

過硫酸塩を解離剤として用いる鉄シアノ錯体汚染地下水の浄化促進効果の検討

大成建設(株) 技術センター 正会員 ○高畑 陽
 大成建設(株) 技術センター 正会員 伊藤 雅子
 大成建設(株) 技術センター 正会員 太田 綾子

1. 目的

石炭ガス製造に由来する帯水層汚染のうち、シアノ化合物は多くの場合、化学的に安定な鉄シアノ錯体(フェロシアン)の形態として存在しており¹⁾、その微生物分解速度は個々の汚染サイトにより異なることが示されている²⁾。帯水層に存在する鉄シアノ錯体に対して、pHを中性に保ちながら解離剤(過硫酸塩)を用いて分解性の低い鉄シアノ錯体を分解性の高い遊離シアンに解離して浄化を促進する技術について昨年度報告を行った³⁾。今年度は、昨年度とは異なるサイトから採取した土粒子を含む地下水を用いて、本技術の効果を検証した結果について報告する。

2. 試験方法

2.1 試験に用いた試料

試験に用いた試料は、シルト質細砂で構成される汚染帯水層に打設したケーシング内の土粒子混じり汚染地下水を採水器で採取した。地下水中のシアノ濃度および水質測定の結果を表-1に示す。遊離シアンが検出されなかったことから、シアノ化合物は鉄シアノ錯体(フェロシアン)として存在していると推測される¹⁾。

2.2 遊離シアンの土壌微生物による分解性

汚染帯水層における遊離シアンの分解性をバッチ試験により評価した。土粒子混じり地下水にシアン化カリウムを添加して遊離シアン濃度が4mg/L(終濃度)になるよう調製した試料を120mLバイアル瓶に20mL分注して密栓後、20℃の恒温槽で約4週間振とう培養し、地下水中の全シアンおよび遊離シアンを経時的に測定した。比較対照として、遊離シアンを添加しない条件、遊離シアンに加えて栄養塩(窒素分:10mg/L、リン分:2mg/L、チオ硫酸塩:35mg/L)を添加した条件についても同様に培養試験を実施した。

2.3 解離剤の添加による鉄シアノ錯体の分解促進効果

汚染帯水層に存在する鉄シアノ錯体の過硫酸塩添加による分解促進効果をバッチ試験により評価した。土粒子混じり地下水にリン酸緩衝液(pH=8)が3mM(終濃度)になるように添加後、蓋付きの500mL遠沈管に100mLずつ分注した。次に、過硫酸ナトリウム(SPS)を添加しない条件、SPSを終濃度で10mM添加する条件、SPSを終濃度で20mM添加する試料をそれぞれ作成して密栓後、30℃の恒温槽で約4週間振とう培養し、地下水中の全シアン、遊離シアン、pH、硫酸イオン、オルトリン酸イオン、およびATPを経時的に測定した。

表-1 試験に用いたシアノ化合物汚染地下水(土粒子混合)

分析項目	分析結果
全シアン	0.36 mg/L
遊離シアン	<0.01 mg/L
pH	8.0
酸化還元電位	-198 mV
電気伝導度	1010 mS/m
アンモニア性窒素	22.7 mg/L
亜硝酸性窒素	<0.1 mg/L
硝酸性窒素	<0.1 mg/L
オルトリン酸態リン	0.8 mg/L
硫酸イオン	539 mg/L
全有機炭素	166.0 mg/L
全菌数	3.9×10^6 cells/mL
懸濁物質	20.6 g/L

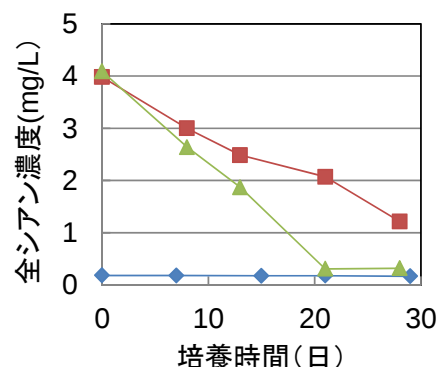


図-1 遊離シアン添加培養試験の結果

◆: 無添加
 ■: 遊離シアン添加
 ▲: 遊離シアン+栄養塩添加

キーワード 原位置浄化, バイオレメディエーション, 鉄シアノ錯体, 遊離シアン, 過硫酸塩

連絡先 〒245-0051 横浜市戸塚区名瀬町 344-1 大成建設(株) 技術センター TEL 045-814-7217

3. 試験結果

3.1 遊離シアンの土壌微生物による分解性

試験結果を図-1 に示す。遊離シアンを添加した条件では全シアン濃度の速やかな低減傾向が確認され、栄養塩添加条件では未添加条件より分解速度が増加したことから、遊離シアンは微生物分解を受けていると推察された。一方、栄養塩添加条件では、培養 21 日目に遊離シアンが検出限界となった後に全シアン濃度が低減しなかったことから、地下水中に存在するシアン化合物は微生物分解性が低い鉄シアノ錯体として存在していると考えられた。

3.3 解離剤の添加による鉄シアノ錯体の分解促進効果

試験結果を図-2 に示す。pH は各条件で 7.5 ～8.5 の範囲で推移した。全シアン濃度は SPS 無添加条件では減少傾向を示さなかったが、SPS を 20mM 添加した条件では培養 14 日目以降に明確な減少傾向が確認された。一方、本培養試験では遊離シアンの明確な上昇がみられ

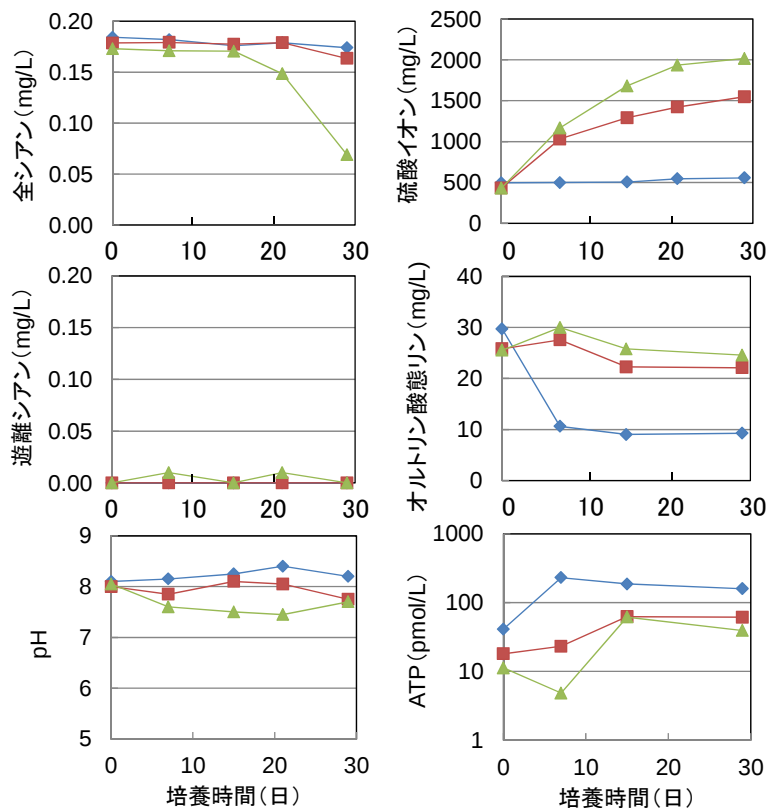
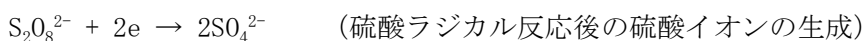
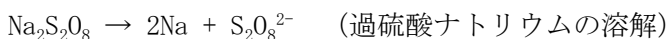


図-2 過硫酸ナトリウム添加培養試験の結果

◆: SPS無添加、■: SPS10mM添加、▲: SPS20mM添加

なかったことから、鉄シアノ錯体から解離した遊離シアンは速やかに分解されていると推測された。

SPS を添加条件では、培地中で以下に示す硫酸ラジカル反応が生じて金属シアノ錯体の遊離シアンへの解離が促進すると共に、硫酸イオンが生成する。



硫酸イオンは SPS の添加条件で急激に上昇したことから、培地中では浄化開始直後から硫酸ラジカル反応が生じていると考えられた。昨年度の土粒子を含まない地下水のみの培養条件では、培地中の硫酸イオン濃度の上昇は緩やか（データ非開示）であったが、土粒子が存在することで硫酸ラジカル反応が促進した。この原因として、土粒子中にラジカル反応を誘発する鉄塩などの触媒成分が存在しているためと推察された。

昨年度の培養試験では、過硫酸塩が 20mM 存在する培地では、微生物活性は大きく低下した³⁾。一方、本試験で SPS を 20mM 添加した条件では、試験開始後に ATP が低下したが、培養 14 日目以降は回復傾向を示し、SPS を 10mM 添加した条件とほぼ同様の微生物活性となった。したがって、SPS を 20mM 添加した条件は、微生物活性を一時的に抑制されるが、微生物を完全に死滅させる濃度とはならないことが示された。

4. まとめ

本試験の結果、過硫酸ナトリウムの濃度が地下水中で 20mM になるように薬剤を供給することにより、帯水層中の難分解性の鉄シアノ錯体濃度を速やかに低減できる可能性が示された。土粒子が存在することにより硫酸ラジカル反応が促進される傾向が示されたが、土壌性状によっては pH の急激な変化や微生物の死滅などを引き起こす可能性が考えられるため、そのような影響を考慮した薬剤の供給方法の検討を行う予定である。

参考文献

- 1) 今安英一郎ら (2013) 新日鉄住金エンジニアリング技報, Vol. 4, pp. 19-23.
- 2) 高畑陽ら (2006) 土木学会第 61 回年次学術講演会, VII-139, pp. 277-278.
- 3) 高畑陽ら (2012) 土木学会第 67 回年次学術講演会, VII-154, pp. 307-308.