



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	有機化合物による土壌・地下水汚染に関する研究動向と今後の課題
Author(s)	石井, 一英; 田中, 信寿
Description	第3回衛生工学シンポジウム (平成7年11月9日 (木) -10日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 1 水処理、廃棄物処理 . P1-16
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 3, 77-82
Issue Date	1995-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7887
Type	departmental bulletin paper
File Information	3-1-16_p77-82.pdf



1-16

有機化合物による土壌・地下水汚染に関する研究動向と今後の課題

北海道大学工学部 ○石井一英 田中信寿

1. はじめに

トリクロロエチレン(TCE)、テトラクロロエチレン(PCE)等の有機塩素系溶剤による土壌・地下水汚染が深刻な問題となっている。そして現在までに様々な研究が行われ、また汚染現場では調査や浄化作業も実施されている。しかしその調査や浄化例の報告から、その費用、時間が膨大となっていることが判明¹⁾してきており、行き詰まりの様相を帯びている。その理由として汚染を浄化する特效薬がなく、効率の低い状態で作業を実施し続けなければならないという現状が考えられる。そこで本報告は、このような問題を打開するために今後どのような研究、開発をすべきかを今までの研究動向と共に考えてみることにする。なお本報告では有機化合物として有機塩素化合物等の難水溶性液体 (non-aqueous phase liquid, NAPL)を取り上げることとした。

2. 現状の把握

2.1 土壌・地下水汚染の現状

1) 土壌汚染

平成6年度に環境庁が行った土壌汚染に関する全国的な調査²⁾(全国118地方公共団体を対象)によると、昭和50年以降に判明した汚染事例は232件(平成4年度は177件)であり、このうちTCE、PCE等の有機塩素化合物による汚染事例は115件で約50%(平成4年度は73件41%)であった。また汚染原因となった事業種は、金属製品製造業、電気機械器具製造業、洗濯業が多い。なお平成6年度の調査段階で、汚染対策状況は実施中又は検討中のものを合わせて82件で35%となっている。

2) 地下水汚染

1984年度以降毎年度、地方自治体が地下水調査を行い環境庁がまとめている。平成5年度の地下水質測定結果³⁾(概況調査：地域の全体的な地下水質の状況を把握するために実施する調査、全国1520市区町村を対象)を表1に示す。表よりTCE、PCEによる汚染が多く見られる。またTCEの嫌気性微生物による分解副生成物である⁴⁾cis-1,2-ジクロロエチレンによる汚染の例も見られる。一方TCEの代替物質として生産・消費されている⁵⁾1,1,1-トリクロロエタンについては、基準値を超過している例は見られないが、基準値が1mg/Lと他の物質に比べて高いことが原因であると考えられ、今後注意が必要である。またベンゼンで汚染されている例も1件確認されており、石油等による汚染の事例も今後増加すると考えられる。

2.2 研究動向

1995年3月に土木学会環境工学委員会がとりまとめた「関東地域における地下水汚染とその対策調査(別冊版)地下水汚染調査文献集」を基に、日本における有機化合物(有機塩素化合物、石油類芳香族化合物)による地下水汚染に関する研究動向をまとめた。方法は文献題名、キーワード、及び要旨に上記関連

表1 平成5年度地下水質測定結果(概況調査)³⁾

物質名	井戸数			基準値* (mg/L)
	調査数(本)	超過数(本)	超過率(%)	
ジクロロタン	964	0	0	0.02
四塩化炭素	2383	1	0.04	0.002
1,2-ジクロロエタン	924	0	0	0.004
1,1-ジクロロエチレン	1010	1	0.1	0.02
シス-1,2-ジクロロエチレン	1010	9	0.9	0.04
1,1,1-トリクロロエタン	3960	0	0	1
1,1,2-トリクロロエタン	974	0	0	0.006
トリクロロエチレン	4480	15	0.3	0.03
テトラクロロエチレン	4480	24	0.5	0.01
ベンゼン	909	1	0.1	0.01

* 基準値は平成5年3月の水質環境基準の改正値

表2 文献調査結果

大分類	小分類	文献数	割合(%)	小計	割合(%)
総論	総論	45	10.8	59	14.2
	解説	14	3.4		
汚染・調査事例	汚染事例	127	30.5	220	52.9
	調査・分析方法	55	13.2		
	浄化事例	8	1.9		
	総論	30	7.2		
挙動	吸着・溶出等	20	4.8	62	14.9
	分解	13	3.1		
	原液挙動	3	0.7		
	気化学挙動	4	1.0		
	人体影響	4	1.0		
	総論	18	4.3		
数値解析	挙動に関するもの	14	3.4	18	4.3
	浄化に関するもの	4	1.0		
	微生物学的手法	23	5.5		
浄化技術	物理化学的手法	8	1.9	40	9.6
	総論	9	2.2		
水処理方法		17	4.1	17	4.1
合計		416	100.0		

物質に触れている文献を抽出し分類した(表2)。分類項目は、1. 総論・解説、2. 汚染・調査事例、3. 土壌・地下水中での挙動に関するもの、4. 数値解析、5. 浄化技術、6. 水処理技術の6つであり、表2に示すようにさらに小分類に分けた。表より汚染・調査事例が一番多く、これは地方自治体が毎年行っている地下水質調査に関する報告が多数文献集に抽出されたためである。次いで挙動に関する文献が多く、吸着・溶出等の実験的研究に関するものが多い。しかし原液挙動や気化挙動に関する研究は少ない。また浄化技術や水処理技術に関する報告も最近増えている。

3. 個々のプロセスにおける現状と課題

汚染発覚から修復作業が終了するまでの概念図を図1に示す。以下、この概念図に従って現状と課題を示す。

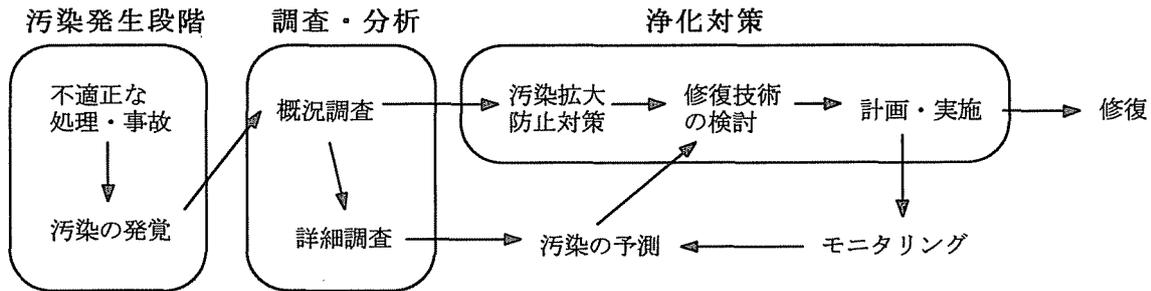


図1 土壌・地下水汚染における汚染発生から修復までのフロー図

3.1 汚染発生段階

土壌・地下水汚染は化学物質の不適正な処理・事故によって生じる場合が多い。汚染段階での類型化をその発生原因に基づいて行くと次のようになる⁶⁾。

- 1) 廃棄物に関連した汚染
 - ・・・埋立地、不法投棄等
- 2) 工場及びその周辺における汚染
 - ・・・IC工場、クリーニング事業所等での貯蔵タンク等の漏出
- 3) 河川等の表流水に起因している汚染
 - ・・・工場排水等
- 4) 市街地における汚染
 - ・・・ガソリンスタンド(石油類)、クリーニング事業所

これらのうち1)、2)、4)の場合が多い。

土壌・地下水汚染の特徴として、農業等による地下水汚染に比べて、非常に狭い範囲に限定された点源的な汚染であることが言える。従って汚染が生じてから汚染が発覚するまでには時間のかかるケースが多い。現在、条例、要綱又は行政による調査や住民の通報等により汚染が発見される場合が多いこと³⁾を考えると、汚染可能性のある物質を扱っている事業所等に、汚染の未然防止対策や周辺のモニタリングを行わせることによって、汚染を未然に防いだり、又は最小限度に食い止めるようにできると思われる。また市街地における石油等による汚染事例^{1,7)}はそれほど多くは報告されていないが、今後増加する可能性がある。

3.2 調査・分析

調査・分析は、大きく分けて概況調査と詳細調査に分けられる。概況調査は汚染物質並びに汚染範囲の同定、汚染源の推定を目的に行われ、平面的に広範囲を迅速に調査できる手法が用いられている。現在は井戸水質調査だけではなく、土壌ガス中に揮発した

表3 土壌ガスサンプリング法の種類

分類	調査手法	内容
アクティブ法	検知管法 ⁸⁾	ボーリングバーで地面に約1mの孔を開け、検知管を差し込みガスを吸引する。
	可搬式ガスクロ法 ⁹⁾	ボーリングバーで地面に約1mの穴を開け、ガスを吸引しガスクロ(PID)で分析する。
	移動分析車法 ¹⁰⁾	地面に径5cm、深さ1mの小孔を開け、ガスを吸引し分析車内のガスクロで分析する。
	土壌ガスモニタリング ¹¹⁾	電動ハンマー等で径3cm、深さ2mの孔を開け、土壌ガス採取用のステンレス管を挿入し、ガスをテドラバックに吸引する。その後持ち帰り分析する。
パッシブ法	フィンガープリント法 ¹²⁾	活性炭のコーティングされたワイヤが収納されたガラス管を地中約30cmの深さに管口を下向きに1~3週間埋設する。その後吸着された物質を加熱脱着して分析する。

汚染物質の濃度を測定する土壤ガスサンプリング法により汚染源を推定する方法がよく用いられている(表3)。土壤ガスサンプリング法には、ポンプ等で強制的にガスを採取するアクティブ法と土壤ガス中における対象成分の自然拡散を利用して吸着剤などによって目的成分を採取するパッシブ法とがある。これらの調査方法に関しては種々の問題点が指摘されており、松井ら¹³⁾は土壤ガスを吸引する場合の吸引速度、吸引量等に注目し考察をしているが、その結果、深さ60~85cmで窄孔した直後に100mL/minで吸引した場合±90%程度のばらつきがあると報告している。また浅田ら¹⁴⁾は測定間隔について考察しており、0.001ppmレベルの感度を持つ調査手法では100mメッシュ以下の測定間隔で調査を行う必要があることを明らかにしている。

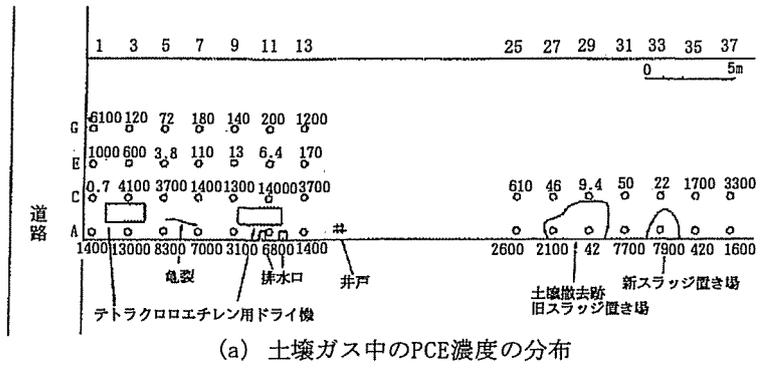
一方詳細調査は、概況調査によって推定された汚染源を更に絞り込むことを目的としており、修復作業のための前調査と言ってもよい。多くはボーリング調査を施し、地下水並びに土壤をサンプリングし鉛直方向の汚染物質の分布を調査する。ここでPCEによる汚染の汚染源付近の土壤ガス調査とボーリング調査結果例¹⁵⁾を図2に示す。ここはドライクリーニング事業場跡地であり、マサ土とシルトが互層した地域である。PCE濃度は土壤含有量で地下2.3mで62000mg/kg、5.5mで32000mg/kgと観測されており、非常に高濃度部分が発見された例である。しかし、観測される土壤含有最高濃度が $10^1 \sim 10^3$ mg/kg程度の汚染事例も見られる。表4は他の汚染事例も含めた汚染源で検出された最高濃度⁴⁾である。これらの汚染物質の存在形態は土壤に吸着された状態であると考えられ、もつと高濃度の地点(汚染物質が原液状態で存在している地点)を探索する必要がある。従ってボーリング調査により得られたデータ等から、次のボーリング地点を推測したり、汚染源を推測する必要がある。また汚染源の深さ方向の位置を推測するために、高濃度部分と地層の関係も十分に解明する必要もある。

最後に概況・詳細調査は汚染現場の地域的な特性(地質、地下水深さ、市街地であるかどうか)により大きく影響を受け、どのケースにどの調査手法が精度、費用、時間的に最適であるか等の研究はされておらず今後の課題と言える。

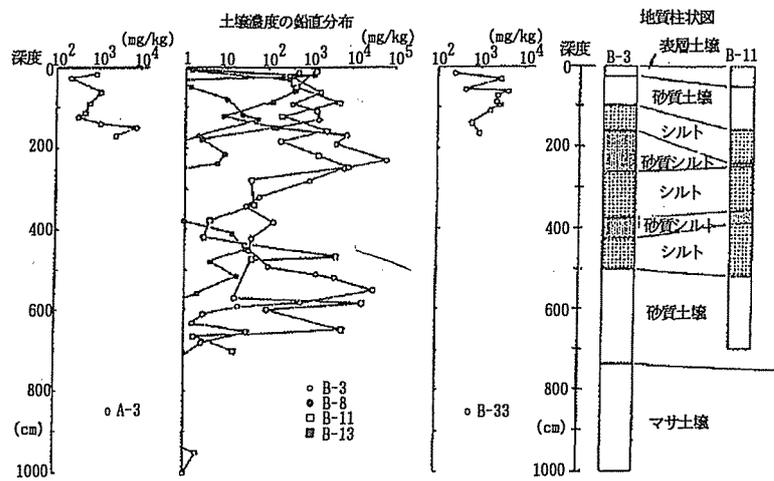
最後に概況・詳細調査は汚染現場の地域的な特性(地質、地下水深さ、市街地であるかどうか)により大きく影響を受け、どのケースにどの調査手法が精度、費用、時間的に最適であるか等の研究はされておらず今後の課題と言える。

3.3 浄化方法

浄化方法は、大きく分けると汚染物質の拡散防止技術と汚染物質の分解・除去技術に分けられる¹⁵⁾(図3)。拡散防止技術は汚染物質の地下水への溶出を防ぐこと



(a) 土壤ガス中のPCE濃度の分布



(b) 地質柱状図と土壤濃度の鉛直分布

図2 PCEによる汚染の調査例¹⁵⁾

表4 汚染源の土壤・地下水・間隙ガス中の有機塩素化合物の最高検出濃度⁴⁾

事例 No.	汚染物質	土壤 mg/kg	地下水 mg/L	土壤ガス ppmv
1	TCE	865	137	1500
2	TCE	6600	140	—
3	TCE	40	360000	—
4	TCE	10	410	—
5	TCE	138	455	9400
6	TCE	232	1390	—
7	TCE	21000	40	—
8	TCE	4300	28	—
	PCE	14000	75	—
9	PCE	360	80	—
10	PCE	8100	33	14000
11	PCE	25000	22	3000
12	PCE	62000	160	14000

が目的であり、汚染土壌を封じ込めたり不溶化する手法がある。これらは重金属等の汚染物質に対してよく用いられる方法である。有機塩素化合物等に対しては揚水を行い地下水流れを制御する手法が用いられているのが現状である。しかし適切な揚水を行うことができずに、汚染範囲をかえって拡大することも考えられ、慎重な計画、実施、モニタリング等が重要である。

分解・除去技術は、汚染物質を土壌層内から取り出してから処理する方法と、原位置で無害化する方法に分かれる。前者には、地下水揚水、土壌の除去、土壌ガスの抽出等の技術があり、その後に水、ガス中から汚染物質が回収あるいは分解される。後者は微生物分解が主たる技術であるが、分解副生成物質による二次汚染が懸念されている。

ここで地下水の揚水と土壌ガス抽出を同時に行う二重抽出法による浄化作業の例¹⁶⁾を示す。図4は、そのガス抽出法による回収作業結果例である。

問題点と課題を列挙すると、

- 図より作業実施初期は回収率は高いが、時間と共に指数関数的に回収率が減少することが分かる。しかし回収率が減少するのは当然で、問題となるのは浄化に要する時間が長くなり、結果として費用が高くなることである。
- ガス抽出法は土壌層内の圧力を負圧にするため地下水位が上昇し、汚染物質が水で被覆され回収率が低下すると予測される¹⁾。そこで、地下水揚水量を増加し地下水位を下げる方策がとられた(図4中の装置改良時期に相当)が、この汚染事例の場合は回収率は増加しなかった。このことから浄化に伴う地下水位の変動によって汚染の場がどのように変化するか定量化する必要がある。
- 浄化対策に関する研究では、土壌ガス抽出に関するもの¹⁷⁾が多いが、最適な抽出方法(抽出井戸の間隔、吸引流量等)は理論的に求められてはおらず、現場で運転しながら決定されているのが現状である。
- どのレベルにまで修復するかもっと議論されるべきである。汚染されていない水を得るという目的であれば揚水してからの水処理に費用をかけることも考えるべきである。

3.4 まとめ

ここで問題点をまとめると以下ようになる。

- 有害な化学物質を扱っている工場、事業所で汚染未然防止対策や周辺地域のモニタリングが実施される体制になっていないため、汚染が生じていても発見まで時間がかかってしまう。
- 現場調査に関しては、各々の地域性に適合した調査方法を用いる等といった方法論がない。また、調査費用が非常に高い。また吸着量程度の汚染の分布しか得られなかった場合、より高濃度の地点(ただし原液が存在する可能性があるなら)を探索するべきである。

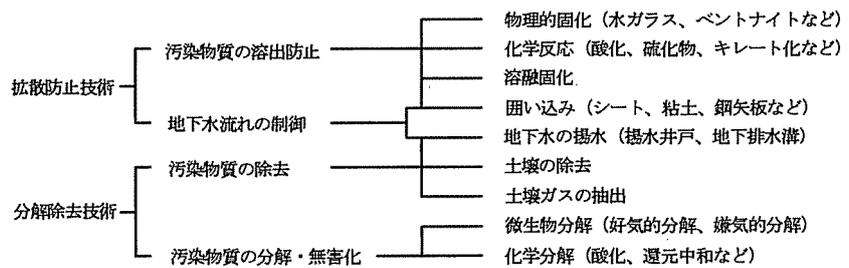


図3 土壌・地下水汚染の浄化対策技術¹⁵⁾

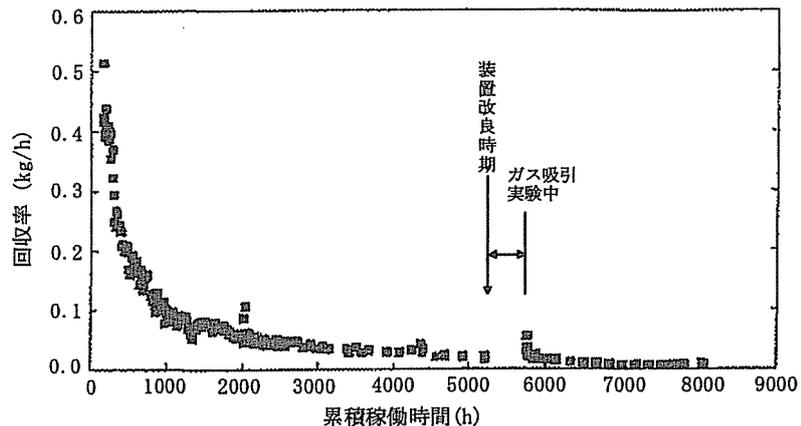


図4 トリクロロエチレン回収率の経時変化¹⁶⁾

3. 浄化対策に関しては、個々の浄化技術が始動され始めた段階で、最適な運転法を現場で模索している段階である。従って汚染状況、汚染レベルに合った浄化対策が施されている場合が少ない。また複数の修復技術を浄化進行に従い組み合わせる等の検討が必要である。

従って今後の課題としては、汚染状況や汚染レベル又は地域特性に合った修復技術を選択又は開発すると共に複数の修復技術を修復進行と共に切り替えることを前提に、修復技術、モニタリング等が計画、実施されなくてはならない。しかしなによりも有害な化学物質又は汚染可能性のある物質を管理するという立場から、図1のフロー全体を統括的にとらえた理論に基づく方法論、体系づけが必要であると考えられる。

5. 今後の課題 —NAPL原液挙動の重要性—

ある有限の空間内において、汚染物質を土壌ガスの抽出又は地下水の揚水により回収すると仮定する。浄化作業をより効率的に行う(回収率の増加及び修復まで時間の短縮)ためには、ガス抽出量又は揚水量 $Q[m^3/h]$ を大きくするか、浄化対象範囲 $V[m^3]$ を小さくすれば良いと考えられる。しかし一般に Q を大きくすることは費用、エネルギーの許す範囲内で達成できても、 V に関しては高濃度汚染部分を特定し、浄化対象範囲を囲い込まなければ無理であると考えられる。そこで、浄化作業における律速因子を整理し、次の2つに分けた。

1. 浄化の対象となる地質構造の不均質性、不確実性に起因
2. 汚染物質の存在形態に起因(表5)

1. に示すような状況では、汚染物質輸送の媒体となる土壌ガスや水の移動を完全に制御することができないため、浄化対象範囲の浄化が進行しないことが考えられる。現在の対応策としては、地質環境の測定技術の改善や、確率論的な考えを導入した数値シミュレーション¹⁸⁾が研究されている。

2. に示す状況では、浄化の進行と共に、汚染物質が原液で存在する状態

表5 汚染物質の存在形態と浄化の際の律速因子

case	存在形態		律速因子	浄化
a	不飽和水帯	原液	揮発速度	ガス抽出
b		土粒子に吸着又は土壌水に溶解	固相→(水相)→気相への移動	
c	飽和水帯	原液	水への溶解	地下水揚水
d		土粒子に吸着又は地下水に溶解	固相→水相への移動	

(case a, c)から、土壌粒子に吸着された状態(case b, d)へと変化し、結果として相間の物質移動が律速になってしまうことが考えられる。対応策として、環境に対して影響の少ない有機溶剤や界面活性剤を使用することにより相間の物質移動を促進する試みがなされている。例えばAugutijn et al¹⁹⁾は有機溶剤の使用により土壌粒子に吸着した汚染物質の回収率が上昇することを確かめている。またガス抽出により地下水位が上昇し、汚染の場が不飽和水帯から飽和水帯へ変化することも考えられるが、地下水位の移動に伴う汚染物質の挙動に関する定量的な研究は乏しい。

従って浄化を効率的に行うためには、汚染物質原液の存在する高濃度部分を特定し囲い込むことによって、浄化対象範囲 V を最小にすることが重要であると考えられる。その結果として回収率の増加と浄化時間の短縮が期待できる。汚染修復の第一段階としてはかなり有効な手段であると考えられるが、原液の土壌層内における移動に関する研究は少なく、原液の存在する範囲を決定できないのが現状である。よって土壌・地下水層内での汚染物質原液の移動が明確になれば、修復対象範囲を決定でき、効率的な浄化作業が可能であると考えられる。

またその他に、

- ・地層等の条件によって汚染物質原液がどのように移動し、どのような汚染プルームが形成されるか。
- ・地下水面付近でどのような挙動をするか。地下水位の変化によって影響をどの程度受けるか。

・原液が通過した後に、どの程度吸着量として土壌中に含有されるか、また低濃度の汚染ブルームがどのように形成されるか。

などが明確になれば、汚染機構の解明、調査手法の最適化、浄化方法の選定、運転の最適化等、図1のフロー全体を統括する理論体系の形成に大きく貢献できると考えられる。

また、有害化学物質管理の立場からは、“有害な物質が環境中に放出された時に、どのような挙動をするか”ということが重要で、あらゆる化学物質に対してその貯蔵管理方法が厳密に議論されるべきである。また事故などにより土壌層内に漏出した場合に適切に対応する必要がある。

今後、有害であることが判明してもその社会的有用性からどうしても使用しなくてはならない化学物質についてその生産から貯蔵管理、使用、回収、廃棄まで統括的に扱い、その使用の可否を検討すべきであり、その枠組みの中で、事故や不法投棄などにより汚染が生じたときにどのような対策がとれるかが議論されるべきである。土壌層内におけるNAPL原液挙動の解明は、その評価のための基礎的な情報を与えることができると考えている。

参考文献

- 1) 例えば、石坂信也：熊本市における地下水汚染とその対策について、水環境学会誌, Vol. 17, No. 2, pp91-95 (1994)
- 2) 環境新聞, 環境新聞社, 平成7年8月23日付 (1995)
- 3) 平成7年度版 環境白書, 環境庁編
- 4) 中杉修身：土壌・地下水中における汚染物質の挙動, 水環境学会誌, Vol. 17, No. 2, pp76-80 (1994)
- 5) 吉田文和著：ハイテク汚染, 岩波新書 (1989)
- 6) 関東地域における地下水汚染とその対策調査, 土木学会環境工学委員会 (1995)
- 7) 中熊秀光, 佐藤市子ら：ガソリンによる地下水汚染, 水環境学会誌, Vol. 17, No. 5, pp315-323 (1994)
- 8) 鈴木喜計ら：有機塩素化合物による地質汚染簡易調査法, 公害と対策, Vol. 25, No. 15, 1505-1512 (1989)
- 9) 野々口稔ら：ATD/GC/PID分析による土壌ガス調査, 公害と対策, Vol. 27, No. 12, pp1212-1214 (1991)
- 10) Glenn M. Thompson and Donn L. Marrin : Soil Gas Contaminant Investigations: Dynamic Approach, Ground Water Monitoring Review, Vol. 7, No. 3, pp 88-93 (1987)
- 11) 吉岡昌徳, 山崎富夫ら：土壌ガスモニタリングを用いた揮発性有機塩素化合物による地下水汚染調査, 水環境学会誌, Vol. 15, No. 10, pp719-725 (1992)
- 12) 坂井茂：地下水汚染の新しい調査方法”フィンガープリント法”について, 公害と対策, Vol. 25, No. 8, 827-830 (1989)
- 13) 松井敏郎, 宮本健一ら：土壌ガス中有機塩素化合物の測定方法, 第27回日本水環境学会年会講演集, pp524-525 (1993)
- 14) 浅田憲子, 勝野豊ら：有機塩素化合物の土壌ガス濃度の距離減衰からみた測定間隔に関する考察, 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 第3回講演集, pp345-348 (1994)
- 15) トリクロロエチレン等の地下水汚染防止に関する研究, 国立環境研究所特別研究報告, SR-15-94' (1994)
- 16) 石坂信也, 村上陸子：熊本市における地下水汚染とその対策について, 環境と測定技術, Vol. 21, No. 5, pp57-67 (1994)
- 17) 例えば、宮本健一ら：土壌中有機塩素化合物の気化挙動の解析, 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 第3回講演集, pp171-174 (1994)
- 18) 例えば、米田稔ら：揚水に起因する地下水水質の悪化—確率的シミュレーションによる検証—, 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 第3回講演集, pp17-22 (1994)
- 19) C.M Augustijn et al. : Remediation of Contaminated Soils by Solvent Flushing, Jour. Environ. Eng., Vol. 20, No. 1, pp42-57 (1994)