

(S4-22) 熱活性過硫酸法の反応時間及び VOCs 汚染サイトにおける原位置浄化への適用について

○瀬野光太¹・鈴木竜¹・今井由香里¹・生越恵¹・大庭良宣¹・佐藤徹朗¹¹ 国際航業株式会社

1. はじめに

近年、土壌・地下水汚染の浄化対策においても、従来の主流であった「掘削除去」から、環境負荷とコストの低減及び土地利用との両立を実現させた「原位置浄化」への社会的ニーズが高まっている。掘削除去は、確実な汚染物質の除去が可能である一方、重機や車両によるエネルギー消費や搬出先での二次汚染リスク及び、高額な処理費用が課題となっている。また、対象範囲内は確実に汚染物質が除去されるが、対象範囲外には効果が及ばないため、汚染が対策範囲外に残っていた場合には、環境管理の観点では不十分となることもある。これに対し、汚染土壌の掘削を伴わない原位置浄化技術は、環境面、経済面、社会面に配慮した持続可能な土壌汚染対策手法として有効と位置づけられている。¹⁾しかしながら、土壌汚染の除去として原位置浄化が採用される件数は掘削除去よりも少なく²⁾、普及を妨げる最大の要因は、地層構造の不均一性に起因する浄化確度の不確実性や工期が長期化する可能性にある。浄化対策を確実に行うためには、対象物質や地盤条件に応じた汚染メカニズムの正確な把握及び、原位置浄化の最適化が不可欠である。

こうした背景から、著者らは化学的分解法の一つである熱活性過硫酸法を用いた原位置浄化に着目した。過硫酸塩は、水に溶解すると過硫酸イオン ($S_2O_8^{2-}$) になり、活性化されると酸化力の高い硫酸ラジカル ($SO_4^{\cdot-}$) 及びヒドロキシラジカル ($\cdot OH$) を生成し、PFAS や 1,4-ジオキサン等の難分解性物質の分解も可能となる。³⁾活性化法としては、酸性化、アルカリ性化及び金属触媒（鉄塩）、加熱等を用いる方法が知られているが、加熱により活性化する場合には、温度を調整することで、反応速度を制御できる可能性を有している。そこで、対象地盤内での薬剤の浸透速度や地下水流速等に応じて適切な温度設定をすることで、浄化確度の向上が可能と考えられる。地盤温度の調整については電気発熱法によりその技術が確立されており、既報において紹介の通りである。⁴⁾

本報告では、熱活性過硫酸による浄化確度向上のため、まずは反応時間の検証を行い、温度条件が分解速度に与える影響を明らかにする。次に、実際の現場における適用結果から、施工時における浄化進捗の評価手法について紹介する。

2. 室内試験による熱活性過硫酸の反応時間の考察

2.1 熱活性過硫酸法の概要及び試験の目的

過硫酸塩を用いて VOCs を原位置で浄化する方法は古くから用いられているが⁵⁾、一般的には鉄触媒を利用して地中で活性化させ分解を促進することが多い。一方で、その場合には地中でラジカルと浄化対象物質を接触させ分解を進行させる必要があるが、その反応時間も数時間程度と短いことから、うまく接触しない場合や、細粒分の多い地盤環境においては反応時間内に薬剤が均一に浸透せず、浄化確度が落ちることが懸念される。

そこで著者らは、図 1 の通り電気発熱法と過硫酸法を組み合わせることにより、1 液のみにより地盤中で過硫酸塩を活性化させる方法を開発した。³⁾⁶⁾これまで、

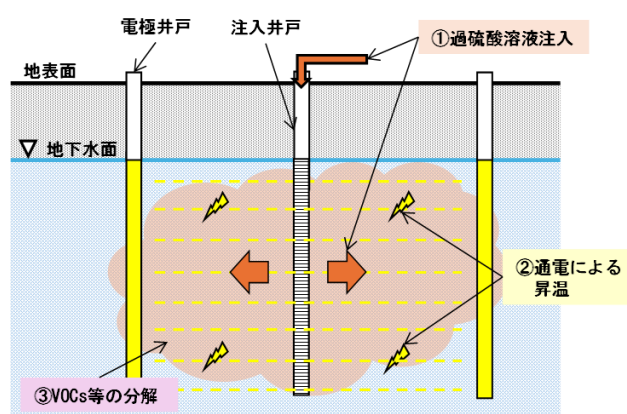


図 1 熱活性過硫酸による原位置浄化の概要

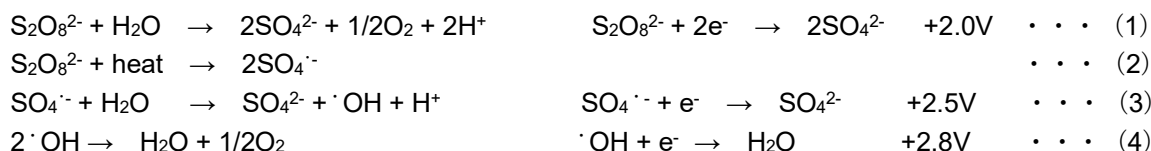
Reaction time of thermally activated persulfate method and its application to in-situ remediation of VOC-contaminated sites

Kota Seno¹, Ryu Suzuki¹, Yukari Imai¹, Megumi Ose¹, Yoshinobu Oba¹, Tetsuro Sato¹
(¹KOKUSAI KOGYO CO.,LTD.)

連絡先：〒169-0074 東京都新宿区北新宿 2 丁目 21 番 1 号 国際航業株式会社
TEL 03-6327-1988 FAX 03-5656-8694 E-mail kota_seno@kk-grp.jp

土壌地下水汚染の薬剤注入対策においては、薬剤を注入した時点から反応が進行することが一般的であったが、加熱により反応を活性化させる場合、先に薬剤を注入し地盤中で浸透し切るまで養生したのちに加熱により活性化させることが可能となる。または、温度により反応速度を制御し、地盤中へ浸透しきるまで反応を継続させることが可能となる。このため本報告では、試験①「過硫酸塩の反応速度における温度の影響」及び、試験②「反応の制御（再活性）方法」について、室内試験にて確認した。

なお、過硫酸塩の酸化分解反応は下記のとおりである。過硫酸塩は、加水分解により（1）式の通り 2.0V の酸化還元電位を発生する。一方で、加熱により活性化されると、（2）式の通り硫酸ラジカルを発生させ、硫酸ラジカルは（3）式の通り 2.5V の酸化還元電位を生じる。また、その際に生じるヒドロキシラジカルがさらに（4）式の通り 2.8V の酸化還元電位を生じる。



2.2 試験① 過硫酸塩の反応速度における温度の影響

VOCs 汚染サイト（サイト A）から入手した実汚染地下水を用いて、過硫酸塩の反応時間を温度毎に検証した。試験では、実汚染地下水の入った 500ml のメディウム瓶内に過硫酸塩濃度が 1.25% になるよう 200ml の試験水を調整した。これを恒温槽にて各設定温度で所定時間養生後、反応を停止させるため 10℃ 程度まで急冷したうえで試験水の分析を実施した。試験条件を表 1 に示す。

表 1 試験条件

内 容	条 件
検体の種類	サイト A 地下水
養生温度	15、20、30、40、60℃
過硫酸塩溶液添加濃度	1.25%
分析頻度	添加前、3、7、14 日後
分析項目	VOCs、硫酸イオン、pH

この結果、図 2 に示すように 30℃ 以上の場合には PCE 濃度は 3 日もしくは 7 日後には定量下限値である 0.001mg/L 以下となった。また、図 3 の通り硫酸イオン濃度は、60℃ の場合には 3 日後には過硫酸イオンが全量分解した場合の $1.25 \times 10^4 \text{mg/L}$ 程度（全量分解濃度）となっているが、40℃ の場合には 14 日後においてもまだ全量分解濃度より低く、30℃ 以下の場合には 14 日後においても全量分解濃度の 1/10 以下の濃度であった。これらのことから、40℃ 以下の場合には 14 日経過時点でも未反応の過硫酸イオンが残存していることが示唆された。また、VOC の分解速度は温度に比例することが確認された。

また、pH についても図 4 の通り温度が高いほど速やかに低下し、かつ 40℃ 以下の温度では日数の経過とともに低下する傾向が示され、硫酸イオンもしくは pH により、過硫酸塩による酸化反応の進行状態をモニタリングできることが確認できた。

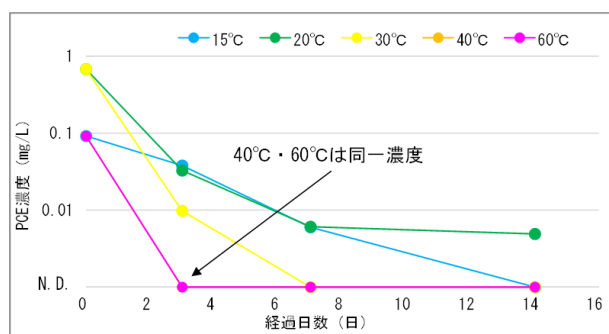


図 2 各養生温度における VOCs 濃度の変化

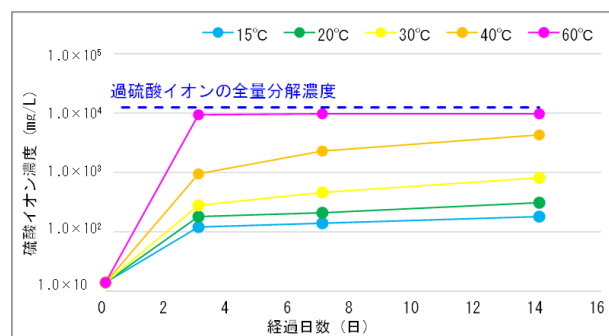


図 3 各養生温度における硫酸イオン濃度の変化

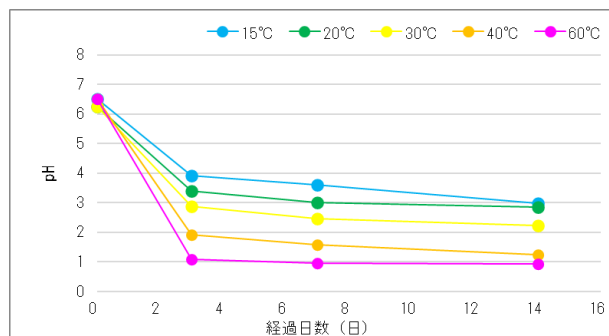


図 4 各養生温度における pH の変化

2.3 試験②__反応の制御（再活性）方法

試験①で得られた結果より、日本の地下水に多い 15～20℃の条件下では、過硫酸塩の加水分解の反応速度は遅く、14 日経過時点でも添加した過硫酸塩の 9 割以上が未反応のまま残っていることが示された。

このため、過硫酸塩を注入したのちに一定時間経過後、「鉄塩」もしくは「加熱」により、地盤中で反応を開始させることが可能かを確認するための室内試験を行った。当試験では、模擬汚染地下水に過硫酸塩を添加後、16℃で 14 日間養生したのちに、鉄触媒の添加もしくは加熱し、その後の VOCs 濃度及び硫酸イオン及び、pH の変化を確認した。試験条件を表 2 に示す。

この結果、図 5 に示す通り 16℃の条件下では 14 日経過後も硫酸イオンは 1,000mg/L であり、添加した過硫酸塩の全量が分解した場合の濃度（25,000mg/L）に対し、分解率は 4%以下であった。その後、鉄触媒を加えた場合には、一気に過硫酸塩の分解が進み、21 日後（触媒添加後 7 日）には 20,000mg/L（分解率 80%）となった。また、加熱の場合（15℃→40℃へ昇温）には、21 日後（触媒添加後 7 日）に 6,100mg/L（分解率 24%）、28 日後（触媒添加後 14 日）には 10,000mg/L（分解率 40%）、66 日後には 20,000mg/L（分解率

80%）となり、鉄触媒に比べ穏やかに反応が進行することが確認された。反応が穏やかに進行することは、原位置で浄化する場合に、VOCs と硫酸ラジカルが接触する可能性が高まり、硫酸ラジカルによる VOCs の分解が持続し、浄化確度の向上に寄与すると考えられる。また、試験②での PCE の濃度変化は、図 7 の通り昇温（16℃→40℃）した場合の濃度低下が最も早く、28 日後には定量下限値

（0.001mg/L）未満に達した。一方、鉄触媒を添加した場合には、硫酸イオン濃度の変化より、触媒を添加した後の 7 日間に過硫酸イオンのほぼ全量が分解し、硫酸イオンが生成したと考えられるが、その際に PCE 濃度の大きな低下は見られなかった。この原因として、反応が瞬間的に進行し、PCE と硫酸ラジカルが接触しなかったことや、触媒の添加量が多く、生成した硫酸ラジカルが触媒として添加したクエン酸及び鉄塩の酸化に利用されてしまい、PCE の分解に寄与しなかったことが推察されるが、本実験結果からは確定できなかった。このため今後、キレート剤の濃度を変更した試験を行い確認する予定である。

表 2 試験条件（再活性の確認）

内 容	条 件
試験水の種類	模擬汚染水（市販ミネラルウォーターに PCE 試薬を添加）
VOCs 濃度	PCE : 4.7mg/L
添加薬剤	過硫酸 Na 2.5%, キレート鉄（クエン酸+硫酸第一鉄（過硫酸塩に対しモル比 0.2））
養生温度	16℃（キレート鉄添加あり、 添加なし（コントロール）、 40℃（キレート鉄添加なし）
分析頻度	過硫酸 Na 添加前、14（触媒 添加前）、21、28 日後、
分析項目	VOCs、硫酸イオン、pH

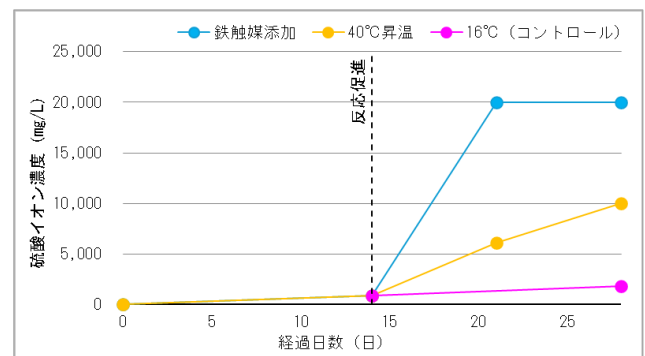


図 5 反応促進後の硫酸イオン濃度変化

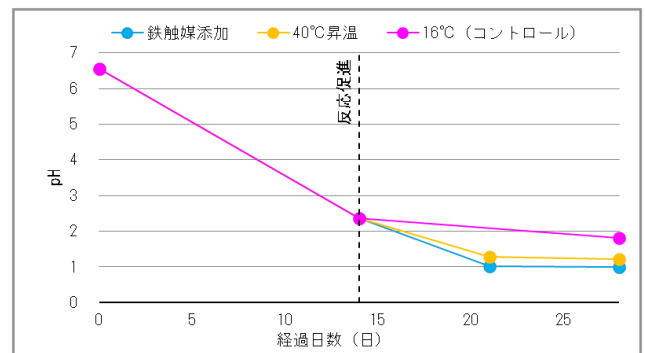


図 6 反応促進後の pH 変化

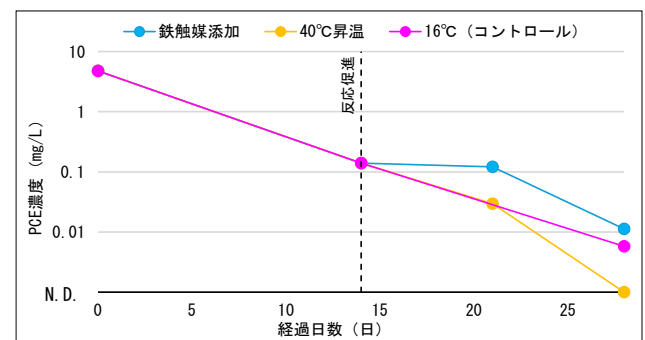


図 7 反応促進後の PCE 濃度変化

2. 4 室内試験結果の考察

試験①及び試験②の結果より、原位置浄化において下記の手法が実施できる可能性を確認した。

- ・ 日本国内の地下水温程度であれば、地盤環境中に先行して過硫酸塩を注入、浸透させたうえで、後から活性化（加熱及び触媒添加）し、過硫酸イオンのラジカル反応を地中で開始させることができる。これにより、地盤中でより広範囲かつ浸透性の悪い地層内でもラジカル反応を発生させることが可能となる。
- ・ 地下水温により、過硫酸塩の分解反応をコントロールすることが可能となる。また、最適な反応速度は透水性や地下水流速、対象物質及びその濃度によって異なってくるため、適正温度を評価したうえでその温度を維持することが重要である。
- ・ 薬剤注入後、過硫酸イオンの反応状況を確認する際には、浄化途中で地下水を採取し、「熱活性試験」（恒温槽にて 60℃で数日間養生したうえで、前後の pH 及び硫酸イオン濃度を測定）を行うことで、現場にてリアルタイムでの評価が可能となる（過硫酸イオンが残存する場合、ラジカル反応及び加水分解が進行し、pH の低下及び硫酸イオン濃度の上昇がみられる）。

3. 実汚染サイトでの適用結果

3. 1 サイト条件

VOCs 汚染サイトにおいて、熱活性過硫酸による原位置浄化を実施した。なお、土壤加熱技術としては電気発熱法³⁾⁵⁾⁶⁾を用いた。当サイトは、後期更新世の中位段丘に位置し、砂、砂礫、粘性土からなる扇状地性の堆積物が広く分布した地域にある。表層より粘性土層と砂礫層が互層状に分布し、地表面から浸透した VOCs は粘性土に吸着しつつ、砂礫主体の帯水層中で地下水の流れに沿って拡散する状況であった。このため、粘性土に吸着する VOCs を浄化するとともに帯水層中の地下水濃度を低減することを目的とした。

対象地の地層構成及び土壌中の VOCs 濃度を図 8 に示す。また、対象地の水質特性を表 3 に示す。なお、浄化方法の選定に当たり生物処理による浄化も検討したが、対象地盤中には PCE 等の塩素化エチレン類を無害なエチレンにまで脱塩素することが可能な *Dehalococcoides* 属細菌が PCR 試験において不検出であり、酸化還元電位も高く嫌気性微生物による脱塩素には適さない水質であった。このため、化学分解による浄化を行うこととした。また、地下水温のばらつきが大きい、5m 以浅の浅層地下水であるため、外気温の影響を大きく受けていると考えられる。

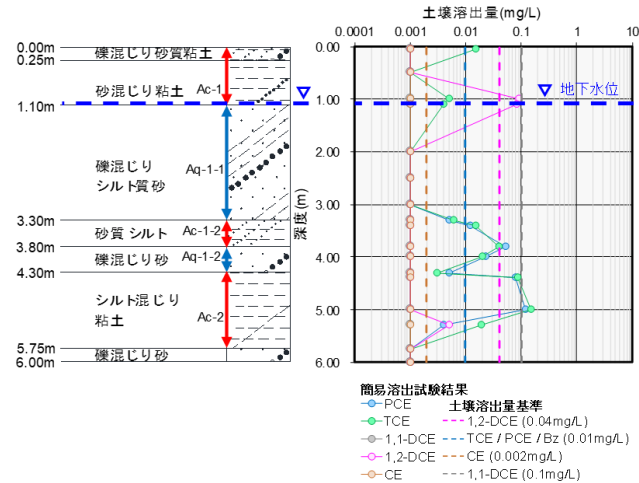


図 8 対象地の地層構成及び VOCs 土壌濃度分布

表 3 水質特性

項目	値
pH	6.5～7.0
EC	15～25 mS/m
ORP	+50～200 mV
水温	13～19℃
透水係数	2.3×10^{-5} m/s
溶解性鉄	0.1mg/L 以下
TOC	0.5mg/L 以下
硫酸イオン	5～10mg/L

これらの状況を踏まえ、下記の理由から当サイトでは電気発熱法を用いた熱活性過硫酸法を採用した。

- ・ 粘性土中に VOCs が吸着し、帯水層中の地下水汚染の原因となっていること。
- ・ 電気発熱法では、粘性土部分に選択的に三相交流電気を印可し昇温させ、その効果により VOCs の帯水層中への移行を促進することができること。

浄化対策のイメージ（断面図）を図 9 に、平面図を図 10 に示す。

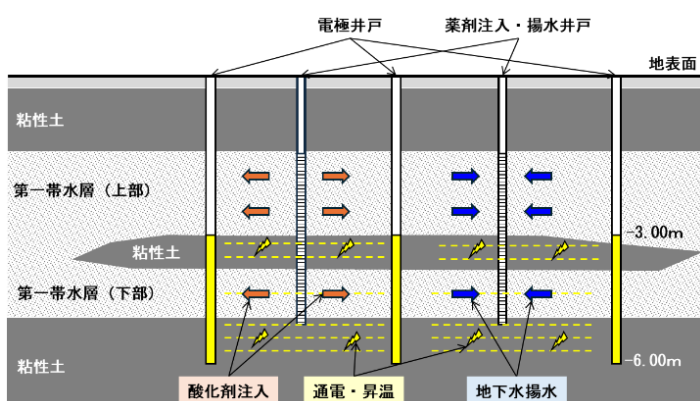


図9 浄化対策のイメージ（断面図）

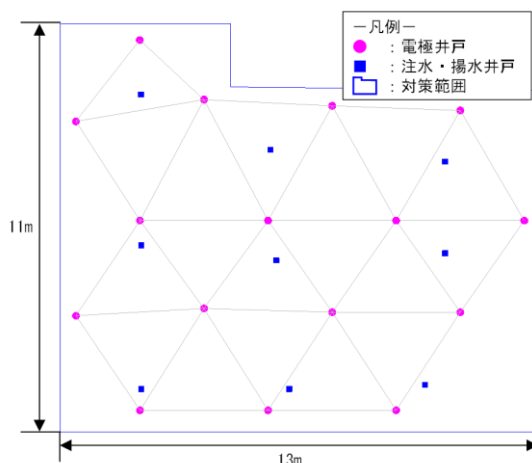


図10 浄化対策範囲及び対策井戸配置

3.2 浄化対策の結果

帯水層中の VOCs の濃度変化を図 11 に示す。昇温開始後、地下水温の上昇とともに VOCs の地下水濃度が加温の効果により一旦上昇したが、その後揚水により地下水基準の数倍程度まで低下した。揚水による濃度低下が限定的になってきた時点で過硫酸塩溶液を注入した結果、定量下限値（0.001mg/L）未満となる状況が継続した。なお、過硫酸塩溶液注入時の地下水温は、1 回目が 40～70℃、2 回目が 40～60℃程度であった。また、1 回目の注入前後における地下水温と pH の変化を図 12 に示す。対象範囲内において、電気発熱法による昇温により地下水温には 30～40℃程度の差が生じていた。

そこで 1 回目の過硫酸塩溶液注入を実施したところ、pH は 2～6 程度まで低下したが、地下水温の高かった地点での pH 低下が大きく、逆に地下水温の低かった地点では pH 低下が穏やかであった。一方、過硫酸塩溶液注入時には地下水温が 60℃以上と高かったエリアでは注入後 7 日～35 日において pH の変化は確認されなかったが、地下水温が 60℃以下と低かったエリアでは同期間にも pH の低下が確認された。これは、地下水温が低かったエリアでは、注入後 7 日では過硫酸イオンの分解反応が終了しておらず、7 日目以降も反応が継続したことを示唆している。これらのことから、2 回目の注入時には全体的に地下水温を意図的に 40℃程度まで低下させ、過硫酸塩の反応が 1 か月程度持続する環境で酸化分解を継続させることとした。

また、注入 7 日後の地下水を採取し、60℃の恒温槽で 3 日間養生後に pH 及び硫酸イオン濃度の変化を確認した。その結果、図 12 で示す通り、温度が高かったエリアの地下水では pH 及び硫酸イオン濃度ともに変化がなく、温度の低かったエリアの地下水では、pH の低下及び硫酸イオン濃度の上昇が確認できた。このことから、温度の低いエリア（40℃程度以下）では、7 日後にも未反応の過硫酸塩が残っていることが確認された。

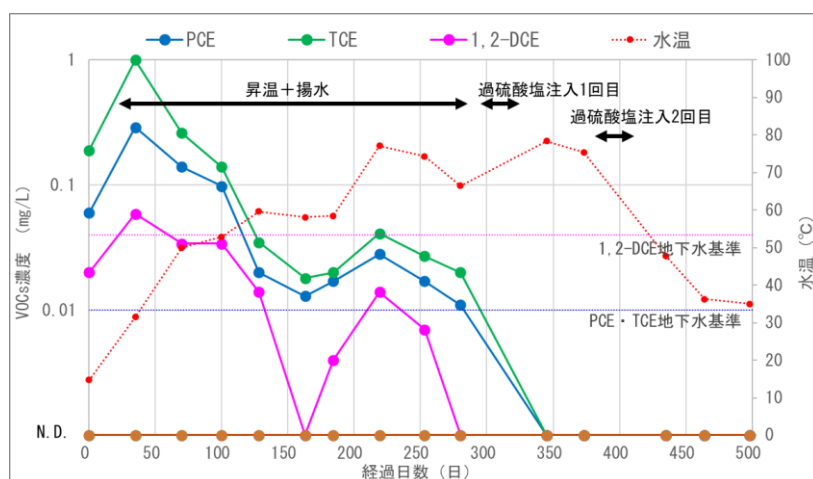


図11 帯水層中 VOCs 濃度及び温度の変化

3.3 試験結果の考察及び今後の原位置浄化での適用について

地盤中においても、40℃程度以下の温度条件では、過硫酸塩が 7 日以上残存することが確認できた。過硫酸塩と鉄触媒は、これらが接触することで瞬時に硫酸ラジカルが発生するため、土壌地下水汚染対策で利用する際には、地盤中で反応を進行させて VOCs と接触させる点に課題がある。このため、鉄触媒をキレート化

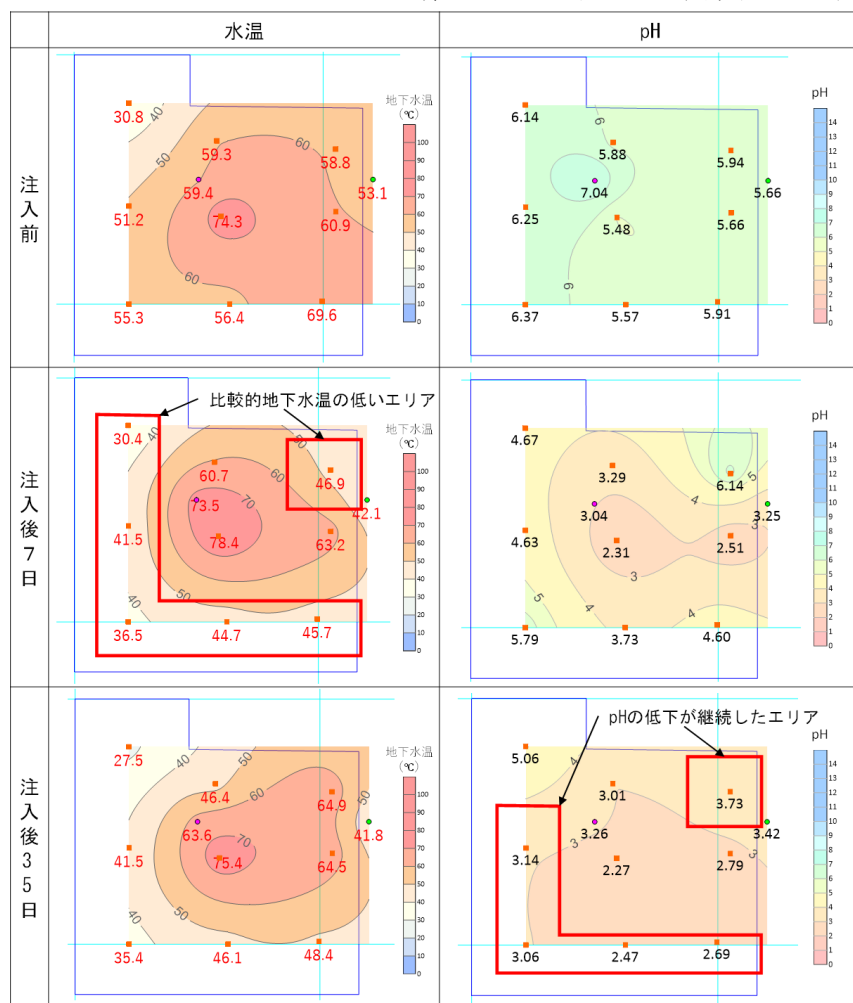


図 1 2 1 回目注入前・後の地下水温度と pH の変化

することで反応時間を制御することが行われている⁷⁾。しかしながら、発生したラジカルは触媒として添加したクエン酸及び鉄塩の酸化でも消費されるため、過硫酸塩の必要量が多くなる問題があった。一方で、温度による活性化においては、最適な分解温度に制御することで酸化剤の反応速度を調整することが可能であることや、ラジカルが消費されるキレート剤や鉄塩を添加する必要がないことも大きな利点となる。また、粘性土中に浸透した VOCs に対しても、過硫酸塩を長時間かけて浸透させた後に粘性土を昇温させることで、粘性土中でラジカルを発生させ、浸透した VOCs 等を分解可能となる点も期待される。

4. まとめ

熱活性過硫酸法では、地盤内で酸化反応を活性化させることや、地下水温度により反応速度をコントロールできることが確認された。これらは特に、粘性土中に浸透した土壌汚染を浄化するうえで重要な機能であり、電気発熱法との相乗効果も期待される。今後は地層の透水係数や地下水流速に応じた適切な反応速度の検証等も行い、原位置浄化技術における確実性の向上に貢献したい。

参考文献

- 1) 東京都環境局（2022）,環境・経済・社会に配慮した持続可能な土壌汚染対策ガイドブック,P20.
- 2) 土壌環境センター（2025）,令和 6 年度 技術委員会 技術実態集計調査事業 報告書,P24.
- 3) 佐藤徹朗,今井由香里,瀬野光太,中島誠,第 30 回地下水・土壌とその防止対策に関する研究集会,土壌環境センター,S3-14,2025
- 4) 佐藤徹朗,窪田成紀,瀬野光太,長曾哲夫,第 24 回地下水・土壌とその防止対策に関する研究集会,土壌環境センター,S6-24,2018
- 5) 瀬野光太,鈴木誠治,佐藤徹朗,第 15 回地下水・土壌とその防止対策に関する研究集会,土壌環境センター,S3-8,2009
- 6) 瀬野光太,佐藤徹朗,長曾哲夫,,第 22 回地下水・土壌とその防止対策に関する研究集会,土壌環境センター,S5-14,2016
- 7) 野本岳志,田熊康秀,阿部直人,江口正浩,第 16 回地下水・土壌とその防止対策に関する研究集会,土壌環境センター,S2-17,2010