

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：11201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14519

研究課題名(和文) ワイン残渣含有成分によるクロロメタン類の酸化分解促進法の開発

研究課題名(英文) Acceleration of oxidative degradation of chloromethanes with constituents included in winery waste

研究代表者

晴山 渉 (HAREYAMA, Wataru)

岩手大学・理工学部・助教

研究者番号：00451493

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：有機塩素化合物による地下水・土壌汚染の浄化には、促進酸化法がよく用いられている。しかし、促進酸化法は、クロロメタン類に対する反応速度が小さいことが知られており、特に四塩化炭素は分解速度が小さい。そこで、ワイン残渣やヤマブドウ果汁残渣の廃棄物に含まれる成分により、酒石酸鉄錯体の光反応による分解速度を向上出来ないか検討を行った。その結果、四塩化炭素の分解において、分解中に残渣粒子から徐々に酒石酸が供給されることによって、著しく分解速度促進できることが分かった。

研究成果の概要(英文)： It is well-known that advanced oxidation processes (AOPs) are used to treat soil and groundwater polluted by chlorinated organic compounds. However, chloromethanes degradation rates of AOPs are low. This study investigated acceleration of photodegradation of chloromethanes with ferritartrate complexes by utilizing winery waste or waste from wild grape juice industry factory. The results showed photodegradation rate of carbon tetrachloride with ferritartrate complexes was increased by gradual leaching of tartaric acid included in particles of waste during photoreaction of ferritartrate complexes.

研究分野：環境工学

キーワード：地層汚染修復 地下水・土壌汚染 環境浄化 促進酸化 廃棄物有効利用

1. 研究開始当初の背景

有機塩素化合物等の汚染物質を分解処理する手法のひとつに促進酸化法がある。促進酸化法とは、反応性の高いラジカル種($\text{HO}\cdot$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 等)を生成することによって、有機系汚染物質を速やかに酸化分解する方法であり、土壤汚染の浄化や廃水処理等に広く用いられている。しかし、有機塩素化合物と $\text{HO}\cdot$ との反応速度は、不飽和有機化合物に対しては、分解速度が大きく効果的であるが、クロロメタン類のような飽和有機化合物に対しては、分解速度が小さいことが知られている。特に水素を持たない四塩化炭素は分解速度が小さい。

促進酸化法のひとつに有機酸鉄錯体による光反応がある。これまで申請者は、この鉄錯体光反応における有機酸の供給源にワイン残渣やヤマブドウ果汁残渣中に含まれる酒石酸を用いて、有機塩素化合物を光分解する研究を行ってきた。その過程の中で、ワイン残渣やヤマブドウ果汁残渣を添加することによって、四塩化炭素の分解を促進できる可能性が見いだされた。酒石酸試薬では、分解促進が見られないため、残渣中のみに存在する何かしらの因子の効果であると考えられた。

2. 研究の目的

ワイン残渣やヤマブドウ果汁残渣に存在する因子が、酒石酸鉄錯体による光反応によるクロロメタン類の分解に大きな影響を及ぼすことが分かっている。このクロロメタン類の分解に関与する因子を特定し、その反応メカニズムを解明することができれば、促進酸化法において分解速度が遅いクロロメタン類に対応する新たな浄化方法の開発につながる可能性がある。また、その特定された因子が他の促進酸化法に対しても用いることができる原理であれば、土壤汚染の浄化、廃水処理等の様々な場面で利用できる手法となる。さらに、特に四塩化炭素は、炭素と塩素の共有結合のみからなる物質であることから、この物質が速やかに分解除去できる手法であれば、あらゆる有機塩素化合物に対応できる処理法に展開できる可能性があると考えられる。

そこで、本研究では、ワイン残渣やヤマブドウ果汁残渣を廃棄物の供給源とした場合のヤマブドウ果汁残渣の組成や水に溶出する成分を測定し、四塩化炭素の分解促進の因子を明らかにすることを目的とした。さらに、四塩化炭素の分解促進メカニズムの検討を行った。

3. 研究の方法

(1)クロロメタン類の光分解実験

クロロメタン類の分解実験は、以下の手順で行った。公称 30mL のバイアル瓶に pH を調

整した蒸留水 15mL、所定量のワイン残渣、ヤマブドウ果汁残渣または酒石酸試薬を添加し、さらに所定濃度となるようにクロロメタン類を添加した。このバイアルをテフロンライナー付きのゴム栓で密封し、25 の恒温器内で 90 分間振盪撹拌した。その後、ガスクロマトグラフ(GC-FID)を用いて初期クロロメタン類濃度を測定した。このバイアル瓶にゴム栓を通じて $\text{Fe}(\quad)$ イオンを所定濃度になるよう添加し、速やかにブラックライトランプが設置してある 25 の恒温器内で、近紫外線の照射下で振盪撹拌した。このサンプルを所定時間ごとに採取し、汚染物質、有機酸、塩化物イオン濃度、影響因子成分等をガスクロマトグラフ、液体クロマトグラフ(LC-UVvis)、イオンクロマトグラフ等で測定した。

(2)ワイン残渣・ヤマブドウ果汁残渣の組成分析

固体試料を用いた分析については、ワイン残渣・ヤマブドウ果汁残渣を粉碎したあとに、残渣粉末の X 線回折分析を行い、固体試料中に含まれる主成分の分析を行った。

また、各残渣から水に溶出する成分の分析は、蒸留水に各残渣を添加した後に振盪撹拌し、0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過した後、ろ液の分析を行った。酒石酸は液体クロマトグラフ、金属は誘導結合プラズマ発光分光分析、無機の陽イオンと陰イオンはイオンクロマトグラフを用いて、分析を行った。

4. 研究成果

(1)クロロメタン類の光分解

まず、ワイン残渣、ヤマブドウ果汁残渣、酒石酸試薬を用いて、鉄錯体によるクロロメタン類の光分解実験を行った。ワイン残渣とヤマブドウ果汁残渣から水に溶出する酒石酸濃度を事前に測定し、初期の酒石酸濃度がほぼ同じ濃度となる条件において実験を行った。ジクロロメタンの分解実験において、酒石酸試薬、ヤマブドウ果汁残渣を用いた条件では、ほぼ同等の分解速度で分解したが、ワイン残渣を用いた条件では、ほとんど分解が進行しなかった。クロロホルムを用いた分解実験において、酒石酸試薬を用いた条件では分解が進行したが、ヤマブドウ果汁残渣、ワイン残渣を用いた条件では、ほとんど分解しなかった。四塩化炭素の分解実験において、赤ワイン残渣、ヤマブドウ果汁残渣を用いた条件では、分解が進行したが、酒石酸試薬を用いた条件では、物質の分解が進行した。

このように、酒石酸の供給源が異なる条件で、分解する物質が異なることが確認された。また、残渣を添加することによって分解が促進されたのは、四塩化炭素であった。

(2)ワイン残渣・ヤマブドウ残渣の組成について

次に、ワイン残渣とヤマブドウ果汁残渣の組成を明らかにするためにX線回折分析を行ったところ、酒石酸水素カリウムから主に構成されることが考えられた。

さらに、ヤマブドウ残渣とワイン残渣から、水中に溶出する物質の組成を明らかにするために、水中に溶解し物質を測定した。その結果、残渣から水に溶出する物質としては、酒石酸、カリウムイオン、硫酸イオンが他の物質と比較的に高濃度に溶出するが分かった。

(3) 模擬残渣溶出液を用いたクロロメタン類の光分解

前述の水に溶出する成分の分析結果を基に、溶出する物質を実験用試薬により濃度を調整した模擬残渣溶出液を作製し、添加する試薬や濃度を变化させ、クロロメタン類の光分解実験を行った。その結果、酒石酸濃度の影響を調べた実験において、酒石酸濃度が高濃度の条件で、四塩化炭素の光分解が促進される傾向が見られた。よって、酒石酸試薬と残渣を用いた場合に、四塩化炭素の分解速度に差が生じる原因は、酒石酸の溶出挙動に差があることが影響すると考えられた。実際、四塩化炭素分解中の酒石酸濃度を測定すると残渣を用いた方が酒石酸を長期にわたり残存できること明らかにしており、簡単には水中に溶出されない粒子内部に含まれる酒石酸が、光反応と共に徐々に水に溶出し反応中に存在する総酒石酸量を増加させたと考えられる。よって、四塩化炭素の分解において、酒石酸鉄錯体の形態を維持することが、分解の促進につながっていると考えられた。

一方、クロロホルムとジクロロメタンの分解については、酒石酸濃度が低い方が、分解速度が大きいことがわかり、酒石酸鉄錯体との光反応よりも、 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ の光反応により分解が進行したと考えられる。さらに、ワイン残渣やヤマブドウ残渣には、硫酸イオンが溶出するが、高濃度の硫酸イオンはクロロホルムやジクロロメタンの光分解を阻害することが分かった。これは、硫酸イオンが、 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ の形成を阻害することが要因であると考えられる。

以上の結果から、クロロメタン類においても、物質によりワイン残渣とヤマブドウ残渣の影響が異なることが確認された。

(4) 分解生成物

酒石酸濃度等によりクロロメタン類の反応メカニズムが異なることから、分解生成物も異なる可能性がある。そこで、ワイン残渣量の添加量を変化させ、クロロメタン類の光分解実験を行い、分解前後の塩化物イオン濃度を測定することで、クロロメタン類中の塩素が分解後に塩化物イオンとして存在するか確認を行った。その結果、四塩化炭素中の塩素は、分解後に全て水中で塩化物イオンの形態で存在することが確認され、クロロメタ

ン類の分解後に他の有機塩素化合物は存在していないことが分かった。

(5) 四塩化炭素の分解メカニズムについて

酒石酸濃度の存在により鉄錯体の形態に違い生じ、四塩化炭素の分解速度に大きな差が生じることから、酒石酸鉄錯体の光反応により生成するラジカル種により四塩化炭素は分解したと考えられる。 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ の光反応では、四塩化炭素の分解がほとんど進行しなかったことを考えるとヒドロキシルラジカル以外の関与が考えられる。

そこで、酸素の影響を調べる実験を行った。酸素の影響を調べるために、バイアル瓶の気相中の空気を窒素ガスに置換し、酒石酸が高濃度に存在する条件下で同様の四塩化炭素の分解実験を行った。その結果、四塩化炭素は、酸素が存在しない条件では、まったく分解が進行しなかった。

さらに、種々の有機酸の影響を調べるために、酒石酸と同様に第二鉄と錯体を形成し、光反応を起こすシュウ酸、クエン酸においても、四塩化炭素の光分解の促進効果があるか検証を行った。その結果、各有機酸により分解速度に差が見られ、酒石酸が最も四塩化炭素の分解速度が大きいことが分かった。

以上の結果から、酸素濃度に大きく影響を受けること、用いる有機酸により分解速度変化することから、四塩化炭素の分解には、スーパーオキシドラジカル($\text{O}_2^{\cdot-}$)や有機酸ラジカルの存在が大きく関与すると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計7件)(うち国際学会 1件)

(1) 盛田 凱矢, 晴山 渉, $\text{Fe}(\text{III})$ を用いた揮発性有機化合物の光分解における種々の有機酸の分解促進効果, 資源・素材学会平成30年度春季大会, 2018.3.27-29, 東京大学(東京都)

(2) 三橋 実季, 晴山 渉, 中澤 廣, 酒石酸含有廃棄物と $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ によるクロロメタン類光分解とその反応機構の検討, 第52回日本水環境学会年会, 2018.3.15-17, 北海道大学(北海道)

(3) 盛田 凱矢, 晴山 渉, 鉄錯体を用いた種々の揮発性有機化合物の光分解における酒石酸添加の有効性の評価, 第23回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, 2017.11.9-12, 沖縄県男女共同参画センター「ていりる」(沖縄県)

(4) Tokiya Morita, Miki Mituhashi, Wataru Hareyama, Photodegradation of Various Volatile Organic Compounds with Ferric Tartrate Complex Utilizing Tartaric Acid

Included in Winery Waste , EARTH2017 ,
2017.09.26-28 , 北海道大学(北海道)

(5) 晴山 涉 , 三橋 実季 , 中澤 廣 , 廃棄物中の酒石酸を用いた鉄錯体による VOC の光分解 , 第 51 回日本水環境学会年会 , 2017.03.15-17 , 熊本大学(熊本県)

(6) 三橋 実季 , 晴山 涉 , 中澤 廣 , 酒石酸鉄錯体を用いたクロロメタン類の光分解法の開発 , 資源・素材 2016(盛岡) , 2016.09.13-15 , 岩手大学(岩手県)

(7)三橋 実季 , 晴山 涉 , 中澤 廣 , 酒石酸含有廃棄物と Fe()によるクロロメタン類光分解処理技術の開発 , 第 22 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 , 2016.06.23-24 , 京都大学(京都府)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

晴山 涉 (HAREYAMA , Wataru)

岩手大学・理工学部・助教

研究者番号 : 00451493