

過硫酸塩によるポリ塩化ビフェニル(PCB)の分解に関する基礎実験

秦 浩司^{*1}・根岸敦規^{*1}

過硫酸塩(PS)によるポリ塩化ビフェニル(PCB)の分解に関する液相系での基礎的実験を行った。PSの活性化法の検討より、初期pHを7.0、鉄塩(Fe²⁺)添加量をPS:Fe²⁺=10:1(モル比)とし、1~7塩素のPCB試薬を0.5mg/Lに調製した蒸留水に対してPSを0.5%および1.0%濃度で添加して経時的なPCB濃度変化を測定した。その結果、PCB濃度低下速度は、PS濃度が高い方が、また、塩素数が少ないPCBの方が大きくなる傾向が認められた。1塩素の2-クロロビフェニルは、PS濃度0.5%で8時間後に不検出となったが、7塩素の2,2',3,4,4',5',6-ヘプタクロロビフェニルは、PS濃度1.0%で11日後の分解率は20%であった。

キーワード：ポリ塩化ビフェニル、異性体、化学的分解、過硫酸塩

1. はじめに

ポリ塩化ビフェニル(Poly Chlorinated Biphenyl; PCB)は、ビフェニル(ベンゼンが2つ単結合でつながった構造を持つ芳香族炭化水素)の水素原子が塩素原子で置換された化合物(図-1)の総称で、一般式C₁₂H_(10-n)Cl_n(1≤n≤10)で表される。置換塩素の数によりモノクロロビフェニル(1塩素)からデカクロロビフェニル(10塩素)までの10種類の化学式があり、置換塩素の位置によって、計209種の異性体が存在する。

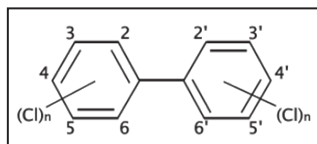


図-1 PCBの構造

PCBは、絶縁性や不燃性などの特性により、かつてトランス、コンデンサといった電気機器をはじめ幅広い用途に使用されていたが、その毒性が社会問題化したことから、我が国では1972年に生産・使用が禁止され、PCBを含む機器や廃棄物等は、使用事業者により自己保管することとなった。2001年にPCB処理特別措置法が制定され、高圧トランス・コンデンサ等のPCBを高濃度で含む電気機器の処理が進められているが、保管が30年以上の長期に渡り、その間にPCBを含む機器や絶縁油などの紛失や不適切な管理、容器の腐食・損傷に伴う液漏れ等が原因で、一部は環境中に漏洩していることが懸念されている。国内の紛失・不明・未確認のPCB約20,000tの半分が土壤汚染の原因となり、PCB含有土壌の平均濃度を1,000mg/kgと仮定した場合、汚染土量は約1,000万tと推定される¹⁾ことから、PCBを含有する土壌や底質等の浄化対策も課題の一つである。

PCBを含む土壌・底質の処理は、これまでは直接加熱、もしくは間接熱脱着(土壌を数百℃に加熱した際に発生するガスに含まれるPCBを後段で高温熱処理して分解)による処理が一般的であったが、加熱処理は大量のエネルギーを消費し、処理コストが高価になるため、省エネルギーかつ低コストで浄化できる技術が求められている。近年では鉄粉、過酸化水素等の化学分解法^{2),3)}や、生物を利用した浄化方法(バイオレメデーション)⁴⁾の適用が検討されており、2000年代以降は特に化学的分解法の一つである過硫酸塩によるPCB分解の報告例が増えている⁵⁾⁻¹⁰⁾ことが注目される。一方、汚染土壌や地下水の原位置酸化分解法に関する技術解説書¹¹⁾では、過硫酸塩のPCB分解への適用性は低い、とされており、知見は未だ少ない。

本報告では、過硫酸塩によるPCB分解の特性や適用性に関する知見を得ることを目的に行った、液相系での基礎的実験の結果を紹介する。

2. 方法

2.1 活性化法の比較実験

過硫酸塩は水に溶けると過硫酸イオン(S₂O₈²⁻)になり、活性化されると酸化力の高い硫酸ラジカル(SO₄^{•-})を生成する。過活性化法としては、酸性化、アルカリ性化、金属触媒(キレート剤併用)、熱、過酸化水素を用いる方法が知られている¹²⁾。本実験では、その中で酸性化、アルカリ性化および金属触媒法の比較を行った。

(1) 試料調製

100ml容の褐色ガラスビンに、蒸留水ベースで予め表-1に示した活性化剤を添加した溶液を20mL調製した。PCB

*1 先端・環境研究部

は、市販の2,4-ジクロロビフェニル試薬（関東化学㈱製）を用い、いったんアセトンに溶解した後、濃度が0.5 mg/Lとなるよう添加した。最後に過硫酸ナトリウム試薬（キシダ化学㈱）を0.1g 添加・溶解して0.5%濃度とした。試料は分析回数分の本数を調製し、過硫酸無添加の試料はPCB濃度の初期値の分析に供した。

表－1 活性化法比較実験の条件

活性化法	使用試薬等	条件
pH調整	酸性化 硫酸 H ₂ SO ₄	pH=4, 7*
	アルカリ性化 炭酸ナトリウム Na ₂ CO ₃	pH=10, 12
		水酸化ナトリウム NaOH
鉄触媒添加	硫酸第一鉄 FeSO ₄ ・7H ₂ O	過硫酸塩：鉄塩＝20:1, 10:1, 2:1 (モル比)

*蒸留水のpH調整に硫酸を使用したため、酸性化条件とした。

調製後の試料は、卓上振とう恒温水槽（WATER BATH SHAKER, PERSONAL-11, タイテック㈱）で30℃に温調・120 rpmで振とうした。過硫酸試薬添加後、8, 24, 48時間後に回収し、以下手順による分析に供した。

(2) 試料分析

試料回収後、ガラス電極pH計（D-54, ㈱堀場製作所）を用いて溶液のpHを測定した。その後、1.0gの塩化ナトリウムを添加・溶解し、5mLのヘキサンを加えて1分間振とうしてPCBを抽出した。静置後、ヘキサン層をガラス製スクリーン管に分取し、0.5gの無水硫酸ナトリウムを加えて脱水してガスクロマトグラフ-電子捕獲型検出器（GC-2010 Plus, 島津製作所㈱）にて分析した。PCB濃度は、実験開始時の試薬無添加試料のピーク面積との比（C_t/C₀：C_t反応時間tにおける濃度、C₀=初期濃度）で評価した。

2.2 PCB異性体毎の分解性比較実験

活性化法の比較実験の結果より選定した活性化条件（初期pH=7、過硫酸塩：鉄塩=10:1(モル比)）にて、塩素数に着目した異性体毎の分解比較実験を行った。

試料調製と分析は2.1に示した方法に順じて実施した。PCB試薬は表－2に示す塩素数1～7のものを個別に用いた。また、過硫酸塩濃度は0.5%と1.0%（塩素数5,6は1.0%のみ）で実施、実施期間は分解速度に応じて最長で11日（264時間）とした。

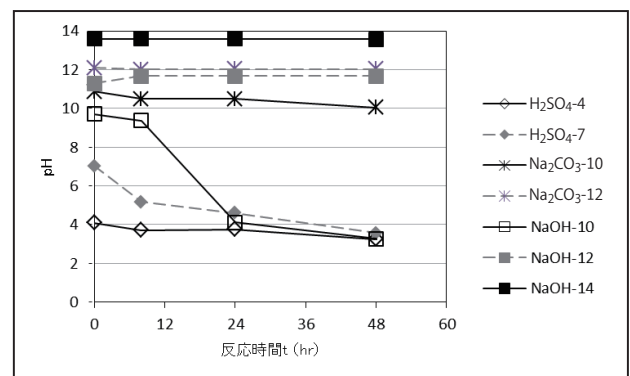
表－2 分解実験に用いたPCB試薬

塩素数	試薬名	図表中表記
1	2-モノクロロビフェニル	Mono-CB
2	2,4-ジクロロビフェニル	Di-CB
3	2,4,6-トリクロロビフェニル	Tri-CB
4	2,2',4,6-テトラクロロビフェニル	Tetra-CB
5	2,2',4,4',6-ペンタクロロビフェニル	Penta-CB
6	2,2',4,4',6,6'-ヘキサクロロビフェニル	Hexa-CB
7	2,2',3,4,4',5',6-ヘプタクロロビフェニル	Hepta-CB

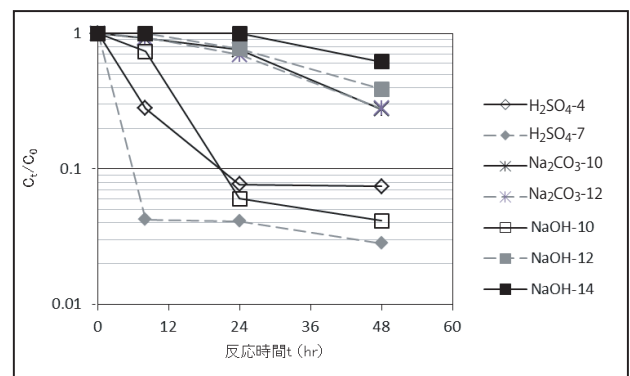
3. 結果

3.1 活性化法の比較実験

初期pH条件毎の実験期間中のpHとPCB濃度（C_t/C₀）の変化を図－2、図－3に示す。



図－2 初期pH条件毎のpH変化



図－3 初期pH条件毎の2,4-クロロビフェニル (Di-CB) の濃度変化

pH4, pH7 および水酸化ナトリウムで調整した pH10 の試料では、経時的に pH が低下し、48 時間後にはそれぞれ pH は 3.3~3.6 になった。それ以外のアルカリ性化条件では、大きな pH 低下は認められなかった (図-2)。48 時間経過時の 2-クロロビフェニルの濃度低下率は、pH が 4 以下に低下した上記 3 条件では 90% 以上 ($C_t/C_0 < 0.1$) であり、pH7 の条件 (低下率 > 97%) が最も大きかった。それ以外の条件では特に 24 時間経過後に 2-クロロビフェニルの濃度低下傾向が認められたものの、48 時間経過時の濃度低下率は 38~70% の範囲に留まった (図-3)。これら結果より、以降の実験の pH 初期条件は 7 (酸性化, アルカリ化条件なし) とした。

次に、鉄触媒添加条件毎の 2,4-クロロビフェニル濃度の変化を図-4 に示す。

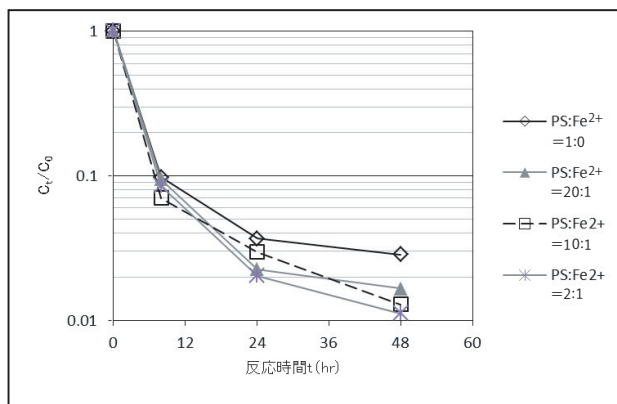


図-4 鉄触媒添加条件毎の 2,4-クロロビフェニル (Di-CB) の濃度変化

鉄塩無添加試料でも、48 時間後の濃度低減率は 97.2% に達し、鉄塩添加量に応じて更に上昇したが、過硫酸塩に対する鉄塩のモル比が 10:1 (98.7%) と 2:1 (98.9%) では大きな差がなかったことから、以降の実験は鉄塩の添加量を過硫酸塩のモル比 10:1 で進めた。

3.2 PCB 異性体毎の分解性比較実験

各実験条件の PCB の濃度変化を図-5 に示す。PCB の濃度は、塩素数が少ないほど速やかに低下する傾向が認められた。また、過硫酸濃度の 0.5% と 1.0% 条件では、後者の方が濃度低下が速やかであった。

塩素数 1 の 2-クロロビフェニルは、過硫酸濃度が 0.5%, 1.0% いずれの条件でも 8 時間後に不検出となったが、塩素数 7 の 2,2',3,4,4',5',6-ヘプタクロロビフェニルは、1.0% の過硫酸塩添加条件で 11 日経過後の濃度低下率は 20.0% であった。

過硫酸による PCB の分解が、以下式 (1) の一次反応に従うものと仮定し、本実験データより各実験条件での反応

速度定数 k (d^{-1}) を求めた (表-3)。

$$C_t = C_0 \times e^{-kt} \quad (式1)$$

(C_0 : 初期濃度, C_t : 反応時間 t における濃度, t : 反応時間, k : 反応速度定数)

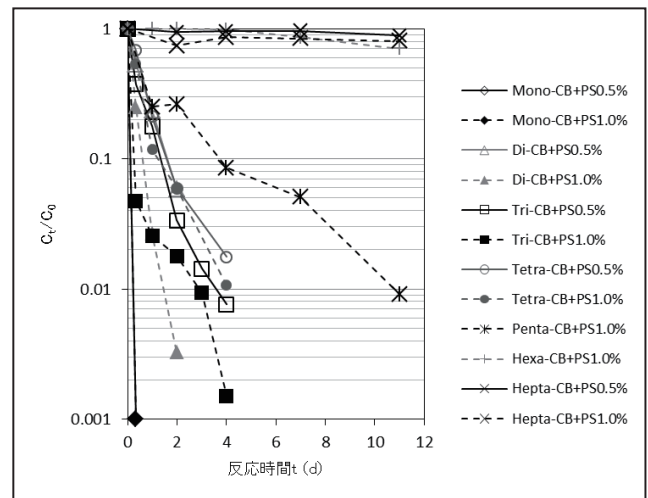


図-5 各実験条件での PCBs の濃度変化

表-3 各実験条件で得られた反応速度係数 (d^{-1})

	過硫酸濃度	
	0.5%	1.0%
Mono-CB	>20.7	>20.7
Di-CB	1.44	3.04
Tri-CB	1.36	1.75
Tetra-CB	1.11	1.24
Penta-CB	-	4.53E-01
Hexa-CB	-	2.63E-02
Hepta-CB	1.01E-02	2.58E-02

擬一次反応の反応速度係数 (d^{-1}) (表-3) から過硫酸添加濃度 1.0% 条件で分解率が 99% に達する日数を計算すると、2, 2',4,4',6-ペンタクロロビフェニル ($k=4.53E-01$) では 11 日だが、2,2',4,4',6,6'-ヘキサクロロビフェニル ($k=2.63E-02$) は 175 日、2,2',3,4,4',5',6-ヘプタクロロビフェニル ($k=2.58E-02$) は 179 日と、約半年を要する結果となった。

4. 考察

本実験により得られた結果と過去報告値を表-4 にまとめた。文献毎に使用 PCB 種と濃度、使用過硫酸試薬 (ナトリウム塩/カリウム塩) と濃度、および活性化法等の実験条件が異なっているが、本実験で得られたデータについて、過去文献データとの比較を中心に考察を進める。

表-4 過硫酸塩によるPCB分解に関する文献値

文献	基質	使用PCB種	PCB濃度	試薬 [§]	過硫酸濃度	活性化法	期間	分解率
Killian and Bruell (2003) ⁵⁾	水	Aroclor 1242	3.54mg/L	SPS	①0.125M (29.8 g/L) ②0.010M (2.38 g/L)	加温(60℃)	50時間	①100% ②79%
			44.2 mg/kg-土壌		0.2 M (47.6 g/L)		92時間	95%
			22.1 mg/kg-土壌		①0.005M (1.2 g/L) ②0.052M (12.4 g/L) ③0.126M (30 g/L)		5日	① 51% ② 81% ③ 95%
Waisner et al. (2008) ⁶⁾	スラリー (30w/w% スラリー)	実汚染土 (Aroclor 1260)	22.6 mg/kg-土壌	SPS	(溶液濃度で) 5g/L	①加温(40℃) ②アルカリ性化(22℃) ③アルカリ性化+加温(40℃)	3日	① 81% ② 73% ③ 72%
Rastogi et al. (2009) ⁷⁾	水	2-クロロビフェニル	0.0212 mM (4 mg/L)	PMS	①0.11mM (17mg/L) ②0.22mM (34mg/L) ③0.44mM (67mg/L)	硝酸(pH=3)+Fe ²⁺ (PMS : Fe ²⁺ = 1:1 (モル比))	4時間	① 90% ② c. a. 100% ③ c. a. 100%
	スラリー (土壌1g+水20mL)		500mg/kg-土壌	①PMS ②SPS	20 mM : ①5.4 g/L ②4.8 g/L	Fe ²⁺ : 5 mM (添加無/有の2ケース)	24時間	① PMSのみ : 40% ① PMS+Fe ²⁺ : 91% ② PSのみ : 37% ② PS+Fe ²⁺ : 55%
Yuselen-Aksoy et al. (2010) ⁸⁾	スラリー (カオリン or 氷礫土 1g+水10mL)	2,2',3,5'-テトラクロロビフェニル	50 mg/kg-土壌	SPS	30% (30g/L)	アルカリ性化(pH12)+加温(無:23℃, 有:45℃)	7日	<カオリン> ・pH12, 23℃ : 65.7% ・pH12, 45℃ : 97.4% <氷礫土> ・pH12, 23℃ : 41.3% ・pH12, 45℃ : 75.7%
Fang et al. (2013) ⁹⁾	水	2,4,4'-トリクロロビフェニル 2-モノクロロビフェニル 4-モノクロロビフェニル 2,4-ジクロロビフェニル 2,4'-ジクロロビフェニル 2,4,6-トリクロロビフェニル	1.94 μM ・1塩素 : 366 mg/L ・2塩素 : 433 mg/L ・3塩素 : 500 mg/L	SPS	16.8mM (4g/L)	加温(10~40℃)	8時間	<2,4,4'-CB> ・10℃ : 57% ・20℃ : 68% ・30℃ : c. a. 100% ・40℃ : c. a. 100% <その他(40℃条件)> ※グラフより読取 2-CB : >95% 4-CB : >95% 2,4-CB : >95% 2,4'-CB : c. a. 85% 2,4,6-CB : c. a. 78%
Tang et al. (2015) ¹⁰⁾	スラリー (土壌5g+水5mL)	・模擬汚染土 (2,4,5'-トリクロロビフェニル or 2,2',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニルを添加) ・実汚染土	<模擬汚染土> 2,4,5'-CB = 1.624 mg/kg 2,2',4,4',5,5'-CB = 1.845 mg/kg <実汚染土> (A1) 3.06 mg/kg (A2) 6.06 mg/kg (A3) 334.2 mg/kg	SPS	0.5 mM (0.12 g/L)	FeSO ₄ SPS : Fe ²⁺ = 2:1 (モル比) <実汚染土試験> ①初期のみ添加 ②初期、1日後、2日後の3回添加	3日	<模擬汚染土> 2,4,5'-CB : 67.2% 2,2',4,4',5,5'-CB : 67.6% <実汚染土> (A1) ①28.0% ②80.5% (A2) ①45.5% ②56.3% (A3) ①36.2% ②59.1%
本報告	水	2-モノクロロビフェニル	0.5 mg/L	SPS	①0.5% (5 g/L) ②1.0% (10 g/L)	FeSO ₄ SPS : Fe ²⁺ = 10:1 (モル比)	8時間	① 100% ② 100%
		2,4-ジクロロビフェニル					2日	① 94% ② c. a. 100%
		2,4,6-トリクロロビフェニル					4日	① 99% ② c. a. 100%
		2,2',4,6-テトラクロロビフェニル					4日	① 98% ② 99%
		2,2',4,4',6'-ヘキサクロロビフェニル					11日	② 99%
		2,2',3,4,4',5',6'-ヘプタクロロビフェニル					11日	① 11% ② 20%

§ SPS : 過硫酸ナトリウム(Na₂S₂O₈) PMS : 過硫酸カリウム(KHSO₅)

4.1 活性化法について

過硫酸塩による PCB 分解の報告では、活性化法として 40~60℃の加温を採用している例が的多い^{5),6),8),9)}。pH 条件については、Rastogi et al. (2009)⁷⁾および Fang et al., (2013)⁹⁾が検討しており、前者は 2-クロロビフェニル、後者は 2,4,4'-トリクロロビフェニルの分解において、アルカリ性条件よりも酸性条件の方が PCB の分解速度が大きいことを報告している。また、鉄塩添加による活性化については、Rastogi et al. (2009)⁷⁾は 2 価鉄と 3 価鉄、Tang et al. (2015)¹⁰⁾は四酸化三鉄 (Fe₃O₄)、鉄粉(Fe)、硫酸第一鉄 (FeSO₄)、塩化第二鉄 (FeCl₃) の各種鉄塩を比較し、いずれも 2 価鉄使用時に高い分解率が得られ、鉄塩の添加率は過硫酸塩 : 鉄塩 (モル比) = 1:1⁷⁾~2:1¹⁰⁾ の範囲を最適としている。

本報告の実験では、将来的に PCB 含有土壌の浄化を目指す場合の実用性を考慮して加温条件の検討は省略したが、pH については経過時間に伴い酸性化する条件では、2,4-ジクロロビフェニルの分解速度が大きくなる傾向が認められた (図-2, 図-3) こと、および、鉄塩添加条件は、2 価鉄である硫酸第一鉄を使用時に、過硫酸塩に対するモル比が 1:0~2:1 の範囲で、添加量が多いほど分解率が大きくなる傾向 (図-4) が確認され、過去報告と整合的であった。本実験では、pH 条件は中性と酸性で、また鉄塩添加条件ではモル比 10:1 と 2:1 では大きな差が認められなかったことから、pH は中性条件、鉄塩添加は過硫酸塩とのモル比 10:1 を採用した。過硫酸塩の活性化法については、アルカリ性化と加温と組み合わせ^{6),8)}、酸性化と鉄塩添加の組み合わせ⁷⁾等も採用されており、実験条件毎に最適化を図る必要がある。

4.2 PCB 異性体毎の分解性について

過去文献における液相系実験では、3 塩素以下の比較的
低塩素数の PCB 試薬が使用されており、概ね 80%以上の分
解率が得られている（表-4）。Fang et al. (2013)⁹⁾は、
1~3 塩素の PCB 異性体を用いた実験より、塩素数が多い程
分解性が低下すること、および、同じ塩素数の異性体でも
分解性が異なることを示している。

本実験では、液相系における塩素数 1~7 の PCB 異性体
の分解性実験より、塩素数が多くなるほど分解性が低下し
（図-5、表-3）、特に 6 塩素以上の異性体では分解速
度が大きく低下する結果となった。

一方、Tang et al. (2015)¹⁰⁾は、6 塩素の PCB 異性体で
ある 2,2',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニルを土壌 5g:水
5mL のスラリーに添加し、過硫酸塩濃度 0.5 mM (0.12 g/L)、
鉄塩をモル比 2:1 で添加した条件の実験での 3 日経過後の
分解率が 67.6%と、本実験での 6 塩素 PCB の分解率（11
日経過後 30%）よりも大きな値を示している。塩素数の多
い PCB 異性体や PCB 製品に対する過硫酸塩の適用性につ
いては未だ情報が少ないことから、今後のデータ蓄積が必要
と考えられる。

5. おわりに

本報告では、過硫酸塩による PCB 分解の特性や適用性に
関する知見を得ることを目的に行った液相系での基礎的
実験の結果を紹介した。今回は土壌を用いた実験は行って
いないが、過去文献ではスラリー条件（土壌：水=1:1~
1:20）での実験結果が報告されており、PCBs 分解率は概ね
80%以下と液相実験よりも低い傾向が認められている（表
-4）。今後は土壌を用いた実験的検討より、これらデー
タとの比較を行うと共に、過硫酸塩による浄化技術の PCB
汚染土壌への適用性評価を進めたい。

参 考 文 献

- 1) 奥田信康：処理困難物質による汚染土壌の処理技術の開発研
究. 東京農工大学 博工甲第 855 号, 2014
- 2) Rybnikova V, Usman M, Hanna K (2016) Removal of PCBs in
contaminated soils by means of chemical reduction and
advanced oxidation processes. *Environ Sci Pollut Res Int*,
- 23, 17035-48
- 3) Ahmad M, Simon MA, Sherrin A, Tuccillo ME, Ullman JL, Teel
AL O, Watts RJ (2011) Treatment of polychlorinated
biphenyls in two surface soils using catalyzed H₂O₂
propagations. *Chemosphere*, 84, 855-862
- 4) Benoit VA, Correa PA, Schnoor JL (2010) Phytoremediation
of Polychlorinated Biphenyls : New Trends and Promises.
Environ Sci Technol, 44, 2767- 2776
- 5) Killian P, Bruell CJ (2003) Thermally Activated
Peroxydisulfate Oxidation of Polychlorinated Biphenyls
(PCBs). *Contaminated Soils Vol. 8* [ed] Calabrese EJ,
Kostecki PT, Dragun J, Amherst Scientific Publishers, pp.
27-38
- 6) Waisner S, Medina VF, Morrow AB, Nestler CC (2008)
Evaluation of chemical treatments for a mixed contaminant
soil. *J Environ Eng*, 134, 743-749
- 7) Rastogi A, Souhail RA, Dionysios DD (2009) Sulfate
radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative
system for PCBs degradation in aqueous and sediment
systems. *Appl Catal B : Environ*, 85, 171-179
- 8) Yukseken-Aksoy Y, Khodadoust A, Reddy K (2010) Destruction
of PCB 44 in Spiked Subsurface Soils Using Activated
Persulfate Oxidation. *Water Air Soil Pollut*, 209, 419-427
- 9) Fang GD, Dinysiou DD, Zhou DM, Wang Y, Zhu XD, Fan JX, Cang
L, Wang YJ. (2013) Transformation of polychlorinated
biphenyls by persulfate at ambient temperature.
Chemosphere 90, 1573-1580.
- 10) Tang X, Hashmi WZ, Zeng B, Yang J, Shen C (2015)
Application of iron-activated persulfate oxidation for
the degradation of PCBs in soil. *Chem Eng J* 279, 673-680.
- 11) ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council) (2005)
Technical and Regulatory Requirements for In Situ
Chemical Oxidation of Contaminated Soil and
Groundwater-2nd Edition- [ed] The Interstate Technology &
Regulatory Council. In Situ Chemical Oxidation Team.
(<http://www.itrcweb.org/GuidanceDocuments/ISCO-2.pdf>)
- 12) Petri, BG, Watts RJ, Tsitonaki A, Crim M, Thomson NR, Teel
AL (2011) Fundamentals of ISCO Using Persulfate, [ed]
Siegrist RL, Crimi M, Simpkin TJ, In Situ Chemical
Oxidation for Groundwater Remediation. Springer

Basic Experiment on the Destruction of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) by Persulfate

Hiroshi HATA, Atsunori NEGISHI

Basic experiments were conducted in the liquid phase system on the destruction of polychlorinated biphenyls (PCBs) by persulfate (PS). In a study of the activation method of PS, the initial pH was set to 7.0 and the addition of iron salt (Fe^{2+}) was set to $\text{PS}:\text{Fe}^{2+} = 10:1$ (molar ratio). PS was added at 0.5% and 1.0% concentration to distilled water to prepare the PCB reagent (chlorine number 1 to 7) at 0.5 mg/L, and the PCB concentration change over time was measured. The PCB decomposition rate tended to be higher for higher PS concentrations and for PCB with lower chlorine numbers. 2-chlorobiphenyl disappeared after 8 hours at a PS concentration of 0.5%, whereas the decomposition rate of 2,2,3,4,4',5',6'-heptachlorobiphenyl was only 20% after 11 days at a PS concentration of 1.0%.
