

|         |                             |  |  |
|---------|-----------------------------|--|--|
| 氏名(本籍)  | み よし くみ こ<br>三 好 久美子 (神奈川県) |  |  |
| 学位の種類   | 博 士 (学 術)                   |  |  |
| 学位記番号   | 博 甲 第 3540 号                |  |  |
| 学位授与年月日 | 平成 16 年 3 月 25 日            |  |  |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 4 条第 1 項該当            |  |  |
| 審査研究科   | 農学研究科                       |  |  |
| 学位論文題目  | 有機塩素化合物の電気化学的還元脱塩素に関する研究    |  |  |

|     |        |      |         |
|-----|--------|------|---------|
| 主 査 | 筑波大学教授 | 工学博士 | 松 村 正 利 |
| 副 査 | 筑波大学教授 | 工学博士 | 田 中 秀 夫 |
| 副 査 | 筑波大学教授 | 農学博士 | 馬 場 忠   |
| 副 査 | 筑波大学教授 | 農学博士 | 山 根 國 男 |

### 論 文 の 内 容 の 要 旨

難分解性、生物濃縮性、毒性といった観点から、過去に環境へ放出され、蓄積している有機塩素化合物についての除去は、法的規制下で進行しているものの、湖沼、河川などの底質を対象とした除去処理については遅れている。本研究では底泥中に蓄積した有機塩素化合物の除去を目的とし、安全性・実用性の高い電気化学的手法を用いた処理技術の開発研究を行った。底泥中の有機塩素化合物を直接分解することは困難であることから、二段階処理を考え、一次処理として底泥からの溶離除去法の提案と有効性の検討、二次処理として電気化学的還元法による無害化処理の基礎的検討を行った。

電気化学的還元法について、難分解性有機塩素化合物の難水溶性の性質に対し、環境配慮の観点から溶媒や添加試薬などの使用を極力少なくした新規なシステムを構築した。本システムは溶液から溶媒へ導電物質を供給することで、従来の半量以下の溶媒使用量となる。反応槽は陽イオン交換膜で仕切った 2 槽式システムで、カソード槽には溶媒としてアセトニトリル、支持電解質にテトラヘキシルアンモニウムブロミド（以下、THAB）を用い、ここに有機塩素化合物を投入した。アノード槽には NaOH 溶液を蓄えた。反応はアノードで hydroxyl 基の酸化が起り、 $\text{Na}^+$  が陽イオン交換膜を通りカソード槽へ供給され、カソードでは有機塩素化合物の脱塩素化反応が進行する。反応メカニズムは、サイクリックボルタンメトリーにより解析した。その結果、アノードから  $\text{Na}^+$  が僅かなイオン水和水と共に膜を通過し、この水は水素供与体となり、 $\text{Na}^+$  は電子授受の中間媒体として働くことが明らかとなった。ここに短時間で有機塩素化合物濃度の高い試料への対応が可能なシステムが確立できた。

本システムでの最適条件の検討として電極の選定を行い、その結果、従来有機合成などで水素添加触媒として使用されてきた貴金属の焼結体に着目し、Ti 基体の貴金属焼成電極のカソードへの適用を試みた。モデル物質の 1, 2, 3-TCB を電気化学的還元反応にかけると、初期濃度 100ppm、反応時間 60 分で、90%以上の脱塩素化率を得、確認していくと Pd が有効であることが明らかとなった。更に、PdO、Pd2 つのタイプの焼成電極の有効性を確認した。反応の経時変化から、1, 2, 3-TCB の初期濃度 1000ppm、反応 60 分で 93.68% まで脱塩素化が進行し、その後横ばいとなることを確認した。また、反応中間体の二塩素化物は PdO 焼成電極では *m*-位脱塩素化が 80% 以上の選択性で起こることを発見し、ダイオキシン類など、異性体

の塩素の置換位置で毒性の異なる物質でも電極の選択による低毒化が示唆された。更に最適電極電位の確認実験から、-3.1V付近であることを確認した。使用後電極のX線解析から、PdO焼成電極のPdOは反応後Pdとなることが確認され、電極自身の還元とPdの触媒活性点の性質から選択性が大きくなることを明らかにした。

更に高脱塩素化を目指し、電極の開発を行い、Pd焼結体をカーボン粉末に担持したPd/カーボン電極で1, 2, 3-TCBの脱塩素化率は98.4%に達した。また、反応経路がTi基体の場合と異なることも確認し、電極の素材を変えることで反応経路がコントロールできることを提言した。以上、二次処理については、システムの構築と最適化のための電極の検討及びメカニズムについて明らかにできた。

次に一次処理方法について、高電圧下で電流を試料水に流し、試料水中に存在する底質に吸着した汚染物質を試料水上部に存在する溶媒へ移動させる電解抽出法を考案した。ダイオキシン類をはじめとする脂溶性物質の吸着を物理化学的に剥離させる。吸着対の表面電荷の中和、又は表面親水基の電気化学的酸化還元により、難水溶性有機物を速やかに溶媒層へ移動させるシステムであり、底質が直接溶媒に接触せず、対象物質が除去できることが特徴である。1, 2, 3-TCBを添加した底質模擬試料の実験では、反応開始10分で96.5%の高抽出率を得られた。また、活性炭添加実験で活性炭は電解質として機能することが確認された。ここに、新規な電解抽出法の有機汚染物質除去の有効性が確認され、有機塩素化合物除去処理の一次・二次処理システムの基礎が確立できた。

## 審査の結果の要旨

本研究はこれまでに行われてきた環境配慮型の電気化学的還元システムと比較し、短時間で高脱塩素化が達成できる優れたシステムである。この方法は有機化学反応のアルカリ金属を用いた還元反応を電気化学的反応に応用することで構築されたシステムであり、こうした着眼点は今後電気化学的手法を使った排水処理、リサイクルシステム、物質生産など多くの分野での応用の可能性を広げるものである。また、システムのメカニズムについては電気化学的解析方法であるサイクリックボルタンメトリーを駆使してイオン水和水の存在と反応への係りについて発見し、Na<sup>+</sup>の役割を解明したことは有機電気化学の分野で今後の応用が期待される。

電気化学反応においては、電極素材は反応に大きく影響することからも重要である。本研究においても貴金属の持つ触媒作用に着目し、Pdの形態の違いによって触媒活性、ひいては反応経路に与える影響まで違うことを発見し、電極を選択することで反応経路を選択できることを応用すると、例えば、異性体による塩素の置換位置の違いで毒性が異なるダイオキシン類の毒性値を下げるのが可能となる。このような応用方法を明らかにした成果は社会的貢献が大きいと考えられる。

更に、水溶液中の土壌・底質から電極反応を使って、吸着している有機塩素化合物を溶媒層に移し、処理後の土壌・底質はそのまま環境中に戻すことができるという新規なシステムは、今後土壌・底質の浄化の必要性が高まる中で、扱いやすく、環境配慮型の処理技術として実用化されることが期待される。

以上のように本研究は有機塩素化合物の電気化学的還元脱塩素を研究の主軸として実験解析を推進し、処理システムの構築と最適化、各反応におけるメカニズムの解明まで到達し、更に、電解抽出法も考案した。これらの処理技術は将来的に応用化されることが期待され、得られた成果の役割は大きいと判断する。

よって、著者は博士(学術)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。