



TOHOKU  
UNIVERSITY



# 1,4-ジオキサンの環境動態の把握に基づいた土壌調査法の開発に関する研究

東北大学 環境科学研究科

駒井 武・中村 謙吾

国際航業株式会社

中島 誠・日高 レイ

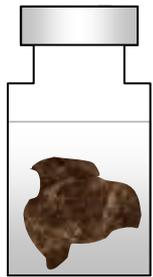
# 研究開発の目標

土壌・地下水における環境動態の解明および解析手法の高度化に基づき、各種現場条件下での1,4-ジオキサンの簡易調査およびスクリーニング手法を開発する。

- (1) 土壌・地下水における環境動態の解明(サブテーマ1)  
土壌および地下水環境における溶出挙動の解明  
わが国特有の土壌種、難透水層における環境動態  
複合成分の各種物性、土壌ガス、間隙水の相互作用
- (2) 簡易調査およびスクリーニング法の開発(サブテーマ2)  
表層土壌の簡易調査手法および現場装置の開発  
迅速かつ安価のスクリーニング手法の提案  
地下水モニタリングとの併用による簡易調査法
- (3) 汚染現場での適用性に関する総合評価(サブテーマ1, 2)  
1,4-ジオキサンの汚染現場にて実証試験の実施  
土壌・地下水汚染現場、廃棄物処分地等

# (1) 土壌・地下水における環境動態の解明

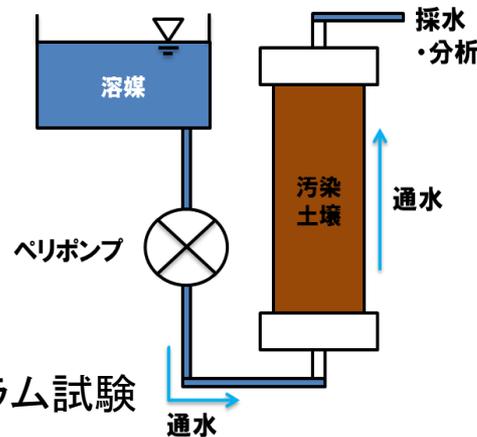
- 課題: ① 1,4-ジオキサンの環境特性およびパラメータの取得  
既存の研究調査、現場調査などのデータ収集および解析
- ② 土壌特性の把握に基づく1,4-ジオキサンの環境挙動  
わが国特有の土壌種を用いた分配、吸着、反応特性
- ③ 現場環境における土壌および地下水における環境動態  
汚染物質の移動特性、難透水層などのトラップ特性



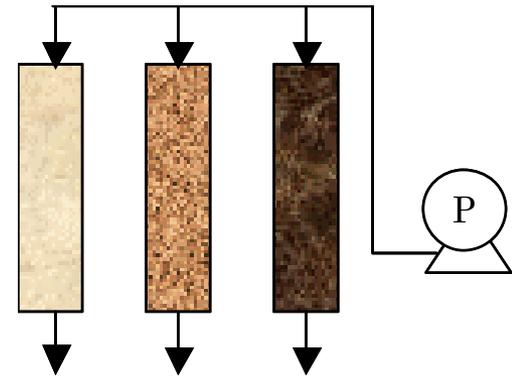
溶出試験



代表的な土壌種  
(砂質、ローム等)



カラム試験

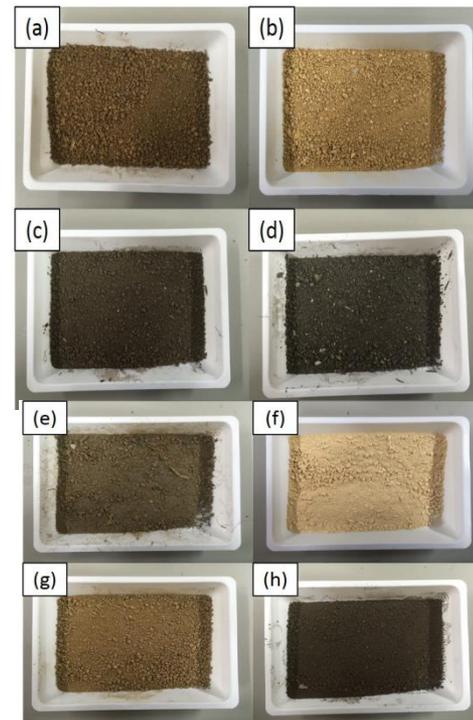
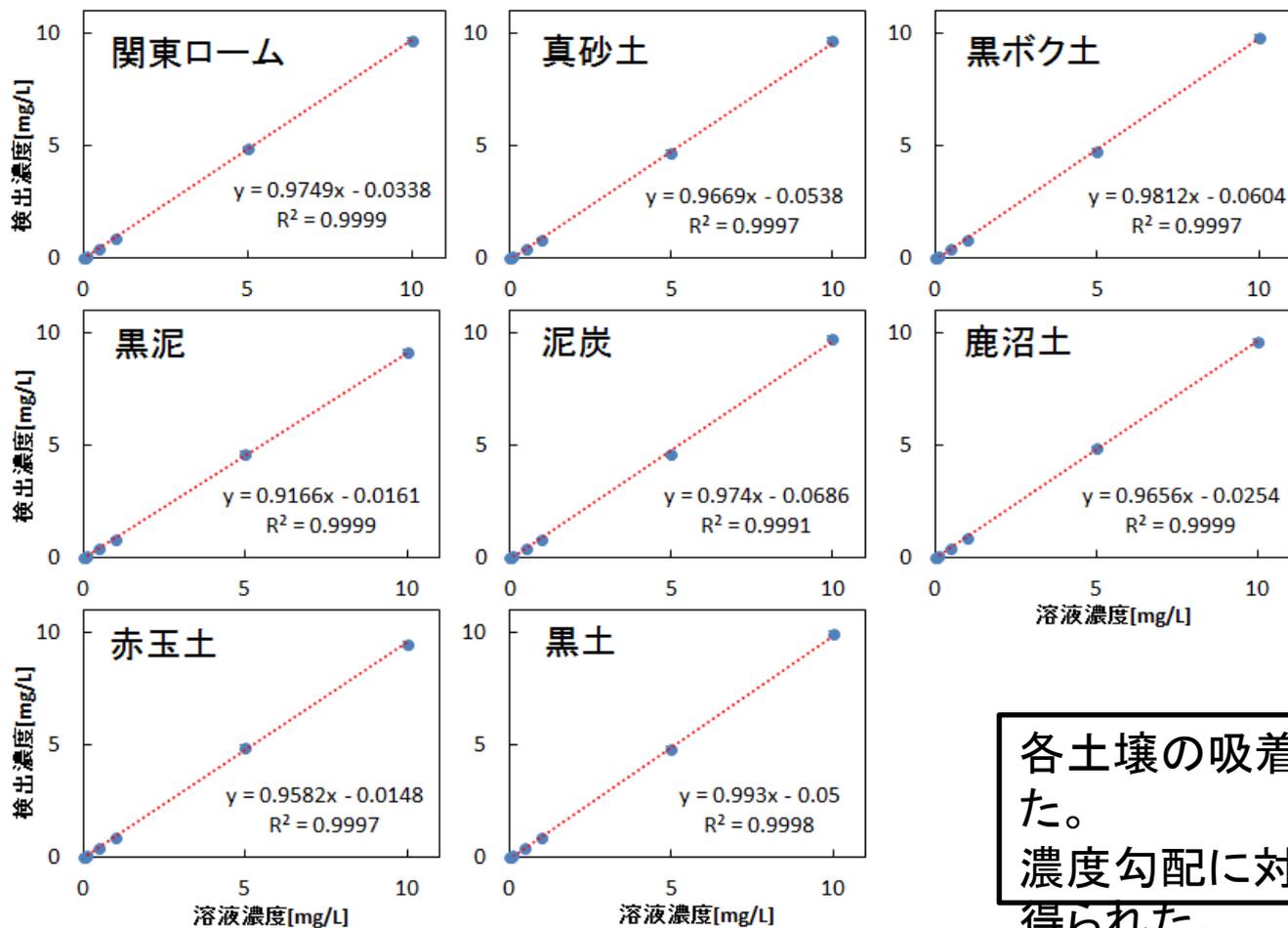


移動性、トラップ性等の把握のための試験法

- 物性などの基礎パラメータ
- 分散係数など輸送パラメータ
- 土壌吸着などのパラメータ
- 溶出挙動

- 移動性の基礎パラメータ
- 反応性など輸送パラメータ
- 多相物質移行のパラメータ
- 複成分との相互作用

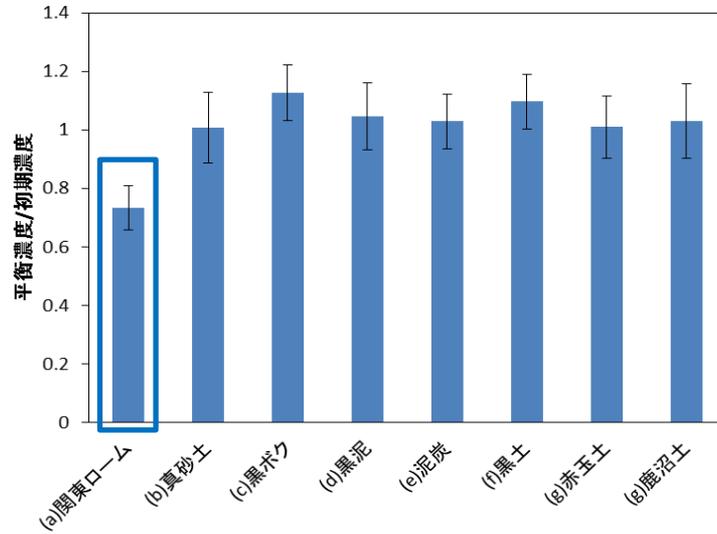
# 1,4-ジオキサンの土壌への吸着性



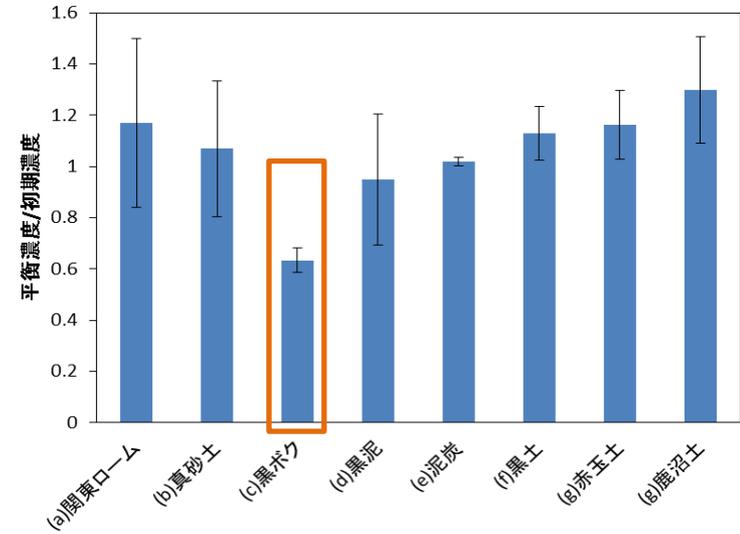
各土壌の吸着試験は、N=3で行った。  
濃度勾配に対して、線形に吸着式が得られた。

吸着試験で行った実験から、1,4-ジオキサンは通常的环境条件では土壌表面に数%しか吸着性されず、多くは滲出された液相に存在することが分かった。  
→土壌環境中に放出された1,4-ジオキサンの大部が、土壌間隙や地下水中に分布することが示唆された。

# 土壌含水比の違いによる吸着量の変化



絶乾土壌を用いた吸着試験結果



含水比10wt%土壌を用いた吸着試験結果

絶乾土壌: 関東ロームで10~30%程度吸着

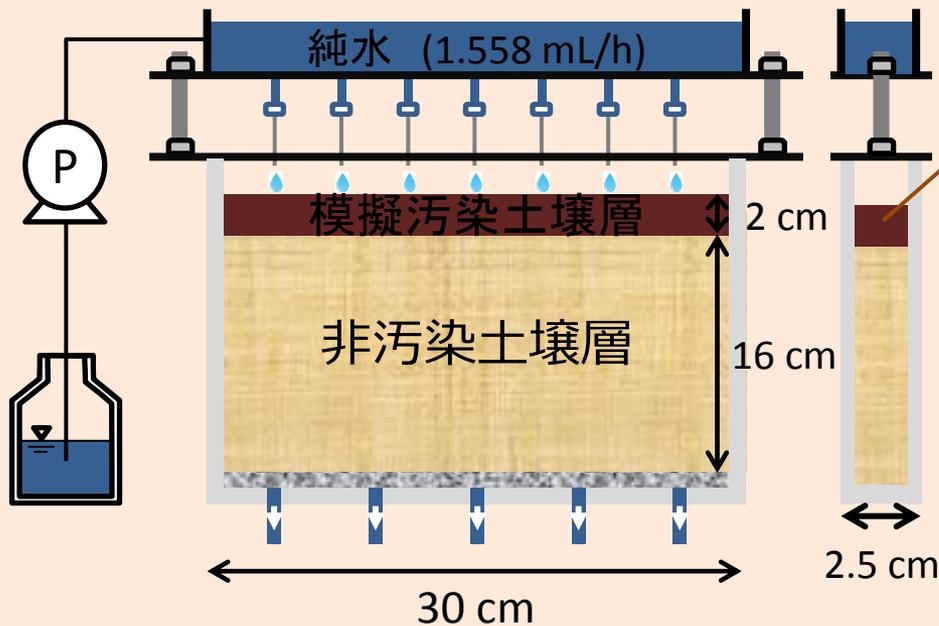
含水比調整土壌: 黒ボクで20~30%程度吸着

土壌中の含水比に着目すると、特定の土壌のみ最大で10~30%程度の吸着性を示す。

土壌の団粒構造の違いによって、土壌表面や土壌内部の微細空隙において吸着能を有し、1,4-ジオキサンが固定された可能性がある。

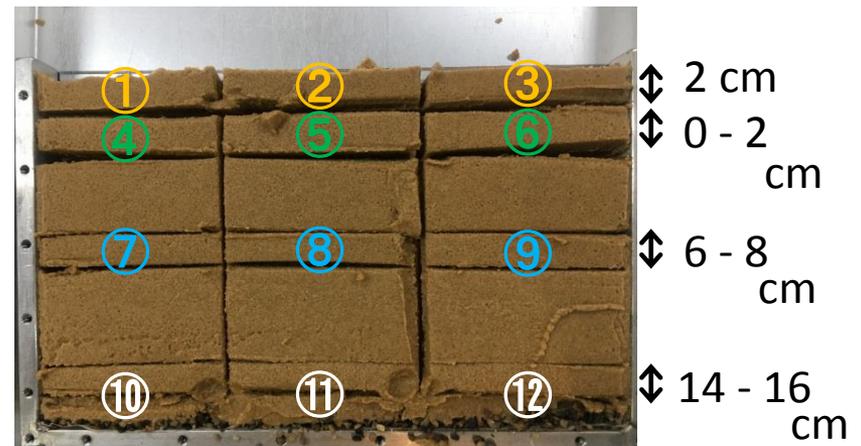
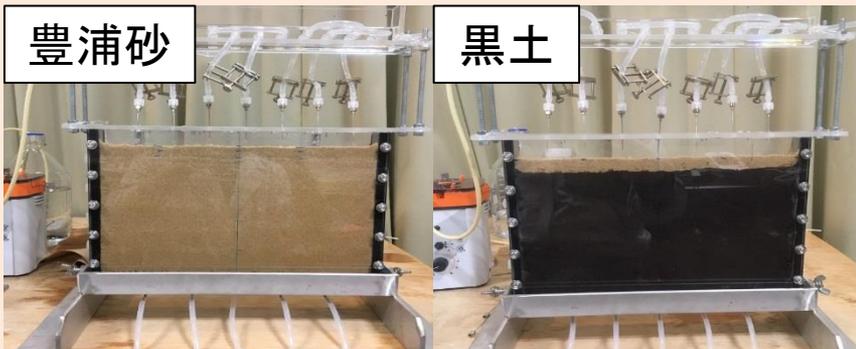
# 平板型土層を用いた2次元流動試験

汚染土層を作成し、降雨を模擬した水の駆動を与えることで、実環境における汚染の拡大を模擬した条件での2次元流動を解明する。

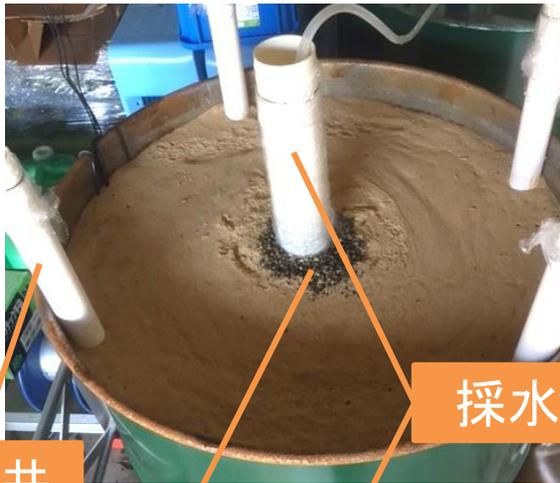


模擬汚染土層: 豊浦砂200 gに  
ジオキサン溶液(10 g/L)を50 mL添加

試験開始から、一定時間経過後(1, 6, 12, 24, 72 [h])、区画①～⑫の溶出値から、ジオキサンの移動を解明した。



# 大型土槽現場模擬実験の実験条件

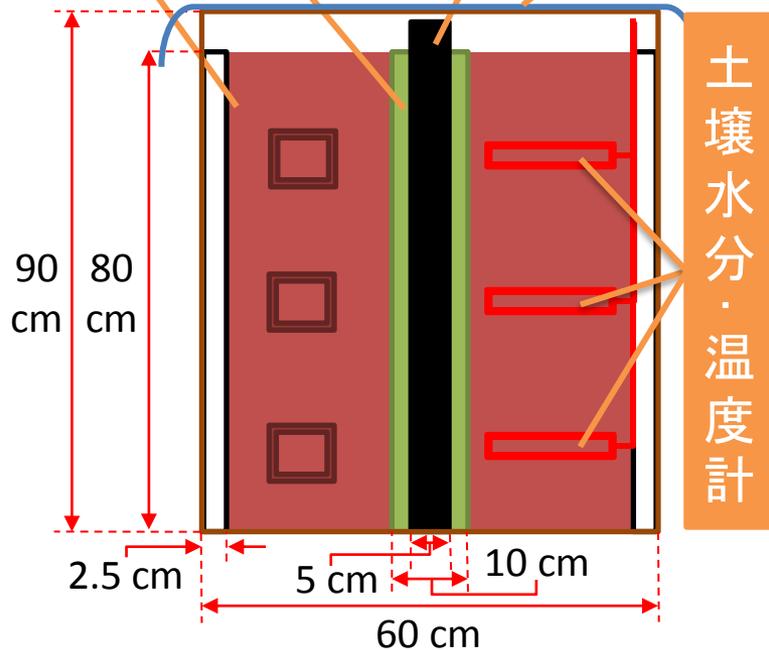


注水井

採水井

山砂

ラップ



土壌試料	砂質土(豊浦砂) 有機質土(黒土)
初期飽和時濃度	250 mg/L
排水量	20 L/day
排水方式	ペリスタルティックポンプ
採水時間	午前・午後各1回
加水量	各採水後10 L
環境測定項目	気温、湿度、気圧

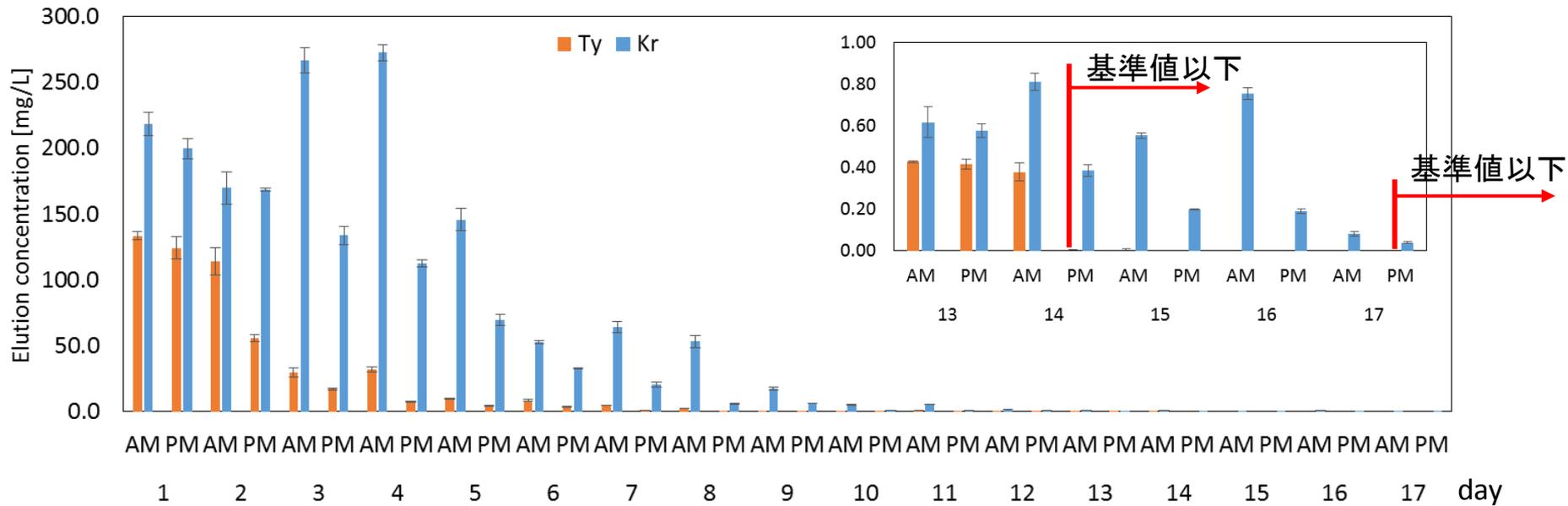
1日2回の採水試料から、間隙水中の1,4-ジオキサン濃度、EC、pHを測定



検出濃度が環境基準値を、3日連続下回ったら試験終了

試験後、深度別に土壌を採取し、溶出試験を行い、土壌中の残留濃度の測定

# 排水中の経時濃度変化



□ 黒土の測定値が豊浦砂の1日目と同値になるまで3日＝移動期間の差3日

➡ 不均一な水の流入(10 L×2回)により、流れの速い間隙水の移動が生じたことで、土壌の違いによる影響を受けにくくなった。

□ 初期濃度よりも、土壌中を浸透する水の量で移動速度が決定する。

豊浦砂と黒土の間で、雨水駆動の効果に大きな差は無く、

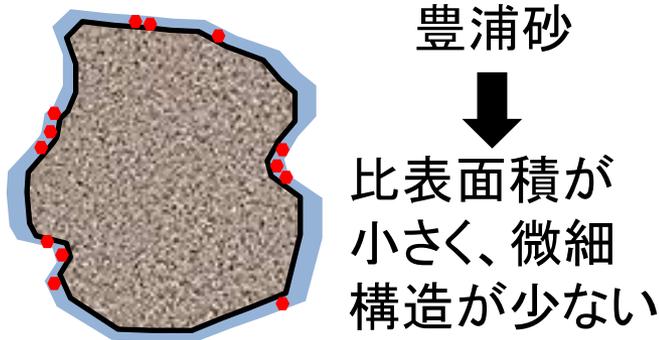
地下水によって土壌中の多くのジオキサンが移動する

# 環境中の吸着及び移動メカニズム

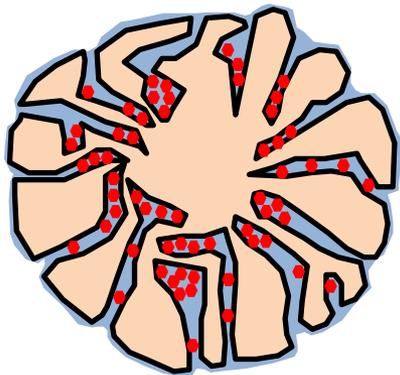
- 土壌有機分への吸着 →  $K_{OC}$ が低い
- 化学吸着 → 反応基が無い
- 電気吸着 → 電離しない

他のVOCsとは、吸着メカニズムとは異なる

## 考えられる物理的な吸着メカニズム

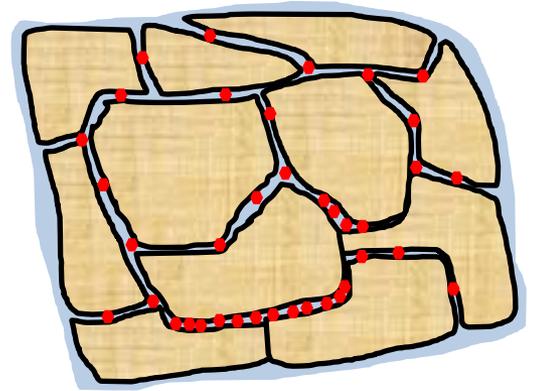


黒土  
↓  
比表面積が大きく、微細構造が多い



## 本研究から推測される吸着(移動遅延)メカニズム

- 比表面積との相関が無い
- 有機質土の方が除去に時間がかかる



土壌深部への拡散・トラップ

構造上水が流れにくい所に停滞

流量次第で全量が流出する可能性

## (2) 簡易調査およびスクリーニング法の開発

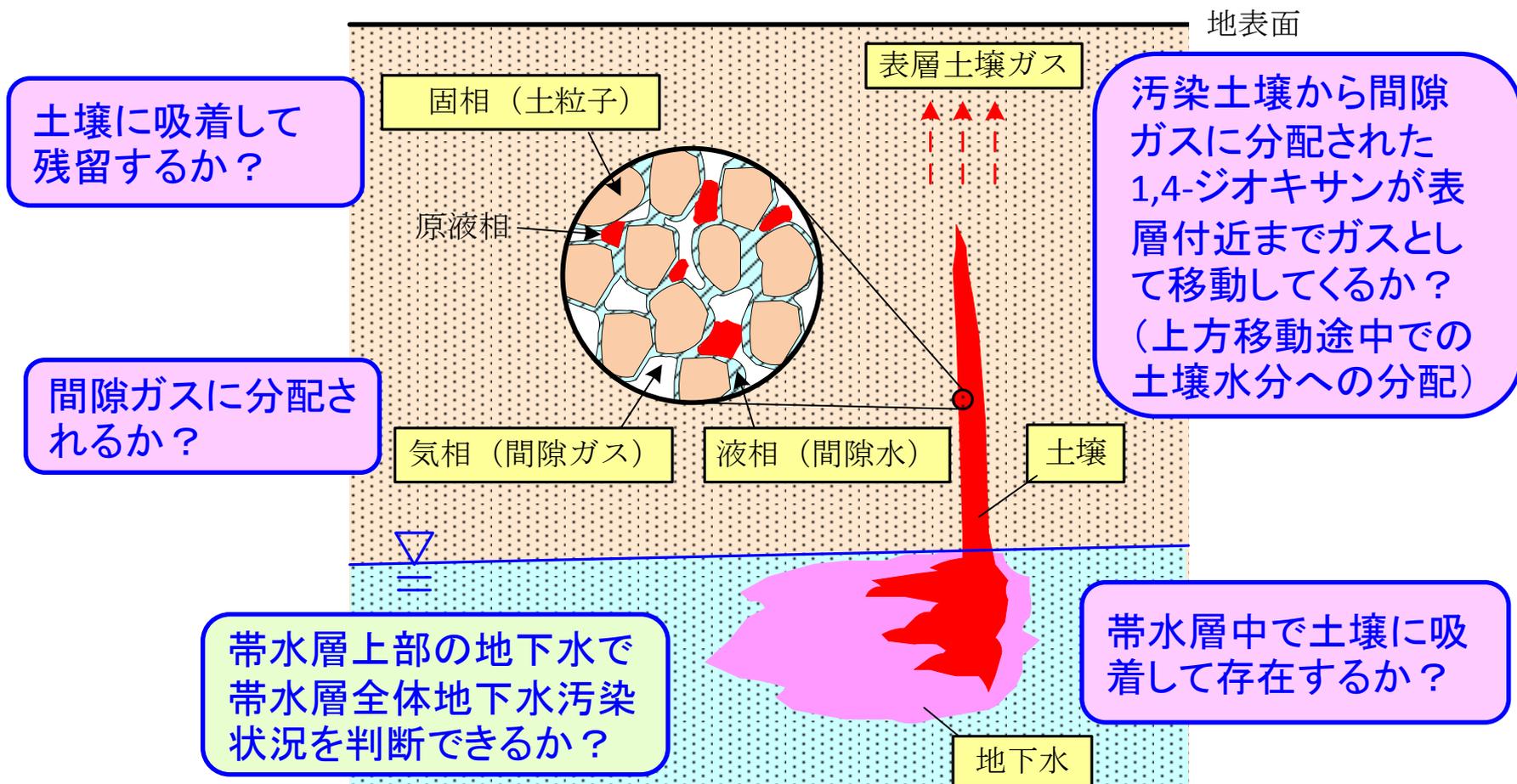
### 最終目標

- 1,4-ジオキサンの環境挙動を反映した土壌層の現場調査法を検討し、簡易調査手法の性能や効果を比較検討する。
- 地下水の調査と連動した汚染源特定のためのスクリーニング調査手法を提案し、土壌と地下水の総合的な調査手法を検討する

### 研究を進めるにあたっての考え方

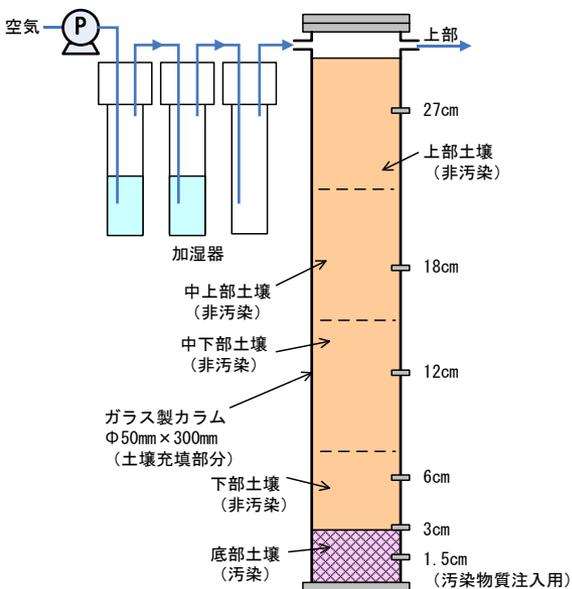
- 汚染土壌由来の1,4-ジオキサンを検知可能な媒体の種類と深度の把握
- 調査深度までの試料採取孔の掘削方法(または試料採取器具挿入・回収方法)の低コスト化
- 調査深度における対象媒体の試料採取方法の低コスト化
- 採取した対象媒体試料中の1,4-ジオキサンの測定方法の低コスト化

# 土壌・地下水中における1,4-ジオキサンの存在形態と調査手法を考える上での観点



環境動態に基づいた適切な調査方法の開発が必須

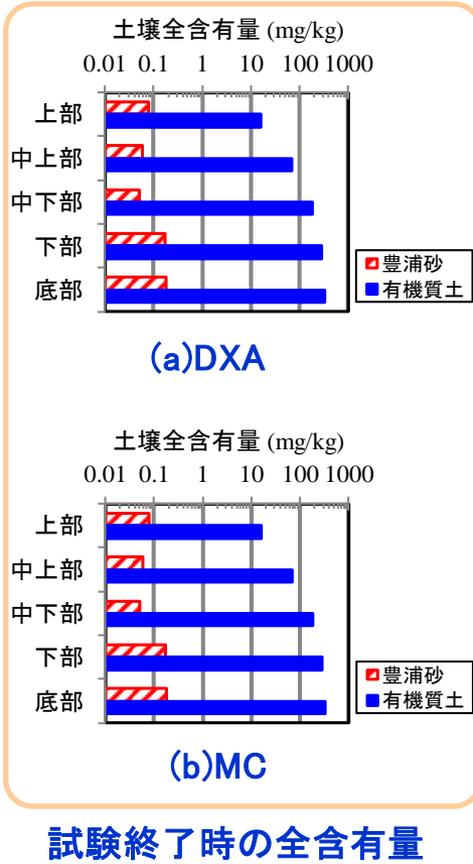
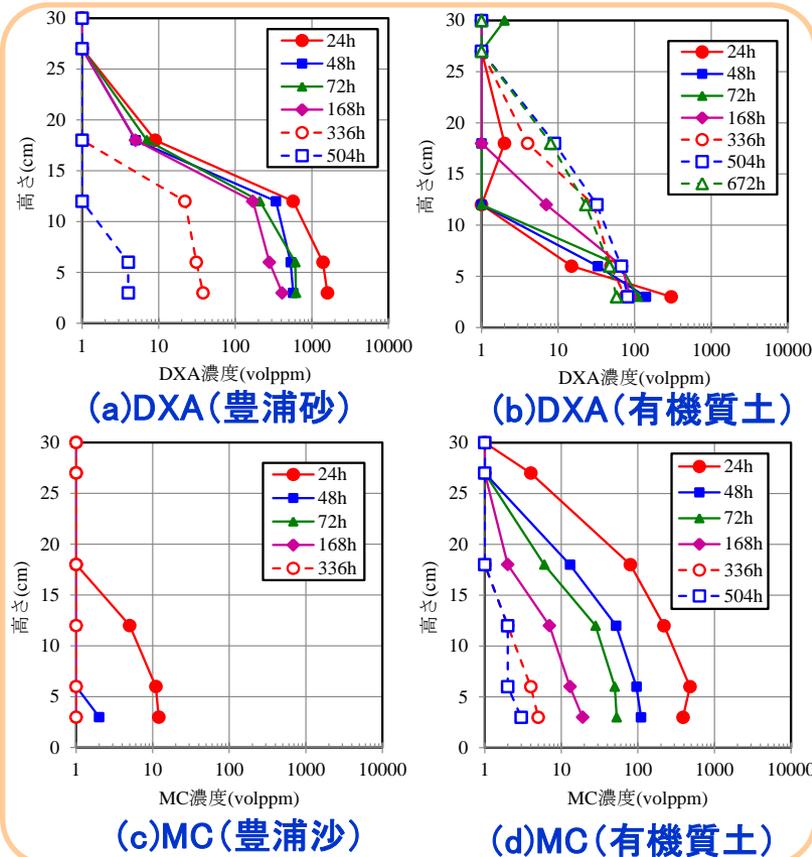
# 不飽和土壌からの揮発特性試験 (汚染土壌からの揮発・拡散)



カラム試験装置模式図

汚染物質(100mL添加): DXA、MC  
 試験土壌: 豊浦沙(1%(w/w水分添加)、有機質土)

測定項目:  
 ・24時間ごと 土壌ガス濃度  
 ・試験終了時  
 土壌溶出量、土壌全含有量、含水率

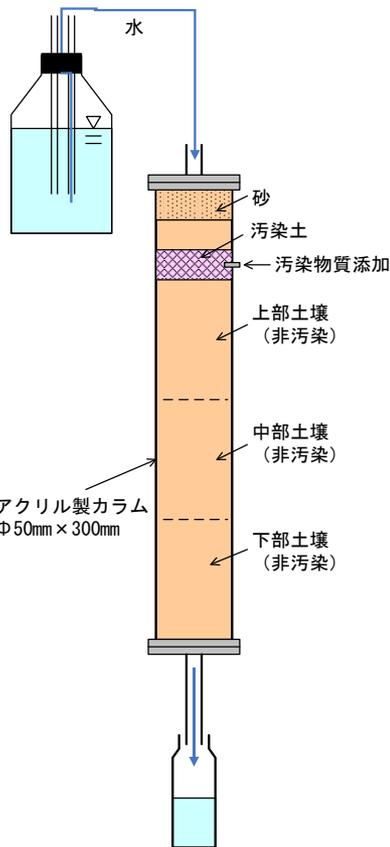


## 土壌ガス濃度分布の経時変化

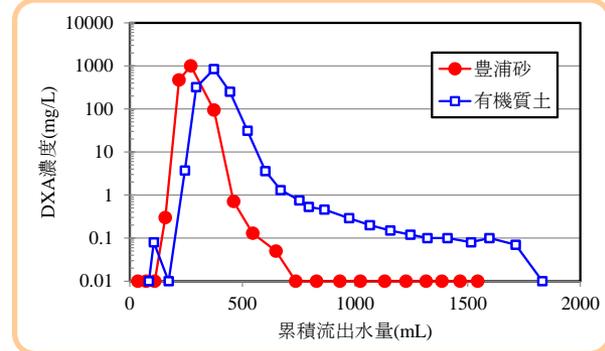
●DXAは、土壌から土壌ガスへの揮発による分配と土壌ガスから土壌水への溶解による分配の両方が関係し、土壌ガス濃度が安定しない可能性が高い  
 ⇒表層付近の土壌ガス及び汚染土壌付近の土壌ガスを調査対象媒体とすることは難しいと考えられる



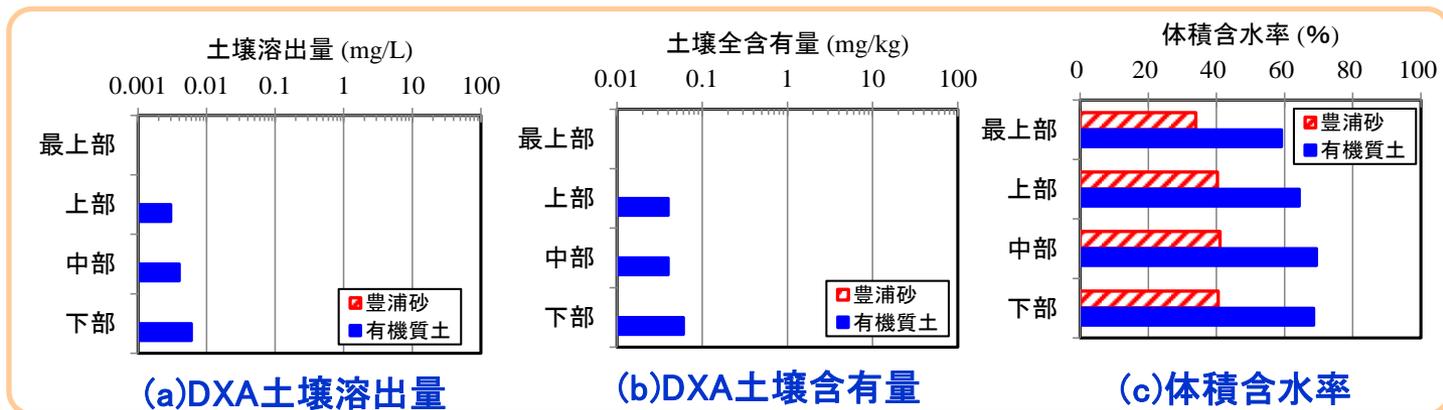
# 不飽和土壌における降雨浸透試験(降雨あり) (降雨浸透がある土地)



汚染物質(100mL添加): DXA  
 試験土壌: 豊浦砂、有機質土  
 (2日間通水、2日間自然排水後)  
 降雨: 一定(1.64~1.69mm/h)  
**※降雨なしの状態継続の試験も実施**  
 測定項目:  
 ・24時間ごと 流出水量、流出水DXA濃度  
 ・試験終了時  
 土壌溶出量、土壌全含有量、含水率



流出水のDXA濃度の経時変化



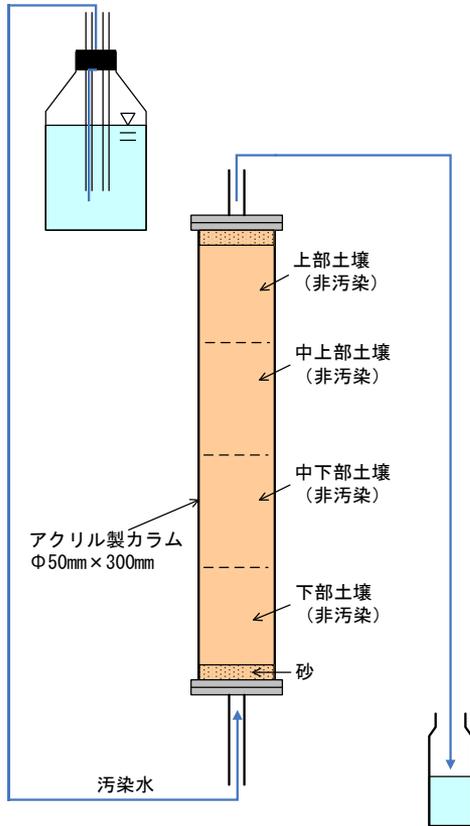
試験終了時の高さ別の土壌の状態(降雨あり)

カラム試験装置模式図

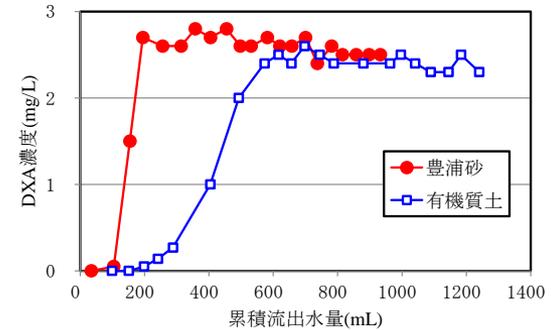


- 降雨浸透があればDXAのほとんどが短い間に浸透・流出することが確認された。
- 豊浦砂では全てのDXAが流出したが、有機質土では下位の非汚染土壌であった部分で下層に行くほどDXAの土壤溶出量、土壤全含有量が増加する傾向が確認された。

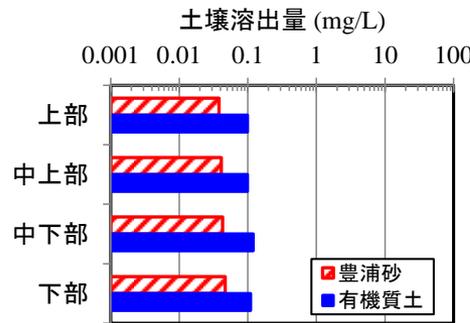
# 飽和土壌における降雨浸透試験 (汚染水の帯水層への浸透、下流側への移動)



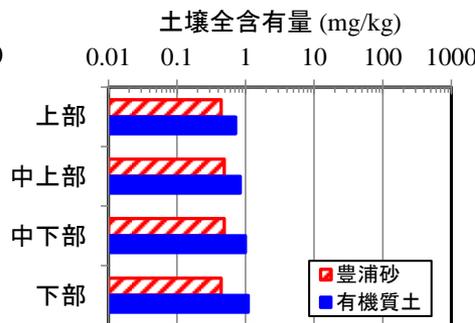
汚染水: ・DXA 約2.5mg/L  
 ・MC 約50mg/L (DXA 約2.8% (1.4mg/L)含有)  
 試験土壌: 豊浦砂、有機質土  
 (2日間通水、2日間自然排水後)  
 汚染水供給: 一定 (1.84mm/h)  
**※降雨なしの状態継続の試験も実施**  
 測定項目:  
 ・24時間ごと 流出水量、流出水DXA濃度  
 ・試験終了時 土壌溶出量、土壌全含有量、含水率



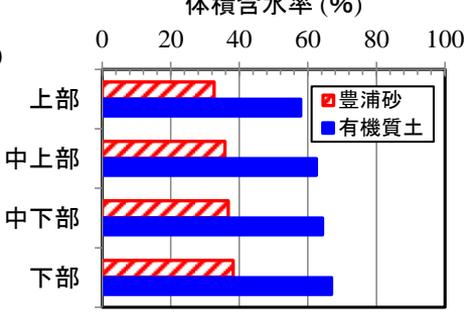
流出水のDXA濃度の経時変化  
体積含水率 (%)



(a)DXA土壌溶出量



(b)DXA土壌含有量



(c)体積含水率

DXA汚染水供給による試験終了時の高さ別の土壌の状態(降雨あり)

カラム試験装置模式図



- DXA汚染水が帯水層へ供給され続けると、土壌汚染が発生する可能性がある  
 ⇒DXA汚染水(濃度2.5~2.6mg/L)の通水で土壌環境基準を10倍程度超過  
 ・DXAを含むMC汚染水が供給され続けた場合も同様である
- MCの共存により流出水中のDXA濃度の変化傾向が変化する様子は見られない  
 ⇒MCと共存することによるDXAの飽和土壌への吸着特性への影響は小さいと推測される

# (3) 土壤汚染現場における適用性試験

実施場所：青森・岩手不法投棄現場（岩手県二戸市上斗米字小端地内）

現地調査期間：2017年12月11日（月）～15日（金）

実施項目

(1) LLMIPによる直接探査の適用性確認試験

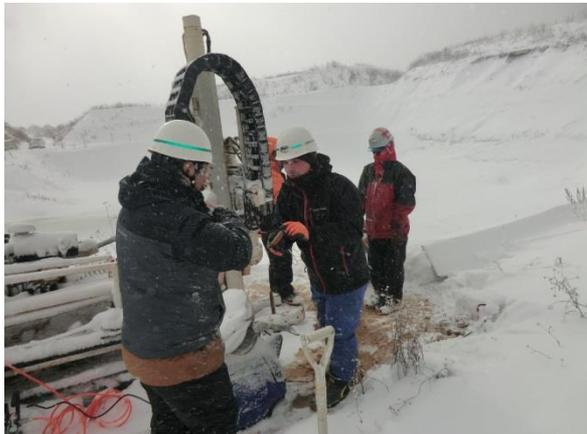
1) LLMIPによる直接探査（ダイレクトセンシング）

2) 深度別土壤調査（ボーリング調査）

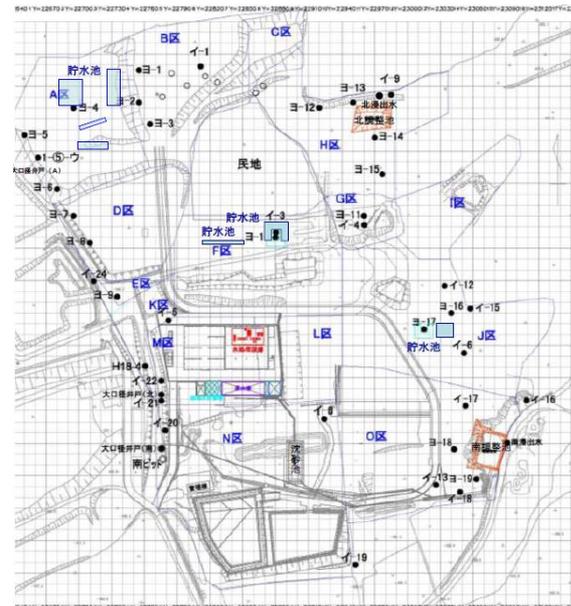
3) 深度別地下水調査（ボーリング調査）

(2) 地下水調査（観測井設置、地下水質調査）

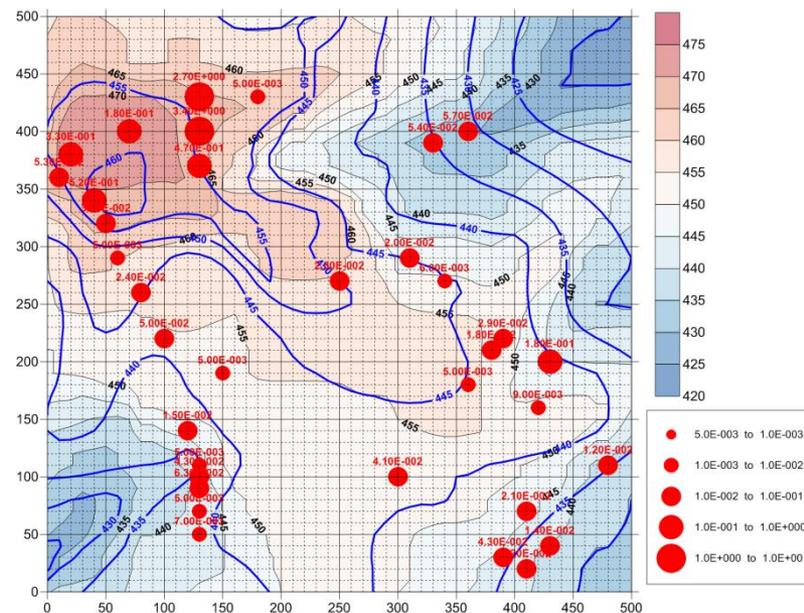
(3) 地下水採取方法比較試験



# 岩手・青森不法投棄現場 1,4-ジオキサンモニタリング状況



地下水中の  
1,4-ジオキサンの環境動態予測



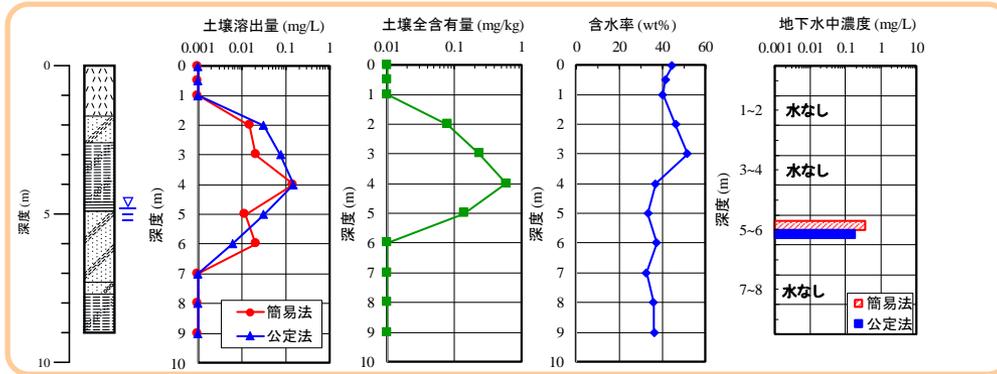
1,4-ジオキサン地下水モニタリング地点  
(岩手・青森県境不法投棄現場第22回汚染土壌対策技術検討委員会資料)

現状:1,4-ジオキサン対策が各地区で実施  
→モニタリング井戸の1,4-ジオキサン濃度の減衰が確認される。

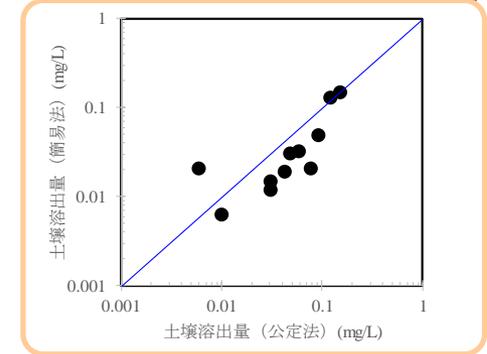
井戸及び地下水から想定される1,4ジオキサンの地下水分布

# 現場適用試験結果(土壌・地下水)

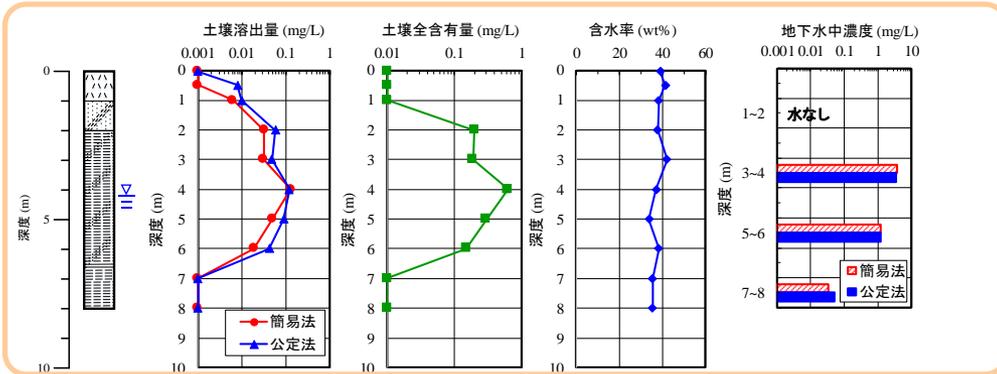
## 深度別の土壌溶出量、土壌全含有量、含水率、地下水濃度



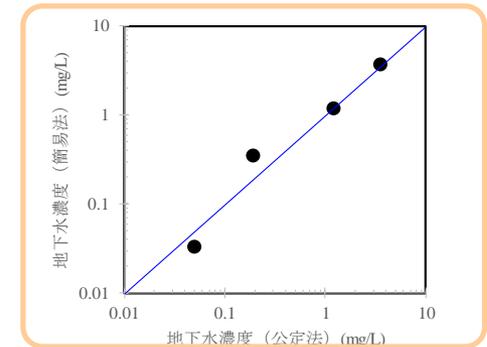
BOR1地点(土壌溶出量、土壌全含有量、含水率、地下水濃度)



土壌溶出量における公定法と簡易法の結果の相関関係



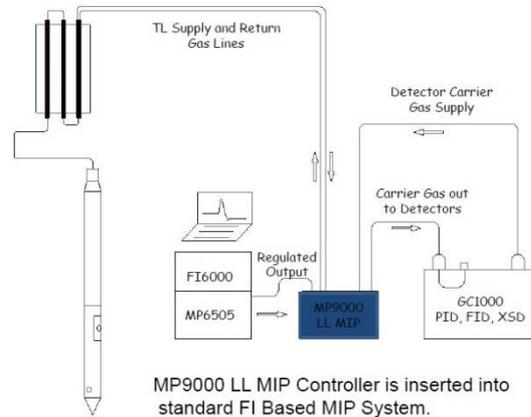
BOR2地点(土壌溶出量、土壌全含有量、含水率、地下水濃度)



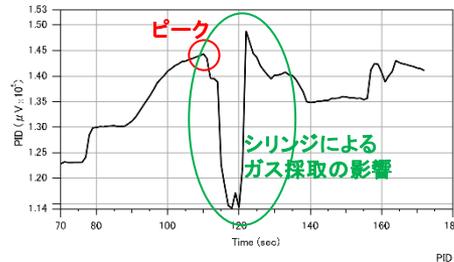
地下水濃度における公定法と簡易法の結果の相関関係

- 現場でのHS-SPME-GC-PID法(塩析あり)により、公定法による結果に近い状態でDXAの土壌溶出量、地下水濃度を把握できることが把握された  
⇒現場簡易溶出試験方法、現場簡易地下水分析方法として適用が可能
- 両地点ともに雨水浸透のある場所であるが、不飽和土壌中で土壌環境基準を超過するDXAの土壌溶出量を確認  
⇒雨水浸透のある場所でも不飽和土壌中にDXAが残存することが確認された(地下水汚染は発生)

# LLMIP (低レベル膜界面サンプリングプローブ法) によるスクリーニングの適用性

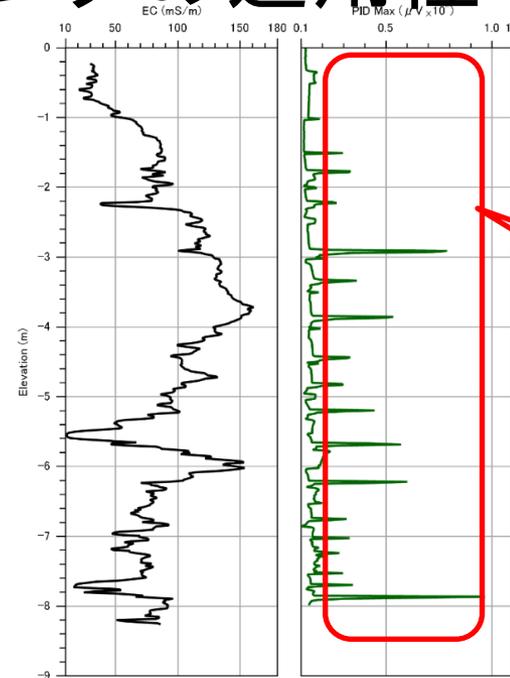


LLMIPのシステム構成例  
(GeoProbe System社資料より)



LLMIPにおけるPID測定器出力値の測定値の変化

※モニター画面上で経時変化を確認し、出力値が上昇から低下に転じたときにシリンジでガス採取



50cmごとに測定した結果、シリンジ採取したガスをGC-PID測定した結果、すべての深度でDXAは不検出

LLMIPによる電気伝導率(EC)およびPID出力値の鉛直プロフィール

- 深度50cmごとに測定した結果、PID測定器の出力値は通常のMIPの場合に比べて大きく増加(検出感度上昇)。
  - ⇒ MIPに対するLLMIPの優位さは確認できた
- GC-PID分析結果から、PID測定器で測定された濃度上昇はDXAによるものではなかったことが確認された
  - ⇒ 0.1mg/L程度の土壌溶出量、数mg/L程度の地下水濃度ではLLMIPによりDXA汚染をスクリーニングすることが難しいことが把握された(室内土槽実験でも同様の結果あり)



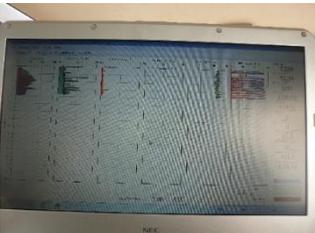
プローブ部



プローブを打撃貫入



測定部本体



PID測定器データ(画面上)



シリンジ接続箇所

シリンジ接続部



採取ガスのGC-PID測定

# 土壌汚染調査法のまとめ

## • 主な成果

- 土壌・地下水中での1,4-ジオキサンの挙動特性を把握し、それを踏まえて調査対象媒体・深度を決定し、地下水調査と連動した汚染源特定のためのスクリーニング手法を含めて、地下水調査と深度別土壌調査からなる**調査契機別の調査戦略**を提案した
  - 雨水非浸透域における不飽和帯の汚染土壌の把握方法に課題
- 1,4-ジオキサンの土壌溶出量および地下水濃度を現場で簡易に測定する方法として、50°C加温・塩析を伴うHS-SPME-GC-PID法による**現場簡易土壌溶出試験**、現場簡易地下水分析の方法を提案し、現地調査への適用性を確認した。
- 直接探査技術であるLLMIPを用いた汚染状況のスクリーニングについて、MIP法を代替する**LLMIPの有効性を確認**できた。一方、数mg/L程度の1,4-ジオキサンによる土壌・地下水汚染の検知には技術的な課題が残された。

# まとめと今後の課題

- 1,4-ジオキサンは他のVOCsとは異なる環境動態や暴露形態が確認され、土壌間隙および地下水に移行する傾向が強い。
- 土壌汚染対策法の第一種特定物質とは本質的に異なった土壌調査及びスクリーニング法の考え方を提示した。
- 地下水調査と連動した汚染源特定のためのスクリーニング手法を含めて、地下水調査と深度別土壌調査からなる調査契機別の調査シナリオを提案した。
- 土壌調査法では、土壌溶出量および地下水濃度を現場で簡易に測定する方法を確立し、現場での適用性を確認した。
- 直接探査技術であるLLMIPを用いた汚染状況のスクリーニングについて、MIP法を代替するLLMIPの有効性を確認した。  
以上の成果を踏まえ、土壌汚染対策として現場調査法、スクリーニング法、簡易分析法及び浄化対策に反映する。