

揮発性有機化合物及び1, 4-ジオキサンにより汚染された地下水 及び土壌の化学浄化

Chemical Purification of Groundwater and Soil Contaminated with Volatile Organic Compounds and 1,4-dioxane

野崎 一伸
Kazunobu NOZAKI

蓮井 堅佑
Kensuke HASUI

白井 廉
Ren SHIRAI

要 旨

揮発性有機化合物(以下 VOCs)に汚染された地下水・土壌に対して、過酸化水素と硫酸鉄(Ⅱ)を用いたフェントン酸化剤(以下フェントン試薬)を使用することにより、VOCs、1, 4-ジオキサン(以下 14Diox)が環境基準未満まで低下した。このことから VOCs と同様に問題となる 14Diox 汚染についても、フェントン試薬により浄化できることが確認できた。

また、土壌試料にフェントン試薬を添加した場合には、その土壌から鉛、ヒ素の溶出が確認されたが、中和剤を加えることにより、土壌溶出量基準を満足することが確認できた。

キーワード：地下水汚染 土壌汚染 揮発性有機化合物 化学浄化 1, 4-ジオキサン

I はじめに

VOCs 等で地下水汚染された土壌に対して、化学酸化剤を用いた原位置浄化は、汚染された土壌や地下水を搬出する必要がない利点がある。使用する酸化剤には過酸化水素及び鉄触媒を用いたフェントン試薬が知られており、秦らは VOCs や 14Diox に対するフェントン試薬有効性について、標準試薬を用いた試験を行い、その効果を確認している。¹⁾

しかし、実際に原位置で使用する場合には、地下水及び土壌中に VOCs と化学酸化剤との反応を阻害する物質が存在する場合があるため、事前に適用性試験を行い、適用の可否を確認しておく必要がある。

また、14Diox の浄化については、実試料を用いた報告事例はまだ少ないため、VOCs や 14Diox に汚染された地下水及び土壌を用いて、フェントン試薬による化学浄化の適用可能性の確認を行った。

II 方法

VOCs の地下水汚染が確認された地点の地下水及び土壌を試験室に持ち帰り、ビーカー等に試料及び表 2 のとおり薬剤を添加、攪拌混合の後、一定期間暗所で静置し、VOCs 及び 14Diox の浄化効果の確認を行った。

また、土壌試料をフェントン試薬で化学処理する際に

は、pH が低下し、土壌中の重金属類が溶出する可能性があることから、クエン酸を無添加の場合についても試験を行った。

さらに、フェントン試薬添加後の土壌を用いて、溶出試験を行い、フェントン反応後の土壌から重金属類が溶出するかを確認した。また、重金属類の溶出が確認された試料については、中和剤を加えることにより、重金属類が土壌溶出量基準の適合性を確認した。

1 適用可能性試験の試験方法

ガラス器具に VOCs、14Diox で汚染された地下水 150mL (又は土壌 60g) に薬剤溶液を加えて蓋をし、転倒混合後(土壌試料は葉さじ等により攪拌後蓋をした。)、恒温状態(約 20℃)で一定期間静置した。静置後、各検体について、地下水は水質試験を、土壌は溶出量試験を行った。また、薬剤添加回数の検討を行うため、表 3 に示すとおり所定の期間静置後に再度薬剤を添加した。なお、対照として薬剤を添加していない試料を同様に恒温状態で静置した試料と比較を行った。

今回、試験に使用した地下水及び土壌の初期濃度は表 4、5 のとおりであった。

表1 薬剤の種類

薬剤	薬剤の種類及び添加条件
1	過酸化水素+硫酸鉄(Ⅱ)+クエン酸
2	過酸化水素+硫酸鉄(Ⅱ)

表2 薬剤の添加量

薬剤	クエン酸	過酸化水素	硫酸鉄(Ⅱ)
1	3.0 (1.2)	2.5 (1.0)	2.27 (0.90)
2	-	2.5 (1.0)	2.27 (0.90)
備考	水試料 150g に対しての添加量(g) (土壌試料 60g に対しての添加量(g))		

※過酸化水素は30%過酸化水素水の量である。

※硫酸鉄(Ⅱ)は硫酸鉄(Ⅱ)七水和物の量である。

表3 薬剤の添加回数

薬剤の添加回数	試験時間
1回(0日目)	1日
2回(0、1日目)	2日
3回(0、1、2日目)	3日

2 重金属類溶出試験

土壌試料にフェントン試薬を添加した結果、VOCs、14Diox が検出下限値未満であった試料について、1の試験後に重金属類の溶出量試験を行った。その結果、重金属類の溶出が確認された試料については、中和剤として酸化マグネシウムを加えることにより重金属類の土壌溶出量基準の適合性を確認した。

溶出量試験は、薬剤を添加した後の全量を試料とし、環境省告示第46号に準じて溶出量試験を行った。

また、中和剤の効果確認試験は、1の試験方法に基づいて試薬類を添加した後に一晩放置し、中和剤(酸化マグネシウム)を加えて、同様に溶出量試験を行った。

表4 地下水試料の濃度

項目	濃度(mg/L)		
	地点1	地点2	地点3
	地下水	地下水	地下水
TCE	<0.001	0.007	<0.001
CE	<0.0002	0.087	<0.0002
12DCE	<0.004	0.061	<0.004
Bz	0.23	9.3	0.004
14Diox	1.7	3.6	0.37

表5 土壌試料の溶出試験の結果

項目	濃度(mg/L)		
	地点1	地点2	地点3
	土壌	土壌	土壌
TCE	<0.001	<0.001	<0.001
CE	<0.0002	<0.0002	<0.0002
12DCE	<0.004	<0.004	<0.004
Bz	<0.001	0.26	<0.001
14Diox	0.30	0.11	0.15

III 結果及び考察

1 適用可能性試験の結果

今回使用した地下水試料からはトリクロロエチレン(以下TCE)、クロロエチレン(以下CE)、1,2-ジクロロエチレン(以下12DCE)、ベンゼン(以下Bz)、14Diox が検出され、各薬剤を表3の条件に従って添加したところ、薬剤1を添加した試料は2回添加後である2日後には、全て試料でVOCs等は検出されなかった。それに対して、薬剤2を添加した試料においては3日後まで14Diox が検出された。

また、土壌についても、地下水と同様に表3の条件に従って薬剤を添加したところ、3回添加後である3日後には環境基準未満となった。

今回行った適用可能性試験の代表例として、試験前の14Diox濃度が高かった地下水地点2の濃度推移を図1に示す。

図1に示すとおり、クエン酸添加の有無にかかわらず、フェントン試薬添加後1日目から14Diox濃度は0.05 mg/L未満に低下しており、フェントン試薬による

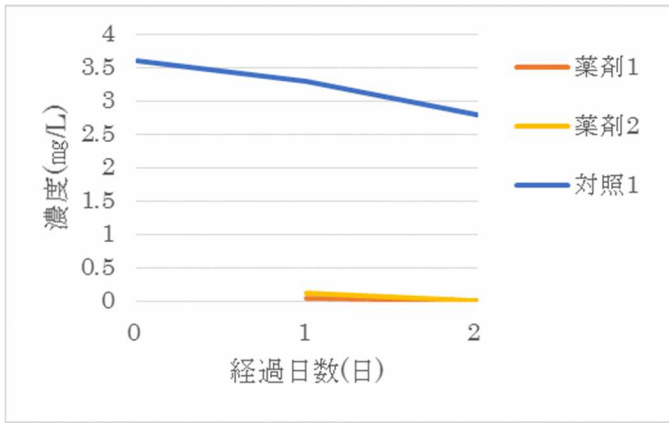


図1 地点2地下水における14Dioxの濃度推移

濃度低下が確認できた。

また、フェントン試薬を添加した地下水、土壌試料について、薬剤を添加していない対照試料の濃度に対する各物質の残存率が最大であった試料の濃度及び残存率を表6、7に示す。

表6 フェントン処理による各物質の残存率(地下水)

項目		濃度						備考
		薬剤1			薬剤2			
		1日後	2日後	3日後	1日後	2日後	3日後	
TCE	試料	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	地点2 地下水
	対照	0.007	0.006	0.005	0.007	0.006	0.005	
	残存率	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
CE	試料	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	地点2 地下水
	対照	0.081	0.074	0.064	0.081	0.074	0.064	
	残存率	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
12DCE	試料	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	地点2 地下水
	対照	0.052	0.051	0.051	0.052	0.051	0.051	
	残存率	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
Bz	試料	0.001	<0.001	<0.001	0.004	<0.001	<0.001	地点1 地下水
	対照	0.23	0.16	0.13	0.23	0.16	0.13	
	残存率	<1	<1	<1	2	<1	<1	
14Diox	試料	0.076	<0.005	<0.005	0.35	0.052	0.013	地点1 地下水
	対照	1.6	1.4	1.2	1.6	1.4	1.2	
	残存率	5	<1	<1	22	4	1	

※単位は試料、対照はmg/L、残存率は%である。

※残存率が最大であった試料の濃度及び残存率を示す。

※備考は残存率が最大であった試料番号を示す。

表7 フェントン処理による各物質の残存率(土壌)

項目		濃度						備考
		薬剤1			薬剤2			
		1日後	2日後	3日後	1日後	2日後	3日後	
TCE	試料	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	地点2 地下水
	対照	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
	残存率	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
CE	試料	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	地点2 地下水
	対照	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
	残存率	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
12DCE	試料	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	地点2 地下水
	対照	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
	残存率	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
Bz	試料	0.008	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	地点2 地下水
	対照	0.035	0.020	0.016	0.035	0.02	0.016	
	残存率	23	10	<1	<1	<1	<1	
14Diox	試料	0.072	0.040	<0.005	0.068	0.005	<0.005	地点3 地下水
	対照	0.15	0.14	0.16	0.15	0.14	0.16	
	残存率	48	29	<1	45	4	<1	

※単位は試料、対照はmg/L、残存率は%である。

※残存率が最大であった試料の濃度及び残存率を示す。

※備考は残存率が最大であった試料番号を示す。

地下水、土壌試料のどちらも14Dioxは他の4物質と比較すると濃度低下が遅いことが確認できる。特に土壌試料においてはクエン酸を添加の有無にかかわらず1回のフェントン試薬の添加では半分近く14Dioxが残る場合もあったが、フェントン試薬の添加回数を増やすことにより、溶出量基準未満にまで濃度を低下することができた。

このように、フェントン試薬は、VOCs、14Dioxに対する反応を阻害する可能性のある有機物等を含む実試料に対しても有効であった。

以上のことから、事前に適用性試験を行い、適用の可否を確認し、薬剤の添加回数を調整することにより、VOCs、14Dioxの濃度が低下させることが可能であると考える。

次に、フェントン反応は用いる試薬によって、土壌中のpHが低下するため、反応後の土壌から重金属類が溶出するおそれがある。今回の試験においても鉛、ヒ素の溶出が確認された。そのため、クエン酸を添加せずに反応が進むかを確認したところ、測定したVOCs及び14Dioxともに環境基準未満になったことから、今回使用した試料においては、クエン酸を添加しない場合

でも浄化できることが確認できた。これは、クエン酸を用いなくても硫酸鉄(II)のみでpHが低下することが要因であると考えられる。実際に蒸留水に過酸化水素と硫酸鉄(II)を加えるとpHは3まで低下していた。

また、実試料ではそれぞれ条件が異なることから、試料ごとにクエン酸の添加の有無及び添加量を調製する必要がある。

2 重金属類溶出試験の結果

フェントン試薬を添加した土壌試料を用いて、重金属類の溶出量試験を行った結果、及びフェントン試薬添加後の試料に中和剤を加えた際の重金属類の溶出量試験の結果を表8に示す。

中和剤を加えていない条件下では、鉛やヒ素が土壌溶出量基準を超過していたが、中和剤を加えた場合には重金属類の溶出は認められなかった。これは、フェントン試薬の添加により、pHが低下したことで鉛やヒ素が溶出したが、中和剤として加えた酸化マグネシウムにより、重金属類が土壌溶出量基準未満になったと考えられる。

事前に各種中和剤で確認を行ったところ、酸化マグ

ネシウム以外では鉛等が土壤溶出量基準を超過したが、酸化マグネシウムを加えた場合では鉛等が土壤溶出量基準を超過することはなかった。

以上のことから、フェントン試薬による化学処理の場合、土壤中の重金属類が溶出する可能性があるが、中和剤を用いることにより、これらの重金属類が土壤溶出量基準に適合することを確認できた。

表 8 重金属類の溶出試験の結果

薬剤	検体名	鉛及び その化合物	ヒ素及び その化合物	水銀及び その化合物	カドミウム 及びその 化合物
1	地点 1	0.093	0.018	<0.0005	<0.001
	地点 2	0.022	0.014	<0.0005	<0.001
	地点 3	0.060	0.040	<0.0005	0.002
2	地点 1	0.029	0.005	<0.0005	<0.001
	地点 2	0.007	0.006	<0.0005	<0.001
	地点 3	<0.005	<0.005	<0.0005	0.001
2 + 酸化マグネシウム	地点 1	<0.005	<0.005	<0.0005	<0.001
	地点 2	<0.005	<0.005	<0.0005	<0.001
	地点 3	<0.005	<0.005	<0.0005	<0.001
対照	地点 1 (原土)	<0.005	<0.005	<0.0005	<0.001
	地点 2 (原土)	<0.005	<0.005	<0.0005	<0.001
	地点 3 (原土)	<0.005	<0.005	<0.0005	<0.001
土壤溶出量基準		0.01	0.01	0.0005	0.01

※単位はmg/Lである。

IV まとめ

VOCs、14Diox に汚染された地下水、土壤に対して、フェントン試薬を用いた化学浄化法適用試験を行ったところ、すべての試料において浄化効果が確認できた。

また、フェントン試薬を用いることにより、土壤試料の pH が低下し重金属類の溶出が確認されたが、適切な中和剤を用いることにより、土壤溶出量基準に適合することを確認できた。

これらのことから、VOCs、14Diox による汚染に対して、フェントン試薬は有効であると考えられる。

文献

- 1) 秦 浩司：揮発性有機化合物(VOCs)及び塩化ビニル・1, 4 - ジオキサンに対する化学的分解法の適用性に関する研究, 安藤ハザマ研究年報, Vol2, (2014)
- 2) 日本地下水学会編：地下水・土壤汚染の基から応用, (2006)
- 3) 奥田 信康：各種酸化剤によるベンゼン汚染土壤の処理条件の検討, 土木学会第 66 回年次術講演会平成 23 年度, 375-376