



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	土壌還元法によるテトラクロロエチレン (PCE) 汚染土壌の浄化
Author(s)	下村, 達夫; 片岡, 直明; 北川, 政美 他
Description	第6回衛生工学シンポジウム (平成10年11月5日 (木) -6日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 1 廃棄物 . 1-3
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 6, 11-14
Issue Date	1998-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7313
Type	departmental bulletin paper
File Information	6-1-3_p11-14.pdf



1-3 土壤還元法によるテトラクロエチレン (PCE) 汚染土壤の浄化

下村達夫、片岡直明、北川政美 (荏原総合研究所)
新村浩司、関直樹、谷口紳 (荏原製作所)

1.はじめに

本報告は、報告者等が独自に開発した有機塩素化合物汚染土の脱塩素化による浄化方法(土壤還元法)について、実際の汚染土壤に適用し、その分解性能から本方法の実用性を評価したものである。

土壤還元法においては、汚染地層に微生物の増殖基質となる栄養剤と還元剤を添加して混練することにより、還元条件下で微生物および還元剤による脱塩素化反応を生じさせる。本方法においては、還元剤による化学的な脱塩素化反応と、嫌気性微生物による生物的な脱塩素化反応の両方が生じていると考えられる。

化学的な脱塩素化反応例としては、土壤中に鉄粉を添加し水飽和の状態にすることで、金属鉄が酸化されることにより有機塩素化合物が金属表面で還元脱塩素化されることが報告されている(Focht)。この反応を利用して鉄粉末をトリクロエチレン(TCE)汚染土壤中に添加し、汚染を浄化する技術が提案されている(根岸、伊藤)。しかし10% (w/v) 程度の大量の鉄粉末を添加しないと分解効率が悪く、かつTCE分解産物の1割程度が塩化ビニルモノマー(VC)として蓄積する場合があるなど、問題点も指摘されている。

これに対して微生物による還元反応機構については、酸素呼吸、脱窒、硫酸還元、メタン発酵(二酸化炭素呼吸)等と同様に、有機塩素化合物をも電子受容体として呼吸することが可能であるとする説(Picardal)が現在主流になりつつあり、dehalorespiration(脱ハロゲン呼吸)という言葉が提案されている(Maymo-Gattell)。微生物による脱塩素化反応においては低い還元電位を維持することが重要である。従来の、生物反応により形成されるORP-100~-350mV程度の還元雰囲気下では脱塩素化反応速度が遅く、またシジクロエチレン(cDCE)やVCが蓄積しやすい傾向があった。さらに添加する栄養源の組成によっては、土壤中で硫酸還元、メタン発酵等の嫌気反応が生じるため、硫化水素、メカプタンなどの硫黄系悪臭ガスや、メタンガスなどの可燃性ガスが発生することがあり、また、土壤が硫化鉄等の生成により、黒色化する問題もあった。

報告者等はこれらの問題点を解決するため、上記2つの方法を組み合わせ、還元剤により形成された低い酸化還元電位(銀/塩化銀電極電位として-500~-700mV程度)の下で微生物が電子受容体として有機塩素化合物を用い、呼吸により脱塩素化反応を進行させる環境を考案した。また、栄養剤の条件を調整することにより硫酸還元やメタン発酵の進行を抑え、硫黄系の悪臭ガスや、メタンガスの発生を除き、土壤の黒変も防ぐことに成功した。このように還元剤による化学反応と栄養剤添加による生物反応とを組み合わせることで、微生物単独で脱塩素化を行なう場合のようにcDCEやVCで反応が停止

する心配もなく、鉄粉末単独で処理した場合に生じる接触効率の低さにより最終到達濃度が高くなってしまいう問題をも回避することが可能となった。また、還元剤の添加量も、上述の鉄粉末を単独で使用する場合の約1/30～1/50に減少させることが可能となった。

本法の特徴を以下にまとめた。

- ・PCE、TCE、c-DCE、1,1,1-トリクロエタン、四塩化炭素などで複合的に汚染された土壌の処理が可能である。
- ・原位置で土壌環境基準値をクリアできる技術である。
- ・VC等の有害な中間生成物の蓄積がない。
- ・硫黄系の悪臭ガスやメタンの発生がない。

2.施工方法及びモニタリング方法

(1)施工方法

野外にある深さ1.2mのコンクリートピット内に貯留されていたPCE汚染土壌（初期汚染濃度最大2.8mg/l、平均1.1mg/l）を処理施工した。PCE汚染土壌に栄養剤と還元剤を添加し、バックホウを用いてこれらを均一に混練した。栄養剤は工業用に使用されているもの、還元剤は試薬用に使用されているものを用いた。尚、現場に貯留されていた土壌は主に微細砂混じりのシルトであり非常に透気性が低く、混練施工によるPCE濃度低下は殆ど認められなかった。

(2)モニタリング方法

ハンドホウを用い、4地点、各2深度（深度50cm、100cm）の計8ポイントにおいて土壌を採取した。なおここで言う深度とはピット内貯留土壌表面を0cmとしたときの値である。採取した土壌を直ちに以下の方法で分取した。酸化還元電位（ORP）測定用のサンプルは、広口ポリ瓶に空気が残らぬよう充填した。有機塩素化合物分析用のサンプルは、空気に触れぬよう採取し、正確に計量した後、テフロンライナーセプトム付きガラス容器に予め純水を測り入れたものの中に加え、直ちに密栓してその場で30秒以上振とうし、土壌を水中に分散させた。いずれのサンプルもアイスボックスに冷蔵しつつ研究室に持ち帰り、24時間以内に分析を行なった。

ORPの測定は、土壌を窒素パージした無酸素水で飽和状態に調整し、ORP電極を浸して30分放置後に測定した。なお、ORPは金属電極として白金電極を、比較電極として飽和塩化銀電極を用いて測定した電位を示す。

有機塩素化合物濃度の分析は土壌環境基準に掲げる方法（平成3年環境庁）に準拠し、水溶出分析を行った。hnu社製GC-311型PIDガスクロを用い、セプトムを介して採取したヘッドスペースガスをガスクロマトグラフィーにより測定した。

(3)マス・バランスの試験方法

本浄化方法では、完全に脱塩素化されたPCEはエチレン、エタンガスとなり、気化して大気中

に移行する。しかしながら実際の現場においては反応系が密閉されていないため、物質収支を追うことはできなかった。そこで密閉容器を用いた室内実験により、PCEが確実にエチレン、エタンガスへ転換していることを証明することを目的として試験を行なった。テフロンフッ素コート付きねじ口遠心管を用意し、1/5濃度の栄養剤45ml、土壌5gを入れた。次いで還元剤を加え、PCEを0.25mmol/kg土（41.5mg/kg土に相当）となるように加えた後、密閉して28℃、100rpmにて倒置振とうを行なった。経日的にヘッドスペースの有機塩素化合物、エチレン、エタンガス濃度を測定し、初期添加濃度との比較により物質収支を求めた。なお、本試験系では土壌に吸着したPCE量については考慮せず、ヘッドスペースをベースに実験したものである。土壌への吸着の影響を無視できるものとするため、土壌添加量は上述のとおり培地の1/9に抑えた。

3.調査結果

図-1に現場土壌中PCE濃度の経日変化を示す。ここで、0日目は施工開始日を示している。PCE濃度は20日後以降順調に低下し、平均汚染濃度は40日後までに環境基準である溶出濃度0.01mg/lをクリアした。しかし混練が完全でなくダマが残っていたためか、ときどき環境基準値の10倍以上に高い汚染濃度を示すサンプルがあり、汚染濃度が落ち着いたのは約2ヶ月後になってからであった。3ヶ月後に計量証明用のサンプリングを行い、浄化の完了を確認した。

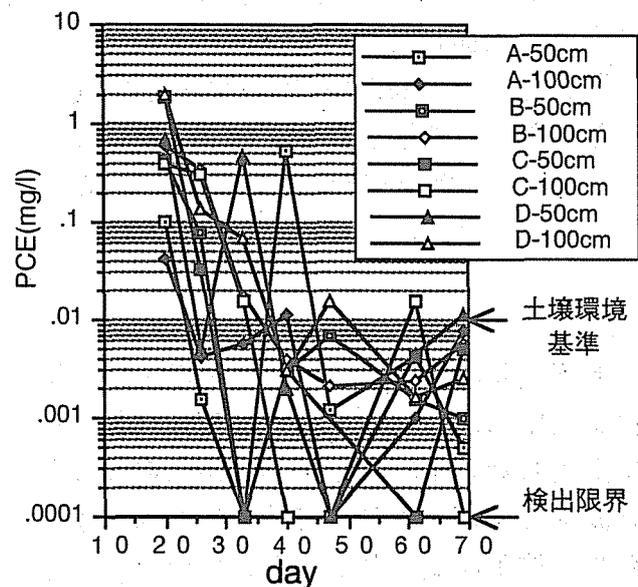


図-1 土壌中PCE濃度変化

図-2に現場深度50cmにおける土壌中のPCE、TCE、cDCE、VC、エチレン、エタン濃度のモニタリング結果を示す。PCEの減少に伴い一度cDCEが増加するが、その後は徐々に減少し、環境基準値以下になった。その他の物質も特に蓄積する傾向は認められなかった。また、常温でガス態であり、土壌に残留しにくいエチレン、エタンもある程度観察された。これは完全脱塩素化が起こっていることを支持するデータである。以上の結果から、土壌還元法によりPCEは中間代謝産物の蓄積を生じずに土壌環境基準値以下まで分解されることが示された。

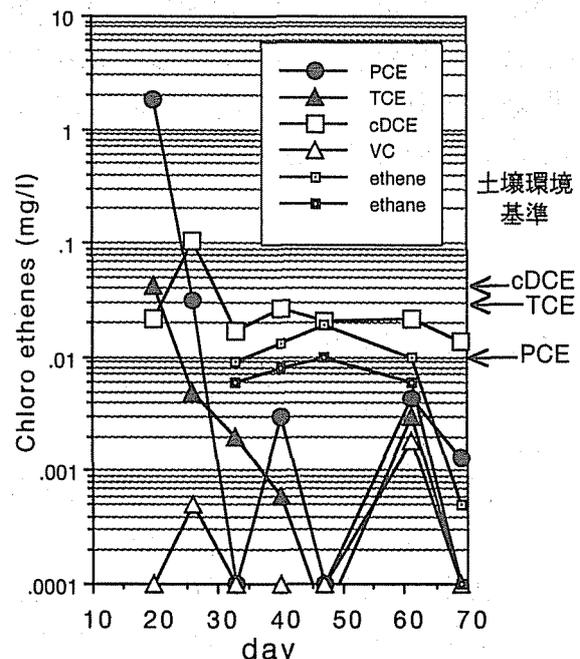


図-2 土壌中有機塩素化合物濃度変化

図-3に土壤のORP測定結果を示す。ORPは施工開始直後に-600mV程度まで低下し、その後徐々に上昇して40日目までに-140mV程度となり、その後は70日目までほぼ一定値を示した。これより、図-1、2と併せ、処理期間中は土壤中の還元状態が維持されていることが示された。深度による有意な差は認められなかった。

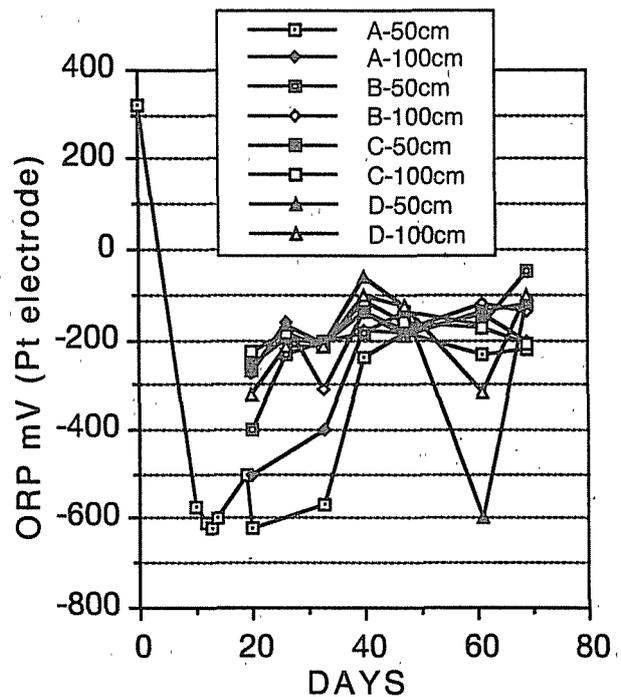


図-3 土壤中ORP測定結果

図-4にマス・バランス試験結果を示す。88日後までに添加したPCEは完全に消失し、初期添加量の88%がエチレン、エタンとして回収された。この結果より、本方法によりPCEの全てが完全に脱塩素化され得ることが示唆された。

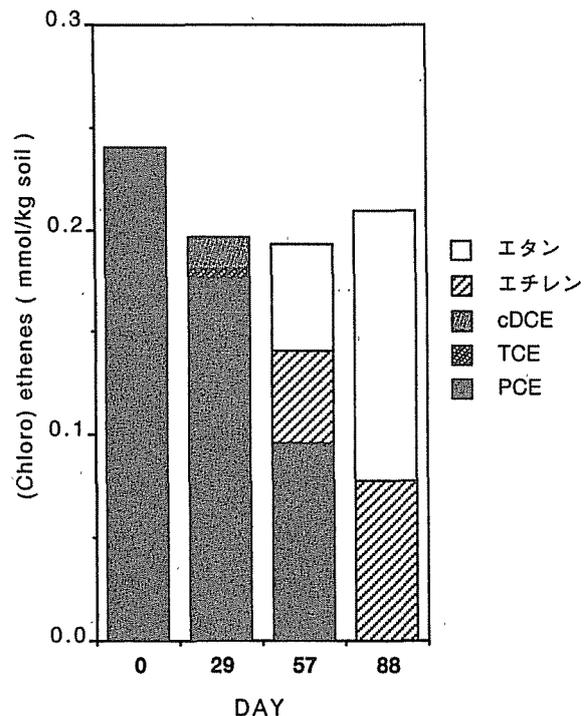


図-4 土壤還元法による物質収支試験結果

4.まとめ

土壤還元法によるPCE汚染現場土壤の浄化を実施し、土壤中の有機塩素化合物濃度を調査した。土壤に栄養剤と微量の還元剤を添加し混練することで強い還元環境が得られ、施工開始より2~3ヶ月で土壤環境基準値を達成することができた。中間代謝産物の蓄積も認められず、本方法の有効性が示された。また、実験室で行ったマス・バランス試験結果より、PCEが確実にエチレン、エタンガスへ転換していることが示された。

5.文献 (アルファベット順)

Focht, R., Vogan, J., and O'Hannesin, S. 1996. CCC 1051-5658/96/060381-14 Remediation 6:81-93
 伊藤裕行ら 1998. 水環境学会年会会報 p292
 Maymo-Gatell, X., Chien, Y., Gossett, J. M., Zinder, S. H. 1997. Science 276 :1568-1571
 根岸昌範ら 1998. 水環境学会年会会報 p291
 Picardal, F., Arnold, R. G., and Huey, B. B. 1995. Appl. Environ. Microbiol. 61:8-12