

B-13 高温高压条件下における2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(2,4-D)の分解挙動

橋本 政明¹・山下 義弘¹・○高浪 龍平^{2*}・谷口 省吾²・
Rabindra Raj GIRI²・林 新太郎¹・尾崎 博明¹

¹大阪産業大学工学部 (〒574-8530大阪府大東市中垣内3-1-1)

²大阪産業大学新産業研究開発センター (〒574-8530 大阪府大東市中垣内3-1-1)

* E-mail:r-nami@cnt.osaka-sandai.ac.jp

1. はじめに

2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(2,4-D), ペンタクロロフェノール(PCP), DDT などの農薬等の各種の製品生産に用いられる芳香族塩素化合物は, 食料の増産などに大きく貢献している。一方では, 熱的・化学的安定性のため環境中では分解されにくく, また毒性が高いため, 自然環境の汚染が問題となってきた¹⁾。人為的に排出される場合にあっては分解処理を行うことが不可欠であるが, 従来の分解処理法では完全には分解されず, 分解される場合でも長時間を要し, 残留分や分解により生成された副生成物が外部に流出するなどの問題がある。

芳香族塩素化合物は一般に毒性が強いため, 分解処理を行う場合は, 外部への流出がない閉鎖系で効率的に行うことが望まれる。その効率的な方法として, 超臨界流体の反応溶媒に水を使用する超臨界水酸化法がある。

超臨界水の利用例としてダイオキシン類や芳香族塩素化合物の除草剤を対象とする分解試験が行われおり, 高い分解率を得たとの報告がある^{2,3)}が, 副生成物については十分な検討がなされていない。

本研究では, 現在も日本で除草剤として使用されている芳香族塩素化合物であり, 水環境中でも検出されている 2,4-D (2,4-ジクロロフェノキシ酢酸) をとりあげ, 超臨界条件あるいはより経済的な亜臨界条件下での分解特性, 過酸化水素添加の効果, 副生成物の生成と無機化について検討を行った。

2. 実験装置と方法

実験に使用した超臨界反応装置(耐圧硝子工業株式会社製 TSC-0096 型)の概要を図-1 に示す。装置はバッチ

式で反応容器(ハステロイ C-22 製)の内容量約 96mL, 最高使用温度 400℃, 最高使用圧力 40MPa である。2,4-D(和光純薬工業株式会社製:残留農薬試験用標準品)溶液を蒸留水を用いて 100mg/L になるように調整し, 同溶液を反応容器に 40mL 入れ, 攪拌翼を 100rpm で回転させながら所定の温度まで加熱した。2,4-D の化学構造式を図-2 に示す。実験は, 2,4-D と副生成物の効率的分解を志向する過酸化水素水添加(8.8mM)と対照実験としての無添加の2つの系でそれぞれ操作条件を変化して行った。

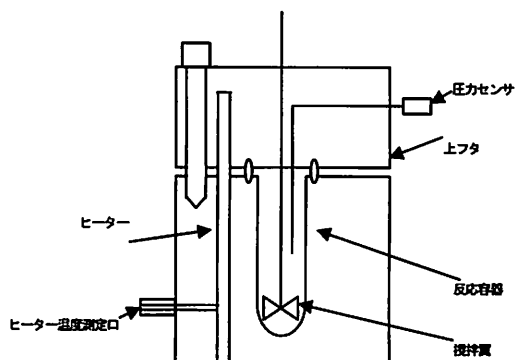


図-1 実験装置の概要

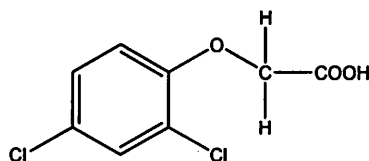


図-2 2,4-D の化学構造式

表-1 各実験の操作条件

Run	温度 (°C)	圧力 (MPa)	過酸化水素	
1	250	4.1	有	亜臨界
2	250	4.1	無	
3	300	8.8	有	
4	300	8.8	無	
5	320	11.6	有	
6	320	11.6	無	
7	340	15.2	有	
8	340	15.2	無	
9	360	19.5	有	
10	360	19.5	無	
11	380	24	有	超臨界
12	380	24	無	
13	400	28.5	有	
14	400	28.5	無	

用いた実験装置では温度と圧力を任意に設定できないため、圧力は温度と試料量で調節し、目的の温度になればその時点より反応時間の開始とした。反応時間は10分、30分、60分、90分とし、温度と圧力を変化させてバッチ実験を行った。このときの温度・圧力の条件と過酸化水素の添加の有無を表-1のRun 1~14に示す。臨界点は温度374.1°C、圧力21.8 MPaであり、この表でRun 11~Run 14が超臨界状態にある。超臨界酸化法は大量のエネルギーを消費することや、高温・高压で反応させるために装置自体の腐食や塩類の析出の問題などがあることから、今回の実験では亜臨界条件(Run 1~10)でも実験を行っている。なお、試料は各実験において所定の反応時間後にそれぞれ採取した。2,4-D濃度と2,4-DCP濃度の測定はHPLC(高速液体クロマトグラム;日本分光製)により測定した。また、TOC(TOC-5000,島津製作所製)と塩化物イオン濃度(イオンクロマトグラフ,日立ハイテクノロジーズ社製)をあわせて測定した。

3. 実験結果と考察

(1) 2,4-Dの除去率

各実験条件における2,4-D除去率の結果を図-3に示す。過酸化水素の添加の有無に関わらず、320°C、11.6 MPa以上の条件で2,4-Dはほぼ除去されたが、過酸化水素を添加した場合、本研究で最も条件が緩いRun 1 (250°C、4.1 MPa)でも86%が除去された。一方、その条件での過酸化水素無添加では除去されなかった。また、Run 4の条

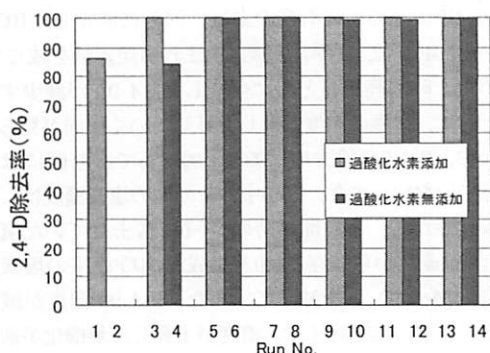


図-3 2,4-Dの除去率(反応時間60分)

件(300°C、8.8 MPa)でも約83%の除去にとどまった。

(2) 副生成物の生成と無機化

a) 副生成物と塩素イオンの経時変化

Run 1~14の実験結果のうち、副生成物の変化が見やすいRun 10を例として、副生成物中の有機炭素や塩素、反応液に見出された塩化物イオン等の経時変化を図-4と図-5に示す。HPLCの分析結果からは、副生成物と見られるいくつかのピークが検出されたが、その内、2,4-

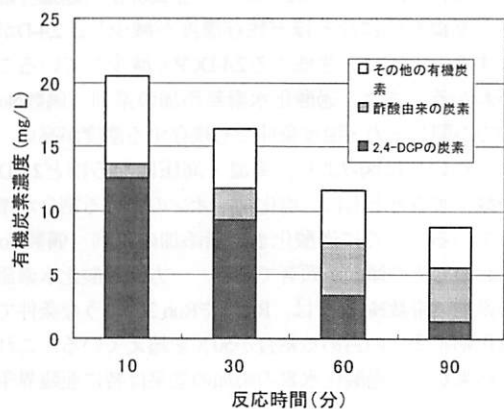


図-4 有機炭素濃度の経時変化(Run10)

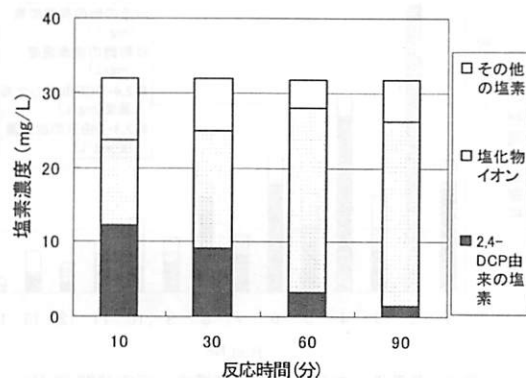


図-5 塩素の経時変化(Run10)

DCP (2,4-ジクロロフェノール) と酢酸が同定できた。図-4中のその他の有機炭素は、同時に測定したTOCの値から2,4-D, 2,4-DCPと酢酸に含まれる炭素量を減じて求めた。時間経過とともに生成した2,4-DCPが減少するとともに、酢酸の濃度が少し上昇していく傾向が見られる。なお、2,4-Dの除去率は99.1~99.6%であり図には記載していない。また、図-5中のその他の塩素濃度は、その保存性から、実験開始時の2,4-Dに含まれていた塩素濃度32.1mg/Lから残存2,4-Dと生成2,4-DCP由来の塩素及び塩化物イオンとを減じて求めた。2,4-DCP濃度が減少するとともに塩化物イオン濃度が上昇し、無機化が進んでいく様子が見られる。

b) 各実験系で残存した炭素と塩素

各実験条件における60分経過後に系内に残存する有機炭素 (2,4-Dとその副生成物由来) と塩素 (2,4-Dとその副生成物由来及び塩化物イオン) の結果を図-6と図-7にそれぞれ示す。Run No.が奇数のものが過酸化水素添加の系列、偶数のものが過酸化水素無添加の系列である。その他の有機炭素あるいはその他の塩素の算出法は図4、図5の場合と同様であるが、図-7では塩素の保存性から各種塩素が占める割合を%表示している。

有機炭素については図-6から、亜臨界から超臨界境界へと高温高压になるほど残存濃度が減少し、2,4-Dが消失するとともに、生成する2,4-DCPも減少していることがわかる。また、過酸化水素無添加の系列 (偶数No.) の方が同じ圧力・温度条件でも残存する濃度が高い。塩素については図-7より、高温・高压になるほど2,4-DCPが減少するとともに、塩化物イオンの占める割合が増加している。とくに過酸化水素無添加の系列 (偶数No.) においてその傾向が顕著である。一方、過酸化水素添加の系列 (奇数No.) では、Run 1やRun 3のような条件でも塩化物イオンの占める割合が50%を超えている。これらの結果から、過酸化水素の添加の効果は特に亜臨界条件

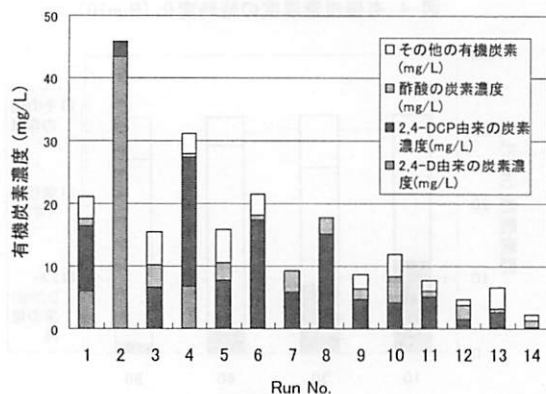


図-6 各条件における有機炭素濃度 (反応時間 60 分)

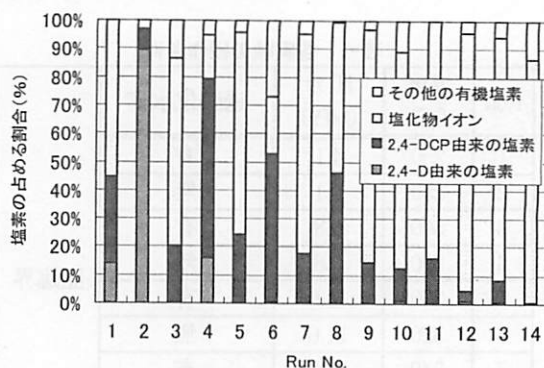


図-7 各種塩素の占める割合 (反応時間60分)

で顕著であることがわかる。超臨界条件 (Run11~14) ではないずれも副生成物も低減し、塩化物イオンの占める割合が85%以上となっているが、過酸化水素添加系で少しではあるが2,4-DCPの残留濃度が高い場合が見られ、検討中である。いずれにしても塩化物イオンが増加することから、2,4-Dは高温高压下で脱塩素により最終的に分解、無機化されていくと考えられる。

4. まとめ

超臨界及び亜臨界条件下で2,4-D(2,4-ジクロロフェノキシ酢酸)の分解試験を行い、超臨界条件下ではもちろん、亜臨界条件でも320°C、11.6 MPa以上の条件で2,4-Dはほぼ除去された。一方、2,4-Dが分解されるとともに、副生成物として2,4-DCPや酢酸が検出された。亜臨界条件では特に2,4-DCPの残存が顕著であり、その分解には過酸化水素の添加が効果的であった。より高温高压の条件や過酸化水素添加系では塩化物イオンが生成し、2,4-Dは高温高压下で脱塩素により最終的に分解、無機化されていくと考えられた。

5. 謝辞

本研究は、文部科学省私立大学学術研究高度化推進事業 社会連携研究推進事業 (平成19年度~23年度) の助成を受けて実施しました。記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 安田賢生, 篠田清徳; 香族塩素化合物の無害化, ソーダと塩素, Vol.56, No.1・2, pp.20-31, 2005
- 2) 佐古猛; 超臨界水によるダイオキシン類/除草剤の高速分技術, 環境テクノロジー8, Vol.86, No.8, pp.63-65, 1999
- 3) 佐古猛; 超臨界水酸化法による土壌中のダイオキシン類及び内分泌かく乱化学物質の分解・無害化, 第32回化学工学学会秋季大会研究発表講演要旨集, p.565, 1999