

## 難分解性有機塩素化合物の低温度還元脱塩素手法に関する基礎的検討

大成建設株式会社 正会員 根岸 昌範  
 正会員 樋口 雄一  
 正会員 今村 聡

### 1. はじめに

ポリ塩化ビフェニル (PCBs) を始めとする難分解性有機塩素化合物は微生物分解による自然減衰が期待できず、一旦環境中に放出されると長期間滞留し生物蓄積性も高い。トランス油など原液状態で保管されている PCBs は別として、これらの物質は難揮発性で疎水性も高い事から環境中では大部分が固相（土壌）に分配されるため、汚染土壌を対象とした浄化手法の確立が求められている。

本報告では、零価の鉄粉を還元触媒として利用し低温度で還元的に脱塩素する手法について、模擬汚染物質を用いた室内バッチ試験により基礎的な検討を行った。本手法は高温焼却処理と比較して、1) 低温度加熱のため土の性状は維持する、2) 還元脱塩素反応であり副生成物の生成が少ない、3) ロータリーキルン等が利用可能でプラント設備が安価になる、などの利点がある。

### 2. 試験方法および試験条件

ジクロロメタンを溶媒として作成した汚染物質溶液 50  $\mu$ L をマイクロシリンジで茶褐色アンプル管に分取した。ブランク試料としてジクロロメタンのみ同量をアンプル管に分取した。ドラフト内で昼夜静置してジクロロメタンを揮発させた後、鉄粉（関東化学薬品）の所定量および水素源（純水もしくはアルコール）10  $\mu$ L を添加して、アンプル管先端をバーナーで熔閉した。アンプル管を 300 に昇温した電気炉内で所定時間加熱後に放冷し、ヘキササンでアンプル管内容物を抽出し最終的に 10mL にメスアップした。ヘキササン層 50  $\mu$ L をマイクロシリンジで採取し、全有機ハロゲン化合物 (TOX) 測定装置（三菱化学社製 TOX-100）で有機塩素化合物の総量を定量した。

図-1 に TOX 測定装置の概要を示す。TOX 測定装置は有機ハロゲン化合物の総量を定量する装置で、試料を電気炉で燃焼・ガス化し発生したハロゲン化水素ガスを塩化銀電極で電量滴定する装置である。本装置は、GC-MS のような個別定量に用いる事は出来ないが、有機塩素系化合物汚染のリスクを迅速にモニタリングする事が可能である。実際、EPA あるいは ASTM においては水質中の全有機ハロゲン化合物分析のための公定法として認定されている手法である。

試験条件を表-1 に示す。汚染物質の種類および鉄粉添加量の影響および有機塩素化合物の塩素と置換するための水素原の種類について検討した。

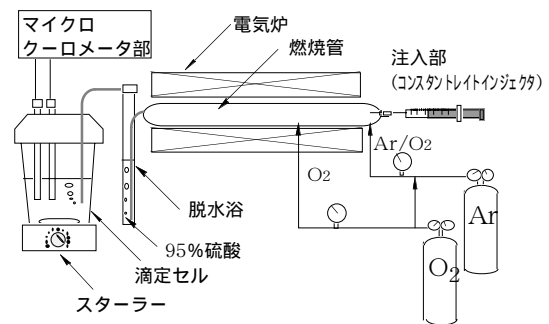


図-1 TOX 測定装置の概要

表-1 試験条件一覧

| 試験の種類  | 対象物質                                   | 対象物質質量 [mg] | 鉄粉添加量 [g]              | 水素源            | 水素源添加量 [ $\mu$ L] | 加熱温度 [ ] | 加熱時間 [hr] |
|--------|--|-------------|------------------------|----------------|-------------------|----------|-----------|
| 水素原比較  | 1,2,3-TCB                              | 8           | 0.5                    | 純水<br>2-プロパノール | 10                | 300      | 3, 6, 24  |
| 添加量の影響 | 1,2,3-TCB                              | 8           | 0.5, 1.0, 2.0          | 純水             | 10                | 300      | 24, 48    |
| 物質の種類  | p-DCB<br>1,2,3-TCB<br>2,4,6-TCP<br>PCP | 8           | 1.0, 2.0,<br>4.0, 10.0 | 純水             | 10                | 300      | 24        |

(DCB=ジクロロベンゼン, TCB=トリクロロベンゼン, TCP=トリクロロフェノール, PCP=ペンタクロロフェノールの略)

キーワード 難分解性有機塩素化合物, 鉄粉, 低温加熱, 土壌浄化

連絡先 〒245-0051 神奈川県横浜市戸塚区 344-1 大成建設(株)技術センター TEL045-814-7217

### 3. 試験結果および考察

#### 3.1 水素源の比較

図-2 に水素源の違いによる脱塩素反応速度を示す．横軸に加熱時間，縦軸にブランクに対する1,2,3-トリクロロベンゼン残存量を比で示した．液相で反応が進行する紫外線分解やアルカリ触媒分解では一般に2-プロパノールを水素源とする事が多いが，今回の室内試験結果からは水素供給源としては純水の方が効率的であった．この事は，溶媒中常温での反応と気相での高温下の反応との相違に起因するものと考えられる．実際上も土壌の自然含水を水素源として利用できる可能性が確認された．

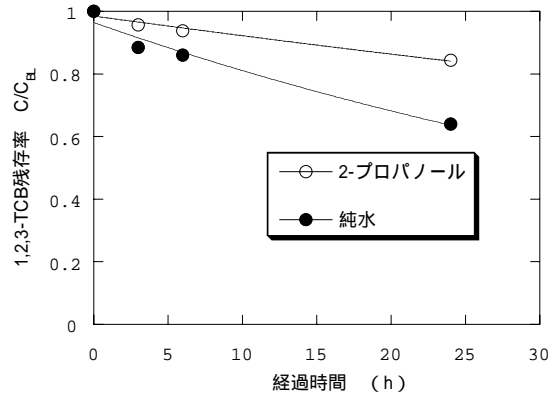


図-2 水素源の影響

#### 3.2 鉄粉添加量の影響

図-3 に鉄粉添加量と1,2,3-トリクロロベンゼン残存量の関係を示す．図から明らかなように，反応速度は鉄粉添加量の増加に従って大きくなった．鉄粉添加量が0.5gおよび1.0gの場合では，0～24時間後よりも24～48時間後において濃度低下割合が大きくなっていた．これは脱塩素反応の進行にはアンフル管内が還元雰囲気となる事が必要であり，鉄粉添加量が少ない場合はアンフル管内の酸素消費が遅くなるためと考えられる．実際，鉄粉添加量が2.0gの場合は直線的な濃度低減傾向を示していた．さらに鉄粉を過剰に添加すれば，擬一次反応に近い傾向を示すものと予測される．

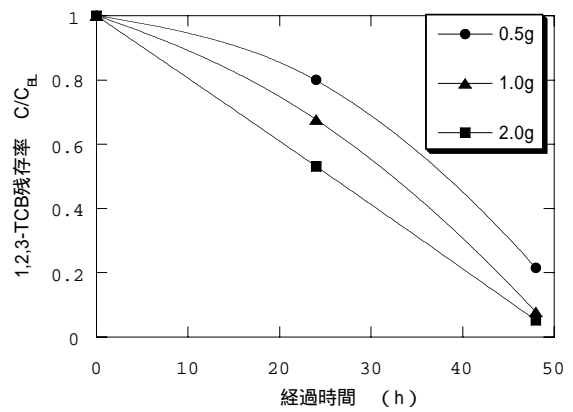


図-3 鉄粉添加量の影響

#### 3.3 物質ごとの分解性

図-4 に数種類の難分解性有機塩素化合物について，鉄粉添加量と分解率の関係を示す．塩素価数が増加するに従って鉄粉による分解性も大きくなる傾向を示した．また，三塩化物の比較から，クロロベンゼン類と比較してクロロフェノール類の方が高い分解性を有すると考えられる．2,4,6-トリクロロフェノールやペンタクロロフェノールでは，鉄粉添加量4gで24時間後には定量下限以下まで脱塩素された．

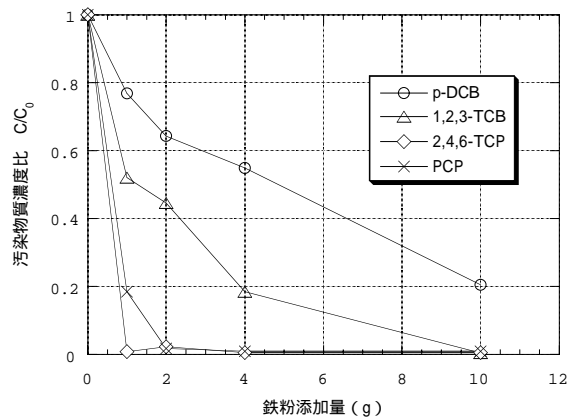


図-4 汚染物質種類の影響

### 4. まとめ

鉄粉を利用した難分解性有機塩素化合物の低温度分解を検討する目的で，アンフル管を利用した室内加熱試験を実施した．その結果，300 の加熱温度でクロロベンゼン類およびクロロフェノール類の還元脱塩素反応が確認された．難分解性有機塩素化合物の塩素と置換するための水素源としては2-プロパノールより純水が効率的であり，クロロベンゼン類よりもクロロフェノール類の方が脱塩素反応を引き起こしやすかった．今後，ロータリーキルン等での実用化のため，実験系のスケールアップを検討し，さらに詳細な実験データを蓄積していく予定である．

#### 参考文献

- 1) F.W.Chuang,R.A.Larson,M.S.Wessman : "Zero-valent iron promoted dechlorination of polychlorinated biphenyls", Environ.Sci.Technol.,29,pp.2460 ~ 2463,1995.