

揮発性有機塩素化合物の紫外線照射処理による除去

東京大学大学院○大瀧 雅寛

東京大学 大垣眞一郎

1. はじめに

最近、トリクロロエチレン (TCE)、1,1,1-トリクロロエタン (TCET)、テトラクロロエチレン (PCE) などの揮発性有機塩素化合物による地下水汚染の問題が深刻化してきている。これらの化合物は、トリハロメタン (THM) とともに発ガン性物質であり、除去されなければならない物質である。また、その処理についても様々な研究が進んでおり、例えば、活性炭による吸着、生物分解、オゾンなどの酸化剤による分解処理である。紫外線照射は、よくオゾンなどの酸化剤との併用において、活性種を生成する働きを助成するために用いられるが、その単独による処理法についての研究はまだ少ない。本研究は、最近大容量の殺菌処理のために用いられる様になった中圧紫外線ランプを用い、揮発性有機塩素化合物の分解について実験考察を行うものである。

2. 実験装置および方法について

・紫外線ランプは、中圧紫外線ランプ (Hanovia社製UV-10、155V、2.3A) を用いた。図1に示す二重円筒管の中央部に設置する。低圧紫外線ランプが単波長 (254nm) のみの照射だけであるのに対し、中圧紫外線ランプは照射波長域が広い (200~400nm) 上に、照射エネルギー自体も比較するとかなり多いという特長がある。

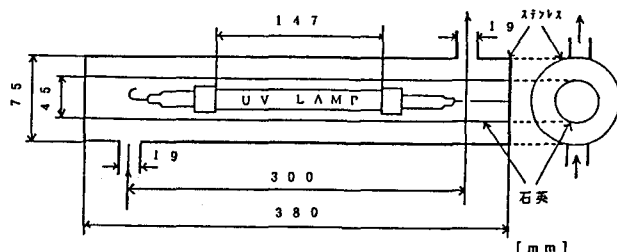


図1 中圧二重円筒型紫外線照射装置

試料は図2に示すような循環装置によって試料を循環させ、紫外線ランプの所で反応させる。なおこの循環装置は、試料の揮散等を防ぐため密閉系の装置となっており、吸着しないようにタンクもステンレス製のものを使用している。

・試料は二重円筒管内を乱流状態 (二重円筒管のレイノルズ数で2000以上、本実験では、 $Re=2300$ に設定した) で通過するように設定した流量で循環させる。

・紫外線ランプからの斜め方向の照射を除くため石英管に不透過性のフィルム貼り、照射域を決定した。

照射量については (延べ照射時間/循環時間) =

(照射している量/循環している量) = 0.0202 の関係式から導いた。

・試料は、揮発性有機塩素化合物としてトリクロロエチレン (以下TCEと略す)、1,1,1-トリクロロエタン (以下TCETと略す) を用いた。溶媒としてメチルアルコールに一度溶かして、水に溶解させたものと、直接水に溶解させたものを用い、初期濃度が共に0.5~1.0mg/lとなるように希釈した。希釈水はイオン交換水を用いた。なお、有機化合物の濃度は、ガスクロマトグラフィーを用いて測定した。

・pH緩衝液によってpHを調整して、紫外線照射による反応におけるpHの影響を調べた。各々のpHでの緩衝液の組成は以下の通りである。

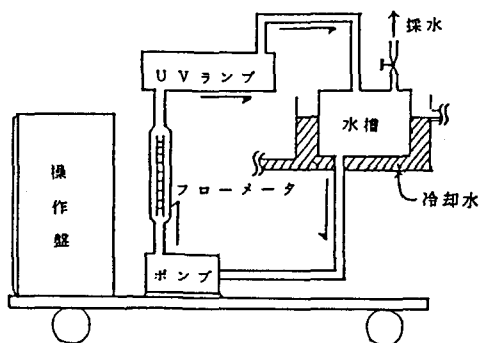


図2 密閉式循環装置

pH緩衝液の組成

pH 7.0	...	NaH_2PO_4 ...	1.04g/l、 Na_2HPO_4 ...	1.60g/l
pH 10.0	...	NaOH ...	0.164g/l、 Na_2HPO_4 ...	3.55g/l
pH 6.0	...	NaH_2PO_4 ...	6.0g/l、 NaOH ...	0.14g/l

3. 対照試験の考察

紫外線を照射する実験の対照実験として、紫外線を照射しない場合で装置内を循環させた結果、様々な場合で相違があった。TCETはどの場合でも紫外線無しの対照実験での減少は認められなかった。

TCEは水に直接溶かした場合とメチルアルコール共存の場合では、120分循環後も10~20%の減少であったが、緩衝液が共存すると80分循環で30~40%の減少が認められた。これは装置に吸着する働きを緩衝液がなんらかの働きによって促進したためと考えられる。

4. 実験結果と考察

1) 図3にTCEとTCET溶液でメチルアルコールが共存しているものとそうでないものの濃度変化を示す。これによるとまずTCEの方がTCETにくらべより早く分解していることがわかる。テトラクロロエチレンでも同様の実験を行った結果、TCEとほぼ同じ速度で分解した。以上より物質の構造を考えると炭素間の二重結合($\text{C}=\text{C}$)を持つものの方が、単結合($\text{C}-\text{C}$)を持つものより、紫外線照射によって活性化しやすいということが考察される。

2) 同じく図3より、TCEとTCETの両方ともメチルアルコールが共存する場合と、しない場合を比べてみると、両者ともメチルアルコールが共存する場合の方が分解速度が落ちている。メチルアルコール自体は、紫外線によって減少しないことがTOC測定によって確かめられている。よって、メチルアルコールが紫外線を吸収して抑制しているとは考えられない。とすると、メチルアルコールが反応自体を抑制するような働き、つまり紫外線照射反応はラジカル反応と考えられるので、ラジカルスカベンジャーとして働いていると考えられる。

3) pHを調節しない系での紫外線照射によるpHの変化を図4に示す。これによると、TCEと

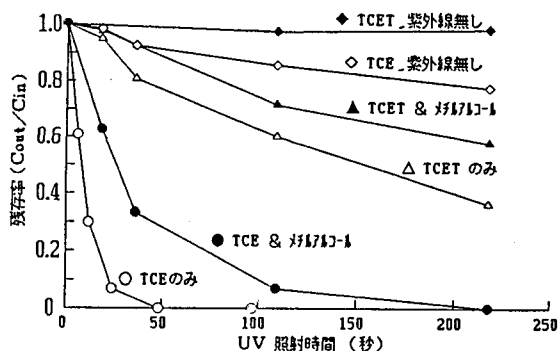


図3 TCEとTCETの濃度変化

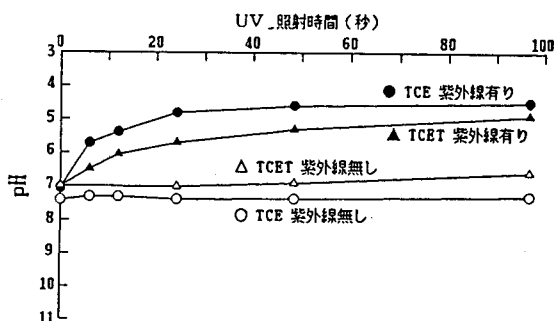


図4 pHの変化

TCEとTCETの両者とも紫外線照射による分解によって、pHが酸性側に移る事が確認された。図3と照らし合わせれば、TCE、TCETの分解量が多いときに、酸性側に移る速度も大きいので、これはTCE、TCETが分解した事によって生じる物質が原因と考えられる。TCE、TCETの構成物質を考慮すると、HClが分解生成物として生じるのではないかと考えられる。

4) pHを調節してのTCEの濃度変化を図5に示す。既存の研究¹⁾においてはオゾンなどの酸化剤によるラジカル反応の場合、アルカリ側でラジカル活性化が進み、酸性側ではラジカル反応が抑制されるというようにpHの影響を大きく受ける事が報告されている。しかしこの紫外線照射のみの場合は、少なくともpH6~10の範囲では、TCEの紫外線照射におけるラジカル分解反応過程へのpHの影響は少ないと考えられる。またpHの影響が少ないのでTCEの分解過程は少なくともイオン反応が支配的ではないことが考察される。

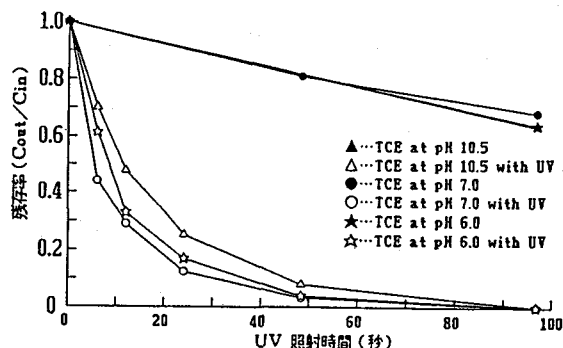


図5 pHによるTCE分解への影響

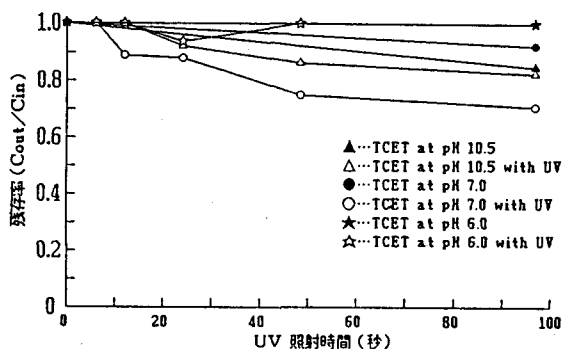


図6 pHによるTCET分解への影響

5) pHを調節してのTCETの濃度変化を図6に示す。これによると分解反応自体が抑制されてしまっている。これは緩衝液がラジカルスカベンジャーとして働いていると考えられる。既存の研究²⁾においては炭酸塩、重炭酸塩などを緩衝液として用いた場合、ラジカルスカベンジャーとして働くことが報告されているが、本研究で用いたリン酸緩衝液もラジカルスカベンジャーとして働くようである。

4. まとめ

- 1) TCE、TCET共に紫外線で分解されることがわかった。
- 2) 有機塩素化合物では炭素間二重結合 ($C=C$) を持つものが、単結合 ($C-C$) を持つものよりも、中圧紫外線照射によって活性化し易いことがわかった。
- 3) メチルアルコールが共存する場合、ラジカルスカベンジャーとして働き、分解反応を抑制していると考えられる。
- 4) 少なくともpH6~10の範囲では、TCEの分解反応過程にpHの影響が少ないということがわかった。

5. 参考文献

- 1) Mirat D. Gurel and Robert Vatistas (1986) Oxidation of phenolic compounds by ozone and ozone+U.V. radiation: a comparative study. Wat. Res. Vol. 21, No. 8, pp. 895-900, 1987
- 2) 関谷毅史 (1991), 「大腸菌ファージQ β を用いた、オゾンのウィルス不活化に関する研究」, 平成2年度, 東京大学大学院, 修士論文