

塩素系揮発性有機物の高分子吸収挙動

秋山 恭子*¹⁾ 紋川 亮*^{1), 2)}

Adsorption behavior of volatile chlorinated organic compounds using adsorbent polymer

Kyoko Akiyama*¹⁾, Akira Monkawa*^{1), 2)}

キーワード: 揮発性有機物, 高分子吸収材

Keywords: Volatile organic compounds, Adsorbent polymer

1. はじめに

塗装, 印刷, 洗浄等の様々な分野の工場・施設において大量に使用されている有機溶剤の多くは, 有害性を有する揮発性有機物 (VOC) を多量に含んでいる。上記のような工場・施設などでは安全対策が講じられている。しかしながら, 極微量の VOC の流出・飛散は防ぐことができていないのが実情であり, 土壌汚染の原因にもなっている。

特に土壌汚染に関しては, テトラクロロエチレン (PCE) やトリクロロエチレン (TCE), ジクロロエチレン (DCE) 等の塩素系 VOC による汚染がかなりの範囲で拡がっていると考えられている。塩素系 VOC は, 難分解性であるため, 次第に蓄積し, 土壌中に残留したものが雨水等により地下水に溶解して周辺地域一帯に拡がる可能性が指摘されている⁽¹⁾。そのため, 塩素系 VOC を除去, 分解して, 汚染土壌や地下水等の水性媒体, 土壌及びそれに伴う周辺気相の浄化を図ることは, 環境保全の観点から重要な課題である。

このような問題を解決するために用いられる VOC 除去方法としては, 掘削浄化方法 (低温加熱法や酸化還元法, ホットソイル工法等), 原位置浄化方法 (揚水曝気, 真空吸引, エアスパーキング法等) が知られている。また, 活性炭による吸着処理, 光触媒や熱触媒による分解処理も知られている。

最近, 原位置浄化方法の一つであるバイオレメディエーション法の中で, 汚染土壌中にある原位置の微生物を担持体に担持させて VOC を分解・処理する方法が注目されている。微生物による分解・処理方法は, (1) 用いる微生物を選択することで無害な物質までに VOC を分解・処理できる, (2) 基本的には特別な薬品が不要である, (3) メンテナンスにかかる労力やコストを軽減できるといった利点がある。これまで用いられてきた担持体は, 炭または多孔質セルロースのみからなるものであり, VOC 分解菌の担持には優れているが, VOC の吸収能力が低い。担持体が VOC 吸収能を有すればこの問題点を解決できるため, VOC の吸収と VOC 分解菌の担持能力を有した高分子吸収材に注目した。本研究では, 高分子吸収材を合成し, それらに対する塩素系 VOC の吸収量を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 高分子吸収材の合成 (A; EGDMA/ODA=0.01) オクタデシルアクリレート (ODA) 9.7 g (30 mmol), アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.1 g (0.3 mmol), エチレングリコールジメタクリレート (EGDMA) 0.06 g (0.6 mmol) トルエン 20 ml に溶解させる。混合溶液を耐圧ガラス容器に入れ, 液体窒素で凍結させる。容器を真空ラインに繋ぎ, 脱ガス後, 容器を密閉する。常温で放置し, 溶液を液体に戻した後, 60 °C のオーブンに入れ 24 時間熱重合させる。重合物は, トルエン 50 ml に 10 時間浸漬し, 洗浄する。トルエンを除去し, 高分子吸収材 A を得た (収率 88 %)。図 1 に反応式と合成した高分子の構造を示す。

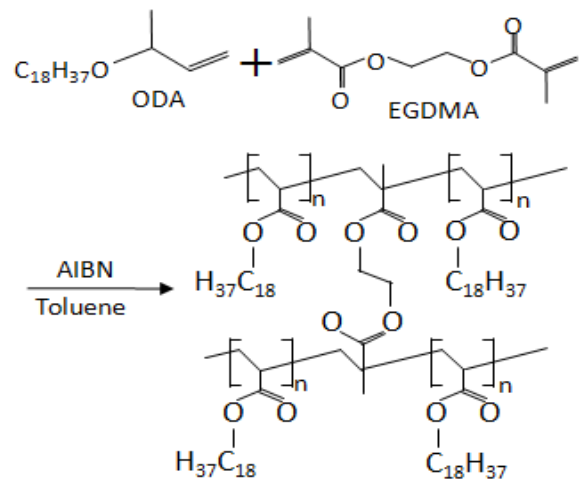


図 1. 高分子吸収材の構造

2.2 高分子吸収材の合成 (架橋度の変化) 高分子吸収材 A の合成において, 架橋度を変化させるために EGDMA の添加量を 0.61 g (B; EGDMA / ODA=0.1), 3.0 g (C; EGDMA / ODA=0.5), 6.1 g (D; EGDMA / ODA=1) と各々変化させた以外は, 高分子吸収材 A と同条件で, 高分子吸収材 B~D を合成した。

*¹⁾ 地域結集事業推進部*²⁾ ライフサイエンスグループ

2.3 高分子吸収材の塩素系 VOC 吸収特性 合成した高分子吸収材 A～D の 4 種の高分子吸収材の塩素系 VOC 吸収特性を調べるため、トリクロロエチレン (TCE) の吸収量を測定した。具体的には、50 ml のガラス瓶中に高分子吸収材 A～D の粉末 0.25 g と TCE を 10 ml 加え、25 °C で 48 時間、静置した。その後上澄みを除去し、直ちに吸収材のみの質量を測定した。吸収材の質量に対する TCE の吸収量は、下記式 (1) により求めた。

$$Q = (W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}) / W_{\text{dry}} \quad (\text{wt/wt}) \quad (1)$$

ここで、 Q は、試料単位重量当たりの塩素系 VOC の吸収量、 W_{wet} は浸漬後の試料重量、 W_{dry} は浸漬前の試料重量である。

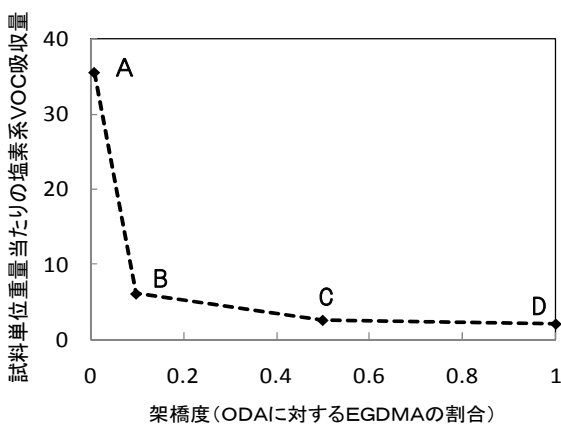


図2. 架橋度と塩素系 VOC (TCE) の吸収量の関係

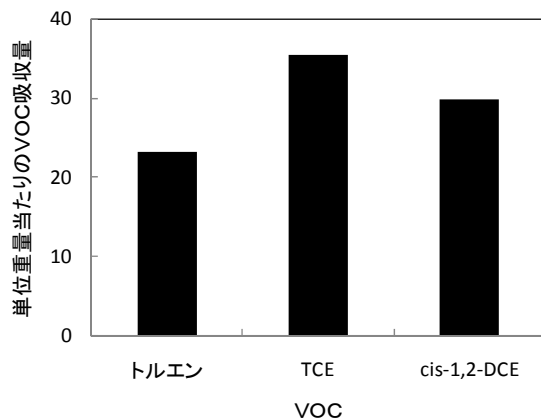


図3. 架橋度(ODA に対する EGDMA の割合) 1 % の吸収材 A における VOC 吸収量

3. 結果および考察

塩素系 VOC などの低極性溶媒は、長鎖アルキル基を有した高分子によく吸収されることが知られている。そこで、塩素系 VOC を吸収する主骨格構造としてオクタデシルアクリレート (ODA) を用いた。架橋剤としてエチレングリコールジメタクリレート (EGDMA) を所定の割合で混合して重合及び架橋させることにより、架橋構造 (図1の上側の連鎖及び下側の連鎖を結合する酸素と酸素とを結ぶ結合) を有する

高分子ゲルを得た⁽²⁾。

ODA に対する EGDMA の割合と吸収材の質量に対する塩素系 VOC の吸収量の関係を図2に示す。EGDMA の割合が増加するにしたがって、TCE の吸収量が減少している。EGDMA を 1 % 含む A は、吸収材の質量に対して約 35 倍の TCE を吸収することがわかった。また、A に対する cis-1,2-ジクロロエチレン (cis-1,2-DCE) の吸収量を測定した。実験条件は、TCE の場合と同様である。その結果、cis-1,2-DCE においても約 30 倍吸収する能力を有していることが明らかになった。

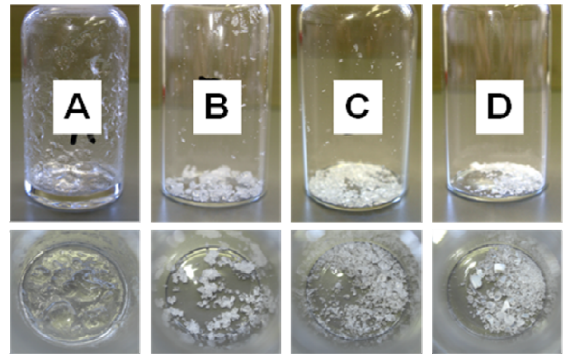


図4. 吸収実験後における各試料の観察結果

図4に吸収実験後における各試料の状態を示す。この結果は、ODA に対する EGDMA の割合 (EGDMA / ODA) が 0.1 から 1 に上昇すると極端に自重に対する吸収量が減少することを示している。EGDMA の割合は、吸収材における架橋度を示しており、架橋度の割合により塩素系 VOC の吸収量を制御することが可能である。特に、EGDMA / ODA が 0.05 以下であれば、20 倍以上の VOC 吸収が期待できる。

4. まとめ

本研究の結果、架橋度を制御することにより、塩素系 VOC をかなり高い割合で吸収できることが明らかになった。本材料を土壌浄化に用いることにより、土壌中の塩素系 VOC を吸収・固定化することができ、汚染の拡大を防ぐことが期待できる。さらに、本材料と微生物栄養剤とを複合させることにより、VOC 分解菌を誘引することができると期待される。今後は、本材料を利用し、VOC 分解菌による塩素系 VOC の分解実験を実施する予定である。

本研究は地域結集事業プログラムの一環として実施した。

(平成 21 年 7 月 6 日受付, 平成 21 年 8 月 31 日再受付)

文 献

- (1) 三宅西作, 熊谷清己, 前田武士, 迫田章義, 鈴木基之: 活性炭繊維による真空吸引土壌ガスの吸着処理とその再生, 水環境学会誌, Vol. 25, No7, pp. 395-401, (2002)
- (2) T. Ono, T. Sugimoto, S. Shinkai, K. Sada: "Lipophilic polyelectrolyte gels as super-absorbent polymers for nonpolar organic solvents" Nature Mater., Vol. 6, pp. 429-433, (2007)