

B-55 液化ジメチルエーテルを用いた 底質中 PCBs の抽出に関する研究

高岡 昌輝^{1*}・○大下 和徹¹・北出 真一郎¹・武田 信生²
松本 忠生¹・森澤 眞輔¹・神田 英輝³・牧野 尚夫³

¹ 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻 (〒615-8540 京都市西京区京都大学桂Cクラスター)

² 立命館大学エコ・テクノロジー研究センター (〒525-8577 滋賀県草津市野路東1-1-1)

³ 電力中央研究所 (〒240-0196 神奈川県横須賀市長坂2-6-1)

* E-mail: takaoka@environ.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

1. はじめに

底質には、不法投棄などの人為的汚染により PCBs が高濃度に含まれることがある。大阪市の正連寺川では底質の PCBs 汚染が明らかとなり、現在「原位置固化+封じ込め」処理により、正連寺川総合整備事業が進められている。

しかし、底質の処理は一般に工期を短くする必要があり、対象が莫大な量であることから、今後、経済的かつ効率的な処理が求められる。

PCBs に汚染された土壌や底質の処理方法として、溶媒により対象物の PCBs を抽出除去する溶媒抽出法がある³⁾。本法は焼却や熔融に比べ、エネルギー消費量が少ない点や、大規模な排ガス処理装置を必要としない点で優れるが、抽出処理後の土壌や底質中に残留した溶媒を、高度な加熱装置を用いて分離・蒸留・精製する必要があることなどが課題とされる⁴⁾。

本研究は、汚染底質中 PCBs の抽出溶媒として液化ジメチルエーテル（以下、液化 DME）に着目する。液化 DME は 100g あたり水分を 7g 溶解する特徴があり、液化 DME を用いて底質中 PCBs の抽出を行うと、同時に水分も除去でき減容化が期待できる。また、DME は常温、常圧では気体で存在し、5-6 気圧で液化することから⁵⁾、抽出処理後は大気圧に戻すことで、DME と抽出対象、および抽出物との分離が容易となる。さらに、気化した DME は再び液化し、繰り返し利用が期待できる。現在、これらの点を生かし、高含水率な褐炭や、下水汚泥の脱水が検討されてきている⁶⁻⁷⁾。

以上のことから、本研究の目的は PCBs 汚染底質

を対象に、液化 DME による汚染底質中 PCBs の抽出性を検討することとした。具体的には DME 流通式の試験装置を用い、PCBs 汚染底質を対象に、液化 DME 線速度、液固比（液化 DME 量/底質量）を変化させた場合の、水分、PCBs の抽出特性やマスバランスを明らかにした。さらに PCBs に関しては抽出速度を一次反応型の速度式で近似し、同族体別の傾向を明らかにした。

2. 実験方法

試料は、大阪の正連寺川にかかる恩貴島橋の地点で、河床からの深さが 5m の部分からサンプリングされた PCBs 汚染底質を用いた。

DME 流通式の試験装置の概略図を図-1 に示した。実験装置は、液化 DME 充填部、底質充填部、および分離液貯留部（耐圧硝子工業製、TVS-1-100, HPG-10-5, HPG-96-3）から構成される。実験操作は、まずエタノールと氷で冷却・加圧した液化 DME（住友精化製、PURE4.8LP）を N₂ ガス（ZERO-A, 住

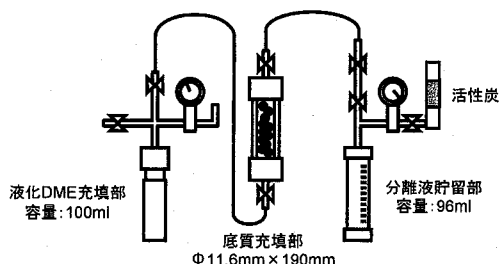


図-1 DME 流通式実験装置

表-1 実験条件と分析方法

項目	内容
底質充填量	1.0g-wet (含水率60.4%)
底質粒径	φ4.0mm
液化DME/底質液固比	30～180mL-液化DME/g-底質
液化DME線速度	0.132～1.584mm/sec
水分の分析	DME抽出前後の底質 : 元重量と乾燥重量より算出 分離液 : DME揮発処理後、重量測定
PCBsの分析	図-2のフローに従って、抽出・前処理後 島津製作所製 GC-MS (QP2010) で測定

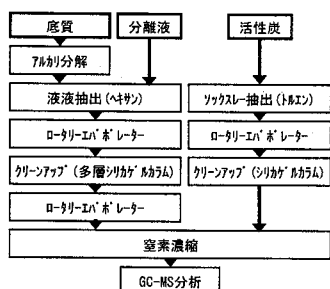


図-2 PCBs前処理・分析フロー

友精化製)により後段の底質充填部へ所定量流通させ、抽出操作を行った。この際、分離液貯留部に分離液が溜まることになる。最終的に装置を大気圧に開放し、分離液中の液化DMEを揮発させ、抽出された水分、PCBsとの分離を行った。揮発したDMEは、カラムに充填した粒状活性炭5.5g(武田薬品工業製、白鷺C2c 20～48mesh)に約1時間かけて通過させ、同時に揮発する可能性があるPCBsをトラップした。実験条件を表-1に示す。

分析は、DME脱水前後の底質、分離液、および活性炭について、表-1に示す項目の分析を行った。PCBsの分析について図-2に前処理・分析フローを示す。特に、底質中のPCBsは公定法である環境省のマニュアルに準拠し行った⁸⁾。

3. 実験結果および考察

実験前の底質試料の含水率は60.4%で、PCBs濃度は全体で8.70mg/kg-dryであった。

(1) 線速度の影響

液固比(液化DME量/底質量)を60mL/gに固定し、線速度を0.132～1.584mm/secの範囲で変化させた際の、底質の含水率およびPCBs濃度の変化を図-3に示す。含水率は、線速度が0.132mm/secのとき5.26%と最も低下した。このとき底質中水分の96.4%が脱水されたことになる。PCBsについても、線速度が0.132mm/secのとき濃度が0.10mg/kg-dryと最も低下し、98.8%のPCBsが抽出除去された。線

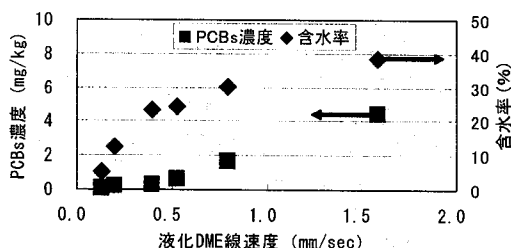


図-3 線速度に対するPCBs濃度・含水率の変化

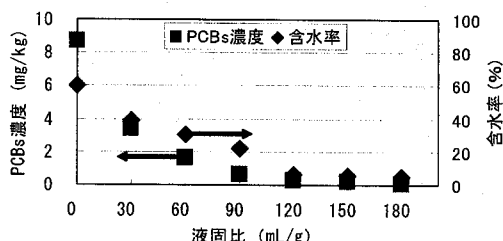


図-4 液固比に対するPCBs濃度・含水率の変化

速度の低下により水分およびPCBsが多く抽出されたのは、接触時間が増加することによるものと考えられる。

(2) 液固比の影響

線速度を0.792mm/secに固定し、液固比を30～180mL/gの範囲で変化させた際の、底質中含水率およびPCBs濃度の変化を図-4に示す。含水率は、液固比が180mL/gのとき、4.90%と最も低下した。このとき底質中水分の96.6%が脱水されたことになる。PCBsについても、液固比が180mL/gのとき濃度が0.075mg/kg-dryと最も低下し、99.1%のPCBsが除去された。すなわち液固比を大きく取れば、底質中の水分およびPCBsをほぼ完全に除去することができる。ただし、図-3より、線速度を下げれば液固比60mL/gでも水分・PCBs共に同程度の抽出が行えており、線速度低下により少ない溶媒量で抽出を行うことができると考えられる。

(3) マスバランスに関する考察

図-3における線速度0.132mm/sec(以下条件1とする)、および図-4における液固比180mL/g(以下条件2とする)の2条件で実験を行った際の、水分、およびPCBsについてのマスバランスの計算結果について図-5に示す。水分、PCBsについて、共に実験前の底質に含まれていた量は、実験後の底質に含まれていた量と分離液、活性炭から検出された量の和にほぼ等しくなった。PCBsは、活性炭中からも0.09～0.10μg検出され、元の底質中PCBsの約2～3%が移行することが分かった。DMEは

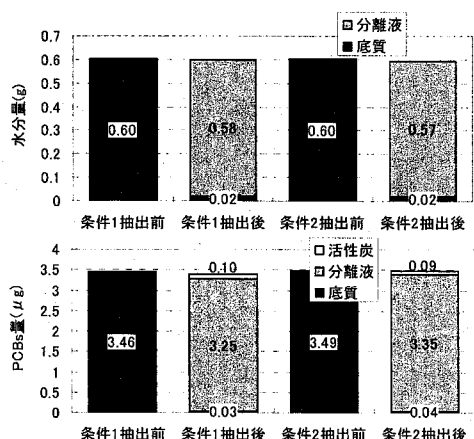


図-5 水分、PCBsのマスバランス(上：水分、下：PCBs)

再び液化して繰り返し使用することを想定すると、抽出操作後のDMEは活性炭により精製することが必要になると考えられる。

(4) 抽出速度に関する考察

図-4では、液固比増加に伴い底質中PCBs濃度は指数関数的に減少する傾向が見られたことから、液固比30～180mL/g(線速度一定)を抽出時間360～2160secと置き換え、抽出時間 t [sec]と $\ln(C_t/C_o)$ (C_t : t [sec]後底質中PCBs濃度、 C_o : 初期底質中PCBs濃度)の関係から抽出速度について検討した。

表-2に底質中PCBs全体の濃度、およびD2～H6における各同族体濃度について抽出時間と $\ln(C_t/C_o)$ の関係における近似直線の傾き(− k : 抽出速度定数とする。)と R^2 値を示した。表より全体濃度、およびどの同族体においても高い R^2 値が得られ、PCBs抽出速度は一次反応型の速度式によって表すことができると考えられる。また、 k の値は高塩素化合物ほど大きくなる傾向を示したことから、高塩素化合物ほど抽出速度が高く抽出されやすいといった傾向を持つことが考えられた。榮藤らは、PCBs汚染土壌についてイソプロパノールを用いてPCBsの抽出を行い、高塩素化合物ほど抽出率が高い傾向を示しており³⁾、本研究と同様の傾向を示している。この原因はより高塩素化PCBsほど、疎水性、親油性が高いことによるものと推測される。

表-2 各同族体の k および R^2 値

	k (1/sec)	R^2
D2	0.00145	0.972
T3	0.00214	0.971
T4	0.00210	0.980
P5	0.00224	0.957
H6	0.00225	0.972
PCB (TOTAL)	0.00210	0.985

4. 結論

本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) 液化DME線速度は低いほど、水分およびPCBsを抽出することができ、液固比60mL/g、線速度0.132mm/secの場合、元の底質に対し水分は96.6%、PCBsは98.8%除去された。
- (2) 液固比は大きいほど、水分およびPCBsを抽出することができ、液固比180mL/g、線速度0.792mm/secの場合、元の底質に対し水分は96.6%、PCBsは99.1%除去された。
- (3) 液化DMEと抽出液との分離の際に、気化したDME中には元の底質中PCBsの約2～3%が移行し、DMEの繰り返し利用を考えた場合には活性炭によってDMEを精製することが必要であると考えられる。
- (4) 底質からの液化DMEによるPCBsの抽出速度は、各同族体も含め一次反応型の速度式で表現することができ、高塩素化合物ほど抽出速度が高い傾向が見られた。

謝辞：本研究を行うにあたりお世話になりました関西環境管理技術センター(EMATEC)の門口敬子様、阪神高速道路株式会社様に感謝いたします。

参考文献

- 1) 大阪府西大阪治水事務所正蓮寺川総合整備事業(2007.3.20情報取得)。 http://www.pref.osaka.jp/nishiosaka/s_kouku/seibi.html
- 2) 細見正明：有害物質に関する底質基準と底質対策、廃棄物学会誌、Vol.16, No.2, pp.73-83, 2005。
- 3) 榮藤徹、宇高俊雄、石田勲、寺倉誠一、鈴木英夫、印南侑亮、畑野茂和、加藤真樹：国内初、PCB汚染土壌をオンサイト浄化、三菱重工技報、Vol.41, No.1, pp.34-35, 2004。
- 4) 辻博和、角田省吾、岡田哲一：ダイオキシン類汚染底質の対策技術、廃棄物学会誌、Vol.16, No.2, pp.84-97, 2005。
- 5) 資源エネルギー庁 資源・燃料部 石油流通課：「DME検討会」報告書、pp.1-6, 2001。
- 6) 神田英輝、白井裕三：液化物質を用いた固体含有水分の除去方法、特願2002-161575, 2002。
- 7) 大下和徹、中島祐輔、高岡昌輝、松本忠生、武田信生、神田英輝、牧野尚夫：液化ジメチルエーテルを用いた下水汚泥脱水方法の基礎検討、環境衛生工学研究、Vol.21, No.3, pp.103-106, 2007。
- 8) 環境省水環境部水環境管理課：底質調査方法、2001。