

研究種目：若手研究(スタートアップ)
研究期間：2007～2008
課題番号：19860004
研究課題名(和文) 鉄イオンと廃棄物中の有機酸を用いた太陽光による有機塩素化合物の光分解
研究課題名(英文) Photodegradation of chlorinated organic compound with iron ion and organic acids in waste
研究代表者
晴山 渉 (HAREYAMA WATARU)
岩手大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：00451493

研究成果の概要：

本研究では、低コストの有機塩素化合物による汚染地下水の浄化システムを構築するために、廃棄物中に含まれる有機酸と鉄イオンの光反応を利用した有機塩素化合物分解法の検討を行った。その結果、種々の有機酸を用いて、揮発性有機塩素化合物による地下水汚染の主な汚染物質であるトリクロロエチレンを、太陽光程度の波長の光で分解できることを明らかにした。また、その分解反応が進行するための条件を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2007年度 | 950,000 | 0 | 950,000 |
| 2008年度 | 400,000 | 120,000 | 520,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 1,350,000 | 120,000 | 1,470,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・地球・資源システム工学

キーワード：地下水汚染、環境技術、廃棄物、光反応、有機酸、鉄イオン

1. 研究開始当初の背景

近年、地下水・土壌汚染は、健康被害のみならず不動産取引にまで影響を及ぼす社会問題となっている。その主な汚染物質の1つが揮発性有機塩素化合物である。揮発性有機塩素化合物の浄化法として最も多く用いられているのが、地下水揚水法である。この方法は地下水を揚水することによって汚染物質を活性炭に吸着させる方法である。しかし、この方法は汚染物質が吸着して飽和状態となった活性炭の二次処理を必要とする。そのため、地下水揚水後の汚染物質を現地で低コストに処理できる方法が求められている。

筆者は、揮発性有機化合物による地下水汚染の地下水揚水後浄化法として、クロロエチレン類の光分解反応を検討してきた。鉄イオンとシュウ酸が錯体を形成し、これが光を吸収することにより、強酸化剤を生成し、クロロエチレン類を酸化分解する方法である。また、シュウ酸以外にクエン酸を用いても同様に光反応が進行することが分かっている。これらの反応は、太陽光を用いることができ、中性pH領域で反応が進行することが他の反応と比較して優れている。

2. 研究の目的

本研究では、上述の有機酸と鉄イオンを用

いた光反応を、さらに低コストの処理システムに構築するために、図1に示した処理プロセスの検討を行った。

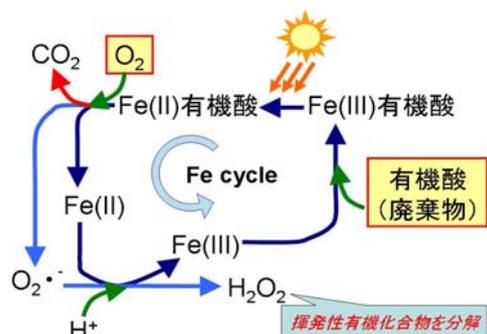


図1 本研究の処理プロセス

シュウ酸と鉄イオンを用いた揮発性有機塩素化合物の光分解反応を起こすために必要なものは、鉄イオン、シュウ酸、酸素、光である。鉄イオンは、地下水中に含まれている場合添加する必要は無く、反応中でFe(II)とFe(III)を循環するため少量の鉄イオンで反応は進行する。さらに、酸素は空気中の酸素濃度、光は太陽光で反応が進行させることができる。そのため、処理のために添加するのはシュウ酸のみとなり、この試薬の添加にコストが掛かる。

そこで本研究では、図1の処理プロセスのようにシュウ酸の代わりとして廃棄物に含まれるような有機酸を添加することにより揮発性有機塩素化合物を処理することができないかを検討することを目的として、種々の有機酸を用いて揮発性有機塩素化合物の分解を検討すると共に、その反応条件について検討を行った。また、揮発性有機塩素化合物としては、最も汚染が多く検出されているトリクロロエチレン(TCE)を用いて分解実験を行った。

3. 研究の方法

(1) 種々の有機酸を用いたTCEの分解実験

種々の有機酸と鉄イオンを用いたTCEの光分解実験は以下の手順で行った。TCE(100 mg/L)に対して、モル濃度が20倍になるように有機酸溶液を作製し、pHを硫酸と水酸化ナトリウムを用いてpH3に調整した。この水溶液を30 mL容量のバイアル瓶に15 mL採取し、TCE濃度が100 mg/LになるようにTCEを添加した。このバイアルを振盪器を用いて25°Cで1時間振盪攪拌(400 min⁻¹)し、気相と液相が平衡になった気相をマイクロシリンジでゴム栓を通じて10 µl採取してFID検出器付きのガスクロマトグラフ(日立サイエンスシステムズG-3900型、カラム: GLサイエンスTC-5、カラム温度: 50°C、検出器温度: 120°C、注入口温度: 150°C)で測定し、この測定値を初期濃度とした。その後、

Fe³⁺溶液をTCE(100 mg/L)に対してFe³⁺のモル濃度が0.5倍となるようにゴム栓を通じてマイクロシリンジで添加した。これをブラックライトランプの照射下で、振盪器で攪拌し、光反応させ、測定時間ごとにガスクロマトグラフでTCE濃度を測定した。また、有機酸水溶液の作製には、市販特級試薬のシュウ酸ナトリウム、酒石酸、クエン酸水素二カリウム、DL-リンゴ酸、酢酸ナトリウム三水和物、コハク酸、ギ酸ナトリウム、プロピオン酸、フマル酸、アジピン酸、マロン酸、マレイン酸を用いた。

(2) TCEの分解に及ぼすpHの影響

TCEの分解に及ぼすpHの影響を調べる実験は以下の手順で行った。まず、所定のpHとなるように調整した有機酸水溶液を作製した。これを30 mLのバイアルに15 mLを採取し、TCEを100 mg/Lとなるように添加した。この試料を一定時間攪拌後、初期TCE濃度を測定し、鉄イオン溶液を添加した。その後すぐにこのサンプルのpHを測定し、これを初期pHとした。この試料を光の照射下で振盪攪拌させ、所定時間ごとにTCE濃度を測定した。また、測定に利用した装置と詳細な条件は2.1と同様である。

(3) 鉄イオンの存在形態の計算

鉄イオンの存在形態の計算は、実験開始時の初期鉄イオン濃度、初期有機酸濃度を用いて、Visual MINTEQにより計算した。

4. 研究成果

(1) 種々の有機酸と鉄イオンを用いたTCE光分解

鉄イオンと種々の有機酸を用いて、TCEの光分解実験を行い、その結果を擬一次反応とみなして、反応速度定数を求めた。その結果を表1に示す。どの有機酸を用いてもTCE濃度の減少が見られたが、マロン酸とマレイン酸は、鉄イオンも有機酸も添加しない対照実験と同様の濃度変化をしており、TCEは光分解していないと考えられる。それ以外の有機酸についてはTCEを分解しており、その分解速度に差が見られる。TCEの分解速度は、シュウ酸>酒石酸>クエン酸>リンゴ酸>酢酸>コハク酸>ギ酸>プロピオン酸>フマル酸>アジピン酸の順で大きい。このことから、シュウ酸以外に酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、酢酸等を用いても、比較的速くTCEを分解できることが分かった。TCEの分解速度が比較的大きい有機酸であるシュウ酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、酢酸を用いたTCE光分解実験のTCE濃度の経時変化を図2に示した。シュウ酸が反応時間30分でTCE初期濃度の約80%、酒石酸が1.3時間で約80%、クエン酸が2時間で約80%、酢酸が5時間で約85%、リンゴ酸が5時間で約90%以上のTCEを分解している。また、酒石酸、クエン酸、酢酸を用いて同様のTCEの分解実験を行

表 1 種々の有機酸と鉄イオンを用いて行った TCE 光分解における反応速度

| Organic Acids | Pseudo-First-Order RateConstant [s ⁻¹] |
|----------------|--|
| Oxalic Acid | 7.0 × 10 ⁻⁴ |
| Tartaric Acid | 4.0 × 10 ⁻⁴ |
| Citric Acid | 2.2 × 10 ⁻⁴ |
| Malic Acid | 1.3 × 10 ⁻⁴ |
| Acetic Acid | 9.9 × 10 ⁻⁵ |
| Succinic Acid | 2.7 × 10 ⁻⁵ |
| Formic Acid | 2.0 × 10 ⁻⁵ |
| Propionic Acid | 1.3 × 10 ⁻⁵ |
| Fumaric Acid | 9.1 × 10 ⁻⁶ |
| Adipic Acid | 9.7 × 10 ⁻⁶ |
| Malonic Acid | 1.6 × 10 ⁻⁶ |
| Maleic Acid | 8.2 × 10 ⁻⁷ |

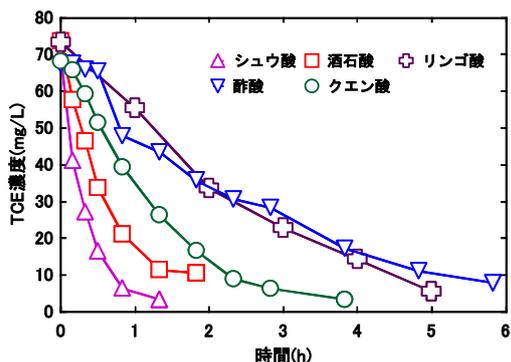


図 2 種々の有機酸を用いた TCE の光分解

い、TCE 分解後に水溶液中の塩化物イオン濃度を測定したところ、TCE の塩素は、ほぼ全て溶液中に塩化物イオンとして存在していることが分かった。よって、TCE 分解後の生成物として、他の有機塩素化合物は生成していないことが分かった。

(2) TCE の光分解に及ぼす pH の影響

光を吸収し光反応を起こす物質となるのは有機酸と鉄イオンの錯体であるが、この形成には pH が大きく関与するため、TCE の光分解に及ぼす pH の影響を調べる実験を次に行った。実験した有機酸で比較的 TCE の分解が大きいシュウ酸、酒石酸、クエン酸、酢酸、リンゴ酸の中でシュウ酸は酸性から中性の範囲で、クエン酸は酸性から弱アルカリ性の範囲でシュウ酸イオンと鉄イオンまたはクエン酸イオンと鉄イオンの錯体が生成され、

TCE の光分解が進行することが既に分かっている。本研究では酒石酸、酢酸、リンゴ酸を用いて TCE の光分解に及ぼす初期 pH の影響を調べた。その結果を図 3、5、7 に示した。図 3 には、酒石酸を有機酸として用いて、初期 pH を変化させ TCE の光分解実験を行ったときの TCE 濃度の経時変化を示した。初期 pH2.0 と pH4.3 のとき TCE の分解が最も進行していることが分かる。また、これらの初期 pH のとき反応時間 2 時間で TCE の分解が停滞する現象が見られた。初期 pH6.4、8.0、10.0、11.9 と pH が増加していくとともに TCE 濃度の減少が小さくなっていることが分かる。この実験における初期 Fe(III)濃度および初期酒石酸濃度を用いて、鉄イオンの存在形態を pH ごとに計算した結果を図 4 に示した。図 3 において TCE の分解が最も進行している pH2 と pH4.3 付近の酸性領域では鉄イオンはほぼ全て酒石酸イオンとの錯体である $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)^+$ として存在している。この錯体によって光が吸収され、光反応が進行したと考えられる。よって、酒石酸と鉄イオンを用いた TCE の光分解反応は酸性から弱酸性の領域で進行し、TCE の分解に最適な pH は 2~5 の範囲であることが考えられる。

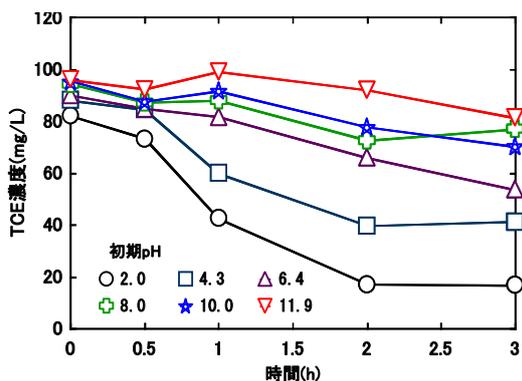


図 3 酒石酸を用いた TCE の光分解に及ぼす初期 pH の影響

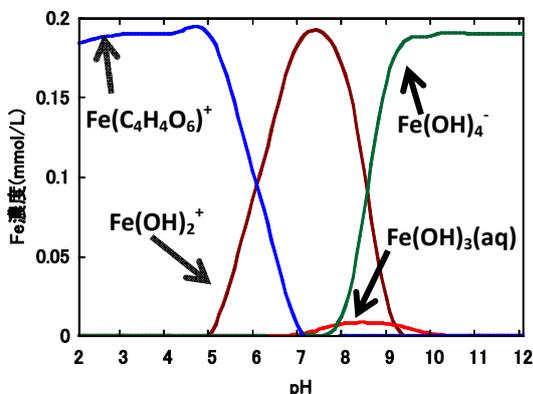


図 4 酒石酸を用いた場合の鉄イオン存在形態

同様にリンゴ酸を有機酸として用いて、初期 pH を変化させ TCE の光分解実験を行ったときの TCE 濃度の経時変化を示した。初期 pH が 2.3 のとき TCE の分解速度が大きく最も TCE の分解が進行していることが分かる。また、初期 pH 4.1、6.1、7.7、10.0、11.8 と pH が増加していくとともに TCE 濃度の減少が小さくなっていることがわかる。この実験における初期 Fe(III)濃度および初期リンゴ酸濃度を用いて、鉄イオン存在形態を pH ごとに計算した結果を図 6 に示した。図 5 において TCE の分解が最も進行している pH 2.3 では、鉄イオンはリンゴ酸イオンとの錯体である $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)^+$ として存在している。この錯体によって光が吸収され、光反応が進行したと考えられる。図 2 の結果で、初期 pH 3.0 においても図 5 の pH 2.3 と同程度の TCE 分解速度であったが、pH 4.1 では $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)^+$ が主な存在形態になっているにもかかわらず分解速度が減少した。この原因については、今後、検討が必要である。図 7 に酢酸を有機酸として用いて、初期 pH を変化させ TCE の光分解実験を行ったときの TCE 濃度の経時変化を示した。初期 pH が 2.2 のとき TCE の分解速度が大きく最も TCE の分解が進行していることが分かる。また、初期 pH 4.0、6.2、7.8、9.6、11.7、

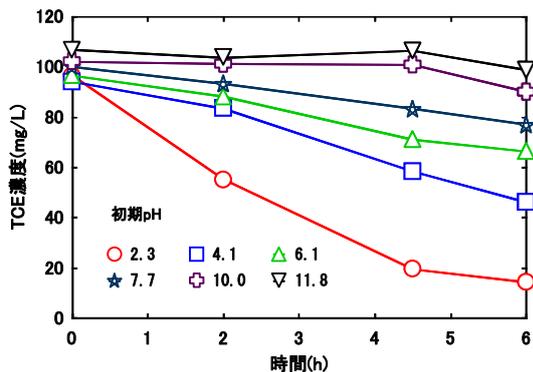


図 5 リンゴ酸を用いた TCE の光分解に及ぼす初期 pH の影響

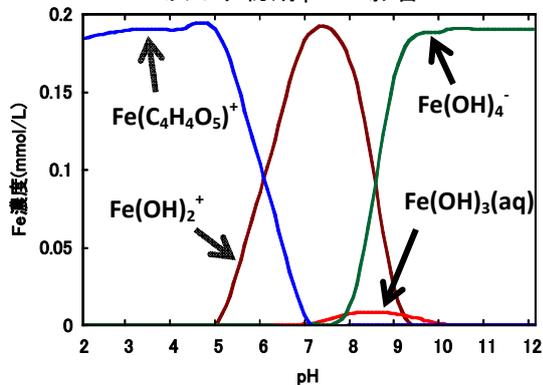


図 6 リンゴ酸を用いた場合の鉄イオンの存在形態

11.7 では TCE 濃度の減少がほとんど見られなかった。この実験における初期 Fe(III)濃度および初期酢酸濃度を用いて、鉄イオンの存在形態を pH ごとに計算した結果を図 8 に示した。図 7 において TCE の分解が最も進行している pH 2.2 付近の酸性領域では鉄イオンは Fe^{3+} 、 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2^+$ の主に 3 つの存在形態である $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ が光反応を起こすことが知られており、 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ と酢酸との錯体である。 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2^+$ が光反応に関し、TCE を分解したと考えられる。また、pH 4.0 では、分解反応が進行していないが $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ はすぐに水酸化鉄の澱物となるため光の照射を阻害したことが原因と考えられる。よって、酢酸と鉄イオンを用いた TCE の光分解反応は強酸性領域で進行し、最適な pH は 2~3 付近の範囲であることが考えられる。

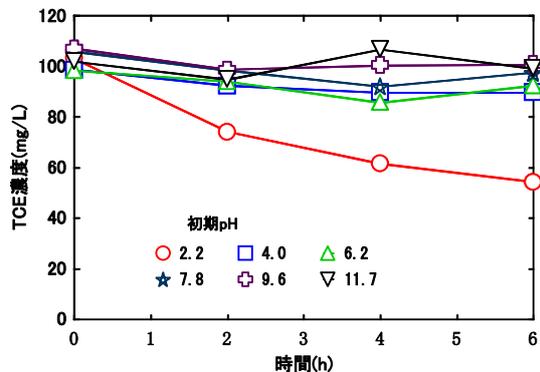


図 7 酢酸を用いた TCE の光分解に及ぼす初期 pH の影響

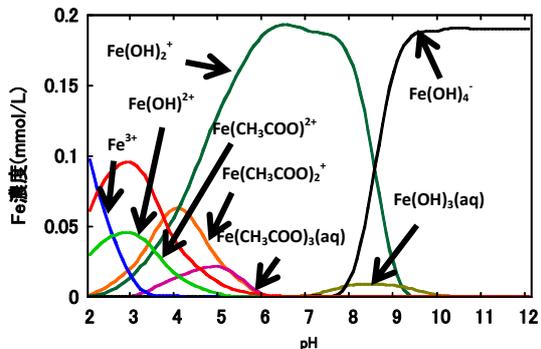


図 8 酢酸を用いた場合の鉄イオンの存在形態

(3) 有機酸鉄錯体の吸光度について

酒石酸、リンゴ酸、酢酸、クエン酸、シュウ酸の各有機酸を用いた場合の、TCE 分解開始前における溶液の各波長の吸光度を測定した結果を図 9 に示した。どの有機酸においても太陽光の波長である 300~450 nm 以上の波長を吸光していることがわかる。よって、TCE 分解実験では、365nm 付近の波長を照射するブラックライトランプを用いて実験を行っ

ているが、太陽光を用いても TCE の分解反応は進行すると考えられる。

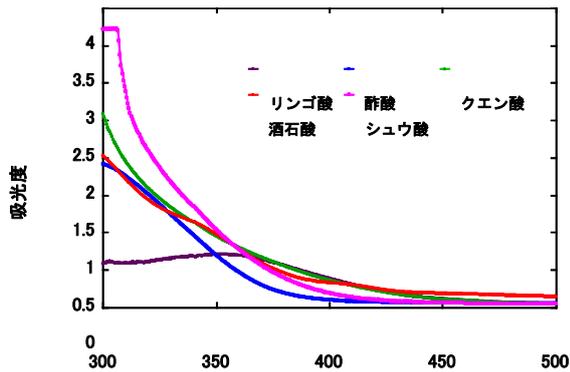


図9 種々の有機酸と鉄イオン溶液の
吸光度

以上の結果より、リンゴ酸、酒石酸、ギ酸を用いても鉄イオンが存在する条件下で、錯体を形成し、シュウ酸とクエン酸を用いた場合と同等の分解速度で TCE を光分解できることが分かった。シュウ酸、クエン酸を用いた場合よりも分解反応が進行する pH の範囲は狭く、弱酸性から強酸性である。また、これらの有機酸を用いた揮発性有機塩素化合物の光分解反応は、太陽光の波長を利用することが出来る反応であることが分かった。

クエン酸、リンゴ酸、酒石酸は、果実に高い割合で含有している物質であり、果実の絞りかす等の廃棄物を利用することで、太陽光を用いて揮発性有機塩素化合物を分解できると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 4 件)

- ① ラビヤ ママツ、晴山 渉、中澤 廣、TCE の光分解に及ぼす鉄イオンと存在形態の影響、平成 21 年度 資源・素材学会 春季大会、2009. 03. 26、習志野・千葉工業大学
- ② 晴山 渉、ラビヤ ママツ、中澤 廣、鉄イオンと種々の有機酸の光反応によるトリクロロエチレンの分解、第 43 回日本水環境学会年会、2009. 03. 17、山口・山口大学
- ③ ラビヤ ママツ、晴山 渉、中澤 廣、鉄イオンを用いた TCE の光分解に及ぼす有機酸の影響—太陽光による VOC 汚染浄化のために—、資源・素材 2008 (仙台)、2008. 10. 08、仙台・仙台国際センター
- ④ ラビヤ ママツ、晴山 渉、中澤 廣、鉄イオンと有機酸の光反応を利用したトリクロロエチレンの分解、資

源・素材学会東北支部 平成 20 年度 春季大会、2008. 05. 30、仙台・東北大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

晴山 渉 (HAREYAMA WATARU)

岩手大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：00451493

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし