	C_0 (mg/l)	λ_{max} (nm)
C.I.Direct Yellow 28	40	385
C.I.Direct Yellow 12	40	400
C.I.Basic Violet 7	40	540
C.I.Acid Blue 92	40	575
<hr/>		
Tropaeoline	11	385
Orange I	13	475
Orange II	13	485
Congo Red	25	495
Bordeaux S	22	475
Methylene Blue	14	660

Table2 The alkylphenol

4-t-butylphenol, 4-n-pentylphenol,
4-n-hexylphenol, 4-heptylphenol,
4-t-octylphenol, 4-n-octylphenol,
nonylphenol

Table3 Analytical instrument and measurement condition

GC/MS : PerkinElmer Turbomass
GC
Column : DB-5 30m×0.25mm I.D. (J&W)
Column Temp. : 10°C /min 60°C (1min) → 280°C (5min)
Injection Temp. : 280°C
Interface Temp. : 280°C
Carrier gas : He (1ml/min)
Injection mode : Splitless (purge off 1.0min)
MS
Ionization voltage 70eV
Ionsource Temp. 250°C

3 結果及び考察

1) 染料の分解性

今回の試料水の濃度設定は、従来からの処理法による処理後の着色排水を想定しているため処理前の廃液濃度よりかなり低濃度であったがそれでも視覚的にはかなり高濃度に見える濃度であった。

この実験結果から各染料ごとに各処理時間における残留率を求め、横軸に時間、縦軸に残留率をとった座標上にプロットしたところ、処理時間と染料残留率の関係はほとんどの染料が

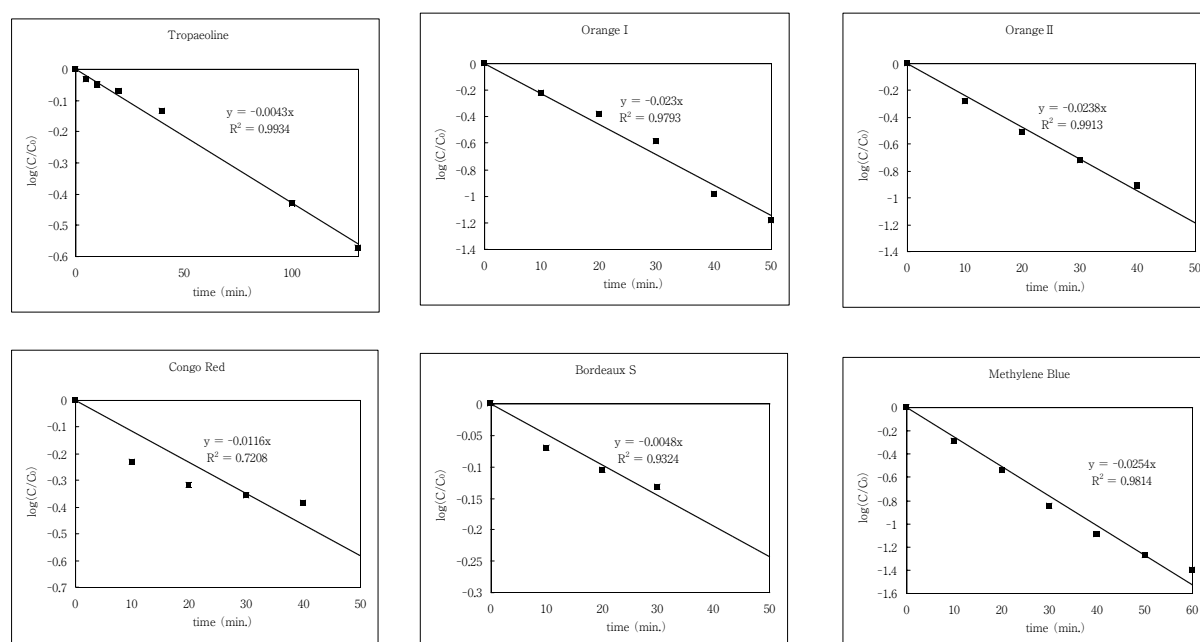
$$C/C_0 = A/A_0 = \text{EXP}(-k t) \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

(t : 処理時間 [分] C : 染料の t 分後の濃度
C₀ : 染料の初期濃度 C/C₀ : 染料の t 分後の残留率
A : 染料の t 分後の吸光度 A₀ : 染料の初期吸光度
k : 分解速度定数)

で示される指数関数で比較的良好に近似され、これらの分解反応が擬一次反応であると推測された。Fig. 3、Fig. 4 に各染料の残留率の対数と処理時間の関係を示す。染料によりかなり分解性に相違があることがわかった。この中ではDirect Yellow 28が分解されにくく、60分の処理で40%程度しか脱色されなかったが、分解性の良い染料では30分の処理で完全に脱色されるなど、比較的分解性が良かった。(Table 4 参照)このことから原理的には超音波照射による分解脱色が可能であると考えられるが、排水量の桁違いの多さなどを考えると、他の処理技術との併用処理が不可欠である。

(2) アルキルフェノールの分解性

Fig. 5 は各物質ごとに各反応時間における残留率を求め、横軸に時間、縦軸に残留率をとって、残留率と処理時間の関係を示したものである。

Fig.3 The relationship between log(C/C₀) and processing time of the retention of the each reagent dye

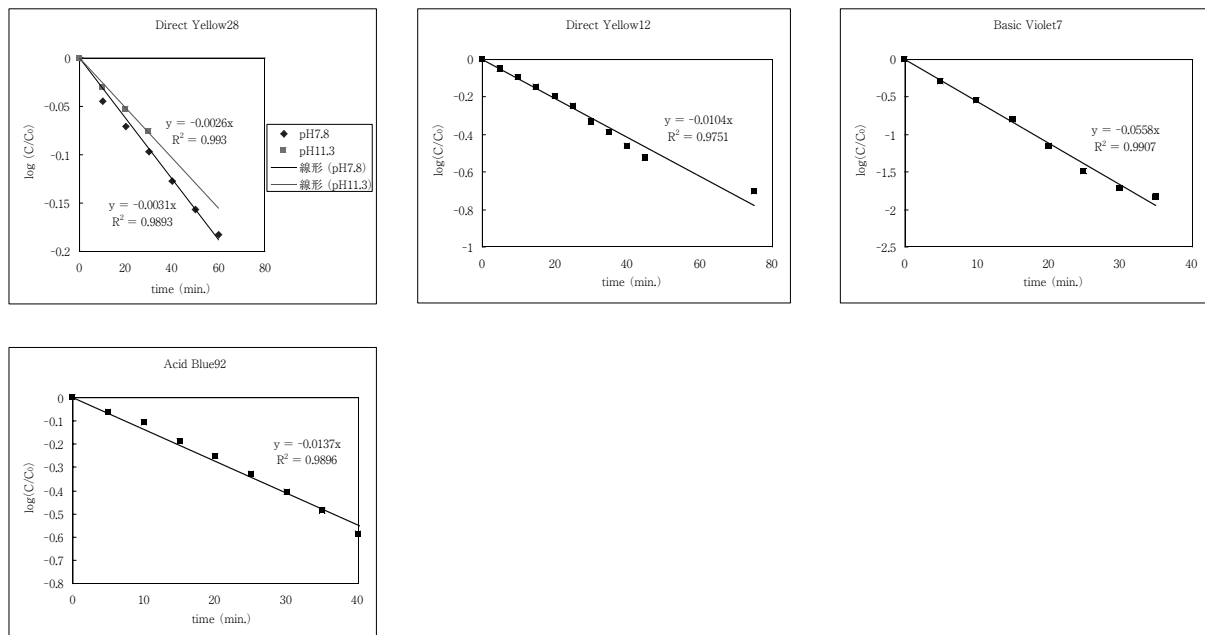


Fig.4 The relationship between $\log(C/C_0)$ and processing time of the retention of the each marketing dye

Table4 Decomposition rate constant of each dye

Dyes	k [min^{-1}]
C.I.Direct Yellow 28	0.0031
C.I.Direct Yellow 28 (アルカリ性)	0.0026
C.I.Direct Yellow 12	0.0104
C.I.Basic Violet 7	0.0558
C.I.Acid Blue 92	0.0137
Tropaeoline	0.0043
Orange1	0.0230
Orange2	0.0238
Congo red	0.0116
Bordeaux s	0.0048
Metylene blue	0.0254

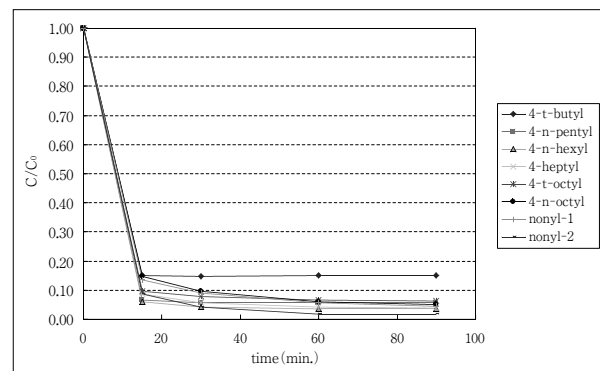


Fig.5 The relationship between (C/C_0) and processing time of the retention of the alkylphenol.

4-t-butylphenol以外の成分は30分の処理で90%以上分解されたが、4-t-butylphenolは約85%とやや分解率が低かった。4-t-butylphenolの場合、15分以降、処理時間が長くなるにつれ残留率が僅かずつではあるが増大していった。これは器具等からのコンタミが原因として考えられた。

3 まとめ

超音波照射法の水質浄化への応用を検討するため、不揮発性有機物質のアゾ染料と内分泌攪乱物質のアルキルフェノール(7種)を対象に処理を行った

ところ以下の知見を得た。

- 1) 染料によりかなり分解性に相違があることがわかった。分解性の悪い染料もあったが全般的に分解性は良かった。
- 2) アルキルフェノールの分解性は今回の実験で短時間(この実験では30分)の処理で概ね90%以上が分解されたことから、比較的分解しやすいことがわかった。
- 3) 染料排水の処理への応用を想定した場合、分解力は強いものの、高濃度、多量の排水の処理には向かない欠点があるため、別の処理技術との併用処理を検討する必要がある。

参考文献

- 1) P. Riesz, D. Berdahl, C. L. Christman, *Environ. Health Perspect.*, 64, 233(1985).
- 2) C. M. Sehgal, S. Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 660