

(S1-13) 原位置化学処理（還元分解）に関する適用可能性試験の検討

○藤井雄太¹・羽渕博臣¹・森岡錦也¹・水柿貴史¹・三浦英俊¹・
 土壌汚染の除去等の措置の適用可能性試験に関する調査・検討部会（第2期）¹
¹ 土壌環境センター

1. 背景および目的

土壌汚染対策法では、土壌汚染の除去等の措置において汚染除去等計画の作成前に、汚染の除去等の処理方法（以下「措置技術」という）の適用性の確認を予め行うことが規定されている¹⁾。また、土壌汚染対策法に基づく調査及び措置に関するガイドライン²⁾や区域内措置優良化ガイドブック³⁾には、予定している措置技術によって予想通りに処理ができるか「適用可能性試験」で効果を確認すること等が記されている。しかしながら、その具体的な方法や手順については示されていない。そのため、（一社）土壌環境センター（以下「センター」という）に設置された、土壌汚染の除去等の措置の適用可能性試験に関する調査・検討部会（以下「適用性試験部会」という）では、2022年度から適用可能性試験の具体的な方法や手順に関する調査・検討を行い、これまでに2つの措置技術（オンサイト土壌洗浄、原位置生物処理）に対して適用可能性試験の具体例を提示した^{4), 5), 6), 7)}。適用性試験部会は第2期として2024年度も活動を継続し、検討対象を他の措置技術にも拡大して試験方法や手順の作成を進めている。

本稿では、揮発性有機化合物（以下「VOC」という）による土壌汚染を対象とした原位置化学処理のうち、還元分解について適用可能性試験の手順および留意点を検討した結果について報告する。なお、本稿での報告内容は検討の最終結果ではなく、あくまで現段階における案となっている。

また適用性試験部会では、本稿の他に透過性地下水浄化壁と原位置加熱脱着処理の適用可能性試験に関する報告^{8), 9)}も行っており、本稿と合わせて参考としていただきたい。

2. 適用可能性試験の検討対象

検討対象の措置技術は、土壌中に薬剤を添加して化学的に特定有害物質を分解する原位置化学処理とした。センター技術委員会の調査によると、原位置化学処理はこれまで継続して数多くの実績があり、適用可能性試験の手順作成に対して一定のニーズがあると考えられる。

また、原位置化学処理は酸化分解と還元分解に大別される。本稿ではトリクロロエチレンや1,1,1-トリクロロエタン等のVOCを対象とする還元分解に焦点を当て、還元分解としての施工事例が多い鉄粉を用いた攪拌混合工法（以下「鉄粉混合」という）を検討対象として選択した。

同処理は、原位置で還元剤の一種である鉄粉を土壌と機械的に攪拌混合する（図-1）。その結果、鉄粉表面で生じる鉄の溶解に伴って脱塩素化反応を進行させ、VOCを還元分解する処理である¹⁰⁾。

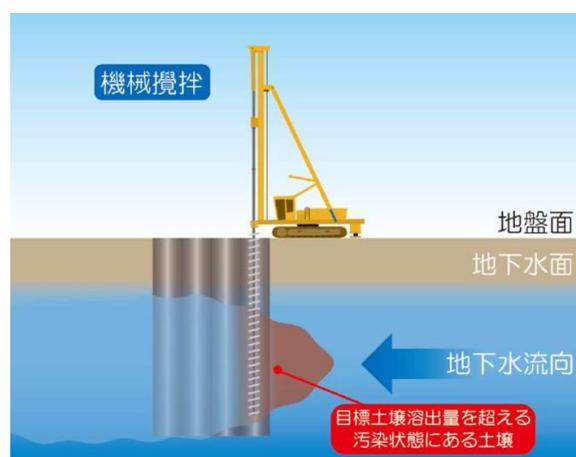


図-1 鉄粉を用いた攪拌混合工法の概念図³⁾

3. 適用可能性試験の目的

鉄粉混合による還元分解では、処理対象土壌の土質区分や強度等の性状、およびpHや硫酸イオン等の阻害要因によってVOCの分解挙動は大きく影響を受ける。そのため、事前の適用可能性試験や現地試験、シミュ

Study on applicability test for in-situ chemical reduction

Yuta Fujii¹, Hiroomi Habuchi¹, Kinya Morioka¹, Takashi Mizugaki¹, Hidetoshi Miura¹ and Study Group on Applicability test of measures such as removal of soil contamination (The 2nd Term)¹ (IGEPC)

連絡先：〒102-0083 東京都千代田区麹町4-5 KSビル3F （一社）土壌環境センター
 TEL 03-5215-5955 FAX 03-5215-5954 E-mail info@gepc.or.jp

レーション、実績等により、選定した措置技術で浄化対象物質を処理できることを確認しておく必要がある。特に、浄化対象物質を分解する薬剤の効果およびその反応条件の確認は重要である^{3), 11)}。

よって、本稿の適用可能性試験の目的は、サイトの土壌試料を用いて鉄粉混合による還元分解を模擬した室内バッチ試験を行い、浄化対象物質の分解が十分に進行するかどうかを確認することとした。

4. 適用可能性試験フロー

適用可能性試験の試験フロー例を図-2に示す。試験フローは適用性試験部会の会員企業の経験や事例、文献調査の結果等をもとに作成した。試験フローは8つのステップから構成されており、各ステップの内容について以下で詳しく述べる。なお、本試験フローは標準的な手法ではなく、あくまで具体的な試験方法の一例の提示である点に留意願いたい。

4.1 試験前の確認

鉄粉混合による還元分解の適用可能性のあるサイトであるか、適用可能性試験を実施し評価することが妥当かを判断するため、以下に示す現地の前提条件の確認を行う。

- ・ 基準不適合物質の種類と土壌溶出量
- ・ 基準不適合土壌の範囲と深さ
- ・ 浄化対象物質は還元分解が可能か
- ・ 土質区分、強度（N値等）
- ・ 浄化目標
- ・ 地下水位

4.2 試料採取

現地にて、基準不適合土壌の試料を採取する。試料採取地点は、汚染状況や土質等を勘案し、例えば汚染濃度が最大の箇所や、土質が大きく異なる箇所等の複数地点を適切に設定する。

※試料はボーリングマシン等により対象深度の土壌を採取する。

・ 試料採取量

試験に十分足りる量を確保する。目安として、3～10 kg 程度（礫が混じる場合は、それらを除いた重量）。

※試験に十分足りる量とは、例えば後述の「4.3 採取試料の初期性状確認」における測定用、「4.4 試料調整および試験体作製（3）」で示す作製数量が確保できる土壌量である。

・ 試料の保存

土壌試料は密封できる容器や真空パック等に空隙が残らないように詰め、環境の変化による影響を与えないように注意して冷暗所で保管する。試料の保存容器の例を写真-1に示す。



写真-1 適用可能性試験に用いる試料の保存容器の例⁷⁾

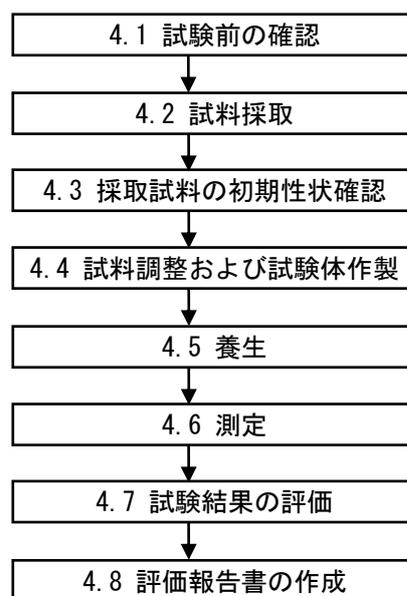


図-2 試験フロー例

4.3 採取試料の初期性状確認

採取した土壌試料を用いて各種分析を行う。その結果から得られる以下の情報をもとに、鉄粉による還元分解の可能性を予め推定する。

- ・ 浄化対象物質

採取した土壌中の浄化対象物質（分解生成物を含む）の種類や土壌溶出量が「4.1 試験前の確認」で確かめたものと同等であるかを確認し、後述の試験における還元分解の可能性の指標とする。浄化対象物質の濃度が高い場合やその種類によっては還元分解が困難となる懸念がある。

・化学的性状、阻害要因

還元分解に影響を及ぼす阻害要因の有無を含めて、地盤環境中の化学的性状を確認する。例えば、pH（JGS 0211：土懸濁液の pH 試験方法）、TOC（全有機体炭素量、JGS 0231 有機炭素含有量試験方法）、 SO_4^{2-} （硫酸イオン、JGS 0241 水溶性成分含有量試験方法）等の値を予め把握する。pH や TOC 濃度、 SO_4^{2-} 濃度が高い場合は鉄粉の反応性が低下し、浄化困難となる懸念がある。

・対象土壌の含水比等（例：JIS A 1203 土の含水比試験方法）

「4.4 試料調整および試験体作製」の試験体作製時の液固比を決定する際のため、原地盤での含水比等を測定し、自然含水比を確認しておく。

4.4 試料調整および試験体作製

まず、土壌は自然含水比状態で鉄粉を均一に混合可能か、あるいは加水が必要かを確認するため、試料調整を行って試験に適した液固比を把握する。その結果をもとに設定した液固比条件で、還元分解の効果を確保するための試験体を作製する。

(1) 試験条件（液固比）の設定手順

①前処理（均一化、図-3）

土壌試料中の礫等を除去し、密閉されたポリエチレン袋内もしくは嫌気環境下にて均一化する。

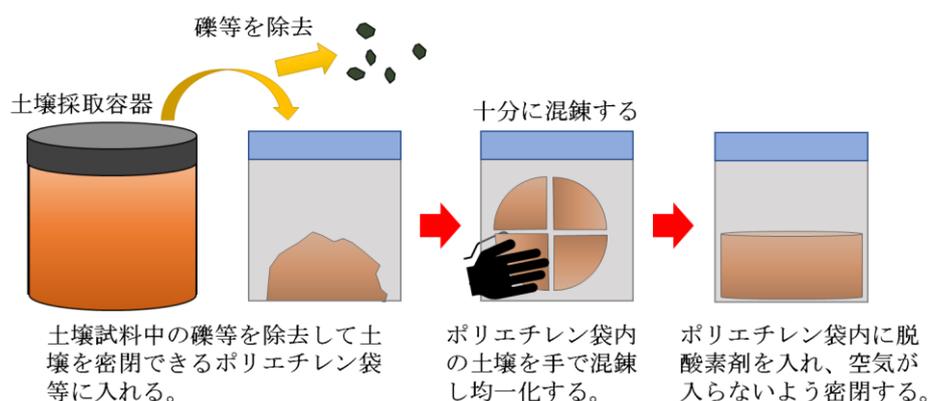


図-3 前処理（均一化）の手順例

②試験容器と器具の準備

試験に必要なサイズの容器や器具および装置を用意する。コンタミネーションが生じないように、使用前に超純水等による洗浄等を行う。試験体を作製する容器は内部の混合状況が見えるように 50～300 mL 程度のガラスバイアル瓶を使用し、密栓用の上蓋にはテフロン加工のブチルゴム栓とアルミシール等を用いる。鉄粉と水との反応で水素ガスが発生するため¹²⁾、試験容器の大きさは、使用する量の土壌を入れた際におおよそ 3 分の 1 以上のヘッドスペースがとれる容量とする。

③鉄粉を均一に混合するための試料調整（液固比の調整、図-4）

土壌試料を容器に分取し、「4.3 採取試料の初期性状確認」にて測定した含水比等の結果をもとに、土壌を自然含水比状態に調整する。次に、自然含水比状態の土壌に対して所定の重量割合の鉄粉を添加して手で 1 分程度振とう混合し、鉄粉が土壌中で均一に混合できるかどうかを目視で確認する。

a：自然含水比状態で鉄粉が均一に混合できた場合、自然含水比を後述の「4.4 試料調整および試験体作製 (2)」における液固比とする。

b：自然含水比状態では鉄粉を均一に混合することが困難であった場合、加水を行って均一に混合可能な液固比に調整する。加水した量は把握しておく。このとき、粘性土の場合や土質区分によっては加水によりスラリー状にする場合もある。

なお、複数の土質が存在する場合は土質区分毎に、鉄粉を均一に混合するのに適した液固比を把握しておく。

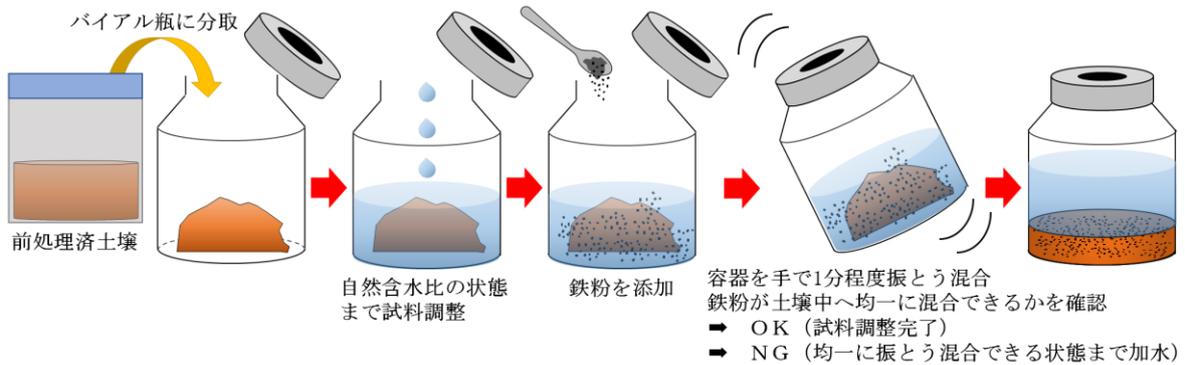


図-4 鉄粉を均一に混合するための試料調整の手順例

(2) 還元分解の効果を確認するための試験体作製手順 (図-5、写真-2)

試験体作製にあたり、前処理が必要な場合は「4.4 試料調整および試験体作製 (1) ①」と同様に実施する。

- ① 土壤を試験容器 (バイアル瓶) 内へ分取する。
- ② 所定量の鉄粉および「4.4 試料調整および試験体作製 (1) ③」で設定した液固比に調整するための水 (地下水や蒸留水) を試験容器内へ添加する。鉄粉の添加量は、過去の実績や予備検討等で定める。このとき、「4.3 採取試料の初期性状確認」で測定した浄化対象物質の土壤溶出量が、「4.1 試験前の確認」における現地での測定値よりも低かった場合は、浄化対象物質を添加する場合もある。
- ③ ヘッドスペースがある場合は、窒素ガス等で置換する。
- ④ テフロン加工のブチルゴム栓とアルミシール等で密栓する。
- ⑤ 容器を手で1分程度振とう混合し、土壤と地下水や蒸留水が均一に混合されていることを目視で確認する。
- ⑥ 試験体を恒温槽内の暗所にて養生する。養生条件は後述の「4.5 養生」を参照。

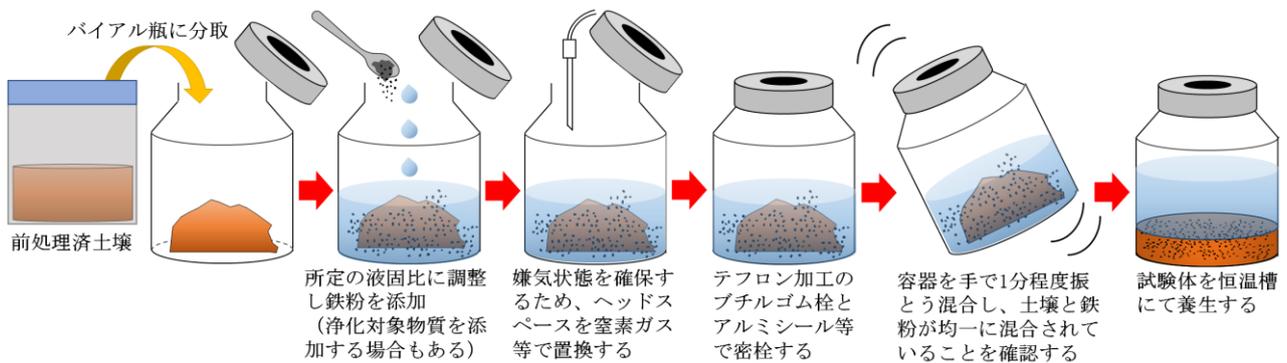


図-5 還元分解の効果を確認するための試験体作製の手順例



写真-2 試験体の例 (左：自然含水比状態の場合、右：スラリー状の場合)

(3) 試験体作製の数量

試験体は、測定1回につき1検体を消費する場合、作製する試験体の数量 (ガラスバイアル瓶本数) = 鉄粉添加量のケース数 × 測定回数となる。

例) 鉄粉添加量が 4 wt%、6 wt%、8 wt% の 3 ケース、測定回数を鉄粉添加後の翌日 1 日目から 14 日目まで毎日測定するとした場合、3 (ケース) × 14 (測定回数) = 42 (試験体) となる。これ以外に、コントロール試験用の試料も考慮する。

(4) コントロール試験およびブランク試験の準備

分解の進行が自然的要因やその他混入物等の影響ではなく、鉄粉の還元分解による効果であることを確認するため、鉄粉を添加せず土壌による影響のみを評価するコントロール試験を行う。

また、土壌試料の代わりに、試験容器に超純水もしくは蒸留水と浄化対象物質を添加したブランク試験を実施し、試験・分析操作による浄化対象物質の系外への揮発等による濃度の低減が無いことを確認する。

4.5 養生

現地の地盤環境を模擬した条件で養生を行う。

・養生条件

振とう混合後はサイトに近い地盤条件 (例: 温度は 15°C) とし、恒温槽内に静置・養生する。

・養生期間

想定する浄化期間や過去の実績等から、試験にかかる養生期間を設定する。

4.6 測定

「4.4 試料調整および試験体作製 (3)」で設定した測定スケジュールに従い、以下に示す項目の測定を行う。

・浄化対象物質

鉄粉による還元分解の効果を検証することを目的として、浄化対象物質および分解生成物の測定を行う。分解の進行をリアルタイムに把握することが望ましいため、試験体中の液相やヘッドスペースガスをガラスシリンジで採取してガスクロマトグラフ等で測定する。

ただし、測定最終回の試験体は分解効果をより正確に把握するために、公定法分析を行うことが望ましい。その場合、試験体内部の混合物を全て取り出し、固液分離して土壌の公定法分析 (平成 15 年環境省告示第 18 号) を行う。あるいは液固比が 10 : 1 となるように試験体に加水して一定時間振とう後、上澄み液を採取して検液に用いる手法もある。

・化学的性状、阻害要因

還元剤として用いる鉄粉の種類や特性によっては、鉄粉添加後に地盤中の pH が変化して自然由来重金属が溶出する場合があるため、pH を測定する (例: JGS 0211 土懸濁液の pH 試験方法)。

4.7 試験結果の評価

想定した養生期間経過後の試験結果 (図-6) から、鉄粉による還元分解の可能性を評価する。以下の項目のうち 1 つ以上を満たした場合、鉄粉による還元分解の適用可能性が高いと判断する。

- ・浄化対象物質および分解生成物の経時的な減少傾向が見られ、浄化目標値以下に達する見込みがある
- ・浄化対象物質および分解生成物が検出されない

分解が十分に進行しなかった場合は、鉄粉の使用量増加や種類の変更等を検討する。

4.8 評価報告書の作成

評価報告書を作成し、適用可能性の評価結果を報告する。

・報告書記載事項の例

浄化対象物質、試料採取日、試料採取条件、鉄粉の添加量、養生温度、測定結果とそれに基づく鉄粉を用いた還元分解の可能性、浄化目標値以下に達するまでの時間

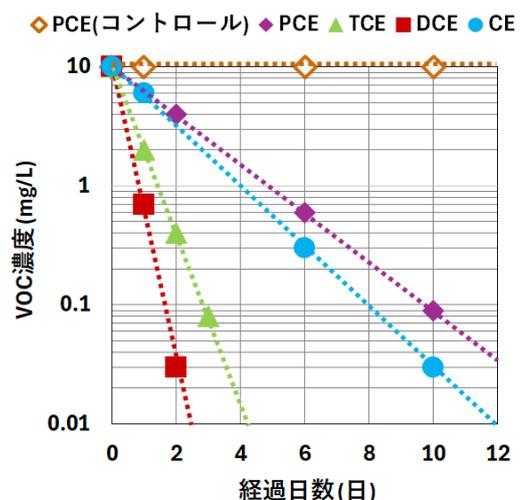


図-6 試験結果の例

5. まとめ

本稿では、VOCによる土壌・地下水汚染の原位置化学処理のうち、還元分解の適用可能性試験について具体的な手順の一例を示した。汚染除去等計画の作成時や適用性を確認する際の判断の一助になればと考える。今回提示した試験フローのさらなる改善のために、引き続き議論を重ねていきたい。

参考文献

- 1) 環境省（2007）：土壌汚染対策法施行規則，別表第7の5の項中欄1のト、別表第7の5の項中欄2のホ。
- 2) 環境省（2022）：土壌汚染対策法に基づく調査及び措置に関するガイドライン（改訂第3.1版），5.4措置の実施，Appendix-22.
- 3) 環境省（2020）：区域内措置優良化ガイドブック（改訂版）—土壌汚染対策法に基づくオンサイト措置及び原位置措置を適切に実施するために—，pp.88-92.
- 4) 岡田雄臣，山崎将義，森岡錦也，佐藤毅，西田憲司，土壌汚染の除去等の措置の適用可能性試験に関する調査・検討部会（2024）：米国（EPA）における汚染土壌の処理方法の適用性の確認方法・手順，第29回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集，pp.23-28.
- 5) 山崎将義，森岡錦也，佐藤毅，岡田雄臣，田村和広，土壌汚染の除去等の措置の適用可能性試験に関する調査・検討部会（2024）：重金属汚染土壌のオンサイト処理に関する適用可能性試験の検討—第2報—，第29回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集，pp.119-124.
- 6) 羽瀧博臣，藤井雄太，山野辺純一，伊藤雅子，西田憲司，土壌汚染の除去等の措置の適用可能性試験に関する調査・検討部会（2024）：塩素化エチレン類による土壌・地下水汚染の原位置生物処理に関する適用可能性試験の検討—地下水を用いる場合—第2報—，第29回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集，pp.346-351.
- 7) 山野辺純一，羽瀧博臣，藤井雄太，伊藤雅子，西田憲司，土壌汚染の除去等の措置の適用可能性試験に関する調査・検討部会（2024）：塩素化エチレン類による土壌・地下水汚染の原位置生物処理に関する適用可能性試験の検討—土壌を用いる場合—，第29回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集，pp.470-475.
- 8) 山崎将義，佐藤毅，三浦英俊，森川航平，西田憲司，土壌汚染の除去等の措置の適用可能性試験に関する調査・検討部会（第2期）（2025）：透過性地下水浄化壁（吸着）に関する適用可能性試験の検討，第30回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集，投稿中.
- 9) 山野辺純一，ブラーツ初枝，島田雄太郎，大久保敬祐，西田憲司，土壌汚染の除去等の措置の適用可能性試験に関する調査・検討部会（第2期）（2025）：原位置加熱脱着処理に関する適用可能性試験の検討，第30回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集，投稿中.
- 10) 中丸裕樹，尾野友重，加藤嘉英，小倉邦明（2006）：有機塩素化合物の分解に適する硫黄含有鉄粉の特性，日本金属学会誌，No.70，pp.809-815.
- 11) 上原大志，吉田一徳，鎌田雅美（2003）：VOCs汚染土壌の鉄粉法処理におけるトリータビリティ試験の重要性，第9回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集，pp.306-307.
- 12) 平田健正，中島誠（2012）：最新の土壌・地下水汚染原位置浄化技術，シーエムシー出版，pp.136-141.