

# 超臨界水分解による塩素抽出法の開発研究 (塩素系環境汚染物質中の塩素安定同位体比測定)

Experiment on chlorine extraction from chlorinated pollutants by supercritical water  
and their Cl isotope analysis

武蔵 正明<sup>1,2\*</sup>, Hans G.M. Eggenkamp<sup>3</sup>, Philippe van Cappellen<sup>3</sup>

Masaaki MUSASHI<sup>1,2\*</sup>, Hans G. M. EGGENKAMP<sup>3</sup> and Philippe van CAPPELLEN<sup>3</sup>

## 要旨

With a goal to understand the fate and behavior of chlorinated organic pollutants such as dioxins, chlorine stable isotopes have been paid a great attention. In order to quantify the isotopic compositions of thus organic materials, we preliminarily investigated a supercritical extraction method to obtain chloride from a sample powdered poly-vinyl chloride (PVC), without adding any organic solvent. The experiment was performed at the supercritical condition of water, over 600°C and 30MPa, resulted that 80% of the PVC was readily decomposed without occurring a significant isotopic fractionation. This method for the purpose of the Cl isotope analysis of any Cl-bearing organic materials seemed well promising.

**Key words :** chlorinated organic pollutants, supercritical fluid, high pressure apparatus, Cl extraction, green chemistry

## 1. 緒言

### 1.1. 本研究の目的と背景

塩素系有機化合物 (Chlorinated organic compound, COC) は、塩化ビニルをはじめとして人々の近代生活の中で大変重要な役割を担ってきた。しかしその焼却処理過程で生じたダイオキシン類がガンや奇形の誘発物質である事が明らかとなって以来、現在までに放置あるいは埋設されてきた焼却煤や煤煙などが、環境に与えてきた影響程度を調べる事は急務となっている。

環境試料中の COC を定量することにより、今日に至るまで環境中に埋設放置されてきた COC がどの程度の量であるかを知ることができる。しかし環境汚染判断基準指標となる COC がバクテリアなどによる生化学的反応により分解されており、過去の時代に長年に渡って埋設放置されてきた COC による汚染経路や範囲の評価は困難であった。そこで COC 構成元素である炭素や酸素の安定同位体をトレーサーとした研究が進んでいる。本研究では新たに、COC の主要構成元素である塩素に着目し、その安定同位体比を測定するために、COC からの抽出法として、有機溶媒を使わない超臨界水分解法を検討した。超臨界水とは 374°C、22.1MPa 以上における状態の水であり、有機溶媒に似た、高い溶解力と高拡散性の特性をもつ物質である。

このような物質を用いた環境に低負荷な手法は、グリーンケミストリーと呼ばれている。

塩素は二つの自然界に安定に存在する同位体 (<sup>35</sup>Cl, <sup>37</sup>Cl) を持つ。それらの同位体比を、海水中の塩素同位体比 (<sup>37</sup>Cl/<sup>35</sup>Cl) をゼロとしてその値からの偏差 ( $\delta^{37}\text{Cl}$  vs. Standard mean ocean chloride: SMOC) として、様々な環境試料中塩素の同位体組成を計測したところ、化学合成薬品中の  $\delta^{37}\text{Cl}$  が<sup>8</sup>、天然試料における  $\delta^{37}\text{Cl}$  変動幅に比べて約 5 倍程度、大きく変動していることが分かってきた (i.e., Jendrzewski *et al.*, 2001)。そこで、ある COC の  $\delta^{37}\text{Cl}$  が<sup>8</sup> 人工合成過程を経た物質に特徴的な、同位体的に高濃縮された物質であるならば、塩素同位体をトレーサーとして、生物化学的に分解された後の塩素でさえも追跡可能と考え、環境水中の塩素の起源が環境汚染物質であるかどうかを特定することを最終的な目的とした。

### 1.2. 塩素抽出法

物質中の塩素安定同位体比を測定するための塩素抽出技術としては、水溶液中の塩素については AgCl 沈殿による分離回収法 (i.e., Eggenkamp, 1994)、ケイ酸塩中の塩素については HF 分解後のイオンクロマトグラム分離法 (Musashi *et al.*, 1998)、塩素系有機化合物に関しては酸化銅触媒による分解法 (Van Warmerdam *et al.*, 1995) などが報告されている。酸化銅触媒による塩素抽出法は、塩素回

<sup>1</sup> 芝浦工業大学工学部応用化学科 Department of Applied Chemistry, Sibaura Institute of Technology

<sup>2</sup> 首都大学東京都市教養学部理工学化学コース Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University

<sup>3</sup> オランダ・ユトレヒト大学地球化学部 Department of Geochemistry, Utrecht University

\* Corresponding Author

収率の低下に伴う同位体分別効果が大きい。これに比べて超臨界水を用いた分解法においては、超臨界水が有機物を分解する溶媒の役割を果たし、反応系への不純物混入を最小限にとどめることが可能である。

## 2. 超臨界水による塩素系有機溶媒分解実験

### 2.1. 分解装置概要

本研究で使用した超臨界水実験装置は、圧力センサー・ラプチャーディスクを装備した Hastelloy 製高圧反応容器（日本耐圧硝子社製の TSC-002 型、以下高圧セルと呼ぶ）と温度制御機能付き箱型電気炉（酒田理化学社製）から構成されている。通常温度制御にはナトリウム溶融槽を用いるのが一般的ではあるが、溶融中に発生するナトリウム蒸気の排気処理、ナトリウムバスの保管管理、僅かな量の水との接触によるナトリウムの発火の危険性を考慮し、電気炉による温度制御法を本実験では採用した。

高圧セル用温度制御装置は高圧反応容器内の温度を校正した。本実験装置では約 40 分で 22.1MPa 以上となる超臨界状態が実現できた。

### 2.2. 超臨界水による有機化合物分解：

高圧セルを用いて有機化合物を分解することを目的として、市販のポリ塩化ビニル (PVC) について分解実験を実施した。

PVC を粉末としたものの一定量を高圧セルに投入し、一定量（約 13.89g）の蒸留水を加えた。電気炉内温度は、室温から徐々に 900℃ まで昇温させた。実験開始から一定時間経過後、水の超臨界温度および超臨界圧力に到達したことを確認した。超臨界状態のまま 10 分経過後、電気炉の電源を切り、高圧セルを電気炉体から取り外し、高圧セルの温度が室温に下がるまで放置した。高圧セルの温度が室温と平衡に至った時点で、高圧セルの上ブタを静かに取り外し、内容物をビーカーに移した。内容物の一定量を採取し、pH=2.2 のリン酸緩衝液を加え、硝酸銀溶液を加えて、ポリ塩化ビニルから溶解した塩素を塩化銀として沈殿させ、沈殿物を吸引る過後、乾燥重量を計測して、試料の分解率を求めた。

試料の分解実験は 2 度繰り返して行った。各試料について 3 回の塩化銀沈殿を行い、各沈殿物を Cl 濃度および Cl 同位体比測定用試料とした。

### 2.3. 塩素同位体比測定

塩素安定同位体比は、AgCl 沈殿物とした試料を CH<sub>3</sub>I でメチル化し CH<sub>3</sub>Cl として、その CH<sub>3</sub><sup>35</sup>Cl<sup>+</sup> (m/e=50) と CH<sub>3</sub><sup>37</sup>Cl<sup>+</sup> (m/e=52) の比を同位体比質量分析計で求めた。分析に用いた質量分析計はオランダ・ユトレヒト大学所有の VG 社製 Sira 24 EM であった。分析の再現性は、通常 ±0.2% (2σ) より良好であった (Musashi *et al.*, 1998)。

## 3. 結果と考察

### 3.1. 超臨界分解実験

一度目の試料分解実験結果を Table 1, Fig. 1 に示した。実験開始から 25 分間で電気炉設定温度 ( $T_{heater} = 900^{\circ}\text{C}$ ) に到達した。高圧セル外壁表面温度 ( $T_{exterior}$ ) は室温から徐々に上昇し、45 分後には 200℃ に到達した。高圧セル内圧力 ( $P_{cell}$  値) は、実験開始直後から単調増加し、40 分経過後には水の臨界圧力点に至り、55 分後には 44.4MPa に到達した。 $T_{exterior}$  値から高圧セル内温度 ( $T_{cell}$  値) を求め、本実験における温度と圧力との経時変化を求めた図を Fig. 2 に示す。 $T_{cell}$  値と  $P_{cell}$  値とは実験開始後、室温から単調増加し、約 25 分で水の臨界温度に到達した。このとき圧力

Table 1 Experimental result of the supercritical decomposition by using the high temperature and high pressure cell (Run #1)

Time, min.	Temperature, °C			Pressure, MPa
	Heater	Cell exterior	Corrected	
	$T_{heater}$	$T_{exterior}$	$T_{cell}$	
0	25	24.7	25	0
5	331	25	26	0
10	554	28	37	0
15	730	45	100	0.6
20	858	73	205	3.5
25	900	103	317	8.4
30	900	134	432	13.3
35	900	162	537	18.5
40	900	186	626	19.7
45	900	200	679	31.6
50	900	214	731	38.7
55	900	225	772	44.4

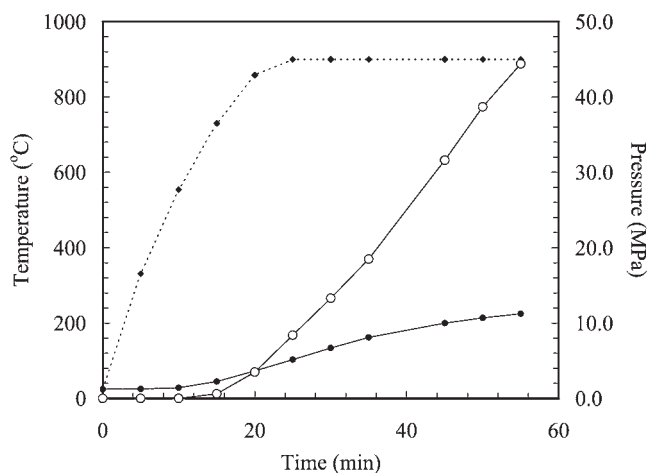


Fig. 1 Secular changes on the heater temperature, the exterior temperature, and the cell pressure by the operation (Run #1). The solid diamonds show T-heater change, the solid circles indicate T-cell evolution; the open circles represent P-cell growth.

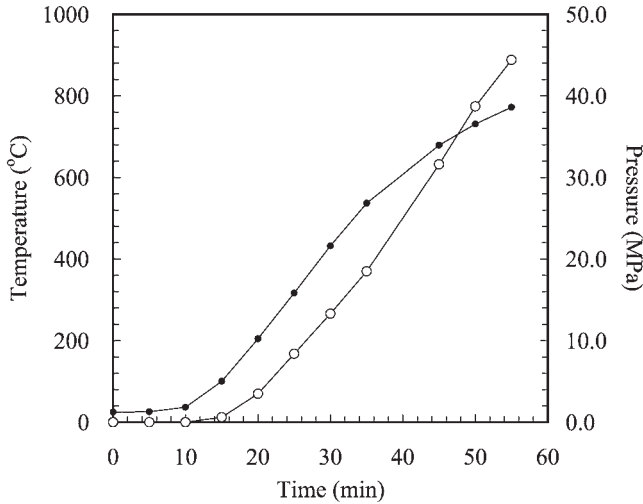


Fig. 2 Secular changes on the T-cell and P-cell values by the operation (Run #1). The solid circles indicate T-cell evolution ; the open circles represent P-cell growth.

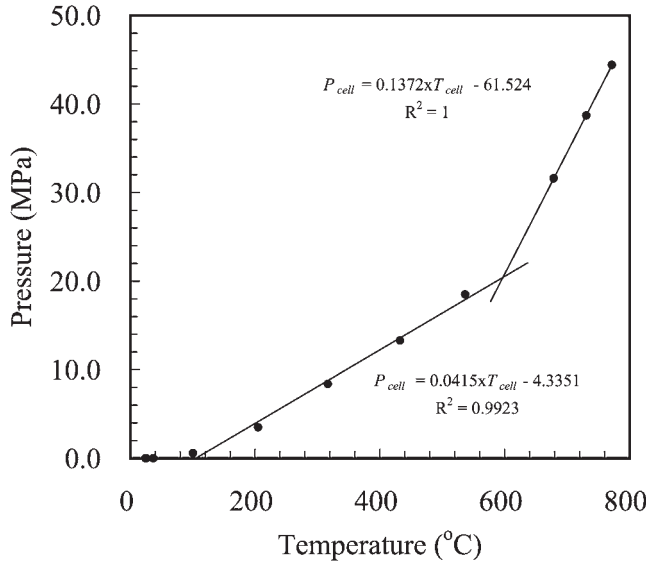


Fig. 3 Correlation between P-cell and T-cell values by the operation (Run #1). The diagonal solid lines represent the least square-fitted lines.

は約 10MPa 程度であった。約 40 分経過後、温度が 650°C 付近に到達し、圧力は水の臨界圧に到達した。この時点において内容物は超臨界状態に到達したと考えられる。その後温度も圧力も上昇し、実験開始後約 55 分において、温度 772°C、圧力 44.4MPa に到達した。Fig. 3 には本実験における  $T_{cell}$  値とその  $P_{cell}$  値との関係を示した。

この Fig. 3 から、本実験における温度と圧力との関係において、室温から 600°C 付近までの温度範囲と 600°C 以上の温度範囲とでは、関係式の勾配が異なることが分る。Fig. 3 から得られた線形回帰式 (Eqs. 1, 2) は次のとおりである。

$$P_{cell} = 0.0415 \times T_{cell} - 4.3351, \quad (23 < T_{cell} < 600) \quad (\text{Eq. 1})$$

$$P_{cell} = 0.1372 \times T_{cell} - 61.524, \quad (600 < T_{cell}) \quad (\text{Eq. 2})$$

各式の相関係数はそれぞれ、0.992、1.00 であった。高圧セル内 P/T 比が室温から 600°C 付近までほぼ一定となることがわかった。高圧セル内 P/T 比が高圧セル内温度の 600°C 以上において増加していた。この P/T 比の変化は、水の超臨界状態に突入した時点で生じたと考えられる。

次に、上記と同様の実験を繰り返した実験結果を Table 4, Fig. 4 に示す。先の実験と同様に、実験開始から約 25 分間で電気炉内温度は設定温度 (900°C) に到達した。 $T_{exterior}$  値は室温から徐々に上昇し、60 分後には約 220°C に到達した。高圧セル内圧力は、実験開始直後から単調増加

Table 2 Experimental result of the supercritical decomposition by using the high temperature and high pressure cell (Run #2)

Time, min.	Temperature, °C			Pressure, MPa
	Heater	Cell exterior	Corrected	
	$T_{heater}$	$T_{exterior}$	$T_{cell}$	
				$P_{cell}$
0	27	27	27	0
5	388	28	31	0
10	673	35	58	0.2
15	730	48	108	0.8
20	844	71	197	3.5
25	900	102	316	9.3
30	900	133	436	13.4
35	900	159	537	18.2
40	900	180	618	19.1
45	900	192	664	29.8
50	900	203	706	34.5
55	900	211	737	39.1
60	900	220	772	42.9

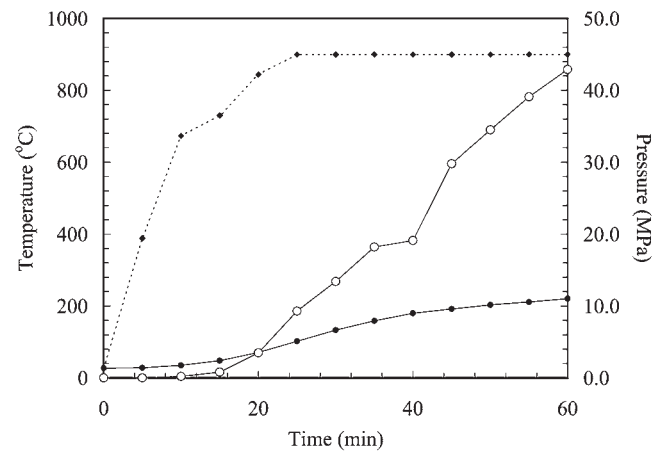


Fig. 4 Secular changes on the heater temperature, the exterior temperature, and the cell pressure by the operation (Run #2). The solid diamonds show T-heater change, the solid circles indicate T-cell evolution ; the open circles represent P-cell growth.

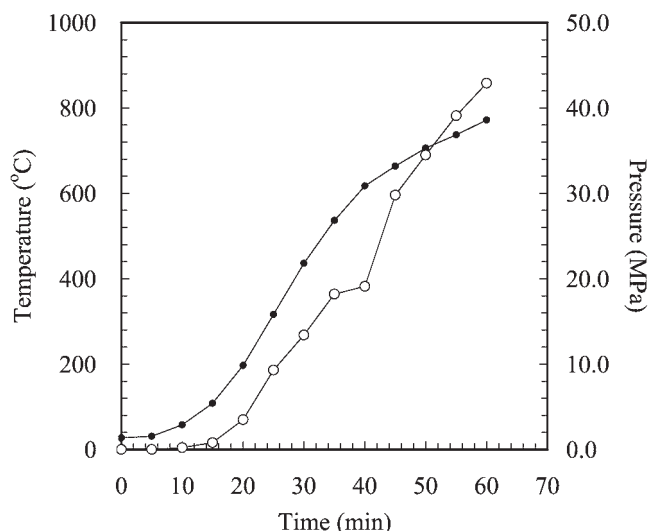


Fig. 5 Secular changes on the T-cell and P-cell values by the operation (Run #2). The solid circles indicate T-cell evolution ; the open circles represent P-cell growth.

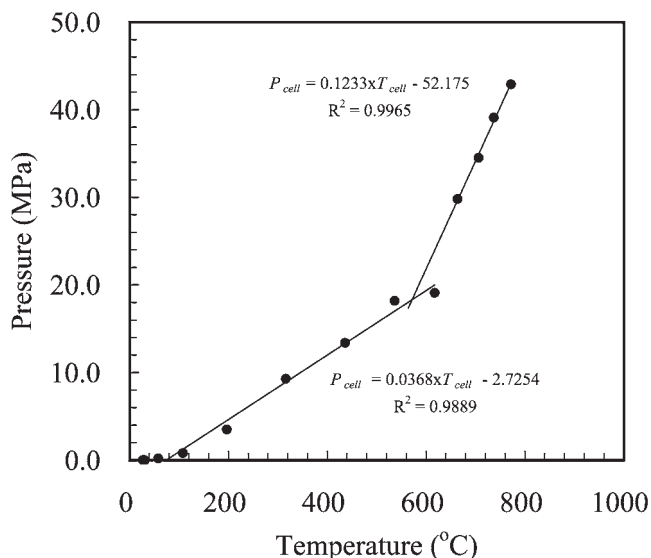


Fig. 6 Correlation between P-cell and T-cell values by the operation (Run #2). The diagonal solid lines represent the least square-fitted lines.

し、約 35 分後には水の臨界圧力点前の 19.1MPa でいったんほぼ一定になり、45 分経過後には再び圧力が上昇し、60 分後には 42.9MPa に到達した。 $T_{\text{exterior}}$  値から  $T_{\text{cell}}$  値を求め、本実験における温度と圧力との経時変化を求めた図を Fig. 5 に示す。

$T_{\text{cell}}$  値と  $P_{\text{cell}}$  値とは実験開始後、室温から単調増加し、約 45 分経過後、温度が 650°C 付近に到達し、圧力は水の臨界圧に到達した。この時点において内容物は超臨界状態に到達したと考えられる。その後温度も圧力も上昇し、実験開始後約 60 分において、温度 800°C、圧力 43MPa に到達した。Fig. 6 には本実験における  $T_{\text{cell}}$  値とその  $P_{\text{cell}}$  値との関係を示した。この図から、先ほどと同様に、本実験に

おける温度と圧力との関係において、室温から 600°C 付近までの温度範囲と 600°C 以上の温度範囲とでは、関係式の勾配が異なることが分った。図から得られた線形回帰式 (Eqs. 3, 4) は次のとおりである。

$$P_{\text{cell}} = 0.0368 \times T_{\text{cell}} - 2.7254, \quad (23 < T_{\text{cell}} < 600) \quad (\text{Eq. 3})$$

$$P_{\text{cell}} = 0.1233 \times T_{\text{cell}} - 52.175, \quad (600 < T_{\text{cell}}) \quad (\text{Eq. 4})$$

各式の相関係数はそれぞれ、0.989, 0.997 であった。高圧セル内 P/T 比が室温から 600°C 付近までほぼ一定となることがわかった。高圧セル内 P/T 比が高圧セル内温度の 600°C 以上において増加していた。この P/T 比の変化は、反応溶液が水の超臨界状態に移行したことを示していると考えられる。

### 3.2. 分解効率と塩素同位体組成

高圧セルの冷却後、内容物について得られた分析結果は Table 3 のとおりである。内容物について塩化銀の沈殿が見られたことから、本実験においてポリ塩化ビニル粉末が分解され、遊離した塩化物イオンが検出できたことを示した。得られた塩化銀の量から試料の分解効率を計算した結果、80% および 64% であることがわかった。佐古と菅田 (1997) は、PCB の分解 (450°C, 30MPa) を行い、超臨界水のみで 97.46% の分解効率を得ている。本実験では分解効率が 7 割程度であったことは、超臨界状態での反応時間が 10 分程度と、佐古と菅田 (1997) が PCB などの分解に要した時間 (30 から 40 分) に比べ短かったことや、試料のメッシュサイズが大きくかつ不均一で試料の表面積が小さかったため、十分に分解しきれなかった可能性がある。佐古と菅田 (1997) は酸化剤として過酸化水素水や酸素ガスを用い、あるいはアルカリを添加し、有機化合物の分解効率 100% 程度を得ている。本実験においても、酸化剤やアルカリの添加量と分解効率との関係について現在検討中である。また、試料の一部が反応中に圧力計のパイプ (長さ 20cm) へ飛散し、高圧セル内では試料がすべて反応していなかった可能性がある。パイプ部分での水の凝縮も起きていた可能性があり、つまりパイプ部分で温度勾配が生じ、高圧セルに投入した蒸留水のすべてが超臨界状態にはなかったと考えられる。この根拠として、水の仕込み量は 350°C, 30MPa で超臨界状態に至ることを想定して計算した量を用いたが、実際の超臨界温度と圧力は、600°C で 21MPa であり、この結果から逆算すると仕込み量はほぼ 1g となる。これは投入した水の量の 1 割程度しか超臨界状態に至っていないことを意味する。

しかしながら、現時点では定量的ではないが、本実験システムでも市販の有機塩素化合物を分解、脱塩素化できる可能性があることが示唆された。

Table 3 Analytical result on decomposition experiment of chlorinated organic compound.

Run #	Name	Weight of sample, g	Cl content expected, g	Weight of AgCl precipitant, mg	Recovery yield, %		$\delta^{37}\text{Cl}$ vs. SMOC, ‰	
					Yield	Mean	Value	Mean
1	PVC	0.1012	0.0574816	7.1	76.4		3.58	
				7.3	78.5		n.d.	
				7.9	85.0	80.0	3.14	3.36
2	PVC	0.1221	0.0693528	7.2	64.2		3.61	
				7.0	62.4		n.d.	
				7.2	64.2	63.6	3.27	3.44

The n.d. stands for no data due to the analytical failure.

#### 4. まとめ

反応炉内温度 600~800℃, 圧力 21~45MPa の実験条件で市販のポリ塩化ビニル (PVC) 超臨界水分解を行った結果, 実験開始後約 60 分の反応時間で PVC の分解を 7 割の分解効率で行えることができることがわかった。ただし, より効率的な分解条件を得るために発展的な検討が必要である。

#### 謝辞

本研究は主に秋田県立大学システム科学技術学部において実施し, 塩素同位体分析に関しては Utrecht 大学で実施した。本研究は平成 12 年度~平成 13 年度科学研究費補助金 (基盤 C, 12680526) による研究の一部であり, 同位体

科学会 (平成 20 年 3 月, 名古屋) において発表済みである。

#### 参考文献

- Eggenkamp, H.G.M. : "The geochemistry of chlorine isotopes", PhD thesis, Utrecht Univ., NL, pp.150, (1994)
- Jendrzejewski, N., Eggenkamp, H.G.M., and Coleman, M.L. : Appl. Geochem., 16, 1021-1031 (2001)
- Musashi, M., Markl, G., & Kreulen, R. : Anal. Chim. Acta, 362, 261-269 (1998)
- 佐古猛 & 菅田孟 : 物質工学工業技術研究所報, 5 (4), 175-183 (1997)
- Van Warmerdam, E.M., Frape, S.K., Aravena, R., Drimmie, R.J., Flatt, H. & Cherry, J.A. : Appl. Geochim., 10, 547-552 (1995)
- (2010 年 5 月 29 日受付)