

VOC などに対する分解と浄化適用性

大澤 武彦¹・角田 真之²・西村 実¹¹株式会社 アイ・エス・ソリューション・²株式会社 ランドコンシエルジュ

1. はじめに

昨今、汚染土壌・地下水の措置技術のキーワードはオンサイト或いは原位置 (In Situ) になりつつある。90年代の原位置浄化技術といえば揚水曝気法、土壌ガス吸引法が主流であったが、2000年以降は汚染物質を分解 (浄化) する微生物酸化・還元法や化学的酸化・還元法も採用される機運にある。

原位置化学的酸化法 (以下 In Situ Chemical Oxidation : ISCO と略す) で言えばフェントン氏試薬を用いた化学酸化法 (以下 F-ISCO と略す) が多用されている。フェントン反応を効果的に進める条件の一つが、触媒である2価の鉄を水酸化鉄に変化することを防ぐために反応環境の pH を2~4程度の酸性環境にコントロールすることであるが、サイトによっては、反応環境を酸性状態にすることが難しいことがある。その原因はサイト内にコンクリートガラが埋められ、土壌がアルカリ性となっている¹⁾、既に何らかの汚染物質に対する措置が行われ土壌がアルカリ性となっているなどのために酸性薬剤を注入しても酸性環境を維持することができない。このようなサイト固有の土質により F-ISCO が不適となるほかに、沖縄県の琉球石灰岩のように、サイトが所在する地域の土質が酸を消費する性質のため、フェントン反応にとって適切な酸性域の pH にすることができず、F-ISCO が適用できないこともある。

F-ISCO の変法で、比較的浅い不飽和帯にフェントン薬剤を散布・混合して汚染物質を浄化する方法があるが、この散布・混合法では分解効果が長く持続性のある薬剤の散布が望まれる。

最近、新しい化学酸化剤として過硫酸塩が注目され²⁾、以上述べた F-ISCO が不得手とするアルカリ性環境の土壌あるいは長期持続性の要求にも対応可能といわれている。

過硫酸塩が化学酸化剤として機能するのは、過硫酸塩が水に溶けると過硫酸イオン ($S_2O_8^{2-}$) になり、これが光、熱或いは鉄触媒により活性化されると硫酸ラジカル ($SO_4^{\cdot-}$) という非常に酸化力が高い酸化種 (オキシダント) が生成されるからである。硫酸ラジカルはフェントン反応において生成されるヒドロキシルラジカル ($\cdot OH$) に匹敵する酸化力を有している^{2) 3)}。

過硫酸塩にはナトリウム塩、カリウム塩及びアンモニウム塩があり、化学酸化剤としては使い勝手が良い過硫酸ナトリウム (以下 Sodium Per Sulfate : SPS と略す) が汎用されている。

SPS から酸化力の強い硫酸ラジカル ($SO_4^{\cdot-}$) を生成させる方法に、中性、弱酸性、強酸性更にはアルカリ性で硫酸ラジカルを生成させる方法がある³⁾。その中で、アルカリ土壌にも対応できるのがアルカリ活性化 SPS (以下 Alkaline Activator・SPS : AA・SPS と略す) である。

本研究では浄化現場においてアルカリ溶液の取り扱いの容易性、安全性確保への配慮から Regenesys 社が RegenOx 酸化法の活性剤である薬剤を SPS のアルカリ活性化剤 (以下 AA 剤と略す) として応用した。筆者は AA・SPS 化学酸化法はフェントンタイプの化学酸化とお互いの弱点を補いつつ用途に応じて使い分けができる技術と考えるが、AA・SPS 化学酸化法分解性に関する情報は少なく、研究段階であるとも言われている²⁾。そこで、本研究では汚染土壌・地下水浄化の対象として典型的な塩素化 VOC、BTEX (ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン及びキシレン) TPH (軽油) 選び、それらに対する AA・SPS の分解性および分解阻害性をフェントンタイプの化学酸化法と比較し、アルカリ活性化過硫酸ソーダ化学酸化法の浄化技術としての特徴を明らかにする。

Effective Pollutants Treatment Using Alkaline Activate Sodium Persulfate.

Takehiko Ohsawa¹, Masayuki Kakuta², Minoru Nishimura¹

(¹In Situ solutions co.,Ltd, ²Land Concierge co., Ltd)

連絡先 : 〒101-0041 東京都千代田区神田須田町 2-3-16 千代田パリオビル 6階

TEL 03-5297-7288 FAX 03-5297-0242 E-mail ohsawa@is-solution.com

2. 実験

2.1 基質分解試験の方法

(1) Bz 分解試験 (表 - 1 [1])

予めミリ Q 水に 150mg/L 程度の濃度になるようにベンゼン (以下 Bz と略す) 水溶液を調製し、72 時間穏やかに攪拌し、母液となる Bz 水溶液を用意した。この母液を用い、表 1 中の[1]の条件で異なる SPS 濃度の Bz 試験溶液 (, &) を調製した。AA の濃度条件は同一とした。[1]の () はアルカリ活性化剤を苛性ソーダとし、SPS 濃度は () と同一とした。[1]の () ~ () のそれぞれの試験溶液毎に、24 時間、168 時間の反応用試験溶液を調製した。調製後、溶液を所定時間静置し、反応後の Bz 濃度をヘッドスペース(HS)-GC/MS 法により測定した。

(2) BTEX 分解試験 (表 - 1 [2])

10mg/L 程度の濃度になるようにベンゼン、トルエン (T と略す) エチルベンゼン (E と略す) 及びキシレン (X と略す) 水溶液を BTEX 毎に調製し、72 時間穏やかに攪拌し、母液となる BTEX 毎の水溶液を調製した。この母液を用い、表 1 中の[2]の条件で BTEX 毎の試験溶液 (, , &) を調製した。SPS 濃度及び AA の濃度条件は同一とした。[2]の () ~ () のそれぞれの試験溶液毎に 20 分、40 分及び 60 分向けの試験溶液を調製した。調製後、溶液を所定時間静置し、反応後の BTEX 濃度をヘッドスペース(HS)-GC/MS 法により測定した。

(3) 塩素化 VOC 分解試験 (表 - 1 [3])

20mg/L 程度の濃度になるように PCE、TCE、cis1.2-DCE 及び 1.1.1 - TCA 水溶液を化合物毎に調製し、72 時間穏やかに攪拌することにより、母液となる化合物毎の水溶液を調製した。この母液を用い、表 1 中の[3]の条件で化合物毎の試験溶液 (, , &) を調製した。SPS 濃度及び AA の濃度条件は同一とした。[3]の () ~ () のそれぞれの試験溶液毎に 20 分、40 分及び 60 分向けの試験溶液を調製した。調製後、溶液を所定時間静置し反応後の 4 種の塩素化 VOC 濃度をヘッドスペース(HS)-GC/MS 法により測定した。

表 - 1 アルカリ活性化過硫酸ナトリウムによる基質分解の試験条件一覧

分類	基質		酸化剤の濃度条件		基質初期濃度 mg/L	反応 時間
	物質	SPS (mol/L)	活性化剤 (AA)			
[1]ベンゼン) ベンゼン	1.1×10^{-1}	AA (2.5g/100ml)		33.0	24hr 168hr
) ベンゼン	7.1×10^{-2}	AA (2.5g/100ml)		52.0	
) ベンゼン	4.2×10^{-2}	AA (2.5g/100ml)		51.0	
) ベンゼン	1.1×10^{-1}	NaOH (0.85mg/100ml)		42.0	
[2]BTEX) ベンゼン	7.1×10^{-2}	AA		11.0	20min 40min 60min
) トルエン	7.1×10^{-2}	AA		14.0	
) エチルベンゼン	7.1×10^{-2}	AA		12.0	
) キシレン	7.1×10^{-2}	AA		10.0	
[3]塩素化 VOC) PCE	1.1×10^{-1}	AA		20.0	20min 40min 60min
) TCE	1.1×10^{-1}	AA		21.0	
) cis1.2-DCE	1.1×10^{-1}	AA		24.0	
) 1.1.1-TCA	1.1×10^{-1}	AA		15.0	

(4) TPH の分解性試験

本試験では媒体の性質に影響を受けずに、AA・SPS による TPH の分解性を把握することを目的とした試験を標準砂系とし、媒体が有機物を多く含む性質が TPH 分解性に与えるか否かを把握することを目的とした試験を黒土系とした。ここでは 3 種類の酸化法の比較から AA・SPS 法の特徴を明らかにする。

1) 模擬汚染土壌の作製

模擬汚染土壌の媒体は豊浦標準砂および園芸用黒土の 2 種とした。汚染物質としての TPH は軽油とした。媒体中の TPH 濃度が均一となるような模擬汚染土壌を次の方法で作製した。

4g 程度の軽油を含む 2L 程度のエチルエーテルを用意する。これを所定量の標準砂に添加し、混合・攪拌後、ドラフト中でエチルエーテルを揮発させ、TPH が付着した標準砂を得た。黒土もこの方法で TPH 汚染黒土を作製した。

2) TPH 分解試験サンプルの調製

標準砂及び黒土の両媒体について 3 種類の酸化法（伝統的フェントン、キレートフェントン⁴⁾）及びアルカリ活性化過硫酸）の TPH 分解性試験の酸化剤の濃度条件等を表 - 2 にまとめた。

表 - 2 の条件で調製した資料は 1L 用のプラスチック製の容器に入れ、15 日間静置・反応させた。

3) TPH 分析

標準砂系 9 試料及び黒土系 9 試料を開始時、1、2、7 及び 15 日経過時に容器より試料の一部を分取して、TPH の分析に供した。TPH 分析法は「油汚染対策ガイドライン（CS2 抽出 GC/FI）」に準拠した。

表 - 2 模擬汚染土壌中の TPH 分解実験における 3 種類の酸化剤の濃度条件

酸化法	試験系	模擬 TPH 汚染土壌			媒体重量あたりの酸化剤 MOL、 薬剤配合比、添加量		
		媒体 (土壌)	媒体重量 (g)	初期 TPH (mg/kg)	H2O2 (MOL)	SPS (MOL)	活性化剤 (AA) (g)
TF 伝統的 Fenton	TF -	豊浦 標準砂	500	310	0.044		
	TF -		500	320	0.088		
	TF -		500	320	0.176		
CF ⁴⁾ キレート Fenton	CF -		500	300	0.044		
	CF -		500	290	0.088		
	CF -		500	310	0.176		
SPS アルカリ 過硫酸	SPS -		500	290		0.021	12.5
	SPS -		500	290		0.053	12.5
	SPS -		500	280		0.105	12.5
TF 伝統的 Fenton	TF - 1	黒墨土	400	310	0.035		
	TF - 2		400	300	0.071		
	TF - 3		400	320	0.141		
CF ⁴⁾ キレート Fenton	CF - 1		400	300	0.035		
	CF - 2		400	290	0.071		
	CF - 3		400	310	0.141		
SPS アルカリ 過硫酸	SPS - 1		400	290		0.017	10.0
	SPS - 2		400	300		0.042	10.0
	SPS - 3		400	290		0.084	10.0

3. 結果と考察

(1) アルカリ活性化条件と Bz 分解性

SPS 濃度と Bz 分解性を 24 時間経過時の減衰率で見ると、SPS 濃度が高くなるほど減衰率が上がる傾向が認められた。24 時間以後も SPS の酸化力は持続し、168 時間後では全てのケースで減衰率はほぼ 100% となった(表 - 3)。

フェントンタイプにおける酸化力の持続性の短かさ⁴⁾に較べれば、AA・SPS はより持続性のある化学酸化法といえる。

同一濃度の SPS の活性化) を) の苛性ソーダ (NaOH) を用いた場合と比較すると 24 時間後及び 168 時間後の減衰率はほとんど変わらなかった。アルカリ活性化剤は現場における薬剤の取り扱いの容易性や安全性から R 社の AA 剤は適正な薬剤と評価できる。

(2) BTEX の分解性

AA・SPS によるベンゼン、トルエン、エチルベンゼン及びキシレンの分解は反応初期においては一次反応 - $kt = \ln(Ct/C_0)$ に従うと仮定し、それを図 - 1 に示した。

アルキルベンゼンはベンゼン環のメチル置換基が増加するとともにベンゼン環の電子密度が増加し電子密度の高い部位に求電子的なヒドロキシルラジカルが付加しベンゼン環の開裂へと進むと言われている⁵⁾。

したがって BTEX の中でアルキル置換基が無く電子密度が最も低いベンゼンの反応速度が遅くなると考える。

表 - 3 SPS 濃度と Bz の濃度減衰及び減衰率の時間変化

試験溶液 SPS (mol/L) [pH]	ベンゼン濃度 減衰率	反応時間 (hrs)			備考
		0	24	168	
) 1.1×10^{-1} [10.8]	濃度 (mg/L)	32.5	0.44	< 0.001	AA 剤 2.5g/100ml
	減衰率 (%)	0	98.6	100	
) 7.1×10^{-2} [10.8]	濃度 (mg/L)	52.0	3.7	< 0.001	
	減衰率 (%)	0	92.9	100	
) 4.2×10^{-2} [11.0]	濃度 (mg/L)	51.0	13.5	0.003	
	減衰率 (%)	0	73.5	100	
) 1.1×10^{-1} NaOH 活性 [13.4]	濃度 (mg/L)	42	1.8	< 0.001	NaOHmg/100ml 0.85
	減衰率 (%)	0	95.7	100	

(3) 塩素化 VOC の分解性

塩素化 VOC と AA・SPS は前述の BTEX と同様に初期においては一次反応に従うとする。図 - 2 に 4 種類の塩素化 VOC と AA・SPS における反応時間と Ct/Co (初期濃度に対する t 時における濃度) の関係を示し、その傾きから反応速度定数を得た (表 - 5)。AA・SPS と塩素化 VOC の反応では分子中に炭素と炭素間に二重結合を有する塩素化エテン (PCE、TCE、cis1.2 - DCE) の方が炭素と炭素の間が一重結合である塩素化エタン (1.1.1 - TCA) に比べ、分解されやすいと評価できる。既存化学物質安全評価シートに記載されている大気圏における塩素化 VOC とヒドロキシルラジカル ($\cdot\text{OH}$) との反応による半減期は TCE (6~8 日) で cis1.2 - DCE (3~7 日) と同程度で、PCE (48~96 日) の順で、最も半減期が長いのは 1.1.1 - TCA (1.6~4.1 年) と報告されている。本研究の水溶液系においても 1.1.1 - TCA は AA・SPS に対して、24 時間後では分解が認められず、168 時間後で減衰率は約 50% となり、1.1.1 - TCA は難分解性の VOC と評価できる。

本研究では TCE が最も反応速度が速い結果が得られたが、TCE 以外の VOC では既報告と同じ傾向であった。

(4) TPH の分解性

本項では土壤中の TPH の化学酸化による分解性を把握することを大きな目的としている。そこで TPH 分解に媒体の性質に影響を受けない標準砂系及び媒体に被酸化性の有機物を多く含み、TPH 分解に影響を与える可能性のある試験系を黒土系とした。

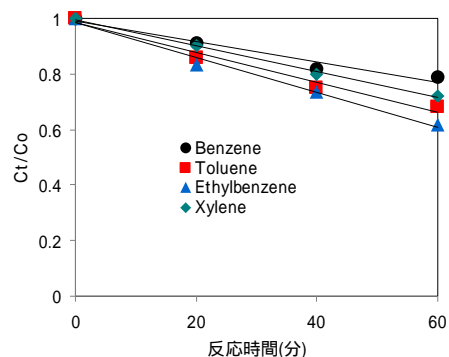


図 1 BTEX t と Ct/Co の関係

表 - 4 BTEX の反応速度定数

	ROX - SPS SPS: 7.1×10^{-2} mol/L
	- k (h^{-1})
Benzene	2.6×10^{-1}
Toluene	4.1×10^{-1}
Ethylbenzene	4.9×10^{-1}
Xylene	3.3×10^{-1}

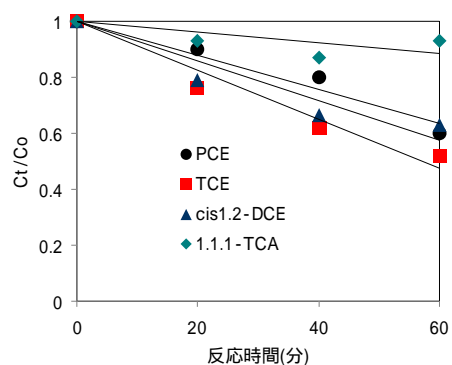


図 2 塩素化 VOC t と Ct/Co の関係

表 5 塩素化 VOC の反応速度定数

	AA・SPS SPS: 7.1×10^{-2} mol/L
	- k (h^{-1})
PCE	4.5×10^{-1}
TCE	7.4×10^{-1}
Cis1.2-DCE	5.5×10^{-1}
1.1.1-TCA	1.2×10^{-1}

ここではフェントン系 (T-F、C-F) 及び AA・SPS の特徴をフェントン系の TPH 分解性の比較から明らかにした。

1) AA・SPS の系

- ・酸化剤 (SPS) 濃度が高くなるに従い TPH の分解率は大きくなる (図 - 3、図 - 6)
- ・酸化力の持続性があり、15 日までわずかではあるが上がり続け、15 日後の分解率は 60~70% (図 - 6、図 - 3)

2) フェントン系 (T-F 及び C-F⁴)

- ・T-F と C-F の TPH 分解率に大きな差は認められず、同程度であった。
T-F の 7 日後分解率は 45~62%
C-F⁴ の 7 日後分解率は 50~60%
- ・酸化剤の持続性は SPS 法に比べ短く、7 日以降、分解率はプラトー(横ばい)状態(図 - 4、図 5)
- ・酸化反応は 7 日以内に停止している(図 - 4、図 5)
- ・TPH 分解率に対する濃度依存性が大きいことは、薬剤の添加量の大小が分解率への影響が大きい。

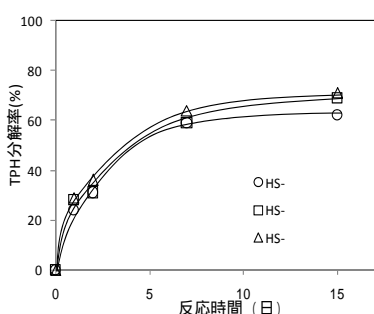


図 3 AA・SPS による TPH 分解率の経時変化

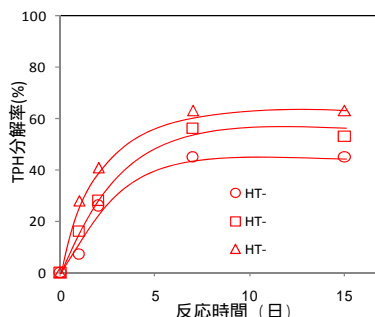


図 4 T-F による TPH 分解率の経時変化

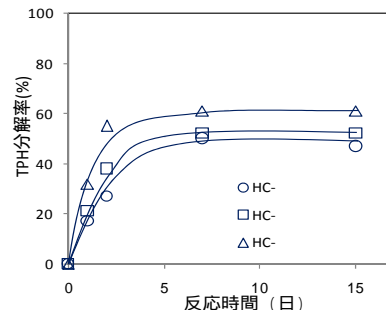


図 5 C-F⁴ による TPH 分解率の経時変化

(5) 反応の阻害性

TPH 分解に与える土壤有機物

黒土系における 3 種類の酸化法の TPH 分解性は低く 15 日経過時で減衰率は 15~20 程度(%)であった。酸化法の違いは認められなかった。

フェントン化学酸化における有機物の酸化は硫酸ラジカルあるいはヒドロキシルラジカルの酸化力によるものであるために、無差別に酸化が起きる。

ここで用いた黒土の強熱減量は 33% であり、多量の有機物を含む土壤であるので、ラジカルは多量の有機物側で消費され、TPH に十分な酸化剤が行きわたらないために、TPH 分解が進まなかった原因と考えられる。

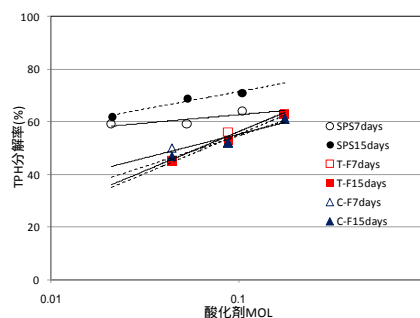


図 6 反応 7 日経過及び 15 日経過後における酸化剤 MOL と TPH 分解率の関係

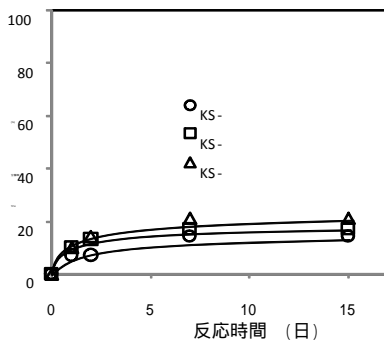


図 7 SPS による
TPH 分解率の経時変化

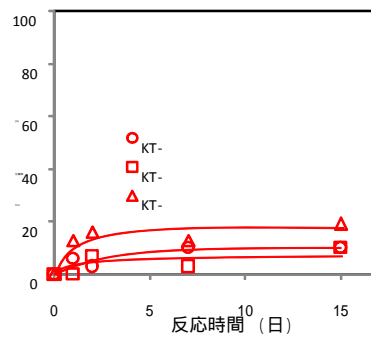


図 8 T-Fenton 薬剤による
TPH 分解率の経時変化

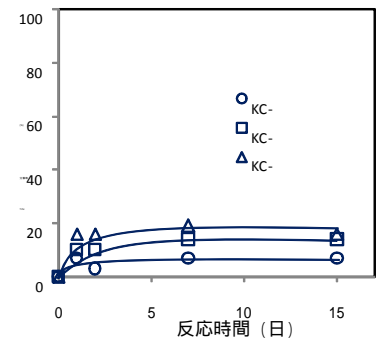


図 9 C-Fenton 薬剤⁴⁾による
TPH 分解率の経時変化

4. まとめ

AA・SPS (アルカリ活性化過硫酸ソーダ) 化学酸化法は BTEX、塩素化 VOC 及び TPH の分解性評価試験結果から既の実績のあるフェントン化学酸化に較べ初期の反応速度は若干遅くなるものの、酸化力の持続性が長く確保できる長所があり、フェントン酸化タイプに遜色のない化学酸化法であると評価できる。

AA・SPS 法は今までフェントン不適であったアルカリ性土壌あるいは酸消費量が大きくフェントン酸化法が適用できなかった琉球石灰岩地質の沖縄地域にも適用可能であると評価する。

AA・SPS は土壌有機物を多量に含む土壌に対しての適用は不向きである。この点についてはフェントンタイプの酸化法に対しても阻害要因となる。

参考文献

- 1) 中間哲志, 長野克己, 大澤武彦, 山内仁 (2007): フェントン反応を用いた浄化方法について、土壌・地下水汚染とその防止対策に関する研究集会講演集
- 2) The Interstate Technology & Regulatory Council (2005): In Situ Chemical Oxidation Team: Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater Second Edition, p.17.
- 3) Scott G. Holing and Bruce E. Pivetz: Engineering Issue In-Situ Chemical Oxidation, United States Environmental Protection Agency, pp.10~11.
- 4) 大澤武彦 (2008) 原位置フェントン化学酸化法の安定化に関する研究、第 14 回 土壌・地下水汚染とその防止対策に関する研究集会講演集