特殊鉄粉を用いた有機塩素化合物汚染土壌の分解処理*

伊藤 裕行¹ 友口 勝² 須藤 孝一³
井上千弘⁴ 千田 侑⁵

Chemical Remediation of the Soil Contaminated with Polychlorinated Compounds Using Special Iron Powder

by Hiroyuki ITO^{a*}, Masaru TOMOGUCHI^a, Koichi SUTO^b, Chihiro INOUE^b and Tadashi CHIDA^b

a. Environmental Management & Recycling Company, Dowa Mining CO., Ltd., 1-8-2, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo, 100-8282, Japan (*Corresponding author: E-mail itoh@dowa.co.jp)

b. Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University

This report presents applicability of the on-site mechanical iron-mixing treatment of contaminated soils with chlorinated organic compounds. Two types of soils contaminated with chlorinated ethane and/or ethylene were chemically treated with special iron powder E-200. The iron powder E-200 was mechanically mixed with the soils derived from the site A and B in Japan. Following to the mixing process of the soils, the treatment was carried out and controlled in piles on the ground. The soil A, contaminated with 1,1,1-trichloroethane (MCF) and 1,1-dichloroethylene (1,1-DCE), which maximum concentrations were 6.3 mg/l and 0.14 mg/l respectively, were cleaned below the Japanese Environmental Quality Standards for Soil Pollution within 5 days. During the experiment term, 1,1-dichloroethane (1,1-DCA) was detected as a main intermediate for MCF dechlorination. Small amount of the contaminants, however, dispersed from the surface of the pile, most of the contaminants reacted with the E-200 iron. The treatment for cleaning of the soil B contaminated with 0.19 mg/l of *cis*-1,2-dichloroethylene (c-DCE) took 21 days, because c-DCE was regarded to be less reactive with the E-200 iron in the soil.

KEY WORDS: Special Iron Powder, Chlorinated Organic Compounds, Contaminated Soils, Chemical Reduction, Mechanical Mixing

1. 緒 言

近年、トリクロロエチレン(TCE)やテトラクロロエチレン(PCE), 1,1,1-トリクロロエタン(慣用名メチルクロロホルム:MCF)といった有機塩素化合物による地下水・土壌の汚染が深刻な問題となっている¹⁾⁻³⁾。国内における地下水・土壌汚染の大きな特徴は、汚染の有無と地価とが密接に関わっていることである。こうした現状から、国内の地下環境の浄化は、土壌中または地下水中の汚染物質をできるだけ速やかに環境基準値以下にまで低減することが、最優先事項としてあげられてきた。そのため、土地改変や売買に伴う汚染土壌の浄化は、土壌の入れ替えを伴う大規模な浄化工事が主流となり、地価に対して過剰な浄化コストが発生することが大きな問題となっていた。

有機塩素化合物による地下水・土壌汚染に対し種々の対策や提案が行われている中で、金属鉄粉を用いた浄化の試みが注目を集めている。これは水の共存下において、金属鉄粉表面で還元脱塩素反応を進行させることにより有機塩素化合物を化学的に分解するものである。金属鉄粉を用いた分解については、古くは

Sweeny ら⁴⁾が報告した DDT 等の有機塩素系農薬の分解除去技術がある。有機塩素化合物の分解に着目した場合、1980 年代に先崎ら⁵⁾⁻⁷⁾が報告した TCE など有機塩素化合物含有の工業廃水を処理する試みが最初の提案である。北米ではその後、有機塩素化合物で汚染された地下水の浄化を目的として、鉄スクラップ等の金属鉄粉を混合した透過性浄化壁(Permeable Reactive Barrier)の設置が注目を集め、既に実用化されるに至っている⁸⁾⁹⁾。また、その基礎反応機構や浄化壁のコスト試算の評価を含め、これまでに数多くの研究が発表されている¹⁰⁾⁻¹³⁾。一方我が国では、海外より技術導入された透過性浄化壁の技術を用いて、TCE など有機塩素化合物で汚染された地下水を浄化する試みが、ごく最近になって報告されている¹⁴⁾¹⁵⁾。

透過性浄化壁を用いる方法は、汚染物質が地下水の流れによって浄化壁中の分解反応を引き起こす物質のところまで移動することにより初めて浄化が達成されるため、浄化に要する期間は数年から十数年という極めて長い期間を必要とする場合が多い。また、浄化壁は汚染が検出される領域の下流側に設置されるため、汚染物質の濃度の高い領域がすぐには浄化されないという問題点もある。さらに、原液の汚染物質が漏洩したような場合には、土壌粒子間隙に捕捉された有機塩素化合物が、その水への溶解度によって徐々に地下水中に溶解していくため、長期間経過してもなかなか地下水中の汚染物質濃度が低下しないことがある。

これに対し著者らは、TCE など有機塩素化合物で汚染された土壌に対し、直接金属鉄粉を混合し、汚染物質を分解浄化する方法について基礎的な検討を行ってきた¹⁶⁾⁻¹⁹⁾。その結果、含水率 5%

* 2003 年 5 月 7 日受付 9 月 3 日受理

1. 普通会員 同和鉱業(株) エコビジネス&リサイクルカンパニー ジオテック事業部 技術主任

2. 同和鉱業(株) エコビジネス&リサイクルカンパニー ジオテック事業部 技術主任

3. 普通会員 工博 東北大学大学院助手 環境科学研究科 環境科学専攻

4. 普通会員 農博 東北大学大学院助教授 環境科学研究科 環境科学専攻

5. 普通会員 工博 東北大学大学院教授 環境科学研究科 環境科学専攻

[著者連絡先] FAX: 03-3201-1258 (同和鉱業・伊藤)

E-mail: itoh@dowa.co.jp

キーワード: 特殊鉄粉, 有機塩素化合物, 汚染土壌, 分解処理, 機械混合

以上の汚染土壌に対し、特殊な金属鉄粉を重量比で 1% 程度混合することにより、TCE などの汚染物質の浄化が可能であることを示してきた^{20)~22)}。本研究では、これらの基礎研究の結果を受け、2 種類の実汚染土壌を用いて上記鉄粉を機械的に混合したパイルを作成し、汚染浄化の実証を行った結果を報告する。

2. 実 験

2・1 対象土壌および鉄粉

浄化の対象とした汚染土壌は、以下の 2 種類である。ひとつは MCF によって汚染された土壌約 53t である。この土壌をここでは A 土壌と呼ぶ。この土壌の土質はローム質であり、含水率は約 35% であった。A 土壌はフレキシブルコンテナ (以下フレコンと記す。1 袋あたりの重量は 1.4t) で 8 ロット、合計 38 袋に封入され輸送されたものである。MCF は嫌気状態の土壌中で徐々に 1,1-DCE や 1,1-ジクロロエタン (1,1-DCA) 変換されることが知られており、実際 A 土壌からこれらの物質も検出された。土壌中の汚染物質の濃度を Table 1 に示すが、フレコンのロット毎に差異があり、MCF は 0.21~6.27mg/l、1,1-DCE は 0.008~0.136mg/l、1,1-DCA は 0.021~0.204mg/l であり、ほとんどのロットが土壌環境基準値 (MCF : 1mg/l、1,1-DCE : 0.02mg/l、1,1-DCA は基準設定無し) を超過していた。なお、これらの値は環境省告示 46 号²³⁾ に従う溶出試験値である。また、このときの溶出液の pH は何れの場合についても中性領域であった。他の環境基準項目の有機塩素化合物については検出されなかった。

もう一つの汚染土壌は、シス-1,2-ジクロロエチレン (c-DCE) によって汚染された土壌約 1500t である。この土壌を B 土壌とする。この土壌は、含水率約 20% のシルト質土壌で、もともと TCE により汚染された後長い期間が経過したものであり、TCE の大部分は土壌中で c-DCE に変換されたと考えられる。汚染の発見後、土壌ガス吸引法と揚水処理との併用によって汚染浄化を実施していたが、汚染中心のシルト部分 (表層から深度 5m まで) についての浄化が進行しなかったものである。この部分の土壌について浄化対象土壌とした。土壌中の汚染物質の濃度は、c-DCE について最大 0.19mg/l であり、土壌環境基準値 0.04mg/l を超過していた。

土壌浄化に使用した鉄粉は同和鉄粉工業 (株) の特殊還元鉄粉 E-200 (以下鉄粉 E-200 と記す) であり、その性状については既報²⁰⁾ の通りである。

2・2 土壌パイルの作成と浄化試験

2・2・1 A 土壌による小規模パイル試験

浄化試験のための土壌パイルは、A 土壌と鉄粉 E-200 を重量比 100:1 の割合を目標として機械混合することで作成した。フレキシブルコンテナ 1 袋 (1.4t) を開梱する際に、14kg の鉄粉 E-200 を土壌表面に塗した後、容積 0.25m³ のバケツを有するバックホウにて機械的に混合した。この作業を半数にあたる 19 袋のフレコン土壌について実施した。鉄粉混合土壌同士をさらに混合した後、高さ 1.0m のパイ

ルに積み上げ、浄化試験用パイル (Fe パイル) を作成した。比較試験のために、残り半分のフレコン土壌を用い、鉄粉 E-200 を混合せずに同様の作業手順で比較用のパイル (Ref パイル) を作成した。Fig.1 に、作成したパイルの概要図を示す。

Fe パイルおよび Ref パイル造成場所には、雨水による土壌浸出水の流出を防止するため、予めライナーシートおよび角材による流出防止を施し、その上で各パイルを造成した。パイル造成後は、ブルーシートによってパイル全体を覆い、汚染物質の揮発による大気中への漏洩を抑制した。試験期間を通した平均気温は約 5°C であり、その間のパイル中土壌温度は 10~15°C であった。

パイル作成時および分解浄化期間中に Fe パイルおよび Ref パイルから土壌サンプルをハンドオーガーにより採取した。各パイル毎に任意の 4 地点から、地表 0.2m、0.6m および 1.0m の深度の土壌サンプルを採取した。

2・2・2 B 土壌による実規模パイル試験

汚染現場の地下 5m までの地点から掘削した土壌に対し、自走式ハンマーミキサーであるガラパゴスリテラ BZ200 ((株) 小松製作所製) を用いて鉄粉 E-200 を混合した。一日あたりの土壌処理量は 200t とし、鉄粉 E-200 の混合は、重量比 1.0% を目標として行った。実際の鉄粉混合比は平均 0.9% であった。鉄粉混合後の汚染土壌を地上にて

Fig. 1 The pile for treating 53 tons of Soil A with mixing E-200 iron. For the comparison, the reference pile (not to mix E-200 iron) was made at the same conditions.

Fig. 2 Flow chart for the remediation of Soil B. After excavation of the contaminated soil, mechanical mixing of the soil with E-200 iron powder was carried out on the ground.

Table 1 Concentration [mg/l] of MCF, 1,1-DCE and 1,1-DCA in each lot of the soil A. Eight lots could be obtained with the soil. Values were determined with the elution test followed by the reference²³⁾.

Lot No.	MCF	1,1-DCE	1,1-DCA
1	0.465	0.008	0.064
2	2.54	0.068	0.153
3	2.88	0.014	0.110
4	1.63	0.075	0.095
5	0.210	0.011	0.021
6	0.876	0.052	0.049
7	6.27	0.136	0.173
8	1.48	0.055	0.204

パイルの形で管理し、混合終了後には長さ 50m、幅 11m、高さ 2m の鉄粉混合パイルとした。パイル造成後は、ブルーシートによってパイル全体を覆い、汚染物質の揮発による大気中への漏洩を抑制した。試験期間を通した平均気温は約 20°C であった。Fig.2 は、B 土壌を浄化する際の、対象土壌の掘削から鉄粉 E-200 の混合を経て分解完了するまでの系統図である。

鉄粉 E-200 を混合後、パイルを Fig.3 に示すとおり合計 14 ブロックに分け、各ブロックについて深度 1m 付近、2m 付近の 2 地点から一定期間毎に土壌サンプルをハンドオーガーにより採取し、有機塩素化合物濃度を定量分析した。分析の結果、土壌中の汚染物質が環境基準を下回ったブロックについて、順次掘削サイトでの埋め戻しを実施することとした。

2・3 分析方法

2・3・1 有機塩素化合物の定量的評価 土壌中の有機塩素化合物の分析は、環境省告示第 46 号の溶出試験法に従った²³⁾。分析装置としては GC-FID (ジーエルサイエンス (株)) 製 GC-380) または GC-MS (ヒューレットパッカード社製 GC-5973) を用い、分離カラムは TC-1 キャピラリーカラム (ジーエルサイエンス (株)) 製: 長さ 30m, 内径 0.32mm, 膜厚 0.25 μ m) と HP-624 キャピラリーカラム (ヒューレットパッカード社製: 長さ 30m, 内径 0.32mm, 膜厚 0.25 μ m) を併用して用いた。

2・3・2 混合した鉄の定量評価 実証試験において、採取した土壌から混合した鉄粉量を、土壌中金属鉄を以下の方法で定量することにより求めた。すなわち、採取した土壌サンプルから 50g をとり、和光純薬 (株) 特級試薬エタノールで十分に洗浄し、土壌水分を除去した。その後、直ちに真空乾燥機によって 40°C 下で一昼夜真空乾燥させた。この一連の操作によって、土壌中に混合した金属鉄を酸化させることなく土壌乾燥することが可能となる。乾燥させた試料を挿り鉢で触感が確認できなくなるまで微細

に粉碎し、得られた粉碎試料を X 線回折によって分析した。得られたピークから、金属鉄固有ピークのうち (100) 断面のピーク強度を用いて、土壌中の金属鉄を定量した。鉄粉 E-200 中の全鉄の割合は、既報の通り 95.55% であり²⁰⁾、そのうち酸化鉄の形態で存在する割合は 14.30% である。これにより、鉄粉 E-200 内の金属鉄の割合は 81.25% となることから、混合した鉄粉 E-200 の量を補正して算出した。

3. 結果と考察

3・1 A 土壌の浄化

3・1・1 物質濃度の経時変化 A 土壌に含まれる土壌環境基準値を超過する汚染物質は MCF と 1,1-DCE の 2 種類であり、鉄粉 E-200 を混合することによりこれらの物質濃度がどのように減少するかを調べた。これまでの結果から、水溶液中の有機塩素化合物 (R-Cl と記す) は、金属鉄の表面で下式に示す還元脱離反応により水素化分解され、炭化水素 (同 R-H) となることがわかっている¹⁰⁾²⁴⁾。

しかしながら、反応媒体が固体となる土壌である場合は、分解対象となる物質の鉄粉表面への移動、吸着、反応の平衡関係が変化するため、物質濃度が減少した場合、その要因としては分解反応の他に鉄粉表面への吸着を考慮する必要がある。

Fig.4 は、Fe パイルおよび Ref パイルの各深度における MCF 濃度の経時変化を示したものである。実験開始直後の Fe パイルと Ref パイルにおける MCF 濃度を比較すると Fe パイルの方が低い値を示しており、鉄粉 E-200 を混合した後速やかに MCF は鉄粉 E-200 と反応あるいは吸着したものと考えられる。また、Fe パイル中のいずれの深度においても、試験開始直後から MCF 濃度が急速に減少し、36 日後には初期値の 0.1% 以下の残存率となった。一

Fig. 3 The pile for treating 1500 tons of Soil B with mixing E-200 iron. The pile was divided into 14 blocks for monitoring the chemical reduction during the remediation term.

Fig. 4 Time course of MCF concentration of soil A in (a) Fe pile and (b) Ref pile at 0.2m, 0.6m, and 1.0m from the top of the pile.

方, Ref パイルの深度 0.6m, 1.0m においては, 試験期間を通じ MCF 濃度に大きな変動は見られないことから, 少なくとも Fe パイル中のこれらの深度において MCF は鉄粉 E-200 と反応あるいは吸着を起していると考えられる。これに対し Ref パイルの深度 0.2m においては, 時間の経過とともに MCF 濃度が減少しているものの, その減少の割合は Fe パイル中の同深度の場合と比べてかなり小さくなっている。したがって, パイル中の深度が浅い部分からは, MCF の一部が揮発によって大気中へ漏洩するが, その影響は鉄粉 E-200 による反応あるいは吸着と比べて小さいと考えられる。Fig.5 は, Fe パイルおよび Ref パイルの各深度における 1,1-DCE 濃度の経時変化を示したものである。MCF と同様に Fe パイル中のいずれの深度においても試験開始直後から 1,1-DCE 濃度の急速な減少が見られ, 5 日後には土壤環境基準値の 0.02mg/l 以下の値となった。また, Ref パイルにおいては MCF の場合と同様, 深度 0.6m, 1.0m では 1,1-DCE 濃度の大きな変動は起こらず, 深度 0.2m では 1,1-DCE 濃度の減少が生じるものの, その減少の割合は Fe パイルと比べて小さいものであった。

Fig.6 は, Fe パイルおよび Ref パイルの各深度における 1,1-DCA 濃度の経時変化を示したものである。Ref パイルでは 1,1-DCA 濃度はほとんど変化していないが, Fe パイル中において 1,1-DCA 濃度は実験初期に一度増加している。MCF は鉄粉 E-200 によって還

元的に分解され, 1,1-DCA やエタン, 不飽和 C_4 炭化水素などに変化し, このときの 1,1-DCA 生成量は MCF 分解量の 1/5 程度であることが報告されている²⁴⁾。最も 1,1-DCA が蓄積したのは開始から 14 日後における深度 0.2m で, その濃度は 0.596mg/l であった。この濃度は同深度における MCF 初期値 0.799mg/l に対して重量比 75% が 1,1-DCA に変化していることになる。このことから Fe パイル中での MCF の急激な減少は鉄粉 E-200 への吸着ではなく, 鉄粉 E-200 による分解が主要要因であることが推定され, その変化率は既報に比べて高いことが推察される。Fe パイル中においていずれの深度でも 1,1-DCA 濃度は一度増加した後時間とともに減少しており, この減少は Ref パイルでは見られないことから, 1,1-DCA は鉄粉 E-200 の表面で分解されていると考えられる。

3・1・2 揮発の影響 Fig.7 は, 各反応時間での Fe パイルおよび Ref パイルにおける MCF の濃度と地表面からの距離との関係関係を表したグラフである。パイル造成時は一様に MCF 等の有機塩素化合物が検出されていたが, 時間と共に地表面から近い深度 0.2m の地点で濃度の減少が見られ, Ref パイルでは大気中への漏洩が徐々に進行していることが確認された。これに対し Fe パイルでは, 試験開始と共に全深度において MCF 濃度の急激な低下が認められるため, 大気中への拡散に対して, 鉄粉 E-200 による分解反応が優勢であることが明らかとなった。

Fig. 5 Time course of 1,1-DCE concentration of soil A in (a) Fe pile and (b) Ref pile at 0.2m, 0.6m, and 1.0m from the top of the pile.

Fig. 6 Time course of 1,1-DCA concentration in (a) Fe pile and (b) Ref pile at 0.2m, 0.6m, and 1.0m from the top of the pile.

Fig. 7 MCF concentration in (a) Fe pile and (b) Ref pile at 0.2m, 0.6m, and 1.0m from the top after 0.5 day, 36 days, and 67 days.

Table 2 Comparison of the rate constants in the solid and liquid systems. k_F represents the pseudo first-order rate constant for the chlorinated organic compounds in the Fe pile (solid system). k_S represents that in the liquid system obtained from laboratory experiment²⁴⁾.

	k_F [hr ⁻¹]	k_S [hr ⁻¹]
MCF	7.4×10^{-3}	8.1×10^{-2}
1,1-DCA	7.9×10^{-4}	$< 10^{-4}$
1,1-DCE	2.3×10^{-3}	1.7×10^{-4}

Table 3 Initial concentrations [mg/l] of c-DCE and TCE in each block of the Fe pile for the soil B.

Block No.	c-DCE concentration	TCE concentration
1	0.018	0.002
2	0.016	0.003
3	0.017	ND
4	0.020	0.002
5	0.009	0.003
6	0.029	0.002
7	0.079	0.001
8	0.112	0.003
9	0.191	0.014
10	0.099	0.005
11	0.021	ND
12	0.027	0.004
13	0.007	ND
14	0.011	ND

Fig. 8 Changes of c-DCE concentration in the Fe pile of Soil B. Symbol □ represents block No. 7, ■ for No. 8, ○ for No. 9, and ◆ for No. 10 (in Table 3).

3・1・3 分解速度の検討 Fig.4～Fig.6に示すようにMCF, 1,1-DCE および 1,1-DCA は、鉄粉 E-200 によって還元的に分解され、その分解反応は概ね擬一次反応で表現できる。

既報で報告²⁴⁾したように、水溶液中での鉄粉E-200によるMCF, 1,1-DCE, 1,1-DCA の分解はいずれも擬一次反応で表現される。その反応速度定数 k_S と今回の試験で得られた Fe パイル中での反応速度定数 k_F の数値比較を行った。Table 2 は、両者の値を比較検討したものである。水溶液中の結果では、最も値の大きいのは MCF で $k_S = 8.1 \times 10^{-2}$ [hr⁻¹]、次いで 1,1-DCE, 1,1-DCA の順に k_S が小さくなる傾向であった。特に 1,1-DCA については分解速度が非常に小さく、 k_S 値を求めることができなかった。これに対し、Fe パイル中では MCF, 1,1-DCE, 1,1-DCA の順に反応速度が小さくなる定性的傾向は合致したものの、最も値の大きい MCF で $k_F = 7.4 \times 10^{-3}$ [hr⁻¹] と、水溶液中の値の 1/10 以下となった。一方、1,1-DCA と 1,1-DCE では Fe パイル中の値の方が水溶液中の値に比べて大きくなっており、その k_F 値は 1,1-DCE で 2.3×10^{-3} [hr⁻¹]、1,1-DCA で 7.9×10^{-4} [hr⁻¹] となった。これらの違いは、反応媒体として水または土を用いたため、両者の系における各物質の存在形態、または平衡関係が異なることに起因するとみられる。

3・2 B 土壌の浄化

3・2・1 汚染物質の濃度推移 Table 3 は合計 14 ブロックのパイルについて、パイル造成直後の c-DCE と TCE の土壌溶出

Table 4 Comparison of the rate constants in the solid and liquid systems. k_F represents the pseudo first-order rate constant for c-DCE in each block (No.7-10 of solid system). k_S represents that in the liquid system obtained from laboratory experiment²⁴⁾.

	k_F [hr ⁻¹]	k_S [hr ⁻¹]
c-DCE	2.3×10^{-3} - 1.0×10^{-2}	2.1×10^{-4}

Minimum value 2.3×10^{-3} of k_F represents that in No. 9 block and Maximum 1.0×10^{-2} in No. 10.

Fig. 9 Change of fraction of metallic iron C against the initial metallic iron C_0 in E-200 iron powder in Soil B during the remediation term.

試験値をまとめたものである。No.7, 8, 9, 10 の 4 つのブロックで c-DCE の土壌溶出試験値が環境基準値 0.04mg/l を超過したが、それ以外のブロックではパイル造成段階ですでに環境基準を達成していた。これは鉄粉 E-200 と汚染土壌を混合する際に鉄表面への c-DCE の吸着が生じ、土壌溶出試験において鉄表面上の c-DCE が溶出液へ移動することが抑制された結果、特に汚染レベルの低い部分では溶出されにくくなるためと推察される。一方、TCE についてはいずれのブロックでも土壌環境基準値を下回った。汚染物濃度が環境基準値以下に到達したブロックの土壌については、直ちに汚染現場に埋め戻した。Fig.8 は、c-DCE が環境基準値を超過した No.7 ～ 10 の 4 ブロックについて、その溶出試験値の経時的推移を追跡したグラフである。どのブロックについても c-DCE 濃度は時間と共に減少傾向を呈し、混合から 21 日経過後に No.9 以外のブロックで c-DCE の濃度が環境基準値以下を達成した。またその減少過程は、既報の結果と同様²⁰⁾²⁴⁾に、概ね指数関数的減少であり、この減少は擬一次での分解反応に起因することが裏付けられた。よって No.9 ブロックについても今後擬一次での分解が進行し、環境基準を達成することが予想された。

c-DCE についての濃度推移を反応速度定数 [hr⁻¹] で表現すると、Table 4 の通りとなった。3・1 で記載した傾向と同じく、水溶液系での k_S 値²⁰⁾ 2.1×10^{-4} [hr⁻¹] に較べて c-DCE の実サイトでの k_F 値が、最小で 2.3×10^{-3} [hr⁻¹] (No.9 ブロック)、最大で 1.0×10^{-2} [hr⁻¹] (No.10 ブロック) と、1 ～ 2 オーダー高い数値となっている。この点については今後の検討課題である。

3・2・2 鉄粉 E-200 の寿命について 一般に、金属鉄粉は水と酸素の共存下において酸化され、酸化鉄の形態となることが知られている。TCE 等の有機塩素化合物を還元できる鉄化合物としては、何例かが挙げられているが、金属鉄粉の形態で維持されることが分解反応の点では望ましい。そこで、パイル中での鉄粉 E-200 について、金属鉄の占める割合を経時的に追跡することとした。

Fig.9 は、採取した土壌サンプル中の金属鉄の割合について、それらの平均値を経時的にプロットしたグラフである。混合から一定時間までは、鉄粉 E-200 に占める金属鉄の割合がほぼ同等であったのに対し、70 日経過後は金属鉄の割合が 0.7m 地点で 78%、1.7m 地点で 66% まで低下し、地中において鉄粉 E-200 の酸化が進行していることが推定された。

これらの結果から、地上での鉄粉混合については、地上で汚染の諸管理が実施できる点で優れているが、混合する鉄粉 E-200 が

分解期間中に劣化するリスクを併せ持つことがわかった。特に、土壌間隙が大きい砂質土壌や、含水率の小さい土壌を浄化するにあたっては上記の注意が一層必要となる。

4. 結 言

本研究では、これまでに培ってきた基礎研究の結果を受け、2種類の実汚染土壌を用いて鉄粉混合パイルを作成した結果、有機塩素化合物によって汚染された土壌を化学的に分解浄化することができ、以下の事柄が明らかとなった。

- (1) MCF および 1,1-DCE による汚染が認められた A 土壌は、鉄粉 E-200 を混合した結果、反応期間 5 日間で環境基準を達成した。
- (2) MCF の分解によって 1,1-DCA が一時的に蓄積され、その後分解傾向に転じた。
- (3) A 土壌について、鉄粉 E-200 で分解される MCF 量に対し、表層から揮発する影響は小さかった。
- (4) c-DCE によって汚染された B 土壌は、鉄粉 E-200 の混合によって一様に分解され、21 日間で環境基準を達成した。
- (5) 混合した鉄粉 E-200 は地中で酸化されるが、その酸化による金属鉄の減少率は 70 日経過後で 22-34% であった。
- (6) A, B 両土壌共に、汚染物質の分解速度は、物質毎の定性的比較は基礎試験結果と合致したが、定量的には今回の試験値が 1～2 オーダー高い値を呈した。

有機塩素化合物による土壌の汚染に対して、鉄粉 E-200 による化学的分解が有効であることが確認できた。今後は、この浄化手法を汚染サイトで行うべく、鋭意研究開発を継続していく所存である。

謝辞 本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金基盤研究 (A)(2)、課題番号 14205150 (代表者：千田 信) によった。ここに記して、謝意を表する。

References

- 1) K. Kawada, K. Ozaki, H. Yokoyama and H. Kurosaki: Yosui-to-Haisui, **29**(1987), 221-226.
- 2) S. Yoshikawa, H. Hayashi, J. Yamamoto, M. Ohshima and S. Yokoyama: Mizu-Kankyo Gakkaishi, **15**(1992), 76-80.
- 3) O. Nakasugi: Mizu-Kankyo Gakkaishi, **17**(1994), 76-80.
- 4) K. Sweeny: H.AICHe Symp. Ser., **77**(1981), 72-78.
- 5) T. Senzaki and Y. Kumagai: Kogyo-Yosui, **369**(1988), 2-7.
- 6) T. Senzaki and Y. Kumagai: Kogyo-Yosui, **369**(1989), 19-25.
- 7) T. Senzaki and Y. Kumagai: Kogyo-Yosui, **391**(1991), 29-35.
- 8) R. W. Gillham and S. F. O'Hannesin: Ground Water, **32**(1994), 958-967.
- 9) United States Environmental Protection Agency Demonstration Program for 'In Situ Metal Enhanced Abiotic Degradation of Dissolved Halogenated Organic Compounds in Groundwater(Washington, DC, 1994), EPA/540/R-94/526.
- 10) L. J. Matheson and P. G. Tratnyek: Environ. Sci. Technol., **28**(1994), 2045-2053.
- 11) W. S. Orth and R. W. Gillham: Environ. Sci. Technol., **30**(1996), 66-71.
- 12) T. J. Campbell, D. R. Burris, A. L. Roberts and J. R. Wells: Environ. Toxicol. Chem., **16**(1997), 625-630.
- 13) W. A. Arnold and A. L. Roberts: Environ. Sci. Technol., **32**(1998), 3017-3025.
- 14) M. Shimomura, S. Imamura, M. Negishi and S. Li: Chikasu-Gakkaishi, **40**(1998), 445-454.
- 15) M. Nakashima, D. Sakamoto and M. Negishi: Chikasu-Gakkaishi, **42**(2000), 27-45.
- 16) H. Ito and T. Kimura: Proc. I & EC Special Symposium on Emerging Technologies in Hazardous Waste Management IX, Am. Chem. Soc., (1997), pp.140-142.
- 17) H. Ito, S. Mitsuya, K. Suto, C. Inoue and T. Chida: Yosui-to-Haisui, **40**(1998), 25-30.
- 18) H. Ito, M. Tomoguchi, T. Shiratori, C. Inoue and T. Chida: Proc. MMIJ Fall Meeting, (1999), Vol. C, pp.105-108.
- 19) C. Inoue and T. Chida: Proc. MMIJ Fall Meeting, (2000), Vol. C, pp.109-112.
- 20) H. Ito, T. Nishiyama, C. Inoue and T. Chida: Dojo-Kankyo Center Gijutu-News, **1**(2000), 1-6.
- 21) T. Ooshita, H. Ito, C. Inoue and T. Chida: Proc. Asian Waterqual Meeting, (2001), Vol. I, pp.61-66.
- 22) T. Shiratori, H. Ito, C. Inoue and T. Chida: Proc. MMIJ Fall Meeting, (2002), Vol. CD, pp.117-120.
- 23) G. Fukuhara: JIS Hand-Book, (Nihon Kikaku Kyokai, Tokyo, 1997), pp.1675-1676.
- 24) H. Ito, K. Suto, C. Inoue and T. Chida: Mizu-Kankyo Gakkaishi, (submitted).