

岐阜薬科大学博士（薬学）学位論文

ポリ塩化ビフェニル無害化処理法の
実用化に関する研究

井戸 章子

2015年

目次

理論の部

| | |
|--|----|
| 第1章 緒論 | 1 |
| 第2章 常温・常圧条件下での PCB 無害化パイロットプラントの開発 | |
| 第1節 緒言 | 15 |
| 第2節 PCB 無害化パイロットプラントの構造 | 16 |
| 第3節 パイロットプラントにおける PCB 分解実験 | 21 |
| 第4節 小括 | 27 |
| 第3章 PCB 汚染土壌の実用的処理法の開発 | |
| 第1節 緒言 | 28 |
| 第2節 PCB 汚染土壌からの PCB ソックスレー抽出 | 30 |
| 第3節 Pd/C-Et ₃ N-H ₂ 接触還元法を利用した PCB 脱塩素化反応の溶媒検討 | 35 |
| 第4節 ソックスレー抽出後における受器中抽出物の濃縮 | 37 |
| 第5節 改良型ソックスレー抽出器を用いた連続的 PCB 抽出-分解反応 | 40 |
| 第6節 小括 | 42 |
| 第4章 Pd/C-H ₂ -Mg 接触還元系を用いた PCB 脱塩素化法の開発 | |
| 第1節 緒言 | 43 |
| 第2節 反応条件の最適化 | 44 |
| 第3節 芳香族塩素化合物の脱塩素化反応 | 47 |
| 第4節 PCB 無害化への応用 | 49 |
| 第5節 Pd/C の再利用 | 52 |
| 第6節 反応機構 | 53 |

| | |
|-------------|----|
| 第7節 小括 | 54 |
| 第5章 総括および結論 | 55 |
| 謝辞 | 58 |

実験の部

第2章に関する実験

| | |
|--------------|----|
| 試薬および実験材料 | 60 |
| 機器分析 | 60 |
| 実験操作 | |
| 第2章第3節に関する実験 | 61 |

第3章に関する実験

| | |
|--------------|----|
| ソックスレー装置 | 64 |
| 試薬および実験材料 | 65 |
| 機器分析 | 65 |
| PCB 汚染土壌の調製 | 66 |
| 実験操作 | |
| 第3章第2節に関する実験 | 66 |
| 第3章第3節に関する実験 | 71 |
| 第3章第4節に関する実験 | 72 |
| 第3章第5節に関する実験 | 72 |
| 石英砂中の硫黄分析 | 73 |

第4章に関する実験

| | |
|--------------|----|
| 試薬および実験材料 | 74 |
| 機器分析 | 74 |
| 実験操作 | |
| 第4章第2節に関する実験 | 75 |
| 第4章第3節に関する実験 | 79 |
| 第4章第4節に関する実験 | 81 |

第4章第5節に関する実験

83

引用文献

85

理論の部

第1章 緒論

ポリ塩化ビフェニル (Polychlorinated biphenyls: PCB) は、ビフェニル骨格に塩素原子が置換した化合物の総称であり、その塩素数や置換の位置により、209種類の異性体が存在する (Figure 1-1)。1881年にドイツで初めて合成に成功し、1929年から米国で本格的に工業生産が開始された。電気絶縁性、難燃性および酸、塩基、熱に対する抵抗性が高いという性質から、トランス (変圧器) やコンデンサなどの電気機器の絶縁油、蓄熱剤、潤滑油等、工業的に世界中で幅広く用いられてきた。

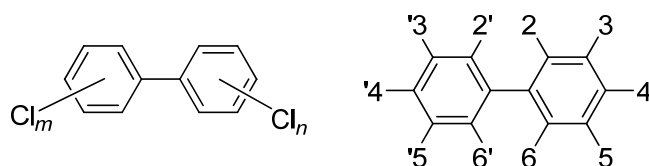


Figure 1-1. PCB の構造

しかしその反面、物理的および化学的安定性の高さや高脂溶性が原因で、食物連鎖による生物濃縮や生物蓄積など、深刻な環境汚染問題を引き起こしていることが明らかとなり、PCB の使用が懸念され始めた。そんな中、1968年に我が国において、食品油の製造過程で熱媒体として使用されていた PCB が混入し、健康被害を発生させたカネミ油症事件をきっかけに人に対する PCB の毒性が表面化した¹⁾。

一般に PCB の中毒症状として、目やに、爪や口腔粘膜の色素沈着、塩素ニキビ、爪の変形、まぶたや関節の腫れなどが報告されている²⁾。209種類ある PCB 異性体の中でも、ダイオキシンのような性質を持つダイオキシン様 PCB (Dioxin-like Polychlorinated biphenyl : DL-PCB) は、ポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン (PCDDs) やポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs) とともに「ダイオキシン類」に分類されている。DL-PCB には、ビフェニル骨格のオルト位に塩素原子を持たない non-ortho PCB と、

オルト位に1つの塩素原子を持つ *mono-ortho* PCB が含まれており、中でも *non-ortho* PCB は2つのベンゼン環が同一平面上に位置することからコプラナーPCB (Coplanar-PCB: Co-PCB) と呼ばれ、ダイオキシン様の毒性が特に強い。これまでに皮膚障害、肝機能障害、発がんおよび内分泌かく乱作用など、生態系に対する様々な毒性が明らかとなっている³⁾。

カネミ油症事件を引き金に、上記のような PCB の毒性や環境汚染の拡大が世界的に大きな社会問題となり、1972年に開催された、環境問題についての最初の世界的な政府間会合である国際連合人間環境会議（ストックホルム会議）において、「PCB のような環境汚染物質に関して世界的に共通の見解と原則が必要である」⁴⁾とし、各国の法律が見直された。我が国では、1973年に「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）」が制定され、PCB は第一種特定化学物質に指定され、製造・輸入・新規の使用が禁止された。その後、国の主導の下、処理体制を構築することとし、「廃棄物の処理および清掃に関する法律」に基づいて、すでに製造・使用済みの PCB については、安全な適正処理ができるまで事業者の責任で保管することが義務付けられた。

基本的に PCB は高温焼却炉（1100℃以上）で焼却すれば分解するが、1100℃以下になるとダイオキシン類が副生する可能性がある⁵⁾。当時一部処分が行われたものの、このような理由から、PCB 焼却施設の建設に対して地域住民の理解が得られず、PCB 回収や処理のシステムが構築できなかったために、30年もの長期にわたり、各施設や機関で大量の PCB の保管が余儀なくされた。保管の長期化に伴い、莫大なコストや不適切な処分、地震などによる PCB の漏洩事故などが増加し、環境汚染の進行が懸念され、深刻な社会問題となった⁶⁾。

このような背景のもと、国際的な枠組みとして、PCB を含む残留性有機汚染物質 (Persistent Organic Pollutants ; POPs) の汚染拡大を防ぐために、2001年5月、ストックホルムで開催された外交会議において、「残留性有機汚染物質に関するストックホ

ルム条約（POPs 条約）」が採択された。POPs とは、環境中で分解されにくく（難分解性）、そのために生物体内に蓄積しやすく（高蓄積性）、一度環境中に排出されると人体に有害な影響を及ぼす（毒性）という性質を持ち、環境中に放出された際に偏西風やグラスホッパー現象（蒸発、凝結を繰り返し、徐々に極域へ移動する現象）等を通じて国境を移動する（長距離移動性）ものと見られている。本条約は、指定された POPs の製造及び使用の廃絶、排出の削減、これらの物質を含む廃棄物等の適正処理等を規定しており、現在、PCB やダイオキシン類を含む 22 種類の化合物がその対象となっている⁷⁾。我が国は 2002 年 8 月にこの条約を締結しており、2015 年 1 月現在、151 ヶ国及び欧州連合（EU）が署名、我が国を含む 178 ヶ国及び EU が締結している⁸⁾。本条約では、とくに PCB について「2025 年までに使用の全廃、2028 年までに適正な処分を行わなければならない」と定められており⁷⁾、我が国も 2002 年にこれを批准している。

またこの条約を受け、国内では 2001 年に、長期において大量に保管されている PCB 廃棄物の適正かつ確実な処理の確保と推進を目的として、「PCB 廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法（PCB 特措法）」が制定され、「2016 年までに PCB 廃棄物を自ら処分、又は処分を他人に委託しなければならない」と定められた。これに伴い、2001 年 4 月に、日本環境安全事業株式会社（Japan Environmental Safety Corporation: JESCO）が設立され、現在全国 5 か所で PCB 廃棄物の処理が進められている。2004 年 12 月より北九州事業所が操業を始め（第 1 期）、続いて 2005 年には豊田および東京事業所が、2006 年には大阪事業所が、2008 年には北海道事業所（第 1 期）が相次いで操業を開始した。さらに、2009 年 7 月からは北九州事業所で、2013 年 9 月からは北海道事業所で第 2 期処理施設の操業を開始している（Table 1-1）^{9,10)}。

Table 1-1.

JESCO における PCB 処理事業 ^{9, 11)}

| 事業所 | 対象地域 | 処理対象廃棄物 | PCB 分解量 ^{*1} |
|-----|----------------------------------|---|-----------------------|
| 北九州 | 中国、四国、九州、沖縄 (17 県) | 第 1 期：高圧トランス・コンデンサ等 廃 PCB 等の PCB 油 | 1.5 t/day |
| | | 第 2 期：高圧コンデンサ・ 安定器等の小型電気機器 PCB 汚染物等 ^{*2} | |
| 豊田 | 東海 (4 県) | 高圧トランス・コンデンサ等の電気機器 廃 PCB 等の PCB 油 | 1.6 t/day |
| 東京 | 南関東 (1 都 3 県) | 高圧トランス・コンデンサ等 安定器等の小型電気機器 柱上トランスの絶縁油 | 2.0 t/day |
| 大阪 | 近畿 (2 府 4 県) | 高圧トランス・コンデンサ等 廃 PCB 等の PCB 油 | 2.0 t/day |
| 北海道 | 北海道、東北、北関東、甲信越、 北陸 (1 道 15 県) | 第 1 期：高圧トランス・コンデンサ等 廃 PCB 等の PCB 油 | 1.8 t/day |
| | | 第 2 期：安定器等の小型電気機器 PCB 汚染物等 ^{*2} | |

^{*1} 詳しい分解処理技術は、Table 1-7 に示す。

^{*2} 感圧複写紙、ウエス、汚泥など

これら 5 つの施設では、高圧トランスやコンデンサ等の電気機器類から取り出した PCB を含む廃 PCB 等の PCB 油（液状 PCB）の処理には脱塩素化分解法（北九州、大阪、豊田、北海道）と水熱酸化分解法（東京）を、また安定器などの小型電気機器やその他 PCB 汚染物の処理には溶融分解法（北九州、北海道）を主に採用しているが ¹¹⁾、どの分解法も強アルカリ条件、または高温・高圧条件が必須であるために危険を伴う（詳細は後述する）。実際に、操業後間もない 2005 年に豊田事業所で ¹²⁾、翌年の 2006 年には東京事業所で ^{13, 14, 15)}、PCB を含む蒸気の漏洩事故が相次いで起こっている。また北九州事業所でも、PCB を含む洗浄液の漏洩事故 ^{16, 17)} や、プラズマ融解分解施設の火災事故 ¹⁸⁾ が報告されている。事故のたびに処理施設の操業が長期間停止するため、我が国での PCB 分解無害化処理は計画通りには進んでおらず、PCB 特措法

で当初に定めた処理期限（2016年）まであと1年を切った現在でも、多くのPCB廃棄物等が処理されずに残っている。PCB処理の進捗状況はJESCOの各事業所によってまちまちではあるが、処理を開始しておよそ10年が経過した2015年2月の時点において、トランス類およびコンデンサ類に関しては、事業所全体で処理対象台数のおよそ60～70%の処理が完了しているものの、廃PCB等のPCBを含む油は50%が未処理のまま残っていることが報告されている（Table 1-2）¹⁹⁾。

Table 1-2.

JESCOの各事業所における各PCB処理事業の進捗状況¹⁹⁾

(2015年2月)

| 事業所 | 各事業区域でPCB処理が完了した割合 (%) | | | 処理開始時期 |
|-----|------------------------|--------|----------------|----------|
| | トランス類 | コンデンサ類 | 廃PCB油などのPCB分解量 | |
| 北九州 | 83.7 | 84.6 | 77.8 | 2004年12月 |
| 豊田 | 68.5 | 67.9 | 39.8 | 2005年9月 |
| 東京 | 63.8 | 44.8 | 54.0 | 2005年11月 |
| 大阪 | 68.4 | 68.0 | 45.6 | 2006年10月 |
| 北海道 | 69.4 | 64.3 | 46.5 | 2008年5月 |
| 全体 | 70.2 | 64.4 | 50.6 | — |

また、2015年3月に環境省が発表した「PCB特措法に基づくPCB廃棄物の保管等の届出の全国集計結果」によると、2013年3月の時点で未だ多くのPCB廃棄物等が全国各地の事業所に保管されており（Table 1-3）、この他にも現在も使用されているPCB製品も少なくない²⁰⁾。

Table 1-3.

PCB 特措法に基づく PCB 廃棄物の保管の届出 全国集計結果²⁰⁾

(2013 年 3 月 31 日現在)

| 廃棄物の種類 | 保管事業所数 | 保管量 |
|-------------------------------|--------|-------------|
| 高圧トランス * ¹ | 7,247 | 29,538 台 |
| 高圧コンデンサ * ¹ | 31,798 | 183,458 台 |
| 低圧トランス * ¹ | 777 | 35,164 台 |
| 低圧コンデンサ * ¹ | 3,886 | 1,674,776 台 |
| 柱上トランス * ¹ | 302 | 1,469,970 台 |
| 安定器 * ¹ | 15,569 | 5,810,262 個 |
| PCB * ² | 338 | 457 t |
| PCB を含む油 * ² | 3,839 | 60,455 t |
| 感圧複写紙 * ² | 357 | 682 t |
| ウエス * ² | 2,834 | 748 t |
| 汚泥 * ² | 439 | 19,855 t |
| その他の PCB 含有機器等 * ¹ | 18,208 | 564,206 台 |

*¹ ドラム缶等各種容器にまとめて保管してある場合など、トランス等の機器の台数または個数が計上できないもの、PCB 等が重量や体積で計上できないものについては、事業所数のみ計上した。

*² PCB 等については、重量または体積で計上されたもののうち、体積で計上された分については、1 L = 1 kg として重量に換算して集計した。

しかしこれは、都道府県知事等に届出されたもののみの集計であり、届出が行われていないものや、届出はされているものの JESCO に登録されていない PCB 廃棄物等も存在する。このような背景から、環境省は 2013 年 12 月、PCB 特措法で定めたわが国の PCB 処理期限を 2016 年から 2028 年（POPs 条約で求められている年限）に延長することを決定した²¹⁾。

我が国の PCB 処理技術は、環境省「PCB 等処理技術調査検討委員会（公益財団法人

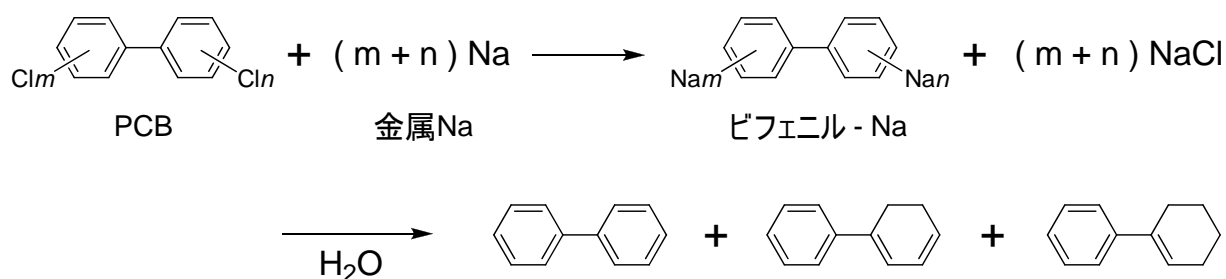
人 産業廃棄物処理事業振興財団)」において適正なものと評価された技術のみを PCB 無害化法として認可している^{22, 23)}。JESCO の各事業所においてもこれらの処理技術を採用しており¹¹⁾、その処理方式は大きく、脱塩素化分解法、水熱酸化分解法および溶融分解法の3つに分類することができる。これら処理技術について以下に説明する。

【脱塩素化分解法】

A) 金属ナトリウム分散油脱塩素化法²⁴⁾：豊田事業所

金属ナトリウム分散体法²⁴⁾：北九州事業所・北海道事業所

PCB を含むトランスオイル中、常圧・50–190℃で、金属ナトリウムを微粒子状とした分散体（北九州および北海道事業所）または金属ナトリウム分散油（ナトリウム含有量 40%）（豊田事業所）と反応することで脱塩素化反応を起こし、PCB をビフェニルに変換する。北海道事業所では、トランスオイル中に反応促進剤としてイソプロパノールを添加している。

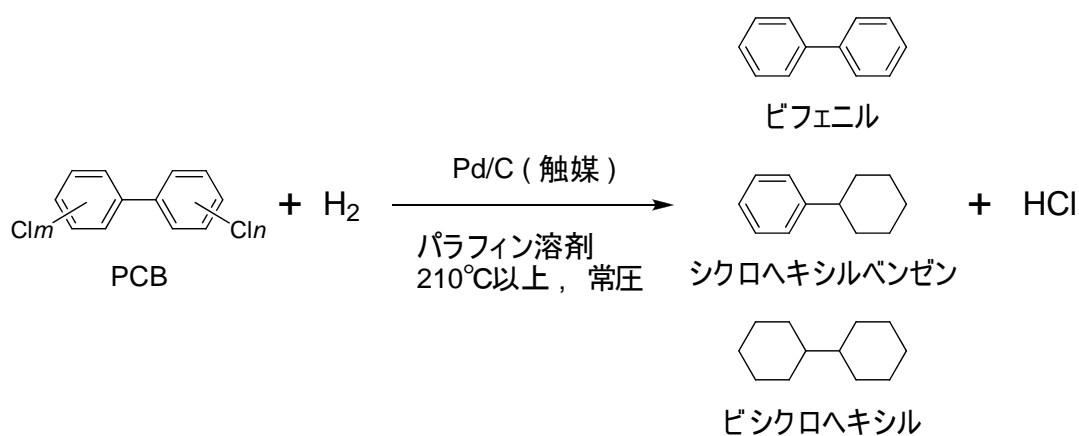


Scheme 1-1. 金属ナトリウム分散油脱塩素化法 または 金属ナトリウム分散体法

B) 接触水素化脱塩素化法²⁵⁾：大阪事業所（一次処理法）

PCB をパラフィン系溶剤で希釈し、パラジウム炭素（Pd/C）を触媒として、210℃以上で水素ガス雰囲気下、接触水素化反応を行うことにより、PCB の塩素を塩化水素として除去する。この接触還元法では、脱塩素化は途中で停止し分解が不完全となるため、この処理の後に以下の C) に示す有機アルカリ金属分解法で再処理する。すなわ

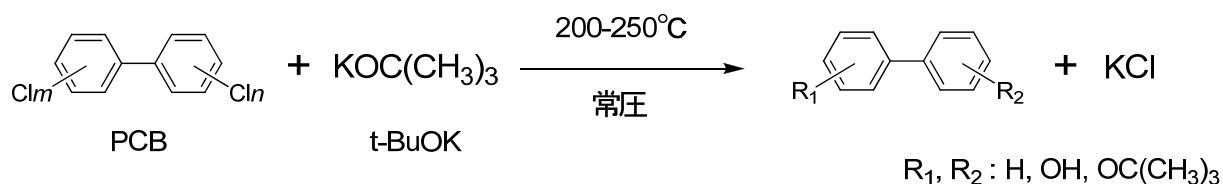
ち、併用法による PCB 処理法の一次処理として用いられる。



Scheme 1-2. 接触水素化脱塩素化法

C) 有機アルカリ金属分解法²⁶⁾：大阪事業所（二次処理法）

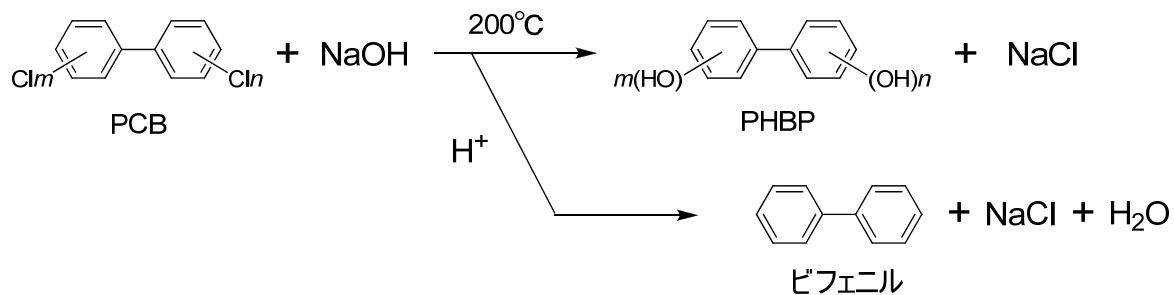
PCB の塩素と反応しやすく、油に溶解しやすい有機金属塩基であるカリウム tert-ブトキシド (*t*-BuOK) を PCB が混入している油に添加し、200–250°C に加熱して反応させ、PCB の塩素を塩化カリウムに変換する。



Scheme 1-3. 有機アルカリ金属分解法

D) 化学抽出分解法^{27,28)}：東京事業所（柱上トランス処理に採用）

PCB を 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinone やスルホラン等の非プロトン性の極性溶媒中で、NaOH 等の強アルカリを添加して、常圧で約 200°C に加熱することにより脱塩素化を行う。

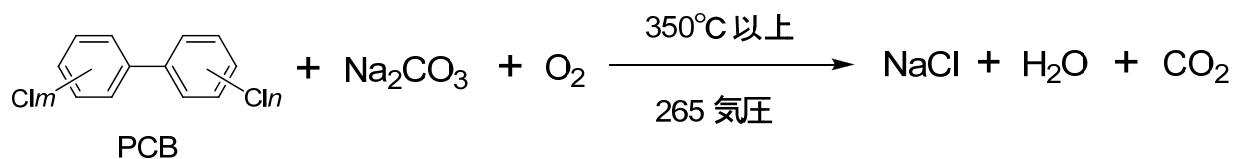


Scheme 1-4. 化学抽出分解法

【水熱酸化分解法】

E) 水熱分解法²⁹⁾：東京事業所

350°C以上、265 気圧の熱水中で炭酸ナトリウム結晶を析出させ、PCB と反応させる。PCB と反応した炭酸ナトリウムは塩化ナトリウムを生成し、残ったビフェニルは酸素等の酸化剤により二酸化炭素と水に分解する。

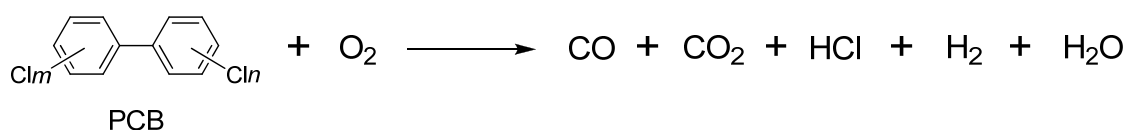


Scheme 1-5. 水熱分解法

【溶融分解】

F) プラズマ溶融分解法^{30, 31)}：

北九州事業所・北海道事業所（第2期より小型電気機器・PCB 汚染物処理に採用）
 プラズマによる 3000°C以上の高温で溶融すると、PCB は、水素、塩化水素、一酸化炭素、二酸化炭素、水等に分解される。



Scheme 1-6. プラズマ溶融分解法

JESCO の事業所では採用されていないが、この他にも、還元熱化学分解、光分解、プラズマ分解等の処理方式が認可されている³²⁾。しかし、これらの方法はいずれも、高温、高圧、あるいは強アルカリ条件を必要とする、装置が特殊でコストが高い、さらには分解が不十分で他の処理法との併用が必要であるといった欠点を有しており、安全で実用的な処理法が存在しないのが現状である。

前述したように、JESCO の各 PCB 処理施設では、蒸気の噴出による PCB の排出・漏洩などの事故もたびたび発生している。例えば、2005 年の豊田事業所での事故は、防油堤内に約 200℃の PCB 濃縮洗浄油（PCB 濃度 約 90%）が漏洩し、この濃縮洗浄油から揮発した PCB の一部が外部に排出したものであり¹²⁾、これは豊田事業所で採用している金属ナトリウム分散油脱塩素化法の高温条件が原因で、事故の被害が大きくなってしまった。また、2006 年に発生した東京事業所（水熱分解法）の事故は、粘度の高い PCB 廃液が原因で、タンクの攪拌不良および配管内での閉塞による酸素不足によって PCB 分解処理が不十分となり、再処理が必要な廃液が大量に発生し、処理液回収タンクが満杯になったことにより、PCB 含有廃水が流出、および PCB を含む蒸気漏れが発生したものである。水熱処理法の高温・高圧条件に起因した事故であり、この事故により、東京事業所は約 7 か月間操業を停止し、処理能力の 3 分の 1 から運転再開の後、6 か月かけて段階的に本来の処理能力まで戻した¹³⁻¹⁵⁾。このように、認可されている処理方法の欠点が、事故を引き起こす直接的な原因、もしくは事故の被害を拡大する間接的な原因となっているのは間違いない。よって、PCB 特措法および POPs 条約で定められている処理期限（2028 年）までに国内の PCB をすべて無害化処理するためには、大量の PCB を効率的かつ安全、確実に処理する技術の早期開発が今なお急務である。

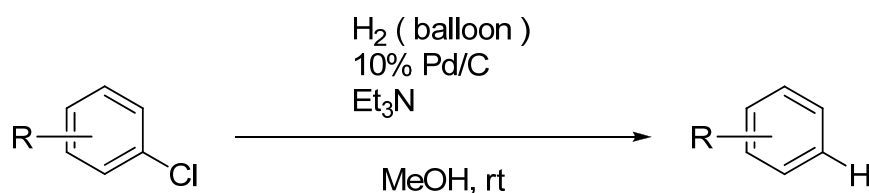
もう一つの大きな問題として、PCB による土壌汚染が挙げられる。前述のように PCB はその使用が禁止されて以降、保管の長期化により保管容器の老朽化や地震などによ

るPCBの漏洩事故が増加しており、環境汚染の進行が懸念されてきた。PCBは比重が大きく、疎水性が高いため、環境中のほとんどが、海、河川、湖沼の底質を含む土壤中に存在していると言われている³³⁾。我が国では、「環境基本法（1993年施行）」や「土壤汚染対策法（2002年施行）」において土壤中のPCBの環境基準値が定められており、2013年度の「土壤汚染対策法の施行状況および土壤汚染調査・対策事例等に関する調査結果」において、各種工場や施設等の調査対象のうち、全国4カ所からのPCBの溶出が報告され、調査を開始した1994年度以降、PCBが溶出した箇所は累計16カ所に上る³⁴⁾。環境省が定めた土壤汚染に係る環境基準では、PCBは「検液中に検出されないこと」とされている。土壤サンプルを純水（塩酸でpH5.8～6.3に調製したもの）と混合し、常温・常圧で6時間連続して振とうしたものを検液とし、ヘキサンを溶媒として分液漏斗で振とう抽出した抽出液中のPCB濃度をガスクロマトグラフィー(GC)により測定している³⁵⁾。このような溶出試験でPCBが検出された場合、実際には相当な量のPCBが土壤中に含有されていると考えられる。このように、現在でもPCBに汚染されている土壤は日本国内にも存在しており、PCB汚染土壤の浄化の推進が急務である。しかし、PCB汚染土壤はPCB特措法の対象外であり「PCB廃棄物」には含まれないため、JESCOでは処理されない（事業者が保管している汚泥は除く）。よって、PCB汚染土壤処理施設の早急な設立が求められている。

トランスやコンデンサ等のPCB廃棄物の場合、処理対象は絶縁油としてのPCBであるために比較的処理しやすいが、PCBで汚染されたウエスや汚泥などのPCB汚染物と同様、PCB汚染土壤はそのまま処理するのが困難である。環境省で認可されている固形状PCB汚染物処理法には、「分解」と「除去」の大きく二つに分けられており³²⁾、「分解」についてはとくに、高温・高圧といった危険な条件が必須である。また、「除去」に関しては、洗浄や分離といった処理法がいくつか認可されているが、PCBは疎水性が高いため、土壤との親和性が高く、汚染土壤からPCBを完全に抽出するには厳しい条件が必要となる。また土壤の場合、その処理量もかなり大きいため、施設や設備は

もちろん、処理にかかるエネルギーやコストも大きくなる。PCB汚染土壌の安全かつ確実に実用的な浄化方法が確立できれば、土壌処理の促進はもちろん、PCB廃棄物の対象であるウエスや汚泥などのPCB汚染物の処理にも活用できると考える。

これまでに著者らの研究グループは、Scheme 1-7に示すように、室温、水素 (H₂) 雰囲気下 (1 atm)、メタノール中、Pd/Cを触媒として、トリエチルアミン (Et₃N) を添加することで、芳香族塩素化合物を効率良く水素化脱塩素化する方法を開発した³⁶⁻³⁸⁾。本反応を用いて、PCB³⁹⁾、ジクロロジフェニルトリクロロエタン (DDT)⁴⁰⁾、さらにはダイオキシン類⁴¹⁾の触媒的分解への応用にも成功している。



Scheme 1-7 Pd/C-Et₃N-H₂接触還元反応を利用したPCBの脱塩素化反応

この分解法では、各種PCB異性体の混合物であるAroclor1254、Aroclor1248、パラフィンオイルで希釈したAroclor1254、および実際に使用されていたコンデンサから取り出したPCBなど様々なタイプのPCBが室温で完全に脱塩素化され、ビフェニルとトリエチルアミン塩酸塩 (Et₃N・HCl) を生成することを明らかにしている (Figure 1-2)³⁸⁾。

また、この水素化脱塩素化反応は一電子捕捉剤の添加により進行が抑制されることから、Et₃Nは反応の早い段階で、パラジウムが配位することで活性化した塩素化アレーンに対して一電子供与体として働くことを示唆している (Scheme 1-8)^{36,37)}。したがって、Pd/C-Et₃N-H₂接触還元に基づく脱塩素化法は、これまで報告されている分解方法と比べて、極めて温和な反応条件下で行うことのできる、シンプルで安全、かつ低コストのPOPs分解法であり、本法の実用化は非常に有用であると考えられる。

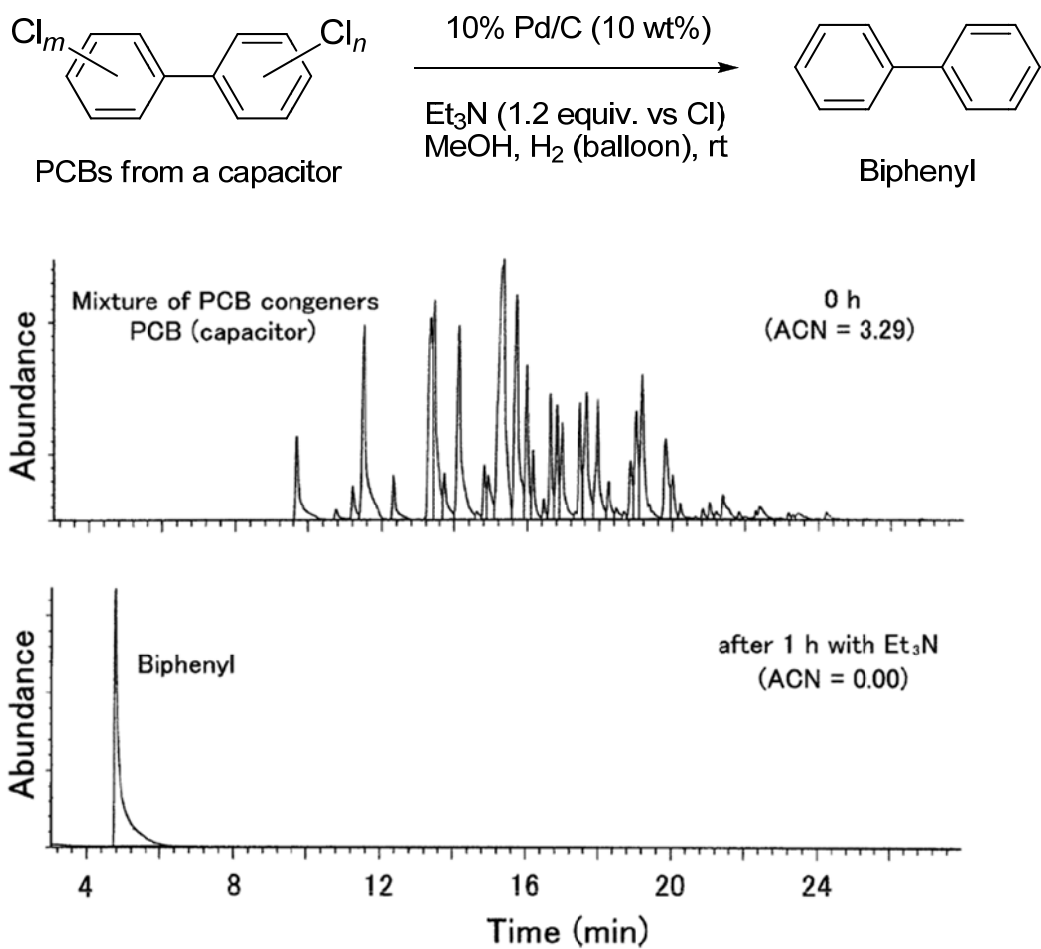
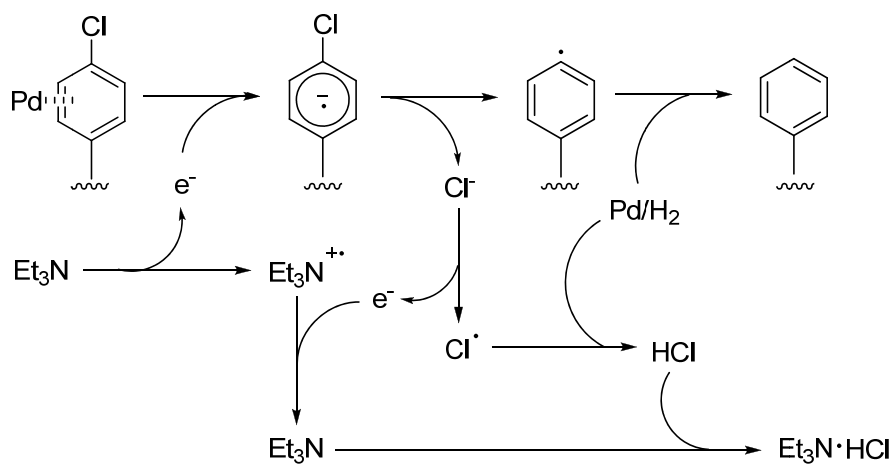


Figure 1-2. Hydrodechlorination of PCBs from capacitor.³⁸⁾



Scheme 1-8

Pd/C-Et₃N-H₂接触還元に基づく脱塩素化の予想される反応機構^{36, 37)}

そこで本研究では、この Pd/C-Et₃N-H₂ 接触還元に基づく水素化脱塩素化法を、現在滞っている PCB 廃棄物処理に適用し、実用化を目指して、PCB 無害化処理パイロットプラントの開発（第 2 章）、および PCB に汚染された土壌の浄化処理（第 3 章）への応用を検討した。さらに、Pd/C-Et₃N-H₂ 接触還元法を環境面と安全面に配慮してより使いやすい方法に改良するため、Et₃N の代わりに金属マグネシウム（Mg）を用いた Pd/C-Mg-H₂ 接触還元法を新たに開発した（第 4 章）。

以下、各章に分けて詳細を論述する。

第2章 常温・常圧条件下での PCB 無害化パイロットプラントの開発

第1節 緒言

第1章でも述べたように、高い電気絶縁性や安定性のために幅広い用途に用いられてきた PCB は、その毒性が表面化して以降、製造・輸入および新規の使用が世界各地で禁止された。毒性の高い PCB の分解法としていくつか認可されているものがあるが、安全に効率良く無害化する分解法といった観点ではまだまだ改善の必要がある。それ故に、我が国における PCB 廃棄物等の処理は POPs 条約で定められた期限が迫っているにもかかわらず、遅々として進まないのが現状である。

そこで、すでに実験室レベルで確立している Pd/C-Et₃N-H₂ 接触還元に基づく PCB の脱塩素化法 (Scheme 1-1)³⁶⁻³⁹⁾を応用し、連続的 PCB 分解パイロットプラントを設計することにより、その実用化を目指した。その結果、キログラムスケールでの PCB 分解・無害化に成功したので、本章では、その装置説明、およびパイロットプラントの確認試験 (実証試験) を詳述する。

第2節 PCB 無害化パイロットプラントの構造

パイロットプラントは、Figure 2-1 に示すように、50 L の攪拌式反応槽 (3)、受器 (4)、分離器 (5) および、メタノールタンク (6) の主として4つのステンレス製容器から成る。

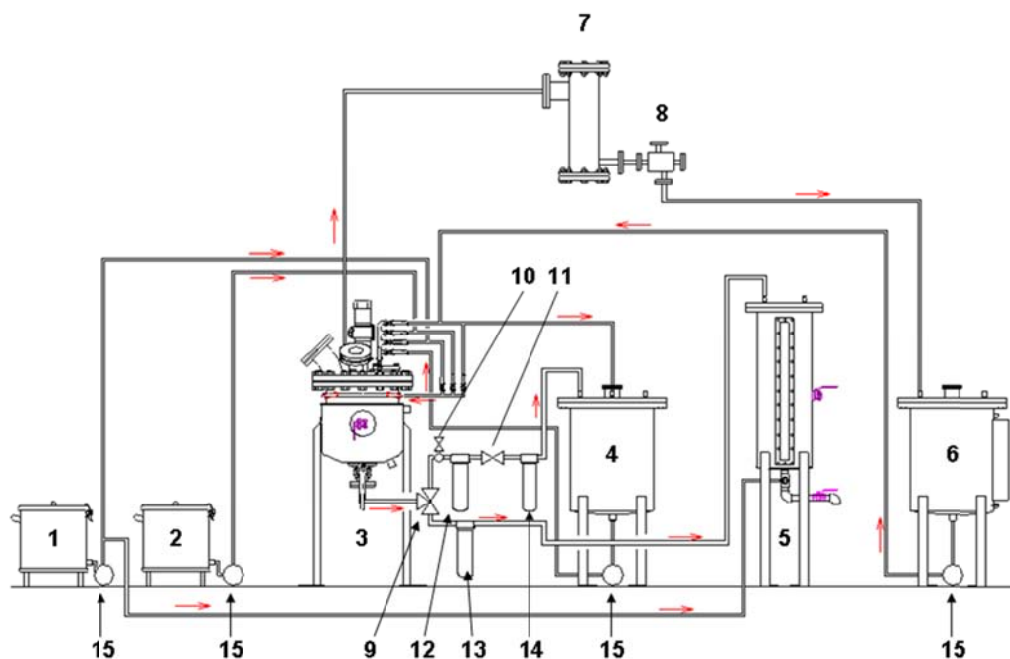


Figure 2-1. Schematic diagram of the reaction mixture

1, water tank; 2, heptane tank; 3, stirred reactor; 4, receiver; 5, separator; 6, methanol tank; 7, condenser (5 °C); 8, condenser (-20 °C); 9, in-line three-way valve; 10, valve; 11, in-line valve; 12, stainless filter (2 μm); 13, cotton filter (1 μm); 14, cotton filter (0.5 μm); 15, pump.

Pd/C を触媒とした PCB の脱塩素化反応は、反応槽 (3) 内でメタノール中、水素雰囲気下で行なった後に、反応液をステンレス製の 2 μm フィルター (12)、0.5 μm 脱脂綿フィルター (14) を用いて順次ろ過しながら、受器 (4) に移す。この時、2枚のフィルター濾過により、Pd/C は反応液から効率良く取り除かれ、回収される。受器に移されたろ液はポンプ (15) で再び反応槽 (3) に戻し、反応槽を約 35°C (ウォータージャケットの温度は 60°C) に加熱しながら減圧 (150 Torr) 濃縮する。揮発したメタノールは、直列に 2 本直結した、冷却温度の異なる凝集器 (7: 5°C、8: -20°C) で段

階的に液化して、ほぼ定量的にメタノールタンク (6) に回収される。反応槽 (3) に残った残渣は、水槽 (1) とヘプタン槽 (2) からそれぞれ供給される水とヘプタンで分液して、この2層の混合溶液を 1 μm 脱脂綿フィルター (13) に通して、分離器 (5) に移す。この操作により、脱塩素化反応で生成したビフェニルと $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ は、ヘプタン層と水層にそれぞれ分離される。

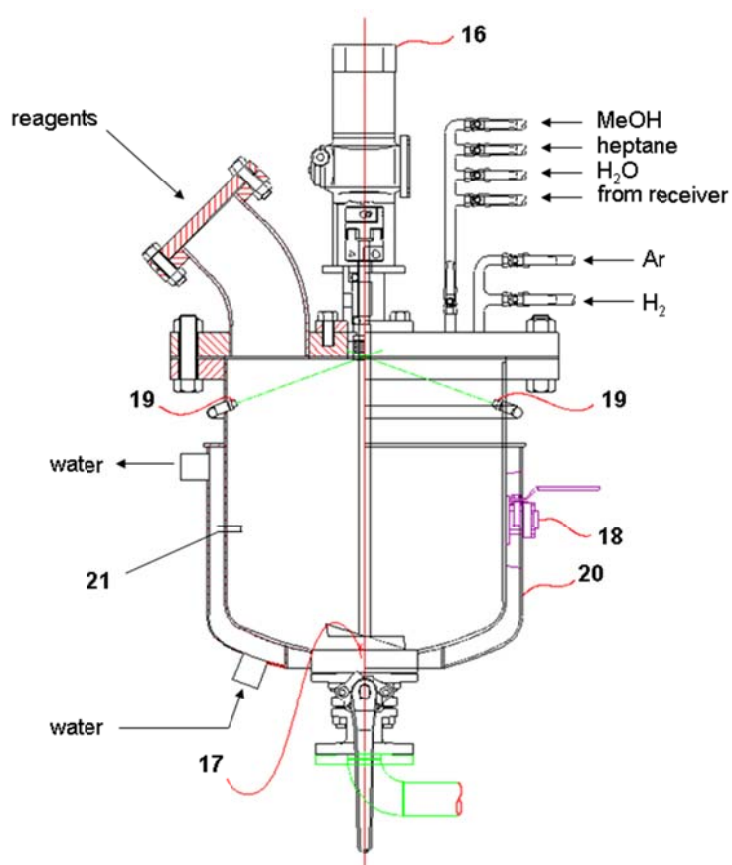


Figure 2-2. Schematic diagram of planned reactor (3)

16, stirrer equipped with a rotary impeller; 17, drain; 18, sampling valve; 19, spray nozzle; 20, heating jacket; 21, temperature sensor.

Figure 2-1 に示す反応槽 (3) の詳細を Figure 2-2 に示す。反応槽 (3) は、回転羽が付いた攪拌器 (16)、受器に繋がるドレイン (配水管) (17)、反応過程を確認する目的でごく少量の反応液を取り出すためのサンプリングバルブ (18) と4本のスプレーノズル (19) が取り付けられている。各スプレーノズルは斜め上向きに取り付けてあり、

100° 以上の角度で円錐型に霧状のスプレーを吹き付けることができるため、反応槽 (3) の内壁を、各タンク (1, 2 および 6、Figure 2-1) から供給される水、ヘプタンまたはメタノールの細かい霧 (約 140–160 μm) で洗浄することができる。ヒーティングジャケット (20) は、PCB の還元的脱塩素化反応や、ろ過した反応溶液を反応槽 (3) で濃縮する際に、反応溶液の温度をコントロールするために取り付けられた。反応槽中の温度は、温度センサー (21) により管理されている。

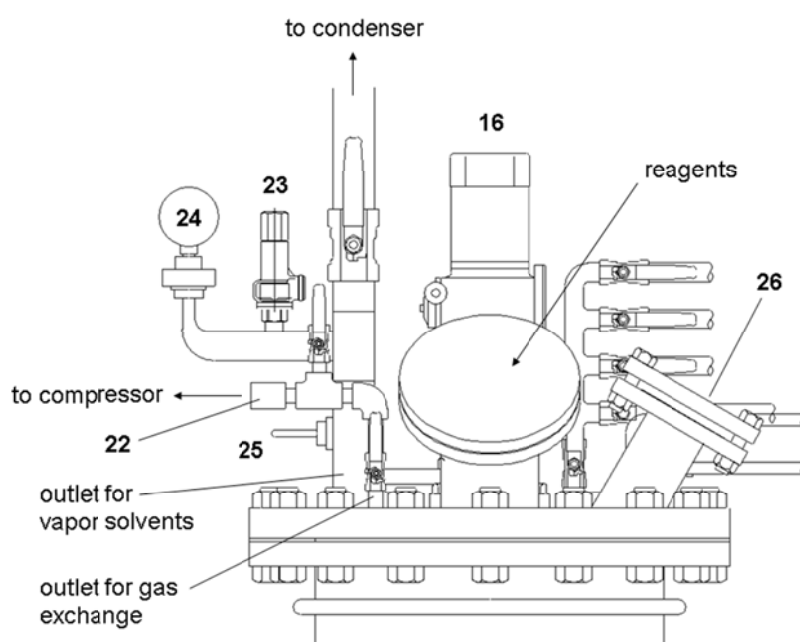


Figure 2-3. Upper part of reactor 3

22, aspirator; **23**, safety valve; **24**, pressure gauge; **25**, temperature sensor; **26**, window.

Figure 2-3 および 2-4 に示すように、反応時に用いる水素 (H_2) ガスや反応終了後に置換する不活性なアルゴン (Ar) ガス、および反応試薬や溶媒の注入口、ガス交換や揮発した溶媒の除去のための排気口を反応槽 (3) の上部にそれぞれ装備した。ガス交換のための排気口はアスピレーターとしての役目を果たすエアコンプレッサー (22) に連結されており、反応槽の中の空気 (主に酸素ガス) が効率よく排気される。反応槽で揮発した溶媒が排気口を出て、冷却器 (7 および 8) を経由してメタノールタンク (6) へ流れるステンレス製のパイプには、蒸気をコントロールする安全バル

ブ (23)、圧力ゲージ (24) および温度センサー (25) が装備してある。反応時の羽根の回転と溶媒の量は、二つの観察窓 (26, 27) から確認できる。すなわち、反応槽の中は暗いため、一方の窓 (27) から LED ライトで照らすことにより、もう一方の窓 (26) で観察することができる。

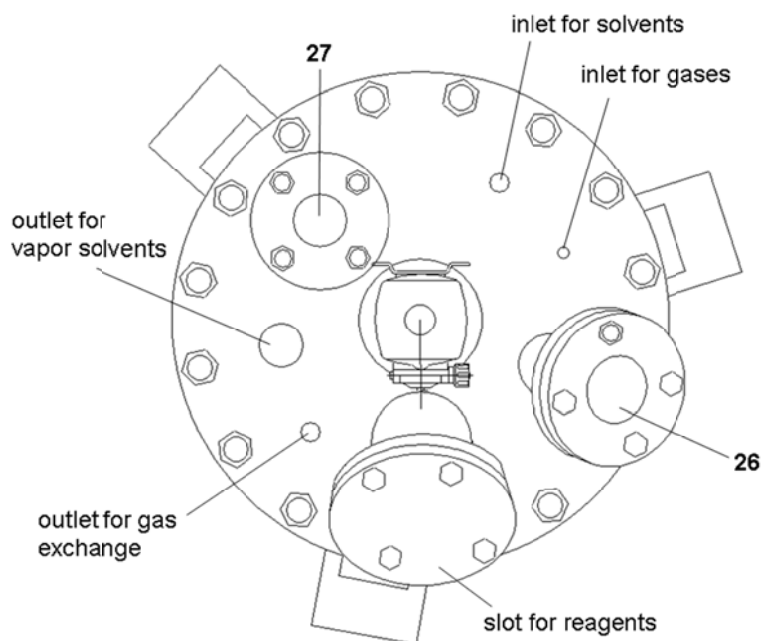


Figure 2-4. Top of the reactor 3
26 and 27, inspection windows.

本パイロットプラントは、公共の安全、および処理施設で働く人々の安全を考慮して設計されている。反応溶液のろ過を行う際に用いるパイプラインには、3つの異なったタイプのバルブ (9, 10 および 11、Figure 2-1) が取り付けられている。12 と 14 の2つのフィルターを通すことにより反応溶液のろ過を行った後に、フィルター (12) から反応槽 (3) への Pd/C 懸濁溶媒の逆流を防ぐため、まずは三方コック (9) を用いてパイプラインを閉じてから、バルブ (10) を開ける。その後、Pd/C の発火を防ぐために、バルブ (10) から水を注ぎステンレス製のフィルター (12) を水で満たす。脱脂綿フィルター (14) も同様の手順で、フィルター (14) の上部にあるバルブ (Figure 2-1 には示していない) を通して水を満たすことができる。また、PCB の流出事故を

防ぐために、反応槽（3）の総容積よりもさらに大きいステンレス製の巨大な受け皿（バット）をプラント全体に装備している。さらに、2つの排気管が取り付けられており、排気ガスは -50°C に冷却したトラップ管と活性炭フィルターを通過して室外に排気される。このような工夫により、本プラントは PCB 分解の効率化のみならず、安全面や環境面にも十分配慮した装置となっている。

本パイロットプラントは最終的に Figure 2-5 のように設置し、PCB 分解の検証試験を実行した。詳細を次節（第2章第3節）で示す。



Figure 2-5. Continuous pilot plant for the degradation of PCBs under mild conditions

第3節 パイロットプラントにおける PCB 分解実験

最初に、以前に著者の所属する大学で使用されていた古いコンデンサから抜油した未処理の PCB 油（希釈なしの高濃度 PCB）（ニチコン株式会社（京都）から 1964 年に入手、平均塩素数（Average chlorine number）：3.42）（Figure 2-6 および Table 2-1）を用いて、パイロットプラントスケールでの PCB の分解を検討した。

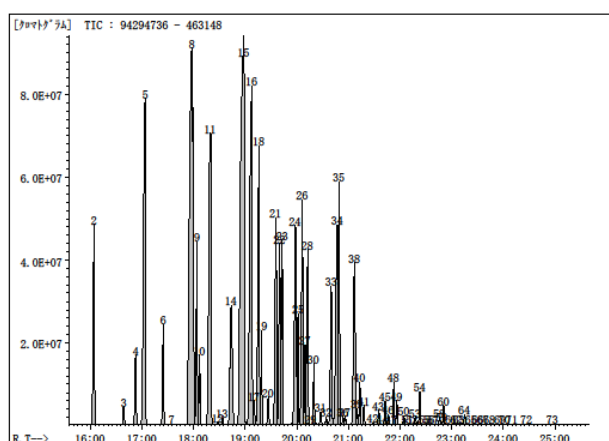


Figure 2-6. GC chart of PCB congeners obtained from capacitor (see Table 2-1)

Table 2-1.

Distribution of PCB congeners obtained from capacitor (average chlorine numbers: 3.42) in Figure 2-6

| chlorine number | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7-10 |
|---------------------|---|-----|------|------|------|-----|-------|
| abundance ratio (%) | — | 7.2 | 40.8 | 33.3 | 17.8 | 0.9 | trace |

50 L 反応槽（3、Figure 2-1）中、PCB 1.49 kg をメタノール 15 L に溶解し（ 1.11×10^5 ppm）、 Et_3N 3.67 L（塩素数に対して 1.28 等量）と 10% Pd/C (wet type) 450 g（PCB の重量に対して 30%相当）を順に添加した。この混合液を水素雰囲気下（1 atm）、25–30°Cで、回転羽付き攪拌棒を機械的に回転して攪拌した（255 rpm）。24 時間後、ろ過し、60°Cで減圧濃縮した（450–160 Torr）。得られた残渣にヘプタン（8 L）と水（5 L）を、反応槽を洗いながら加え、バルブを開放して分離器（5、Figure 2-1）に移した。

ヘプタン層と水層を分離し、ガスクロマトグラフ／質量分析計（GC/MS）により解析した。split mode（split 比 1:100）に設定して GC/MS 測定したクロマトグラムを Figure 2-7 に示す。ヘプタン層、水層ともに PCB のピークは検出されず、脱塩素化が完全に進行したビフェニルのピークが確認された（Figure 2-7 (b)、(d)）。しかし splitless mode で測定すると、質量分析のデータから、塩素化されていないベンゼンの重合体に由来すると考えられる小さなピークとともに、強度はかなり弱いですが 2,2',6,6'-テトラクロロビフェニルのピークが観察された（Figure 2-7 (c)）。

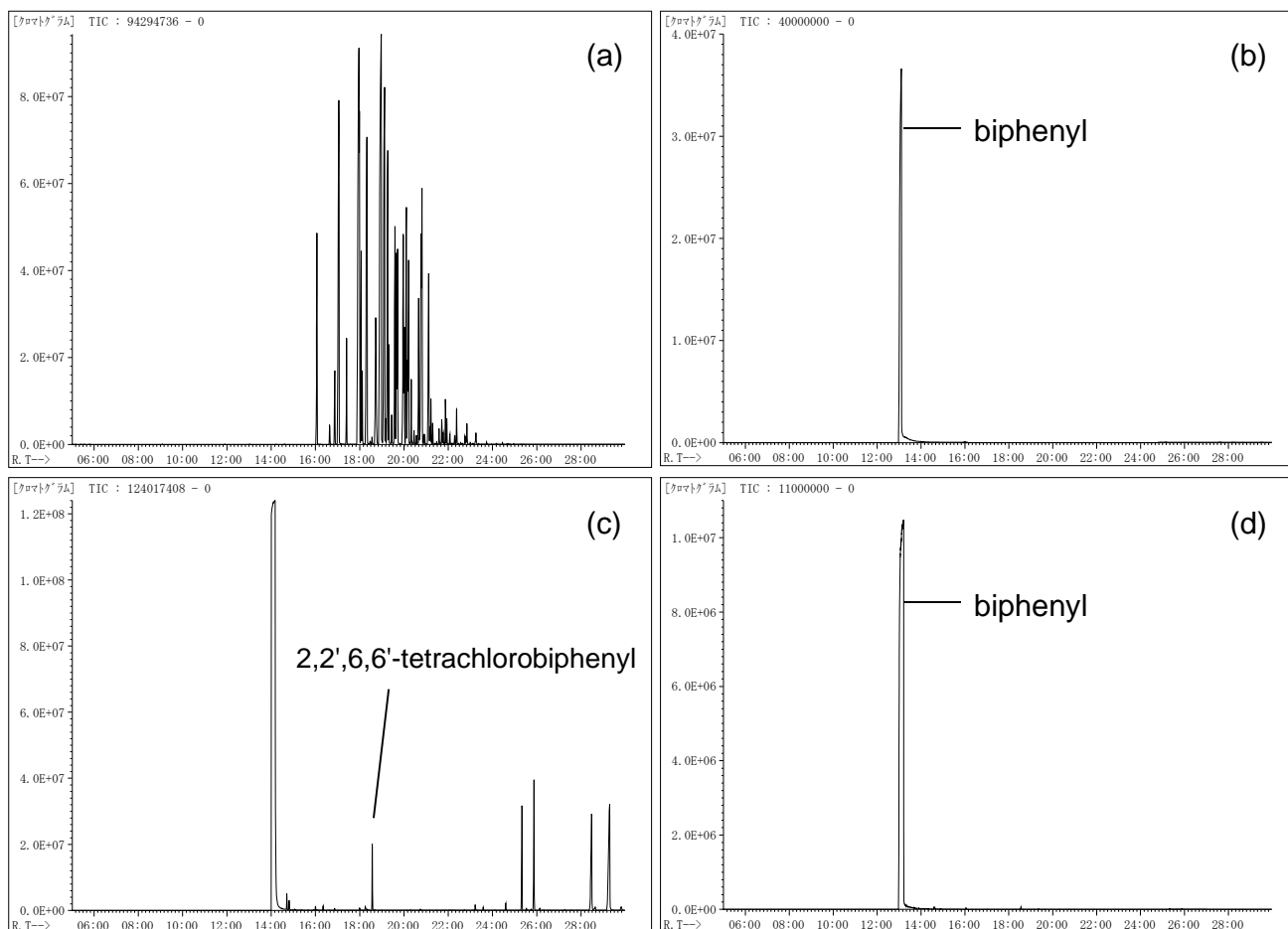
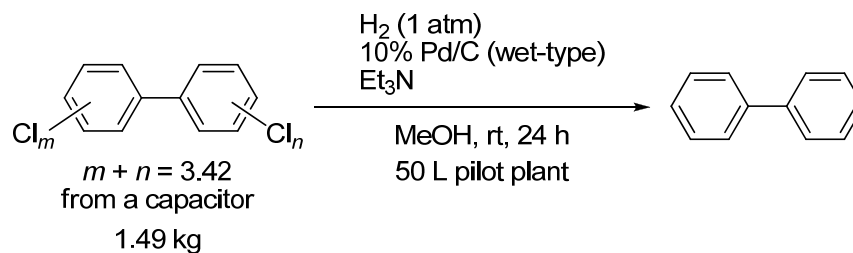


Figure 2-7. Pilot plant study for the undiluted PCB degradation for the Pd/C-H₂-Et₃N system GC charts: (a) before the degradation of PCBs from a capacitor; (b) heptane extracts after the degradation, split mode; (c) heptane extracts after the degradation, splitless mode; (d) aqueous extracts after the degradation, splitless mode (No PCB peaks were also detected in the split mode).

ヘプタン層に含まれる PCB 濃度を高分解能質量分析計 (JEOL MStation JMS-700) にて測定したところ、PCB の総濃度は 26 ppm であり、実際には、2,2',6,6'- テトラク

ロロビフェニルのみが唯一の PCB として検出された。2,2',6,6'- テトラクロロビフェニルは立体障害が極めて大きく安定な化合物であり、本法では脱塩素化が困難であるが、高い毒性を持つコプラナーPCB をはじめとするダイオキシン類とは異なり、2つのベンゼン環がほぼ直交して同じ平面上には位置していないため、他の PCB 同位体と比較すると毒性はほとんどなく、毒性等価係数 (Toxicity equivalency factor: TEF) の概念からは除外されている。よって、本反応においてごく微量の 2,2',6,6'- テトラクロロビフェニルが残有することは大きな問題ではない。

次に、パイロットプラントによる希釈した PCB の無害化を検討した。コンデンサやトランスの絶縁油として使用されてきた PCB を含有する莫大な量のトランスオイルが、それぞれの施設の責任で長期にわたり保管されており、これら PCB 廃棄物の所有者には重い管理責任と負担が強いられている。ゆえに、確実、安全で一度に大量の PCB が処理できるプラントの建設が差し迫った課題である。

パイロットプラントスケールでの本分解法が、現在も大量に保管されている PCB 廃棄物の無害化に適用し得るかどうかを評価するために、Aroclor 1248 (Monsanto Chemical 社製、平均塩素数: 3.93) 450 mg をトランスオイル 5L で希釈したもの (PCB 100 ppm) を基質としてメタノールに溶解し、パイロットプラントで、前述の高濃度 PCB 分解と同様の条件で反応を実施した。しかし、Figure 2-8 (c)で示すように、室温で 24 時間反応をかけても PCB は完全には分解しなかった。この結果は、石油に由来する硫黄含有汚染物によるものであり、硫黄が Pd/C を不活化し、不完全な反応に導いているものと考えた。そこで次に、濃硫酸で洗浄して脱硫したトランスオイルを使用して、Aroclor 1248 を 100 ppm に希釈した上で、上記と同様の条件で反応した。その結果、PCB は効率良く脱塩素化され、GC/MS 測定によりヘプタン抽出物から PCB は全く検出されなかった (Figure 2-8 (d))。

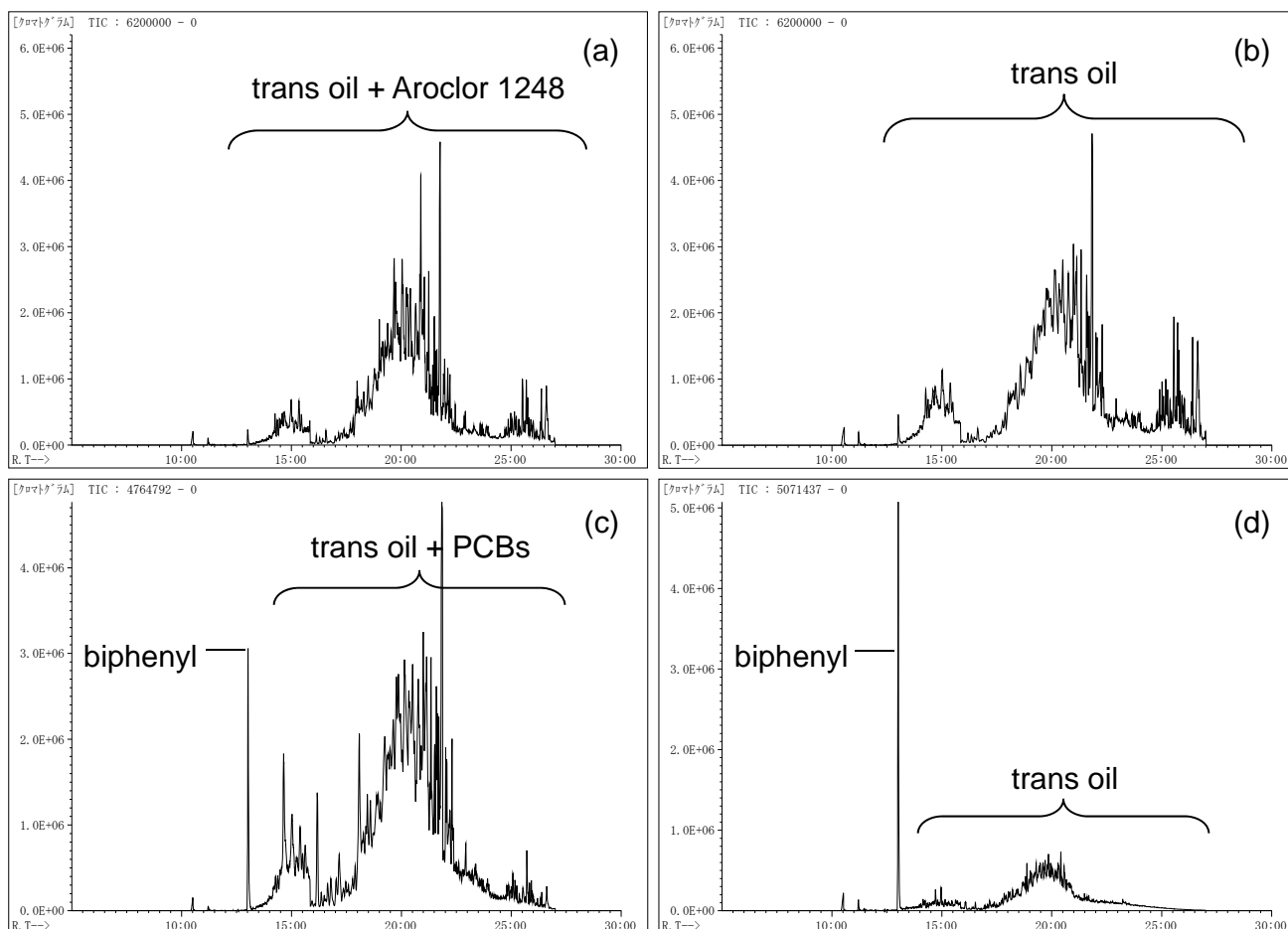
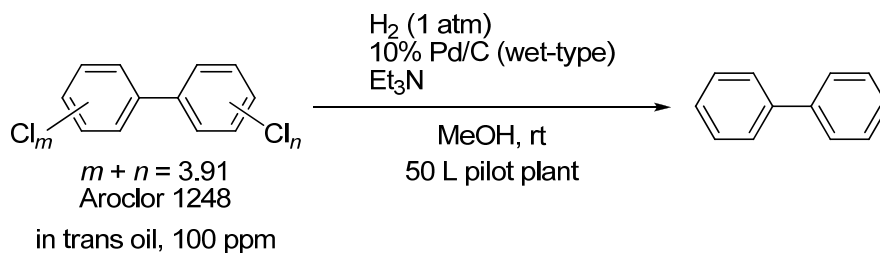


Figure 2-8. Pilot plant study for the diluted PCB degradation for the Pd/C-H₂-Et₃N system. GC charts: (a) before the degradation of Aroclor 1248 diluted with trans oil; (b) trans oil; (c) heptane extracts after the degradation of Aroclor 1248 diluted with non-desulfurized trans oil; (d) heptane extracts after the degradation of Aroclor 1248 diluted with desulfurized trans oil, measured by GC/MS-Selective Ion Monitoring (GC/MS-SIM) in the splitless mode. Since the GC peaks of trans oil overlapped with those of PCBs, the heptane extracts for (c) and (d) were washed by the simple extraction using DMSO to remove the oil components as much as possible before the GC measurements (see experimental section).

しかし、高分解能質量分析では、抽出物中に 2.0 ppm の PCB が含まれていることが明らかとなった。脱硫したトランスオイルから 25 ppm の硫黄含有化合物が検出されたため、わずかに残っていた硫黄により脱塩素化が完了しなかったものと考えている。

第4節 小括

10% Pd/C および Et₃N を用いた水素化脱塩素化法に基づく PCB 分解に対応した連続的パイロットプラントを設計し、実際の PCB を分解した。本パイロットプラントの使用により、メタノール中、常温・常圧で高濃度および低濃度 PCB をスムーズに分解することができる。

本研究の遂行に当たり、PCB 分解反応時はもちろんのこと、分解後の処理においても処理施設の職員および地域住民の健康や安全に十分配慮した。また、発火の恐れがある Pd/C を触媒としており、プラントスケールの PCB 処理ではさらに多量の触媒が必要となるため安全面に対する配慮が必須である。この点については dry type ではなく wet type (水分含量: 50 wt%) の 10% Pd/C を使用して発火の恐れを軽減した。また反応後に素早くろ過することで引火性の高い反応溶媒であるメタノールから Pd/C を安全に取り除き、静電気を帯びにくいヘプタンで脱塩素生成物を抽出して安全性の向上に努めた。

今回の実証試験では、トランスオイルに含まれる硫黄含有物質が Pd/C の触媒毒として作用し、PCB 分解の効率を低下させる可能性が示唆されたが、今後、より効率的な脱硫システムを新たに確立することで、現在も大量に保管されている低濃度 PCB 含有トランスオイルの実用的処理に、本システムが役立つものと期待される。

第3章 PCB 汚染土壌の実用的処理法の開発

第1節 緒言

PCB 汚染土壌の処理法はこれまでに、超音波処理^{42, 43)}、光化学分解⁴⁴⁻⁴⁶⁾、金属を用いた還元的分解⁴⁷⁻⁴⁹⁾、塩基触媒的分解⁵⁰⁻⁵²⁾、水素置換における水素化脱塩素化分解^{53, 54)}、または細菌や微生物による分解⁵⁵⁻⁵⁸⁾など、多く報告されているが、PCB の化学的・物理的安定性のために、高温・高圧・強塩基条件のような厳しい反応条件が必要である。また、土壌には様々な化合物が含まれているため、PCB 汚染土壌から純粋に PCB のみを完全に抽出するのは基本的に困難である。

これらの処理法の中には、PCB を土壌から抽出することなく直接分解する方法^{46, 51, 52, 55-58)}も存在するが、多くの処理法には信頼性や再現性の観点から PCB 抽出工程が含まれている^{42-44, 47-49)}。汚染土壌からの PCB 抽出は、基本的に、分液漏斗を用いたジクロロメタン⁴⁹⁾もしくはヘキサン-アセトン混合溶媒⁴⁸⁾による振とう抽出や、ヘキサン-アセトン混合溶媒中の超音波処理による抽出⁴⁷⁾またはソックスレー抽出^{44, 59-61)}などが使用されている。アメリカ環境保護庁 (The United States Environmental Protection Agency; U.S. EPA) は、土壌サンプルからの PCB 抽出の標準法として、ヘキサン-アセトン混合溶媒 (1 : 1, v/v) を用いたソックスレー抽出を推奨している^{59, 60)}。また、我が国の環境省による土壌サンプル中ダイオキシン濃度 (コプラナー PCB を含む) 調査では、トルエンを溶媒としたソックスレー抽出が公定法として採用されている⁶¹⁾。

しかし、第1章でも述べたように、我が国の土壌汚染に係る環境基準では、PCB は溶出試験が採用されており、「検液中に検出されないこと」と定められている³⁵⁾。土壌中 PCB の地下水からの間接的なヒトへの曝露を想定して、土壌から弱酸性条件下で水中に溶出してくる「PCB 溶出量」のみを測定している。この溶出試験で PCB が検出された場合、実際に土壌にはかなりの量の PCB が含有しており、直接曝露を想定した「PCB 含有量」で評価する必要があると考える。そのためにも、土壌中 PCB

を完全に抽出する方法の確立は重要である。

そこで本章では、ダイオキシン類と同様に、有機溶媒によるソックスレー抽出で PCB 汚染土壌から PCB を完全に抽出すべく検討を加えた。さらに PCB 抽出に引き続き、容器を交換することなく Pd/C-Et₃N-H₂ 接触還元反応を行うことで、抽出 PCB を完全に脱塩素化し、簡便で信頼性のある新たな PCB 汚染土壌処理法を確立した。

第2節 PCB 汚染土壌からの PCB ソックスレー抽出

土壌からの PCB 抽出とその後の分解を連続して効率良く行うために、抽出後に抽出管 (extraction chamber) から溶媒を取り除く目的で、典型的なソックスレー装置に取り出しバルブ (outlet valve) を装着した改良型ソックスレー装置を作製した (Figure. 3-1)。

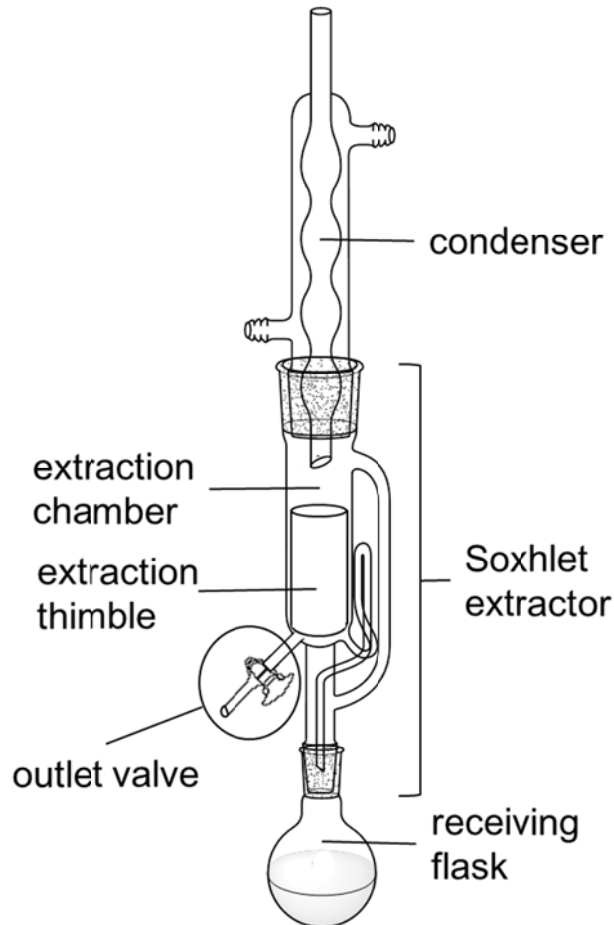


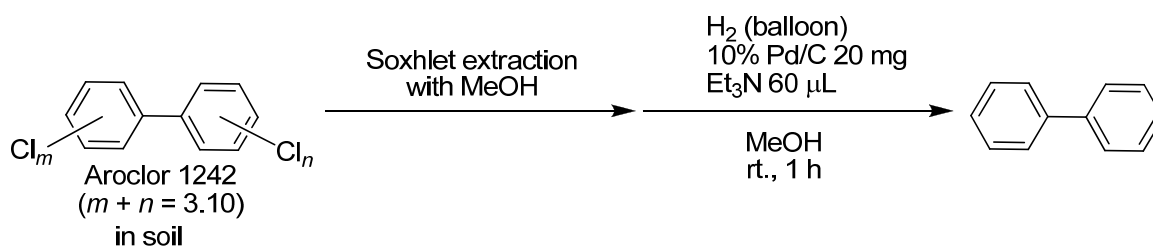
Figure 3-1. Modified Soxhlet extractor for the extraction of PCBs in soil

石英砂、硅砂、珪藻土、ベントナイトをモデル土壌として、PCB 汚染土壌サンプル (250 μg PCBs /g) を人工的に調製し、これらを用いて上記の改良型ソックスレー装置による PCB の抽出を検討した。抽出後の PCB 分解、すなわち Pd/C-Et₃N-H₂ 接触還元反応は、メタノール中で最も効率良く進行するため³⁶⁻³⁹、まずはじめにメタノールを抽出溶媒として、ソックスレー抽出を実施した (Table 3-1)。メタノールで土壌から

効率良く PCB を抽出できれば、抽出後に反応溶媒を交換する必要がなく、操作が簡便である。

Table 3-1.

PCB extraction from PCB-contaminated soils with MeOH using a modified Soxhlet extractor and hydrodechlorination of extracted PCBs in MeOH under 10% Pd/C–Et₃N–H₂ conditions.



| Entry | Soil | Extraction time | Residual PCBs in the extraction chamber (%) ^a | Conversion by hydrodechlorination (%) ^a |
|-------|--------------------|-----------------|--|--|
| 1 | Quartz sand | 2 h | 0 | 98 |
| 2 | Silica sand | 2 h | 2 | 100 |
| 3 | Silica sand | 4 h | 0 | 100 |
| 4 | Diatomaceous Earth | 2 h | 7 | 100 |
| 5 | Diatomaceous Earth | 4 h | 0 | 100 |
| 6 | Bentonite | 2 h | 12 | 30 |

^a Determined by GC/MS.

PCB 汚染石英砂 (30 g、7.5 mg PCB 含有) を改良型ソックスレー装置中で 2 時間還流したところ、抽出管 (extraction chamber, Figure 3-1) のメタノールからは PCB が検出されず、受器 (receiving flask, Figure 3-1) 抽出液の GC/MS 分析により、ほぼ定量的に PCB が回収されていることがわかった (93%、Entry 1, Table 3-1)。さらにこのメタノール抽出物に 10% Pd/C および Et₃N を添加し、水素雰囲気下、室温 (約 25°C) で 1 時間激しく攪拌したところ、抽出物中 PCB の脱塩素化は予想に反して完結せず (98% conversion) わずかに PCB が残存した。脱塩素化反応が完了しない原因として、石英砂に含まれる硫黄化合物による触媒毒作用が考えられる。実際に、石英砂のメタノール抽出物からは 1800 µg/g の硫黄が検出された。この結果より、メタノールは PCB 汚

染石英砂からの PCB 抽出溶媒としては不適當であると判断した。

次に、PCB 汚染珪砂 (30 g、7.5 mg PCB 含有) と PCB 汚染珪藻土 (10 g、2.5 mg PCB 含有) について、石英砂と同じ条件で 2 時間のソックスレー抽出をしたところ、抽出管メタノールからそれぞれ、2% (Entry 2) および 7% (Entry 4) のわずかな PCB が検出された。しかし、還流時間を 4 時間に延長することで、いずれも効率良く PCB が抽出され、抽出管中メタノールには PCB は含有されていなかった (Entries 3 and 5)。さらに、Entry 3 および 5 の実験において、抽出後の円筒濾紙を土壌サンプルごと取り出し、PCB 抽出工程でよく使用されているヘキサン^{44,47)}を用いて、2 時間ソックスレー抽出をしたところ、抽出管および受器いずれのヘキサン溶液からも PCB は検出されなかった。したがって、珪砂と珪藻土の場合は 4 時間のメタノール抽出で完全に PCB を回収することができた。よって本章では、抽出後の抽出管中溶媒 (メタノールまたはヘキサン) から PCB が検出されなかった場合に、土壌中の PCB が完全に抽出できたと判断することにした。また、珪砂および珪藻土からのメタノール抽出物中の PCB は、Pd/C-Et₃N を介した水素化脱塩素化反応条件により完全に脱塩素化され、定量的にビフェニルを回収することができた (Entries 3 and 5)。

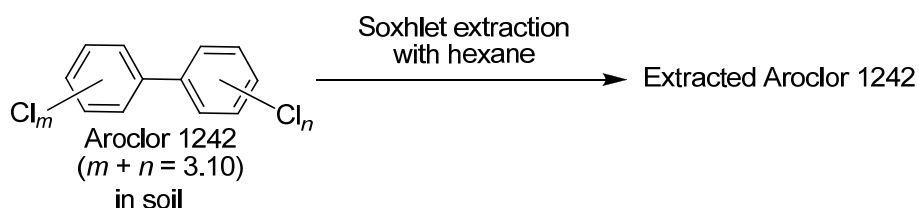
一方、PCB 汚染ベントナイト (20 g、5.0 mg PCB 含有) を 2 時間メタノール抽出したところ、抽出後の抽出管には相当量の PCB が残有し (12%, Entry 6)、メタノールでの抽出が困難であることがわかった。ベントナイトからの抽出効率が他の土壌よりも低いのは、ベントナイトの強い吸着性、メタノールに対する親和性、もしくは強い粘着性によるものと考えられる。さらに、ベントナイトからのメタノール抽出物中 PCB の Pd/C-Et₃N-H₂ 接触還元反応による脱塩素化では、反応はわずか 30% しか進行しなかった (Entry 6)。ベントナイトは火山灰に由来しており、硫化物や硫酸塩などの硫黄化合物を多く含有している。この硫黄化合物が、メタノールによるソックスレー抽出の際に PCB とともに溶出し、石英砂からのメタノール抽出物の脱塩素化反応 (Entry 1) 同様に触媒毒として働いたものと考えている。

以上の結果より、極性が高く硫黄分を溶出しやすいメタノールは、土壌混入 PCB のソックスレー抽出溶媒として不適當であると判断した。

PCB 汚染土壌、汚染水および汚染物から PCB を抽出する場合には、ヘキサンを使用している報告例が多い^{44, 47, 62, 63}。ヘキサンは極性が低く、土壌中に微量に含有される高極性の硫黄化合物に対する親和性も低い。そこで、硫黄溶出の抑制を期待して、ヘキサンによる抽出を詳細に検討した (Table 3-2)。

Table 3-2.

PCB extraction from PCB-contaminated soils with hexane using a modified Soxhlet extractor.



| Entry | Soil | Extraction time | Residual PCBs in the extraction chamber (%) ^a |
|------------------|--------------------|-----------------|--|
| 1 | Quartz sand | 1 h | 0.2 |
| 2 ^{b,c} | Quartz sand | 2 h | 0 |
| 3 ^c | Silica sand | 2 h | 0 |
| 4 ^c | Diatomaceous Earth | 2 h | 0 |
| 5 | Bentonite | 2 h | 3 |
| 6 ^c | Bentonite | 4 h | 0 |
| 7 ^c | Akadama-tsuchi | 2 h | 0 |
| 8 ^c | Kanuma-tsuchi | 2 h | 0 |

^a Determined by GC/MS.

^b The extraction and hydrodechlorination of PCBs were investigated three times.

^c The extracted PCBs in the receiving flask were used for the hydrodechlorination, see Table 3-4.

PCB 汚染石英砂からヘキサンを用いて 1 時間ソックスレー抽出したところ、抽出管のヘキサンから 0.2% の PCB が検出された (Entry 1, Table 3-2)。しかし、還流時間を

2 時間に延長することで PCB は完全に消失した (Entry 2)。なお、この抽出は 3 回繰り返し実施したが、いずれも良好な再現性が認められ、データの信頼性を確認することができた。また、PCB 汚染石英砂からヘキサンに溶出する硫黄化合物は、メタノールと比較して顕著な低下が認められた (880 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、メタノールの場合は 1800 $\mu\text{g}/\text{g}$)。

ヘキサンによるソックスレー抽出法は、PCB 汚染珪砂および珪藻土にも応用することができた (Entries 3 and 4)。一方、PCB 汚染ベントナイトからの抽出は、2 時間の還流では完結しなかった (Entry 5)。これはベントナイトの粘性などが影響して PCB が抽出されにくいためであると考えられるが、還流時間を 4 時間に延長することで対応が可能であり、完全に PCB を抽出することができた (Entry 6)。

次に、園芸用の土壌として実際に用いられている赤玉土および鹿沼土に対する本法の応用を検討した (Entries 7 および 8)。赤玉土および鹿沼土を用いて PCB 汚染土壌 (250 $\mu\text{g PCBs}/\text{g}$) を人工的に調製し、ヘキサンで 2 時間抽出した結果、PCB を完全に抽出することができた。

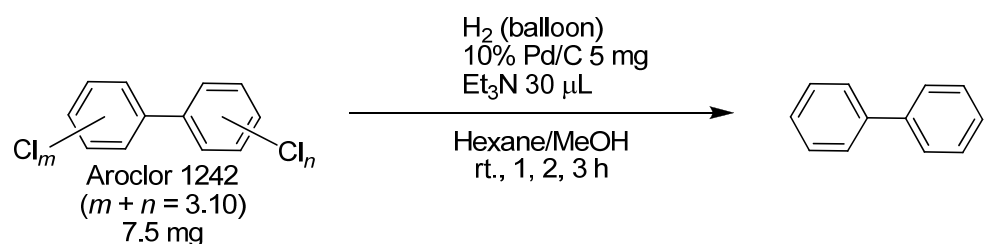
なお、ヘキサンによるソックスレー抽出で PCB 汚染石英砂 (Entry 2)、珪砂 (Entry 3)、珪藻土 (Entry 4)、ベントナイト (Entry 6)、赤玉土 (Entry 7) および鹿沼土 (Entry 8) から抽出された Aroclor1242 は (Table 3-2)、Pd/C-Et₃N-H₂ を組み合わせた接触脱塩素化反応により完全に分解することができた (第 3 章 第 5 節参照)。

第3節 Pd/C-Et₃N-H₂ 接触還元法を利用した PCB 脱塩素化反応の溶媒検討

第3章第2節の検討により、土壤中 PCB のソックスレー抽出の溶媒はヘキサンが適していることが明らかとなった。したがって、Pd/C-Et₃N-H₂ 接触還元法を利用した PCB の脱塩素化反応へのヘキサンの適用を検討した (Table 3-3)。ヘキサンを用いることができれば、抽出後の溶媒交換をする必要がなく、より簡便で安全な方法論として確立できる。しかし、Et₃N 存在下、10% Pd/C を触媒とした Aroclor1242 の脱塩素化反応はヘキサン中ではほとんど進行しなかった (Entry 1)。

Table 3-3.

Solvent effect on the hydrodechlorination of PCBs under 10% Pd/C-Et₃N-H₂ conditions.



| Entry | Reaction solvent | Conversion (%) ^a | | |
|----------------|--------------------------|-----------------------------|-----|-----|
| | | 1 h | 2 h | 3 h |
| 1 | Hexane | 4 | 5 | 6 |
| 2 | Hexane-MeOH, 1 : 1 (v/v) | 46 | 56 | 57 |
| 3 ^b | Hexane-MeOH, 1 : 5 (v/v) | 98 | 100 | 100 |
| 4 | MeOH | 100 | 100 | 100 |

^a Determined by GC/MS.

^b The GC charts after 1, 2, and 3-h reactions are shown in Figure 3-2.

水素雰囲気下での Et₃N を添加した 10% Pd/C を触媒とする芳香族脱塩素化反応に関しては、メタノールを溶媒とすると効果良く進行することがすでに明らかになっている³⁶⁻³⁹⁾。本反応でも、ヘキサンに代えてメタノールを使用したところ、1 時間で Aroclor1242 は完全に脱塩素化された (Entry 4)。しかし、ソックスレー抽出後に抽出

溶媒（ヘキサン）から反応溶媒（メタノール）に交換する工程を導入すると、受器からヘキサンを減圧留去する際に PCB がヘキサンとともに揮発する可能性がある（詳細は第 4 節で述べる）。そこで、抽出後のヘキサン溶液をメタノールで希釈した溶媒中での脱塩素化反応を検討した。その結果、メタノールの混合比が高いほど、水素化脱塩素化反応が効率良く進行し（Entries 2 および 3）、最終的にヘキサン-メタノール（1 : 5）混合溶媒中、常温・常圧下 2 時間で脱塩素化が完了した（Entry 3, Table 3-3 および Figure 3-2）。

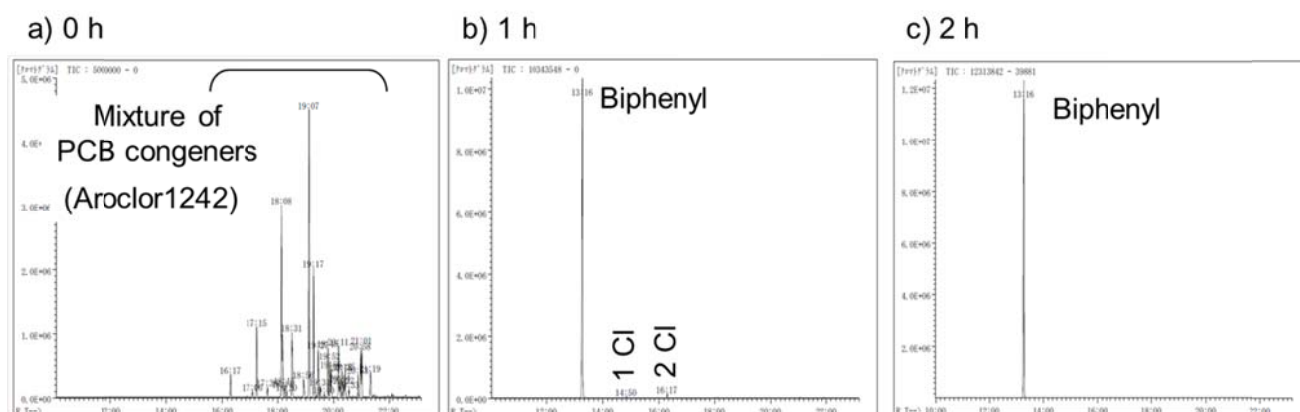


Figure 3-2. GC/MS charts for the time-course of the dechlorination of Aroclor 1242 in hexane–MeOH (1 : 5) under 10% Pd/C–Et₃N–H₂ conditions (Table 3, Entry 3).

第4節 ソックスレー抽出後における受器中抽出物の濃縮

本節ではソックスレー抽出後に、PCBの脱塩素化反応をヘキサン-メタノール(1:5)混合溶媒中で行うために、受器中抽出溶液のヘキサンを濃縮し、反応溶媒を必要以上に使用しない方法を検討した。

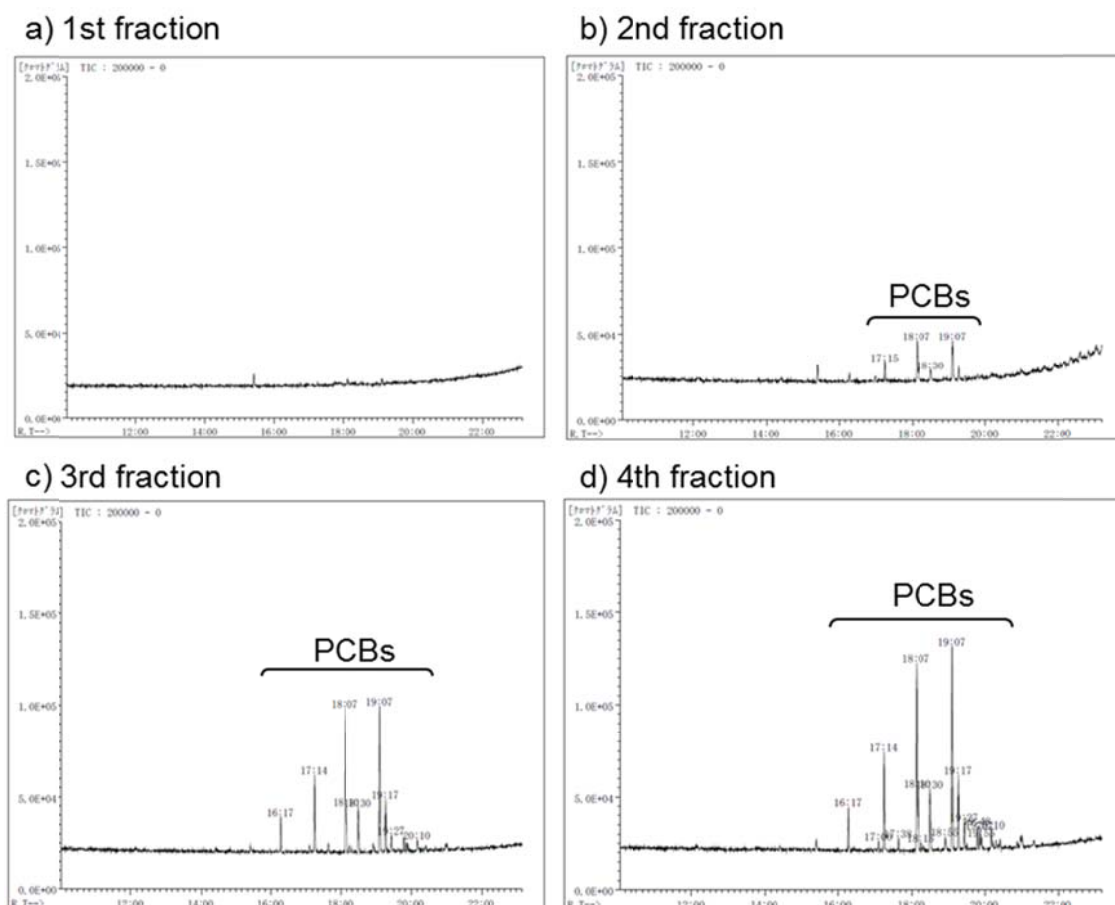


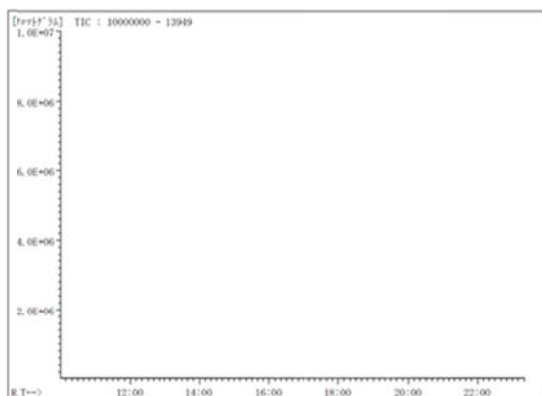
Figure 3-3. GC charts of collected hexane fractions in the extraction chamber by gentle heating of the receiving flask after Soxhlet extraction for 2 h: a) first fraction: distilled hexane collected (ca. 30 mL) in the extraction chamber; b) second fraction: distilled hexane collected in the extraction chamber from the remaining hexane solution in the receiving flask after the removal of the first fraction (ca. 150 mL – 30 mL = 120 mL); c) third fraction: distilled hexane from the remaining hexane solution in the receiving flask after the removal of the second fraction (ca. 120 mL – 30 mL = 90 mL); d) fourth fraction: distilled hexane from the remaining hexane solution in the receiving flask after the removal of the third fraction (ca. 90 mL – 30 mL = 60 mL).

PCB 汚染石英砂からヘキサン (150 mL) で 2 時間ソックスレー抽出した後、抽出物を約 90°C に緩やかに加熱してヘキサン約 30 mL を受器から蒸留により抽出管に移し、溜まったヘキサンを取り出しバルブ (outlet valve, Figure 3-1) より回収した (1st fraction, Figure 3-3)。残った受器中の抽出溶液をさらに加熱し、同様の操作を続けて 3 回繰り返す、それぞれ抽出管から回収したヘキサンを 2nd fraction、3rd fraction および 4th fraction (すべて約 30 mL) とし、回収した各ヘキサン画分 (first–forth fraction) を GC/MS にて分析した (Figure 3-3) (操作の詳細は 実験の部 参照)。

1st fraction からは PCB は検出されなかったが [Figure 3-2, a)]、2nd fraction からは PCB がわずかに検出され (Figure 3-2, b))、濃縮を進めるほど検出される PCB 量が増加した [Figure 3-2, b) – d)]。これらの結果から、穏やかな還流条件であっても、受器中のヘキサン量の減少に伴い、ヘキサンとともに PCB も少しずつ共沸していることが示された。

また、ロータリーエバポレーターを使用して、さらに加熱温度を下げた減圧条件 (約 20 mmHg, 40°C) で受器中ヘキサン抽出物を濃縮したところ、ロータリーエバポレーターに取り付けたトラップボール [Figure 3-4, b)] および溶媒回収用の受器 [Figure 3-4, a)] の双方にトラップされたヘキサンからは PCB は全く検出されなかった (GC/MS)。したがって、ソックスレーによる PCB 抽出後に受器に溜まったヘキサンは、ロータリーエバポレーターで減圧条件下 (約 20 mmHg, 40°C) 穏やかに濃縮することとした。

a) receiving flask for solvent



b) trap ball

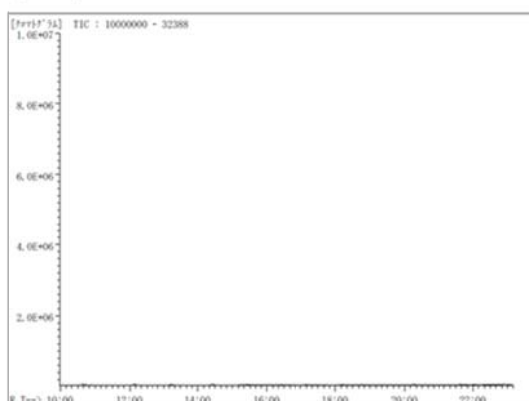
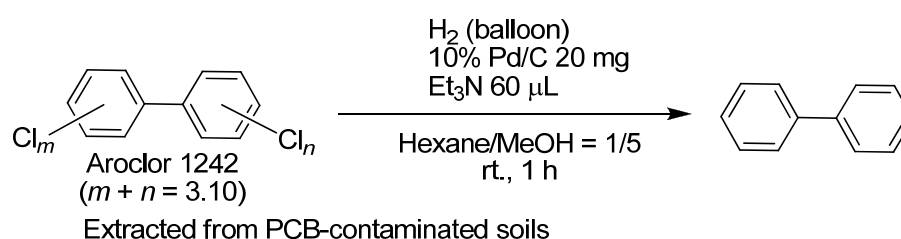


Figure 3-4. The GC/MS charts of the recovered hexane in the evaporator after the concentration

第5節 改良型ソックスレー抽出器を用いた連続的 PCB 抽出-分解反応

本節では、様々な PCB 汚染土壌（石英砂、珪砂、珪藻土、ベントナイト、赤玉土、および鹿沼土）からのヘキサンによるソックスレー抽出（Table 3-2、Entries 2-4, 6-8）に続いて、ヘキサン-メタノール（1：5）混合溶媒中、水素雰囲気下、室温における Pd/C-Et₃N-H₂ 接触還元法を利用した PCB 脱塩素化反応を検討した（Table 3-4）。

Table 3-4.
Hydrodechlorination of the extracted PCBs under 10% Pd/C-Et₃N-H₂ conditions



| Entry | Model soil | Conversion by hydrodechlorination (%) ^a |
|-------|--------------------|--|
| 1 | Quartz sand | 100 |
| 2 | Silica sand | 100 |
| 3 | Diatomaceous Earth | 100 |
| 5 | Bentonite | 100 |
| 6 | Akadama-tsuchi | 100 |
| 7 | Kanuma-tsuchi | 100 |

^a Determined by GC/MS.

PCB 汚染土壌からソックスレー抽出した受器中 PCB 抽出物を約 90°C で穏やかに加熱してヘキサンを抽出管へ約 35 mL 移し、抽出管の取り出しバルブから除去した。その後、受器中に残ったヘキサン抽出物（約 115 mL）を、ロータリーエバポレーターで穏やかに（約 20 mmHg、40°C）、約 10 mL まで濃縮し、そこへメタノール 50 mL、10% Pd/C 20 mg、Et₃N 60 μL を加えて、水素雰囲気下、室温（約 25°C）で 1 時間攪拌した。その結果、ヘキサン抽出物中の PCB（第 3 章第 2 節、Table 3-2, Entry 2）は完全に脱塩素化することができた（Table 3-4, Entry 1）。第 3 章第 2 節の Table 3-1, Entry

1 に示したように、メタノール抽出液中の PCB は完全に脱塩素化することができなかったが、これはヘキサン抽出液とメタノール抽出液中に溶出した硫黄濃度の違い (880 $\mu\text{g/g}$ と 1800 $\mu\text{g/g}$) で説明できる。

なお、PCB 汚染珪砂、珪藻土、ベントナイト、赤玉土および鹿沼土からのヘキサン抽出 PCB (Aroclor1242) も、いずれも 1 時間以内に完全に脱塩素化することができた (Table 3-4, Entries 2-7)。

第6節 小括

本章では、従来のソックスレー抽出器を改良し、PCB 汚染土壌処理に特化した装置を作成した。本装置を用いて、ヘキサンで土壌から PCB を効率よく抽出し、引き続きヘキサン-メタノール (1 : 5) 混合溶媒中、常温・常圧で 10% Pd/C-Et₃N-H₂ 接触還元反応により完全に無害化することができる。今回の検討より、この PCB 汚染土壌処理法は様々な種類の土壌に対して有効であることを確認している。

また本法は、ソックスレー抽出受器をそのまま PCB 分解反応に使用できるため、抽出した PCB を他の容器に移す工程を排除し、One-pot で完全に PCB 分解ができるというメリットを持つ。これにより、二次汚染の可能性を最小限にすることができる。

第4章 Pd/C-H₂-Mg 接触還元系を用いた PCB 脱塩素化法の開発

第1節 緒言

最近、金属触媒を組み合わせた有機塩素化合物の化学的分解法 (bimetallic system) がいくつか報告されている。たとえば、パラジウムと鉄の2金属錯体を用いて、環境条件下、イオン交換水中で水素化脱塩素化することによりPCBを分解する方法⁶⁴⁻⁶⁷⁾ や、ロジウム炭素 (Rh/C) と金属カルシウムを組み合わせた使用により、アルコール中で定量的に脱塩素化することによりダイオキシン類を分解する方法^{68, 69)} が挙げられる。これらのbimetallic systemは、危険な試薬の使用や高温・高圧といった条件も必要ないため、従来のPCB分解法と比較して多くの利点を有している。しかしその一方で、前者は、分解反応の要であるPd/Fe微粒子の作製にかなりの時間 (約17時間) を有し、またPCBを完全に分解するには大量のPd/Feを必要とする。さらに、Pd/Fe粒子は再利用ができない⁶⁵⁾。また後者に関しては、ダイオキシン類を完全に分解することができない。このように重大な欠点も存在し、実用化するには困難であるものが多い。

これに対し、著者らの研究グループが確立したPd/C-Et₃N-H₂接触還元に基づく脱塩素化法は、これまで報告してきたように、とても温和な反応条件下で行うことのできる、シンプルで安全、かつ低コストのPCB分解法である³⁸⁾。さらに最近では、環境面・安全面に配慮して、上記反応系においてEt₃Nの代わりに金属Mgを用いた、水素ガスフリー条件下でのPd/Cと金属Mgを介したPCB脱塩素化法を確立し、すでに報告している⁷⁰⁾。しかしこの場合、水素ガスを用いないため、水素化脱塩素化に必要な水素源が溶媒のメタノールのみとなることで分解効率が下がり、基質を完全に脱塩素化するには大量のMgが必要になるという欠点を有する。

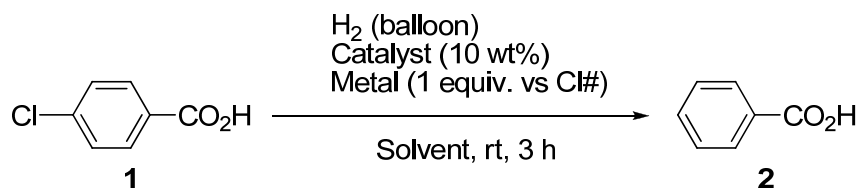
そこで、本分解法の実用化に向けて、Pd/Cと金属Mgのbimetallic systemを利用した、より実用的かつ効率的な芳香族塩素化合物の脱塩素化法の確立と、常温・常圧下でのPCB分解への応用を検討した。本章ではその詳細を報告する。

第2節 反応条件の最適化

本節では、本反応における最適な条件を決定するために、基質として4-クロロ安息香酸を用いて、反応触媒、添加する金属および反応溶媒について検討した。

Table 4-1.

Optimization of reaction conditions for the hydrodechlorination of 4-chlorobenzoic acid



| Entry | Metal/C | Metal | Solvent | Ratio (1 : 2) ^a |
|-----------------|----------|-------|------------------|----------------------------|
| 1 | 10% Pd/C | Mg | MeOH | 0 : 100 |
| 2 | 10% Pt/C | Mg | MeOH | 77 : 22 |
| 3 | 10% Ru/C | Mg | MeOH | 95 : 5 |
| 4 | — | Mg | MeOH | 100 : trace |
| 5 | 10% Pd/C | Zn | MeOH | 5 : 95 |
| 6 | 10% Pd/C | Fe | MeOH | 19 : 81 |
| 7 | 10% Pd/C | Al | MeOH | 37 : 63 |
| 8 | 10% Pd/C | — | MeOH | 9 : 91 |
| 9 | 10% Pd/C | Mg | EtOH | 10 : 90 |
| 10 | 10% Pd/C | Mg | <i>i</i> -PrOH | 22 : 78 |
| 11 | 10% Pd/C | Mg | H ₂ O | 19 : 81 |
| 12 | 10% Pd/C | Mg | THF | 50 : 50 |
| 13 | 10% Pd/C | Mg | Hexane | 68 : 32 |
| 14 | 10% Pd/C | Mg | Toluene | 86 : 14 |
| 15 ^b | 10% Pd/C | Mg | MeOH | 94 : 6 |

^a Ratio was determined by ¹H NMR. ^b TCNQ (1.2 equiv.) was added.

まず初めに、不均一系白金族触媒の種類の違いが芳香族脱塩素化反応の効率に及ぼす影響について検討した (Table 4-1, Entries 1-4)。各種不均一系白金族触媒を用いて

メタノール中、1 等量の金属 Mg を添加し、水素雰囲気下で 3 時間攪拌したところ、10% プラチナ炭素 (Pt/C) および 10% ルテニウム炭素 (Ru/C) では脱塩素化の効率が悪く (Entries 2 および 3)、また触媒を添加しなかった場合に反応はほとんど進行しなかった (Entry 4)。一方 10% Pd/C では最も効率良く反応が進行し、室温で 3 時間攪拌することにより、完全に脱塩素化できた (Entry 1)。

次に、同反応条件において添加する金属の影響を検討した (Table 4-1、Entries 1 and 5-8)。Mg の代わりに亜鉛 (Zn) 粉末を添加したところ、金属を添加しなかった場合と比較して、反応はあまり進行しなかった (Entry 5 vs. 8)。また、鉄 (Fe) やアルミニウム (Al) の添加は、むしろ反応の進行を妨げた (Entries 6 および 7 vs. 8)。よって、添加する金属は Mg が最も効率が良いことがわかった (Entry 1)。

反応溶媒の検討では、テトラヒドロフラン (THF)、ヘキサン、トルエンと比較して、メタノール、エタノール、イソプロパノールのようなアルコールまたは水が反応に効果的であることが明らかとなった (Entries 1 および 9-14)。これは、アルコールや水のような極性溶媒の方が、基質である 4-クロロ安息香酸 (**1**)、Mg、反応生成物である安息香酸 (**2**) および塩化マグネシウム (MgCl₂) の溶解度が高いためであると考えられる。とくにメタノールを用いた場合に、3 時間の攪拌で脱塩素化が完了した (Entry 1)。

以上の結果から、芳香族塩素化合物の脱塩素化反応において、不均一系触媒として 10%Pd/C (基質重量に対して 10 wt%)、添加する金属は Mg (基質の塩素数に対して 1 等量)、反応溶媒はメタノールを用いる組み合わせが、最も反応効率の良い条件であることが明らかとなった (Entry 1)。

また、Entry 1と同じ条件において、一電子捕捉剤である7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン (TCNQ、1.2等量) を添加した場合に、水素化脱塩素化反応の進行は著しく妨害された (Entry 15)。この結果より、Mgは、Et₃Nと同様に一電子供与体として機能していることが示唆された (第4章第6節 参照)^{36, 37)}。

さらに、4-クロロ安息香酸の水素化脱塩素化反応における金属 Mg の効果を確認するために、経時的な反応を詳細に検討した (Figure 4-1)。

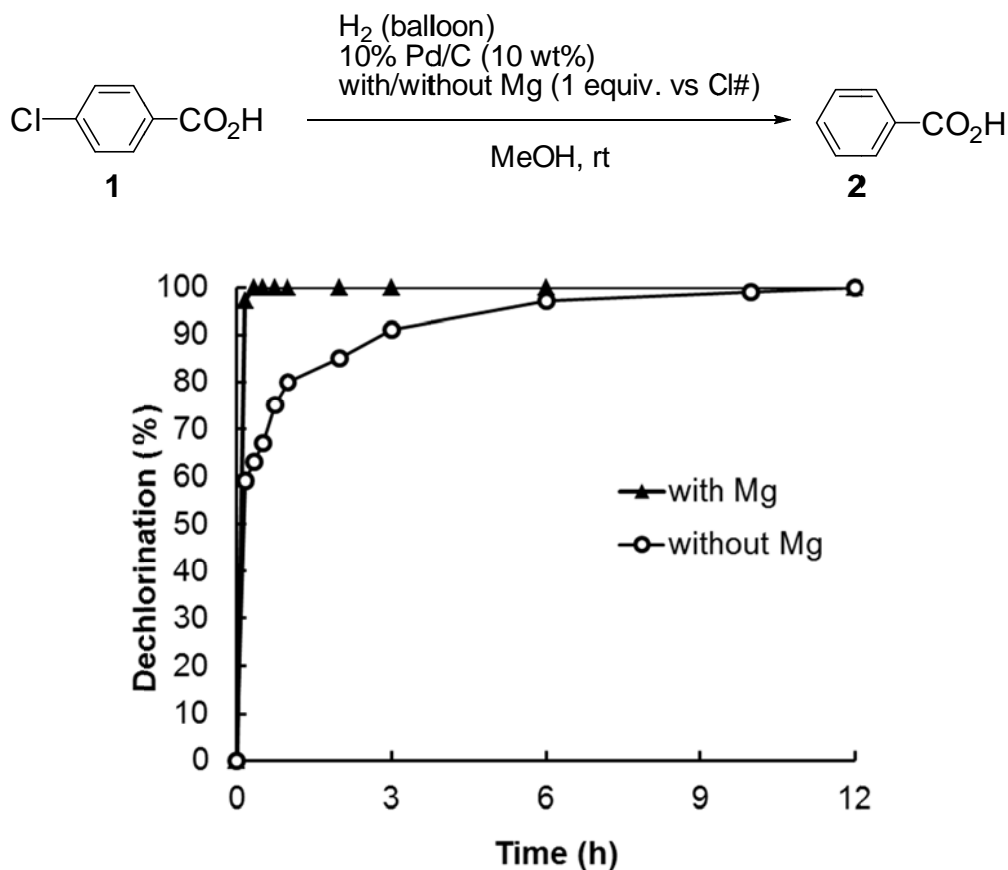


Figure 4-1. Effect of Mg: Time-course study

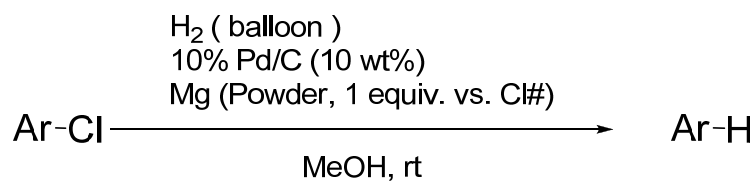
Mg (基質の塩素数に対して 1 等量) を添加した場合、脱塩素化反応は室温でスムーズに進行し、20 分以内で完了したとともに、安息香酸が定量的に得られた。一方で、Mg を添加しなかった場合においては、脱塩素化反応が完了するまでに 12 時間を要した。この結果からも、金属 Mg の添加が芳香族塩素化合物の脱塩素化反応に有効であることが明らかである。

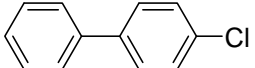
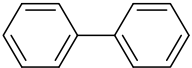
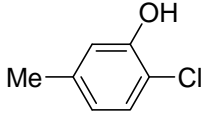
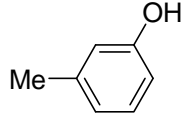
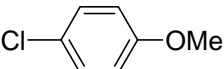
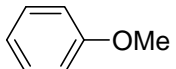
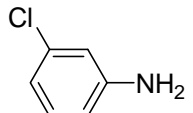
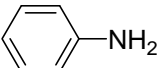
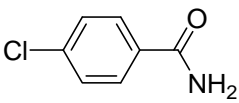
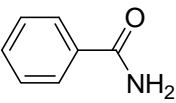
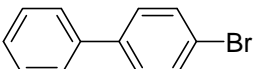
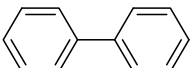
第3節 芳香族塩素化合物の脱塩素化反応

前節（第4章第2節）で決定した反応条件を用いて、様々な芳香族塩素化合物の水素化脱塩素化反応を検討した（Table 4-2）。

Table 4-2.

Hydrodechlorination of aromatic chlorides using 10% Pd/C-H₂-Mg system



| Entry | Ar-Cl | Time (h) | Ar-H | Conversion (%) ^a |
|-------|---|----------|--|-----------------------------|
| 1 |  | 2 |  | 100 (90) |
| 2 |  | 24 |  | 100 (88) |
| 3 |  | 24 |  | 100 (-) ^b |
| 4 |  | 24 |  | 100 (-) ^b |
| 5 |  | 24 |  | 100 (54) |
| 6 |  | 12 |  | 100 (88) |

^a Yields were determined by GC/MS and the isolated yields are indicated in parenthesis. ^b Complete dechlorination was observed by GC/MS, but the product could not be isolated due to its volatile nature.

芳香環に電子供与基を持つ化合物 (Entries 2-4)、および電子求引基を持つ化合物 (Entries 1 および 5) とともに、本条件下でスムーズに水素化脱塩素化反応が進行した。さらに、芳香族臭素化合物である 4-ブロモビフェニルについても検討したところ、簡単に脱臭素化が進行し、12 時間以内に定量的にビフェニルを回収することができた (Entry 6)。

第4節 PCB無害化への応用

本節では、本法を PCB の脱塩素化に基づく無害化に応用するために、各種 PCB 異性体の混合物である Aroclor1242、Aroclor1248 および Aroclor1254 や、実際に使用されていたコンデンサから取り出した PCB 油を用いて検討した (Table 4-3、Figure 4-2)。第4章第2節で決定した反応条件に基づき、基質重量に対して 10 wt% の 10% Pd/C および、PCB の平均塩素数 (Average Chlorination Number: ACN)⁷¹⁾ に対して 1-2 等量の Mg を用いた (詳細は Table 4-3 および「実験の部」参照)。

Aroclor1242 (ACN=3.10) の脱塩素化は、1 等量の Mg 添加において、1 時間では完了しなかったが (分解率 96%、Entry 1)、Mg の添加量を 1.25 等量に増加すると反応効率が改善し、常温・常圧下で 1 時間以内に脱塩素化反応が完了した (Entry 2)。一方、Mg を添加しなかった場合、Aroclor1242 は反応 24 時間後において、わずか 29% しか脱塩素化しなかった (Entry 3)。

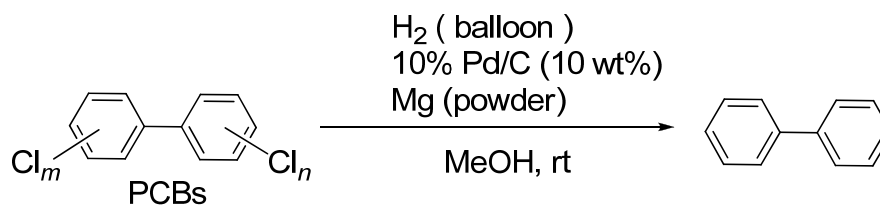
また、Aroclor1248 (ACN=3.29) は、1.25 等量の Mg 添加により 3 時間で脱塩素化反応が完了した (Entry 4)。さらに、25 年以上前に実際に高電圧コンデンサオイルとして使用されていた PCB 油 (ACN=3.29) の脱塩素化処理にも応用することができ、反応 3 時間後にはビフェニルのみが定量的に得られた (Table 4-3、Entry 6、Figure 4-2)。

より高い塩素数を持つ Aroclor1254 (ACN=4.96) の場合、添加する Mg を 2 等量に増量し、さらに反応時間を 12 時間に延長することで脱塩素化反応は完了した (Entry 5)。

これらの結果より、PCB の ACN に依存した反応時間や Mg の添加量によって、脱塩素化反応の進行をコントロールすることが可能であることが明らかとなった。

Table 4-3.

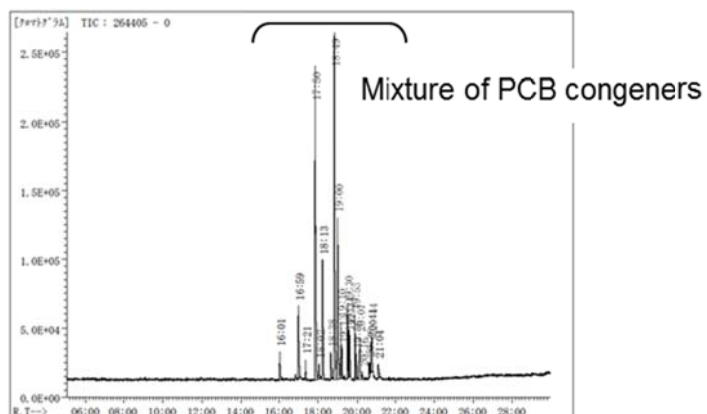
PCBs degradation using 10% Pd/C-H₂-Mg system



| Entry | Ar-Cl _n | Mg (equiv vs. Cl#) | Time (h) | Conversion (%) ^a |
|-------|--|-----------------------|----------|-----------------------------|
| 1 | m + n = 3.10 Aroclor 1242 | 1 | 1 | 96 |
| 2 | m + n = 3.10 Aroclor 1242 | 1.25 | 1 | 100 |
| 3 | m + n = 3.10 Aroclor 1242 | None | 24 | 29 |
| 4 | m + n = 3.91 Aroclor 1248 | 1.25 | 3 | 100 |
| 5 | m + n = 4.96 Aroclor 1254 | 2 | 12 | 100 |
| 6 | m + n = 3.29 PCB from capacitor | 1.25 | 3 | 100 |

^a The conversion ratio was determined by GC/MS.

A) Before reaction (ACN = 3.29)



B) After 3 h (ACN = 0.00)

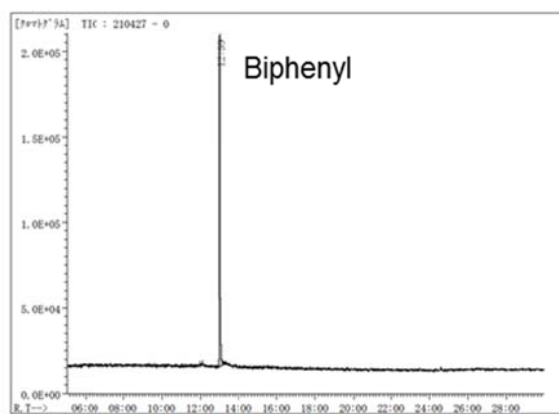
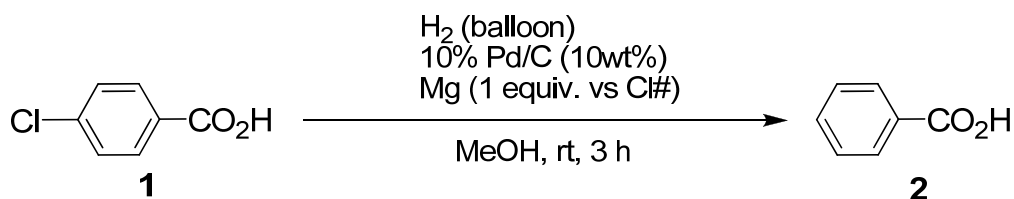


Figure 4-2. GC/MS charts in the dechlorination of PCBs from capacitor (Table 4-3, Entry 6)

第5節 Pd/C の再利用

触媒として用いる 10% Pd/C の再利用は、コスト面や環境負荷の観点からとても大きな利点となる。本節ではその再利用の可能性を検討した。

Table 4-4.
Recovery and reuse of 10% Pd/C



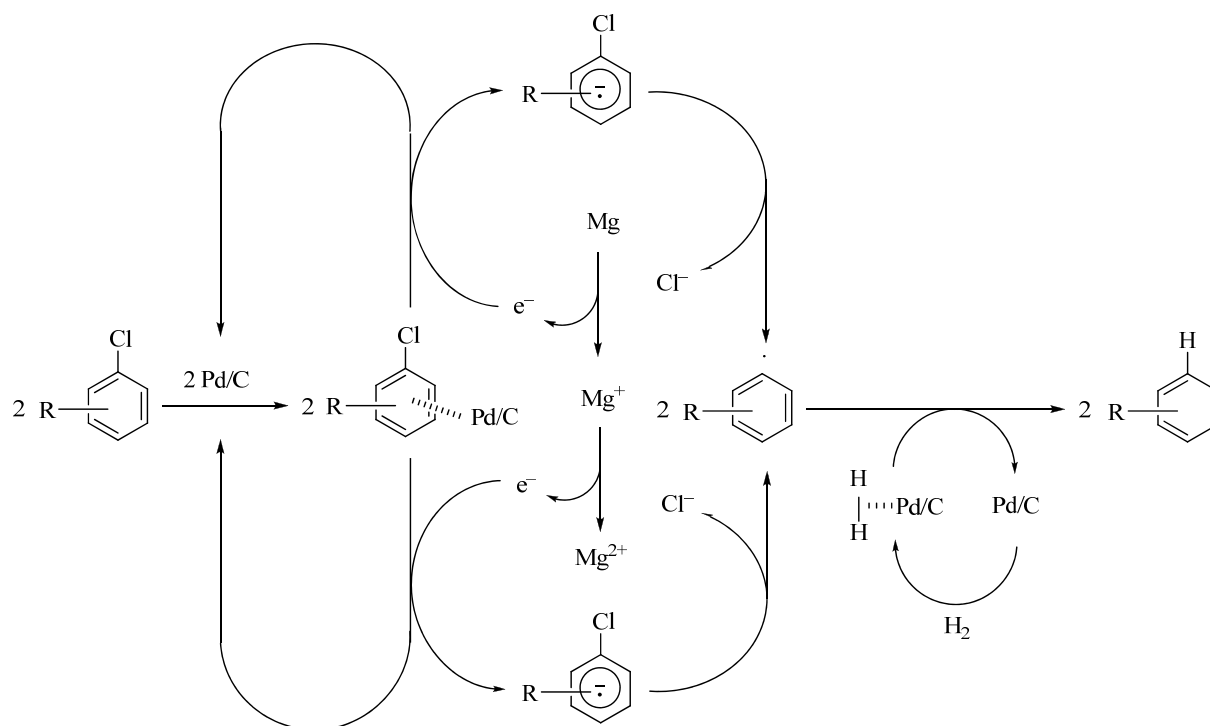
| Run times | Ratio (1 : 2) ^a | Recovery rate of Pd/C (%) |
|-----------|----------------------------|---------------------------|
| 1st | 1 : 100 | 99.4 |
| 2nd | 1 : 100 | 82.9 |
| 3rd | 1 : 100 | 93.4 |
| 4th | 1 : 100 | 82.6 |
| 5th | 1 : 100 | 86.5 |
| 6th | 1 : 100 | 79.2 |

^a Ratio was determined by ¹H NMR.

基質として 4-クロロ安息香酸を用い、メタノール中、10% Pd/C (10 wt%) と 1 等量の Mg を添加し、水素雰囲気下、室温で 3 時間攪拌した。反応時間終了後に 10% Pd/C をその都度回収し、それを次の反応に用いることを繰り返し、反応ごとに基質である 4-クロロ安息香酸の脱塩素化率と 10% Pd/C の回収率を求めた (Table 4-4)。その結果、Pd/C は各反応において、たった 1 回のろ過で効率良く回収でき、さらに 4-クロロ安息香酸の脱塩素化に対する触媒活性をほとんど失うことなく、少なくとも 6 回までは再利用が可能であった。

第6節 反応機構

第4章第2節の Table 4-1、Entry 15 の実験において、一電子捕捉剤である TCNQ の添加により本反応系の水素化脱塩素化の効率が劇的に低下したため、本反応には一電子移動が関与していると推察される (Scheme 4-1)。

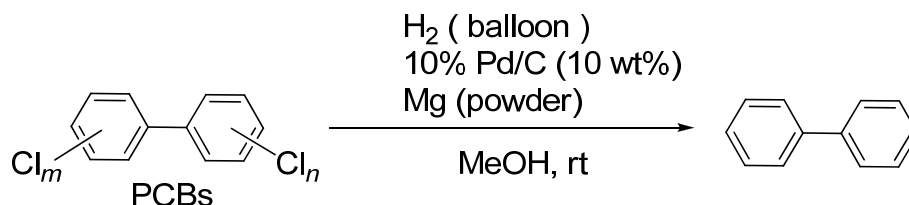


Scheme 4-1. Proposed reaction mechanism of the Mg metal mediated dechlorination of aromatic chlorides

つまり、はじめに Pd が配位した塩素化合物の芳香環 (A) へ Mg から一電子が移動し、不安定なイオンである Mg^+ とアニオンラジカル (B) を生成する。続いて、Pd が配位した他の芳香族塩素化合物に Mg^+ から一電子移動が起こり、 Mg^{2+} とさらにもうひとつ別のアニオンラジカル (B) を生成する。これらのアニオンラジカルは、脱塩素化によりアレーンラジカル (C) の形を経て、脱塩素化された生成物および $MgCl_2$ が定量的に得られると考える。

第7節 小括

本章では、10% Pd/C-Mg-H₂を組み合わせた接触還元系を用いて、水素雰囲気下、常温・常圧で行うことのできる新しい触媒的水素化脱塩素化法を確立した (Scheme 4-2)。本反応は PCB をはじめとする様々な芳香族塩素化合物を完全に脱塩素化することができる。



Scheme 4-2. PCB hydrodechlorination using 10% Pd/C-Mg-H₂ system

今回確立した10% Pd/C-Mg-H₂接触還元系に基づく脱塩素化法は、これまでに報告されている加熱・加圧および特別な装置を必要としないbimetallic systemを利用したPCB分解法 (第4章第1節 参照) よりもさらにシンプルであり、安全面や処理時間、コスト面で大きく改善することができた。また、水素雰囲気下で反応することで、以前に著者らの研究グループが報告した水素ガスフリーのbimetallic system⁷⁰⁾ よりも金属Mgの量を大幅に減量できた。さらに、本分解反応の生成物は、食品添加物 (柑橘類の防腐剤) としても使用されているビフェニルと、無毒な塩化マグネシウムのみである。塩化マグネシウムは単純な抽出操作によって取り除くことができ、さらに海水の成分であるために下水へ流すことが可能である。本分解法の確立は、現在滞っているPCB処理のさらなる促進に大きく貢献できると考える。

第5章 総括および結論

PCB は人体を含めた自然界への残留性が高く、環境ホルモン様作用や皮膚障害などの毒性を持つことから POPs として指定され、国際的に全廃が求められている。しかし PCB は物理的にも化学的にも極めて安定であるために、これまでに報告されている分解法は高温・高圧などの厳しい条件や特殊な装置が必要であったり、完全には分解できなかつたりといった欠点があった。これらの欠点が原因で、これまでに生成・使用されてきた PCB の分解・無害化処理が進んでおらず、その大部分は現在までの長期にわたり事業者の責任の下で保管されているのが現状である。POPs 条約で定められた PCB 処理期限が刻一刻と迫っており、穏和で効率的かつ完全な PCB の分解・無害化処理法の開発は、今なお重要な課題となっている。

著者らの研究グループはこれまでに、Pd/C を触媒とする接触還元系に Et₃N を添加すると芳香族塩素化合物の脱塩素化が効率よく進行することを明らかとした。本反応系を用いて、PCB や DDT およびダイオキシン類の脱塩素化に基づく無害化法への応用にも成功している。本法はこれまでの POPs 処理法とは異なり、常温・常圧という穏和な条件下で完全に脱塩素化できるところに大きな利点がある。

そこで本研究では、この Pd/C-Et₃N-H₂ 接触還元に基づく芳香族塩素化合物の脱塩素化法を軸に、現在滞っている PCB の処理促進の実現を目指して、実用化に向けた以下の3つの検討を行った。

第2章では、Pd/C-Et₃N-H₂ 接触還元反応に基づく PCB 分解の連続的パイロットプラントを設計した。本プラントは 50L-反応槽を持ち、キログラムスケールでの PCB 処理が可能である。本パイロットプラントを用いて、メタノール中、常温・常圧で PCB を効率よく分解できることを実証した。また、PCB 含有トランスオイル処理においては、トランスオイル中に存在する石油由来の硫黄化合物が Pd/C の触媒毒となり分解

反応を妨げた。しかし、事前にオイルの脱硫処理を行うことで顕著に反応が促進した。効率の良い脱硫処理と本プラントを組み合わせることで、長期保管されている PCB 含有絶縁油をはじめとする PCB 廃棄物等の処理を大きく促進することが可能であると考える。

第 3 章では、上記接触還元反応に基づく PCB 脱塩素化法を応用し、新たに PCB 汚染土壌の実用的な処理方法を開発した。本 PCB 汚染土壌処理法は、新たに改良したソックスレー装置を用いて PCB を様々な種類の土壌からヘキサンで効率的に抽出でき、その抽出した PCB を連続的にヘキサン-メタノール (1 : 5) 混合溶媒中、常温・常圧で 10% Pd/C-Et₃N-H₂ 接触還元反応により完全に分解することができる。さらに、本処理法は抽出後の PCB を他の容器に移す必要がなく、One-pot で完全に分解することができるため、抽出・濃縮された PCB による二次汚染の可能性がないというメリットがある。本法は、穏やかな条件かつ単純な操作で行うことができ、PCB 汚染土壌の実用的な処理に役立つことが期待できる。

最後に、第 4 章では、10% Pd/C を触媒として、メタノール中、金属 Mg とともに、水素雰囲気下、常温・常圧で攪拌することで、効率よく芳香族塩素化合物の脱塩素化が進行する新しい触媒的水素化脱塩素化法を確立した。本反応は PCB をはじめとする様々な芳香族塩素化合物を完全に脱塩素化することを確認している。また、触媒として用いる 10% Pd/C は、反応後に 1 回ろ過するだけで効率よく回収でき、少なくとも 6 回までは基質の脱塩素化に対する触媒活性をほとんど失うことなく、再利用が可能であった。これにより、コストが大幅に軽減できる。さらに本反応は、Et₃N を用いた時と同様、Pd を介した金属 Mg からの一電子移動 (SET) により、還元的脱塩素化反応を促進していることが示唆された。本分解反応における生成物は、食品添加物としても使用されているビフェニルと海水の成分である MgCl₂ のみであり、環境への負

荷がさらに軽減され、反応後の処理の簡便性も向上した。

以上、Pd/C-Et₃N-H₂ 接触還元に基づく脱塩素化法を応用した PCB 処理の実用化を検討し、いずれも良好な結果を得た。第 3 章において、ソックスレー抽出により PCB 汚染土壌から効率よく PCB を抽出後、連続して本接触還元反応により完全に脱塩素化することで PCB 汚染土壌を完全に無害化できた。本章で確立した改良型ソックスレー装置を用いた抽出・分解処理法は、土壌だけでなく、PCB で汚染された容器や木材、ウエスなどの PCB 汚染物処理への応用が可能であると考ええる。さらに、第 4 章において確立した Pd/C-Mg-H₂ 接触還元反応は、これまでの Et₃N を用いた反応と脱塩素化効率は同等であったことから、第 2 章で設計したパイロットプラント、および第 3 章での土壌から抽出した PCB の分解処理において、Et₃N の代わりに Mg を用いることで安全面がさらに向上するとともに、操作がより簡便かつ環境にやさしい手法となるため、また一歩実用化に近づくと考える。本研究が、現在滞っている PCB およびその汚染物の処理促進に貢献し、少しでも早く PCB が国際的に廃絶されることを期待する。

謝辞

本研究に関して、指導教官として終始ご指導ご鞭撻を賜りました本学 衛生学研究室 永瀬久光教授に深甚なる謝意を表します。

本研究の推進にあたり有益なご助言と温かいご激励をいただきました、本学 薬品化学研究室 佐治木弘尚教授に深謝いたします。

そして、本研究の実施ならびに本論文の作成にあたり、本学 薬品化学研究室 門口泰也准教授に直接ご指導いただきました。丁寧なご指導と温かいご激励をいただき心より感謝申し上げます。

また、本研究の推進にあたりご支援を賜りました、本学 衛生学研究室 中西剛准教授および、本学 薬品化学研究室 澤間善成助教に厚く御礼申し上げます。

本研究における実験の実施にあたりご協力いただきました、新川美紀博士、石原慎師博士、大垣プラント産業 神谷公一氏、並びに本学 衛生学研究室および薬品化学研究室内の諸氏に感謝いたします。

実験の部

実験の部

第 2 章に関する実験

試薬および実験材料

10% Pd/C (wet type、水分含量 : 50 wt%)、Et₃N およびメタノールはそれぞれ、エヌ・イー ケムキャット株式会社 (東京)、和光純薬工業株式会社 (大阪) および関東化学株式会社 (東京) より購入した。濃硫酸は和光純薬工業株式会社 (大阪) より購入した。

PCB はモンサント社製の Aroclor 1248 (ACN = 3.29) を用いた。トランスオイル (Barrel trans M) は松村石油株式会社 (大阪) より購入した。希釈していない高濃度 PCB は、ニチコン株式会社 (京都) 製のコンデンサ (TPA-66050R、1964 年製造) から取り出して使用した (ACN = 3.42)。

機器分析

ガスクロマトグラフィー／質量分析計 (GC/MS) は、JMS-Q1000-GC (アジレントテクノロジー社製の 7890A gas chromatography に検出器として JEOL MK II mass spectrometer を接続したもの) を用い、以下の条件で測定した。

- ・ カラム : Inert Cap 5MS/sil + GD キャピラリーカラム (30 m × 0.25 mm φ、0.25 μm film thickness) (ジーエルサイエンス株式会社、東京)
- ・ 注入口温度 : 280°C
- ・ カラム温度 : 初期温度 70°C で 5 分間保持し、その後 10°C/min. で 280°C まで昇温後、280°C で 4 分間保持 (計 30 分)
- ・ 検出温度 : 280°C
- ・ ガス流量 : 1.5 mL He /min.

- ・ 注入量 : 1 μ L

- ・ 測定様式 :

高濃度 PCB 使用時 (Figure 2-6) : split mode (split 比 100:1) および splitless mode

トランスオイルで希釈した低濃度 PCB 使用時 (Figure 2-7) : splitless mode

- ・ イオン化法 : 電子衝撃法 (Electron Impact)

トランスオイルで希釈した PCB を測定する際、測定前にオイル成分をできるだけ取り除く処理を行っても、トランスオイルのピークと重なることにより PCB のピークの同定が困難であったため、この場合は GC/MS-SIM (選択的イオンモニタリング) にて測定した。PCB から派生したイオン (154, 188, 190, 222, 224, 256, 258, 290, 292, 324, 326, 360, 362, 394, 396, 428, 430, 462, 464, 498, 500) を選択してモニタリングした。

実験操作

第 2 章第 3 節に関する実験 * 括弧内の数字は Figure 2-1 の数字を示す。

< Figure 2-7 に関する実験 >

メタノールタンク (6) から 50 L ステンレス製反応槽 (3) へ、電動ポンプ (15) を用いてメタノール 15 L を移し、高濃度 PCB (コンデンサより回収、希釈なし、ACN = 3.42) 1.49 kg (5.50 mol)、Et₃N 3.67 L (26.3 mol) および 10% Pd/C (wet type) 450 g を順次加えた。反応槽中の空気を H₂ ガス (1 atm) に置換し、圧力を 1.0–1.1 atm に維持した。反応槽の周りのウォータージャケットに温度調節した水 (regulated water) を流すことで混合物を 25–30°C に保ち、255 rpm で攪拌した。24 時間後、反応槽内の H₂ ガスを Ar ガスに置換し、Ar ガスで加圧することで、2 μ m ステンレス製フィルター (12)、0.5 μ m コットンフィルター (14) に順に通し、10% Pd/C をろ過により取り除いた。受器 (4) に集められたろ液は再度反応槽に戻し、減圧下 (450–160 Torr)、固形物が観察されるまで濃縮した。冷却水をウォータージャケットに流すことにより

反応槽を 10°C まで冷却し、ポンプを用いてヘプタン 8 L および水 5 L を加えた。この混合物を 400 rpm で 15 分間攪拌し、分離器 (5) に移した。さらに、ヘプタン 8 L および水 5 L を用いて同様の方法で反応槽内を洗浄し、分離器に移した。分離器中で 2 層に分かれたヘプタン層と水層をそれぞれ GC/MS (split および splitless mode) により分析した。

ヘプタン層の GC/MS 測定において、split mode では PCB のピークは検出されなかった (b)。一方、splitless mode では PCB 由来である 2, 2', 6, 6'-テトラクロロビフェニルが弱いながらも検出された (c)。水層からは、ビフェニル以外のピークは検出されなかった (d)。2, 2', 6, 6'-テトラクロロビフェニルが検出されたヘプタン層を、さらに感度の高い高分解能 GC/MS (JEOL JMS-700 spectrometer) を用いて日本環境株式会社 (東京) にて測定した。その結果、ヘプタン層中の総 PCB 濃度は 26 ppm であり、その内 2, 2', 6, 6'-テトラクロロビフェニルが 96% を占めていた (25 ppm)。

<Figure 2-8 に関する実験>

トランスオイルで希釈された PCB の分解 (a, b および c) :

脱硫していないトランスオイル (7 L)、メタノール (7 L)、Aroclor 1248 (630 mg、2.18 mmol)、Et₃N (11.9 mL、85.4 mmol) および 10% Pd/C (wet type、280 g) を 50 L ステンレス製反応槽に順次入れた。反応槽中の空気を H₂ ガス (1 atm) に置換し、圧力を 1.0–1.1 atm に維持した。反応槽の周りのウォータージャケットに温度調節した水 (regulated water) を流すことで混合物を 25–30°C に保ち、320 rpm で攪拌した。6 時間後、<Figure 2-6 に関する実験>と同様の方法で、反応液をろ過、濃縮およびヘプタン層と水層に分離した。得られたヘプタン層は大量のトランスオイルを含んでいるため GC のピークが PCB のピークと重なってしまう。そこで、オイルの成分をできる限り多く取り除くために、ジメチルスルホキシド (DMSO) を用いて簡単な抽出を行った。ヘプタン層 1 mL をとり、ヘキサン 20 mL で希釈し、その溶液を DMSO で抽出

した (25 mL×4 回)。混合した DMSO 層をヘキサン 40 mL で洗浄し、水 100 mL で希釈後、ヘキサンで抽出した (75 mL×3 回)。混合したヘキサン層を 1 mL に濃縮し、GC/MS-SIM で測定した (「機器分析」の項 参照)。また、<Figure 2-6 に関する実験>と同様に、高分解能 GC/MS にて定量したところ、分離器中のヘプタン層から 31 ppm の PCB が検出された (c)。

トランスオイルの脱硫：

テフロン性の羽が付いた 10-L 分液漏斗にトランスオイル 3 L および濃硫酸 1 L を加え、500 rpm で 30 分間、電氣的に羽根を回転させて攪拌した後、30 分間静置した。硫酸層を取り除き、さらに濃硫酸 1 L、および熱湯 (1 L×3 回) の順で、同様にオイルを洗浄した。このオイルを脱硫したトランスオイルとして用いた。なお、脱硫後のトランスオイル中の硫黄化合物は、株式会社 住化分析センター (東京) に測定を依頼した (試料溶液にメタノール 1 mL を加え超音波抽出後、測定用白金ボードに抽出メタノールを分取し、約 75°C で蒸発乾固して、燃焼管式酸素燃焼/イオンクロマトグラフィーにより測定)。

脱硫したトランスオイルで希釈した PCB の分解 (a, b および d)：

上記の方法で脱硫したトランスオイル (5 L)、メタノール (10 L)、Aroclor 1248 (450 mg、1.56 mmol)、Et₃N (8.5 mL、61 mmol) および 10% Pd/C (wet type、50 g) を 50 L ステンレス製反応槽に順次入れた。反応槽中の空気を H₂ ガス (1 atm) に置換し、圧力を 1.0–1.1 atm に維持した。反応槽の周りのウォータージャケットに温度調節した水 (regulated water) を流すことで混合物を 25–30°C に保ち、360 rpm で攪拌した。24 時間後、<Figure 2-6 に関する実験>と同様の方法で、反応液をろ過、濃縮およびヘプタン層と水層に分離し、ヘプタン層を上記に示した「トランスオイルで希釈された PCB の分解」と同様の方法で処理し、GC/MS-SIM で測定した。また、高分解能 GC/MS

にて定量測定したところ、分離器の中のヘプタン層の PCB 濃度は 2 ppm であった (d)。

第 3 章に関する実験

ソックスレー装置

一般的なソックスレー装置を本処理法に適応するために一部改良した、改良型ソックスレー装置を作製した (Fig. 2-1)。ソックスレー装置は基本的に、冷却管 (condenser)、抽出管 (extraction chamber)、受器 (receiving flask) から成り、抽出管の中にサンプル (土壌) を入れた円筒ろ紙 (extraction thimble) を、受器に抽出溶媒を入れて、受器を加熱することにより溶媒を還流させて目的物を抽出する。今回の改良型ソックスレー装置は、土壌から PCB をソックスレー抽出した後、スムーズに分解反応に入るために、ソックスレー装置を分解することなく抽出管に溜めた抽出溶媒を取り除くことができるように、抽出管に溶媒取り出しバルブ (outlet valve) を取り付けた。

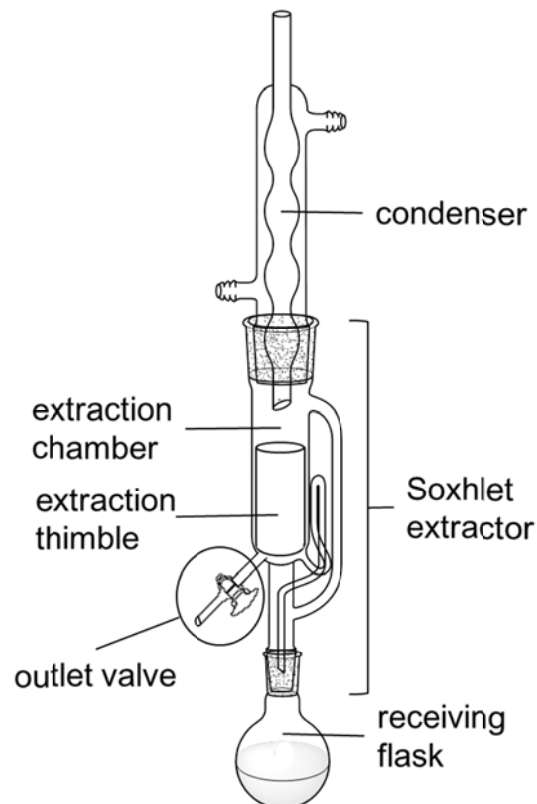


Fig. 3-1 Modified Soxhlet extractor for the extraction of PCBs in soil (再掲)

試薬および実験材料

基礎土壌として用いた石英砂、珪藻土、ベントナイトはナカライテスク株式会社（京都）より、硅砂（30–50 mesh）は小宗化学薬品株式会社（東京）より購入した。土壌サンプルとして用いた赤玉土および鹿沼土は、弱酸性の園芸用の土であり、栃木県で採取したものである。立川平和農園株式会社（栃木）から購入した。なお、PCB 汚染がないことを確認している。これら土壌サンプルは、使用する前に乳棒で細かく粉碎した。

PCB 混合物である Aroclor1242 はモンサント社製のものをを用いた。

また、分解反応に用いた 10% Pd/C (K-Type, wet : 水分約 50% 含有) はエヌ・イーケムキャット株式会社（東京）より、トリエチルアミン (Et₃N) は和光純薬工業株式会社（東京）より購入した。ヘキサンおよびメタノール（ともに、残留農薬・PCB 試験用、濃縮 5000）はナカライテスク株式会社（京都）より購入した。

機器分析

ガスクロマトグラフィー・質量分析計 (GC/MS) は、JMS-Q1000-GC (アジレントテクノロジーズ社製の 7890A gas chromatography に検出器として JEOL MK II mass spectrometer を接続したもの) を用い、以下の条件で測定した。

- ・ カラム : Inert Cap 5MS/sil + GD キャピラリーカラム (30 m × 0.25 mm φ、0.25 μm film thickness) (ジーエルサイエンス株式会社、東京)
- ・ 注入口温度 : 280°C
- ・ カラム温度 : 初期温度 70°C で 5 分間保持し、その後 10°C/min. で 280°C まで昇温後、280°C で 4 分間保持 (計 30 分)
- ・ 検出温度 : 280°C

- ・ガス流量：1.3 mL He /min.
- ・注入量：1 μ L
- ・イオン化法：電子衝撃法 (Electron Impact)

得られた生成物は、市販品の GC/MS 保持時間との比較により同定した。なお、biphenyl と Aroclor1242 の GC/MS 保持時間は、それぞれ 13.01 分、16.26–21.29 分であった。

PCB 汚染土壌の調製

Aroclor1242 をジエチルエーテルに溶解することにより 1 mg / mL の PCB 溶液を調製し、その PCB 溶液を、購入した基礎土壌（石英砂、硅砂、珪藻土、ベントナイト、赤玉土および鹿沼土）にそれぞれ 250 μ g PCB /g 土壌になるようにまんべんなく混合した。その後 PCB 汚染土壌を 35°C のオイルバスに 0.5–1 時間放置することにより、ジエチルエーテルを完全に揮発させた。

実験操作

第 3 章第 2 節に関する実験

<Table 3-1 に関する実験>

Entry 1 : PCB 汚染石英砂 30 g (7.5 mg PCB 含有) を円筒ろ紙に入れ、改良型ソックスレー装置 (Fig. 2-1) にセットし、メタノール 150 mL で 2 時間還流することにより PCB 抽出を行った。その後、受器中のメタノール抽出物を 90°C で穏やかに加熱することにより抽出管にメタノールを約 35 mL 回収し、取り出しバルブから採取した。回収したメタノール 1.5 mL を減圧留去し、残渣をヘキサン 1.5 mL に溶解後、その 1 μ L を GC/MS に注入して PCB (Aroclor1242) 濃度を測定した。抽出管に残った PCB 量 (%) は、実験に用いた汚染石英砂中 PCB (7.5 mg) の総ピーク面積と、抽出後に抽出管か

ら取り出したメタノール中の PCB の総ピーク面積の比較に基づいて算出した。

また、受器中のメタノール抽出物（約 100 mL）のうち 1.5 mL を減圧留去し、残渣をヘキサン 1.5 mL に溶解した。そのヘキサン溶液 800 μ L をさらにヘキサン 400 μ L で希釈し、GC/MS に 1 μ L を注入した。受器中の PCB 回収率（%）は、PCB 汚染石英砂中の PCB (7.5 mg) の総ピーク面積と、抽出後の受器中メタノール抽出物中の PCB 総ピーク面積の比較に基づいて算出した（93%）。ソックスレー抽出後に抽出管から得られた溶媒中に PCB が検出されなかった場合は、受器中にほぼ定量的に PCB が抽出されていると判断した。

Entry 2 : PCB 汚染珪砂 30 g (7.5 mg PCB 含有) を円筒ろ紙に入れ、以下 Entry 1 の操作に従ってソックスレー抽出を行った。抽出管に残った PCB 量 (2%) は、実験に用いた汚染珪砂中 PCB (7.5 mg) の総ピーク面積と、抽出後に抽出管から取り出したメタノール中の PCB の総ピーク面積の比較に基づいて算出した。

Entry 3 : PCB 汚染珪砂 30 g (7.5 mg PCB 含有) を円筒ろ紙に入れ、以下 Entry 1 の操作に従ってソックスレーの還流時間を 4 時間に延長した。また、抽出後の円筒ろ紙中の珪砂を回収し、ヘキサン 150 mL を用いてさらに 2 時間ソックスレー抽出を行った。なお、GC/MS 測定により、ヘキサン抽出後の受器中の抽出物、および抽出管中のヘキサンからは、PCB は全く検出されなかった。

Entry 4 : PCB 汚染珪藻土 10 g (2.5 mg PCB 含有) を円筒ろ紙に入れ、以下 Entry 1 の操作に従ってソックスレー抽出を行った。（珪藻土は石英砂や珪砂と比べてかさ高いため、円筒ろ紙に入る限界量は 10 g であった。）抽出管に残った PCB 量 (7%) は、実験に用いた汚染珪藻土中 PCB (2.5 mg) の総ピーク面積と、抽出後に抽出管から取り出したメタノール中の PCB の総ピーク面積の比較に基づいて算出した。

Entry 5 : PCB 汚染珪藻土 10 g (2.5 mg PCB 含有) を円筒ろ紙に入れ、以下 Entry 1 の操作に従ってソックスレーの還流時間を 4 時間に延長した。また、抽出後の円筒ろ紙中の珪藻土を回収し、ヘキサン 150 mL を用いてさらに 2 時間ソックスレー抽出を行った。なお、GC/MS 測定により、ヘキサン抽出後の受器中の抽出物、および抽出管中のヘキサンからは、PCB は全く検出されなかった。

Entry 6 : PCB 汚染ベントナイト 20 g (5.0 mg PCB 含有) を円筒ろ紙に入れ、以下 Entry 1 の操作に従ってソックスレー抽出を行った。(ベントナイトは石英砂や硅砂と比べてかさ高いため、円筒ろ紙に入る限界量は 20 g であった。)抽出管に残った PCB 量(12%)は、実験に用いた汚染ベントナイト中 PCB (5.0 mg) の総ピーク面積と、抽出後に抽出管から取り出したメタノール中の PCB の総ピーク面積の比較に基づいて算出した。

なお、すべての Entry において、抽出後の受器中の抽出物は、10% Pd/C-Et₃N-H₂ 接触還元による PCB 分解に用いた(「第 2 章第 5 節に関する実験」参照)。

<Table 3-2 に関する実験>

Entry 1 : PCB 汚染石英砂 30 g (7.5 mg PCB 含有) を円筒ろ紙に入れ、以下、<Table 2-1 に関する実験> Entry 1 の操作に従って、抽出溶媒としてメタノールの代わりにヘキサン 150 mL を用いて、1 時間ソックスレー抽出を行った。その後、受器中の抽出物を穏やかに加熱(約 90°C) することで抽出管に蒸発したヘキサンを約 35 mL 回収し、抽出管の取り出しバルブから取り出した。そのヘキサン溶液 1 μL を希釈せずそのまま GC/MS で分析した。抽出管に残った PCB 量 (0.2%) は、実験に用いた汚染石英砂中 PCB (7.5 mg) の総ピーク面積と、抽出後に抽出管から取り出したヘキサン中の PCB の総ピーク面積の比較に基づいて算出した。

Entry 2 : PCB 汚染石英砂 30 g (7.5 mg PCB 含有) を円筒ろ紙に入れ、以下、<Table 2-1 に関する実験> Entry 1 の操作に従って、抽出溶媒としてメタノールの代わりにヘキサン 150 mL を用いてソックスレー抽出を行った。その後、受器中の抽出物を穏やかに加熱 (約 90°C) することで抽出管に蒸発したヘキサンを約 35 mL 回収し、抽出管の取り出しバルブから取り出した。そのヘキサン溶液 1 μ L を希釈せずそのまま GC/MS で分析したところ、PCB は検出されなかった。なお、抽出後の受器中の抽出物は、10% Pd/C-Et₃N-H₂ 接触還元による PCB 分解に用いた (「Table 2-4 に関する実験」参照)。これらの結果は、3 回繰り返し行い、再現性が得られている。

Entry 3 : PCB 汚染珪砂 30 g (7.5 mg PCB 含有) を円筒ろ紙に入れ、以下<Table 2-1 に関する実験> Entry 1 の操作に従って、抽出溶媒としてメタノールの代わりにヘキサン 150 mL を用いてソックスレー抽出を行った。その後、受器中の抽出物を穏やかに加熱 (約 90°C) することで抽出管に蒸発したヘキサンを約 35 mL 回収し、抽出管の取り出しバルブから取り出した。そのヘキサン溶液 1 μ L を希釈せずそのまま GC/MS で分析したところ、PCB は検出されなかった。なお、抽出後の受器中の抽出物は、10% Pd/C-Et₃N-H₂ 接触還元による PCB 分解に用いた (「Table 2-4 に関する実験」参照)。

Entry 4 : PCB 汚染珪藻土 10 g (2.5 mg PCB 含有) を円筒ろ紙に入れ、以下<Table 2-1 に関する実験> Entry 1 の操作に従って、抽出溶媒としてメタノールの代わりにヘキサン 150 mL を用いてソックスレー抽出を行った。その後、受器中の抽出物を穏やかに加熱 (約 90°C) することで抽出管に蒸発したヘキサンを約 35 mL 回収し、抽出管の取り出しバルブから取り出した。そのヘキサン溶液 1 μ L を希釈せずそのまま GC/MS で分析したところ、PCB は検出されなかった。なお、抽出後の受器中の抽出物は、10% Pd/C-Et₃N-H₂ 接触還元による PCB 分解に用いた (「Table 2-4 に関する実験」

参照)。

Entry 5 : PCB 汚染ベントナイト 20 g (5.0 mg PCB 含有) を円筒ろ紙に入れ、以下< Table 2-1 に関する実験> Entry 1 の操作に従って、抽出溶媒としてメタノールの代わりにヘキサン 150 mL を用いてソックスレー抽出を行った。その後、受器中の抽出物を穏やかに加熱 (約 90°C) することで抽出管に蒸発したヘキサンを約 35 mL 回収し、抽出管の取り出しバルブから取り出した。そのヘキサン溶液 1 μ L を希釈せずそのまま GC/MS で分析した。抽出管に残った PCB 量 (3%) は、実験に用いた汚染ベントナイト中 PCB (5.0 mg) の総ピーク面積と、抽出後に抽出管から取り出したヘキサン中の PCB の総ピーク面積の比較に基づいて算出した。

Entry 6 : PCB 汚染ベントナイト 20 g (5.0 mg PCB 含有) を円筒ろ紙に入れ、以下< Table 2-1 に関する実験> Entry 1 の操作に従って、抽出溶媒としてメタノールの代わりにヘキサン 150 mL を用いて抽出時間を 4 時間に延長した。その後、受器中の抽出物を穏やかに加熱 (約 90°C) することで抽出管に蒸発したヘキサンを約 35 mL 回収し、抽出管の取り出しバルブから取り出した。そのヘキサン溶液 1 μ L を希釈せずそのまま GC/MS で分析したところ、PCB は検出されなかった。なお、抽出後の受器中の抽出物は、10% Pd/C-Et₃N-H₂ 接触還元による PCB 分解に用いた (「Table 2-4 に関する実験」参照)。

Entries 7 and 8 : PCB 汚染赤玉土 20 g (5.0 mg PCB 含有) (Entry 7)、または PCB 汚染鹿沼土 20 g (5.0 mg PCB 含有) (Entry 8) を円筒ろ紙に入れ、以下< Table 2-1 に関する実験> Entry 1 の操作に従って、抽出溶媒としてメタノールの代わりにヘキサン 150 mL を用いてソックスレー抽出を行った。その後、受器中の抽出物を穏やかに加熱 (約 90°C) することで抽出管に蒸発したヘキサンを約 35 mL 回収し、抽出管の取り出しバ

ルブから取り出した。そのヘキサン溶液 1 μ L を希釈せずそのまま GC/MS で分析したところ、PCB は検出されなかった。なお、抽出後の受器中の抽出物は、10% Pd/C-Et₃N-H₂ 接触還元による PCB 分解に用いた（「Table 3-4 に関する実験」参照）。

第 3 章第 3 節に関する実験

< Table 3-3 および Figure 3-2 に関する実験 >

Entry 1 : 丸底フラスコに Aroclor1242 (7.5 mg)、10% Pd/C (5 mg) および Et₃N (30 μ L) をとり、ヘキサン (60 mL) を加えてスターラーバーにて水素雰囲気下（風船）、室温（約 25°C）で激しく攪拌した。1、2 および 3 時間後、反応溶液 1 mL を回収し、0.45 μ m メンブランフィルター（Millipore, USA）で濾過した後、水 1 mL で洗浄した。得られたヘキサン溶液を GC/MS 分析することにより、脱塩素化率（%）を算出した。

Entry 2 : Entry 1 に従って、ヘキサンの代わりにヘキサン-メタノール（1 : 1, 60 mL）を用いて反応を行い、1, 2 および 3 時間後の各反応混合液の回収量を 1.5 mL に、洗浄に用いた水を 1.5 mL に変更した。また、処理後のヘキサン層を 2 倍希釈して GC/MS 測定した。

Entry 3, Figure 3-2 : Entry 1 に従って、ヘキサンの代わりにヘキサン-メタノール（1 : 5, 60 mL）を用いた。1, 2 および 3 時間後、各反応混合物を 1.5 mL ずつ回収しフィルター濾過後、ヘキサン（1.5 mL）と水（1.5 mL）を加え激しく振とうし、ヘキサン層を GC/MS で測定した。

Entry 4 : Entry 1 に従って、ヘキサンの代わりにメタノール（60 mL）を用いて反応を行った。1, 2 および 3 時間後、各反応混合物を 1.5 mL ずつ回収しフィルター濾過後、

メタノールを減圧留去した。その残渣をヘキサン 1 mL に溶解し、水 1 mL で洗浄後、ヘキサン層を 2 倍に希釈し、GC/MS で測定した。

第 3 章第 4 節に関する実験

<Figure 3-3 に関する実験>

PCB 汚染石英砂 30 g (PCB 7.5 mg 含有) を円筒ろ紙に入れ、ヘキサン 150 mL を用いて 2 時間ソックスレー抽出を行った後、受器中の抽出物を約 90°C で加熱することにより穏やかに濃縮した。加熱により蒸発し、抽出管に集められたヘキサン (約 30 mL) を抽出管の取り出しバルブから回収し、これを First fraction としてその 1 μ L を GC/MS に注入し分析した (a)。続いて、受器に残っている抽出物を 90°C で穏やかに加熱し、抽出管に集められたヘキサン (約 30 mL) を Second fraction として、同様に GC/MS 測定を行った (b)。さらに、抽出管にヘキサンを蒸発・回収する同様の操作を 2 回繰り返し、回収したヘキサン (それぞれ約 30 mL) を Third fraction および Forth fraction として、GC/MS により分析した (c および d)。

第 3 章第 5 節に関する実験

<Table. 3-1 に関する実験>

「第 3 章第 2 節に関する実験 <Table 3-1 に関する実験> (Entry 1-6)」項において、ソックスレー抽出後の受器中のメタノール抽出物 (約 100 mL) に、10% Pd/C 20 mg および Et₃N 60 μ L を添加し、水素雰囲気下 (風船)、室温 (約 25°C) でスターラーバーを用いて 1 時間激しく攪拌した。反応後、反応混合物 (約 5 mL) を脱脂綿で濾過し、その濾液 (3 mL) を減圧留去した。残渣をヘキサン 3 mL に溶解し、水 3 mL で洗浄後、ヘキサン層 (800 μ L) にヘキサン 400 μ L を加えて希釈し、GC/MS で測定することにより PCB 分解率 (%) を求めた。

<Table. 3-4 に関する実験>

「第3章第2節に関する実験 <Table 3-2 に関する実験> (Entry 2-4, 6-8)」項において、ソックスレー抽出後の受器中のヘキサン抽出物を、ロータリーエバポレーター (40°C、約 20 mmHg) を用いて約 10 mL まで穏やかに濃縮した。(この際、ロータリーエバポレーター中に回収されたヘキサンからは PCB は検出されていないことは GC/MS 測定により確認済みである (Fig. 2-4)。) 濃縮によって得られた受器中のヘキサン抽出物 (約 10 mL) にメタノール 50 mL、10% Pd/C 20 mg および Et₃N 60 μL を添加し、水素雰囲気下 (風船)、室温 (約 25°C) でスターラーバーを用いて 1 時間激しく攪拌した。反応後、反応混合物 (約 6 mL) を 0.45 μm のメンブランフィルター (Millipore, USA) で濾過し、濾液を減圧留去した。残渣をヘキサン 5 mL に溶解し、水 5 mL で洗浄後、ヘキサン層 400 μL を 600 μL のヘキサンで希釈し、GC/MS 測定により PCB 脱塩素化率 (%) を算出した。

石英砂中の硫黄分析

第3章第2節および第5節において、10% Pd/C-Et₃N-H₂ 接触還元系を用いた PCB の脱塩素化反応が完結しなかった (Table 3-1, Entry 1 and 6)。これは、土壌中の硫黄化合物が抽出溶媒であるメタノールに溶出し、これが Pd の触媒毒となった可能性が考えられた。

そのため、Table 3-1, Entry 1 でメタノール抽出により得られた抽出物および、Table 3-2, Entry 2 でヘキサン抽出により得られた抽出物の一部を、株式会社住化分析センター (東京) へ送り、これら抽出物中の硫黄分析を依頼した (第2章第3節に関する実験トランスオイルの脱硫 参照)。

第4章に関する実験

試薬および実験材料

4-クロロ安息香酸および4-クロロビフェニルは東京化成工業株式会社（東京）より購入した。10% Pd/C (dry, K type) は「第2章に関する実験」と同様、エヌ・イー ケムキャット株式会社（東京）より、マグネシウム（粉末）は和光純薬工業株式会社（大阪）より購入した。また、メタノール（残留農薬・PCB 試験用）はナカライテスク株式会社（京都）より購入した。TCNQ は、東京化成工業株式会社（東京）から購入した。

PCB はモンサント社製の Aroclor1242、Aroclor1248、および Aroclor1254 を用いた。実際に使用されていたコンデンサ中の PCB 含有オイルは、株式会社 指月電機製作所（兵庫）製のコンデンサ（1965 年製造）から取り出して使用した（ACN=3.29）。

上記の他、今回の実験に用いた基質等の試薬類はすべて市販品を購入し、とくに精製することなく用いた。

機器分析

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルは JEOL JNM EX-400 NMR spectrometer (400 Hz) で測定した。化学シフト値は重クロロホルム (CDCl_3) 中でテトラメチルシラン (SiMe_4) を内部標準物質として ppm 単位で表示した。

GC/MS 分析は、「第2章に関する実験」と同じ装置を用い、以下の条件で測定した。

- ・ カラム : Inert Cap 5MS/sil + GD キャピラリーカラム (30 m × 0.25 mm ϕ 、0.25 μm film thickness) (ジーエルサイエンス株式会社、東京)
- ・ 注入口温度 : 280°C
- ・ カラム温度 : 初期温度 70°C で 5 分間保持し、その後 10°C/min. で 280°C まで昇温後、280°C で 4 分間保持 (計 30 分)
- ・ 検出温度 : 280°C

- ・ ガス流量 : 1.3 mL He /min.
- ・ 注入量 : 1 μ L
- ・ イオン化法 : 電子衝撃法 (Electron Impact)

得られた生成物は、市販品の GC/MS 保持時間、または $^1\text{H-NMR}$ データ、もしくはその文献値との比較により同定した。なお、各化合物の GC/MS 保持時間は、それぞれの実験項で示す。

実験操作

第 4 章第 2 節に関する実験

General procedure :

試験管に 4-クロロ安息香酸 (0.2 mmol)、不均一系触媒 (Metal/C) (基質の重量に対して 10 %量) および金属 (Metal) (基質に置換している塩素原子のモル数に対して 1 等量) をとり、溶媒 (Solvent) (2 mL) を加え、水素雰囲気下 (風船)、室温 (約 25°C) でスターラーバーを用いて 3 時間激しく攪拌した。その後、反応液をメンブレンフィルター (Millipore Millex[®]-LH 0.45 μm) でろ過した。ろ液を減圧留去して得た残渣をジエチルエーテル (10 mL) と 1 mol/L HCl (5 mL) で抽出した。エーテル層を飽和食塩水 (10 mL) で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。その残渣重量を測定後、 $^1\text{H-NMR}$ データから生成比を算出した。なお、得られた生成物の $^1\text{H-NMR}$ の化学シフトが文献値⁷²⁾と一致することにより同定した。

< Table 4-1 に関する実験 >

Entry 1 : 4-クロロ安息香酸 (31.2 mg, 0.2 mmol)、10% Pd/C (3.1 mg) および Mg (4.9 mg, 0.2 mmol) を試験管内でメタノール (2 mL) に懸濁し、水素雰囲気下 (風船)、室温で 3 時間攪拌した。その後、General procedure に従って処理し、23.6 mg を回収した。

Entry 2 : 4-クロロ安息香酸 (31.2 mg, 0.2 mmol)、10% Pt/C (3.1 mg) および Mg (4.9 mg, 0.2 mmol) を試験管内でメタノール (2 mL) に懸濁し、水素雰囲気下 (風船)、室温で3時間攪拌した。その後、General procedure に従って処理し、29.4 mg を回収した。

Entry 3 : 4-クロロ安息香酸 (31.2 mg, 0.2 mmol)、10% Ru/C (3.1 mg) および Mg (4.9 mg, 0.2 mmol) を試験管内でメタノール (2 mL) に懸濁し、水素雰囲気下 (風船)、室温で3時間攪拌した。その後、General procedure に従って処理し、26.1 mg を回収した。

Entry 4 : 4-クロロ安息香酸 (31.2 mg, 0.2 mmol) および Mg (4.9 mg, 0.2 mmol) を試験管内でメタノール (2 mL) に懸濁し、水素雰囲気下 (風船)、室温で3時間攪拌した。その後、General procedure に従って処理し、29.4 mg を回収した。

Entry 5 : 4-クロロ安息香酸 (31.2 mg, 0.2 mmol)、10% Pd/C (3.1 mg) および Zn (13.1 mg, 0.2 mmol) を試験管内でメタノール (2 mL) に懸濁し、水素雰囲気下 (風船)、室温で3時間攪拌した。その後、General procedure に従って処理し、21.2 mg を回収した。

Entry 6 : 4-クロロ安息香酸 (31.2 mg, 0.2 mmol)、10% Pd/C (3.1 mg) および Fe (11.2 mg, 0.2 mmol) を試験管内でメタノール (2 mL) に懸濁し、水素雰囲気下 (風船)、室温で3時間攪拌した。その後、General procedure に従って処理し、19.3 mg を回収した。

Entry 7 : 4-クロロ安息香酸 (31.2 mg, 0.2 mmol)、10% Pd/C (3.1 mg) および Al (5.4 mg, 0.2 mmol) を試験管内でメタノール (2 mL) に懸濁し、水素雰囲気下 (風船)、室温で3時間攪拌した。その後、General procedure に従って処理し、22.9 mg を回収した。

Entry 8 : 4-クロロ安息香酸 (31.2 mg, 0.2 mmol)、10% Pd/C (3.1 mg) を試験管内でメ

タノール (2 mL) に懸濁し、水素雰囲気下 (風船)、室温で 3 時間攪拌した。その後、General procedure に従って処理し、19.7 mg を回収した。

Entry 9 : 4-クロロ安息香酸 (31.2 mg, 0.2 mmol)、10% Pd/C (3.1 mg) および Mg (4.9 mg, 0.2 mmol) を試験管内でエタノール (2 mL) に懸濁し、水素雰囲気下 (風船)、室温で 3 時間攪拌した。その後、General procedure に従って処理し、24.5 mg を回収した。

Entry 10 : 4-クロロ安息香酸 (31.2 mg, 0.2 mmol)、10% Pd/C (3.1 mg) および Mg (4.9 mg, 0.2 mmol) を試験管内で 2-プロパノール (2 mL) に懸濁し、水素雰囲気下 (風船)、室温で 3 時間攪拌した。その後、General procedure に従って処理し、23.1 mg を回収した。

Entry 11 : 4-クロロ安息香酸 (31.2 mg, 0.2 mmol)、10% Pd/C (3.1 mg) および Mg (4.9 mg, 0.2 mmol) を試験管内で水 (2 mL) に懸濁し、水素雰囲気下 (風船)、室温で 3 時間攪拌した。その後、General procedure に従って処理し、19.3 mg を回収した。

Entry 12 : 4-クロロ安息香酸 (31.2 mg, 0.2 mmol)、10% Pd/C (3.1 mg) および Mg (4.9 mg, 0.2 mmol) を試験管内で THF (2 mL) に懸濁し、水素雰囲気下 (風船)、室温で 3 時間攪拌した。その後、General procedure に従って処理し、25.8 mg を回収した。

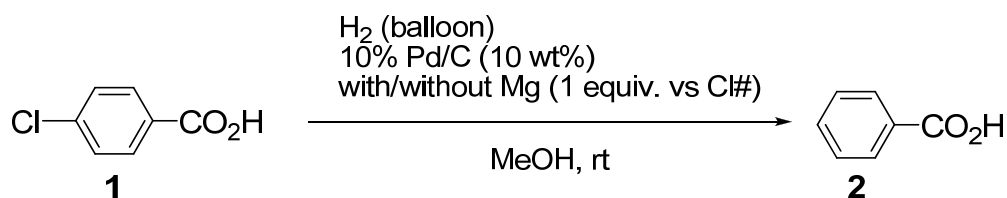
Entry 13 : 4-クロロ安息香酸 (31.2 mg, 0.2 mmol)、10% Pd/C (3.1 mg) および Mg (4.9 mg, 0.2 mmol) を試験管内でヘキサン (2 mL) に懸濁し、水素雰囲気下 (風船)、室温で 3 時間攪拌した。その後、General procedure に従って処理し、28.7 mg を回収した。

Entry 14 : 4-クロロ安息香酸 (31.2 mg, 0.2 mmol)、10% Pd/C (3.1 mg) および Mg (4.9

mg, 0.2 mmol) を試験管内でトルエン (2 mL) に懸濁し、水素雰囲気下 (風船)、室温で3時間攪拌した。その後、General procedure に従って処理し、29.0 mg を回収した。

Entry 15 : 4-クロロ安息香酸 (31.2 mg, 0.2 mmol)、10% Pd/C (3.1 mg)、Mg (4.9 mg, 0.2 mmol) および TCNQ (49.0 mg, 0.24 mmol) を試験管内でメタノール (2 mL) に懸濁し、水素雰囲気下 (風船)、室温で3時間攪拌した。その後、General procedure に従って処理し、38.9 mg を回収した (回収物中にはおそらく TCNQ を含む)。

<Figure 4-1 に関する実験>



| Reaction time | Ratio (1 : 2) ^a | |
|---------------|----------------------------|------------|
| | With Mg | Without Mg |
| 10 min. | 3 : 97 | 41 : 59 |
| 20 min. | 0 : 100 | 37 : 63 |
| 30 min. | 0 : 100 | 33 : 67 |
| 45 min. | 0 : 100 | 25 : 75 |
| 1 h | 0 : 100 | 20 : 80 |
| 2 h | 0 : 100 | 15 : 85 |
| 3 h | 0 : 100 | 9 : 91 |
| 6 h | 0 : 100 | 3 : 97 |
| 12 h | 0 : 100 | 0 : 100 |

^a Ratio was determined by ¹H NMR.

With Mg

4-クロロ安息香酸 (31.2 mg, 0.2 mmol)、10% Pd/C (3.1 mg) および Mg (4.9 mg, 0.2 mmol) を試験管内でメタノール (2 mL) に懸濁し、水素雰囲気下 (風船)、室温で攪

拌した。一定時間後、General procedure に従って処理し、¹H-NMR データから生成比を算出した（上記の Table 参照）。

Without Mg

4-クロロ安息香酸（31.2 mg, 0.2 mmol）、10% Pd/C（3.1 mg）を試験管内でメタノール（2 mL）に懸濁し、水素雰囲気下（風船）、室温で攪拌した。一定時間後、General procedure に従って処理し、¹H-NMR データから生成比を算出した（上記の Table 参照）。

第4章第3節に関する実験

General procedure :

基質（0.1–0.2 mmol）、10% Pd/C（基質重量に対して 10 wt%）および Mg（基質に置換する塩素数に対して 1 等量）を試験管内でメタノール（2 mL）に懸濁し、水素雰囲気下（風船）室温で 2–24 時間攪拌した後、反応液をメンブレンフィルター（Millipore Millex[®]-LH 0.45 μm）でろ過した。ろ液を減圧留去して得た残渣をジエチルエーテル（10 mL）と水（10 mL）で抽出した。エーテル層を飽和食塩水（10 mL）で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。得られた生成物をメタノール（2 mL）に溶解し、GC/MS 分析により反応後の変換率（Conversion）を算出した。なお、生成物は ¹H-NMR の化学シフトが市販品（東京化成工業株式会社、東京）の測定データと一致することにより同定した。

< Table 4-2 に関する実験 >

Entry 1 : 4-クロロビフェニル（18.9 mg, 0.1 mmol）、10% Pd/C（1.9 mg）および Mg（2.4 mg, 0.1 mmol）を試験管内でメタノール（2 mL）に懸濁し、水素雰囲気下（風船）室温で 2 時間攪拌した。その後、General procedure に従って処理し、ビフェニル（13.9 mg, 90%）を得た。なお、4-クロロビフェニルおよびビフェニルの GC/MS 保持時間はそれ

ぞれ、15.06分、13.02分であった。

Entry 2 : 6-クロロ-*m*-クレゾール (28.4 mg, 0.2 mmol)、10% Pd/C (2.8 mg) および Mg (4.9 mg, 0.2 mmol) を試験管内でメタノール (2 mL) に懸濁し、水素雰囲気下 (風船) 室温で24時間攪拌した。その後、General procedure に従って処理し、*m*-クレゾール (18.9 mg, 88%) を得た。なお、6-クロロ-*m*-クレゾールおよび *m*-クレゾールの GC/MS 保持時間はそれぞれ、16.17分、9.90分であった。

Entry 3 : 4-クロロアニソール (28.4 mg, 0.2 mmol)、10% Pd/C (2.8 mg) および Mg (4.9 mg, 0.2 mmol) を試験管内でメタノール (2 mL) に懸濁し、水素雰囲気下 (風船) 室温で24時間攪拌した。その後、反応液にジエチルエーテル (10 mL) および水 (10 mL) を加え、メンブレンフィルター (Millipore Millex[®]-LH 0.45 μm) で濾過した。濾液を二層に分離後、水層をジエチルエーテル (10 mL) で抽出した。これらの操作により得られた全エーテル層を GC/MS で測定した。なお、4-クロロアニソールおよび、アニソールの GC/MS 保持時間はそれぞれ、15.25分、5.55分であった。

Entry 4 : 3-クロロアニリン (25.5 mg, 0.2 mmol)、10% Pd/C (2.6 mg) および Mg (4.9 mg, 0.2 mmol) を試験管内でメタノール (2 mL) に懸濁し、水素雰囲気下 (風船) 室温で24時間攪拌した。その後、反応液にジエチルエーテル (10 mL) および水 (10 mL) を加え、メンブレンフィルター (Millipore Millex[®]-LH 0.45 μm) で濾過した。濾液を二層に分離後、水層をジエチルエーテル (10 mL) で抽出した。これらの操作により得られた全エーテル層を GC/MS で測定した。なお、3-クロロアニリンおよび、アニリンの GC/MS 保持時間はそれぞれ、16.17分、9.90分であった。

Entry 5 : 4-クロロベンズアミド (31.1 mg, 0.2 mmol)、10% Pd/C (3.1 mg) および Mg

(4.9 mg, 0.2 mmol) を試験管内でメタノール (2 mL) に懸濁し、水素雰囲気下 (風船) 室温で 24 時間攪拌した後、反応液をメンブレンフィルター (Millipore Millex[®]-LH 0.45 μ m) で濾過した。濾液を減圧留去して得た残渣をエーテル (10 mL) と飽和 NH₄Cl 水 (10 mL) で抽出した (水層の pH : 6~7)。その後、General procedure に従って処理し、benzamide (13.0 mg, 54%) を得た。なお、4-クロロベンズアミドおよび、ベンズアミドの GC/MS 保持時間はそれぞれ、19.75 分、14.55 分であった。

Entry 6 : 4-ブロモビフェニル (46.6 mg, 0.2 mmol)、10% Pd/C (4.7 mg) および Mg (4.9 mg, 0.2 mmol) を試験管内でメタノール (2 mL) に懸濁し、水素雰囲気下 (風船) 室温で 12 時間攪拌した。その後、General procedure に従って処理し、ビフェニル (27.0 mg, 88%) を得た。なお、4-ブロモビフェニルおよび、ビフェニルの GC/MS 保持時間はそれぞれ、15.90 分、13.02 分であった。

第 4 章第 4 節に関する実験

General procedure :

各種 PCB (0.2 mmol)、10% Pd/C (基質重量に対して 10 wt%) および Mg (基質に置換する塩素数に対して 1-2 等量) を試験管内でメタノール (2 mL) に懸濁し、水素雰囲気下 (風船) 室温で 1-24 時間攪拌した後、反応液をメンブレンフィルター (Millipore Millex[®]-LH 0.45 μ m) で濾過した。濾液を減圧留去して得た残渣をジエチルエーテル (10 mL) と水 (10 mL) で抽出した。エーテル層を飽和食塩水 (10 mL) で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。得られた生成物をメタノール (2 mL) に溶解し、GC/MS 分析により反応後の変換率 (Conversion) を算出した。なお、Aroclor1242、Aroclor1248、Aroclor1254、コンデンサ由来の PCB および、その反応生成物であるビフェニルの GC/MS 保持時間はそれぞれ、16.47-21.52 分、13.02 分であった。

< Table 4-3 に関する実験 >

Entry 1 : Aroclor 1242 (52.2 mg, 0.2 mmol)、10% Pd/C (5.2 mg) および Mg (15.1 mg, 0.62 mmol) を試験管内でメタノール (2 mL) に懸濁し、水素雰囲気下 (風船) 室温で 1 時間攪拌した。その後 General procedure に従って処理し、その抽出物 (28.3 mg) を得た。

Entry 2 : Aroclor 1242 (52.2 mg, 0.2 mmol)、10% Pd/C (5.2 mg) および Mg (18.8 mg, 0.78 mmol) を試験管内でメタノール (2 mL) に懸濁し、水素雰囲気下 (風船) 室温で 1 時間攪拌した。その後 General procedure に従って処理し、ビフェニル (27.1 mg, 87%) を得た。

Entry 3 : Aroclor 1242 (52.2 mg, 0.2 mmol)、10% Pd/C (5.2 mg) を試験管内でメタノール (2 mL) に懸濁し、水素雰囲気下 (風船) 室温で 24 時間攪拌した。その後 General procedure に従って処理し、その抽出物 (27.3 mg) を得た。

Entry 4 : Aroclor 1248 (57.9 mg, 0.2 mmol)、10% Pd/C (5.8 mg) および Mg (23.8 mg, 0.98 mmol) を試験管内でメタノール (2 mL) に懸濁し、水素雰囲気下 (風船) 室温で 3 時間攪拌した。その後 General procedure に従って処理し、ビフェニル (27.7 mg, 91%) を得た。

Entry 5 : Aroclor 1254 (65.0 mg, 0.2 mmol)、10% Pd/C (6.5 mg) および Mg (48.1 mg, 1.98 mmol) を試験管内でメタノール (2 mL) に懸濁し、水素雰囲気下 (風船) 25~30°C の水浴中で 12 時間攪拌した。その後 General procedure に従って処理し、ビフェニル (19.9 mg, 66%) を得た。

Entry 6 および **Figure 4-2**: コンデンサ由来の PCB (53.2 mg, 0.2 mmol)、10% Pd/C (5.3 mg) および Mg (19.7 mg, 0.82 mmol) を試験管内でメタノール (2 mL) に懸濁し、水素雰囲気下 (風船) 室温で 3 時間攪拌した。その後 **General procedure** に従って処理し、ビフェニル (27.5 mg, 90%) を得た。

第 4 章第 5 節に関する実験

General procedure :

4-クロロ安息香酸、10% Pd/C (基質重量に対して 10 wt%) および Mg (基質に置換している塩素原子数に対して 1 等量) をナスフラスコ内でメタノール (30 mL) に懸濁し、水素雰囲気下 (風船) 室温で 3 時間攪拌した。反応液を桐山濾紙 (No.5c, 1 ミクロン) でろ過し、ろ液を減圧留去して得た残渣をジエチルエーテル (50 mL) と 1 mol/L HCl (30 mL) で抽出した。エーテル層を飽和食塩水 (30 mL) で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。その抽出物をメタノール (1 mL) に溶解し、¹H-NMR 測定により生成比を算出した。また、ろ過により回収した Pd/C については、ろ紙上で、メタノール (5 mL×5 回)、水 (5 mL×2 回)、メタノール (5 mL×3 回) の順に洗浄後、室温で 48–62 時間乾燥し、重量を測定した。

< Table 4-4 に関する実験 >

1st run : 4-クロロ安息香酸 (500 mg, 3.25 mmol)、10% Pd/C (50.0 mg) および Mg (76.8 mg, 3.2 mmol) をフラスコ内でメタノール (30 mL) に懸濁した。以下 **General procedure** に従って操作し、安息香酸 (372.5 mg, 96.2%) を得た。また、回収した 10% Pd/C は室温で 48 時間乾燥した (49.7 mg, 99.4%)。

2nd run : 4-クロロ安息香酸 (497 mg, 3.19 mmol)、10% Pd/C (49.7 mg) および Mg (76.6

mg, 3.19 mmol) をフラスコ内でメタノール (30 mL) に懸濁した。以下 General procedure に従って操作し、安息香酸 (355.9 mg, 92.2%) を得た。また、回収した 10% Pd/C は室温で 62 時間乾燥した (41.2 mg, 82.9%)。

3rd run : 4-クロロ安息香酸 (412 mg, 2.68 mmol)、10% Pd/C (41.2 mg) および Mg (62.4 mg, 2.68 mmol) をフラスコ内でメタノール (30 mL) に懸濁した。以下 General procedure に従って操作し、安息香酸 (302.0 mg, 96.0%) を得た。また、回収した 10% Pd/C は室温で 48 時間乾燥した (38.5 mg, 93.4%)。

4th run : 4-クロロ安息香酸 (385 mg, 2.50 mmol)、10% Pd/C (38.5 mg) および Mg (60.0 mg, 2.50 mmol) をフラスコ内でメタノール (30 mL) に懸濁した。以下 General procedure に従って操作し、安息香酸 (284.5 mg, 94.0%) を得た。また、回収した 10% Pd/C は室温で 48 時間乾燥した (31.8 mg, 82.6%)。

5th run : 4-クロロ安息香酸 (318 mg, 2.06 mmol)、10% Pd/C (31.8 mg) および Mg (48.0 mg, 2.06 mmol) をフラスコ内でメタノール (30 mL) に懸濁した。以下 General procedure に従って操作し、安息香酸 (235.3 mg, 97.2%) を得た。また、回収した 10% Pd/C は室温で 48 時間乾燥した (27.5 mg, 86.5%)。

6th run : 4-クロロ安息香酸 (275 mg, 1.79 mmol)、10% Pd/C (27.5 mg) および Mg (22.2 mg, 1.79 mmol) をフラスコ内でメタノール (30 mL) に懸濁した。以下 General procedure に従って操作し、安息香酸 (201.6 mg, 94.7%) を得た。また、回収した 10% Pd/C は室温で 48 時間乾燥した (21.8 mg, 79.2%)。

引用文献

- 1) 環境省、「POPs パンフレット」 (2012).
- 2) 環境省、「ポリ塩化ビフェニル (PCB) 廃棄物の適正な処理に向けて」 (2012).
- 3) Altarawneh M., Dlugogorski B. Z., Kennedy E. M., Mackie J. C. Mechanisms for formation, chlorination, dechlorination and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs), *Prog. Energ. Combust.* **35**, 245–274 (2009).
- 4) 国連人間環境会議 (ストックホルム会議)、「人間環境宣言」 (1972).
- 5) Erikson, M. D., Cole, C. J., Flora, J. D., Jr., Gorman, P. G., Haile, C. L., Hinshaw, G. D., Hopkins, F. C., Swanson, S. E. PCDF formation from PCBs under fire conditions, *Chemosphere* **14**, 855–858 (1985).
- 6) Meharg A.A., Osborn D., Dioxins released from chemical accidents. *Nature* **375**, 353–354 (1995).
- 7) Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPs) in amended in 2009 (2009): http://www.env.go.jp/chemi/pops/treaty/treaty_en2009.pdf (accessed July, 2015).
- 8) 環境省、ストックホルム条約／POPs : <http://www.env.go.jp/chemi/pops/treaty.html>](accessed July, 2015).
- 9) 日本環境安全事業株式会社、「日本環境安全事業株式会社 (JESCO) について」 (2011) : <http://www.env.go.jp/recycle/poly/confs/tekisei/01/mat03.pdf> (accessed July, 2015).
- 10) 日本環境安全事業株式会社 北海道事業所、「北海道PCB廃棄物処理事業だより (No.21)」 (2013) : <http://www.jesconet.co.jp/facility/hokkaido/pdf/hokkaidodayori21.pdf> (accessed July, 2015).
- 11) JESCOホームページ : <http://www.jesconet.co.jp/index.html> (accessed July, 2015).
- 12) 日本環境安全事業株式会社 豊田事業所、「豊田PCB廃棄物処理事業だより (No.20)」 (2005) : <http://www.jesconet.co.jp/facility/toyota/pdf/toyotadayori20.pdf> (accessed July, 2015).
- 13) 日本環境安全事業株式会社 東京事業所、「東京PCB廃棄物処理事業だより (No.5)」 (2006) : <http://www.jesconet.co.jp/facility/tokyo/pdf/tokyodayori5.pdf> (accessed July, 2015).
- 14) 日本環境安全事業株式会社、「東京PCB廃棄物処理施設からの微量のPCBを含む排気の排出事故について」 (2006) : <http://www.city.muroran.lg.jp/main/org3300/documents/4entakusiryoy26.pdf> (accessed July, 2015).

- 15) 日本環境安全事業株式会社 東京事業所、「東京PCB廃棄物処理事業だより (No.6)」 (2006) : <http://www.jesconet.co.jp/facility/tokyo/pdf/tokyodayori6.pdf> (accessed July, 2015).
- 16) 日本環境安全事業株式会社、「北九州PCB廃棄物処理施設1期施設粗解体室内での洗浄液の漏洩の原因と再発防止策について」 (2010) : <http://www.jesconet.co.jp/facility/kitakyushu/pdf/k1rouei-prelease0304.pdf> (accessed July, 2015).
- 17) 日本環境安全事業株式会社、「北九州PCB廃棄物処理施設1期施設粗解体室内での洗浄液の漏洩について」 (2010) : <http://www.jesconet.co.jp/facility/kitakyushu/pdf/k1rouei-prelease0219.pdf> (accessed July, 2015).
- 18) 日本環境安全事業株式会社、「日本環境安全事業 (株) におけるPCB廃棄物処理事業の現況 (第29回 北海道PCB廃棄物処理事業監視円卓会議 資料)」 (2013) : <http://www.pref.hokkaido.lg.jp/ks/jss/pcb/entaku/22/29entakusiryoy31.pdf> (accessed July, 2015).
- 19) 日本環境安全事業株式会社、「平成26年度における各 PCB 処理事業の進捗状況について」 (2015) : <http://www.jesconet.co.jp/business/contents/pdf/270327-2shinchoku.pdf> (accessed July, 2015).
- 20) 環境省、「PCB特別措置法に基づくPCB廃棄物の保管等の届出の全国集計結果について」 (2015) : <http://www.env.go.jp/press/100221.html> (accessed July, 2015).
- 21) 環境省、「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法施行令の一部を改正する政令の閣議決定及び意見募集の結果について」 (2012) : <http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=16073> (accessed July, 2015).
- 22) 財団法人産業廃棄物処理事業振興財団、廃棄物処理法新基準に基づくPCB処理技術ガイドブック (改訂版)、ぎょうせい (2005) .
- 23) 公益財団法人産業廃棄物処理事業振興財団ホームページ「産廃情報ネット」 : <http://www.sanpainet.or.jp/> (accessed July, 2015).
- 24) 厚生省、「高濃度ダイオキシン類汚染物分解処理技術マニュアル」 (1999) .
- 25) 日本環境安全事業株式会社、「大阪PCB廃棄物処理事業の概要」 (2005) : http://www.jesconet.co.jp/facility/pdf/osakapamph_p.pdf (accessed July, 2015).
- 26) Sakai S., Behnisch P. A., Hosoe K., Shiozaki K., Ohno M., Brouwer A, PCB destruction by catalytic hydrodechlorination (CHD) and t-BuOK method: Combinatorial bio/chemical analysis, *Organohalogen Compd.* **54**, 293–296 (2001).

- 27) Brunelle D. J., Mendiratta A. K., Singleton D. A., Reaction removal of polychlorinated biphenyls from transformer oil: treatment of contaminated oil with poly(ethylene glycol) /potassium hydroxide, *Environ. Sci. Technol.* **19**, 740–746 (1985).
- 28) Brunelle, D. J., Singleton, D. A., Destruction/removal of polychlorinated biphenyls from nonpolar media. Reaction of PCB with poly (ethylene glycol) / potassium hydroxide, *Chemosphere* **12**, 183–96 (1983).
- 29) 日本環境安全事業株式会社、「東京 PCB 廃棄物処理事業の概要」 (2004) : http://www.jesconet.co.jp/facility/pdf/tokyopamph_n.pdf (accessed July, 2015).
- 30) 村田光也、長田守弘、高橋正光、田頭成能、PCB 汚染物等のプラズマ溶融分解処理技術、*新日鉄技法* **382**、28–31 (2005) .
- 31) Kolak N. P., Barton T. G., Lee C. C., Peduto Edward F., Trial burns - plasma arc technology, *Nuclear and Chemical Waste Management* **7**, 37–41 (1987).
- 32) 公益財団法人産業廃棄物処理事業振興財団、「評価済 PCB 処理技術一覧」 (2015) : <http://www.sanpainet.or.jp/service/doc/24-3.pdf> (accessed July, 2015).
- 33) Travis C.C., Hester S.T., Global chemical pollution., *Environ Sci Technol.* **25**, 814–819 (1991).
- 34) 環境省、「平成 25 年度土壤汚染対策法の施行状況及び 土壤汚染調査・対策事例等に関する調査結果」 (2015) : <http://www.env.go.jp/water/report/h27-01/full.pdf> (accessed July, 2015).
- 35) 環境省、環境庁告知第 46 号「土壤環境基準 付表」 (1991) : <http://www.env.go.jp/kijun/dojou.html> (accessed July, 2015).
- 36) Sajiki H., Kume A., Hattori K., Hirota K., Mild and general procedure for Pd/C-catalyzed hydrodechlorination of aromatic chlorides. *Tetrahedron Lett.* **43**, 7247–7250 (2002).
- 37) Monguchi Y., Kume A., Hattori K., Maegawa T., Sajiki H., Pd/C–Et₃N mediated catalytic hydrodechlorination of aromatic chlorides under mild conditions. *Tetrahedron* **62**, 7926–7933 (2006).
- 38) Kume A., Monguchi Y., Hattori K., Nagase H., Sajiki H., Pd/C-catalyzed practical degradation of PCBs at room temperature. *Appl. Catal. B*, **81**, 274–282 (2008).
- 39) Sajiki H., Kume A., Hattori K., Nagase H., Hirota K., Complete and truly catalytic degradation method of PCBs using Pd/C–Et₃N system under ambient pressure and temperature. *Tetrahedron Lett.* **43**, 7251–7254 (2002).
- 40) Monguchi Y., Kume A., Sajiki H., Facile and catalytic degradation method of DDT using Pd/C–Et₃N system under ambient pressure and temperature. *Tetrahedron* **62**,

- 8384–8392 (2006).
- 41) Monguchi Y., Ido A., Niikawa M., Nagatsu N., Mizukoshi R., Nagase H., Sajiki H., Pd/C-catalyzed hydrodechlorination of Dioxins from fly ash under ambient pressure and temperature, *Heterocycles* **90**, 186–197 (2014).
 - 42) Okitsu K., Yoshioka Y., Tanabe S., Effect of transition metal powder and lowenergy ultrasound frequency on degradation rate of chlorinated hydrocarbons in water. *Bunseki Kagaku*. **55**, 567–571 (2006).
 - 43) Okuno H., Yim B., Mizukoshi Y., Nagata Y., Maeda Y., Sonolytic degradation of hazardous organic compounds in aqueous solution. *Ultrason Sonochem.* **7**, 261–264 (2000).
 - 44) Achari G., Jakher A., Gupta C., Dhol A., Langford CH., Practical method to extract and dechlorinate PCBs in soils. *Pract Period Hazard, Toxic, Radioact Waste Manage.* **14**, 98–103 (2010).
 - 45) Koshioka M., Kanazawa J., Iizuka H. Murai T., Photodegradation of decachlorobiphenyl. *Bull Environ Contam Toxicol.* **38**, 409–415 (1987).
 - 46) Kouta S., Mizuki S., Wataru A., Yukio T., Photodecomposition of dioxin in ash and paddy field soil. *Organohalogen Compounds.* **69**, 435/431–434 (2007).
 - 47) He N., Li P., Zhou Y., Ren W., Fan S., Verkhozina VA., Catalytic dechlorination of polychlorinated biphenyls in soil by palladium-iron bimetallic catalyst. *J Hazard Mater.* **164**, 126–132 (2009).
 - 48) Huang Q., Hong C-S., TiO₂ photocatalytic degradation of PCBs in soil-water systems containing fluoro surfactant. *Chemosphere.* **41**, 871–879 (2000).
 - 49) Mitoma Y., Egashira N., Simion C., Highly effective degradation of polychlorinated biphenyls in soil mediated by a Ca/Rh bicatalytic system. *Chemosphere.* **74**, 968–973 (2009).
 - 50) Noma Y., Mitsuhara Y., Matsuyama K., Sakai S-I., Pathways and products of the degradation of PCBs by the sodium dispersion method. *Chemosphere.* **68**, 871–879 (2007).
 - 51) Pittman CU., He J., Dechlorination of PCBs, CAHs, herbicides and pesticides neat and in soils at 25°C using Na/NH₃. *J Hazard Mater.* **92**, 51–62 (2002).
 - 52) Taniguchi S., Murakami A., Hosomi M., Miyamura A., Uchida R., Chemical decontamination of PCB-contaminated soil. *Chemosphere.* **34**, 1631–1637 (1997).
 - 53) Ukisu Y., Iimura S., Uchida R., Catalytic dechlorination of polychlorinated biphenyls with carbon-supported noble metal catalysts under mild conditions. *Chemosphere.* **33**, 1523–1530 (1996).

- 54) Ukisu Y., Miyadera T., Hydrogen-transfer hydrodehalogenation of aromatic halides with alcohols in the presence of noble metal catalysts. *J Mol Catal A Chem.* **125**, 135–142 (1997).
- 55) Wu Q., Sowers K. R., May H. D., Microbial reductive dechlorination of Aroclor1260 in anaerobic slurries of estuarine sediments. *Appl Environ Microbiol.* **64**, 1052–1058 (1998).
- 56) Murinova S., Dercova K., Dudasova H., Degradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) by four bacterial isolates obtained from the PCB-contaminated soil and PCB-contaminated sediment. *International Biodeterioration & Biodegradation.* **91**, 52–59 (2014).
- 57) Petric I., Hrsak D., Fingler S., Udikovic-Kolic N., Bru D., Martin-Laurent F., Insight in the PCB-degrading functional community in long-term contaminated soil under bioremediation. *Journal of Soils and Sediments.* **11**, 290–300 (2011).
- 58) Song M., Luo C., Li F., Jiang L., Wang Y., Zhang D., Anaerobic degradation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Polychlorinated Biphenyls Ethers (PBDEs), and microbial community dynamics of electronic waste-contaminated soil. *Sci Total Environ.* **502**, 426–433 (2015).
- 59) U.S. Environmental Protection Agency, USEPA Method 3540C: Soxhlet extraction (1996): <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3540c.pdf> (accessed July, 2015).
- 60) U.S. Environmental Protection Agency, USEPA Method 8028A: Polychlorinated biphenyls by gas chromatography (2007): <http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8082a.pdf> (accessed July, 2015).
- 61) 環境省、「ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル」(2009) : <http://www.env.go.jp/chemi/dioxin/manual/dojo-manual/main.pdf> (accessed July, 2015).
- 62) Adenugba A. A., McMartin D. W., Beck A., Environmental contamination of ready meals by polychlorinated biphenyls (PCBs). *J Environ Sci and Health, A Tox Hazard Subst & Environ Eng.* **47**, 2230–40 (2012).
- 63) Marku E., Nuro A., Murtaj B., Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticide residues in drinking water of Tirana city (Albania). *J Environ Prot Ecol.* **12**, 7–15 (2011).
- 64) Grittini C., Malcomson M., Fernando Q., Korte N., Rapid dechlorination of polychlorinated biphenyls on the surface of a Pd/Fe bimetallic system. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2898–2900 (1995).

- 65) Wang C.-B., Zhang W.-x., Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2154–2156 (1997).
- 66) Lowry G.V., Johnson K.M., Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zerovalent iron in a water/methanol solution. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 5208–5216 (2004).
- 67) He N., Li P., Zhou Y., Ren W., Fan S., Verkhozina V.A., Catalytic dechlorination of polychlorinated biphenyls in soil by palladium-iron bimetallic catalyst. *J. Hazard. Mater.* **164**, 126–132 (2009).
- 68) Mitoma Y., Egashira N., Simion C., Highly effective degradation of polychlorinated biphenyls in soil mediated by a Ca/Rh bicatalytic system. *Chemosphere* **74**, 968–973 (2009).
- 69) Mitoma Y., Takase M., Yoshino Y., Masuda T., Tashiro H., Egashira N., Oki T., Novel mild hydrodechlorination of PCDDs, PCDFs, and co-PCBs inside fly ash using a calcium-promoted rhodium carbon catalyst in methanol. *Environ. Chem.* **3**, 215–218 (2006).
- 70) Ishihara S., Ido A., Monguchi Y., Nagase H., Sajiki H., Pd/C-catalyzed dechlorination of polychlorinated biphenyls under hydrogen gas-free conditions. *J. Hazard. Mater.* **229–230**, 15–19 (2012).
- 71) Lasso L., Lee H.K., Hor T.S.A., Catalytic dehalogenation of highly chlorinated benzenes and aroclors using PdCl₂(dppf) and NaBH₄: efficiency, selectivity, and base support. *J. Org. Chem.* **63**, 3538–3543 (1998).
- 72) Kobayashi K., Kondo Y., Transition-metal-free carboxylation of organozinc reagents using CO₂ in DMF solvent. *Org. Lett.* **11**, 2035–2037 (2009).