

ノート

## フェントン反応による汚染土壌中の 1,4-ジオキサン分解と重金属類の溶出に関する研究

Decomposition of 1,4-dioxane and elution of heavy metals  
in contaminated soil by the Fenton reaction

石田 健太, 奥山 幸俊\*, 渡邊 卓弥\*\*, 森 理佳,  
近藤 笑加, 今村 一貴\*\*\*, 春日井 忍\*\*\*\*, 加納 久義\*\*\*\*\*

Kenta ISHIDA, Yukitoshi OKUYAMA\*, Takuya WATANABE\*\*, Rika MORI,  
Emika KONDO, Kazutaka IMAMURA\*\*\*, Shinobu KASUGAI\*\*\*\*, Hisayosi KANO\*\*\*\*\*

廃棄物の不法投棄に起因した1,4-ジオキサンによる汚染が判明した土地において、化学的分解法であるフェントン反応を用いた浄化方法の適用を検討するにあたり、現場の土壌を用いた分解試験を実施した。当該浄化法は、1,4-ジオキサンに対して有効な対策の一つとの報告がある一方、土壌のpHが低下し、重金属類の溶出を引き起こすことが懸念されている。そこで、本研究では、フェントン反応による1,4-ジオキサン分解の有効性の検証を行うとともに、分解試薬に1,4-ジオキサンの分解を促進させる目的でクエン酸を添加した場合と添加しなかった場合において、1,4-ジオキサンの分解および重金属類の溶出量に違いが出るかについての検証も行った。

その結果、帯水層土壌においてはクエン酸の有無にかかわらず分解が進んだ一方、不透水層土壌においてはクエン酸を添加しなかった場合に1,4-ジオキサンが完全に分解されずに残存するケースがみられた。

また、重金属類についてはクエン酸を添加しない分解試薬を用いた方が土壌からの溶出量は低く抑えられた。分解試験実施後の土壌に重金属類の溶出を抑える目的でクエン酸三ナトリウムを中和剤として添加したものの、期待した効果は得られなかった。

キーワード：地下水汚染、土壌汚染、化学浄化、1,4-ジオキサン、重金属類、フェントン反応

### はじめに

1,4-ジオキサン（以下、「1,4-D」という。）は、難分解性で水に溶けやすい性質がある。用途としては、化学工業や金属製品製造業において、反応用溶剤や安定剤等として広く使われており、排出源として、工業用途による排出のほか、廃棄物埋立処分場の浸出水などからの排出が報告されている<sup>1)2)</sup>。国際がん研究機関（IARC）は1,4-Dをヒトに対する発ガン性の可能性あり（グループ2B）に分類しており、1,4-Dは2009年に地下水

に係る環境基準（以下、「地下水環境基準」という。）に、2017年には土壌の汚染に係る環境基準（以下、「土壌環境基準」という。）に追加された。

三重県では、桑名市五反田地内において、1995年から1996年にかけて大規模な不法投棄が行われた（以下、「五反田事案」という。）。1997年に通報を受けたことをきっかけに県が不法投棄地内をボーリング等により調査したところ、投棄されていた廃棄物は、鉾さい、燃え殻、汚泥、廃油等

\*現公益財団法人三重県下水道公社

\*\*現三重県南勢志摩地域活性化局

\*\*\*現三重県環境生活部環境共生局地球温暖化対策課

\*\*\*\*現四日市市

\*\*\*\*\*現三重県環境生活部環境共生局  
廃棄物監視・指導課

であり、これらは揮発性有機化合物を多量に含んでいることが判明した。周辺地域に生活環境保全上の支障を生じるおそれがあったため、県は2001年から遮水壁の設置、地下水の揚水浄化等の行政代執行を実施した。2009年に1,4-Dの地下水環境基準が設定されたことに伴い追加調査を実施し、1,4-Dによる地下水汚染についても判明することとなった。そこで、従来の浄化対策に加え新たな浄化対策として遮水壁内の地下水中の1,4-D濃度が高い区域の廃棄物等の撤去、揚水浄化等を行った結果、遮水壁内外の多くの井戸において1,4-D濃度を大幅に減少させることに成功した。しかし、一部の井戸においては、地下水環境基準値を下回らない状況が続いていたため、浄化対策の一環として1,4-D濃度が高い井戸の近傍をボーリング調査し、土壌中の1,4-D溶出濃度を測定した。すると、第2不透水層（粘土層）の上層土壌において、土壌環境基準値（以下、「基準値」という。）（0.05 mg/L）を4倍程度超過する1,4-Dが検出され（最大0.22 mg/L：2021年調査）、汚染土壌から地下水への1,4-D溶出が継続していることが示唆された。

1,4-Dに汚染されている土壌を原位置化学浄化する手法として、過酸化水素を用いたフェントン反応による酸化分解がある。五反田事案の現場への適用可能性試験の前段として、基礎的な知見を得ることを目的とし、当該事案地内から採取した土壌を用いた1,4-D分解試験を行った。また、当該浄化方法を選択することにより懸念されるリスク確認のため、各条件下における重金属類の溶出量の測定も併せて行った。

## 方法

### 1. 採取土壌

五反田事案の浄化対策工事の際に採取された遮水壁外の第2帯水層（砂礫層）、第2不透水層（粘土層）、第3帯水層（砂礫層）、第3不透水層（粘土層）の4種類の土壌を用いて試験を行った。

### 2. 使用装置および試薬

#### 2.1 使用装置

- (1) ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析計（島津製作所製 GC-MS-QP2020）
- (2) 誘導結合プラズマ質量分析計（Agilent technologies 製 ICP-MS7800）

- (3) 誘導結合プラズマ発光分光分析計（Varian 製 ICP-720ES）
- (4) 水銀測定装置（平沼産業製 HG-450）
- (5) 紫外可視分光光度計（島津製作所製 UV-1800）
- (6) 卓上型 pH メータ（堀場製作所製 F-52）

#### 2.2 試薬

- (1) 1,4-D 標準液（水質試験用）
- (2) クエン酸（試薬特級）
- (3) 硫酸第一鉄（試薬特級）
- (4) クエン酸三ナトリウム（試薬特級）
- (5) 過酸化水素（試薬特級，30%）
- (6) フェントン反応試薬

##### 1) クエン酸を添加したフェントン反応試薬

試験用土壌 55 g に対して、クエン酸 1.1 g、硫酸第一鉄 0.165 g（過酸化水素に対するモル比 1/50）、30%過酸化水素 1.58 mL（土壌重量に対して添加率 1.0%に相当、比重を 1.16 として計算）を添加する。

##### 2) クエン酸を添加しないフェントン反応試薬

試験用土壌 55 g に対して、硫酸第一鉄 0.165 g（過酸化水素に対するモル比 1/50）、30%過酸化水素 1.58 mL（土壌重量に対して添加率 1.0%に相当、比重を 1.16 として計算）を添加する。

### 3. 試験方法

#### 3.1 1,4-D 分解試験 1

##### 3.1.1 試験用土壌 1 の調製

1,4-D 分解試験 1 および重金属類溶出試験を行うにあたり、各採取土壌について、次のとおり 1,4-D を添加した。

濃度 1 mg/L に調製した 1,4-D 標準溶液 2 L に土壌 2 kg を浸漬、1 日静置した。アスピレーターで上澄み液を排水し、残留した土壌を試験用土壌 1 とした。

試験用土壌 1 の調製フローを図 1 に示す。

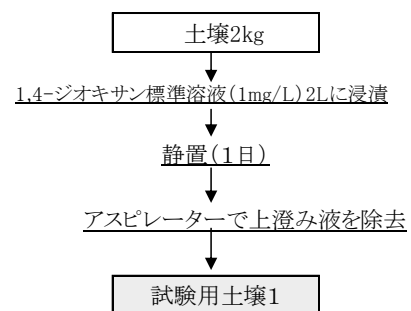


図 1 試験用土壌 1 調製フロー

なお、1,4-D 添加前の各土壌の 1,4-D の溶出量について、事前に基準値未満であることを確認した。また、重金属類の溶出量についても確認したところ、ふっ素を除き全て定量下限値を下回っていた。なお、ふっ素の溶出量は 0.1 mg/L であり、基準値 0.8 mg/L と比較して十分低値であった。

### 3.1.2 1,4-D 分解試験 1 操作

3.1.1 で調製した試験用土壌 1 を用い、フェントン反応時のクエン酸の有無による 1,4-D 分解速度の違いを確認した。

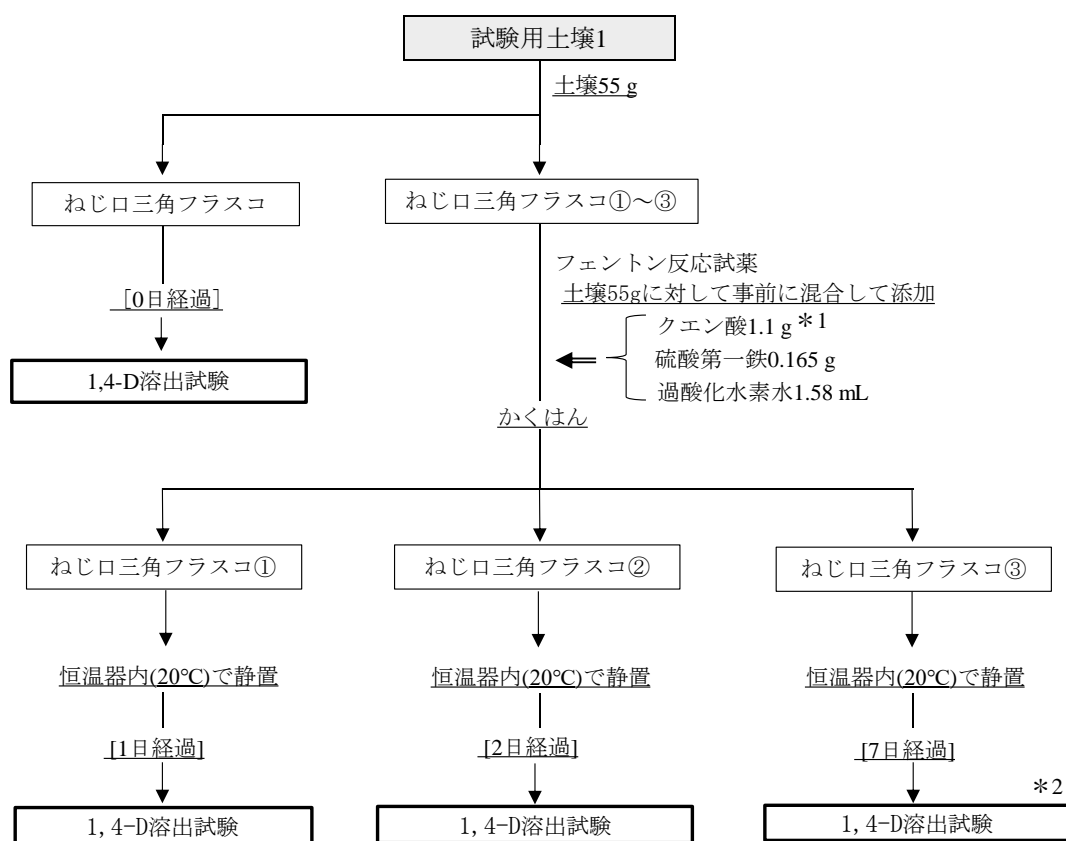
クエン酸を添加したフェントン反応による 1,4-D 分解条件として、2.2 試薬(6)1) のとおりフェントン反応試薬を調製し、試験用土壌 1 に添加、かくはんした後、20°C の恒温器内において静置した土壌について、1 日経過後、2 日経過後、7 日経過後に

1,4-D 溶出試験を行った。また、1,4-D の残存率を確認するため、フェントン反応試薬添加前の試験用土壌 1 についても、1,4-D 溶出試験を行った。検液は、試料 55 g に水 550 mL を加えて 4 時間スターラーでかくはん後、30 分程度静置し作製した。

さらに、前述の操作のうち、2.2 試薬(6)2) のとおりクエン酸を添加しない操作による 1,4-D 溶出試験についても併せて行った。

加えて、対照試料（フェントン反応のための試薬を添加せず、20°C の恒温器内に 7 日間静置させた試験用土壌 1）についても 1,4-D 溶出試験を行った。

1,4-D 分解試験 1 の操作フローを図 2 に示す。



\*1: クエン酸を添加しないフェントン反応の場合、クエン酸 1.1 g を添加せず試験を実施した。

\*2: 対照試験はフェントン試薬を添加せず、20 °C 恒温器内で 7 日間静置後、1,4-D の溶出試験を実施した。

図 2 1,4-D 分解試験 1 操作フロー

### 3.1.3 土壌 pH 測定操作

1,4-D 分解試験 1 において、溶出試験操作を行う前の試験土壌 4 g に蒸留水 10 mL を加えてかくはんし、pH 試験用の検液とした。

### 3.2 重金属類溶出試験

3.1.1 で調製した試験用土壌 1 を用い、フェントン反応時のクエン酸の有無による重金属類の溶出量の違いを確認した。

1,4-D 分解試験 1 と同様に、2.2 試薬(6)1) のとお

りクエン酸を添加して調製したフェントン反応試薬を試験用土壌に添加し、かくはんした。次に20°Cの恒温器中で7日間静置した後に土壌の風乾を行った。風乾後に粗砕し、2 mmのふるいを通した土壌について重金属類溶出試験を行った。併せて、対照試料（フェントン反応のための試薬を添加せず、20°Cの恒温器内に7日間静置させた試験用土壌）についても溶出試験を行った。検液は、風乾土壌を120 g用意し、水1.2 Lを加えて6時間振とう後、孔径0.45 μmのメンブランフィルターでろ過することにより作製した。

また、試薬を添加した土壌に中和剤を加えるこ

とにより、重金属類の溶出量が低下した報告例があるため<sup>3)</sup>、クエン酸三ナトリウムを中和剤として選択し、上述の風乾した土壌120 gに対してクエン酸三ナトリウムを36 g添加（以下、「中和操作」という。）した試料についても溶出試験を行い、違いを確認した。

前述の操作のうち、2.2 試薬(6)2のとおりクエン酸を添加しないフェントン反応試薬による各試験についても併せて行った。

加えて、重金属類溶出試験の検液のpHについても測定を行った。

重金属類溶出試験の操作フローを図3に示す。

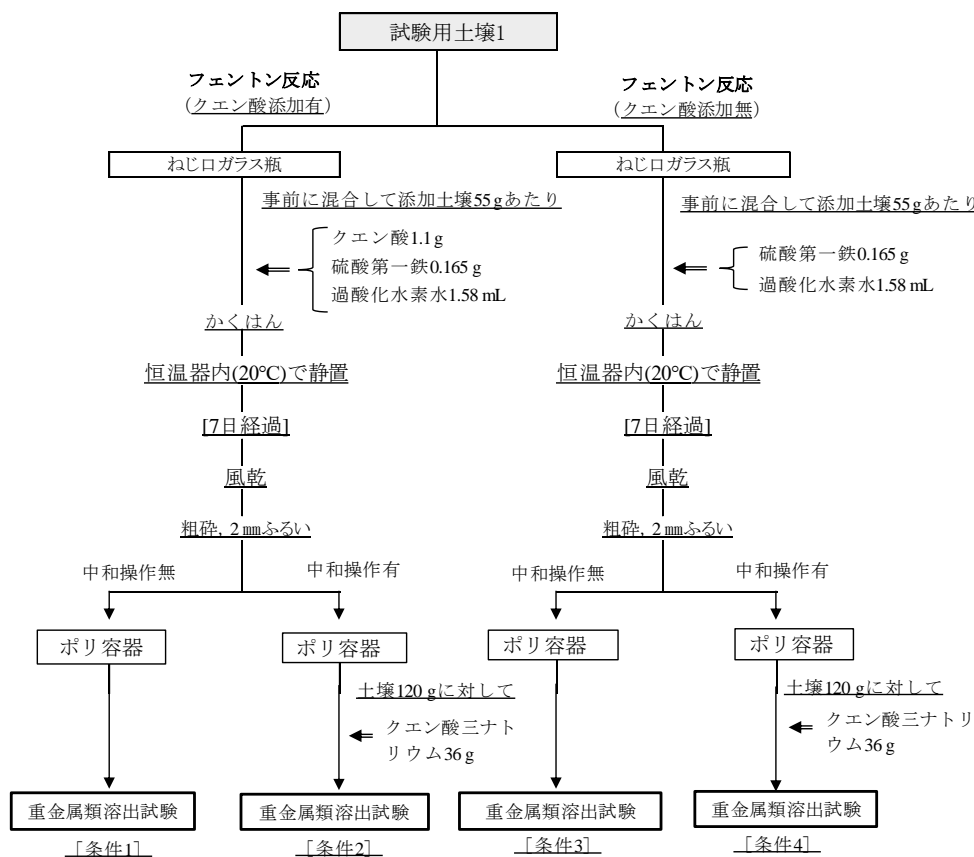


図3 重金属類溶出試験操作フロー

### 3.3 1,4-D 分解試験2

#### 3.3.1 試験用土壌2の調製

各採取土壌について、1,4-D が基準値を超える高濃度となるよう次のとおり1,4-Dを添加した。

土壌55gに対して濃度1,000 mg/Lの1,4-D標準液を220 μL添加し、3分間静置したものを試験用土壌2とした。

試験用土壌2の作成フローを図4に示す。

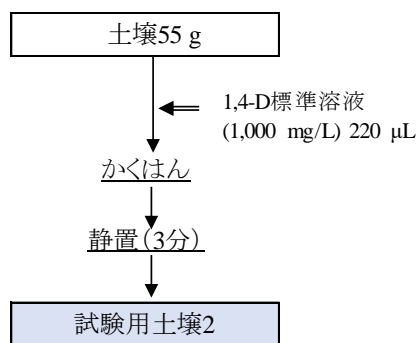


図4 試験用土壌2調製フロー

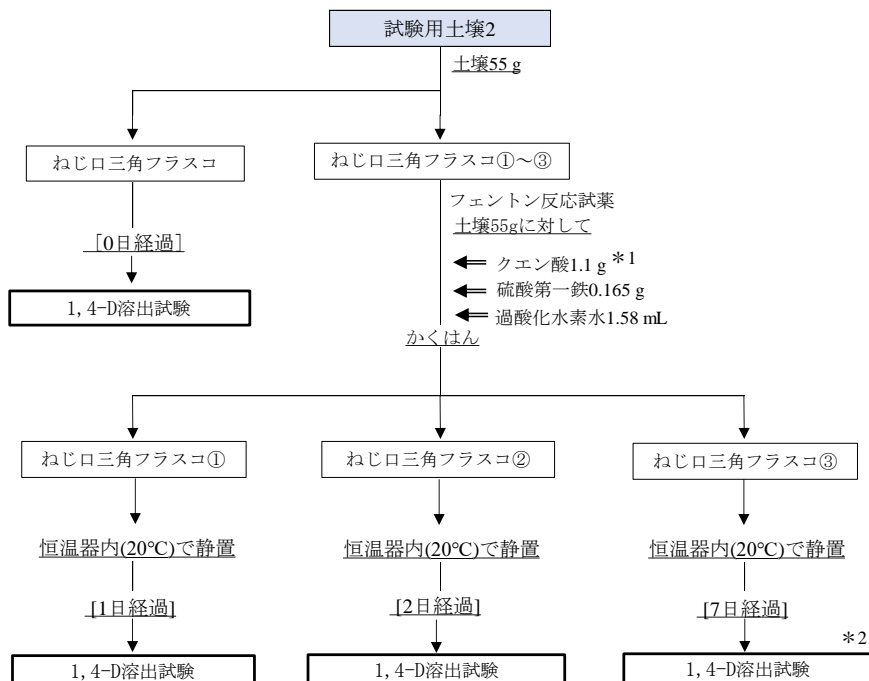
### 3.3.2 1,4-D 分解試験 2 操作

試験用土壌2を用いて3.2の1,4-D分解試験1と同様の分解試験を行った。

フェントン反応試薬については、クエン酸を添加する場合は過酸化水素水、硫酸第一鉄およびク

エン酸を、クエン酸を添加しない場合は過酸化水素水および硫酸第一鉄を事前に混合せず、それぞれ直接土壌に添加した。

1,4-D 分解試験 2 の操作フローを図5に示す。



\*1:クエン酸を添加しないフェントン反応の場合、クエン酸1.1gを添加せず試験を実施した。

\*2:対照試験はフェントン試薬を添加せず、20℃恒温器内で7日間静置後、1,4-Dの溶出試験を実施した。

図5 1,4-D 分解試験 2 操作フロー

### 3.4 測定方法

1,4-D溶出試験および重金属類溶出試験は、環境庁告示第46号(平成3年8月23日)に掲げる方法により行った。測定項目は、1,4-Dに加え、重金属類としてカドミウム、鉛、全クロム、ひ素、総水銀、セレン、マンガン、ふっ素、ほう素ならびにpHとした。

#### 結果および考察

##### 1. 1,4-D 分解試験 1

1,4-D 分解試験 1 の結果を表1に示す。また、1,4-D の経日変化を図6に示す。

試験用土壌1調製後(フェントン反応試薬添加前)の1,4-D濃度は各試料において0.010~0.018mg/Lの範囲であり、基準値(0.05mg/L)よりも低値であった。

##### 1.1 土壌 pH 測定結果

フェントン反応試薬添加前の土壌のpHは7.0~7.9であったが、フェントン反応試薬添加から1日後にpHを測定したところ、クエン酸を添加したフェントン反応の場合、土壌のpHは2.3~2.7まで低下していた。一方、クエン酸を添加しないフェントン反応の場合、土壌のpHは3.3~4.1となり、クエン酸を添加しないことでpHの低下をある程度抑えられることがわかった。

なお、いずれのフェントン反応においても、試薬添加後にpHが低下し、その後7日間では大きな変化はみられなかった。

##### 1.2 1,4-D 分解結果

クエン酸を添加したフェントン反応の場合、すべての試料においてフェントン反応試薬添加後1日で検出下限値未満となり、残存率が0%、つまり、1,4-Dが完全に分解されていた。

次に、クエン酸を添加しないフェントン反応の場合、第2帯水層においては、クエン酸添加の反

表 1 1,4-D 濃度と pH 測定結果 (1,4-D 分解試験 1)

1,4-D測定結果1 (クエン酸添加有)

	第2帯水層	第2不透水層	第3帯水層	第3不透水層
搬入時	<0.005	0.023	0.013	<0.005
土壌調製時	0.010	0.018	0.014	0.018
1日後	<0.005 (0)	<0.005 (0)	<0.005 (0)	<0.005 (0)
2日後	<0.005 (0)	<0.005 (0)	<0.005 (0)	<0.005 (0)
7日後	<0.005 (0)	<0.005 (0)	<0.005 (0)	<0.005 (0)

\* ( ) は残存率 (%)

(単位: mg/L)

1,4-D測定結果1 (クエン酸添加無)

1,4-D (mg/L)	第2帯水層	第2不透水層	第3帯水層	第3不透水層
搬入時	<0.005	0.023	0.013	<0.005
土壌調製時	0.010	0.018	0.014	0.018
1日後	<0.005 (0)	0.009 (50)	0.006 (42.8)	0.020 (111)
2日後	<0.005 (0)	0.009 (50)	0.005 (35.7)	0.018 (100)
7日後	<0.005 (0)	0.006 (33.3)	<0.005 (0)	0.020 (111)

\* ( ) は残存率 (%)

(単位: mg/L)

pH測定結果1 (クエン酸添加有)

	第2帯水層	第2不透水層	第3帯水層	第3不透水層
搬入時	6.7	6.8	6.9	7.4
土壌調製時	7.9	7.6	7.9	7.7
1日後	2.3	2.7	2.7	2.5
2日後	2.4	2.7	2.9	2.5
7日後	2.5	2.8	3.0	2.6

pH測定結果1 (クエン酸添加無)

pH	第2帯水層	第2不透水層	第3帯水層	第3不透水層
搬入時	6.7	6.8	6.9	7.4
土壌調製時	7.9	7.6	7.9	7.7
1日後	3.3	4.4	4.3	3.5
2日後	3.5	4.4	4.6	3.5
7日後	3.2	4.3	4.7	3.6

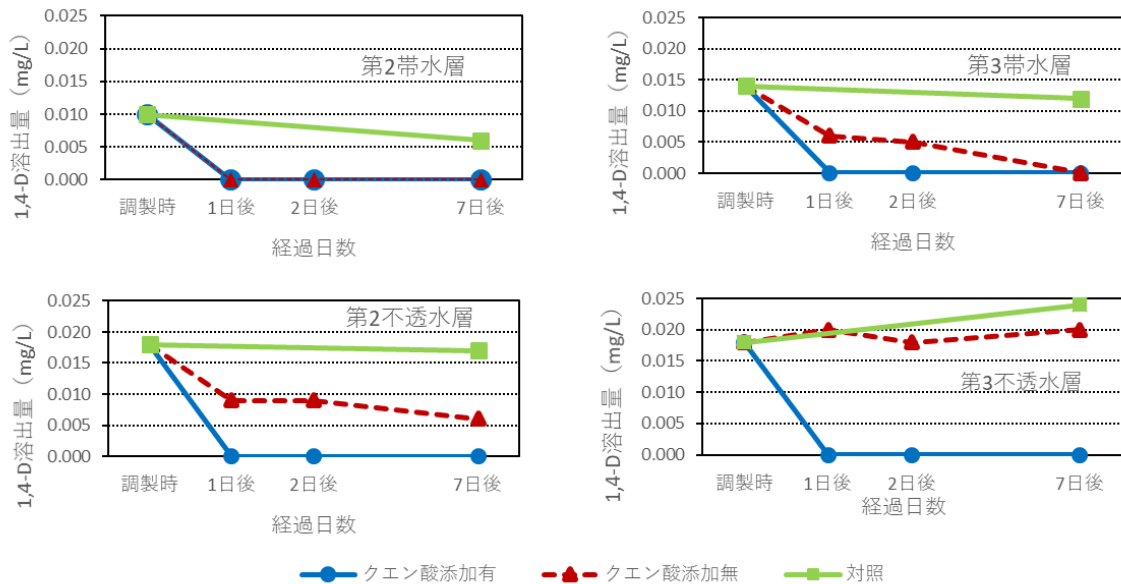


図 6 1,4-D 濃度の頃日変化 (1,4-D 分解試験 1)

\* 調製時: 試験用土壌 1 調製時

応と同様に 1 日後に 1,4-D の残存率が 0 % となった一方, 第 3 帯水層においては, 1 日後と 2 日後はそれぞれ 42.8 %, 35.7 % であり, 完全には分解されなかった. 最終的 (7 日後) には残存率が 0 % となったものの, 分解速度は第 2 帯水層と比較してゆるやかであった.

また, 第 2 不透水層および第 3 不透水層における 7 日後の残存率はそれぞれ 33.3 %, 111 % であり, 7 日間では 1,4-D は完全には分解されなかった.

なお, 帯水層と不透水層で異なる結果になったのは, 土壌の性状によって水の浸透性が異なることにより, 反応試薬の拡散に差が生じたことが考えられる.

## 2. 1,4-D 分解試験 2

1. の 1,4-D 分解試験 1 で用いた試験用土壌 1 の 1,4-D 濃度が, フェントン反応試薬添加前の時点で基準値を下回っていたことから, 土壌に高濃度の 1,4-D 標準液を添加する方法に変更し分解試験を行った.

1,4-D 分解試験 2 の結果を表 2 に, 1,4-D の経日変化を図 7 に示す.

試験用土壌 2 調製後 (フェントン反応試薬添加前) の 1,4-D 濃度は, 0.42 mg/L (基準値の 8.4 倍) となり, 分解試験 1 と比較して高値となった.

表2 1,4-D 濃度と pH 測定結果 (1,4-D 分解試験 2)

1,4-D測定結果2 (クエン酸添加有)

	第2帯水層	第2不透水層	第3帯水層	第3不透水層
搬入時	<0.005	0.023	0.013	<0.005
土壌調製時	0.42	0.42	0.42	0.42
1日後	<0.005 (0)	<0.005 (0)	<0.005 (0)	<0.005 (0)
2日後	<0.005 (0)	<0.005 (0)	<0.005 (0)	<0.005 (0)
7日後	<0.005 (0)	<0.005 (0)	<0.005 (0)	<0.005 (0)

\* ( )は残存率(%)

(単位: mg/L)

1,4-D測定結果2 (クエン酸添加無)

	第2帯水層	第2不透水層	第3帯水層	第3不透水層
搬入時	<0.005	0.023	0.013	<0.005
土壌調製時	0.42	0.42	0.42	0.42
1日後	<0.005 (0)	0.011 (2.6)	<0.005 (0)	<0.005 (0)
2日後	<0.005 (0)	<0.005 (0)	<0.005 (0)	<0.005 (0)
7日後	<0.005 (0)	<0.005 (0)	<0.005 (0)	<0.005 (0)

\* ( )は残存率(%)

(単位: mg/L)

pH測定結果2 (クエン酸添加有)

	第2帯水層	第2不透水層	第3帯水層	第3不透水層
搬入時	6.7	6.8	6.9	7.4
土壌調製時	7.8	7.4	6.7	6.7
1日後	2.3	2.4	2.8	2.5
2日後	2.4	2.5	2.8	2.6
7日後	2.5	2.6	2.8	2.7

pH測定結果2 (クエン酸添加無)

	第2帯水層	第2不透水層	第3帯水層	第3不透水層
搬入時	6.7	6.8	6.9	7.4
土壌調製時	7.8	7.4	6.7	6.7
1日後	3.3	3.9	3.7	3.7
2日後	3.5	4.0	3.7	3.8
7日後	3.6	4.1	4.1	3.9

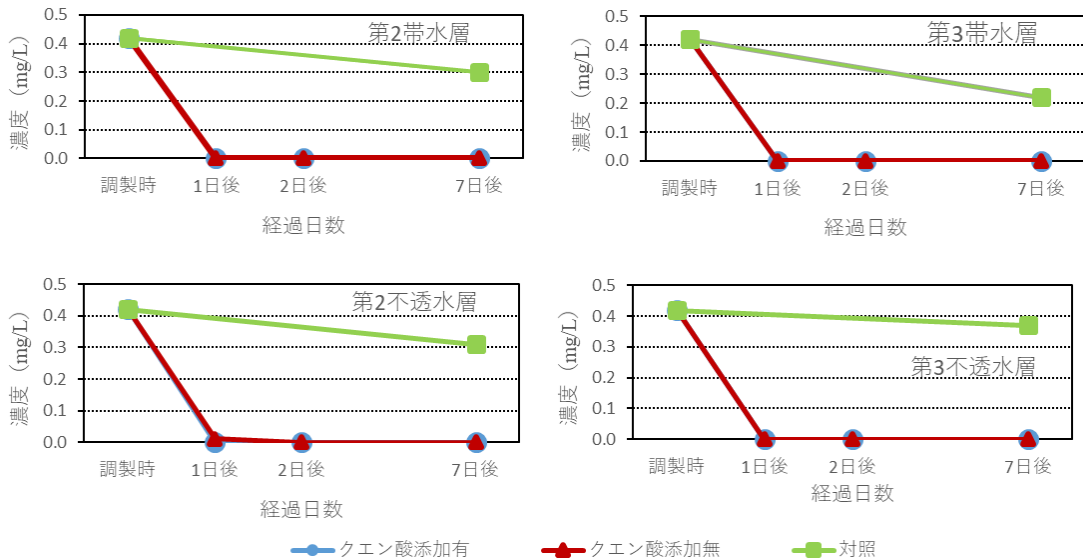


図7 1,4-D 濃度の経日変化 (1,4-D 分解試験 2)

## 2.1 土壌 pH 測定結果

クエン酸を添加したフェントン反応の場合、1日後の pH は 2.3~2.8 であった一方、クエン酸を添加しないフェントン反応の場合は 3.3~3.9 であった。それ以降大きな変化はなく、分解試験 1 における pH の測定結果と同様の傾向であった。

## 2.2 1,4-D 分解結果

クエン酸を添加したフェントン反応の場合、すべての試料において 1 日後の残存率が 0% となり、分解試験 1 における 1,4-D の分解結果と同様

の結果となった。また、クエン酸を添加しないフェントン反応の場合、第 2 不透水層以外の土壌において 1 日後の残存率が 0% となった。第 2 不透水層における 1 日後の残存率は 2.6% であり、2 日後には 0% となった。

1,4-D 分解試験 2 においては、クエン酸添加の有無による 1,4-D の分解速度に大きな違いは見られなかったものの、分解試験 1 と比較して、1,4-D の分解が進む結果となった。この理由は、フェントン反応に用いた各試薬の添加手順（事前

に混合・反応させず直接土壤に添加)の違いや1,4-D標準液の添加方法の違いによるものと考えられる。

### 3. 重金属類溶出試験

次の4条件において重金属類の溶出試験を行った。

条件1: フェントン反応試薬にクエン酸を添加する。その後中和操作は行わない。以下、「条件1(クエン酸添加有・中和操作無)」という。

条件2: フェントン反応試薬にクエン酸を添加する。その後中和操作を行う。以下、「条件2(クエン酸添加有・中和操作有)」という。

条件3: フェントン反応試薬にクエン酸を添加しない。その後中和操作は行わない。以下、「条件3

(クエン酸添加無・中和操作無)」という。

条件4: フェントン反応試薬にクエン酸を添加しない。その後中和操作を行う。以下、「条件4(クエン酸添加無・中和操作有)」という。

#### 3.1 pH測定結果

条件1(クエン酸添加有・中和操作無)の検液のpHは2.7~3.2となり、全条件中で最も低値であった。次いで、条件3(クエン酸添加無・中和操作無)は4.1~4.7、条件2(クエン酸添加有・中和操作有)は6.0~6.5となった。一方、条件4(クエン酸添加無・中和操作有)は中性付近の6.7~7.1であり、他の条件と比較して最も高値であった。

#### 3.2 重金属類溶出結果

次に、重金属類の溶出試験の結果を表3に示す。

表3 重金属類の溶出試験結果一覧

[条件1]クエン酸添加有・中和操作無

測定項目	第2帯水層	第2不透水層	第3帯水層	第3不透水層
カドミウム (mg/L)	0.0013	0.0006	0.0018	0.0074
鉛 (mg/L)	0.033	<0.005	0.012	0.015
全クロム (mg/L)	0.07	<0.04	0.12	0.23
ひ素 (mg/L)	0.022	<0.005	0.009	0.008
総水銀 (mg/L)	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005
セレン (mg/L)	0.005	<0.002	<0.002	<0.002
マンガン (mg/L)	0.46	0.67	5.4	2.5
ふっ素 (mg/L)	0.3	0.4	0.3	0.2
ほう素 (mg/L)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
pH	2.7	3.0	3.2	2.7

[条件2]クエン酸添加有・中和操作有

測定項目	第2帯水層	第2不透水層	第3帯水層	第3不透水層
カドミウム (mg/L)	0.0014	0.0036	0.0019	0.012
鉛 (mg/L)	0.29	0.43	0.12	0.37
全クロム (mg/L)	0.07	0.13	0.14	0.26
ひ素 (mg/L)	0.028	0.038	0.018	0.016
総水銀 (mg/L)	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005
セレン (mg/L)	0.005	0.005	<0.002	<0.002
マンガン (mg/L)	0.52	1.0	6.6	5.1
ふっ素 (mg/L)	0.7	0.6	0.5	0.3
ほう素 (mg/L)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
pH	6.0	6.1	6.5	6.0

[条件3]クエン酸添加無・中和操作無

測定項目	第2帯水層	第2不透水層	第3帯水層	第3不透水層
カドミウム (mg/L)	0.0006	0.0006	0.0004	0.0023
鉛 (mg/L)	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
全クロム (mg/L)	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
ひ素 (mg/L)	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
総水銀 (mg/L)	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005
セレン (mg/L)	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
マンガン (mg/L)	0.27	0.18	2.3	0.68
ふっ素 (mg/L)	0.1	0.1	0.1	<0.1
ほう素 (mg/L)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
pH	4.1	4.7	4.7	4.4

[条件4]クエン酸添加無・中和操作有

測定項目	第2帯水層	第2不透水層	第3帯水層	第3不透水層
カドミウム (mg/L)	0.0008	0.0013	0.010	0.0008
鉛 (mg/L)	0.056	0.042	0.033	0.009
全クロム (mg/L)	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
ひ素 (mg/L)	0.009	0.009	0.007	0.005
総水銀 (mg/L)	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005
セレン (mg/L)	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
マンガン (mg/L)	0.37	0.46	3.4	3.9
ふっ素 (mg/L)	0.2	0.2	0.1	<0.1
ほう素 (mg/L)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
pH	6.7	6.8	6.7	7.1

対照試料

測定項目	第2帯水層	第2不透水層	第3帯水層	第3不透水層
カドミウム (mg/L)	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003
鉛 (mg/L)	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
全クロム (mg/L)	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
ひ素 (mg/L)	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
総水銀 (mg/L)	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005
セレン (mg/L)	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
マンガン (mg/L)	<0.002	0.002	0.003	<0.002
ふっ素 (mg/L)	0.1	0.1	0.1	<0.1
ほう素 (mg/L)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

※赤字は基準値を超過した値



対照試料について土壌溶出試験を行ったところ、ふっ素濃度は0.1 mg/Lであり、基準値(0.8 mg/L)と比較して低値であるが検出された。それ以外の項目については、すべての試料において定量下限値未満であった。

測定した重金属類9項目のうち、一部の条件において重金属類が基準値を超過または基準値に近い量が溶出した4項目(カドミウム, 鉛, ひ素, ふっ素)について次に述べる。

### 3.2.1 カドミウム

カドミウムの溶出試験結果を表4に、グラフを図8に示す。

表4 カドミウム溶出試験結果

	第2帯水層	第2不透水層	第3帯水層	第3不透水層
搬入時	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003
[条件1]クエン酸添加有・中和操作無	0.0013	0.0006	0.0018	0.0074
[条件2]クエン酸添加有・中和操作有	0.0014	0.0036	0.0019	0.012
[条件3]クエン酸添加無・中和操作無	0.0006	0.0006	0.0004	0.0023
[条件4]クエン酸添加無・中和操作有	0.0008	0.0013	0.010	0.0008

(単位: mg/L)

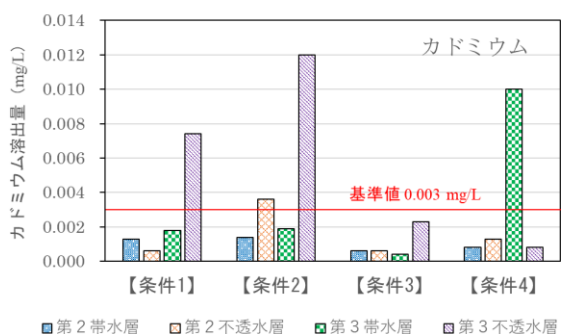


図8 カドミウム溶出試験結果(グラフ)

条件2(クエン酸添加有・中和操作有)では各不透水層でカドミウムが基準値を超過した。条件1(クエン酸添加有・中和操作無)では第3不透水層において、また、条件4(クエン酸添加無・中和操作有)では第3帯水層において、基準値を超過した。最大値は0.012 mg/L(基準値0.003 mg/Lの4倍)であった。また、条件3(クエン酸添加無・中和操作無)ではすべての試料において、基準値を下回った。基準値を超過した原因・要因は、フェントン反応試薬によってpHが低下したことでカドミウムが溶存態(イオン態)になり、クエン酸の添加や中和操作を行ったことによりクエン酸イオン存在下でカドミウムがクエン酸と錯体を形成し、溶出量が増加したためと考えられる<sup>4)</sup>。

### 3.2.2 鉛

鉛の溶出試験結果を表5に、グラフを図9に示す。

表5 鉛溶出試験結果

	第2帯水層	第2不透水層	第3帯水層	第3不透水層
搬入時	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
[条件1]クエン酸添加有・中和操作無	0.033	<0.005	0.012	0.015
[条件2]クエン酸添加有・中和操作有	0.29	0.43	0.12	0.37
[条件3]クエン酸添加無・中和操作無	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
[条件4]クエン酸添加無・中和操作有	0.056	0.042	0.033	0.009

(単位: mg/L)

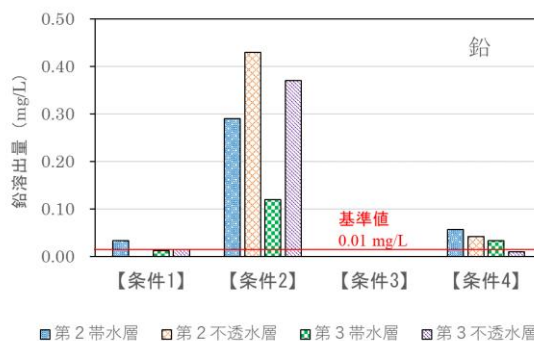


図9 鉛溶出試験結果(グラフ)

条件2(クエン酸添加有・中和操作有)ではすべての試料で鉛が基準値(0.01 mg/L)を超過し、他の条件と比べて最も高値であった。最大濃度は0.43 mg/L(基準値の43倍)であった。条件1(クエン酸添加有・中和操作無)では第2不透水層以外の3試料において、条件4(クエン酸添加無・中和操作有)では第3不透水層以外の3試料において、基準値を超過した。一方、条件3(クエン酸添加無・中和操作無)では、すべての試料において基準値を下回っていた。鉛の基準値超過の原因・要因についてもカドミウムと同様、クエン酸イオン存在下でクエン酸と錯体を形成したことにより、溶出量が増加した可能性がある<sup>5)</sup>。

### 3.2.3 ひ素

ひ素の溶出試験結果を表6に、グラフを図10に示す。

表6 ひ素溶出試験結果

	第2帯水層	第2不透水層	第3帯水層	第3不透水層
搬入時	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
[条件1]クエン酸添加有・中和操作無	0.022	<0.005	0.009	0.008
[条件2]クエン酸添加有・中和操作有	0.028	0.038	0.018	0.016
[条件3]クエン酸添加無・中和操作無	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
[条件4]クエン酸添加無・中和操作有	0.009	0.009	0.007	0.005

(単位: mg/L)

す。

条件2(クエン酸添加有・中和操作有)ではすべての試料でひ素が基準値(0.01 mg/L)を超過した。最大濃度は0.038 mg/L(基準値の3.8倍)であった。一方、条件1(クエン酸添加有・中和操作無)では、第2帯水層のみ基準値を超過した。ま

た、クエン酸を添加しないフェントン反応（条件3および条件4）では、すべての試料において基準値を下回り、特に中和しなかった試料（条件3）においてはすべて定量下限値（0.005 mg/L）未満であった。

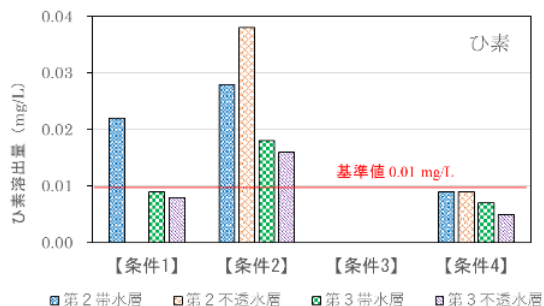


図10 ひ素溶出試験結果（グラフ）

### 3.2.4 ふっ素

ふっ素の溶出試験結果を表7に、グラフを図11に示す。

表7 ふっ素溶出試験結果

	第2帯水層	第2不透水層	第3帯水層	第3不透水層
搬入時	0.1	0.1	0.1	<0.1
【条件1】クエン酸添加有・中和操作無	0.3	0.4	0.3	0.2
【条件2】クエン酸添加有・中和操作有	0.7	0.6	0.5	0.3
【条件3】クエン酸添加無・中和操作無	0.1	0.1	0.1	<0.1
【条件4】クエン酸添加無・中和操作有	0.2	0.2	0.1	<0.1

(単位：mg/L)

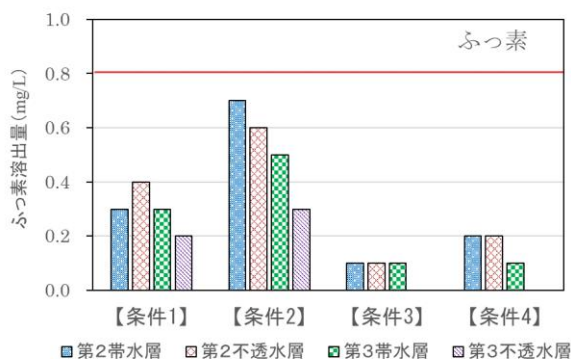


図11 ふっ素溶出試験結果（グラフ）

すべての条件でふっ素の基準値（0.8 mg/L）を下回っていた。なお、条件2（クエン酸添加有・中和操作有）が最も高値となった一方、条件3（クエン酸添加無・中和操作無）が最も低値となり、ひ素と同様の傾向であった。

### 3.2.5 その他の項目

総水銀、ほう素について、すべての溶出試験結果が定量下限値を下回った。

セレンは第2帯水層および第2不透水層のセレンは検出されたものの基準値は超過せず、その他の層は定量下限値未満であった。

全クロムはクエン酸を添加することで溶出量が増加する傾向が見られた。

マンガンは条件2（クエン酸添加有・中和操作有）の溶出試験結果がすべての試料で最も高値となり、最大濃度は6.6 mg/L（試料の溶出試験結果の2,200倍）であった。

### 3.2.6 重金属類溶出試験結果まとめ

フェントン反応試薬を添加した試料の溶出試験の結果、すべての重金属類の溶出量について、条件3（クエン酸添加無・中和操作無）の試料が最も低値となった。中和操作を行わなかった条件1（クエン酸添加有・中和操作無）および条件3（クエン酸添加無・中和操作無）を比較したところ、すべての重金属類においてクエン酸を添加した条件1（クエン酸添加有・中和操作無）の方が高値となった。これは、1.1の土壌pH測定結果および1.2の1,4-D分解結果のとおり、フェントン反応時のpHがクエン酸を添加しなかった場合よりも低く、重金属類が溶出しやすい状態となったためと考えられる。結果として、クエン酸を添加しないことで重金属類の溶出が抑えられ、基準値が設定されている項目については、すべてその基準値を下回った。

中和操作を行った条件2（クエン酸添加有・中和操作有）および条件4（クエン酸添加無・中和操作有）については、フェントン反応時の条件が中和操作を行っていない場合と同じであり、第3帯水層のカドミウムを除き、クエン酸を添加しなかった条件4（クエン酸添加無・中和操作有）の方が低値となった。なお、第3帯水層のカドミウムが他の重金属類と傾向が異なった原因は不明である。また、中和操作を行った場合の重金属類の溶出量が、既報<sup>3)</sup>と異なり溶出量が増加したことについて、本試験で中和剤として用いたクエン酸三ナトリウムは既報で用いられた中和剤とは異なっており、中和剤の種類の違いによるものと考えられる。

また、条件2（クエン酸添加有・中和操作有）および条件4（クエン酸添加無・中和操作有）の試料の溶出試験結果について、カドミウムおよび鉛の溶出量が基準値を大きく超過した理由として、試料の風乾後、溶出操作を行う直前にクエン酸三ナトリウムを添加したことで、それぞれがク

エン酸塩と錯体を形成し、溶出量が増加したためと考えられる。

### まとめ

不法投棄に起因した1,4-Dの汚染土壌を使用して、フェントン反応を用いた1,4-D分解試験および重金属類溶出試験を行ったところ、次のとおりであった。

- 1) 1,4-D分解試験1において、フェントン反応による1,4-D分解より、帯水層ではクエン酸の添加の有無にかかわらず、7日後には1,4-Dが完全に分解された。一方、不透水層ではクエン酸を添加しないフェントン反応において、7日後も1,4-Dは一部が分解されなかった。
- 2) 1,4-D分解試験2において、クエン酸添加の有無にかかわらず、フェントン反応により7日間で1,4-Dは完全に分解された。
- 3) フェントン反応試薬による重金属類の溶出への影響を確認したところ、クエン酸を添加したフェントン反応を行った試料からは、カドミウム、鉛、ひ素、ふっ素の溶出が起こる結果となった。クエン酸を添加しなかった試料の溶出試験結果において、重金属類が最も低値となった。
- 4) 重金属類溶出試験前にクエン酸三ナトリウムによる中和操作を行った試料は、溶出液のpHが中性に近い値となるため、中和操作を行わない試料と比較して重金属類の溶出が抑制される効果を期待したものの、複数の重金属類が基準値を超過する結果となった。  
これらのことから、実際の現場においてフェントン法による1,4-D汚染土壌の浄化を実施する場合、土壌の透水性、汚染の程度、範囲等を十分考慮したうえで、試薬の組成、中和剤の種類等、適切な条件を選定し、重金属による汚染を生じさせないよう留意することが重要と考える。
- 5) 不透水性の土壌に対しては、クエン酸を添加したフェントン反応により1,4-Dの分解が促進されることが期待される。
- 6) しかし、クエン酸を添加したフェントン反応の場合、土壌からの重金属類、特にカドミウム、鉛、ひ素による新たな土壌汚染が引き起こされる可能性が示唆された。

### 文献

- 1) 独立行政法人国立環境研究所：廃棄物埋立処分

る研究 平成6～9年度，国立環境研究所特別報告 SR-28-99, pp.19-20(1999).

- 2) 環境省，令和3年度PRTRデータの概要～化学物質の排出量・移動量の集計結果～，別紙1.業種別の届出事業所数・排出量・移動量（2023年3月3日公表）  
[https://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/gaiyo\\_R03/5\\_shukeihyo\\_2.pdf](https://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/gaiyo_R03/5_shukeihyo_2.pdf)（2023年12月19日アクセス）
- 3) 野崎 一伸，蓮井 堅佑，白井 廉：揮発性有機化合物及び1,4-Dにより汚染された地下水及び土壌の化学浄化，香川県環境保健研究センター所報，18，91-95(2019).
- 4) 新苗 正和，青木 悠二，青木 謙治：動電学的土壌浄化法におけるキレート試薬によるカドミウム除去効果，資源と素材，120(1)，49-53(2004).
- 5) 伊藤 真由美，久保 泰政，広吉 直樹，恒川 昌美：鉛汚染土壌からのクエン酸による鉛分リーチングおよび担体を用いた鉛濃縮・除去に関する基礎的研究，地球環境シンポジウム講演論文集，13，311-315(2005).