（S2-14）ワイン残渣を有効利用した過硫酸法による VOC 分解促進法の開発およびその原位置浄化実証試験

○晴山 渉[1]・大里 直己[1]・遠藤 哲哉[2]・坂本 宏行[3]・中澤 廣[1]
[1] 岩手大学、[2]㈱セロリ、[3]㈱大東環境科学

1. はじめに

揮発性有機化合物(VOC)による汚染において、工期の短い汚染サイトの浄化法として、他の手法と比較すると分解速度が大きい促進酸化法がよく用いられている。促進酸化法としてはフェントン法が用いられる事例が多いが、土壌中における過酸化水素の反応速度が大きすぎるため、薬剤を注入した井戸からの薬剤の到達距離が短い、さらに条件によっては、多量のガスが発生し注入井戸を破壊する等の問題点がある。そのため、過酸化水素よりも比較的反応性が低く地下水でも持続性のある過硫酸法が、近年注目されている。鉄を触媒として用いる過硫酸法は、(1)式に示したとおり、過硫酸イオンから Fe(Ⅱ)を触媒として、強酸化剤である硫酸ラジカルを生成し、揮発性有機化合物を酸化分解する手法である。

$$S_2O_8^{2-} + Fe(II) \rightarrow Fe(III) + SO_4^{2-} + 2SO_4^{\cdot -} \qquad (1)$$

また、この(1)式の反応においては、有機酸が共存することで VOC 分解を促進できることが知られている[1),2)]。しかし、浄化に用いるには有機酸試薬はコストが高い。そこで、筆者らは、ワイン製造時に発生する澱等の廃棄物に含有する有機酸を供給源とすることで、過硫酸法による VOC 分解を促進できないか室内試験で検討を行ってきた[3)]。その結果、ワイン残渣に含有する酒石酸を用いても、酒石酸試薬を用いた場合と同等の VOC 促進効果あることが分かっている。

本研究では、室内試験で酒石酸による VOC の分解条件の検討を行うとともに、室内試験で得られた条件を基に、実汚染サイトにおける本浄化手法の実証試験を行い、その実用性を評価検討した。

2. 実験方法

室内試験において、酒石酸試薬またはワイン残渣を用いてトリクロロエチレン(TCE)の分解条件の検討を行った。過硫酸法による TCE 分解の室内試験は、前報[3)]の実験手順で行った。ワイン残渣には、岩手県内のワイン工場から頂いたものを、乾燥・粉砕した粉末を使用した。

実証試験は、東京都内の工場跡地において実施した。敷地内の一部に汚染がみられ、環境基準を超過する汚染物質は、TCE、cis-1,2-ジクロロエチレン(cis-1,2-DCE)である。敷地内の汚染が検出された箇所の図面を図 1 に示した。汚染の深度は、地表から cis-1,2-DCE が 4～6 m、TCE が 6.8～8.2 m に存在する。また、汚染現場内 4 点の井戸において、透水係数を測定した結果、その平均値は 7.9×10^{-5} m/sec であった。

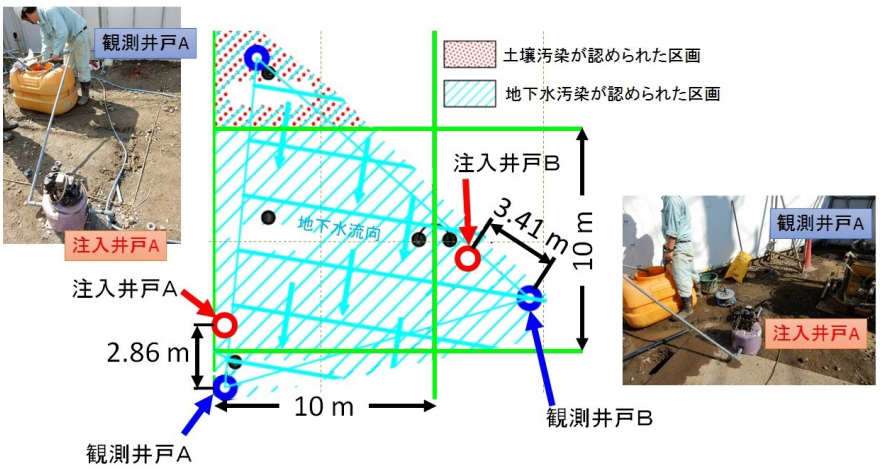

図 1 実証試験汚染サイト略図

Degradation of VOC with Iron Activated Persulfate Oxidation Using Winery Waste and Field Study of In-Situ Remediation

Wataru Hareyama[1], Naoki Osato[1], Tetsuya Endo[2], Hiroyuki Sakamoto[3] and Hiroshi Nakazawa [1]
([1]Iwate University, [2]Celery Co., Ltd., [3]Dito Environmental Science Co.,Ltd)
連絡先：〒020-8551 岩手県盛岡市 4-3-5 岩手大学理工学部
TEL 019-621-6947 FAX 019-621-6947 E-mail harewata@iwate-u.ac.jp

この汚染現場において、観測井戸 A と観測井戸 B から距離がそれぞれ 2.86 m と 3.41 m の距離にある注入井戸 A と注入井戸 B より薬剤を注入した。注入井戸 A における薬剤・ワイン残渣の注入状況の概略を図 2 に示した。注入井戸より薬剤は汚染が存在する帯水層にタンクからポンプにより注入される。注入後に所定時間ごとに観測井戸から地下水をサンプリングし、VOC 濃度と TOC を測定した。薬剤は、過硫酸ナトリウムと硫酸第一鉄を用いた。また注入井戸 A においては、薬剤注入後に、ワイン残渣を注入した。実証試験におけるワイン残渣は、山梨県内のワイン工場から白ワイン製造時に発生したワイン残渣を頂き、湿潤状態のまま用いた。ワイン残渣を井戸に注入する際は、水道水を加え撹拌することで酒石酸を水中に溶出させ、その溶出液を井戸に注入した。

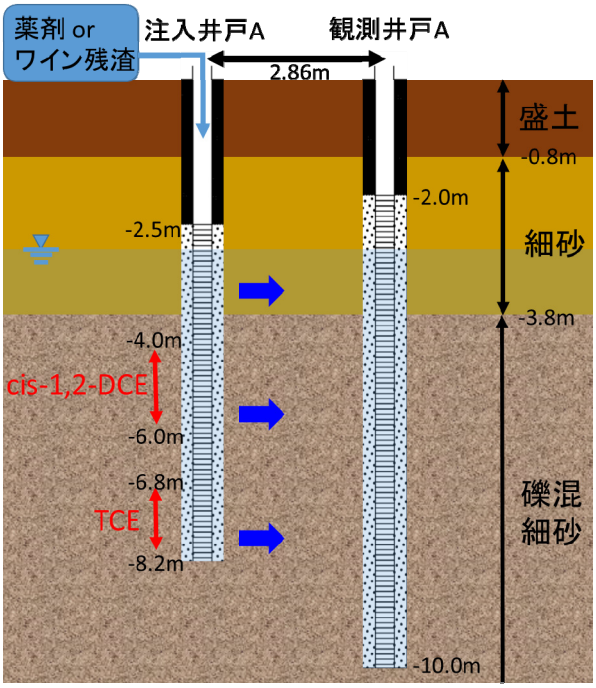

図 2 薬剤とワイン残渣注入状況の概略図

3. 実験結果および考察

酒石酸試薬を用いた室内試験において、TCE の分解には、過硫酸濃度 6000 mg/L、Fe(Ⅱ)濃度 400 mg/L、酒石酸濃度 200 mg/L の条件が最も効率が良いことが明らかとなった。また、ワイン残渣を酒石酸の供給源として用いても、水に溶出する酒石酸濃度を同条件に調整にすることで、同等の TCE 分解促進効果を得られることが分かった。

前述の条件を基にして、実汚染サイトにおける実証試験を行った。ワイン残渣を注入した過硫酸法による VOC 分解促進効果を検証するために、注入井戸 A においては、過硫酸ナトリウムと硫酸第一鉄を注入した 7 日後に、ワイン残渣の溶出液を 3 日間に分けて注入した。また、比較対象として、注入井戸 B においては、過硫酸ナトリウムと硫酸第一鉄を注入した 7 日後に、3 日間に分けて同体積の水道水を注入した。サンプリングした地下水の cis-1,2-DCE 濃度、TCE 濃度、全有機炭素(TOC)を表 1 に示した。過硫酸と硫酸第一鉄の添加により観測井戸 A においては、VOC 濃度の減少が見られないが、観測井戸 B においては、cis-1,2-DCE、TCE ともに濃度減少が見られる。ワイン残渣注入後の 11 d においては、観測井戸 A においても cis-1,2-DCE の減少が見られ cis-1,2-DCE、TCE 共に濃度減少が見られ、16 d においては環境基準以下まで濃度を低減している。また、このときの TOC をみると、酒石酸が観測井戸に到達したことによって、増加が見られる。このことから、過硫酸と鉄イオンだけでは、cis-1,2-DCE と TCE の分解速度が小さい環境下においても、ワイン残渣注入によって酒石酸を供給することで、VOC の分解が促進されることが確認された。

表 1 過硫酸法による原位置浄化試験における観測井戸の VOC 濃度および TOC

時間[d]	観測井戸A [mg/L]			観測井戸 B [mg/L]		
	cis-1,2-DCE	TCE	TOC	cis-1,2-DCE	TCE	TOC
0 d (過硫酸+鉄注入前)	0.86	0.069	18.6	0.98	0.13	17.7
7 d (ワイン残渣 or 水注入前)	0.79	0.14	−	0.40	0.078	−
11 d	0.40	0.074	185	<0.04	0.051	71.4
16 d	<0.04	<0.01	162	<0.04	<0.01	22.4

参考文献

1) Liang, C., Bruell,C. J., Marley, M.C., Sperry, K. (2004): Chemosphere, 55, pp.1225-12335
2) 野本岳志、田熊康秀、辻哲廣、江口正浩(2010)：土壌環境センター技術ニュース、17、pp.17-22
3) 大里 直己、晴山 渉、中澤 廣(2015)：第 21 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究会要旨集、pp.158-159