

(S2-23) 化学酸化技術としてのアルカリ活性化・過硫酸法の適用性

大澤 武彦¹・角田 真之²・西村 実¹

¹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

現在、汚染土壌・地下水の浄化技術分野で、化学的酸化法と言えればフェントン化学酸化法（以下 F - 法と言う）が主流である。F - 法では反応環境の pH を 2 ~ 4 程度にコントロールすることが必須であるが、サイトによっては、地盤中にコンクリートガラが埋められている¹⁾ 或いは既にアルカリ性材料により地盤改良が施されているために土壌環境がアルカリ性となり、F - 法に適した酸性環境を維持できないことがある。更に、沖縄県のアルカリ性土壌のように、酸に対する土壌の緩衝性が大きい地質由来のために、F - 法の適用が難しいことが予見される。

最近、新しい化学酸化法として過硫酸ナトリウム（以下 SPS : Sodium Persulfate という）を活性化する酸化法が注目され²⁾、アルカリ活性化 (AA) - SPS 法（以下 AA - SPS 法と言う : Alkaline Activator - Sodium Persulfate）は、F - 法が適用し難いアルカリ性の土壌あるいは塩素化エタン分解に適用が可能であると考えた。

F - 法の適性を汚染物質に対する分解性という視点からみると、塩素化 VOC のなかでは塩素化エタンは容易に分解できるが、塩素化エタンは分解し難い^{2), 3)} と言われている。

現在、AA - SPS 法はアルカリ性土壌或いは塩素化エタンの分解に適用できるかを判断できる情報が充分にあるとは言い難い。

そこで、本研究では AA - SPS 法はフェントン法が不適と思われる沖縄のアルカリ性土壌に適用できるのか、汚染物質として塩素化エタンの分解に適用できるのかを F - 法との比較から実験的に明らかにする。

本研究ではアルカリ活性化剤として Regenesis 社（米国）の RegenOx partB（以下 ROX と仮称する）を応用する。筆者は ROX を SPS のアルカリ活性化剤として NaOH（水酸化ナトリウム）と同等な活性化機能を有していることを既に報告している⁴⁾。ROX をアルカリ活性化剤とした ROX - SPS 法も AA - SPS 法の範疇とする。

2. 実験

2.1 アルカリ性土壌に対する AA - SPS 法の適用

本項の評価スキームを図-1 に示す。

アルカリ性土壌として沖縄県の泥灰岩の風化土壌（以下ジャーガルという）及び隆起サンゴ石灰岩土壌（以下 島尻マージという）を選び、F - 法に適した pH 環境の制御ができるのか、次にフェントン薬剤条件あるいは AA - SPS 薬剤条件下に於いてそれぞれの反応に適した pH 状態を維持できるかの評価を行い、最後にベンゼン（以下 Bz という）を含むアルカリ土壌に ROX - SPS 法を適用した場合の評価を行った。

以下に述べる試験では筆者らが実際に行っている浄化工事のフェントン薬剤条件と同一にしている。

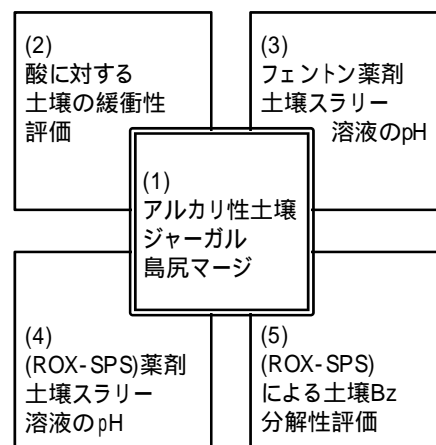


図-1 アルカリ性土壌に対する AA - SPS の適用・選択スキーム

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 2-5-2 須田町佐志田ビル 9 階

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

(1) 供試土壌

本試験では沖縄アルカリ性土壌としてジャーガル及び塩尻マージ、そして比較の土壌として黒ボク土を使用した。ジャーガルは中頭郡西原町在の畑地で採取した表層土を、島尻マージ及び黒ボク土は園芸店で購入した園芸用土壌を使用した。

入手した土壌は2mm目篩で篩い、その通過分を供試土壌とした。

(2) 土壌に対するクエン酸水溶液による pH 滴定試験

供試土壌のクエン酸水溶液に対する緩衝性から F - 法の適用性を評価した。

土壌 (dry) 50g をデュラン瓶に入れ、土壌と水比が 0.25 となるように蒸留水を加え、スターラーで攪拌を続けながら 10%クエン酸水溶液をペリスタスタティックポンプで送液・添加しながら、上澄み液の pH を連続測定した。pH がプラトー状態となった時点を終点とした。

(3) フェントン薬剤添加における土壌スラリー pH の測定

アルカリ性土壌に対し F - 法の適用性を評価するために、表 - 1 のフェントン薬剤組成の溶液と土壌をスラリー化し、上澄み溶液の pH を測定した。

(4) ROX 添加における土壌スラリー pH の測定

アルカリ性土壌に対する ROX - SPS 法の適用性を評価するために各土壌 10g を表 - 2 の ROX 薬剤組成の溶液と土壌をスラリー化し、その上澄み溶液の pH を測定した。

(5) 模擬ベンゼン汚染土に対する ROX - SPS 法による Bz 分解試験

各土壌 15g を 9 本の遠沈管毎に秤とり(ブランク 0 時用として 3 本、ブランク 24 時間用として 3 本、反応 24 時間用として 3 本)、土壌重量の 50%の蒸留水を加える。これに Bz 濃度を 100mg/L に調製したストックソリューション 1.5mL を上記の反応系 3 本に添加し、ブランク系 6 本にはこれと同量の蒸留水を添加した。最後に反応系だけには ROX と SPS を加えた。ブランクには ROX と SPS 水溶液と同一量の蒸留水を添加した。反応系の溶液条件は各土壌とも、ROX は土壌重量に対して 2.0%重量、SPS は土壌重量に対して 2.0%重量とした。

Bz 分解性は反応開始時より所定時間反応した後、反応系の溶液及び土壌に残存している Bz 含有濃度 (mg/kg) で評価する。Bz 含有量 (mg/kg) の測定は「外因性内分泌攪乱化学物質調査 暫定マニュアル」に記載の方法⁵⁾に準拠した。

表-1 フェントン薬剤溶液組成

フェントン薬剤調整条件		28%FeSO ₄ 水溶液の添加量	30%H ₂ O ₂ 水溶液の添加量
条件 A	・ H ₂ O ₂ : 1.0% ・ Fe ²⁺ / H ₂ O ₂ (モル比) = 1/50 (0.020)	0.060 mL (0.060 mmol)	0.34 mL (3.0 mmol)
条件 B	・ H ₂ O ₂ : 1.0% ・ Fe ²⁺ / H ₂ O ₂ (モル比) = 1/30 (0.033)	0.099 mL (0.10 mmol)	0.34 mL (3.0 mmol)

表-2 ROX 薬剤溶液組成

ROX-SPS 薬剤調整条件	
条件	ROX : 1.0% (0.1 g)
条件	ROX : 2.0% (0.2 g)
条件	ROX : 3.0% (0.3 g)

2.2 塩素化エタンの分解試験

四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン及び 1,2-ジクロロエタンに対する分解性について F - 法と ROX - SPS を図 - 2 の試験フロー及び表 - 3 の溶液条件を設定して比較実験を行った。

四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン及び 1,2-ジクロロエタンがそれぞれ 20mg/L 程度の濃度になるよ

うに化合物毎にストックソリューションを調製した。このストックソリューションを用い、表 - 3 の条件で化合物毎及び反応時間毎の反応溶液を調製した。併せて、酸化剤を含まないブランク溶液を用意した。

調製後、溶液を所定時間静置した後の4種類の塩素化エタン濃度をヘッドスペース-GC/MS 法により測定した(図 - 2)。

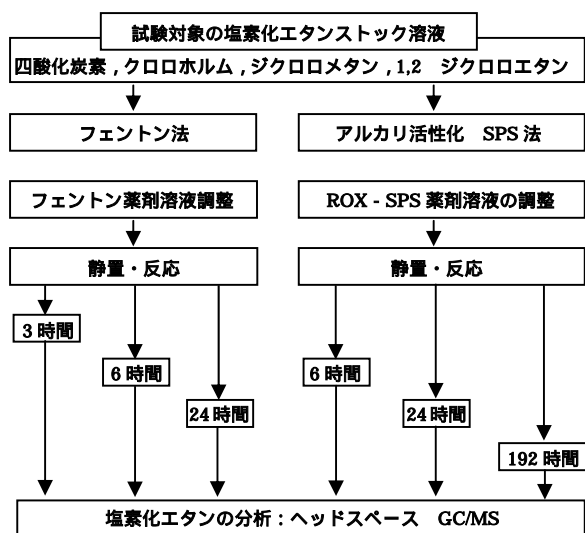


図-2 塩素化エタン化合物の分解試験フロー

表-3 分解試験における溶液調製条件

	分解試験溶液中の薬剤濃度・条件	試薬添加量(試料 30 mL 中)
フェントン系	H ₂ O ₂ : 1.0% Fe() / H ₂ O ₂ (モル比) = 1/50 クエン酸性: pH4 に調整	30%過酸化水素水: 1.04 mL 10%クエン酸水溶液: 0.018 mL 28%FeSO ₄ 水溶液: 0.182 mL ブランクのミネラルウォーター: 1.24 mL
ROX-SPS系	SPS: 2.0 wt% ROX: 2.0 wt%	SPS: 0.60 g ROX: 0.60g

表 4 供試土壌の化学的性質

分析項目	単位	島尻マージ	ジャーガル	黒ボク土
含水率	%	23	9.8	45
pH(H ₂ O)	-	6.5	7.9	5.5
酸化還元電位(Eh)	mv	508	405	545
電気伝導度	ms/cm	0.13	0.36	2.0
陽イオン交換容量(CEC)	cmol(+)/kg	19	25	48
交換性・Ca	cmol(+)/kg	13	57	32
腐植	%	0.8	1.0	21

3. 結果と考察

(1) アルカリ性土壌の酸に対する緩衝性からみた化学酸化法の適用性評価

本試験の供試ジャーガルは pH7.9 で弱アルカリ寄りであり(表 - 4), 平均的なジャーガル自体の pH は 7.9~8.1 の弱アルカリ~アルカリである⁶⁾。

pH 滴定曲線(図 - 3~図 - 5)は横軸に土壌重量当たりのクエン酸重量(g)を、縦軸は pH 値としている。ジャーガルはクエン酸に対して pH5.8 程度でプラトー状態(図 - 3)となり、酸に対する緩衝性が高いことが認められた。

これらの結果よりジャーガルは F - 法に適した酸性の反応環境を維持するには多量の酸の添加が必要になり、実用上、F - 法は不適で、AA - SPS 法が適用できる可能性があるとして評価した。

本試験に供した島尻マージはジャーガルに比して、クエン酸に対する緩衝性が低い結果を得た(図 - 4)。平均的な島尻マージの pH 範囲は 7.1~7.4 の中性~弱アルカリといわれている⁶⁾、本試験に用いた島尻マージの pH は 6.5 の弱酸性で、一般の島尻マージに比べ pH が低かった。そのために、島尻マージはクエン酸に対して緩衝性が低かったと推察される。これらを考え合わせると F - 法に適した酸性の反応環境にすることは可能である。

実用上、島尻マージへの化学酸化法の適用は F - 法と AA - SPS 法の境界領域にあると評価できる。黒ボク土はクエン酸に対する緩衝能はなく、pH を酸性に維持できるか否かの視点からは F - 法に適した土壌であると評価した。

(2) フェントン薬剤添加と土壌スラリーの pH

表 - 5 から、ジャーガルをフェントン薬剤溶液に浸漬した場合、ジャーガル自体の pH7.9 (表-4) と殆ど変わらず、pH は 7.6~7.8 の弱アルカリを保持していた。この結果は前述(1)の結果とも整合し、ジャーガルは酸に対する緩衝性が高いために、F - 法

表 5 フェントン薬剤添加時の pH

	ジャーガル	島尻マージ	黒ボク土
条件 A	7.8 (23)	6.3 (23)	5.3 (23)
条件 B	7.6 (23)	6.2 (23)	5.2 (23)

は不適と評価した．図 - 4 及び 5 から分かるように，鳥尻マーヅと黒ボク土はフェントン薬剤（H₂O₂ 水及び 28% 硫酸第 1 鉄水溶液）と混合した時点で弱酸性を示し，この溶液に pH 調整剤であるクエン酸を添加すれば，更に低 pH となるので F - 法には適と評価できる．

一般の鳥尻マーヅについては pH が弱アルカリ⁶⁾ の場合があり，今回の実験からすべての鳥尻マーヅに対し F - 法が適であるとは言い難く，ROX—SPS 法と境界領域にあるとするのが妥当であると評価した．

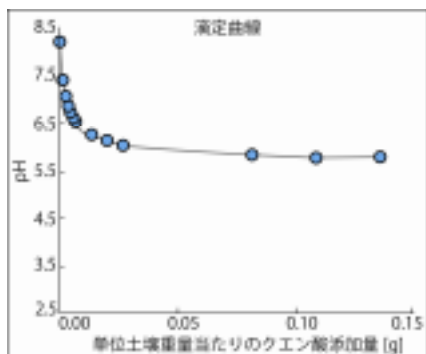


図 3 pH 滴定[ジャーガル]

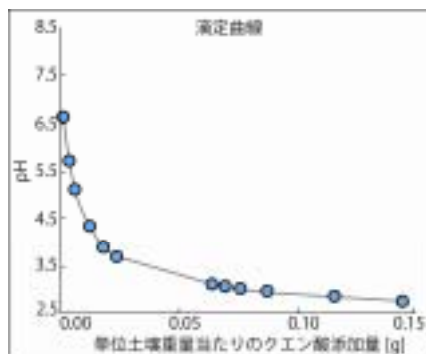


図 4 pH 滴定[鳥尻マーヅ]

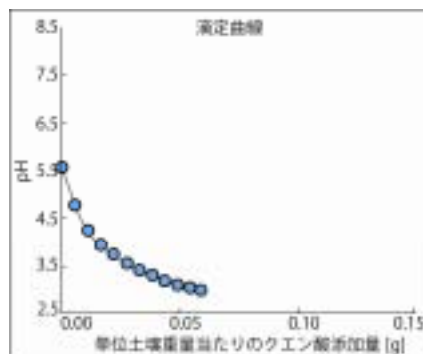


図 5 pH 滴定[黒ボク土]

(3) アルカリ活性化剤 (ROX) 添加と土壌スラリーの pH

アルカリ活性化剤 (ROX) を添加した土壌スラリーの pH を表 - 6 に示した．ROX を 2% 添加した場合，ジャーガルでは pH9.7 となり，SPS を活性化できる pH であった．鳥尻マーヅにおける pH は 7.9 の弱アルカリであった．黒ボク土では，ROX 添加後においても黒ボク自体の pH5.5 と大きく変わらず，アルカリに対して緩衝性が高いことが確認された．以上より，ジャーガルには ROX—SPS 法が適し，鳥尻マーヅには ROX—SPS 法がやや適と評価した．黒ボク土には ROX—SPS 法は不適であると評価した．

(4) ROX - SPS のアルカリ性土壌中 Bz の分解性

反応 24 時間後の Bz 減少率 [(Bz 初期濃度 - 反応後の Bz 濃度) / Bz 初期濃度 × 100%] はジャーガルでは 64% 鳥尻マーヅでは 63%，黒ボク土では 15% であった (図 - 6) ．

黒ボク土で Bz 減少率が少であったことは，前項 (3) で述べたように反応時の pH が低く，SPS が活性化されていないことに起因している他に土壌中に有機物の腐植を多量に含んでいる (表 - 1) ことによることも考えられる．

表 6 ROX 添加時の pH

	ジャーガル	鳥尻マーヅ	黒ボク土
条件	9.2 (23)	7.3 (23)	5.6 (23)
条件	9.7 (23)	7.9 (23)	5.7 (23)
条件	9.9 (23)	8.3 (23)	5.8 (23)

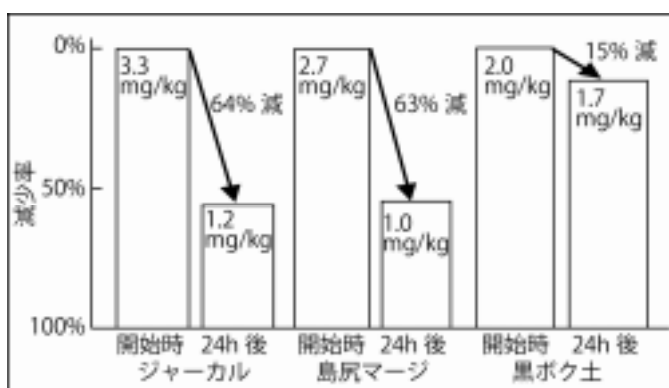


図 - 6 ROX-SPS による模擬汚染土中の Bz 分解率

(5) 塩素化エタンの分解性

F - 法 (H_2O_2/Fe)^{1),2)} は塩素化エテンを容易に分解するが、ジクロロメタン、ジクロロエタンの塩素化エタンに対しては低分解性で、四塩化炭素等、クロロホルムに対しては難分解であるとされている。

SPS を紫外線、オゾン、 Fe^{2+} で活性化した場合の塩素化エテン或いは塩素化エタンの分解については多くの報告例がある。

AA - SPS 法に関する塩素化エタンの分解に関してはアルカリ活性化剤として NaOH あるいは KOH を用いた報告^{7,8)} があるが、アルカリ活性化剤として ROX を用いて塩素化エタンを分解した報告事例は見当たらない。F - 法におけるクロロホルム、ジクロロメタンおよび 1,2 - ジクロロエ

図 7 フェントン法における分解傾向

タンの分解は速く、6 時間までに 80% 以上の減少がみとめられた。24 時間において 1,2 - ジクロロエタンとジクロロメタンの 100% が減少したことを認めた。四塩化炭素は 6 時間以降の減少は認められなかった(図 7、表 - 8)。

4 種類の塩素化エタンの減少率が大きな順に並べると、1,2 - ジクロロエタン > ジクロロメタン > クロロホルム > 四塩化炭素となることが認められた。F - 法は即効性の高い酸化法であるといえる。ROX - SPS 法では F - 法と異なる減少傾向が認められた。ROX - SPS 法では四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタンおよび 1,2 - ジクロロエタンにおける初期 ~ 24 時間までの減少率はフェントン法にくらべて小で、4 種類の塩素化エタン間の減少率は 26% ~ 32% で同程度であった(表 - 8)。ROX - SPS 法ではクロロホルム、ジクロロメタンおよび 1,2 - ジクロ

エタンの間で分解性に顕著な違いは認められなかった。解性に顕著な違いは認められなかった。

ROX - SPS 法における四塩化炭素については

F - 法と同様に 24 時間以降の減少は認められなかった(図 8、表 - 8)。ROX - SPS では 1,2 - ジクロロエタン、ジクロロメタン及びクロロホルムは 192 時間(8 日間)までの長い期間に亘り減少傾向が継続し、192 時間後には 80% ~ 90% の減少が認められた(表 - 8)。

フェントン法と ROX - SPS 法において、クロロホルム、ジクロロメタンおよび 1,2 - ジクロロエタンに対してフェントン法は即効的分解で ROX - SPS は遅行的分解性であることを実験的に認めた。

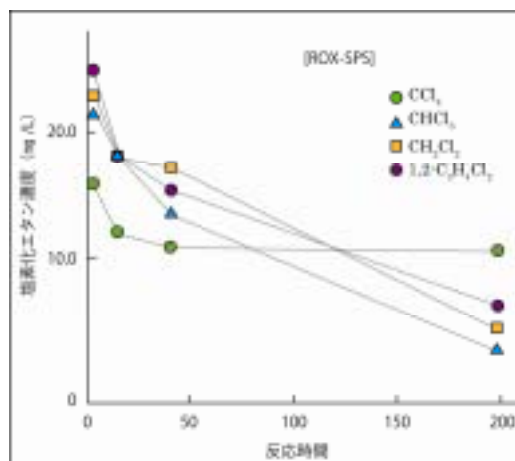
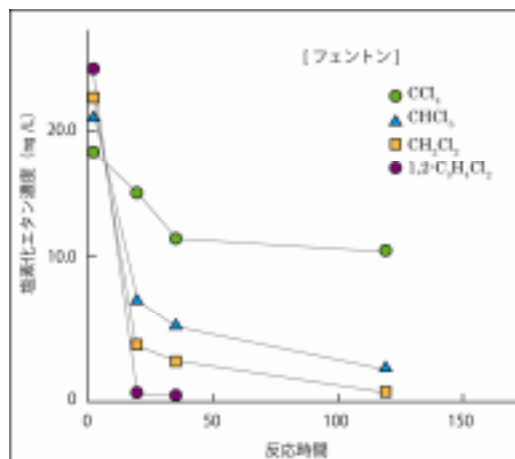


図 8 AA - SPS 法における分解傾向

表 - 8 酸化分解による塩素化エタンの減少率

酸化法	塩素化エタン	減少率(%)の時間変化			
		3 時間	6 時間	24 時間	192 時間
フェントン法	CCl ₄	22	39	39	-
	CHCl ₃	60	78	93	-
	CH ₂ Cl ₂	81	95	100	-
	1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂	99	100	100	-
ROX-SPS	CCl ₄	-	19	25	31
	CHCl ₃	-	14	32	93
	CH ₂ Cl ₂	-	17	26	87
	1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂	-	21	33	80

4. おわりに

現在、フェントン法が原位置化学酸化技術の主流であるが、ROX - SPS 法がフェントン法を補完する化学酸化技術の一つとして進展することを期待したい。

以下に試験結果をまとめる。

沖縄県特有のアルカリ性土壌（ジャーガル及び島尻マージ）は酸に対して緩衝性が高いので、反応条件を酸性にすることが必須のフェントン法には不適と評価した。

ベンゼン（Bz）を含むジャーガル及び島尻マージのモデル汚染土壌に ROX 過硫酸ソーダ法（ROX - SPS）を適用した分解実験を行い、アルカリ性土壌・Bz に対しては ROX - SPS 法が適用できることを認めた。

ROX - SPS 法はクロロホルム、ジクロロメタンおよび 1,2 - ジクロロエタンについては、フェントン法に比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、フェントン酸化法に遜色のない化学酸化法であると評価した。

フェントン法と ROX - SPS 法において、クロロホルム、ジクロロメタンおよび 1,2 - ジクロロエタンに対してフェントン法は即効的分解性で ROX - SPS は遅行的分解性を示すことを認めた。

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, 角田真之, 西村実 (2009) : 化学酸化剤としてのアルカリ活性化過硫酸ソーダの VOC などに対する分解性と浄化適用性, 第 15 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
- 5) 環境庁水質保全局水質管理課 (平成 10 年 10 月) : 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル (水質, 底質, 水生生物) 1.2 - ジプロモ - 3 - クロロプロパン, スチレン及び n - ブチルベンゼンの分析法 (ヘッドスペース法) p. □ - 1 ~ □ - 7
- 6) 日本土壌肥料学会 九州支部編 (2004) : 九州・沖縄の農業と土壌肥料 自然と共存供給基地をめざして 2004, (3) 土壌資源評価 (沖縄に分布する特殊土壌), p24 ~ 26
- 7) Philip A. Block, Richard A. Brown, David Robinson (2004) : Novel Activation Technologies for Sodium Persulfate In Situ Chemical Oxidation, Proceedings of the Fourth International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds,
- 8) Claudio Sandrone, Paola Gorla, Marcello Carboni (2009) : Remediation of 1,2-Dichloroethane (1,2-DCA) And Vinyl Chloride (VC) Contaminated Groundwater : lab and field pilot test, Proceedings of The International Conference BOSICON - Rome, May pp. 13 - 15, 2009.