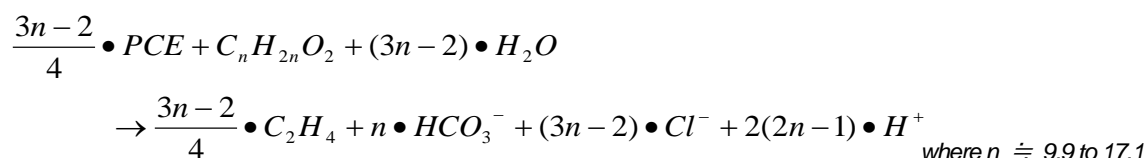


アムテクリーンPを用いた脱塩素化反応の化学量論式について

アムテクリーン P は単位重量あたりの水素供給量(還元能力、脱塩素能力に相当する)を高くするために、酸素原子数に対する炭素原子数の割合を高く設計した材料であり、従来技術の水素供与体に比べ徐放性に優れるのみならず、高い水素供与能力を有し、脱塩素能力の点でも高いパフォーマンスが期待できます。

■ PCE を例にした脱塩素反応化学量論式

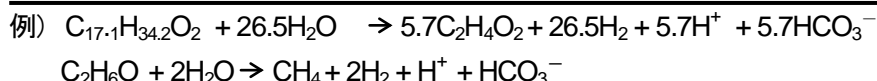
アムテクリーン P は一般式 $C_nH_{2n}O_2$ で表され、アムテクリーンPの分解により生成する水素が全て脱塩素反応に使われるとすると、PCE に対する脱塩素反応を次の化学量論式に従って起こすと考えられる。式から明らかのように、分解できる PCE 量は有機化合物の炭素数に比例する。アムテクリーン P のグレード中最大の炭素数を有する SL18 グレード(平均炭素数 $n=17.1$)の例では、アムテクリーン P 1g で最大約 0.05mol (7.6g) の PCE が分解されることになり、この値は例えば乳酸の約 5 倍、エタノールの約 2 倍に相当する。



■ 他の炭素源(水素供与体)との比較

バイオレメディエーションに用いられる水素供与体は数多く報告されているが、全ての有機物の嫌気分解が等モルの酢酸と炭酸を経由するとした場合(エタノールのみメタン生成で試算した)の理論水素供与量比較を以下に示す。

物 質 名	分子式	性 状	水素供給量 ²⁾ (g-H ₂ /g-水素供与体)
アムテクリーン P SL18	C _{17.1} H _{34.2} O _{2.0}	固体	0.20
アムテクリーン P SL18-10LG	C _{4.1} H _{9.8} O _{2.6}	ゲル	0.09
アムテクリーン P SL6-90SR	C _{6.6} H _{15.2} O _{6.1}	液体	0.04
植物オイル	C _{17.9} H _{32.9} O _{2.0} ¹⁾	液体	0.12
ポリ乳酸エステル	C _{39.0} H _{56.0} O _{39.0}	ゲル	0.06
乳 酸	C _{3.0} H _{6.0} O _{3.0}	液体	0.04
エタノール		液体	0.09



1) R.L.Raymond, R.J.Buchanan, D.E.Ellis 7th Annual In-Situ Bioremediation Conf. (2003)

2) J.He, Y.Sung et.al., Env. Sci. Technol.(2002), 1g の溶存水素分子は最大で 21g の PCE をエタンへ転換できる

アムテクリーン P は有機塩素化合物の分解以外に有機塩素化合物と酸化還元電位的に競合する他のイオン(特に硫酸、硝酸、鉄)、溶存酸素による好氣的消費、メタンへの転換などによって消費されるため、実際のサイトでの寿命は異なる。(他の水素供与体との競合については「技術資料 TR-AMP0324」を参照ください。)

アムテクリーンPのVOC脱塩素反応スペクトルについて

有機塩素化合物は土壌・地下水中に生息する微生物により生物分解を受け、主に塩素-水素交換反応により最終的に無害なエチレン、エタン、二酸化炭素に転換されます。図1に現在知られている、アムテクリーンPを用いた有機塩素化合物浄化に用いる嫌気分解経路の概要を示します。これらの分解経路は自然界で長期間の間に起こっている反応(自然減衰)と考えられていますが、アムテクリーンPを添加することでこれら分解速度を向上させることが期待できます。

アムテクリーンPはこれら有機塩素化合物に対して広い脱塩素反応スペクトルを有することが実験室系での評価で判明しています。(代表例を図2に示す)一般的な傾向ではPCEの分解の場合、cis-1,2-DCE生成までは比較的速く反応が進みますがそれ以降の反応時間が遅く(多くの場合、PCE-cisDCE間の分解速度の3~5倍程度)、エチレン・エタンへの無害化の律速反応となっています。また、特定の微生物(*Dehalococcoides*属)が重要な役割を演じていることが判明しており、事前の微生物分析でアムテクリーンPの適用性の予測が可能です。

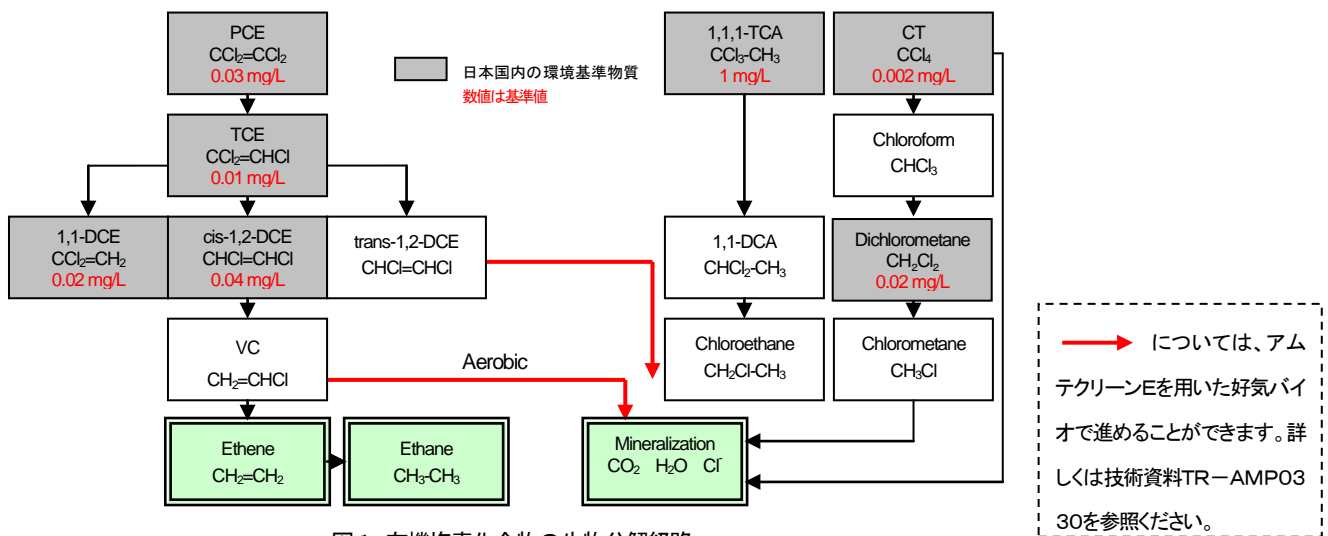


図1 有機塩素化合物の生物分解経路

(Rob Hinchee, Advancement in In Situ Bioremediation, RITS Winter, Battelle(2001))

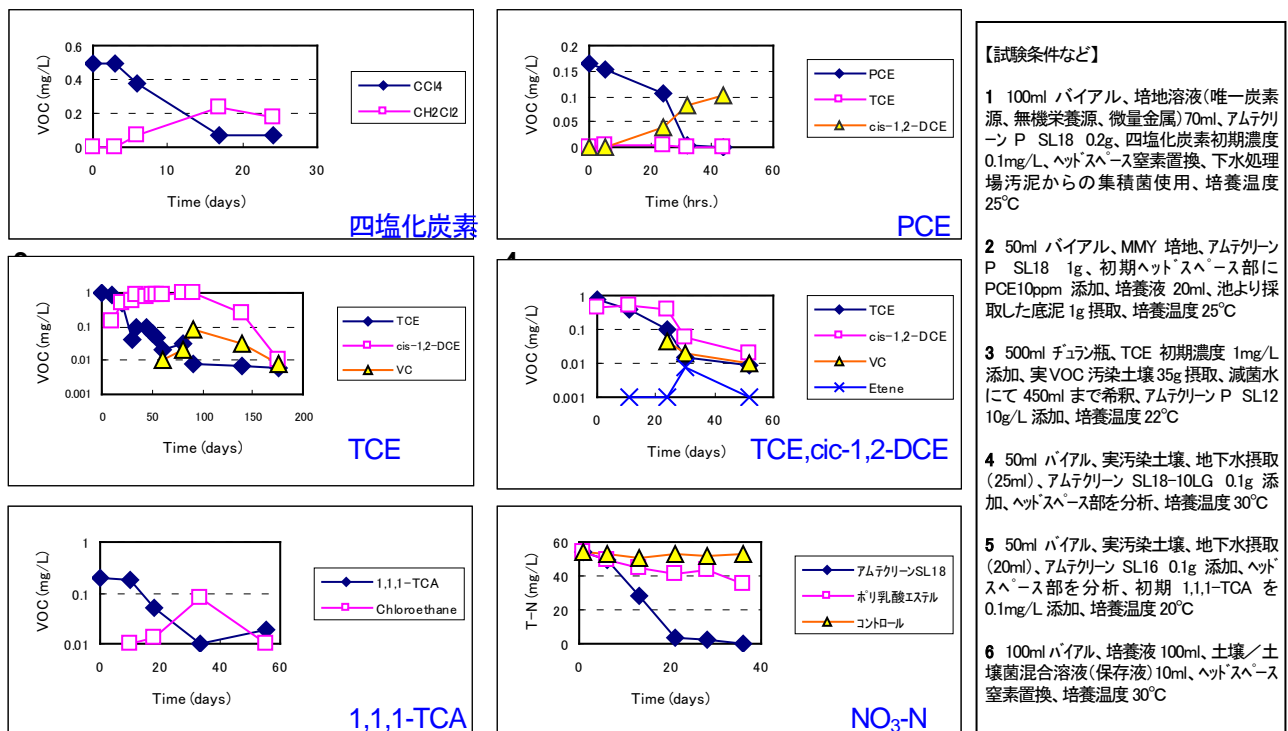


図2 アムテクリーンPの各汚染物質に対する分解性

【試験条件など】

- 100ml バイアル、培地溶液(唯一炭素源、無機栄養源、微量金属) 70ml、アムテクリーン P SL18 0.2g、四塩化炭素初期濃度 0.1mg/L、ヘッドスペース窒素置換、下水処理場汚泥からの集積菌使用、培養温度 25°C
- 50ml バイアル、MMY 培地、アムテクリーン P SL18 1g、初期ヘッドスペース部に PCE10ppm 添加、培養液 20ml、池より採取した底泥 1g 摂取、培養温度 25°C
- 500ml チュラン瓶、TCE 初期濃度 1mg/L 添加、実 VOC 汚染土壌 35g 摂取、減菌水にて 450ml まで希釈、アムテクリーン P SL12 10g/L 添加、培養温度 22°C
- 50ml バイアル、実汚染土壌、地下水摂取 (25ml)、アムテクリーン SL18-10LG 0.1g 添加、ヘッドスペース部を分析、培養温度 30°C
- 50ml バイアル、実汚染土壌、地下水摂取 (20ml)、アムテクリーン SL16 0.1g 添加、ヘッドスペース部を分析、初期 1,1,1-TCA を 0.1mg/L 添加、培養温度 20°C
- 100ml バイアル、培養液 100ml、土壌/土壌菌混合溶液(保存液) 10ml、ヘッドスペース窒素置換、培養温度 30°C

アムテクリーンPの溶出特性について

アムテクリーンPは各土壌・地下水環境の条件に応じて、様々な溶出特性の選択が可能で、ここでは一例として、主なグレードの有機物溶出特性(TOC)と窒素、リン溶出特性を紹介します。

■ 概要

アムテクリーンPの化学的溶出挙動を、図1に示す小型カラムで評価した。原水は窒素により脱酸素処理した水を、500ml/日の割合で上向流で流し、カラムの底部に各炭素源 20g を充填し、25°C ±4°Cの環境で運転した。評価方法はカラム通過後の TOC により有機物溶出量として求め、その時間変化を測定した。また、合わせて有効成分である。また、窒素/リンの挙動についても同時に測定した。

(SL18-661, SL-12 は製造中止品です)

■ 結果

○ 各グレードにより溶出量はブランク（炭素源なし）の10~100 倍の範囲で存在し、高溶出グレードの初期の一時的な高濃度溶出時以外は、各種類に固有の一定値を示した。

○ SL18グレードはブランクとほぼ同一の溶出特性を示し、下流への有機物溶出のほとんどない、敷地境界線などでの passive 処理に好適な特性をしました。

○ 通常アムテクリーン P は溶出量ベースで炭素/窒素/リン比が100/10/1 程度の水溶性窒素、リン源を複合するが、図3 から明らかなようにこれら3成分をほぼ一定の割合で溶出していることがわかる。

○ アムテクリーン P の固形品のうち、最も溶出量が多い SL18-661 グレードの溶出量(一部嫌気状態での分解も含む)から見た寿命(残存率がゼロの点)は約 1081 日(約 2.96 年)と考えられる。(図4 参照)

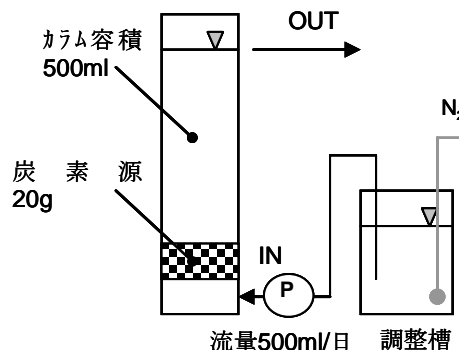


図1 実験系

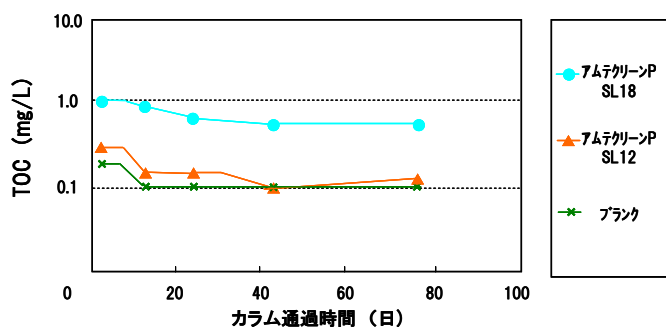


図2 アムテクリーンPの炭素溶出特性

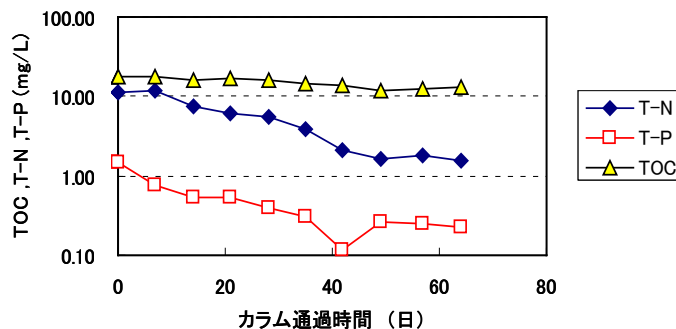


図3 アムテクリーンP SL12の炭素、窒素、リン溶出特性

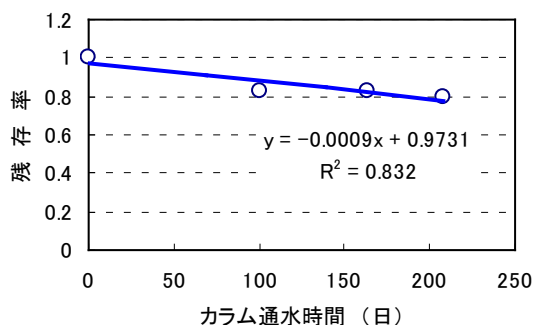


図4 SL18-661 (高溶出グレード) の寿命予測

アムテクリーンPの土壌・地下水中での移動速度について

水平土壌カラムによるアムテクリーンPおよび他の炭素源の移動速度を、炭素源の吸収を無視した一次元移流分散モデルにより、ある時間での炭素量分布(TOCにて評価)の中央値(積分面積の1/2位置で代表)の移動から解析し、実測値と比較した。

移流分散とは? : 均一媒体(ここでは実験土壌など)を一定速度で流れる流体(ここでは地下水)中に、この流体と混ざり合う第二の物質(ここでは炭素源)の流動解析を行う手段

■ 概要

【土壌カラムの条件】

カラムサイズ: 内径 40mm、有効全長 1000mm 土質: 市販川砂を密充填、透水係数 8×10^{-3} cm/sec 程度
空隙率: 約 30% 通水速度: 21mm/day (脱酸素水による) 道水勾配: 1/300 温度 22°C

【移流分散解析】

式(1)に従い、境界条件 $C(0, t) = 1, C(\infty, t) = 0$ として計算
(遅延係数 = 1) 炭素量は相対値として規格化した。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

C : 有機物濃度(TOC), D : 拡散係数(1.65×10^{-2}), v : 移動速度

【評価炭素源】

アムテクリーンP SL18-10LG (ゲル状品) 5g
アムテクリーンP SL18 (一般グレード) 5g
アムテクリーンP SL18-661* (高溶出グレード) 5g
*: 製造中止品

■ 評価結果

- 液体品のうちエタノール以外は移流分散型の流動を示した。(p<0.10) エタノールは蒸発により消滅したと思われるため計算から除外した。
- 固体のアムテクリーンPは徐放性が高く、炭素源自身の移流がないため、表面積で決まると考えられる一定の炭素移動(溶出)挙動を示した。
- 各実験式から得られた移動勾配から、実効的な炭素移動速度を計算し表1に示した。

表1 各炭素源の移動速度比較

炭素源種類	勾配(移動速度)	
	$(C/C_0)/t$	$(C/C_0)/\ln t$
SL18	0.71×10^{-4}	
SL18-661*	6.30×10^{-4}	
SL18-10LG		0.151
ポリ乳酸エステル(市販品)		0.146
乳酸		0.203

*: 製造中止品

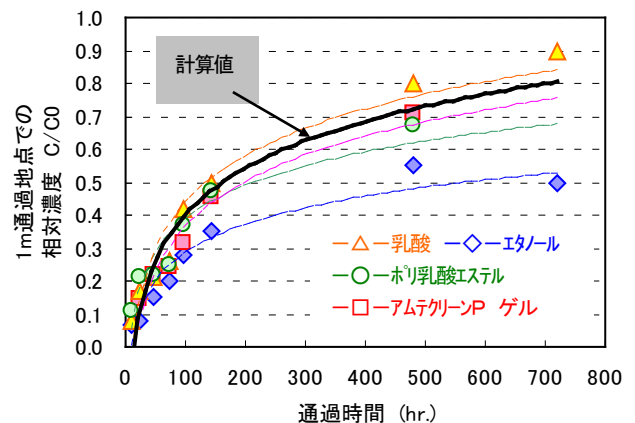


図1 液体/ゲル状炭素源の移動速度曲線

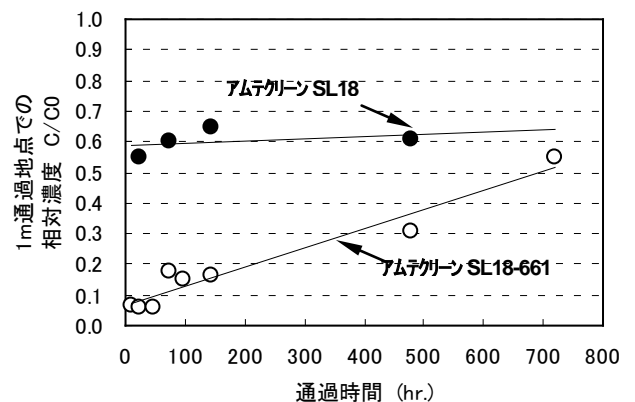


図2 アムテクリーンP(固体)の移動速度曲線

アムテクリーンP SL18-10LG(ゲル状品)はポリ乳酸エステルよりやや速い移動速度、乳酸は両者より25%程度速い移動速度を示した。一方アムテクリーンP(固体品)は液体炭素源に比べ、SL18が10倍オーダー、高溶出グレードが3~6倍の徐放性を示した。アムテクリーンP SL18-10Lの初期移動速度はグリセリン(無機成分の複合により徐放性を形成している)成分であり、グリセリン成分とともに移動した高級脂肪酸成分の微粉末が、さらに高い徐放性を形成すると考えられる。

●ここに記載された事項は、細心の注意を払って行った実験事実または当社の最善の文献調査などに基づきますが、実際の現場結果を保証するものではありません。ご使用、ご評価に際しましては当社発行の製品安全データシート(MSDS)をよくお読みのうえ、正しくお使いください。

有機塩素化合物と競合する水素授与体について

アムテクリーンPは土壌・地下水中で生分解を受け水素(電子)を放出するが、対象としている環境中のイオン等の存在によっては、目的とする有機塩素化合物に水素供与する前に水素を消費する可能性がある。水素がどちらに優先的に供与されるかは酸化還元電位順位およびエネルギー的な優位さによって決まり、トリクロロエチレン等の脱塩素反応に関わる酸化還元電位から、考慮すべきイオン等は以下の通りである。

表1 競合する水素授与体と還元反応関連データ

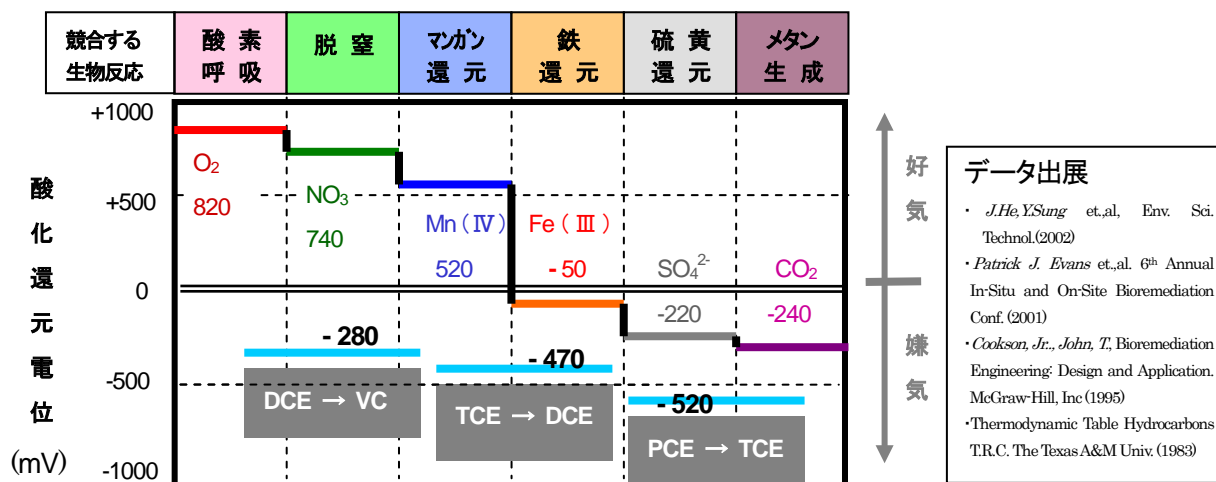
競合する水素授与体	酸化還元電位 (水素基準 mV)	反応式	水素授与体 1g 当りの 水素消費量 (g)	ΔG_{298} (kJ/mol)
酸素 O ₂	820	O ₂ +4H ⁺ +4e ⁻ → 2H ₂ O	0.125	-119
硝酸イオン NO ₃ ⁻	740	NO ₃ ⁻ +H ₂ O+2e ⁻ → NO ₂ ²⁻ +2OH ⁻	0.032	-120
マンガンイオン Mn(IV)	520	Mn ⁴⁺ +2e ⁻ → Mn ²⁺	0.036	---
鉄イオン(III) Fe(III)	-50	Fe ³⁺ +e ⁻ → Fe ²⁺	0.018	-89.9
硫酸イオン SO ₄ ²⁻	-220	SO ₄ ²⁻ +8e ⁻ +10H ⁺ → H ₂ S+4H ₂ O	0.083	-24.0
溶存炭酸ガス CO ₂	-240	CO ₂ +4H ₂ → CH ₄ +2H ₂ O	0.182	-16.4

一例として、アムテクリーン SL18 グレードは 1g 当り約 0.2g の水素(H₂)を生成するが、1g の溶存酸素と接触すると 0.125g が有機塩素化合物に水素供与する前に消費されることになる。通常は事前の水質分析などにより、競合するイオン等への水素供与量を計算し余裕をみたアムテクリーン P を添加する設計が行われるが、日本の土壌・地下環境の場合は実質的な競合物質(存在頻度と存在量より)は酸素と硫酸イオンであることが多い。また、土壌・地下水中へ添加する物質の種類(酸性物質)によっては、土壌中の鉄分を溶出させ、競合する成分を作り出すことが知られており、アムテクリーンPはこの点にも十分配慮した材料設計をしている。

表2 浄化対象となる水素授与体の還元反応関連データ

対象とする水素授与体の変化	ΔG_{298} (kJ/mol)
PCE → TCE	-61.8
TCE → cis-1,2-DCE	-60.6
cis-1,2-DCE → VC	-50.7
VC → Ethene	-57.5

ΔG_{298} : 298Kにおける単位電子移動あたりの自由エネルギー



浄化対象および競合する水素授与体の酸化還元電位

アムテクリーンPの代表的物性値

アムテクリーンPには多くのグレード(標準品、カスタムグレード)がありますが、ここでは様々なサイトで使用実績の豊富な代表的グレードに関する物性値をまとめて説明します。

■代表的物性値

製品 形態	グレード	形状、性状	主 成 分	比重	粘 度			pH	水素 発生量	溶解速度	融点	備考
					5°C	15°C	25°C					
					Pa・S(×1000cp)				g-H ₂ /g	×1000mg/g・日	°C	
固 形 品	SL18	白色固体 1mm顆粒	平均炭素数 17 前後の高級脂肪酸	0.8				6.0~7.0	0.20	0.01	約 70	
	SL12*	白色固体 1mm顆粒	平均炭素数 12 前後の高級脂肪酸	0.8				6.0~7.0	0.14	0.1	約 35	
ゲ ル 状 品	SL18-10LG	白色ゲル	平均炭素数 4 前後のグリセリン、 高級脂肪酸組成物、 炭酸カルシウム (窒素/リンはオプション対応可)	1.3	25	15	10	8.5	0.08	水に可溶 移流分散 則に従う		水 で 任 意 に 希 釈 可 能
液 状 品	SL6-90SR	透明~ 淡褐色液	平均炭素数 6 前後の ソルビトール、 水、窒素/リン	1.3	0.5	0.3	0.2	7.0	0.03			

* : 製造中止品

【物性値に関する注意事項】

- 表の値はカラム試験、理論計算などから得られた参考値であり、保証値ではありません。
- 水素発生量:アムテクリーンP1gあたりの分子状水素(H₂)発生量
この値が大きいほど多くのVOCを脱塩素することが可能です。
- 溶解速度:アムテクリーンP1gが、1日あたり溶解する量
溶解量は化学的溶解量と嫌気状態での生分解による可溶化量を含みます。
- 安全性データは別紙MSDSを、詳細な試験データなどは別紙技術資料を参照ください。



パナソニックは調査・コンサルティングから浄化施工、モニタリングまでトータルで提案いたします。
個別にお問い合わせください。