

## 1,4-ジオキサン汚染地下水及び土壌の化学酸化処理促進技術

緒方 浩基 西田 憲司  
(本社エンジニアリング本部)佐藤 祐輔 森 一星  
(本社エンジニアリング本部) (本社エンジニアリング本部)

## Accelerating Method of Chemical Oxidation for Groundwater and Soil Contaminated by 1,4-Dioxane

Hiroki Ogata Kenji Nishida

Yusuke Sato Issei Mori

## Abstract

1,4-Dioxane which is organic solvent, is presumed as a human carcinogen. Standard of drainage to public water and sewer drainage was also established in 2013. Furthermore, Standard of soil quality was established in 2017. 1,4-Dioxane is nonvolatile, hardly biodegradable and hardly absorbed by active carbon. Therefore, it is difficult to clean up 1,4-Dioxane by in-situ bioremediation or groundwater pumping up and aeration treating. This paper showed results of new chemical oxidation degradation to treat 1,4-Dioxane contaminated groundwater in a certain place and simulated 1,4-Dioxane contaminated soil. Developed chemical oxidation methods can treat 1,4-Dioxane contaminated groundwater including chemical oxidation inhibitor. In addition, developed chemical oxidation of oxidant and calcined lime not only can treat 1,4-Dioxane contaminated silty soil effectively but also improve the quality of it.

## 概要

有機溶剤である 1,4-ジオキサンは、発ガン性が疑われる物質として、2013 年に公共水域や下水道への排水基準が設定され、2017 年に土壌環境基準が設定された。この物質は、水から揮発しにくく、生物分解されづらく、活性炭等に吸着性が低い等の特性がある。そのため、原位置バイオ浄化や、地下水揚水ばっ気処理の適用が困難である。そこで、本報では現場から採取した 1,4-ジオキサン汚染地下水と 1,4-ジオキサン汚染模擬粘性土を用いて新しい化学酸化処理技術の効果を室内実験で評価した。汚染地下水については、分解阻害物質が含まれている条件下での化学酸化処理の有効性について、また汚染粘性土については、生石灰併用による酸化処理の促進効果と土質改良効果があることを明らかにした。

## 1. はじめに

1,4-ジオキサンは、合成皮革用の溶剤や、各種合成、反応溶剤として使用され、過去には、1,1,1-トリクロロエタン(塩素系物質)の安定剤としてもかなり多く使用された。1988 年～1995 年の国内年間生産量は約 7,000 トンであったが、1996 年にオゾン層保護法により 1,1,1-トリクロロエタンの使用が禁止され、これに伴い 1,4-ジオキサンの使用量も減少したり。2010 年の生産量は約 4500 トン<sup>2)</sup>、2017 年度の生産量は、輸入量を含めても約 1,900 トン<sup>3)</sup>まで減少している。

環境省による 1,4-ジオキサンによる地下水、土壌汚染の実態調査結果<sup>2)</sup>では、事業場 2 地点、産業廃棄物の不法投棄地 4 地点で地下水環境基準値の超過が報告されている(2009, 2010, 2013 年の調査)。

1,4-ジオキサンは、急性、慢性毒性があり、発がん性の可能性も指摘されるため、人体への悪影響が懸念される。そのため、Table 1 に示す基準値が設定された。

1,4-ジオキサンは水に非常に溶解しやすいため、いっ

たん揮発し、ガス化しても、土壌水分へすぐに溶解してしまい、土壌汚染対策法の第 1 種特定有害物質(揮発性有機化合物)に適用される土壌ガス調査を用いることが困難である。このため、土壌汚染対策法の規制が猶予されることとなった<sup>4)</sup>。汚染土壌や地下水汚染の拡散防止のためにも、一刻も早い土壌汚染調査法の確立が望まれる。

Table 1 1,4-ジオキサンの基準値  
Standards of 1,4-Dioxane

項目	基準値	施行時期
水質環境基準値	0.05 mg/L	2009 年 11 月
地下水環境基準値	0.05 mg/L	2009 年 11 月
公共水域排水基準値	0.5 mg/L	2012 年 5 月
下水道排水基準値	0.5 mg/L	2012 年 5 月
土壌環境基準値	0.05 mg/L	2017 年 4 月

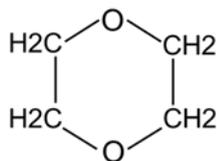


Fig. 1 1,4-ジオキサン構造式  
Chemical Structural Formula of 1,4-Dioxane

## 2. 1,4-ジオキサン汚染地下水, 土壌の処理の課題

### 2.1 1,4-ジオキサン汚染地下水処理の課題

1,4-ジオキサンは低分子(分子量: 88, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, 化学構造式 Fig. 1 参照)であり, 水溶性が高いため, 水から揮発しにくく, 活性炭等に吸着されづらい, また, 生物分解されづらいという特性<sup>2)</sup>がある。

このため, 揮発性有機塩素系溶剤で適用されてきた地下水揚水ばっ気処理や原位置バイオ浄化の適用が困難である。

上記の理由より, 化学酸化処理を選択し, 実汚染地下水を用いて適用性の検討を行った。

適用性の検討を進めていくうちに, 対象とした実汚染地下水には, 化学酸化処理阻害物質が含まれていることが分かり<sup>5)</sup>, 従来の化学酸化処理の適用性が低いことが分かった。そこで, 実汚染地下水の化学酸化処理の促進方法を検討した。その結果を第3章に報告する。

### 2.2 1,4-ジオキサン汚染粘性土処理の課題

1,4-ジオキサンは水に溶けやすいため, 粘性土中にも浸透しやすく, 汚染粘性土はかなり存在すると考えられた。そこで, 模擬汚染粘性土を用いて化学酸化処理方法を検討した。汚染粘性土の化学酸化処理の精度を高めるためには, 多くの薬液を粘性土とよく混合する必要があるが, 処理土は軟弱化すると考えられた。この課題を地下水処理の課題とともに Table 2 にまとめる。

この対策として, 生石灰を酸化剤と一緒に添加する方法を検討した。生石灰による粘性土の軟弱化の改善や, 生石灰のアルカリと水和熱による酸化処理の促進効果を検討したので, その結果を第4章に報告する。

## 3. 酸化処理阻害物質を含む汚染地下水の処理促進方法の研究

### 3.1 実汚染地下水中の阻害物質

筆者らは, 1,4-ジオキサン実汚染地下水を用いた場合に 1,4-ジオキサンの化学酸化処理が, 模擬汚染水と比較して大きく低下することを報告した<sup>5)</sup>。

高坂ら<sup>6)</sup>も, 同様に 1,4-ジオキサン実汚染地下水の酸化処理の阻害を報告している。高坂らは, 酸化剤として過硫酸ナトリウム, 触媒として硫酸第一鉄, さらに, 酸化処理の促進剤として, 酒石酸(有機酸の一種)も添加し

Table 2 1,4-ジオキサン汚染地下水, 粘性土における化学酸化処理の課題  
Problems of Chemical Oxidation for 1,4-Dioxane Contaminated Groundwater and Silty Soil

媒体	処理方法	課題
地下水	化学酸化処理	地下水中の化学酸化阻害物質の共存
粘性土	化学酸化処理	大量の酸化剤薬液添加による, 処理粘性土の軟弱化

て実験を行った。その結果, 蒸留水に試薬の 1,4-ジオキサンを添加した模擬汚染水と比較して, 明らかに 1,4-ジオキサンの酸化処理が阻害されること, その主な阻害原因が, マンガンと塩化物イオンの共存であることを報告した。

水島ら<sup>7)</sup>は, 高坂らと同様の条件で実験を行い, 1,4-ジオキサンの実汚染地下水の酸化処理の阻害の条件が, マンガンと塩化物イオンが共存する条件で, マンガン濃度で 5mg/L 以上, 塩化物イオン濃度とし 150mg/L 以上であることを報告した。

### 3.2 酸化阻害物質を含む汚染地下水の酸化処理促進方法

前述した通り汚染地下水の酸化処理の阻害として, マンガンと塩化物イオンの共存が要因として考えられたが, 水溶性が高く, 不溶化しづらい塩化物イオンの除去は困難と考えられたため, マンガンに着目し, 次の2つの除去方法を検討した。

**3.2.1 アルカリ水注入方式** 地下水をアルカリ性にすることで, 地下水中のマンガンの溶解度が低下する<sup>8)</sup>。アルカリ水として水酸化ナトリウム水溶液を井戸から地盤中に注入し, 地盤中でマンガンを不溶化し, マンガン濃度を低下させた地下水を揚水し, 地上の水処理施設で化学酸化処理を行う方法である。この概念図を Fig. 2 に示す。

**3.2.2 アルカリ吸着壁方式** アルカリ剤として水酸化カルシウムを添加した吸着壁を地盤中に構築し, 地下水がこの吸着壁を通過することで, 地下水中のマンガンを吸着壁で吸着除去する方法である。アルカリ水注入方式と同様に, 地下水を揚水し, 地上の水処理施設で化学酸化処理を行う。この概念図を Fig. 3 に示す。

**3.2.3 揚水した地下水の処理** 揚水した地下水は, 化学酸化処理として, 比較的安価な薬剤を用いるフェントン反応(過酸化水素水及び鉄触媒である硫酸第一鉄との反応, 以下, フェントン法)により処理を行う。なお, フェントン法は過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)と 2 価鉄(Fe<sup>2+</sup>)が反応し, ヒドロキシラジカル(OH<sup>·</sup>)と 3 価鉄(Fe<sup>3+</sup>)と水酸化物イオン(OH<sup>-</sup>)が発生する反応<sup>9)</sup>である。



このヒドロキシラジカルが, 1,4-ジオキサンと反応し,

1,4-ジオキサンを低分子に無害化すると考えられる。

### 3.3 アルカリ添加によるマンガン除去実験

**3.3.1 供試地下水** 供試地下水として、某所から採取した実汚染地下水を用いた。1,4-ジオキサン濃度やマンガン濃度等の化学性状を Table 3 に示す。マンガン濃度と塩化物イオン濃度が高いのが特徴である。

**3.3.2 実験方法** アルカリ水注入方式, アルカリ吸着壁方式により, カラムの作製方法を覚えて実験を行った。カラムは長さ 30 cm, 内径 5 cm のプラスチックカラ

ムを用いた。カラム実験の条件を Table 4 に, カラムの模式図と実験手順を Fig. 4 に示す。通水速度は 5 mL/min とした。カラム通過液は, 1 mol/L 硫酸で中和した後に, フェントン法により酸化処理した。薬剤は, 過酸化水素水(重量比 35%)をカラム通過液中の濃度が 20 mmol/L となるように添加し, 触媒として硫酸第一鉄を通過液中の濃度が 2 mmol/L となるように添加した。室温で 1 時間攪拌した後, ガスクロマトグラフ質量分析計で 1,4-ジオキサン濃度を測定した。

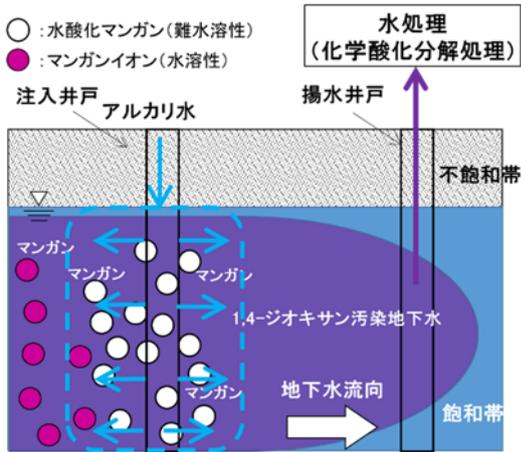


Fig. 2 アルカリ水地盤注入方式  
Ground Injection of Alkali Water Solution

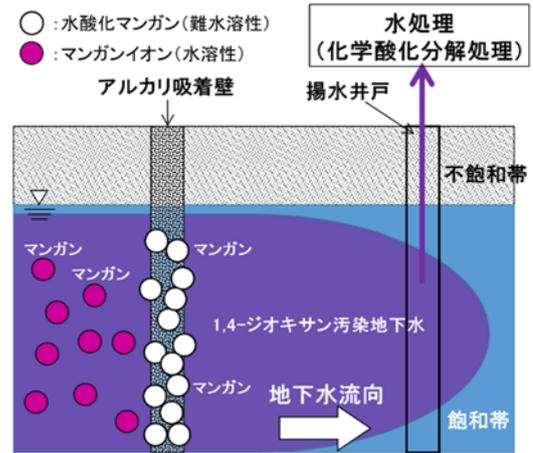


Fig. 3 アルカリ吸着壁方式  
Adsorption Wall Containing Alkali

Table 3 供試地下水の化学性状  
Chemical Property of Groundwater

項目	濃度	項目	濃度
1,4-ジオキサン	3.1 mg/L	全炭素	150 mg/L
pH	6.4	塩化物イオン	720 mg/L
電気伝導度	270 mS/m	硝酸イオン	31 mg/L
COD	12 mg/L	硫酸イオン	18 mg/L
総有機炭素濃度	8 mg/L	マンガン	63 mg/L

Table 4 カラム実験の条件  
Specification of Column Experiment

実験方法	カラム仕様	通水液	通水速度
アルカリ水注入方式	厚さ 20 cm の山砂	実汚染地下水+水酸化ナトリウム(通水液中の濃度 1%)	5 mL/min
アルカリ吸着壁方式	厚さ 4 cm の水酸化カルシウム(ケース 1 重量比 1%, ケース 2 重量比 10%)と山砂混合土+厚さ 16cm の山砂	実汚染地下水	5 mL/min

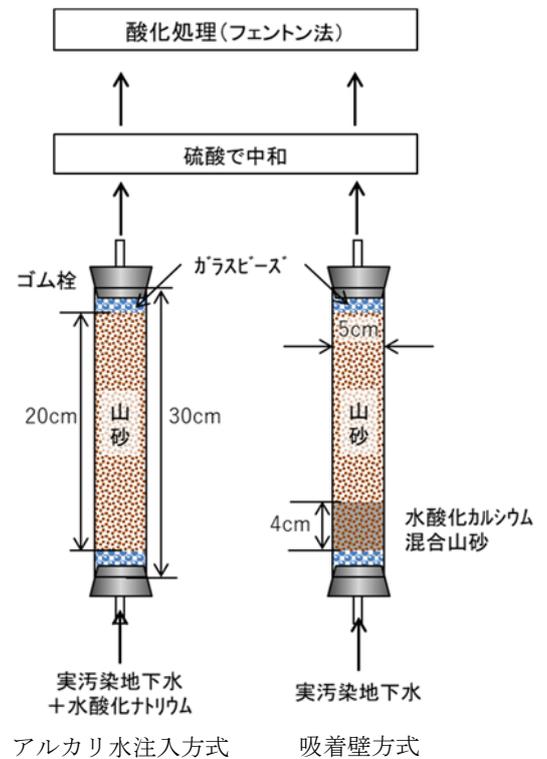


Fig. 4 カラム実験の模式図  
Diagram of Column Experiment

Table 5 カラム実験結果  
Result of Column Experiment

	カラム通過後マンガン濃度 (mg/L)	pH		1,4-ジオキサン濃度 (mg/L)	
		カラム通過液	フェントン処理後	カラム通過液	フェントン処理後
無添加区	37	7.1	3.6	2.6	0.27
アルカリ水注入 (1%水酸化ナトリウム)	0.2	13.6	1.8	2.5	0.01
吸着壁 (1%水酸化カルシウム)	0.01	10.0	3.2	2.6	0.11
吸着壁 (10%水酸化カルシウム)	0.01	10.0	2.7	2.7	0.03

3.3.3 実験結果 カラム出口のマンガン濃度、pH、1,4-ジオキサン濃度を Table 5 に、1,4-ジオキサン濃度の結果のグラフを Fig. 5 に示す。実汚染地下水中のマンガン濃度は 63 mg/L であったが、水酸化ナトリウムの添加や、水酸化カルシウム吸着層を通過することで、カラム通過液中のマンガン濃度は、0.2 mg/L 以下と大幅に低下した。次に、通過液を用いてフェントン法による処理を行った。マンガン除去しなかった地下水中の 1,4-ジオキサン濃度は 1/10 程度の低下であった。これに対し、水酸化ナトリウム添加区と、10%水酸化カルシウム吸着層を通過した液は、地下水中の 1,4-ジオキサン濃度が 1/100 程度となり、環境基準値である 0.05 mg/L を下回った。一方、1%水酸化カルシウム吸着層でもマンガン濃度が大幅に低下したが、フェントン法処理後の 1,4-ジオキサン濃度は環境基準値を上回った。この理由として、フェントン法処理後の pH が他の試験区に比べやや高かったことから、カラム通過後の硫酸処理を pH3 程度にすることで、フェントン処理効果が高まったのではないかと考えられた。

#### 4. 1,4-ジオキサン汚染粘性土酸化処理の促進と土質改良

##### 4.1 酸化処理促進及び土質改良方法に関して

汚染粘性土の酸化処理促進及び土質改良方法として、酸化薬剤に生石灰を添加した。生石灰のアルカリ性及び水和熱により、酸化処理の促進が期待され、さらに、生石灰による土質改良効果(含水率低下)も期待される。

##### 4.2 実験方法

生石灰による酸化処理促進効果として、前述したようにアルカリ性と、水和熱が考えられる。しかし、水和熱による温度上昇は、大容量の生石灰添加土が必要であるため、数多くの実験区を作製するのが難しい。そのため、まず、小容量の実験区で、酸化剤の種類や、生石灰の添

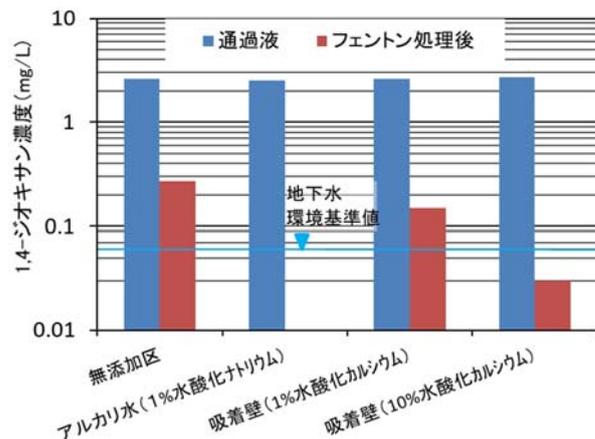
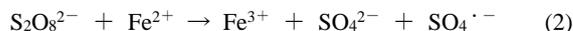


Fig. 5 カラム実験結果(1,4-ジオキサン濃度)  
Result of Column Experiment (1,4-Dioxane)

加順序等の条件を絞り込み、大容量の実験区で、水和熱も含めた酸化処理促進効果を評価することとした。

##### 4.2.1 小容量実験による生石灰添加効果の評価

(1) 酸化剤 酸化剤として、過硫酸ナトリウム(以下、SPS)、モノ過硫酸水素カリウム(以下、PMSP)過酸化水素水、を用いた。酸化触媒として硫酸第一鉄、酸化促進材及び土質改良材として、生石灰を用いた。なお、酸化分解メカニズムは、SPS(S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)が 2 価鉄(Fe<sup>2+</sup>)等の触媒と反応して、硫酸ラジカル(SO<sub>4</sub>·<sup>-</sup>)や硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)、3 価鉄(Fe<sup>3+</sup>)を生成し<sup>6)</sup>、硫酸ラジカルが 1,4-ジオキサンと反応し、低分子に無害化すると考えられる。



また、PMSP(KHSO<sub>5</sub>)は、モノ過硫酸イオンを生成し(HOOSO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、これが分解することにより、ヒドロキシラジカル(OH·)、硫酸イオンラジカルが生成すると考えられている<sup>10)</sup>。



(2) 模擬汚染土作製方法 長野県産山砂と粘土(トチクレイ)を重量比 7.3 : 2.7 で混合し、次に、初期含水率は約 20%程度になるように水道水を添加した。さらに、1,4-ジオキサン水溶液(濃度 : 500 mg/L)を、1,4-ジオキサン含有量が 100 mg/kg-乾土となるよう添加した。

(3) 薬剤添加方法 薬剤添加方法のフロー図を Fig. 6 に、各試験区の配合を Table 6, 7 に示す。養生は 42 時間とした。

(a) SPS 及び PMSP 添加 模擬汚染土(湿潤土)200g に重量比 1.3%となるように、SPS 及び PMSP の 15%水溶液を添加し、一部の試験区は、硫酸第一鉄の水溶液を重量比 0.23%添加した。また、生石灰添加区は重量比 5%となるように添加した。

(b) フェントン法添加 模擬汚染土(湿潤土)200 g に重量比 2.5%となるように、35%過酸化水素水を添加した。次に、触媒として硫酸第一鉄水溶液を 0.28%添加した。また、生石灰添加区は重量比 5%となるように添加した。

4.2.2 酸化処理実験結果 SPS 添加区の 1,4-ジオキサン濃度と含水率の結果を Fig. 7, 8 に示す。PMSP 添加区とフェントン法区の結果を Fig. 9, 10 に示す。

(1) SPS 添加区の結果

(a) 1,4-ジオキサン溶出量 1,4-ジオキサン溶出量の初期値は約 8 mg/L であった。生石灰を添加しなかった SPS 添加区の触媒である硫酸第一鉄有り、無しのいずれも溶出量は、初期値の 1/10 弱程度であった。生石灰添加のみの場合の溶出量も初期値の 1/5 程度の低下であった。一方、SPS 及び生石灰添加区は、溶出量が初期値の 1/10 以下に低下し、環境基準値を下回った。触媒である硫酸第一鉄添加による大きな差はなかった。また、生石灰は SPS 添加して直ぐに添加した方が、溶出量低下が速かった。これは、生石灰のアルカリにより SPS の反応が促進されたものと考えられた。

(b) 含水率 いずれの試験区においても含水率の低下に伴い 1,4-ジオキサンの溶出量が低下する傾向にあった。なお、無添加区は薬液を添加していないため、初期の含水率が低くなっている。

生石灰添加によって、含水率は、初期値から 13~20% 低下した。生石灰無添加区の含水率の濃度低下は 9~

12%程度であったため、生石灰添加したことにより、4~8%含水率の低下が促進されたものと考えられた。こ

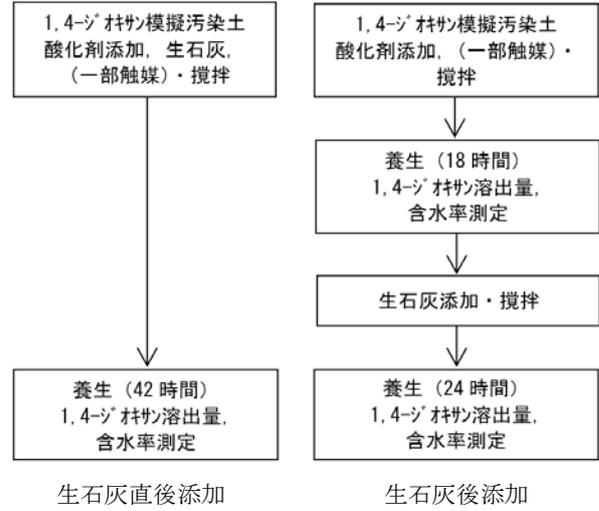


Fig. 6 薬剤添加フロー  
Flow of Chemical Agent Adding

Table 6 SPS 添加実験区  
Experimental Specimens of SPS Addition

	酸化剤	SPS	触媒(硫酸第一鉄)	生石灰
		添加割合 (%)	添加割合 (%)	添加割合 (%)
1	無添加区	—	—	—
2	生石灰	—	—	5
3	SPS(触媒有)	1.3	0.23	—
4	SPS(触媒有)+生石灰	1.3	0.23	5
5	SPS(触媒無)	1.3	—	—
6	SPS(触媒無)+生石灰後添加	1.3		5
7	SPS(触媒無)+生石灰直後添加	1.3		5

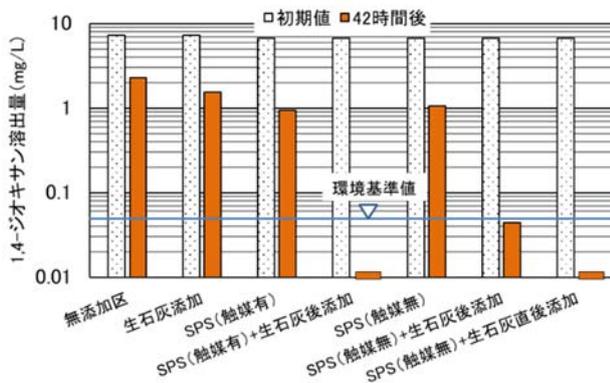


Fig. 7 1,4-ジオキサン土壌溶出量(SPS 添加区)  
Soil Elution of 1,4-Dioxane (SPS Test)

Table 7 PMSP, フェントン法実験区  
Experimental Specimens of PMSP or Fenton Reaction

	酸化剤	酸化剤溶液		触媒(硫酸第一鉄)	生石灰
		酸化剤	添加割合 (%)	添加割合 (%)	添加割合 (%)
1	無添加区	—	—	—	—
2	生石灰	—	—	—	5
3	PMSP(触媒有)	PMSP	1.3	0.23	—
4	PMSP(触媒有)+生石灰		1.3	0.23	5
5	PMSP(触媒無)		1.3	—	—
6	PMSP(触媒無)+生石灰		1.3	—	5
7	フェントン法	過酸化水素水	2.5	0.28	—
8	フェントン法+生石灰		2.5	0.28	5

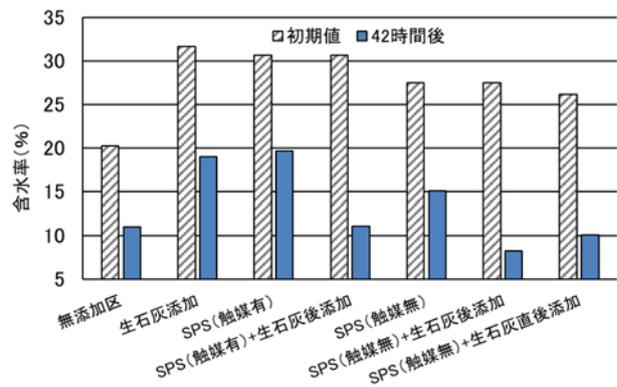


Fig. 8 含水率(SPS 添加区)  
Water Content (SPS Test)

のため、生石灰添加区は、生石灰無添加区と比較して1,4-ジオキサンの溶出量がさらに低下したと考えられる。

(2) PMSP,フェントン法試験区の結果

(a) 1,4-ジオキサン溶出量 生石灰添加のみでは、ほとんど溶出量低下が無かった。フェントン法よりもPMSPの方が、溶出量が低下した。次に、生石灰を添加することで、溶出量がさらに低下した。しかし、PMSPに対して触媒である硫酸第一鉄の添加効果は見られず、逆に溶出量低下が小さい結果となった。

(b) 含水率 生石灰無添加区は、ほとんど含水率が変化しなかった。一方、生石灰添加区は、含水率が約4%程度減少した。生石灰無添加区は、1,4-ジオキサン溶出量の低下が小さかったが、生石灰添加区は、1,4-ジオキサン溶出量低下は大きかった。これは含水率低下による1,4-ジオキサンの揮散促進効果によるものと考えられた。

4.3 大容量実験による生石灰添加効果の評価

4.3.1 加熱による酸化処理促進に関して 前章で述べた通り、生石灰を添加することで、水和熱による酸化処理促進効果が期待できる。しかし、前節の実験では、実験系が小さく、かつ保温していないため、温度上昇がほとんど観察されなかった。そこで、実験系を大きくし、さらに、保温容器に入れることで、温度上昇させ、酸化処理が促進するか評価した。

酸化剤に関しては、SPSとPMSPが同様に良好な結果が得られたが、より安価なSPSを用いることとした。

4.3.2 実験方法

(1) 供試材料 SPSと生石灰を用いた。

(2) 模擬汚染土作製方法 模擬汚染土作成方法及び薬剤添加方法を Fig. 11 に示す。長野県産山砂と粘土(トククレイ)を重量比2:5.5で混合した後、水道水を添加して含水率を約20%に調整した。次に、1,4-ジオキサン水溶液(濃度:500mg/L)を、1,4-ジオキサン含有量が100mg/kg-乾土となるよう添加した。

前節と比較して、粘土の含有量を大幅に増加させたが、酸化処理しづらい模擬汚染土を作製し、加熱による分解効果をより明確にするためである。

(3) 薬剤添加方法 450mL容のガラス瓶に、模擬汚染土200g(湿潤土)を入れ、模擬汚染土重量比1.3%となるように15%SPS水溶液を添加した。次に、SPS混合土の重量比5%の生石灰を添加し、混合した。

なお、ガラス容器の蓋は開放した。

(4) 加温・保温方法 概念図を Fig. 12 に示す。前述した通り、加温方法として、生石灰を添加した大量の土による水和熱を用いた。なお、加温用の生石灰混合土には1,4-ジオキサンは添加していない。

模擬汚染土と同様の割合で、山砂と粘土を混合し、水道水を添加した混合土に重量比5%の生石灰(0.5kg)を添加した。この混合土を密閉型のプラスチック製の容器に充填した。

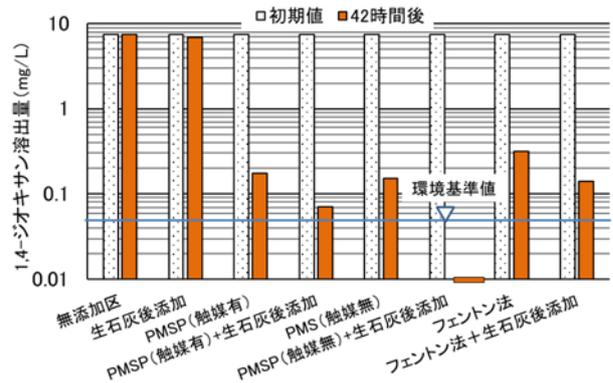


Fig. 9 1,4-ジオキサン土壌溶出量(PMSP, フェントン法区) Soil Elution of 1,4-Dioxane (PMSP, Fenton Reaction Test)

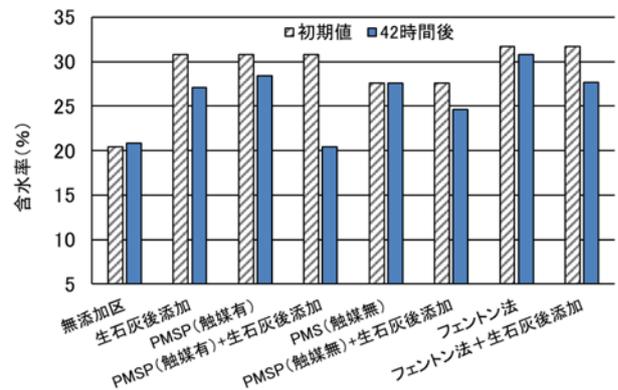


Fig. 10 含水率(PMSP, フェントン法区) Water Content (PMSP, Fenton Reaction Test)

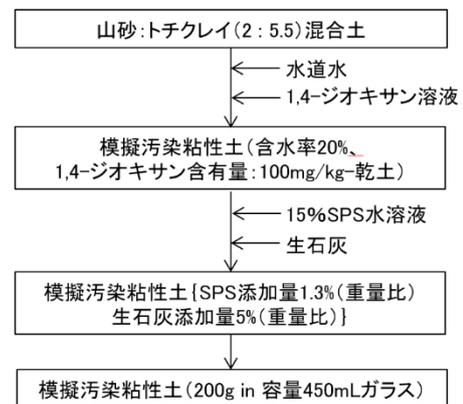


Fig. 11 模擬汚染土作成及び薬剤添加手順 Ways of Making Simulated Contaminated Soil and Procedure of Adding Chemical Agent

次に、(3)で述べた模擬汚染土を充填したガラス容器を、この生石灰混合土の中に埋設した。さらに、温度測定用の熱電対をガラス容器の中に挿入し、データロガーで土中の温度を記録した。また、小容量実験区は局所排気装置内で養生を行った。

実際の工事では、数 m<sup>3</sup> 以上の大容量の土壌改良工事を行うため、大容量実験+保温容器による温度上昇が実

際の工事により類似していると推察した。一方で、温度上昇の違いによる酸化処理への影響を、より詳細に把握するため、保温容器無しの実験区も作製した。

サンプリングは前節同様に、試験開始時、実験開始42時間後に行った。

4.3.3 実験結果

(1) 水和熱による温度上昇 生石灰の水和熱による温度上昇の結果を Fig. 13 に示す。小容量実験区は室温(22°C)一定であった。大容量実験区では、最高温度約40°C、30°C以上を約4時間30分間維持することができた。大

容量実験区+保温容器では、最高温度約48°C、40°C以上は約3時間20分、30°C以上は約8時間維持することができた。

(2) 1,4-ジオキサン溶出量 1,4-ジオキサン溶出量の結果を Table 8, Fig. 14 に示す。上昇温度が高い程、1,4-ジオキサン溶出量の低減効果が高かった。また、温度上昇が大きかった大容量実験区では、環境基準値を下回ることができた。なお、蓋をしていなかったため、無添加区でも揮散により1,4-ジオキサンが濃度低下したと考えられた。

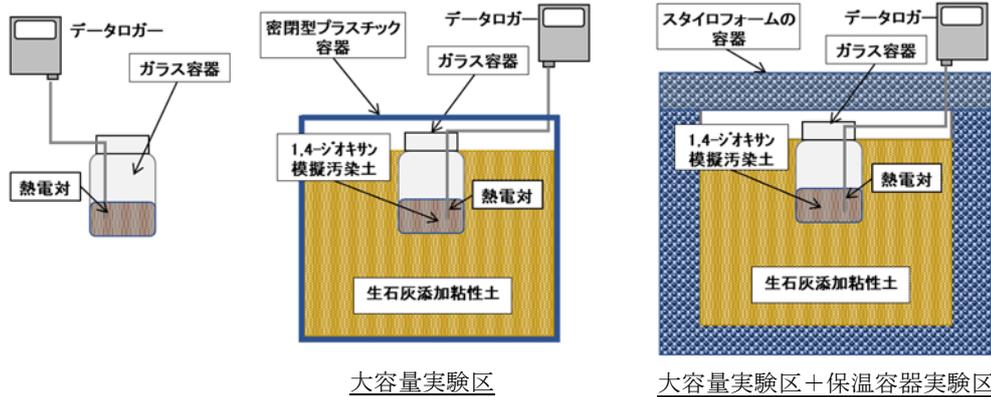


Fig. 12 実験系の模式図  
Model of Experiment

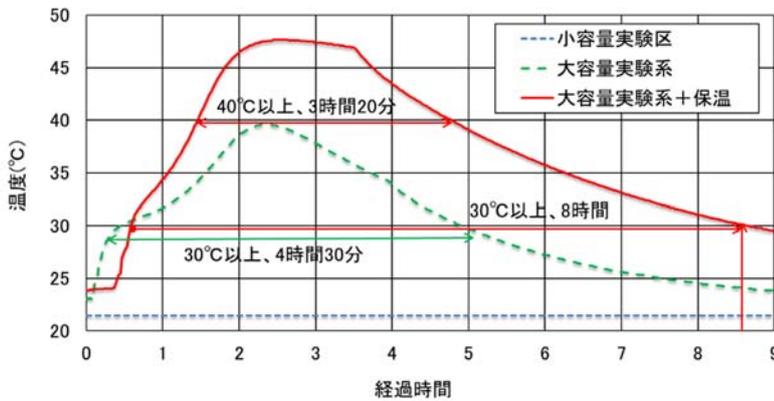


Fig. 13 水和熱による温度上昇  
Temperature of Heat of Hydration

Table 8 大容量実験の結果  
Results of Large Capacity Experiment

実験区	1,4-ジオキサン濃度 (mg/L)		含水率 (%)	
	初期	42時間後	初期	42時間後
小容量 (無添加区)	8.95	1.88	26	18
小容量実験区	8.95	0.05	30	27
大容量	8.95	0.02	30	26
大容量+保温実験区	8.95	0.01	30	23

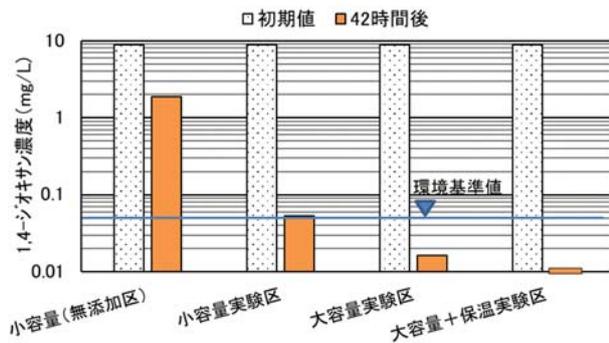


Fig. 14 1,4-ジオキサン土壌溶出量  
Soil Elution of 1,4-Dioxane

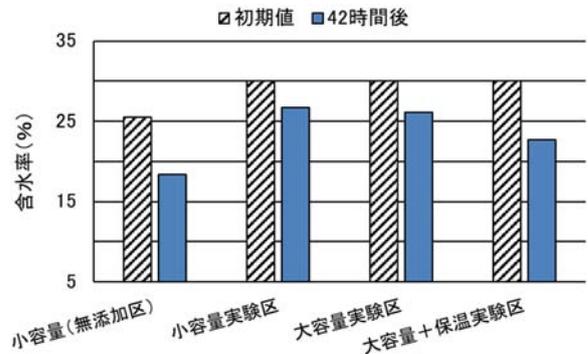


Fig. 15 含水率  
Water Content

(3) 含水率 含水率の結果を Table 8, Fig. 15 に示す。蓋をしていなかったため、無添加区も含め含水率は低減したが、上昇温度が高い程、含水率低下も大きかった。

## 5. まとめ

某所から採取した 1,4-ジオキサン実汚染地下水を用いた化学酸化処理促進技術や、1,4-ジオキサン模擬汚染粘性土の化学酸化処理促進技術の効果を検証した。得られた結果を以下に示す。

- 1) 酸化処理阻害物質であるマンガンを含む地下水をアルカリ性にする事で、マンガン地盤中で不溶化し、1,4-ジオキサンの酸化処理を良好に進めることができた。
- 2) アルカリによるマンガン除去方法として、地盤中に井戸から水酸化ナトリウム水溶液を注入する方式と、水酸化カルシウム吸着壁を構築し、吸着壁でマンガンをトラップする両方式を適用できる。
- 3) 1,4-ジオキサン汚染粘性土は、酸化剤に、生石灰を添加することで、生石灰のアルカリ性と、水和熱により、酸化処理が促進され、土壤環境基準値を下回ることができた。
- 4) 汚染粘性土に生石灰を添加することで、含水率低下が促進され、処理土のハンドリングが容易となる。

## 謝辞

共同研究者である岩手大学理工学部システム創成工学科の晴山先生には、本論文作成にあたり様々なご指導いただき深く感謝いたします。

## 参考文献

- 1) 安部明美:1,4-ジオキサンによる水環境汚染の実態と施策 ー地方試験研究機関の仕事に着目してー, 神奈川県環境科学センター業務報告 2006 年版, pp53-63, 2006.01
- 2) 中央環境審議会土壤農薬部会土壤制度専門委員会: 土壤汚染対策法に基づく特定有害物質の見直しその他 法の運用に関し必要な事項について(第 2 次答申), <https://www.env.go.jp/press/files/jp/28906.pdf>, 閲覧日 2019.07
- 3) 経産省 製造産業局 化学物質管理課 化学物質安全室: 優先評価化学物質 平成 29 年度製造・輸用量実績, [https://www.meti.go.jp/policy/chemical\\_management/ka-sinhou/files/information/volume/priority/Volume\\_priority\\_h29.pdf](https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/ka-sinhou/files/information/volume/priority/Volume_priority_h29.pdf), 閲覧日 2019.07
- 4) 環境省水・大気環境局長: 土壤汚染に係る環境基準の追加及び地下水の水質汚濁に係る環境基準における項目名の変更並びに土壤汚染対策法の特定有害物質の追加等に伴う土壤汚染対策法の運用について, 環水大土発第 1604151 号, 2016.4
- 5) 緒方浩基, 他: 1,4-ジオキサン汚染水酸化分解処理に及ぼす共存物質の影響評価, 第 21 回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会, pp.515-518, 2015.6
- 6) 高坂流聖, 他: 過硫酸法における 1,4-ジオキサン分解に及ぼす地下水中の分解阻害要因の検討, 第 22 回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会, pp.640-641, 2016.6
- 7) 水島祐希, 他: 過硫酸法による 1,4-ジオキサン分解における地下水の阻害要因とその低減化について, 第 23 回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会, pp.272-273, 2017.11
- 8) Douglas G.B.: Eh-pH Diagrams for Geochemistry, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1988
- 9) 西田雄三: Fenton 反応とヒドロキシラジカル, The Chemical Times vol2, pp.94-96, 2015.4
- 10) R.J.Kennedy and A.M. STOCK: The Oxidation of Organic Substances by Potassium Peroxymonosulfate

- 1) 安部明美:1,4-ジオキサンによる水環境汚染の実態と施策 ー地方試験研究機関の仕事に着目してー, 神