

北海道大学工学部（正） 田中信寿

石井一英

（正） 松藤敏彦

1.はじめに 1993年1月の中公審の答申によって、有機化学物質のトリクロロエチレン(TCE)など15項目の環境基準項目が加わられ、さらにクロロホルムなど25項目の監視項目が設けられることとなった。このようなことから、埋立処分基準も見直されることになるだろうし、そのために情報として有機化学物質などの埋立層内における挙動特性が必要となる。筆者らは以前から、TCEの層内挙動を研究しており、一昨年の学会では、焼却灰や破碎ごみによるTCE分解について報告した¹⁾が、その作用機構や生成物質について十分でなかった。そこで、本研究では、純物質や焼却灰を用いてさらに詳しい実験を行ったので報告する。

2.純物質によるTCE分解実験 (1)実験方法 容量43.4mLの茶色ガラス製の遠心管に試料と蒸留水30mLを入れ、穴付蓋をする。これを30°Cの恒温槽内のローテータで回転攪拌する。約1時間後にTCEを加え（液中初期TCE濃度は約200 µg/L）、攪拌を続ける。その後、随時、気相からガスサンプルを採取し、ガス分析を行った。なお、TCEとの反応物質を注入しないコントロールを用意して並行して分析した。

ガス中の大量成分分析項目は、水素、酸素、窒素、炭酸ガス（これらはTCDガスクロによった）、メタン、エタン、エチレンガス（FIDガスクロ）であり、有機化学物質項目は、TCE、1,1-DCE（ディクロロエチレン）、trans-1,2-DCE、cis-1,2-DCE（ECDガスクロ）である。なお、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、1,1,2-トリクロロエタンについても同定したが検出できなかった。その他、pH、ORPも測定した。また、TCE、1,1-DCE、trans-DCEのヘンリー定数H ($C_g/[µg/L] = H \cdot C_l/[µg/L]$) は、各々、0.445, 0.41, 0.36を使った。メタン、エタン、エチレンのH（文献から）は各々、30.9, 24.1, 9.5を使った。

(2)還元性有機物（ホルマリン、蟻酸）とTCEの反応 ホルマリンの20vol%溶液30mL、蟻酸の10, 20vol%溶液30mLを調整し、これにTCEを注入して反応させた。その結果を図1に示す。TCEは瞬時に減少し、TCEと還元剤の反応は瞬間反応であることが分かる。生成物質としては、いくつかの未同定ピークが検出されたが、メタン、エタン、エチレンは検出限界以下であった（これらの検出限界はいずれも1 µg/Lとした）。このことから、この反応においては還元剤の量が十分でなく最終物質まで分解されなかったと思われる。

(3)金属（Fe, Zn, Cu）との反応（還元性の強さ; Zn > Fe > H > Cu） 金属の所要量と蒸留水30mL、及び20g/LのNa₂SO₃溶液0.3mLを入れて反応させた。その結果を、図2（液相TCE濃度と気相H₂濃度の変化）に示した。CuではTCEの減少とH₂の生成が見られず、これらの図表から、結局、水素の生成と共にTCE減少が進行していることが分かる。また、反応の強さは、Fe(3.0g) > Fe(0.3g) > Znの順であるが、還元能力の強さとは異なった結果となった。これは、Znの場合、Zn粒子表面がぼろぼろになり、粒子形状が崩れるのに対し、Fe粒子は表面に変化が見られないことで説明できるとと思われる。

Feとの反応による生成物質（いずれも炭素量に換算して示した）を図3に示す。最終生成物質は、メタン、エタン、エチレンであり、1:1:2の比率であった。中間生成物質は、1,1-DCE、trans-1,2-DCEであり、未同定のピーク（Retention time=2.8）があった。未同定のピークも含めた炭素収支はほぼ取れている。したがって、FeとTCEの反応では、中間生成物質のピークは

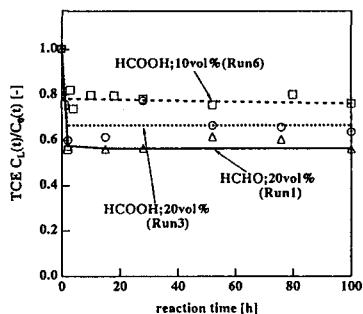


図1 還元性有機物との反応

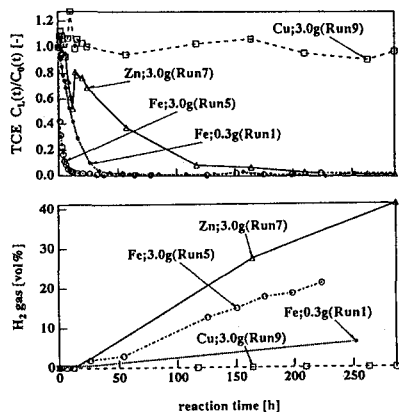


図2 Fe, Zn, Cuとの反応

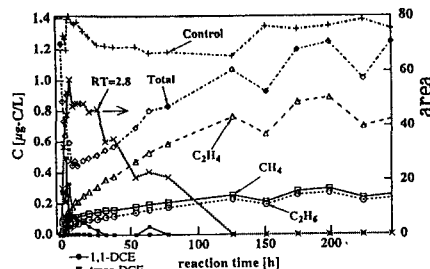


図3 Feとの反応による生成物質

TCEの初期濃度の1/10程度であり、約150時間後、最終ガス成分(メタン , エタン , エチレン)に変化することが分かる。一方、 Zn との反応では、中間生成物質として trans-DCE が検出され、 メタン , エタン , エチレン は微量検出されたのみで、 trans-DCE のみでほぼ炭素収支が取れた。前述したように Zn 表面での水素発生が継続的でなかったからだと思う。

(4) Al との反応 前述の金属の反応と同様に Al との反応を行わせた。その結果を図4(TCE と H_2 の変化)に示す。これらから水素ガスの発生量が多いほど TCE 減少が大きいこと、また水素の生成時に TCE 減少が起こっていることが分かる。 メタン , エタン , エチレン は検出限界以下であった。また、 Al 10mg以上で、1,1-DCEや1,2-DCEが微量検出されたのみであった。したがってこの場合も、反応は途中で終わっており、その理由は、 Zn の場合と同様に、 Al 粒子形状が崩れているのが観察されたことにあると思われる。

(5) 純物質との反応のまとめ 以上のことから、 TCE と還元物質との反応は瞬時であるが、金属などとの反応では、金属表面での水素の発生によって、 TCE 減少が起こるのであることが分かる。また、 Fe との反応が最終のガス成分(メタン , エタン , エチレン)になった。他のものでは持続的な還元剤(水素)供給ができなかったために中間状態で停止したと思われる。

3. 焼却灰との反応 (1) 実験方法 焼却灰3.0gを入れ、これまでと同様に反応させた。しかし、 Na_2SO_3 は加えなかった。この時の pH は10.7程度で、 $\text{ORP} = -700\text{mV}$ であった。また、気相中水素濃度も7日間で40%程度に達する。

(2) 実験結果 TCE はほぼ全量無くなったが、1,1-DCE, trans-DCE や $\text{RT}=1.6$ の未同定ピークが微量検出されたが、これらの化合物の変化傾向は明瞭でなかった。また、 メタン が大量に発生し、 エタン や エチレン ガスも観測された。しかし、 TCE を入れないコントロールからもこれらのガスが観測されたことから、それらを差し引いて TCE 分解による生成物質の変化を図5に示した。 メタン ガスが主要な生成ガスであることが分かる。しかしこれらのガスによって炭素収支は4~6割しか説明できなかった。その理由は、中間生成物質は焼却灰に収着されること、大量のガス発生によって気相が希釈されることなどが理由と考えられる。

(3) 各種の灰成分との反応 a) 灰溶出液(灰3.0gと蒸留水30mLを混合し、 30°C で一日間攪拌した後、No.5C濾紙で濾過したもの。反応時には気相を窒素ガスで置換した。)、b) 灰中の鉄分(焼却灰3.0gから磁石で鉄を拾い出した。その量は0.39~0.47gで付着物を含んでいる。反応時には、 Na_2SO_3 溶液を加えた。)、c) 酸化鉄(鉄粉を電気炉で3時間加熱した。この時、鉄0.4gを用いた。)と TCE との反応の結果を図6に示す。その結果、灰溶出液は TCE を減少させなかった。灰中の鉄分と酸化鉄は TCE を減少させた。生成物質は、酸化鉄の場合、鉄との反応と同様の結果であった。しかし、灰中鉄分の場合、微量の メタン , エタン , エチレン ガスが検出され、 メタン が多いという結果で灰との反応と同じ結果であった(ただし、この場合酸素濃度の低下が十分でなく、 TCE との反応に適した還元電位になかったと思われる)。

(4) まとめ 以上のことから、灰による TCE 減少は、 TCE がほぼゼロになるまで生じ、その作用物質は鉄分などの金属成分であると考えられた。しかし、気相中の生成物質は純鉄によるものと異なっていた。また、灰によって TCE が無害なメタンなどのガス成分に完全に分解されたかどうか、さらに検討を要する。

文献

1) 後藤 聖、田中信寿、松藤敏彦、神山桂一: 廃棄物層内におけるトリクロロエチレンの分解反応に関する研究、土木学会第46回年次学術講演会(平成3年9月)

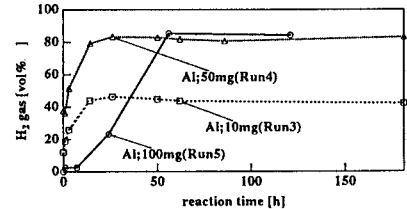
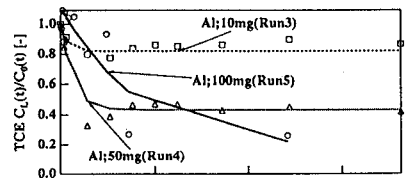


図4 Al との反応

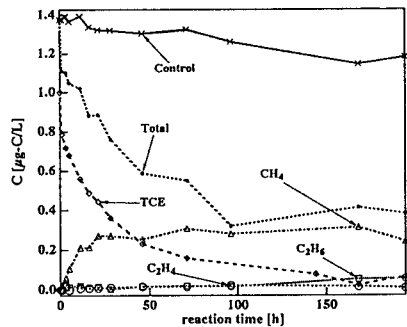


図5 焼却灰との反応による生成物質

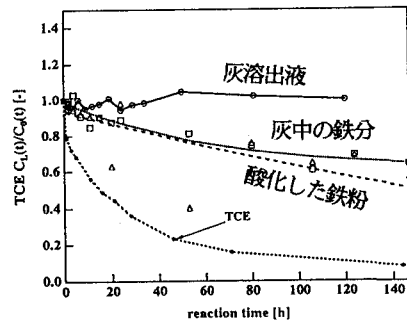


図6 各種の灰成分との反応