

氏名	いとうひろゆき 伊藤裕行
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成16年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)地球工学専攻
学位論文題目	金属鉄粉による有機塩素化合物の脱塩素反応とその汚染土壌浄化への応用
指導教官	東北大学教授 千田 侑
論文審査委員	主査 東北大学教授 千田 侑 東北大学教授 山崎 伸道 東北大学教授 中村 崇 東北大学助教授 井上 千弘 (多元物質科学研究所)

論文内容要旨

近年、種々の物質による地下環境の汚染は、非常に深刻な問題となっている。中でもトリクロロエチレン(以下TCE)や1,1,1-トリクロロエタン(慣用名メチルクロロホルム:MCF)などの有機塩素化合物は、その発ガン性が指摘されるなど健康に影響を及ぼす物質として知られているが、こうした物質による地下環境の汚染が広範囲で進行している。こうした有機塩素化合物による汚染土壌の修復については、物理的、化学的または生物的浄化手法が提案されているものの、浄化に要するコストや浄化期間、さらには適用物質の制限など、解決すべき課題が多いのが実情である。その一方で、有機塩素化合物による汚染地下水の浄化では、金属鉄粉を用いた還元的脱塩素反応を利用して、透過性の反応壁を設置する浄化手法が欧米を中心に広く実施されている。

そこで本研究では、有機塩素化合物による汚染土壌の新しい浄化手法として、金属鉄粉による有機塩素化合物の脱塩素反応に注目し、この反応を日本国内の汚染サイトの浄化に適用させることを目的とした。まずTCEを含む水溶液中に鉄粉E-200を添加することにより、TCEの還元的脱塩素反応が進行することを明らかにした。また特殊還元鉄粉(以下鉄粉E-200と記す)によるTCEの脱塩素反応を、反応生成物の挙動を含めて表現する速度論モデルを確立した。さらに、シス-1,2-ジクロロエチレン(c-DCE)など鉄粉E-200による脱塩素反応が遅いものについて、銅含有鉄粉を用いることでそれらの脱塩素反応速度が促進されることを示した。こうした鉄粉による有機塩素化合物の脱塩素反応が、塩素化エタンや塩素化メタンを出発物質としても進行することを確認した。これらの基礎試験の結果に基づいて実際の汚染土壌を用い、鉄粉E-200の機械混合によって汚染土壌を化学的に浄化できることを確認し、有機塩素化合物による汚染土壌に対する有効で安価な浄化技術として実用化することを試みた。本論文は以上の研究成果についてまとめたものであり、全文6章で構成される。以下に各章の要約を記す。

第1章 緒論

第1章「緒論」では、実際に有機塩素化合物によって汚染された地下水や土壌の現状と、実際に行わ

れている浄化方法の紹介およびそれらが抱えている問題点などを明らかにした。また、金属鉄粉による地下水の浄化方法を例示し、金属鉄粉を用いた地下環境の浄化の現状を示した。その上で、金属鉄粉を用いた化学的な反応、特に還元的脱塩素反応に関する研究の現状を概観するとともに、この方法を用いて汚染土壌の浄化を行うにあたっての問題点を示し、本研究の目的を述べた。

第2章 鉄粉による水溶液中のトリクロロエチレン脱塩素反応

第2章「鉄粉による水溶液中のトリクロロエチレン脱塩素反応」では、有機塩素化合物としてTCEを用い、鉄粉による脱塩素反応の速度論的検討を行った。検討に先だって実験系の作成条件（溶存酸素 DO、pH、温度、攪拌速度）を定め、予め窒素ガスによって DO を除去し、pH 中性領域、反応温度 25°C、攪拌速度 500 rpm の条件において回分式反応系によって検討を行うものとした。その上で TCE の脱塩素実験を行ったところ、Fig. 1 に示すように 100mg/dm³ 程度の TCE は 10g/dm³ 程度の鉄粉で十分に脱塩素できることがわかった。またその脱塩素反応は擬一次で表現でき、用いる鉄粉によって TCE の脱塩素反応の速度は異なり、それは鉄粉の比表面積に大きく影響を受けることがわかった。このことから、用いる鉄粉として比表面積の大きい特殊還元鉄粉 E-200 を用いることに決定した。鉄粉 E-200 による TCE 脱塩素反応の反応生成物は、主にアセチレン、エタン、エチレン、*c*-DCE および C₃、C₄ 炭化水素であり、塩化ビニル (VC) は不検出であった。このことから鉄粉 E-200 による TCE 脱塩素反応は、大別するとアセチレンを経由する還元的β脱離と水素化反応という2通りの反応経路を有するとし、その反応経路全体を Fig. 2 に示した。この反応経路から TCE 脱塩素反応モデルを構築し、その速度論的検証を行った結果、構築したモデルが妥当であることを確認した。一方、TCE の脱塩素反応によって、少量ながら *c*-DCE が生成し、この脱塩素速度は TCE に較べて1オーダー小さいことが問題として残った。

第3章 トリクロロエチレン脱塩素反応の促進

第3章「トリクロロエチレン脱塩素反応の促進」では、鉄粉 E-200 による塩素化エチレンの脱塩素反応に

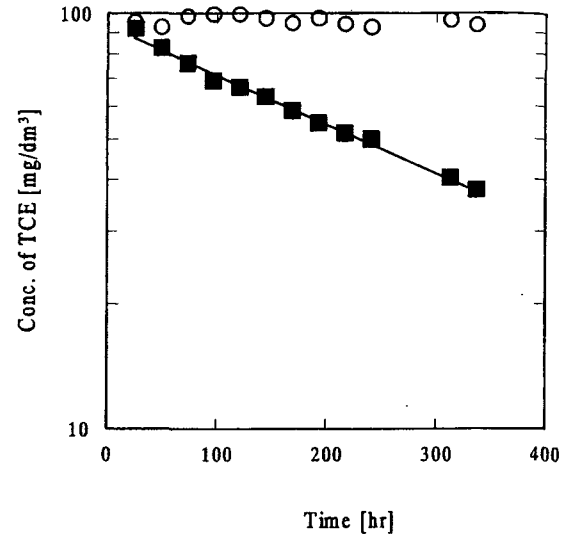


Fig. 1 : Time course of TCE degradation with 6.0 g/dm³ of E-200 iron (the symbol \blacksquare represents TCE degradation with the iron). The symbol \circ represents the TCE of the blank.

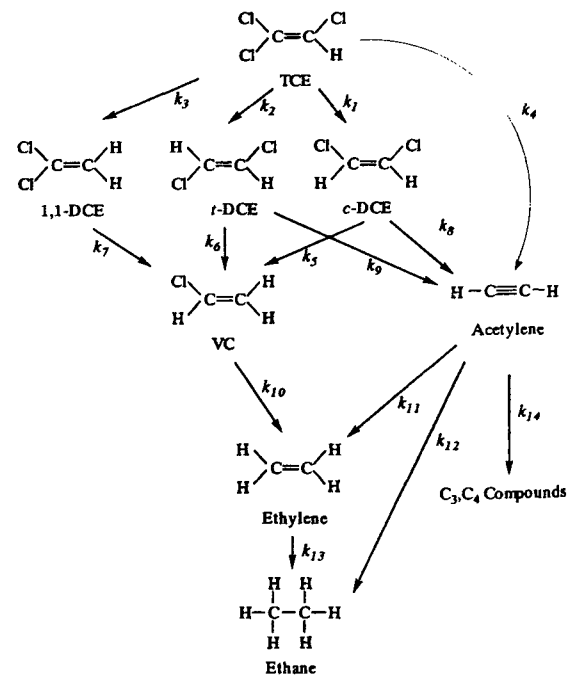


Fig. 2 : Kinetic model of TCE dechlorination in the aqueous layer with E-200 iron.

ついて、c-DCE など脱塩素速度の遅い物質が存在することから、その脱塩素速度の向上を目的とした。鉄粉 E-200 を母剤としてその表面に銅を 0.5%以上含有させることで TCE 脱塩素反応が促進されることがわかった。また、c-DCE や trans-1,2-ジクロロエチレン (t-DCE)、1,1-ジクロロエチレン (1,1-DCE)、VC など他の塩素化エチレンも同様に脱塩素反応が促進され、銅含有率 1.0%の銅含有鉄粉 Fe-Cu1 の場合、各塩素化エチレンに対する見かけの反応速度定数 k_s は **Table 1** のとおりとなった。

銅含有鉄粉による TCE の脱塩素反応では、その反応生成物としてエチレン、エタン、 C_3 および C_4 化合物、c-DCE および t-DCE が検出され、アセチレンや VC は認められなかった。反応生成物の挙動から、銅含有鉄粉による TCE 脱塩素反応の数量モデルを構築したところ、鉄粉 E-200 によって提案したモデルで説明できることがわかった。このモデルから銅含有鉄粉による TCE の脱塩素反応を検証したところ、TCE 脱塩素反応は還元的 β 脱離反応が主要な反応経路であることがわかった。また、水素化反応から少量の c-DCE が生成するが、c-DCE の脱塩素反応もまた銅含有鉄粉によって促進されたため、その蓄積の傾向は認められなかった。こうしたことから判断して、TCE 脱塩素反応に銅含有鉄粉を用いることは、反応の促進、c-DCE などの蓄積の抑制という意味で有効であることがわかった。

Table 1 : Pseudo first-order rate constants, k_s [hr^{-1}], with 10 g/dm^3 of Fe-Cu1 and E-200 iron.

VOCs	Fe-Cu1	E-200
TCE	1.2×10^{-2}	3.3×10^{-3}
c-DCE	2.8×10^{-3}	3.6×10^{-4}
t-DCE	2.0×10^{-2}	2.1×10^{-3}
1,1-DCE	1.6×10^{-2}	2.4×10^{-4}
VC	9.7×10^{-3}	1.9×10^{-4}

第 4 章 塩素化エタンおよび塩素化メタンの脱塩素反応

第 4 章「塩素化エタンおよび塩素化メタンの脱塩素反応」では、主に塩素数 2 から 4 の塩素化エタンおよび塩素化メタンを出発物質として鉄粉 E-200 および銅含有鉄粉による脱塩素反応を行い、その挙動を検討した。その結果、塩素化エタンおよび塩素化メタンは鉄粉 E-200 による脱塩素反応が進行することが確認された。しかし、その脱塩素反応の速度は物質毎に大きく異なることがわかった。また、塩素化エタンおよび塩素化メタン共に、塩素数 2 以下では鉄粉 E-200 による脱塩素反応が認められなかった。

一方、銅含有鉄粉による脱塩素反応では、前章と同様、塩素化エタンおよび塩素化メタン共に脱塩素反応が促進された。**Fig. 3** は、出発物質として TCE の他、ジクロロメタン (DCM) および 1,2-ジクロロエタン (1,2-DCA) を用い、脱塩素反応の速度定数 k_s と銅含有率との相関を調べたグラフである。この結果より、銅含有率が 20%付近において k_s が最も高い値を示し、全ての銅含有率において最も k_s の値が小さかったのは 1,2-DCA であった。銅含有鉄粉の含有率 1.0%の銅含有鉄粉 Fe-Cu1 を使用した場合、1,2-DCA を除くすべての

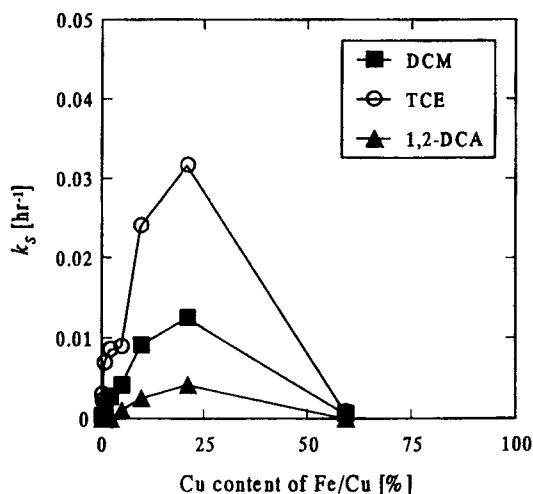


Fig. 3 : Relations between k_s values and the content of Cu in E-200 iron. In the case of the dechlorination of TCE, DCM and 1,2-DCA.

塩素化エチレン、塩素化エタン、塩素化メタンの脱塩素反応が促進されることが確認された。地下環境影響を考慮すると銅含有率は低く押さえる必要があるため、反応生成物として鉄粉 E-200 による脱塩素反応が認められないかまたは遅い場合は、含有率 1.0% の銅含有鉄粉を用いるべきであると結論づけた。

第 5 章 土壌浄化への適用

第 5 章「土壌浄化への適用」では、前章までに得た鉄粉 E-200 または銅含有鉄粉による有機塩素化合物の脱塩素反応に関する知見を基に、実際に有機塩素化合物で汚染された土壌の浄化への適用を検討した。その結果、反応の対象を土壌系とした場合少なくとも 10% の含水率が必要であり、鉄粉 E-200 の混合量は土壌に対する重量比で 1.0% が適当であることがわかった。MCF および 1,1-DCE による汚染土壌 50 t を用いた鉄粉 E-200 を機械的に混合した小規模パイルを作成したところ (Fig. 4)、鉄粉 E-200 による還元的脱塩素反応によってこれらの汚染物質を土壌環境基準以下まで減少させることができた (Fig. 5)。この小規模パイル試験を行った結果を基にして、c-DCE によって汚染された土壌約 1500t に現地で鉄粉 E-200 を混合し土壌パイルを作成したところ、約 70 日で c-DCE を土壌環境基準以下まで減少させ、化学的浄化をオンサイトにて達成することができた。

これらの結果より、金属鉄粉による有機塩素化合物の脱塩素反応をその汚染土壌の化学的浄化への応用に適用させ、オンサイト土壌浄化手法として実用化を達成することができた。

第 6 章 結論

第 6 章では、本研究により得られた研究の成果をまとめ、本論文の結論とした。

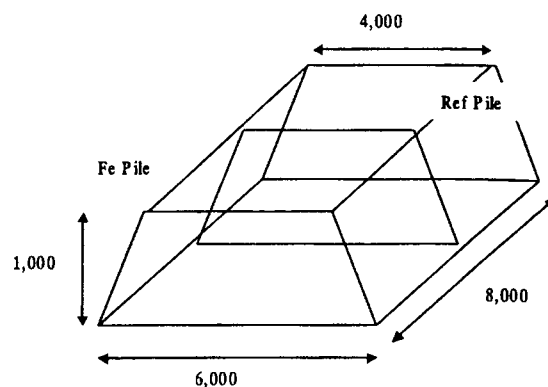


Fig. 4 : The pile for treating 53 tons of Soil B with mixing E-200 iron. For the comparison, the reference pile (without mixing E-200 iron) was made at the same conditions.

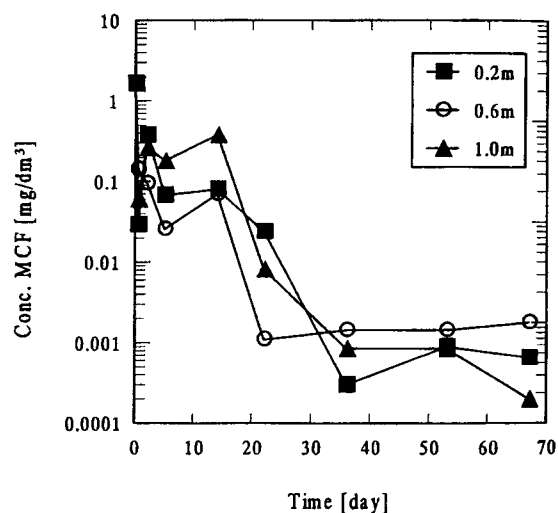


Fig. 5 : Time course of MCF concentration in Fe pile at 0.2m, 0.6m, and 1.0m from the top of the pile.

論文審査結果の要旨

有機塩素化合物による土壌汚染は、今日我が国において非常に深刻な問題となっている。本論文は、有機塩素化合物による汚染土壌の新しい浄化手法として、金属鉄粉による有機塩素化合物の脱塩素反応に注目し、この反応を日本国内の汚染サイトの浄化に適用させることを目的としており、全文6章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景、既往の研究および目的を述べている。

第2章では、金属鉄粉を用いた水溶液中におけるトリクロロエチレン (TCE) の脱塩素反応について、pH や温度依存性、鉄粉種など反応条件を明らかにした上で、100 mg/dm³ 程度の TCE が 10 g/dm³ 程度の金属鉄粉で十分に脱塩素されることを示している。また、金属鉄粉による TCE 脱塩素反応経路を、その脱塩素反応の速度定数および生成する反応生成物の挙動によってモデル化し、その反応経路が水素化反応と還元的β脱離反応に大別されることを示している。TCE 脱塩素反応について速度論モデルを構築して実験結果を検証した結果、金属鉄粉による TCE 脱塩素反応の大部分は還元的β脱離反応によってアセチレンを経由し、エチレンに至る反応であることを見出している。また同時に、TCE の脱塩素反応によって少量のシス-1,2-ジクロロエチレン (c-DCE) などの有機塩素化合物が生成し、蓄積する危険性についても示している。

第3章では、金属鉄粉による TCE 脱塩素反応を促進させるために、金属鉄粉表面に銅を含有させ脱塩素反応の挙動を検討している。金属鉄粉に含有比 0.5%以上の銅を含有させることで TCE 脱塩素反応は促進され、含有比 20%付近でその促進効果が最大となること、および他の塩素化エチレンについても脱塩素反応が促進されることが示されている。含有比 1.0%の銅含有鉄粉を用いての TCE 脱塩素反応の挙動を、前章で構築した速度論モデルを用いて検討した結果、銅含有鉄粉による TCE 脱塩素反応もまた、その大部分が還元的β脱離反応によってアセチレンを経由し、エチレンに至る反応であることを見出している。

第4章では、金属鉄粉による脱塩素反応を塩素化エタンおよび塩素化メタンについても検討している。金属鉄粉による塩素化エタンおよび塩素化メタンの脱塩素反応速度は物質毎によって大きく異なり、特に塩素数2以下の物質については脱塩素反応が非常に遅いことを見出している。その一方で、銅含有鉄粉を用いると対象とした全ての塩素化エタン、塩素化メタンの脱塩素反応が促進されることを示している。また、本章では地下環境を考慮し、銅の含有比を 1.0%とする銅含有鉄粉が有効であることを提案している。

第5章では、前章までに得られた金属鉄粉による有機塩素化合物の脱塩素反応に関する知見を基に、汚染土壌を浄化する上での反応条件や金属鉄粉の混合比などを決定した上で、小規模パイル試験（実証試験）を行い、金属鉄粉による有機塩素化合物汚染土壌の浄化を実証している。その上で、実際の汚染土壌の浄化として実用化した事例を紹介し、オンサイトでの浄化手法として実用化を達成している。

第6章は結論である。

要するに本論文は、金属鉄粉による有機塩素化合物の脱塩素反応を検討し、その脱塩素反応における速度論的追求を行うと共に、その原理を実際に有機塩素化合物によって汚染された土壌の浄化に応用し、オンサイトでの浄化手法として実用化したものである。この成果は、地球工学並びに環境システム工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。