

中性フェントン反応を用いたトリクロロエチレン汚染土壌の浄化
：バイアル試験による酸化薬剤の成分決定

鈴木 祐麻¹⁾, 河合 達司²⁾, 上島 裕³⁾, 河野 麻衣子⁴⁾, 田中 真弓⁵⁾

- 1) Tasuma SUZUKI, 上席研究員, 鹿島建設(株)技術研究所, suzuktas@kajima.com
- 2) Tatsushi KAWAI, 専任部長, 鹿島建設(株)技術研究所, kawait@kajima.com
- 3) Yutaka KAMIJIMA, 研究員, 鹿島建設(株)技術研究所, kamijima@kajima.com
- 4) Maiko KAWANO, 主任研究員, 鹿島建設(株)技術研究所, kawanom@kajima.com
- 5) Mayumi TANAKA, 上席研究員, 鹿島建設(株)技術研究所, tanakmay@kajima.com

トリクロロエチレン (TCE) 汚染サイトから採取した土壌を用いて、中性フェントン反応に必要な 3 種類の薬剤 (鉄イオン, キレート剤, 過酸化水素) の配合を決定した。当該地点の対象土壌は鉄化合物を豊富に含んでおり、キレート剤を添加すれば十分な量の鉄が可溶化されたために外部から供給する必要はなかった。また、キレート剤としてメチルグリシン二酢酸 (MGDA) のみを用いた場合では 3 時間程度しか薬剤の効果が持続しなかったが、3-ヒドロキシ-2,2'-イミノジコハク酸 (HIDS) を MGDA:HIDS=3:1 となるように混合することで反応は 5 時間以上持続し、TCE の分解率も向上した。

キーワード：揮発性有機化合物，OH ラジカル，キレート剤，反応持続性，原位置浄化
(IGC : B-12)

1. はじめに

キレート剤との錯体形成により Fe^{3+} の水溶解性を高めて水酸化物の沈殿を防ぎ、 Fe^{2+} を触媒として中性領域で過酸化水素 (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法 (図-1) は、従来のフェントン法のように土壌を強く酸性化することなくトリクロロエチレン (TCE) を含む揮発性有機化合物 (VOC) に対して高い分解効果を示す優れたプロセスである¹⁾⁴⁾。同じく促進酸化法に分類される過硫酸法と比較すると、過硫酸法では硫酸ラジカルの分解生成物として高濃度の硫酸イオンが生成するのに対して中性フェントンで用いる H_2O_2 からは酸素と水しか生成せず、処理後の土壌・地下水に化学物質が残存しない特長がある。その一方で、中性フェントン反応は通常フェントン反応と同じく、過硫酸法より反応持続時間が著しく短い。薬剤濃度や共存物質などの処理条件に依存するが、土壌共存下では通常数時間程度である。そのため、中性フェントン法を用いる際には原位置土壌攪拌混合工法と組み合わせることで土壌と酸化薬剤を強制的に混合・接触して、短い反応持続時間をカバーするのが一般的である^{1),2),5)}。しかし、原位置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⁶⁾。また、地上で発生したスライム (土壌と薬剤の混泥泥土) 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、ボーリング孔から酸化薬剤を注入する工法に比べて

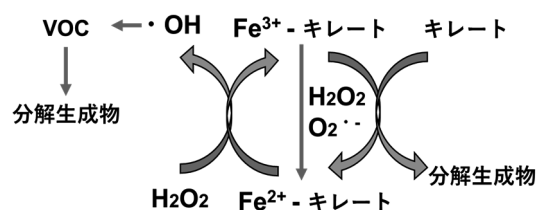


図-1 中性フェントン反応の概要

コストや環境負荷が高くなる傾向がある。そのため、原位置土壌攪拌混合工法以外の工法でも良好な VOC 分解効果が得られるような効果持続型の酸化薬剤の開発が望まれている。

本論文では、ダブルパッカー工法で酸化薬剤を TCE 実汚染地盤に井戸注入する浄化試験を行うことを想定して、実際の汚染サイトから採取した土壌を用いて酸化薬剤の成分を決定したプロセスを紹介する。中性フェントン法（特許出願中）に用いる 3 種類の薬剤（鉄イオン、キレート剤、 H_2O_2 ）の配合を最適化することで TCE 分解率と反応持続時間を向上し、さらにその要因について論じた本論文は、中性フェントン試薬の配合を決定する際に役立つ有意義な指針を提供すると考えられる。

2. バイアル試験の方法

2.1 对象土壤

土壌汚染対策法に基づく形質変更時要届出区域に指定

表-1 酸化薬剤の配合決定に用いた土壌の分析結果^{a)}

土壌名	土壌 A	土壌 B
採取深度 (GL -m)	~15.5	~20.5
TCE 溶出量 (mg/L) ^{b)}	0.005	0.014
TCE 含有量 (mg/kg-drysoil) ^{c)}	0.1	1.2
土質区分	細砂	シルト質細砂
SiO ₂ (wt.%) ^{d)}	60.2	59.3
Al ₂ O ₃ (wt.%) ^{d)}	22.8	21.9
Fe ₂ O ₃ (wt.%) ^{d)}	8.7	7.9
有機炭素 (wt.%) ^{e)}	0.05	0.14

a) TCE 溶出量と含有量は GL-16m (土壌 A) と GL-21m (土壌 B) から採取した土壌を分析した値。GC-PID を用いたヘッドスペース法で TCE を定量

b) 土壌汚染対策法に極力準拠

c) 底質調査法 (メタノールにより TCE を抽出) に極力準拠

d) エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置で分析

e) 4 mol/L の塩酸で無機炭素を除去した後元素分析装置で分析

されている神奈川県内某所の汚染サイトでオールコアボーリングを行い、溶出試験で TCE が定量された (定量下限は 0.0015 mg/L) 2 深度の近傍から採取した土壌を用いて酸化薬剤の配合を決定した。土壌の物理化学的特徴を分析した結果を表-1 に示す。土壌 A は土壌溶出量基準 (0.01 mg/L) 以下の低濃度の溶出であるのに対して土壌 B は基準を超過する汚染であり、含有量も 1.2 mg/kg-drysoil と高い。また、どちらの土壌も化学組成は SiO₂ と Al₂O₃ が大部分を占めているが、Fe₂O₃ も 8 wt.% 程度含まれている。有機炭素含有率は 0.14 wt.% 以下と低く、土壌の TCE 収着能や酸化薬剤の消費を著しく促進するほど多くの有機物は含まれていない。

2.2 生分解キレート剤

本試験で使用した 2 種類の生分解性キレート剤を図-2 に示す。メチルグリシン二酢酸三ナトリウム (trisodium salt of methylglycinediacetic acid, MGDA) は配位原子がアミノ基とカルボキシ基のみに含まれるアミノカルボン酸系のキレート剤である。それに対して 3-ヒドロキシ-2,2'-イミノジコハク酸四ナトリウム (tetrasodium salt of 3-hydroxy-2,2'-iminodisuccinic acid, HIDS) は、アミノ基とカルボキシ基に加えて水酸基を有する。また、HIDS は MGDA に比べて配位原子が多いために Fe³⁺ との錯体形成能が高く、ほぼモル比 1:1 で錯体を形成することが確かめられている⁷⁾。

2.3 酸化薬剤の配合決定手順

薬剤の配合は、高い TCE 含有量に加えて粒子が細かいために土壌マトリックスによる薬剤消費が多く、TCE の分解がより困難と思われた土壌 B を用いて決定した。以下に、図-3 に示す配合決定フローの各ステップの詳細を説明する。なお、特に記載しない限り、本論文に示す酸化薬剤に含まれる成分の濃度は、H₂O₂ とキレート剤を混合した後の地盤注入濃度であり、地下水と混合した後の

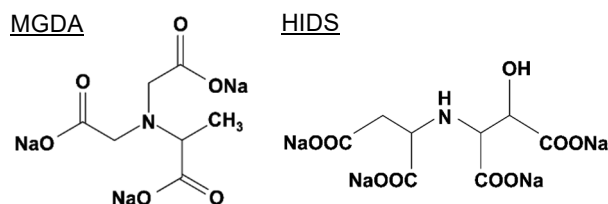


図-2 本実証試験で使用した 2 種類の生分解性キレート剤

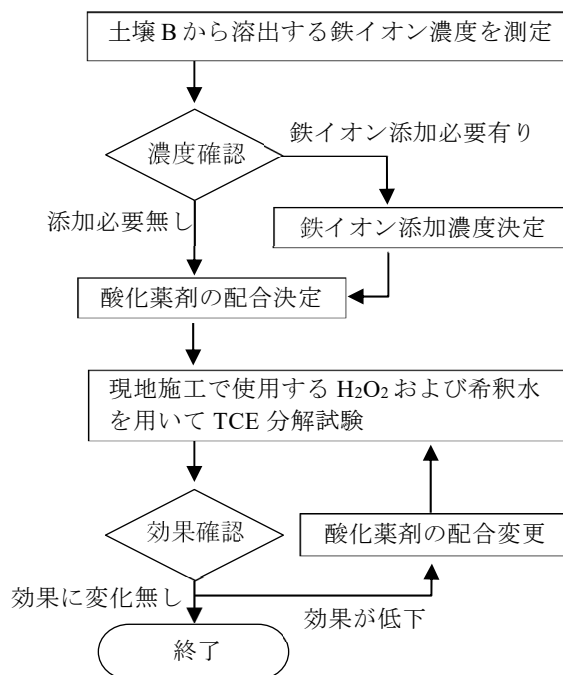


図-3 酸化薬剤の配合決定フロー

濃度ではないことに留意されたい。

2.3.1 土壌から溶出する鉄イオン濃度の確認

図-1 に示したように、中性フェントン反応により継続的に OH ラジカルを生成するためには、H₂O₂、Fe²⁺、そして Fe³⁺ の沈殿を抑制する役割を果たすキレート剤が必要であるため、鉄イオンが十分に溶出しない地盤に対して中性フェントン法を適用するには鉄イオンを供給する必要がある。しかし 8 wt.% 程度の Fe₂O₃ を含む今回の土壌は、薬剤として鉄イオンを供給しなくとも地盤に含まれる鉄化合物から鉄イオンが溶出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。そこで、薬剤として鉄イオンを供給するか否かを判断する一助とするために、MGDA と HIDS が土壌からの鉄イオンの溶出を促進する能力を評価した。

風乾した土壌 B 5.0 g と汚染サイトから採水した地下水 5.0 mL をポリプロピレン製チューブに入れ、ボルテックスミキサーで混合した。その後、添加後の地下水中キレート剤濃度が 10 mmol/L になるように MGDA あるいは HIDS のストック水溶液 (硫酸で pH6.2 付近に調整) を添加し、再度ボルテックスミキサーで混合してキレート剤

による鉄イオンの溶出を開始させた。10 分後あるいは 30 分後にスラリーを孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過し、ろ液に含まれる鉄イオンの濃度を日本産業規格 JIS K 0102:2019 57.1 のフェナントロリン吸光光度法に基づいた比色分析法（パケットテスト WAK-Fe, (株) 共立理化学研究所）で測定した。

2.3.2 酸化薬剤の配合決定

硼珪酸ガラス製のバイアル瓶（(株) マルエム）に風乾した土壌 B5.0 g と試験サイトから採水した地下水 2.5 mL を入れ、テ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。TCE 含有量が 1.2 mg/kg-drysoil となるようにマイクロシリンジで TCE の飽和水溶液を注入し、ボルテックスミキサーで十分に混合した後に 24 時間暗所に放置することで、TCE を土壌-水相-気相に平衡分配させた。24 時間後、酸化薬剤を注入する前の水相中 TCE 濃度 (C_0) を、光イオン化検出器 (PID) を搭載したガスクロマトグラフ (GC-310C, 日本電子 (株)) を用いたヘッドスペース法で測定した。その後、所定の濃度になるように希釈して pH を 6.2 ± 0.2 に調整したキレート剤と H_2O_2 （富士フイルム和光純薬 (株), 試薬特級）をそれぞれ 0.5 mL マイクロシリンジでバイアル瓶に注入して中性フェントン反応を開始した。そして、ボルテックスミキサーでバイアル瓶を随時混合することで 3 相の平衡状態を極力保ちながら、水相中 TCE 濃度 (C_t) を 24 時間モニタリングし、分解率を式 (1) に基づき算出した。

$$\text{TCE 分解率 (\%)} = (1 - C_t / C_0) \times 100 \quad (1)$$

2.3.3 現地の浄化試験で使用する H_2O_2 および希釈水を用いた TCE 分解効果の確認

前項では地盤に注入する H_2O_2 とキレート剤の濃度をバイアル試験で決定する手順を説明したが、実汚染サイトに注入する薬剤を調整する際はバイアル試験と条件が三つ異なる。まず 1 つ目は、バイアル試験では H_2O_2 やキレート剤を希釈する際に超純水を用いたのに対して、汚染サイトでは水道水を用いるケースが多いことである。水道水に含まれている Cl^- や HCO_3^- は OH ラジカルと反応して酸化力が低いラジカルを生成するため、フェントン反応および中性フェントン反応による汚染物質の分解に負の影響を与えることが知られている^{3),8),9)}。また、キレートとの錯体安定度定数は一般的には Ca^{2+} や Mg^{2+} より Fe^{2+} や Fe^{3+} の方が大きいものの、水道水に含まれる硬度成分が鉄イオンの溶出挙動に影響を与えて TCE の分解率が低下する可能性は否定できない。次に 2 つ目は、酸化薬剤を地盤に注入する際には、酸化薬剤の浸透範囲の把握を目的としてトレーサを添加することが多いことである。例えば臭化カリウム (KBr) をトレーサとして添加した場合、 Cl^- と同様に Br^- も OH ラジカルにより酸化されるため⁸⁾、TCE の分解率に負の影響を与える可能性がある。そして 3 つ目は、市販 H_2O_2 の多くには自己分解を抑制するためにリン化合物を代表とする安定化剤が添加されており、その濃度は製造会社により異なることである。実際、ラボバイアル試験で使用した富士フイルム和

光純薬 (株) の 30% H_2O_2 には 0.037 mg/L のリンが含まれているのに対して、汚染サイトの浄化試験で使用した (株) ADEKA の 35% H_2O_2 には 21 mg/L のリンが含まれていることが ICP-OES (SPECTROGREEN, (株) 日立ハイテクサイエンス) を用いた分析により明らかになっている。リン化合物により H_2O_2 の分解反応の触媒となる Fe などの遷移金属が安定化して触媒効果が低下するため、中性フェントン反応による TCE の分解率に影響を与える可能性がある。

これらの条件の違いを踏まえ、汚染サイトから採水した水道水 (Cl^- 11.4 mg/L, Ca^{2+} 21.3 mg/L, Mg^{2+} 4.4 mg/L), KBr の添加 (10 mgBr/L), そして (株) ADEKA の 35% H_2O_2 を用いて、バイアル試験で配合決定した薬剤の効果確認を行った。また、土壌 A でも TCE が十分に分解されることを確認するために、TCE の含有量が 0.1 mg/kg-drysoil となるように TCE 飽和水溶液の添加量を変更したうえで同様のバイアル試験を行った。

3. バイアル試験の結果と考察

3.1 土壌から溶出する鉄イオン濃度

HIDS あるいは MGDA を 10 mmol/L となるように添加した際に土壌 B から溶出した鉄イオンの濃度を、キレート剤を添加しなかった場合の濃度と合わせて図-4 に示す。なお、以後に示すバイアル試験を含めて実験は各条件で 2 回行い、平均値および平均値と各データとの差をばらつきとしてグラフに示した。キレート剤を添加しなかった場合は鉄イオンの溶出がほぼ認められず、30 分経過しても 3.9×10^{-3} mmol/L であった。これは、土壌に含まれる鉄化合物の多くが中性領域における水溶解度が小さい Fe^{3+} として存在していることに起因する。つまり、キレート剤により Fe の溶解を促進しなければ、効果的な OH ラジカルの生成は期待できない。それに対して HIDS あるいは MGDA を添加した場合では 10 分後にそれぞれ 2.2 mmol と 1.8 mmol/L の鉄イオンが溶出し、30 分後には 4.5 mmol/L と 3.7 mmol/L にまで溶出量が増加した。この結果を踏まえて、キレート剤を添加すれば土壌から十分な量の鉄イオンが溶出し、外部から鉄イオンを供給する必要は無いと判断した。

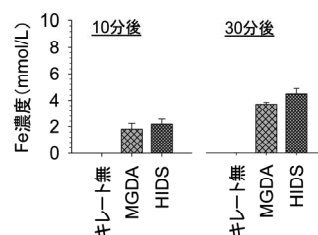


図-4 5.0 g の土壌 B と試験サイトから採水した地下水 5.0 mL に 10 mmol/L となるようにキレート剤を添加した際に溶出した鉄イオンの濃度

3.2 薬剤配合の決定

3.2.1 キレート剤を添加しない場合の TCE 分解率

H_2O_2 とキレート剤の添加濃度が TCE の分解率に与える影響を評価する前に、キレート剤を添加せずに H_2O_2 のみを 1000 mmol/L となるように添加したバイアル試験を行った。その結果、24 時間後の TCE 濃度の分解率は 20% 以下であった。この結果は図-4 に示した結果を支持しており、TCE を分解する OH ラジカルを H_2O_2 から効率的に生成するためには溶存態の鉄イオンが必要であることを意味している。

3.2.2 キレート剤を単独で使用した場合の TCE 分解率

この結果を踏まえ、 H_2O_2 とキレート剤の濃度をそれぞれ 500~1000 mmol/L と 2.5~10 mmol/L の範囲で変化させて TCE の分解試験を行った。得られた結果を図-5 に示す。薬剤注入後 3 時間以内はいずれの条件でも MGDA の方が HIDS より高い分解率を示す一方で、24 時間後の分解率は条件によっては HIDS の方が高かった。例えば 5.0 mmol/L のキレート剤を添加した場合（図-5(b)）、1.5 時間後の分解率は MGDA が 33~50%であったのに対して HIDS は 16~27%であり H_2O_2 の濃度によらず MGDA の方が高い分解率を示したが、 H_2O_2 の濃度を 1000 mmol/L とした場合の 24 時間後の分解率は MGDA が 67%であったのに対して HIDS は 76%と HIDS の方が高かった。しかし、どちらのキレート剤を用いた場合でも、24 時間後の分解率は 90%以下であった。

3.2.3 混合キレート剤の使用による TCE 分解率の向上

分解率を改善するために酸化薬剤の濃度をさらに増加させるアプローチは有効である。しかし、コストや環境負荷の増大に加えて、キレート剤の濃度増加は有害重金属類の溶出を促進するため好ましくない。また、 H_2O_2 の濃度増加も、発生する酸素の量が増加して現場施工時にエアリフトにより薬剤を含む地下水が地上に噴き出す可能性を高めるために好ましくない。そこで、2 種類のキレート剤の特徴を把握し、それぞれのキレート剤の特長を生かしてキレート剤を混合することで、5 時間以上の反応持続時間を確保しつつ TCE 分解率の向上を試みた。

HIDS の特徴は、キレート剤濃度より H_2O_2 濃度への濃度依存性が高いことである。この特徴は、キレート剤濃度に依らず H_2O_2 の濃度が高くなると分解率が大きく向上する一方で、同じ H_2O_2 濃度でキレート剤濃度を増やしても大幅な TCE 分解率の向上が認められないことから導かれる。この結果は、OH ラジカル生成に必要な鉄イオンと H_2O_2 の 2 つの化学種のうち、HIDS を用いた場合に先に欠乏するのは H_2O_2 であることを意味している。実際、10 mmol/L の HIDS と 1000 mmol/L の H_2O_2 を添加して 24 時間経過したバイアル瓶に 500 mmol/L となるように H_2O_2 を再度添加したところ、30 分間で残存していた TCE の 10%程度が分解された。また、HIDS は MGDA より Fe^{3+} との錯体安定度定数が高いため、OH ラジカルにより分子構造が一部変化しても Fe^{3+} を水中に保持し続ける能力が高く Fe^{3+} が容易に沈殿せず⁷⁾、5 時間から 24 時

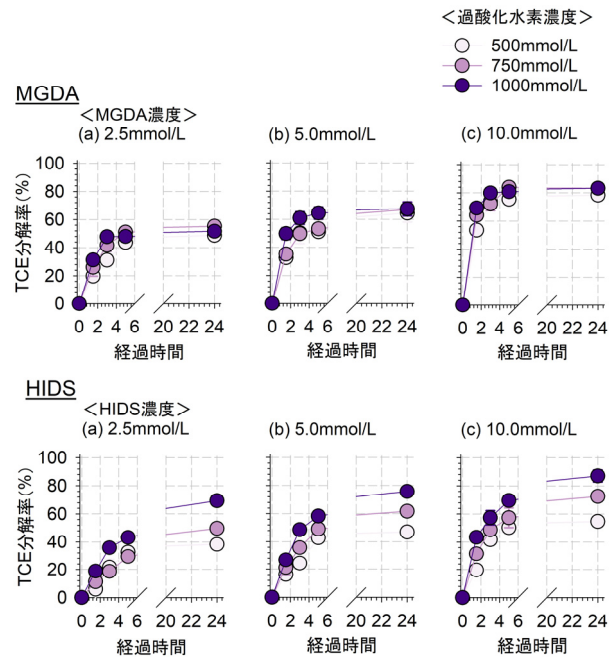


図-5 キレート剤(MGDAあるいはHIDSを単独使用)と H_2O_2 の濃度が TCE の分解率に与える影響

間の間も TCE 濃度が減少し続けるという特長がある。その一方で MGDA の特徴は、 H_2O_2 濃度を変えても TCE 分解率が大きくは異ならないことから明かなように、HIDS とは異なって H_2O_2 濃度よりキレート剤濃度への濃度依存性が高いことである。これは、 Fe^{3+} との錯体安定度定数が HIDS より低くラジカルによる分解で容易に Fe^{3+} を水中に保持する能力を失ってしまう MGDA の場合は、 H_2O_2 より先に溶存鉄イオンが欠乏する⁷⁾ことを意味し、3 時間以降は TCE 濃度がほぼ変化しない結果を踏まえると 3 時間以内に Fe^{3+} が再沈殿していると考えられる。また、HIDS より初期の TCE 分解速度が速い要因としては、配位点が少なく立体障害が小さいためにスーパーオキシドなどの還元剤が Fe^{3+} にアクセスしやすいこと、さらには Fe^{3+} との錯体安定度定数も小さいために Fe^{2+} への還元が速い³⁾ことなどが挙げられる。

MGDA は HIDS よりキレート剤濃度が TCE 分解率に大きな影響を与えることを踏まえて、MGDA の濃度が HIDS より高くなるように、MGDA : HIDS のモル比を 3 : 1 とした混合キレート剤を用いて同様のバイアル試験を実施した。キレート剤の合計濃度を 10 mmol/L とした場合に得られた結果を、キレート剤を単独で使用した場合と合わせて図-6 に示す。期待したように、混合キレート剤を用いることで 24 時間後の TCE 分解率は改善して 90%以上になった。また、5 時間から 24 時間の間も TCE 濃度が減少しており、5 時間以上の反応持続時間が確保できていることも確認できた。この分解率の改善は、MGDA をキレート剤の主成分とすることで HIDS を単独で用いた場合より初期の分解速度が高まったこと、そしてキレート剤濃度の影響が小さい HIDS を 25%ではあるが配合することで、MGDA が分解して Fe^{3+} を保持する能

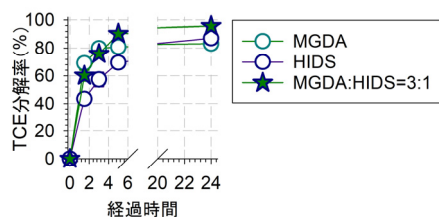


図-6 MGDA と HIDS の混合キレート剤（合計濃度：10 mmol/L）による TCE 分解率の向上

力が失われた 3 時間以降も、HIDS が Fe^{3+} の溶解に寄与して TCE の分解が継続したことが要因である。このように、2 つのキレート剤の特長を併せ持つ混合キレート剤を用いることで、キレート剤の合計濃度を増やすことなく TCE の分解率を高めることができた。

3.3 現地の浄化試験で使用する H_2O_2 および希釈水を用いた TCE 分解効果の確認

H_2O_2 の製造業者（富士フイルム和光純薬から ADEKA に変更）、薬剤を希釈する際に用いる水（超純水から汚染サイトの水道水に変更）、そして H_2O_2 とキレート剤を混合した後の濃度が 10 mgBr/L となるように KBr をキレート剤に添加した薬剤を用いて TCE の分解効果を確認した結果を図-7 に示す。これら 3 つの変更が TCE の分解率に与える影響は少なく、TCE の分解挙動は前節で行ったバイアル試験とほぼ同じであることが確認できた。また、予想した通り、土壌 A では TCE の分解率が土壌 B より高く、土壌 B を対象として決定した薬剤配合で問題なく浄化できることが確認できた。さらに、土壌 A と土壌 B ではそれぞれ 97~99% と 95~98% の Br が水中に残存していたことから、土壌粒子への吸着や OH ラジカルを含む酸化剤による酸化の影響は小さく、中性フェントン法により TCE 汚染土壌を浄化する際のトレーサとして Br は十分使用可能であることも確認された。

3.4 考察

3.4.1 土壌に含まれる鉄化合物を用いることによる中性フェントン反応の開始遅延

HIDS は MGDA に比べて Fe^{3+} との錯体形成能が高く、MGDA では添加したモル濃度の約 90% に相当する Fe^{3+} が可溶化するのに対して HIDS は添加したモル濃度とほぼ同量の Fe^{3+} が可溶化する⁷⁾。つまり、HIDS と MGDA の濃度が 10 mmol/L の時、錯体を形成する他の金属が存在せず、さらに十分な Fe と十分な反応時間があれば、HIDS では 10 mmol/L の鉄イオンが、MGDA では 9 mmol/L の鉄イオンが溶出する。これらの計算値と図-4 に示した 30 分後の鉄イオン濃度（HIDS 4.5 mmol/L, MGDA 3.7 mmol/L）を照らし合わせると、30 分で溶出した鉄イオン濃度は計算値の半分以下と決して高くない。それに関わらず薬剤として鉄イオンを供給しないと決断した理由は、遅い鉄イオンの溶出が本研究にて目指す反応持続時間の向上

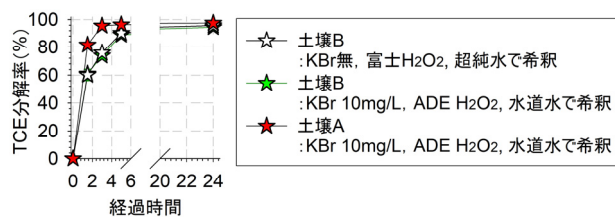


図-7 KBr の添加、 H_2O_2 の製造業者、薬剤の希釈に用いる水が TCE の分解率に与える影響。“富士”と“ADE”はそれぞれ富士フイルム和光純薬（株）と（株）ADEKA が製造した H_2O_2 を使用したことを示す。

にむしろ好都合だからである。地上から H_2O_2 および鉄イオンと錯体を形成したキレート剤の両方を供給した場合、これらの試薬が混合された直後から中性フェントン反応が開始するため、注入してから反応持続時間が短く、酸化薬剤が注入井戸から離れた汚染土壌に到達する頃には薬剤の効果が既に低下しており高い浄化効果が得られない。それに対して、土壌に含まれる鉄化合物から鉄イオンを徐々に溶出させるステップが加わることで、中性フェントン反応の開始およびそれに伴う酸化薬剤の効力の低下が穏やかとなり、酸化薬剤としての効力が大きく損なわれる前に H_2O_2 とキレート剤を注入管から離れた地盤にまで供給することが可能となる（浄化範囲が拡大する）。同時に、高い効力を保持した酸化薬剤が供給されれば、酸化薬剤は土壌の細孔内にまで浸透して TCE を分解するため、処理後のリバウンドを低減する効果も期待できる。つまり、土壌に含まれる鉄化合物を鉄源として用いることで図-1 に示した中性フェントン反応のサイクルの開始を遅延することができ、中性フェントン法の課題である酸化薬剤の寿命の短さをカバーすることができる。

3.4.2 キレート剤の最適化による反応持続性の改善

前項では中性フェントン反応の開始の遅延が酸化薬剤の寿命の短さをカバーすることについて論じたが、中性フェントン反応のサイクルが開始してからの反応持続性の改善には HIDS の添加が有効であることは、本研究で得られた重要な知見の一つである。HIDS が示す優れた反応持続性（3.2 節）は、OH ラジカルが生成する環境においても HIDS が Fe^{3+} を長時間保持することに起因するが、この好ましい特長をもたらす鍵として我々が考えているのが MGDA と HIDS に含まれる官能基の違いである（図-2）⁷⁾。従来の中性フェントン反応では、MGDA のように配位原子がアミノ基とカルボキシ基のみに含まれるアミノカルボン酸系のキレート剤が多く使われてきた¹⁾。それに対して本研究で導入した HIDS は、アミノ基とカルボキシ基に加えて水酸基を有しており、この水酸基が水酸化鉄の沈殿抑制に効果的に寄与していると考えている。実際、OH ラジカルが生成しない環境ではあるが、HIDS と Fe^{3+} をモル比 1:1.5 で混合しても Fe^{3+} が沈殿しないことを確認している。HIDS 以外の水酸基を含むアミノ

カルボン酸系のキレート剤も評価対象キレート剤とすることで HIDS が示すこの好ましい特長の要因が解明できると思われ、それは今後の検討課題である。また、土壌や地下水の組成が変わることによって、最適なキレート剤や混合比率が今回の結果とは異なる可能性もある。それでも、MGDA のように初期の反応性が高いキレート剤と HIDS のように Fe^{3+} を長時間保持して反応持続性に寄与するキレート剤を混合することで高い TCE 分解性と反応持続性が同時に得られたことは、今後中性フェントン法に用いる酸化薬剤の配合を決定する際の指針となる重要な知見である。

4. まとめ

本研究では反応持続時間と TCE 分解率の観点から、中性フェントン反応に必要な 3 種類の薬剤（鉄イオン、キレート剤、 H_2O_2 ）の配合最適化を目的として、対象とする土壌からの鉄イオンの溶出試験およびキレート剤と H_2O_2 の濃度・配合を変えたバイアル試験を行った。得られた主な知見を以下に示す。

- (1) 本研究で対象とした土壌には鉄化合物が豊富に含まれており、キレート剤により 30 分間で 3.7~4.5 mmol/L の鉄イオンが可溶化した。この結果を踏まえて、外部から鉄イオンを供給しなくても中性フェントン反応が進行すると判断した。また、地盤に含まれる鉄化合物から鉄イオンが徐々に溶出するステップを加えることで中性フェントン反応の開始が遅延され、反応持続時間の延長に寄与すると考えられた。
- (2) MGDA は初期の TCE 分解率が高いが反応持続性が低かったのに対して、HIDS は初期の TCE 分解率は低いが反応持続性は高かった。これらのキレート剤を単独で用いた場合は、TCE 分解率は 90% 以下であった。
- (3) MGDA:HIDS=3:1 となるように 2 種類のキレート剤を混合することで TCE 分解率が改善し、90% を超える分解率が得られた。さらにこの混合キレート剤は反応が 5 時間以上持続した。つまり、混合キレート剤を用いることで高い分解効果と高い効果持続性を併せ持つ中性フェントン試薬を見出すことができた。

今後は、本研究で最適化した中性フェントン薬剤をダブルパッカー工法で TCE 実汚染地盤に注入し、注入井戸からの距離と TCE 分解率の関係を調べるなど、稼働中の工場等がある狭隘な土地に適用可能な原位置 VOC 浄化技術の構築に引き続き注力する。

謝辞

本試験は環境省より受託した令和 6 年度低コスト・低負荷型土壌汚染調査対策技術検討調査の業務として実施した。

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 5322185 号, 2013.
- 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) Zhang, Y. and 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*, Vol. 362, pp. 436-450, 2019.
- 4) Ziembowicz, S. and 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*, Vol. 296, 134041, 2022.
- 5) 仲山賢治, 川端淳一, 藤田隆司, 君塚健一, 海老原孝: 新しい酸化分解法と現場適用事例 -マイルドフェントン法-ジェットブレンド工法による VOC の浄化事例-, 建設機械, 46 巻 1 号, pp.6-9, 2010.
- 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, <https://www.env.go.jp/water/report/h21-04/05.pdf>, (参照 2025.5.30)
- 7) 鈴木祐麻, 河合達司, 上島裕, 田中真弓: キレート剤を用いた中性フェントン反応による 1,4-ジオキサン汚染地下水の浄化, 地盤工学会誌, 投稿中
- 8) Petri, B.G., Watts, R.J., Teel, A.L. and Huling, S.G., 2011. Fundamentals of ISCO using hydrogen peroxide. In: Siegrist, R.L., Crimi, M., Simpkin, T.J. (Eds.), *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*, SERDP/ESTCP Environmental Remediation Technology. Springer, New York, New York, NY, pp. 33-81.
- 9) Ren, H., Jin, X., Li, C., Li, T., Liu, Y. and Zhou, R., Rosmarinic acid enhanced Fe(III)-mediated Fenton oxidation removal of organic pollutants at near neutral pH, *Science of the Total Environment*, Vol. 736, 139528, 2020.

(2025 年 6 月 12 日 受付)

Remediation of trichloroethylene-contaminated soil using chelate-assisted Fenton oxidation under near-neutral pH: Vial tests for determining reagents composition

Tasuma SUZUKI¹, Tatsushi KAWAI², Yutaka KAMIJIMA³,
Maiko KAWANO⁴, and Mayumi TANAKA⁵

- 1 Chief Research Engineer, Kajima Corporation, Technical Research Institute
- 2 Executive Research Engineer, Kajima Corporation, Technical Research Institute
- 3 Research Engineer, Kajima Corporation, Technical Research Institute
- 4 Senior Research Engineer, Kajima Corporation, Technical Research Institute
- 5 Chief Research Engineer, Kajima Corporation, Technical Research Institute

Abstract

In this study, we used soil samples collected from a trichloroethylene (TCE)-contaminated site to determine the optimal composition of three reagents required for chelate-assisted Fenton oxidation at near-neutral pH: iron ions, chelating agents, and hydrogen peroxide. The soils contained high concentrations of iron compounds, and the use of chelating agents effectively increased the water solubility of these compounds, eliminating the need for external iron supply. When trisodium salt of methylglycinediacetic acid (MGDA) was used as the sole iron-chelating agent, the reagent's effectiveness lasted for only about 3 hours. However, by adding tetrasodium salt of 3-hydroxy-2,2'-iminodisuccinic acid (HIDS) in a molar ratio of MGDA:HIDS = 3:1, the effective duration was extended to over 5 hours, and the TCE degradation efficiency improved to over 90%.

Key words: volatile organic compound, hydroxyl radical, chelating agent, reaction durability, *in-situ* remediation