

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

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



秦 浩司 Hiroshi HATA*1・根岸敦規 Atsunori NEGISHI*1

研究の目的

PCBを含む土壌・底質の処理に関し、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。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ことが注目されるが、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、液相系での基礎的実験を行った。

研究の概要

過硫酸塩は水に溶けると過硫酸イオン ($S_2O_8^{2-}$) になり、活性化されると酸化力の高い硫酸ラジカル ($SO_4^{\cdot-}$) を生成する。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。本実験では、その中で酸性化、アルカリ性化および金属 (鉄塩) 触媒法の比較を行った。活性化条件としてpHや Fe^{2+} 濃度を予め調製した蒸留水に2,4-ジクロロビフェニル (Di-CB) 試薬を濃度0.5 mg/Lになるように添加、過硫酸ナトリウムを0.5%濃度に調製後、30°C、120rpmで振とうし、Di-CBの濃度変化を測定した。この活性化条件の比較実験より、初期pHを7.0、鉄塩 (Fe^{2+}) 添加量を過硫酸塩 : Fe^{2+} = 10:1 (モル比) に設定した。

次に、塩素数1~7のPCB異性体試薬を用い (濃度0.5 mg/Lに調製)、過硫酸ナトリウムを0.5および1.0%濃度で添加して分解実験を実施したところ、PCBの濃度低下速度は、過硫酸塩濃度が高い方が、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 (図-1)。過硫酸によるPCBの濃度低下が、以下式 (1) の一次反応に従うものと仮定し、実験データより各条件での反応速度定数 k (d^{-1}) を求めた (表-1)。

$$C_t = C_0 \times e^{-kt} \quad (\text{式1}) \quad (C_0 : \text{初期濃度}, C_t : \text{反応時間}t\text{における濃度}, t : \text{反応時間}, k : \text{反応速度定数})$$

反応速度定数 k (d^{-1}) (表-1) から、過硫酸添加濃度1.0%条件でPCB濃度低下率が99%に達する日数を計算すると、5塩素の2, 2', 4, 4', 6 - ペンタクロロビフェニル (Penta-CB) ($k=4.53E-01$) では11日だが、6塩素の2, 2', 4, 4', 6, 6' - ヘキサクロロビフェニル (Hexa-CB) ($k=2.63E-02$) は175日、7塩素の2, 2', 3, 4, 4', 5', 6-ヘプタクロロビフェニル (Hepta-CB) ($k=2.58E-02$) は179日と、約半年を要する結果となった。

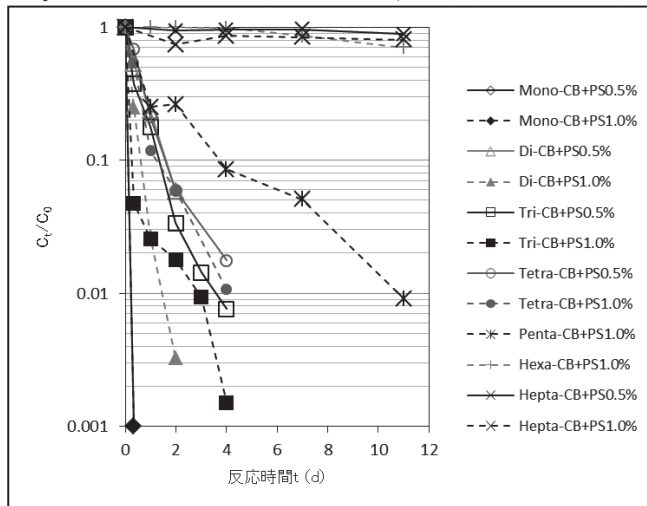


図-1 各実験条件でのPCBsの濃度変化

表-1 各実験条件で得られた反応速度定数 k (d^{-1})

	過硫酸濃度	
	0.5%	1.0%
2-モノクロロビフェニル (Mono-CB)	>20.7	>20.7
2, 4-ジクロロビフェニル (Di-CB)	1.44	3.04
2, 4, 6-トリクロロビフェニル (Tri-CB)	1.36	1.75
2, 2', 4, 6-テトラクロロビフェニル (Tetra-CB)	1.11	1.24
2, 2', 4, 4', 6 - ペンタクロロビフェニル (Penta-CB)	-	4.53E-01
2, 2', 4, 4', 6, 6' - ヘキサクロロビフェニル (Hexa-CB)	-	2.63E-02
2, 2', 3, 4, 4', 5', 6-ヘプタクロロビフェニル (Hepta-CB)	1.01E-02	2.58E-02

結論

過硫酸塩によるPCB分解に関する過去研究では、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、数時間~数日で概ね80%以上の分解率が得られている。また、塩素数が多いほど分解性が低下することも報告されている。本実験で得られた結果も、低塩素数のPCBの分解性については過去報告値に整合的であったが、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。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。また、今後は土壌を用いた実験的検討より、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。

*1 先端・環境研究部