化学物質の無害化技術

小山 昌夫[†]

地球環境保全に関する取り組みが活発に行われている。なかでも、廃棄物の埋立て処分地の逼迫への対策や資源の有効活用のため、廃棄物リサイクル技術や排出量の極小化技術の開発が必要となっている。ここでは、環境に有害な化学物質の無害化技術の紹介と最近の研究開発動向を解説する。

1. ま え が き

近年、フロンによるオゾン層破壊、炭酸ガスによる地球温暖化、酸性雨、海洋汚染、有害廃棄物の越境移動などの地球環境問題の深刻さがクローズアップされ、環境を守る国際的な活動が進められている。廃棄物の処分場不足等が深刻化し、大きな問題になっているが、廃棄物処理法の改正、再資源化促進法の制定がなされたことで、廃棄物処理への新しい局面を迎えている。

社会が求める素材の高付加価値化に対応した結果として、素材の化学組成の多様化、複合化等の技術開発が行われ、環境有害物の利用や分解・分別処理が困難なものが増加している。例えば、電子・光学部品の高機能化のためにセレンやテルル他の金属が使用され、プラスチックの耐久性・強度向上のため、難分解性材料の開発やガラスファイバ等との複合化が行われるなど、廃棄物処理の困難性や環境有害性が増大した例がある。そこで環境への影響を少なくする無害化技術が必要であり、廃棄物中の有害物質の分解・除去技術開発への取り組みがなされている。

ここでは、廃棄物による環境負荷の低減を目的とした処理技術、特に有害化学物質の無害化技術についていくつかの例を紹介する。

2. 廃棄物の分解無害化技術の概要

廃棄物中の有害物質は、「廃棄物の処理及び清掃に関する法律（廃棄物処理法）：厚生省」によって以下の10物質が規定されている（表1）。

廃棄物による汚染は、廃棄物に含まれる有害化学物質や重金属が溶け出して土壌・地下水に広がることによって顕在化する。新たな環境負荷物質の生成がない廃棄物の分解・無害化処理法が必要で、物理化学的な処理技術、バイオ応用技術等が検討されている。特に農薬、難燃剤、脱脂洗浄剤等に使用された有機ハロゲン化合物は、環境中では分解され難く、新規な無害化技術の開発が必要である。かつて絶縁油として使用されてきたPCB（ポリ塩化ビフェニル）、および、有機溶剤として使われてきたトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、四塩化炭素等の有機物をはじめ、重金属等の安全な処理技術が必要である。以下に、このような化学物質の分解無害化技術について述べる。

表1 廃棄物処理法に規定された有害物質

- ① 水銀またはその化合物
- ② カドミウムまたはその化合物
- ③ 鉛またはその化合物
- ④ 有機リン化合物
- ⑤ 六価クロム化合物
- ⑥ ひ素またはその化合物
- ⑦ シアン化合物
- ⑧ PCB
- ⑨ トリクロロエチレン
- ⑩ テトラクロロエチレン

[†] 株式会社東芝 総合研究所 環境技術研究所 環境技術センタ

“Detoxification of Chemical Compounds” by Masao Koyama (Environmental Engineering Department, Environmental Engineering Laboratory, Toshiba R & D Center, Kawasaki)

3. 物理化学的無害化技術

3.1 加熱分解技術

最も簡単な分解技術であり、燃焼(焼却)法が代表的である。一般に塩素等のハロゲンを含むハロゲン化有機化合物の焼却処理では、有害なダイオキシン類の発生防止対策が必要とされている。また、これ以外にも種々の物質の副生が確認されており、排気ガス処理技術の併用が必須である。例えば、トリクロロエチレンを750～900℃で熱分解させると、微量であるが、有害性の高いヘキサクロロベンゼンが生成するとの報告がある。

PCBは、廃棄物処理法に1100℃以上で処理するように基準が設定されている。日、英、米、仏、独各国で、分解無害化技術が検討されており、1100～1500℃の高温で燃焼¹²⁾し、99.9999%以上分解除去できることが確認されている。工技院でも、複数の燃焼炉を組合わせた実験装置(図1)で、1200℃の焼却で問題のないことが確認された。

除草剤のクロロフェノール化合物の熱分解ではダイオキシン類の発生が、配管等に多用されている塩化ビニル樹脂の熱分解ではクロロベンゼンの発生³⁾が報告されており、燃焼時の環境汚染防止には分解温度の最適化と排気ガス成分の除去技術開発が必要である。

3.2 触媒分解技術

触媒分解法には、燃焼法より低温で分解が行える利点がある。反応方式はアルミナ(Al_2O_3)、シリカ(SiO_2)などの触媒による酸化反応、貴金属触媒(Pt, Pd)による水素化(還元)反応がある。

シリカ触媒を用いて、トリクロロエチレンを加熱分

解する方式⁴⁾では、単に加熱する場合に比べて200～400℃も低温の450～600℃で完全に CO_2 まで分解できることが確認されている。

また、二酸化チタンに400～500 nmの可視光線を照射すると、光触媒反応⁵⁾により、図2のように水溶液中のトリクロロエチレンを90%以上分解し、 CO_2 とHClにすることができる。

水中に100 ppmと高濃度に溶解している1,1,1-トリクロロエタンを150℃で30時間、白金/活性炭触媒で脱塩素化処理⁶⁾ができ、ほぼ完全に分解・無害化する技術も開発されている(図3)。

3.3 プラズマ分解技術

プラズマ分解は、電離気体であるプラズマ状態下で化学物質を容易に分解できる。高周波誘導結合型プラズマ反応装置⁷⁾を用い、アルゴン気流中に水蒸気と共に導入し、フロンCFC-11やトリクロロエチレンなどを90%以上 CO_2 に分解する方法が報告されている。本技術には、大量処理可能、有害な副生成物が発

図2 光触媒(二酸化チタン)によるトリクロロエチレンの光分解

図1 PCB 燃焼処理実験装置フローシート

TH: 温度検出端
GS: ガス採取位置
WS: 排水採取位置

1	プロパン	9	水道水
2	PCB タンク	10	気水分離器
3	灯油タンク	11	洗浄器
4	アルミナ粒子	12	活性炭処理装置
5	1次燃焼炉	13	排水ビット
6	2次燃焼炉	14	アルカリタンク
7	3次燃焼炉	15	硫酸
8	冷却塔

図 3 Pt/C触媒による 1,1,1-トリクロロエタンの分解

生しない，大気圧で処理可能，共存する物質の影響がないため廃棄物処理に向く等の特徴がある．

3.4 紫外線照射分解技術

紫外線照射による分解反応の原理は，ハロゲンと炭素の結合を光により切断することにある．185 nm の極めて短波長の紫外線を照射⁹⁾すると，化学結合が切断され，CO₂とハロゲンに分解できる．

フロン，トリクロロエタン，四塩化炭素等の有機ハロゲン化有機化合物をアルコールなどの有機溶媒に溶解させ，254 nm の紫外線を照射すると 2～3 分で 99% 分解ができる．生成したハロゲンを Na，K などのアルカリと反応させて無害な塩にして除去する技術¹⁰⁾が開発されている．燃焼と異なり，室温で処理できることも特徴である (図 4)．

3.5 その他の分解技術

水を 374°C，218 気圧の臨界点を越えた状態にすると，液体とも気体とも異なる超臨界状態となり，加水分解反応が容易に進行することを利用し有害物質を分解¹¹⁾する研究もなされている．フロン CFC-11，113 を 400°C，320 気圧で処理すると，ハロゲン化水素と CO₂まで完全分解できる．

陽極を SUS-304，陽極を Cu，Ni，Pt 等とした電気分解法では，電気化学反応により水溶液中のクロロホルム等を，水素，メタン等に分解できる．

地下水やドライクリーニング廃水などに含まれる有機塩素化合物処理の実用化技術が検討されている．テトラクロロエチレンを添加した水に過酸化水素を加え，24 時間連続的に鉄多孔体に接触させることで，99% 以上分解し無害な物質にする技術である．実際に，パイロットプラントでの評価実験として，汚れ成分である有機物を含む実廃水の処理を行った結果，96% 以上の分解¹²⁾が可能であった．

図 4 フロン分解率のフロン濃度依存性

4. バイオテクノロジーを応用した分解技術

バイオテクノロジーには，発酵，醸造等の分野で古くから培われてきた技術や最新の遺伝子工学・細胞工学，蛋白質工学，組換え DNA 技術等が含まれ，一層の研究開発と産業応用が進められている．同様に，環境保全への応用も，以前からの下水・排水処理の他に，有害化学物質処理，環境の浄化・改善，環境モニタリングなど多方面に応用されている．バイオテクノロジーは，①一般に常温で利用できる，②効率が高い，③エネルギーが節約できる等，環境保全への応用に好ましい特徴がある．また，一般に環境保全に望ましい技術ではあるが，新しいバイオテクノロジーの利用が新たな環境問題を引き起こさないように考慮することも重要である．

4.1 バイオ技術の応用例

バイオ技術の環境保全への応用分野としては，表 2

表 2 環境保全技術

① 汚染物質排出防止技術	排ガス処理技術 (NO _x , SO _x , 悪臭, 有害物質の除去)
	水処理技術 (下水, 産業廃水, 上水処理)
	廃棄物処理技術 (汚泥, し尿, 難分解物質の無害化)
② 環境浄化技術	水質浄化技術 (地下水, 湖沼, 河川, 海洋汚染物質の除去)
	大気浄化技術 (有害ガス, オキシダントの除去)
	土壌浄化技術 (塩素系有機物質, 重金属の除去)
	有害物質の除去技術 (赤潮, 有害動植物の処理)
③ 環境保全技術	低環境負荷材料技術 (生分解性プラスチック, バイオリアクト)
	低環境負荷生産技術 (無公害生産技術)
	生態系保全・制御技術
④ 環境計測・評価技術	計測技術 (BOD センサ, バイオセンサ)
	評価技術 (毒性評価, 生態系影響評価)

に示すように、各種発生源からの汚染物質の環境中への排出量低減技術、環境中に存在する有害物質の浄化・除去、間接的な環境保全支援技術としての環境計測・評価、および環境汚染を未然防止する製品開発・生産の推進が上げられる。

4.2 バイオ技術による下排水処理

下排水処理は環境保全を目的に快適な社会生活を営む上で必須の技術である。現在最も一般的な下水処理システムは、沈殿池で粗大ごみ・土砂を除き、空気を強制的に送り込み、活性汚泥中の好気性微生物の働きにより下水中の有機物質を除去する標準活性汚泥処理方式が利用されている。

工場排水などで、中に高分子化合物、塩素系農薬、芳香族化合物、染料等の難分解性物質が高濃度に流入した場合、通常の活性汚泥処理法では処理不可能になることがある。しかし、活性汚泥中には、増殖速度は遅いが、これらの物質を分解する微生物も存在する。この種の微生物を積極的に殖やすことで分解処理効率が向上できる。遺伝子操作を利用した微生物の育種と廃水処理への応用検討で、増殖性と分解能力が大きい微生物の作成¹³⁾の可能性が確認されている。

4.3 バイオ技術による有害物質の分解技術

塩素系有機溶剤、PCB等は分解され難く、無害化技術開発への要望が強い。このような有害物質を、より温和な条件で無害化する技術として、微生物、酵素による分解技術が検討されている。

米国では、シリコンバレーの汚染に代表される塩素系有機溶剤による土壌や地下水汚染も深刻な問題となっており、スーパーファンド法などの法規制による修復が進められている。

環境に放出されたトリクロロエチレンなどの塩素系

有機溶剤は、土壌中の微生物によって分解可能であることが1985年に報告され、その後、多くの分解微生物が発見された。酸素のない状況でのみ成育できる嫌気性微生物により、土壌中のテトラクロロエチレン¹⁴⁾、1,1,1-トリクロロエタン¹⁵⁾が約1ヵ月でCO₂まで分解された例がある。日本でも、国立研究機関で水田、蓮田、畑の土壌中の微生物によるテトラクロロエチレン分解の研究が行われている。図5のように順次塩素が分解されていくことがわかった。特に蓮田土壌では分解速度が高く¹⁶⁾、100 ppmの高濃度でも完全に分解することが確認されている。

また、土壌には、酸素のある好気的条件下で生育し、天然ガスを添加するとトリクロロエチレンを分解する微生物が存在することが発見された¹⁷⁾。その後、各種微生物が探索され、メタン資化性微生物や芳香族物質分解微生物がトリクロロエチレン等をCO₂まで完全分解することがわかった。

最近、10 ppmと比較的高濃度のトリクロロエチレンを好氣的に分解するメタン資化性微生物¹⁸⁾が発見された(図6)。取扱いの容易な好気性微生物の利用により、汚染除去技術が進歩するものと思われる。

米国環境保護庁(EPA)では、トリクロロエチレンをCO₂まで分解する微生物を利用した実験として、図7に示すパイオリアクタに組み込み、パイロットテスト¹⁹⁾システムを構成して、2~3 ppmのトリクロロエチレンを含む地下水を通すことで好氣的に連続処理の可能性を実証した。さらに、この微生物を無機・有機栄養源、酸素とともに地中に注入する処理実験も検討された。

PCB分解性微生物も数多く研究されているが²⁰⁾²¹⁾、PCBでは、分子に結合した塩素数が多くなるほど分解されにくく、四塩化物以上の分解例はほとんど見つからない。

図5 テトラクロロエチレンの嫌氣的分解経路

図6 混合培養系によるトリクロロエチレンの分解に及ぼす濃度の影響

図 7 パイロットテストシステム例

4.4 重金属類の無害化技術

また、土壌中には金属や硫黄などの無機物を利用して成育する微生物があり、鉱山の銅、カドミウム、コバルト、スズ、亜鉛などの回収に実用化されており、環境汚染で大きな問題になっているメチル水銀の還元処理等、環境保全にも応用可能である。

フロオレセイン中で成育できる肺炎菌の一種である微生物²²⁾が、有機水銀化合物を分解して、金属水銀を沈殿させることが発見されている。この微生物を応用して、排水や土壌中の有機水銀を除去し、金属水銀の回収が行えることもわかった。

4.5 石油の分解技術

石油分解菌による海洋汚染の改善が可能である。海洋の原油汚染は、89年3月アラスカにおけるタンカー（バルディース号）事故での4万トン流出や、91年1月の湾岸戦争時にペルシャ湾への100万トン近い流出による被害は、記憶に新しい。海洋に流出した原油は揮発、溶解し、一部は微生物による分解を受ける。さらに重質分はタールボール化して沈降する。原油分解能力のある微生物は汚染が進んだ海域には多く見られ、フィリッピン沖、大西洋、北太平洋の海底の汚泥など広範囲の場所で分解微生物が発見されている。微生物の原油分解性は、窒素・リン等の栄養塩添加で向上することがわかった。

4.6 CO₂除去技術

大気中のCO₂濃度の増加が地球温暖化の主な原因として対策が検討されている。大部分のCO₂は海洋に吸収されていると考えられているが、その詳細は不

明である。海洋には種々の藻類や植物プランクトンが成育しており、吸収されたCO₂は最終的には炭酸カルシウムとして海底に沈降して固定されると予想できる。窒素・リンを人工的に散布するか、海底の塩を海面まで持ってくることで富栄養化し、海洋表面の藻類や微生物濃度を増加させると、さらに吸収量を増やすことが可能になると考えられる。また、遺伝子工学の利用で、空気中の窒素固定能力や光合成能力の高い生物を作ることでも可能である。これらの藻類を高密度に固定化したバイオリアクタを光エネルギーの収集システムと組合せた光化学バイオリアクタも検討されている。珊瑚の成育条件や応用についての研究も、工技院などで行われている。

5. 微生物で分解されるプラスチック

軽くて丈夫なプラスチックは、軽量な商品を作る上でなくてはならない素材である。しかし、より強く、より安定な素材開発をめざした結果、微生物分解を受けにくく²³⁾、廃棄物処理・処分の際に問題になっている。これまでは、埋め立て処分、焼却、再生利用が実施されている。しかし、埋め立て地の逼迫が深刻な問題になっている。プラスチック類の焼却は熱エネルギー源として利用する有効な方法であるが、焼却炉の性能が追付かず、処理量はそれほど多くない。しかも、ポリエチレンなどのオレフィン系以外の材料を焼却すると、有害な塩酸、ダイオキシン等の発生防止、焼却灰中の残存重金属の処理などで問題も残っている。近年、欧米諸国をはじめとして、日本でも再生資源促進法の制定など、プラスチック製品の再資源化、リサイクルが推進されている。また、微生物によって分解し、自然界の物質循環に組み込まれる生分解性プラスチックを製品に採用する研究も活発化している。特に、微生物が作る脂肪族ポリエステルが注目されている。この材料は180℃付近に融点を持ち、成型加工が容易な熱可塑性プラスチックで、自然界の微生物で分解される。しかし、結晶性が高く、もろい特性を改善するため、英国ICI社²⁴⁾では、水素細菌にブドウ糖とプロピオン酸を与え、ヒドロキシ酪酸とヒドロキシ吉草酸共重合体「BIOPOL」を商品化している。また、フィルム、糸、容器などに加工可能な共重合体²⁵⁾の開発が行われており、図8のように土壌中での分解特性の良好な材料も作られている。

微生物が作り出すセルロースは普通紙の数十倍も高いヤング率の膜に成型可能であり、高性能スピーカ材料として応用されている。今後、TV、冷蔵庫、自動車部品などにも利用でき、廃棄時には、放置・埋め立

図 8 共重合バイオポリエステル分解速度

てにより短時間で分解され、しかも低コストで、強度と加工性の高い素材の開発ができると、環境保全に有効と考える。

6. む す び

以上、有害化学物質の分解・無害化技術について紹介した。自然環境への負荷を低減し環境を保全するには、廃棄物の無害化、減量化等の推進が必要である。廃棄物の減量化には、リサイクル可能な素材の開発・使用、材料の分別収集が可能な表示等が必須であり、電機、自動車等の製造企業では廃棄・再資源化を考慮した製品設計検討がなされている。今後、分解無害化技術の開発、有害な化学物質の使用量削減、廃棄物の再資源化を主体とした環境保全への取り組みが一層活発に進むであろう。

(1992年3月3日受付)

〔参 考 文 献〕

- 元田：“有機塩素系廃油”，クリーンジャパン，**85**，11，pp. 80-82 (1990)
- M. Hiraoka, Y. Kaihori: “Technology on Thermal Destruction of PCB & Other Chlorinated Organic Compounds”, 「Destruction Technologies of Substances That Deplete the Stratospheric Ozone Layer」, Japan Industrial Conf. Ozone-layer Protection (JICOP), pp. 20-22 (1991)
- 今川：“有機塩素化合物の焼却と環境汚染”，公害資源研・20回講演資料，pp. 17-24 (1988)
- S. Imamura: “Catalytic Decomposition of Halogenated Organic Compounds”, *ibid* (JICOP), pp. 61-67 (1991)
- 久永，原田，田中，増田：“半導体光触媒によるトリクロロエチレンの分解”，水処理技術，**29**，8，pp. 483-487 (1988)
- 島田，石橋，早田：“水中の1,1,1-トリクロロエタンの触媒による分解”，2回廃棄物学会講演，pp. 201-204 (1991)

- 若林，水野：“高周波プラズマによるフロン分解”，日本電子ニュース，**29**，4，pp. 71-74 (1989)
- K. Misuno, T. Wakabayashi, H. Komaki, T. Amano, H. Ohuchi: “Decomposition by an Inductively-Coupled R. F. Plasma”, *ibid* (JICOP), pp. 48-52 (1991)
- K. Tanaka, T. Hisanaga: “Photochemical Degradation”, *ibid* (JICOP), pp. 87-91 (1991)
- M. Koyama, M. Suzuki, A. Okada, K. Suzuki: “Decomposition of CFCs by UV-Irradiation”, *ibid* (JICOP), pp. 95-99 (1991)
- M. Sato, T. Sugeta, K. Tanaka: “Supercritical Water Hydrolysis of CFC”, *ibid* (JICOP), pp. 81-83 (1991)
- 新日鐵，(社)産業公害防止協：“排水中有機塩素化合物の連続除去装置の開発”，産業公害，**27**，8，pp. 583-590 (1991)
- 藤田，橋本：“育種微生物による排水処理の展望”，バイオサイエンスとバイオインダストリー，**46**，10，pp. 3711-3716 (1988)
- F. R. Parsons, P. R. Wood, J. DeMarco: “Transformation of Tetrachloroethene and Trichloroethene in Microcosms and Groundwater” J. AWWA, **76**, pp. 56-59 (1984)
- F. R. Parsons, G. E. Lage, R. Rice: “Biotransformation of Chlorinated Organic Solvents in Static Microcosms”, *Environ. Toxicol. Chem.*, **4**, pp. 739-742 (1985)
- 矢木，内山：“揮発性塩素化脂肪族炭化水素の微生物分解”，微生物，**5**，6，pp. 535-544 (1989)
- J. T. Wilson, B. H. Wilson: “Biotransformation of Trichloroethylene in Soil”, *Appl. Environ. Microbiol.*, **49**, pp. 242-243 (1985)
- H. Uchiyama, T. Nakajima, O. Yagi, T. Tabuchi: “Aerobic Degradation of Trichloroethylene in High Concentration by a Methane-utilizing Mixed Culture”, *Agric. Biol. Chem.*, **53**, pp. 1019-1024 (1989); “Aerobic Degradation of Trichloroethylene by a New Methane-utilizing Bacterium, Strain M”, *ibid.*, **53**, pp. 2903-2907 (1989)
- 西村，田坂，“バイオテクノロジーを用いた環境修復技術”，公害と対策，**27**，7，pp. 12-20 (1991)
- 山中：“芳香族塩素化合物の微生物による分解法”，化学工業，**7**，pp. 624-631 (1989)
- K. Kimbara, T. Hashimoto, M. Fukuda, T. Koana, M. Takagi, M. Oishi, K. Yano: “Isolation and Characterization of a Mixed Culture That Degrades Polychlorinated Biphenyls”, *Agric. Biol. Chem.*, **52**，11，pp. 2885-2891 (1988)
- 中原，森：“遺伝子資源としての重金属耐性菌”，日経サイエンス，**12**，pp. 134-143 (1991)
- 富田：“微生物による汎用高分子の分解”，高分子，**39**，4，pp. 280-283 (1990)
- N. Uttley: “バイオポリマーとしての BIOPOL の機能と応用”，フレグランスジャーナル，**78**，pp. 83-85 (1986)
- 土肥：“自然との調和をめざす生分解高分子”，高分子，**39**，4，pp. 272-275 (1990)

こやま まさお
小山 昌夫 昭和49年，東京理科大学理学部大学院博士過程修了。同年，(株)東芝に入社。総合研究所化学材料研究所にて，イオンセンサ，バイオセンサなどの研究開発に従事。平成元年より，環境技術研究所にて，廃棄物の無害化技術等の環境保全技術研究に従事。理学博士。