

機関番号：82101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2010

課題番号：19510097

研究課題名(和文) 地下に漏出した有機溶剤の洗浄剤注入による回収効率と下層への汚染拡散に関する研究

研究課題名(英文) Study on recovery of transudated organic solvents to subsurface area and their spreading to lower layer by washing-reagent-injection

研究代表者

稲葉 一穂 (INABA KAZUHO)

独立行政法人国立環境研究所・水圏環境研究領域・室長

研究者番号：60176401

研究成果の概要(和文)：地下に漏出した有機溶剤を洗浄剤を注入して浄化する工法の安全性について、下方浸透への影響と、化学分解への影響の視点から評価した。有機塩素系溶剤原液は、洗浄剤を含まない水を飽和させたカラムでは4mm径ガラスビーズの空隙までしか通過できなかったが、洗浄剤を添加することで、0.1mm径ガラスビーズカラム内でも下方浸透する場合があった。しかし、その効果は洗浄剤の種類と濃度により異なった。鉄粉による化学分解では、洗浄剤の種類によって分解生成物の組成が変化し、毒性の高いクロロエチレン類を生成しやすくなる場合があることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：The safety of washing-reagent-injection technique to remediate subsurface pollution was assessed from the migration and the chemical decomposition efficiencies. Several chlorinated organic solvents could not pass through the vacancy formed by less than 4mm Φ glass beads when the column was saturated with water, while the solvents could pass through even the vacancy formed by 0.1mm Φ glass beads. Such effects by the addition of surfactants appear several ways by the different kinds and concentrations of surfactants. It is also observed that the addition of surfactants changes the decomposition reaction route for chloroethylenes; hydrogenolysis reaction which produces the toxic chloroethylenes, becomes dominant route in some case.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：分離分析化学の基礎反応、水環境中での化学物質動態解析

科研費の分科・細目：環境学 環境技術・環境材料

キーワード：環境技術、土壌圏現象、洗浄剤注入法、有機溶剤、下方浸透

1. 研究開始当初の背景

(1) 電子機器工場等で使用しているトリクロロエチレンやテトラクロロエチレンの漏出事故による土壌地下水の汚染は、いまだに深刻な問題である。これらの溶媒は、水よりも重く、且つ水への溶解度が小さいため、地

下水層の下部に原液のまま滞留し、汚染が長期間継続することが知られている。この汚染を短期間で解消するために、地下水層に界面活性剤等の洗浄剤を注入し、溶剤を可溶化して回収する方法が研究されており、すでにアメリカやカナダでは実際の汚染地での使用

がなされている。

(2) 代表者は、この洗浄剤注入法について、2003～2006 年度科学研究費補助金基盤研究(C)において、効率と安全性の両面からの評価を続けてきた。そして、洗浄剤として使用する界面活性剤の種類により、その効果が異なること、特定の種類・濃度の界面活性剤では、溶剤原液のみでは通過することのできない微細な空隙を通過させ、汚染を下方に移動させてしまう危険性があること、洗浄剤の添加により、鉄粉を導入した透過型浄化壁での溶剤の分解効率に影響があることを明らかにした。

2. 研究の目的

(1) 本課題では 2003～2006 年度に科学研究費補助金基盤研究(C)において遂行してきた、洗浄剤注入による土壌・地下水汚染除去法の安全性評価の中で、特に緊急に検討が必要であると考えられた洗浄剤共存時に発生するトリクロロエチレン原液の重力による下方浸透性の増大とこれによる第2地下水層より下への汚染の拡大の可能性について、洗浄剤の持つ浸透性増大を引き起こす原理と機構を物理化学的に明らかにし、汚染拡大を防止する方法を検討することを目的としている。そのため、下方浸透性観察用のカラムに充填する充填剤のサイズや表面特性などを変化させ、どのような物理化学的因子が下方浸透性を変化させるのかを把握する。

(2) 水に溶解した有機溶剤の透過型浄化壁処理の化学分解反応として広く利用されている、鉄粉による脱塩素分解反応への洗浄剤添加の影響を、鉄粉表面への有機溶剤の吸着性と界面活性剤ミセルへの可溶化能から評価する。

(3) これらの結果を基に、汚染物質、洗浄剤、土質の組み合わせから実際の環境汚染サイトにおいて洗浄剤注入法を行う場合の安全性評価のためのガイド作成に向けた情報の集約を行うことを最終的な目標とする。

3. 研究の方法

(1) 汚染土壌の最も単純なモデルとして様々な粒子径のガラスビーズを充填した試験管に様々な洗浄剤水溶液を注入し、有機溶剤の原液をカラム上端に添加して、重力による下方浸透挙動を時間を追って観察する。使用する有機溶剤の種類その他、充填剤の粒径と洗浄剤の種類および濃度を様々に変化させ、どの様な条件下で重力による下方浸透が発生するのかを明らかにする。

(2) 一定量の鉄粉を量り取ったバイアル瓶に、既知濃度の有機溶剤を溶解した洗浄剤水溶液を封入し、振とう放置する。一定時間ごとに瓶内の有機溶剤残存濃度および分解により生成した化合物の種類と濃度を測定し、

還元分解反応の効率に及ぼす洗浄剤の影響を検討する。

4. 研究成果

(1) 下方浸透性を測定する対象として、トリクロロエチレン(TCE)の他、テトラクロロエチレン(PCE)、ジクロロメタン(DCM)とクロホルム(CHCl₃)の計4種の有機溶剤を検討した。洗浄剤としては、直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩(LAS)、セチルトリメチルアンモニウム臭化物塩(CTMA)、ポリオキシエチレン(23)ラウリルエーテル(B35)の3種を使用した。カラム充填に使用したガラスビーズは、0.1mm 径から 6mm 径までの9種類である。

下方浸透挙動の代表的な結果を図1と2に示す。図1より、洗浄剤を含まない純水で飽和したカラムでは、ガラスビーズの粒径が4mm (図1の右から2番目)以上でないとPCE原液は下方に移動できないことが分かる。即ち、PCEは2mm 径程度の空隙までは通過するものの、それ以下では表面張力の影響を受けて通過できない。

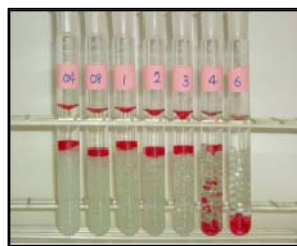


図1 純水飽和カラムでのPCEの下方浸透挙動(24時間後)

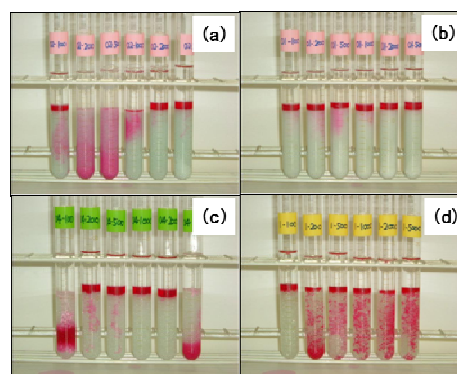


図2 様々な界面活性剤水溶液飽和カラムでのPCEの下方浸透挙動(24時間後)
(a) LAS水溶液飽和0.2mm径ガラスビーズカラム、(b) LAS水溶液飽和0.1mm径ガラスビーズカラム、(c) CTMA水溶液飽和0.4mm径ガラスビーズカラム、(d) B35水溶液飽和1mm径ガラスビーズカラム。洗浄剤濃度は左から、0.1、0.2、0.5、1、2、5g/L。

一方、図2より、PCEの下方浸透性は洗浄剤の種類により、通過できる空隙の大きさが著しく異なること、影響の現れる濃度が異なることが分かる。

3種類の洗浄剤を比較すると、下方浸透性への影響が最も大きいのはLASであり、0.1mm径のガラスビーズカラムでも下方浸透が観察できた。また、LASの場合には、添加濃度が低濃度側で下方浸透が発生し、最も影響が大きいのは0.2~0.5g/L付近であった。

CTMAでは0.4mm径のガラスビーズカラムが下方浸透の最小空隙となり、これより細粒のカラムでは下方浸透は起こらなかった。粒径の大きなカラムでは、全濃度領域で浸透が見られたが、0.4mm径では影響が現れるのは低濃度側と高濃度側であった。

B35は、LASやCTMAよりも下方浸透に与える影響は小さく、0.4mm径のカラムでは、24時間後も浸透は見られなかった。1mm径カラムでは、B35が0.1g/Lでは浸透は起きなかった。

なお、今回測定した4種類の有機溶剤では結果に大きな差は見られなかった。

このような洗浄剤の種類と濃度による下方浸透性の差異は、次のように説明できる。有機溶剤原液は、洗浄剤に囲まれることによって細粒化するが、その大きさによって比重は異なることが予想される。洗浄剤によってエマルジョン化した有機溶剤原液では、粒子径が大きければ、その比重は有機溶剤原液とほぼ等しいが、ミセル可溶化の場合には、ミセル内に可溶化できる有機溶剤の量は少量のため、ミセル粒子全体での比重は有機溶剤原液粒子に比べて小さくなる。このため、ミセル可溶化やマイクロエマルジョン化が起こりやすい、洗浄剤が高濃度の条件の方が、下方浸透速度が遅くなると考えられた。

(2) 鉄粉による脱塩素化学分解反応の検討では、PCE、TCE、cis-1,2-ジクロロエチレン(DCE)の3種の溶剤を出発物質として使用した。

これら3種類の溶剤の、水から鉄粉表面への吸着能を図3に示した。鉄粉表面への吸着による濃度減少率は、水溶解度の大きさと相関があり、3種類の溶剤中で最も水溶解度の小さいPCEが最も大きくなるが、その大きさは添加した洗浄剤の種類によって異なった。陰イオン性界面活性剤LASでは、純水と同様の傾向を示すが、陽イオン性および非イオン性界面活性剤であるCTMAおよびB35では、添加によって吸着能は著しく低下することが分かった。この理由は、溶液中にミセルが生成することで、鉄粉表面と水相の2相間の分配現象が、鉄粉表面-水相-ミセル相の3相間分配となり、鉄粉表面へと吸着する有機溶剤分子が減少するためと考えられる。

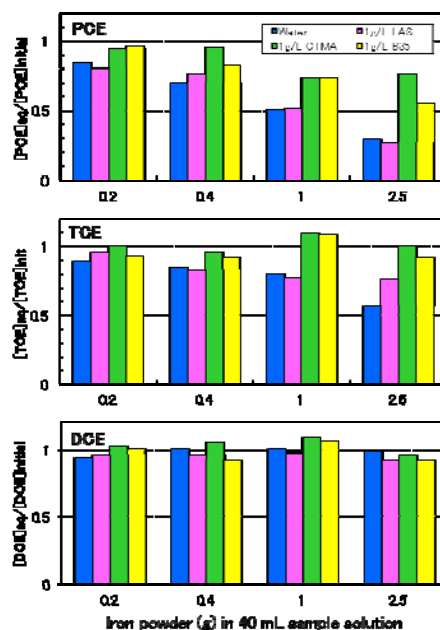


図3 水溶液中に溶解したクロロエチレン類の鉄粉への吸着による減少

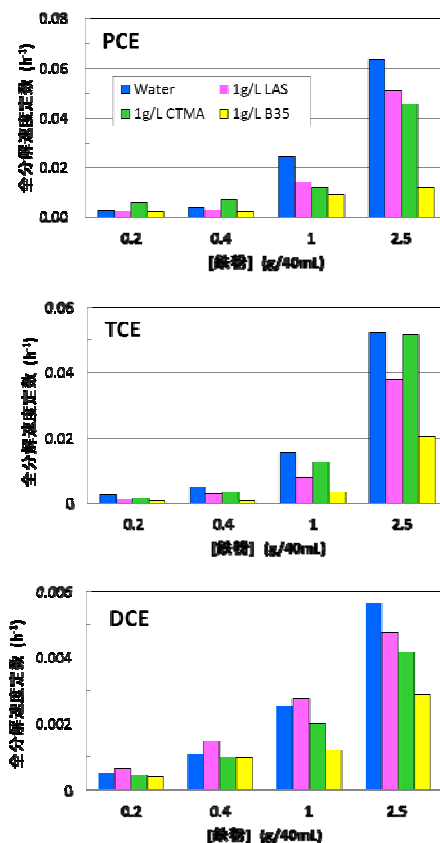


図4 水溶液中に溶解したクロロエチレン類の全分解反応速度定数

鉄粉によるこれら3種の有機塩素系溶剤の分解反応の速度は、いずれの洗浄剤においても、純水中での全分解速度と較べると減速

することが分かった。(図4)これは、洗浄剤溶液中では、水に溶けにくい溶剤分子が洗浄剤のミセルやマイクロエマルジョン中に溶解し、反応場である鉄粉に近づきにくくなること、鉄粉表面に洗浄剤が吸着することで、鉄粉表面の活性が減少することの2点に起因すると考えられる。

化学分解反応は β 脱離と水素化分解の2通りの反応機構で進行するが、そのどちらの経路が優先するのかは、添加した鉄粉の量によって異なっていた。(図5)これは、 β 脱離反応が、鉄粉濃度に対して1次反応であるのに対して、水素化分解反応では2次の依存性を持つためである。このため、鉄粉濃度が高くなると水素化分解反応の経路が相対的に大きくなり、その結果として毒性のより高い分解生成物である低次クロロエチレン類が発生することになる。

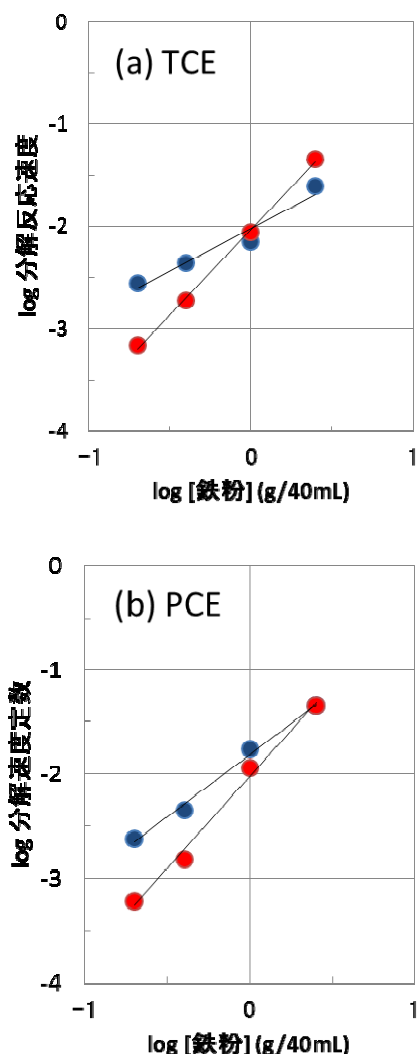


図5 鉄粉による(a) TCE および(b) PCE の分解反応における β 脱離(青)と水素化分解(赤)の影響

以上の結果を考え合わせると、有機溶剤による土壌・地下水汚染の迅速浄化法としての洗浄剤注入法は、いくつかのリスクを有していることが分かる。

洗浄剤による表面張力の減少効果による溶剤原液の下方浸透性の増大に関しては、今回の研究において最も影響の大きく現れたLASでは0.1mm径のガラスビーズが作る空隙すら通過させることができる。これは、地下水層を構成する下面の不透水層に僅かなクラックがあると、原液が不透水層を通過して第2帯水層へと汚染を進行させることを意味している。

一方、洗浄剤を注入することによる、透過型浄化壁処理への影響は、効率と安全性の両面に現れることが分かった。即ち、クロロエチレン類の化学分解速度は、洗浄剤を添加することで著しく低下した。その効果は、特に非イオン性界面活性剤 B35 で顕著であった。さらに、クロロエチレン類の鉄粉による化学分解反応は、クロロアセチレンを反応生成物とする β 脱離反応と、低次クロロエチレン類を反応生成物とする水素化分解反応の競争反応となるが、鉄粉濃度が上昇すると毒性の高いクロロエチレンを生成する水素化分解反応が優先することが明らかとなった。

洗浄剤を添加することで全分解反応速度が低下するが、これを補うために鉄粉濃度を増加すると、毒性の高い分解性生物が生成する危険性が高くなる。

以上のように、洗浄剤を地下に注入して土壌・地下水帯を洗浄する工法は、潜在的に汚染の拡大や、新たな毒性物質を発生するというリスクを含んでいる。この工法の使用にあたっては、これらの点に十分な配慮が必要であろう。また、このような問題点のより定量的な考察を行い、使用基準を作成する必要があると考える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① Ayoub, S. R. A., Inaba, K., Iwasaki, K., Doi, T., Uchiyama, H., Effect of several surfactants on rates and pathways of reductive dechlorination reaction of three chloroethylenes by zerovalent iron powder, Environ. Sci., refereed, 23(1), 18-30 (2010).
- ② Ayoub, S. R. A., Uchiyama, H., Iwasaki, K., Doi, T., Inaba, K., Effects of several surfactants and high molecular weight organic compounds on decomposition of trichloroethylene with zerovalent iron powder, Environ,

Technol., refereed, 29(1), 363-373 (2009).

- ③ Kong, H. J., Iwasaki, K., Doi, T., Inaba, K., Changes in solubility and migration behavior of trichloroethylene by addition of several surfactants and high molecular weight organic compounds, Environ. Sci., refereed, 20(6), 477-483 (2007)

[学会発表] (計5件)

- ① 稲葉一穂、アイヨウブ サマー、内山裕夫、岩崎一弘、界面活性剤共存下での鉄粉によるクロロエチレン類の化学分解経路の解析、第45回日本水環境学会年会、2011.3.20、札幌。
- ② アイヨウブ サマー、内山裕夫、岩崎一弘、土井妙子、稲葉一穂、鉄粉によるクロロエチレン類の脱塩素分解反応の経路と界面活性剤の影響、第43回日本水環境学会年会、2009.3.18、山口。
- ③ Inaba, K., Doi, T., Noro, J., Naganawa, H., Partition behavior of several extractants and their iron(III) complexes in some micellar systems, The 2008 Intern. Solvent Extraction Conf., 2008.9.12, Tucson, AZ, USA.
- ④ アイヨウブ サマー、内山裕夫、岩崎一弘、土井妙子、稲葉一穂、鉄粉によるトリクロロエチレンの分解に及ぼす界面活性剤および高分子量有機化合物の影響、第42回日本水環境学会年会、2008.3.18、名古屋。
- ⑤ 稲葉一穂、土井妙子、長縄弘親、数種の界面活性剤ミセル溶液系におけるキレート剤の分配定数の比較、第56回日本分析化学学会年会、2007.9.15、徳島。

[図書] (計1件)

- ① Inaba, K., Doi, T., Noro, J., Naganawa, H., Partition behavior of several extractants and their iron(III) complexes in some micellar systems, Solvent Extraction: Fundamentals to Industrial Applications, refereed, 787-792 (2008).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

稲葉 一穂 (INABA KAZUHO)
独立行政法人国立環境研究所・
水圏環境研究領域・室長
研究者番号：60176401

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者
該当なし