

汚染油中のPCBを除去・回収する技術



木田 敏之*

A Technique for Removal and Recovery of PCBs from Oils

Key Words : Cyclodextrin, Adsorbent, PCBs, Oil, Inclusion Complex

1. はじめに

ポリ塩化ビフェニル (PCB) は電気絶縁性、化学的安定性に優れ、不燃性であることから、電気機器の絶縁油、加熱・冷却用熱媒体、感圧紙などに広く利用されていた。しかし、1968年の「カネミ油症事件」によりその強い毒性が顕在化し、1972年に製造中止、1974年に製造・輸入・新たな使用が禁止された。以後ほぼ30年にわたり使用済みPCBは、電力会社をはじめとする事業者により保管されてきた。1998年に脱塩素化分解法、水熱酸化分解法などの化学処理法がPCB処理技術として廃棄物処理法で認められ、日本環境事業(株)と各電力会社でPCB処理が開始されたが、迅速な処理は難しく、数十ppm程度の微量PCBが混入した汚染油は現在もなお未処理のまま日本国内の各所で大量に保管されている(PCB汚染油の全量は50万トン以上と見積もられている)。さらに保管容器の劣化・腐食や地震等の自然災害による環境中へのPCBの漏洩が懸念されており、大量のPCB汚染油を早急に無害化処理できる技術の確立が求められている。環境省では、微量PCB汚染油の迅速な処理技術を確立するために、2006年3月から、既存の産業廃棄物焼却処理施設等で微量PCB汚染油を安全かつ確実に焼却処理できることを確認するための実証試験を実施している。しかし、地域住民の説得や自治体への

対応、保管場所から処理施設までのPCB汚染油の安全な運搬体制の確立など、焼却処理を広く普及させるためには多くの課題が残されている。また、焼却処理ではPCB汚染機器等の洗浄に用いた大量の絶縁油を再利用することができない。このようなことから、より安全かつ迅速に微量PCB汚染油を処理でき、さらにPCB除去後の油の再利用も可能となる、新しい処理技術の開発が強く望まれている。

2. 汚染油中のPCB吸着剤としてのシクロデキストリンの利用

このような背景の下、著者らは、'シクロデキストリン'と呼ばれるデンプン由来の化合物に着目した。シクロデキストリン(CD)はデンプンに酵素を作用させて得られる環状オリゴ糖であり、グルコースが環状につながってできている(図1A)。CDはドーナツのような形をしていて、分子を取り込める1nmほどの大きさの空孔(穴)を持っている(図1B)。この分子を取り込む性質(包接能)は食品、化粧品、医薬品分野で広く利用されてきた。PCB(図1C)の分子サイズはこのCDの空孔サイズとほぼ等しいことから、著者らは、CDを適切に化学修飾して親油性を付与することで、汚染油中のPCBを選択的に包接除去できる吸着剤として働くと考えた。しかし、これまでCDによる分子の包接のほとんどは水の中で行われており、油の中での包接は困難と考えられ、全くと言っていいほど検討されていなかった。著者らは、これまでの超分子化学に関する研究から得た知識と経験をもとにCDホスト分子を分子設計することで、油の中のPCBを包接できるCD誘導体の開発に成功した。本稿では、著者らが(株)ネオスと共同で開発した、汚染油中のPCBを効果的に除去・回収できるシクロデキストリン型吸着剤について紹介する。



*Toshiyuki KIDA

1967年1月生
 大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻
 修士修了(1991年)
 現在、大阪大学大学院工学研究科 准教授
 博士(工学) 超分子化学、有機工業化学
 TEL: 06-6879-7357
 FAX: 06-6879-7359
 E-mail: kida@chem.eng.osaka-u.ac.jp

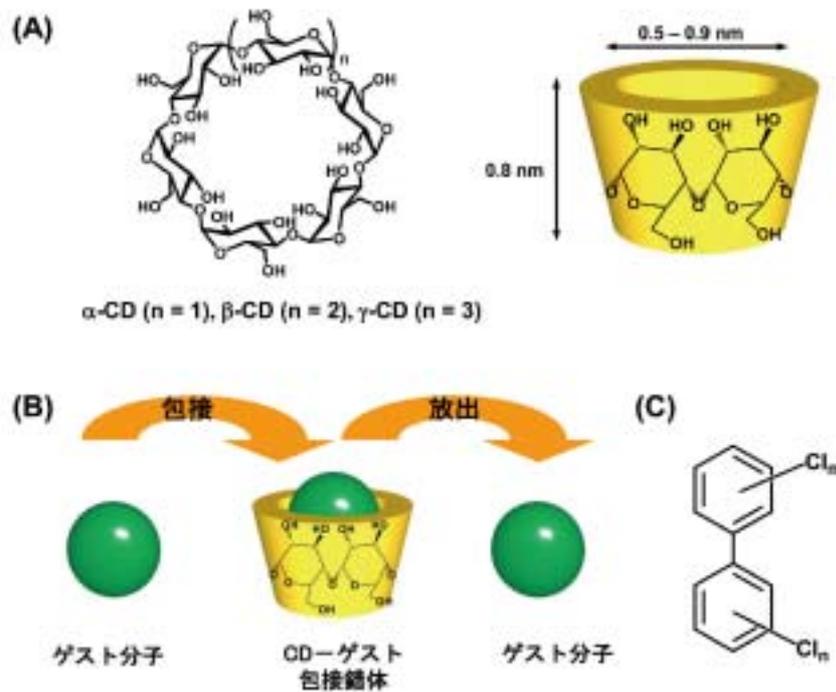


図1 . (A) シクロデキストリン (CD) の化学構造と模式図 . (B) CD によるゲスト分子の包接と放出の模式図 . (C) PCB の化学構造 (209 種の異性体が存在) .

3 . 汚染油からの PCB の分離・回収の実現

著者らは、7個のグルコースが環状につながった CD を *tert*-ブチルジメチルシリル基で化学修飾した誘導体 (TBDMS- β -CD, 図2A) が、ベンゼンやシクロヘキサン中に溶解した塩素化芳香族化合物と効果的に包接錯体を形成することを見出し、この包接現象を用いることで油中から塩素化芳香族化合物を除去できることを明らかにした¹。また、ここで形成された包接錯体を有機溶剤で洗浄することで、除去した塩素化芳香族化合物を収率良く回収することに成功した。この β -CD 誘導体を用いることで絶縁油中に混入した1~2塩素化PCBも効果的に除去できた。油中に混入した物質を吸着除去する従来法として、活性炭やゼオライトに吸着させる方法が

よく知られているが、これらは再利用が難しく、吸着した物質を回収するのに膨大なエネルギーを必要とする。特に、有害物質を除去する場合、有害物質が吸着した使用済み活性炭やゼオライトが二次汚染物となってしまうことが大きな問題となっている。その一方で、著者らのCD誘導体を用いれば、吸着した有害物質は有機溶剤で洗浄するだけで簡単に収率良く回収でき、CD誘導体も再利用可能となる。これにより、油中に混入した有害物質の迅速かつ省エネルギー的な除去・回収につながると考えられる。しかし、PCB吸着剤としての実用化を考えると、合成コストを下げ、低塩素化PCBのみならずあらゆるPCBを除去できるCD誘導体を開発する必要がある。



図2 . 油中のPCB吸着剤として働くシクロデキストリン (CD) 誘導体ならびに集合体の模式図 .

そこで、CD に化学修飾を施すことなく、より低コストで、汚染油中の PCB 除去を実現できる吸着剤として、 β -CD のチャンネル型 (筒型) 集合体 (図 2B) を考えた。チャンネル型 β -CD 集合体は、 β -CD の飽和水溶液をアセトンや 2-プロパノール中に滴下するだけで簡単に低コストで調製できる^{2,4}。また、 β -CD よりも空孔サイズの大きな γ -CD を用いることで、低塩素化 PCB のみならずより大きな分子サイズの PCB の吸着に効果を発揮すると期待できる。著者らは、このチャンネル型 β -CD 集合体を吸着剤に用いて、絶縁油中の PCB に対する吸着能について評価した⁵(図 3A)。絶縁油 (300 mg) 中に 100 ppm 含まれる 2-クロロピフェニル (2-MCB)、4-クロロピフェニル (4-MCB)、4,4'-ジクロロピフェニル (4,4'-DiCB)、3,4,4'-トリクロロピフェニル (3,4,4'-TrCB) は、チャンネル型 β -CD 集合体によってほぼ完全に絶縁油中から吸着除去できることが分かった。その一方で、3,3',5,5'-テトラクロロピフェニル (3,3',5,5'-TeCB) はほとんど吸着されなかった。前四者の分子サイズが β -CD の空孔サイズに適合しているのに対して、3,3',5,5'-TeCB のサイズは空孔内に取り込まれるには大きすぎると考えられる。チャンネル型 β -CD 集合体は、1~3 塩素化 PCB の吸着除去には効果的であるが、4 塩素化以上のかさ高い PCB に対しては除去能をほとんど示さなかった。

以上得られた結果をもとに、低コストで合成でき、4 塩素化体以上の立体的にかさ高い PCB を含めた、あらゆる種類の PCB に対応できる吸着剤として、

CD をテレフタル酸で架橋した β -CD ポリマー (図 2C) を設計・合成した。この β -CD ポリマーでは、 β -CD の空孔サイズよりも大きな PCB に対しては、複数の β -CD ユニットが上下左右から取り囲むようにして PCB 分子を包接することが可能となる。この CD ポリマーを吸着剤に用いて絶縁油中の PCB に対する吸着能を検討したところ、すべての PCB を絶縁油中からほぼ完全に除去することができた (図 3B)。また、実際に保管されている微量 PCB 汚染絶縁油からも PCB をほぼ完全に除去することができ (図 3B)、汚染絶縁油中に混入している微量 PCB の除去に効果的であることがわかった。さらに、吸着後の CD ポリマーを溶剤で洗浄することで、吸着した PCB を定量的に回収することができた。洗浄後の β -CD ポリマーは 10 回以上繰り返し利用できることも明らかになった。

4. おわりに

著者らが開発したシクロデキストリン (CD) 型吸着剤、特に β -CD ポリマーを用いることで、微量 PCB 汚染油中から PCB を吸着除去し、さらに吸着した PCB を有機溶剤で洗浄するだけで収率良く回収することができた。この吸着剤をカラム内に充填し、その中を PCB 汚染油が通過するシステム (図 4) を組むことで、大量の汚染油を短時間で環境に負荷を与えずに安全に無害化処理することができる。この処理後の油は、我が国での無害化油の基準値である 0.5 ppm をはるかに下回る PCB 濃度となるため、再利用や安全な焼却が可能となる。また、使用後の

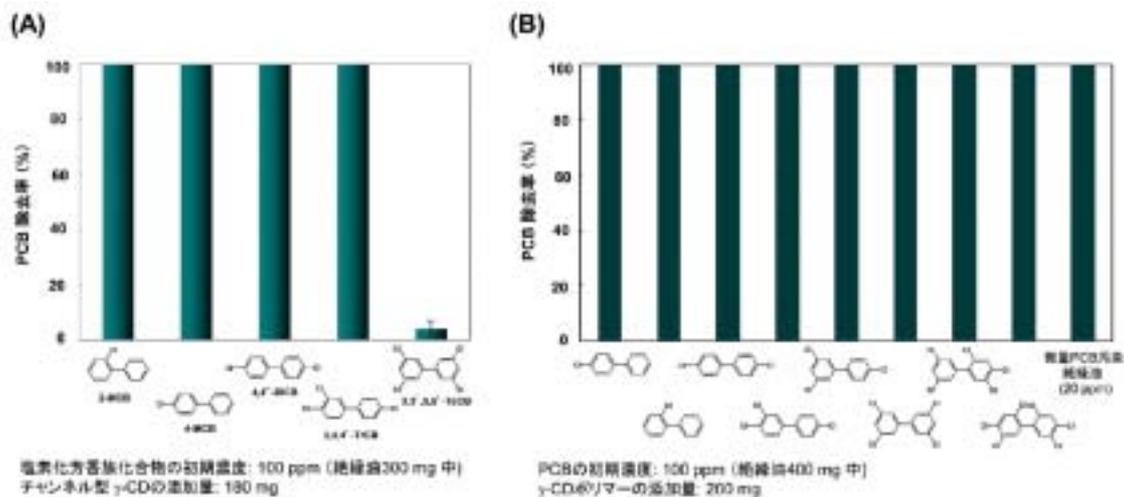


図 3 . (A) チャンネル型 β -CD 集合体および (B) β -CD ポリマーによる絶縁油中の PCB の除去。

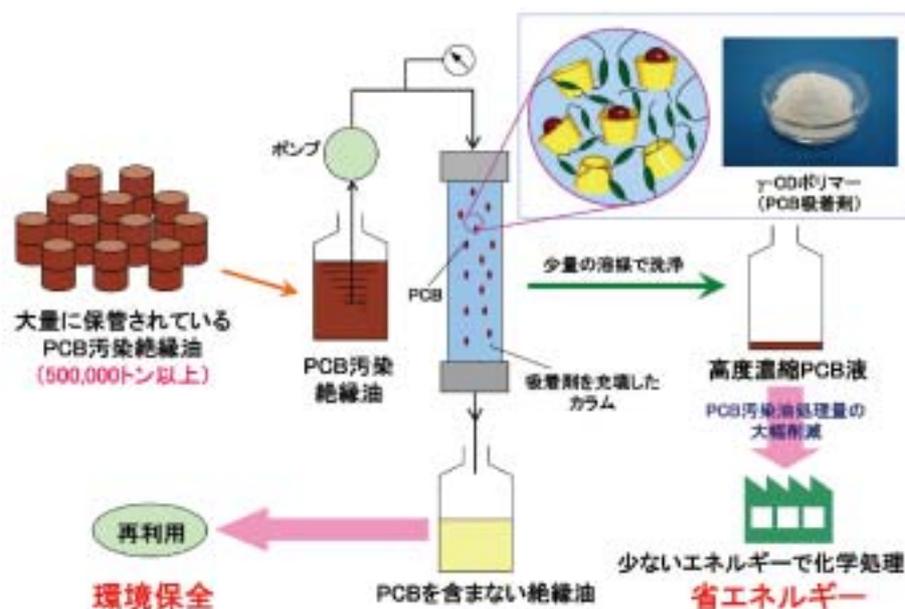


図4 . 汚染油から PCB を除去・回収する技術の模式図

吸着剤充填カラムを少量の溶剤で洗浄することにより、PCB を少量の高濃縮液として回収することができ、現行の PCB 処理施設で省エネルギー的に化学分解処理することが可能となる。吸着剤は次の PCB 汚染油の処理に繰り返し利用でき、さらに、この吸着剤は植物由来のデンプンから生産される化合物であり、PCB 化学分解処理条件で容易に分解されることから二次汚染物となる可能性は全くない。このように、著者らが開発したシクロデキストン型吸着剤を用いる PCB 除去・回収技術により、汚染油中に混入した PCB の迅速かつ省エネルギー的な除去・回収が可能となり、大量に保管されている微量 PCB 汚染油の全廃に大いに貢献できるものと確信する。本技術の早期実用化を目指して、2010年7月に本学内に(株)ネオスとの共同研究講座を設置し、密接な連携のもと現在研究を進めている。

5 . 謝辞

本稿で紹介した研究は、大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻明石研究室と大阪大学ネオス共同研

究講座で行われたものであり、明石満教授のご指導に深く感謝致します。また、共同研究者であるネオス共同研究講座の中野武特任教授、加藤栄一招へい准教授、野口祐樹招へい研究員、(株)ネオスの宮脇和博博士に感謝致します。本研究の一部は、科学技術振興機構(JST)独創的シーズ展開事業委託開発の支援を受けたものであり、あわせて感謝致します。

6 . 参考文献

1. Kida, T.; Fujino, Y.; Miyawaki, K.; Kato, E.; Akashi, M. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5282.
2. Rusa, C. C.; Bullions, T. A.; Fox, J.; Porbeni, F. E.; Wang, X.; Tonelli, A. E. *Langmuir*, **2002**, *18*, 10016.
3. Kida, T.; Marui, Y.; Miyawaki, K.; Kato, E.; Akashi, M. *Chem. Commun.* **2009**, *25*, 388.
4. Marui, Y.; Kida, T.; Akashi, M. *Chem. Mater.* **2010**, *25*, 282.
5. Kida, T.; Nakano, T.; Fujino, Y.; Matsumura, C.; Miyawaki, K.; Kato, E.; Akashi, M. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 317.