Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

土壌・地下水中のクロロエチレン等の分解・吸脱着等挙動解析

と汚染状況評価技術の開発 (5-1701) _{平成29年度~令和元年度}

Behavior Analysis and Site Investigation Method of Chloroethylene and its Parent Substances in Soil and Groundwater

<研究代表機関> 国立大学法人 横浜国立大学

<研究分担機関> 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 国立大学法人 東京農工大学

令和2年5月

•••••• 1

- I. 成果の概要
 - 1. はじめに(研究背景等)
 - 2. 研究開発目的
 - 3. 研究開発の方法
 - 4. 結果及び考察
 - 5. 本研究により得られた主な成果
 - 6. 研究成果の主な発表状況
 - 7. 研究者略歴
- Ⅱ. 成果の詳細
 - Ⅱ-1 塩素化エチレン・エタン類の吸脱着挙動、気化・拡散挙動に関する研究 ・・・・・ 18 (国立大学法人 横浜国立大学)
 - 要旨
 - 1. はじめに
 - 2. 研究開発目的
 - 3. 研究開発方法
 - 4. 結果及び考察
 - 5. 本研究により得られた成果
 - 6. 国際共同研究等の状況
 - 7. 研究成果の発表状況
 - 8. 引用文献
 - Ⅱ-2 塩素化エチレン・エタン類の分解挙動に関する研究
 ・・・・・・・・・・・・・・・ 35
 (国立研究開発法人 産業技術総合研究所)
 - 要旨
 - 1. はじめに
 - 2. 研究開発目的
 - 3. 研究開発方法
 - 4. 結果及び考察
 - 5. 本研究により得られた成果
 - 6. 国際共同研究等の状況
 - 7. 研究成果の発表状況
 - 8. 引用文献
 - Ⅱ-3 多次元シミュレーションに基づく土壌・地下水中の挙動の予測解析に関する研究 ・・ 51
 (国立研究開発法人 産業技術総合研究所)
 要旨
 - 1. はじめに
 - 2. 研究開発目的
 - 3. 研究開発方法

- 4. 結果及び考察
- 5. 本研究により得られた成果
- 6. 国際共同研究等の状況
- 7. 研究成果の発表状況
- 8. 引用文献
- Ⅱ-4 実現場における汚染状況調査と挙動予測の検証および原位置浄化手法・・・・ 69の評価に関する研究

(国立研究開発法人 産業技術総合研究所)

- 要旨
- 1. はじめに
- 2. 研究開発目的
- 3. 研究開発方法
- 4. 結果及び考察
- 5. 本研究により得られた成果
- 6. 国際共同研究等の状況
- 7. 研究成果の発表状況
- 8. 引用文献
- Ⅲ. 英文 Abstract

••••••• 84

I. 成果の概要

課題名 5-1701 土壌・地下水中のクロロエチレン等の分解・吸脱着等挙動解析と汚染状況評価技 術の開発

課題代表者名 小林 剛 (国立大学法人 横浜国立大学大学院環境情報研究院 准教授)

研究実施期間 平成29~令和元年度

研究経費(累計額) 145,264千円

(平成29年度:49,242千円、平成30年度:46,780千円、令和元年度:49,242千円)

本研究のキーワード クロロエチレン、塩素化エチレン類、塩素化エタン類、吸脱着、気化拡散、分解、 物質移動モデル、バイオレメディエーション、表層土壌ガス調査、土壌・地下水汚染

研究体制

- (1)塩素化エチレン・エタン類の吸脱着挙動、気化・拡散挙動に関する研究(国立大学法人 横浜国立大学)
- (2) 塩素化エチレン・エタン類の分解挙動に関する研究(国立研究開発法人 産業技術総合研究所)
- (3)多次元シミュレーションに基づく土壌・地下水中の挙動の予測解析に関する研究(国立研究開発法人 産業技術総合研究所)
- (4)実現場における汚染状況調査と挙動予測の検証および原位置浄化手法の評価に関する研究 (国立大学法人 東京農工大学)

1. はじめに(研究背景等)

2017年4月より、クロロエチレンが土壌汚染対策法の特定有害物質として追加された。新たな特定有害物 質として、土壌ガス調査等の汚染実態の把握方法や汚染の到達範囲の評価方法の構築が喫緊の課題となって いる。クロロエチレンは、規制物質のテトラクロロエチレン、トリクロロエチレン等の分解生成物であるた め、汚染状況を評価する際には、通常の吸着・脱着および汚染物質の分解を考慮した移流拡散方程式による 物質移動評価だけでなく、親物質からの分解生成や、水で満たされた飽和帯水層で分解生成した物質が揮発 して不飽和層中へ移行する等、土壌中での多様な挙動の考慮が必要である。しかし現状では、我が国の土 壌・地下水環境での分解生成・吸脱着挙動に関する知見が十分ではない。また他の塩素化エチレン・エタン 類から地下水中で生成する場合は、通常の土壌ガス調査では発見できない懸念もある。汚染の到達範囲の評 価や適切なモニタリングの手法(地点や深さ、頻度)、浄化措置の目標レベルの策定等の考え方も、これま での規制物質とは異なる。

2. 研究開発目的

本研究では、特に新たな規制物質である「クロロエチレン」に着目して、帯水層と不飽和層との物質移動 も含めた土壌中挙動を総合的に把握するための検討を行うこととした。従来の汚染物質の知見も合わせて、 塩素化エチレン・エタン類の土壌・地下水中での吸脱着・分解や媒体間移行および移送挙動を明らかにし、 実際の土壌浄化サイト等で、汚染の到達範囲の評価方法や原位置浄化の可能性、および適切なモニタリング の手法に関する基盤情報を提供する。実施する以下の4つの研究についてそれぞれの研究開発目的を示す。

(1) 塩素化エチレン・エタン類の吸脱着挙動、気化・拡散挙動に関する研究

クロロエチレンと前駆物質である塩素化エチレン・エタン類7種について、①土壌・地下水中での吸脱着

挙動の測定・情報収集や土壌特性値等との関係の解析を行うこと、②気化・拡散挙動の測定・情報収集や土 壌特性値等との関係の解析を行うこと、③親物質の高濃度共存時の影響の測定・解析を行うこと、④国内に おける土壌・地下水中での各パラメータのデータベース化を行うことを目的とした。

(2) 塩素化エチレン・エタン類の分解挙動に関する研究

クロロエチレンと前駆物質である塩素化エチレン・エタン類7種について、①土壌・地下水中での分解速 度の測定と情報収集を行うこと、②微生物分解に影響を及ぼす環境雰囲気や分解生成物による阻害・促進メ カニズムの解明を行うこと、③国内外における土壌・地下水中での生分解パラメータのデータベース化を行 うことを目的とした。

(3) 多次元シミュレーションに基づく土壌・地下水中の挙動の予測解析に関する研究

①シミュレーションによる汚染源濃度と帯水層中での分解を考慮した場合のVC等の到達距離の関係などを 評価すること、②より簡便な地下水の横方向移動に対する解析モデル(DOMENICOモデル)に対して分解生成物 の導入・改良を行うこと、③帯水層内に存在するVCの不飽和層への揮発等による移行、不飽和層での土壌ガ スの拡散シミュレーションによる土壌ガス調査による検出可能性について検討することを目的とした。

(4)実現場における汚染状況調査と挙動予測の検証および原位置浄化手法の評価に関する研究

現地調査を実施し、①VC汚染土壌および汚染地下水を表層土壌ガス調査で検出できるかどうかを明らかに すること、②従来の規制物質で汚染されており、原位置浄化で浄化された(あるいは確認中)の浄化済みサ イトにおいて、地下水中のVCの広がりを明らかにすること、③汚染サイトに原位置浄化手法を適用し、VCの 浄化可能性を明らかにすることを目的とした。

3. 研究開発の方法

(1) 塩素化エチレン・エタン類の吸脱着挙動、気化・拡散挙動に関する研究

本サブテーマでは、VCをはじめとする塩素化エチレンおよび塩素化エタン類の土壌・地下水中での主に物 理化学的な挙動として、吸脱着挙動、気化・拡散挙動に関する情報収集と、多様な土壌を用いた室内実験に よる実測を行うとともに、土壌の特性等との関係の解析を行い、国内の土壌・地下水中でのパラメータを明 らかにすることとした。本サブテーマの年次計画を表3.1.1に示す。

初年度は、1)吸脱着挙動の調査と土壌特性値等との関係解析から開始した。2年目は、2)気化・拡散 挙動の調査と土壌特性値等との関係解析を開始した。それぞれ、関連の既往の研究論文等の情報を収集する とともに、各塩素化エチレンおよび塩素化エタン類について、同一実験条件で多数の多様な土壌について、 吸着特性および気化拡散特性の測定を行った。吸着挙動については、通気式の吸着平衡測定装置を作成し、 吸着平衡定数やKocを測定するとともに、土壌中での固相、水相、気相への分配状況を算出し、考察した。 拡散挙動に関しては、不飽和帯での拡散挙動および現場で汚染が残留しやすい粘性土中での拡散挙動につい て実験し、解析・考察を行った。また、実汚染現場では、特にVCと親物質とが共存する可能性があるた め、3)親物質の高濃度共存時のVCの土壌中挙動への影響の測定・解析として、吸着特性への影響を測定 評価した。また、得られた知見は、4)各パラメータのデータベース化として、整理して取りまとめた。

	H 29年度	H 30年度	H31年度		
1)	実験準備 文献調査と吸服 (H29:クロロエチレン類	売着挙動の測定実験と解析 5種、H30年度クロロエタン類2種)			
2)	実験準備	気化拡散挙動の測定実験と	#解析		
3)		親物質	高濃度共存時の影響の 測定・解析 ◀		
4)		予測計算用パラメータの	解析とデータベース化 取りまとめ 報告作成		

表3.1.1	サブテー	マ①の研究年次計画
--------	------	-----------

(2) 塩素化エチレン・エタン類の分解挙動に関する研究

微生物による塩素化エチレン・エタン類の分解挙動を明らかにするために、本サブテーマでは、文献調査 及び実汚染サイトから採取してきた土壌と地下水を微生物接種源として利用した室内分解実験を実施した。 これら調査・研究により、対象汚染物質が土壌・地下水中での分解速度や分解に影響を及ぼす主要因子とメ カニズムを解明するとともに、国内外における土壌・地下水中での分解パラメータの整理とデータベース化 を行い、サブテーマ③の予測計算に活用し、汚染物質到達範囲の評価等に資した。本サブテーマの年次計画 を表3.2.1に示す。

	H29年度	H30年度	H31年度		
1)	実験準備 VCを中心とした分解	実験	■ズムの解明		
2)		複合汚染分 			
3)	←	土壤特性値等との関係解析 予測計算用パラメータの整理とデータ	ベース化 ● < 取りまとめ 報告作成		

表3.2.1 サブテーマ②の年次計画

具体的に、平成29年度では、塩素化エチレン類5種の分解を中心に、分解経路及び分解微生物に関する体 系的な調査研究を実施し、分解挙動(分解速度の巾や微生物分解に影響を及ぼす環境雰囲気)を明らかにす るとともに、関連資料とデータを基盤情報として取りまとめる作業にも着手した。また、分解速度の情報が 不足する経路やVCの分解に関しては実測調査を行うとともに、VCの毒性が高く、微生物分解への阻害の影響 が大きいため、微生物分解におけるVCの濃度影響について実験研究を開始した。平成30年度では、塩素化エ チレン類に関する調査研究を引き続き実施するとともに、塩素化エタン類2種の分解挙動に関する調査・実 験研究も実施し、取りまとめた。塩素化エタン類の分解経路等に関する体系的な調査研究も行った。特に日 本の土壌・地下水汚染事例として多く報告されているMC及び1,2-DCAの化学的及び微生物学的分解挙動を明 らかにし、基盤情報として資料をまとめた。最終年度は、他の分解に影響を及ぼす要因とともに、共存物質 による影響を重点に調査し、影響を及ぼす条件範囲等の知見をまとめた。塩素化エチレン類に関しては、 PCEやTCE、1,1-DCE等とVC等が混在した場合の分解挙動、塩素化エタン類に関してはMC及び1,2-DCA等が混在 した場合の分解挙動を明らかにした。

(3) 多次元シミュレーションに基づく土壌・地下水中の挙動の予測解析に関する研究

塩素化エチレン・エタン類のうち、PCEおよびその分解生成物であるTCE、DCE、VCを対象として、他の サブテーマで検討された土壌・地下水中での微生物による分解挙動や吸脱着や気化・拡散挙動に基づき、シ ミュレーションにより移送挙動を評価し、さらに新規規制物質であるVCおよびその親物質の土壌・地下水 中挙動を評価することとした。本サブテーマの年次計画を以下に示す。研究は、①VC及び塩素化エチレン・ エタンの地下水中での到達範囲評価と②帯水層中のVCの揮発・地表面への移行特性評価から構成される。 ①VC及び塩素化エチレン・エタンの地下水中での到達範囲評価

地下水中におけるVCの挙動について、親物質であるPCE、TCE、DCEの分解を考慮したDOMENICOモ デルをベースとしたスプレッドシート形式の解析モデルを開発し、分解・生成を考慮した場合の地下水 中の挙動評価を実施した。具体的には、PCE等の浄化済みサイトを想定し、基準値レベルのPCE等の親 物質が汚染源に存在する条件において分解生成物が基準値を超える可能性について検討した。また、現 状の土壌汚染対策法における地下水汚染が到達し得る距離の評価において、分解生成物を加えた場合の 影響も評価した。 ②帯水層中のVCの揮発・地表面への移行特性評価

土壌・地下水中にVCが存在する場合において、液相から揮発したVCガスの拡散挙動についてシミュレ ーションによる解析手法を確立し、実験データ等で妥当性を確認した。さらに、これらの解析手法を用 いて、土壌・地下水中に基準値を超えるVCが存在した場合、土壌ガス調査で検出可能性を評価した。

	H29年度	H30年度	H31年度		
1)	PCE等分解・吸着過程の PCE パラメータ収集 ジジ ①地下水流動データの整理 ジジ ②基本解析モデル条件 前倒しし、 (計算の表) (計算の表)	等分解過程の ユレーション ◆(MC等分解:吸着◆◆(M のパラメータ収集)* シ	C 等分解過程の ・ ・ ・		
2)	* 1) MCのシミュレーションは中間報告のコ メント(PCE分解集中)、分解定数のパラ メータが定まらないことから、解析はしてい ない。	VCガスの不飽和層での 移動パラメータ収集 ▼ VCガスの2 拡散シミュ	たんしています。 ていたいです。 マウトカム マウトカム 取りまとめ レーション ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・		

表 3.3.1 サブテーマ③の年度計画

(4) 実現場における汚染状況調査と挙動予測の検証および原位置浄化手法の評価に関する研究

浄化済サイトにおいて、VCによる汚染実態や帯水層中での移送特性、帯水層と不飽和層との間での物質移動の状況等に関する現地調査を行った。特にVCの土壌ガス濃度の鉛直分布を明らかにした。更に、サブテーマ3と連携して、実現場での調査結果を用いて多次元シミュレーションによる計算結果の検証等を行った。 こうした成果をもとに原位置浄化手法を適用して、VCの浄化効果を評価した。

本サブテーマの年次計画を以下に示す。具体的には、新規に土壌汚染対策法の規制物質として加えられた VCで汚染された土壌を、土壌汚染対策法に準じた表層土壌ガス調査で検出できるかどうかを関東地域と中部 地域の汚染サイトにて検討した。さらに、汚染源から離れ、地下水中で生成・揮散したVCを表層土壌ガス調 査で検出し、VCによる地下水汚染を判定できるかどうかを中部地域の汚染サイトにて評価した。

VCによる地下水汚染実態を明らかにするために、2017年12月から2020年1月にかけて、中部地域の汚染サイトの第一帯水層地下水中の塩素化エチレンの汚染状況の経時変化を調査した。

2019年7月から2020年3月まで、汚染サイトにおける塩素化エチレン・エタン類分解試験を実施した。中部 地域の汚染サイトの汚染源(塩素化エチレン・エタン類で汚染)付近の第一帯水層を対象に、バイオスティ ミュレーションを実施した。期間中、栄養剤を全4回注入した。また、バイオスティミュレーション可能性 を検討するために、現地地下水試料を用いた室内回分試験も実施した。

	H29年度	H30年度	H31年度		
1)	予備調査 土壌汚染実態	の調査			
2)	▲ 土壤ガ	スの鉛直分布の明確化、新調査技術の	検討、試行		
3)	•	モデル予測計算結果、原位置浄化技術	の検証 ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ● ●		

表3.4.1	サブテー	-マ(4)の	年次計画
1,0,1,1	///	· (1) • /	

4. 結果及び考察

(1) 塩素化エチレン・エタン類の吸脱着挙動、気化・拡散挙動に関する研究

土壌・地下水中での主に物理化学的な挙動として、VCをはじめとする塩素化エチレンおよび塩素化エタン 類8種について、国内の10種類の多様な土壌を用いて吸脱着挙動、気化・拡散挙動の測定実験・解析を行 うとともに、関連情報の収集を行った。

クロロエチレンと前駆物質である塩素化エチレン・エタン類について、①土壌・地下水中での吸脱着挙動

や気化・拡散挙動の測定と情報収集、土壌特性値等との関係の解析を行ったが、当初計画した物質に加えて 新たに規制対象となった*trans*-DCEについても他の物質と合わせて測定・解析できた。またPCE高濃度共存時 のVCの吸着への影響について測定できた。国内の多様な10種以上の土壌・地下水中挙動を表す物理化学パラ メータについての知見を整理して目標達成できた。また、拡散特性については当初計画に加えて、粘性土中 に残存したVC等の挙動や不飽和層に油が存在する際の挙動についても測定・解析して知見をまとめられた。 以下に主に得られた知見を結果の図表とともにまとめる。

- ①吸着特性について、吸着平衡実験結果の例として、各土壌への有機炭素含有率あたりの吸着平衡定数を求めた結果を図4.1.2に示した。各物質の土壌への吸着のしやすさの順は、PCE > TCE > cis, trans-DCE、1,1-DCE、MC > VC、1,2-DCAとなり、VCは吸着性が低いことが分かる。また、各物質のKocの代表値を求めることができた。文献で得られたKoc値も併せて記しており、非常に値に幅が在ることが分かるが、本研究で得た値は多様な土壌から求められており、公的資料で採用される値の幅とも近い値となっており、VCの値も信頼性が高いことが示唆される。また、不飽和態や地下水層でVC等が気相、バルク水相、細孔水相、固相のどこに多く分配されるのか算出し、土壌中挙動について考察を行った。他の汚染物質では、有機炭素含有率の低い多孔質土壌では、細孔水への吸収分が、物質移動の際に無視できないことがあるが、VCは土壌への吸着性が非常に低く、帯水層中では土壌への吸着性はほぼ無視できる。また不飽和層では、VCは一部の有機炭素含有率の高い土壌を除いて、多くの土壌で間隙水と細孔水、気相に多く分配しする。そのため、雨水浸透や気圧変化等、環境影響を受けやすいことが示唆された。
- ②PCE が高濃度で共存した際に、VC の吸着性にどの程度影響するか測定を行い、有機炭素含有率の低い 土壌では VC の吸着性が数倍高まる可能性があることが分かった。
- ③拡散特性については、クロロエチレン類の拡散係数を測定した結果を図4.1.6 に示した。VC のみかけの拡 散係数が最も大きくなったが、物質による差は2倍以内程度の差であること、空隙率が高く含水率が低い 土壌ではみかけの拡散係数が大きくなることが分かった。屈曲度を求め、土壌の特性値との関係を調べた ところ、液相体積割合高い土壌では VC が土壌中の水により溶解しながら拡散することで屈曲度が大きく なり、拡散係数が低減すると考えられた。また、粘性土中での拡散試験結果から、見かけの拡散係数は、 PCE や TCE に比べて VC や *cis*-DCE は1桁大きく非常に速いことも分かった。

以上の知見から、VCの土壌中挙動は、帯水層中(砂質土等の低吸着性の土壌が多い)では他の物質より比較的拡がりやすいこと、不飽和帯中では、VCは気化拡散しやすいが、気相と水相とに多くが分配するため環境変動を受けやすいことが示唆された。黒ボク土では、VCでも拡がりが遅くなった。これは、土壌への吸着だけでなく、間隙水への吸収分が多く、間隙気相が狭いことが寄与したと考えられた。

本サブテーマで得られた各種汚染物質の吸着平衡定数や物質別の Koc 値、拡散係数はデータベースにとり まとめ、サブテーマ③で行う予測計算に活用した。



図4.1.2 文献検索結果とKocの実測値



図 4.1.6 不飽和土壌中でのみかけの拡散係数の測定結果

(2) 塩素化エチレン・エタン類の分解挙動に関する研究

本サブテーマでは、VCとその親物質を含む塩素化エチレン類ならびに複合汚染物質として存在しうる塩素 化エタン類の分解挙動を中心に調査研究を実施した。体系的な文献調査のほか、特にVCを中心とした室内分 解実験を実施し、その分解の阻害・促進メカニズムの解明に重点をおいた。また、実際の汚染サイトでは塩 素化エチレン類と塩素化エタン類による複合汚染が存在するケースもあり、複合汚染条件下における分解挙 動の評価も実施した。さらに、本サブテーマで得られた各種汚染物質の分解定数をデータベースに取りまと め、サブテーマ③で行う予測計算に活用した。塩素化エチレンに関しては、計画した5種のほか、*trans*-DCE についても分解速度の情報を収集し、環境省の関連の検討会等に情報提供した。また、室内分解実験では、 *Trans*-DCE濃度が*cis*-DCE濃度の1桁低く検出した結果も得られた。さらに、分解速度については、微生物の 増殖を考慮したMichaelis-MentenおよびMonod式での評価手法も確立し、サブテーマ④と連携し、実態調査 地地下水における微生物叢解析も実施した。これらのことにより、当初の目標以上の成果を得ることができ た。以下、得られた主な知見を図表とともにまとめた。

- ①新規法規制物質であるVCは嫌気及び好気的脱塩素分解、好気及び嫌気的酸化分解とも可能であり、最終分解物はいずれも無害な物質となる。これまでの研究と浄化対策は嫌気的微生物による脱塩素還元分解が多かったが、PCEを除けば、好気的酸化分解も浄化対策の一つのオプションとして利用できると考えられる。 嫌気的微生物による脱塩素還元分解に比べ、酸化分解は汚染物質の分解速度の速さや汚染現場での原位置分解条件の制御しやすさに優位性があると考えられた。
- ②塩素化エチレン類の濃度が30mg/L以下であれば、環境微生物を利活用したバイオレメディエーションを有効に利用することは可能であるが、汚染物質の濃度が高くなるにつれ分解が阻害される(図4.2.5参照)。 特に、VCの親物質であるPCEは高濃度で共存することが多いが、濃度が75mg/Lよりも高くなった場合、PCE の分解に関与するDesulfitobacterium 16S rRNAがあまり発現せず、分解が著しく阻害されることが、微 生物叢解析結果から確認された。
- ③MCや1,1-DCA及び1,2-1,2-DCAと塩素化エチレン類による複合汚染では、VCの分解が阻害されることを室内 実験より明らかとした。塩素化エチレン類のみの場合と比較し、塩素化エタン類が共存した場合にはVCの 分解に2倍以上の時間を要することもあるが、阻害の原因は塩素化エタン類の有害性ではなく、分解に電子 供与体等の競合が生じているためである。(表4.2.3)
- ④図4.2.9に示すように二価鉄及びメタン生成菌の存在が*cis*-DCEやVCを含む塩素化エチレン類の分解を促進 可能であることを明らかにした。実態調査地の地下水を微生物接種源として利用し、二価鉄イオンを28

mg/L添加した室内分解実験では、塩素化エチレン類の分解が促進され、微生物叢における特異のメタン生成細菌の量が増加し、VC分解酵素遺伝子である*vcrA*も増加することが判明し、浄化促進のメカニズムを解明できた。

⑤塩素化エチレン類も、塩素化エタン類もその分解速度は多くの因子に影響を受け、数オーダーに及んで幅広く変動する。また、原位置での自然分解速度は栄養塩等を添加した室内分解速度の数十倍~数100以上遅いことも分かった。実際のサイトの浄化やモニタリングの設計においては、サイト特有の条件をよく調査・把握する必要があると考えられる。



表4.2.3 室内実験で得られた塩素化エチレン類の分解定数 (day⁻¹)

	PCE	TCE	cis-DCE	VC
①高濃度PCEの影響	0.31- 0.70	0.10- 1.05	0.03- 0.60	0.01- 0.04
②Feおよびメタン菌の影響				
Fe低濃度、メタン菌生息	0.12	9.34	0.03	0.06
Fe高濃度、メタン菌生息	0.14	7.23	0.08	0.09
Fe低濃度、メタン菌不在	0.13	3.86	-	-
Fe高濃度、メタン菌不在	0.12	4.57	-	-
③クロロエタン類の影響				
PCEのみ	0.71	0.13	0.50	0.07
PCE + MC	1.04	0.39	0.16	0.05
PCE+1,1-DCA	1.41	0.15	0.18	0.02
PCE+1,2-DCA	1.77	0.21	0.26	0.02
	MC	1,1-	DCA	1,2-DCA
	0.37	0.	10	0.01



図4.2.9 二価鉄(Fe)及びメタン生成菌生育阻害剤(BSE)添加の有(+)無(-)による塩素化エチレン類の分解

(3) 多次元シミュレーションに基づく土壌・地下水中の挙動の予測解析に関する研究

新規規制物質であるVCに着目して、既規制物質のPCE、TCE等からの分解生成のプロセスを考慮した帯水 層、不飽和層における物質移動シミュレーションに基づく土壌・地下水中の挙動の予測解析に関する研究を 行った。①VC及び親物質の地下水中での到達範囲評価、②帯水層中のVCの揮発・地表面への移行特性評価 に関する研究を推進し、分解生成を考慮した際の汚染の到達範囲の評価方法の構築や、地下水中に生成した VCの土壌ガス調査等の適用可能性、適切なモニタリングの手法に関する基盤情報を提供した。当初目標で ある①シミュレーションによる汚染源濃度と帯水層中での分解を考慮した場合のVC等の到達距離の関係など の評価、②より簡便な地下水の横方向移動に対する解析モデル(DOMENICOモデル)に対して分解生成物の導 入・改良、③帯水層内に存在するVCの不飽和層への揮発等による移行、不飽和層での土壌ガスの拡散シミュ レーションによる土壌ガス調査による検出可能性について、当初目標を達成できた。以下、得られた主な知 見を図表とともにまとめた。

①VC及び塩素化エチレン・エタンの地下水中での到達範囲評価においては、地下水中におけるVCの挙動について、親物質であるPCE、TCE、DCEの分解を考慮したDOMENICOモデルをベースとしたスプレッドシート形式の解析モデルを開発することができた。さらに、浄化済みサイトを想定し、基準値レベルのPCE等の親物質が汚染源に存在する条件において分解生成物が基準値を超える可能性や、土壌汚染対策法における地下水汚染が到達し得る距離の評価に、現在は考慮されていない分解生成物を加えた場合の影響も評価した。基準値のPCE(0.01 mg/L)が汚染源に存在する場合には、TCE、DCEは全てのケースで基準値を超えることはなかったが、VCでは、PCE、TCE、DCEの半減期が10日、VCの半減期が3000日の1ケースでのみ基準値を超える判定となった。また基準値のDCEが存在した場合には、全体の56%でVCが基準値を超える判定となり、注意を要することが分かった。地下水中での汚染物質の到達距離に分解生成物の考慮が与える影響については、汚染源のPCEが100 mg/Lのケースでの評価例を図4.3.5に示す。



図4.3.5 PCEの到達距離とVCの到達距離と比較結果(右:実流速157.68 m、左:実流速15.768 m)

実流速が15.8 m/年の場合、「VC到達距離/ PCE到達距離」は分散長が大きいほど大きくなるが、その倍率は1.4倍(分散長20 m)~1.9倍の間(分散長500 m)であったが、実流速が10倍にすると到達距離は PCE、VCともに長くなるが、「VC到達距離/ PCE到達距離」は1.7倍と大きく変わらなかった。VCの分解が非常に遅いケースにおいても、分散効果が卓越することで、VCの到達距離はPCEの到達距離の1.4~2 倍程度の範囲で収まる可能性が高いことが分かった。

なお、DCEの分解定数を実測から推定できる場合には、DCEからの分解も考慮した浄化目標値を本研究 のようにシミュレーションすることで設定できると考えられた。 ②帯水層中のVCの揮発・地表面への移行特性評価については、地下にVCが存在する場合において、液相から揮発したVCガスの拡散挙動についてシミュレーションによる解析手法を確立し、サブテーマ1の室内実験データやサブテーマ4の実現場データでの土壌ガス濃度の値を用いて妥当性を確認できた。さらに、これらの解析手法を用いて、土壌・地下水中に基準値を超えるVCが存在した場合、土壌ガス調査で検出できる可能性を評価した。通常の降雨・蒸発散がある条件でのG.L.-1mの日毎の土壌ガス濃度の変化の解析を実施した。最も高い土壌ガス濃度が検出された条件(砂質土、地下水中のVC濃度が1mg/L、降雨及び蒸発散あり、地下水位G.L.-2m)の降雨浸透量と土壌ガス濃度の経時変化を計算した。土壌ガス濃度は降雨と連動して、1オーダー以上大きく増減(4~80 ppmの範囲)することが確認された。

通常の降雨・蒸発散がある条件でのG.L.-1mの日毎の土壌ガス濃度の変動を地下水位別の計算例を図 4.3.11 (地下水中のVC濃度0.002 mg/L) に示す。砂質土では、地下水位によりVCガス濃度の中央値は大 きな影響は受けないが季節ごとのガス濃度の変動の幅は地下水位が浅いほど大きくなった。ロームやシル トの土壌ガス濃度の中央値は砂質土と比べて低濃度であり、地下水位の低下とともに土壌ガス濃度も低下 する傾向が明確に確認された。本計算結果は、土質ごとに分配係数を変えていないため、土壌中の水分保 持特性、透水係数による影響と想定された。地下水中のVC濃度が0.002 mg/L (基準値)の場合では、い ずれの土質でも中央値が土壌ガス調査の一般的な定量下限値である0.1 ppmよりも小さい値となった。地 下水中に存在するVCについては、高濃度であれば検出可能であるが、基準値レベルのVCを土壌ガス調査 で把握することは難しいことが示唆された。



図4.3.11 土質別、地下水位別のG.L.-1mの土壌ガス濃度の箱ひげ図(地下水中のVC濃度0.002 mg/L)

(4)実現場における汚染状況調査と挙動予測の検証および原位置浄化手法の評価に関する研究

サブテーマ4では、実現場において、①VC汚染土壌および汚染地下水を表層土壌ガス調査で検出できるか どうかを明らかにする。②従来の規制物質で汚染されており、原位置浄化で浄化された(あるいは確認中) の浄化済みサイトにおいて、地下水中のVCの広がりを明らかにする。③汚染サイトに原位置浄化手法を適用 し、VCの浄化可能性を明らかにすることを目的として現地調査を実施した。以下、各項目について得られた 主な知見と達成状況を図表とともにまとめた。

①表層土壌ガス調査によって土壌のVC汚染を検出することができるサイトがあることが確認できた。関東地域と中部地域の汚染サイト土壌のVC濃度は同じオーダーであったにもかかわらず、土壌ガス濃度は関東地域のサイトの方が3~5オーダー高かった。これは、中部地域の汚染サイトが裸地だったのに対し、関東地域のサイトはコンクリート敷設されており、V0C蒸気が土壌気相中に蓄積されやすかったためと考えられる。また、VCで汚染された地下水を、土壌汚染対策法で規定された表層土壌ガス調査で判定できるかどうかを評価した。その結果、地下水環境基準を超過した多くの井戸付近の土壌ガスにおいて、VCは検出でき

なかった。さらに、帯水層上部の拡散障壁(粘土層)や周囲の空気の吸引の影響を除くために、帯水層上 部の土壌をベントナイトで置換し、さらに周囲を保護管で囲み、帯水層から揮散するガスのみを採取でき る構造のガス採取方法を適用したが、VCは検出されなかった。以上の結果から、表層土壌ガス調査は高濃 度のVC汚染土壌の検出に適用可能であるが、地下水中の汚染物質の検出は、図4.4.1に示すように、地下 水濃度が低い時も多く濃度変動も大きいため、困難であることが明らかとなった。

以上より、土壌汚染対策法で規定されている表層土壌ガス調査をVC汚染土壌の検出に利用できることが 明らかとなった。一方、VC汚染地下水を表層土壌調査で検出することは困難であることが分かった。

②中部地域の汚染サイトにおいて、約2年間、第一帯水層のVOC濃度のモニタリングを実施した。汚染源付近の井戸を除き、PCEやTCE、1,1,1-DCAは地下水環境基準値を下回っていたが、cis-DCEおよびVCは蓄積していた。2020年1月時点で、47の第一帯水層井戸の内、VC濃度が地下水環境基準0.002 mg/Lを超過した井戸は15本(32%)存在していた。さらに、cis-DCEが蓄積している井戸では、VCが蓄積している傾向がみられた(図4.4.3)。また、cis-DCEが地下水環境基準値を下回っている井戸においても、地下水環境基準を超過したVCが検出された。

以上より、VCが規制される以前に浄化が完了した汚染サイトにおいても、VCが蓄積している可能性を示 すことができ、当初の目標である地下水中のVCの広がりを明らかにできた。

③バイオスティミュレーションの現場試験は、塩素化エタン類に関しては、注入後1,1,1-TCAの減少が確認された。一方、塩素化エチレンに関しては、PCEおよびその分解生成物(TCEおよび1,1-DCE)の分解が確認されたものの、1,2-DCEおよびVCは増加傾向を示した。また、注入直後に観測井戸水の塩素化エチレン・エタン類の濃度増加がみられ、結果として試験期間中の汚染浄化は完了できなかった(図4.4.4およよび4.4.5)。注入井戸と観測井戸の間にVOC原液等の高濃度汚染の存在が示唆され、より長期の浄化期間が必要と考えられた。VCの分解生成物であるエチレンは時間とともに増加する傾向がみられたため、VCの分解は起こっていることが示唆された。汚染サイトにおける浄化完了を確認できなかったため、汚染サイトVOC汚染源の第一帯水層地下水を採取し、室内回分試験を実施した。その結果、塩素化エチレンについても分解できることを確認できた。

以上より、本調査期間ではVCの浄化を達成できなかった。しかし、室内試験や浄化試験中のエチレンの 生成などからより長期の期間で浄化できる可能性を示すことができた。



図4.4.1 土壌ガス中VC濃度(深度0.5mおよび1m)と地下水中VC濃度の関係(0.5m:n=36、1.0m:n=28) (点線は地下水環境基準0.002mg/Lおよび土壌ガスの検出下限0.1 ppmv。地下水濃度0.001 mg/Lは未検出。)



図4.4.3 地下水中*cis*-DCE濃度とVC濃度の関係(全調査井戸(第一帯水層)・調査期間でプロット)(図中 点線は*cis*-DCEおよびVCそれぞれの地下水環境基準値)



図4.4.4 バイオレメディエーション試験におけるG2-In井戸第一帯水層のVOC濃度推移 (a)および(b)はそれぞれG2-Inの塩素化エチレン類(1,2-DCEは*trans*-DCEと*cis*-DCE濃度の和)および塩素化エタン類濃度



図4.4.5 バイオレメディエーション試験におけるG2-I井戸第一帯水層のVOC濃度推移。(a)および(b)はそれ ぞれG2-Inの塩素化エチレン類(1,2-DCEは*trans*-DCEと*cis*-DCE濃度の和)および塩素化エタン類濃度

5. 本研究により得られた主な成果

(1)科学的意義

本研究では、以下のようなVCをはじめとする塩素化エチレン・エタン類の土壌中挙動に関する環境科学的 知見を体系的に整理することができた。

- ・塩素化エチレン・エタン類の吸着平衡定数およびKoc、拡散係数等について体系的に整理し、土壌の特性 値や汚染物質の物性値との関係を整理できた。VCは土壌への吸着性が低く拡散も早いため、帯水層では土 壌吸着性はほぼ無視できること、不飽和層では多くの土壌で水相と気相に多く分配し、雨水浸透等の環境 影響を受けやすいこと、粘性土中にも拡散して浸入しやすいこと、高濃度PCE共存により吸着性が高まる こと等、VCの調査や浄化の手法の検討に有用となる主要な土壌中挙動を整理することができた。
- ・塩素化エチレン・エタン類の分解経路、分解微生物及び分解定数を体系的に整理することができた。
 VC 分解は酸化による分解も可能であり、嫌気分解に比べて浄化環境の制御や浄化時間の短縮等において優位性があることや、PCE が 75mg/L 以上では阻害により VC 生成は進まないが、30mg/L 以下では VC が生成されること、塩素化エタン類共存時には分解が阻害され、二価鉄とメタン生成菌の存在が分解促進に寄与すること等、VC 分解の阻害・促進メカニズムを整理でき、調査や浄化手法検討に有用な知見が得られた。
- ・分解生成物を含めたシミュレーションが可能となる「スプレッドシート形式の解析解ツール」を開発し、 簡易に各汚染物質の分解過程も考慮した挙動の評価が可能となった。また、知見が極めて限られていた、 地下水中に存在する VC の不飽和中での移動特性について、他サブテーマで得られた室内実験や実汚染サ イトのデータと数値シミュレーション結果を比較・妥当性を検証して、VC 等の不飽和土壌中での予測精度 が向上した。これにより、汚染の到達距離や表層土壌ガス調査の適用性の検討に活用できた。
- ・実汚染現場での調査によって、自然分解による VC 生成を確認するとともに、表層土壌ガス調査の適用可 能性について検討し、高濃度の汚染や地表が被覆された場合には、VC 汚染土壌の検出に表層土壌ガス調査 が適用できる可能性が示された。規制以前に浄化完了したサイトでは、VC が残存している可能性も示唆さ れた。*Dehalococcoides* 属細菌が存在するサイトでは、バイオスティミュレーションでの浄化が可能なこ と、VC 分解までだけでなく塩素化エタン類も同時に完全浄化できる可能性も確認された。

(2)環境政策への貢献

- <行政が既に活用した成果>
- ・具体的記載は困難であるが、本研究成果は、土対法・ガイドライン改訂等に関連する多数の環境省会議、経産省や東京都等自治体での多くの関連会議で、メンバーが委員長/委員として意見する際に活用された。「国民との科学・技術対話」に記載のとおり、土対法関連セミナーや自治体環境行政職員向け研修会等で講師を務め、環境行政担当や企業の土壌汚染対策担当者の本問題の理解促進に活用された。
 <行政が活用することが見込まれる成果>

以下のような知見が得られており、土壌汚染対策法ガイドラインの配慮事項等として活用が期待される。

- ・VCは土壌吸着性が低く、分解速度も小さいことが多く、到達距離がより長くなることが懸念されるため、VCの到達距離が長くなる条件を整理して、ガイドラインに注記することが望まれる。なお、開発した分解生成物を含めたシミュレーションが可能となる解析解ツールは、到達距離の推定に活用できる。
- ・浄化済あるいは汚染浄化中のサイトにおいて、残存する親物質からVCが自然に生成しうること、親物質が基準値を満たしていても、クロロエチレンは分解生成により基準値を超過する懸念があることが本研究で確認された。このことも考慮した浄化終了判断が必要であり、ガイドラインに注記することが望まれる。
- ・地下水中で生成したクロロエチレンの把握は表層土壌ガス調査では困難な場合もある。VCは、表層土壌 ガスからの検出も確認できたが、測定値のばらつきも大きい。環境変動の影響も受けやすく、汚染濃度

が低い場合や地表が開放系の場合は検出されない可能性があり、ガイドラインに注記することが望まれる。

6. 研究成果の主な発表状況

(1)主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1)保高徹生・江種伸之:テトラクロロエチレン及びその分解生成物の分解定数が到達距離に与える影響の 基礎的検討、環境地盤工学シンポジウム論文集4-5. (2019)
- Ming Zhang, Miho Yoshikawa: Bioremediation: Recent Advancements and Limitations, Proceedings of Second International Conference on Environmental Geotechnology, Recycled Waste Materials, and Sustainable Engineering, No. 056, 8 Pages (2019, In press).
- 3) Miho Yoshikawa, Ming Zhang: Constraints in anaerobic microbial dechlorination, fermentation, and sulfate-reduction induced by high concentrations of tetrachloroethylene (Submitted to Water, Air, & Soil Pollution, Under review).
- 4) Miho Yoshikawa, Ming Zhang, Yoshishige Kawabe, Taiki Katayama: Enhancement of anaerobic biodegradation of chlorinated ethenes with additional ferrous iron and with and without methanogens (Submitted to FEMS Microbiology Ecology, Under review).
- 5)小林剛,末継淳:揮発性有機塩素化合物の不飽帯土壌への吸着・吸収特性と土壌中挙動の検討、環境情報 科学学術研究論文集,査読中.

<その他誌上発表(査読なし)>

- 1) 吉川美穂、張 銘、川辺能成:二価鉄およびメタン生成菌の共存がクロロエチレン類の嫌気的脱塩素分解 速度へ与える影響、第25回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会,131-133 (2019)
- 2) 林知美、黒井えみ、末継淳、田小維、小林剛:不飽和土壌中での揮発性有機塩素化合物の油共存による気 化・拡散への影響、第25回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会、317-319 (2019)
- 3) 張 銘、吉川美穂:塩素化エタン類の分解経路と分解速度について、第25回地下水・土壌汚染とその防止 対策に関する研究集会,433-436 (2019)
- 4)小林剛、末継淳、田小維:揮発性有機塩素化合物の不飽帯での吸着・吸収特性と土壌特性との関係、第25 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会、437-439(2019)
- 5) 末継淳, 久保大地, 田小維, 小林剛:第24回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演 集,143-145 (2018) クロロエチレン等の多様な土壌に対する吸着特性について
- 6)吉川美穂、張 銘、川辺能成:微生物叢解析に基づくクロロエチレン類汚染サイトにおける汚染物質残存 状況の評価、第24回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集,481-485 (2018)
- 7) 張 銘、吉川美穂: クロロエチレン類の微生物分解速度と影響因子に関する検討、第24回地下水・土壌汚 染とその防止対策に関する研究集会講演集,138-142 (2018)
- 8) 張 銘、吉川美穂: クロロエチレン類の分解経路及び分解微生物、第23回地下水・土壌汚染とその防止対 策に関する研究集会要旨集、89-93 (2017)
- 9) 吉川美穂、張 銘: クロロエチレン類脱塩素分解速度の濃度依存性、第23回地下水・土壌汚染とその防止 対策に関する研究集会要旨集、216-219(2017)
- 10)小林剛、河原知希、田小維:クロロエチレン類の土壌中での吸着・気化拡散挙動に関する情報の調査解 析、第23回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会要旨集、213-215 (2017)

(2) 主な口頭発表(学会等)

学会・シンポジウム等における発表(国内35件、国外7件)

<口頭発表>

- 1) 【予定】小林剛、末継淳:第23回日本水環境学会シンポジウム(2020) クロロエチレン等の揮発性有機塩素化合物の土壌中挙動
- 2) 【予定】保高徹生、小林剛:第23回日本水環境学会シンポジウム(2020) VC地下水汚染の不飽和層での土壌 ガスの拡散シミュレーションによる土壌ガス調査による検出可能性評価
- 3) 【予定】張銘、吉川美穂:第23回日本水環境学会シンポジウム(2020) クロロエタン類の分解経路と主要分 解微生物について
- 4) Ming Zhang, Miho Yoshikawa: Second International Conference on Environmental Geotechnology, Recycled Waste Materials, and Sustainable Engineering (2019 Chicago) Bioremediation: Recent Advancements and Limitations
- 5)小林剛、林知美、末継淳、田小維、環境科学会 2019 年会 (2019) クロロエチレン等の揮発性有機塩素化 合物の土壌溶出濃度と表層土壌ガス濃度との関係の検討
- 6)林知美、末継淳、亀屋隆志、小林剛、第54回日本水環境学会年会(2020)不飽和土壌中でのクロロエチレン類の気化・拡散メカニズムの検討 年会優秀発表特別賞(クリタ特別賞)受賞
- 7) 【予定】Ming Zhang, Miho Yoshikawa: JpGU-AGU Joint Meeting 2020 (2020 Online) Possible Pathways and Microorganisms Associated with Biodegradation of Chlorinated Ethanes
- 8)小林剛、末継淳、林知美、田小維:第53回日本水環境学会(2019)揮発性有機塩素化合物の不飽帯での吸着・吸収特性に及ぼす土壌の特性
- 9)小林剛、末継淳、林知美、田小維:2018 年度環境科学会年会(2018) 揮発性有機塩素化合物の多様な土壌 への吸着・吸収特性
- 10)林知美、末継淳、田小維、小林剛:2018年度環境科学会年会(2018)揮発性有機塩素化合物の高濃度地 下水から土壌中への気化・拡散挙動の評価
- 11) Ming Zhang, Miho Yoshikawa: Second International Conference on Environmental Geotechnology, Recycled Waste Materials, and Sustainable Engineering (2019 Chicago) Bioremediation:Recent Advancements and Limitations
- 12)保高徹生、張紅、江種伸之:第53回地盤工学研究発表会(2018)、テトラクロロエチレン及びその分解 生成物の分解定数が到達距離に与える影響の基礎的検討
- 13) 吉川美穂、張 銘:環境微生物系学会合同大会(2017) 高濃度クロロエチレン類による嫌気的脱塩素分 解および硫酸還元・発酵への影響
- 14)小林剛、髙橋奈津子、河原知希、田小維:環境科学会2017年会(2017)新規土壌汚染物質であるクロロ エチレンの土壌中挙動に関する情報整理と解析
- 15)小林剛、河原知希、久保大地、末継淳、田小維:第21回日本水環境学会シンポジウム(2017)クロロエ チレン等の不飽和土壌中での吸着・拡散挙動の評価
- 16) 吉川美穂、張 銘:第23回 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会(2017) クロロエチレン類脱塩素分解速度の濃度依存性
- M. Zhang, M. Yoshikawa: AGU Fall Meeting (2017)Advances in Biodegradation of Multiple Volatile Organic Compounds
- 18) 保高徹生、張紅、江種伸之:第53回地盤工学研究発表会(2018) テトラクロロエチレン及びその分解生 成物の分解定数が到達距離に与える影響の基礎的検討
- 19) 吉川美穂、張 銘:第52回日本水環境学会年会(2018) クロロエチレン類の嫌気的脱塩素分解における

微生物叢の変動解析

20) M. Zhang, M. Yoshikawa: JpGU Meeting (2018) Biodegradation of Chlorinated Ethenes

なお、第23回日本水環境学会シンポジウム(2020年9月)において、「土壌地下水汚染問題の解決に向 けた研究動向と今後の展開」というセッションを企画し、研究成果1)~3)を発表予定である。

<ポスター発表>

- Miho Yoshikawa, Ming Zhang, Yoshishige Kawabe: 8th IWA Microbial Ecology and Water Engineering Specialist Conference (2019) Modelling Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethenes under Ferrous Iron and Methanogen Existed Conditions
- 2)林知美、黒井えみ、末継淳、田小維、小林剛:第25回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 (2019)不飽和土壌中での揮発性有機塩素化合物の油共存による気化・拡散への影響
- 3)小林剛、末継淳、田小維:第25回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会(2019)揮発性有機 塩素化合物の不飽帯での吸着・吸収特性と土壌特性との関係
- 4) 吉川美穂、張 銘、川辺能成:第25回 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会(2019) 二価鉄およびメタン生成菌の共存がクロロエチレン類の嫌気的脱塩素分解速度へ与える影響
- 5) 張 銘、吉川美穂:第25回 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会(2019) 塩素化エタン類の分解経路と分解速度について
- 6)吉川美穂、張 銘、川辺能成:日本微生物生態学会第33回大会(2019)
 二価鉄およびメタン生成菌の共存によるクロロエチレン類分解細菌 Dehalococcoides の多様性への影響
- Ming Zhang, Miho Yoshikawa: AGU Fall Meeting 2019 (2019) Degradation Pathways and Rates of Chlorinated Ethanes
- 8)小林剛,末継淳,田小維、第54回日本水環境学会年会(2020)揮発性有機塩素化合物の土壌への吸着性の 測定と解析-テトラクロロエチレン共存時のクロロエチレンの土壌吸着特性等への影響-
- 9) 末継淳、久保大地、田小維、小林剛:第24回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会(2018) クロロエチレン等の多様な土壌に対する吸着特性について
- 10) T. HAYASHI, A. SUETSUGU, X. TIAN and T. KOBAYASHI: Water and Environment Technology Conference (2019) Investigation of Factors Affecting the Diffusion of Chlorinated Volatile Organic Compounds in Unsaturated Zone
- 11) A. SUETSUGU, X. TIAN and T. KOBAYASHI: Water and Environment Technology Conference (2019) A Phase Distribution Analysis for Estimation of Apparent Chloroethylene Sorption in Nanoporous Volcanic Soils
- Ming Zhang, Miho Yoshikawa: Japan Geoscience Union Meeting 2018 (2018) Biodegradation of Chlorinated Ethenes
- Miho Yoshikawa, Ming Zhang: 第 32 回微生物生態学会(2018)
 Analysis of Microbial Communities Involved in Anaerobic Biodegradation of Chlorinated Ethenes Based on DNA and RNA
- 14) 吉川美穂、張 銘、川辺能成:第24回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会(2018) 微生物叢解析に基づくクロロエチレン類汚染サイトにおける汚染物質残存状況の評価
- 15) 張 銘、吉川美穂:第24回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会(2018) クロロエチレン類の微生物分解速度と影響因子に関する検討
- 16) Ming Zhang, Miho Yoshikawa: AGU Fall Meeting 2018 (2018 Washington)

Key Factors Affecting the Rate of Biodegradation of Chlorinated Ethenes

- 17) 吉川美穂、張 銘:第55回環境工学研究フォーラム(2018) 微生物によるクロロエチレン類の嫌気的脱塩素分解の速度論的解析
- 18) 吉川美穂、張 銘、川辺能成:第53回日本水環境学会年会(2018)汚染サイト地下水を用いた微生物によるクロロエチレン類の嫌気的脱塩素分解速度の評価
- 19) Miho Yoshikawa, Ming Zhang: The Fifth International Symposium on Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies (2019 Baltimore) Modeling of Reductive Dechlorination of Chloroethenes by Desulfitobacterium and Dehalococcoides
- 20) Ming Zhang, Miho Yoshikawa: Japan Geoscience Union Meeting 2019 (2019) The Fate of Chloroethene in Geo-environment
- 21)小林剛、河原知希、田小維:第23回 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会(2017) クロロエチレン類の土壌中での吸着・気化拡散挙動に関する情報の調査解析 (ロ頭発表とポスター発表のハイブリッド形式)
- 22) 張 銘、吉川美穂:第23回 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会(2017) クロロエチレン類の分解経路及び分解微生物(ロ頭発表とポスター発表のハイブリッド形式)

<依頼公演等~「国民との科学・技術対話」の実施>

- 小林剛:平成31年度 岐阜県環境推進協会通常総会・環境月間記念講演会(2019) 土壌・地下水汚染対策の現状と課題について
- 小林剛:環境省環境調査研修所「平成30年度土壌・地下水環境研修」(2019) 地下水及び市街地土壌汚染問題について (主催:環境省環境調査研修所、所沢、聴講約100名(自治体職員を対象))
- 3) 張 銘、吉川美穂:産総研テクノブリッジフェア inつくば (2019) 複合汚染を微生物の力できれいに-環境微生物を利活用した有機系汚染物質の無毒化分解-
- 4) 張 銘、吉川美穂:産総研テクノブリッジフェア in東北 (2020) 複合汚染を微生物の力できれいに-環境微生物を利活用した有機系汚染物質の無毒化分解-
- 5) 保高徹生:令和元年度 経済産業省「土壌汚染対策セミナー」in札幌(2019) リスク評価と改正土壌汚染対策法における考え方
- 6)保高徹生:令和元年度経済産業省「土壌汚染対策セミナー」in大阪(2019) リスク評価と改正土壌汚染対策法における考え方
- 7)保高徹生:令和元年度経済産業省「土壌汚染対策セミナー」in岡山(2020) リスク評価と改正土壌汚染対策法における考え方
- 8)保高徹生:令和元年度 経済産業省「土壌汚染対策セミナー」in名古屋(2020) リスク評価と改正土壌汚染対策法における考え方
- 9) 保高徹生:令和元年度 経済産業省「土壌汚染対策セミナー」in東京(2020) リスク評価と改正土壌汚染対策法における考え方
- 10) 保高徹生: 令和元年度 経済産業省「土壌汚染対策セミナー」in福岡(2020) リスク評価と改正土壌汚染対策法における考え方
- 11)保高徹生:平成30 年度改正土壌汚染対策法説明会(2020)計算ツールの操作マニュアル(主催:環境省 2019年2月5日、大阪、聴講者約100名)
- 12) 保高徹生:平成30 年度改正土壌汚染対策法説明会(2020)計算ツールの操作マニュアル(主催:環境省 2019年2月12日、広島、聴講者約40名)

- 13)保高徹生:平成30年度改正土壌汚染対策法説明会(2020)計算ツールの操作マニュアル(主催:環境省 2019年2月13日、福岡、聴講者約60名)
- 14)保高徹生:平成30 年度改正土壌汚染対策法説明会(2020)計算ツールの操作マニュアル(主催:環境省 2019年2月18日、東京、聴講者約150名)
- 15)保高徹生:平成30年度改正土壌汚染対策法説明会(2020)計算ツールの操作マニュアル(主催:環境省 2019年2月21日、名古屋、聴講者約50名)
- 16) 保高徹生:平成30 年度改正土壤汚染対策法説明会(2020)
 - 計算ツールの操作マニュアル(主催:環境省 2019年2月26日、仙台、聴講者約50名)
- ※以上の12)~178)の6件は、本研究の内容だけではないが、本研究の成果を踏まえた土壌汚染対策 法における汚染物質到達距離評価モデルおよびそれに関連するパラメータの影響について、自治体向けに 講演を実施し、質疑を個別に受けた。
- 17) 小林剛:環境省環境調査研修所「平成30年度土壌・地下水環境研修」(2018) 地下水及び市街地土壌汚染問題について

(主催:環境省環境調査研修所、所沢、聴講約100名(自治体職員を対象))

- 18) 細見 正明:環境省環境調査研修所での講義
 - 地下水汚染対策(研究成果の一部を講義)

(主催:環境省環境調査研修所、所沢、聴講約100名(自治体職員を対象))

19) 小林 剛:土壌汚染対策法セミナー「新規制・未規制物質への対応」(2018)

新規性物質の環境中挙動と未規制物質への対応

(主催:一般社団法人土壤環境センター、平成 30 年1月18日、四ツ谷、聴講者約150名)、

20) 張 銘:土壌汚染対策法セミナー「新規制・未規制物質への対応」(2018)

クロロエチレン類の分解経路及び分解微生物

(主催:一般社団法人土壌環境センター、平成30年1月18日、四ツ谷、聴講者約150名)

7. 研究者略歴

- 研究代表者
 - 小林 剛

横浜国立大学大学院工学研究科博士課程前期修了、博士(工学)、現在、横浜国立大学大学院 環境情報研究院准教授

研究分担者

1) 張 銘

九州大学大学院博士後期課程修了、博士(工学)、現在、同所地質調査総合センター イノベーションコーディネータ

2) 保高 徹生

横浜国立大学大学院環境情報学研究科博士課程後期修了、博士(環境学)、 現在、産業技術総合研究所 地質調査総合センター 研究グループ長

3)細見 正明

大阪大学工学部卒業、博士(工学)、現在、東京農工大学 産官学連携研究員

Ⅱ. 成果の詳細

Ⅱ-1 塩素化エチレン・エタン類の吸脱着挙動、気化・拡散挙動に関する研究

国立大学法人 横浜国立大学 大学院環境情報研究院 小林 剛

<研究協力者> 国立大学法人 横浜国立大学 大学院環境情報研究院 末継 淳

平成29~令和元年度研究経費(累計額):41,605千円(研究経費は間接経費を含む) (うち平成29年度:14,148千円、平成30年度:13,440千円、令和元年度:14,017千円)

[要旨]

土壌汚染対策法の特定有害物質として新たに追加されたクロロエチレン(VC)については、土壌ガス調査 等の汚染実態の把握方法や汚染の到達範囲の評価方法の構築が喫緊の課題となっている。クロロエチレン は、規制物質のテトラクロロエチレン、トリクロロエチレン等の分解生成物であり、汚染状況を評価するに は、通常の吸着・脱着および汚染物質の分解を考慮した移流拡散方程式による物質移動評価だけでなく、親 物質からの分解生成しながら、土壌に吸脱着しながら拡がること、水で満たされた飽和帯水層で分解生成し た物質が揮発して不飽和層中へ移行すること等、多様な土壌中での挙動を考慮することが必要である。しか し、物理化学的挙動に関しては、多くの種類がある塩素化エチレン類、エタン類の吸脱着パラメータや拡散 パラメータについて、多様な土壌で同じ実験条件や実験手法で測定、解析した知見はない。また、VCはその 分子量も小さく、溶解度が大きく、揮発しやすい等親物質と物理化学的特性が異なるため、土壌中での挙動 も異なる可能性がある。

本サブテーマでは、VCをはじめとする塩素化エチレンおよび塩素化エタン類8種の土壌・地下水中での主 に物理化学的な挙動として、吸脱着挙動、気化・拡散挙動に関する情報収集と、多様な土壌を用いた室内実 験による実測を行うとともに、土壌の特性等との関係の解析を行い、国内の土壌・地下水中でのパラメータ を明らかにすることとした。以下に主に得られた知見をまとめる。

吸着特性については、国内の10種類以上の多様な土壌を用いた吸着平衡実験により、各物質の土壌への 吸着のしやすさの順は、PCE > TCE > cis, trans-DCE、1,1-DCE、MC > VC、1,2-DCA となることや、各物 質のKocの代表値を求めた。有機炭素含有率の低い多孔質土壌では、細孔水への吸収分が、物質移動の際に 無視できないことがある。ただし、VC は土壌への吸着性が非常に低く、帯水層中では土壌への吸着性はほぼ 無視できる。不飽和層では、一部の有機炭素含有率の高い土壌を除いては、多くの土壌で間隙水と細孔水、 気相に多く分配し、雨水浸透や気圧変化等、環境影響を受けやすい。PCE の高濃度での共存により有機炭素 含有率の低い土壌では VC の吸着性が数倍高まる可能性がある。当初計画した物質に加えて新たに規制対象 となった trans-DCE についても他の物質と合わせて測定・解析できた。

拡散特性については、国内の多様な10種の土壌を用いた拡散試験を行い、拡散挙動に関する知見を整理・解析して目標達成できた。空隙率が高く含水率が低い土壌ではみかけの拡散係数が大きくなること、VCのみかけの拡散係数が最も大きくなったが、物質による差は2倍以内程度の差であった。粘性土中の見かけの拡散係数は、PCEやTCEに比べてVCやcis-DCEは1桁大きく非常に速いことも分かった。更に、当初計

画に加えて、粘性土中に残存した VC 等の拡散挙動や不飽和層に油が存在する際の拡散挙動についても測定・解析して知見をまとめることができた。

これらの知見から、VCの土壌中挙動は、帯水層中では砂質土等の低吸着性の土壌が多いため他の物質より 拡がりやすいこと、不飽和帯では、VCは気相と水相に多くが分配するため環境変動を受けやすいこと、黒ボ ク土ではVCでも拡がりが遅くなったが、土壌への吸着だけでなく、間隙水への吸収、間隙気相の広さが寄 与すると考えられた。

[キーワード]

クロロエチレン、クロロエチレン、塩素化エチレン類、塩素化エタン類、、吸着、気化・拡散

1. はじめに

土壌汚染対策法の特定有害物質として新たに追加されたクロロエチレン(VC)については、土壌ガス調査 等の汚染実態の把握方法や汚染の到達範囲の評価方法の構築が喫緊の課題となっている。クロロエチレン は、規制物質のテトラクロロエチレン、トリクロロエチレン等の分解生成物であり、汚染状況を評価するに は、通常の吸着・脱着および汚染物質の分解を考慮した移流拡散方程式による物質移動評価だけでなく、親 物質からの分解生成しながら、土壌に吸脱着しながら拡がること、水で満たされた飽和帯水層で分解生成し た物質が揮発して不飽和層中へ移行すること等、多様な土壌中での挙動を考慮することが必要である。しか し、物理化学的挙動に関しては、多くの種類がある塩素化エチレン類、エタン類の吸脱着パラメータや拡散 パラメータについて、多様な土壌で同じ実験条件や実験手法で測定、解析した知見はない。また、VCはその 分子量も小さく、溶解度が大きく、揮発しやすい等親物質と物理化学的特性が異なるため、土壌中での挙動 も異なる可能性がある。

本サブテーマ①「塩素化エチレン・エタン類の吸脱着挙動、気化・拡散挙動に関する研究」は、土壌・地 下水中挙動の内、物理化学的挙動を担当し、土壌サブテーマ②「塩素化エチレン・エタン類の分解挙動に関 する研究」とともに、土壌中挙動に関するパラメータをとりまとめる。これを用いて、サブテーマ③「多次 元シミュレーションに基づく土壌・地下水中の挙動の予測解析に関する研究」での多様な汚染物質の土壌地 下水中挙動の予測計算や、サブテーマ④「実現場における汚染状況調査と挙動予測の検証および原位置浄化 手法の評価に関する研究」で現場での汚染物質の挙動把握を行うため、各サブテーマが密に連携する。

2. 研究開発目的

本サブテーマでは、VCをはじめとする塩素化エチレンおよび塩素化エタン類8種の土壌・地下水中での主 に物理化学的な挙動として、吸脱着挙動、気化・拡散挙動に関する情報収集と、多様な土壌を用いた室内実 験による実測を行うとともに、土壌の特性等との関係の解析を行い、国内の土壌・地下水中でのパラメータ を明らかにすることとした。

(なお、申請時には7種の化合物を対象として申請したが、その後新たに trans-1, 2-ジクロロエチレンも規 制対象に加わったため、対象物質として追加した。)

3. 研究開発方法

本研究では、表 3.1.1の年次計画に示すとおり、初年度は、1)吸脱着挙動の調査と土壌特性値等との関係解析から開始した。2年目は、2)気化・拡散挙動の調査と土壌特性値等との関係解析を開始した。それ ぞれ、関連の既往の研究論文等の情報を収集するとともに、各塩素化エチレンおよび塩素化エタン類につい て、同一実験条件で多数の多様な土壌について、吸着特性および気化拡散特性の測定を行った。また、実汚 染現場では、特に VC と親物質とが共存する可能性があるため、3)親物質の高濃度共存時の VC の土壌中挙動への影響の測定・解析として、吸着特性への影響を測定評価した。また、得られた知見は、4)各パラメ ータのデータベース化として、整理して取りまとめた。

1					
	H 29年度	H30年度	H31年度		
	↓	 			
1)	(H29:クロロエチレン類	5種、H30年度クロロエタン類2種)			
2)	実験準備	気化拡散挙動の測定実験と	解析		
3)		親物質	高濃度共存時の影響の 測定・解析 ◀		
4)		予測計算用パラメータの	解析とデータベース化 報告作成		

表3.1.1 サブテーマ①の研究年次計画

以下に、(1)~(3)の項目について、実験方法等の詳細を以下に示す。(4)については、それぞれ の項目毎に知見をまとめた。

(1) 吸脱着挙動の調査と土壌特性値等との関係解析

図 3.1.1 に示すような全国 10 種類の特性の大きく異なる土壌(豊浦砂、真砂土、鹿沼土、赤色土、荒木 田土、関東ローム、砂質土、粘土混じり砂質土、黒ぼく土、泥炭土) への、6 種類の塩素化エチレン類(テ トラクロロエチレン(PCE)、トリクロロエチレン(TCE)、cis-1,2-ジクロロエチレン(cDCE)、trans-1,2-ジ クロロエチレン(tDCE)、1,1-ジクロロエチレン(11DCE)、クロロエチレン(VC))、2 種の塩素化エタン類 (1,1,1-トリクロロエタン(MC)、1,2-ジクロロエタン(12DCA))の吸着平衡実験を実施した。図 3.1.2 に示 す連続通気式吸着平衡実験装置により、温度は15℃に設定し、土壌を詰めたカラムに平衡まで48 時間以上 通気した後の通気ガス濃度と土壌中含有量とを測定し、気相と土壌間隙水相、土壌固相の三相の平衡関係か ら、土壌-水相間の吸着平衡定数 Hsw を求めた。通気ガスと土壌中含有量の測定は GC-MS を用いた。土壌中 含有量は、土壌 3~5g を 48 時間エタノール 10mL で抽出した後、20mL の水を加え、10mL のデカンに溶媒転 換し、Sep-Pak Silica Plus Light Cartridge で精製して分析試料とした。また、吸着性の土壌による違い の考察のために、有機炭素含有率や比表面積、細孔容積も測定した。吸着平衡に関する文献調査も行った。



図3.1.1 サブテーマ①の研究年次計画



図 3.1.2 連続通気式吸着平衡実験装置

(2)気化・拡散挙動の調査と土壌特性値等との関係解析

(2-1) 土壌中での気化・拡散挙動の測定(30cm カラム)

CVOCの不飽和土壌中での気化・拡散挙動を測定するための実験装置図を図1に示した。高さ36 cm、内径5 cmのガラス製カラムに、30 cmの高さで湿潤土壌試料を充填した。カラム上部には流量100 mL min-1の湿潤空気を流し、下部にはCVOC 原液の上に水を入れた容器を置き(もしくは原液をそのまま置き)、高濃度水溶液から気化したガスが土壌中を拡散する様子を測定した。ガス濃度の経時変化は、ガスタイトシリンジを用いて採取した土壌ガスをGC-MSで分離定量することで確認した。また、定常状態となり、土壌ガス濃度が変化しなくなった後、カラムの土壌を充填した部分の中央のガス採取口からデカンを加えることにより、油とPCEの複合汚染を想定した気化・拡散挙動の測定も当初計画に加えて実施した。



図 3.1.3 気化·拡散実験装置 (30cm)



図 3.1.4 小型気化·拡散実験装置(10cm)

(2-2)土壌中での多様な土壌での拡散係数の測定(10 cm カラム)

多くの土壌で、同時に拡散係数の値を測定するために、図3.1.4に示す実験装置を2系列組み立て、CVOC の気化・拡散挙動の測定を行った。10種類の土壌試料をそれぞれガラスカラムに10 cmの厚みで充填した。 各カラム上部には流量25 mL min⁻¹の湿潤空気を流した。また、下部の密閉容器にはテトラクロロエチレン (PCE)、トリクロロエチレン(TCE)、cis-1,2-ジクロロエチレン(cis-DCE)とtrans-1,2-ジクロロエチ レン(trans-DCE)の混合原液の上に水を入れた容器とクロロエチレン(VC)のパーミエーションチューブ を置き高濃度ガスが土壌中を拡散する様子を測定した。ガス濃度は、タイトシリンジを用いてガス採取口か ら採取したガスをGC-MSで分離定量した。

(2-3) 大型カラムでの土壌中での気化・拡散挙動の測定(1.0 mカラム)

実規模に近い拡散実験を行うため、実証サイトの砂質土と黒ぼく土とを用いて、土壌の厚みを1.0mとした拡散実験を行った。図3.1.3の気化・拡散実験装置のカラムを大きくし、実験方法は同様である。なお、申請段階では3m程度のカラムを想定していたが、アドバイザリー会合での議論により、土壌を詰めることの困難さや、実汚染サイトの土壌の入手性を考慮して、実汚染サイトの数分の1のスケールとなる、1.0mのカラムで実験を行うこととした。

(2-4) 粘性土中での拡散係数の測定

図 3.1.5 に示す実験装置で、実汚染現場より採取した粘性土を用いて脱離拡散試験を行い、粘性土相から 水相への溶出挙動を測定した。ガラスカラムに、実汚染粘性土を詰めて密閉し、その上部を精製水で満たし た。15℃、30℃の温度条件の異なる恒温槽中に静置して、所定の時間経過ごとに上部の水相を採取し、ヘッ ドスペースサンプラー付 GC/MS で水相濃度を測定した。カラムには再度精製水を注入し、この操作を繰り返 すことで、溶出量(脱離+拡散量)の経時変化を測定した。



(3) 親物質の高濃度共存時の VC の土壌吸着性への影響の測定・解析

図 3.1.2 に示す連続通気式吸着平衡実験装置により、濃度を調整した PCE および VC の混合ガスを通気して、(1)と同様に吸着平衡実験を行った。高濃度 PCE 共存時の VC の吸着特性に与える影響について、測定・考察した。

4. 結果及び考察

(1) 吸脱着挙動の調査と土壌特性値等との関係解析

表4.1.1に塩素化エチレン類・塩素化エタン類の吸着平衡定数Hswの測定結果を示した。また、図4.1.1に Hswと土壌有機炭素含有率との関係を示した。一般にCVOCの吸着平衡は、土壌の有機炭素含有率と相関が高 いことが知られており、黒ボク土や泥炭土のような、有機炭素含有率の高い土壌で同様の傾向が確認でき た。一方で有機炭素含有率が低く数%以下の土壌では、相関が悪く、疎水性吸着による無機鉱物細孔内への 吸着分が、土壌有機物への吸着分と比べて無視できなくなることが示唆された。また、

PCE > TCE > cis, trans-DCE, 1, 1-DCE, MC > VC, 1, 2-DCA

の順に吸着性が高く、VCはPCEと比べて数10分の1の吸着性となった。有機炭素含有率とHswとの関係から、 VCは土壌有機物への吸着割合と比較して、無機鉱物への吸着割合がやや高い傾向が見られた。VCは極性が高 いこと、分子サイズが小さいこと等が原因と示唆された。

また、サブテーマ3の知見から、Hsw=0.1未満の吸着性の土壌中では、帯水層中の物質移動に対して、吸 着性がほとんど影響しないことは示されている。これより、VCでは多くの土壌で、帯水層中での土壌への吸 着性をほとんど考慮しなくて良いことが示唆される。

	古機農業	50 nm1/17.0			1					
土壤試料	育協族系	細孔容量			멧	<mark>是若平衡定</mark> 数	tHsw(L/k	g)		
上坡訊科	<mark>[%]</mark>	[mL/g-dry soil]	PCE	TCE	<i>c</i> DCE	<i>t</i> DCE	VC	МС	1,2-DCA	1,1-DCE
豊浦砂	0.01	0.00	0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.3
真砂土	0.02	0.02	0.5	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2
鹿沼土	<mark>0.06</mark>	0.30	2.3	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	0.7	<0.1	1.0
赤色土	0.84	0.09	2.3	0.4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.3
荒木田土	0.54	0.08	0.9	0.2	0.1	0.3	<0.1	0.4	<0.1	0.5
関東ローム	1.37	0.33	1.2	0.3	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.6
黒ボク土	7.13	0.12	16.4	3.8	1.6	1.4	0.1	2.4	0.8	2.3
泥炭土	30.06	0.161(H ₂ O)	128.4	23.3	14.3	15.5	5.9	20.1	6.6	19.2
粘土混じり 砂質土	1.11	0.03	8.3	1.6	0.9	1.9	0.1	1.5	0.3	1.3
実態調査地 表土	0.78	0.03	3.8	0.5	0.2	0.5	<0.1	0.6	<0.1	0.7
実態調査地 深さ1m	<mark>0.76</mark>	0.04	3.7	1.2	0.1	< 0.1	<0.1	0.2	<0.1	2.1
実態調査地 深さ5m	0.05	0.01	1.6	0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.4
実態調査地 深さ8m	0.86	0.02	7.8	4.9	0.6	0.6	0.2	0.5	0.3	0.6
		Koc (L/kg-C)	417	77	49	50	22	40	22	63

表4.1.1 塩素化エチレン類・塩素化エタン類の吸着平衡定数Hswの測定結果



図4.1.1 Hswと土壌有機炭素含有率との関係

また、図4.1.2には、塩素化エチレン類・塩素化エタン類の吸着平衡定数の文献検索結果と本研究で得られた Koc 値(有機炭素含有率当たりの吸着平衡定数)とを比較した。PCE や TCE 等は多くの測定結果があるが、大きく値がばらつくことが分かる。これは試験方法の違いによるばらつきもあるが、図4.1.1の測定結果からも分かるように用いる土壌によっても大きくばらつくと考えられる。本研究での測定結果を赤丸のプロットで示しているが、平均的な位置にプロットされており、測定データの少なく値のばらついている VC についても、信頼度の高い値が得られていることが示唆される。また、今回、新たに trans-DCE についても追加で試験しているが、その吸着性は cis 体と同程度であることが分かった。



図4.1.2 文献検索結果とKocの実測値

更に、本研究では、有機炭素含有率の他に細孔容積や比表面積等も測定し、土壌の特性値による吸着性の 違いについても検討を行った。図4.1.3に示すように重回帰分析により、特に吸着性の低い帯水層土壌で は、有機炭素含有率のみで予測するよりも、表面積や細孔容量も考慮することで予測精度が向上することが 確認された。



図 4.1.3 土壌特性値と吸着平衡定数との関係の解析例



□気相 □バルク水溶存 ■細孔水溶存(<50 nm) ■固相吸着

図 4.1.4 吸着平衡実験結果解析例:不飽和土壌中のクロロエチレン等の存在形態の測定例

更に、吸着平衡実験結果から、塩素化エチレン類・塩素化エタン類の土壌中での各相への分配状況を推算 した結果の例を図4.1.4に示す。このように、土壌や物質の種類によって、存在状況が大きく変わることが 確認できる。表層土壌ガス調査で汚染の有無を調査する際には、土壌間隙気相の空気を採取して分析する。 間隙空気と一部の間隙水(バルク水)への溶解分が揮発して定量値となる。一方で、溶出試験では重量体積 比10%となるように水を加え、4時間撹拌後の溶出濃度を分析するため、間隙水相分(バルク水)に加え て、細孔水相分と土壌固相吸着分のある割合が4時間の間に溶出して定量値に反映されると考えられる。

このように、土壌の特性値(空隙率、含水率、細孔容積、有機炭素含有率)、各物質の物性値(ヘンリー 定数、Pow等)が大きく、各測定値の関係に影響することが示唆される。特にVCでは、土壌固相への吸着分 は非常に少なく、気相や水相に多くが分配するため、降水の影響等、水分の挙動の影響(間隙水の移動)を 受けやすいことが示唆される。

(2)気化・拡散挙動の調査と土壌特性値等との関係解析

(2-1) 土壌中での気化・拡散挙動の測定(30cm カラム)

PCE の黒ぼく土中での土壌ガス濃度の経時変化の測定例を図 4.1.5 に示した。砂質土では約 80 時間で定常 状態になったのに対して、黒ぼく土中のガス濃度は変化が見られなくなるまで、約 500 時間を要した。この ことから、黒ぼく土は砂質土に比べて汚染の拡がりが遅いことが分かった。この理由として考えられるの は、土壌への汚染物質の吸着と含有する水分への吸収のしやすさの違いである。黒ぼく土は有機炭素含有率 が砂質土に比べ 30 倍もあり、また多孔質で比表面積が 15 倍もあるため砂質土よりも吸着性が高い。また砂 質土と比べて含水率が高く、PCEの水への吸収量も多い。このように汚染地の土壌の土質が異なるため、汚 染の広がりの速さが異なるということが確認された。また、30cmカラムでは、定常状態になるまでに時間が かかるため、より小型の10cmカラムで多数の試験を行うこととした。

また、油と PCE の複合汚染を想定して、図 4.1.5 のように定常状態となった後に、カラム中央部にデカン を注入した。油注入1時間後は、土壌ガス濃度は最大で 0.027 倍まで低下したが、数日で濃度は回復し始 め、336 時間後には油注入前と同程度に回復することが確認された。カラム上部からの放散流束も、油注入 前と比べて油注入直後は 0.40 倍に低下したが、油注入 336 時間後ではと 0.57 倍にまで回復した。このこと から、デカン等の油汚染が共存している場合、PCE の気化・拡散に大きく影響するが、共存する油がデカン の場合には PCE は気液平衡に数週間で到達して、その後は汚染の拡がりに大きく寄与しなくなる可能性が 示唆された。

以前の研究で、1,4-ジオキサンの場合には、間隙水に相互溶解することで、気化・拡散しにくいことを明 らかにしてきているが、テトラクロロエチレンとデカンとの関係は相互溶解とはならないと考えられた。 また、VC のように PCE と比べ極性の高い物質は、極性の小さいデカンへの溶解性が低いと考えられ、より早 くデカンと気液平衡に達することで、PCE よりも短期間で汚染の広がりに影響しなくなると考えられる。



図 4.1.5 土壌中ガス濃度の経時変化の例(黒ぼく土)

(2-2)土壌中での多様な土壌での拡散係数の測定(10cmカラム)

不飽和土壌中での10種の土壌での各物質のみかけの拡散係数をFickの法則により求め、図4.1.6に示した。みかけの拡散係数は、(大) PCE \simeq TCE > trans-DCE、 cis-DCE > VC (小) となり、すべての土壌で VCの値が最も大きくなり、PCEと比較すると1.1倍~1.4倍程度大きくなった。これはVCの分子量が最も小さく、一般的に分子量の小さい物質はより拡散しやすいことが影響していると考えられる。

また、各土壌でのCVOC拡散時の曲折の程度を表す屈曲度 τ (De=D₀(ϵ/τ)、De: みかけの拡散係数、D₀: 分子拡散係数、 ϵ :空隙率)も算出し、図4.1.7に示した。この屈曲度と、土壌の粒径等の特性値との関係に ついても検討したところ、多孔質で水を多く保持し、50 nm以下の細孔容量が大きい黒ぼく土や関東ローム のような土壌では、VCとPCEとの屈曲度の差が大きく、荒木田土や真砂土、豊浦砂のような保水量の小さい 土壌はVCとPCEの τ の差が小さくなる傾向がみられた。最も疎水性のPCEと最も親水性のVCの τ の違い τ_{VC}/τ_{PCE} について液相体積割合aや細孔容量v_{50nm}と比較したところ液相体積割合が、(τ_{VC}/τ_{PCE})=0.32a+0.28 の関係で表され、R=0.78と最も相関がよかった。VCは他の物質より親水性で大きく水に分配されることが 拡散に影響し、液相体積割合高い土壌ではVCが土壌中の水により溶解することで拡散係数が低減すると考 えられた。

不飽和土壤中でのCV0Cの気化・拡散挙動の測定結果から、実験に用いた10種すべての土壌でVCが最も拡 散しやすいということが確認された。また、不飽和土壤中におけるCV0Cの気化・拡散メカニズムの1つとし て、各土壌のVCの拡散には、空隙率とともに、細孔容量の大きさの影響が確認できた。細孔容量の大きい土 壌は比較的土壤中に水分を保持しやすい土壌であり、土壌中の水分の含有率も気化・拡散に影響されると考 えられる。そのため、実際の汚染現場やその周辺においては、VCは特に降水等による土壌中の水分の変化に よる影響を受けやすいと考えられる。



図 4.1.6 不飽和土壌中でのみかけの拡散係数の測定結果



図 4.1.7 不飽和土壤中での屈曲度の測定結果

(2-3)大型カラムでの土壌中での気化・拡散挙動の測定(100cmカラム)

実汚染サイトを想定して、100cmの大型カラムを用いた拡散実験も行った。実験結果を図4.1.8に示す。 実態調査地表層1Mの土壌(砂質土)では約1日で定常状態に近づくこと、PCEに比べて、VCは数時間で定常 状態となり、拡散速度が速いことが確認できた。しかし、黒ぼく土では砂質土でもVCの広がりは非常に遅 くなった。これは、カラムが長くなったことと、黒ぼく土の吸着性の高さが寄与していることが示唆され る。また、大型カラムでは土壌を均一に詰めることは困難であり、局所的に空隙が非常に狭い箇所が生じて いることも想定される。実際の土壌では、粒径が細かく空隙が狭い土壌では、土壌水分の影響等により局所 的に空隙が狭くなり、物質移動が制限されることも想定される。そのような、土壌の不均一性も実際都の土 壌では考慮する必要があると考えられた。



a) 大型カラムでの拡散試験結果の例(実態調査地表層1M土壌(砂質土))



b) 大型カラムでの拡散試験結果の例(黒ぼく土)

図 4.1.8 実汚染サイトを想定した 100cm 大型カラムを用いた拡散実験結果

(2-4) 粘性土中での拡散係数の測定

実汚染現場で、塩素化エチレン類が粘性土等の不透水層中に浸入し浄化困難となる状況が確認されてい る。本実験では、PCEと比較して、VCの粘性土(関東ローム)中での拡散挙動を測定・解析した。拡散係数 の大きさは、PCE < TCE < cDCE, VC の順に大きくなった。測定結果の例を図 4.1.9 に示した。本実験では、PCE と比べて、約20倍 VC の方が見かけの拡散係数は大きくなった。この値を用いて、例えば粘性土中への汚染 の侵入挙動を試算すると、図 4.1.10のようになる。5年間の汚染期間では PCE の浸透は粘性土の表面 20cm に満たないが、VC では数mも浸透することが示唆された。実際に、本研究での実態調査地ではないが、粘性 土中に PCE、TCE は 20cm 未満の侵入であるが、cDCE や VC が数m浸入している汚染事例も確認できた。



PCE

図 4.1.9 長期汚染粘性土からの拡散・溶出試験結果と拡散係数の算出結果の例



図 4.1.10 得られた拡散係数を用いた汚染の侵入挙動の計算結果の例

(2-5) 不飽和帯土壤中での拡散挙動に関する文献調査結果

塩素化エチレン類・エタン類の土壌中での拡散係数の測定結果の知見は少ないが、不飽和帯での化学物質 の拡散について、不活性ガスを用いていくつかの推算式が提案されている。これらを用いて、クロロエチレ ンの不飽和帯土壌中での拡散係数の推算例を図4.1.11に示した。砂質土と比べて、黒ぼく土では推算式に よって大きな差がみられた。特に土壌の気相率が低くなると、その差は大きくなった。用いた土壌の粒径分 布により、空隙の広さが異なるため推算式によって大きな違いが表れることが示唆された。



図 4.1.11 不飽和帯土壌中でのクロロエチレンの拡散係数の推算例(黒ぼく土)

(3) 親物質の高濃度共存時の VC の中挙動への影響の測定・解析

PCEが高濃度で共存するとき、VCの吸着性にどの程度の影響を及ぼすか測定した結果を図4.1.12に示し た。共存するPCEが高濃度になるとともに、VCのKocの増加が確認された。CVOCの土壌への吸着は、土壌有機 物量との相関があることが知られており、また疎水性吸着により、土壌細孔内にも吸着する。本実験での結 果は、吸着したPCEがVCの土壌への吸着性を高める可能性を示す結果となった。またその影響は、土壌有機 物の少ない低吸着性土壌ほど共存影響が高まった。黒ボク土や泥炭では2倍程以内の変化だったが、砂質土 では8倍程度も高まることも示唆された。更に10倍程度PCE濃度を高めた試験では、逆に吸着性が低下する結 果も得られており、PCEの溶解により細孔水の疎水性が高まったためである可能性が示唆された。通常、土 壌中挙動を予測する際には共存物の無い状態の吸着平衡値が用いられるが、VCの場合、高濃度の親物質であ るPCE等が共存する場合には、VCの吸着性が数倍程度高まる可能性があり、注意が必要なことが分かった。



図4.1.12 PCEの高濃度共存時のVCの吸着性の変化

5. 本研究により得られた成果

(1)科学的意義

本研究で得られた、特に土壌中でのVCに関する吸着特性および拡散特性について、他の塩素化エチレン 類・塩素化エタン類と比較しながら以下のようにまとめることができた。当初計画を達成するとともに、新 たに規制対象となった*trans*-DCEについても測定・解析できた。更に、拡散特性についても粘性土中に残存 したVC等の挙動や不飽和層に油が存在する際の挙動について測定・解析して知見をまとめられた。

- 1) 吸着特性について
 - ・国内の10種類の多様な土壌を用いた吸着平衡実験により、各物質の土壌への吸着のしやすさの順は
 PCE > TCE > cis, trans-DCE、1, 1-DCE、MC > VC、1, 2-DCA となった。
 - ・VC 以外の塩素化エチレン類・エタン類では、有機炭素含有率の低い土壌では、多孔質土壌では細孔水 への吸収分が多くなり物質移動の際に無視できないことがあった。
 - ・VCは土壌への吸着性が非常に低いため、帯水層の土壌では吸着性はほぼ無視できる。不飽和層では、
 一部の有機炭素含有率の高い土壌を除いては、多くの土壌で間隙水と細孔水、気相に多く分配し、雨水浸透や気圧変化等、環境影響を受けやすい。
 - ・PCEの高濃度での共存により有機炭素含有率の低い土壌ではVCの吸着性が数倍高まる可能性がある。
- 2) 拡散特性について
 - ・空隙率が高く、含水率が低い土壌ではみかけの拡散係数が大きくなる。
 - ・VCのみかけの拡散係数が最も大きくなったが、物質による差は小さく2倍以内程度の差であった。

・粘性土中の見かけの拡散係数は、PCEやTCEに比べてVCや*cis*-DCEは1桁大きく非常に速かった。 以上より、VCの土壌中挙動は、次のように考えられた。

- ・帯水層中では砂質土等の低吸着性の土壌が多いため他の物質より拡がりやすい。
- ・不飽和帯では、VCは気相と水相に多くが分配するため環境変動を受けやすい。砂質土ではVCの拡がりが早く、黒ボク土ではVCでも拡がりが遅くなったが、これは拡散速度の違いではなく土壌への吸着と 間隙水への吸収、間隙気相の広さが寄与すると考えられた。

(2)環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究の成果から、行政の活用が見込まれる成果として、以下のような事項を、「土壌汚染対策法ガイド ライン」における配慮事項として、今後、追加されることが望まれます。

- 1. 帯水層中で VC は吸着しにくく拡がりやすく、到達距離の一般値に収まらないことが最も懸念される。 (PCE より1桁小さな吸着性であり、帯水層の土壌の多くで吸着性は無視できる。)
- 2. 不飽和帯で VC は降水等の環境変動の影響を受けやすく、表層土壌ガス調査で汚染を見逃す懸念。 表層土壌ガス調査では、測定値がよりばらつく懸念がある。

(VCは、多くが間隙の気相と水相に分配し、雨水の浸透等の影響大(空隙率低下、雨水への溶解))

3. 帯水層中で生成した VC や cDCE は、粘性土中に侵入しやすく残留しやすい可能性。 長期汚染されたサイトでは、VC や cDCE は PCE と比べて粘性土の奥まで浸入しやすい。 PCE、TCE の高濃度部を除去・浄化しても、さらに奥に残存する可能性が懸念される。

なお得られた VC をはじめとする塩素化エチレン類・塩素化エタン類の土壌中挙動に関する知見は、土壌 汚染対策法改正の議論の際等に、コメントとして情報提供を行ってきている。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

特に記載すべき事項はない。

※現在、次の査読中の論文の他に、吸着特性および気化・拡散特性に関する投稿論文の作成中である。

・小林剛,末継淳:揮発性有機塩素化合物の不飽帯土壌への吸着・吸収特性と土壌中挙動の検討、 環境情報科学学術研究論文集,査読中.

<その他誌上発表(査読なし)>

- 1) 林知美、黒井えみ、末継淳、田小維、小林剛:不飽和土壌中での揮発性有機塩素化合物の油共存による 気化・拡散への影響、第25回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会、317-319 (2019)
- 2)小林剛、末継淳、田小維:揮発性有機塩素化合物の不飽帯での吸着・吸収特性と土壌特性との関係、 第25回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会、437-439(2019)
- 3) 末継淳, 久保大地, 田小維, 小林剛: 第24回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演 集, 143-145 (2018) クロロエチレン等の多様な土壌に対する吸着特性について
- 4)小林剛、河原知希、田小維:クロロエチレン類の土壌中での吸着・気化拡散挙動に関する情報の調査解 析、第23回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会要旨集、213-215 (2017)

(2) 口頭発表(学会等)

<口頭発表>

- 1) 【予定】小林剛、末継淳:第23回日本水環境学会シンポジウム(2020) クロロエチレン等の揮発性有機塩 素化合物の土壌中挙動
- 2)林知美、末継淳、亀屋隆志、小林剛、第54回日本水環境学会年会(2020)不飽和土壌中でのクロロエチレン類の気化・拡散メカニズムの検討 ※年会優秀発表特別賞(クリタ特別賞)受賞
- 3)小林剛、林知美、末継淳、田小維、環境科学会 2019 年会 (2019) クロロエチレン等の揮発性有機塩素化 合物の土壌溶出濃度と表層土壌ガス濃度との関係の検討
- 4)小林剛、末継淳、林知美、田小維:第53回日本水環境学会(2019)揮発性有機塩素化合物の不飽帯での吸着・吸収特性に及ぼす土壌の特性
- 5)小林剛、末継淳、林知美、田小維:2018 年度環境科学会年会(2018) 揮発性有機塩素化合物の多様な土壌 への吸着・吸収特性
- 6)林知美、末継淳、田小維、小林剛:2018 年度環境科学会年会(2018) 揮発性有機塩素化合物の高濃度地下 水から土壌中への気化・拡散挙動の評価
- 7)小林剛、髙橋奈津子、河原知希、田小維:環境科学会 2017 年会(2017)新規土壌汚染物質であるクロロエ チレンの土壌中挙動に関する情報整理と解析
- 8)小林剛、河原知希、久保大地、末継淳、田小維:第21回日本水環境学会シンポジウム(2017)クロロエチ レン等の不飽和土壌中での吸着・拡散挙動の評価

<ポスター発表>

1)小林剛,末継淳,田小維、第54回日本水環境学会年会(2020)揮発性有機塩素化合物の土壌への吸着性の
測定と解析-テトラクロロエチレン共存時のクロロエチレンの土壌吸着 特性等への影響-

- 2)林知美、黒井えみ、末継淳、田小維、小林剛:第25回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 (2019)不飽和土壌中での揮発性有機塩素化合物の油共存による気化・拡散への影響 (ロ頭発表とポスター発表のハイブリッド形式)
- 3)小林剛、末継淳、田小維:第25回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会(2019)揮発性有機 塩素化合物の不飽帯での吸着・吸収特性と土壌特性との関係 (ロ頭発表とポスター発表のハイブリッド形式)
- 4) 末継淳、久保大地、田小維、小林剛:第24回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会(2018) クロロエチレン等の多様な土壌に対する吸着特性について (ロ頭発表とポスター発表のハイブリッド形式)
- 5) T. HAYASHI, A. SUETSUGU, X. TIAN and T. KOBAYASHI: Water and Environment Technology Conference (2019) Investigation of Factors Affecting the Diffusion of Chlorinated Volatile Organic Compounds in Unsaturated Zone
- 6) A. SUETSUGU, X. TIAN and T. KOBAYASHI: Water and Environment Technology Conference (2019) A Phase Distribution Analysis for Estimation of Apparent Chloroethylene Sorption in Nanoporous Volcanic Soils
- 7)小林剛、河原知希、田小維:第23回 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会(2017)クロロ エチレン類の土壌中での吸着・気化拡散挙動に関する情報の調査解析 (ロ頭発表とポスター発表のハイブリッド形式)

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 小林剛:平成31年度 岐阜県環境推進協会通常総会・環境月間記念講演会(2019)
 土壌・地下水汚染対策の現状と課題について(研究成果の一部を一般・自治体職員らに講演)
- 小林剛:環境省環境調査研修所「平成30年度土壌・地下水環境研修」(2019)
 地下水及び市街地土壌汚染問題について(研究成果の一部を全国の自治体職員らに講義)
- 小林 剛:環境省環境調査研修所「平成30年度土壌・地下水環境研修」(2018)
 地下水及び市街地土壌汚染問題について(研究成果の一部を全国の自治体職員らに講義)
- 4)小林 剛:一般社団法人土壌環境センター主催、土壌汚染対策法セミナー「新規制・未規制物質への対応」(2018)新規性物質の環境中挙動と未規制物質への対応

(研究成果の一部を一般・土壌環境センター会員・自治体職員らに講演)

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

特に記載すべき事項はない。

Ⅱ-2 塩素化エチレン・エタン類の分解挙動に関する研究

国立研究開発法人産業技術総合研究所

地質調査総合センター 地圏資源環境研究部門

張 銘

〈研究協力者〉

国立研究開発法人産業技術総合研究所

地質調査総合センター 地圏資源環境研究部門

吉川 美穂

平成29~令和元年度研究経費(累計額):25,707千円(研究経費は間接経費を含む) (うち平成29年度:8,710千円、平成30年度:8,287千円、令和元年度:8,710千円)

【要旨】

2017年4月からクロロエチレン(VC)が「土壌汚染対策法」の特定有害物質として追加された。本研究で は、VC及びその親物質を含む塩素化エチレン類ならびに複合汚染物質として存在しうる塩素化エタン類の分 解挙動を中心に調査研究を実施した。体系的な文献調査のほか、特に、VCを中心とした室内分解実験を実施 し、その分解の阻害・促進メカニズムの解明に重点をおいて進めてきた。また、実際の汚染サイトでは塩素 化エチレン類と塩素化エタン類による複合汚染が存在するケースもあり、複合汚染条件下における分解挙動 の評価も実施した。さらに、本サブテーマで得られた各種汚染物質の分解定数をデータベースとして取りま とめ、サブテーマ③で行う予測計算に活用した。塩素化エチレンに関しては、計画した5種のほか、*Trans*-DCEについても分解速度の情報を収集し、環境省の関連の検討会等に情報提供した。また、室内分解実験で は、*Trans*-DCE濃度が*cis*-DCE濃度の1桁低く検出した結果も得られた。さらに、分解速度については、微生 物の増殖を考慮したMichaelis-MentenおよびMonod式での評価手法も確立し、サブテーマ④と連携し、実態 調査地地下水における微生物叢解析も実施した。これらのことにより、当初の目標以上の成果を得ることが できた。以下、本サブテーマで得られた主な知見を要約する。

(1) 新規法規制物質であるクロロエチレンは嫌気及び好気的脱塩素分解、好気及び嫌気的酸化分解とも 可能であり、最終分解物はいずれも無害な物質となる。これまでの研究と浄化対策は嫌気的微生物による脱 塩素還元分解が多かったが、PCEを除けば、好気的酸化分解も浄化対策の一つのオプションとして利用でき ると考えられる。嫌気的微生物による脱塩素還元分解に比べ、酸化分解は汚染物質の分解速度の速さや汚染 現場での原位置分解条件の制御しやすさに優位性がある。

(2) 塩素化エチレン類の濃度が30mg/L以下であれば、環境微生物を利活用したバイオレメディエーションを有効に利用することは可能であるが、汚染物質の濃度が高くなるにつれ分解が阻害される。特に、VCの 親物質であるテトラクロロエチレン(PCE)の濃度が75mg/Lよりも高くなった場合、PCEの分解に関与する Desulfitobacterium 16S rRNAがあまり発現せず、分解が著しく阻害される。

(3) 1,1,1-トリクロロエタン(MC)や1,1-ジクロロエタン(1,1-DCA)及び1,2-ジクロロエタン(1,2-DCA)と塩素化エチレン類による複合汚染では、VCの分解が阻害されることを室内実験より明らかとした。 塩素化エチレン類のみの場合と比較し、塩素化エタン類が共存した場合にはVCの分解に2倍以上の時間を要 することもあるが、阻害の原因は塩素化エタン類の有害性ではなく、分解に電子供与体等の競合が生じてい るためである。

(4) 二価鉄及びメタン生成菌の存在が*cis*-DCEやVCを含む塩素化エチレン類の分解を促進可能であること を明らかにした。実態調査地の地下水を微生物接種源として利用し、二価鉄イオンを28 mg/L添加した室内 分解実験では、塩素化エチレン類の分解が促進され、微生物叢における特異のメタン生成細菌の量が増加 し、VC分解酵素遺伝子である*vcrA*も増加することが判明し、浄化促進のメカニズムを解明した。

(5) 塩素化エチレン類も、塩素化エタン類もその分解速度は多くの因子に影響を受け、数オーダーに及 んで幅広く変動する。また、原位置での自然分解速度は栄養塩等を添加した室内分解速度の数十倍~数100 以上遅いことも分かった。実際のサイトの浄化やモニタリングの設計においては、サイト特有の条件をよく 調査・把握する必要があると考えられる。

【キーワード】

クロロエチレン (VC)、塩素化エチレン類、塩素化エタン類、分解経路、分解速度、影響因子

1. はじめに

「土壌汚染対策法」に係る調査や措置の必要性を判断するためには、汚染物質の拡散・到達範囲の評価や 汚染状況を適切に把握するための調査・モニタリング及び原位置での浄化措置の目標レベルと評価等につい て明らかにする必要がある。このため、新規法規制物質であるVCをはじめ、塩素化エチレン類や塩素化エタ ン類の土壌・地下水中における挙動を適切に把握する必要がある。本研究開発プロジェクトは、(1)塩素 化エチレン・エタン類の吸脱着挙動、気化・拡散挙動に関する研究(サブテーマ①)、(2)塩素化エチレ ン・エタン類の分解挙動に関する研究(サブテーマ②)、(3)多次元シミュレーションに基づく土壌・地 下水中の挙動の予測解析に関する研究(サブテーマ③)及び(4)実現場における汚染状況調査と挙動予測 の検証および原位置浄化手法の評価に関する研究(サブテーマ④)から構成されており、本サブテーマ②は 塩素化エチレン及び塩素化エタン類の分解挙動に注目した研究開発であり、その成果をサブテーマ③で実施 する汚染物質の土壌・地下水中での挙動予測解析にも利活用した。また、室内分解条件、特に分解促進と阻 害要因を解明するための実験条件の設定や分解に関与する微生物等については、サブテーマ④で実施する実 態調査地の土壌及び地下水の汚染状況を考慮し、実態調査地の地下水を微生物接種源として利用したりし て、各サブテーマ間の交流と連携を図りながら調査と研究開発を進めた。

2. 研究開目的

上記の背景を踏まえ、本サブテーマは塩素化エチレン及び塩素化エタン類の土壌・地下水中での分解速度 や微生物分解に影響を及ぼす環境雰囲気ならびに分解生成物による阻害等に関する情報を文献調査及び室内 文献実験の両方から収集し、土壌・地下水中でのパラメータの代表値や巾を明らかにすることを目的とす る。また、取りまとめたデータベースをサブテーマ③で行う予測計算に活用し、一般の汚染サイトの浄化措 置やモニタリング指標の設定等に参考となる基本情報としての整備も目的とする。

3. 研究開発方法

微生物による塩素化エチレン・エタン類の分解挙動を明らかにするために、本サブテーマでは、文献調査 及び実汚染サイトから採取してきた土壌と地下水を微生物接種源として利用した室内分解実験を実施した。 これら調査・研究により、対象汚染物質が土壌・地下水中での分解速度や分解に影響を及ぼす主要因子とメ カニズムを解明するとともに、国内外における土壌・地下水中での分解パラメータの整理とデータベース化 を行い、サブテーマ③の予測計算に活用し、汚染物質到達範囲の評価等に資した。本サブテーマの遂行に作 成した年次計画を表3.2.1に示す。

具体的に、平成29年度では、塩素化エチレン類5種の分解を中心に、分解経路及び分解微生物に関する体 系的な調査研究を実施し、分解挙動(分解速度の巾や微生物分解に影響を及ぼす環境雰囲気)を明らかにす るとともに、関連資料とデータを基盤情報として取りまとめる作業にも着手した。また、分解速度の情報が

表3.2.1 サブテーマ②の年次計画

	H29年度	H30年度	H31年度
1)	実験準備 VCを中心とした分解	実験	エズムの解明
2)		複合汚染分	¥挙動評価 解実験
3)	←	土壤特性値等との関係解析 予測計算用パラメータの整理とデータ	ペース化

不足する経路やVCの分解に関しては実測調査を行うとともに、VCの毒性が高く、微生物分解への阻害の影響 が大きいため、微生物分解におけるVCの濃度影響について実験研究を開始した。平成30年度では、塩素化エ チレン類に関する調査研究を引き続き実施するとともに、塩素化エタン類2種の分解挙動に関する調査・実 験研究も実施し、取りまとめた。塩素化エタン類の分解経路等に関する体系的な調査研究も行った。特に日 本の土壌・地下水汚染事例として多く報告されているMC及び1,2-DCAの化学的及び微生物学的分解挙動を明 らかにし、基盤情報として資料をまとめた。最終年度である令和元年では、他の分解に影響を及ぼす要因と ともに、共存物質による影響を重点に調査し、影響を及ぼす条件範囲等の知見をまとめた。塩素化エチレン 類に関しては、PCEやTCE、1,1-DCE等とVC等が混在した場合の分解挙動、塩素化エタン類に関してはMC及び 1,2-DCA等が混在した場合の分解挙動を明らかにした。塩素化エチレンに関しては、計画した5種のほか、 *Trans*-DCEについても分解速度の情報を収集し、環境省の関連の検討会等に情報提供した。また、室内分解 実験では、*Trans*-DCE濃度も*cis*-DCE濃度と同時に分析し、考察した。さらに、分解速度については、微生物 の増殖を考慮したMichaelis-MentenおよびMonod式での評価手法も確立し、サブテーマ④と連携し、実態調 査地地下水における微生物叢解析も実施した。これらのことにより、当初計画以上の調査・研究を実施する ことができた。以下、主要項目について説明する。

(1) 分解挙動の調査と分解の阻害・促進メカニズムの解明

微生物分解に影響を与える主要因子として、有用分解微生物の存在が決定的な因子であると考えられ る。分解経路及び分解微生物に関しては主に文献調査にて実施した。また、室内分解実験に関しても微 生物学的解析を行い、分解に寄与した微生物や遺伝子及び微生物叢の解析も実施した。分解微生物のほ か、汚染物質の濃度や共存汚染物質、共存微生物及び微量元素等多くの因子も分解に影響を与えると考 えられるが、本サブテーマでは、特に高濃度による阻害ならびに二価鉄の添加による促進についてそれ ぞれの影響因子を定量的に制御・分析し、実験的に調査・解明した。高濃度による影響評価実験では、 PCE濃度を1.5、2.0、3.0、6.0、30、75、125、150 mg/Lと多段階に設定し、30℃における分解実験を実 施した。また、リン酸緩衝液を主体とした塩類培地のほか、電子供与体として酢酸ナトリウム、乳酸ナ トリウム、メタノール及びイーストを添加した。実験開始時*Dehalococcoides* 16S rRNA遺伝子濃度は 2.98×10¹ copies/mLであった。二価鉄の添加による分解促進の評価実験では、実態調査地における汚染 物質濃度、地下水水質及び微生物叢の違い等の条件を考慮し、初期PCE濃度を1mg/L、二価鉄イオン添加 (28 mg/L)の有無、メタン生成菌の生育阻害剤(2-ブロモエタンスルホン酸ナトリウム:BES)添加の 有無条件を組み合わせ、20℃における比較分解実験を行った。また、電子供与体として、乳酸ナトリウ ム及びイーストを使用した。

(2) 複合汚染時の分解挙動の評価

複合汚染時の分解挙動に関する評価については、塩素化エチレンであるテトラクロロエチレン(PCE) に塩素化エタン類である1,1,1-テトラクロロエタン(MC)、1,1-ジクロロエタン(1,1-DCA)及び、 1,2-ジクロロエタン(1.2-DCA)をそれぞれ混在した条件下での分解実験を実施した。各汚染物質の初期 濃度は1mg/L、20℃における分解挙動を評価した。また、分解阻害の要因を検討するために、微生物叢解 析も実施した。

(3) 各パラメータのデータベース化

データベース化に当たり、各種汚染物質の分解速度定数を調査し、取りまとめた。微生物分解速度の 評価方法として、主に次式で示すMichaelis-Menten Equation(ミカエリス・メンテン式)を利用するこ ことが可能である。 $V = V_{max}[S]/(K_m+[S])$

ここに、 V_{max} は基質濃度が無限体のときの反応速度、 K_m はミカエリス・メンテン常数($\vdash V_{max}/2$ を与える基質濃度で定義)、[S]は基質の濃度である。反応速度Vは基質濃度が低い([S]<< K_m)ときにはその濃度に比例し、一次分解速度定数に相当する。即ち、 $\ell \vdash k[S]$ 、kは分解定数(day⁻¹)。

本サブテーマでは、PCE、TCE、*cis*-DCE、*trans*-DCE、1.1-DCE、VC、MC及び1,2-DCAの分解速度の平均 値及び変動幅を算出し、サブテーマ③の解析に提供した。また、室内分解実験結果を一次反応式で適用 し、分解定数を算出し、文献調査で得られた原位置分解定数との比較を実施した。

4. 結果及び考察

(1) 塩素化エチレンの分解経路と分解微生物

塩素化エチレン類の分解経路と分解微生物に関する体系的な文献調査の結果、PCEの酸化分解が困難 であるものの、TCE以降の塩素化エチレン類は嫌気的微生物による脱塩素還元分解及び好気的微生物によ る酸化分解の両方とも可能であることが分かった(図4.2.1)。特に、新規法規制物質であるクロロエチ レンは嫌気及び好気的脱塩素分解、好気及び嫌気的酸化分解とも可能であり、最終分解物はいずれも無 害な物質となることが分かった(図4.2.2)。

嫌気及び好気分解に係る塩素化エチレン類の分解微生物を表4.2.1、表4.2.2に取りまとめる。この表 より、PCEやTCEをcis-DCEまで分解できる微生物の種類が多いが、cis-DCE以降の分解に寄与する微生物 として主にDehalococcoides属細菌のみであることが分かる。これはcis-DCEの汚染サイトが多数存在す る原因であると考えられる。これまでの研究と浄化対策は嫌気的微生物による脱塩素還元分解が多かっ たが、PCEを除けば、好気的酸化分解も浄化対策の一つのオプションとして利用できると考えられる。



図4.2.1 塩素化エチレン類の主な分解経路



図4.2.2 新規法規制物質であるクロロエチレンの分解可能な経路

		分解可能なクロロエチレン類					
分解条件	微生物	PCE	TCE	cis- DCE	trans- DCE	1,1- DCE	VC
	Clostridium sp. DC-1			+			+
	Clostridium sp. KYT-1	+	+	+	+	+	+
	Dehalobacter restrictus PER-K23	+	+				
	Dehalococcoides mccartyi BAV1	+	+	+	+	+	+
	Dehalococcoides mccartyi CBDB1	+	+				
	Dehalococcoides mccartyi FL2	+	+	+	+		+
	Dehalococcoides mccartyi GT		+	+		+	+
	Dehalococcoides mccartyi MB	+	+				
☆ 嫌気	Dehalococcoides mccartyi UCH007		+	+		+	+
~	Dehalococcoides mccartyi 195	+	+	+	+	+	+
	Desulfitobacterium hafnienseTCE1	+	+				
	Desulfitobacterium hafnienseY51	+	+				
	Desulfitobacteriumsp. PCE1	+	+				
	Desulfomonile tiedjei DCB-1	+	+				
	Desulfuromonaschloroethenica TT4B	+	+				
	Geobacter lovleyi SZ	+	+				
	Sulfurospirillum multivorans	+	+				

表4.2.1 塩素化エチレン類の分解微生物(嫌気)

表4.2.2	塩素化エチレン類の分解微生物	(好気)

	徵生物	分解可能なクロロエチレン類					
分解条件		PCE	TCE	cis- DCE	trans- DCE	1,1- DCE	VC
	Burkholderia vietnamiensisG4		+				
	Methylocystis sp. SB2		+	+	+	+	+
いた古	Methylomonas methanica68-1		+				
101日	Mycobacterium aurumL1			+	+	+	+
按分胜	Mycobacterium ethylenenseNBB4			+			+
	Mycobacterium rhodesiaeJS60						+
	Mycobacterium vaccaeJOB5		+	+	+	+	+
	Methylosinus trichosporiumOB3b		+	+	+	+	+
175	Nitrosomonas europaea		+	+	+	+	+
公 灯え	Nocardioides sp. CF8		+	+			+
	Polaromonassp. JS666			+			
	Pseudomonassp. ENVBF1		+				
	Pseudomonas mendocindKR1		+				
	Pseudomonas putidaF1		+	+	+	+	
	Ralstonia pickettii PKO1		+				
	Rhodococcus rhodochrousATCC 21197		+	+		+	+
	Thauera butanivorans		+	+			+
	Xanthobacter sp. Py2		+	+	+		+

(2) 塩素化エタン類の分解経路と分解微生物

塩素化エタン類は複数の別名を持っており、また、分解可能経路も多数推測されている。1,1,1-トリ クロロエタン(1,1,1-Trichloroethane)は、Methylchloroformや Methyltrichloromethane及び Trichloromethylmethane等の複数の別名を持っている。また略称としてもMCや 1,1,1-TCE及び 1,1,1-TCAが存在する。本報告書の図では、略称として1,1,1-TCAを利用させて頂く。1,1,1-トリクロロエタン の分解メカニズムとして加水分解、脱ハロゲン水素及び還元的脱塩素分解という三つの分解が発生しう る(図4.2.3)。



図 4.2.3 1,1,1-TCA の分解経路

1,1,1-トリクロロエタンの加水分解では、酢酸までの分解は非生物的であり、酢酸から $CO_2 \ge CH_4 \sim O$ 分解は生物的である。脱ハロゲン化水素分解では、1,1,1-TCAから1,1-DCEへの分解は非生物的であり、 1,1-DCEからクロロエチレン (VC)、エチレン (ETH) までの分解は生物的である。ETHからエタン

(Ethane) への分解メカニズムについてはまだ不明であるが、研究担当者らが行った室内分解実験でも 確認されたことがある。還元的脱塩素分解では、1,1,1-TCAから1,1-DCA、クロロエタン(CA)、エタン への分解はいずれも生物的であり、分解微生物として主に*Dehalobacter*が報告されており、同分解は室 内分解実験でも確認できた。実際に地下深部で発生した1,1,1-TCAの汚染は、塩素化エチレン類と同じく 還元的脱塩素分解が最も多いと考えられる。

好気性微生物による共代謝によって、1,1,1-TCAが分解される可能性もあり、図4.2.4にその分解経路 を示す。



図 4.2.3 共代謝による 1,1,1-TCA の分解経路

1,2-ジクロロエタン(1,2-Dichloroethane)についても、Ethylene dichlorideという別名があ る。また、略称として、1,2-DCA、DCE及びEDCが使われている。本報告書の図では、1,2-ジクロロエタン の略称として1,2-DCAを利用させて頂く。1,2-DCAの分解可能経路としても複数あり、図4.2.4に示す。地 下深部の還元環境においては、主に1,2-Dichloroethanolへ分解され、さらに自発的に Chloroacetaldehydeへと分解していくと考えられる。



図4.2.4 1,2-DCAの分解可能経路

(3) 高濃度塩素化エチレン類による影響

低PCE濃度(1.5-30mg/L)の条件下では微生物による嫌気的脱塩素分解が生じ、VCが生成され、さら にエチレンへと分解した(図4.2.5 a))。また、*Dehalococcoides* 16S rRNAや分解酵素遺伝子である *tceAとvcrA*も分解に伴い発現した(図4.2.6)。しかし、PCE濃度が高くなりにつれ(75-150mg/L)、PCE の分解は著しく阻害された(図4.2.5 b))。





図4.2.6 初期PCE濃度が2mg/Lである条件の分解における分解微生物の遺伝子発現の経時変化 分解実験における硫酸還元と発酵の状況をモニタリングした結果、高PCE濃度では、硫酸還元(PCE> 75mg/L)や有機物の発酵(PCE>125mg/L)は阻害されたことが分かった(図4.2.7)。このため、高濃度 のPCEが存在する事で、塩素化エチレン類の分解のみならず、他の微生物反応も阻害を受けると考えられ

る。



図4.2.7 高濃度PCE分解過程における硫酸及び有機酸濃度の変化

また、微生物叢解析結果(図4.2.8)により、Desulfosporosinusは硫酸の還元とともに発現、 Anaerotignumは乳酸のプロピオン酸、酢酸への発酵と共に発現した。これらのことから、発酵や硫酸還 元を担う微生物は、その発現を阻害されるものの、ラグタイムを経て高濃度PCE環境に適応可能もあると 考えられる。



図4.2.7 低濃度及び高濃度PCE分解過程における属レベルでの微生物叢の変化

(4) 二価鉄及びメタン生成菌による塩素化エチレン分解促進

実態調査地での調査結果(図4.2.8)により、非溶存性鉄やメタン生成菌の濃度が高かった井戸(F-2-2(II))の地下水中の塩素化エチレン類の濃度が、すぐ近傍にあるF-2(II)井戸より低かったことが分 かった。



図4.2.8 実態調査地観測井戸第二帯水層地下水中の汚染物質濃度と微生物叢分布

二価鉄添加の有無とメタン生成菌の生育阻害剤添加の有無を組み合わせて実施した実験結果(図 4.2.9)より、二価鉄の添加により*cis*-DCE及びVCの分解が促進され、VCはエチレンを経てエタンへ分解 されることが分かった。また、分解微生物及び分解酵素遺伝子に関する解析結果(図4.2.10)よりメタ ン生成菌不在により塩素化エチレン類を分解できる*Dehalococcoides*の中で特に*tceA*を保持する *Dehalococcoides*の生息が抑制されることが判明した。さらに、微生物叢解析の結果(図4.2.11)より、 鉄の濃度が高く、かつメタン生成菌も生息した条件下では、特定のメタン生成菌が優先して生息してい ることも分かった。このことから、高い鉄の濃度により異なる種のメタン生成菌の生息が促進され、塩 素化エチレン類の分解も促進したことを示唆される。



図4.2.9 二価鉄(Fe)及びメタン生成菌生育阻害剤(BSE)添加の有(+)無(-)条件下における塩素化エチレン類の分解



図4.2.10 二価鉄(Fe) 及びメタン生成菌生育阻害剤(BSE) 添加の有(+) 無(-) 条件下における分解微 生物Dehalococcoidesの16S rRNA遺伝子及び分解酵素遺伝子のコピー数の変化

(5) 塩素化エタン類の共存による影響

PCEにそれぞれMC、1,1-DCA及び1,2-DCAを添加し、塩素化エタン類が共存する複合汚染条件下における塩素化エチレン類の微生物分解結果を図4.2.11に示す。この結果より、MC及びその分解産物である1,1-DCA及び1,2-DCAの共存により、VCの完全分解が長期化となり、塩素化エタン類との複合汚染では、 塩素化エチレン類の分解が阻害される可能性を示唆した。しかし、分解微生物及び微生物叢に関する解 析結果(図4.2.12、図4.2.13)より、塩素化エタン類が共存した複合汚染条件においては、 Dehalococcoides 16S rRNA遺伝子の発現量は増加し、また、微生物叢に特異的な影響も特になかった。 これらのことから、VCの分解が阻害されるのは、塩素化エタン類の有害性ではなく、分解に必要な物質 (電子供与体等)の競合が生じているためであると推察される。このため、塩素化エタン類との複合汚

(电子供与体等)の競合が生しているためであると推禁される。このため、塩素化エクン類との後合 染サイトではより多くの浄化剤の注入が必要であると考えられる。



図4.2.11 塩素化エタン類の共存による塩素化エチレン類の分解への影響



図4.2.12 塩素化エタン類共存条件下におけるDehalococcoides 16S rRNA遺伝子発現の経時変化



図4.2.13 塩素化エタン類共存条件下での塩素化エチレン分解過程における微生物叢の変化

(6) 塩素化エチレン類及び塩素化エタン類の分解定数

室内分解実験より得られた塩素化エチレン類の分解定数を表4.2.3に示す。この表より、新規法規制 物質であるVCの分解定数は他の塩素化エチレン類と比較し、小さい傾向にあることが分かった。メタン 生成菌が生息した条件下で、鉄の濃度も高くした場合、分解定数は1.5倍以上となり、分解は促進され る。しかし、塩素化エタン類が共存した条件下では、塩素化エチレン類の分解定数は0.2^{~0}.7倍と低くな り、分解が阻害される傾向にある。

	PCE	TCE	cis-DCE	VC
①高濃度PCEの影響	0.31- 0.70	0.10- 1.05	0.03- 0.60	0.01- 0.04
②Feおよびメタン菌の影響				
Fe低濃度、メタン菌生息	0.12	9.34	0.03	0.06
Fe高濃度、メタン菌生息	0.14	7.23	0.08	0.09
Fe低濃度、メタン菌不在	0.13	3.86	-	-
Fe高濃度、メタン菌不在	0.12	4.57	-	-
③クロロエタン類の影響				
PCEのみ	0.71	0.13	0.50	0.07
PCE + MC	1.04	0.39	0.16	0.05
PCE+1,1-DCA	1.41	0.15	0.18	0.02
PCE+1,2-DCA	1.77	0.21	0.26	0.02
	MC	1,1-	DCA	1,2-DCA
	0.37	0.	10	0.01

表4.2.3 室内実験で得られた塩素化エチレン類の分解定数 (day⁻¹)

また、文献調査により得られた塩素化エチレン類及び塩素化エタン類の分解定数の分布を図4.2.14 に示す。この図より、塩素化エチレン及びエタン類の分解定数は数オーダーにわたって、幅広く変動す ることが分かった。これらデータをサブテーマ③に提供し、予測計算に活用した。



図4.2.14 文献調査で得られた塩素化エチレン類及び塩素化エタン類の分解定数の分布

文献調査により得られた原位置での塩素化エチレンの分解定数を室内分解実験で得られた分解定数と 比較してみると、原位置での分解速度は栄養塩等を加えた室内分解速度の数十~数百分の1にしかないこ とが分かる。なお、文献調査で得られた分解係数は移流拡散や土壌の性質による影響等については不明 瞭な点が多く、参考においては注意する必要がある。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

本サブテーマの調査・研究により、塩素化エチレン類及び塩素化エタン類の分解経路、分解微生物及び 分解定数を体系的に整理することができ、実汚染サイトの浄化措置やモニタリングの設計に関する基本情 報として利用することが可能である。特に、新規法規制物質であるVCは酸化による分解も可能であり、嫌 気的微生物による還元的脱塩素分解に比べ、浄化環境の制御や浄化時間の短縮等において優位性があり、 今後の利用が期待される。

VCの親物質であるPCEの濃度が高く、特に75mg/Lよりも高かった場合、PCEの分解が阻害され、VC生成濃度は低くなる可能性がある。PCEの濃度が30mg/Lより低かった場合、微生物による嫌気的脱塩素分解が生じてVCも生成される。また、*Dehalococcoides* 16S rRNAや分解酵素遺伝子も分解に伴って発現し、完全分解に至る可能性も高くなる。

二価鉄の添加及びメタン生成菌の共存は塩素化エチレン類の分解を促進することができ、実際の浄化においても有用な知見となる。

塩素化エタン類の共存により*cis*-DCEやVCの分解が阻害されるが、その原因は電子供与体等の競合によるものであり、栄養剤を増加することにより、改善される可能性がある。この知見も実際の浄化において 非常に有用である。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

2017年4月からクロロエチレン(VC)が「土壌汚染対策法」の特定有害物質として追加された。土壌汚 染対策法では、要措置区域の判定の考え方として、「汚染土壌から特定有害物質が地下水に溶出した場 合に、当該特定有害物質を含む地下水が到達し得る範囲(以下「地下水汚染の到達範囲」とする)にお いて飲用井戸がある場合」と定めている。この「地下水汚染の到達範囲」は同一の特定有害物質であっ ても、それぞれの場所における地下水の流向・流速等に関する諸条件により大きく異なるため、2019年 の土壌汚染対策法の改正においては、個別サイトごとに「地下水汚染の到達範囲」を算定するための 「地下水汚染が到達し得る距離の計算ツール」が公開された。本サブテーマで得られた知見、特に各種 特定有害物質の分解定数については、到達しうる距離の計算に参考となることができ、土壌汚染対策法

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

の改正等の行政ニーズへの貢献が期待される。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- Miho Yoshikawa, Ming Zhang (2020): Constraints in anaerobic microbial dechlorination, fermentation, and sulfate-reduction induced by high concentrations of tetrachloroethylene (Submitted to Water, Air, & Soil Pollution, Under review).
- 2) Miho Yoshikawa, Ming Zhang, Yoshishige Kawabe, Taiki Katayama (2020): Enhancement of anaerobic biodegradation of chlorinated ethenes with additional ferrous iron and with and without methanogens (Submitted to FEMS Microbiology Ecology, Under review).

<査読付論文に準ずる成果発表>

 Ming Zhang, Miho Yoshikawa: Bioremediation: Recent Advancements and Limitations, Proceedings of Second International Conference on Environmental Geotechnology, Recycled Waste Materials, and Sustainable Engineering, No. 056, 8 Pages (2019, In press).

<その他誌上発表(査読なし)>

- 1) 吉川美穂、張 銘、川辺能成:二価鉄およびメタン生成菌の共存がクロロエチレン類の嫌気的脱塩素分 解速度へ与える影響、第25回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集,131-133(2019)
- 2) 張 銘、吉川美穂:塩素化エタン類の分解経路と分解速度について、第25回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集,433-436 (2019)
- 3) 吉川美穂、張 銘、川辺能成:微生物叢解析に基づくクロロエチレン類汚染サイトにおける汚染物質残 存状況の評価、第24回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集,481-485 (2018)
- 4) 張 銘、吉川美穂: クロロエチレン類の微生物分解速度と影響因子に関する検討、第24回地下水・土壌 汚染とその防止対策に関する研究集会講演集,138-142 (2018)
- 5) 張 銘、吉川美穂:クロロエチレン類の分解経路及び分解微生物、第23回地下水・土壌汚染とその防止 対策に関する研究集会要旨集、89-93 (2017)

6) 吉川美穂、張 銘: クロロエチレン類脱塩素分解速度の濃度依存性、第23回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会要旨集、216-219(2017)

(2) 口頭発表(学会等)

<口頭発表>

- 1) 【予定】Ming Zhang, Miho Yoshikawa: JpGU-AGU Joint Meeting 2020 (2020 Online) Possible Pathways and Microorganisms Associated with Biodegradation of Chlorinated Ethanes
- 2) 【予定】張銘、吉川美穂: 第23回日本水環境学会シンポジウム(2020)クロロエタン類の分解経路と主要 分解微生物について
- 3) Ming Zhang, Miho Yoshikawa: Second International Conference on Environmental Geotechnology, Recycled Waste Materials, and Sustainable Engineering (2019 Chicago) Bioremediation: Recent Advancements and Limitations

<ポスター発表>

- Miho Yoshikawa, Ming Zhang, Yoshishige Kawabe: 8th IWA Microbial Ecology and Water Engineering Specialist Conference (2019) Modelling Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethenes under Ferrous Iron and Methanogen Existed Conditions
- 2) 吉川美穂、張 銘、川辺能成:第25回 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会(2019) 二価鉄およびメタン生成菌の共存がクロロエチレン類の嫌気的脱塩素分解速度へ与える影響
- 3) 張 銘、吉川美穂:第25回 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会(2019) 塩素化エタン類の分解経路と分解速度について
- 4) 吉川美穂、張 銘、川辺能成:日本微生物生態学会第33回大会(2019) 二価鉄およびメタン生成菌の共存によるクロロエチレン類分解細菌Dehalococcoidesの多様性への影響
- 5) Ming Zhang, Miho Yoshikawa: AGU Fall Meeting 2019 (2019) Degradation Pathways and Rates of Chlorinated Ethanes
- 6) Ming Zhang, Miho Yoshikawa: Japan Geoscience Union Meeting 2019 (2019, Makuhari) The Fate of Chloroethene in Geo-environment
- 7)吉川美穂、張 銘、川辺能成:第53回日本水環境学会年会(2019) 汚染サイト地下水を用いた微生物によるクロロエチレン類の嫌気的脱塩素分解速度の評価
- 8) Miho Yoshikawa, Ming Zhang: The Fifth International Symposium on Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies (2019 Baltimore) Modeling of Reductive Dechlorination of Chloroethenes by Desulfitobacterium and Dehalococcoides
- Ming Zhang, Miho Yoshikawa: Japan Geoscience Union Meeting 2018 (2018) Biodegradation of Chlorinated Ethenes
- 10) Miho Yoshikawa, Ming Zhang: 第32回微生物生態学会(2018) Analysis of Microbial Communities Involved in Anaerobic Biodegradation of Chlorinated Ethenes Based on DNA and RNA
- 11) 吉川美穂、張 銘、川辺能成:第24回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会(2018) 微生物叢解析に基づくクロロエチレン類汚染サイトにおける汚染物質残存状況の評価
- 12) 張 銘、吉川美穂:第24回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会(2018) クロロエチレン類の微生物分解速度と影響因子に関する検討

- Ming Zhang, Miho Yoshikawa: AGU Fall Meeting 2018 (2018 Washington)Key Factors Affecting the Rate of Biodegradation of Chlorinated Ethenes
- 14) 吉川美穂、張 銘:第55回環境工学研究フォーラム (2018)
- 微生物によるクロロエチレン類の嫌気的脱塩素分解の速度論的解析
- 15)吉川美穂、張 銘:第52回日本水環境学会年会(2018)
 クロロエチレン類の嫌気的脱塩素分解における微生物叢の変動解析
 16)吉川美穂、張 銘:環境微生物系学会合同大会(2017)
 - 高濃度クロロエチレン類による嫌気的脱塩素分解および硫酸還元・発酵への影響
- 17) 張 銘、吉川美穂:第23回 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会(2017) クロロエチレン類の分解経路及び分解微生物
- 18) 吉川美穂、張 銘:第23回 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会(2017) クロロエチレン類脱塩素分解速度の濃度依存性
- M. Zhang, M. Yoshikawa: AGU Fall Meeting (2017)Advances in Biodegradation of Multiple Volatile Organic Compounds

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1)張 銘、吉川美穂: 産総研テクノブリッジフェア in東北 (2020) 複合汚染を微生物の力できれいに-環境微生物を利活用した有機系汚染物質の無毒化分解-
- 2)張 銘、吉川美穂:産総研テクノブリッジフェア inつくば (2019) 複合汚染を微生物の力できれいに-環境微生物を利活用した有機系汚染物質の無毒化分解-以上の2件は、本研究の内容だけではないが、来場者の質疑では新規法規制物質であるVCを含むクロロ
- エチレン類の分解に関する内容があった。
- 3)張 銘:土壌汚染対策法セミナー「新規制・未規制物質への対応」での講演(主催:一般社団法人土 壌環境センター、平成30年1月18日、四ツ谷区民ホール、観客約150名(一般・土壌環境センター会員・ 自治体職員を対象))にて研究活動成果発表、演台「クロロエチレン類の分解経路及び分解微生物」

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

1) 張 銘:塩素化エチレン・エタン類の分解経路、分解微生物及び分解速度に関する研究、GREEN NEWS No. 68, p. 4,国立研究開発法人産業技術総合研究所地質調査総合センター地圏資源環境研究部門

8. 引用文献

特に記載すべき事項はない。

Ⅱ-3 多次元シミュレーションに基づく土壌・地下水中の挙動の予測解析に関する研究

国立研究開発法人産業技術総合研究所

地質調査総合センター 地圏資源環境研究部門 地圏化学研究グループ 保高徹生

平成29~令和元年度研究経費(累計額): 31,931千円(研究経費は間接経費を含む) (うち平成29年度:10,784千円、平成30年度:10,232千円、令和元年度:10,915千円)

[要旨]

2017年4月に、クロロエチレン(以下、VC)が土壌汚染対策法の特定有害物質として追加された。新たな 特定有害物質として、土壌ガス調査等の汚染実態の把握方法や汚染の到達範囲の評価方法の構築が喫緊の課 題となっている。VCは、規制物質のテトラクロロエチレン(以下、PCE)、トリクロロエチレン(以下、 TCE)等の分解生成物であるため、汚染状況を評価する際には、通常の吸着・脱着および汚染物質の分解を 考慮した移流拡散方程式による物質移動評価だけでなく、親物質からの分解生成や、水で満たされた飽和帯 水層で分解生成した物質の揮発による不飽和層中への移行等、多様な土壌中挙動を考慮する必要がある。

本サブテーマでは、新規規制物質であるVCを対象として、既規制物質のPCE、TCE等の分解生成のプロセスを考慮した帯水層、不飽和層における物質移動シミュレーションに基づく土壌・地下水中の挙動の予測解析に関する研究として、1)VC及び親物質の地下水中での到達範囲評価、2)帯水層中のVCの揮発・地表面への移行特性評価に関する研究を推進し、分解生成を考慮したの汚染の到達範囲の評価方法の構築や、地下水中に生成したVCの土壌ガス調査等の適用可能性、適切なモニタリングの手法に関する基盤情報を提供することを目的とした。

まず、1)VC及び塩素化エチレン・エタンの地下水中での到達範囲評価においては、地下水中における VCの挙動について、親物質であるPCE、TCE、DCEの分解を考慮したDOMENICOモデルをベースとしたス プレッドシート形式の解析モデルを開発した。さらに、PCE等の浄化済みサイトを想定し、基準値レベルの PCE等の親物質が汚染源に存在する条件において分解生成物が基準値を超える可能性および現状の土壌汚染 対策法における地下水汚染が到達し得る距離の評価に、現在は考慮されていない分解生成物を加えた場合の 影響も評価した。

また、2)帯水層中のVCの揮発・地表面への移行特性評価については、地下水中にVCが存在する場合に おいて、液相から揮発したVCガスの拡散挙動についてシミュレーションによる解析手法を確立し、実験デ ータ等で妥当性を確認した。さらに、これらの解析手法を用いて、土壌・地下水中に基準値を超えるVCが 存在した場合、土壌ガス調査で検出できる可能性を評価した。

[キーワード] クロロエチレン、物質移動モデル、分解生成物、土壌ガス、土壌汚染対策法

1. はじめに

2017年4月に、クロロエチレン(以下、VC)が土壌汚染対策法の特定有害物質として追加された^D。VCの 基準値は0.002mg/Lと親物質であるテトラクロロエチレン(以下、PCE: 0.01 mg/L)、トリクロロエチレン

(以下、TCE:0.03 mg/L)、1,2-ジクロロエチレン(以下、DCE:0.04 mg/L)よりも低く、親物質が基準値 以下となったとしても、基準値を超えるVCが地下水中に生じる可能性が懸念されている。また、2019年4月 に施行された土壌汚染対策法では、土壌汚染状況調査で土壌溶出量基準を超過する土壌汚染が確認された土 地において、要措置区域と指定するか否かの判定をするための飲用井戸を確認する範囲を設定する地下水汚 染が到達し得る距離に関して、従来の一般値²⁾から地下水汚染が到達し得る距離の計算ツール³⁾を用いて評価 することとなった。到達距離の評価においては、Domenico 式をベースとしたスプレッドシート形式のモデ ルが使用されており、動水勾配や透水係数、分解速度等が考慮されているが、生成する分解物の到達距離に ついて考慮されていない。また、一般的に土壌中の揮発性有機化合物は土壌ガス調査で汚染の可能性を評価 するが、PCE等の親物質から地下水中で生成することが多いVCについては、通常の土壌ガス調査では発見で きない懸念もある。このように、新たな特定有害物質として、土壌ガス調査等の汚染実態の把握方法や汚染 の到達範囲の評価方法の構築が喫緊の課題となっている。

クロロエチレンは、規制物質のテトラクロロエチレン、トリクロロエチレン等の分解生成物であるため、 汚染状況を評価する際には、通常の吸着・脱着および汚染物質の分解を考慮した移流拡散方程式による物質 移動評価だけでなく、親物質からの分解生成や、水で満たされた飽和帯水層で分解生成した物質の揮発によ る不飽和層中への移行等、多様な土壌中挙動を考慮する必要がある。しかし現状では、我が国の土壌・地下 水環境での分解生成・吸脱着挙動に関する知見が十分ではない。本サブテーマでは、特にクロロエチレンに 着目して、他のサブテーマと連携して、帯水層、不飽和層における物質移動シミュレーションに基づく土 壌・地下水中の挙動の予測解析に関する研究を推進し、クロロエチレン類の汚染の到達範囲の評価方法の構 築や、地下水中に生成したクロロエチレンの土壌ガス調査等の適用可能性、適切なモニタリングの手法に関 する基盤情報を提供することを目的とした。

2. 研究開発目的

本研究では、塩素化エチレン・エタン類のうち、PCEおよびその分解生成物であるTCE、DCE、VCを対象 として、他のサブテーマで検討された土壌・地下水中での微生物による分解挙動や吸脱着や気化・拡散挙動 に基づき、シミュレーションにより移送挙動を評価し、さらに新規規制物質であるVCおよびその親物質の 土壌・地下水中挙動を評価すること目的として、以下に示す地下水中でのVCおよびその親物質の挙動評価 および土壌中でのVCガスの挙動評価を実施する(図2.3.1)。

(1) VC及び塩素化エチレン・エタンの地下水中での到達範囲評価

地下水中におけるVCの挙動について、親物質であるPCE、TCE、DCEの分解を考慮したDOMENICOモ デルをベースとしたスプレッドシート形式の解析モデルを開発し、分解・生成を考慮した場合の地下水 中の挙動評価を実施する。具体的には、PCE等の浄化済みサイトを想定し、基準値レベルのPCE等の親 物質が汚染源に存在する条件において分解生成物が基準値を超える可能性について検討する。また、現 状の土壌汚染対策法における地下水汚染が到達し得る距離の評価において、分解生成物を加えた場合の 影響も評価する。

(2)帯水層中のVCの揮発・地表面への移行特性評価

土壌・地下水中にVCが存在する場合において、液相から揮発したVCガスの拡散挙動についてシミュレ ーションによる解析手法を確立し、実験データ等で妥当性を確認する。さらに、これらの解析手法を用 いて、土壌・地下水中に基準値を超えるVCが存在した場合、土壌ガス調査で検出できる可能性を評価 する。

2) 帯水層中のVCの揮発・地表面への移行特性評価
 不飽和層
 PCE
 TCE + DCE + VC + エチレン

1) VC及び塩素化エチレン・エタンの地下水中での到達範囲評価

3. 研究開発方法

研究開発の全体像を表3.3.1に示す。研究は、1)VC及び塩素化エチレン・エタンの地下水中での到達範 囲評価と2)帯水層中のVCの揮発・地表面への移行特性評価から構成される。

	H29年度	H30年度	H31年度
1)	PCE等分解・吸着過程の PCE パラメータ収集 シミ ①地下水流動データの整理 ②基本解析モデル条件 前倒しし (計算の丸)	等分解過程の キュレーション ◆(MC等分解・吸着◆ ◆(M のパラメータ収集)* シ (実施) 海化)	C等分解過程の テウトカム 取りまとめ 取りまとめ 取りまとめ マウトカム 取りまとめ するるモデル予測
2)	* 1) MCのシミュレーションは中間報告のコ メント(PCE分解集中)、分解定数のパラ メータが定まらないことから、解析はしてい ない。	VCガスの不飽和層での 移動パラメータ収集 VCガスの 拡散シミュ	不飽和での レーション → アウトカム 取りまとめ

表 3.3.1 研究の全体像

(1) VC及び塩素化エチレン・エタンの地下水中での到達範囲評価⁴⁾

PCE、TCE、cis-DCE、VCの分解経路を対象とし、我が国の一般的な地下水流動データ(帯水層厚、動水 勾配、透水係数等)を整理した上で、以下の4つの研究を推進した。

1) PCE等の分解を考慮したDOMENICOモデル5%を改良したスプレッドシート形式の解析モデル構築

2)多次元シミュレーション手法であるModflow・RT3Dの結果と比較して妥当性の評価を実施

3)基準値のPCE(0.01 mg/L)、TCE(0.03 mg/L)等が汚染源に存在する条件において、地下水流動方向 下流側で分解生成物が基準値を超える可能性について検討

4)土壌汚染対策法の「地下水汚染が到達し得る距離の評価」にPCT等の分解を考慮し、分解生成物を含めた地下水汚染が到達し得る距離に与える影響の評価

また、パラメータ取得については、サブテーマ1、2と連携して実施し、スプレッドシート形式の解析モ デルの開発においては、和歌山大学と連携をして実施した。

(1-1)分解を考慮したスプレッドシート形式の解析解モデルの構築

定常状態の均一な地下水流動条件下、移流、分散、吸着、及び一次崩壊を受ける飽和多孔質媒体における 三次元(3D)溶質移動の基礎方程式は以下の通りである⁶。

 $\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{v}{R}\frac{\partial c}{\partial x} - \frac{Dx}{R}\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{Dy}{R}\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - \frac{Dz}{R}\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \lambda C = 0 \qquad (\vec{x}1)$

ここで、Cは溶質濃度、yは水平横方向空間座標、zは垂直横方向空間座標、xは縦方向の空間座標、t は時

図 2.3.1 本サブテーマの評価対象

間、Rは遅延係数、Dxは縦方向の分散係数 Dyは水平横分散係数、Dzは垂直横方向分散係数、λは水相にお ける溶質の崩壊定数である。

この方程式では、液相及び固相における溶質の崩壊を考慮することに対して、拡散は溶質の移動への寄与 を考慮しない(つまり、拡散係数が0)。この基礎方程式の近似解はDomenicoによって下記のように展開さ れた⁵⁾。

$$\begin{aligned} C_{(x_1y,z,t)} &= \frac{c_0}{8} exp\left[\frac{x}{2a_x} \left(1 - \sqrt{1 + 4\lambda a_x / v_x}\right)\right] erfC\left(\frac{x - v_x t \sqrt{1 + 4\lambda a_x / v_x} / R_d}{2\sqrt{a_x v_x t / R}}\right) \left[erf\left(\frac{y + Y/2}{2\sqrt{a_y x}}\right) - erf\left(\frac{y - Y/2}{2\sqrt{a_y x}}\right)\right] \left[erf\left(\frac{z + Z/2}{2\sqrt{a_x x}}\right) - erf\left(\frac{z - Z/2}{2\sqrt{a_x x}}\right)\right] \quad (\overrightarrow{x}2) \end{aligned}$$

ここで、 C_0 は汚染源の濃度、Yは汚染源幅(y方向)、Zは汚染源厚(z方向)、erfは誤差関数、erfcは補誤 差関数である。

PCEは、嫌気条件下で微生物によりTCE及びDCEを経てVC、さらにエチレンへ分解する。Bateman(1910) は上記のPCE等有機塩素化合物の生物分解のような崩壊連鎖反応(decay chain reaction) を記述する数学的 モデルを考案した。

$$\frac{\mathrm{d}C_1}{\mathrm{d}t} = -\lambda_1 C_1 \qquad \qquad \frac{\mathrm{d}C_i}{\mathrm{d}t} = -\lambda_1 \cdot C_i + \lambda_{i-1} C_{i-1} \qquad \qquad \mathbf{i} \in \mathbb{Z}, 3, \dots m \qquad (\vec{\mathbb{T}}, 3)$$

ここで、 C_1 、 C_2 、・・・、. C_m は崩壊により順番に生成される分解物、 λ は分解物の一次崩壊定数、mは分解物数である。

以上に示した基礎方程式(式1)及び(式3)に基づいて、連鎖反応における分解物の三次元移動方程式は以下の(式4)-(式7)で示される。

$$R_P \frac{\partial C_P}{\partial t} = Dx \frac{\partial^2 C_P}{\partial x^2} + Dy \frac{\partial^2 C_P}{\partial y^2} + Dz \frac{\partial^2 C_P}{\partial z^2} - v_x \frac{\partial C_P}{\partial x} - \lambda_P C_P \tag{₹4}$$

$$R_T \frac{\partial c_T}{\partial t} = Dx \frac{\partial^2 c_T}{\partial x^2} + Dy \frac{\partial^2 c_T}{\partial y^2} + Dz \frac{\partial^2 c_T}{\partial z^2} - v_x \frac{\partial c_T}{\partial x} + Y_{2/1} \lambda_P C_P - \lambda_T C_T$$
(£5)

$$R_D \frac{\partial c_D}{\partial t} = Dx \frac{\partial^2 c_D}{\partial x^2} + Dy \frac{\partial^2 c_D}{\partial y^2} + Dz \frac{\partial^2 c_D}{\partial z^2} - v_x \frac{\partial c_D}{\partial x} + Y_{3/2} \lambda_T C_T - \lambda_D C_D$$
(₹6)

$$R_V \frac{\partial c_V}{\partial t} = Dx \frac{\partial^2 c_V}{\partial x^2} + Dy \frac{\partial^2 c_V}{\partial y^2} + Dz \frac{\partial^2 c_V}{\partial z^2} - v_x \frac{\partial c_V}{\partial x} + Y_{4/3} \lambda_D C_D - \lambda_V C_V$$
(\overrightarrow{x} 7)

ここで、下付文字P はPCE、T はTCE、D はDCEs、V はVC、t は時間、c は溶質濃度、D は分散係数, vxは地下水実流速, Ya/bは親物質aに対する子物質bの分子量比、 λ は一次反応速度定数である。

(式3)の解はDomenicoの式 (式2)になり、PCEの濃度になる。 (式2)から(式4)は変数変化することで(式1) と同型となり、Domenico式を適用可能になる。ただし、遅延係数は物質によらず一定 ($Rd=R_P=R_T=R_D=R_V$) と仮定している。式(7)からTCE、DCE及びVCの仮濃度 (a_T 、 a_D 及び a_V)を計算し、そのPCEの濃度とこれ らの仮濃度を使って、(式8)-(式10)からTCE、DCE及びVCの濃度が計算可能となる。

$$\begin{aligned} a_{2} &= c_{2} + \frac{Y_{2/1}\lambda_{1}}{\lambda_{1}-\lambda_{2}}c_{1} \qquad (\vec{x}8) \\ \\ a_{3} &= c_{3} + \frac{Y_{3/2}\lambda_{2}}{\lambda_{2}-\lambda_{3}}c_{2} + \frac{Y_{2/1}Y_{3/2}\lambda_{1}\lambda_{2}}{(\lambda_{1}-\lambda_{3})(\lambda_{2}-\lambda_{3})}c_{1} \ (\vec{x}9) \\ \\ a_{4} &= c_{4} + \frac{Y_{4/3}\lambda_{3}}{\lambda_{3}-\lambda_{4}}c_{3} + \frac{Y_{3/2}Y_{4/3}\lambda_{2}\lambda_{3}}{(\lambda_{2}-\lambda_{4})(\lambda_{3}-\lambda_{4})}c_{2} + \frac{Y_{2/1}Y_{3/2}Y_{4/3}\lambda_{1}\lambda_{2}\lambda_{3}}{(\lambda_{1}-\lambda_{4})(\lambda_{2}-\lambda_{4})(\lambda_{3}-\lambda_{4})}c_{1} \ (\vec{x}10) \end{aligned}$$

これらの式からエクセルのスプレッドシートで解析モデルを作成した。

(1-2)多次元シミュレーション手法であるModflow・RT3Dと解析解の比較

(式4)~(式10)に示した解析解の妥当性評価のため、Modflow・RT3Dによるシミュレーションとの比較を 以下の条件で実施した。解析に使用したパラメータは、我が国の一般的な地下水流動データ(帯水層厚、動 水勾配、透水係数等)をもとに透水係数 8760 m/年 (2.8×10⁴ m/秒)、有効間隙率0.25、動水勾配は0.0005と設 定した。帯水層の厚さは10 m、汚染源のサイズは横10 m、縦10 m、深さ10 mとし、PCE濃度を10 mg/Lで濃 度一定とした。溶質移動には、帯水層の縦方向及び横方向の分散係数はそれぞれ10 mおよび1 mとした。土 粒子密度は2.7 g/cm³、分子拡散係数はゼロと仮定した。Modflow・RT3Dの解析範囲は、x方向4000 m、y方向 が500 m、z方向は10 mとし、汚染源はx方向、y方向の中心に存在するとした。PCEおよびその分解物の土壌 への吸着は考慮しないこととした。シミュレーションは定常状態になる期間を予備試験で求め、50年間とし た。半減期は、PCE、TCE、DCEおよびVCの半減期を変数として30ケースの解析を実施した。

(1-3) 基準値のPCE等の存在条件における分解生成物の基準超過可能性の検討

汚染源の地下水に基準値のPCE(0.01 mg/L)、TCE(0.03 mg/L)、VC(0.04 mg/L)のいずれかが常時存 在する条件において分解定数を変数としてPCEで625通り、TCEで125通り、DCEで25通りの計算を実施し、 同条件における分解生成物が基準値を超える可能性について検討した。

具体的には、我が国の一般的な地下水流動データ(帯水層厚、動水勾配、透水係数等)を整理し、基本解 析モデル条件を決定した。解析に使用した地下水流動に関するパラメータを以下に示す。地下水流動に関す るパラメータは、我が国の一般的な地下水流動データ(帯水層厚、動水勾配、透水係数)を文献調査により 整理をして、平均的な条件から比較的流速が早い条件として、透水係数8760 m/年(0.023 cm/s)、有効間隙 率0.25、動水勾配0.0005(1/200)と設定した。基本モデル条件として、VOCによる汚染は、汚染源のサイズは 10m x 10m x 10m b した。

溶質移動には、帯水層の縦方向および横方向の分散係数をそれぞれ10mおよび1mとし、乾燥土壌密度は 2.7 g/cm³、分子拡散係数はゼロと仮定した。最も拡がりやすい条件として分解物の土壌への吸着は考慮せ ず、分解パラメータはサブテーマ2に想定されるおよその巾を適宜確認しながら、パラメータスタディを実 施した。パラメータスタディにおいて、分解パラメータは、各半減期を10、100、300、1000、3000日と変化 させた。

(1-4)地下水汚染が到達し得る距離の評価に分解生成物を加えた場合の、地下水汚染が到達し得る距離 に与える影響

本検討では、地下水汚染が到達し得る距離の評価に分解生成物を加えた場合、地下水汚染が到達し得る距離に与える影響を評価するため、以下の条件で検討を実施した。パラメータは、汚染源濃度をPCE 100

mg/L、汚染源長さ・深さ10 m×10 m、帯水層厚10 m、実流速157.68 m/年、有効間隙率0.2、縦分散長100 m、 横・鉛直分散長を縦分散長の1/10、分配係数0.08 L/kg、間隙率0.4、半減期をVC以外の物質全てにつき7.9年 とし、VCの半減期は変数を基本とした。これらのパラメータのうち、汚染源PCE 濃度、汚染源長さ・深 さ、帯水層厚が10 m、縦・横・鉛直分散長、分配係数、縦分散長、有効間隙率、間隙率、半減期は2019年 に公表された地下水汚染が到達し得る距離計算ツール³における砂礫のデータを基本とした。また、これら のベースとして、実流速が15.768 mで、縦分散長が20 m、100 m 、500 mのケースも検討した。

(2) 帯水層中のVCの揮発・地表面への移行特性評価

(2-1)解析方法

解析は土壌中の物質移動は、一般的な1次元の移流拡散方程式を用いて土壌学分野で一般的に使用されている汎用モデルであるHYDRUS-1D⁷を用いて実施した(使用方程式は引用文献の式(3.1.)を参照されたい)。解析の基本的な考え方は、図3.3.1に示す通り、帯水層に存在するVCが不飽和層内を液相もしくは気相を介して移動し、地表面付近に移動する条件を想定している。



図 3.3.1 帯水層中の VC の揮発・地表面への移行特性評価の概念図

(2-2)解析の妥当性確認:実験結果との比較

本解析の妥当性を確認するため、サブテーマ1で実施されたカラム試験の結果を用いて実験値と解析値の 比較を実施した。解析に用いたパラメータを表3.3.2に示す。解析では砂質土と黒ボク土を対象として、30cm のカラム下端に1 mg/LのPCEが存在すると設定し、各深度の経時的なPCE濃度の経時変化について実験値と の比較を実施した。

土質		砂質土	黒ボク土	出典	
層厚		30 cm	30 cm	サブテーマ1の実験データ	
	Qr	0.045	0	HYDRUS-1D ⁷⁾	
	Qs	0.511	0.7885	サブテーマ1の実験データ	
土壤水分特性	Alpha	0.145 /cm	0.145 /cm	HYDRUS-1D ⁷⁾	
特性	n	2.68	1.14	HYDRUS-1D ⁷⁾	
	Ks	29.7 cm/h	8.3 cm/h	HYDRUS-1D ⁷⁾	
	I	0.5	0.5	HYDRUS-1D ⁷⁾	
Henry定数(無法	欠元)	0.754	0.754	文献值 ⁸⁾	
八乙廿廿五〇十五	液相:DW	0.02952 cm ² /h	0.02952 cm ² /h	文献值 ⁸⁾	
力于加取休毅	気相:DG	259.2 cm ² /h	259.2 cm²/h	文献值8)	
分配係数	Koc	0.155 cm ³ /mg	0.155 cm ³ /mg	文献值 ⁸⁾	
パターン1	有機炭素含有率	0.002, 0.01	0.0713	実測値、パラスタ	
分配係数 パターン 2	Kd (Hswg)	0.00179 cm ³ /mg	0.04167 cm³/mg	実測値 (真砂土)	
土壤特性	土粒子密度	2830 mg/cm ³	650 mg/cm ³	実験条件	
分散長		評価長の1/10	評価長の1/10		
半減期		考慮せず	考慮せず		
計算期間		200 時間	200 時間	実験条件	
水分の上端境界条件		降雨なし		設計	
初期含水率		0.1185	0.4235	実験条件	
水分の下端境界条件		自由排水		実験条件	
溶質の上端境界	条件	解放条件		実験条件	
溶質の下端境界	·条件	定常条件0.001 mg/cm ³		実験条件を模擬	

表3.3.2 解析パラメータ

(2-3)実現場データとの比較

実際にVCが地下水中に存在している汚染現場のデータを活用し、実測の結果と解析結果の比較を行った。具体的な評価条件を図3.3.2に示す。G.L.-1.8 mに地下水が存在しており、当該ポイントでは約1.5年間のモニタリグ期間中に、地下水から平均 0.641 mg/L (最小値 0.1 mg/L、最大値1.1 mg/Lの範囲)のVCが検出されている。また当該地点のG.L. -1mの土壌ガス濃度は平均0.186 ppm (最小値N.D. (0.01ppm~0.05ppm)、最大値0.82 ppm、N.D.のデータはN.D.のデータは0とし手計算)であった。解析期間は10年間とし、表3.3.2に示す条件で解析した。



図3.3.2 実現場データとの比較における解析条件

パラメータ		内容	出典
層厚		180cm	実測値
土壤水分特	生	HYDRUSのディフォルト値(砂質土: Sand、シルト:Silt)	HYDRUS-1D ⁷)
Henry定数	(無次元)	1.11	文献値 ⁸⁾
分子拡散係	液相:DW	0.1063 cm ² / 日	文献值 ⁸⁾
数	気相 : DG	9158.4 cm ² / 日	文献值 ⁸⁾
分配係数	Kd	Kd=0.186×10 ⁻³ cm ³ /mg	文献值 ⁸⁾
土壤特性	乾燥密度	1500 mg/cm ³ (砂質土) 1000 mg/cm ³ (シルト)	一般値
分散長		18cm	評価長の1/10
半減期		考慮しない	-
計算期間		3650日	
水移動の上端境界条件		非定常条件かつ Surface Runoff 有りの条件で実施。近傍のアメ ダスのポイントの2009年4月1日~2019年9月30日までの日降雨量 と、以下の方法で推定した蒸発散量をインプットとして日単位で 与えた(降雨日:蒸発量0、降雨なしの4月1日~9月末:1.0 mm/day、降雨無しの10月1日~3月末:0.3 mm/day)。	アメダスデータ
初期含水率		初期の圧力水頭をh=-100cmとして設定して、近傍のアメダスの ポイントの2007年4月1日~2009年3月31日までの降水量の日デー タを用いて、水移動だけを計算し、最終的な含水率の分布を初期 の含水率のプロファイルとする。	
水分の下端境界条件		地下水面	
溶質の上端境界条件		濃度ゼロ	
溶質の下端	境界条件	0.0001 mg/cm³ (0.1 mg/L)および0.0011 mg/cm³ (1.1 mg/L)	実測値

表3.3.3 実現場データとの比較における解析パラメータ

(2-4) VC地下水汚染への土壌ガス調査の適用可能性評価

VCによる地下水汚染が生じているサイトにおいて土壌ガス調査の適用可能性を評価するため、土質(5条件)、帯水層の位置(5深度)、汚染物質濃度(2濃度)、を変化させて、150ケースでHYDRUS-1Dを用いて 地表面から50cmの地点の土壌ガス濃度を推定したHenry定数、分子拡散係数、水分の下端境界条件、溶質の 上端境界条件、初期含水率は(2-3)の解析と同じ条件とした。また、分散長は帯水層位置の1/10の長さ とした。

パラメータ		内容	出典
土質	想定土質	Sand、Loam, Silt, Clay、Loam2の5種類を設定	-
	土壤水分	上記土質のHYDRUS-1Dの基本設定パラメータを使用	HYDRUS-1D ⁷⁾
	特	(Loam、Loam2は同一パラメータ)	
	乾燥密度	Sand : 1500 mg/cm3 (1.5g/cm3)	一般値
		Loam : 650 mg/cm3 (0.65g/cm3)	
		Silt : 1000 mg/cm3 (1.0g/cm3)	
		Clay : 1000 mg/cm3 (1.0g/cm3)	
		Loam2: Loam1と同じ (650 mg/cm3 (0.65g/cm3))	
	分配係数	Koc=0.0186 cm ³ /mgを設定した。	文献值 ⁸⁾
		Sand、Loam, Silt, Clayは有機物含有量 1%として	
		Kd=0.186×10 ⁻³ cm ³ /mg	
		Loam2のみ、有機物含有量を10%として、	
		$Kd=0.186\times10^{-2} \text{ cm}^{3}/\text{mg}$	
帯水層位置		G.L2、4、6、8、10m(解析対象深度)	-
汚染物質濃度		0.002 mg/L(基準値)、1 mg/L(基準の500倍の高濃度条	-
		件)	
降雨条	件	アメダス10年分の非定常降雨+蒸発散	アメダスデータより

表3.3.4 土壌ガス調査の適用可能性評価における解析パラメータ

4. 結果及び考察

(1) VC及び塩素化エチレン・エタンの地下水中での到達範囲評価

(1-1)分解を考慮したスプレッドシート形式の解析解モデルの構築

図4.3.1に開発した(式4)~(式10)を元にした分解を考慮したスプレッドシート形式の解析解モデルの入力及 び出力画面を示す。オレンジの網掛けは入力が必要なパラメータを示す。これらのパラメータを入力するこ とで、図4.3.1.の右下に示した汚染源からの距離に対する各汚染物質の濃度のグラフが得られる。



図4.3.1 スプレッドシート形式の解析解モデルの入出力画面

(1-2) 解析解とModflow・RT3Dの比較結果

(式4)~(式10)に示した解析解の妥当性評価のため、Modflow・RT3Dによるシミュレーションと本解析の比較を実施した。汚染源にはPCEが10 mg/Lで存在すると設定し、PCE、TCE、DCE、VCの半減期による影響について30ケースで評価した。4ケースの計算結果例を図4.3.2に示す。評価を実施した30ケースについて、解析解とModflow・RT3Dの結果を比較すると、解析解の濃度が低く計算される傾向にあるが、概ね一致することが示された。



図4.3.2 50年後の移動距離と基準値に対する倍率についての解析解とModflow・RT3Dの比較結果 (凡例中のDは解析解をMはModflow・RT3Dによる結果を示す。)

(1-3) 基準値のPCE等の存在条件における分解生成物の基準超過可能性の検討

基準値のPCE(0.01 mg/L)が汚染源の地下水に常時存在する条件で、PCE、TCE、DCE、VCの各半減期を 10、100、300、1000、3000日に設定し、合計625通りについて、50年後のPCE、TCE、DCE、VCの地下水流 動方向下流側の最大濃度を計算し、基準値に対する比濃度を算定した。最大濃度の基準値に対する比濃度の ヒストグラムを図4.3.3.に示す。なお、50年後にはPCE等濃度は定常状態に達していることを確認している。

基準値のPCE(0.01 mg/L)が汚染源で存在する場合には、基準値がPCEより高いTCE、DCEは全てのケースで基準値に対する比濃度が0.3と計算された。また、基準値がPCEの50分の1のVCについては、PCE、TCE、DCEの半減期が10日、VCの半減期が3000日の1ケースでのみ基準値を超える判定となった。基準値以内のPCE(0.01 mg/L)が汚染源の地下水に常時存在する条件において、VCが将来的に基準値を超える確率は低いと考えられる。



図4.3.3 基準値のPCEが汚染源の地下水に常時存在する場合の、解析解によって得られた625通りのTCE、 DCE、VCの基準値に対する比濃度のヒストグラム(比濃度が1を超える場合、基準超過と判断される)

次に基準値のTCE(0.03 mg/L)、DCE(0.04 mg/L)が汚染源の地下水中に常時に存在した場合の、各物質 の半減期を10、100、300、1000、3000日と変化させたケースにおける50年後の各分解生成物の地下水流動方 向下流側の最大濃度を計算し、基準値に対する比濃度を算定した。最大濃度の基準値に対する比濃度のヒス トグラムを図4.3.4に示す。基準値のTCEが存在した場合は、DCEは全てのケースで基準値以下であるのに対 して、基準値が低いVCは、全体の22.4%で比濃度が1以上(VCが基準値を超える判定)となった。また、基 準値のDCEが存在した場合においては、全体の56%で比濃度が1以上(VCが基準値を超える判定)となっ た。



図4.3.4 基準値のTCEが汚染源に常時存在する場合の、解析解によって得られた125通りのTCE、DCE、VC の基準値に対する比濃度のヒストグラム

(1-4) 地下水中での汚染物質の到達距離に分解生成物の考慮が与える影響

地下水中での汚染物質の到達距離に分解生成物の考慮の有無が与える影響について、汚染源でPCEが100 mg/L存在するケースにおける評価を実施した。図4.3.5.(左)はVCの半減期および分散長が到達距離に与え る影響の評価結果である。VCの到達距離は、本評価の条件ではVCの半減期が30年までは増加するが、30年 以上の場合には、到達距離がほぼ一定になる。これは、VCの半減期が30年までの間は主に到達距離に対し て半減期の影響が卓越しているのに対し、半減期が30年以上の場合は分散の影響が卓越するためである。半 減期が30年以上のケースにおいて、「VC到達距離/ PCE到達距離」は分散長が大きいほど大きくなるが、 その倍率は1.4倍(分散長20m)~1.9倍の間(分散長500m)であった。

図4.3.5(右)に、実流速が157.68 m/年(図4左の10倍、分散長は100 m)の結果を示す。実流速が早くなるため、到達距離はPCE、VCともに長くなっているが、「VC到達距離/ PCE到達距離」は1.7倍となり、実流速が15.768 m(図4.3.5左)と大きく変わらないことが示された。これらの結果から、VCの分解が非常に遅いケースにおいても、分散効果が卓越することで、VCの到達距離はPCEの到達距離の1.4~2倍程度の範囲で収まる可能性が高いことが確認された。

61



図4.3.5 PCEの到達距離とVCの到達距離と比較結果(右:実流速157.68 m、左:実流速15.768 m)

(2) 帯水層中のVCの揮発・地表面への移行特性評価

(2-1)解析の妥当性確認:実験結果との比較

サブテーマ1のカラム試験の実験値と解析値の比較結果について、砂質土は図4.3.6に黒ボク土は図4.3.7に 示す。砂質土では、実験開始から26時間~77時間後までの間に定常状態に達しており、真砂土での実験値で あるKdが 1.79 ml/gで比較的良い整合性を確認できた。黒ボク土では、実験開始から624時間~1128時間後で 定常状態に近い状態になっており、文献値のKocと有機物含有量から算定したKd11.05 ml/gでは4時間~168時 間までのカラム下端に近い範囲において、実験値であるKd 41.67 ml/gで624時間~1128時間となり、整合的で あった。







図4.3.7 黒ボク土の実験結果と解析回の結果の比較

(2-2)実現場データとの比較

実際のVC汚染サイトにおける地下水中のVC濃度(0.1~1.1 mg/L)から推定されたG.L.-1mの土壌ガス濃度 の範囲と現地で実測された土壌ガス濃度を図4.3.8に示す。推定された土壌ガス濃度は、地下水中の濃度が一 定であったとしても降雨により約10倍の濃度変化をしており、それに加えて地下水中の濃度が10倍程度経時 的に変化することで、その濃度変化の幅は0.02~2 ppmと約100倍変化することが示唆された。また、G.L.-1m で実測されたVC土壌ガス濃度はN.D.(0.01 ppm未満)~0.8 ppmとなり、解析により得られた結果と整合的であ ることが示された。なお、実測値の下限値はN.D.(0.01 ppm未満)であり、0.1 mg/L汚染源の解析結果で得られ た最小値(0.02 ppm)よりも低い値となった理由は、解析におけるヘンリー定数を20℃のデータを用いてい るが、実際の冬季には地表面付近の温度は低下しておりVCガスの拡散速度が低下していること、実際の地 下水濃度の変動がより大きい可能性等が想定される。



図4.3.8 土壌ガスVC濃度の実測値と解析解の比較

(2-3) VC地下水汚染への土壌ガス調査の適用可能性評価

通常の降雨・蒸発散がある条件でのG.L.-1mの日毎の土壌ガス濃度の変化の解析結果の例として、最も高 い土壌ガス濃度が検出された条件(砂質土、地下水中のVC濃度が1mg/L、降雨及び蒸発散あり、地下水位 G.L.-2m)の降雨浸透量と土壌ガス濃度の経時変化を図4.3.9(左は全期間、右は3300日目~3500日目までを 拡大)に示す。ここで示されたように、土壌ガス濃度は降雨と連動して、1オーダー以上大きく増減する (4~80 ppmの範囲)ことが確認された。3300日目~3500日目を確認すると、降雨があると土壌ガス濃度が 少し低下すること、降雨後、降雨がないもしくは少ない期間が続くと一時的に濃度が上昇した後に、濃度が 低下していくこと(例えば、図4.3.9.(右)3390日目~の解析結果)が確認された。



図4.3.9 最高濃度検出条件における土壌ガス濃度の経時変化(赤線ガス濃度、青線降雨量) (砂質土、地下水中のVC濃度が1mg/L、降雨及び蒸発散あり、地下水位G.L.-2m)

次に、VC地下水汚染への土壌ガス調査の適用可能性を評価するため、通常の降雨・蒸発散がある条件で のG.L.-1mの日毎の土壌ガス濃度のボックスプロットを図4.3.10(地下水中のVC濃度1 mg/L)と図4.3.11(地 下水中のVC濃度0.002 mg/L)に示す。砂質土では、地下水中のVC濃度が1 mg/Lの場合に想定される土壌ガ ス濃度の中央値は30-40 ppmと計算され、地下水位によりVCガス濃度の中央値は大きな影響は受けないが 季節ごとのガス濃度の変動の幅は地下水位が浅いほど大きくなることが確認された。一方、砂質土と比較し て、ロームの土壌ガス濃度の中央値は1.5~24 ppmと低くなり、また地下水位の低下と比例して土壌ガス濃度 が低下する傾向が明確に確認された。シルトの土壌ガス濃度の中央値は0.05から5 ppmとロームよりも低く、 ロームと同様に地下水位の低下と比例して土壌ガス濃度が低下する傾向が明確に確認された。今回の評価に おいては、土質ごとに分配係数を変えていないことから、土壌中の水分保持特性、透水係数による影響と想 定される。

また、地下水中のVC濃度が0.002 mg/L(基準値)の場合では、砂質土、ローム、シルト、いずれの土質 でも中央値が土壌ガス調査における一般的な定量下限値である0.1 ppmよりも小さい値となった。また全期間 を通じて一時的にでも土壌ガス濃度が0.1 ppmを超える可能性があるのは砂質土の地下水位がG.L.-2m、G.L.-4mのケースのみであった。

これらの結果から、地下水中に存在するVCについては、高濃度であれば検出可能であるが、基準値レベルのVCを土壌ガス調査で把握することは難しいことが示唆された。基準値レベルの地下水中のVCを評価するためには、より高感度な土壌ガスの捕集・測定方法(引用)の適用を検討する必要がある。

64



図4.3.10 土質別、地下水位別のG.L.-1mの土壌ガス濃度の箱ひげ図(地下水中のVC濃度1 mg/L)



図4.3.11 土質別、地下水位別のG.L.-1mの土壌ガス濃度の箱ひげ図(地下水中のVC濃度0.002 mg/L)

5. 本研究により得られた成果

(1)科学的意義

本研究で開発された塩素化エチレン・エタン類と分解生成物を含めたシミュレーションが可能となる スプレッドシート形式の解析解ツールは、複雑な数値シミュレーションを用いることなく、簡易に各物 質の分解過程を考慮した汚染物質の挙動の評価が可能となった。

また、地下水中に存在するクロロエチレンの不飽和中での移動特性について、我が国の土壌に対して はこれまでの知見は極めて限られていた。本研究では、他サブテーマで得られた室内実験や実汚染サイ トのデータと数値シミュレーションの結果を比較することで、数値シミュレーションの妥当性を評価す ることで、クロロエチレンの不飽和土壌中での予測精度が向上した。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

2017年4月からVCが「土壌汚染対策法」の特定有害物質として追加された。土壌汚染対策法では、要措 置区域の判定の考え方として、「汚染土壌から特定有害物質が地下水に溶出した場合に、当該特定有害 物質を含む地下水が到達し得る範囲(以下「地下水汚染の到達範囲」とする)において飲用井戸がある 場合」と定めている。この「地下水汚染の到達範囲」は同一の特定有害物質であっても、それぞれの場 所における地下水の流向・流速等に関する諸条件により大きく異なるため、2019年の土壌汚染対策法の 改正においては、個別サイトごとに「地下水汚染の到達範囲」を算定するための「地下水汚染が到達し 得る距離の計算ツール」が公開された。本モデルではVOCの分解項は入っているものの、基準超過物質の みの移動距離で評価されており、分解生成物を含めた計算は含まれていない。本研究で開発された塩素 化エチレン・エタン類と分解生成物を含めたシミュレーションが可能となるスプレッドシート形式の解 析解ツールの活用により、各物質の分解過程も考慮した汚染物質の「到達範囲」について、より柔軟か つ科学的に妥当な考え方で、個別サイト毎の到達範囲の設定が可能となり、土壌汚染対策法の改正等の 行政ニーズへの貢献が期待される。

また、VCが他の塩素化エチレン・エタン類から地下水中で生成する場合、土壌汚染対策法に定められ た土壌ガス調査(表層)では発見できない懸念がある。本研究のシミュレーション結果で示されたよう に、VCの土壌ガスとしての移動特性を踏まえると、高濃度の地下水汚染が存在する場合には現状の定量 下限(0.1 ppm)でも土壌ガス調査で検出可能なケースもあると考えられる。しかしながら、基準値レベ ルの地下水中のVCを土壌ガス調査で検出することは難しいことが確認された。基準値レベルの地下水中 のVCを評価するためには、より高感度な土壌ガスの捕集・測定方法の適用を検討する必要がある。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

1)保高徹生・江種伸之:環境地盤工学シンポジウム論文集4-5. (2019) テトラクロロエチレン及びその分解 生成物の分解定数が到達距離に与える影響の基礎的検討

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 【予定】保高徹生、小林剛:第23回日本水環境学会シンポジウム(2020) VC地下水汚染の不飽和層での土壌 ガスの拡散シミュレーションによる土壌ガス調査による検出可能性評価
- 2)保高徹生、張紅、江種伸之:第53回地盤工学研究発表会(2018)、テトラクロロエチレン及びその分解 生成物の分解定数が到達距離に与える影響の基礎的検討

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

以下のセミナーにおいて、本研究で開発したスプレッドシート形式の解析モデルについて説明および土壌 地下水汚染対策における物質移動モデルの重要性について説明した。

- 1) 保高徹生、平成 30 年度 改正土壌汚染対策法説明会 計算ツールの操作マニュアル、環境省、改 正土壌汚染法対策説明会(主催:環境省 2019年2月5日、大阪、聴講者約100名)にて講演。
- 2) 保高徹生、平成 30 年度 改正土壌汚染対策法説明会 計算ツールの操作マニュアル、環境省、改 正土壌汚染法対策説明会(主催:環境省 2019年2月12日、広島、聴講者約40名)
- 3) 保高徹生、平成 30 年度 改正土壌汚染対策法説明会 計算ツールの操作マニュアル、環境省、改 正土壌汚染法対策説明会(主催:環境省 2019年2月13日、福岡、聴講者約60名)
- 4) 保高徹生、平成 30 年度 改正土壌汚染対策法説明会 計算ツールの操作マニュアル、環境省、改 正土壌汚染法対策説明会(主催:環境省 2019年2月18日、東京、聴講者約150名)
- 5) 保高徹生、平成 30 年度 改正土壌汚染対策法説明会 計算ツールの操作マニュアル、環境省、改 正土壌汚染法対策説明会(主催:環境省 2019年2月21日、名古屋、聴講者約50名)
- 6) 保高徹生、平成 30 年度 改正土壌汚染対策法説明会 計算ツールの操作マニュアル、環境省、改正土壌汚染法対策説明会(主催:環境省 2019年2月26日、仙台、聴講者約50名)
- 7) 保高徹生、札幌、2019、令和元年度経済産業省「土壌汚染対策セミナー」 リスク評価と改正土 壌汚染対策法における考え方
- 8) 保高徹生、大阪、2019、令和元年度経済産業省「土壌汚染対策セミナー」 リスク評価と改正土 壌汚染対策法における考え方

- 9) 保高徹生、岡山、2020、令和元年度 経済産業省「土壌汚染対策セミナー」 リスク評価と改正土 壌汚染対策 法における考え方
- 10) 保高徹生、名古屋、2020、令和元年度 経済産業省「土壌汚染対策セミナー」 リスク評価と改正 土壌汚染対策 法における考え方
- 11) 保高徹生、東京、2020、令和元年度 経済産業省「土壌汚染対策セミナー」 リスク評価と改正土 壌汚染対策 法における考え方
- 12) 保高徹生、福岡、2020、令和元年度 経済産業省「土壌汚染対策セミナー」 リスク評価と改正土 壌汚染対策 法における考え方

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 環境省 水・大気環境局:環水大土発第1604151号(2016)「土壌の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壌汚染対策法の特定有害物質の追加等に伴う土壌 汚染対策法の運用について」
- 2) 環境省 水・大気環境局:(2012)土壌汚染対策法に基づく調査及び措置に関するガイドライン Appendix-1. 特定有害物質を含む地下水が到達し得る「一定の範囲」の考え方
- 3) 環境省 水・大気環境(2019).地下水汚染が到達し得る距離の計算ツールの操作マニュアル
- 4)保高徹生・江種伸之:環境地盤工学シンポジウム論文集4-5.(2019)テトラクロロエチレン及びその分解 生成物の分解定数が到達距離に与える影響の基礎的検討
- 5) Domenico, P. A. : Journal of Hydrology 91.1-2: 49-58 (1987)."An analytical model for multidimensional transport of a decaying contaminant species.".
- 6) Bear, J. : New York: McGraw-Hill (1979). Hydraulics of Ground Water.
- 7) DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL SCIENCES, UNIVERSITY OF CALIFORNIA RIVERSIDE (2013) The HYDRUS-1D Software Package for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media.
- 8) State of New Jersey (2010). Chemical Properties for Calculation of Impact to Ground Water Soil Remediation Standards <u>https://www.nj.gov/dep/srp/guidance/rs/chemproperties.pdf</u>

本研究のうち、(1) VC及び塩素化エチレン・エタンの地下水中での到達範囲評価の(1-1)分解を考慮したスプレッドシート形式の解析解モデルの構築に関しては、平成29年度に和歌山大学 江種伸之教授 に研究協力者としてご協力を頂いた。

Ⅱ-4 実現場における汚染状況調査と挙動予測の検証および原位置浄化手法の評価に関する研究

国立大学法人 東京農工大学

細見正明

<研究協力者> 国立大学法人 東京農工大学 大学院工学研究院 利谷翔平

平成29~令和元年度研究経費(累計額):46,020千円(研究経費は間接経費を含む) (平成29年度:15,600千円、平成30年度:14,820千円、令和元年度:15,600千円)

[要旨]

2017年4月より、クロロエチレン(VC)が土壌汚染対策法の特定有害物質として追加された。VCは規制物 質のテトラクロロエチレン(PCE)、トリクロロエチレン(TCE)等の分解生成物であるため、これら親物質 の浄化がすでに完了した浄化サイトの土壌や地下水において、自然分解されずに蓄積している可能性があ る。したがって、VCによる土壌・地下水汚染を検出し、かつ浄化する技術の評価・開発が必要となってく る。本サブテーマでは、実現場において、①VC汚染土壌および汚染地下水を表層土壌ガス調査で検出できる かどうかを明らかにする、②従来の規制物質で汚染されており、原位置浄化で浄化された(あるいは確認 中)の浄化済みサイトにおいて、地下水中のVCの広がりを明らかにする、③汚染サイトに原位置浄化手法を 適用し、VCの浄化可能性を明らかにする、ことを目的として現地調査を実施した。土壌汚染対策法で規定さ れている表層土壌ガス調査によってVC汚染土壌を検出することは可能であった。一方、VCを含んでいる第一 帯水層上の表層土壌ガス調査で、土壌ガス中にVCを検出できなかった。さらに、地下水から揮散するガスの みを採取できるよう設置したガスプローブにおいても、VCを検出できなかった。以上から、土壌ガス調査に よる汚染土壌の検出は高濃度であれば可能であるが、汚染地下水の検出は困難であることを示すことがで き、当初の目的を達成できた。

汚染サイトにおける2年間の第一帯水層VOC調査の結果、*cis*-1,2-ジクロロエチレン(DCE)(*cis*-DCE)が 蓄積している井戸でVCが蓄積している傾向がみられた。さらに、VC親物質(PCE、TCEおよび*cis*-DCE)が地 下水環境基準値を下回っている井戸においても地下水環境基準を超過したVCが観測され、浄化済みサイトに おいてVCが残存・蓄積している可能性が示唆された。加えて、土壌汚染対策法の特定有害物質に追加された *trans*-DCEについても調査したところ、1,2-DCEのうち*trans*体の割合は1%未満だったことが分かった。この ため、当初目的であるVCの広がりに加えて、VCとcis-DCEとの関係および*trans*-DCEの広がりを明らかにする ことができた。2019年7月から2020年3月まで、約8か月間、汚染源付近の地下水のバイオスティミュレーシ ョンを試みた。薬剤の注入によるVOC溶出で塩素化エチレン・エタン類濃度の増加がみられたものの、

1,1,1-トリクロロエタン(1,1,1-DCA)は減少傾向を示した。一方、*cis*-DCEとVCは増加傾向を示し、完全浄化にはより長期間を要すことが示唆された。現地地下水を用いた室内回分バイオスティミュレーション試験ではVCを含む全塩素化エチレンが減少したことから、バイオスティミュレーションによる浄化は可能と考えられた。本浄化試験では、当初の目的であるVCの浄化を達成できなかったものの、①塩素化エチレン・エタン類複合汚染地下水浄化過程でのVC生成・分解の挙動および②浄化中、1,2-DCEのうち*trans*体の生成がほぼないことを明らかにできた。
[キーワード]

クロロエチレン、土壌ガス、原位置浄化、バイオレメディエーション

1. はじめに

2017年4月より、クロロエチレン(VC)が土壌汚染対策法の特定有害物質として追加された。VCは規制物 質のテトラクロロエチレン(PCE)、トリクロロエチレン(TCE)等の分解生成物であるため、これら親物質 の浄化がすでに完了した浄化サイトの土壌や地下水において、自然分解されずに蓄積している可能性があ る。したがって、VCによる土壌・地下水汚染を検出し、かつ浄化する技術の評価・開発が必要となってく る。土壌汚染を検出する方法として表層土壌ガス調査が広く用いられているが、新たに追加されたVCに関し て、適用できるかどうかは明らかとされていない。また、帯水層で生成し、表層土壌に揮散したVCを表層土 壌ガス調査で検出することができれば、簡易的にVCで汚染された地下水を明らかにすることが可能となる。 一方、VC汚染地下水の原位置浄化に関しても知見が不足しており、浄化の可能性を検討する必要がある。

2. 研究開発目的

サブテーマ4では、実現場において、①VC汚染土壌および汚染地下水を表層土壌ガス調査で検出できるか どうかを明らかにする、②従来の規制物質で汚染されており、原位置浄化で浄化された(あるいは確認中) の浄化済みサイトにおいて、地下水中のVCの広がりを明らかにする、③汚染サイトに原位置浄化手法を適用 し、VCの浄化可能性を明らかにする、ことを目的として現地調査を実施した。

3. 研究開発の方法

浄化済サイトにおいて、VCによる汚染実態や帯水層中での移送特性、帯水層と不飽和層との間での物質移動の状況等に関する現地調査を行う。特にVCの土壌ガス濃度の鉛直分布を明らかにする。更に、サブテーマ3と連携して、実現場での調査結果を用いて多次元シミュレーションによる計算結果の検証等を行う。こうした成果をもとに原位置浄化手法を適用して、VCの浄化効果を評価する。本サブテーマの年次計画を以下に示す。

	H29年度	H30年度	H31年度		
1)	予備調査 土壤汚染実態	の調査			
2)	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	るの鉛直分布の明確化、新調査技術の	検討、試行		
3)	←	モデル予測計算結果、原位置浄化技術	の検証 ◆ 取りまとめ ◆ 報告作成		

表3.4.1 サブテーマ④の年度計画

(3-1) 表層土壌ガス調査によるVCの検出に関する現場調査

本調査は、目的の一つ目、VC汚染土壌および汚染地下水を表層土壌ガス調査で検出できるかどうかを明ら かにすることを目的とする。詳細な実験方法を以下に示す。

調査汚染サイト

・関東地域

関東地域の汚染サイトは、稼働中の工場敷地内である。敷地内はコンクリート敷設されており、地下水位 2.4 mであり、汚染は敷地内の40 m²の狭い区画に確認されている。2017年7月において、深度2.3 m付近の土 壌において高濃度のPCE(最大溶出濃度100 mg/L)が検出されている。また、その分解生成物であるTCE、 *cis*-1,2-ジクロロエチレン(DCE)(*cis*-DCE)、1,1-DCEおよびVCも最大溶出濃度でそれぞれ5.1、53、 0.059および0.82 mg/Lが検出されている。本汚染サイトでは、2017年7月にバイオスティミュレーションが 実施されており、2017年9月において、地下水中のPCEおよびTCE濃度の減少と*cis*-DCEおよびVCの蓄積が確認 されている。2017年9月時点で、地下水中の各VOC濃度は、PCEが0.01~200 mg/L、TCEが0.01~100 mg/L、 *cis*-DCEが60~400 mg/L、VCが5~40 mg/Lで存在していた。なお、本汚染サイトの土壌の透水性は低く、地 下水の流れはほぼないと考えられている。

中部地域

中部地域の汚染サイトでは、更地となる以前はPCEおよびTCEを使用する工場が建っており、すでに複数回の土壌汚染調査が民間によりなされている。平成20年に実施された表層土壌ガス調査では、PCE、TCE、1,1,1-トリクロロエタン(1,1,1-TCA)等による土壌汚染が確認されている(VCについては調査がなされていない)。平成26年に実施された調査では、PCE、TCEおよび*trans*-1,2-ジクロロエチレン(*trans*-DCE)はほとんど検出されておらず、*cis*-DCEが汚染サイトの第一帯水層の全域に渡って環境基準値を超えて存在している。また、VCも同調査においては検出されていない。なお、本サイトを調査するため、土地所有者との調整や秘密保持契約、自治体への土壌汚染対策法に基づく調査用井戸設置等の申請を行い、無事調査することが認められた。

②土壌ガス調査

・表層土壌ガス調査によるVC土壌汚染の検出

新規に土壌汚染対策法の規制物質として加えられたVCで汚染された土壌を、土壌汚染対策法に準じた表層 土壌ガス調査で検出できるかどうかを検討した。関東地域の汚染サイトでは、浄化試験開始から2か月か経 過した2017年9月に表層土壌ガス調査を実施した。コンクリート表面から80 cmの深さまで掘削後、保護管を 挿入した。30分後に、保護管と接続したテドラーバッグを減圧容器に入れて密閉し、容器内を減圧すること で採取した。

中部地域の汚染サイトでは、G2周辺においてVCの親物質による土壌汚染が表層ガス調査によって確認されている。そのため、本試験では土壌ガス調査により、親物質の自然分解により生成したVCによる土壌汚染が評価できるかどうか検討した。土壌ガスサンプリングは、市販のボーリングバーあるいはエンジンドリルで0.5 mおよび1.0 mの穴を掘削し、ステンレス製の土壌ガス採取孔保護管(株式会社セロリ製)を挿入し、30分後に、保護管と接続したテドラーバッグを減圧容器にいれて密閉し、容器内を減圧することで採取した。

採取した土壌ガス中のVOC類(PCE、TCE、*trans*-DCE、*cis*-DCEおよびVC)はGC-MS(島津製)あるいは土壌 ガス中の水分を除去することが可能なGC-PID/ELCD(日本電子製)により定量した。

・表層土壌ガス調査によるVC地下水汚染判定の試み

表層土壌ガス調査は従来、土壌汚染を判定するための手法である。一方、汚染源付近における土壌汚染調 査でVC汚染が発見できなくとも、親物質が汚染源から地下水を移動する途中で分解し、VCが生成し、下流の 地下水がVCで汚染されることが考えられる。VCは揮散して表層へと移行するため、これを表層土壌ガス調査 で検出することで、VCによる地下水汚染を判定できるかどうかを中部地域汚染サイトで検討した。

表層土壌ガス調査は、上記土壌汚染対策法に準じた表層土壌ガス調査に加え、ガスプローブ法を検討した (図3.4.1)。ガスプローブ法では、0.15 mmのスクリーンがある土壌ガスサンプラーを土壌に埋設し、土壌 ガスサンプラーから定期的に土壌ガスをした。土壌ガス採取方法は、プローブと接続したテドラーバッグを 減圧容器にいれて密閉し、容器内を減圧することで採取した。

中部地域の汚染サイトでは第一帯水層の上に(地表面から110~160 cm)に粘土層があり、ガス拡散の障 壁となる恐れがある。そこで、ガスサンプラーを土壌に埋設するケース(保護管なし)に加えて、地表から 第一帯水層上部をベントナイトで置換し、さらにその周囲を保護管で囲み、地下水から上昇したガスのみを



図3.4.1 新設井戸に設置した土壌ガスプローブ

採取する方法(保護管有)の二種類のガスプローブ法を検討した(図3.4.1)。

(2) VCによる地下水汚染実態の現場調査

本調査は、目的の二つ目である、従来の規制物質で汚染されており、原位置浄化で浄化された(あるいは 確認中)の浄化済みサイトにおいて、地下水中のVCの広がりを明らかにすることを目的として実施した。

2017年12月から2020年1月にかけて、中部地域の汚染サイトの第一帯水層地下水中の塩素化エチレンの汚 染状況の経時変化を調査した。

各井戸の水質(pH、酸化還元電位(ORP)、DO濃度、EC、塩分および水温)は多項目水質計(Hanna Instruments社製)により測定した。

(3) 塩素化エチレン・エタン類分解試験

本試験は、目的の三つ目である、汚染サイトに原位置浄化手法を適用し、VCの浄化可能性を明らかにする ことを目的として実施した。

2019年7月11日から、汚染サイトにおける塩素化エチレン・エタン類分解試験を実施した。本汚染サイト におけるVOC汚染源と考えられている、G2-I井戸付近の第一帯水層を分解試験の対象とした(図3.4.2)。 2019年3月、G2-I井戸上流に栄養剤注入井戸2本および観測用井戸1本を設置するとともに(図3.4.2)、土壌 コアを採取し、VOC土壌溶出量試験を行った結果(表3.4.2)、この地点では表層(0.5~5 m)において塩素 化エチレン、下層(10 m)において主に塩素化エチレン・エタン(PCEおよび1,1,1-TCA)に汚染されている ことが分かった。塩素化エチレン・エタン類の複合汚染の浄化および塩化エチレン分解生成物であるクロロ エチレンの分解の可能性を評価するために、栄養剤の注入箇所を下層(8~10 m)に限定し、表層の汚染を 巻き込まないように、下層を浄化することとした。



図3.4.2 G2-I付近に設置した新設観測井戸(G2-In)および注入井戸の位置関係

表3.4.2 G2-I井戸付近土壌コアのVOC土壌溶出量試験結果(赤字は溶出量基準値超過値)

基準値 (mg/L)	深度 (m)	0.5	1.0	2.0	2.5	2.6	3.0	4.0
0.002	クロロエチレン(VC)	ND	ND	0.160	0.075	0.076	ND	ND
0.1	1,1-ジクロロエチレン(1,1-DCE)	ND	ND	0.020	0.054	0.054	ND	ND
0.04	<i>trans</i> -1,2-ジクロロエチレン(<i>trans</i> -DCE)	ND	ND	ND	0.007	0.006	ND	ND
(<i>trans</i> 体と <i>cis</i> 体合算)	<i>cis</i> -1,2-ジクロロエチレン(<i>cis</i> -DCE)	ND	0.017	4.000	6.700	5.200	0.004	ND
0.03	トリクロロエチレン(TCE)	0.02	0.500	0.650	1.900	1.300	ND	ND
0.01	テトラクロロエチレン (PCE)	2.200	24.00	8.900	19.00	11.00	0.017	0.003
0.004	1,2-ジクロロエタン (1,2-DCA)	ND						
1	1,1,1-トリクロロエタン(1,1,1-TCA)	0.002	0.088	0.100	0.700	0.550	ND	ND
0.006	1,1,2-トリクロロエタン(1,1,2-TCA)	ND						
基準値 (mg/L)	深度 (m)	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	
0.002	クロロエチレン(VC)	0.001	ND	ND	ND	ND	0.001	
0.1	1,1-ジクロロエチレン(1,1-DCE)	ND	ND	ND	ND	ND	0.180	
0.04	<i>trans</i> -1,2-ジクロロエチレン(<i>trans</i> -DCE)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
(<i>trans</i> 体と <i>cis</i> 体合算)	<i>cis</i> -1,2-ジクロロエチレン(<i>cis</i> -DCE)	0.038	ND	ND	ND	ND	0.1	
0.03	トリクロロエチレン(TCE)	0.012	ND	ND	ND	ND	0.390	
0.01	テトラクロロエチレン (PCE)	0.440	0.009	0.001	ND	ND	18.00	
0.004	1,2-ジクロロエタン (1,2-DCA)	ND	ND	ND	ND	ND	0.002	
1	1,1,1-トリクロロエタン(1,1,1-TCA)	0.005	0.002	ND	ND	ND	63.0	
0.006	1,1,2-トリクロロエタン(1,1,2-TCA)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	

V0C分解試験は、栄養剤の注入により地下に元々生息する微生物のV0C分解活性を高める、バイオスティミ ユレーションを実施した。注入井戸への薬剤注入は、全4回実施した(表3.4.3)。1回の注入で、1本の注入 井戸から4 m³の薬剤水溶液を注入した。注入井戸は2本あるため、1回で8 m³の薬剤水溶液を第一帯水層に注 入した。これは、それぞれの注入井戸から半径1.7 mの範囲への薬剤注入に相当する。薬剤水溶液の溶存有 機炭素、溶存全窒素およびリン酸態リン濃度は表3.4.4に示すとおりである。

注入直前、注入直後および注入から一定期間ごとにG2-IおよびG2-Inから地下水試料を採取し、VOC濃度を 測定した。なお、G2-I井戸およびG2-In井戸のスリットは地下1-10 mおよび7-10 mだった。いずれの井戸で も、試験開始から82 daysまではパージせずに採取したが、G2-In地下水のVOC濃度は変化がみられず、井戸 水と地下水との交換が十分に行われていなかったことが考えられたため、82 daysからはパージ後の地下水 を測定・採取した。

現場におけるVOC濃度のモニタリングとは別に、室内培養試験による浄化可能性の評価も行った。浄化可 能性評価は2回実施した。1回目は2018年10月11日に、現地のバイオレメディエーション試験に先立ち、G2-I 井戸より採取した地下水に栄養剤を添加し、塩素化エチレン類濃度の減少をモニタリングした。2回目は 2019年12月23日(2回目注入から約60日経過)にG2-IおよびG2-Inから地下水試料を採取し、それぞれに栄養 剤を添加し、塩素化エチレン類および塩素化エタン類の濃度減少をモニタリングした。いずれの培養も暗 所、20 ℃一定で実施した。



図3.4.3 G2-I付近第一帯水層への栄養剤注入井戸と観測井戸の様子

表3.4.3 栄養剤注入スケジュール

	注入期間	栄養剤注入量 (m ³ /注入井戸)
第1回注入	2019, 7/10~7/11	4
第2回注入	2020, 10/21~10/23	4
第3回注入	2020, 1/29~1/30	4
第4回注入	2020, 3/23~3/24	4

表 3.4.4	栄養剤水溶液組成	(mg/L)
溶存有機炭素		3174
溶存全窒素		34
POP		228

4. 結果及び考察

(1) 表層土壌ガス調査によるVCの検出に関する現場調査

(1-1) 表層土壌ガス調査によるVC土壌汚染の検出

・関東地域汚染サイト

関東地域汚染サイトにおける土壌ガス調査の結果を表4.4.1に示す。調査した全9地点の土壌ガスからは全て、検出下限である0.1 ppmv以上のPCE、TCE、cis-DCEおよびVCが検出された。PCEおよびTCEに対して1,2 オーダー高い濃度のVCとcis-DCEが検出された。この汚染サイトの土壌ガス濃度は、後述する中部地域汚染 サイトの土壌ガス濃度よりも1~2オーダー高かった。これは、地下水が流れにくいこと、および汚染地盤が コンクリートで敷設されていたため、土壌ガスが表層に蓄積しやすかったことが原因と考えられる。

	VC	cis-DCE	TCE	PCE
調査数	9	9	9	9
最大濃度(ppmv)	12.8×10^3	2.82×10^3	45.5	396
最低濃度(ppmv)	37.0	152.0	5.0	7.0
平均濃度(ppmv)	$4.78 imes 10^3$	$1.34 imes 10^3$	15.2	169
検出数(≧0.1 ppmvの数)	9	9	9	9
検出率(%)	100	100	100	100

表4.4.1 関東地域汚染サイトにおける表層(深度0.8 m)土壌ガス調査の結果

・中部地域汚染サイト

表4.4.2に示されるように、中部地域の汚染サイトの汚染源付近の土壌には、地表から3m深度まで、VCを はじめとする塩素化エチレン類による汚染がみられた。この汚染源付近で実施した表層土壌ガス調査の結果 を表4.4.2にまとめた。塩素化エチレン類に関しては、土壌に高濃度に存在するPCE、TCEおよび*cis*-DCEの土 壌ガス最大濃度が100 ppmvを超えており、検出率も70%以上だった。表4.4.2の土壌溶出量試験ではPCE等に 比べて低濃度に存在していた1,1-DCEおよび1,1,1-TCAに関しても数10 ppmv以上の土壌ガスが検出され、50% 以上の検出率が示された。VCも検出されたが、他の塩素化エチレン類に比べると検出率が低い傾向にあっ た。VCの生物分解は嫌気的条件よりも好気的条件において効率的に進むことが知られている。一方、本研究 の表層土壌ガス調査の深度1mに対して溶出試験でVCが検出されたのは2m以深だったため、VCが揮散上昇す

	1, 1, 1, 2	1 10202	×17×1	1117~1	WI1%T •> -		HNDE & C	_ ~/		
	深度	VC	1,1-DCE	trans-DCE	cis-DCE	TCE	PCE	1,2-DCA	1,1,1-TCA	1,1,2-TCA
調査数	0.5 m	12	10	10	12	12	12	10	10	10
	1 m	8	6	6	8	8	8	6	6	6
最大濃度(ppmv)	0.5 m	0.1	24.2	1.0	107	104	266	< 0.1	49.3	< 0.1
	1 m	0.8	5.0	< 0.1	12.3	16.6	116	< 0.1	6.6	< 0.1
最低濃度(ppmv)	0.5 m	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.1	<0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
	1 m	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	<0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
検出数(≧0.1 ppmvの数)	0.5 m	1	8	2	11	11	11	0	8	0
	1 m	3	3	0	6	6	7	0	4	0
検出率(%)	0.5 m	8	80	20	92	92	92	0	80	0
	1 m	38	50	0	75	75	88	0	67	0

表4.4.2 中部地域汚染サイト汚染源付近の土壌ガス調査まとめ

深度0.5 mは0.5m~0.6 m、1 mは0.8~1 mの結果を示す。

各深度の検出率は、各深度の調査数に対する土壌ガス濃度0.1 ppmv以上の検出数のパーセンテージ

る過程で拡散により濃度が薄くなった、あるいは好気的に分解され、検出率が低くなったと考えられる。

以上の関東地域および中部地域の汚染サイトの結果から、汚染土壌にVCが含まれている場合でも、表層土 壌ガス調査によって土壌のVC汚染を検出することができることが明らかとなった。関東地域と中部地域の汚 染サイト土壌のVC濃度は同じオーダーで含まれていたにもかかわらず、土壌ガス濃度は関東地域のサイトの 方が3~5オーダー高かった。これは、中部地域の汚染サイトが裸地だったのに対し、関東地域のサイトはコ ンクリート敷設されており、V0C蒸気が土壌気相中に蓄積されやすかったためと考えられる。

(1-2) 表層土壌ガス調査によるVC地下水汚染判定の試み

VCで汚染された地下水を、表層土壌ガス調査で判定できるかどうかを評価した。図4.4.1に示すように、 地下水環境基準を超過した多くの井戸付近の土壌ガスにおいて、VCは未検出だった。地下水濃度が1 mg/L付 近においても検出されることは稀だった。地下水環境基準を超過した際に、VC土壌ガスが検出された割合 は、0.5 mおよび1 mでそれぞれ7および17%だった。また、地下水VCが未検出だった井戸において、土壌ガス が検出されるケースも見られた。



図4.4.1 表層土壌ガス調査(土壌汚染対策法に準じた方法)による土壌ガス中VC濃度(深度0.5 mおよび1
m)と地下水(第一帯水層)VC濃度の関係(0.5 m: n=36、1.0 m: n=28)(図中点線は、VCの地下水環境基準0.002 mg/Lおよび土壌ガスの検出下限0.1 ppmvを示す。地下水濃度0.001 mg/Lは未検出を示す。)

汚染源から離れた井戸に設置したプローブ(図3.4.1)を用いても、地下水から揮散するVCを検出することは困難であった(表4.4.3)。プローブ法による土壌ガス調査を評価した地点付近の地下水中のVC濃度は、0.1 mg/Lに満たない濃度であったが、地下水環境基準値の0.002 mg/Lを超過している井戸も複数あった。一方、いずれの井戸付近の土壌ガスのVC濃度は検出下限0.1 ppmvを下回っていた。

以上より、土壌汚染対策法で規定されている表層土壌ガス調査をVC汚染土壌の検出に利用できることが明 らかとなった。一方、VC汚染地下水を表層土壌ガス調査で検出することは困難であることが分かった。その ため、VC汚染土壌および汚染地下水を表層土壌ガス調査で検出できるかどうかを明らかにする、という本調 査の目的を達成できたと考えられる。

表4.4.3 プローブ法(保護管有、なし)による土壌ガスVC検出(0.1 ppmv超過)数

			地下水VC濃度範囲(mg/L)	土壌ガス	
		n	(nのうち地下水環境基準超過数)	VC検出数	
保護管有	0.5 m	7	0-0.069 (86%)	0	
	1 m	11	0-0.085 (67%)	0	
保護管なし	0.5 m	21	0-0.085 (48%)	0	
	1 m	23	0-0.085 (27%)	0	

調査井戸:A'-1'-5、B'-4'-5、D'-5'-5、E'-4'-5、D'-1'-3、D'-3'-5、E'-1'-8

調査期間:2018年2月~2019年3月

(2) VCによる地下水汚染実態の現場調査

2018年1月から定期的に中部地域の汚染サイトに設置されている47の第一帯水層観測井戸のVOC濃度の経時 変化を調査した。図4.4.2にはそのうち6地点のデータを示す。塩素化エチレン類のPCEおよびTCE、および塩 素化エタン類の1,1,1-TCAは、汚染源と考えられるG2-Iの井戸を除き、全期間において地下水環境基準値を 下回っていた。G2-Iにおいては、浄化試験を実施した2019年7月10日以降、PCEおよびTCE濃度の増加がみら れたが、他の井戸にその影響は見られなかった。

1,2-DCEおよびVCでは地下水環境基準値を上回る井戸が観測初期から存在していた。A'-1'-5およびD'-5'-5 では、自然減衰により最終的にいずれの濃度も地下水環境基準値を下回った。一方、他の井戸では濃度が変 化しない井戸や増加する井戸もみられた。2020年の1月時点で、47の第一帯水層井戸の内、VC濃度が地下水 環境基準0.002 mg/Lを超過した井戸は15本(32%)存在していた。

2019年4月より、土壌汚染対策法の特定有害物質に、*trans*-DCEが追加され、1,2-DCEについては*cis*体と *trans*体の和とする0.04 mg/Lが地下水環基準として改正された。1,2-DCEが地下水環境基準値(*cis*体および *trans*体の和として0.04 mg/L)を超過した井戸において、*trans*体の割合は1%未満だった。従って、本汚染 サイトにおいては1,2-DCEのうち*trans*体の寄与は極めて小さいと考えられた。

図4.4.3に全調査期間・調査井戸における地下水中*cis*-DCE濃度とVC濃度の関係を示す。これより、VC濃度 は*cis*-DCE濃度と正の相関があることが分かった。*cis*-DCEが蓄積している地下水では、VCも蓄積している可 能性が示唆された。また、1,2-DCE濃度の地下水環境基準値0.04 mg/L未満においても、地下水環境基準を超 えるVC濃度となっているケースもあった。そのため、VCが規制される以前に浄化が完了した汚染サイトにお いても、VCが蓄積している可能性が示唆された。

以上より、VCが規制される以前に浄化が完了した汚染サイトにおいても、VCが蓄積している可能性を示す ことができ、当初の目標である地下水中のVCの広がりを明らかにできた。

77



図4.4.2 各種VOC濃度の経時変化。(a)調査井戸の位置関係。数値はG2-I井戸からの距離。(b)~(f) 各種VOC濃度の経時変化。グラフ中の各プロットの色は(a)に示す調査地点の色と対応。グラフ中の点線は 地下水環境基準を示す。G2-Iおいては、2019年7月10日から浄化試験を実施した。



図4.4.3 地下水中*cis*-DCE濃度とVC濃度の関係(全調査井戸(第一帯水層)・調査期間でプロット)(図中 点線は*cis*-DCEおよびVCそれぞれの地下水環境基準値)

(3) 塩素化エチレン・エタン類分解試験

(3-1) 現場試験

汚染サイトにて、表層ガス調査および地下水調査で高濃度のVC親物質(PCE)が検出されている、G2-I地 点において、バイオスティミュレーションによる浄化試験を実施した。1回目注入前日(t = -1 day)、G2-In地下水中の塩素化エチレン類および塩素化エタン類は全て地下水環境基準値を超えていた(図4.4.4aおよ びb)。栄養剤の注入直後(t=0 day)、G2-In地下水中の塩素化エチレン類および塩素化エタン類の濃度の 増加がみられた。また、G2-Iにおいても同様の傾向だった(図4.4.5)。注入後のVOC濃度増加は全ての注入 後に観測された。これは、注入井戸からG2-Inの間に高濃度のVOCが存在しており、注入の度に溶出している ためと推察される。

栄養剤注入翌日はVOC濃度の上昇がみられたものの、その後次回の注入までは、PCE、TCE、1,1-DCEおよび 1,1,1-TCA濃度の減少がいずれの井戸においても確認された(図4.4.4および図4.4.5)。一方、1,2-DCEおよ びVCは増加傾向を示した。全塩素化エチレン濃度はほぼ変化していなかったため、PCE→TCEと分解が進んだ 後、1,2-DCEおよびVCの分解が律速になったと推察された。この挙動は、サブテーマ2において示された、 PCEおよびTCEが1,2-DCEおよびVCより分解速度定数が高いこと(表4.2.3)を反映している。また、地下水 中のVOC濃度は生成・分解だけでなく、土壌への吸脱着の結果も反映している。生成した1,2-DCEおよびVC が水相(地下水中)に高濃度に存在したのは、サブテーマ1で示された、*cis*-DCEおよびVCの土壌への吸着性 が、PCEおよびTCEより低い(図4.1.2)ことも反映していると考えられる。本試験最終日の278日目におい て、地下水環境基準を達成できたのは、G2-Inでは1,2-DCA、G2-Iではどの物質も達成できていなかった。

一方、時間の経過とともに地下水の温度は低下しているが、VC分解菌のDehalococcoidesコピー数は増加 傾向にあり、ORPも還元的な環境が保たれていた(図4.4.6)。さらに、VCの分解生成物であるエチレンは、 G2-InおよびG2-Iいずれの井戸においても検出され、時間とともに増加する傾向がみられた(図4.4.4aおよ び図4.4.5a)。また、従って、VCの分解に必要な環境が整っており、VCの分解自体は起こっていることが示 唆された。前述の通り、注入井戸からG2-Inの間に存在すると考えられる高濃度VOCの溶出により、完全浄化 にはより長期間を要すると考えられる。

本分解試験のモニタリング井戸であるG2-IおよびG2-Inにおいて、1,2-DCEのうち*cis*-DCE濃度は0.985~ 43.7 mg/L、*trans*-DCE濃度は0.001未満~0.120 mg/Lの間で検出された。1,2-DCEの内、*cis*-DCEの割合はほ ぼ100%であった。従って、本浄化試験において、*trans*-DCEの蓄積はほぼないと考えられた。



図4.4.4 バイオレメディエーション試験におけるG2-In井戸第一帯水層のVOC濃度推移。(a)および(b)はそれ ぞれG2-Inの塩素化エチレン類(1,2-DCEは*trans*-DCEと*cis*-DCE濃度の和)および塩素化エタン類濃度



図4.4.5 バイオレメディエーション試験におけるG2-I井戸第一帯水層のVOC濃度推移。(a)および(b)はそれ ぞれG2-Inの塩素化エチレン類(1,2-DCEは*trans*-DCEと*cis*-DCE濃度の和)および塩素化エタン類濃度



図4.4.6 バイオレメディエーション試験における (a) G2-Inおよび (b) G2-I井戸第一帯水層のORPおよび pH。G2-InおよびG2-Iの (c) 水温および(d) *Dehalococcoides*コピー数。G2-Inは61 dayまではパージせずに 採取。82 day以降はパージしてから採取した試料を分析した。

(3-2) 室内試験

現場におけるG2-Iのバイオスティミュレーション試験(図4.4.4および図4.4.5)では、注入井戸から観測 井戸の間に存在すると考えられる高濃度VOCの溶出により、研究期間内に浄化を完了することができなかっ た。そこで、現地試料を用いた室内回分試験を実施し、溶出したVOCをバイオスティミュレーションにより 分解できるかどうか評価した。

2018年10月11日に、現地のバイオレメディエーション試験に先立ち、G2-I井戸より採取した地下水に栄養

剤を添加し、塩素化エチレン類濃度の減少をモニタリングした(図4.4.7)。PCE、TCEおよび*trans*-DCEは検出されなかった。培養16日目、*cis*-DCEは2.2 mg/L、VCは約0.2 mg/Lと、それぞれ環境基準値(*cis*-DCE: 1,2-DCEとして0.04 mg/L、VC:0.2 mg/L)の約50倍および100倍の濃度で存在していた(図4.4.7)。栄養剤無添加系では、時間の経過とともにVCが徐々に減少し、最終的には環境基準値0.002 mg/Lを下回ったものの、*cis*-DCEが残存した(図4.4.7a)。栄養剤添加系では、*cis*-DCEの急激な減少とともに、分解生成物であるVCの濃度が一時的に増加したが、最終的には*cis*-DCEは環境基準値より低い0.004 mg/L、VCは0.002 mg/L を下回った(図4.4.7b)。



図4.4.7 G2-I地下水の塩素化エチレン類のバイオスティミュレーション試験。(a)栄養剤なし、(b)栄養 剤有り。

2019年12月23日にG2-IおよびG2-Inから地下水試料を採取し、それぞれに栄養剤を添加し、室内回分培養 試験を実施した結果を示す(図4.4.8および4.4.9)。培養開始時、1,2-DCE濃度が最も高く、G2-Inおよび G2-Iでそれぞれ15および20 mg/Lだった(1,2-DCEの内訳はほとんどがcis-DCE)。バイオレメディエーショ ン開始前の地下水で実施した室内培養試験(図4.4.7)に比べ1,2-DCE(cis-DCE)濃度が高いのは、栄養剤 注入により観測井戸上流からVOCが溶出したためと考えられる。また、地下水試料を採取した時期は、浄化 試験165日目(2回目注入から約60日経過)であったため、本培養試験開始時、1,1,1-TCAは環境基準値に近 い値まで減少していた。G2-InおよびG2-Iいずれにおいても、時間の経過とともに、1,2-DCEを含むVCの親物 質濃度が減少し、次いで、VC濃度の増加・減少と、逐次反応的に塩素化エチレンの分解が進行した(図 4.4.8aおよび図4.4.9a)。

同様に、塩素化エタン類の1,1,1-DCAについては、培養開始時から環境基準値をわずかに下回っていたものの、時間の経過とともにさらに濃度の減少が確認され、代謝産物であるクロロエタン(CA)の蓄積が確認された(図4.4.8bおよび図4.4.9b)。

約90日の培養によって、VCはG2-InおよびG2-Iそれぞれで0.006および0.004 mg/Lだけ残存し、地下水環境 基準0.002 mg/Lをわずかに超過した。他の塩素化エチレン類・エタン類は地下水環境基準を下回っていた。

VCがわずかに環境基準を超過したものの、現場のようにVOCの溶出がない環境においてはバイオスティミ ュレーションによりVCの蓄積することなく塩素化エチレン濃度を低減できる可能性が示された。

以上より、バイオスティミュレーションによる原位置浄化では、本研究期間では当初の目的であるVCの浄 化を達成できなかった。しかし、室内試験や浄化試験中のエチレンの生成などからより長期の期間で浄化で きる可能性を示すことができたと考えられる。さらに、①塩素化エチレン・エタン類複合汚染地下水浄化過 程でのVC生成・分解の挙動および②浄化中、1,2-DCEのうち*trans*体の生成がほぼないことを明らかにでき た。







図4.4.9 G2-I地下水の塩素化エチレンおよび塩素化エタン類の回分バイオレメディエーション試験 ((a)および(b)はそれぞれG2-Iの塩素化エチレン類および塩素化エタン類濃度)

5. 本研究により得られた成果

(1)科学的意義

・VOC汚染源におけるVCの生成(表3.4.2): PCEおよびTCEが使用された工場跡地の汚染源付近の表層土壌において、PCE、TCEだけでなく、VCの生成が確認された。これは自然分解によりVCが生成し、VC汚染土壌となることを示唆している。

・浄化済みの汚染サイトにおけるVC蓄積の可能性(図4.4.3):地下水中の塩素化エチレン(PCE、TCE、1,2-DCE)が地下水環境基準値を下回っている箇所において、環境基準値を超えるVCが検出された。このことから、浄化済みの汚染サイトにおいてVCが蓄積している可能性が示唆された。

・バイオスティミュレーションによる複合汚染の浄化(図4.4.4~4.4.6)): 汚染サイトにVC分解菌 (Dehalococcoides属細菌)が存在する場合、栄養剤添加によるバイオスティミュレーションが可能なこと が示された。さらに、サブテーマ4で浄化試験の対象とした汚染サイトは、塩素化エチレン・エタン類の複 合汚染があり、塩素化エチレン類だけでなく塩素化エタン類も同時に完全浄化できる可能性が示された。

(2)環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

- ・表層土壌ガス調査により、VC汚染土壌は検出可能(表4.4.1および表4.4.2):二か所のVOC塩素化エチレン汚染サイトにおける汚染源付近の表層土壌ガス調査において、VCを検出することができた。そのため、土壌汚染対策法で規定されている表層土壌ガス調査をVC汚染土壌の検出に利用できると考えられる。ただし、地盤の状況(裸地やコンクリート敷設等)によって検出率が変化することに留意する必要がある。
- ・浄化済みの汚染サイトにおけるVC蓄積の可能性(図4.4.3):地下水中の塩素化エチレン(PCE、TCE、1,2-DCE)が地下水環境基準値を下回っている箇所において、環境基準値を超えるVCが検出された。このことから、浄化済みの汚染サイトにおいてVCが蓄積している可能性が示唆される。
- ・塩素化エチレン・エタン類複合汚染サイトにおける原位置浄化(図4.4.7~図4.4.9): バイオスティミ ュレーションにより、塩素化エチレン・エタン類複合汚染サイトの地下水を完全浄化できることが示さ れた。VC対策技術としてバイオスティミュレーションを利用できる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表(学会等)

特に記載すべき事項はない。

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

細見 正明:環境省環境調査研修所での講義
地下水汚染対策(研究成果の一部を講義)
(主催:環境省環境調査研修所、所沢、聴講約100名(自治体職員を対象))

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

特に記載すべき事項はない。

III. 英文Abstract

Behavior Analysis and Site Investigation Method of Chloroethylene and its Parent Substances in Soil and Groundwater

Principal Inves	stigator: Takeshi KOBAYASHI
Institution:	Yokohama National University
	Tokiwadai 79-7, Hodogaya-ku, Yokohama, 240-8501,
	Kanagawa, Japan
	Tel: +81-45-339-3775 / Fax: +81-45-339-3590
	E-mail: kobayashi-takeshi-bj@ynu.ac.jp
Cooperated by:	National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
	Tokyo University of Agriculture and Technology

[Abstract]

Key Words: Chlorethylene, Chlorinated ethylenes, Chlorinated ethanes, Adsorption, Diffusion, Degradation, Mass transport model, Bioremediation, Surface soil gas survey, Soil and groundwater pollution

In 2017 chloroethylene (VC) was added to the Soil Contamination Countermeasures Act as a specified hazardous substance. The development of methods to assess pollution conditions via soil gas survey, and to evaluate the extent of VC pollution is an issue that needs to be addressed urgently.

To evaluate the extent of VC pollution, conventional mass transport analysis using advectiondiffusion equations can be used. However, various measures of soil behavior, including its decomposition and generation from parent materials, and VC volatilization from groundwater to unsaturated soil layers, must also be considered.

In this study we focused on VC, and generated a comprehensive understanding of soil behavior. Sorption and desorption, diffusion, degradation, and other dynamic process in soil and groundwater, as they pertain to VC and other chlorinated ethylenes and ethanes, were clarified. Methods for evaluation of the reach distance of pollution, the possibility of in-situ remediation, and appropriate monitoring were examined. The main research results are shown below.

(1) A literature survey and laboratory experiments into the adsorption, vaporization, and diffusion behaviors of the chlorinated ethylenes and ethanes were performed. This study indicated that VC has low absorptivity on soils; most of it exists in the gas phase and in water layer. VC has the largest diffusion coefficient, and it is difficult for VC to diffuse in soil with high water contents.

(2) A literature survey and laboratory experiments on the decomposition behavior of the chlorinated ethylenes and ethanes were conducted to clarify the mechanisms inhibiting and promoting the decomposition of VC. This study found that VC degradation was inhibited in the presence of chlorinated ethanes, while the presence of ferrous iron and methanogen promoted degradation.

(3) A predictive analysis of soil and groundwater behavior was carried out. The reach distance of VC was in the range of 1.4 to 2 times that of PCE. In the surface soil gas survey, the detection of high concentrations of VC was possible, but it may be difficult to measure smaller amounts of VC using soil gas surveys.

(4) From the survey of the contaminated sites, analysis showed that surface soil gas surveys may be applicable to the detection of VC-contaminated soil when there are high concentrations of the pollutant, or the ground surface is covered. Moreover, VC may remain in sites that had been cleaned up before the amended regulations came into force.