

Pd被覆鉄粉を用いたPCB(ポリ塩化ビフェニル)の脱塩素化キネティックについて

李在元¹・朴俊範²・李基豪³・林京熙⁴・朴圭弘⁵・嘉門雅史⁶

¹M. S. (株)ジオワークス (〒151-742 韓国ソウル市冠岳區新淋洞山56-1)

E-mail: jaewlee@geoworks.co.kr

²正会員 Ph. D ソウル大学校副教授 地球環境システム工学部 (〒151-742 韓国ソウル市冠岳區新淋洞山56-1)

³正会員 工博 ソウル大学校研究教授 地球環境システム工学部 (〒151-742 韓国ソウル市冠岳區新淋洞山56-1)

⁴Ph. D 中央大学校教授 工科大学化学工学科 (〒456-756 韓国ソウル市銅雀區黒石洞221)

⁵Ph. D 中央大学校副教授 建設大学土木工学科 (〒456-756 韓国京畿道安城市大徳面内里山40-1)

⁶フェロー会員 工博 京都大学大学院教授 工学研究科環境地球工学専攻 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

PCB(ポリ塩化ビフェニル)のような有機塩素系化合物による汚染地下水の拡散を未然に防ぐために透水性反応浄化壁におけるPd被覆鉄粉による触媒的な脱塩素効果について実験を行った。初期濃度20mg/Lのアクロロール1254の脱塩素反応物質として零価鉄粉とPd被覆鉄粉(0.01%Pd, 0.03%Pd, 0.06%Pd, 0.3%Pd)を使用した。分析は高分解能のGC-MSとGC-ECD分析のピーク同定により行い、総濃度と異性体について分解率を検討した。その結果、0.3%Pd被覆鉄粉の場合は120時間後に初期濃度の99.98%の分解率、即ち、0.005mg/Lまでの濃度の減少が確認された。Pd被覆鉄粉は水素置換反応による高い分解能を持っているので、PCBのような分解しにくい汚染物質に対する透水性反応浄化壁に効果的な反応物質であると考えられる。

Key Words: PCB, Pd/Fe bimetal, catalytic dehalogenation, Permeable Reactive Barrier

1. まえがき

PCB(ポリ塩化ビフェニル)とはベンゼン環が二つ繋がったビフェニル骨格に塩素が置換されたものの総称で、置換塩素の数と位置によって209種の異性体が存在する¹⁾。PCBは顕著な化学的安定性、耐酸アルカリ性、耐燃性、電気絶縁性に優れて、トランス及びコンデンサ用絶縁油、加熱と冷却熱媒体、潤滑油、塗料、印刷インキなど幅広い用途で使用されてきた。しかし、利用の増加に伴い、その耐化学的特性によって生体内で分解しにくく、脂肪組織に蓄積されている生体濃縮性と発癌物質の疑いがあるのが報告されている。特に、昭和43年の「カネミ油症事件」以来²⁾、PCBの毒性に関しては極めて敏感になっており汚染問題解消への努力が求められている。昭和49年に製造および使用が禁止され、PCBに基づく環境問題に減少がみられているが、規制以前の産業設備から流出されたPCBによる地下水汚染は現在までも重要な課題になっている。

PCB処理は高温焼却処理法を始めとして、超臨界水酸化法、プラズマアーク法などが新しい処理技術として開発されているが³⁾このような処理法は溶剤洗浄及び真空加熱を通じて抽出分離されたPCBを処

理するex-situ法なので、汚染地下水の浄化には限界がある。また、PCBsの強い疎水性と低い水溶解度のために水に溶解しにくく、土壤中の移動は非常に遅いことが、幸いにもPCBsの広がりや汚染土壌からの地下水による拡散を制限している。

最近では、汚染地下水の流れ位置に反応物質を設置し、地下水の流れを損なわずに汚染物質のみを取り除く透水性反応浄化壁が脚光を浴びている^{4) 5)}。

図-1に透水性反応浄化壁の概要を示した。

一般に、有機塩素系化合物の脱塩素のための透水性反応浄化壁には、顆粒又は粉末の零価鉄粉が利用されている。

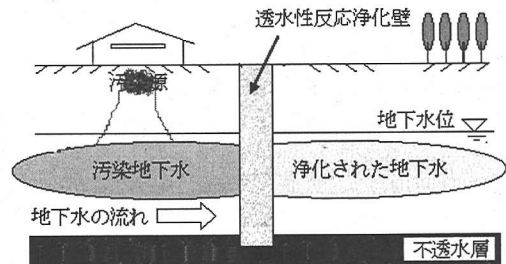


図-1 透水性反応浄化壁の概要

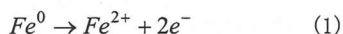
しかし、PCBは多数の異性体で構成され脱塩素反応には非常に高いエネルギーが必要であり、零価鉄粉のみでは脱塩素の効果が低く、完全な脱塩素化を引き起こすことができない。

このことから、Pd被覆鉄粉を利用した触媒的脱塩素反応について研究が進んでいる。しかし、その卓越した反応性にかかわらず、高価のPdを適用するため、透水性反応浄化壁への利用には制限がある。従って、その反応に起因する最適のPd被覆率の引っぱりは非常に重要な事項として考慮するべきだ。本論文ではPd被覆鉄粉によるPCBの脱塩素効果と同族体定量法で観察を行い、Pdの被覆率の変化による脱塩素能を検討した。また、これより決定された最適なPd被覆鉄粉を透水性反応浄化壁の反応物質として用いることの妥当性を検討した。

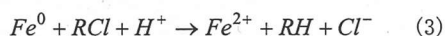
2. Pd被覆鉄粉による触媒的脱塩素反応

テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、ポリ塩化ビフェニルのような有機塩素化合物は零価鉄粉(Fe⁰)の還元的脱塩素化によってエチレンとビフェニルなどの無害物質への分解が可能である。

有機塩素化合物がFe⁰の表面と触れると、アノードとカソードの分極が生じ、式(1)のアノード反応としてFe⁰の酸化による電子の放出、式(2)のカソード反応として放出電子による脱塩素とが発生する⁴⁾。



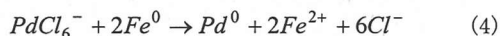
この二つの反応から全体の反応は次のようになる。



有機塩素化合物の還元的脱塩素反応は、金属の比表面積や酸化還元電位(Eh; redox potential)に強く依存している。Pd被覆鉄粉による有機塩素化合物の触媒的脱塩素化はポリ塩化ビフェニルのように分解しにくい場合でも有効であり、脱塩素化反応促進のために効果的に活用することが可能である⁶⁾⁷⁾。Pd(パラジウム)は原子量106.42、沸点2963℃、溶融点1554.9℃の性質を持つ金属であり、それ自体の体積の900倍に当たる水素ガスを吸着する特性を持ち、水素化及び脱塩素反応にとって、非常に有用な触媒として使うことができる。

Pd被覆鉄粉中のPdは、式(4)のような酸化還元反

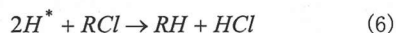
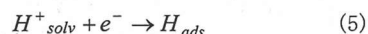
応によってFe表面に沈殿する⁸⁾。



この場合、Feは脱塩素化を引き起こす還元剤として、Pdはその触媒として働く。脱塩素反応速度については対象物質によって、数倍から数百倍まで変化するという報告がある⁸⁾⁻¹³⁾。

Fe⁰の表面に付いたPd塊は溶存状態水素(H⁺_{solv}; solvated hydrogen)を吸着し(H_{ads}; adsorbed hydrogen)、Fe⁰の酸化過程から生じる電子を受けて強い反応性の水素ガス(H^{*}; reactive hydrogen)を放出して水素置換反応を引き起こす⁹⁾¹⁰⁾。

Pdが触媒として働くときの触媒的脱塩素反応は式(5)と(6)のように表わせる。



ポリ塩化ビフェニルの構造とビフェニルへの分解を図-2に示した。また、Pd被覆鉄粉による触媒的脱塩素の反応メカニズムは図-3に示す。

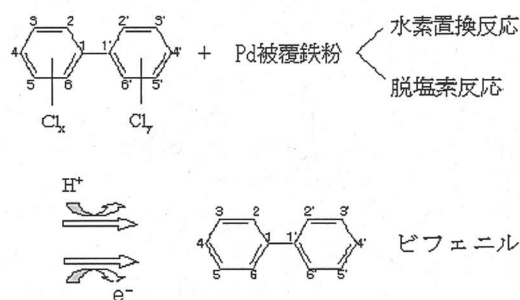


図-2 ポリ塩化ビフェニルの構造とビフェニルへの分解

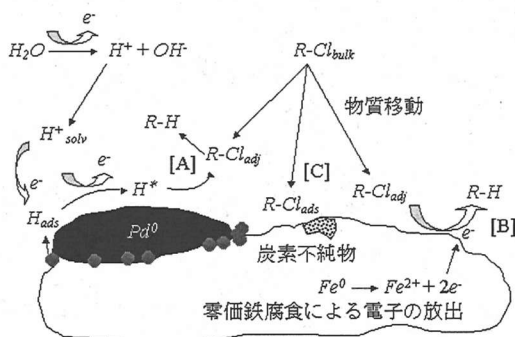


図-3 Pd被覆鉄粉による触媒的脱塩素化の反応メカニズム

Pd被覆鉄粉による触媒的脱塩素反応は図-3より、Pd被覆鉄粉の表面反応として[A]水素置換反応，[B]脱塩素反応を共に引き起こす。そして、炭素不純物が沢山含まれている場合は[C]吸着も考えられる。

ここで、主な反応は[A]水素置換反応として、溶存状の有機塩素化合物($R-Cl_{bulk}$; bulk phase $R-Cl$)は物質移動(mass transfer)によってPd被覆鉄粉に近接し($R-Cl_{adj}$; adjacent $R-Cl$)、Pd塊から放出される反応性水素ガスによる水素置換反応によって無害物質なビフェニルへ分解される。また、Feの酸化過程で放出された電子によって[B]還元脱塩素化が生じる。この場合、Pdは触媒として作用しなくなり、Fe表面での直接電子交換によって脱塩素が起る。最後に、鉄中の炭素不純物の吸着が考えられる。

3. 実験方法

反応物質としては Fe^0 とPd被覆鉄粉を使って、互いの分解率を比較した。 Fe^0 (99.9%、100メッシュ、フィッシャー科学社製)を使用し、 Fe^0 の酸化皮膜を除去するために6 mol/L濃度の塩酸を用いて酸洗した。その後に Fe^0 に残留できない塩素とか酸などを除去するために超純水(ミリポア社製)で3回洗い、洗浄液の残留塩素とpHを測定して確認した。

Pd被覆鉄粉の製造は100mLの超純水へ1.7mg、5mg、10mg、50mgのPotassium Hexachloro-palladate(K_2PdCl_6 、アルドリッチ社製)を混合させた溶液に、それぞれ5gの酸洗された Fe^0 を導入し、オレンジ色が明るい黄色になるまで攪拌し混合した。Pdの質量比の検討は誘導結合プラズマ原子発光分析装置(ICP-AES; Inductive Coupled Plasma-Augur Electron Spectroscopy)を用いて行った。ここで、使用した島津製作所製のICPS-10000IVは27.11MHzのRF電源によって誘導結合プラズマを発生させる。14L/minの冷却ガスと1.2L/minの補助ガスをそれぞれ導入してらせん状に流し、0.8L/minのキャリアガスのアルゴンを流した。

誘導結合プラズマ原子発光分析は4種類のPd被覆鉄粉試料を揮発損失の防止のため、テフロン加圧分解容器中に0.1g入れて、2mLの硝酸と5mL塩酸を分注し、200°Cで一日間反応させた。PdとFeの完全分解を確認したあとに超純水を分注して200°Cで蒸乾し、超純水を分注して分析液を作成した。

PCB試料としてはアロクロール1254を用いた。試料はアロクロール1254(ニート、スペルコ社製)をメタノールに溶解させて10,000mg/Lの標準原液を作成し、これを希釈して初期濃度20mg/Lの試料として準

備した。20mg/L濃度は上述した10,000mg/Lのアロクロール1254標準原液1mLを99mLのメタノールと300mLの超純水で混ぜた後、アロクロール1254が十分に溶解されるように100mLのアセトンを添加して作成した。

アロクロール1254濃度の分析はヒューレットパッカード社製のガスクロマトグラフ(6890GC)で行い、検出器としては高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(HRMS: High Resolution Mass Spectrometer, マイクロマス社製)とECD(Electron Capture Detector, ヒューレットパッカード社製)を用いた。

カラムはDB-5MS(HRMS)とDB-5(ECD)フューズドシリカキャピラリーカラム(長さ30m、内径0.25mm、フィルム厚さ0.25 μ m)を用いた。検出器の温度は300°C、注入器の温度は240°Cとし、キャリアガスは1.0mL/minのHe(HRMS)と N_2 (ECD)を流した。オープン昇温条件は分当たり10°Cとして160°Cまで、それ以降は分当たり2°Cとして260°Cまで上げた。HRMSとECDの条件は同様である。

本実験での分析は絶対検量線法により高分解能GC-MS分析により個別異性体同定を行い、その結果をリファレンスとして、別のECD分析により異性体同定を行った。そして、MS分析とECD分析の結果はピーク同定によってデータ解析を行った。同族体の決定は付録のリファレンスから検討し、HRMS分析を行ってから確認して同族体を決定した。これによってECDを用いて個々のPCB異性体を定量し、主なテトラ、ペンタ、ヘキサクロロビフェニルの低減効果を考察した。なお、分解過程で中間体として発生されるディ、トリ、テトラクロロビフェニルに対して異性体同定を行った。

反応実験は常温(20°C)で行い、 Fe^0 とPd被覆鉄粉が各々に5gずつ入っている5種類の125mLバイアル瓶(アンバー、フィトン社製)に、20mg/Lのアロクロール1254試料をゼロヘッドスペースになるように125mL分注した。また、ミニナッツバルブで密封して試料を準備した。その時、バイアル瓶への吸着損失平価として20mg/Lのアロクロール1254のブランクテストを10分間5回行った結果、99%~101%の値を確認した。また、酸素による鉄表面の腐食を止めるため、試料の準備は窒素雰囲気下のグローブボックス(ニッコー社製、HGB-700)で行った。

最後に、アロクロール1254溶液が全てのPd被覆鉄粉の表面と十分な反応を呈するように、これらのバイアル瓶は共にロータリーシェーカー(ガラスコールド社製)で60rpmとして攪拌させた。

反応実験中の分析は測定時間当たり各バイアル瓶のミニナッツバルブを開けて10 μ Lを分取し、90 μ L

n-hexaneが入っている100μLのオートサンプリングバイアル瓶に混入し、n-hexane抽出を行ってから、GC-ECD分析計により分析した。また、GC-MSの場合にも同様に行った。n-hexaneの抽出分析は水質汚染工程実験法により行い、実験前に初期濃度20mg/Lに対して5回の抽出回収率実験を検証して95%~97%の回収率が得られることを確認した。

4. 結果と考察

(1) Pdの被覆率の測定

表-1はPd被覆鉄粉の作成条件及びPd被覆鉄粉上に存在するPdの濃度を誘導結合プラズマ原子発光分析装置により分析した結果を示したものである。Feに対するPdの被覆率はFe5gあたりに K_2PdCl_6 溶液の濃度1.7mg, 5mg, 10mg, 50mg/100mLとした。これらをFeに対するPdの重量比に換算すれば約0.01%, 0.03%, 0.06%, 0.3%になる。これらは誘導結合プラズマ原子発光分析による分析結果から得られた値に近似することが分かる。すなわち、表-1の条件で K_2PdCl_6 を1.7mgから50mgまで変化させながら反応させると、全てのPdがFeの表面に被覆されることが分かる。

(2) 除去率の結果

GC/HRMSによるアロクロール1254の異性体を取り決めた分析結果を図-4に示す(異性体の構成及び分子量は付録参照)。

表-1 各Pd被覆鉄粉でのPd濃度と質量比

Pd被覆鉄粉の作成条件		誘導結合プラズマ原子発光分析結果	
K_2PdCl_6 濃度 mg/100mL	Fe注入量 G	Pd濃度 mg/L	Pd質量比 % Pd
1.7	5	112.89	0.01
5	5	302.86	0.03
10	5	606.68	0.06
50	5	2851.83	0.30

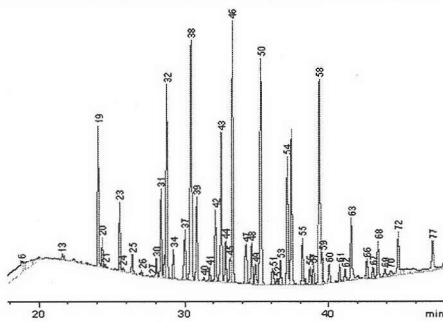


図-4 アロクロール1254のクロマトグラム
(ドメイン番号別成分は付録参照)

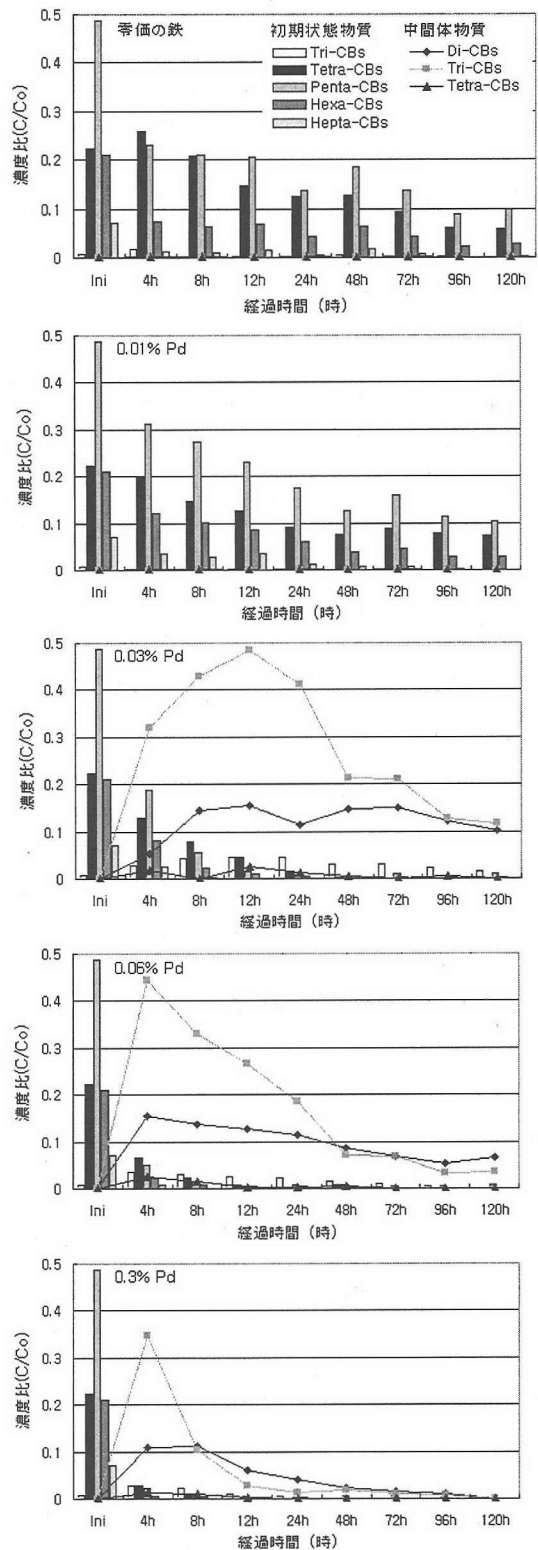


図-5 Pd被覆鉄粉のPd被覆率の差によるアロクロール1254の除去試験の結果

図-4からアロクロール1254は約22%のテトラクロロビフェニル, 48%のペンタクロロビフェニル, 21%のヘキサクロロビフェニル, 9%のヘプタクロロビフェニルの同族体より成ることが分かる。

また, Pd被覆鉄粉のPd被覆率変化によるアロクロール1254の除去結果を初期濃度に対する濃度変化として図-5に示した。ここでは, 反応時間経過による各異性体の分解および中間体の生成を表している。

図-5の棒グラフは初期状態物質を表わし, 点線グラフは中間体を表わす。

ここで, 初期状態物質と中間体物質とは各々, 反応前の物質および反応過程での生成された物質を意味する。Pd被覆鉄粉による触媒の脱塩素化は塩素基を脱塩させ, 分解させる反応メカニズムを表す。従って, 初期状態に構成されない物質が脱塩素反応過程で生成される。この中間体は低置換体として本来の物質より毒性が強く, 分解しにくい物質である。

また, 図-5に表していないが, 反応物質が含まれていないコントロールの場合, 120時間後の総濃度95%を維持したことを確認した。

Fe⁰と0.01%Pd, 0.03%Pd, 0.06%Pd, 0.3%Pdの被覆鉄粉の場合の120時間後の分解率は, 各々81.39%, 79.39%, 89.25%, 95.5%, 99.98%に達している。特に, 0.3%Pd被覆鉄粉の場合には試験開始から約120時間で初期濃度20mg/Lから0.005mg/Lまで分解することが確認された。また, 0.03%Pd, 0.06%Pd, そして, 0.3%Pd被覆鉄粉の場合には初期状態物質の脱塩素過程でディ, トリ, テトラクロロビフェニルを中間体として生成する。この分解速度は初期状態物質より中間体の場合, 非常に低いことが分かる。この中間体に対する各クロマトグラムを図-6に示す。

本論文では紙面上の制約によって提示していないが, 分析結果のクロマトグラムから0.03%Pd以上のPd被覆鉄粉の場合, 4時間の内に完全分解が可能ものとしては2,4',5-, 2,4,4'-, 2,3,4,4',5-, 2,2',3,3',4,6-, 2',3,3',4,5-, 2,2',3,3',4,5,5'-CBsであることが分かった。2,2',3,3',4,5,5'-CBsの場合にはFe⁰及び全てのPd被覆鉄粉で, 4時間以内に完全分解できるのが観察された。

なお, 初期状態物質のテトラクロロビフェニルからヘプタクロロビフェニルまでの大部分は24時間の内に分解, 又は, 変換できることが確認されるが, 2,2',3,6,6'-, 2,2',3,3',6,6'-, 2,3,3',4,5-CBsの場合には24時間以後にも検出された。特に, 2,2',3,6,6'-CBsの場合には120時間以後にも微量が検出されることから, 最も分解しにくい物質であると判断できる。

表-2に中間体を生成しない0.01%Pd被覆鉄粉の場合, アロクロール1254の同族体別反応速度定数を示す。

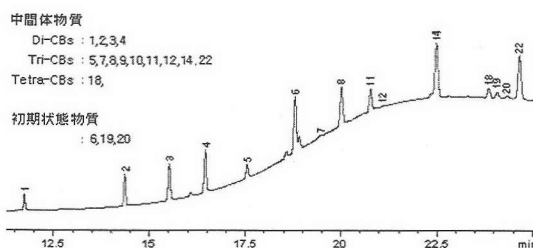


図-6 Pd被覆鉄粉による脱塩素分解過程で生成されたディ, トリ, テトラ・クロロビフェニルの中間体に対する分析結果(0.06%Pd条件で4時間反応後のデータ, ドメイン番号は付録参照)

表-2 Pd被覆鉄粉(0.01%Pd)によるアロクロール1254の同族体別反応速度定数

Poly-CBs	K _{obs} [h ⁻¹]	R ²
Tetra-CBs	0.0078	0.66
Penta-CBs	0.0102	0.76
Hexa-CBs	0.0140	0.80
Hepta-CBs	0.0301	0.90

表-2の反応速度定数は図式法によって各グラフの傾斜から式(7)と式(8)のような一般的な1次反応速度式により反応速度定数を決定した。

$$\frac{d[C]}{dt} = -k[C] \quad (7)$$

$$\frac{[C]}{[C_0]} = e^{-kt} \quad (8)$$

ここに, C=濃度, C₀=初期濃度, k=反応速度, t=時間, である。

その結果, 表-2に示すように0.66から0.90の相関性を示す1次反応形態を表し, 反応速度定数は0.0078~0.0301 h⁻¹の値を示した。

また, ヘプタクロロビフェニルの反応速度はテトラクロロビフェニルより約2倍以上速いことがわかった。

これは, 反応速度は単位分子量あたり, 溶存状態のGibbs自由エネルギー(Δ_fG_s⁰)によって説明できる。Δ_fG_s⁰は分子構造の差異を表す重要な物理化学因子である。

理想気体のGibbs標準生成自由エネルギー(Δ_fG⁰: Gibbs standard free energy of formation)から理想気体状態(Δ_fG_g⁰)および液状態(Δ_fG_l⁰)の変化によって補正して表す。反応速度は溶存状態のGibbs自由エネルギー(Δ_fG_s⁰)に反比例することが報告されている¹⁴⁾¹⁵⁾。

標準生成自由エネルギー間の関係に関する補正式は次のように書かれる¹⁵⁾。

$$\Delta_f G^0_{\text{dissolved species}} = \Delta_f G^0_{\text{gas}} + RT \ln(P/P^0) - RT \ln m + 2.3RTpK \quad (9)$$

ここに、 $RT \ln(P/P^0)$ =理想気体から液状への変換に対する補正係数、 $RT \ln m$ =液状から理想溶液の溶存物質への変換に対する補正係数、 $2.3RTpK$ =イオン化の自由エネルギー変化、である。

上記の補正式と計算に関して紙面上の制約のため詳しく計算過程を表していないが、その補正值については付録に示した。

ハロゲン元素の水素置換反応に影響を及ぼす因子としては電気陰性度、求電子的グループ、酸化還元電位、Gibbs自由エネルギー($\Delta_f G_s^0$)がある。気質の電気陰性度が低く、隣接した求電子的グループが多い場合、水素置換反応率は向上する。

本研究の場合、ハロゲン元素の中で塩化物質のみの同族体からなることから、反応速度に重要な影響因子はGibbs自由エネルギー($\Delta_f G_s^0$)と判断できる。

アロクロール1254のGibbs自由エネルギー($\Delta_f G_s^0$)値は184.4-202.4kJ/mol(テトラクロロビフェニル)、167.2-187.8kJ/mol(ペンタクロロビフェニル)、150.1-171.0kJ/mol(ヘキサクロロビフェニル)、136.6-155.5kJ/mol(ヘプタクロロビフェニル)であることが分かる(付録参照)。これより、中間体を考慮しない初期状態物質のみでも、低いGibbs自由エネルギー($\Delta_f G_s^0$)を持っている高い塩素置換体が反応速度をはやめていることが判明した。すなわち、低い塩素置換体が高い塩素置換体よりも分解しにくく、高い酸化還元能が必要であると考えられる。

Pd被覆鉄粉のPd被覆率によるアロクロール1254の中間体が考慮された総括反応速度を図-7と表-3に示す。

図-7は実験結果から図式法によって解析したことであり、反応次数と反応速度の決定は式(10)と式(11)のような一般的な2次反応速度式により決定した。

$$\frac{d[C]}{dt} = -k[C]^2 \quad (10)$$

$$\frac{1}{[C]} - \frac{1}{[C_0]} = kt \quad (11)$$

ここに、 C =濃度、 C_0 =初期濃度、 k =反応速度、 t =時間、である。

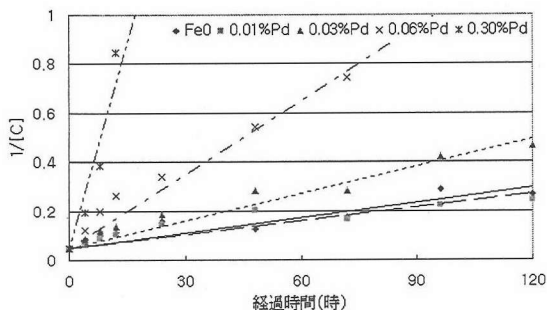


図-7 Pd被覆率によるアロクロール1254の反応速度比較図

表-3 Pd被覆率によるアロクロール1254の反応速度定数

Pd被覆鉄粉	K [mg ⁻¹ Lh ⁻¹]	R ²
Fe ⁰	0.0021	0.80
0.01% Pd	0.0018	0.74
0.03% Pd	0.0037	0.93
0.06% Pd	0.0100	0.96
0.3% Pd	0.0555	0.97

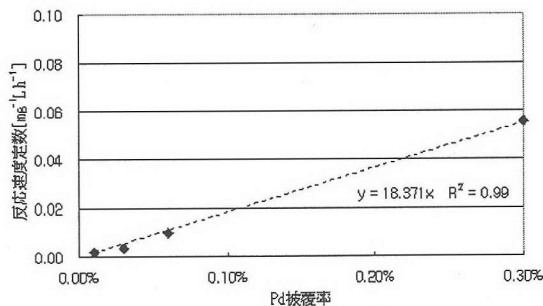


図-8 Pd被覆率と反応速度定数の関係図

図-7に反応時間の経過により変化された濃度の逆数を図示した。また、境界条件 $C=C_0$ で記述できることを考慮して初期濃度の逆数をy切片として取り、各グラフの傾斜から反応速度定数を決定した。その結果、0.80から0.97の相関性を示す2次反応形態を表し、反応速度定数は0.0021~0.0555の値を示すことが分かった。

図-7と表-3より、Pd被覆鉄粉による脱塩素反応次数は2次反応であり、その相関性は中間体を生成させないFe⁰と0.01%Pdの方が0.03%Pd以上より低いことが分かる。Pd被覆鉄粉のPd被覆率と反応速度定数の関係図を図-8に示した。

中間体の生成を考慮しない初期状態物質のみの分解率は、Fe⁰、0.03%Pd、0.03%Pd、0.06%Pd、0.3%PdのPd被覆鉄粉に対して反応4時間の内に各々40.5%

33.3%, 54.7%, 81.8%, 91.8%の分解率を示し、中間体を含んだ分解率である40.3%, 33.2%, 40.5%, 58.9%, 74.8%に比べて速いことが分かる。従って、Pd被覆鉄粉による触媒の脱塩素反応速度は中間体として生成されたディ、トリ、テトラクロロビフェニルの分解速度に依存しているといえる。

即ち、PCBの分解に関する反応速度はディからテトラまでの中間体とテトラからヘプタまでのクロロビフェニル初期状態物質を共に含む反応速度により決定されることが分かる。

また、表-2の同族体別反応速度は1次反応を示しているが、異性体が混ざった総括反応速度は2次反応として異なることが分かる。この反応速度の差異は基本的に変数が違うので直接的にくらべることはできない。しかし、congenerの特性上、複合物質の優勢反応による干渉現状(competition)が現れるためと思われる。

また、図-8より鉄の表面に被覆されているPdの総量に直接的な影響を受けていることが分かる。シンボルは4種類のPd被覆鉄粉で、点線は各Pd被覆鉄粉の相関係数であり、Pd被覆率によって0.99の相関係数として反応速度定数と線形関係を示している。

(3) 透水性反応浄化壁における反応物質としてのPd被覆鉄粉の妥当性

Pdは触媒として有機塩素化合物の分解に優れた効率を見せているが、高価な金属として現場設置には制限がある。現在、透水性反応浄化壁の反応物質としてPd被覆鉄粉を用いた実証試験結果がトリクロロエチレンに対して1件あるのみである¹⁶⁾。従って、Pd被覆鉄粉においてPd被覆率は非常に重要である。通常、研究室レベルの研究を通じてテトラクロロエチレンとトリクロロエチレンなどの脂肪族塩化有機化合物に対して適切なPd被覆率は0.05%であると提案されている¹¹⁾¹⁷⁾。

実際のPCB汚染水準として各国の沿岸堆積物の中でPCB濃度は0.005~8,000mg/kgに至ると報告されている。しかし、PCBの水溶解度に関して各異性体(Iupac No. 0~209)は0.00048~5.9mg/Lの水溶解度を表し、各異性体で構成されたPCBとしてはその塩素置換体の数によって0.003~1.5mg/Lの水溶解度(21%~60%塩素置換)になる。従って、土壌中の濃度が高い存在しても地下水汚染に即刻的な影響を及ぼすとは考えられないが土壌中に高濃度として蓄積されたPCBが持続的に地下水を汚染させる可能性は濃厚だと判断される。

本実験の結果から、0.06%のPd被覆鉄粉で初期状態物質と中間体を含んだ総括反応速度定数を

0.01[mg⁻¹Lh⁻¹]として、120時間後の分解率95.5%の結果はとなった。この値は反応速度定数の0.0555[mg⁻¹Lh⁻¹]と分解率の99.98%を示す0.3%のPd被覆鉄粉より低い反応性を呈している。

本研究で得られた結果より算出される値は、研究室レベルの研究からの反応速度および分解率である。

実際、地下水の流れ速度を考慮する際には、反応物質と汚染地下水の接触時間は現場条件によって数日から数百日が必要になる。したがって、0.06%のPd被覆鉄粉はPCBを除去するための反応物質として、その効率性と経済性を十分期待されうるものと考えられる。

5. 結論

PCB(ポリ塩化ビフェニル)のような有機塩素化合物による汚染地下水の拡散を未然に防止するために、汚染敷地で脱塩素反応を通じて除去しうる透水性反応浄化壁の基礎的浄化能力を確認するための基礎試験として、Pd被覆鉄粉による触媒的な脱塩素効果に関する実験を行った。

その結果、Pd被覆鉄粉(0.3%Pd)の場合、一次反応としてアロクロール1254との反応速度定数は0.0555[mg⁻¹Lh⁻¹]となった。また、120時間後に99.98%の分解率として初期濃度20mg/Lから0.005mg/Lまで分解することが確認された。

なお、水質および土壌中の環境基準は、検出しないこと¹⁸⁾(測定限界値; 0.0005mg/L)とされておりことから、基準をわずかに超過している。これについては分解速度の問題として十分な反応時間が確保できれば、全ての分解が得られると考えられる。

Pdは高価な触媒であるから、実証実験には制限を伴うが、汚染地下水の濃度と流れなどの地盤特性を考慮してPd被覆率を決めれば、低コストの反応物質化が可能である。したがって、Pd被覆鉄粉はPCB(ポリ塩化ビフェニル)のような分解し難い汚染地下水の浄化のため、透水性反応浄化壁の反応物質として効果的に適用することが可能であると言える。

謝辞: 本研究を進めるに当り、韓国の環境会社である漢拏産業開発(株)に多くのご支援して頂いた。関係各位に御礼を申し上げます。

付録：PCB(ポリ塩化ビフェニル)の構成および $\Delta_f G_s^0$ (KJ/mol)¹⁴⁾ のリファレンス¹⁹⁾

Domain No.	IUPAC No.	Structure	$\Delta_f G_s^0$	M	Domain No.	IUPAC No.	Structure	$\Delta_f G_s^0$	M
1	10	2,6	239.4	222	45	136	2,2',3,3',6,6'	155.9	358
	4	2,2'	236.3	222	46	77	3,3',4,4'	188.7	290
2	7	2,4	235.4	222		110	2,3,3',4',6	175.1	324
	9	2,5	235.4	222	47	82	2,2',3,3',4	183.5	324
3	6	2,3'	232.7	222		151	2,2',3,5,5',6	155.7	258
4	8	2,4'	235.0	222	48	135	2,2',3,3',5,6'	152.4	258
	5	2,3	241.7	222	49	107	2,3,3',4',5	173.6	324
5	19	2,2',6	214.2	256	50	123	2',3,4,4',5	175.2	324
6	18	2,2',5	211.7	256		149	2,2',3,4',5',6	152.3	258
	17	2,2',4	211.5	256		118	2,3,4,4',5	173.6	324
	15	4,4'	225.9	222	51	134	2,2',3,3',5,6	163.8	258
7	24	2,3,6	220.5	256	52	114	2,3,4,4',5	187.8	324
	27	2,3',6	213.2	256		131	2,2',3,3',4,6	162.3	358
8	16	2,2',3	235.0	256		122	2',3,3',4,5	183.5	324
	32	2,4',6	214.7	256	53	146	2,2',3,4',5,5'	150.1	358
9	34	2',3,5	211.2	256	54	132	2,2',3,3',4,6'	160.3	358
10	29	2,4,5	218.0	256		153	2,2',4,4',4'	151.8	358
11	26	2,3',5	209.5	256		105	2,3,3',4,4'	181.6	324
12	25	2,3',4	209.2	256	55	141	2,2',3,4,5,5'	162.3	358
13	31	2,4',5	210.9	256		179	2,2',3,3',5,6,6'	147.4	392
	28	2,4,4'	210.6	256	56	130	2,2',3,3',4,5'	158.1	358
14	20	2,3,3'	215.4	256	57	176	2,2',3,3',4,6,6'	138.4	392
	33	2',3,4	215.3	256		137	2,2',3,4,4',5	162.0	358
	53	2,2',5,6'	188.2	290	58	160	2,3,3',4,5,6	171.0	358
15	51	2,2',4,6'	188.0	290		138	2,2',3,4,4',5'	158.0	358
	22	2,3,4'	216.8	256		158	2,3,3',4,4',6	159.6	358
16	45	2,2',3,6	195.4	290	59	129	2,2',3,3',4,5	170.4	358
17	46	2,2',3,6'	196.3	290		126	3,3',4,4',5	171.6	324
18	69	2,3',4,6	186.1	290		178	2,2',3,3',5,5',6	138.0	392
19	52	2,2',5,5'	186.4	290	60	175	2,2',3,3',4,5',6	136.7	392
20	49	2,2',4,5'	184.4	290	61	187	2,2',3,4',5,5',6	137.9	392
21	47	2,2',4,4'	185.9	290	62	183	2,2',3,4,4',5',6	136.6	392
	48	2,2',4,5	193.2	290	63	128	2,2',3,3',4,4'	167.8	358
	75	2,4,4',6	187.4	290	64	167	2,3',4,4',5,5'	158.0	358
22	35	3,3',4	204.2	256	65	185	2,2',3,4,5,5',6	147.4	392
23	44	2,2',3,5'	192.6	290	66	174	2,2',3,3',4,5,6'	147.0	392
24	37	3,4,4'	205.7	256	67	177	2,2',3,3',4',5,6	146.0	392
	59	2,3,3',6	192.8	290	68	202	2,2',3,3',5,5',6,6'	126.9	426
	42	2,2',3,4'	192.4	290		171	2,2',3,3',4,4',6	144.6	392
25	41	2,2',3,4	201.1	290		156	2,3,3',4,4',5	157.0	358
	64	2,3,4',6	194.3	290	69	173	2,2',3,3',4,5,6	155.5	392
26	96	2,2',3,6,6'	172.8	324		157	2,3,3',4,4',5'	166.0	358
27	40	2,2',3,3'	202.4	290		201	2,2',3,3',4,5',6,6'	132.4	426
28	100	2,2',4,4',6	162.7	324	70	172	2,2',3,3',4,5,5'	144.8	392
	67	2,3',4,5	191.3	290	71	197	2,2',3,3',4,4',6,6'	124.1	426
29	63	2,3,4',5	192.9	290	72	180	2,2',3,4,4',5,5'	137.1	392
30	74	2,4,4',5	192.8	290	73	193	2,3,3',4',5,5',6	145.2	392
31	70	2,3',4',5	190.8	290	74	191	2,3,3',4,4',5',6	144.9	392
32	66	2,3',4,4'	190.5	290	75	200	2,2',3,3',4,5,6,6'	123.3	426
	95	2,2',3,5',6	169.8	324	76	169	3,3',4,4',5,5'	157.7	358
33	88	2,2',3,4,6	180.2	324	77	170	2,2',3,3',4,4',5	152.8	392
34	91	2,2',3,4',6	169.5	324		190	2,3,3',4,4',5,6	152.8	392
35	60	2,3,4,4'	200.7	290	78	198	2,2',3,3',4,5,5',6	129.6	426
	56	2,3,3',4'	198.8	290	79	199	2,2',3,3',4,5,5',6'	131.3	426
36	92	2,2',3,5,5'	167.6	324	80	203	2,2',3,4,4',5,5',6	129.5	426
37	84	2,2',3,3',6	177.8	324		196	2,2',3,3',4,4',5',6	130.9	426
38	90	2,2',3,4',5	167.3	324	81	189	2,3,3',4,4',5,5'	152.5	392
	101	2,2',4,5,5'	167.5	324	82	208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'	116.5	460
39	99	2,2',4,4',5	167.2	324		195	2,2',3,3',4,4',5,6	137.5	426
40	119	2,3',4,4',6	168.4	324	83	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'	115.0	460
41	83	2,2',3,3',5	175.6	324	84	194	2,2',3,3',4,4',5,5'	140.8	426
42	97	2,2',3',4,5	175.5	324	85	205	2,3,3',4,4',5,5',6	136.8	426
43	87	2,2',3,4,5'	175.4	324	86	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6	123.5	460
	115	2,3,4,4',6	179.1	324	87	209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'	109.1	494
44	85	2,2',3,4,4'	175.2	324					

参考文献

- 1) 日本化学会編 : PCB, 丸善, 1980.
- 2) 長山淳哉 : しのびよるダイオキシン汚染, 講談社(ブルーバックス), 1994.
- 3) 産業廃棄物処理事業振興財団編 : 廃棄物処理法新処理基準に基づくPCB処理技術ガイドブック, ぎょうせい, 1999.
- 4) USEPA : Permeable Reactive Barriers, EPA/542/K-94/004, 1998.
- 5) Matheson L.J., and Tratnyek, P.G. : Reductive Dehalogenation of Chlorinated methans by iron metal, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.28, pp.2045-2053, 1994.
- 6) Gates B.C. : *Catalytic Chemistry*, Wiley, New York, 1991.
- 7) Rylander, P. : *Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, 1979.
- 8) Grittini, C., Malcomsen M., Fernando, Q., and Korte, N: Rapid Dechlorination of Polychlorinated Byphenyls on the surface of a Pd/Fe Bimetallic System, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.29 No.11, pp. 2898-2900, 1995.
- 9) Graham, J.L. and Jovanovic G : Dechlorination of p-Chlorophenol on Pd/Fe Catalyist in a Magnetically Stabilized Fluidized Bed ; Implications for Sludge and Liquid Remediation, *Chemical Engineering Science*, Vol.54, pp.3085-3093, 1999.
- 10) Tsyganok, A. I., Yamanaka, I. and Otsuka, K. : Pd-Loaded Carbon Felt as the Cathode for selective Dechlorination of 2,4-Dichlophenoxy - acetic Acid in Aqueous Solution, *J. of Electrochem. Soc.*, Vol.145, No.11, pp.3844-3850, 1998.
- 11) Muftikian, R., Fernando, Q. and Korte, N. : A Method for the Rapid Dechlorination of Low Molecular Weight Chlorinated Hydrocarbons in Water, *Wat. Res.*, Vol.29, No.10, pp.2434-2439, 1995.
- 12) Doyle, J. G., Miles, T., Parker, E., and Cheng, I.F. : Quantification of Total Polychlorinated Biphenyl by Dechlorination to Biphenyl by Pd/Fe and Pd/Mg Bimetallic Particles, *Mirochemical Journal*, Vol.60, pp.290-295, 1998.
- 13) Liu, Yihui, Yang, F, Yue, P.L. and Chen, G : Catalytic Dechlorination of Chlorophenols in Water by Palladium/Iron, *Wat. Res.*, Vol.35, No.8, pp. 1887-1890, 2001.
- 14) Holmes, D. A., Harrison, B. K., and Dolfing, J. : Estimation of Gibbs Free Energies of Formation for Polychlorinated Biphenyl, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.27, pp.725-731, 1993.
- 15) Dolfing, J. and Harrison, B. K. : Gibbs Free Energy of Formation of Halogenated Aromatic Compounds and Their Potential Role as Electron Acceptors in Anaerobic Environments, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.26, No.11, pp. 2213-2218, 1992.
- 16) Korte, N. E., Zutman, J. L., Schlosser, R. M., Liang, L., Gu, B., and Fernando, Q. : Field Application of Palladized Iron for the Dechlorination of Trichloroethene, *Waste Management*, Vol.20, pp.687-694, 2000.
- 17) Korte, N. E., Liang, L., Muftikian, R., Grittini, C. and Fernando, Q. : The Dechlorination of Hydrocarbons : Palladized Iron Utilized for Ground Water Purification, *Platinum Metals Review*, Vol.41, pp.2-7, 1997.
- 18) PCB混入機器等処理推進調査検討委員会編 : PCB処理の推進について(中間報告), 環境庁, 1997.
- 19) ヨーングイン科学 : 微量分析のための分析法開発, ヨーングイン分析センターワークショップ, 1999.

(2001.12.25 受付)

CONGENER-SPECIFIC ANALYSIS OF PCBS BY CATALYTIC DEHALOGENATION USING Pd COATED FE

Jaewon LEE, Junboun PARK, Kiho LEE, Kyunghye LIM,
KyooHong PARK and Masashi KAMON

Catalytic dechlorination of polychlorinated biphenyls(PCBs) using Pd coated Fe was examined to investigate the parameters for designing permeable reactive barriers(PRBs) to treat PCB-contaminated groundwater. The Pd coated Fe of various Pd loading rates of 0.01%, 0.03%, 0.06%, and 0.3% onto Fe(0) were tested with the initial concentration of 20mg/L of Aroclor-1254. Congener-specific analysis was conducted to compare the total and congener-specific dechlorination rate of PCBs using high resolution mass spectrometer(HRMS). Using 0.3% Pd coated Fe, Aroclor-1254 of 99.98% was dechlorinated down to 0.005mg/L within 120hours. The Pd coated Fe is suggested to be a promising reactive material for PRBs to treat the refractory contaminants such as PCBs in groundwater.