

（S3-23）原位置化学処理（酸化分解）に関する適用可能性試験の検討

○折山浩樹¹・藤井雄太¹・羽渕博臣¹・森岡錦也¹・水柿貴史¹・西田憲司¹・
土壤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 土壤環境センター

1. 背景および目的

土壤汚染対策法では、土壤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、土壤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）土壤環境センター（以下「センター」という）に設置された、土壤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5つの措置技術に対して適用可能性試験の具体例を提示した。適用性試験部会は第2期として2024年度以降も活動を継続し、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、第一種特定有害物質による土壤汚染を対象とした原位置化学処理のうち、酸化分解について適用可能性試験の手順（フロー）および留意点を検討した結果について報告する。なお、本試験フローは標準的な手法ではなく、具体的な試験方法の一例を提示したものであること、また本稿での報告内容は検討の最終結果ではなく、現段階における案であることに留意願いたい。加えて、今回、原位置化学処理のうち還元分解に関する報告⁴⁾も行っているの、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、土壤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⁵⁾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。

原位置化学処理は酸化分解と還元分解に大別される。本稿では第一種特定有害物質を対象とする酸化分解に焦点を当て、酸化分解としての施工事例が多いフェントン法を検討対象として選択した。フェントン法は、原位置で過酸化水素と鉄塩を井戸から注入、あるいは土壤と機械的に攪拌混合し³⁾、過酸化水素と二価鉄が反応して生成したヒドロキシルラジカルの作用により、第一種特定有害物質を酸化分解する処理である⁶⁾。

3. 適用可能性試験の目的

フェントン法による酸化分解では、処理対象土壤の土質区分や強度等の性状、および有機物や油類等の阻害要因によって浄化対象物質の分解挙動は大きく影響を受ける^{3),6)}。そのため、事前の適用可能性試験等により、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⁾。よって、本稿の適用可能性試験の目的は、現地で採取した土壤を用いてフェントン法による原位置酸化分解を模擬した室内バッチ試験を行い、浄化対象物質（分解生成物を含む）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-1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。試験フローを構成する各ステップの内容について以下で詳しく述べる。

Study on applicability test for in-situ chemical oxidation

Hiroki Oriyama¹, Yuta Fujii¹, Hiroomi Habuchi¹, Kinya Morioka¹, Takashi Mizugaki¹, Kenji Nishida¹ and
Study group on applicability test of measures such as removal of soil contamination (The 2nd Term)¹ (¹GEPC)

連絡先：〒102-0083 東京都千代田区麹町4-5 KSビル3F （一社）土壤環境センター

TEL 03-5215-5955 FAX 03-5215-5954 E-mail info@gepc.or.jp

4.1 試験前の確認（現地前提条件等）

フェントン法による酸化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を確認する。

- ・基準不適合物質の種類と土壤溶出量
- ・基準不適合土壤の範囲と深さ
- ・浄化対象物質は酸化分解が可能か
- ・土質区分、強度（N 値等）
- ・浄化目標
- ・地下水位
- ・地下水温度

4.2 試料採取

現地にて、基準不適合土壤の試料を採取する。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、汚染物質の種類が異なる箇所、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壤を採取する。

(1) 試料採取量

試験に十分足りる量を確保する。目安として 500 g～2 kg 程度（礫が混じる場合は、礫を除いた重量）。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、および「4.4 試料調整および試験体作製 (2)」で示す作製数量が確保できる土壤量である。

(2) 試料の保存

土壤試料は密封できる容器や真空パック等の保存容器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。

4.3 採取試料の初期性状確認

採取した土壤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、フェントン法による酸化分解の可能性を予め推定する。

(1) 浄化対象物質

採取した土壤中の浄化対象物質（分解生成物を含む）の種類や土壤溶出量が「4.1 試験前の確認」で確かめたものと同程度であることを確認し、後述の試験における酸化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酸化分解が困難となる懸念がある。

(2) 化学的性状、阻害要因

酸化分解に影響を及ぼす阻害要因の有無を含めて、土壤の化学的性状を確認する。確認項目として、例えば pH（水素イオン濃度）、TOC（全有機体炭素量）、油分、鉄が挙げられる。

4.4 試料調整および試験体作製

酸化分解の効果を確認するための試験体を作製する。

(1) 試験条件の設定手順

①前処理（均一化、図-2）

土壤試料中の礫等を除去し、密閉し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。

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

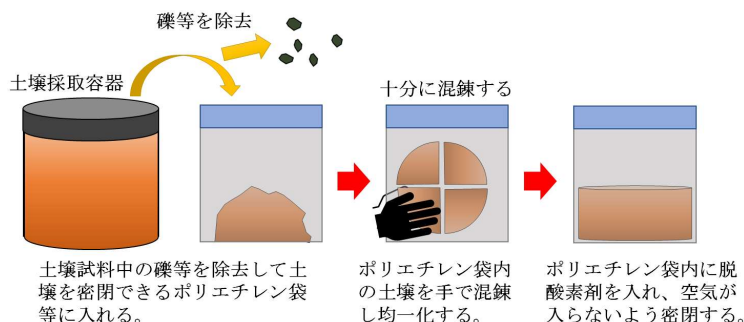


図-2 前処理（均一化）の手順例⁷⁾

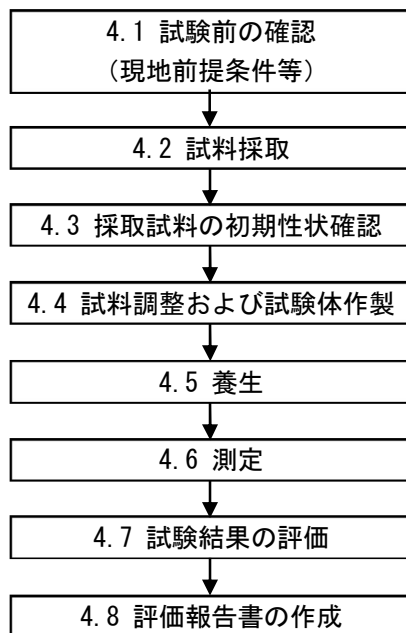


図-1 試験フロー例



写真-1 適用可能性試験に用いる試料の保存容器の例

に 20～120 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。

③気相容積の設定

容器が割れることを防ぐため、過酸化水素から発生する酸素による瓶内の圧力上昇の計算値が容器の耐圧性能を超えないよう、過酸化水素濃度や気相容積を設定する（例：ヘッドスペースは容器の 3 分の 2）。

(2) 酸化分解の効果を確認するための試験体作製手順（写真-2、図-3）

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土壌を試験容器（ガラスバイアル瓶）内へ数 g～100 g 程度分取する。

②帯水層を模擬するため、地下水または蒸留水を加え、土壌が完全に水に浸る状態（懸濁状態）にする。フenton 反応剤（以下、「薬剤」という）は事前に混合することと避け、鉄触媒（硫酸鉄(II)など）を添加した後、過酸化水素を加えるのが望ましい。添加量や比率は、過去の実績や既往文献に基づき設定する。一例⁸⁾として、硫酸鉄(II)と過酸化水素のモル比を 1:50 となるよう添加する。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壌溶出量が、「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。

④容器を手で 1 分程度振とう混合し、土壌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。

⑤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。



写真-2 試験体の例
（左右で土壌が異なる）

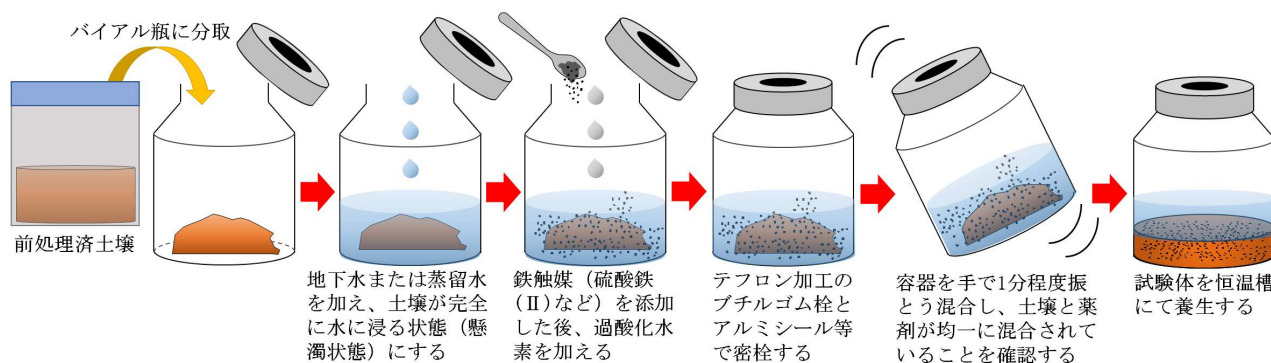


図-3 酸化分解の効果を確認するための試験体作製の手順例

(3) 試験体作製の数量

試験体の作製数量は、測定 1 回につき 1 検体を消費するか、同じ検体を継続して測定するかによって異なる。測定回数は酸化反応が終了することを確認できる回数に設定する。

例) 測定 1 回につき 1 検体を消費し、測定回数を薬剤添加後の翌日 1 日目から 2 日目まで測定するとした場合、作製する試験体数量は 2 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、酸化分解による効果であることを確認するため、薬剤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。

(1) 養生条件

振とう混合後は、地下水温に近い温度（例：15℃）とし、恒温槽内に静置・養生する。地下水温の変動が大きい場合等は複数の温度設定をすることもある。

(2) 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。浄化対象物質や試験条件によるが、24時間～48時間が目安となる。

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。

(1) 浄化対象物質

フェントン法による酸化分解の効果を検証することを目的として、浄化対象物質の測定を行う。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レ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。

(2) 化学的性状、阻害要因

薬剤の特性によっては、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 の測定を行うものとする。

4.7 試験結果の評価

想定した養生期間経過後の測定結果（図-4）から、フェントン法による酸化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、フェントン法による酸化分解の適用可能性が高いと判断する。

- ・浄化対象物質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
- ・試験後に浄化対象物質が検出されない

分解が十分に進行しなかった場合は、薬剤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。

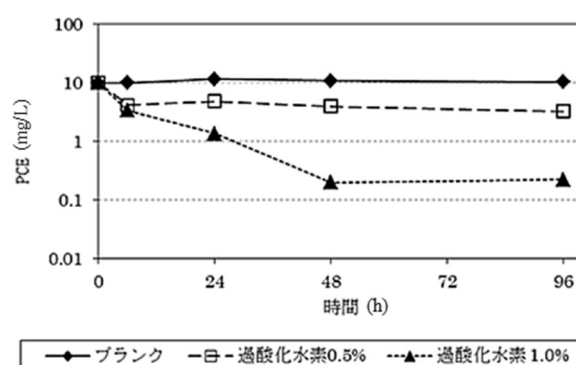


図-4 試験結果の例⁹⁾に加筆
(当図におけるブランクは本稿で定義したコントロール試験に該当する)

5. 適用可能性試験における留意点および補足説明

4章で紹介した試験フローの各ステップにおける留意点および補足説明を以下5.1～5.7節に示す。

5.1 試験前の確認（前提条件）

(1) 基準不適合物質の種類と土壌溶出量

原位置化学処理によって浄化可能な物質および濃度であるかを確認する。

(2) 基準不適合土壌の範囲と深さ

土壌汚染状況調査や詳細調査等の報告書を確認し、試験に供する汚染箇所の試料が採取可能かどうかを事前に調査する。また、薬剤を浄化対象範囲に効率的かつ効果的に注入するため、基準不適合土壌の範囲と深さを確認する。

(3) 浄化対象物質は酸化分解が可能か

実績および文献等の既存データから、浄化対象物質は薬剤を注入することで酸化分解が可能か確認する。

(4) 土質区分、強度（N 値等）

ボーリング柱状図等の情報から薬剤が注入できる地盤環境であるか確認する。浄化対象の土質区分が粘性土の場合は地盤中の透水性が低く、井戸等から薬剤を注入する方法では均一な注入が難しい場合があるため、攪拌混合機械を用いた直接混合等の浄化方法の選定も検討する³⁾。また、薬剤を添加後、地盤の泥状化や地表面の盛り上がりが発生する場合があるため、対象土質、N 値等を把握しておくことが望ましい。

(5) 地下水流向等

薬剤を措置実施範囲に効率的に広げて浄化効率を向上させるためには、浄化対象の地質構造や地下水流動を十分に把握することが重要³⁾である。

(6) 地下水温度

試験体の養生温度を現地の地下水温度に合わせるため、試料採取時に地下水温度を測定しておく。

5.2 試料採取

(1) 土壌試料の採取

土壌試料の採取方法や保管状態による試験への影響を考慮する必要がある。例えば、採取時には、土質ボーリングのように泥水は使わず無水掘りでの採取とし、回転を伴う掘削によって熱が発生し VOC が気化することがないように十分に注意する。また、土壌試料はコア表面から採取せず、コア内部から速やかに採取する¹⁰⁾。

(2) 土壌の保管

土壌の保管時には、土壌の乾燥、好気的な環境に晒されることによる試料の酸化等が起こらないように、土壌採取後、速やかに密閉容器に入れ、冷暗所で保管する。

(3) 地下水の採取

現地で土壌試料を採取する際、地下水も採水することが望ましい。試験時に土壌試料に添加する水に現地の地下水を活用することにより、原位置の土質および地下水質の特徴（浄化対象物質濃度、pH、鉄濃度）をふまえた試料で試験・評価を行うことができる。

5.3 採取試料の初期性状確認

(1) 現地の地盤環境

薬剤の特徴や酸化分解の阻害要因が浄化効果に影響を及ぼす可能性があることに予め留意しておく。例えば地盤中の pH が高アルカリの場合、過酸化水素が自己分解して反応が阻害される¹¹⁾。また、TOC 等で表される土壌中の有機物も酸化剤を消費する要因⁶⁾となる。

(2) 油類の共存

油類が共存する場合、油類の種類や濃度によっては薬剤の過剰消費や、薬剤と浄化対象物質との反応阻害が起き、結果的に浄化が効率的に進まない場合がある³⁾。

5.4 試料調整および試験体作製

(1) 前処理（均一化）

土壌の均一化は可能な限り嫌気環境下で行う必要がある。方法としては、例えば嫌気チャンバー内でのミキサー等による混合や、土壌を密閉できるポリエチレン袋等に入れて手作業で混合する方法がある。

(2) 試料調整

本試験では、帯水層の浄化を想定した条件としているため、試験用の試料は土壌が完全に浸かるまで水を添加する。水は現地の地下水が採水できていればそれを用いる。

地盤中の pH を低く保つことでより高い浄化効果を得ることが期待できる。例えば、地盤中の pH を低く保つ方法として、酸性化試薬を用いて浄化対象範囲の pH 領域を調整することが挙げられる。

振とう混合の方法は、容器を上下左右に手で振る。振とう混合する時間として、まずは 1 分程度行い、均一に調整できた条件を記録する。

(3) 薬剤の添加

試料に薬剤を添加する際は、作業者の安全を確保するためドラフト内で作業する。試験に使用する薬剤は、酸化剤と触媒である。酸化剤に過酸化水素を用いる場合は、過酸化水素の反応の持続時間が短いため、薬剤を添加する順序は、先に触媒、その次に酸化剤の順とすることが望ましい。なお、薬剤の種類と添加量は、既往文献によって異なるため、試験実施者が過去の試験事例や予備試験を実施した結果を踏まえて決定されたい。フェントン反応はその反応過程で大量のガス（水蒸気、二酸化炭素、酸素）を発生させるため¹²⁾、酸化剤と触媒を事前に混合して土壌試料へ添加することは避ける。

(4) 薬剤による土壌への影響

フェントン反応に伴い土壌の pH が大きく低下することで、意図せず重金属等が溶出することが既往文献⁶⁾に示されている。

(5) 試験体の作製数量

試験体の作製数量は、測定 1 回につき 1 検体を消費するか、同じ検体を継続して測定するかによって異なる。試験条件を考慮して選ぶことになるが、例えば試験容器が小さく容器内が陰圧になりやすい場合や、測定頻度が高く採取量の確保が難しい場合、および揮発性の高い物質を取り扱う¹³⁾場合は、測定 1 回ごとに 1 検体を用いるのが好ましい。

5.5 養生

(1) 試験容器の密栓

密閉性を維持したまま測定試料の採取を行うために、テフロン加工のブチルゴム栓とアルミシール等で必ず密栓¹³⁾をする。

5.6 測定

(1) 測定試料の採取と嫌気環境の維持

ガラスシリンジを試験容器のゴム栓に刺し、容器内の試料を必要量採取する。その際、針穴からの空気の混入に注意し、浄化対象物質が揮発しないよう留意する。

(2) 浄化対象物質以外の測定

フェントン反応により、土壌の pH が低下するため、試験終了時の土壌分析に合わせて pH の測定を行うものとする。また、地下水飲用の可能性がある場合は、トリクロロ酢酸のような第一種特定有害物質以外の副生成物も測定する。

5.7 試験結果の評価

(1) 適用可能性の判断

コントロール試験との比較により、薬剤による酸化分解の効果が示されることも重要な判定要素となる。

6. おわりに

本稿では、第一種特定有害物質による土壌汚染に対する原位置化学処理のうち、酸化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（2024）：土壌汚染対策法施行規則，別表第七，<https://laws.e-gov.go.jp/law/414m60001000029/>，2026年1月閲覧。
- 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) 水柿貴史，藤井雄太，羽瀧博臣，森岡錦也，三浦英俊，折山浩樹，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）（2026）：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—第2報—，第31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。
- 5) 土壌環境センター：技術実態集計分科会（実態集計分科会），<https://www.gepc.or.jp/engineer/sub-actual/index.html>，2026年2月閲覧。
- 6) 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.131-135。
- 7) 藤井雄太，羽瀧博臣，森岡錦也，水柿貴史，三浦英俊，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）：原位置化学処理（還元分解）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，pp.50-55。
- 8) 小林裕一，中間哲志，長野勝己，大澤武彦（2009）：原位置化学酸化法における適切な薬剤量の設計と施工，第15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.628-631。
- 9) 秦浩司（2014）：揮発性有機化合物（VOCs）および塩化ビニル・1,4-ジオキサンに対する化学的分解法の適用性に関する研究，安藤ハザマ研究年報，Vol.2，pp.1-6。
- 10) 土壌環境センター：技術者向け現場管理ハンドブック，不具合事例【C-01-004】コア試料から土壌試料を採取するまでに時間がかかりすぎた！，<https://www.gepc.or.jp/handbook/3.html>，2025年12月閲覧。
- 11) 中間哲志，長野勝己，大澤武彦，山内仁（2007）：フェントン反応剤を用いた浄化方法について，第13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.359-362。
- 12) 中間哲志，山内仁，草場周作，安原雅子（2005）：フェントン反応剤によるガソリンスタンドのベンゼン・油汚染浄化，第11回地下水・土壌汚染とその防止に関する研究集会講演集，144。
- 13) 根岸昌範，樋口雄一，高岡昌輝，武田信生（2005）：金属還元剤の表面特性と塩素化炭化水素の脱塩素反応速度定数，水環境学会誌，Vol.28，No.11，pp.677-682。