

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

汚染土壌からの揮発量ポテンシャルの予測手法と
揮発による摂取リスク評価

(5-1905)

令和元年度～令和3年度

Estimation Model Development for Evaporation Potential
from Contaminated Soil and Inhalation Risk Assessment

〈研究代表機関〉

国立大学法人東北大学

〈研究分担機関〉

国立大学法人東京農工大学

国際航業株式会社

〈研究協力機関〉

産業技術総合研究所

○図表番号の付番方法について

「Ⅰ．成果の概要」の図表番号は「0．通し番号」としております。なお、「Ⅱ．成果の詳細」にて使用した図表を転用する場合には、転用元と同じ番号を付番しております。

「Ⅱ．成果の詳細」の図表番号は「サブテーマ番号．通し番号」としております。なお、異なるサブテーマから図表を転用する場合は、転用元と同じ図表番号としております。

令和4年5月

目次

I. 成果の概要 1

1. はじめに（研究背景等）

2. 研究開発目的

3. 研究目標

4. 研究開発内容

5. 研究成果

5-1. 成果の概要

5-2. 環境政策等への貢献

5-3. 研究目標の達成状況

6. 研究成果の発表状況

6-1. 査読付き論文

6-2. 知的財産権

6-3. その他発表件数

7. 国際共同研究等の状況

8. 研究者略歴

II. 成果の詳細

II-1 汚染土壌からの揮発フラックスのパラメータ取得と予測モデルの構築 9

（国立大学法人東北大学）

要旨

- 1. 研究開発目的
- 2. 研究目標
- 3. 研究開発内容
- 4. 結果及び考察
- 5. 研究目標の達成状況
- 6. 引用文献

II-2 汚染土壌からの揮発フラックスに関する実験的研究と揮発量ポテンシャルの測定法の検討 26

（東京農工大学）

要旨

- 1. 研究開発目的
- 2. 研究目標
- 3. 研究開発内容
- 4. 結果及び考察
- 5. 研究目標の達成状況
- 6. 引用文献

II-3 汚染土壌から地上への揮発フラックス及び地上空気吸入によるリスクの評価方法の実証的検討 40

(国際航業株式会社)

要旨

1. 研究開発目的
2. 研究目標
3. 研究開発内容
4. 結果及び考察
5. 研究目標の達成状況
6. 引用文献

III. 研究成果の発表状況の詳細 61

IV. 英文Abstract 64

I. 成果の概要

課題名 5-1905 汚染土壌からの揮発量ポテンシャルの予測手法と揮発による摂取リスク評価
課題代表者名 駒井 武 (東北大学環境科学研究科 教授)

重点課題 主：【重点課題⑮】大気・水・土壌等の環境管理・改善のための対策技術の高度化及び評価・解明に関する研究

副：【重点課題⑭】化学物質等の包括的なリスク評価・管理の推進に係る研究

行政要請研究テーマ（行政ニーズ） (5-6) 汚染土壌から揮発した有害物質の摂取リスクに係る調査・評価手法に関する研究

研究実施期間 令和元年度～令和3年度

研究経費

101,592千円（合計額）

（各年度の内訳：2019年度：35,714千円、2020年度33,811千円、2021年度：32,067千円）

研究体制

（サブテーマ1）汚染土壌からの揮発フラックスのパラメータ取得と予測モデルの構築（駒井 武）

（サブテーマ2）汚染土壌からの揮発フラックスに関する実験的研究と揮発量ポテンシャルの測定法の検討（利谷 翔平）

（サブテーマ3）汚染土壌から地上への揮発フラックス及び地上空気吸入によるリスクの評価方法の実証的検討（中島 誠）

研究協力機関

産業技術総合研究所

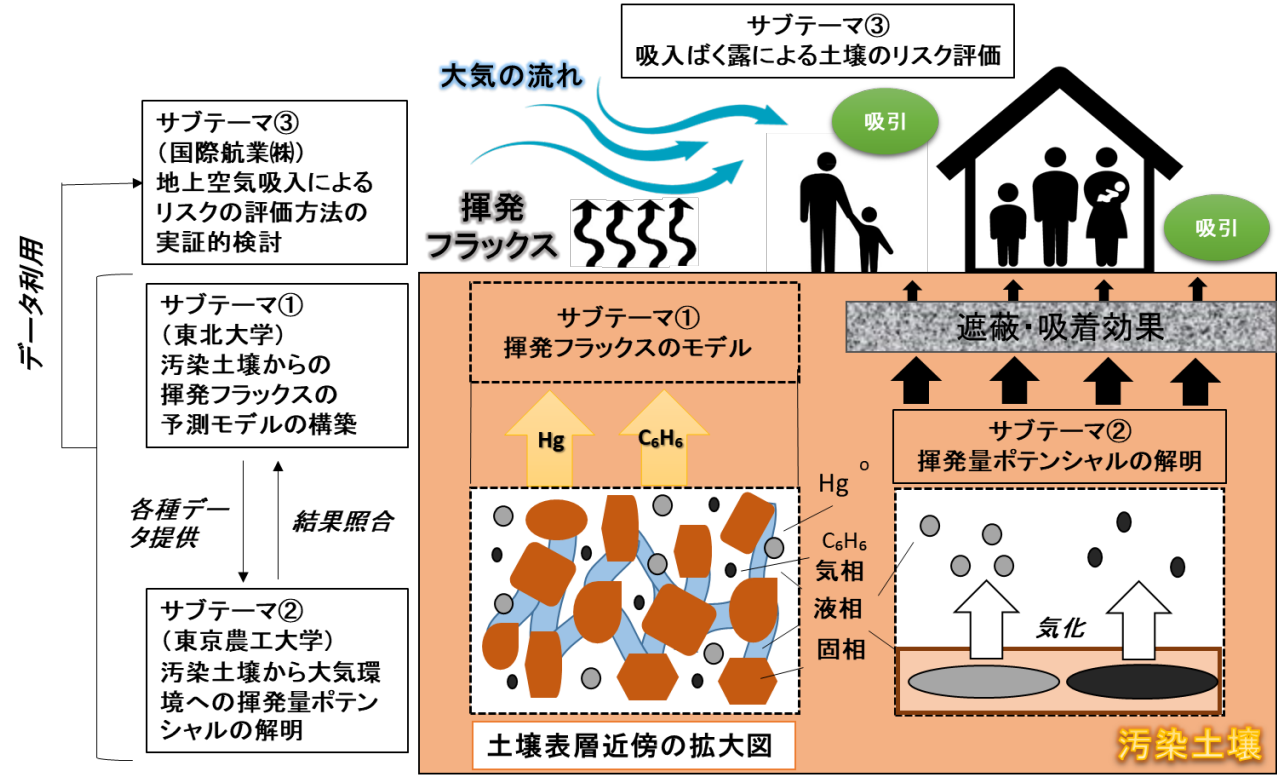
本研究のキーワード 土壌ガス、揮発量ポテンシャル、揮発フラックス、吸入曝露、リスク評価

1. はじめに（研究背景等）

土壌汚染対策法では、汚染土壌から人への摂取の経路として、汚染土壌から溶出した有害物質を含む地下水を飲用するリスク及び汚染土壌を直接摂取するリスクの2つの摂取リスクを考慮した制度に基づいている。しかしながら、汚染土壌から揮発した有害物質を吸入するリスクは、いずれの摂取リスクにも考慮されていない。

豊洲市場の地下ピット空気検出された水銀などにみられるように、汚染土壌から揮発した有害化学物質を地上や室内で吸入する摂取リスクを考慮する必要がある（2017年衆議院環境委員会答弁）。2009年の土壌汚染対策法の改正では、付帯決議（参議院環境委員会）として土壌からの揮発経路による摂取リスクに関する科学的知見を深めることとされており、揮発性物質の土壌環境における揮発や移動現象

の解明が求められている。さらに、諸外国の土壤汚染対策に係る関係法令では、揮発経路による摂取リスクが考慮されており、揮発経路の摂取リスクに関する科学的な知見の充実等が求められている。



図(0)-1 研究の全体概要

2. 研究開発目的

本研究では、揮発性の高い物質として、大気環境基準や指針値が設定されているトリクロロエチレン（TCE）、ベンゼン及び水銀を取り上げ、汚染土壤から揮発経路の摂取リスク評価及びその対策の必要性を判断するための揮発量ポテンシャルを評価することを目的とする。さらに、汚染土壤中の揮発による移動や大気への移動（以下、揮発フラックスという）の測定実験を実施するとともに、汚染土壤からの揮発フラックスの予測モデルを構築することにより、これまで各国で提案されている地上空気中の濃度を予測評価するモデルを比較検討し、わが国の汚染サイト特性や土壌・地下水環境に適した地上空気の吸入による健康リスク評価の手順やモデルを提案する。これにより汚染土壤に対する覆土や遮蔽材の被覆効果についてもリスク管理の観点から評価する。

3. 研究目標

全体目標	本研究では、揮発性の高い物質の汚染土壤から揮発経路の摂取リスク評価及びその対策の必要性を判断するための揮発量ポテンシャルの評価法を確立し、土壤汚染評価の指標として適用可能にする。また、汚染土壤中の揮発による移動の測定実験を実施し、汚染土壤からの揮発フラックスの予測モデルを構築して、汚染土壤からの揮発成分の定量的な評価を可能にする。 これまで各国で提案されている地上空気中の濃度を予測評価するモデルを比較検討し、わが国の汚染サイト特性や土壌・地下水環境に適した地上空気の吸入による健康リスク評価の手順やモデルを提案する。また、汚染土壤に対する覆土や遮蔽材の被覆効果についてもリスク管理の観点から評価する。
------	--

サブテーマ 1	汚染土壌からの揮発フラックスのパラメータ取得と予測モデルの構築
サブテーマリーダー /所属機関	駒井 武／東北大学
目標	トリクロロエチレン、ベンゼン及び水銀を対象として、土壌ガスの拡散を含めた揮発フラックスの各種パラメータを現場で取得し、予測モデルと実測値による検証を実施して、さらに地上大気、室内も含めた濃度予測モデルを新規に構築する。また、揮発フラックスの推定では、サブテーマ③と連携して諸外国の濃度予測モデルの検討結果を評価してモデルの高精度化を達成する。

サブテーマ 2	汚染土壌からの揮発フラックスに関する実験的研究と揮発量ポテンシャルの測定法の検討
サブテーマリーダー /所属機関	利谷翔平/東京農工大学
目標	濃度レベルが異なる3種類の汚染土壌を敷き詰めた土層実験を行い、表層土壌における土壌ガスの挙動と土壌からの揮発フラックスを求める。土壌水分や温度など環境条件を変化させて、土壌ガスの挙動並びに大気への揮発フラックスを求め、土壌揮発量ポテンシャルの評価手法を確立する。またサブテーマ③とも協働して、実験土層を用いて、覆土や遮蔽剤など被覆効果を実験的に解明する。

サブテーマ 3	汚染土壌から地上への揮発フラックス及び地上空気吸入によるリスクの評価方法の実証的検討
サブテーマリーダー /所属機関	中島 誠/国際航業
目標	土壌・地下水中の汚染物質の地上拡散による健康リスクの予測評価モデルについて、国内外の代表的なものの評価方法を比較検討し、わが国独自の予測評価手法を構築する。トリクロロエチレン及びベンゼンを対象に、土壌カラム試験を行い、既往研究で提案されている不飽和土壌中の汚染物質の拡散モデル式の妥当性を評価する。実汚染サイトにおける調査で採取された汚染土壌を収集し、土壌揮発量ポテンシャルと土壌溶出量、土壌全含有量の関係を把握する。

4. 研究開発内容

揮発性の高いトリクロロエチレン、ベンゼン及び水銀に関して、土壌ガスに着目し、土壌中での挙動、大気への揮発フラックスを評価し、地上空気の吸入による健康リスクを定量的に評価するとともに、覆土などリスク管理対策の効果も評価することで、揮発による大気経由の摂取を考慮した新たな土壌汚染対策制度の構築に貢献できる。本研究では対象物質として、上記の3物質としているが、揮発性の高い第1種特定有害物質にも適用可能と考えられる。

本研究では、トリクロロエチレン、ベンゼン及び水銀を対象として、対策の必要性の有無を判定する揮発量ポテンシャルの概念を新規に提案し、その測定法及び評価法に関して実験的、解析的に検討した。また、実汚染土壌を用いた実験や現場での揮発フラックスの観測を実施して、リスク評価に必要な基礎的なデータを集積した。次に、多くの実験や観測で得られた各種パラメータに基づき土壌からの揮発フラックスの数値解析モデルを構築し、揮発量ポテンシャルの測定値を入力値として、汚染現場の地上及び屋内における揮発性化学物質の濃度予測モデルを開発した。さらに、汚染物質の地上拡散による健康リスクの評価手法を構築することにより、作業従事者、近隣住民への影響を定量的に評価するとともに、これらの影響を抑えるための工法の開発や効果的な被覆シール材の設置等について実証的に検討した。

5. 研究成果

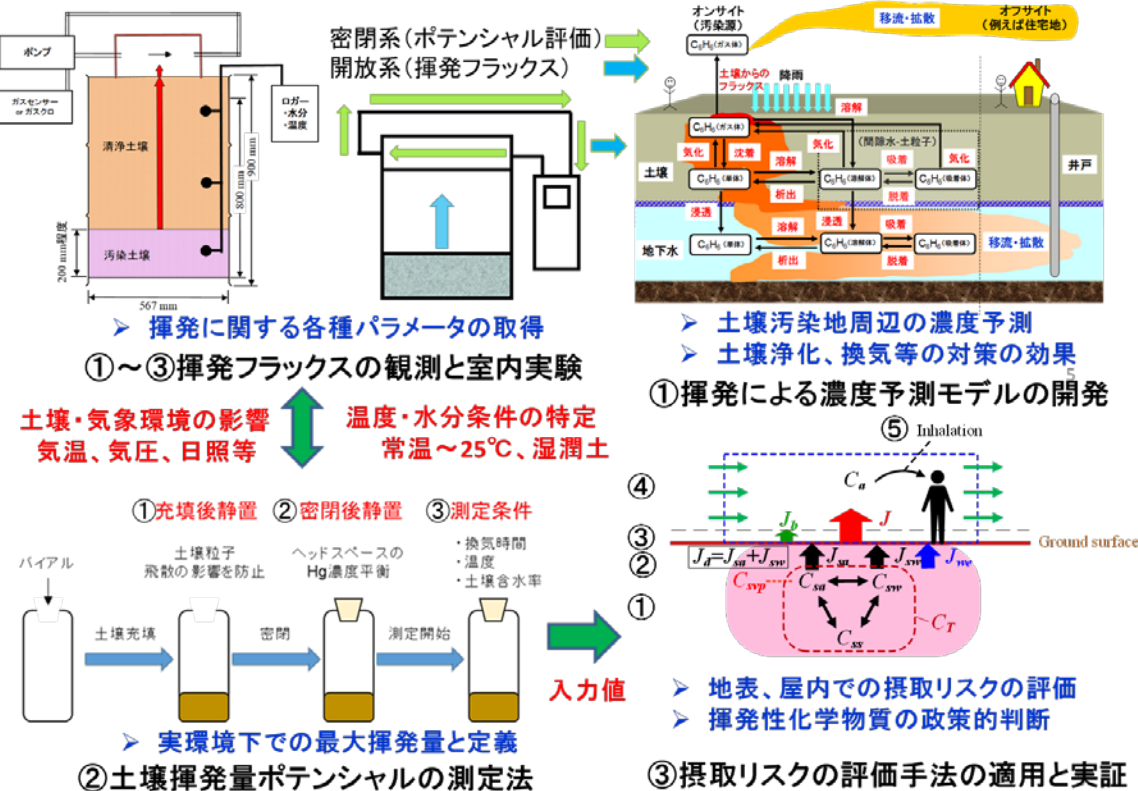
5-1. 成果の概要

本研究では、土壌汚染による揮発性化学物質の摂取リスクを科学的に評価し、土壌汚染対策の環境政策に提言するための基礎的な知見を得ることができた。研究成果の概要及びその流れを図(0)-2に示す。

実際の環境条件下で想定される汚染土壌からの最大揮発量を揮発量ポテンシャルと定義し、同図に示すように閉鎖系の容器内での揮発と凝縮を再現できる測定方法を確立した。土壌の深度や温度・水分等の環境条件を規定することにより安全側の評価ができ、現場で測定可能な新たな指標として提案した。また、汚染土壌を用いた実験により上記の指標の妥当性を検証し、汚染土壌から揮発経路の摂取リスク評価及びその対策の必要性を判断するための揮発量ポテンシャルの評価法を確立した。

実汚染現場における観測により揮発フラックスの測定を行い、土壌や気象条件による揮発フラックスの影響を定量的に調査して、各種パラメータの影響要因を解析した。対象とする3物質について汚染土壌からの揮発成分の拡散に関する数値解析手法を構築して、実験及び観測データとの検証に基づいて汚染土壌からの揮発フラックスの定量的な濃度予測を可能にした。揮発フラックスの算定では、揮発量ポテンシャルを初期条件として、観測や実験等で取得した実証的なパラメータを用いて精度よく実現象を再現できるため、土壌汚染地周辺の濃度予測や土壌浄化対策の効果の定量化に活用できる。

これまで各国で提案されている地上空気中の濃度を予測評価するモデルを比較検討し、わが国の汚染サイト特性や土壌・地下水環境に適した地上空気の吸入によるリスク評価の手順やモデルを開発した。リスク評価の手順としては、揮発量ポテンシャルを入力値として、カラム試験で求められた有効拡散係数等を用いて安全側かつ合理的なリスク評価を実施することが可能となった。また、汚染土壌に対する覆土や遮蔽材の被覆効果についてもリスク管理の観点から評価することで、土壌汚染対策のリスク低減の実務に活用可能なものとした。



図(0)-2 研究開発の成果の概要及び目標達成に至るまでの流れ

【サブテーマ①】

トリクロロエチレン、ベンゼン及び水銀を対象として、土壌ガスの拡散を含めた揮発フラックスの各種パラメータを現場で取得し、予測モデルと実測値による検証を実施して、さらに地上大気、室内も含めた濃度予測モデルを構築した。濃度予測モデルの開発では、揮発性化学物質の気体成分と原液成分を

含む三相移流・拡散モデルを新規に作成し、実験や観測で得られた揮発フラックスの実証的なデータを用いて、モデルによる濃度予測結果の検証と再現を行うことができた。

また、揮発フラックスの推定では、サブテーマ③と連携して、使用する拡散係数などのパラメータの整合性を確認し、外国の濃度予測モデルの検討結果を評価してモデルの高精度化を達成した。

【サブテーマ②】

濃度レベルが異なる3種類の汚染土壌を敷き詰めた土層実験を行い、表層土壌における土壌ガスの挙動と土壌からの揮発フラックスを求めた。土壌水分や温度など環境条件を変化させて、土壌ガスの挙動並びに閉鎖系における最大揮発量を求め、土壌の深度や環境条件を規定することで土壌揮発量ポテンシャルの評価手法を確立した。揮発量ポテンシャルの測定方法では、水銀を対象とした測定方式を開発し、現場測定や土層試験などによりその測定方法の妥当性を検証した。

また、サブテーマ③とも協働して、水銀による実汚染土壌を用いて、土層試験により覆土や遮蔽剤など被覆効果を実験的に解明し、それぞれの対策のリスク低減の効果を確認した。

【サブテーマ③】

土壌・地下水中の汚染物質の地上拡散による健康リスクの予測評価モデルについて、国内外の代表的なものの評価方法を比較検討し、わが国独自の摂取リスクの評価手法を構築した。

トリクロロエチレン及びベンゼンを対象に土壌カラム試験を行い、有効拡散係数の実測値と算定値を比較検討することにより、様々な環境条件下において揮発フラックスを求めるために提案されている不飽和土壌中の汚染物質の拡散モデル式の妥当性を検証した。

実汚染サイトにおける調査で採取された汚染土壌を収集し、ベンゼンとTCEについて土壌揮発量ポテンシャルと土壌溶出量、土壌全含有量の関係を把握した。また、土壌の深度における最大揮発量から揮発量ポテンシャルを求め、土壌ガス濃度を設定するためのリスク評価モデルの入力値としての妥当性を確認した。

5-2. 環境政策等への貢献

揮発性の高いトリクロロエチレン、ベンゼン及び水銀に関して、土壌ガスに着目し、土壌中での挙動、大気への揮発フラックスを評価し、地上空気の吸入による健康リスクを定量的に評価するとともに、覆土などリスク管理対策の効果も評価することで、揮発リスクを考慮した土壌汚染対策制度の構築に貢献できる。本研究では上記の3物質を対象としているが、揮発性の高い第1種特定有害物質にも適用可能と考えられる。また、本研究で提案する揮発量ポテンシャルの測定法、揮発フラックスの評価手法や予測モデルにより、汚染現場における摂取リスクの評価や掘削工事の影響を見積ることが可能となった。また、作業従事者、近隣住民への影響を抑えるための工法の開発や効果的な被覆シール材の開発など、環境産業への活用大きく貢献できる。さらに、前述した土壌汚染対策法改正の付帯決議に記された揮発経路の摂取リスクの解明により、土壌環境基準の改定やガイドラインの改正等、今後の土壌環境施策の改善に直接的に活用できるようになった。

環境政策への貢献の詳細は、政策決定者向けサマリーに記載するとおりである。担当する土壌・環境課との間で定期的に連絡会を開催して、指摘された課題などは研究内容に反映してきた。

<行政等が既に活用した成果>

土壌汚染対策法改正時に付帯決議として、揮発性化学物質のリスク管理の重要性が検討されており、土壌制度小検討会等でもその取り扱いが審議されている。今後の法改正や土壌汚染対策ガイドラインの改定において、本研究の成果を活用することが検討されている。

<行政等が活用することが見込まれる成果>

土壌環境課との定期的な協議を通じて、以下の2点の研究成果について環境政策への活用が見込まれ

ることを確認している。

1) 深刻な土壤汚染が確認されている地表での摂取リスクの定量化に必要なモデルを提供

2) 揮発量ポテンシャルの測定を土壤汚染評価の実務に活用できる可能性を検討

また、土壤汚染対策に関わる国際的な枠組みの構築では、揮発性化学物質のリスク評価手法の国際標準への適用が見込まれる。さらに、本研究で実施した研究成果のうち、揮発性化学物質のリスク評価手法については、2022年4月に土壤環境センターが刊行した技術標準「土壤・地下水汚染のサイトリスク評価手法指針」に反映しており、今後の環境行政に反映されることが期待される。

5-3. 研究目標の達成状況

【全体目標】

本研究では、揮発性の高い物質の汚染土壤からの揮発経由の摂取リスク評価及びその対策の必要性を判断するための揮発量ポテンシャルの評価法を確立するため、トリクロロエチレン、ベンゼン及び水銀を対象にして各種実験及び解析を進め、閉鎖系での土壤の温度と水分の影響を勘案した試験法を開発し、揮発性化学物質を対象とした土壤汚染評価の指標として適用可能にした。

また、土壤カラムやスケールアップ土層を用いた汚染土壤中の揮発による物質移動の測定実験を実施し、揮発・凝集・移動・反応性に関する各種パラメータを取得して、汚染土壤からの揮発フラックスの予測モデルを開発した。さらに、現場観測による実証的なデータによる検証及び再現性の解析により、汚染土壤からの揮発成分の環境動態と濃度予測に関して定量的な評価が可能となった。

これまで各国で提案されている地上空気中の濃度を予測評価するモデルを比較検討し、わが国の汚染サイト特性や土壤・地下水環境に適した地上空気の吸入による健康リスク評価の手順やモデルを提案し、汚染土壤を用いた室内実験や現場調査によりその妥当性を確認した。また、汚染土壤に対する覆土や遮蔽材の被覆効果についてもリスク管理の観点から評価することで、土壤汚染のリスク低減効果の把握にも有効であることがわかった。

以上のように、全体目標についてはすべての項目で達成している。

【サブテーマ①】

サブテーマ①では、水銀及びベンゼンの土壤ガスの挙動観測に基づき、拡散予測モデルと実測値による検証を行った。また、地上大気、室内を想定した環境及び土壤パラメータの選択及び支配的な要素の抽出を行い、地下空気、地表及び室内における揮発性化学物質の濃度予測に関する数値解析手法を確立して、汚染土壤からの揮発フラックスの挙動解明を達成することができた。

現場における揮発フラックスの観測や土壤ガスの挙動特性を把握するための実験、さらには実汚染土壤を用いた揮発量ポテンシャルの測定などの試験では、様々な土壤及び環境条件において再現性が確認されたため、揮発量ポテンシャルを濃度予測の初期条件として採用した。また、不飽和土壤中の移流・拡散モデルを新たに考案し、上記の実証データによる検証を完了して、揮発フラックスと揮発量ポテンシャルの定量的な関係を明らかにした。さらに、開発した数値解析モデルの解析結果をサブテーマ③のリスク評価に適用して、濃度予測モデルの高精度化を達成した。

水銀の化学形態の影響を含むこれらの化学物質の環境挙動を動的な環境条件下で解析して、対象地域における濃度予測と時空間分布を解明した。さらに、ベンゼン及びTCE以外の第1種特定有害物質にも適用可能としたことは、当初研究目標を越える達成状況である。そのモデリング手法は国際的に最高水準にあり、今後より広範な環境問題にも適用できる新たな基盤技術に展開できると考えられる。

【サブテーマ②】

濃度レベルが異なる6種類の汚染土壤からの揮発フラックスを評価するとともに、表層土壤(0~5 cm)一定量を密閉容器に入れ、平衡時の気相濃度を土壤の揮発量ポテンシャルとする評価方法を確立した。気相と固相の比、温度条件や濃度が一定になる時間等を検討した。併せて現場にて取り扱いの容易な密閉容器の検討を行い、揮発量ポテンシャルの測定法を提案することができた。当初は3種類の汚染土壤

を使用する計画であったが、現場調査及び試料の採取が進捗して当初の研究目標以上の成果を得た。

揮発フラックスと土壌の揮発量ポテンシャルの各種試験及びその解析は、研究計画通りに進捗した。水銀の揮発フラックスと揮発量ポテンシャルの関係については、サブテーマ①やサブテーマ③で実施しているモデルの検証に必要な情報を取得することができ、拡散係数との関係を明らかにすることでサブテーマ間の共通の指標として確立させた。なお、アドバイザー会合において、揮発量ポテンシャルの試験条件に関して改善に向けての指摘があったが、最終年度の実施内容の中で試験及び解析が進捗して、当初の研究目標を達成した。さらに、土層チャンバー試験及びデータ解析が順調に進捗して、覆土や被覆材により揮発量ポテンシャルが大きく変化することが分かり、当初の研究目標を達成した。

【サブテーマ③】

トリクロロエチレン及びベンゼンを対象として、国内外の代表的なリスク評価モデル（BOXモデル型）で採用されている汚染土壌から地上空気への揮発フラックス及び地上空気の吸入による健康リスクの評価方法について比較検討を行い、わが国の汚染サイト特性や土壌・地下水環境に適したリスク評価の手順やモデルを提案した。

リスク評価モデルの比較検討においては、土壌の種類、温度、水分状態及び層構造の違いが地上への拡散フラックスの大きさに与える影響を把握し、開発したリスク評価モデルの検証用データを得るための土壌カラム試験を実施して、不飽和土壌中の汚染物質の拡散モデル式の妥当性を確認した。サブテーマ②で検討される水銀を対象とした土壌揮発量ポテンシャルを揮発性有機化合物に適用し、入力値として取り入れた吸入リスク評価のモデル及びその有効性について検討した。また、実汚染サイトでの土壌汚染調査で採取された汚染土壌を使用し、リスク評価モデルの入力値候補である土壌揮発量ポテンシャルと土壌溶出量、土壌全含有量との関係を把握し、リスク評価モデルの入力値の選定を完了した。

わが国の汚染サイト特性や土壌・地下水環境に適したリスク評価の手順やモデルに関して、十分な検討を行うことができた。また、サブテーマ②で検討された揮発量ポテンシャルの実験結果の精査も完了した。最終年度には実汚染サイトにおけるデータ取得を実施し、研究が計画どおりに進捗した。さらに、サブテーマ①との間でリスク評価のパラメータ受け渡しを完了して、当初目標は十分に達成できた。

6. 研究成果の発表状況

6-1. 査読付き論文

<件数>

7 件

<主な査読付き論文>

- 1) Asma Akter Parlin, Monami Kondo, Noriaki Watanabe, Kengo Nakamura, Jiajie Wang, Yasuhide Sakamoto, Takeshi Komai, Role of water in unexpectedly large changes in emission flux of volatile organic compounds in soils under dynamic temperature conditions., *Scientific Reports*, 12 (1), 4418, (2022) (IF=4.38)
- 2) S. Zhao, A. Terada, K. Nakamura, M. Nakashima, T. Komai, S. Riya, M. Hosomi, H. Hou, Significance of soil moisture on temperature dependence of Hg emission., *Journal of Environmental Management*, 305, 114308, (2022) (IF=6.79)
- 3) Monami Kondo, Yasuhide Sakamoto, Yoshishige Kawabe, Kengo Nakamura, Noriaki Watanabe, Takeshi Komai, Development of a Model for Predicting the Volatilization Flux from Unsaturated Soil Contaminated by Volatile Chemical Substances. *Environmental Modeling & Assessment*, 26 (6), 9796, (2021) (IF=4.32)
- 4) Asma Akter Parlin, Monami Kondo, Noriaki Watanabe, Kengo Nakamura, Mizuki Yamada, Jiajie Wang, Takeshi Komai, Water-Enhanced Flux Changes under Dynamic Temperatures in the Vertical Vapor-Phase Diffusive Transport of Volatile Organic Compounds in Near-Surface Soil Environments., *Sustainability*, 13 (12), 6570, (2021) (IF=3.47)

- 5) Asma Akter Parlin, Monami Kondo, Noriaki Watanabe, Kengo Nakamura, Mizuki Yamada, Jiajie Wang, Takeshi Komai, Water-Induced Inverse Correlation between Temperature and Flux Changes in Vertical Vapor-Phase Diffusive Transport of Volatile Organic Compounds in Near-Surface Soil Environments, *Applied Sciences*, 11(8), 3489, (2021) (IF=2.74)
- 6) K. Noda, H. Kodamatani, T. Tomiyasu, K. Marumoto, T. Komai, H. Aizawa, Measurement System of Mercury in Water Samples by Reduction Vapilization Method Using a Quarz Cristal Microbalance, *IEEJ Transaction on Sensors and Micromachines E*, 141(2), 50-54, (2021) (h-index: 32)
- 7) 近藤萌波、坂本靖英、中村謙吾、渡邊則昭、駒井 武: 不飽和土壌からの揮発性化合物の揮発フラックスの定量的予測モデルの開発 -土壌カラム試験のヒストリーマッチングによる関連パラメータの検証-, 土木学会論文集G (環境) (In press)

6-2. 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

6-3. その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	3 件
その他誌上発表 (査読なし)	1 件
口頭発表 (学会等)	1 6 件
「国民との科学・技術対話」の実施	5 件
マスコミ等への公表・報道等	1 件
本研究に関連する受賞	1 件

7. 国際共同研究等の状況

英国インペリアルカレッジロンドン (Prof. Anna Korre) との間で、「揮発性化学物質のリスク評価に関する国際共同研究」を実施し、両国のリスク評価結果の検討及びモデルの妥当性の評価を進めた。その成果は、共同で論文を作成して国際共著論文として投稿した。

8. 研究者略歴

研究代表者

駒井 武

東北大学工学部卒業、工学博士、東北大学環境科学研究科 教授

研究分担者

1) 細見 正明

大阪大学工学部、博士 (工学)、現在、東京農工大学 産学官連携研究員

2) 利谷 翔平

東京農工大学大学院 修了、博士 (工学)、現在、東京農工大学 准教授

3) 中島 誠

筑波大学第一学群卒業、博士 (工学)、国際航業株式会社フェロー 防災環境事業部 (地盤環境研究)

4) 中村 謙吾

京都大学工学研究科修了、博士 (工学)、現在：東北大学環境科学研究科 助教

II. 成果の詳細

II-1 汚染土壌からの揮発フラックスのパラメータ取得と予測モデルの構築

国立大学法人東北大学

環境科学研究科

駒井 武

中村 謙吾

〔要旨〕

トリクロロエチレン、ベンゼン及び水銀を対象として、土壌ガスの拡散を含めた揮発フラックスの各種パラメータを現場で取得し、予測モデルと実測値による検証を実施して、さらに地上大気、室内も含めた濃度予測モデルを新規に構築した。これにより、土壌間隙、地上大気、室内も含めた揮発性化学物質の濃度分布を予測し、汚染土壌から地表に移行する揮発フラックスを高精度で推定できるようになった。また、揮発フラックスと揮発量ポテンシャルの関係を解明するため、地下環境における移動や反応を含む汚染土壌からの土壌ガスの移流分散解析に加えて、土壌表層と大気の境界における揮発分散解析の統合化をはかった。

濃度予測モデルの開発にあたっては、わが国の土壌・地下水の特徴や揮発性化学物質の特性を反映させた独自の数値解析手法を新規に開発した。また、サブテーマ②と連携して実験等において取得される揮発性化学物質の各種データや環境パラメータをモデルに導入した。また、揮発フラックスの推定では、サブテーマ③と連携して諸外国の予測モデルの検討結果を評価して高精度化を達成した。

1. 研究開発目的

本研究は、トリクロロエチレン、ベンゼン及び水銀を対象として、土壌ガスの拡散を含めた揮発フラックスの各種パラメータを現場で取得し、予測モデルと実測値による検証を実施して、さらに地上大気、室内も含めた濃度予測モデルを新規に構築することを目的とする。これにより、土壌間隙、地上大気、室内も含めた揮発性化学物質の濃度分布を予測し、汚染土壌から地表に移行する揮発フラックスを高精度で推定を可能にする。

2. 研究目標

トリクロロエチレン、ベンゼン及び水銀を対象として、土壌ガスの拡散を含めた揮発フラックスの各種パラメータを現場で取得し、予測モデルと実測値による検証を実施して、さらに地上大気、室内も含めた濃度予測モデルを新規に構築する。また、揮発フラックスの推定では、サブテーマ③と連携して諸外国の濃度予測モデルの検討結果を評価してモデルの高精度化を達成する。

3. 研究開発内容

3. 1 揮発フラックスの観測及び環境動態要因の影響

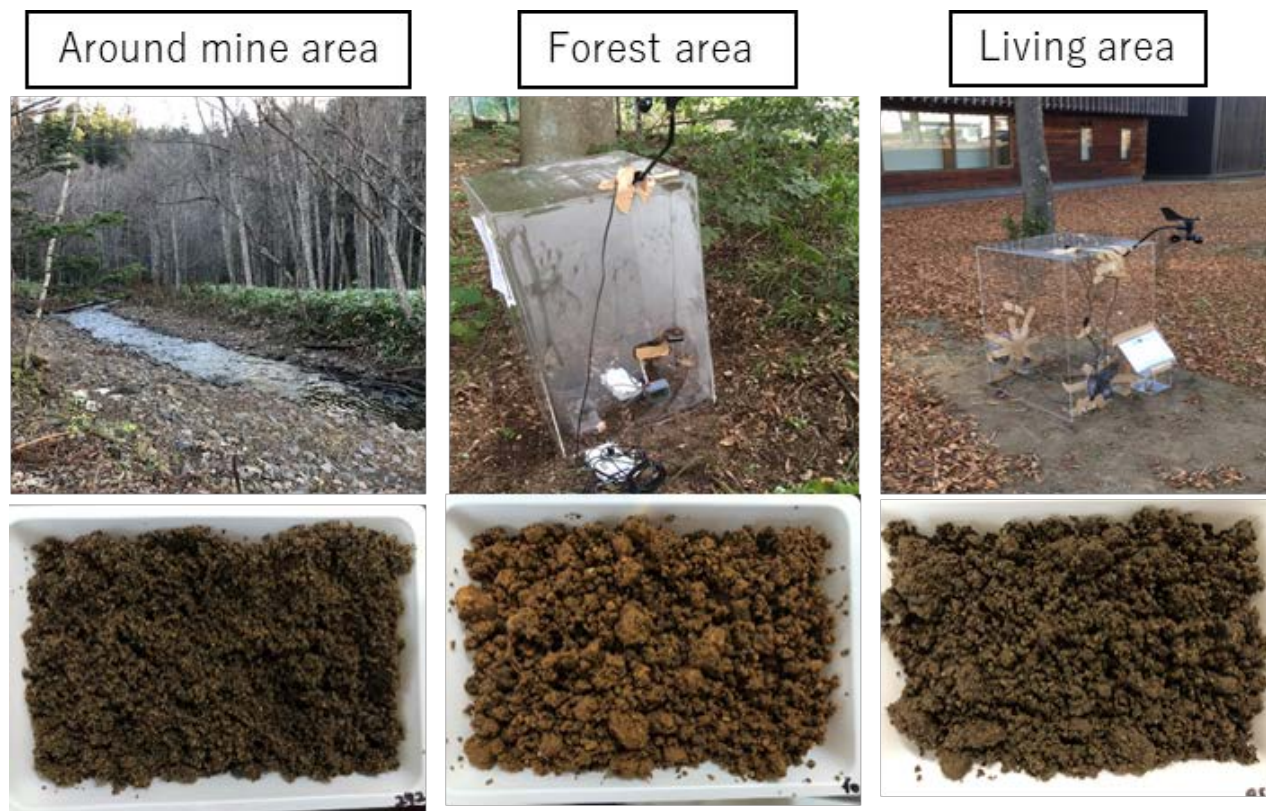
本研究では、日本国内の水銀の含有量及び土質の異なる3つの地域において、野外調査により水銀の揮発フラックスをモニタリングする。その調査及びモニタリングより得られた重要な環境の様々な要素を抽出し、室内実験では水銀含有量の異なる土壌から発生する揮発フラックスのメカニズムを推定する。

本研究では、2019～2021年に日本国内の3つの地点（Around mine area, Forest area and Lining area）でチャンバーを用いた野外調査及び土壌試料の採取を行った。図(1)-1に土壌を採取した地点とその土壌の様子を示す。Around mine area（鉱山地域）は北海道の大雪山の北部に位置し、水銀やセレンを豊富に含んだ鉱山周辺で土壌試料の採取を行った。この地域の鉱山産業は1900年代後半まで水銀生産として運営されていた。閉山後に水銀の最終処分場として稼働し、全国から水銀を含んだ産廃を回収している。鉱山の周辺環境の河川水や土壌においても、地質的に自然の水銀濃度が比較的高いことが知られている。Forest area（森林地域）とLining area（生活地域）は、東北大学内の敷地内である。Forest areaは、モミ林、コナラ林、アカマツ林で覆われており、土壌表面に落葉が堆積していた。Lining areaは、市道の通る建物

近傍であり、人工的に造成された土地である。

土壌サンプルは、表層を剥いだ後に深度10 cmまでの土壌を採取した。土壌試料を風乾し、2 mmのふるいを通過後、粒度分布、強熱減量、総水銀量及び含水比を測定した。土壌の含水比は、粒径調整及び風乾後に測定した。Table1に測定した土壌の物理的・化学的特徴を示す。Forest area and Lining areaの総水銀量は、それぞれ0.09 mg/kgと0.07 mg/kgであった。

その他の土壌の特徴をみると、Forest areaでは、シルト分や強熱減量が他の土壌よりも高い。Lining areaは砂分が92 %と高い。風乾後の含水比は、土壌による大きな違いはみられず、2.5-5.0 wt%であった。



図(1)-1 土壌の採取場所及び土壌サンプルの状況

土壌から大気中へ放出される水銀フラックスを測定するためには、土壌から放出された水銀フラックスをリアルタイムに測定する必要がある。本研究では、小規模金鉱山の大气中の水銀濃度を測定するのに用いられるEMP-Gold+ (Nippon Instruments Co., Ltd, Japan)を導入した。

本研究で用いた水銀の測定値は、金アマルガム法より得られた吸引時間の総量であり、直接土壌からの水銀フラックスを測定することができない。そのため、水銀揮発フラックスは、式(1)を用いて求めた。

$$\text{Hg Flux} = \frac{C_{\text{Hg}}}{A} \times Q \quad (1-1)$$

Where, Hg Flux: Hg flux from soil (ng/m²/h), C_{Hg} : Hg gas concentration (ng/m³), A : area of the bottom of the chamber (m²) and Q : flow rate (m³/h) of air through the chamber.

日本国内の3つの地点で、このチャンバー法を用いて自然環境の土壌からの水銀フラックスの測定を行った。フラックスの測定には、地面を一定の面積で覆い吸入を行うダイナミックフラックスチャンバー法（以下、チャンバー法）を採用した¹⁾。このチャンバー法は、持ち運び可能で、展開が容易である。また、水銀フラックスの測定に関して、調査地域や気象条件による測定誤差の影響が小さい。本研究で行った野外でのチャンバー法も同様な手法を用いた。土壌表面に設置したチャンバーの上部と水銀濃度

を測定するEMP-Gold+を直接つないで測定を行った。野外で用いたチャンバーは、直径20 cm、高さ6.0 cmの円柱型であり、土壌との設置面積は314 cm²、その容量は 1885 cm³である。土壌からの水銀濃度を測定した後、式(1)を用いて水銀フラックスを求めた²⁾。

水銀フラックスと同時に、各種センサー(METER Group, Inc. USA)も用いて環境要素の測定を行った。本研究では、気温、地温、相対湿度、気圧、土壌の体積含水率及び日射量を測定した。地温及び土壌の体積含水率は、調査地点と同地点で深度5 cmで測定を行い、それ以外の測定は地表面で行った。

野外での調査結果から、土壌から発生する水銀フラックスと環境要素（気温、地温、相対湿度、気圧、土壌の体積含水率及び日射量）の関係性について相関係数を用いて評価した。本研究では、様々な環境要因を測定しているため、得られたデータの単位やスケールが異なる。そこで、すべての結果を土壌ごとに標準化（平均=0、分散=1）した。計算は、ピアソン回帰による相関係数を求めた。

土壌から発生する水銀フラックスは、野外で実施したチャンバー法を参考にして室内でのモールドに土壌を充填してチャンバー法により測定した。室内で実施したチャンバー法による水銀フラックスの測定法は以下のとおりである。この実験では、温度調整可能なインキュベータ内でチャンバーを設置し、モールドに詰めた土壌の所定の土壌面積から発生する水銀フラックスを測定する。多くの室内実験では、土壌の量をコントロールしているが、本研究では、土壌と大気が接する面積を一定にして実施した。

土壌試料は、直径5 cm、深さ10 cm及び容量196 cm³のモールド(Nifco Inc, Japan)に充填する。12個の土壌を充填したモールドを作成し、チャンバー（容積：6500 cm³）内に設置した。本研究では、土壌含水比と温度に着目して土壌からの水銀フラックス発生メカニズムの検討を行った。土壌の含水比に着目した試験では、風乾した各土壌に加水し所定の含水比に調整した。先に行った野外調査の結果より、各土壌の水分条件を実環境に近い含水比（Around mine area：17.6 wt%, Forest area：25.5 wt% and Lining area：19.3 wt%）とした。未調整（Dry condition）及び調整した土壌（Wet condition）をそれぞれモールドに詰めて実験を行った。チャンバー内の温度は25℃とした。また、温度変化による水銀フラックスを発生させた。チャンバーをインキュベータ内に設置し、温度をそれぞれ10℃、25℃、35℃に設定し、土壌温度と平衡状態である12時間以上放置した。この温度変化の実験では、未調整（Dry condition）及び調整した土壌（Wet condition）を使用した。

3. 2 揮発フラックスに関わる各種パラメータの取得

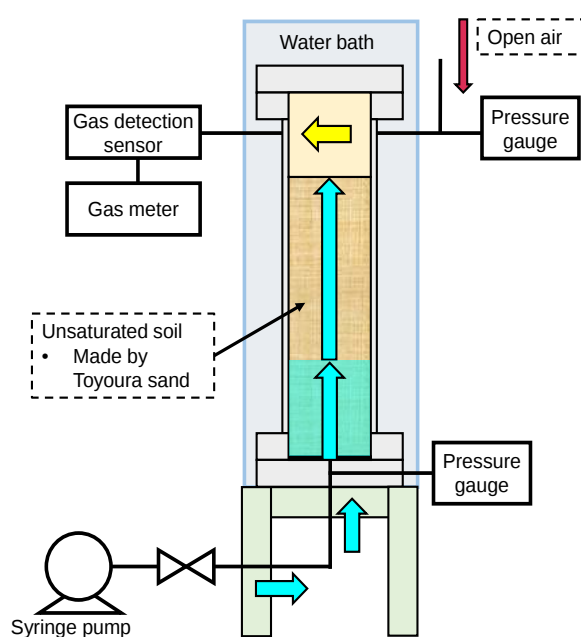
地表付近の土壌と大気境界を模擬したカラム実験を行い、揮発性化学物質(以下、VCS: Volatile Chemical Substances)の土壌中の反応・移動性及び移流・分散特性に関わる各種パラメータを取得し、揮発フラックス予測モデルを高精度するのに必要な基盤情報として整備する。また、わが国に特有な土壌種を用いて、X-CT法により土壌の物理特性（粒径分布、屈曲率、間隙率）を実測し、予測モデルに使用する各種パラメータを取得する。さらに、スケールアップした実験装置と実汚染土壌を用いた揮発フラックス及び揮発量ポテンシャルに関する実証試験を行い、指標間の定量的な関係を検討することで揮発量ポテンシャルの定義を明確にする。

土壌環境を模擬したカラム試験を実施し、不飽和条件下での VCS の浸透特性を把握して揮発フラックスに及ぼす土壌パラメータ（移流・分散特性）を取得した。本実験では VCS のモデル化合物としてエタノールを用いた。その根拠は揮発及び拡散に関する物性値がベンゼン、TCE等に類似することによる。

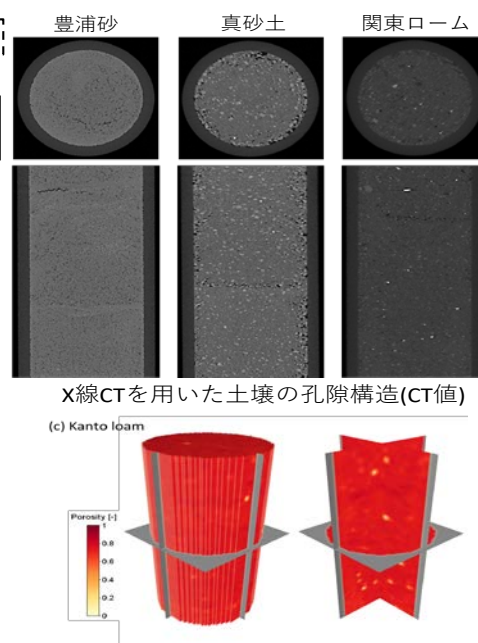
図(1)-2に実験装置の概略を示す。内径 72 mm、高さ 300 mm のステンレス製容器を製作して、高さ 270 mm まで豊浦標準砂を充填した土壌カラムを実験に用いた。カラムはウォーターバス内に設置され、恒温循環装置を用いて所定の測定温度に保持した。また、カラムの下端から 50 mm の間隔で容器の側方より 4 本の熱電対を挿入し、土壌内部の温度の測定を行った。カラム上端のガス排出ライン上にはマルチガスモニターを設置した。本ガスモニターはポンプ吸引式によるものであり、カラム上端の 30 mm の空間に側方より周囲空気の入込み口を設けることで、空気パージによりカラム上端面より排出された VCS や水蒸気が上部空間に留まることなく、一定の境界条件下で連続的な VCS 濃度測定を可能とした³⁾。

また、土壌内の微細な構造や混相浸透特性を可視化できる X 線-CT 装置（図(1)-3）を用いて、土壌の物理特性（粒径分布、屈曲率、間隙率、飽和度、見かけの浸透率）を実測した。実験にはわが国に特有

な5種類の土壌試料を用いて、ボクセル解析により土壌の物理特性に関するデータベースを新規に作成し、予測モデルで使用する各種パラメータを整備した。



図(1)-2 土壌カラム試験装置の概略



図(1)-3 X線-CTによる土壌構造の可視化

カラム試験を用いた実験では、揮発フラックスの変化に大きく関与する(I)気相・水相の相対浸透率、毛管圧力をパラメータとした不飽和浸透特性、(II)物質移動係数（揮発速度定数）をパラメータとして、間隙内での気-液平衡の取り扱い、(III)拡散係数（有効拡散係数）の3つの要素について予測モデルに適用できるような最適値を得た。

土壌中での水の分配挙動や、非汚染土壌による被覆効果、季節の変わり目に生じる急激な温度変化等について、汚染土壌からの揮発フラックスに与える各種パラメータの影響をスケールアップ試験で確認した。本実験では、仙台市内の給油所跡地から採取したベンゼン、VOCsを含む実汚染土壌を使用した。

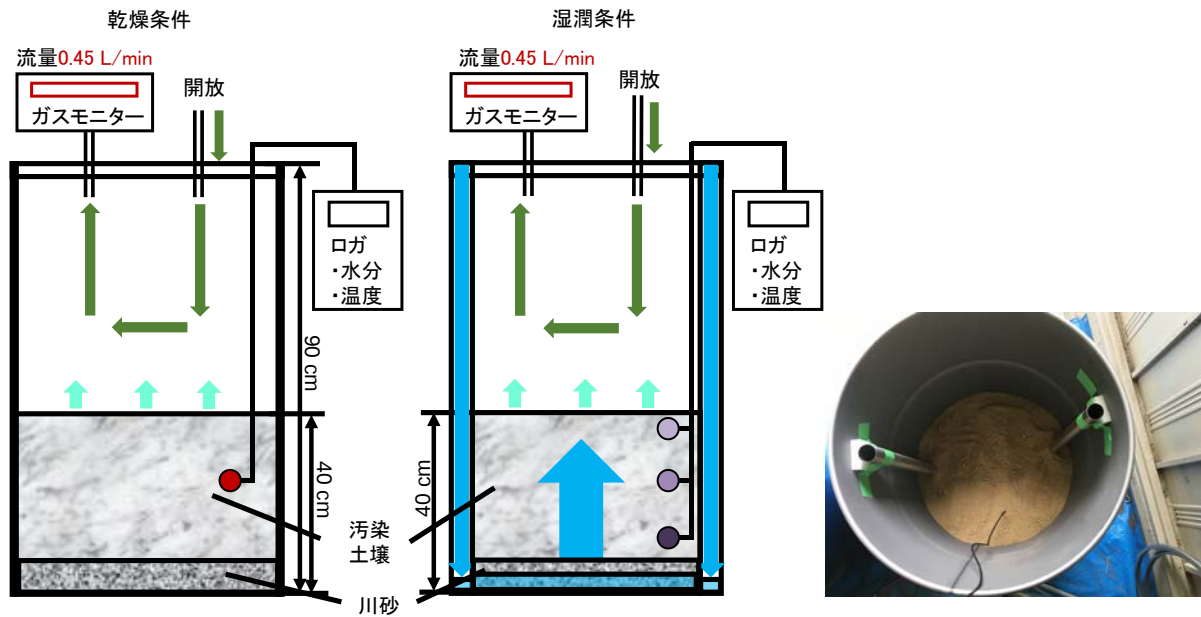
図(1)-4に示すように、蓋付のスチール製ドラム缶に土壌を充填し、ドラム缶上部空間大気に対してポンプ吸引式のポータブルマルチガスモニターGX-6000を用いて連続測定を実施した。装置の仕様により、VCSとしてベンゼン濃度と循環の程度を示す二酸化炭素CO₂濃度を同時に測定した。土壌の含水条件を比較するため、完全に乾燥して放置したもの、ドラム缶底部まで差しておいた管を使用して土壌下部から水を流入した湿潤したものを作製した。

まず、土壌の真ん中を細い管（土壌コア採取用のプラスチック容器）で掘り下げ、ドラム缶底からベンゼン溶液原液を10 mL注入し、すばやく引き抜いて即座に土壌を埋め戻してフラックス測定を実施した。その後、水分量を調整した土壌をそれぞれ上から40 cm重ねてフラックス測定を継続した。

土壌から揮発フラックスが発生する場合、揮発に伴い土壌内部でのVCS濃度の変動が生じる場合もあることから、水相中のVCS濃度に代えて、揮発量ポテンシャルTVP(Total Volatile Potential)を定義し、汚染土壌からの見かけ上の最大揮発量とした。これは、汚染土壌の深度及び環境条件における最大揮発量を表す指標であり、具体的には図(1)-5のように閉鎖系のバイアル瓶内に汚染土壌を封入し、現場環境の温度と水分の条件を与えて平衡となる最大揮発量（ μL ）を計測して、揮発による見かけの総容量（L）から換算して揮発量ポテンシャル（ $\mu\text{L/L}$ またはppm）を求める。なお、水銀の場合は一定容量の気体中の水銀重量（ μg ）を流通系で直接計測し、重金属類の固体濃度比として規定されるため、後述の式(2-3)に示すように異なる単位系（ $\mu\text{g/g L}$ ）となる。

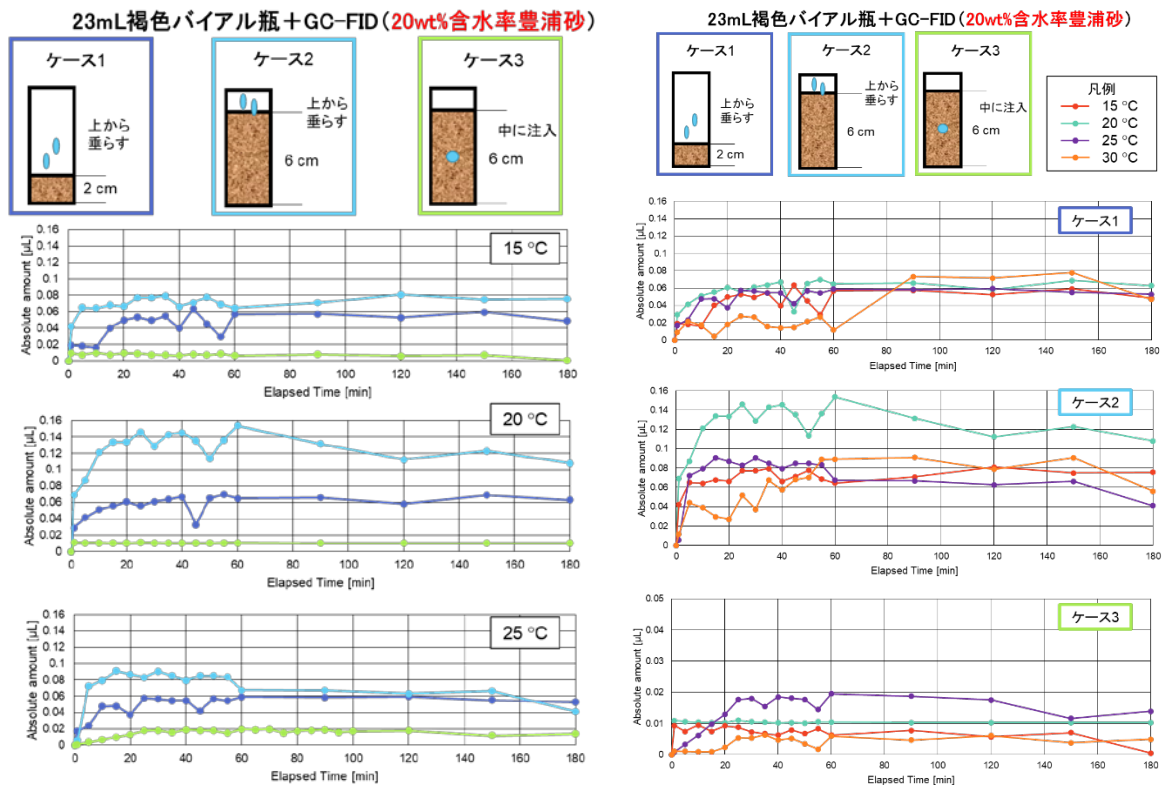
次に、実汚染土壌に含まれるベンゼン及びTCEを対象として、バイアル瓶を用いた密閉系での揮発フラックスの測定実験を行った。実験には、汚染現場から採取した石油系炭化水素の実汚染土壌を使用し

た。土壌の温度条件を変化させた場合に測定された揮発量の時間変化と環境条件（土壌の温度、深さ）の関係を図(1)-5 に示す。汚染土壌を封入した後に、徐々に揮発量ポテンシャルが上昇して2～3 時間



図(1)-4 大型実験装置図（水分・温度センサーの色は結果の凡例に反映）

を経過してほぼ一定の VCS 濃度となることが分かる。また、汚染の位置や汚染物質の深さや注入方法によっても揮発量ポテンシャルの測定値は多少変化するため、その測定ではこれらの条件を統一することが必要である。なお、経過時間とともに揮発量が幾分低下する傾向がみられるが、これは土壌への再配分または揮発・凝縮による温度・圧力変化の影響と考えられるため、現場における揮発量ポテンシャルの測定ではこれらの影響を勘案して安全側に評価する必要がある。



図(1)-5 揮発量ポテンシャルの測定方法と結果 a 温度の影響 : b:汚染形態の影響

3. 3 揮発フラックス予測モデルの開発

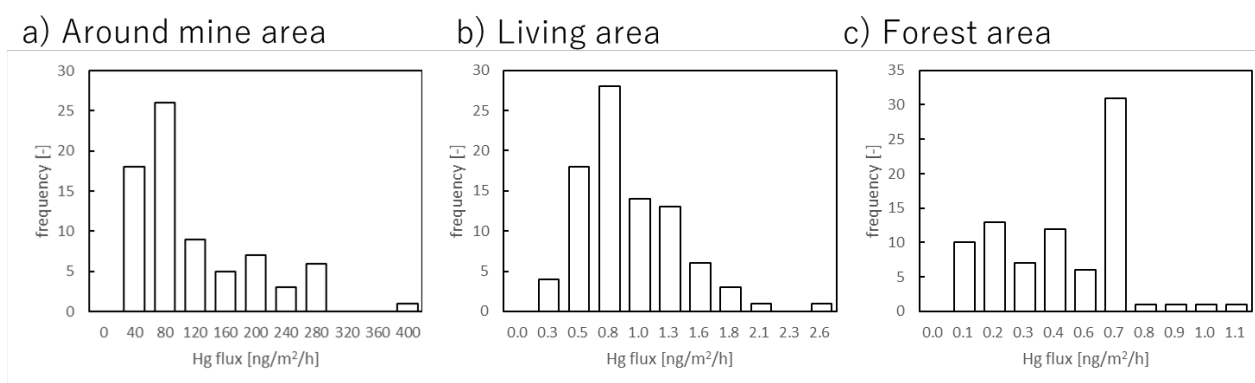
地表付近の不飽和土壌における混相流動の非定常解析のための基本的なアルゴリズムを新規に構築し、揮発性化学物質（ベンゼン、TCE及び水銀）を対象にして、汚染物質（気相-液相-原液層）の移動・反応性を数値的に解析可能な予測モデルを開発する。また、化学物質の化学形態変化や取得した各種パラメータをモデルに組み込んで、各種環境要因の動的な変動に基づく移動・反応現象を定量的に解析して、汚染現場の地表での揮発フラックスの時空間分布を可視化する。さらに、実環境における観測値や汚染現場での測定データと比較して解析結果の最適化をはかり、サブテーマ3と連携して実際のリスク評価に用いる各種の指標値や境界条件、有効拡散係数との間で整合性をとり、パラメータの規格化により安全側かつ合理的なリスク評価手法の高度化をはかる。

4. 結果及び考察

4. 1 揮発フラックスの観測及び環境動態要因の影響

(1) 現場における揮発フラックスの観測

日本国内の3地点で測定した野外での水銀フラックスの測定結果の頻度分布を図(1)-6に示す。Around mine areaでは、水銀フラックスが最小値40 ng/m²/h、最大値400 ng/m²/hとなった。Living areaでは、水銀フラックスが最小値0.3 ng/m²/h、最大値2.6 ng/m²/hで、Forest areaは、水銀フラックスが最小値0.1 ng/m²/h、最大値1.1 ng/m²/hとなった。土壌中の総水銀量の多い地域ほど、水銀フラックスが高くなる。本研究で行った測定では、すべての場所及び測定で水銀フラックスが検出された。



図(1)-6 各地点での水銀フラックス頻度分布

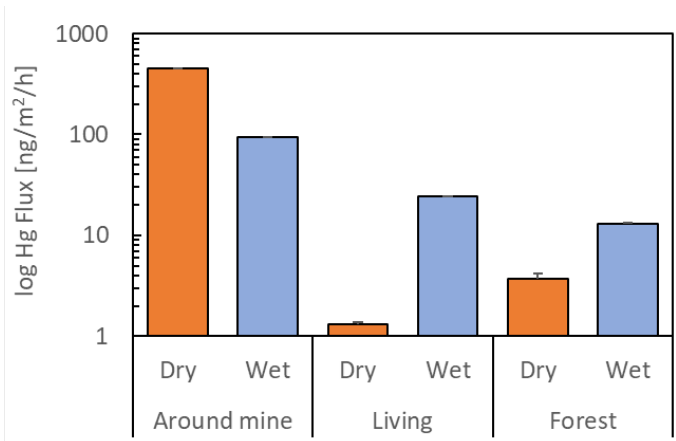
(2) 室内実験による揮発フラックスの観測（温度、水分等）

室内実験より、土壌含水量と温度に着目したチャンバー法による土壌からの水銀フラックス発生メカニズムを検討した。図(1)-7に土壌が乾燥及び湿潤状態で発生する水銀フラックスを、図(1)-8に温度の違いによる水銀フラックスを示す。

土壌が乾燥状態での水銀フラックス（図(1)-7）は、それぞれAround mine area: 450 ng/m²/h, Living area: 1.3 ng/m²/h, Forest area: 3.7 ng/m²/hとなった。湿潤状態で発生する水銀フラックスは、それぞれAround mine area: 94 ng/m²/h, Living area: 24.1 ng/m²/h, Forest area: 12.9 ng/m²/hとなった。Around mine areaでは、土壌が湿潤状態の方が水銀フラックスの発生量が減少する。これとは反対に、Living areaやForest areaでは、乾燥状態よりも湿潤状態の方で水銀フラックスが増加する傾向がみられた⁴⁾。

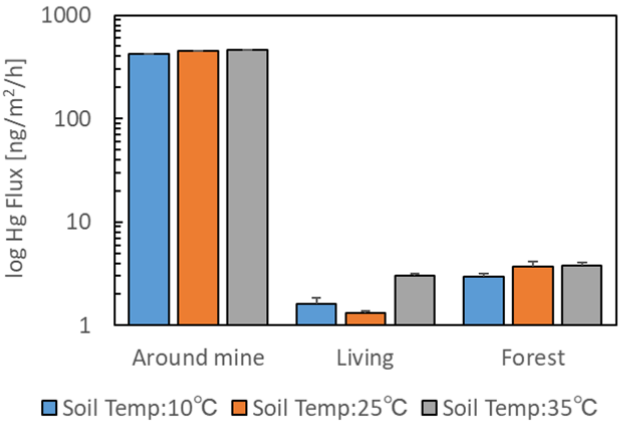
乾燥状態の土壌を用いた各温度における水銀フラックス(図(1)-8a))は、それぞれAround mine area: 422~457 ng/m²/h, Living area: 1.3~3.0 ng/m²/h, Forest area: 2.9~3.7 ng/m²/hとなる。乾燥状態の土壌では、温度の変化による水銀フラックスの発生量の変化が見られなかった。湿潤状態の土壌を用いた各温度における水銀フラックス(図(1)-8b))をみると、すべての土壌で温度が上昇とともに水銀フラックスが増加し、温度が減少すると水銀フラックスが減少した。

土壌の含水状態と温度を変えた実験により、水銀を高濃度に含有している土壌では、土壌が湿潤状態で水銀フラックスが発生しにくく、低濃度の土壌では水銀フラックスが発生しやすくなった。反対に、乾燥状態では、水銀を高濃度に含有している土壌で水銀フラックスが発生しやすく、低濃度の土壌では、水銀フラックスが発生しにくかった。また、土壌から発生する水銀フラックスは、乾燥状態で温度依存性を示さず、土壌種ごとに特有の水銀フラックス量があること、湿潤状態で温度依存性があり、温度により水銀フラックスが増減することが示された。このことから、土壌から発生する水銀フラックスは、土壌含有量に応じて異なる水分との関連性があると考えられる。

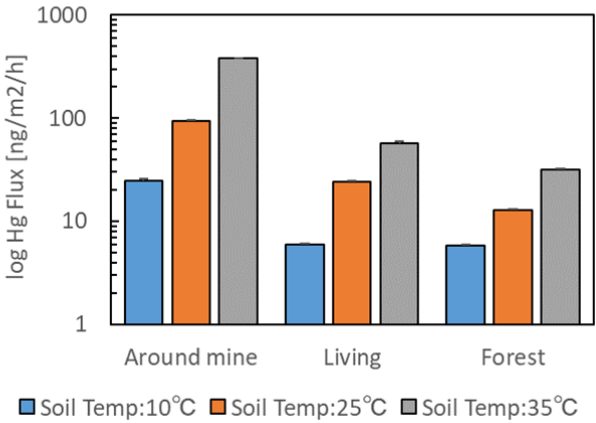


図(1)-7 乾燥及び湿潤状態から発生する水銀フラックス

a) Dry conditions



b) Wet conditions



図(1)-8 温度の違いによる水銀フラックス

(3) 揮発フラックスの環境動態要因に関する相関解析

本研究では、土壌から発生する水銀フラックスと環境要素との関係性を相関解析する。対象とした環境要因 (a) RH, b) Air temp, c) Air temp, d) Air temp, e) Soil temp, f) Solar) と水銀フラックスの関係性を表(1)-1に示す。d)VWCは、どの地点でも0~0.3であり、調査地で大きな違いがない。a)RH, b)Air temp, e)Soil temp and f)Solarは、Around mien area とForest areaでほぼ同じような傾向を示していた。Living areaは、他の調査地点と比較して日照量が多く、気温や地温が高い。土壌から発生する水銀フラックスと各種環境要素の関係性は、c)Pressureが減少すればするほど、Around mine areaの水銀フラックスが増加していた。水銀フラックスとその他の環境要素の相関性は、表(1)-1の関係だけでは読み取ることができない。

本研究では、調査地点ごとに得られたデータ群を規格化し、それぞれの環境要素との相関を求めた。地点ごとの相関係数を表(1)-1に示す。Around mien area の水銀フラックスと環境要素の相関係数は、-0.1

～0.35となる。Living areaやForest areaの水銀フラックスの相関性をみると、Pressureがそれぞれ-0.57と-0.44と負の相関を示し、VWCがそれぞれ0.36と0.54と正の相関を示した。

Around mien area の水銀フラックスと環境要素の相関係数は、他の地点と比較して低い。よって、Around mien area の水銀フラックスの発生は、環境要素に起因したものではない可能性が高い。高濃度の水銀を含有した土壌から発生する水銀フラックスは、環境要素とは異なる高濃度勾配の移流・分散によってその発生メカニズムが決まる可能性がある。

Living areaやForest areaの相関性から、PressureとVWCの水銀フラックス発生に寄与していることがわかる。既存の水銀フラックス調査により、一般的な水銀含有量の土壌（i.e. <100 ng / kg）からの水銀フラックスの変動は、環境要因に関連していると考えられる。この2地域の水銀含有量は、一般的な水銀含有量であることから環境要素との関係性があることが示唆される。

表(1)-1 水銀フラックス及び環境要素の相関係数

a) Around mine area

	Hg Flux	RH	Air Temp	Pressure	VWC	Soil Temp	Solar
Hg Flux	1.00						
RH	0.12	1.00					
Air Temp	-0.13	-0.93	1.00				
Pressure	-0.10	0.36	-0.40	1.00			
VWC	-0.13	0.01	0.01	0.54	1.00		
Soil Temp	-0.20	-0.84	0.93	-0.21	0.05	1.00	
Solar	0.35	-0.36	0.42	-0.40	-0.25	0.41	1.00

b) Living area

	Hg Flux	RH	Air Temp	Pressure	VWC	Soil Temp	Solar
Hg Flux	1.00						
RH	0.29	1.00					
Air Temp	0.28	-0.09	1.00				
Pressure	-0.67	-0.16	-0.17	1.00			
VWC	0.36	0.04	0.11	-0.36	1.00		
Soil Temp	0.36	0.11	0.94	-0.20	0.14	1.00	
Solar	0.16	-0.38	0.35	-0.31	0.19	0.21	1.00

c) Forest area

	Hg Flux	RH	Air Temp	Pressure	VWC	Soil Temp	Solar
Hg Flux	1.00						
RH	0.39	1.00					
Air Temp	0.03	0.23	1.00				
Pressure	-0.44	0.06	-0.07	1.00			
VWC	0.54	0.19	-0.10	-0.41	1.00		
Soil Temp	0.25	0.53	0.94	-0.08	0.06	1.00	
Solar	-0.21	-0.40	-0.64	-0.15	-0.04	-0.73	1.00

4. 2 揮発フラックスに関わる各種パラメータの取得

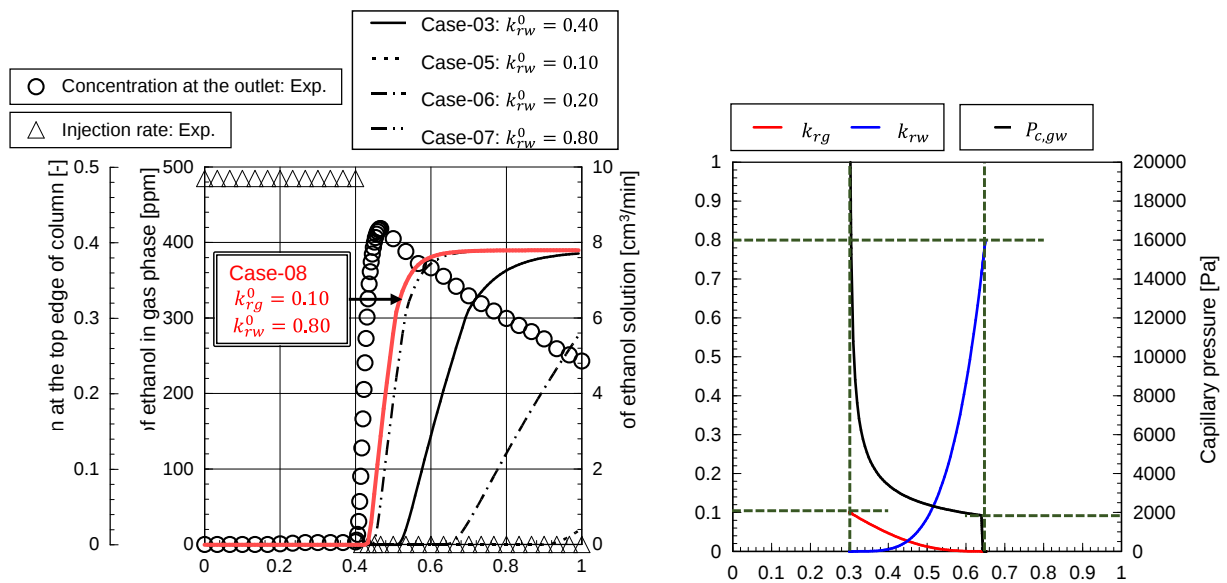
(1) 揮発フラックスに及ぼす土壌パラメータの取得（カラム試験、移流・拡散）

パラメータの最適化の代表的な例として、気相の相対浸透率を 0.10、水相の相対浸透率を 0.80 と設定した場合に、VCS 水溶液の浸透挙動が実験での挙動と良く一致した（図(1)-9(左)）。相対浸透率の大小により VCS 水溶液の浸透過程に有意な差が生じなかったのに対して、液相の相対浸透率の影響は顕著に認められ、その値が大きくなるにつれて注入された VCS 水溶液のフロントのカラム上端への到達が

早くなった。以上の検討によって得られた本カラム試験での不飽和浸透特性の再現を可能とする最適化された相対浸透率曲線、毛管圧力曲線を図(1)-9 (右)に示す。

土壤中に存在する VCS の揮発／凝縮にともなう気-液二相間の分配が重要となる。ここで Raoult の法則で定義される気-液平衡条件に基づき、液相中での物質のあるモル分率に対応した飽和蒸気圧と気相中での分圧は等しくなる時の揮発／凝縮速度を定義し、これらの各種パラメータを用いて数値解析モデルへの導入を行った。

さらに、実験における気相成分のカラム内の移動は、初期の水溶液の浸透にともなう気相の置換過程を除いては分散現象が支配的であるため、揮発フラックスを定量的に評価するに当たっては分散係数が重要なパラメータとなる。実験における揮発フラックスが生じるタイミングでの土壤上端面及び内部での有効拡散係数を調整することにより、最適なパラメータを得ることができた。

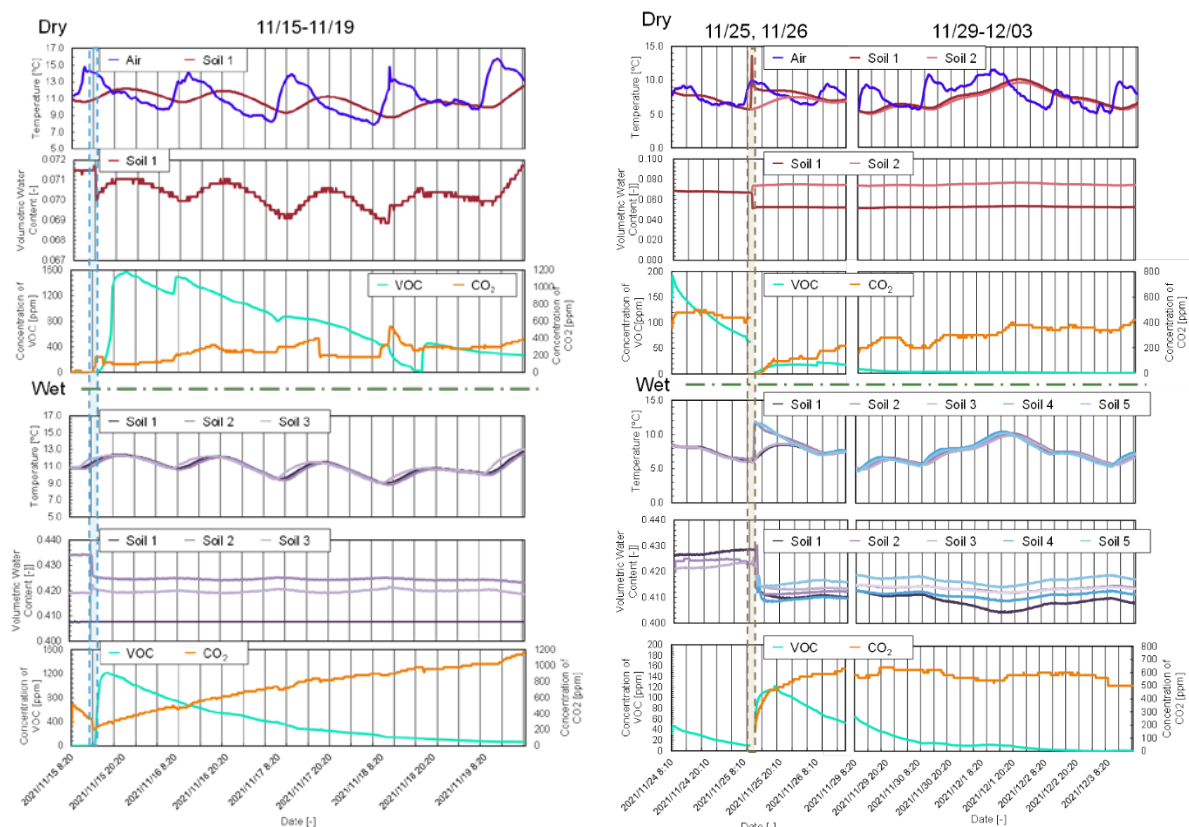


図(1)-9 (左)水相の相対浸透率の係数 k_{rw}^0 を変化させた場合の飽和率変化の比較
(右)最適化された相対浸透率曲線、毛管圧力曲線

(2) 揮発フラックスに及ぼす各種要因の定量化 (スケールアップ試験)

スケールアップ試験の結果から、乾燥条件と湿潤条件と両方の条件下で、朝から昼にかけての気温が上昇するタイミングで VCS の排出が大きくなる挙動がみられた。また、土壤中で生じた水の分配は長期にわたって維持された。土壤水分量が多いほう(湿潤条件)が VCS の土壤上端面への到達が速く、乾燥条件よりも VCS 排出が促進されることが分かった。しかし 5 日経過した段階で、乾燥条件よりも VCS 排出が小さく抑えられていたため、揮発フラックスは水分量の大きい場合に間隙水中を通った移動が活発となり、VCS 濃度が低下した場合はフラックスが抑制されることが分かった。(図(1)-10 (a))

また、汚染土壤の上から、汚染土壤分と同じ量の非汚染土壤を被せた状況でフラックス測定を実施した。乾燥条件には乾燥した非汚染土壤を、湿潤条件には水を予め混ぜてよく攪拌した非汚染土壤を被覆した。ガス濃度測定結果から、汚染土壤が乾燥している場合、被覆効果は大きく VCS 排出が抑えられることが分かった。対照的に、汚染土壤の水分量が多い場合、十分に水分を含ませた土壤を上から被覆すると、体積含水率が土壤を重ねる前に比べて全体的に小さくなり、時間とともに徐々に分配が生じた。これは、元々充填していた土壤中の水分が、後から重ねた土壤の内部まで毛管力によって吸い上げられたことを示す。また、水分の勾配は、最下端の土壤水分量が最も低く、最上端面での水分量が最も高い結果となった。従って、湿潤条件の場合では、上部から土壤を重ねたとしても、揮発フラックスを抑制できるような効果は発揮されない可能性が示唆された。(図(1)-10 (b))



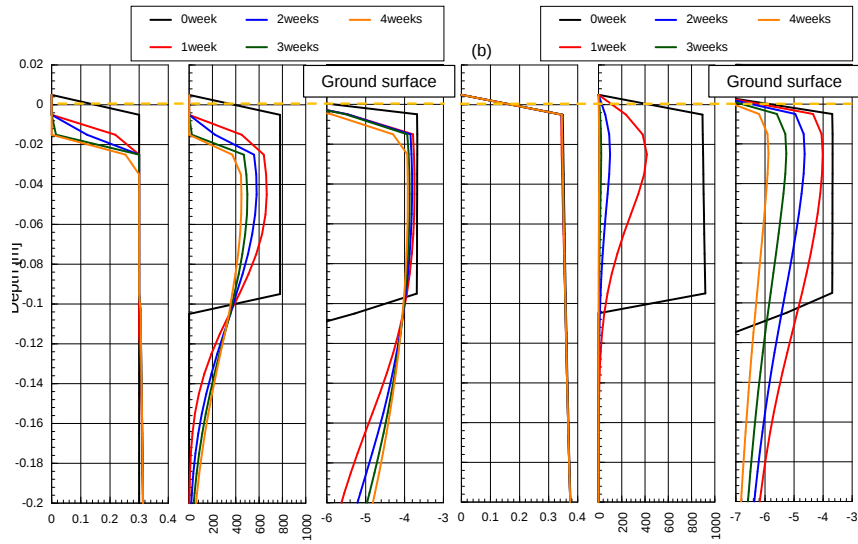
図(1)-10 スケールアップ実験による汚染土壌からの VCSs の排出傾向と定量化

(a) 土壌温度と水分量の影響 (b) 覆土と乾燥条件の影響

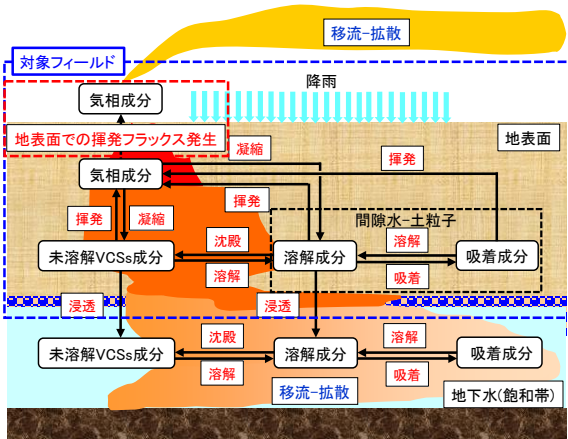
(3) 揮発フラックスと揮発量ポテンシャルの関係

土壌の間隙径を2通りに変化させた条件での揮発フラックス及び揮発量ポテンシャルを比較し、その鉛直分布を図(1)-11に示す。土壌間隙が大きい場合は、毛管力により地下水面から上方へ水の浸透が生じているが、地表面での揮発の進行とともに地表面が徐々に乾燥する。この条件ではVCSのフラックスとしての排出は間隙空気中から大気空気中への拡散が支配的であるものと解釈される⁵⁾。地表面のTVPは初期値780.0 mg/kgであったが、水飽和率値の低下に対応して、一週間後にはゼロに達しており、地表面下のTVPも徐々に減少している結果として初期に地表面に存在するVCSが主として揮発フラックスの発生に寄与しているものと解釈される。

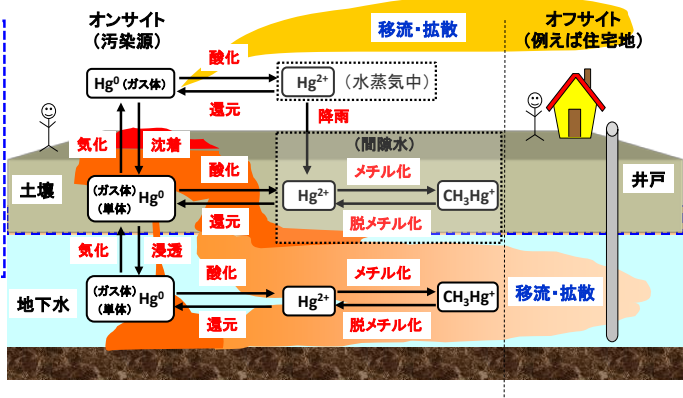
図(1)-12に土壌・地下水環境におけるVCSの動態と多媒体間での移行について示す。汚染物質として不飽和土壌中に存在するVCSは、間隙水を介しての溶出、気相-液相間での揮発/凝縮、土粒子-間隙水間での吸着/脱着等の一連の現象を伴いながら、移流・分散により帯水層（飽和帯）や大気環境の他媒体へと移行する。また、水銀では化学形態の変化に伴う移動・反応を考慮して、図(1)-13に示すように揮発する金属水銀の成分として、その他の化学形態間の変換をモデル化した。水銀の揮発に直接的に関与する化学形態は金属態であるが、一部は土壌間隙に存在する間隙水中の二価水銀が関与している。そのため、本研究では三相（気-液-固）の分配に加えて、界面の反応性を考慮した新たな変換プロセスを導入して、予測モデルに反映した。



図(1)-11 水飽和率、TVP、気相中のVCSモル分率の経時変化
(a) 間隙径 5.33×10^{-5} m の条件、 (b) 間隙径 2.66×10^{-5} m の条件



図(1)-12 VCSs の動態と揮発フラックスの発生



図(1)-13 水銀の化学形態と揮発フラックス

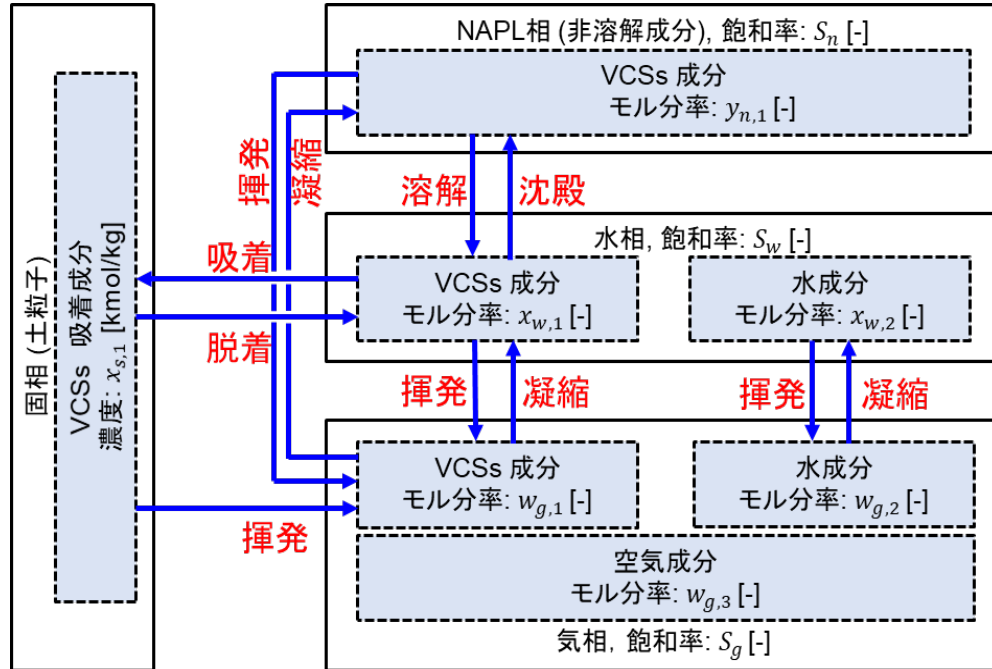
4. 3 揮発フラックス予測モデルの開発

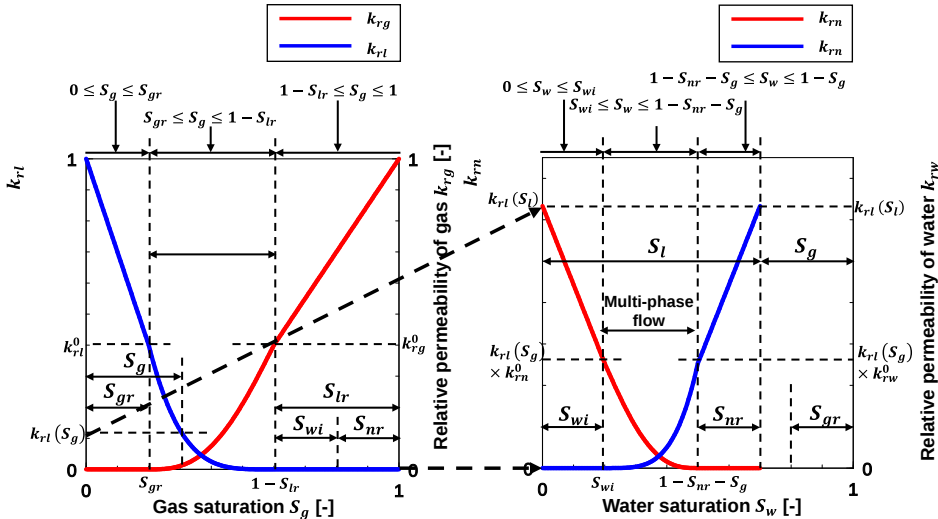
(1) 揮発フラックスの予測モデルの構築 (水銀、VOCs)

揮発フラックス予測のための数値解析モデルでは、VCS の原液に相当する非水溶性液相 NAPL(Non Aqueous Phase Liquid)の放出や降雨の浸透に伴い生じる表層土壌の不飽和条件を対象とし、NAPL 相－水相－気相から成る三相流に関する移流・分散現象を基礎として定式化した。VCS の間隙水を介しての溶出／析出、気相－液相間での揮発／凝縮、土粒子－間隙水間での吸着／脱着等の一連の現象を連成させることで、地表面での揮発フラックスの発生や帯水層への VCS の移行の定量的評価を可能とした。数値解析モデルにおける VCS の各相と各成分との関係を図(1)-14 に示す。各相の他成分系の取り扱いとして、VCS 成分に加えて、間隙内の水 (水蒸気) と空気存在をも考慮している⁶⁾。各相の多孔質体の流動は Darcy の法則により規定され、各相の組成変化はモル分率 (気相、水相、NAPL 原液相) を変数として定義される。

揮発フラックスの定式化のシナリオを図(1)-15 に示す。気-水-NAPL 三相系の移流・拡散項を表現する際には、混相流条件の各相の相対浸透率が Brooks and Corey のモデルによって規定されるものと定義した。三相系から二相系に相転移するとともに相対浸透率の連続性を維持するためには、三相系における水の相対浸透率の扱いを NAPL 相の関数と同様に、気相と液相の双方の関数として設定した。ここで、三相系の相対浸透率は図(1)-16 に示す通り、多孔質体内での水飽和率に応じた分類で表すことができる。

以上の基本構成に基づいて、三相系の移流・分散に関する支配方程式（質量収支、エネルギー収支及び揮発・凝集）を導出し、それらを離散化してプログラムを作成した。モデルに使用した各種パラメータ及び境界条件については、4.2 に詳しく記載した。数値解析モデルの解法としては、有限差分による離散化と、IMPES 法（Implicit Pressure Explicit Saturation Method）を用いた⁷⁾。これらの高度プログラミングにより、高速かつ精度よく揮発フラックスを予測できるモデルとして完成させた。





図(1)-16 気-水-原液三相相での相対浸透率の定式化 (左) 気-液二相系、(右) 原液-水二相系

(2) 予測モデルに基づく揮発フラックスの非定常解析

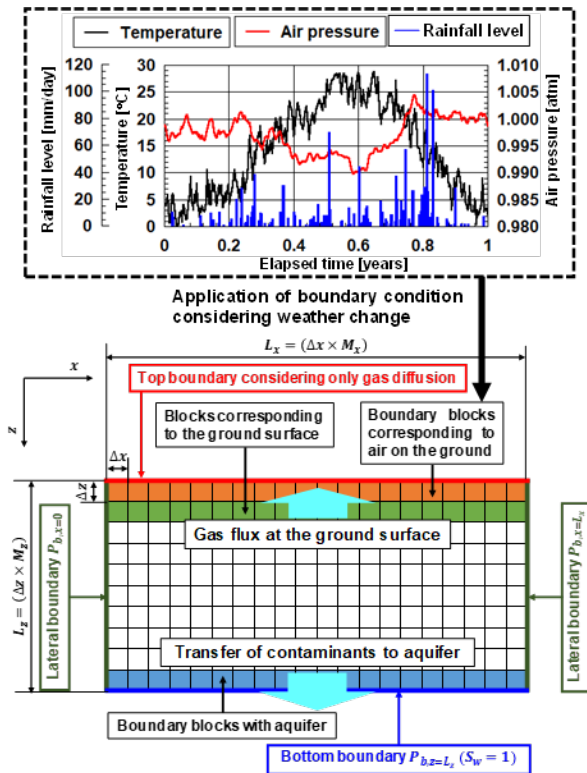
図(1)-17 に示すように、解析メッシュゾーンをそれぞれ $x = 10.0 \text{ m}$ 、 $y = 1.00 \text{ m}$ 、 $z = 4.00 \text{ m}$ に設定し、VCS のモデル物質にはベンゼンの物性値を採用した。気温、気圧、降雨量など、地上の大気の境界条件として適用した気象条件は、気象庁による測定データを採用した。土壌粒子径 DA はシルトに対応する $DA = 5.00 \times 10^{-5} \text{ m}$ に設定し、この時の絶対浸透率 K は 4.2 に示したカラム実験に基づいて $K = 2.95 \times 10^{-2} \text{ m}$ と推定された。初期の Total Petroleum Hydrocarbon (TPV に相当) は $1.00 \times 10^4 \text{ mg/kg}$ 、初期のベンゼンの汚染深度は $-0.10 \sim -1.00 \text{ m}$ とした。

ここで、揮発した VCS 成分、水蒸気、その他空気を含む気相の全体積流量を気相体積フラックス GVF (Gas Volume Flux) と定義すると、地表面での気相の圧力勾配に基づくダルシー則により上向きのガス排出が推定できる。間隙内で VCS が揮発したとしても、気相の相対浸透率が比較的小さい場合には GVF の発生量が少なくなるため、移流の影響によって揮発成分は地表から大気へあまり拡散しない。図(1)-18 に 1 年分計算した結果を示す。気温の上昇と気圧の低下に伴い、夏から秋にかけて GVF が上昇したことが示される。この時の GVF のピークは 0.6 year で $1.58 \text{ SL/m}^2/\text{day}$ に達し、1 年が経過した段階での累積 GVF は $0.206 \text{ S/m}^3/\text{m}^2$ であった。この結果は、気温の上昇と気圧の低下による VCSs と水の蒸発の促進、間隙水圧の上昇による地表面の上昇圧力勾配の増加を反映するもので、GVF 値と日射による土壌温度上昇との相関関係を示した研究、及び降雨と関連して GVF が劇的に増加する既往研究の結果とよく一致した。

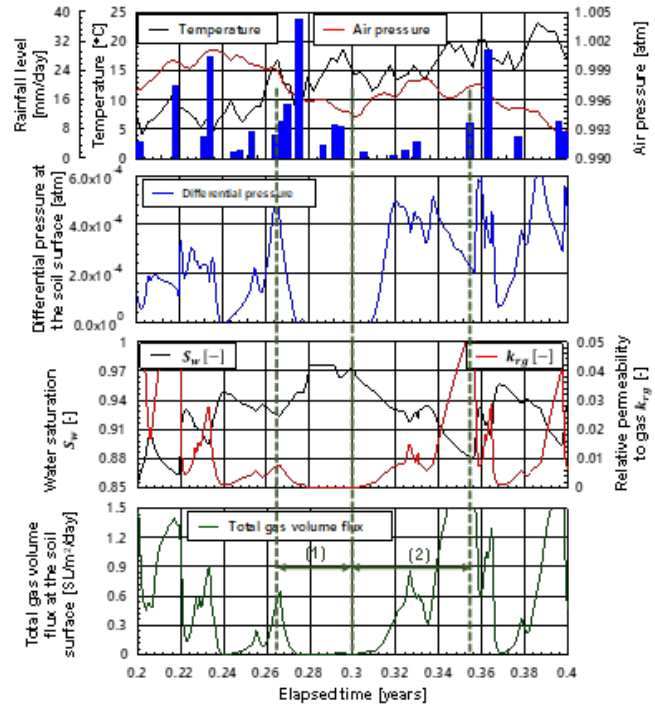
次に、フラックスの変動に加えて、地表面での圧力勾配、水相飽和率、気相の相対浸透率の変化の影響について解析した。地表面において液相に存在する各成分の飽和蒸気圧を維持するために揮発が促進されるときには、間隙内の気相圧力は地表面の周囲大気圧よりも高く維持された。加えて、大雨の直後を除いて気圧勾配は常に地上の大気に対して正の値を示していた。以上から、降雨による地表面での水飽和率の変化が気相の相対浸透率に影響し、フラックスの増減が引き起こされることが示された⁸⁾。

上記に示すように、降水量の減少により間隙空間が不飽和状態に回復した時の気相の相対浸透率の急激な増加は、フラックスの大きさを決める要因であった。図(1)-19 は気温-気圧-土壌水分量と気温-気圧-TPH 濃度の相互作用に基づいて、表層土壌におけるベンゼンの輸送現象とフラックス生成の相関関係を示したものである。この図から、夏から秋にかけての気温上昇と気圧低下によるガス相フラックス (GVF) の増加の影響に加えて、土壌水分量が少ないほど気相飽和率が高くなるため、気相中に存在するベンゼンの総量が増加することにより、土壌表層で発生する揮発フラックスが大きくなることが確認された。

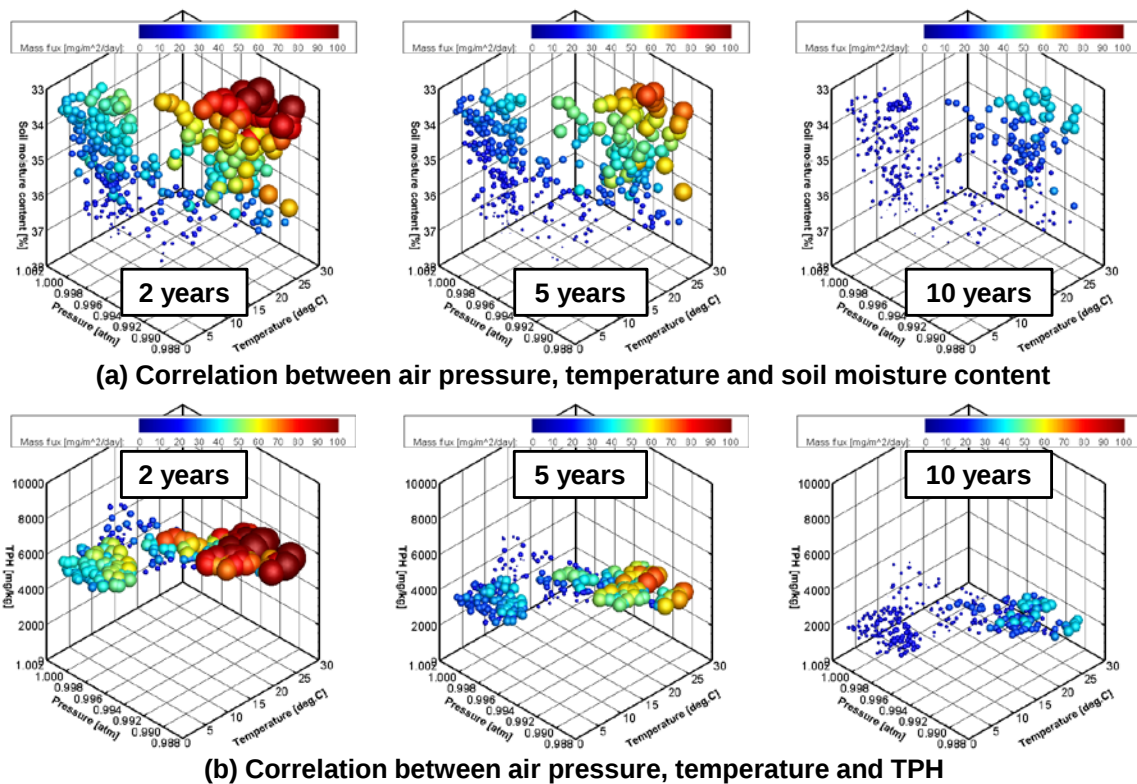
一方、汚染の初期段階で地表面の TPH が比較的高いと気相中のベンゼンのモル分率が高くなるため、より高い温度、より低い気圧、より高い TPH の条件の場合で揮発フラックスが増加した。特に、温度変化が揮発フラックスの大きさに最も大きな影響を及ぼし、またその大きさは夏季の高温で土壌水分量が低く、TPH のレベルが高い条件下で有意に大きくなる季節変動を示した。



図(1)-17 解析の境界条件と気温、気圧、降水量情報



図(1)-18 揮発フラックスの動的な変動予測

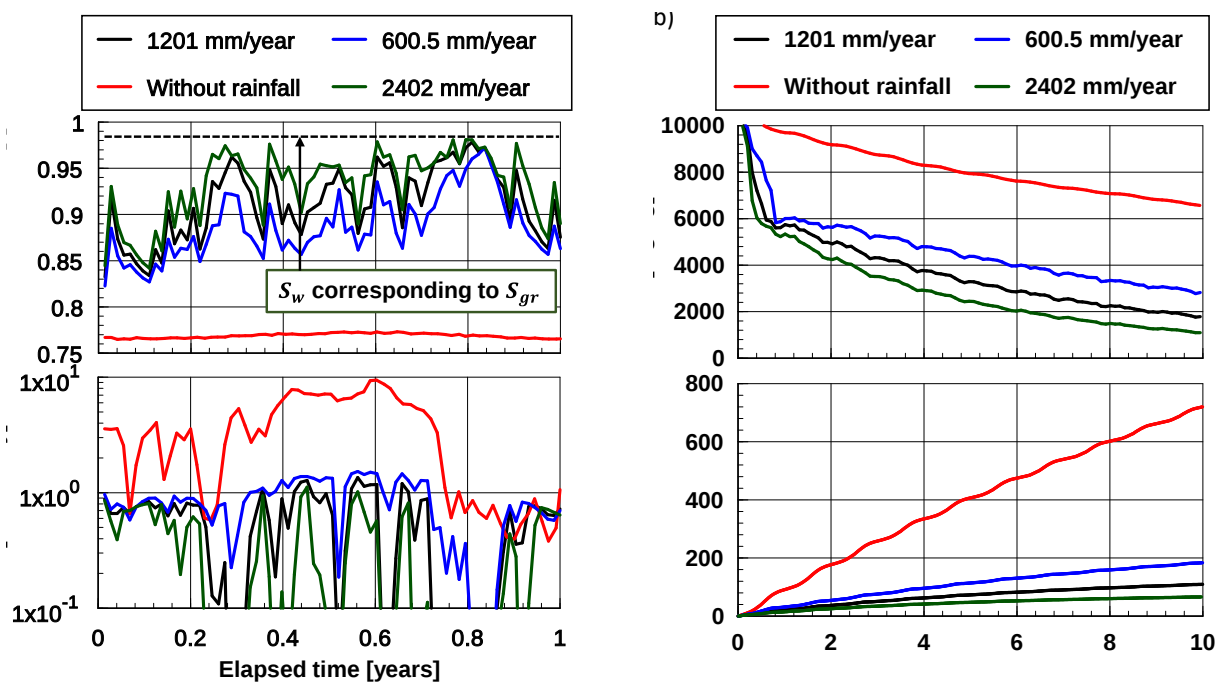


図(1)-19 1～5年後の土壤中のベンゼン揮発フラックスとの関係

(a)温度-気圧-土壌水分量、(b)温度-気圧-TPH

降雨量を 0、600.5、1201、2402 mm/year に設定した計算を実施してそれぞれ比較し、揮発フラックスの発生と大きさに対する降雨量の影響を比較した。1201 mm/year は 2017 年つくば市の年降水量値で、この値を標準値としてその半分(600.5)及び 2 倍(2402)の値を決定した。図(1)-20(a)に最初の 1 年間で地表での GVF と水飽和率の変化を示す。降雨がない場合には、水飽和率は 0.750~0.800 の範囲で低いレベルを維持し、その結果気相の相対浸透率が増加したため、GVF は降雨がある場合の 5 倍以上となり、最大 GVF は 9.42 SL/m²/day であった。

図(1)-20(b)に示すように、地表での揮発フラックス値の変化の大小は、GVF 及び水飽和率の変化の大小と関連していた。このため、揮発フラックスと GVF に代表される揮発量ポテンシャルの関係は相対浸透率によって規定された一定の関係があることが示唆された⁹⁾。特に、降雨の多少による水飽和率の影響が大きいことが分かり、土壌水分により揮発フラックスが変動することが明らかとなった。以上のように、VCS の揮発フラックスは揮発量ポテンシャルと土壌の物性及び水分量によって求められ、予測値と観測値との整合性もよいことから、揮発フラックスを合理的に算定できることが判明した。



図(1)-20 (a)異なる降水量条件でのGas Volume Flux(GVF)と水相飽和率の1年間の変化傾向
(b) 異なる降水量条件での TPH と累積揮発フラックスの 20 年間における変化傾向

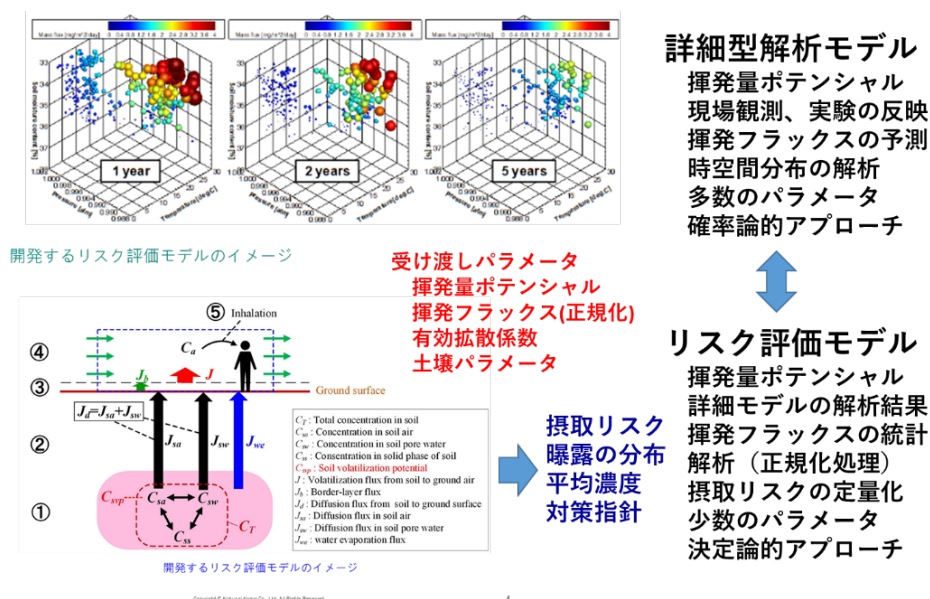
(3) 解析結果のリスク評価への反映

開発した予測モデルを用いて、土壌-大気境界の各種パラメータを変化させたときのVCS摂取リスクの変動量をパラメータフィッティングにより正規化した。このデータ解析より、安全かつ合理的な摂取リスクとして求め、リスク評価手法の結果を検証した。図(1)-21に示すようにサブテーマ③との間で各種パラメータを統一的に取り扱い、同一の条件下において予測モデルの解析結果とリスク評価手法の結果についてパラメータスタディを実施した。

まず、4.2に示した観測結果及び実験結果と予測モデルの解析結果を比較すると、それぞれの気象及び土壌条件に応じて比較的よく再現できることが示された。特に、土壌の温度及び水分量の変化に応じた前述の揮発フラックスの解析値は定量的にみても観測結果とほぼ一致した。また、揮発フラックスの時空間分布の解析により土壌表面からの揮発量を推計できるため、経気道からの曝露量評価によって汚染現場での摂取リスクを精度よく算定できる。

次に、予測モデルの解析結果と諸外国（米国、英国、オランダ等）で汎用的に使用されているリスク

評価手法の比較検討を行った。サブテーマ③で採用されている有効拡散係数の算定式は8通りあるため、それぞれのパラメータを用いて揮発フラックスを比較した。その結果、予測モデルにより算定された摂取リスクは、諸外国のリスク評価手法の算定値よりも20～50%程度高く安全側に見積もられることが分かった。特に、サブテーマ③で使用したMilingtonの有効拡散係数では、予測モデルの算定値と比較的一致することから、この算定式を採用することの妥当性が検証された。また、気象条件の影響で算定値が変動することが分かっており、予測モデルによる揮発フラックス及び摂取リスクは、いずれも諸外国で使用されているリスク評価の結果よりも安全側になることも判明した。したがって、双方の算定シナリオの中で摂取リスクの変動量を気象及び土壌条件で正規化することにより、高精度の予測モデルを使用できることが明らかとなった。



図(1)-21 予測モデルとリスク評価手法の比較検討及び結果の正規化処理

5. 研究目標の達成状況

サブテーマ①では、水銀及びベンゼンの土壌ガスの挙動観測に基づき、拡散予測モデルと実測値による検証を行った。また、地上大気、室内も含めた濃度予測モデルを構築するため、地上大気、室内を想定したパラメータの選択及び支配的な要因の抽出を行い、新規に揮発フラックスに関する数値解析手法を確立した。

現場における揮発フラックスの観測では、水銀を対象として様々な気象・土壌条件において実際の揮発フラックスを屋外及び屋外で観測するとともに、パラメータ間の相関を解析して予測モデルに必要な基礎的なデータを取得した。揮発フラックスに関わる各種パラメータの取得では、実汚染土壌（ベンゼン、TCE及び水銀）を用いた室内試験（土壌カラム、土層スケールアップ試験）により、各種土壌中の拡散係数を推定して、揮発フラックスと揮発量ポテンシャルの定量的な関係を解明した。また、揮発フラックス予測モデルの開発では、不飽和土壌での三相移流・分散モデルを新たに構築して、TCE、ベンゼン及び水銀による汚染土壌からの揮発フラックスの動態を予測できる数値解析モデルを開発した。インペリアルカレッジロンドンとの共同研究を通じて高い性能と再現性が検証された。さらに、国内外で適用されているリスク評価法の結果との比較検討により、本モデルの高精度化を達成するとともに、揮発フラックスの安全側の評価を担保することで実際のリスク評価に適用することが可能となった。

いずれの項目でも研究目標を十分に達成している。水銀の化学形態の影響の解明や対象とする3物質以外の揮発性化学物質（第1種特定有害物質）のフラックスの非定常解析手法の開発に関しては研究目標を超えた成果を得ている。これらのモデリング手法は、広域環境における水銀の全球モデルの開発や土壌-大気環境における動態把握に展開できると考えられる。

6. 引用文献

- 1) 丸本幸治, 坂田昌弘: 土壌からの水銀発生量とその変動要因, 地球化学, 39, 183-196, (2005)
- 2) 丸本幸治, 坂田昌弘, 若松 孝志, 高橋 章: 大気－土壌間における水銀発生量の変動要因の解析, 電力中央研究所報告, T02033, (2003)
- 3) Asma Akter Parlin, Monami Kondo, Noriaki Watanabe, Kengo Nakamura, Jiajie Wang, Yasuhide Sakamoto, Takeshi Komai, Role of water in unexpectedly large changes in emission flux of volatile organic compounds in soils under dynamic temperature conditions. *Scientific Reports*, 12 (1), 4418, (2022)
- 4) S. Zhao, A. Terada, K. Nakamura, M. Nakashima, T. Komai, S. Riya, M. Hosomi, H. Hou, Significance of soil moisture on temperature dependence of Hg emission. *Journal of Environmental Management*, 305, 114308, (2022)
- 5) Asma Akter Parlin, Monami Kondo, Noriaki Watanabe, Kengo Nakamura, Mizuki Yamada, Jiajie Wang, Takeshi Komai, Water-Enhanced Flux Changes under Dynamic Temperatures in the Vertical Vapor-Phase Diffusive Transport of Volatile Organic Compounds in Near-Surface Soil Environments., *Sustainability*, 13 (12), 6570, (2021)
- 6) Komai, T., Kawabe, Y., Hara, J., Sakamoto, Y. & Sugita, H. Development of a risk assessment system for soil contamination and the application to the social system. *Synthesiology - English edition.*, 1(4), 251-262. (2009)
- 7) Monami Kondo, Yasuhide Sakamoto, Yoshishige Kawabe, Kengo Nakamura, Noriaki Watanabe, Takeshi Komai, Development of a Model for Predicting the Volatilization Flux from Unsaturated Soil Contaminated by Volatile Chemical Substances. *Environmental Modeling & Assessment*, 26 (6), 9796, (2021)
- 8) B. Cristian, G. M. Sexauer, Building upon the Conceptual Model for Soil Mercury Flux: Evidence of a Link Between Moisture Evaporation and Hg Evasion, *Water, Air and Soil Pollution*, 224, pp.1-13, (2013)
- 9) Sakamoto, Y., Nishiwaki, J., Hara, J., Kawabe, J., Sugai, Y. & Komai, T. Development of Multi-Phase and Multi-Component Flow Model with Reaction in Porous MEDIA for Risk Assessment on Soil Contamination due to Mineral Oil. *Journal of Japan Society of Civil Engineers, Ser. G (Environmental Research).*, 67, 78-92. (2011)

Ⅱ．成果の詳細

Ⅱ－２ 汚染土壌からの揮発フラックスに関する実験的研究と揮発量ポテンシャルの測定法の検討

国立大学法人東京農工大学

工学研究院応用化学部門 利谷翔平（令和元年度～令和2年度は研究協力者、令和3年度より本サブテーマリーダー）

工学研究院 細見正明（令和元年度～令和2年度）

【要旨】

本サブテーマでは（１）水銀汚染土壌からの揮発フラックスに及ぼす温度や水分の影響を明らかにするとともに、（２）水銀揮発量ポテンシャルの測定方法の開発及び（３）被覆による水銀揮発性の抑制効果を検証した。全6種類の汚染土壌（全水銀含有量30.6～333 mg/kg）を用いて、それぞれ温度（各土壌15～35℃）及び土壌含水率（各土壌2.3～32.4%の範囲内で3水準）の影響を評価した。いずれの汚染土壌においても、温度が高くなるほど、土壌含水率が高くなるほど水銀揮発フラックスは増加した。含水率による影響は、水銀画分の変化等の影響が示唆された。水銀揮発フラックスは酸可溶性、有機物錯体及び金属水銀画分と有意な正の相関関係が確認された。水銀フラックスはいずれの土壌でもアレニウスプロットで近似でき、温度依存性が確認された。活性化エネルギーEaは25～59 kJ/molであり、土壌種により、含水率との負の相関や正の相関がみられた。バイアル瓶を用いた水銀揮発ポテンシャルの測定法を開発した。水銀フラックスと揮発ポテンシャルは強い正の相関を示した。一方、全含有量や溶出量と水銀フラックスは相関関係がなかった。そのため、水銀揮発ポテンシャルは水銀揮発性を反映した指標であることが分かった。また、イトムカ鉱山流域における土壌ガス濃度及びフラックス調査から、土壌ガス濃度が高いサイトでは水銀フラックスが高く、採取した土壌の揮発ポテンシャルも高くなることが分かった。以上より、揮発ポテンシャルは水銀揮発性の評価に適した指標であることが確認できた。被覆材として、豊浦砂及び有機物に富む黒土の二種類を用いて揮発ポテンシャルの評価及び土壌カラム試験を実施した。いずれの試験においても水銀揮発の抑制を確認した。

1．研究開発目的

本研究では、土壌水分や温度など環境条件を変化させて土壌ガスの挙動並びに大気への揮発フラックスを評価する。またサブテーマ③とも協働して、実験土層を用いて、覆土や遮蔽剤など被覆効果を実験的に検討する。また、表層土壌（0～5 cm層）を採取して、これを密閉容器に入れ、一定温度下で、密閉容器内の空気中の濃度が平衡に達した後、空気を採取して濃度を測定する。これを土壌の揮発量ポテンシャルとする。対象の土壌について、この揮発ポテンシャルと溶出量試験や含有量試験の結果、環境省告示第16号（改正第22号）による土壌ガス調査結果、揮発フラックスに関する測定値とサブテーマ①のモデル計算値との関係を明らかにする。

2．研究目標

濃度レベルが異なる3種類の汚染土壌を敷き詰めた土層実験を行い、表層土壌における土壌ガスの挙動と土壌からの揮発フラックスを求める。

土壌水分や温度など環境条件を変化させて、土壌ガスの挙動並びに大気への揮発フラックスを求め、土壌揮発量ポテンシャルの評価手法を確立する。

また、サブテーマ③とも協働して、実験土層を用いて、覆土や遮蔽剤など被覆効果を実験的に解明する。

3．研究開発内容

3．1 汚染土壌の揮発フラックスの評価

6種類の汚染土壌（表(2)-1）から揮発する水銀の揮発フラックスに対する温度、水分及び水銀含有量の影響を明らかにするために、ラボスケールでの揮発フラックスを評価した。用いた汚染土壌は全Hg含

有量が30.6～333 mg/kgだった。また、それぞれの汚染土壌を逐次抽出法¹⁾（化学種ではなく、抽出溶媒への溶解しやすさに基づき分画したもの）により、水溶性画分、酸可溶性画分、有機物錯体画分、金属水銀画分及び硫化物画分の割合を評価したところ（表(2)-2）、金属水銀割合は19.6～79.6%だった。

表(2)-1 ラボスケールでの揮発フラックス評価に用いた水銀汚染土壌

No.	有機炭素 (g/kg)	全窒素 (g/kg)	pH*	強熱 減量(%)	CEC** (cmol/kg)	砂/シルト/粘土 含有率(%)	全 Hg (mg/kg)
1	26.9	1.02	7.91	4.42	15.8	67.0/16.2/16.8	40.7
2	12.3	0.49	7.40	2.91	8.82	75.4/11.4/13.2	30.6
3	16.8	1.18	6.98	3.70	17.5	63.7/19.0/17.3	153
4	5.89	1.01	7.57	3.13	15.8	88.3/5.8/5.9	33.3
5	17.7	1.62	7.53	6.53	19.0	69.0/12.4/18.6	333
6	58.4	4.43	5.97	12.6	36.6	17.7/46.2/36.1	79.8

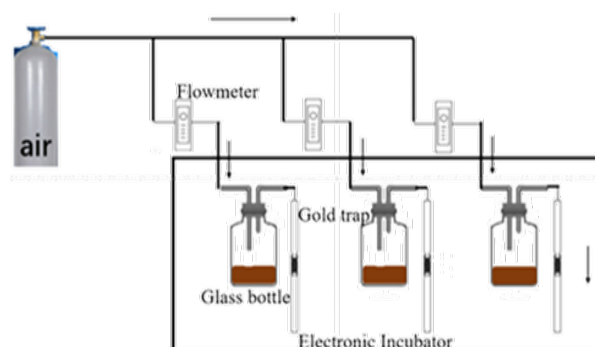
*土壌:水=1:2.5で測定

**カチオン交換容量

表(2)-2 水銀汚染土壌の各種画分の割合(%)

汚染土壌	水溶性	酸可溶性	有機物錯体	金属水銀	硫化物
No 1	3.0	2.9	3.2	79.6	11.3
No 2	3.3	6.3	5.3	71.1	14.0
No 3	2.1	8.9	14.7	51.9	22.5
No 4	2.7	4.1	4.5	38.1	50.5
No 5	0.3	4.5	2.9	19.6	72.7
No 6	0.1	2.3	11.8	35.8	50.0

揮発フラックスを簡易的に評価するため、バイアルを用いた手法を考案した（図(2)-1）。バイアル（200 mL）に土壌を充填し、二本のガラス管を接続したブチルゴム栓で密栓した。ガラス管の一方から純空気を流し、もう一方のガラス管を通じて流出させた。流出側のガラス管は水銀捕集管に接続されており、揮発した水銀を捕集できるようにした。



図(2)-1 バイアルを用いた流通式の土壌水銀揮発フラックス評価

土壌からの水銀揮発に土壌水分及び温度が影響することが知られている。そこで、本試験では供試土壌の含水率を風乾～32%（土壌種によって異なる）まで変化させ、それぞれの含水率の土壌において、15、20、25、30及び35℃の温度で水銀フラックスを評価した。純水を添加して所定の水分に調整した土壌25 gを200 mLのバイアル瓶に入れ、密閉し、25℃の恒温槽で2週間静置した。バイアル瓶は各土壌各水分につき5本調製した。静置後、2本のバイアルは土壌水銀画分の分析に供した。残りの3本は、以下に示す手順で水銀フラックスの測定に供した。恒温槽の温度を所定の温度にし、1時間静置後、空気を流通した。空気を流通して30分後、バイアルの出口側のコネクターに水銀捕集管を接続し、10分間水銀

捕集を行った。捕集した水銀は、気中水銀測定装置（WA-5F、日本インスツルメンツ社製）で定量した。空気の流量は1 L/minであり、バイアル内の換気率は0.22 minだった。

水銀フラックスは以下の式より算出した²⁾。

$$F = \frac{(C_i - C_{blank})Q}{A} \quad (2-1)$$

ここで、Fは水銀フラックス（ng/m²/h）、C_iは捕集した水銀の濃度（ng/m³）、C_{blank}は流通させた空気中の水銀濃度（ng/m³）、Qは流量（1 L/min）、Aは土壌表面の面積である。

また、温度依存性を評価するために、以下のアレニウス式より活性化エネルギーを推定した³⁾。

$$\ln(F) = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad (2-2)$$

ここで、Fは水銀フラックス（ng/m²/h）、Aは頻度因子、Eaは活性化エネルギー（J/mol）、Rは気体定数（8.314 J/mol/K）、Tは温度（K）である。

3. 2 汚染土壌の揮発量ポテンシャル測定法の検討

（1）テドラーバッグを用いた揮発量ポテンシャルの測定方法

本研究では、水銀の揮発量ポテンシャルを汚染土壌の深さにおける水銀の最大揮発量を表す指標と定義する。土壌を密閉容器に入れ、一定温度下で、密閉容器内の空気中の濃度が平衡に達した後、空気採取して濃度を測定する。濃度を土壌重量で除すことで得られた値を、揮発量ポテンシャルとする。すなわち、揮発量ポテンシャルは以下の式で表される。

$$P_{Hg} = \frac{C_{eq}}{M} \quad (2-3)$$

ここで、P_{Hg}は揮発量ポテンシャル（g Hg/(g soil L)）、C_{eq}は気相中平衡水銀濃度（g Hg/L）、Mは土壌量（g soil）である。なお、揮発量ポテンシャルの単位として本サブテーマではμg Hg/(g soil L)を用いた。今後、土壌汚染評価の実務に使用することを想定すると、第二種有害物質の基準値と同様にしてμg/gとするのが妥当と考えられる。その場合、環境条件（温度や水分）を安全側に設定し、水銀ガスの吸引量（L）や空間容積（L）等の試験条件の規格化によりg Hg/gの単位とする。

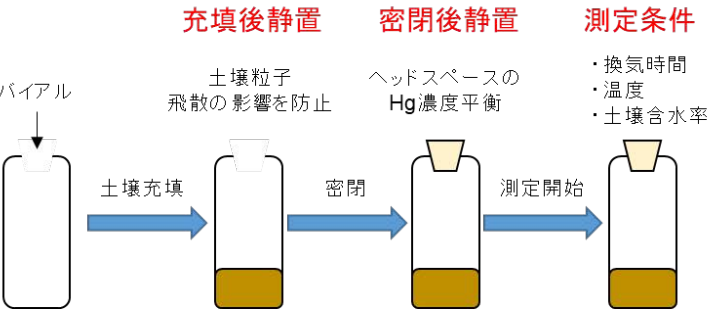
揮発量ポテンシャルを評価するために、まず、容器の検討（テドラーバッグ及びバイアル瓶）を行った。テドラーバッグに切れ込みを入れ、そこから土壌10 gの入ったシャーレを入れ、切れ込みをテープで密封した。その後、純空気を所定量入れ、一定温度、所定時間静置した後、内部の気体をポンプにより水銀捕集管に捕集し、水銀濃度を測定した。

純空気注入量の影響を評価するために、気固比が0.15、0.30及び0.45 L air/g soil（土壌10 gに対し、1.5、3.0及び4.5 L）となるように純空気を入れて、揮発量ポテンシャルを比較した。土壌は、土壌No.1を用いた。

（2）バイアル瓶を用いた揮発量ポテンシャルの測定方法

本研究では、直径5 cm、実測容積229 mLのバイアル瓶を用いて水銀揮発量ポテンシャルの測定を行った。本法は、汚染土壌を充填したバイアルのヘッドスペースに、吸引ポンプを用いて空気を流通し、水銀計あるいは水銀捕集管にガスを導いたのちに、ガス中の水銀を定量し、定量した水銀量と、通気量から、気相の平均水銀濃度を計算し、揮発量ポテンシャルを算出する。

(a) 水銀揮発ポテンシャル測定手順



(b) 水銀揮発ポテンシャルの測定



図(2)-2 バイアル瓶を用いた揮発量ポテンシャルの測定手順(a)及び測定の様子(b)

バイアル瓶による手法を検討するため、土壌充填後静置時間、密閉後静置時間、測定条件（換気時間、温度及び土壌含水率）（図(2)-2a）が、揮発量ポテンシャルに与える影響を評価した（表(2)-3）。各検討条件について以下で説明する。

土壌充填後静置時間：土壌をバイアルに充填した際、土壌粉末のバイアル内への舞い上がりが観測された。土壌が舞い上がった状態では、土壌と大気との接触面積が増加し、水銀揮発量も増加すると考えられたので、土壌を充填した直後に密閉する場合（0 day）と、土壌を充填してから1日開放状態で静置した後、密閉した場合（1 day）での比較も行い、土壌の舞い上がりの影響を評価した。

密閉後静置時間：バイアルに土壌を充填、密閉してから、吸引を始めるまでの時間であり、ヘッドスペースの水銀濃度が平衡に達するまでの時間である。本研究では、静置時間1、3及び5 hで評価した。

換気時間：図(2)-2bのように流通系で水銀揮発ポテンシャルを求める場合、バイアル内ヘッドスペースの水銀濃度が擬似平衡状態を仮定できるように小さな流量で空気を流す必要があると考えられる。ここでは、空気の流量ではなく換気時間（＝ヘッドスペース容積/流量）を用い、疑似平衡状態が仮定できる換気時間を求めた。

温度・含水率：温度と含水率は水銀放出に影響する環境パラメータであるため、これらが水銀揮発ポテンシャルに及ぼす影響も評価した。

表(2)-3 バイアル瓶による検討条件

検討条件	土壌充填後 静置時間	密閉後静 置時間	換気時間	温度	含水率
換気時間 (min)	5.3	5.3	0.21, 3.5, 5.3, 11	5.3	5.3
温度 (℃)	30	30	15	10, 20, 30	30
含水率 (%)	風乾土	10	10	風乾土	風乾土, 10, 20 (上流砂場のみ)
土壌充填後 静置時間 (day)	0, 1	1	1	1	1
密閉後 静置時間 (h)	3	1, 3, 5	3	3	3
土壌種	No. 1	No. 1	No. 1	上流砂場*	No. 1, 5, 上流砂場

*表(2)-5

(3) 土壌揮発ポテンシャルとフラックス（室内試験）の比較

土壌2～6の土壌揮発ポテンシャルを表(2)-4の条件で測定し、3. 1で得られた金属水銀フラックスとの相関を確認した。また、その他の土壌水銀に関する指標（全含有量、土壌溶出量及び逐次抽出法で得られる各画分）とフラックスとの相関も比較した。

表(2)-4 土壌揮発ポテンシャル測定条件

土壌充填後	
静置時間 (day)	1
密閉後	
静置時間 (h)	3
換気時間 (min)	5.3
温度 (°C)	30
含水率 (%)	風乾土壌

(4) 現場フラックス、土壌ガス濃度と土壌揮発ポテンシャルの関係

土壌空隙の金属水銀ガス濃度と金属水銀フラックスの関係を調査するため、旧水銀鉱山流域（イトムカ）のイトムカ川上流から下流にかけて、河川沿いにて金属水銀フラックスと土壌ガス濃度を評価した（図(2)-3）。



図(2)-3 イトムカでの測定サイト（a～d）及び土壌ガス測定の様子（e）

表(2)-5 イトムカの土壌試料理化学性（中流域の試料は未測定）

試料	含水率 (%)	強熱減量 (%)	pH*	全 Hg (mg/kg)
上流砂場	5.3±0.3	4.0±0.2	5.2±0.2	166±24
湿地土壌	8.7±0.1	16.3±0.2	5.7±0.0	82.9±8.4

*土壌:水=1:2.5で測定

金属水銀フラックスは、ダイナミックチャンバー法で測定した⁴⁾。使用したチャンバーは、底面積 0.02 m²の円筒形チャンバーである。チャンバーで土壌面を密閉したのち、0.25～0.35 L/minの流量で大気をチャンバー内に流通させ、携帯型水銀連続測定装置（EMP-2, 日本インスツルメンツ社製）に導入して水銀濃度を計測した。水銀フラックスは式（2-1）より算出した。

土壌ガス濃度（深度3～20 cm）は、ステンレス製の土壌ガスサンプラー⁵⁾を用いて測定した。土壌ガスサンプラーのガス採取孔が、所定の深度に達するようにサンプラーを土壌に挿入した。土壌ガスサンプラーを携帯型水銀連続測定装置に接続し、0.14～0.30 L/minの流量で5分ガスを吸引し、土壌ガス中金属水銀濃度を分析した。

また、採取した土壌の土壌揮発ポテンシャルを測定した。土壌揮発ポテンシャルの測定条件は、表(2)-4とした。

3. 3 被覆材が水銀揮発に及ぼす影響

覆土や遮へい材による被覆が、水銀揮発ポテンシャルに及ぼす影響を評価した。遮へい材として、砂及び黒土（いずれも水銀含有量0.1 mg/kg未満）を用いた（表(2)-6）。被覆材無及び有りともに土壌（No. 1）を22.9 g（厚み0.9 cm）バイアル（直径5 cm、実測容積229 mL）に充填し、その上に被覆材

11.5 gを被覆した。それぞれの被覆資材によって密度が異なるため、被覆材厚みは異なった。そのため、ヘッドスペース容積も変化し、換気時間は被覆材無の5.3 minに対して被覆材ありでは砂及び黒土それぞれ5.0及び4.8 minとなった。なお、3.8 min以上の換気時間であれば揮発ポテンシャルに影響を与えないことが確認されたので（図(2)-11）、換気時間の影響はないものとして評価した。その他の条件は表(2)-4と同様で実験を実施した。

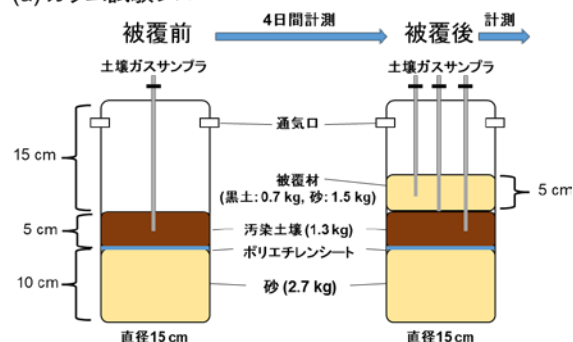
上記被覆材による水銀揮発フラックスの抑制効果や、土壌ガスの挙動を把握する目的で、土壌カラム試験も実施した。直径15 cmの土壌カラムに土台となる砂及び土台への水銀拡散防止のためのポリエチレンシートを敷き、その上に汚染土壌（No. 4）を充填した。また、汚染土壌表面から深さ2.5 cmの位置に土壌ガスサンプラーを挿入した。この土壌カラムを合計2基作製し、恒温槽内で30℃で静置した。被覆前の水銀揮発フラックスを把握するため、換気時間2.8 min（0.9 L/min）で通気口より通気し、1日1回、水銀揮発フラックスを評価した。フラックスが安定した4日目に、土壌ガス濃度も評価した（図(2)-4）。

その後、2基のうち1基には被覆材として黒土を5 cm（0.7 kg）、もう1基には砂を5 cm（1.5 kg）充填した。更に、被覆材と汚染土壌境界（深さ5 cm）及び被覆材中央（深さ2.5 cm）の深さに土壌ガスサンプラーを挿入し、被覆前と同様に水銀揮発フラックスを計測し、被覆5日目に土壌ガス中水銀濃度を計測した（図(2)-4）。換気時間は被覆前と同様、2.8 min（0.6 L/min）とした。

表(2)-6 被覆材の物性

被覆材	含水率 (%)	強熱減量 (%)	全 Hg (mg/kg)
砂	0.3±0.1	0.6±0.2	0.004±0.004
黒土	34.6±0.1	51.5±0.3	0.1±0.03

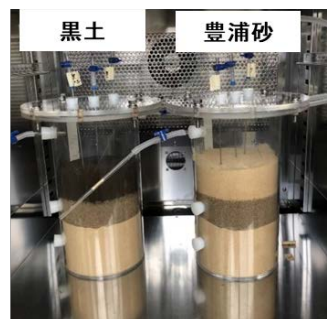
(a) カラム試験フロー



(b) 被覆前



(c) 被覆後



図(2)-4 土壌カラム試験のセットアップ (a) と被覆前 (b) 及び被覆後 (c) の様子

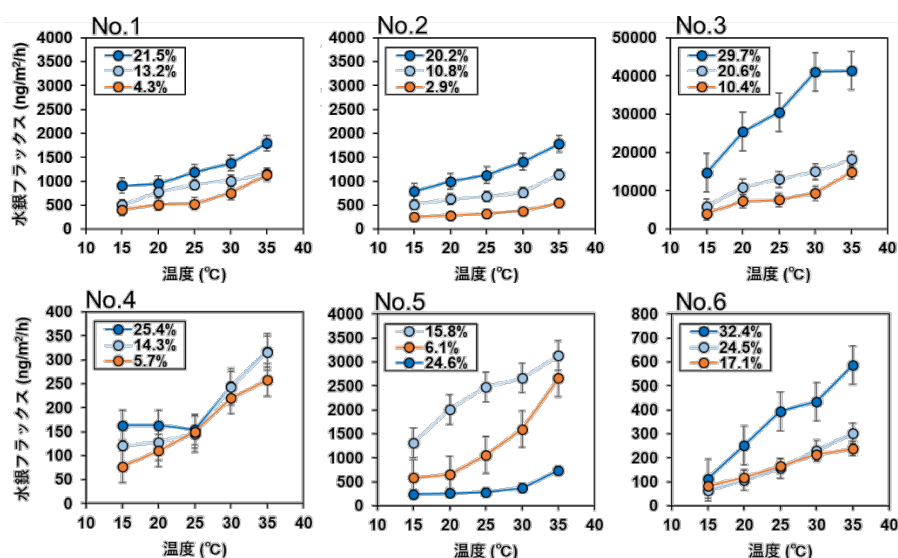
4. 結果及び考察

4. 1 汚染土壌の揮発フラックスの評価

(1) フラックスに及ぼす水分及び水銀形態の影響

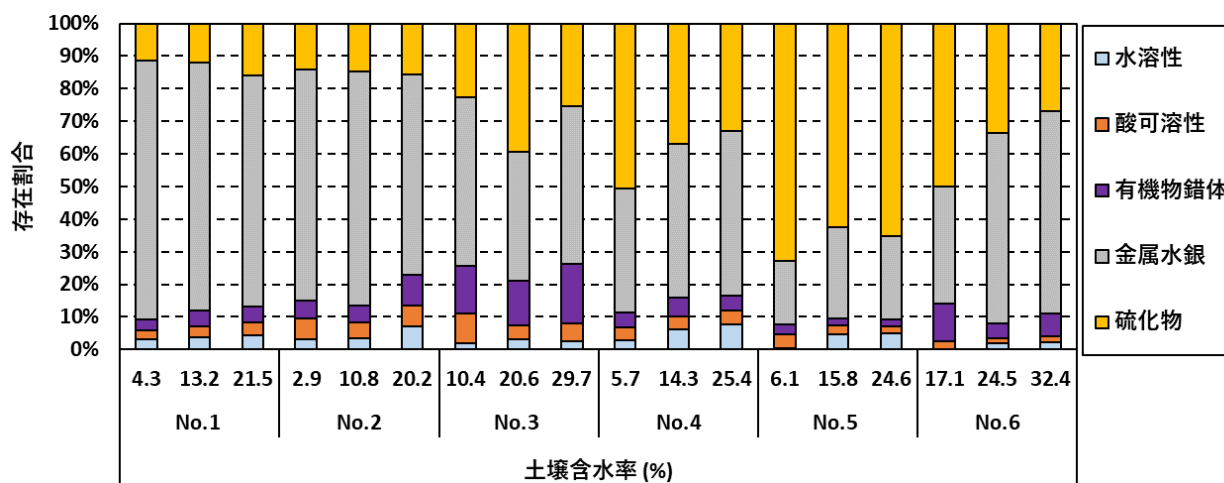
金属水銀フラックスは、土壌の種類によって異なり、温度及び土壌含水率（一部例外を除く）の増加とともに増加した（図(2)-5）。

土壌含水率は土壌からの金属水銀フラックスに影響するパラメータとして知られている³⁾。土壌水分は、微生物によるHg²⁺の還元反応⁶⁾等水銀の化学形態の変化によるフラックスの変化や、水添加による土壌中金属水銀の置換⁷⁾による金属水銀フラックスの増加をもたらす。本研究では、土壌の含水率調製を行ってから2週間静置した土壌のフラックスを評価したため、後者の水添加時置換効果の影響はないと考えられる。そこで、含水率による水銀画分の変化とフラックスとの関係について以下で考察する。



図(2)-5 温度(15～35℃)及び土壌含水率を変えた際の土壌からの水銀フラックス(各グラフ上の番号は汚染土壌の番号、凡例の数値は土壌含水率を表す)

所定の含水率に調製し、25℃暗所で2週間静置(3.1参照)した、フラックスを測定する直前の各種土壌中の水銀画分を図(2)-6に示す。土壌種によって、含水率による水銀画分の変化は異なった。No.1では含水率の増加とともに硫化物画分が増加し、金属水銀画分が減っていた。これは、培養中に土壌内が還元状態となり、金属水銀から硫化物態の水銀が生成されたためと考えられる⁸⁾。逆に、No.4～No.6では硫化物画分の減少と金属水銀画分の増加が見られた。全土壌のデータを用いた相関解析において、金属水銀画分と硫化物画分との間に強い負の相関がみられた($R=-0.955$, $p<0.01$)。



図(2)-6 各含水率(%)で2週間静置した際の汚染土壌中の水銀画分割合(各種土壌の最も低い含水率の画分は表(2)-2と同じ値)

フラックスに及ぼす水銀形態の影響を明らかにするために、水銀フラックスと各種水銀含有量との偏相関係数(温度及び水分の影響を排除)を求めた(表(2)-7)。全水銀濃度は水銀フラックスと弱い正の相関がみられたが、有意ではなかった。一方、酸可溶性、有機物錯体及び金属水銀画分の濃度は、水銀フラックスと有意な正の相関を示した。

酸可溶性画分は二価の水銀化合物(例えば酸化水銀 HgO や鉄、マンガンに吸着した水銀など)が考えられる¹⁾。二価の水銀は還元状態において金属水銀に還元されるため、水銀フラックスとの相関関係があったと考えられた⁶⁾。また、有機物錯体画分は、メチル水銀や腐植に吸着した水銀などが考えられている¹⁾。メチル水銀は、微生物による脱メチル化反応によって金属水銀に変換されることが知られてい

る⁹⁾。

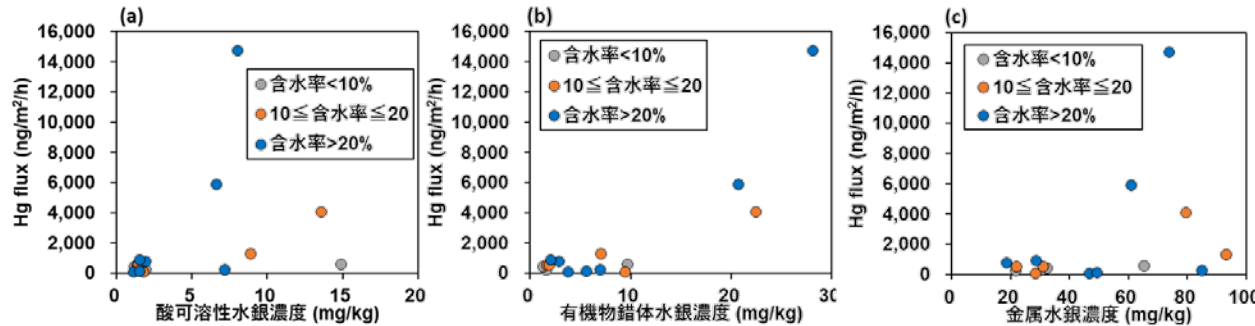
土壌から揮発する水銀は金属水銀であるため、金属水銀画分が最も水銀フラックスと相関が高いと予想されたが、実際は有機物錯体画分より相関係数は低かった（表(2)-7）。含水率が20%より高い時、金属水銀濃度の高い（40 mg/kg以上）土壌でも、水銀フラックスが低く検出されるケースが見られた（図(2)-7c）。水銀フラックスが低く検出された土壌では、加水により土壌全体が飽和されていた。土壌空隙が水で飽和されることにより、土壌中の金属水銀の移動が制限されたと考えられる⁷⁾。

以上のように、土壌水分は水銀画分の変化や、還元反応に影響することで、金属水銀フラックスに影響を及ぼしたと考えられる。

表(2)-7 水銀フラックスと各種水銀含有量（全水銀含有量に図(2)-6の各種水銀画分割合を掛けて算出）との偏相関係数（温度及び水分の影響を排除）

全水銀	水溶性	酸可溶性	有機物錯体	金属水銀	硫化物
0.156	-0.005	0.443**	0.808**	0.374**	-0.011

** $p<0.01$

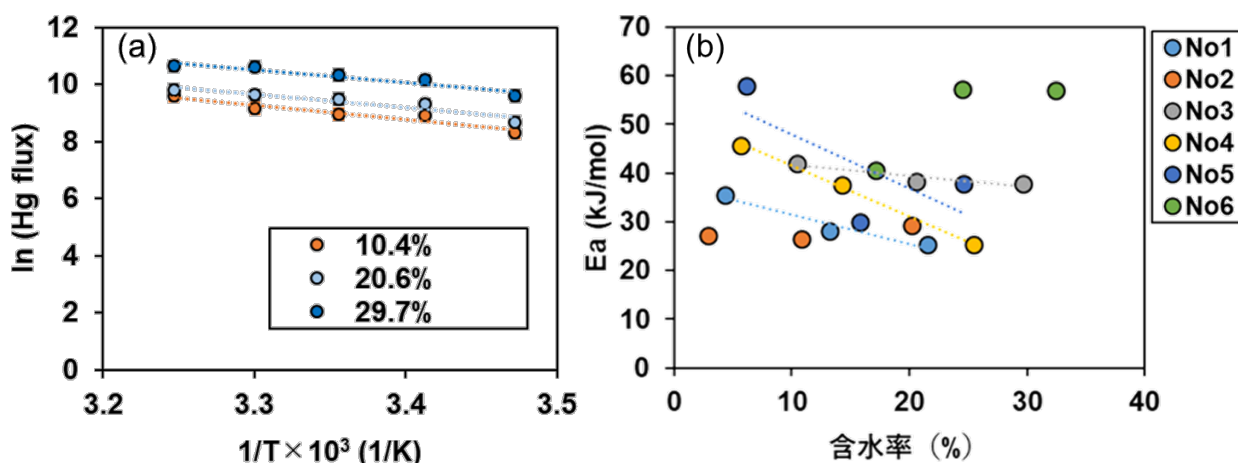


図(2)-7 15℃における酸可溶性水銀 (a)、有機物錯体水銀 (b) 及び金属水銀濃度 (c) と水銀フラックスの相関図

(2) フラックスに及ぼす温度の影響

各種土壌の水銀揮発フラックス（図(2)-5）に及ぼす温度の影響を評価するために、各種土壌のアレニウスプロット³⁾を解析した。すべての土壌・水分条件において、温度と水銀フラックスの関係はアレニウスプロットで近似可能であり（ $R^2 = 0.73 \sim 0.99$ 、図(2)-8aでは土壌3のデータを参考までに示す）、水銀フラックスの温度依存性が確認された。得られた活性化エネルギー E_a は25~59 kJ/molであり、文献値（29~109 kJ/mol）²⁻³⁾の範囲内であった。

活性化エネルギー E_a と含水率の相関関係は、土壌種毎に異なった（図(2)-8b）。土壌No. 1, 3, 4及び5は、含水率とともに E_a が低下する傾向にあった。つまり、含水率が高いほど、温度の影響を受けにくくなっていると考えられる。逆に、No. 6では、含水率が高くなると E_a が上昇し、温度の影響を受けやすくなると考えられた。以上のように、温度依存性は土壌及び含水率に影響を受けることが示唆された。



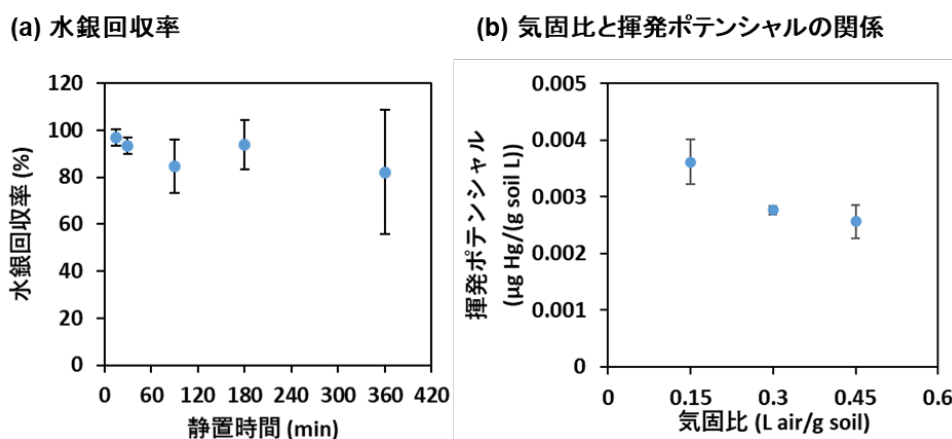
図(2)-8 水銀フラックスのアレニウスプロット (a, 土壌No. 3) 及び各種土壌の含水率と活性化エネルギー E_a の関係 (b)

4. 2 汚染土壌の揮発量ポテンシャル測定法の検討

(1) テドラーバッグを用いた揮発量ポテンシャルの測定方法

テドラーバッグを用いた水銀の揮発量ポテンシャルの測定にあたり、テドラーバッグの水銀ガスの密閉性を評価した (図(2)-9a)。水銀ガス注入後30 minまでの水銀回収率 (注入した水銀量に対して、所定時間経過後に定量された水銀量の割合) は90%以上だった。90 minを経過すると回収率のばらつきは大きくなり、80%台の回収率も観測された。このことから、静置時間は30 min以内であれば揮発量ポテンシャルの評価ができると考えられた。

土壌No. 1を用いた水銀揮発ポテンシャル測定における気固比の影響を図(2)-9bに示す。気固比の増加 (気相体積の増加) に伴い水銀揮発ポテンシャルは低下する傾向を示した。以上の結果から、テドラーバッグを用いても揮発ポテンシャルの測定は可能と考えられたが、図(2)-9aに示されるように長時間の静置による水銀ガスの漏洩による誤評価の恐れが考えられたので、バイアルによる揮発量ポテンシャルの測定方法も検討した。



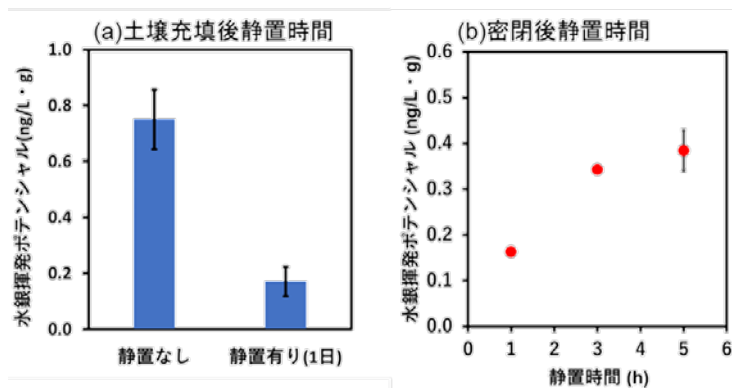
図(2)-9 水銀ガスを注入したテドラーバッグ内の水銀回収率 (25℃) (a) 及び水銀揮発ポテンシャルと気固比の関係 (土壌1) (b)

(2) バイアル瓶を用いた揮発量ポテンシャルの測定方法

土壌充填後静置時間が0 day (乾燥土壌をバイアルに充填した直後に揮発ポテンシャル測定) の場合、揮発量ポテンシャルは $0.75 \text{ ng}/(\text{L g soil})$ だった。静置時間が1日の場合は、その約20%である $0.17 \text{ ng}/(\text{L g soil})$ となった (図(2)-10a)。そのため、土壌を充填してから1日静置したほうが、土壌

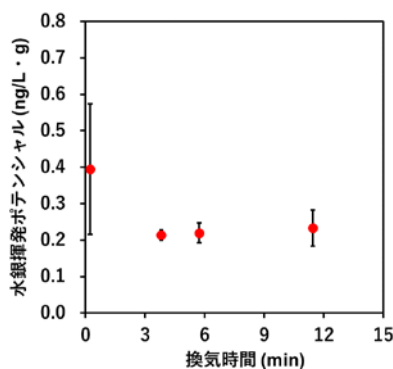
の舞い上がりによる影響を抑制できると考えられた。

土壌を充填したバイアルを密閉し、測定までの静置時間が長くなるほど、水銀揮発ポテンシャルは、上昇した（図(2)-10b）。一方、水銀揮発ポテンシャルの増加の程度は、1から3時間では約2倍の増加だったのに対し、3から5時間では約1.1倍の増加であった。そのため、静置3時間でほぼバイアル内のヘッドスペースの水銀濃度は平衡に達していたと考えられる。そのため、土壌充填後1日以上開放状態で静置したのちに、3時間以上密閉し、ヘッドスペースの吸引を開始することが望ましいと考えられる。



図(2)-10 土壌充填後（密閉前）（a）及び密閉後（b）の静置時間が水銀揮発ポテンシャルに及ぼす影響

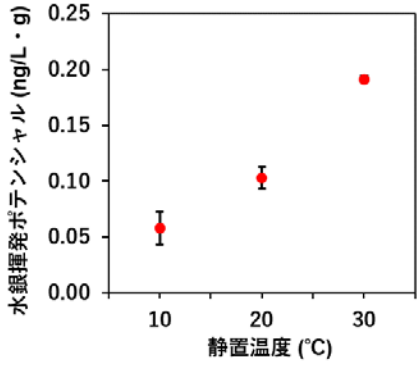
換気時間が長くなる、すなわち、流量が小さくなると、水銀揮発ポテンシャルは低下した（図(2)-11）。換気時間が短い場合、気相中水銀の系外への流出量が増加し、ヘッドスペースの水銀濃度が低くなる。その結果、土壌-ヘッドスペース間の金属水銀濃度差が大きくなり、水銀揮発量も大きくなったと推察される⁴⁾。換気時間3.8, 5.7, 12 minではほぼ同等の水銀揮発ポテンシャルとなったことから、3.8 min以上の換気時間であれば、擬平衡状態を保ったまま吸引できると考えられる。



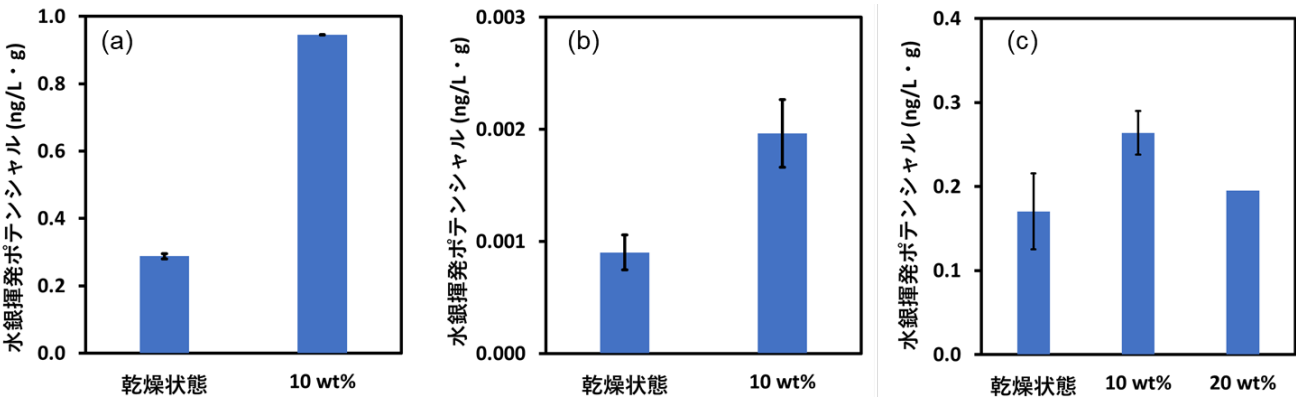
図(2)-11 換気時間が水銀揮発ポテンシャルに及ぼす影響

水銀揮発ポテンシャルは、温度とともに上昇した（図(2)-12）。これは、温度の上昇に伴い、金属水銀の蒸気圧上昇¹⁰⁾や、土壌に吸着した金属水銀の脱着³⁾が起こるためと考えられる。

土壌含水率を変化させた場合、乾燥状態よりも含水率10%の方が揮発ポテンシャルが高くなった（図(2)-13）。一方、含水率を20%にまで上げると、含水率10%に対して土壌揮発ポテンシャルが39%低下した（図(2)-13c）。含水率20%において土壌No. 7は飽和していたことから、図(2)-7cと同様に、飽和により金属水銀の土壌内での移動が制限されたためと考えられる。



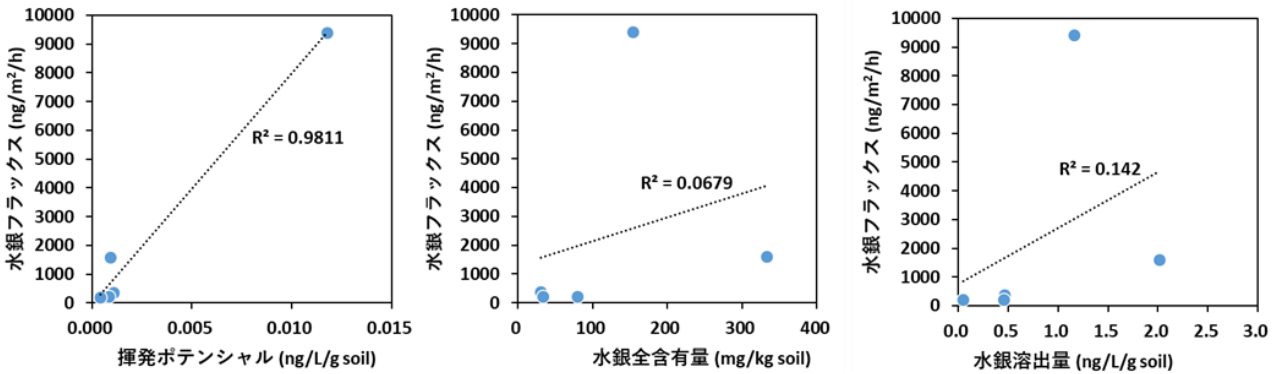
図(2)-12 静置温度が水銀揮発ポテンシャルに及ぼす影響



図(2)-13 乾燥状態と加水（10%）における種々の土壌（No. 1（a）、No. 5（b）及び上流砂場（c））の水銀揮発ポテンシャル

（3）土壌揮発ポテンシャルとフラックス（室内試験）の比較

5種類の土壌（No. 2～No. 6）の水銀揮発フラックス（図(2)-5）（風乾土壌、30℃）は、水銀揮発ポテンシャルと有意な正の相関がみられた（図(2)-14a）。一方、水銀揮発フラックスは、水銀の含有量試験結果や溶出量試験結果との相関関係は見られなかった（図(2)-14b及びc）。そのため、汚染土壌からの水銀の揮発性は全含有量や溶出量調査では評価できず、揮発ポテンシャルの方が有効であることが示された。



図(2)-14 水銀フラックスと各種土壌水銀指標（揮発ポテンシャル（a）、土壌全含有量（b）、溶出量（c））

（4）現場フラックス、土壌ガス濃度と土壌揮発ポテンシャルの関係

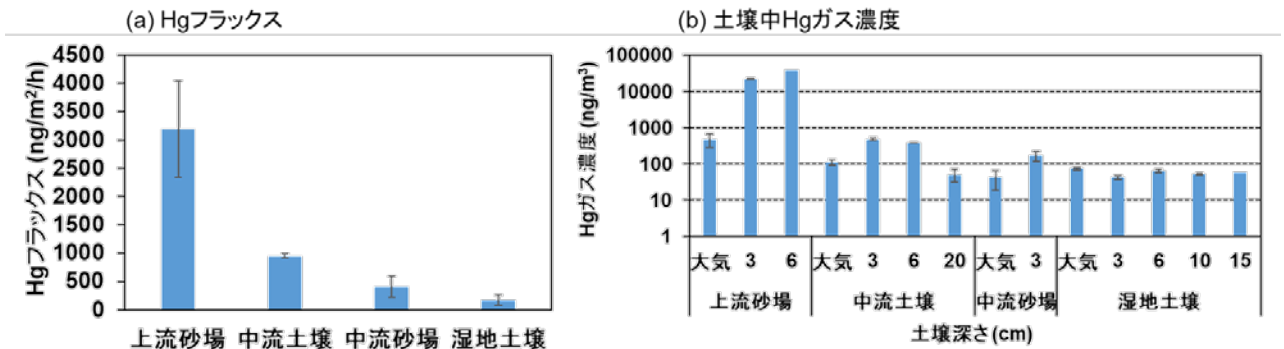
イトムカ川流域土壌における金属水銀フラックスは、上流砂場、中流土壌、中流砂場、湿地土壌の順に低くなる傾向が見られた（図(2)-15a）。上流砂場の全水銀含有量は湿地土壌の2倍程度であったため

(表(2)-5)、水銀含量がフラックスの差に影響したと考えられた。

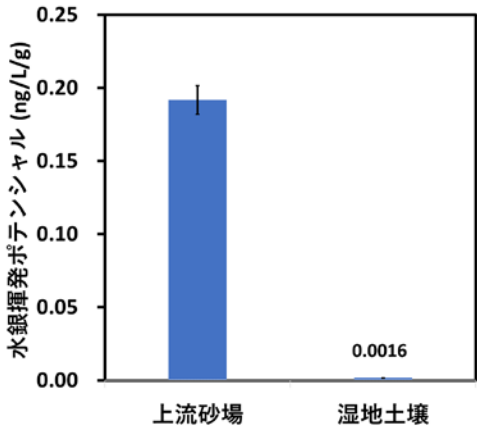
土壌ガス中の金属水銀濃度はほとんどのサイトにおいて大気中の水銀ガス濃度より高く、金属水銀が土壌から大気に放出されていることが示唆された。大気中水銀濃度は中流土壌、中流砂場及び湿地土壌では42～112 ng/m³と、都市部や農地等での報告値（未検出から92 ng/m³）¹¹⁾と一致した。水銀フラックスが最も高かった上流砂場では大気中水銀濃度が469 ng/m³とその他のサイトの数倍程度高かった。

上流砂場及び湿地土壌の揮発ポテンシャルは、水銀フラックス及び土壌ガス濃度と同様、上流砂場の方が湿地土壌よりも高かった（図(2)-16）。このことから、土壌揮発ポテンシャルは土壌ガス濃度及び水銀フラックスとの関連があることが明らかとなった。

以上より、本研究で提案した水銀揮発ポテンシャルは、土壌ガス濃度及びフラックスと関わりがあり、水銀汚染土壌からの揮発経由の摂取リスクの評価に活用しうることが示された。



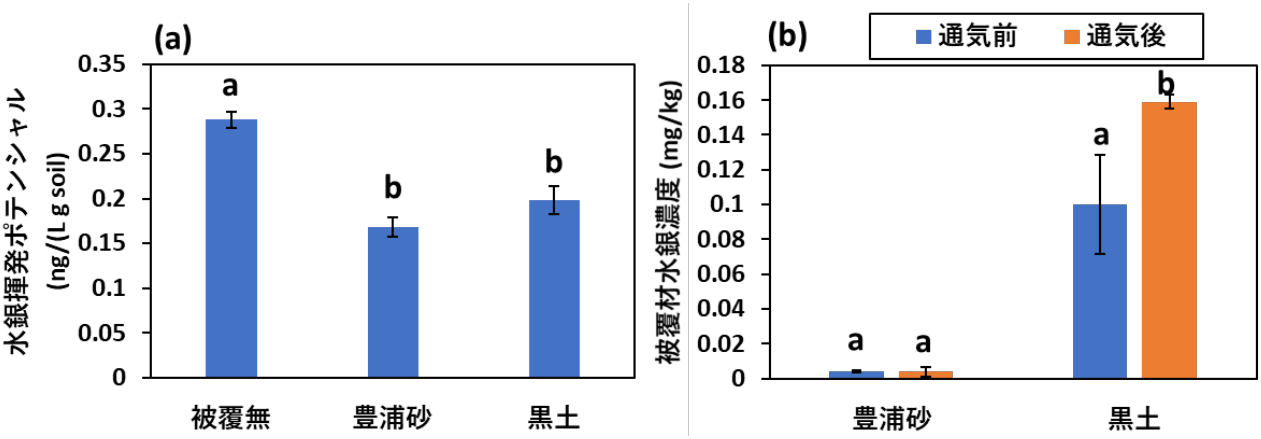
図(2)-15 イトムカ流域の金属水銀フラックス (a) 及び大気と土壌ガス中金属水銀濃度 (b)



図(2)-16 上流砂場及び湿地土壌の水銀揮発ポテンシャル

4. 3 被覆材が水銀揮発に及ぼす影響

砂及び黒土を汚染土壌に被覆した場合、水銀揮発ポテンシャルは被覆なしに対してそれぞれ42%、及び31%の削減となった（図(2)-17a）。揮発ポテンシャル測定前後の砂に含まれる水銀含量に、有意な差は見られなかった（図(2)-17b）。一方、黒土では水銀含量に有意な増加が見られた（図(2)-17b）。そのため、黒土による被覆では、水銀が黒土に吸着することによって揮発量が低下したと考えられる。金属水銀は腐植酸によく吸着することが知られている¹²⁾。そのため、汚染土壌から移動した金属水銀が黒土に含まれる腐植酸などの有機物に吸着したものと考えられる。吸着作用のない砂よりも黒土による削減率が小さかったのは、黒土層の空隙率が74%と、砂の62%より高く、黒土の空隙内を金属水銀が移動しやすかったためと考えられた。

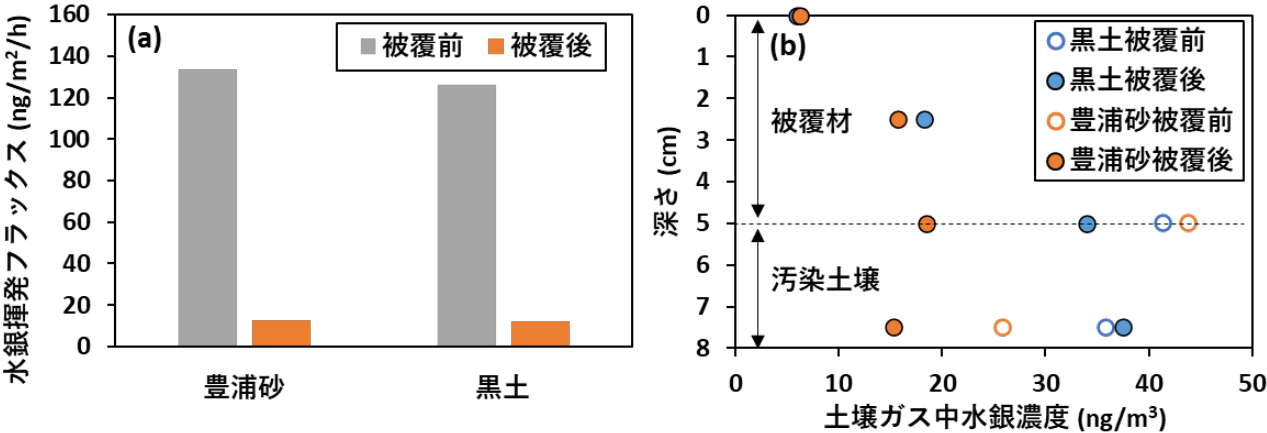


図(2)-17 被覆材の有無による水銀揮発ポテンシャル (a) 及び揮発ポテンシャル測定前後（通気前後）の被覆材中水銀濃度 (b)。

土壌カラムを用いた被覆試験の結果、豊浦砂及び黒土による被覆は、被覆前に比べ、水銀揮発フラックスを90%削減した（図(2)-18a）。被覆前の深さ2.5 cm（図(2)-18bでは深さ7.5 cmに相当）の土壌ガス濃度は、黒土被覆用と豊浦砂被覆用のカラムでは異なる濃度を示した。また、大気中濃度の方が土壌内濃度よりも高かったため、より高濃度の箇所が2.5 cmより浅い表層に存在することが考えられた。

いずれの被覆材で被覆した場合でも、汚染土壌内（7.5 cm）と汚染土-被覆材境界（5 cm）の土壌ガス濃度間に大きな差は見られなかった。一方、被覆材中の水銀ガス濃度（図(2)-18b）は、汚染土壌との境界（深さ5 cm）からほぼ直線的に減少し、大気へと放出されていることが示された。

被覆材中の気相率は黒土（52%）の方が豊浦砂（34%）より高いにもかかわらず、被覆後の水銀揮発フラックスは同程度であった（図(2)-18a）。被覆試験終了時における、被覆材上下の水銀含有量は、黒土の被覆材下層において顕著に増加していた（表(2)-8）。揮発ポテンシャルと同様、吸着の影響により、気相率が砂層より高いにも関わらず、同程度のフラックスになったと考えられる。以上より、砂や黒土といった資材による被覆が水銀揮発の抑制に有効であることが示された。また、被覆材による水銀揮発抑制作用を水銀揮発ポテンシャルによって評価することが可能であることが分かった。



図(2)-18 カラム被覆前後の水銀揮発フラックス (a) 及び被覆前と被覆5日目の土壌水銀ガス濃度 (b)。被覆前の深さ5 cmは土壌表面（大気中）を表す。

表(2)-8 被覆資材中の金属水銀濃度の変化 (mg Hg/kg dry)

被覆材	被覆前	被覆実験終了時	
		被覆材上層 0-2.5 cm	被覆材下層 2.5-5.0 cm
砂	0.0041	0.012	0.046
黒土	0.10	0.12	5.0

5. 研究目標の達成状況

①5種類の汚染土壌を敷き詰めたバイアル土層実験を行い、揮発フラックスに影響する因子（温度、水分、形態）を解明した。②揮発ポテンシャルと土壌ガス濃度、揮発フラックスとの関係を明らかにし、土壌揮発量ポテンシャルの評価手法を確立した。③揮発ポテンシャル及び土壌カラムを用いて、覆土や遮蔽材など被覆効果を実験的に解明した。

以上のように、研究目標として3種類の土壌を対象とする計画であったが、①6種類の特徴や濃度が異なる土壌について揮発フラックスの特性を把握でき、計画を上回る検討ができた。また、②及び③の項目についても、各種の試験と解析が実施され、当初の研究目標を達成している。

6. 引用文献

- 1) N. S. Bloom, E. Preus, J. Katon, *et al.*: *Analytica Chimica Acta*, 479, 233-248 (2003), Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils.
- 2) D. Kocman and M. Horvat: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 1417-1426 (2010), A laboratory based experimental study of mercury emission from contaminated soils in the River Idrijca catchment.
- 3) H. Zhang, S. E. Lindberg, F. J. Marsik, *et al.*: *Water Air and Soil Pollution*, 126, 151-169 (2001), Mercury air/surface exchange kinetics of background soils of the Tahquamenon River watershed in the Michigan Upper Peninsula.
- 4) C. S. Eckley, M. Gustin, C. J. Lin, *et al.*: *Atmospheric Environment*, 44, 194-203 (2010), The influence of dynamic chamber design and operating parameters on calculated surface-to-air mercury fluxes.
- 5) S. Riya, J. Min, S. Zhou, *et al.*: *Pedosphere*, 22, 764-775 (2012), Short-Term Responses of Nitrous Oxide Emissions and Concentration Profiles to Fertilization and Irrigation in Greenhouse Vegetable Cultivation.
- 6) R. Pannu, S. D. Siciliano and N. J. O'Driscoll: *Environmental pollution*, 193, 138-146 (2014), Quantifying the effects of soil temperature, moisture and sterilization on elemental mercury formation in boreal soils.
- 7) C. Briggs and M. S. Gustin: *Water Air and Soil Pollution*, 224, (2013), Building upon the Conceptual Model for Soil Mercury Flux: Evidence of a Link Between Moisture Evaporation and Hg Evasion.
- 8) M. O. Barnett, L. A. Harris, R. R. Turner, *et al.*: *Environmental science & technology*, 31, 3037-3043 (1997), Formation of mercuric sulfide in soil.
- 9) M. R. Winfrey and J. W. M. Rudd: *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9, 853-869 (1990), ENVIRONMENTAL-FACTORS AFFECTING THE FORMATION OF METHYLMERCURY IN LOW PH LAKES.
- 10) M. L. Huber, A. Laesecke and D. G. Friend: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 7351-7361 (2006), Correlation for the vapor pressure of mercury.
- 11) K. Marumoto and M. Sakata: *Chikyukagaku*, 34, 59-75 (2000), Review of recent studies on mercury in the atmosphere.
- 12) S. C. Fang: *Environmental science & technology*, 12, 285-288 (1978), SORPTION AND TRANSFORMATION OF MERCURY-VAPOR BY DRY SOIL.

Ⅱ－３ 汚染土壌から地上への揮発フラックス及び地上空気吸入によるリスクの評価方法に関する実証的検討

国際航業株式会社

フェロー 防災環境事業部（地盤環境研究）

中島 誠

〔要旨〕

わが国の汚染サイト特性や土壌・地下水環境への適用性を考慮して、汚染土壌から地上（屋外）への揮発フラックス及び地上空気吸入によるリスクを評価するための手順やモデルを検討・提案するため、代表的な揮発性有機化合物（VOC）であるトリクロロエチレン（TCE）及びベンゼンを対象に、国内外の代表的なリスク評価モデルの評価方法の検討、土壌・地下水中の汚染物質の地上拡散による健康リスク評価モデルの検討、土壌カラム試験による不飽和土壌中での汚染物質の拡散モデル式の検討、及び実汚染サイトにおけるデータ取得による検討を行った。

国内外の代表的なリスク評価モデルの検討では、国内外の代表的なリスク評価モデルとしてRBCA、CSOIL、CLEA、GERAS、KT-RISK、SERAMの六つを取り上げ、汚染土壌中での汚染物質の三相（固相、液相、気相）分配、土壌中での汚染物質の上方への拡散、地表面土壌から地上への汚染物質の拡散、地上空気中での汚染物質の拡散、地上空気中の汚染物質の吸入による健康リスクの評価の五つのステップに分けて評価方法をRBCA型とCSOIL型の二つに大別して整理した。これらはいずれも地下の構造を均質な土壌からなる一層で表すBOXモデルを用いて地上における気圧、気温、風速及び地下における土壌の温度、水分状態が一定の状態にあるときの平衡状態におけるリスクを評価するモデルであり、本研究で検討・提案するリスク評価モデルにおいても同じ考え方を踏襲した。

土壌カラム試験による不飽和土壌中での汚染物質の拡散モデル式の検討では、汚染物質の種類、土壌の種類、水分状態、温度及び層構造種の違いが地上への揮発フラックスの大きさに与える影響特性が把握されるとともに、提案するリスク評価方法による算定値が揮発フラックスの実測値よりも小さくなることが多いという課題があること、算定値と実測値で土壌水分量の変化に対する揮発フラックスの変化特性に違いがあることが把握された。

実汚染サイトにおけるデータ取得による検討では、リスク評価モデルにおいて土壌の汚染状態を表す入力パラメータとして用いるための指標として土壌揮発量ポテンシャルを提案し、測定方法の検討、実汚染土及び模擬汚染土におけるデータ取得を行った。その結果、汚染土壌の土壌揮発量ポテンシャルを測定し、土壌間隙ガス濃度を設定できる可能性があることが把握された。

1. 研究開発目的

TCE及びベンゼンを対象として、国内外の代表的なリスク評価モデル（BOXモデル）で採用されている「汚染土壌から地上空気への揮発フラックス及び地上空気の吸入による健康リスクの評価方法」について比較検討を行い、わが国の汚染サイト特性や土壌・地下水環境に適したリスク評価の手順やモデルを構築することを目的とした。

2. 研究目標

研究目標は、次の通りである。

- ①土壌・地下水中の汚染物質の地上拡散による健康リスクの予測評価モデルについて、国内外の代表的なモデルの評価方法を比較検討し、わが国独自の予測評価手法を構築する。
- ②TCE及びベンゼンを対象に、土壌カラム試験を行い、既往研究で提案されている不飽和土壌中の汚染物質の拡散モデル式の妥当性を評価する。
- ③実汚染土壌サイトにおける調査で採取された汚染土壌を収集し、土壌揮発量ポテンシャルと土壌溶出量、土壌全含有量の関係を把握する。

3. 研究開発内容

(1) 国内外の代表的なリスク評価モデルの評価方法の比較検討

国内外の代表的なリスク評価モデルとしてRBCA (Risk-based Corrective Action) モデル (アメリカ)¹⁾、CSOILモデル (オランダ)²⁾、CLEA (Contaminated Land Exposure Assessment) モデル (イギリス)³⁾、GERAS (地圏環境リスク評価システム、産業技術総合研究所・東北大学)^{4), 5)}、KT-RISK (土壌・地下水汚染リスク評価システム、国際航業・清華大学)^{6)~8)}、SERAM (サイト環境リスク評価モデル、土壌環境センター)⁹⁾の六つを取り上げ、汚染土壌から地上 (屋外) への揮発フラックス及び地上空気吸入によるリスクの評価方法を比較し、二つのタイプに類型化し、整理した。

リスク評価方法の比較検討は、リスク評価における計算過程を①汚染土壌中での汚染物質の三相 (固相、液相、気相) 分配、②土壌中での汚染物質の上方への拡散、③地表面土壌から地上への汚染物質の拡散、④地上空気中での汚染物質の拡散、⑤地上空気中の汚染物質の吸入による健康リスクの評価の五つのステップに分け、ステップごとに行った。

(2) 土壌・地下水中の汚染物質の地上拡散による健康リスク評価モデルの検討

国内外の代表的なリスク評価モデルの評価方法を比較検討した結果に基づき、わが国の汚染サイト特性や土壌・地下水環境に適したリスク評価の手順やモデルについて検討した。リスク評価モデルの検討にあたっては、わが国の土壌汚染対策法に組み込む場合を想定し、土壌汚染状況調査を行ってその結果をもとに健康リスクを評価する方法とすることを前提条件として設定した。

(3) 土壌カラム試験による不飽和土壌中での汚染物質の拡散モデル式の検討

(1) で示した五つのステップ (①~⑤) の内、②から③に至る過程、すなわち汚染土壌中を汚染物質が上方へ移動し、地上への揮発フラックスとなる過程について、代表的なVOCであるTCE及びベンゼンを対象に土壌カラム試験を行い、汚染物質の種類、土壌の種類、温度、水分状態及び層構造の違いが揮発フラックスの大きさに与える影響を把握するとともに、(2) で提案するリスク評価モデルにおける評価方法の適用性を検討した。表(3)-1に、TCE及びベンゼンの物理化学的性質を示す。

土壌カラム試験における各ケースの試験条件を表(3)-2に示す。ケースA1 (TCE、豊浦砂、pF 1.8、25℃) を基本に、汚染物質の種類、土壌種、土壌水分状態、温度のいずれかを変えたケース (A2~A6、B1、B2)、及び豊浦砂と有機質土が二層構造で存在するケース (C1、C2) を設定した。

図(3)-1に、土壌カラム試験装置の概念図を示す。土壌を充填するカラム部分は内径5 cm、長さ30 cmのステンレス管であり、下部には深さ5 cmのステンレス製の原液溜めタンク (下部タンク) を、上部には高さ5 cmの透明アクリル製の空気交換用タンク (上部タンク) をそれぞれ接続している。

試験土壌は、100 mL円筒 (ステンレス製) に一定の密度となるよう充填し、保水性試験 (JGS 0231) の方法により所定の水分状態 (pF値) に調整した後、100 mL円筒から取り出してステンレスパッド上でほぐしたものとし、ISO 20268-3¹³⁾に記された方法 (高さ30 cmを5等分して6 cmごとに重量125 gのランマーを20 cm上から3回落下させて締め固める方法) により充填した。

各ケースでは、土壌充填後のカラムをインキュベータ内に設置した後、カラム内の温度が設定値で

表(3)-1 TCE及びベンゼンの物理化学的性質

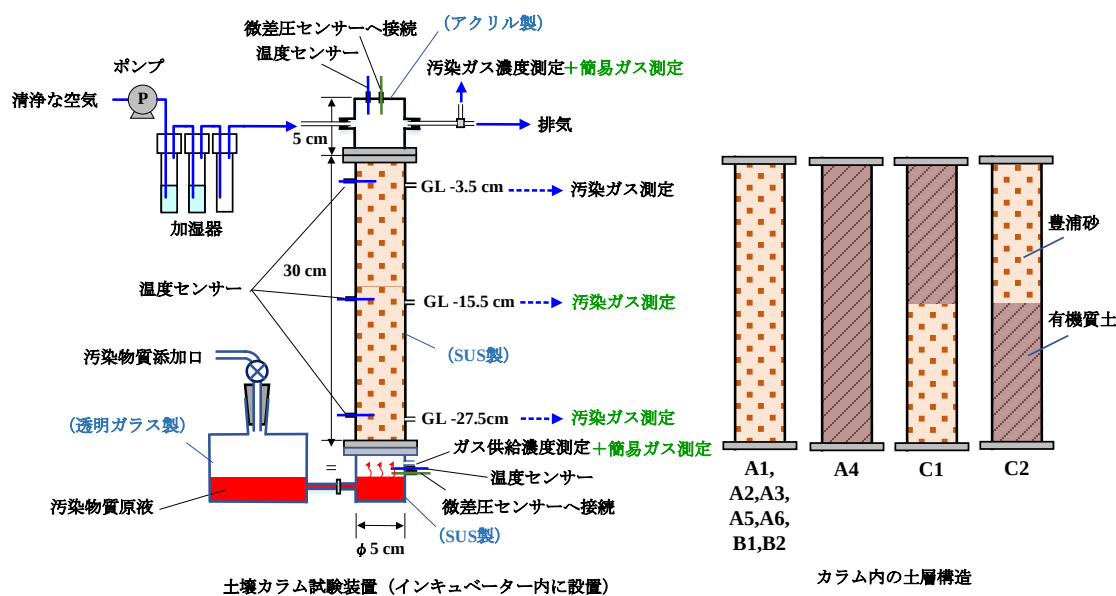
物質 温度		TCE		ベンゼン (25℃)
		(25℃)	(15℃)	
分子量	M (g/mol)	131.4		78.1
密度	ρ_H (g/cm ³)	1.4		0.87
ヘンリー定数 ^{*1}	H (Pa・m ³ /mol)	9.64×10^2	6.04×10^2	5.57×10^2
空気中での拡散係数 ^{*2}	D_a (m ² /s)	8.77×10^{-6}	8.12×10^{-6}	8.64×10^{-6}
水中での拡散係数 ^{*2}	D_w (m ² /s)	9.89×10^{-10}	7.45×10^{-10}	1.15×10^{-9}

*1 TCEのHはMackayら¹⁰⁾に示されている温度依存性の式を用いて算出した値で、ベンゼンのHはU. S. EPA¹¹⁾による値

*2 Yaws¹²⁾による値

表(3)-2 土壌カラム試験における各ケースの試験条件

ケース	汚染物質	土壌	調整時 土壌水分	温度	
A1	TCE	豊浦砂	pF 1.8	25℃	
A2			pF 2.7		
A3			pF 1.8	15℃	
A4					
A5		豊浦砂	pF 1.7	25℃	
A6			pF 1.5		
B1	pF 1.8				
B2	pF 2.7				
C1	TCE	上部：有機質土 下部：豊浦砂	pF 1.8		
C2		上部：豊浦砂 下部：有機質土			



図(3)-1 土壌カラム試験装置及び各ケースにおけるカラム内の土層構造の概念図

ほぼ一定になるまで一晩程度静置した。続いて、汚染物質原液を透明ガラス容器から（ガラス窓付き下部タンク使用時は添加口から）下部タンク内へ添加し、密閉した後、加湿空気0.2 L/minの上部タンクへの通気（換気回数0.2回/s）を開始し、試験を開始した。

試験開始後は、地上タンク内から排気される空気中のVOC濃度をPIDガスモニター（理研計器製、GX-6000）でモニタリングするとともに、インキュベータ内の気圧、気温及び湿度、上部タンク内空気と下部タンク内空気の差圧、上部タンク内空気、下部タンク内空気及び土壌の温度もモニタリングし、環境条件の変化の状況を把握した。そして、地上タンク内への揮発フラックスが平衡に達したと判断された段階で上部タンク内からの排気、各深さの土壌間隙ガス及び下部タンク内空気をシリンジにて採取し、試験を終了した。ここで、シリンジにて採取した空気及び間隙ガス中の汚染物質濃度をGC/M分析により把握し、地上への揮発フラックスを算定した。

各試験では、カラム内への土壌の充填と同じ方法により100 mL円筒に試験土壌を充填し、土粒子密度（JIS A 1212）、土壌の湿潤密度（JIS A 1225）、粒度（JIS A 1204）、有機物含有率（JGS 0231）、保水性（JGS 0231）、透水（JIS A 1218）、透気の各試験を行って試験土壌の物理特性を把握するとともに、試験終了時にカラム内の土壌をほぼ4分割して採取し、汚染物質の土壌含有量（底質調査法Ⅱ、6.1.2のヘッドスペースガスGC/MS法）及び含水率（105℃乾燥法）を測定した。

提案するリスク評価モデルにおける評価方法の適用性の検討では、提案するリスク評価モデルで用い

る土壤気相中での汚染物質の相対拡散係数（屈曲度） $D_{sa}/D_a(-)$ の算定式（式6）を含む8種類の提案式（表(3)-3）を用いて土壤気相中における汚染物質の拡散フラックスを算定し、土壤カラム試験で測定された揮発フラックス実測値と比較し、検討した。ここで、 D_{sa} ：土壤中での汚染物質の気相拡散係数（ m^2/s ）、 D_a ：空気中での汚染物質の拡散係数（ m^2/s ）、 θ_a ：土壤気相体積分率（-）、 ϕ ：間隙率（-）である。

表(3)-3 D_{sa}/D_a 算定に用いた8種類の提案式

No.	Evaluation formula	Reference
1	$D_{sa}/D_a = 0.66 \theta_a$	Penman (1940) ¹⁴⁾
2	$D_{sa}/D_a = 0.435 \theta_a$	Abu-El-Sha'r & Abriola (1997) ¹⁵⁾
3	$D_{sa}/D_a = \theta_a^{2/3}$	Marshall (1958) ¹⁶⁾
4	$D_{sa}/D_a = \theta_a^{4/3}$	Millington (1959) ¹⁷⁾
5	$D_{sa}/D_a = \theta_a^{7/3}$	Lai et al. (1976) ¹⁸⁾
6	$D_{sa}/D_a = \theta_a^{10/3} / \phi^2$	Millington & Quirk (1961) ¹⁹⁾
7	$D_{sa}/D_a = \theta_a^2 / \phi^{3/2}$	Jin & July (1996) ²⁰⁾
8	$D_{sa}/D_a = \theta_a^{5/2} / \phi$	Muldup et al. (2000) ²¹⁾

（４）実汚染サイトにおけるデータ取得による検討

実汚染サイトにおけるデータ取得を行うため、VOCを対象に、土壤揮発量ポテンシャルの測定方法とフラックスチャンバー試験装置の検討を行った。

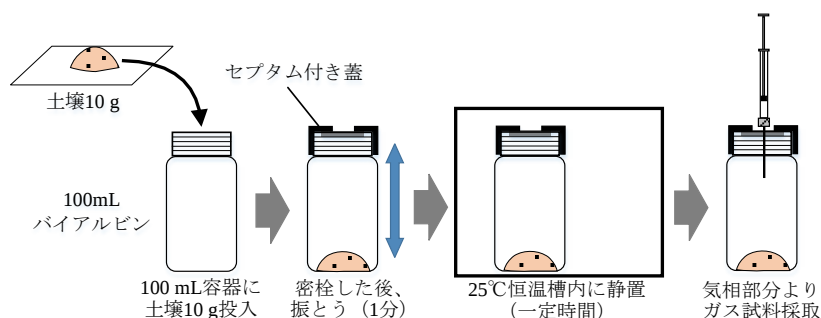
１）土壤揮発量ポテンシャルの測定方法の検討

土壤揮発量ポテンシャルは、汚染土壤の深さにおける汚染物質の最大揮発量を表す指標として提案するものであり、土壤中の汚染物質の全量（全含有量）の代わりにリスク評価モデルの入力値とすることを想定した。土壤揮発量ポテンシャルの測定方法については、土壤汚染調査において現場で行うことが可能な方法であることとし、図(3)-2に示す方法を基本に、土壤を入れて密封した状態で恒温槽内に静置している間に汚染ガスが漏洩し、測定値に影響することがない試料容器を選定するための予備試験を2種類行った。

予備試験に用いた試料容器は次のとおりである。

- A：褐色バイアル瓶（SVG-100、容量100 mL）＋液状用ふっ素ETFEライナーゴム栓＋穴あきメラニンキャップ（いずれも日電理化硝子製）
- B：褐色バイアル瓶（V-100、容量100 mL）＋液状用ふっ素ETFEライナーゴム栓＋アルミシール（いずれも日電理化硝子製）
- C：コック付ポリフッ素化樹脂バッグ（アズワン、容量1 L）（試料入口用の切れ目を入れ、ビニルテープで密封）
- D：コック付ポリフッ素化樹脂バッグ（アズワン、容量1 L） ※Cとの対照用）

予備試験1では、試料容器A～Dに14種VOC混合標準液（富士フィルム和光純薬製、各1 mg/mLメタノール溶液）をそれぞれ5 mLずつ注入し、密封・振とうしてVOCを全て揮発させた後、25℃の恒温槽（三菱エンジニアリング製、SLC-25A）内に10分間静置した。そして、その10分間後の状態からの恒温槽内への静置



図(3)-2 土壤揮発量ポテンシャル測定方法の概念図

時間に対する汚染ガス中の各物質の濃度の変化をシリンジ採取－GC-PID/DELCD分析（SRI製、SRI-310を使用）により把握した。

予備試験2では、土壌（豊浦砂）にTCE又はベンゼンの試薬（いずれも関東化学製、特級）を添加してガラスバイアル内に密封し（写真(3)-1）、25℃の恒温槽（タイテック製、中型恒温庫インキュベートボックスM-210FN）内に1晩（ベンゼン）又は2晩（TCE）放置して模擬汚染土を作成し、作成した模擬汚染土を試料容器A～Cに入れて密封し、25℃の恒温槽内に静置した状態での時間経過に伴う汚染ガス濃度の変化をシリンジ採取－GC/MS分析により把握した。汚染物質の添加濃度は、TCEが29 mg/kg、ベンゼンが18 mg/kgとした。



(1)A



(2)B



(3)C

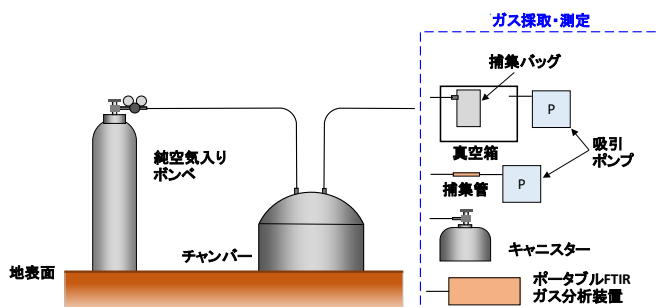
写真(3)-1 予備試験2の土壌試料（試料容器A～C）

2) フラックスチャンバー試験

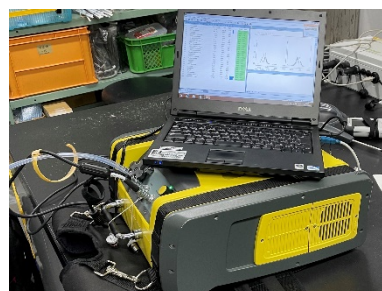
フラックスチャンバー試験については、地上に設置したチャンバー内のガスを一定流量で交換し、チャンバーからの排出ガスの汚染物質濃度を測定して土壌から地上への揮発フラックスを算定する方法を適用することとし、半球状のチャンバーを用いることを基本に検討した。

図(3)-3に、フラックスチャンバー試験装置の概念図を示す。実際の土壌汚染サイトでは汚染原因物質が複数ある場合や汚染原因物質とその分解生成物の両方が存在することが多いことから、個々のVOCの濃度を同時測定できる方法を検討した。チャンバーからの排出ガス中の個々のVOC濃度を測定する方法としては、捕集バッグ、キャニスターにガスを採取又は捕集濃縮管にガス中の汚染物質を吸着させて採取しGC/MSやGC-PID等で分析する方法が一般的であるが、これらの方法に代わる方法として、排出ガスを直接導入し現地にてリアルタイムでVOCを成分ごとに測定できる可能性のあるポータブルFTIR（フーリエ変換赤外分光光度計）ガス分析装置（写真(3)-2、販売元：大起理化工業、DIK-DX4015（gasmet製、DX4015））を用いて測定する方法の適用性を検討した。

試験1では、標準ガスA（有害大気汚染物質（HAPS）-J44+5成分（n-ブチルベンゼン、シクロヘキサン、フロン134a、フロン22、フロン141b）各0.1 ppm）、標準ガスB（HAPS-J12+3成分（トルエン、クロロエチレン、trans-1,2-ジクロロエチレン）各5.0 ppm）を使用し、捕集バッグ内の標準ガスをポータブルFTIRガス分析装置に循環させて測定した。成分同定及び濃度算定にあたっては、これらの標準ガスの成



図(3)-3 フラックスチャンバー試験装置概念図



写真(3)-2 ポータブルFTIRガス分析装置

分の中から22物質のIRスペクトル(各物質に特有な一部の波長域のスペクトル)をライブラリ登録した。

試験2では、ベンゼン、TCE、PCEの個別ガス試料を作成し、ポータブルFTIRガス分析装置に循環させて測定した。ガス試料の作成では、各物質2 μLを200 mL真空瓶に揮散させた後、対象とする物質を5mL分取して10 L捕集バッグに注入し、窒素ガスを注入して10 L程度としたガス試料をポータブルFTIRガス分析装置に循環させて測定した。

3) 実汚染サイトでのデータ取得

VOCによる実汚染サイトにおいて、土壌ガスの検出範囲の代表地点3箇所(No. 1～3)におけるボーリング調査の際に土壌試料を2～3深度で採取し、分析室へ持ち帰った後、土壌ガス検出物質の土壌揮発量ポテンシャル、土壌間隙ガス濃度、土壌溶出量、土壌含有量、含水率、有機物含有率を測定した。

土壌ガス調査で検出されたVOCの濃度は表(3)-4に示すとおりであった。

表(3)-4 データ取得を行った地点における土壌ガス調査の結果(検出物質のみ)

地点	No. 1	No. 2	No. 3
1,2-ジクロロエタン (volppm)	<0.1	0.9	<0.1
ジクロロメタン (volppm)	4.8	<0.1	<0.1
テトラクロロエチレン (volppm)	<0.1	0.1	<0.1
トリクロロエチレン (volppm)	<0.1	0.2	<0.1
ベンゼン (volppm)	<0.1	0.11	<0.1
クロロエチレン (volppm)	<0.1	46	49

土壌揮発量ポテンシャルの測定では、土壌10 gを褐色バイアル瓶(SVG-100、容量100 mL)に分取して液状用ふっ素ETFEライナーゴム栓及び穴あきメラニンキャップ(いずれも日電理硝子製)で密栓し、1分間振とうした後、25℃の恒温槽内に3時間静置した。その後、恒温槽から取り出した褐色バイアル瓶内のヘッドスペースガスをライナーゴム栓部よりガスタイトシリンジで採取し、GC/MSで測定対象物質の濃度を測定した。

土壌間隙ガス測定では、汚染サイトから褐色ガラス瓶に充填して送られてきた土壌試料を室温(約20℃)で一晩放置した後、土壌にガスタイトシリンジを差し込み採取したガスを土壌間隙ガスとし、GC/MSで測定対象物質の濃度を測定した。

土壌溶出量、土壌含有量、含水率、有機物含有率は、それぞれ、平成15年環境省告示第18号(ヘッドスペースガスGC/MS法)、底質調査方法Ⅱ6.1.2のヘッドスペースガスGC/MS法、105℃乾燥法、JGS 0231により測定した。

4) 模擬汚染土壌を用いたデータ取得

実汚染サイトでのデータ取得による検討を補完するため、TCEとベンゼンを添加した模擬汚染土壌(有機質土又は豊浦砂)を作成し、実汚染サイトでのデータ取得による検討と同じ方法により土壌揮発量ポテンシャル、土壌間隙ガス濃度、土壌溶出量、土壌含有量、含水率を測定した。

模擬汚染土壌の作成では、まず、水に所定量のTCE及びベンゼンの試薬(いずれも関東化学製、特級)を添加した後、265 rpmで10分間振とうし、水層(上層)を分取してTCE及びベンゼンの溶解水とした。次に、ステンレス製バットに分取した土壌に所定量の溶解水または溶解水と水を添加して手早く混合し、混合後の土壌を分取して100 mLステンレス円筒(内径5 cm、高さ5 cm)に充填して、密封した。100 mLステンレス円筒への土壌の充填では、ISO 20268-3¹³⁾に記された方法に準拠し、重量125gのランマーを20 cm上から3回落下させて土壌を締め固めた。

4. 結果及び考察

(1) 国内外の代表的なリスク評価モデルの評価方法の比較検討

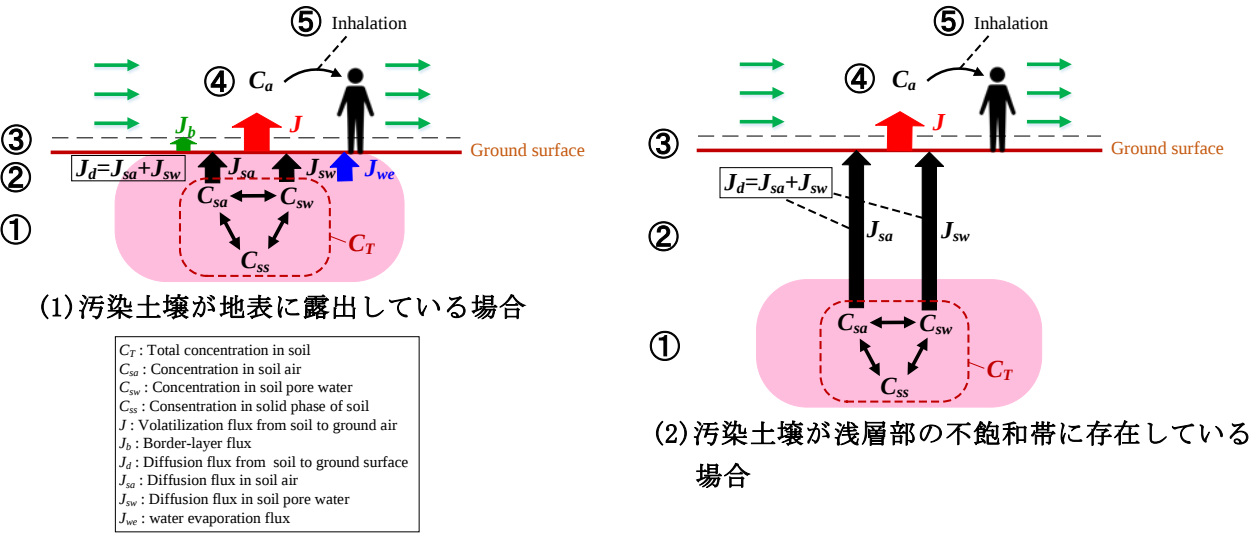
1) 国内外のリスク評価モデルにおける評価方法の分類結果

国内外の代表的な六つのリスク評価モデルで用いられている汚染土壌から地上（屋外）への揮発フラックス及び地上空気吸入によるリスクの評価方法は、表(3)-5に示すように整理され、その概念は図(3)-4のようにまとめられる。これらのリスク評価モデルにおけるリスク評価方法はRBCA型とCSOIL型の二つに大別することができ、CLEA、KT-RISK及びSERAMはRBCA型に、GERASはCSOIL型に分類できる。

これらのリスク評価モデルでは、均質な土壌からなる単一の地層で地下の構造が表され、地上における気圧、気温、風速、及び地下における土壌の温度、水分状態が一定の定常状態であるとして取り扱われている。

表(3)-5 国内外の代表的なリスク評価モデルにおける汚染土壌から地上（屋外）への揮発フラックス及び地上空気吸入によるリスクの評価方法の概念

	RBCA型	CSOIL型
①汚染土壌中での分配	三相分配（分配係数による）	三相分配（フガシティ容量による）
②土壌中での上方への拡散	濃度勾配により気相中、液相中をそれぞれ上方へ拡散 (Millington & Quirk(1961) ¹⁹⁾ の式(MQ式)による気相中及び液相中の有効拡散係数の算定を用いたJuryら ²²⁾ の方法による拡散フラックスの評価)	
③地表面土壌から地上への拡散	- 土壌からの汚染物質の揮発フラックスは、汚染物質の拡散フラックスに等しい - 総拡散量が汚染土壌中の汚染物質量を上回らないようにする制限あり	- 土壌からの汚染物質の揮発フラックスは、汚染物質の拡散フラックスと水の蒸発フラックスの合計 - 土壌・大気境界面での拡散による制限あり
④地上空気中での拡散	呼吸ゾーンでの風による水平方向の完全混合を考慮したボックスモデル	風により水平方向に移動する間の水平方向及び垂直方向の拡散による希釈を考慮したモデル
⑤空気中の汚染物質の吸入による健康リスク評価	地上空気の生涯摂取（吸入）による汚染物質の曝露量を求め、曝露量に対する発がんリスク又はハザード比を算定し、評価	
同様の評価方法を採用しているリスク評価モデル	CLEA、KT-RISK、SERAM	GERAS



図(3)-4 国内外の代表的なリスク評価モデルにおけるリスクの評価方法の概念図

2) 汚染土壌における汚染物質の三相分配の評価

ステップ①の汚染土壌における汚染物質の三相（固相、液相、気相）分配では、環境媒体間の分配係数に基づき評価するRBCA型の方法（モデル1）と、フガシティ容量に基づく三相間での分配平衡に基づき評価するCSOIL型の方法（モデル1）のいずれかが用いられている。

表(3)-6に、RBCA型（モデル1）及びCSOIL型（モデル2）における三相分配の評価式を示す。これら二

つの評価方法（モデル）による三相分配の評価結果の違いを把握するため、2種類の土壌固相体積分率 θ_s の土壌について、TCE又はベンゼンが1 mg/kg含まれているとき（三相中の全含有量 C_T (mg/kg) =1のとき）の土壌温度25℃におけるTCE又はベンゼン濃度の固相中濃度 C_{ss} (mg/kg)、液相中濃度 C_{sw} (mg/L)、気相中濃度 C_{sa} (mg/L) を土壌体積分率 θ_w (-) 及び土壌有機物含有率 f_{oc} (-) を変化させて算定した。

設定した土壌の条件は次のとおりであり、土壌Aの θ_s 及び土壌乾燥密度 ρ_s は土壌カラム試験におけるケースA1及びB1の豊浦砂の、土壌Bの θ_s 及び ρ_s は土壌カラム試験におけるケースA4の有機質土の値をそれぞれ用いた。

- ・土壌A： $\theta_s=0.486$ (-)、 $\rho_s=1.288$ (kg/L)
- ・土壌B： $\theta_s=0.183$ (-)、 $\rho_s=0.427$ (kg/L)

TCEで汚染された土壌A及び土壌Bについて、モデル1を用いて求めた θ_w ごとの f_{oc} と各相のTCE濃度 (C_{ss} 、 C_{sw} 、 C_{sa}) の関係を図(3)-5、図(3)-6にそれぞれ示し、これらの図にプロットした点についてモデル1により算定される値 (C_{ss1} 、 C_{sw1} 、 C_{sa1}) とモデル2により算定される値 (C_{ss2} 、 C_{sw2} 、 C_{sa2}) の関係を図(3)-7、図(3)-8にそれぞれ示す。モデル1及びモデル2による各相のTCE濃度を比較した結果、土壌A、土壌Bのいずれにおいても両者の差は0.1～1.1%と無視できるレベルにあることが把握された。この傾向はベンゼンの場合も同様であり、三相間でTCEやベンゼンが分配されている状態においてはモデル1とモデル2のいずれを用いても同じ結果になることが確認された。土壌中に原液相を存在するケースや、気相中の濃度が飽和する場合への対応も考慮すると、三相間の分配平衡に基づくフガシティ容量を用いたモデル2よりも環境媒体間での分配係数に基づき評価するモデル1を拡張して用いる方が妥当であると考えられる。

図(3)-5、図(3)-6より、 f_{oc} が0.01以上であれば θ_w の違いが各相のTCE濃度に与える影響は小さく、 f_{oc} が0.0001と小さい場合でも θ_w の違いに対する各相のTCE濃度の差は土壌Aで1.85倍、土壌Bで2.12倍にとどまっていることがわかる。一方、 f_{oc} の違いによる各相のTCE濃度の差は大きく、 f_{oc} の値が各相のTCE濃度に与える影響は大きい。このことは、土壌汚染調査により C_T 又は C_{ss} を測定して C_{sa} や C_{sw} の値を設定する場合に f_{oc} の調査及び評価あるいはパラメータデフォルト値の設定が重要となることを示唆している。

3) 土壌中での汚染物質の地上への拡散

土壌中での汚染物質の拡散フラックス J_d (mg/(m²s)) の評価には、国内外の代表的な六つのリスク評価モデルの全てにおいて、次式で表されるJuryら²²⁾のモデルが用いられている。

$$J_d = J_{sa} + J_{sw} = 1000 \{ D_{sa} (\partial C_{sa} / \partial d_s) + D_{sw} (\partial C_{sw} / \partial d_s) \} = 1000 \rho_s \cdot D_{eff} (\partial C_T / \partial d_s) \quad (3-1)$$

$$D_{eff} = (H' \cdot D_{sa} + D_{sw}) / (\rho_s \cdot K_d + \theta_w + H' \cdot \theta_a) \quad (3-2)$$

ここで、 D_{eff} : 土壌中の有効気液拡散係数 (m²/s)、 D_{sw} : 土壌中での汚染物質液相拡散係数 (m²/s)、 H' : 汚染物質の無次元化したヘンリー定数 (-)、 J_{sa} : 土壌気相中での汚染物質の拡散フラックス (mg/(m²s))、 J_{sw} : 土壌液相中での汚染物質の拡散フラックス (mg/(m²s))、 K_d : 汚染物質の土壌-水分配係数 (L/kg)、 d_s : 汚染土壌の深さである。

D_{sa} 、 D_{sw} の算定には、いずれのリスク評価モデルにおいても、次式で表されるMillington & Quirkの式 (MQ式)¹⁹⁾が採用されている。

$$D_{sa} = D_a \cdot \theta_a^{10/3} / \phi^2 \quad (3-3)$$

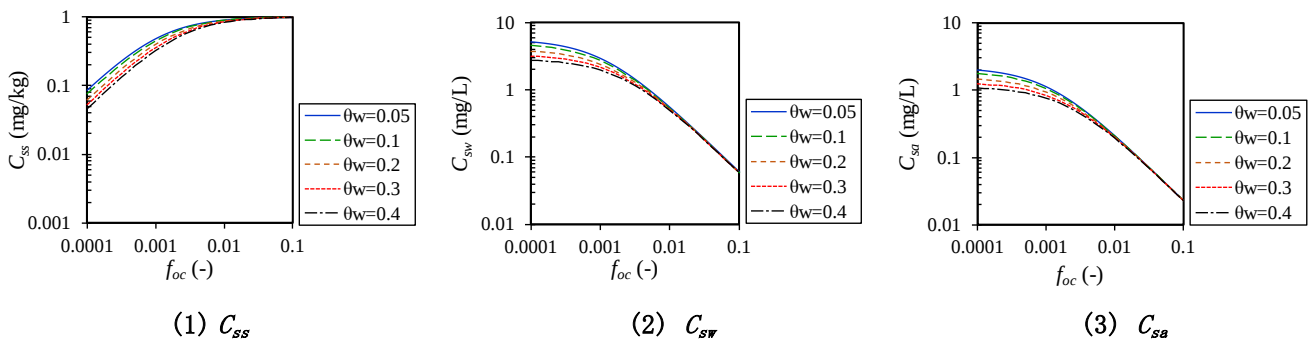
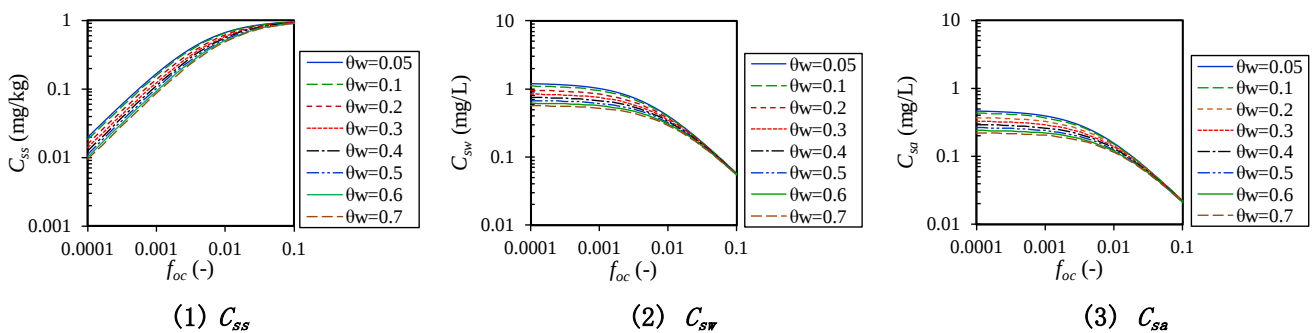
$$D_{sw} = D_w \cdot \theta_w^{10/3} / \phi^2 \quad (3-4)$$

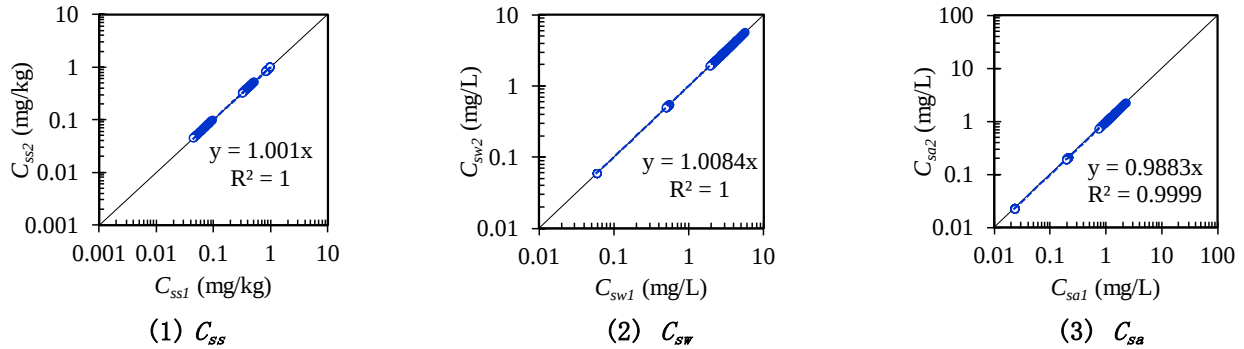
ここで、 D_w : 水中での汚染物質の拡散係数 (m²/s) である。

表(3)-6 汚染源の土壌中での三相分配の算定式

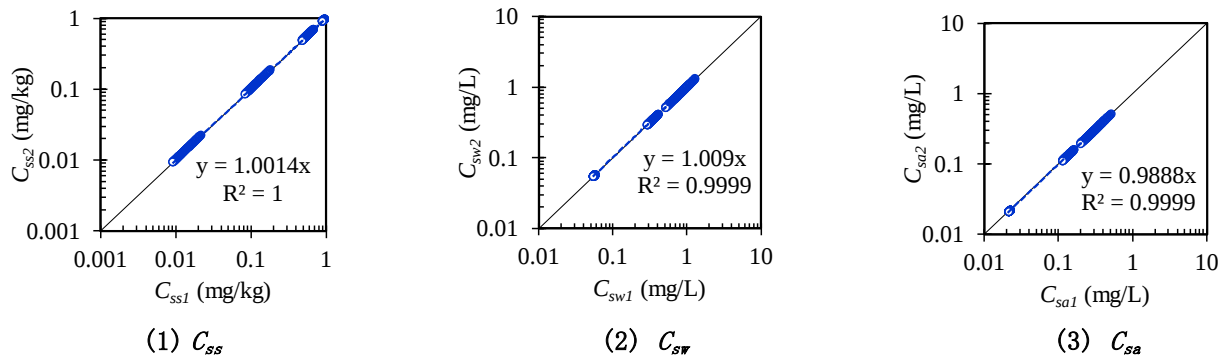
モデル	RBCA型 (モデル1)	CSOIL型 (モデル2)
算定式	$C_{ss} = K_d \cdot C_{sw}$ (3.1) $C_{sw} = \rho_s \cdot C_T / (K_d + \theta_w + \theta_a \cdot H')$ (3.2) $C_{sa} = H' \cdot C_{sw}$ (3.3) ここで、 $K_d = f_{oc} \cdot K_{oc}$ (3.4)	$C_{ss} = P_s \cdot C_T / \theta_s$ (3.5) $C_{sw} = \rho_s \cdot P_s \cdot C_T / \theta_s$ (3.6) $C_{sa} = \rho_s \cdot P_a \cdot C_T / \theta_a$ (3.7) 土壌中の x 相における汚染物質の質量分配率 P_x (-) は、 $P_x = Z_x \cdot \theta_x / (Z_s \cdot \theta_s + Z_w \cdot \theta_w + Z_a \cdot \theta_a)$ (3.8) また、 x 相中の汚染物質のフガシテイ容量 Z_x (mol/(m ³ ·Pa)) は、 $Z_w = S_b / (1000 V_p \cdot M)$ (3.9) $Z_a = 1 / (R \cdot T)$ (3.10) $Z_s = \rho_s \cdot K_d \cdot Z_w / \theta_s$ (3.11) ここで、 $K_d = f_{oc} \cdot K_{oc}$ (3.4)

凡例 C_T : 土壌中の汚染物質全含有量 (mg/kg)、 C_{sa} : 土壌気相中汚染物質濃度 (mg/L)、 C_{ss} : 土壌固相中汚染物質濃度 (mg/kg)、 C_{sw} : 土壌液相中汚染物質濃度 (mg/L)、 K_d : 汚染物質の土壌-水分配係数 (L/kg)、 K_{oc} : 汚染物質の有機炭素-水分配係数 (L/kg)、 H' : 汚染物質の無次元化したヘンリー定数 (-)、 M : 汚染物質の分子量 (g/mol)、 R : 気体定数 (Pa m³/(mol K))、 S_b : 汚染物質の水溶解度 (mg/L)、 V_p : 蒸気圧 (kPa)、 f_{oc} : 土壌有機炭素含有率 (-)、 θ_a : 土壌気相体積分率 (-)、 θ_w : 土壌体積分率 (-)、 θ_s : 土壌固相体積分率 (-)、 ρ_s : 土壌乾燥密度 (g/cm³)

図(3)-5 土壌Aにおける θ_w が異なるときの f_{oc} と各相のTCE濃度の関係 (モデル1、 $C_T=1$ mg/kg)図(3)-6 土壌Bにおける θ_w が異なるときの f_{oc} と各相のTCE濃度の関係 (モデル1、 $C_T=1$ mg/kg)



図(3)-7 土壌Aにおける θ_w が異なるときの f_{oc} ごとの各相のTCE濃度のモデル1、2による算定値の比較 ($C_T=1$ mg/kg)



図(3)-8 土壌Bにおける θ_w が異なるときの f_{oc} ごとの各相のTCE濃度のモデル1、2による算定値の比較 ($C_T=1$ mg/kg)

4) 土壌から地上への汚染物質の揮発

土壌から地上への汚染物質の揮発について、RBCA型及びCSOIL型のリスク評価モデルでは、地上への汚染物質の揮発フラックス J (mg/(m²s)) がそれぞれ以下のようにして求められる。

【RBCA型】

RBCA型のリスク評価モデルでは、 J は J_d に等しいとされ、次式で定義されている。

$$J = J_d \quad (3-5)$$

このとき、単位面積当たりの曝露期間 t_e (y) における総揮発量 M_{cv} (mg/m²)、厚さ d_{cs} (m) の汚染土壌における単位面積当たりの土壌中の汚染物質質量 M_{cs} (mg/m²) は、それぞれ以下の式で表される。

$$M_{cv} = 3153600 t_e \cdot J = 3153600 t_e J_d \quad (3-6)$$

$$M_{cs} = C_T \cdot \rho_s \cdot d_{cs} \quad (3-7)$$

ここで、 $M_{cv} > M_{cs}$ となることは現実としてあり得ないことから、次のとおりとなる。

$$J_d \leq (C_T \rho_s d_{cs} / 3153600 t_e) \text{ の場合} \quad J = J_d \quad (3-8)$$

$$J_d > (C_T \rho_s d_{cs} / 3153600 t_e) \text{ の場合} \quad J = C_T \cdot \rho_s \cdot d_{cs} / 3153600 t_e \quad (3-9)$$

【CSOIL型】

CSOIL型のリスク評価モデルでは、 J_d の他に境界層フラックス J_b (mg/(m²s)) 及び水の蒸発フラックス J_{we} (mg/(m²s)) が定義され、次のようにして J が求められている。

$$J_b > (J_{we} + J_d) \text{ のとき、} \quad J = J_{we} + J_d \quad (3-10)$$

$$J_b \leq (J_{we} + J_d) \text{ のとき、} \quad J = J_{we} + J_d \quad (3-11)$$

J_b 、 J_{we} は次式で算定される。

$$J_b = (D_a \cdot C_{sa}) / d \quad (3-12)$$

$$J_{we} = C_{sw} \cdot E / 84600 \quad (3-13)$$

ここで、 E ：蒸発速度（m/s）、 d ：境界層の厚さ（m）である。

TCEやベンゼンのような高揮発性物質の場合には、CSOIL型においても $J \approx J_d$ と考えてよいとされている。

5）地上空気中での汚染物質のへの拡散

地上へ揮発したVOCの地上空気中での拡散については、RBCA型が風による水平方向の完全混合を考慮したBOXモデルであるのに対して、CSOIL型は風により水平方向に移動する間の汚染物質の水平方向及び垂直方向の拡散による希釈を考慮したモデルとなっている。

【RBCA型】

吸入大気中平均汚染物質濃度 C_a （mg/m³）は、次式により算定される。

$$C_a = J \cdot L / (\delta h \cdot V_{air}) \quad (3-14)$$

ここで、 L ：汚染源長さ（m）、 V_{air} ：混合層内の平均風速（m/s）、 δh ：混合層の高さ（m）である。

【CSOIL型】

C_a （mg/m³）は以下の式により算定される。

$$C_a = (C_{ac} \cdot ED_c + C_{aa} \cdot ED_a) / (ED_c + ED_a) \quad (3-15)$$

$$C_{aa} = J / Vf_A \quad (3-16)$$

$$C_{ac} = J / Vf_c \quad (3-17)$$

$$Vf_A = Vg_A \cdot \sigma_z / r \quad (3-18)$$

$$Vf_c = Vg_c \cdot \sigma_z / r \quad (3-19)$$

$$Vg_A = (V_A + V') / 2 \quad (3-20)$$

$$Vg_c = (V_c + V') / 2 \quad (3-21)$$

$$V_A = V' / k \cdot \ln(Z_A / Z_0) \quad (3-22)$$

$$V_c = V' / k \cdot \ln(Z_c / Z_0) \quad (3-23)$$

ここで、 C_{aa} ：大人の吸入大気中平均汚染物質濃度（mg/m³）、 C_{ac} ：子供の吸入大気中平均汚染物質濃度（mg/m³）、 ED_a ：大人の汚染大気吸入期間(yr)、 ED_c ：子供の汚染大気吸入期間(y)、 r ：汚染源の半径（m）、 V_A ：大人に対する平均風速（m/s）、 V_c ：子供に対する平均風速（m/s）、 Vf_A ：大人に対する拡散速度（m/s）、 Vf_c ：子供に対する拡散速度（m/s）、 Vg_A ：大人に対する平均風速（m/s）、 Vg_c ：子供に対する平均風速（m/s）、 V' ：摩擦速度（m/s）、 Z_0 ：表面粗度（m）、 k ：カルマン定数（-）、 σ_z ：Pasquillの気象安定性の分類Dにおける垂直Pasquill拡散係数（m）である。 Z_0 には住宅地の設定値として1が、 k には0.4がそれぞれ使用される。

σ_z 、 V' は以下の式により把握される。

$$\sigma_z = (10Z_0)^{0.53x^{-0.22}} \cdot 0.2x^{0.76} \quad (3-24)$$

$$V' = k \cdot V_h / \ln(Z_h/Z_0) \quad (3-25)$$

ここで、 V_h ：観測高さにおける風速（m）、 Z_h ：風速の観測高さ（m）である。

RBCA型(3-14式)とCSOIL型(3-15～3-25式)で算定される C_a の違いを把握するため、同じ $J=1.0 \text{ mg}/(\text{m}^2\text{s})$ で高さ10 mにおける風速 $V(10)$ が4.0 m/sのときの汚染源の範囲が長さ10 mである場合の C_a をそれぞれ算定し、比較した。RBCA型の計算では、 δh を2.0 mとすると、高さ0～2.0mの範囲の平均風速 V_{win} は0.95 m/sとなる。CSOIL型の計算では、大人と子供が呼吸する高さ Z_A 、 Z_C をそれぞれ1.5m、1.0mとすると Vf_A が0.70 m/s、 Vf_C が0.35 m/sとなる。この Vf_A 、 Vf_C に対してそれぞれ算定される C_{aA} 、 C_{aC} から大人64年、子供6年として生涯70年間ににおける C_a の平均値を算定した。

このRBCA型とCSOIL型の C_a の算定について、 $L (=L_p)$ の長さを代えて計算した結果を、表(3)-7に示す。 $L=L_p=10 \text{ m}$ の場合はRBCA型の C_a ($C_a(\text{RBCA})$) はCSOIL型の C_a ($C_a(\text{CSOIL})$) の0.88倍と小さく、 $L=L_p=$

表(3)-7 汚染土壌の広さに対するRBCA型とCSOIL型の C_a 算定結果の関係

L, L_p (m)	10	20	50	100	200
$C_a(\text{RBCA})$ (mg/m^3)	5.27	10.5	26.3	52.7	105
$C_a(\text{SOIL})$ (mg/m^3)	6.47	8.48	11.9	15.1	18.9
$C_a(\text{RBCA})/C_a(\text{CSOIL})$ (—)	0.88	1.4	2.4	3.8	6.0

20 mの場合は $C_a(\text{RBCA})$ の方が $C_a(\text{CSOIL})$ の1.4倍と大きくなる。この $C_a(\text{RBCA})$ の $C_a(\text{CSOIL})$ に対する倍率は、 $L (=L_p)$ がさらに長くなると拡大していく。

6) 空気中の汚染物質の吸入による健康リスク評価

地上空気の吸入による健康リスクの評価では、5) までに示した各ステップの評価により算定された C_a をもとに、生涯摂取（吸入）による人の体重1 kg当たり、1日当たりの汚染物質の曝露量を求め、その曝露量に対する発がん物質（遺伝子損傷のある発がん物質）の発がんリスクが目標リスクを超過する場合、又はその曝露量に対する非発がん物質（非発がん物質及び遺伝子損傷のない発がん物質）のハザード比が目標ハザード以上である場合に健康リスク上の問題ありと判断される。この評価の流れはいずれのリスク評価モデルも同じであり、汚染物質の毒性を表すパラメータとして発がん物質の場合は対象とする曝露経路についてのスロープファクター又はユニットリスクが、非発がん物質の場合は対象とする曝露経路についての参照用量（RfD）や吸入（経気道摂取）に対する参照濃度（RfC）がそれぞれ用いられている。

(2) 土壌・地下水中の汚染物質の地上拡散による健康リスク評価モデルの検討結果

わが国の土壌汚染対策法に組み込む場合を想定し、土壌汚染状況調査を行ってその結果をもとに健康リスクを評価する方法を検討した。

1) 汚染土壌における汚染物質の三相分配の評価方法

汚染土壌中での三相分配については、RBCA型の評価方法とCSOIL型の評価方法で各相の汚染物質濃度（ C_{ss} 、 C_{sw} 、 C_{sa} ）に違いが生じないことが確認されたことから、土壌中に汚染物質の原液相が存在し、四相間での分配平衡を考える必要があるケースへの拡張が容易なRBCA型の評価方法（3.1～3.4式）を用いることが妥当であると考えられる。

原液相の存在に対しては、次式で対応する。

$$C_w > S_b \text{ の場合} \quad C_w = S_b \quad (3-26)$$

2) 土壌中での汚染物質の地上への拡散

土壌中での地上に向かっての汚染物質の拡散フラックス J_d は、国内外の代表的なリスク評価モデルの全てで同じ評価方法がとられており、それらと同じ方法を用いるのを基本とするのが妥当と考えられる。

すなわち、 J_d の算定にはJuryらのモデル²²⁾ (3-1～3-2式)を使用し、土壌中での汚染物質の気相拡散係数 D_{sa} 、液相拡散係数 D_{sw} の算定にはMQ式¹⁹⁾ (3-3～3-4式)を使用する。

3) 土壌から地上への汚染物質の揮発

土壌から地上への汚染物質の揮発については、汚染土壌が地表に露出している場合は、境界層フラックス J_b 、水の蒸発フラックス J_{we} をそれぞれ3-12式、3-13式より求め、これらの値と3-8式及び3-9式より判断された拡散フラックス J_d の関係から3-10式及び3-11式を用いて地上への揮発フラックス J を求めるかたちが考えられる。Juryら²³⁾は、 $K' \gg 2.5 \times 10^{-5}$ である物質の場合は境界層を通過する抵抗が土壌中に比べて相対的に小さく、地表面に到達すると速やかに放出されるため、地表面に蓄積されないとしている。TCEやベンゼンのような揮発性の高い物質の K' (-) は25℃でそれぞれ 3.89×10^{-1} 、 2.25×10^{-1} と大きく (表(3)-1の H (Pa m³/mol) より換算)、 $J \approx J_d$ と考えてよい。

また、汚染土壌が浅層部に存在している場合は、 $J = J_d$ として、3-8式及び3-9式より判断される J_d の値を J とする。

4) 地上空気中での汚染物質の拡散

土壌から地上へ揮発した汚染物質の地上空気での拡散については、RBCA型とCSOIL型で考え方が異なり、いずれの評価方法を用いるかで曝露対象となる吸入大気中の汚染物質濃度 C_a が異なってくる。また、表(3)-3で示したように、汚染土壌の長さ L (直径 L_p) が大きくなると C_a の値が大きくなる。土壌汚染対策法への適用を考えた場合、土壌汚染が確認された土地の面積に応じて要措置区域等の指定に係る基準が変わるという対応をとることは難しいことが予想される。土壌汚染地の規模を一律の値で設定し、その土壌汚染地の規模 (長さ又は半径) に対していずれかの評価方法で C_a を算定するかたちが妥当であると考えられる。

RBCA型の評価方法とCSOIL型の評価方法の比較では、 $L = L_p$ が10～20 mであれば C_a (RBCA) と C_a (CSOIL) の差が1.4倍に収まり、50 mになったとしても2.4倍にとどまっている。土壌汚染地の長さが50 m程度以内で設定するのであれば、どちらの評価方法を用いるとしてもリスク評価結果への影響はあまり大きくならないと考えられる。地上空気中での汚染物質の拡散を評価し、 J より C_a を算定する方法として、評価のために必要なパラメータが少なく、混合層内での換気回数概念を用いた単純な考え方で構成されていてRBCA型の評価方法 (3.25式) を用いることを提案する。

5) 空気中の汚染物質の吸入による健康リスク評価

空気中の汚染物質の吸入による健康リスクの評価では、大気環境基準や有害大気汚染物質の指針値 (以下「指針値」) が定められている物質については C_a がこれらの基準又は指針値に適合しない場合に人の健康リスクありと評価するのが妥当であると考えられる。表(3)-8及び表(3)-9に、大気環境基準及び指針値とその設定根拠を示す。これらの基準値又は指針値を用いる場合、発がん物質について発がんリスクが 10^{-5} を超えたとき、非発がん性物質についてハザード比が1以上のときに人の健康リスクありと評価する。

基準値や指針値のない項目については、 C_a をもとに次式で汚染物質の曝露量として ALI 又は AI を求める。

$$\text{発がん物質} \quad ALI = C_a \cdot IR \cdot EF \cdot ED / (365 AT_c \cdot BW) \quad (3-27)$$

$$\text{非発がん物質} \quad AI = C_a \cdot IR \cdot EF \cdot ED / (365 AT_n \cdot BW) \quad (3-28)$$

ここで、 AI : 人の体重1 kg当たり1 日当たりの非発がん物質の平均曝露量 (mg/(kg d))、 ALI : 人の体重1 kg当たり1 日当たりの発がん物質の生涯平均曝露量 (mg/(kg d))、 AT_c : 発がん物質の評価期間 (y)、 AT_n : 非発がん物質の評価期間 (y)、 BW : 人の体重 (kg)、 ED : 曝露期間 (y)、 EF : 曝露頻度 (d/y)、 IR : 人の呼吸量 (m³/d) であり、発がん性物質の場合は $AT_c = ED$ となる。大気環境基準や指針値に倣えば、 $AT_c = AT_n = ED = 70$ 、 $EF = 365$ とすることになる。

発がん物質の発がんリスク $Risk$ は吸入スロープファクター SF_i ($1/(\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{d})$) 又は吸入ユニットリスク UR_i ($1/(\mu\text{g}/\text{m}^3)$) より、非発がん物質のハザード比 HQ は耐容一日摂取量 TDI ($\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$) より、それぞれ以下の式で求められる。

$$Risk = SF_i \cdot ALI \quad (3-29)$$

$$Risk = 1000 Ca \cdot UR_i \cdot EF \cdot ED / 365 AT_c \quad (3-30)$$

$$HQ = AI / (TDI \cdot f) \quad (3-31)$$

ここで f : 汚染物質の吸入曝露全体に対する汚染土壌からの揮発由来の吸入曝露の寄与率 (アロケーション) (-) である。大気環境基準や指針値に倣えば、 $f=1$ と考えることになる。 TDI が設定されていない非発がん物質の評価においては、代わりに耐容一日許容量 ADI ($\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$) や参照用量 RfD ($\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$) を用いられることになる。

表 (3)-8 大気環境基準及び基準値設定根拠^{24)~27)}

項目	基準 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	設定根拠
ベンゼン	3 以下	ユニットリスク ($3 \times 10^{-6} \sim 7 \times 10^{-6}$ ($/(\mu\text{g}/\text{m}^3)$)) と発がんリスク 10^{-5} に基づく濃度 ($1 \sim 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) に基づき、ベンゼンの大気環境の現状を踏まえた目標として設定
トリクロロエチレン	0.13 以下	POD (自覚的神経症状がみられると考えられる最小の気中濃度レベル ($200 \text{ mg}/\text{m}^3$)) と不確実係数等1500より設定
テトラクロロエチレン	200 以下	LOAEL (= $200 \text{ mg}/\text{m}^3$ (30 ppm)) と不確実係数1000より設定
ジクロロメタン	150 以下	労働者でおそらく健康への悪影響が見られないと期待される濃度レベル ($300 \text{ mg}/\text{m}^3$ 程度) と不確実係数2000より設定

表 (3)-9 有害大気汚染物質の指針値及び指針値設定根拠^{28)~30)}

項目	指針値	設定根拠
塩化ビニルモノマー (クロロエチレン)	10 以下 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	ユニットリスク ($1.0 \times 10^{-6}/(\mu\text{g}/\text{m}^3)$) をもとに生涯発がんリスク 10^{-5} に相当する値として設定
1,2-ジクロロエタン	10 以下 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	ユニットリスク ($6.1 \times 10^{-6}/(\mu\text{g}/\text{m}^3)$) をもとに生涯発がんリスク 10^{-5} に相当する値として設定
水銀及びその化合物	40 以下 ($\text{ng Hg}/\text{m}^3$)	LOAEL (= $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$) と不確実係数500より設定
ヒ素及びその化合物	6 以下 ($\text{ng As}/\text{m}^3$)	ユニットリスク ($1.7 \times 10^{-3}/(\mu\text{g}/\text{m}^3)$) をもとに生涯発がんリスク 10^{-5} に相当する値として設定

(3) 土壌カラム試験による不飽和土壌中での汚染物質の拡散モデル式の検討

試験条件を変えて行った10種類のケースの土壌カラム試験について、PIDガスモニターで測定した上部タンク排出ガスのVOCs濃度変化を図(3)-9に示す。ケースA3、A5、A6、B1、C1、C2では、VOC濃度が上昇してピークに達した後、少し低下する傾向が確認された。試験中の温度が一定に保たれており、上部タンク内の空気と下部タンク内の空気の差圧も0.05 hPa以下で安定していたことから、このピーク後の濃度の低下は温度や気圧の変化に伴う土壌ガスの対流が生じたためではないと考えられる。

以下では、濃度上昇のピーク後に少し低下して安定したときを平衡状態であると考え、そのときの揮発フラックスについて検討した。

図(3)-10に、各ケースの試験終了時(試験開始から24~28時間後)における上部タンク内(深さ0 cm)と下部タンク内(深さ30 cm)の空気及び土壌中3深度(深さ3.5 cm、15.5 cm、27.5 cm)の土壌間隙ガスのTCE、ベンゼン濃度の分布を示す。表(3)-10に、このときの上部タンク内の空気のTCE及びベンゼン濃度を示す。

試験終了時のカラム内の土壌の状態について、カラム内の土壌を深さ別にほぼ4等分した各区間のTCE、ベンゼンの土壌含有量分布は図(3)-11に示すとおりであり、 θ_w の分布は図(3)-12に示す通りであった。

豊浦砂においてTCE又はベンゼンが1 mg/kg以上検出されたのはケースA6の深さ21～30 cm区間における4 mg/kgのみであった。一方、有機質土においてTCEを用いたケース（A4、C1、C2）では、すべての区間においてTCEが61～250 mg/kgの範囲で検出された。有機質土で液相及び固相へのTCEの分配が生じていたことがわかる。豊浦砂と有機質土の f_{oc} はそれぞれ0.01%未満、11.3～11.7%であった。 θ_w の分布からは、地上部に加湿空気を送ったことで深さ0～9 cm区間の土壌の乾燥が防止できており、重力に伴う深部への水分の移動による影響が一部で現れたのだらうと推察される。

土壌カラム試験で得られた各試験ケースの J_d 実測値をもとに、下部タンク内のTCE又はベンゼン濃度の差による影響を取り除いて試験条件の違いによる影響を比較検討するため、下部タンク内空気のTCE又はベンゼン濃度（深さ30 cmの C_{sa} ）に対して上部タンク内空気のTCE又はベンゼン濃度（深さ0 mの C_{sa} ）を0 ppmと仮定したときの濃度勾配 $\partial C_{sa} / \partial d_s$ を算定し、この濃度勾配と J_d 実測値から D_{sa}/D_a を求めた。

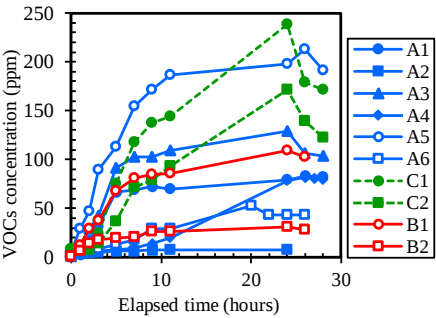
TCE及びベンゼンの場合、 D_a が D_w よりも4オーダー大きいいため、土壌カラム試験を行った θ_w の条件では $J=J_d \div J_a$ であると考えられ、3.12式より次式が導かれる。

$$J=J_a=1000D_{sa}(\partial C_{sa} / \partial d_s) \quad (3-32)$$

D_{sa} について、ケースC1、C2のように土壌が二層構造である場合は次式により D_{sa} が求められる¹⁾。

$$D_{sa}=(d_{s1}+d_{s2})/(d_{s1}/D_{sa1}+d_{s2}/D_{sa2}) \quad (3-33)$$

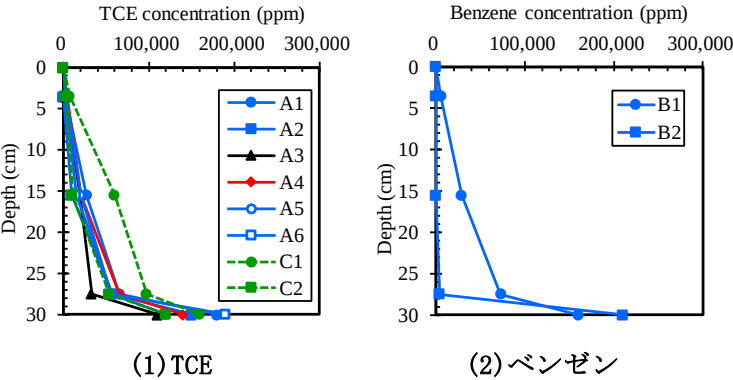
ここで、 D_{sa1} 、 D_{sa2} はそれぞれ1層目、2層目における汚染物質の気相拡散係数（ m^2/s ）、 d_{s1} 、 d_{s2} はそれぞれ1層目、2層目の土壌の層厚（m）である。



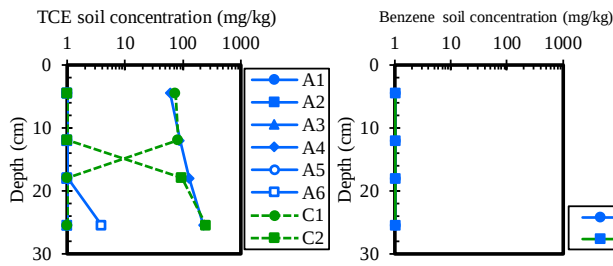
図(3)-9 上部タンク排出ガスのVOCs濃度の変化

表(3)-10 平衡時の上部タンク内の空気の汚染物質濃度

Substance	Case	Concentration (ppm)
TCE	A1	81
	A2	4.8
	A3	52
	A4	64
	A5	120
	A6	60
	C1	130
	C2	85
Benzene	B1	100
	B2	36

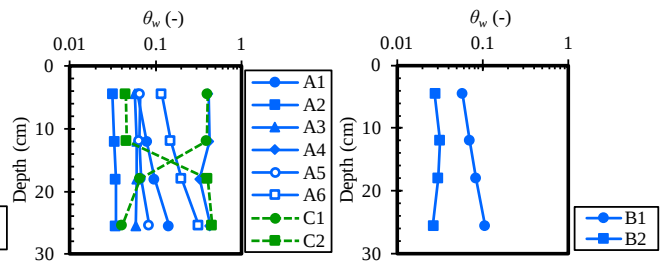


図(3)-10 平衡状態における上部・下部タンク内空気及び土壌間隙ガスの汚染物質濃度分布



(1) TCE

(2) ベンゼン

図(3)-11 土壌カラム試験終了時の汚染物質の
土壌含有量の分布

(1) TCE

(2) ベンゼン

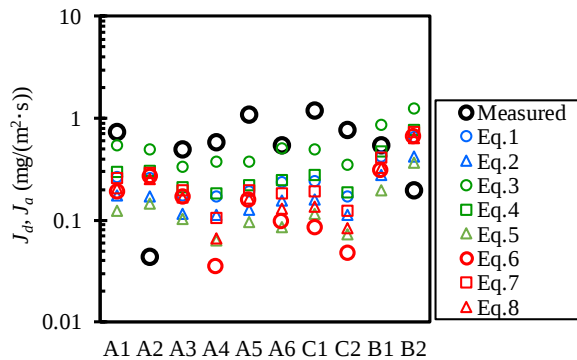
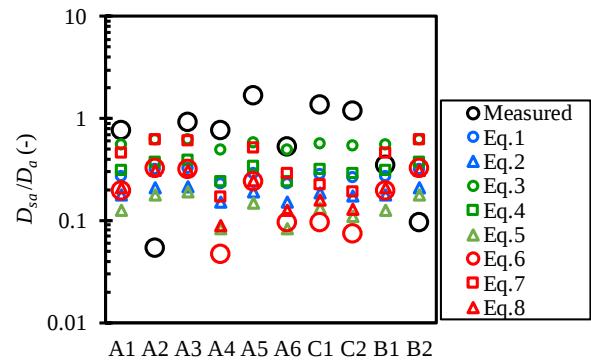
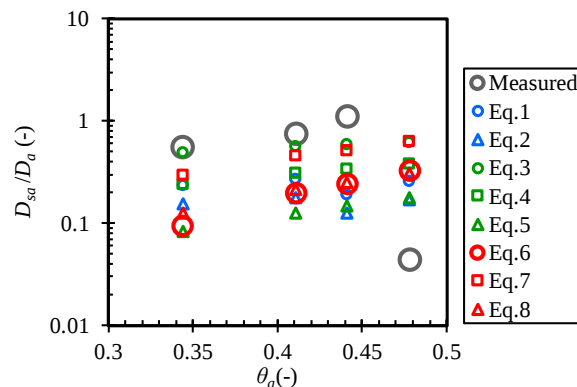
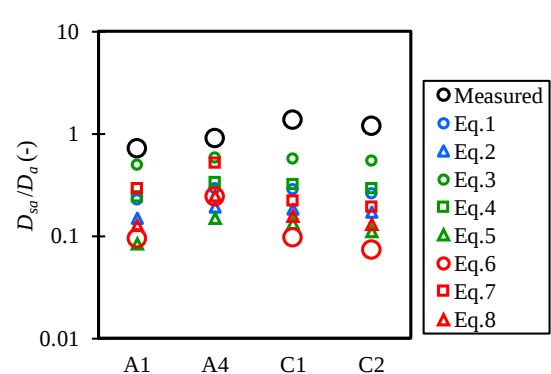
図(3)-12 土壌カラム試験終了時の土壌体積含
水率の分布

濃度勾配の算定において深さ0 mの C_{sa} を実測された上部タンク排出空気濃度ではなく0 ppmとしているのは、リスク評価を行う際にJuryら²²⁾のモデル(3-1式)で J_d を評価する際に地表面の C_{sa} を0 ppmと仮定していることに合わせたためである。深さ30 cmの C_{sa} が110,000~210,000 ppmと高濃度であることから、深さ0 cmの C_{sa} を0 ppmとして評価することによる濃度勾配への影響は無視することが可能である。

この J_d 実測値から求めた D_{sa}/D_a の値を D_{sa}/D_a 実測値と定義し、表(3)-3に示した8種類の式(No. 1~8)により算定される D_{sa}/D_a の値を D_{sa}/D_a 算定値と定義する。

図(3)-13に各試験ケースにおける J_d 実測値と8種類の式による J_{sa} 算定値を、図(3)-14に各試験ケースにおける D_{sa}/D_a 実測値及び D_{sa}/D_a 算定値を示す。国内外の代表的なモデルで採用され、提案するリスク評価モデルでも用いることとしたMQ式(3-3式)の D_{sa}/D_a 算定値が他の提案式よりも低めの値になっているが、これについてはこれらの提案式が提案されてきた経緯からみて妥当な結果である。

ケースA2、B1、B2の三つのケースを除いた七つのケースでは、 D_{sa}/D_a 実測値が全ての D_{sa}/D_a 算定値よりも大きな値を示した。また、pF 2.7調整土壌を用いたケースA2、B2では D_{sa}/D_a 実測値が全ての D_{sa}/D_a 算定

図(3)-13 各ケースにおける J_d 実測値、 J_{sa} 算定値図(3)-14 各ケースにおける D_{sa}/D_a の実測値、
算定値図(3)-15 θ_a と D_{sa}/D_a 実測値・算定値の関係
(TCE、豊浦砂、25℃)図(3)-16 土層構造の違いによる D_{sa}/D_a 実測値・
算定値の関係 (TCE、25℃)

値よりも小さな値を示した。

図(3)-15は、TCE、豊浦砂、25℃の条件における θ_a と D_{sa}/D_a の実測値及び算定値の関係をプロットしたものである。1～8式による D_{sa}/D_a 算定値は θ_a が増加するほど大きくなるのに対して、 D_{sa}/D_a 実測値は θ_a がある値を超えてさらに乾燥が進むと小さくなる傾向に転じることが把握された。

図(3)-16は、TCE、25℃の条件について土壌の種類と土層構造の違いによる D_{sa}/D_a 実測値及び算定値の違いを示している。 D_{sa}/D_a 実測値は、上層が有機質土で下層が豊浦砂の二層構造の場合（ケースC1）及び上層が豊浦砂で下層が有機質土の二層構造の場合（ケースC2）の方が、豊浦砂の単層の場合（ケースA1）及び有機質土の単層の場合（ケースA4）よりも大きな値となった。これに対して、MQモデル（6式）を含む8種類の提案式による D_{sa}/D_a 算定値は、単層の場合の方が二層構造の場合よりも大きな値を示すという結果が得られ、 D_{sa}/D_a 実測値と D_{sa}/D_a 算定値の差は二層構造の場合の方が多くなった。均質な土壌から成る単一の地層で地下の構造を表すことにより、 D_{sa}/D_a 及び J_d を実際の値よりも過小評価される可能性があることが把握された。土壌カラム試験を行った10種類のケースでは、 D_{sa}/D_a 算定値の D_{sa}/D_a 実測値に対する倍率は0.060（1/17）～12であり、 J_d 算定値の J_d 実測値に対する倍率もそれに等しい。リスク評価のための他の計算過程でこの倍率以上の安全率を見込むことができれば、安全側のリスク評価を行う上でこの点が問題になることはないと考えられる。

（４）実汚染サイトにおけるデータ取得による検討

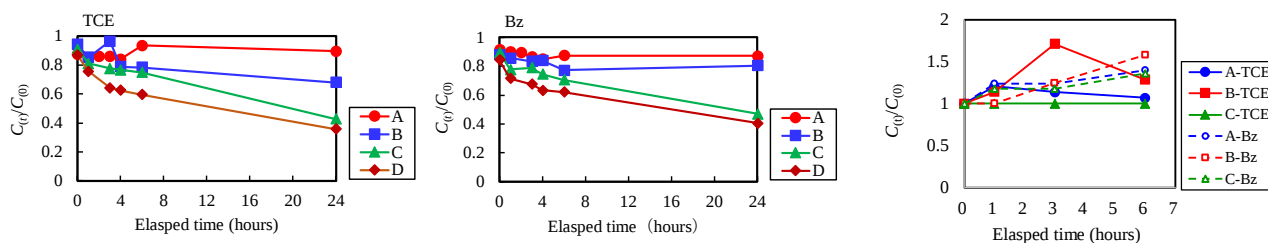
１）土壌揮発量ポテンシャルの測定方法の検討結果

図(3)-17に、予備試験1により得られた試料容器内に密封した14種VOC混合標準液からの揮発ガスのTCE及びベンゼン濃度の経時変化を示す。密封後の濃度減衰はTCE、ベンゼンともに次のとおりであった。

試料容器A < 試料容器B < 試料容器C < 試料容器D

バッグに切れ目を入れてビニールテープで密封した試料容器Cの方が切れ目を入れない試料容器Dよりも濃度低下が少ない理由は不明であるが、試料容器A及びBの方が汚染ガスの漏洩が少なかった。

図(3)-18に、予備試験2より得られた試料容器内に模擬汚染土壌を静置した状態での試料容器内の気



(1) TCE

(2) ベンゼン

図(3)-18 予備試験2における試料容器中空気の汚染物質濃度の変化

図(3)-17 予備試験1における試料容器中の汚染物質濃度の変化

相部分のTCE及びベンゼン濃度の経時変化を示す。汚染土壌を密封した場合は汚染土壌からのTCEやベンゼンの揮発の方が当初は試料容器からの汚染ガスの漏洩よりも多く、少しずつ試料容器内のガスのTCE濃度又はベンゼン濃度が上昇し、その後、濃度低下に転じることが確認された。TCEは24時間以内に濃度低下に転じているが、ベンゼンは24時間の段階でまだ濃度上昇が続いている。試料容器の種類により濃度低下に転じる時間に違いがあった。

以上の予備試験結果から、密封した試料容器からのガス中の汚染物質の漏洩によるガス濃度の低下を抑制するという観点からは試料容器A及びBが有効であると考えられる。これに、試料容器内への土壌の出し入れのし易さを考慮すると、口内径の大きい試料容器A（口内径22 mm）の方が試料容器B（口内径12.5mm）よりも適していると考えられる。密栓・振とう後の25℃恒温槽内への静置時間の設定については、今後さらに検討を行う必要があると考えられる。

2) フラックスチャンバー試験装置の検討

表(3)-11に、試験1における主なVOCの試料調製濃度と測定値を示す。標準ガスAの測定結果では、0.1 ppmレベルの濃度を検知できる物質は限られ、検知できた物質の測定値は標準ガス中の濃度よりも1.4～2.8倍高い値であった。標準ガスBの測定結果では、テトラクロロエチレン (PCE)、TCE、ベンゼン等の7物質について測定値が4.76～6.52 ppmと標準ガスの濃度に比較的近い値であった。一方、cis-1,2-ジクロロエチレン (cis-1,2-DCE) は約半分の濃度として測定され、クロロエタンは検知されなかった。また、標準ガスに含まれていない1,1,2-トリクロロエタン (1,1,2-TCA) の測定値が10.22 ppmとなった。

試験2では、TCE、PCE、ベンゼンの個別ガス試料 (濃度1 ppm) についてポータブルFTIRガス分析装置で測定したが、測定値はTCEが0.04 ppm、PCEが0.49 ppm、ベンゼンが0.69 ppmであった。

以上の結果から、VOCガスの成分同定、定量の両面において、フラックスチャンバー試験でのVOC成分別濃度のリアルタイム測定へのポータブルFTIRガス分析装置の適用は難しいことが把握された。

表(3)-11 試験1における標準ガス主要成分の調整濃度と測定結果

物質	標準ガスA (HAPs-J44+5gases)		標準ガスB (HAPs-J12;3gases)	
	試料調整濃度 (ppm)	測定値 (ppm)	試料調整濃度 (ppm)	測定値 (ppm)
テトラクロロエチレン	0.096	0.28	4.70	4.76
トリクロロエチレン	0.099	0.14	4.72	4.33
cis-1,2-ジクロロエチレン	0.098	0.27	4.80	2.42
1,1-ジクロロエチレン	0.098	ND	—	ND
クロロエタン	0.098	ND	4.78	ND
1,1,1-トリクロロエタン	0.098	ND	4.76	5.81
1,1,2-トリクロロエタン	0.101	0.16	—	10.22
1,1-ジクロロエタン	0.098	ND	—	ND
1,2-ジクロロエタン	0.099	ND	4.73	6.52
四塩化炭素	0.098	ND	4.78	5.33
クロロホルム	0.099	ND	—	ND
ジクロロメタン	0.099	ND	4.79	4.93
ベンゼン	0.099	ND	4.80	4.93

3) 実汚染サイトでのデータ取得

土壌ガス検出範囲の代表地点3箇所のうち、No.2地点について、図(3)-19に地質状況及び調査対象物質の土壌溶出量の鉛直分布を示す。TCEの土壌溶出量はGL-1.35 mを中心に盛土 (火山灰質土) で高く、第一帯水層 (砂層) の基底をなすシルト層でも高くなっている。No.2地点ではGL-1.35 m、-2.85 m、-4.15 mの3深度で土壌揮発量ポテンシャル、土壌間隙ガス、土壌溶出量、土壌含有量を測定したが、これらの値が検出されたのはGL-1.35 mのみであった。No.1地点及びNo.3地点については、深さ別の土壌溶出量 (GL-0～0.05 m、1 m、以下1 mごとにGL-10 mまで) は全て不検出であり、No.1地点のGL-1.15 m、-3.15 m、No.3地点のGL-1.15 m、3.85 m、4.15 mともに土壌揮発量ポテンシャル、土壌間隙ガス、土壌溶出量、土壌含有量が全て不検出であった。

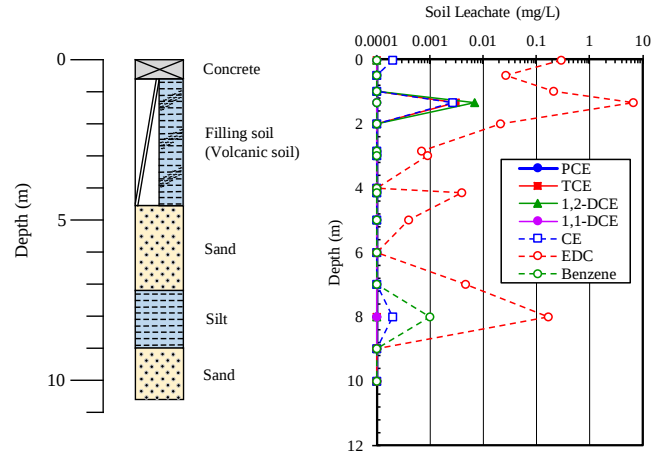
図(3)-20に、No.2地点のGL-1.35 mにおける土壌揮発量ポテンシャル C_{svp} (ppm)、土壌間隙ガス濃度 C_{sa} (ppm)、土壌溶出量 C_{sl} (mg/L) 及び土壌含有量 C_{sc} (mg/kg) の間の相関関係を示す。TCE、1,2-ジクロロエチレン (1,2-DCE)、クロロエチレン (CE)、1,2-ジクロロエタン (EDC) について、 C_{svp} 、 C_{sa} 及び C_{sl} が検出されたが、土壌含有量 C_{sc} が1 mg/kg以上検出されたのはTCEの1 mg/kgのみであった。

リスク評価モデルにおいて測定された C_{svp} を入力値として用いる場合、 C_{svp} の値から C_{sa} を算定し、さらに C_{sa} から C_{sw} を算定した後、 C_{sa} と C_{sw} を用いて J_d を算定するかたちが考えられる。

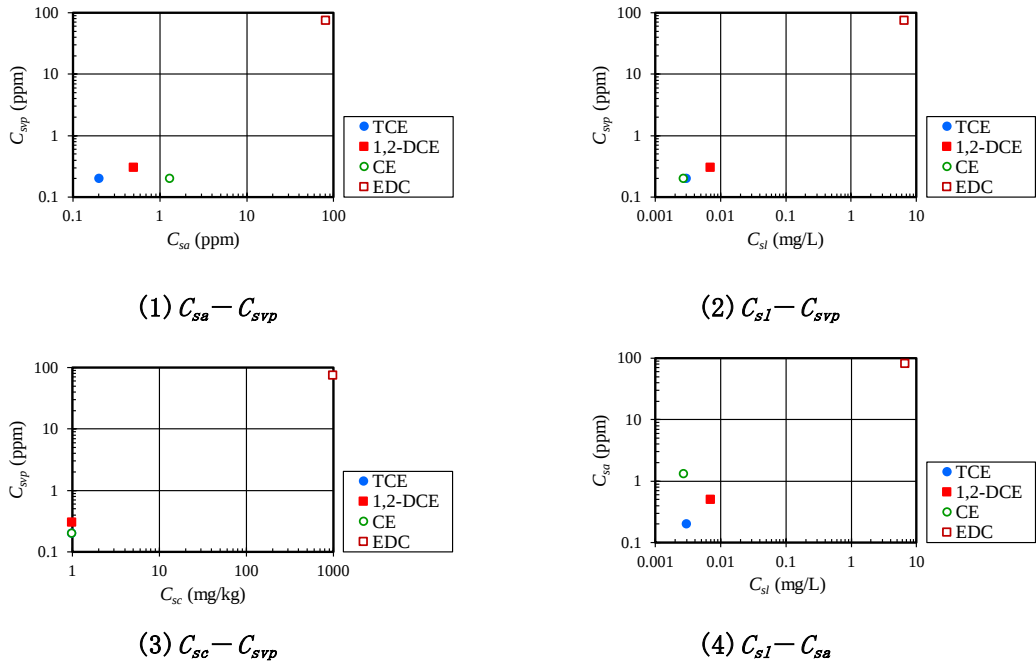
C_{sa} と C_{svp} の関係では、TCE、1,2-DCE、EDCについて両者の濃度比がほぼ一定であるが、CEについては両者の濃度比はそれらよりも低い値になった。 C_{sa} と C_{svp} の関係に物質による差が出る要因は考えにくく、CEにおける両者の濃度比がTCE、1,2-DCE、EDCに比べて低くなった原因は不明である。

C_{sl} と C_{svp} の関係では、TCE、1,2-DCE、CE、EDCにおける両者の濃度比がほぼ一定であった。TCE、cis-1,2-

DCE、VC、EDCの H ($\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$) はそれぞれ 2.41×10^3 、 9.64×10^2 、 4.03×10^2 、 1.08×10^2 であり¹⁰⁾、 C_{sl} と C_{svp} の関係に H の違いによる影響が出ることが予想されたが、 H の違いによる影響とみられる点は特に確認されなかった。



図(3)-19 No. 2地点における地質柱状図及び土壌溶出量鉛直分布



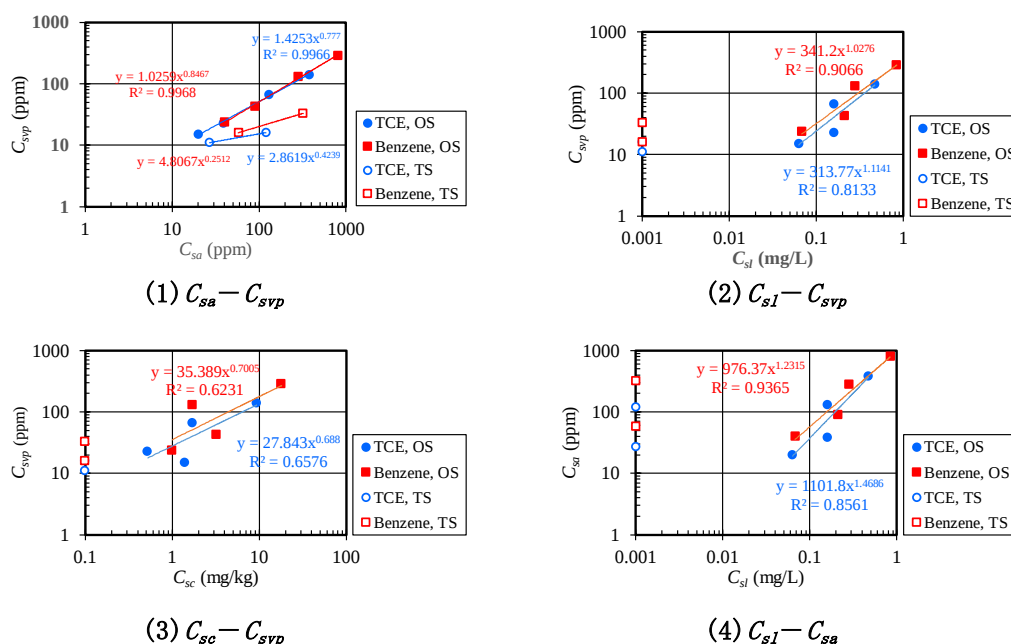
図(3)-20 No. 2地点のGL-1.35 mにおける土壌揮発量ポテンシャル、土壌間隙ガス濃度、土壌溶出量、土壌含有量の相関関係

4) 模擬汚染土壌を用いたデータ取得

図(3)-21に、模擬汚染土壌についての C_{svp} 、 C_{sa} 、 C_{sl} 及び C_{sc} の間の相関関係を示す。 C_{sa} と C_{svp} の関係では、豊浦砂 (TS) と有機質土 (OS) とで両者の濃度比に違いが認められ、TCEとベンゼンとでは両者の濃度比に大きな差は認められなかった。

C_{sl} と C_{svp} の関係では、有機質土 (OS) において、TCEとベンゼンの違いによる影響は特に認められず、両者の濃度比が近い値にあった。一方、豊浦砂 (TS) においては、 C_{sl} がいずれも不検出 (0.001 mg/L未満) であった。TCEとベンゼンのいずれにおいても豊浦砂 (TS) と有機質土 (OS) とで C_{sl} と C_{svp} の比に大きな違いが出ることが把握された。豊浦砂については、 C_{sl} が不検出 (0.001 mg/L未満) かつ C_{sc} が不検出 (0.1 mg/kg未満) の場合でも C_{sa} が27~320 ppm、 C_{svp} が11~33 ppm検出されており、健康リスク上の問題

ありと判断されるときに C_g が低い値となる条件がある場合には、 C_{sa} 及び C_{sl} の測定値を入力値としてリスク評価に用いることが難しい可能性がある。



図(3)-21 模擬汚染土壌における土壌揮発量ポテンシャル、土壌間隙ガス濃度、土壌溶出量、土壌含有量の相関関係

5. 研究目標の達成状況

代表的なVOCとしてTCE及びベンゼンを取り上げ、国内外の代表的なリスクモデル（BOX型モデル）で採用されている「汚染土壌から地上空気への揮発フラックス及び地上空気の吸入による健康リスクの評価方法」について比較検討を完了し、わが国で用いるための予測評価手法を構築・提案した。また、不飽和土壌中の汚染物質の拡散モデル式について、TCE及びベンゼンを対象とした土壌カラム試験を行い、揮発フラックス実測値との関係から妥当性を評価し、課題を整理した。さらに、リスク評価モデルの入力値としてVOCの土壌揮発量ポテンシャルを定義して測定方法を構築し、実汚染サイトにおける調査で収集した汚染土壌試料及び作成した模擬汚染土壌について、土壌揮発量ポテンシャルと土壌間隙ガス濃度、土壌溶出量、土壌全含有量の関係を把握し、土壌間隙ガス濃度を設定するためのリスク評価モデルの入力値としての適用性について確認した。以上のように、すべての項目で当初の研究目標を達成した。

6. 参考文献

- 1) ASTM International (2015) : ASTM E 2081-99 (2015) Standard guide for risk-based corrective action. 95p.
- 2) Rikken, M. G. J., J. P. Lizen and A. A. (2001) : Evaluation of model concept on human exposure. RIVM report 711701 022, 138p.
- 3) U.K. Environmental Agency (2009) : Updated technical background on the CLEA model. Science Report: SC050021/SR3, 164p.
- 4) 川辺能成・駒井 武・坂本靖英 (2005) : わが国における土壌中有機化合物の曝露量推定. 資源と素材, 121, 19-27.
- 5) 川辺能成・駒井武 (2008) : 地圏環境リスク評価システム「GERAS」の開発と適用. ブッカーズ編「土壌・地下水汚染の浄化及び修復技術ー浄化技術からリスク管理, 事業対策まで」, エズ・ティー・エス, 394-402.
- 6) 中島 誠・武 暁峰 (2007) : 土壌・地下水汚染リスク評価システムの開発と活用. 第13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, 128-133.

- 7) 中島 誠・保高徹生・武 暁峰 (2007) : 環境リスク評価における今後の土地利用も含めた地盤汚染修復対策計画の検討. 構造物の安全性及び信頼性 (Vol.6) JCOSAR2007論文集, 561-568.
- 8) 中島 誠 (2008) : 土壌・地下水汚染リスク評価システム「KT-RISK」の開発とシステム, ブッカーズ編「土壌・地下水汚染の浄化及び修復技術 ―浄化技術からリスク管理, 事業対策まで」, エズ・ティー・エス, 386-393.
- 9) 田中宏幸・奥田信康・佐々木哲夫・原元利浩・中島 誠・リスク評価方法検討部会 (2021) : サイトリスク評価モデルSERAMによる土壌汚染サイトの健康リスク評価のケーススタディ. 第18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, 48-53.
- 10) Mackay, D., W.-Y. Shiu, K.-C. Ma and S. C. Lee (2006) : Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. 2nd.ed. CRC Press, 1091-1103.
- 11) U.S.EPA (1994) : Air Emission Models for Waste and Wastewater. EPA-453/R-94-080A.
- 12) Yaws, C. L. (2015) : Transport Properties of Chemicals and Hydrocarbons, 2nd Edition. Elsevier, 521-609, 613-703.
- 13) ISO (2019) : ISO 21268:2019 Soil quality - Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil-like materials -Part 3: Up-flow percolation test.
- 14) Penman, H. L. (1940) : Gas and vapor movement in the soil. II. The diffusion of carbon dioxide through porous solids. J. Agr. Sci., 30, 570-581.
- 15) Abu-El-Sha' r, W. Y. and L. M. Abriola (1977) : Experimental assessment of gas transport mechanisms in natural porous media; Parameter evaluation, Water Resour. Res., 33, 506-516.
- 16) Marshall, T. J. (1958) : A relation between permeability and size distribution of porous. Journal of Soil Sci., 9(1), 1-8.
- 17) Millington, R. J. (1959) : Gas diffusion in porous media. Science, 130, 100-102.
- 18) Lai, S. H., J. M. Tiedje and A. E. Erickson (1976) : In situ measurement of gas diffusion coefficient in soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 40, 3-6.
- 19) Millington, R. J. and J. P. Quirk (1961) : Permeability of porous solid. Trans. Faraday. Soc., 57, 1200-1207.
- 20) Jin, Y. and W. A. Jury (1996) : Characterizing the dependence of gas diffusion coefficient on soil properties. Soil Sci. Soc. Am. J., 60, 66-71.
- 21) Muldup, P., T. Olesen, J. Garmst, P. Schjønning, T. Yamaguchi and D. E. Rolston (2000) : Predicting the gas diffusion coefficient in repacked soil: Water-induced linear reduction model. Soil Sci. Soc. Am. J.. 64, 1588-1594.
- 22) Jury, W. A., W. F. Spencer and W. J. Farmer (1983) : Behavior assessment model for trace organic in soils: I. model description, J. Agr. Sci., 30, 570-581.
- 23) Jury, W. A., W. J. Farmer and W. F. Spencer (1984) : Behavior assessment model for trace organics in soil: II. Chemical classification and parameter sensitivity. J. Environ. Qual., 13(4), 567-572.
- 24) 中央環境審議会 (1994) : 今後の有害大気汚染物質対策のあり方について (第二次答申) .
- 25) 中央環境審議会 (1996) : 今後の有害大気汚染物質対策のあり方について (第三次答申) .
- 26) 中央環境審議会 (2006) : 今後の有害大気汚染物質対策のあり方について (第八次答申) .
- 27) 中央環境審議会 (2018) : 今後の有害大気汚染物質対策のあり方について (第十一次答申) .
- 28) 中央環境審議会 (2000) : 今後の有害大気汚染物質対策のあり方について (第六次答申) .
- 29) 中央環境審議会 (2003) : 今後の有害大気汚染物質対策のあり方について (第七次答申) .
- 30) 中央環境審議会 (2010) : 今後の有害大気汚染物質対策のあり方について (第九次答申) .

III. 研究成果の発表状況の詳細

(1) 誌上発表

<査読付き論文>

【サブテーマ1】

- 1) Asma Akter Parlin, Monami Kondo, Noriaki Watanabe, Kengo Nakamura, Jiajie Wang, Yasuhide Sakamoto, Takeshi Komai, Role of water in unexpectedly large changes in emission flux of volatile organic compounds in soils under dynamic temperature conditions., *Scientific Reports*, 12 (1), 4418, (2022) (IF=4.38)
- 2) S. Zhao, A. Terada, K. Nakamura, M. Nakashima, T. Komai, S. Riya, M. Hosomi, H. Hou, Significance of soil moisture on temperature dependence of Hg emission., *Journal of Environmental Management*, 305, 114308, (2022) (IF=6.79)
- 3) Monami Kondo, Yasuhide Sakamoto, Yoshishige Kawabe, Kengo Nakamura, Noriaki Watanabe, Takeshi Komai, Development of a Model for Predicting the Volatilization Flux from Unsaturated Soil Contaminated by Volatile Chemical Substances., *Environmental Modeling & Assessment*, 26 (6), 9796, (2021) (IF=4.32)
- 4) Asma Akter Parlin, Monami Kondo, Noriaki Watanabe, Kengo Nakamura, Mizuki Yamada, Jiajie Wang, Takeshi Komai, Water-Enhanced Flux Changes under Dynamic Temperatures in the Vertical Vapor-Phase Diffusive Transport of Volatile Organic Compounds in Near-Surface Soil Environments., *Sustainability*, 13 (12), 6570, (2021) (IF=3.47)
- 5) Asma Akter Parlin, Monami Kondo, Noriaki Watanabe, Kengo Nakamura, Mizuki Yamada, Jiajie Wang, Takeshi Komai, Water-Induced Inverse Correlation between Temperature and Flux Changes in Vertical Vapor-Phase Diffusive Transport of Volatile Organic Compounds in Near-Surface Soil Environments, *Applied Sciences*, 11(8), 3489, (2021) (IF=2.74)
- 6) K. Noda, H. Kodamatani, T. Tomiyasu, K. Marumoto, T. Komai, H. Aizawa, Measurement System of Mercury in Water Samples by Reduction Vaporization Method Using a Quartz Crystal Microbalance, *IEEEJ Transaction on Sensors and Micromachines E*, 141(2), 50-54, (2021) (h-index:32)
- 7) 近藤萌波、坂本靖英、中村謙吾、渡邊則昭、駒井 武：不飽和土壌からの揮発性化合物の揮発フラックスの定量的予測モデルの開発 -土壌カラム試験のヒストリーマッチングによる関連パラメータの検証-, 土木学会論文集G（環境）（In press）

【サブテーマ2】

- 1) S. Zhao, A. Terada, K. Nakamura, M. Nakashima, T. Komai, S. Riya, M. Hosomi, H. Hou: *J. Environ. Management.*, 305, 114308 (2022) (IF:6.79), Significance of soil moisture on temperature dependence of Hg emission.

【サブテーマ3】

特に記載すべき事項はない。

<査読付論文に準ずる成果発表>

【サブテーマ1】

- 1) Haruhito KINOSHITA, Kengo NAKAMURA, Takeshi KOMAI, Exposure assessment of Mercury by means of multi-media transport analysis, Proceeding of 29th Geo-environment and Geo-technics Symposium, Int. Society of Environmental Geology, (2019)
- 2) Kondo, M., Sakamoto, Y., Kawabe, Y., Nakamura, K., Watanabe, N., Komai, T., Development of a numerical model for predicting the volatilization flux from unsaturated soil. Proceedings of EGU General

Assembly, EGU21-10449, (2021). <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu21-10449>

【サブテーマ 2】

- 1) S. Zhao, A. Terada, K. Nakamura, M. Nakashima, S. Riya, Volatile mercury measurement at contaminated sites, Proceedings of 15th International Conference on Mercury as a Global Pollutant (ICMGP), (2022.7)

【サブテーマ 3】

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 駒井 武：揮発性化学物質に対する土壌・地下水汚染のリスク管理, 環境管理, 55(6), 26-33, (2019)

(2) 口頭発表（学会等）

【サブテーマ 1】

- 1) Monami Kondo, Yasuhide Sakamoto, Takeshi Komai, Yoshishige Kawabe, Kengo Nakamura, Noriaki Watanabe, EGU 2021, Development of a numerical model for predicting the volatilization flux from unsaturated soil 2021.5
- 2) Asma Parlin, Noriaki Watanabe, Mizuki Yamada, Kengo Nakamura, Takeshi Komai, EGU 2021, Dynamic temperature effects on diffusive transport behaviors of VOC vapors in unsaturated soils 2021.5
- 3) 木下陽仁・中村謙吾・駒井 武, 多媒体間の物質移動を考慮した水銀の曝露評価, 第29回環境地質シンポジウム, 2019.11
- 4) 駒井 武・中村謙吾: 国際的なサステナブル・レメディエーションの動向, 資源・素材学会 2020春季大会, 2020.9
- 5) 近藤 萌波, 坂本 靖英, 川辺 能成, 中村 謙吾, 渡邊 則昭, 駒井 武, 土壌中に存在する揮発性化学物質の大気への放出フラックス予測モデルの開発, 資源・素材学会 東北支部 総会・春季大会 2021.6
- 6) 近藤萌波, 田中涼大, 中村謙吾, 渡邊則昭, 駒井 武, 資源・素材2021, 土壌中水銀の揮発フラックスの測定と解析 2021.9
- 7) 土田恭平, 中村謙吾, 近藤萌波, 渡邊則昭, 駒井 武, 第26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、土壌カラムへの通水により形成された流路と溶出挙動との関係 2021.6
- 8) 近藤萌波, 中村謙吾, 土田恭平, 渡邊則昭, 駒井武, 資源・素材2020, 室内実験と現場実測による水銀フラックス変動要因の解明及び水銀フラックス発生挙動の予測 2020.9
- 9) 田中 涼大, 近藤 萌波, 中村 謙吾, 渡邊 則昭, 駒井 武, 土壌中水銀の大気への放出現象における温度及び間隙水の量とpHの影響, 第3回環境科学討論会, DOWA Co. Ltd & Tohoku University, 2021.11
- 10) 田中 涼大, 近藤 萌波, 中村 謙吾, 渡邊 則昭, 駒井 武, 土壌から大気への水銀放出現象に及ぼす温度及び間隙水の量とpHの影響, 資源・素材学会2022春季大会 2022.3

【サブテーマ 2】

- 1) 小久保海汰、趙淑婷、安田昌平、黒岩恵、寺田昭彦、利谷翔平：化学工学会第87年会（2022）「汚染土壌からの金属水銀揮発に基づく簡易的な危険性評価手法の開発」

【サブテーマ 3】

- 1) 中島 誠：第55回地盤工学研究発表会（2020）「汚染土壌の各相における汚染物質濃度の評価方法について」

- 2) 中島 誠：第23回日本水環境学会シンポジウム（2020）「土壌から揮発した揮発性有機化合物の地上への拡散についての検討」
- 3) 中島 誠：日本地下水学会2020年秋季講演会（2020）「土壌汚染に起因する地上へのVOCガスの拡散に関する検討」
- 4) 中島 誠：第26回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会（2021）「土壌から地上への汚染物質の揮発フラックスの予測方法に関する検討」
- 5) 中島 誠：第27回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会（2022）「土壌から地上への汚染物質の揮発フラックスの予測方法に関する検討（その2）」（講演集原稿提出済）

（3）「国民との科学・技術対話」の実施

【サブテーマ1】

- 1) 駒井 武，サイエンスアゴラ in 仙台 2019「SDGsシンポジウム」，2019年11月19日，グリーン・レメディエーションの実践（科学技術振興機構が主催する一般市民との交流講演会，参加者約200名）
- 2) 駒井 武，第13回コロキウム環境，2019年12月4日，揮発性物質における土壌汚染の実態とその対策，（東北大学・環境科学研究科が主催する市民フォーラム，参加者約50名）
- 3) 駒井 武，第33回環境工学連合講演会「SDGsに向けた環境工学の役割」，SDGsに向けた土壌汚染のサステナブル・レメディエーション，2020年5月19日（日本学術会議及び加盟学会が主催する国民に向けた交流講演会，参加者約120名）（COVID-19の影響でオンライン配信）
- 4) 駒井 武，「リスク評価モデルの事例や日本における適用可能性に関するセミナー」，2021年2月14日（財団法人土壌環境センター主催、参加者約40名）
- 5) 駒井 武，中島 誠，技術標準「土壌・地下水汚染のサイトリスク評価手法指針」への参画と技術対話，2021年12月～2022年2月（財団法人土壌環境センター主催、参加者約30名）

【サブテーマ2】

特に記載すべき事項はない。

【サブテーマ3】

- 1) 駒井 武，中島 誠，技術標準「土壌・地下水汚染のサイトリスク評価手法指針」への参画と技術対話，2021年12月～2022年2月（財団法人土壌環境センター主催、参加者約30名）

（4）マスコミ等への公表・報道等＞

- 1) 駒井 武，土壌汚染対策法の展開と課題，Geo Value, Eco SEED, Vol.145, 2022.3

（5）本研究費の研究成果による受賞

- 1) 環境研究奨励賞(DOWA Holdings Award)：近藤萌波，坂本靖英，川辺能成，中村謙吾，渡邊則昭，駒井 武，「水俣条約の有効性評価に向けた水銀輸送解析モデルの開発」，(2021.11)

IV. 英文Abstract

**Estimation Model Development for Evaporation Potential from Contaminated Soil
and Inhalation Risk Assessment**

Principal Investigator: Takeshi Komai

Institution: 6-6-20 Aramaki-aza-Aoba, Aoba-ku, Sendai 9808579, JAPAN

Tel: 022-795-4852 / Fax: 022-795-4852

E-mail: komai@mail.kankyo.tohoku.ac.jp

Cooperated by: Department of Environmental Studies for Advanced Society,
Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University

[Abstract]

Key Words: Soil gases, volatile potential, volatile fluxes, inhalation risk, risk assessment

This study focuses on trichloroethylene (TCE), benzene, and mercury as highly volatile substances for which air quality standards and guideline values have been established and aims to evaluate their potential evaporation for assessing and estimating the risk of intake via volatilization from contaminated soil, as well as for determining the need for countermeasures. In this study, we have conducted a lot of measurements and experiments on multiphase transport of volatile substances in contaminated soil and migration to the atmosphere, referred to as volatile flux, and construct a prediction model of volatile flux from contaminated soil by comparing with existing models proposed in various countries to predict and evaluate concentrations in surface air, and finally we develop a numerical model that can be used to evaluate the risk of intake of contaminated soil and groundwater in Japan. We have compared the models that have been proposed in various countries to predict and evaluate concentrations in surface air and propose procedures and models for evaluating health risks due to inhalation of surface air that are appropriate for the characteristics of contaminated sites and soil and groundwater environments in Japan. The advanced and novel model is applicable to actual soil contamination by evaluating the effects of soil cover and shielding on contaminated soil from the viewpoint of risk management. In addition, the results of this research can be applied to the practical environmental policies, such as the estimation of volatile flux at the silverly contaminated sites and the utilization of the level of contamination using the measured value of potential evaporation in unsaturated soil.