

令和6年度 低コスト・低負荷型土壤汚染調査対策技術検討調査結果

実施機関：鹿島建設株式会社

技術名称：中性フェントン薬剤を使用した狭隘部の井戸注入によるトリクロロエチレン汚染土
壤・地下水の浄化

調査対策区分：対策

技術の区分：原位置浄化

実証試験の評価対象物質：トリクロロエチレン（TCE）

試験期間：令和6年8月～令和7年3月

1. 背景、実証試験の概要、目的と結果

1.1 中性フェントン反応の特徴と課題

生分解性キレート剤と錯体を形成した Fe^{2+} と過酸化水素 (H_2O_2) からヒドロキシラジカル (OH ラジカル) を生成する中性フェントン反応 (図1) は、従来のフェントン反応のように土壌を強く酸性化することなく中性領域で揮発性有機化合物 (VOC) を分解するプロセス

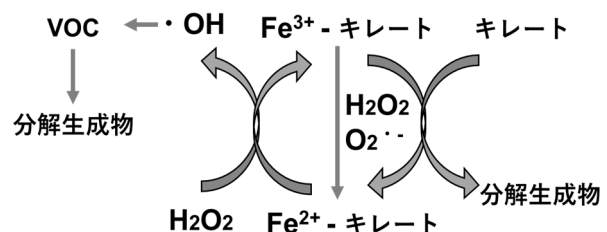


図1 中性フェントン反応の概要

である^{1),2)}。しかし、中性フェントン反応にはその高い反応性と酸素ガスの発生に起因する以下の2つの課題があり、井戸注入による原位置浄化には向かない技術とされている。

課題1：反応持続時間が短い

VOCのみならずキレート剤もOHラジカルにより徐々に分解されてFeキレート能が低下するため、最終的には Fe^{3+} の水酸化物が沈殿して中性フェントン反応のサイクル (図1) がストップする。酸化薬剤濃度や共存物質などの処理条件にもよるが、総説論文³⁾⁻⁵⁾で紹介されているアミノカルボン酸系キレート剤を土壌が共存する条件で使用した際のOHラジカル生成持続時間は、およそ数時間以内である。そのため、地盤に注入しても汚染土壌の細部にまで十分に浸透する前に効果が失われてVOCが残存し、この残存するVOCの溶出により地下水中のVOC濃度がリバウンドする。

課題2：低透水性の地盤に選択的に酸化薬剤を注入できない

自然注入法であれポンプ注入法であれ、酸化薬剤は高透水性の地盤に選択的に浸透する。一方、VOCのホットスポットとして長年に亘りVOCを地下水に供給し続ける低透水性の地盤には酸化薬剤が注入されにくい。結果として、注入する酸化薬剤量が増えて環境負荷が増大する。また、注入する酸化薬剤量が増えれば、酸化還元状態の変化やキレート剤により有害重金属類が溶出する恐れが高まる。さらに、 H_2O_2 の分解反応に起因する酸素が地盤内に蓄積し、地盤の隆起やエアリフトによる酸化薬剤の噴き出しの原因となり、安全施工を妨げる一因になりうる。

これらの課題を工法で補うために、中性フェントン反応は原位置浄化工法に分類される土壌攪拌混合工法と組み合わせられることが一般的である^{1),2)}。つまり、土壌と酸化薬剤を強制的に混合・接触させることで短い反応持続時間をカバーし、スライム (土壌と酸化薬剤の混練泥土) を地上

に引き抜く際に同時に酸素も逃がすことで地盤内での酸素の蓄積を抑制する。しかし、土壌攪拌混合工法は地盤支持力の低下を伴うため、稼働中の工場等がある狭隘な土地に適用する際には措置範囲より上部の地盤改良を求められる場合もある⁹⁾。また、引き抜いたスライムは産業廃棄物として適切に処理することが求められるため、井戸から酸化薬剤を注入する工法に比べてコストや環境負荷が高くなる傾向にある。そのため、上記課題に記載の短所を克服した効果持続型の酸化薬剤と汚染深度に選択的に酸化薬剤を注入する工法とを組み合わせた原位置浄化技術の実証試験を行う。

1.2 本実証試験の概要

本実証試験の浄化対象物質はトリクロロエチレン (TCE) である。ラボバイアル試験で効果持続型の酸化薬剤を選定し、汚染深度に選択的に酸化薬剤を注入するダブルパッカー工法を用いて選定した酸化薬剤を実証サイトに注入した。その後、地下水及び土壌の浄化効果の確認を行った。

1.3 本実証試験の目的と技術目標

本実証試験の目的は、表1に示す技術目標の実施を通して、「低コスト・低環境負荷・低リバウンド」を特長とする狭隘な VOC 汚染サイトにも適用可能な原位置浄化技術を開発することである。

表1 本実証試験の技術目標

評価項目		技術目標
安全施工性	発生した酸素ガスの放出	薬剤注入に伴う地盤環境の変化を把握し、生成した酸素の蓄積に起因する予期せぬ薬剤の噴き出しを防ぐ。
技術の有効性	酸化薬剤の配合決定	従来の中性フェントン薬剤に比べて効果持続時間と TCE 分解効果に優れた新規薬剤（土壌共存下で酸化分解率 90%以上）の開発
	現地試験での地下水浄化効率	観測井の TCE 濃度が酸化分解により 80%以上低下
	現地試験での土壌浄化効率	薬剤注入により TCE の土壌含有量が 80%以上低下
技術の経済性	処理コスト	5.4 万円/m ³ 以下
環境への負荷	騒音	敷地境界で 85 dB を超えない。
	CO ₂ 排出量	82 kg-CO ₂ /m ³ 以下

1.4 本実証試験の方法と結果

本実証試験の方法と結果は「別紙 実証試験の方法と結果」を参照。

2. 検討会による評価

本実証試験は、反応持続時間がこれまでより長い酸化薬剤の使用及び汚染深度に選択的に酸化薬剤を注入する工法により、「低コスト・低環境負荷・低リバウンド」を特長とする狭隘な VOC 汚染サイトにも適用可能な原位置浄化技術を開発することを目的に実施された。本実証試験の技術目標と評価を表2に示す。

表 2 本実証試験の技術目標と評価

評価項目		技術目標	結果概要
安全施工性	発生した酸素ガスの放出	薬剤注入に伴う地盤環境の変化を把握し、生成した酸素の蓄積に起因する予期せぬ薬剤の噴き出しを防ぐ。	水面の上昇および状況を地下水位計やボアホールカメラでモニタリングすることで薬剤が噴き出す観測井を予測し、事前にホースを設置して噴き出した地下水を地上で回収した。
技術の有効性	酸化薬剤の配合決定	従来の中性フェントン薬剤に比べて効果持続時間と TCE 分解効果に優れた新規薬剤（土壌共存下で酸化分解率 90%以上）の開発	2 種類のキレート剤それぞれの特長を生かした混合配合とすることで、効果持続時間 5 時間以上かつ TCE 分解率 90%以上を達成することができた。
	現地試験での地下水浄化効率	観測井の TCE 濃度が酸化分解により 80%以上低下	酸化分解率は観測井により異なるが、薬剤を注入した GL-20.5m の酸化分解率は到達量が少なかった井戸から順に 94.2%、99.1%、99.5%以上であり、全ての井戸で 80%以上を示した。
	現地試験での土壌浄化効率	薬剤注入により TCE の土壌含有量が 80%以上低下	薬剤注入後にオールコアボーリングを行い土壌含有量を測定した結果、汚染が認められた GL-20~21m では 95~96%の含有量低下が確認された。 ※ただし、本実証試験は汚染のホットスポットではなく、地下水が低濃度で汚染された現地にて実施されたものであるため、今後本技術の活用の際には汚染が高濃度で存在する状況下における実証試験が必要。
技術の経済性	処理コスト	5.4 万円/m ³ 以下	従来技術（8.6 万円/m ³ ）より 55%低い 3.9 万円/m ³ と算出された。従来薬剤より効果持続性が高い薬剤を用いることで注入管設置本数が減ったことがコスト削減に寄与した。 ※ただし、本実証試験は汚染のホットスポットではなく、地下水が低濃度で汚染された現地にて実施されたものであるため、今後本技術の活用の際には汚染が高濃度で存在する状況下における実証試験が必要。
環境への負荷	騒音	敷地境界で 85dB を超えない。	最も大きな騒音を出したオールコアボーリングの時でも 75dB と、ボーリングから 9m 離れた敷地境界では 85dB を超えなかった。
	CO ₂ 排出量	82 kg-CO ₂ /m ³ 以下	従来技術（53 kg-CO ₂ /m ³ ）より 33%低い 30 kg-CO ₂ /m ³ と算出された。従来薬剤より TCE 分解効果が高い新規薬剤では注入回数が減り、CO ₂ 排出量の削減につながった。

実証試験の方法と結果

1. 実証サイトのトリクロロエチレン汚染状況および土壌の物理化学的特性試験

1.1 本実証試験サイトの概要

本実証試験は 1965~1978 年に TCE が使用・保管されていた会社敷地で実施した。現在は TCE を扱う工場や設備はすべて撤去され、新たな工場・事業所として使用されている。2013 年に土壌汚染状況調査を実施し、1 区画が TCE 等による形質変更時要届出区域に指定されたため、当該区域内での地下水モニタリングを現在まで継続している。

1.2 実験方法

1.2.1 注入管と観測井の設置およびオールコアボーリング

設置した注入管と観測井の位置関係を図 1 に示す。注入した酸化薬剤の広がりを評価するために 3 つの観測井は互いに 120 度離れるように配置し、注入管との距離はいずれも 50 cm とした。

ダブルパッカー注入管の設置手順は以下の通りである。(株)ワイビーエムのボーリングマシン (ECO-3V-3) を用いた掘削とケーシングの建て込みを繰り返しながら、GL-27 m まで掘削した。あらかじめ計算した量のセメントベントナイトを孔内に注入した後に、外径 60 mm のダブルパッカー注入外管 (図 2 (左)) を孔の最深部まで挿入した。この注入外管には 33.3 cm 間隔でスリーブバルブが取り付けられており、管内からの加圧により酸化薬剤が管外に散液される。その後、セメントベントナイトを地表面まで追い注入し、ケーシングを抜管した後に 5 日間放置してセメントベントナイトをある程度固化した。そして、地上から送り込んだ酸化薬剤の吹き出し口の上下に酸化薬剤の鉛直方向移動を防止するためのパッカー二つが取り付けられた注入内管 (図 2 (右)) を挿入して、GL-25 m から GL-9 m まで 33.3 cm 毎にスライドさせながら、水圧破碎によりセメントベントナイト層にクラックを形成した。

ボーリングを行った際、注入管と観測井①については、深度ごとの含水比、TCE 土壌溶出量、そして TCE 土壌含有量を測定するために、コア内部から 100mL のガラス容器に土壌を速やかに採取した (図 3)。また、コアを実験室に持ち帰り、次項に示す土壌の物理化学的特徴を分析した。



図 1 設置した注入管と観測井の位置関係と観測井の名称



図 2 スリーブバルブが 33.3cm 間隔で取り付けられているダブルパッカー注入外管 (左) と注入内管 (右)

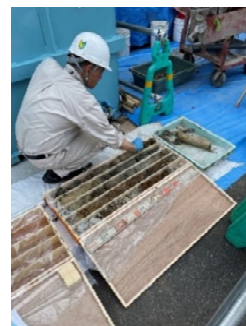


図 3 TCE の土壌溶出量・含有量測定試料の採取

1.2.2 土壌の物理化学的特徴

(1) 含水比、化学組成、有機炭素含有率

含水比は日本産業規格 JIS A 1203:2020（土の含水比試験方法）に準拠し、105℃で乾燥した前後の土壌試料の重量変化から算出した。化学組成は、ヘラで団粒を軽く崩した自然乾燥土壌を目開き 2 mm のステンレス試験用篩で篩い、通過した画分をメノウ乳鉢ですり潰した後にエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置（EDXL300, (株) リガク）で分析を行った。有機炭素含有率は、地盤工学会基準 JGS 0231-2020（土の有機炭素含有量試験方法）に則り、化学組成の分析に供した試験体から 4 mol/L の塩酸で無機炭素を除去した後に、元素分析装置（JM1000HCN, (株) ジェイ・サイエンス・ラボ）で分析を行った。

(2) TCE の土壌溶出量および土壌含有量

100mL のガラス容器に採取した土壌は冷蔵状態で実験室に持ち帰り、速やかに土壌溶出量と土壌含有量を測定した。前者は土壌汚染対策法に基づく土壌溶出量試験（環境省告示第 18 号）に、後者は底質調査法に極力準拠したメタノール抽出法に則り測定した。但し、バイアルの気相部に揮発した VOC を光イオン化検出器（PID）を搭載したガスクロマトグラム装置（GC-310C, 日本電子（株））を用いたヘッドスペース法で定量するなど、日本産業規格 JIS K 0125:2016（用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法）に準拠していない手順が一部含まれる。定量可能な濃度を“5 回繰り返し測定を行った際の変動係数が 10%以下”と定義し、純水に標準試料を添加して定量下限を算出した結果を表 1 に示す。クロロエチレンの定量下限は土壌溶出量基準と同じ 0.002 mg/L であり十分な感度とは言い難いが、本実証試験の主な対象物質である TCE については、基準より十分に満たす 0.0015 mg/L まで定量が可能である。

表 1 本実証試験で用いた分析手法・装置の VOC 定量下限

物質名	定量下限 (mg/L)	土壌溶出量基準※ (mg/L)
クロロエチレン	0.002	0.002 以下
1,1-ジクロロエチレン	0.001	0.1 以下
1,2-ジクロロエチレン	0.0025	0.04 以下
トリクロロエチレン	0.0015	0.01 以下

※ 地下水基準と同値

(3) 粒度分布に基づいた透水係数の推定

自然乾燥した後にヘラで団粒を軽く崩した土壌を測定対象とした。0.075 mm 以上の粒径分布は日本産業規格 JIS A 1204:2020（土の粒度試験方法）に準拠して分析し、レーザ回折散乱式粒度分布測定装置（SALD-3100, (株) 島津製作所）を用いて分析した 0.075 mm 以下の粒径分布と組み合わせ粒径加積曲線を作成し、Creagar が示した 20% 粒径 D_{20} と透水係数の関係⁷⁾に基づいて透水係数を推定した。

1.3 実験結果

1.3.1 含水比、化学組成、有機炭素含有率

注入管と観測井①を設置した際に採取した土壌の含水比、化学組成、および有機炭素含有率を図4に示す。いずれの測定項目も2地点の差異は小さかったため、ここでは注入管設置地点のデータを用いて結果を説明する。含水比は深部になるにつれて高くなる傾向が認められ、帯水層上部のGL-9mでは22.7%、そして帯水層下部のGL-25mでは37.2%であった。一般的に土粒子の粒径が小さくなるにつれて含水比は高くなる。そのため、この含水比の結果から深部になるにつれて20%粒径 D_{20} と透水係数が小さくなっていることが予想され、実際、次項に示すようにこの予想は正しい。化学組成は帯水層を通して大きな変化はなく、 Al_2O_3 と SiO_2 が大部分を占めており、次いで Fe_2O_3 が6~11%含まれていた。Feはフェントン反応によりOHラジカルを生成するために必要な元素であり、Feが少ない地盤に対して中性フェントンを適用する際には地上から Fe^{2+} あるいは Fe^{3+} を供給する必要がある。しかし、6~11%と比較的多くの鉄化合物を含む今回の地盤は、地上からFeを供給しなくとも地盤に含まれる鉄化合物を利用して中性フェントン反応が進行する可能性を示しており、これはコストに影響する薬品使用量や環境負荷の観点からも好ましい。有機炭素含有率は0.5 wt.%以下と低く、TCEの土壌への吸着を著しく促進するほど多くの有機物は含まれていなかった。

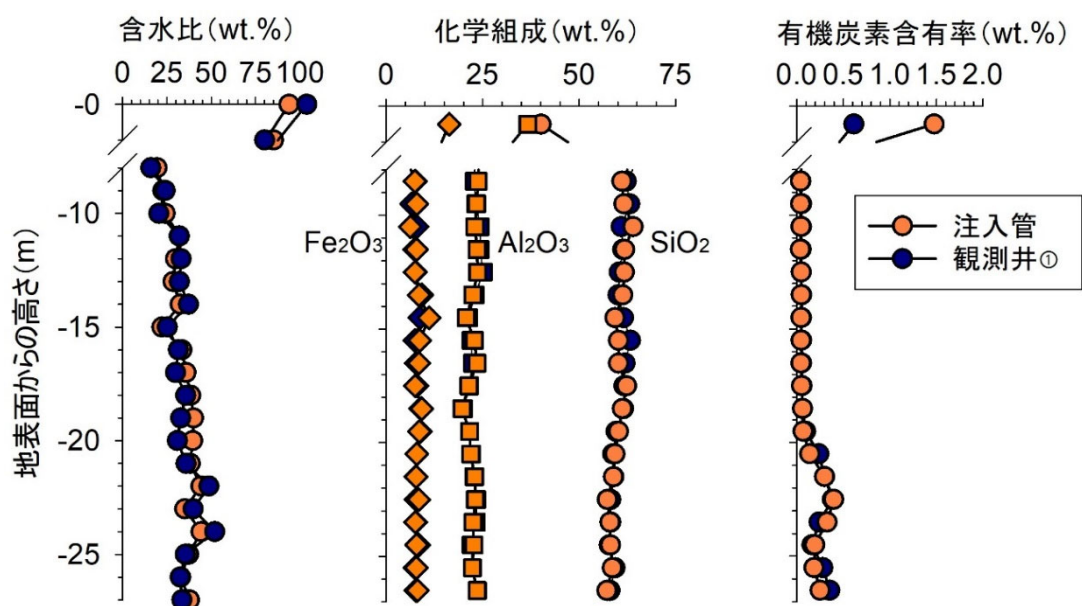


図4 オールコアボーリングで採取した土壌の含水比、化学組成、有機炭素含有率

1.3.2 粒度分布に基づいた透水係数の推定

Creagar が示した 20% 粒径 D_{20} と透水係数の関係⁷⁾に基づいて推定した注入管と観測井①を設置した地点の透水係数を、観測井①の土質区分と合わせて図5に示す。2地点を比較すると、GL-8~20 m の深度では観測井①の方が最大 2 桁高い透水係数を示した。

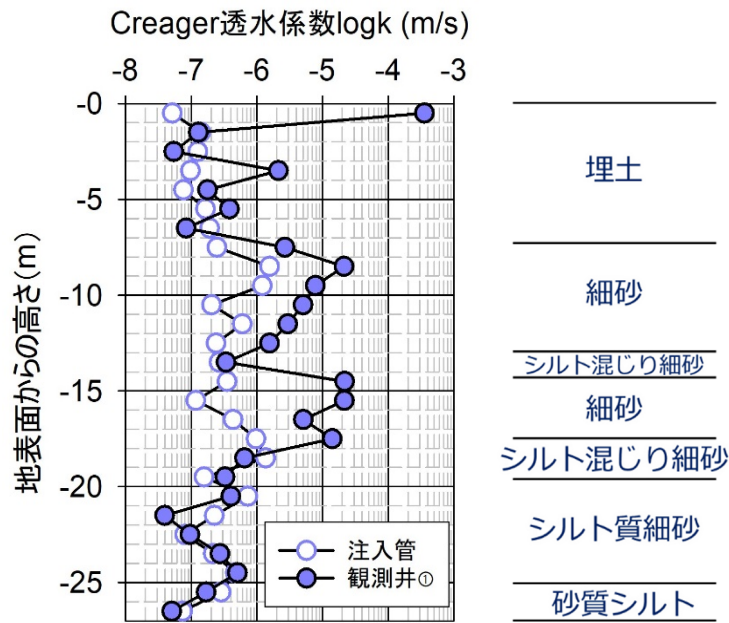


図5 オールコアボーリングで採取した土壌の粒度分布から推定した透水係数

1.3.3 TCEの土壌溶出量および土壌含有量

TCEの土壌溶出量および土壌含有量を図6に示す。どちらの地点でもTCEは鉛直方向に均一に広がっておらず、GL-15~16mとGL-20~21mに限定して存在していた。GL-15~16mは土壌溶出量基準(0.01mg/L以下)を満たす低濃度の溶出であるのに対してGL-20~21mは基準を超過する汚染であり、土壌含有量も1.2mg/kg-drysoilと高かった。この結果から、本実証試験の浄化対象範囲におけるTCEの主な汚染範囲はGL-20~21mであり、効果的にTCEを分解するためには透水係数が 10^{-7} m/s程度(図5)と比較的低いこの深度の土壌に確実に酸化薬剤を注入することが必要と考えられた。

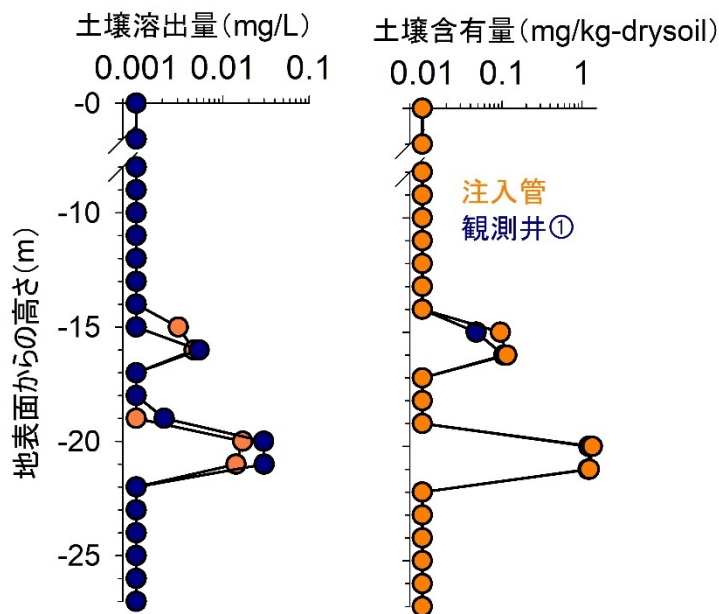


図6 オールコアボーリングで採取した土壌のTCE土壌溶出量および土壌含有量

2. 酸化薬剤注入試験

2.1 実験方法

2.1.1 酸化薬剤の注入深度

土壌溶出量基準を超過する TCE 汚染は GL-20~21 m に限定されており、GL-15~16 m の土壌は土壌溶出量基準を満たしていること（図 6）、そして酸化薬剤と GL-15~16 m の土壌が接すると酸化薬剤に含まれるキレート剤により地下水基準を上回る Cd が溶出したことを踏まえ、ダブルパッカーを用いた酸化薬剤の注入は GL-20~21 m を含む GL-18.67~21.67 m に限定して行うことにした。高濃度の TCE を含有する深度に限定して酸化薬剤を注入することで、Cd を含む重金属類の溶出を最低限に抑制する効果が得られると同時に、地盤中で発生する酸素量を抑えてエアリフトによる酸化薬剤の噴き出しも抑制できる。

2.1.2 酸化薬剤の注入

（株）ADEKA の 35% H_2O_2 を現地の水道水で希釈して、2,000 mmol/L の H_2O_2 水溶液を準備した。また、合計が 20 mmol/L になるように混合した 2 種類のアミノカルボン酸系キレート剤と 20 mgBr/L の KBr を含む水溶液を、同じく現地の水道水を用いて準備した。これらの溶液は注入内管を通り注入深度の直前で混合され、スリーブバルブから散液される。つまり、混合後の酸化薬剤に含まれる各成分の濃度は 1,000 mmol/L (H_2O_2)、10 mmol/L (2 種類のキレート剤の合計)、そしてトレーサとして 10 mgBr/L (KBr) である。オールコアボーリングで採取した土壌を用いて事前に実施したラボバイアル試験により、2 種類のキレート剤を含むこの酸化薬剤を用いることで TCE 分解効果が 5 時間以上持続することを確認している。希釈後の H_2O_2 水溶液とキレート剤の pH はそれぞれ 6.2 と 10.5 でありキレート剤の pH が高かったため、硫酸を用いて pH を 6.5 に調整した。

酸化薬剤の注入は、GL-18.67 m から GL-21.67 m までを 33.3 cm 毎の 9 ステップに分け、GL-18.67 m から順番に 4 L/分 (H_2O_2 とキレート剤をそれぞれ 2 L/分) の注入速度で行った（図 8）。注入 1 日目は、GL-18.67 m から GL-20.33 m までの 5 ステップそれぞれに 120 L を注入した。そして注入 2 日目は、前日に注入を行わなかった GL-20.33 m から GL-21.67 m までの 4 ステップに 120 L を注入した後に、注入内管を GL-18.67 m まで引き上げ、GL-21.67 m までの 9 ステップそれぞれに 40 L を追加で注入した。すなわち注入量は 160 L/ステップであり、9 ステップの合計は 1,440 L である。なお、他の観測井に比べて地下水面の上昇が大きくエアリフトで地下水が噴き出すことが予想された観測井①には、孔口から溢水した地下水を安全に回収するために事前にホースを設置した（図 7）。

2.1.3 地下水質のモニタリング

酸化薬剤を注入する 5 日前から注入 50 日経過後まで、GL-12 m、-17 m、そして -20.5 m の 3 深度で地下水の採水と水質測定を 10 回実施した。採水には透明アクリルのメッセンジャー式ベラー（Type400+Mes, テクノインターナショナル（株））を用いた。採水後に地下水 10 mL をマイクロピペットで容量 30 mL のバイアル瓶 2 つに速やかに量り取り、その場でフロンライナー付きブチルゴム栓とアルミキャップで密栓した。そして、冷蔵保存の状態で実験室に持ち帰り、表 1 に示した第一種特定有害物質を GC-PID で定量した。また、容量 50 mL のポリプロピレン容器にも満水になるように地下水を注ぎ入れ、冷蔵保存の状態で実験室に持ち帰り、重金属類を ICP-MS



図 7 (左) 注入 1 日目に酸化薬剤を注入しながら井戸カメラや多項目水質計でモニタリングしている様子 (右) 注入 2 日目にホースを取り付けて酸化薬剤を注入している様子

(ICP-MS 2030, (株) 島津製作所あるいは ICP-MS 7900, アジレント・テクノロジー (株)) により定量した。なお、一部のサンプルは環境計量証明機関でも分析し、当社と環境計量証明機関の測定値に高い相関性があることを確認している。

2. 1. 4 チェックボーリングによる酸化薬剤の効果確認

前項に記述した地下水質の測定により地下水中の TCE 濃度は把握できるが、土壤に含まれる TCE が効果的に減少していなければ、残存する TCE の再溶出により地下水中 TCE 濃度はリバウンドする。そこで、酸化薬剤注入からおおよそ 7 週間経過して地下水質のモニタリングが完了した 2025 年 1 月 27~29 日に、注入管と観測井① (図 1) の中間でオールコアボーリングを行い、1.3.3 項に記述した方法で TCE 土壌含有量と土壌溶出量を測定した。そして、図 6 に示した酸化薬剤注入前の TCE 土壌含有量・溶出量と比較することで、酸化薬剤の TCE 分解効果を確認した。

2. 2 実験結果

2. 2. 1 酸化薬剤注入時の状況

酸化薬剤を注入し始めて 15 分後には、3 つの観測井全てから気泡の発生が確認された。ガス中酸素濃度は 60~80%であったことから、この気泡は H_2O_2 の分解により生成した酸素と判断される。2.2.3 項以降に示すように、酸化薬剤の到達量は観測井により大きく異なり、特に観測井②には酸化薬剤の注入が完了した後も井戸容積の 3.8~6.2%しか酸化薬剤が到達していない。それに関わらず、酸化薬剤注入を始めてすぐに観測井②からも気泡の発生が確認されたことは、酸化薬剤の浸透経路と発生したガスの移動経路が必ずしも一致しないことを示している。

酸化薬剤が指向性を持って浸透していることは、酸化薬剤注入中の観測井内地下水面の不均一な上昇からも予想された。例えば 1 日目の最後にステップ 5 (GL-20.00~20.33 m) に 120 L の酸化薬剤を注入している時、ステップ 1 (GL-18.67~19.00 m) に酸化薬剤を注入する前と比べると観測井②の水面は 0.5 m 上昇したのに対して観測井①は 1.1 m 上昇しており、観測井①の方向に酸化薬剤が押し出されていることが把握できた。発生する酸素量は酸化薬剤の供給量に比例し、水の流れがある箇所では発生した酸素ガスの大部分は水に押し出されながら土壌間隙を移動する。つまり、地盤中への蓄積を避けるために酸素ガスを抜きつつ、エアリフト効果による地下水の地上への噴き出しに対しては、水面上昇をモニタリングすることで酸化薬剤の流れを把握して地下水が噴き出す観測井を予測し、地上に噴き出した地下水を安全に回収することが重要である。そこで、

透水係数が低い（図 5）ために割裂注入になりやすく、突然の地上への噴き出しも起こりやすいと思われたステップ 6 からステップ 9 に酸化薬剤を注入した注入 2 日目は、図 7（右）のように観測井①に回収ホースを取り付けた。そして予想通りステップ 7 に注入している時に若干の地下水が、ステップ 9 に注入を行っている時には 15 L の地下水が観測井①から噴き出したが、事前に取り付けたホースで安全に回収した。今回はそれぞれのステップに 160 L の酸化薬剤を注入したため、噴き出した 15 L は注入した酸化薬剤の 9% ($15/160 \times 100$) に相当する。しかし、9 ステップ全体で見れば地上に噴き出した地下水は注入した酸化薬剤の 1% と小さい割合であった。

2.2.2 注入圧力

注入日 2 日目に 4 L/分の注入速度で 40 L/ステップを注入した際の注入圧力と注入時間の関係（P-t 曲線）を、図 8 に示す。深度により違いはあるものの、注入圧力はおおよそ 3~4 気圧の範囲であった。福井ら^{8),9)}によると、酸化薬剤の注入状況は P-t 曲線における圧力の変化により迅速判定することができ、主に浸透注入により酸化薬剤が地盤内に供給されている場合は圧力が一定あるいは徐々に上昇するのに対して、主に割裂注入により供給されている場合は突発的あるいは徐々に圧力が低下する。図 8 にはこの判断基準に基づき主な注入状況を推測した結果も合わせて示した。深度により酸化薬剤の注入状況は異なり、ステップ①②③④⑥⑦は一部の時間で圧力の低下が認められたものの浸透注入が主と判定された一方で、ステップ⑤⑧⑨は徐々にあるいは突発的に圧力が低下しており割裂注入が主と判定された。つまり、GL-18.67 m から GL-21.67 m の注入区間の中の浅部では浸透注入できたステップが多く、深部では割裂注入となってしまったステップが多かった。

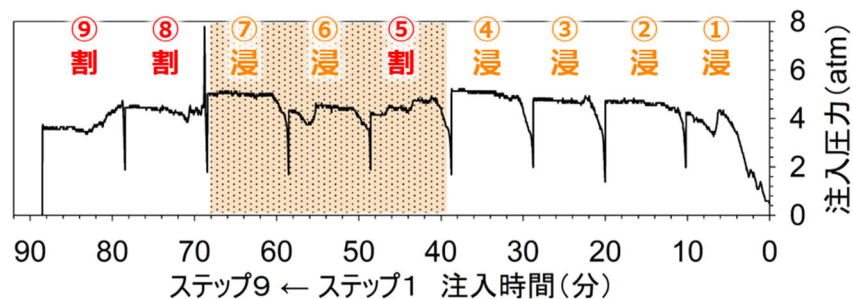


図 8 注入日 2 日目に 4 L/分の注入速度で 40 L/ステップを注入した際の注入圧力と注入時間の関係（P-t 曲線）。(オレンジの網掛けは汚染が存在する GL-20~21 m の汚染深度への注入であることを示す。それぞれのステップの注入状況は福井ら^{8),9)}が用いた基準により判定し、“浸”は浸透注入を“割”は割裂注入を示す。)

2.2.3 観測井内の臭化物イオン濃度

酸化薬剤を注入する5日前から注入50日経過後まで、GL-12 m、-17 m、そして-20.5 mの3深度で採水した地下水に含まれるBr濃度を図9に示す。酸化薬剤注入前のBr濃度は0.05 mgBr/Lであり酸化薬剤に添加した10 mgBr/Lより十分に低濃度であった。しかし二日間の注入作業を完了した直後(図9は注入開始日からの経過日数を示しているため注入作業完了直後は1日後となる)には観測井①では5.0~5.6 mgBr/L、観測井②では0.38~0.62 mgBr/L、そして観測井③では1.9~2.3 mgBr/LまでBr濃度は上昇し、その後1週間以内に元の濃度に戻った。つまり、観測井①では井戸水の50~56%が、観測井②では3.8~6.2%が、そして観測井③では19~23%が酸化薬剤と入れ替わっていた。しかし、今回は約16mの帯水層(GL-9~25 m)の一部である3 m(GL-18.67~21.67 m)に限定して酸化薬剤を注入している。そして、Brの濃度は3つの深度でほぼ同じであることから、発生した酸素ガスにより観測井内は地下水が完全混合されていると言える。つまり、酸化薬剤がどの深度を通して観測井に到達したかは分からないものの、仮に酸化薬剤が地盤中で水平方向のみに広がり鉛直方向の広がりは無視できたとすると、観測井内で鉛直方向に完全混合される前のGL-18.67~21.67 mの地下水には、観測井②でも3.8~6.2%の5.3倍にあたる20~33%の酸化薬剤が到達していたことになる。観測井③について同様の計算を行うと100~122%となり、観測井①についてはそれ以上になることから、観測井①と③については観測井中のGL-18.67~21.67 mの地下水のほぼ全てが酸化薬剤に入れ替わっており、注入管と観測井①と③の間の土壌(GL-18.67~21.67 m)には十分な量の酸化薬剤が供給されたと判断できる。

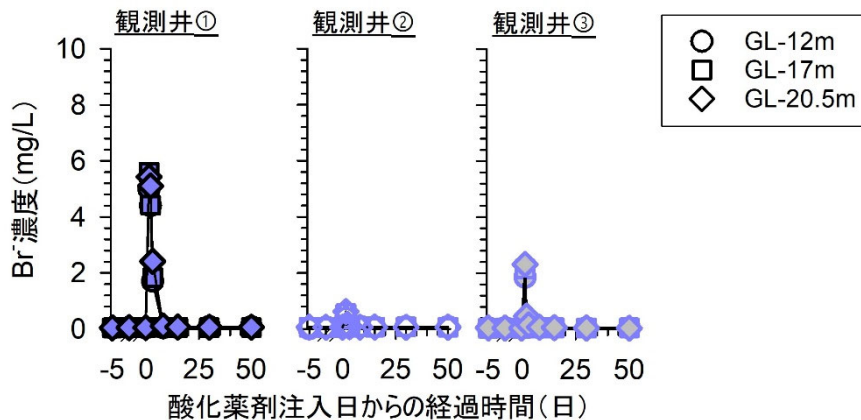


図9 モニタリング実施期間中のBr濃度の経時変化

2.2.4 VOC濃度

モニタリング実施期間中のTCE濃度を図10に示す。まず、酸化薬剤注入前のデータを解釈すると、TCE濃度は観測井の場所と深度によって大きく異なり、全体的に濃度が高い観測井①と③と濃度が低い観測井②とでは数倍の違いが、濃度が高いGL-20.5 mと濃度が低いGL-12 mとでは最大で10倍程度の違いがあった。そして、観測井②のGL-12 mを除いた全ての採水場所で地下水基準の0.01 mg/Lを超過するTCEが検出された。図6に示した注入管と観測井①のオールコアボーリングの結果から、これらの地点ではGL-20~21 mに汚染土壌が存在することが分かっている。観測井②と③でも観測井①と同様にGL-12 m<GL-17 m<GL-20.5 mの傾向が認められたことから、

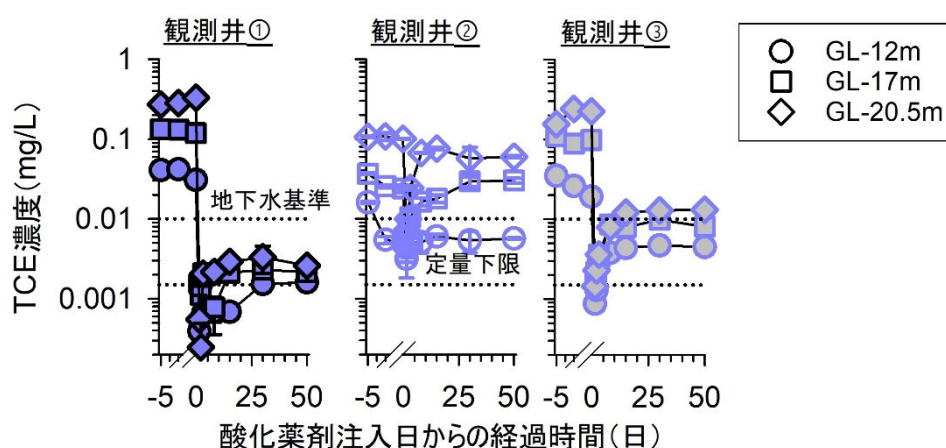


図 10 モニタリング実施期間中の TCE 濃度の経時変化

観測井②と③付近でも観測井①と同様に GL-20~21 m に汚染土壌が存在しており、この汚染土壌からの TCE の供給が観測井内の TCE 分布を支配していると考えられる。

次に、酸化薬剤注入直後のデータを解釈する。酸化薬剤の注入により TCE 濃度は大きく減少したが、その程度は供給された酸化薬剤の量により異なった。酸化薬剤が最も多く供給された観測井①は、注入前は最も TCE 濃度が高かったにも関わらず定量下限の 0.0015 mg/L 以下に低減し（環境計量証明機関における公定法による分析では定量下限の 0.001 mg/L 以下に低減）、注入直後は 3 つの観測井の中で最も TCE 濃度が低くなった。環境計量証明機関が公定法で測定したデータを用いて GL-20.5 m の低減率を例として計算すると、酸化薬剤を注入する直前は 0.44 mg/L だった TCE 濃度が 0.001 mg/L 以下にまで低減したため、低減率は 99.8% 以上と計算される。ただし、図 9 に示したように、酸化薬剤注入直後の観測井①には Br が 5.4 mgBr/L 含まれている。これは観測井①の井戸水の 54% は注入した酸化薬剤であり酸化薬剤により TCE 汚染水が希釈されていること、そして希釈効果を考慮した後の TCE 濃度は $0.44 \text{ mg/L} \times (1 - 0.54) = 0.20 \text{ mg/L}$ であることを意味しており、この希釈後の濃度を用いて TCE の酸化分解率を計算すると 99.5% 以上と算出される。同様の方法で観測井②と③についても GL-20.5 m の酸化分解率を計算するとそれぞれ 94.2% と 99.1% となり、井戸容積の 6.2% しか酸化薬剤が供給されなかった観測井②でも 94.2% と高い酸化分解率が得られていることが確認できた。

最後に酸化薬剤を注入した後のリバウンドについて議論する。酸化薬剤注入後 15 日の間に酸化薬剤注入前のレベルにまで TCE 濃度がリバウンドしたのは観測井②のみであった。具体的には、酸化薬剤注入直後はいずれの深度でも地下水基準の 0.01 mg/L を下回るまで TCE 濃度が減少したが、GL-12 m は注入後 2 日で酸化薬剤注入前の濃度にまでリバウンドし、GL-17 m と GL-20.5 m も 15 日後にはほぼ完全にリバウンドした。観測井②は最大で 94.2%（GL-20.5 m）の酸化分解率が得られているものの、井戸容積の 3.8~6.2% しか酸化薬剤が入れ替わっていない。したがって観測井の近傍の土壌の大部分には酸化薬剤が十分に供給されておらず、観測井周辺の土壌から TCE が流入したことで、短期間でリバウンドが進行したと思われる。それに対して、観測井①と③はモニタリング期間には酸化薬剤注入前のレベルにまでリバウンドしなかった。TCE 汚染土壌が存在する深度である GL-20.5 m に着目すると、観測井③では 8 日後に地下水基準の 0.01 mg/L に近

いレベルにまでリバウンドが進んだが、その後はリバウンドの進行はほぼ認められず、酸化薬剤注入して 50 日後の TCE 濃度は注入直前より 96.1%低い濃度を保っていた。観測井①も観測井③と同様に 15 日以降はリバウンドの進行はほぼ認められず、酸化薬剤注入して 50 日後の TCE 濃度は注入直前より 99.2%低い濃度を保っており、地下水基準の 0.01 mg/L を十分に下回る濃度を維持していた。観測井①近傍の土壌には多くの酸化薬剤が供給されたことが、リバウンドの程度が観測井①<観測井③となった要因と考えられる。

2.2.5 有害重金属類濃度

当社による測定値も環境計量証明機関による測定値も、地下水基準に近い値まで上昇した Cd と Se を除き、重金属類の濃度は地下水基準を十分に下回る値であり酸化薬剤の注入による上昇傾向は認められなかった。酸化薬剤の注入により溶出が促進された Cd の経時変化を図 11 に示す。Cd は酸化薬剤の供給量が多い観測井ほど高い濃度を示した（観測井②<観測井③<観測井①）。観測井①では酸化薬剤の注入に伴い pH が上昇したが、Cd は pH の上昇に伴い溶解度が低下するため、図 11 に示した濃度上昇は pH の変化が要因ではない。したがって Cd が溶出した要因は、酸化薬剤に含まれる生分解性キレート剤による錯体形成と考えられる。しかし、ラボバイアル試験の結果から GL-15~16 m の土壌から Cd が溶出することが事前に把握できており、溶出量基準を超過しないレベルとは言え TCE の存在が確認されているこの深度には酸化薬剤を注入しなかったことから、地下水基準の 0.003 mg/L を超過することは一度もなかった。また、本実証試験で使用したキレート剤は環境中で容易に生分解されて Cd との錯体形成能を失うため、Cd の溶出量増加は一時的であり、1 週間以内に元のレベルにまで低下した。Se も Cd と同様に酸化薬剤の供給量が多い観測井ほど高い濃度を示したが、最も高い濃度が検出された観測井①でも地下水基準の 0.01 mg/L を超過することはなかった。

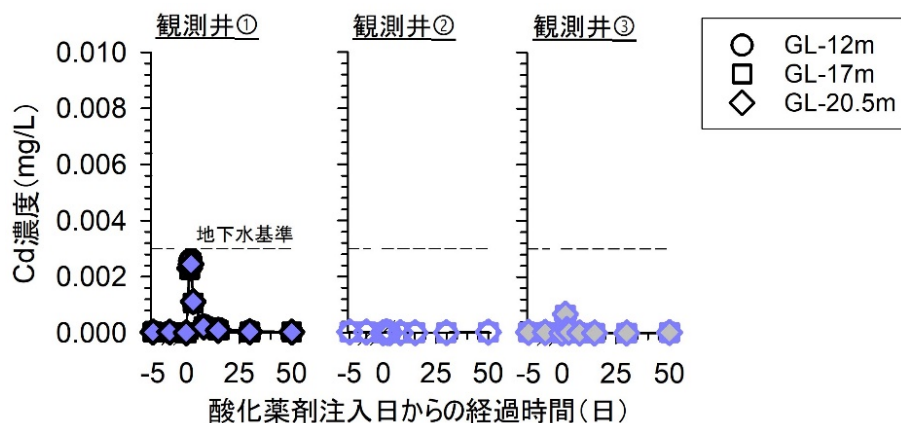


図 11 モニタリング実施期間中の Cd の濃度の経時変化

2.2.6 チェックボーリングによる酸化薬剤の効果確認

酸化薬剤を注入した後の 7 週間後に注入管と観測井①（図 1）の中間でオールコアボーリングを行い、TCE 土壌含有量と土壌溶出量を測定した結果を図 12 に示す。酸化薬剤を注入することで GL-20~21 m のピークは大きく減少した。具体的には、土壌含有量は 1.2~1.3 mg/kg-drysoil から 0.054~0.064 mg/kg-drysoil に減少して 95~96%程度の分解が確認され、土壌溶出量は 0.022~0.023 mg/L から土壌溶出量基準 (0.01 mg/L 以下) を十分に下回る定量限界以下 (<0.0015 mg/L) ~0.0015

mg/L に減少して 93~94%以上の分解が確認された。GL-20 m と GL-21 m を比較すると土壌含有量の低下は同程度であったことから、汚染が認められたこれらの深度間では酸化薬剤は均等に浸透注入されたと思われる。今回は汚染区間を含む GL-18.67 m から GL-21.67 m のみに酸化薬剤を注入し、TCE の含有が認められたものの土壌溶出量基準を下回っており汚染はしていなかった GL-15~16 m には酸化薬剤は注入していない。それにも関わらず、GL-15~16 m の TCE 土壌含有量と土壌溶出量は共に定量下限以下にまで低下したことから、GL-18.67 m から GL-21.67 m に注入した酸化薬剤の一部は、帯水層内で水平方向のみならず鉛直方向に移動して GL-15~16 m に到達していると言える。これは、GL-20 m の土壌からは Cd が溶出しない（ラポバイアル試験の結果）にもかかわらず観測井から Cd の溶出が確認され、酸化薬剤が GL-15~16 m の土壌とも接していることを示唆する結果（図 11）とも一致する結果である。

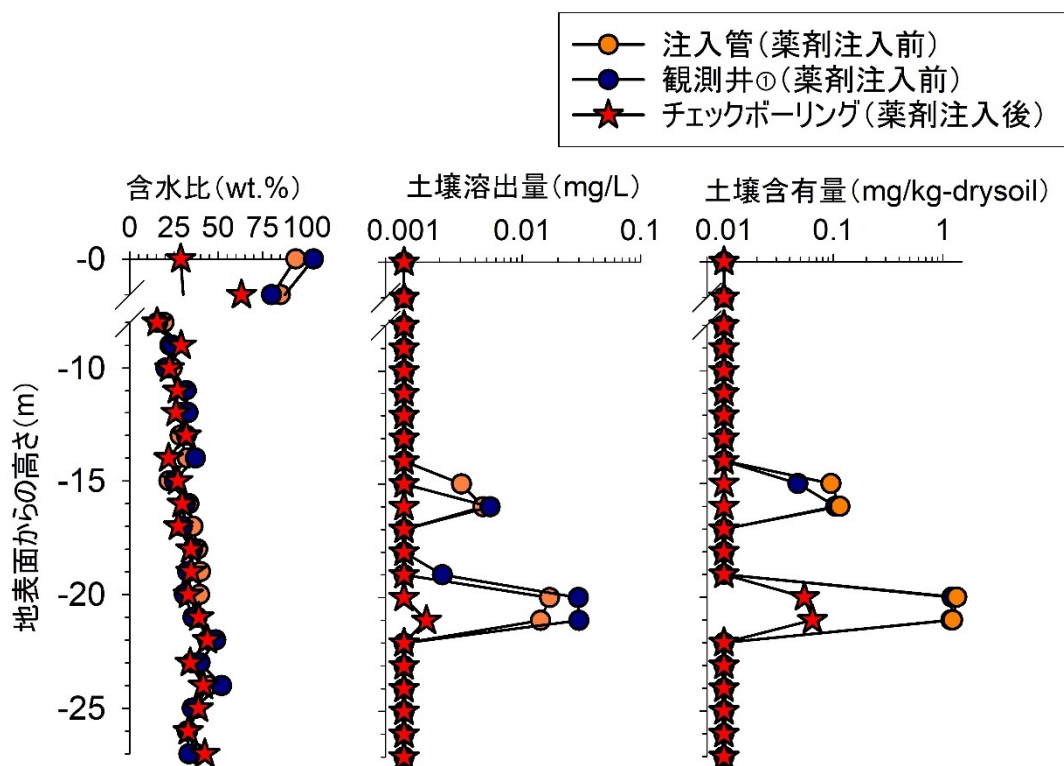


図 12 酸化薬剤の注入による TCE 土壌溶出量と土壌含有量の減少
(TCE 土壌含有量は底質調査法に準拠したメタノール抽出により全含有量を測定)

3. 処理コストと環境負荷評価の試算

3.1 処理コスト

処理コストを算出するにあたり設定した汚染サイトの算出条件は以下の通りである。汚染サイトは区画 10 m×10 m とし、GL-10~20 m に汚染土壌が存在するとした。そして、酸化薬剤の持続性を考慮して試算した結果を踏まえ、従来酸化薬剤（1 種類のアミノカルボン酸キレート剤をダブルパッカーで注入）は井戸ピッチ 1.5 m で 56 本の、新規酸化薬剤（2 種類のアミノカルボン酸キレート剤を混合してダブルパッカーで注入）は井戸ピッチ 2.5 m で 18 本の注入管を設置した。エア抜き管はどちらの場合も注入管の半分に相当する 28 本と 9 本とした。さらに、新規酸化薬剤は

従来酸化薬剤に比べて 24 時間後の TCE の分解率が高く、ラボバイアル試験では 90%を上回ったことから、新規酸化薬剤の場合は 1 回の注入で浄化目標を達成できるとし、従来酸化薬剤の場合は 2 回の注入が必要とした。

これらの条件で算出した処理コストを表 2 にまとめる。ただし、算出した処理コストには調査、施工後のモニタリング、そしてチェックボーリング等に要するコストは含めていない。実証技術では注入管とエア抜き井戸の設置数を大きく減らすことができたこと、そして酸化薬剤注入回数を従来の 2 回から 1 回に減らすことができたことにより、1 m³あたりの処理コストは従来酸化薬剤（8.6 万円/m³）より 55%低い 3.9 万円/m³と算出された。

表 2 従来酸化薬剤と新規酸化薬剤（実証技術）との処理コストの比較（単位：千円）

項目	従来酸化薬剤	新規酸化薬剤（実証技術）
注入管設置	25,200（56 本）	8,100（18 本）
エア抜き井戸	12,600（28 本）	4,050（9 本）
酸化薬剤費	5,031	2,974
注入機材運搬	1,000	1,000
注入作業	10,488	6,080
注入機械	13,800	8,000
バキューム車	120	120
汚泥処分	156	90
現場管理	3,450	2,000
諸経費	14,369	6,483
1,000m ³ の処理コスト	86,214	38,896
1m ³ あたりの処理コスト	86,000 円/m ³	39,000 円/m ³

3. 2 CO₂ 排出量

施工に伴う CO₂ の排出量は、（一社）土壤環境センターが提供する Life-cycle CO₂ 計算ソフト COCARA (life-cycle CO₂ Calculation tool for Remedial Activities) Ver.2.1¹⁰⁾を用いて推定した。浄化工法は「フェントン注入」を選択し、井戸本数、酸化薬剤濃度、注入量、注入速度は前項に記載した処理コスト算出時と同じ値を使用した。資材・機器の運搬距離など他の設定値はデフォルト値を使用した。

本実証試験では地盤中に存在する鉄を利用してフェントン反応を生じさせたため、使用した試薬は H₂O₂ とキレート剤（pH 調節に用いた硫酸を含む）である。COCARA Ver.2.1 では、H₂O₂ の製造時 CO₂ 排出量のデフォルト値を 0.545 kg-CO₂/kg としており、本計算でもこの値を用いて計算を行った。一方、本実証試験で使用したキレート剤は COCARA Ver.2.1 が参照しているデータベースに含まれていない。そこで、いずれのキレート剤もクエン酸（発酵法）と同じと仮定し、（一社）産業環境管理協会の LCI データベース IDEA ver.1.0¹¹⁾から引用した 6.388 kg-CO₂/kg を用いて計算を行った。

これらの条件で算出した CO₂ 排出量は、従来酸化薬剤が 53 kg-CO₂/m³であったのに対し新規酸化薬剤は 30 kg-CO₂/m³であり、新規酸化薬剤は従来酸化薬剤より 33%低い CO₂ 排出量と算出され

た。また、この値は技術目標として掲げた $82 \text{ kg-CO}_2/\text{m}^3$ を十分に下回る値であった。新規酸化薬剤が低い CO_2 排出量を達成できた主な要因は、酸化薬剤注入回数を従来酸化薬剤の 2 回から 1 回に減らすことができたことにより、酸化薬剤製造による CO_2 排出量を約 50%削減できたことである。しかし、上述したように、この計算は使用したキレート剤の製造時 CO_2 排出量をクエン酸（発酵法）と同じと仮定して算出した結果であり、クエン酸より分子量が大きくアミノ基も有するアミノカルボン酸キレート剤の製造プロセスはクエン酸とは大きく異なると考えられる。そのため、新規酸化薬剤の施工に伴う CO_2 排出量をより正確に算出するためには、キレート剤の製造時 CO_2 排出量を把握することが必要である。

参考文献

- 1) 川端淳一, 水野正彦, 永井文男, 仲山賢治, 君塚健一, 海老原孝: 原位置浄化工法, 特許第 4785067 号, 2011.
- 2) 河合達司, 川端淳一, 君塚健一, 植村伸幸: マイルドフェントン法による揮発性有機化合物汚染の化学的酸化分解; 最新の土壌・地下水汚染原位置浄化技術, 平田健正・中島誠監修, シーエムシー出版, pp.230-235, 2012.
- 3) Clarizia, L., Russo, D., Somma, I. Di., Marotta, R., Andreozzi, R., Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review, *Applied Catalysis B: Environmental* 209 (2017) 358-371.
- 4) Zhang, Y., Zhou, M., A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values, *Journal of Hazardous Materials* 362 (2019) 436-450.
- 5) Ziembowicz, S., Kida, M., Limitations and future directions of application of the Fenton-like process in micropollutants degradation in water and wastewater treatment: A critical review, *Chemosphere* 296 (2022) 134041.
- 6) 環境省 平成 20 年度土壌汚染対策法の施行状況及び土壌汚染調査・対策事例等に関する調査結果 巻末資料: 狭隘な土地における土壌汚染対策の事例
- 7) (公財) 地盤工学会 「地盤材料試験の方法と解説 [第一回改訂版] -二分冊の 1」, 丸善出版 (株), p149, 2020.
- 8) 福井義弘, 森麟, 赤木寛一: 薬液の限界注入速度決定の問題点とその改善に関する研究, 土木学会論文集, 2000 巻 658 号, pp.81-92, 2000.
- 9) 福井義弘 早稲田大学大学院創造理工学研究科 博士論文「薬液注入における限界注入速度決定の問題点とその改善に関する研究」, 2020.
- 10) (一社) 土壌環境センター Life-cycle CO₂ 計算ソフト COCARA (life-cycle CO₂ Calculation tool for Remedial Activities) Ver.2.1
- 11) (一社) 産業環境管理協会 LCA システム MiLCA ver.1.0 の LCI データベース IDEA ver.1.0