

# 金属カルシウムによる残留性有機汚染物質の還元的分解に関する研究

著者	片山 裕美, 三苫 好治
著者別名	KATAYAMA Yumi, MITOMA Yoshiharu
雑誌名	八戸工業大学紀要
巻	38
ページ	146-153
発行年	2019-03-01
URL	<a href="http://doi.org/10.32127/00003871">http://doi.org/10.32127/00003871</a>

# 金属カルシウムによる残留性有機汚染物質の 還元的分解に関する研究

片山 裕美<sup>†</sup>・三苦 好治<sup>††</sup>

## Decomposition Method of Persistent Organic Pollutants using Ca-based Hydrodechlorination

Yumi KATAYAMA<sup>†</sup> and Yoshiharu MITOMA<sup>††</sup>

### ABSTRACT

In recent years, treatment technologies of persistent organic pollutants (POPs) tended to turn from the classical chemical decomposition methods to environmentally-friendly milder conditions, which is known as *Green Chemistry* techniques. We developed a Ca-based hydrodechlorination method which used metallic calcium, alcohol, and catalyst. This treatment of PCBs or dioxins proceeded in over 99% under mild conditions such as room temperature and 0.15 MPa. As clarification of reaction mechanism, hydrodechlorination of chlorinated anisoles proceeded under extremely low pressure (0.02 MPa) using a -OH hydrogen of alcohol. In similar conditions of pressure and temperature, catalytic reduction with molecular hydrogen occurred in only 2.2% conversion. It indicated that this method had a specific path different from a conventional catalytic reduction.

**Key Words:** Persistence Organic Pollutants, POPs, Metallic Calcium, Catalyst, Reduction

**キーワード:** 残留性有機汚染物質, PCBs, ダイオキシン類, 金属カルシウム, 触媒, 還元

### 1. はじめに

残留性有機汚染物質 (Persistence Organic Pollutants, 通称、POPs) は、難分解性、高蓄積性、長距離移動性を有し、地球規模の環境汚染が問題視されていることから2001年のストックホルム

条約により製造・使用・輸出入などの制限が設けられた。しかしながら、現在においても大気、海、河川、および、土壌からの汚染は数多く報告されており、POPsの分解技術の開発が急がれている。これまで数々の分解技術が開発されてきたが、近年ではグリーンケミストリーの観点から高効率を維持しつつ投入エネルギーを最小限に抑えることが可能な化学的処理法が再注目されている。筆者らは、金属カルシウムを用いたPOPsの分解技術の開発を行ってきた。金属カルシウムは高い反応性を有し、大気下においても安全に取り扱うことが可能であることから、ポ

平成 30 年 12 月 21 日 受付

<sup>†</sup> 工学部生命環境科学科・助教

<sup>††</sup> 県立広島大学生命環境学部環境科学科・教授

Table 1 TEF of dioxins and PCBs

Compound	WHO 2005 TEF	Compound	WHO 2005 TEF
<i>Chlorinated dibenzo-p-dioxins</i>		<i>Non-ortho-substituted PCBs</i>	
2,3,7,8-TCDD	1	3,3',4,4'-tetraCB (PCB77)	0.0001
1,2,3,7,8-PeCDD	1	3,4,4',5-tetraCB (PCB81)	0.0003
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	3,3',4,4',5-pentaCB (PCB126)	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	3,3',4,4',5,5'-hexaCB (PCB169)	0.03
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	<i>Mono-ortho-substituted PCBs</i>	
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDD	0.01	2,3,3',4,4'-pentaCB (PCB105)	0.00003
OCDD	0.0003	2,3,4,4',5-pentaCB (PCB 114)	0.00003
<i>Chlorinated dibenzofurans</i>		2,3',4,4',5-pentaCB (PCB 118)	0.00003
2,3,7,8-TCDF	0.1	2',3,4,4',5-pentaCB (PCB 123)	0.00003
1,2,3,7,8-PeCDF	0.03	2,3,3',4,4',5-hexaCB (PCB 156)	0.00003
2,3,4,7,8-PeCDF	0.3	2,3,3',4,4',5'-hexaCB (PCB 157)	0.00003
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	2,3',4,4',5,5'-hexaCB (PCB 167)	0.00003
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	2,3,3',4,4',5,5'-heptaCB (PCB 189)	0.00003
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1		
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1		
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01		
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01		
OCDF	0.0003		

リ塩化ビフェニル類 (PCBs) やダイオキシン類の分解に応用してきた。

そこで本論文では、日本国内における POPs の社会的背景、および、金属カルシウムを利用した PCBs またはダイオキシン類の分解技術に関するこれまでの研究成果をまとめた。

## 2. 残留性有機汚染物質による汚染と分解技術

ポリ塩化ビフェニル類 (PCBs) やダイオキシン類などが代表される塩素有機化合物は、化学的安定性に優れ、難燃性や電気絶縁性を有することから、トランスやコンデンサなど幅広く利用されてきた。しかしながら、これらの化合物は一旦環境中に放出されると、その安定性の高さから難分解性、高蓄積性、長距離移動性を示し、ヒトや環境への甚大な悪影響を与える<sup>1)</sup>。これらの物質は、残留性有機汚染物質と呼ばれ、2001年のストックホルム条約により製造・使用・輸出入が規制されている<sup>2)</sup>。

日本国内において POPs による環境汚染が初め

て報告されたのは、1968年、西日本を中心に米ぬか油の製造過程において熱媒体として使用された PCBs が、食用油に混入し大規模な化学食中毒事件 (カネミ油症事件) である (のちに、ポリ塩化ジベンゾフランおよびコプラナー PCBs が原因物質だと判明)。カネミ油症事件後、1973年に「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律 (化審法)」が制定され生産と販売の中止、および、製造・輸入・使用等の規制が設けられた<sup>3)</sup>。しかしながら、POPs の中にはダイオキシン類のように非意図的に生成される物質や、マラリア対策等で未だ発展途上国を中心に一部の使用を認められている物質もあるため、POPs による汚染は現在においても地球規模で確認されており対策が求められている<sup>4)</sup>。

PCBs やダイオキシン類をはじめとする POPs の健康被害が報告されてからリスクアセスメントに関する研究が進められ、WHO によって毒性の指標となる耐容一日摂取量 (Tolerable Daily Intake = TDI) が定められた (Table 1) <sup>5)</sup>。ダイオキシン類に関しては、塩素の数が多く含まれている化

合物や平面性の高い化合物の毒性が高くなる傾向がある。以上より、一分子当たりの塩素数を減らし、平面性を崩すことで毒性の低減が可能となることから、これまで様々なPOPsの分解方法が開発されてきた。

まず、低酸素条件下のもと850 °Cもの熱を加える熱分解法が先行した<sup>6)</sup>。この手法は、塩素の数や化合物の構造に影響されず高温により原子レベルに分解することが可能である。しかしながら、投入エネルギーが膨大であることや、分解後の冷却過程において、分解された原子が再合成しダイオキシン類を生成することが課題となっていた(*de novo* 合成)。この合成反応は、300 ~ 500 °Cで進行するといわれており、飛灰中に含まれる金属塩が触媒として作用し、燃焼炭素粒子や多環芳香環化合物が存在すると一定条件下においてダイオキシン類を生成する。そのため、より低い燃焼温度で分解する手法の開発が進められ、酸化カルシウム存在下における熱分解法が報告された<sup>7)</sup>。酸化カルシウムを共存させて燃焼させることにより、カルシウムが遊離した塩素を捕捉することでダイオキシンの発生を抑制している。しかしながら、未だ、投入エネルギーが高いという課題を解決しておらず、よりエネルギーの低い化学的分解手法に注目が集まった。

まず、金属ナトリウムによる電子移動還元(バーチ還元)<sup>8)</sup>や水素化アルミニウムリチウム、水素化ほう素ナトリウムなどの還元剤による還元反応(ヒドリド還元)が報告された<sup>9)</sup>。しかしながら、金属ナトリウムや水素化アルミニウムリチウムなどの還元剤は、反応性が非常に高く、大気下では取り扱いが困難であるという課題点がある。そのため、触媒を用いた接触水素化反応<sup>10)</sup>、メカノケミカル分解<sup>11)</sup>、および電気化学的還元法<sup>12)</sup>が開発されたが、特別なデバイスが必要となり高コストに繋がるなど課題がある。その後、光化学還元<sup>13)</sup>や微生物や植物を利用した生物学的分解法<sup>14,15)</sup>が開発された。これらの方法は、低いエネルギー条件下で分解が可能であるものの、温度や光の強さなど条件を一定に保つ必要

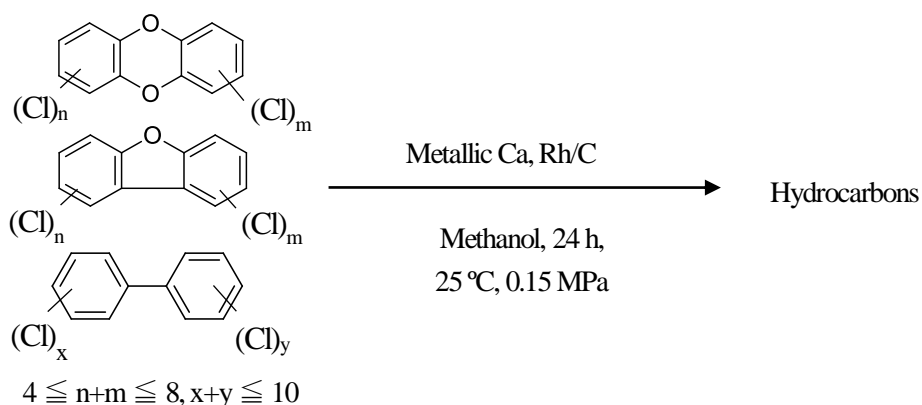
があることや、異性体の分解にまで対処することができないという解決すべき課題点が残されている。

これらの背景のなか、近年のグリーンケミストリーの観点のもと、分解効率を維持したまま、投入エネルギーが少なく、かつ、廃棄物の少ない分解が可能な化学的手法に再び注目が集まった。最近では、金属ナノ粒子による分解法や二種金属を組み合わせた新規触媒による分解法が開発が盛んに行われている<sup>16,18)</sup>。これらの手法は、金属の微粒子化や反応性の異なる金属を組み合わせるにすることにより表面積の増大・反応性の向上を可能としている。そのような中、筆者らは金属カルシウムを利用した新たな分解技術の開発を行った。

### 3. 金属カルシウム法による PCBsおよびダイオキシン類の分解

前述のように、様々な金属を用いた分解方法は数多く開発されている中、我々は金属カルシウムに着目した。金属カルシウムは、イオン化傾向が高く容易に電子を放出するため高い反応性を有する。加えて、金属カルシウムと同様にイオン化傾向が高いカリウムやナトリウムと異なり、大気下においても表面が酸化被膜(酸化カルシウムや炭酸カルシウム)に覆われるため安定性が高く取り扱いが容易である。この不活性な酸化被膜はアルコール洗浄や物理処理により取り除くことが可能であり、容易に反応活性部位を得ることができることから、これらの性質は簡便かつ高効率な反応を達成するために非常に有効に働く。しかしながら、ナトリウムをはじめイオン化傾向の高い金属は反応性の高さから取り扱いが困難であると利用が制限されていたことから、カルシウムも同様であると考えられていたことから、カルシウムを用いた脱塩素化反応に関する研究が不十分であった。

そこで、筆者らは金属カルシウムによる還元反応の知見を深めるため、様々な芳香族ハロゲ



Scheme 1 Hydrodechlorination of dioxins and PCBs by metallic Ca method

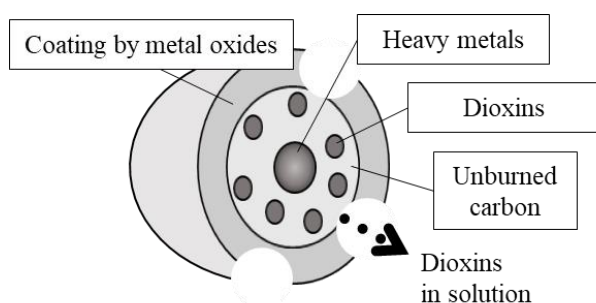


Fig. 1 Model of fly ash

ン化合物の還元を行った。本論文では、PCBsおよびダイオキシン類の還元反応について述べる。まず、アルコール溶媒下、金属カルシウムによる電子移動還元法（カルシウム法）を用いてPCBsおよびダイオキシン類の分解を試みた。

その結果、室温条件下、エタノール溶媒中でPCBs（初期濃度：8616.32  $\mu\text{g/g}$ ）を含むトランスオイルを20 mmolの金属カルシウム共存下で24時間攪拌処理により99.96%の高効率に分解することを達成した。ダイオキシン類に関しても同様の条件のもと、98.32%の分解を達成した<sup>19)</sup>。

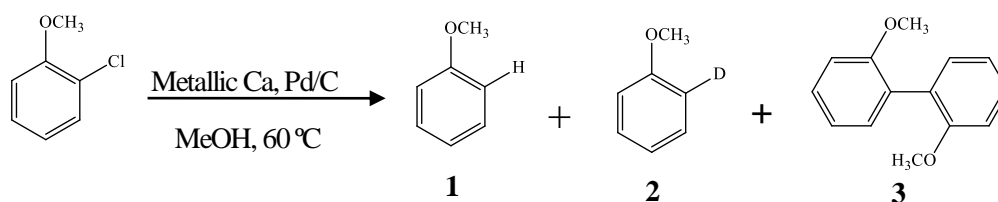
しかしながら、数ppmのPCBsやダイオキシン類（主に低塩素体）は未反応のまま残ることや、固相中（飛灰中）のダイオキシン類をの分解には対応できないといった課題があった。一般的に、飛灰は重金属を核として、その周りをダイオキシン類を含む未燃カーボンに覆われ、さらに金属酸化物によって覆われている（Fig. 1）。そのため、従来技術では飛灰からダイオキシン

類を溶液中に溶出させるために高温・高圧が必要であった。本法においても、金属カルシウムにより最外殻の金属酸化物の酸素を奪い構造を破壊することが可能になるものの、脱塩素化反応を行うほどのカルシウムが残っていないことが低効率の原因となっていると考えられる。

#### 4. 金属カルシウム触媒法による飛灰中ダイオキシン類の分解

アルコール溶媒中で金属カルシウムによる電子移動還元法は、従来のナトリウム法と比較して簡便に反応を行うことができる一方、低塩素体の分解が進行しにくいことや、固相（飛灰）中のダイオキシン類の分解に適応できないという課題があった。

そこで、金属カルシウムとアルコールに加えて、貴金属触媒を組み合わせた金属カルシウム触媒法を開発した（Scheme 1）。本法は、多塩素体を優先して脱塩素化する電子移動還元法と低塩素体を優先して脱塩素化する接触水素化法の特性を持ち合わせ、両技術の不得意な領域を補完し合う関係にある。また、通常の接触水素化反応で課題であった、系外からの水素導入は不要であり、安全かつ効率的で省資源な条件での還元的脱塩素化が可能となる。これにより、アルコールによってバルク中に溶出したダイオキシンを触媒上で脱塩素化反応することが可能となった。金属カルシウム触媒法を用いることで、



Scheme 2 Dechlorination of 2-chloroanisole by metallic Ca-catalyst method

 Table 2 Dechlorination of 2-chloroanisole using D-labeled methanol<sup>a</sup>

Entry	Solvent	Recovery (%)	Products (%)		
			<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
1	MeOH-d <sub>1</sub>	-	-	<b>88.9</b>	11.1
2	MeOH-d <sub>3</sub>	-	88.6	-	10.4

<sup>a</sup> 1 mmol of 2-chloroanisole, 4 mmol of Ca, 0.1 g of Pd/C, and 5 mL of methanol were mixed in a sealed tube for 2 h.

Table 3 Effect of combination of reagents on dechlorination efficiency

Entry	Ca	Pd/C	Recovery (%)	Products (%)	
				<b>2</b>	<b>3</b>
1 <sup>a</sup>	+	+	3.8±0.2	93.1±0.6	3.0±0.4
2 <sup>b</sup>	-	+	100.0	N.D.	N.D.
3 <sup>c</sup>	+	-	92.9±0.7	7.1±0.8	N.D.

<sup>a</sup> 1 mmol of 2-chloroanisole, 2 mmol of Ca, 0.1 g of Pd/C, and 5 mL of methanol were mixed in a sealed tube for 2 h. <sup>b</sup> 1 mmol of 2-chloroanisole, 0.1 g of Rh/C, and 5 mL of methanol were mixed in a sealed tube for 2 h. <sup>c</sup> 1 mmol of 2-chloroanisole, 4 mmol of Ca, and 5 mL of methanol were mixed in a sealed tube for 4h. <sup>d</sup> N.D.=not detected.

Table 4 Hydrogen pressure (Ca-catalyst method and catalytic method)

Method	Hydrogen pressure (MPa)	Recovery (%)	Products (%)	
			<b>2</b>	<b>3</b>
Ca-catalyst <sup>a</sup>	0.011-0.021	3.8±0.7	92.9±1.5	3.3±0.9
	0.036-0.037	3.8±0.2	93.1±0.6	3.0±0.4
Catalyst-H <sub>2</sub> gas <sup>b</sup>	0.028-0.033	97.8	2.2	-

<sup>a</sup> Conditions; Substrate: 2-Chloroanisole (1 mmol), Pd/C (0.1 g), Ca (1.5 mmol), Methanol (5 ml), 60 °C, 2 h. <sup>b</sup> Conditions; Substrate: 2-Chloroanisole (2.1 mmol), Pd/C (0.21 g), Methanol (10.5 ml), 60 °C, 2 h.

室温下、24時間の攪拌処理において7806 pg TEQ/gの飛灰中ダイオキシンを23.6 pg TEQ/gまで高効率な分解を達成した<sup>20)</sup>。さらに、土壌中のPCB（初期濃度 $1,300 \times 10^3$  mg/kg）に対しても $0.62 \times 10^3$  mg/kgまでの分解を達成した<sup>21)</sup>。

## 5. 金属カルシウム触媒法による還元反応メカニズムの解明

前述の通り様々な用途で金属カルシウム触媒法を利用展開してきたが、同時に反応メカニズムの解明についても研究を進めてきた。これまでの検討によって、ダイオキシンのモデル化合物であるモノクロアニソール類の脱塩素化反応 (Scheme 2) について、以下、三つの事項が明らかとなっている<sup>22)</sup>。

- 1) 還元反応にはアルコールのヒドロキシ水素が利用される。
- 2) 脱塩素化反応は触媒上で進行する。
- 3) わずか 0.02MPa の内圧下において 96%以上の脱塩素化効率を達成できる。

まず項目 1) については、メタノール構造中のどの部位の水素が反応に利用されているのか重水素標識アルコールを用いて明らかにした (Table 2)。重水素標識アルコールは、ヒドロキシ水素を重水素化しているメタノール- $d_1$ 、及び、メチル基の水素を重水素化しているメタノール- $d_3$ の二種類を用いた。Entry 1 では、重水素標識アニソールが 88.9%生成しているのに対し、Entry 2 では重水素標識アニソールが生成していないことが明らかとなった。このことから、メタノールのヒドロキシ水素が還元反応に利用されていることが示唆される。

次いで、項目 2) については、反応薬剤の組み合わせが与える脱塩素化反応効率への影響について検討した (Table 3)。Entry 1 より、カルシウム、及び触媒が組み合わせることにより 96%の脱塩素化効率が達成する反応であるが、どちらかが欠けることにより、その効率が極端に低くなることわかる (Entry 2, 3)。このことから、

組み合わせが高効率に反応を進行させる要因であることが明らかとなった。加えて、カルシウムのみ（電子移動還元）では、ほとんどが原料回収であったが、そこに触媒を加えることにより反応が進行する。よって、低塩素化合物の還元反応においては、触媒上で脱ハロゲン化反応が優先的に進行することが示唆された<sup>23)</sup>。

最後に、項目 3) については、金属カルシウム触媒法による脱塩素化反応に最低限必要な水素圧について検討した (Table 4)。その結果、わずか 0.02 MPa の内圧下において約 96%もの脱塩素化効率を達成した。加えて、0.02 MPa と等モルの水素ガス供給下において同様に接触水素化反応を行うと、ほとんどが原料回収となることが明らかとなった。このことから、金属カルシウム触媒法と接触水素化反応は異なる水素利用経路を有していることが示唆された。

以上の結果より、圧力が極めて低い条件下で高効率に反応が進行することから、アルコールのヒドロキシ水素を利用してカルシウム上で発生した原子状水素は、分子状水素として気相中に放出されるのではなく、触媒との接触により原子状のままカルシウムから触媒へ移動していることが予想される。本反応経路は、これまで触媒を用いる接触水素化法とは大きく異なることから新たな反応経路の知見として、今後、さらなる検討を重ねていきたい。

## 6. まとめ

本研究では、金属カルシウムを用いたPCBsおよびダイオキシン類の分解法の開発を行った。アルカリ金属やアルカリ土類金属を用いた電子移動還元法（特に、ナトリウム法）は、一般的に知られている方法であるが、反応性が高い故に大気下で扱いにくく利用が制限されていた。カルシウムも同様に考えられており、反応性の検討は十分になされていなかったが、実際は酸化被膜に覆われていることにより大気下でも安全に取り扱うことが可能である。そこで本研究

では、金属カルシウムについて取り上げ、反応性の検討を行った。

金属カルシウムによる電子移動還元では、トランスオイル中のPCBsを99%以上の高効率で分解することが可能であるが、低塩素体化合物の分解が不得意であることや固相中のダイオキシン類の分解に対応できないという課題があった。そこで、両者の課題を解決するため貴金属触媒を組み合わせた金属カルシウム触媒法を開発したところ、低塩素体の分解が進行したことによる分解効率の向上に加え、さらには固相中のダイオキシン類でさえも99%以上の分解効率を達成した。

反応メカニズムの解明では、通常の不均一触媒を用いた還元反応では高温や高圧を要するが、本法では室温および微加圧 (0.02 MPa) という温和な条件下で、アルコールのヒドロキシ水素を利用して脱塩素化反応が進行していることが明らかとなった。これらの結果から、金属カルシウムから発生した原子状水素は、触媒との接触により原子状のままカルシウムから触媒上へと移動していることが示唆された。この反応経路は通常の接触水素化法とは大きく異なるものであり、新たな反応経路の発見となりうる成果である。

### 参考文献

- 1) Lifeng Y., Yunrong D., Junfeng N., Yueping B., Zhenyao S., Rapid dechlorination of chlorophenols in aqueous solution by [Ni/Cu] microcell. *J. Hazard. Mater.*, **209-210**, 414-420 (2012).
- 2) Susan M. Bengtson Nash, Sean J. Wild, Darryl W. Hawker, Roger A. Cropp Hayley Hung, Frank Wania, Hang Xiao, Pemilla Bohlin-Nizzetto, Anders Bingert, Sara Broomhall, Persistent Organic Pollutants in the East Antarctic Atmosphere: Inter-Annual Observations from 2010 to 2015 Using High-Flow-Through Passive Smplng. *Environ. Sci. Technol.*, **51**, 13929-13937 (2017).
- 3) 公害防止の技術と法規編集委員会, 公害防止の技術と法規 [ダイオキシン類編], 社団法人産業環境管理協会, p. 28-29 平成 12 年 12 月 5 日
- 4) Katami T., Ohno N., Yasuhara A., Shibamoto T., Formation of dioxins from sodium chloride-impregnated newspapers by combustion. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **64**, 372-376 (2000).
- 5) Van den Berg, M.; Bimbaum, L. S.; Denison, M.; De V., M.; Farland, W.; Feeley, M.; Fiedler, H.; Hakansson, H.; Hanberg, A.; Haws, L.; Rose, M.; Safe, S.; Schrenk, D.; Tohyama, C.; Tritscher, A.; Tuomisto, J.; Tysklind, M.; Walker, N.; Peterson, R. E., The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. *Toxicological Sciences*, **93(2)**, 223-241 (2006).
- 6) Hagenmaier H., Horch, K., Fahlenkamp H., Schetter G., Destruction of PCDD and PCDF in refuse incineration plants by primary and secondary measures. *Chemosphere*, **23**, 1429-1437 (1991).
- 7) Xingbao G., Wei W., Xiao L., Dechlorination reaction of hexachlorobenzene with calcium oxide at 300-400 °C. *Journal of Hazardous Materials*, **169**, 279-284 (2009).
- 8) Kawai, T. et al, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **2002**, P2002-121, 155A
- 9) Stojkovski S., Markovec L. M., Magee R. J., Studies on the dechlorination and detoxification of organochlorine compounds. I. PCBs and PCNs. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **51**, 407 (1991).
- 10) Ukisu Y., Miyadera T., Hydrogen-transfer hydrodechlorination of polychlorinated dibenze-p-dioxins and dibenzofurans catalyzed by supported palladium catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* **40**, 141-149 (2003)
- 11) Zhang Q., Saito F., Ikoma T., Tero-Kubota S., Hatakeda K., Effects of quarts addition on the mechanochemical dechlorination of chlorobiphenyl by using CaO. *Environ. Sci. Technol.*, **35(24)**, 4933-4935 (2001).
- 12) Zhang S., Rusling J. F., Dechlorination of polychlorinated biphenyls by electrochemical catalysis in a bicontinuous microemulsion. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 1375-1380 (1993).
- 13) Ishikawa M., Fukuzumi S., 10-Methylacridine derivatives acting as efficient and stable photocatalysts in reductive dehalogenation of halogenated compounds with sodium borohydride via photoinduced electron transfer. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8864-8870 (1990).
- 14) Bumpus J. A., Tien M., David A., Steven D., Oxidation of persistent environmental pollutants by a white rot fungus. *Science*, **228**, 1434-1436 (1985).
- 15) I-Ming C., Wanit W., Teeranuch J., Sukanda S., Wichidra S., Chalermraj W., Jarurat V., Jin A., Hexachlorobenzene dechlorination by indigenous sediment microorganisms. *Jouranal of Hazardous Materials*, **177**, 244-250 (2010).
- 16) Karanjit S., Jinasan A., Samsook E., Dhital N. R., Motmomiya K., Sato Y., Yohji K., Sakurai H., Signigicant stabilization of palladium by gold in the bimetallic nanocatalyst leading to an enhanced activity in the hyderodechlorination of aryl chlorides. *Chem. Commun.*, **51**, 12724-12727 (2015).
- 17) Martin-Martinez M., Gómez-Sainero L. M., Palomar J., Omar S., Rodriguez J. J., Dechlorination of dichloromethane by hydrotreatment with bimetallic Pd-Pt/C catalyst. *Catal. Lett.*, **146**, 2614-2621 (2016).
- 18) Nie X., Liu J., Yue D., Zeng X., Nie Y., Dechlorination of hexachlorobenzene using lead-iron bimetallic particles. *Chemosphere*, **90**, 2403-2407 (2013).
- 19) Mitoma Y., Satoko N., Cristian S., Alina M. S., Tomoko Y., Keisuke M., Keiko I., Masashi T., Dehalogenation of aromatic halides using metallic calcium in ethanol. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4145-4148 (2001).
- 20) Mitoma Y., Takase M., Yoshino Y., Masuda T., Tashiro H., Egashira N., Oki T., Novel mild hydrodechlorination of PCDDs, PCDFs, and



- co-PCBs inside fly ash using a calcium-promoted rhodium carbon catalyst in methanol. *Environ. Chem.*, **3**, 215-218 (2006).
- 21) Mitoma Y., Egashira N., Simion C., Highly effective degradation of polychlorinated biphenyls in soil mediated by a Ca/Rh bicatalytic system. *Chemosphere*, **74**, 968-973 (2009).
- 22) Mitoma Y., Katayama Y., Simion M. A., Harada H., Kakeda M., Egashira N., Simion C., Considerations on the mechanism of Ca/ethanol/Pd/C assisted hydrodechlorination of chlorinated aromatic substrates. *Chemosphere*, **164**, 92-97 (2016)
- 23) Katayama Y., Aoyagi M., Matsumoto T., Harada H., Simion M. A., Egashira N., Mitoma Y., Simion C. Hydrodehalogenation of hexachloro- and hexabromobenzene by metallic calcium in ethanol, in the presence of Rh/C catalyst. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **24(1)**, 591-597 (2017).

## 要 旨

近年、ポリ塩化ビフェニル類 (PCBs) やダイオキシン類が代表される残留性有機汚染物質 (Persistence Organic Pollutants, 通称、POPs) の無害化技術においては、グリーンケミストリーの観点から、分解効率を維持しつつ、より温和な条件下で処理可能な化学的手法に注目が寄せられている。

本研究では、金属カルシウムを用いた PCBs やダイオキシン類の還元的分解法の開発を行った。金属カルシウム、アルコール、および触媒を組み合わせた金属カルシウム触媒法により、室温および微加圧条件下、固相中のダイオキシン類までも 99%以上の高効率で脱塩素化反応が進行する。反応メカニズムの解明では、一般的な接触水素化法と比較して本手法による脱塩素化反応は極めて低い圧力条件下で進行することが明らかとなり、新たな水素利用経路があることが示唆された。

**キーワード:** 残留性有機汚染物質, PCBs, ダイオキシン類, 金属カルシウム, 触媒, 還元