

環境研究総合推進費 2019年～2021年
委託費(環境問題対応型研究) 安全確保部会

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の評価

研究代表者: 駒井 武
国立大学法人 東北大学

研究分担者

中村謙吾: 東北大学
利谷翔平: 東京農工大学
中島 誠: 国際航業

土壌汚染に伴う摂取リスク

- 汚染土壌の直接ばく露

- ① 汚染土壌の摂食(飛散土壌粒子の摂食を含む)…… **含有量基準**

- ② 汚染土壌の接触による皮膚からの吸収

- 他の媒体(大気、公共用水域、地下水)を通じてのばく露

- ③ 地下水への溶出→飲用等…… **溶出量基準**

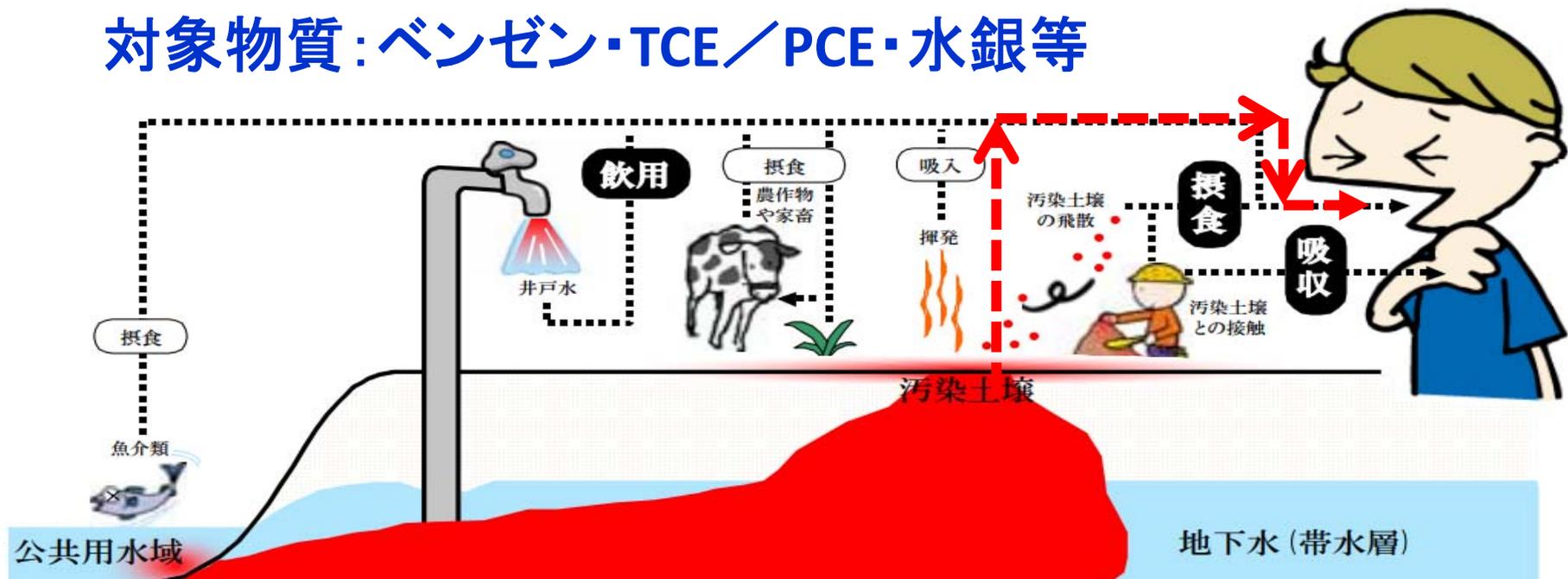
- ④ **大気中への揮散→吸入**

- ⑤ 公共用水域への土壌粒子の流出等→魚介類への蓄積→摂食

- ⑥ 農作物、家畜への蓄積→摂食…… **農用地の土壌汚染防止に関する基準**



対象物質:ベンゼン・TCE/PCE・水銀等



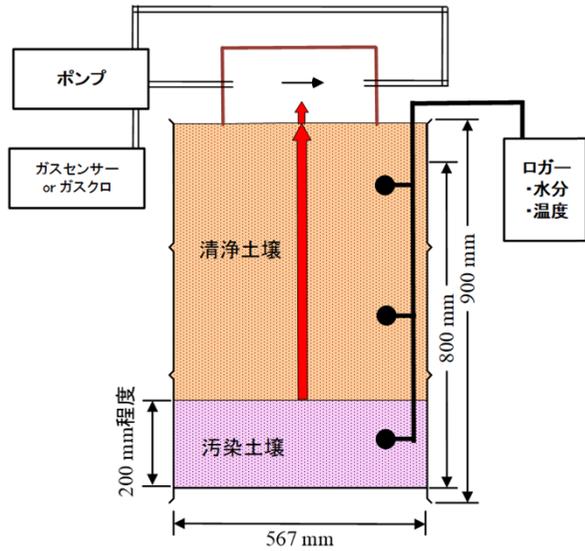
行政ニーズ／環境政策等への貢献

[行政ニーズ]

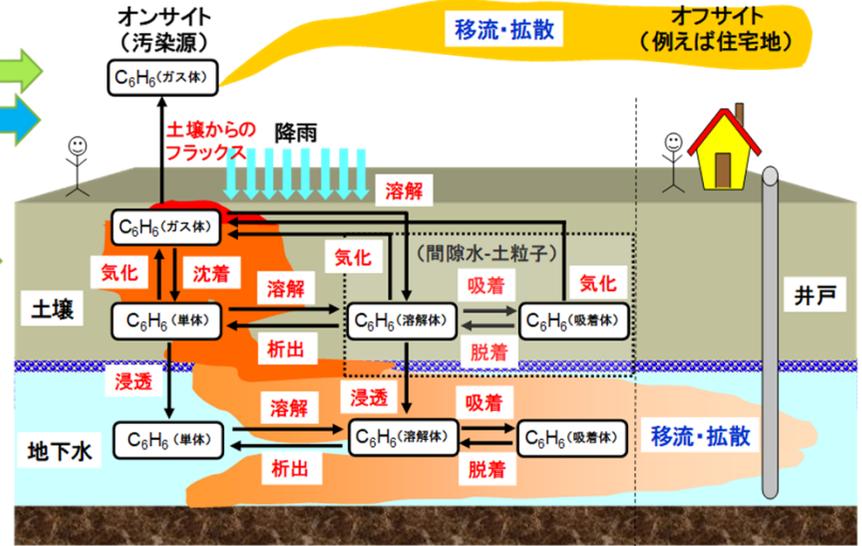
(5-6)汚染土壌から揮発した有害物質の摂取リスクに係る調査・評価手法

- 土壌汚染対策法改正：揮発リスクの検討 付帯決議
衆議院環境委員会における意見答弁
- 今後の法改正時：揮発性化学物質の摂取リスクを考慮した土壌汚染対策制度の環境政策に貢献
- 近年の土壌汚染事例 豊洲市場、廃棄物、水道敷設管などの対応
 - － 水銀、VOCs(ベンゼン、トリクロロエチレン)について、地上・室内空気の吸入による**摂取リスクの定量的評価手法**の提案、リスクに応じた**基準値の変更(改正)**に寄与
 - ・ 他の第一種特定有害物質にも適用可能(TCE基準値の変更事例)
 - － 覆土等の**リスク管理対策の効果**の評価方法の提案
 - 土壌揮発量ポテンシャルの概念をリスク評価手法に取り入れることにより、**直接摂取に相当する含有量基準**として新たに提案
 - 土壌フラックス、揮発量ポテンシャルの予測結果の**土壌ガス調査(環告16号)**への反映

研究成果の概要と全体の流れ



密閉系 (ポテンシャル評価)
開放系 (揮発フラックス)



➤ 揮発に関する各種パラメータの取得

①～③ 揮発フラックスの観測と室内実験

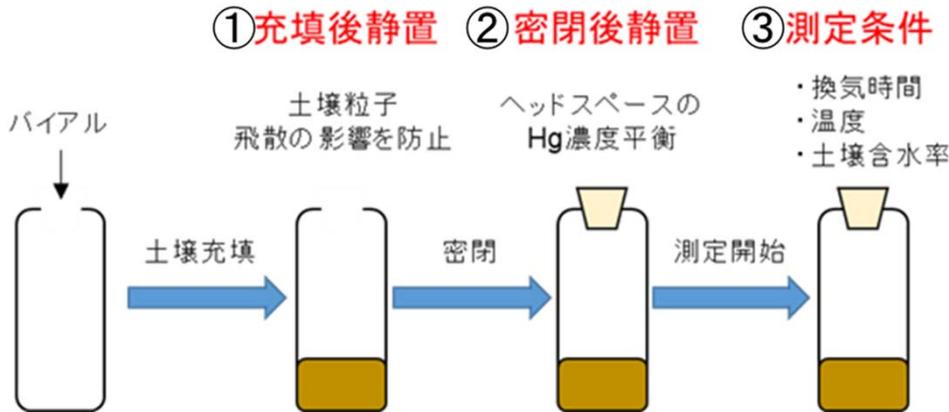
土壤・気象環境の影響
気温、気圧、日照等



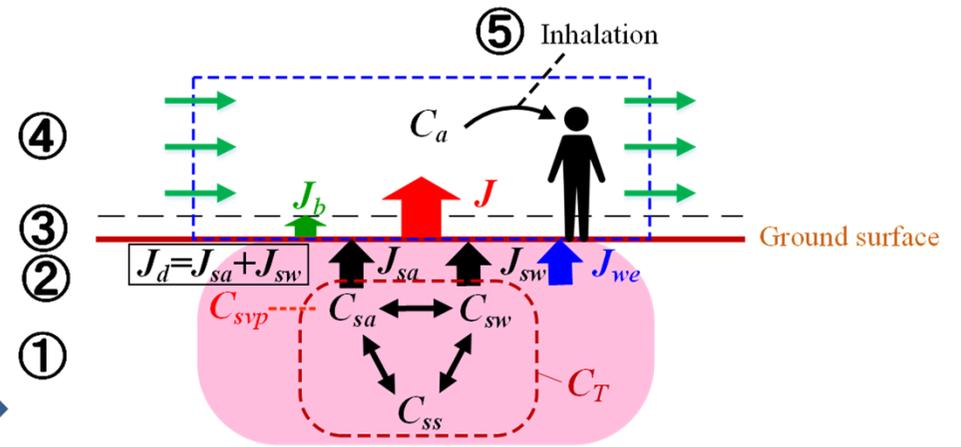
温度・水分条件の特定
常温～25℃、湿润土

- 土壤汚染地周辺の濃度予測
- 土壤浄化、屋内換気等の対策の効果

① 揮発による濃度予測モデルの開発



入力値



- 地表、屋内での摂取リスクの評価
- 揮発性化学物質の政策的判断

➤ 実環境下での最大揮発量と定義

② 土壤揮発量ポテンシャルの測定法

③ 摂取リスクの評価手法の適用と実証

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

【研究目的】

土壌ガスの拡散を含めた揮発フラックスの予測モデルと実測値による検証を実施し、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。

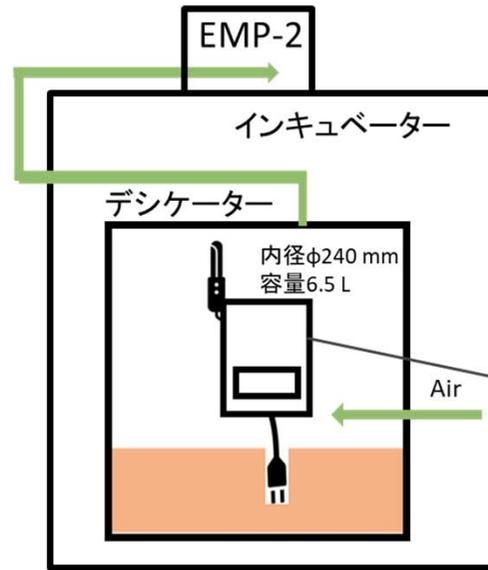
【研究目標】

- ✓ 観測および調査に基づき、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予測可能**にする。
- ✓ 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濃度予測モデルを開発し、**土壌揮発量ポテンシャルと揮発フラックスの定量的な関係**を解明する。
- ✓ サブテーマ2, 3と連携して、揮発性化学物質の各種データや環境パラメータを組み込み、**予測モデルを新規に作成し**、観測・実験データを反映した**精緻化**をはかる。

揮発フラックスの影響要因に関する室内実験

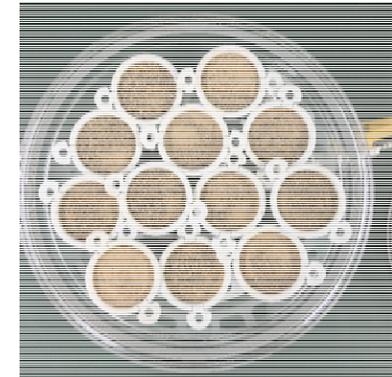
対象土壌

- ・生活環境
- ・森林
- ・イトムカ-3(濃度が最大)



- ・約0.3 L/min
- ・30分吸気
- ・各温度3回測定

- ・体積含水率
- ・地温 } 地表温度
- ・気温

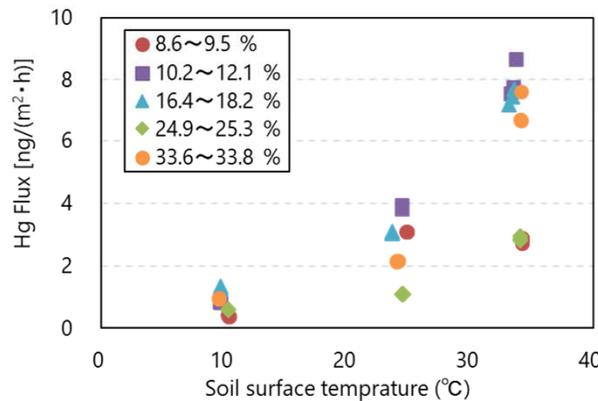


土壌 2000 g

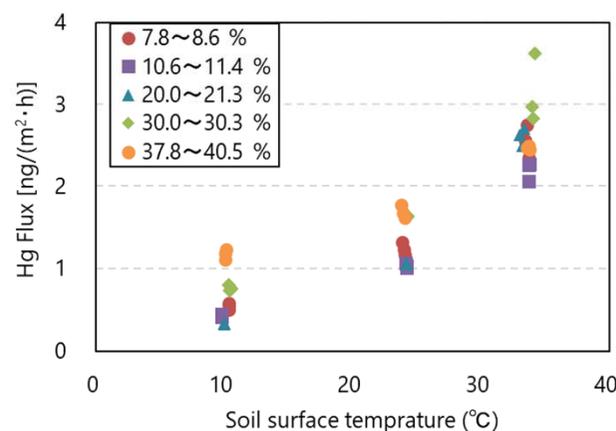
ふるいにかけて、環境中から採取した土壌をそのまま使用

インキュベーターの設定温度 10, 25, 35 °C
超純水を段階的に添加し、体積含水率を変化させて測定

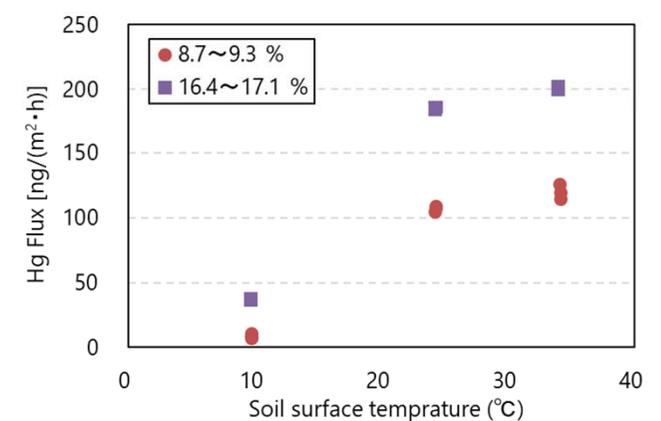
Living environment



Forest



Itomuka-3



生活環境、森林では地表温度の増加に伴い水銀フラックス量が指数関数的に増加した。水銀鉱山地域(イトムカ-3)では25 °Cから35 °Cの変化量が小さかった。

揮発フラックスの現場測定と相関解析



■ 生活環境

東北大学エコラボ脇

- ・人工的に造成
- ・砂利が敷設
- ・夏季は芝地



■ 森林

仙台青葉山

- ・縦、小檜、赤松
- ・褐色森林土
- ・落葉による移動

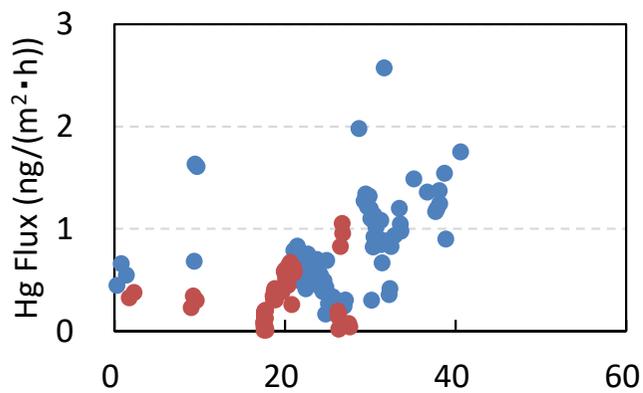
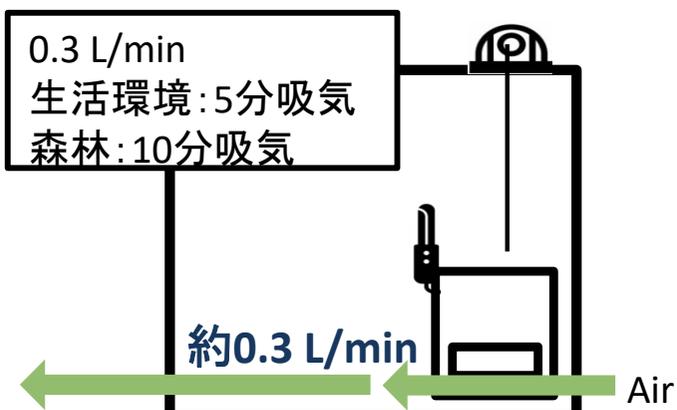


■ イトムカ

旧イトムカ鉱山周辺4地点

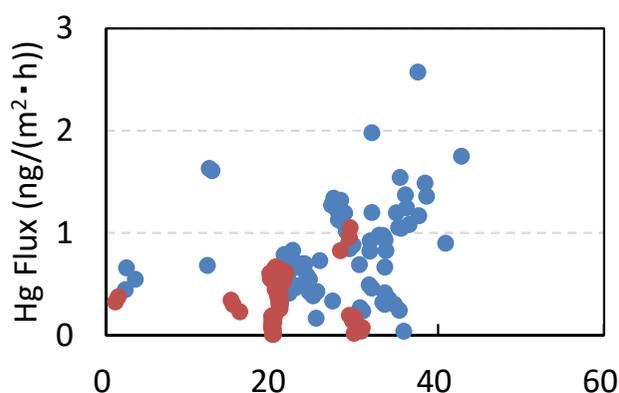
- ・地質的に濃度が高い
- ・過去に煙害
- ・イトムカ川流域

水銀連続測定装置EMP-2



● Living environment : 0.07 mg/kg ● Forest

土壤温度と水銀フラックスの関係



: 0.09 mg/kg

気温と水銀フラックスの関係

各種パラメータの影響

- ・気温
- ・湿度
- ・日照
- ・地温
- ・体積含水率
- ・気圧

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	0.54	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

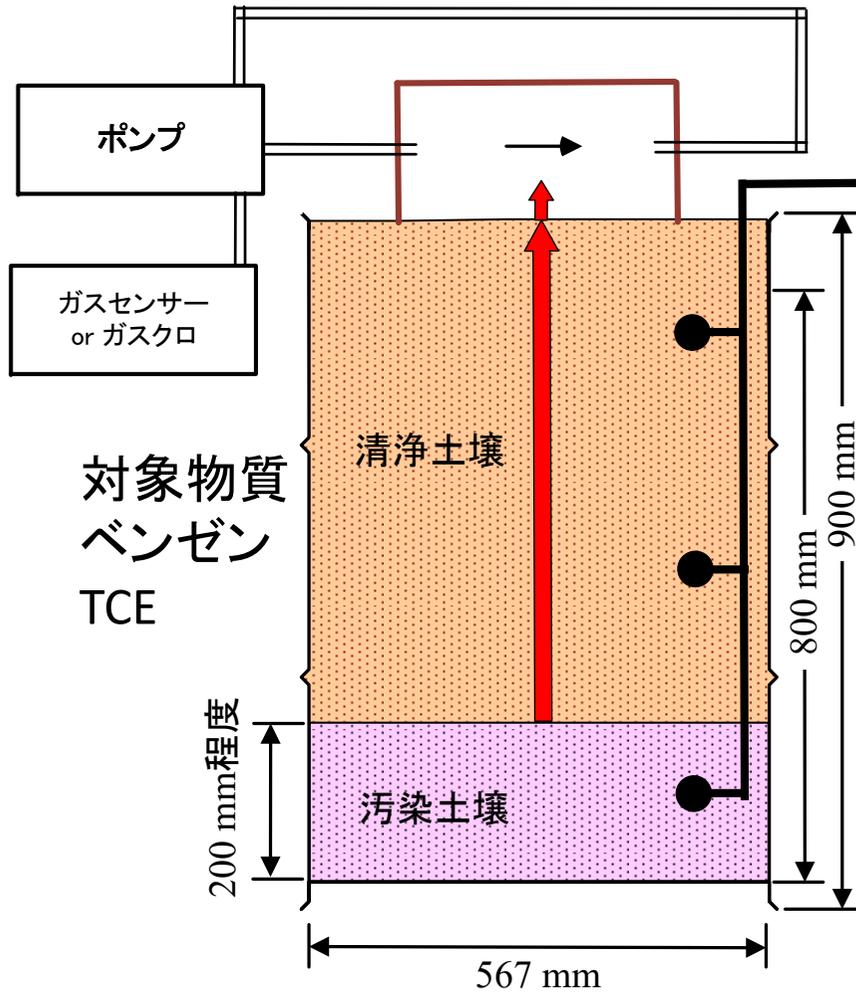
b) Living area

	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

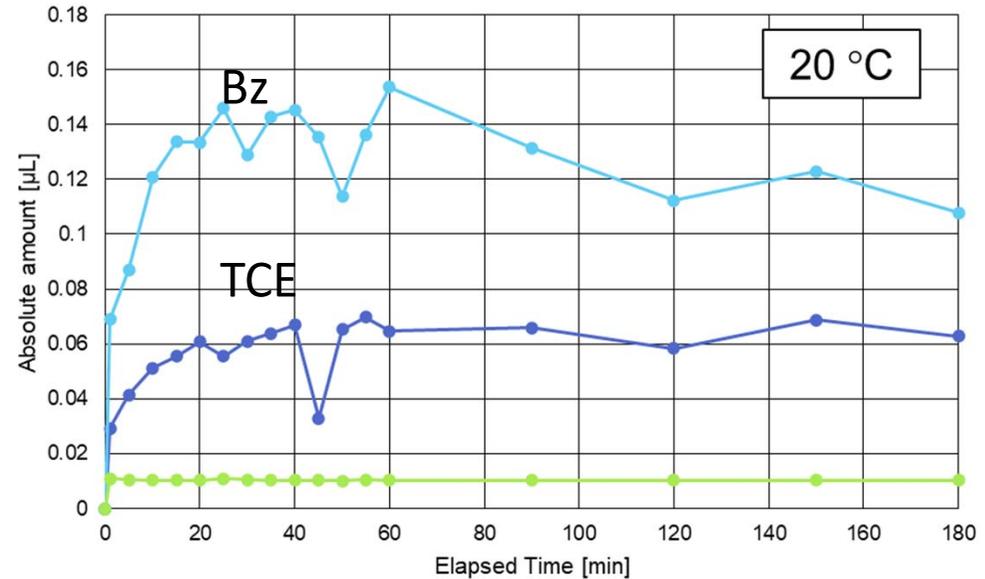
実汚染土壌を用いた揮発量とフラックスの測定 ～スケールアップした土層による実験～



実汚染土壌

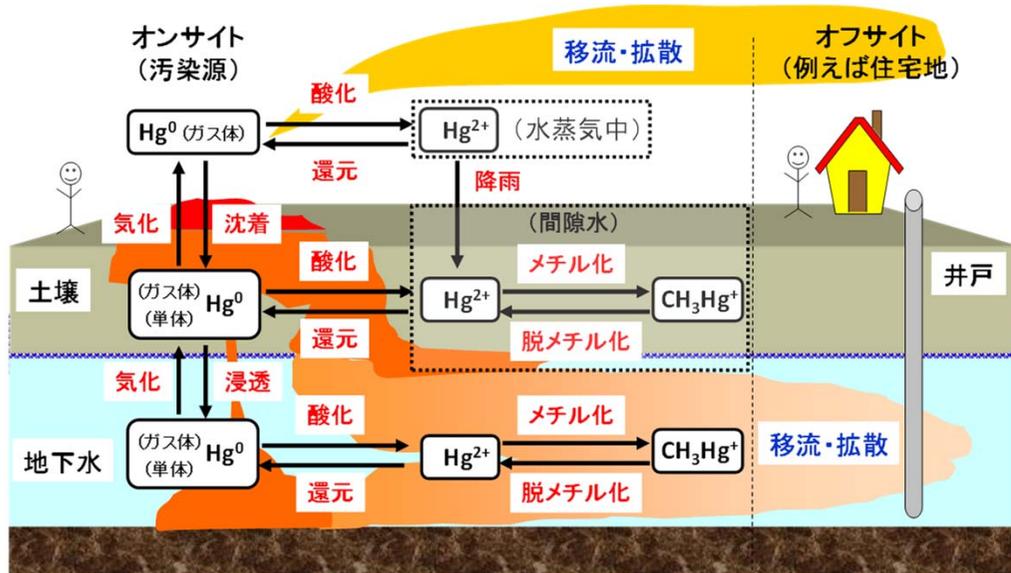
仙台市内給油所跡地で採取
ベンゼン等VCS汚染土壌
ガソリン、軽油および潤滑油
深度3～5mで採取
深度約4mに地下水面

対象物質
ベンゼン
TCE

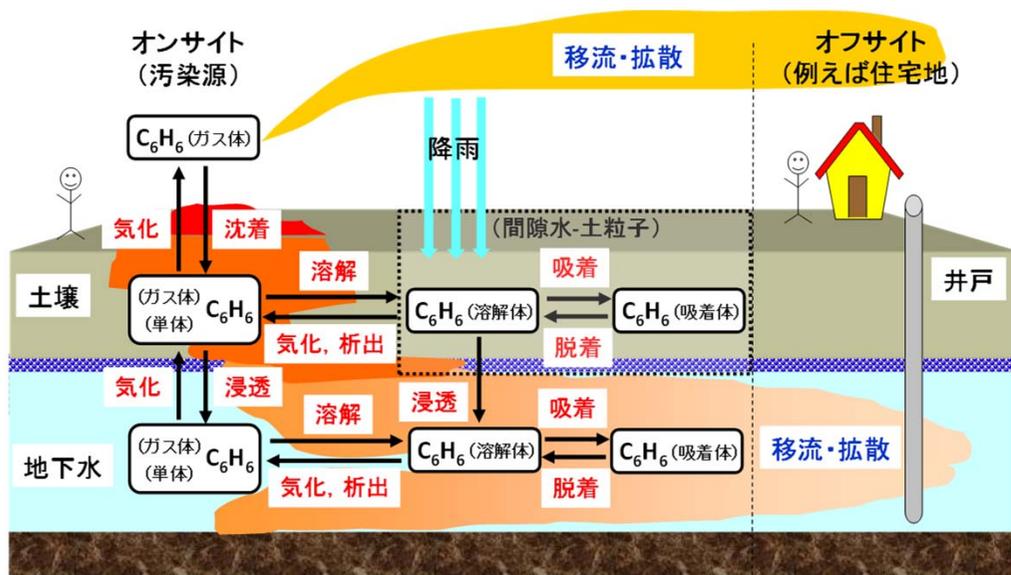


密閉系では揮発量が最大(平衡)に達する期間が長期にわたる。開放系の場合、揮発フラックスは土壤水分率と温度、および汚染の深さの影響を大きく受ける。ベンゼンと比べて、TCEの拡散係数は小さい。取得パラメータをモデルに反映。⁹

揮発フラックスの予測モデルの開発



環境中における水銀の化学形態と媒体間での移行



環境中におけるVOCsの動態と媒体間での移行

➤ 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、**汚染土壌から地表に移行する揮発フラックスの高精度予測モデルの構築**

- 野外調査、室内試験等 揮発性化学物質の不飽和土壌、飽和土壌中での**環境動態の把握・解明**(ST②・③との連携)

モデル化

検証

- 揮発性化学物質の移動・反応を含む土壌ガスの移流・分散解析手法の開発
- 揮発ポテンシャルを入力値(初期条件)として揮発フラックスを算定(ST②との連携)

高精度化

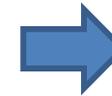
検証

- 表層土壌からの揮発フラックスとの比較・検証による**揮発フラックス予測の高精度化**
- フラックス予測モデルのリスク評価手法への組み込み(ST③との連携)

土壌中の三相移動・反応現象のモデリング

➤ 多孔質体における質量収支式の一般形

$$\nabla \cdot \left[\frac{K k_{ri}}{\mu_i} \rho_i \nabla (P_i - P_c) \right] + \rho_i q_i = \frac{\partial (\phi \rho_i S_i)}{\partial t} \quad i: \text{gas, water, NAPL}$$

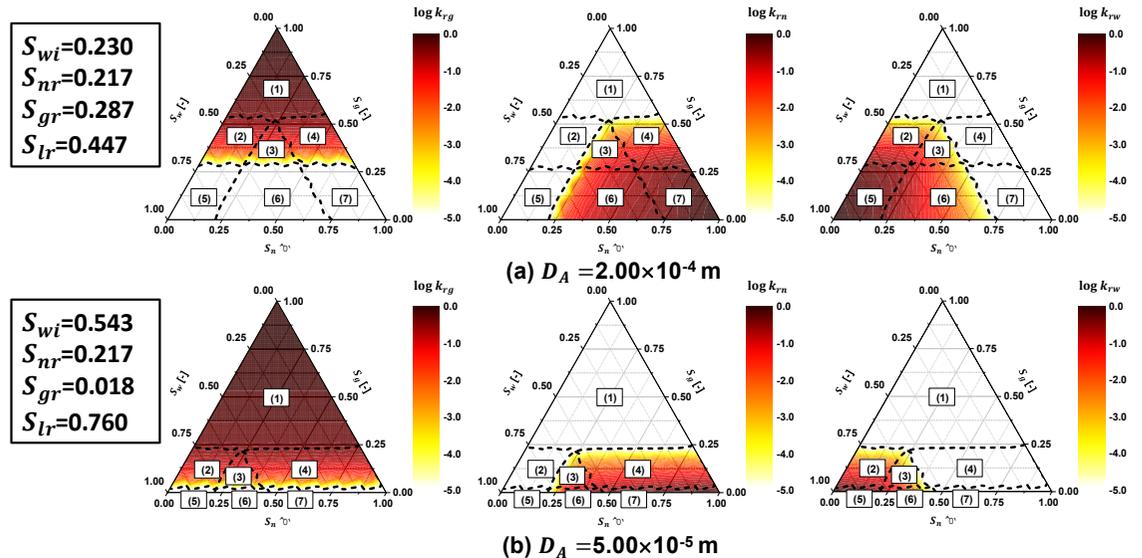


理論の定式化・連成化
プログラム・コーディング
を完了: モデル化を達成

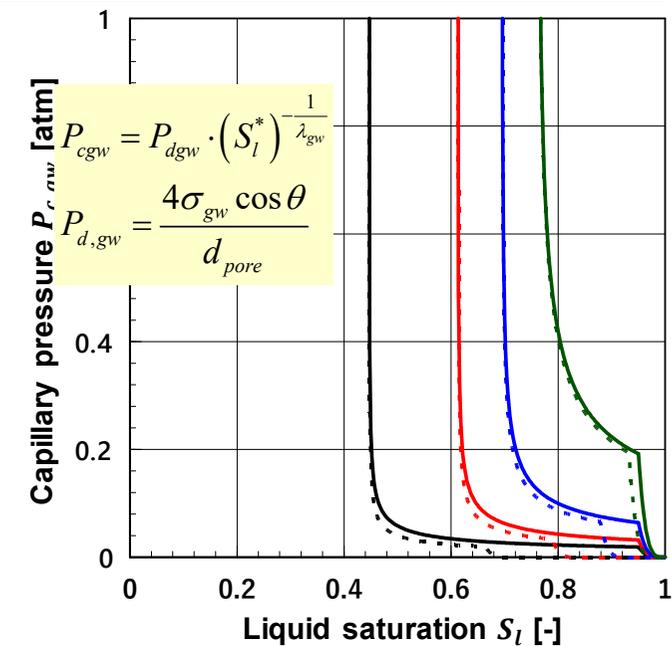
k_{ri} : 各相の相対浸透率[-] P_c : 気-液間(gw), NAPL-水間(nw)に作用する毛管圧力[Pa]

相対浸透率, 毛管圧力は不飽和土壌中でのVCSの時空間分布を予測する上で重要なパラメータ

- | | | |
|------------------|-------------------|-------------------------|
| (1) Only gas | (2) Gas and Water | (3) Gas, NAPL and Water |
| (4) Gas and NAPL | (5) Only water | (6) NAPL and water |
| (7) Only NAPL | | |



- | | |
|--|--|
| — $2.00 \times 10^{-4} \text{ m}$: Drainage | — $1.00 \times 10^{-4} \text{ m}$: Drainage |
| ... $2.00 \times 10^{-4} \text{ m}$: Imbibition | ... $1.00 \times 10^{-4} \text{ m}$: Imbibition |
| — $1.50 \times 10^{-4} \text{ m}$: Drainage | — $5.00 \times 10^{-5} \text{ m}$: Drainage |
| ... $1.50 \times 10^{-4} \text{ m}$: Imbibition | ... $5.00 \times 10^{-5} \text{ m}$: Imbibition |



NAPL-水-ガス三相系相対浸透率の三角ダイアグラム

• 気-液二相系, NAPL-水二相系相対浸透率をStoneの式に基づき三相(気体-液体-固体)系に拡張

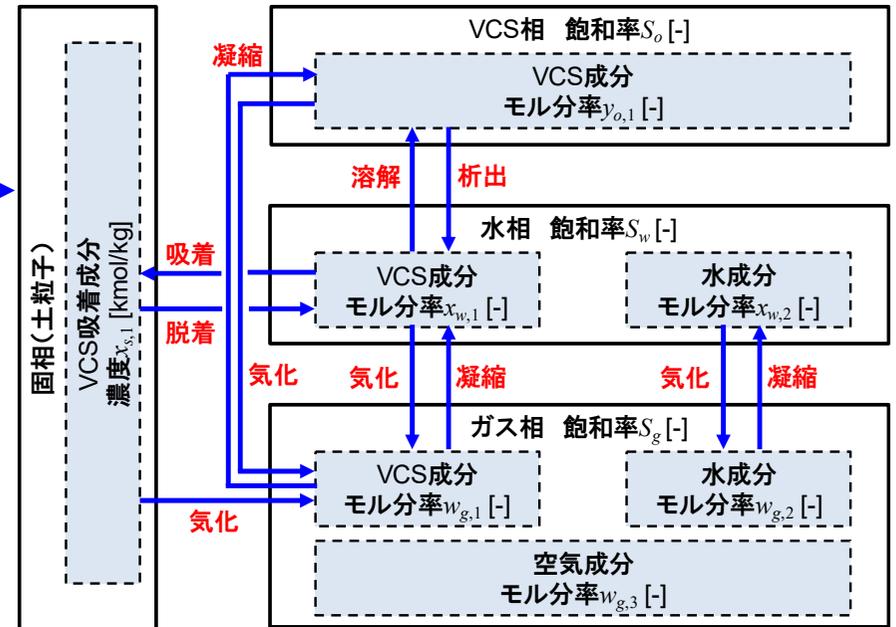
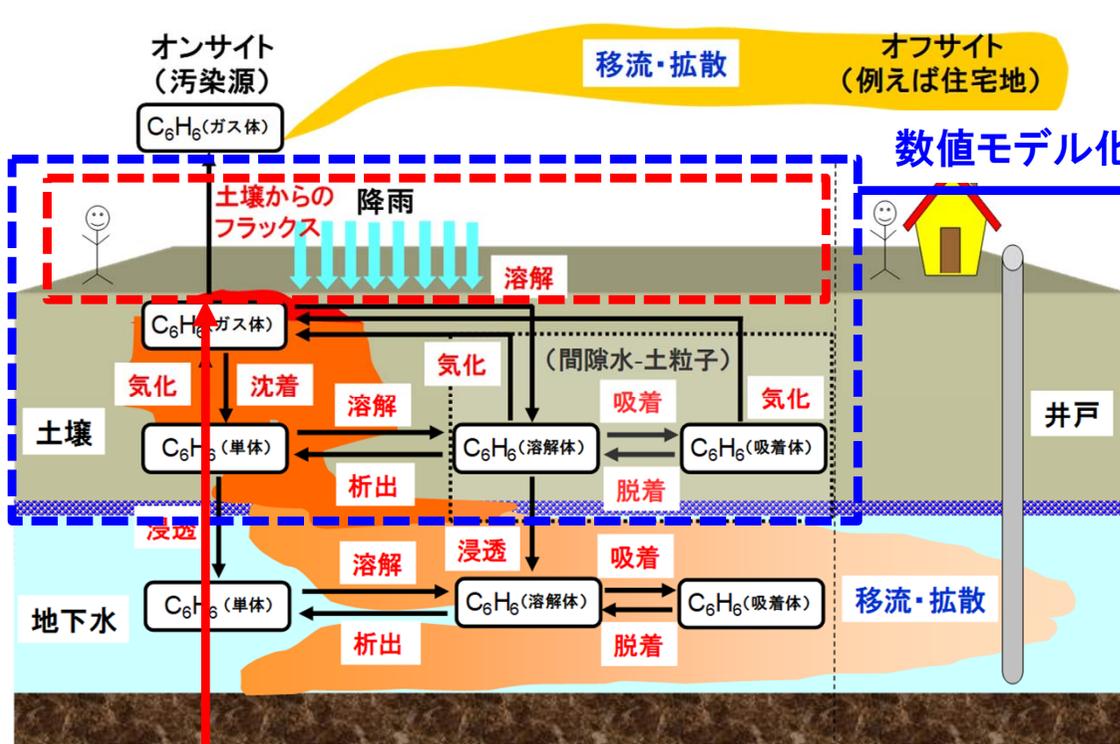
$$k_{rn}(S_w, S_g) = k_{rn}^0 \cdot \left\{ \left[\frac{k_{rn,mw}(S_w)}{k_{rn}^0} + k_{rw}(S_w) \right] \cdot \left[\frac{k_{rl}(S_g)}{k_{rn}^0} + k_{rg}(S_g) \right] - \left[k_{rv}(S_w) + k_{rg}(S_g) \right] \right\}$$

• 各相の残留飽和率を土粒子の粒径の関数として導入することで, 不飽和浸透特性に及ぼす土壌種の違いによる影響を考慮

気-液間毛管圧力曲線の土粒子粒度依存性

- 粒径が小さくなるにつれて, 毛管圧力が増大
- 毛管圧力曲線のヒステリシスを考慮

揮発フラックスの予測と解析結果の事例



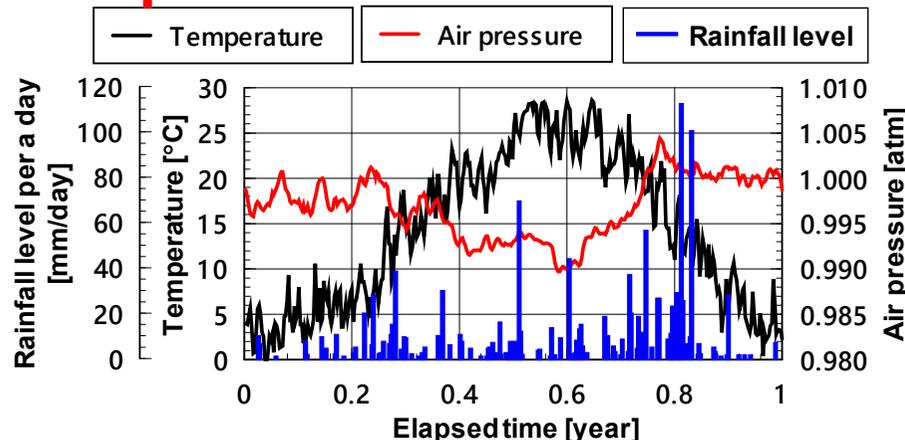
数学モデルにおける各相と成分の関係

- 1) 降雨・浸透に伴う不飽和土壌中での**移流・分散**
- 2) 土壌ガスの三相流動と**気化・沈着・溶解**の考慮
- 3) 間隙水-土粒子(溶解体-吸着体)間での**吸着・脱着**

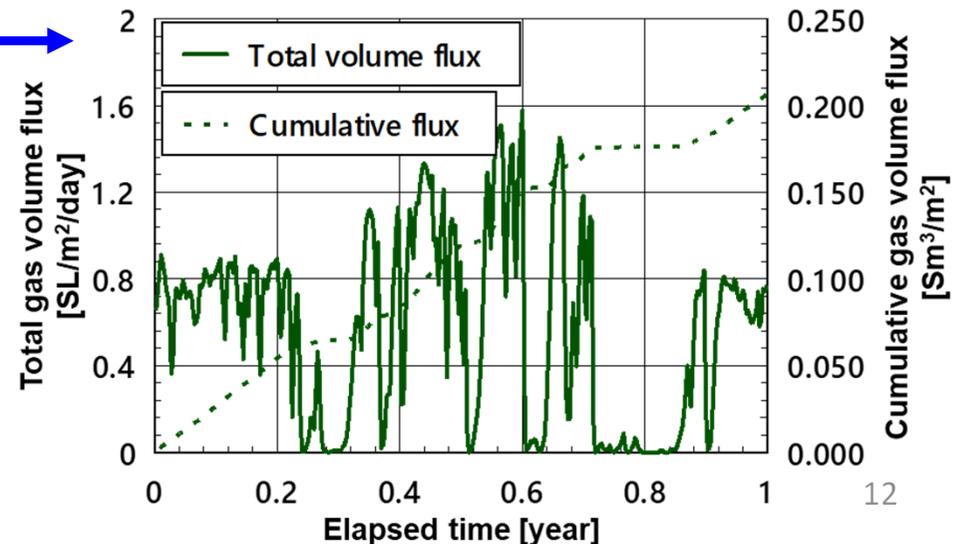
土壌中における揮発性化学物質(VCS)の環境動態を予測

入力: 揮発量ポテンシャル 出力: 揮発フラックス

地表面での境界条件として考慮



気温, 気圧, 降雨量の変化(茨城県, 2017年)



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

【研究目的】

様々な汚染状況の異なる土壌を対象として、表層土壌における土壌ガスの挙動と表層土壌からの揮発フラックスを求める。また、表層土壌からの**揮発量ポテンシャルの評価法**に関する検討を行う。

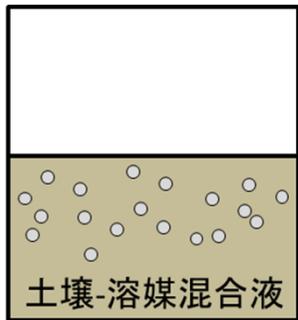
【研究目標】

- ✓ 室内土壌フラックスチャンバーを用いて、揮発フラックスに及ぼす**環境影響因子(温度、土壌水分)**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測定し、拡散係数を求める。
- ✓ 様々な汚染土壌を用いて、揮発量ポテンシャルの評価法を検討するとともに、溶出量試験や含有量試験結果、**環境省告示第16号(改正第22号)による土壌ガス調査結果**、揮発フラックスとの関係を明らかにする。
- ✓ 覆土や遮蔽材による**揮発量ポテンシャル**の変化を環境影響因子から、そのメカニズムを推定する。
- ✓ **揮発量ポテンシャル**を、**直接摂取リスクに対応する含有量基準**、地下水飲用リスクに対応する溶出量基準とならぶ規制として提案する。

水銀揮発ポテンシャル評価法の開発

● 水銀揮発ポテンシャル

汚染土壤の水銀評価法(現状)

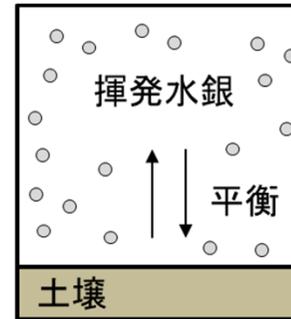


全含有量:
1 M HClで溶出される水銀

溶出量:
水で溶出される水銀

揮発性を評価できない

水銀揮発ポテンシャル(提案)



定義: 汚染土壤の深さにおける水銀の最大揮発量を表す指標

評価法: 土壤を入れ密封した容器内の平衡水銀ガス量 ($\mu\text{g/g soil}$)

“揮発しやすさ”を評価

● 水銀揮発ポテンシャル開発における課題

① 揮発性に影響するパラメータの把握

- 温度: 土壤からの脱着 (Zhang et al., 2001),
- 土壤水分: $\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^0$ への還元反応 (Pannu et al., 2014)
- 水銀形態: 揮発しやすさは $\text{Hg}^0 > \text{Hg}^{2+}$ (Schluter, 2000)

② 揮発ポテンシャルとフラックスや土壤ガス挙動との関連性

- 揮発ポテンシャル測定法の検討(容器、現場条件(温度、水分)など)
- 現場でのフラックスや土壤ガス調査との比較

③ 遮蔽材の効果検証への適用

①揮発性に影響するパラメータの把握

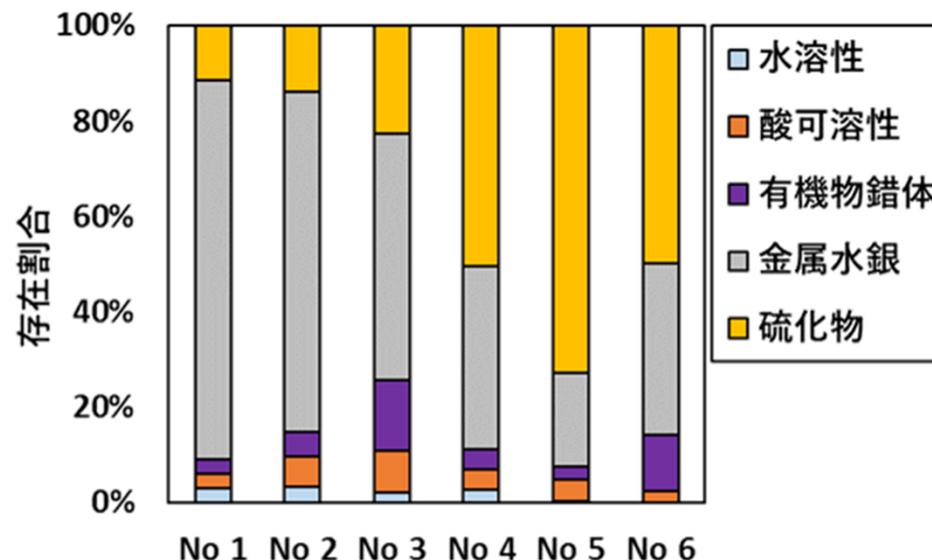
● 使用土壌

全Hg濃度30~333 mg/kg土壌を使用

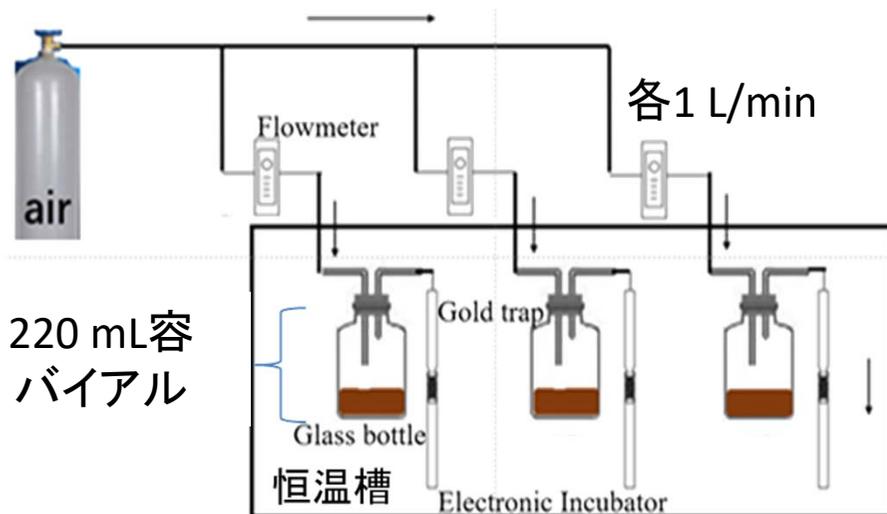
	No.	pH	強熱減量 (%)	全Hg (mg/kg)
汚染土壌	1	7.9	4.4 ± 0.34	40.7 ± 0.2
	2	7.4	2.9 ± 0.41	30.6 ± 0.4
	3	7.0	3.7 ± 0.12	153 ± 20
鉱山土壌 (イトムカ)	4	7.6	3.1 ± 0.01	33.3 ± 4.9
	5	7.5	6.5 ± 0.29	333 ± 16
	6	6.0	12.6 ± 0.03	79.8 ± 2.8

逐次抽出法による画分組成

(Bloom et al., Analytica Chimica Acta, 2003)



● フラックス測定 各土壌からの水銀揮発に及ぼす温度・含水率の影響を評価

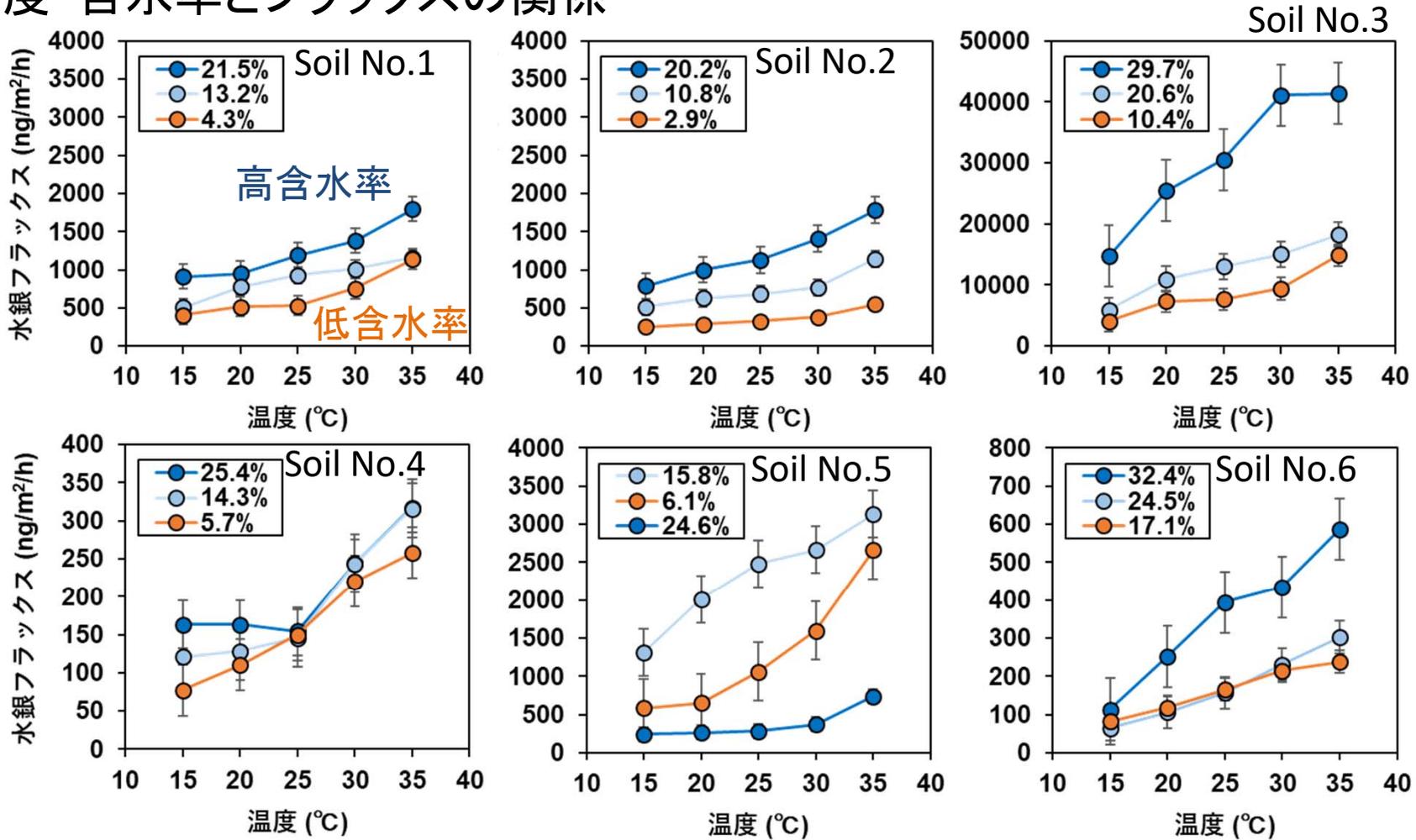


パラメータ	設定値
土壌 (g)	25
換気時間 (min)	0.22
温度 (°C)	15, 20, 25, 30, 35
含水率 (%)	風乾, 10~30*

*水添加後2週間静置しフラックス測定 15

温度・含水率・水銀画分がフラックスに与える影響

● 温度・含水率とフラックスの関係



温度の上昇、含水率の増加により水銀フラックス増加（一部高含水率土壌で低下）

● Hgフラックスと各画分濃度の偏相関係数（温度と含水率の影響を排除）

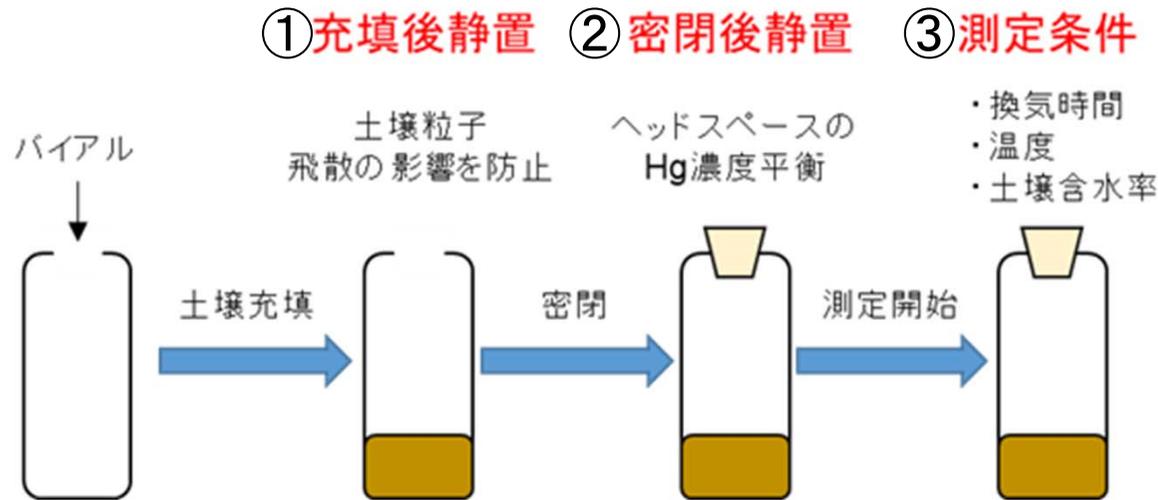
全水銀	水溶性	酸可溶性	有機物錯体	金属水銀	流化物
0.156	-0.005	0.443**	0.808**	0.374**	-0.011

全水銀より水銀形態が揮発に重要

** p < 0.01

②揮発ポテンシャルとフラックスや土壌ガス挙動との関連性

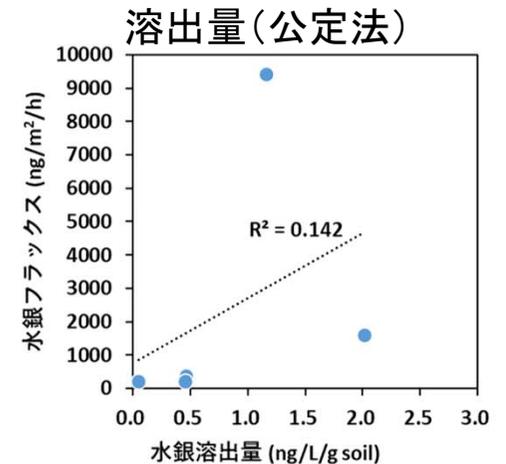
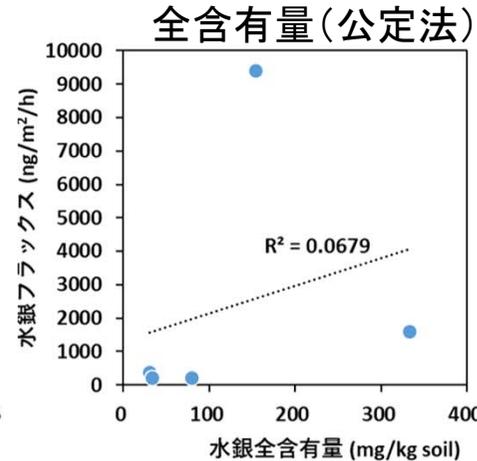
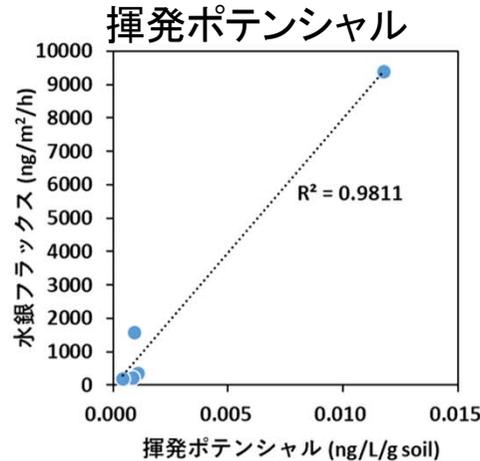
● 水銀揮発ポテンシャルの測定手順



$$\text{揮発量ポテンシャル (g Hg/L/g soil)} = \frac{\text{平衡気相Hg濃度 (g Hg/L)}}{\text{土壌量 (g soil)}} = \frac{\text{Hg捕集量 (g Hg)/捕集体積(L)}}{\text{土壌量 (g soil)}}$$

● 条件を実験的に決定 ● 水銀フラックスは揮発ポテンシャルと最も相関性が高い

条件	設定値
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 (%)	10



水銀揮発ポテンシャルの評価方法を開発した

現場(イトムカ川)フラックス・土壌ガスと揮発ポテンシャル

上流砂場



中流土壌



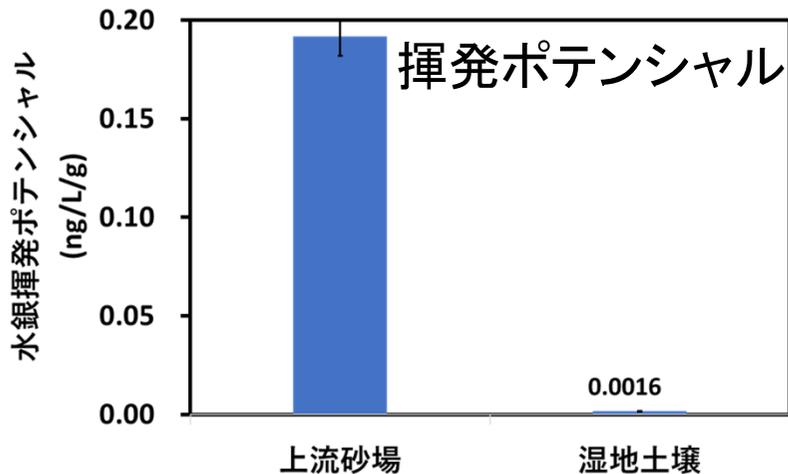
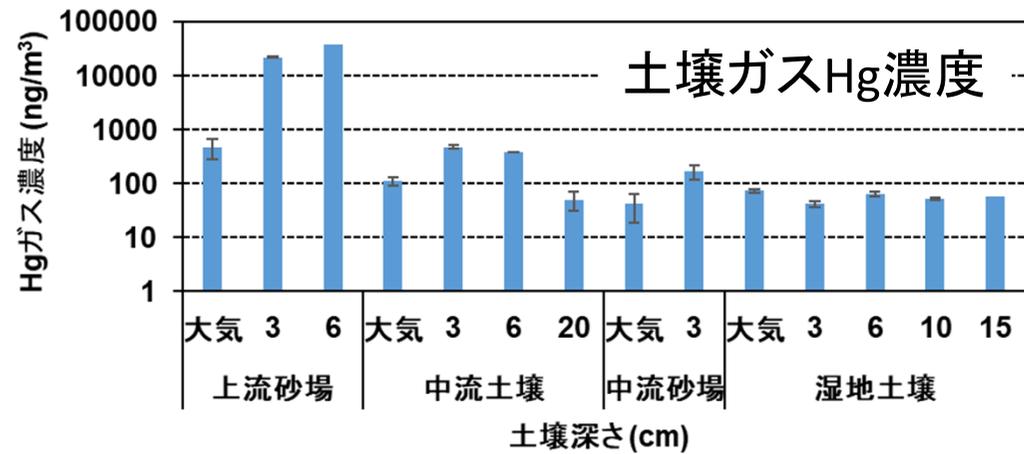
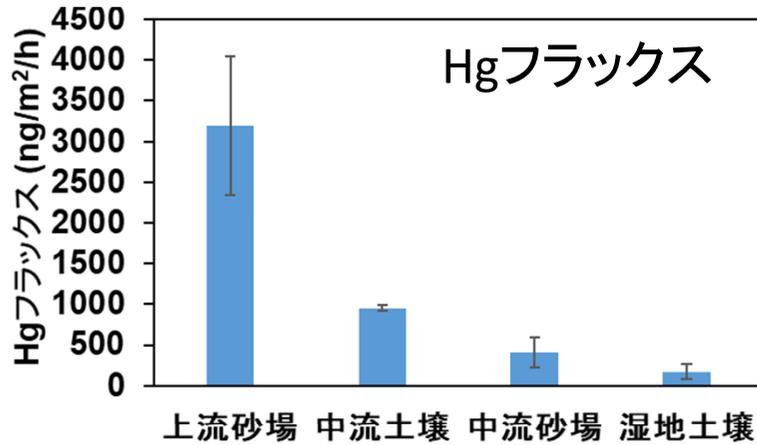
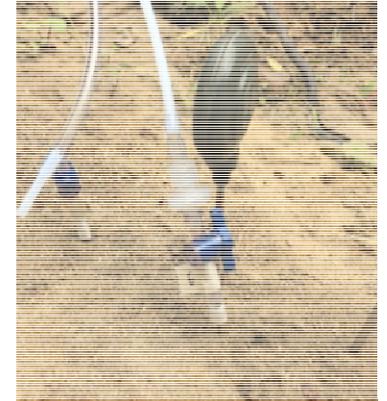
中流砂場



湿地土壌



土壌ガス測定



- 土壌ガス濃度が高い場所では揮発フラックスも高い
- 揮発ポテンシャルは現場フラックスとも相関性あり

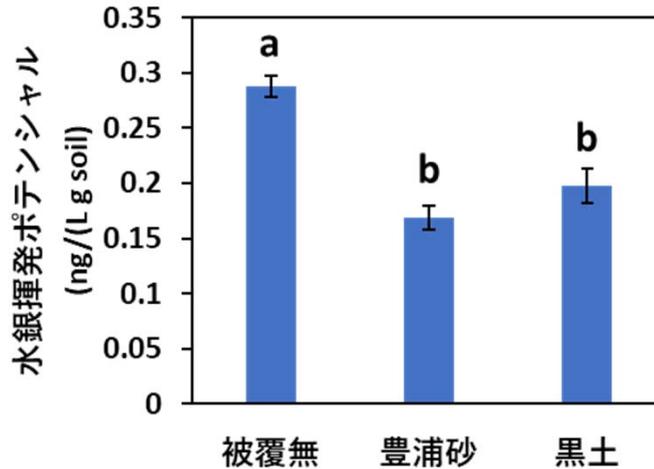
揮発ポテンシャルは水銀揮発性評価に利用できる

③ 遮蔽材の効果検証への適用

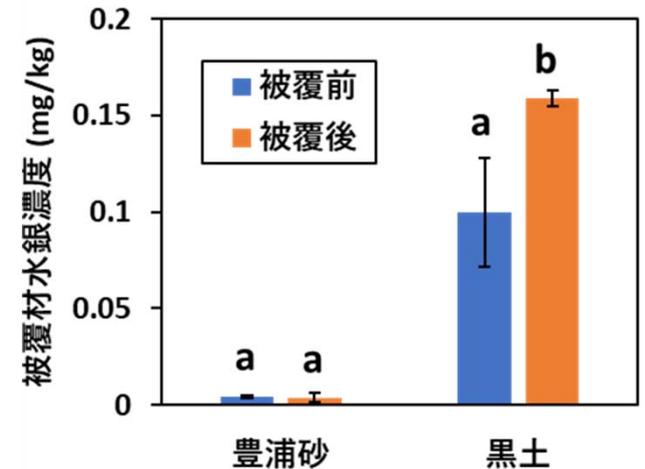
● 揮発ポテンシャル



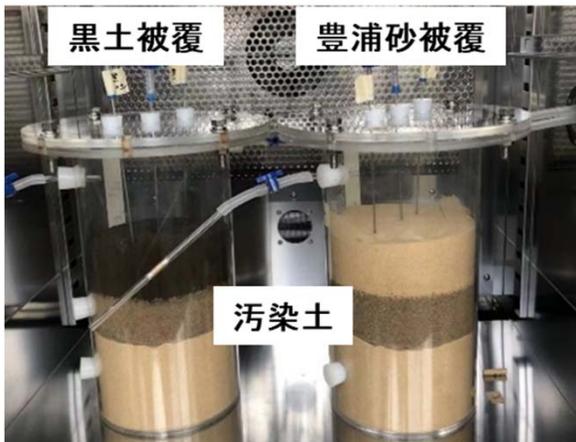
➤ 被覆によりポテンシャル減少



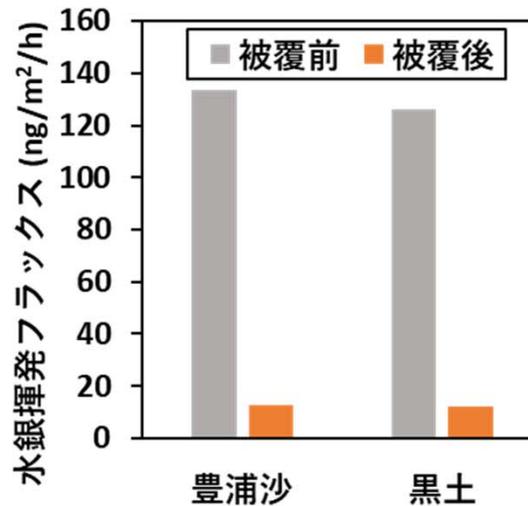
➤ 有機物資材への水銀吸着確認



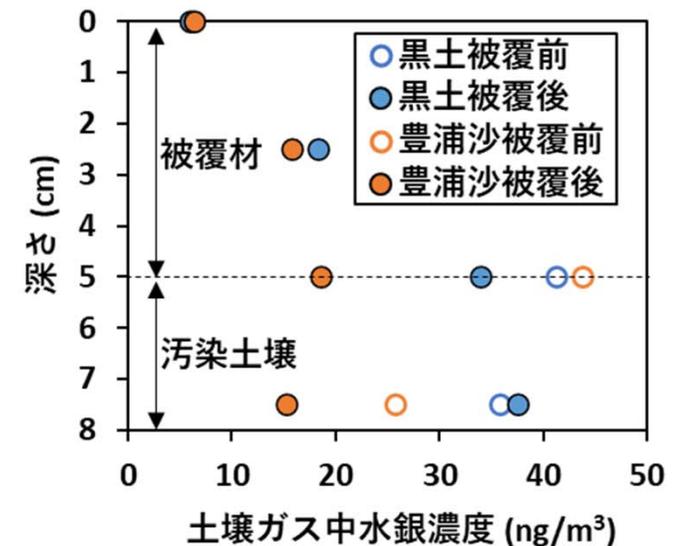
● カラム(直径15 cm)試験



➤ 被覆による水銀フラックス削減



➤ 被覆材による表層ガス濃度低減



水銀揮発抑制における被覆材の有効性を確認

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

【研究目的】

我が国の汚染サイト特性や土壌・地下水環境に適した汚染土壌から地上への揮発フラックス及び地上空気の吸入による**健康リスク評価の手順及びモデル**の提案

【研究目標】

- ✓ 国内外の代表的なリスク評価モデル(BOXモデル型)の評価で採用されている**汚染土壌から地上への拡散フラックスの評価方法及び健康リスク評価方法の比較検討及びわが国独自の予測評価手法の構築**
- ✓ 土壌カラム試験による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評価**
- ✓ 実汚染サイトの汚染土壌を用いた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の把握(**土壌揮発量ポテンシャルの測定方法、入力値としての適用性の検討**)

国内外のリスク評価モデルにおける汚染土壌 起源の汚染物質を含む地上空気吸入の評価

汚染物質の動き



代表的な リスク評価モデル	RBCA (アメリカ)	CSOIL (オランダ)
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 (フガシティー容量による)
② 土壌中での拡散	濃度勾配により気相中、液相中をそれぞれ上方に拡散 (Millington & Quirk (1961) の式 (MQ式) による気相中・液相中の有効拡散係数の算定を用いたJuryら (1983) の拡散フラックスの評価)	
③ 地表面土壌から 地上への拡散	<ul style="list-style-type: none"> ・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質量を上回らないようにする制限あり 	<ul style="list-style-type: none"> ・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の評価	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 (イギリス) KT-RISK (国際航業・清華大) SERAM (土壌環境センター)	GERAS (産総研・東北大)

RBCA型とCSOIL型の評価方法の比較検討 及びわが国のための予測評価手法の構築

	RBCA型とCSOIL型の評価方法の比較検討	提案するリスク評価方法
①汚染土壌中での分配	<ul style="list-style-type: none"> RBCA型とCSOIL型で算定される各相のVOC濃度の差は無視できるレベルである 	<p>土壌中にVOC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型を用いる</p>
②土壌中での拡散	<ul style="list-style-type: none"> RBCA型とCSOIL型で同じ評価方法が用いられている 	<p>RBCA型及びCSOIL型と同じ評価方法を用いる</p>
③地表面土壌から地上への拡散	<ul style="list-style-type: none"> RBCA型では、汚染物質の揮発フラックスの値は土壌中での拡散フラックスの値に等しいとしており、総拡散量が汚染土壌中の汚染物質質量を上回らないようにする制限あり CSOIL型では、汚染土壌が地表面に露出している場合の汚染物質の揮発フラックスを、土壌中での拡散フラックスと土壌表面からの水の蒸発フラックスの合計値と境界層フラックスの値のいずれか小さい方に等しいとしている 	<ul style="list-style-type: none"> 汚染土壌が地表面に露出している場合はCSOIL型の評価方法を用いる。ただし、VOCのように高揮発性の物質においては揮発フラックスの値は土壌中での拡散フラックスに等しいとして問題ない 汚染土壌が浅層部に存在している場合はRBCA型の評価方法を用いる 総拡散量が汚染土壌中の汚染物質質量を上回らないようにする制限あり
④地上空気中での拡散	<ul style="list-style-type: none"> RBCA型とCSOIL型で考え方が異なるが、土壌汚染範囲の長さが50 m以内であればどちらを用いてもリスク評価結果への影響はあまり大きくない 	<ul style="list-style-type: none"> 土壌汚染地の規模を一律の値で設定し、評価に必要なパラメータが少なく、単純な考え方で構成されているRBCA型の評価方法を用いる
⑤空気中の汚染物質の吸入による健康リスクの評価	<ul style="list-style-type: none"> RBCA型とCSOIL型で同じ評価方法が用いられており、発がん物質の発がんリスク、非発がん物質のハザード比を算定し、リスクを評価 	<ul style="list-style-type: none"> 大気環境基準及び有害大気汚染物質の指針値が定められている物質は、地上空気濃度と基準又は指針値を比較し、リスクを評価 他の物質はRBCA型やCSOIL型の両方で用いられている評価方法を用いる

② 土壌中での上方への拡散 (土壌中でのガスの相対拡散係数)

汚染土壌から地上への汚染物質の拡散フラックス J_d

$$J_d = J_{sa} + J_{sw} = 1000\{D_{sa}(\partial C_{sa}/\partial d_s) + D_{sw}(\partial C_{sw}/\partial d_s)\}$$

土壌中の気相中での汚染物質の相対拡散係数(屈曲度) (D_{sa}/D_a)

No.	評価式	出典
1	$D_{sa}/D_a = 0.66\phi$	Penman(1940)
2	$D_{sa}/D_a = 0.435\phi$	Abu-El-Sha'r & Abriola(1997)
3	$D_{sa}/D_a = \theta_a^{2/3}$	Marshall(1958)
4	$D_{sa}/D_a = \theta_a^{4/3}$	Millington(1959)
5	$D_{sa}/D_a = \theta_a^{7/3}$	Lai et al.(1976)
6	$D_{sa}/D_a = \theta_a^{10/3}/\phi^2$	Millington & Quirk(1961)
7	$D_{sa}/D_a = \theta_a^2/\phi^{3/2}$	Jin & Jury(1996)
8	$D_{sa}/D_a = \theta_a^{5/2}/\phi$	Muldup et al(2000)

D_a : 汚染物質の空気中での拡散係数(m²/s)
 D_{sa} : 汚染物質の土壌中での気相拡散係数(m²/s)
 D_{sw} : 汚染物質の土壌中での液相拡散係数(m²/s)
 D_w : 汚染物質の水中での拡散係数(m²/s)
 d_s : 汚染土壌の深さ(m)
 J_d : 汚染物質の拡散フラックス(mg/(m²·s))
 J_{sa} : 土壌気相中での汚染物質の拡散フラックス(mg/(m²·s))
 J_{sw} : 土壌液相中での汚染物質の拡散フラックス(mg/(m²·s))
 θ_a : 土壌気相体積分率(-)(= $\phi - \theta_w$)
 ϕ : 土壌間隙率(-)(= $1 - \theta_s$)

土壌中の液相中での汚染物質の相対拡散係数(D_{sw}/D_w)は、上記の式の θ_a の代わりに θ_w を用いて評価

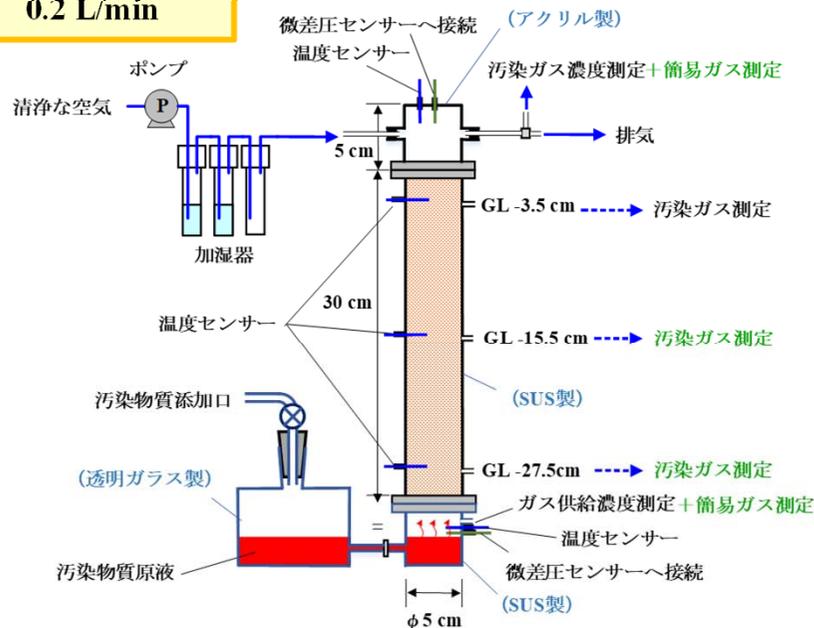
土壌カラム試験による拡散モデル式の検討

各ケースの試験条件

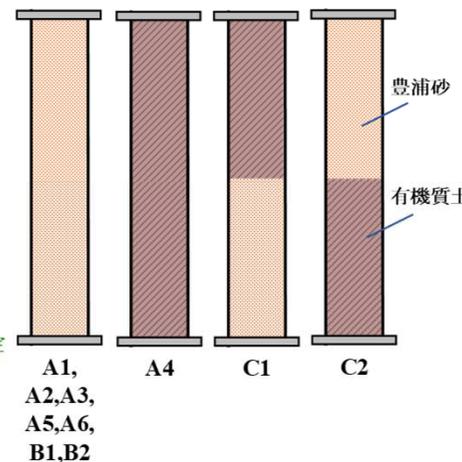


ケース	汚染物質	土壌の種類	調査時 土壌水分	温度	
A1	TCE	豊浦砂	pF 1.8	25°C	
A2			pF 2.7		
A3			pF 1.8	15°C	
A4		有機質土	豊浦砂	pF 1.7	25°C
A5		pF 1.5			
A6		pF 1.5			
C1	Bz	上部:有機質土 下部:豊浦砂	pF 1.8		
C2		上部:豊浦砂 下部:有機質土			
B1	Bz	豊浦砂	pF 2.7		
B2					

空気供給量
0.2 L/min



土壌カラム試験装置の概略図
(インキュベーター内に設置)



カラム内の土層構造

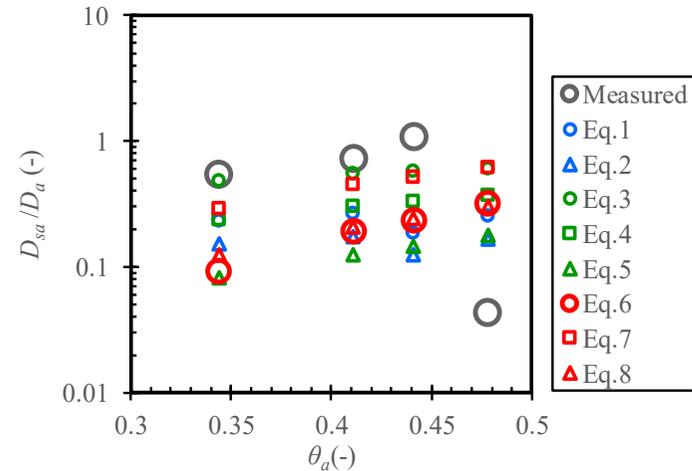
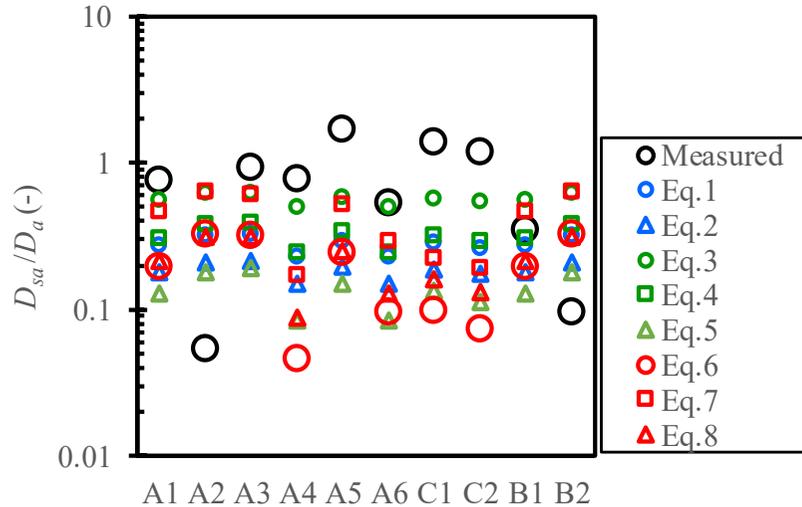
測定項目

- ①濃度、温度
 - ・上部タンク内排気ガス
 - ・土壌(3深度) **一終了時**
 - ・下部原液溜めタンク内ガス
- ②微差圧(上部タンクと下部タンクの気圧差)
- ③恒温室内の気圧、温度、湿度
- ④土壌含有量、含水率(3深度) **一終了時**
- ⑤土壌物性(3深度) **一終了時**

地上ガス拡散に関する土壌カラム試験

土壌気相中での相対拡散係数 D_{sa}/D_a

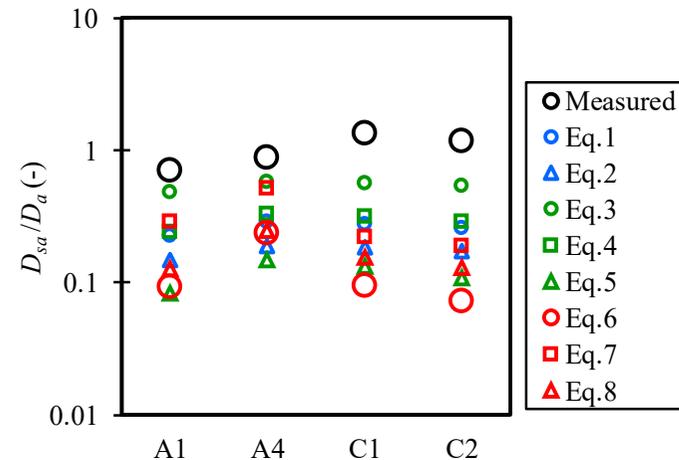
J_d 測定値から求めた D_{sa}/D_a 実測値と各評価式による D_{sa}/D_a 算定値



各ケースにおける D_{sa}/D_a の実測値、算定値

土壌気相体積分率 θ_a と D_{sa}/D_a 実測値・算定値の関係

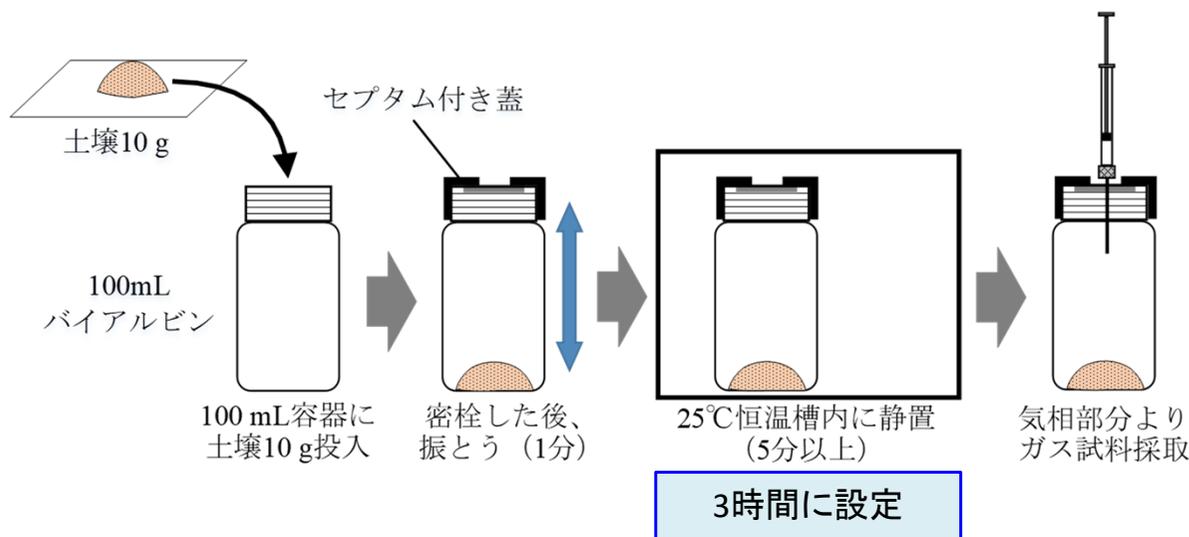
- ・MQ式(式6)は、他の7種類の評価式に比べて、 D_{sa}/D_a や拡散フラックスの算定値が小さめの値になる傾向あり
- ・ D_{sa}/D_a や拡散フラックスの算定値は、土壌が比較的湿潤な状態(pF 1.5~1.8)において実測値よりも小さな値になる傾向があり、かなり乾燥した状態(pF 2.7)になると実測値よりも大きくなる【右上図】
- ・ D_{sa}/D_a や拡散フラックスの算定値は土壌が乾燥するほど大きくなるが、実測値は土壌があるレベルを超えてさらに乾燥すると小さくなる傾向に転じる【右上図】
- ・汚染土壌が二層構造になると、いずれかが単層構造の場合よりも D_{sa}/D_a や拡散フラックスの実測値が大きくなった。算定値はそのようにはならない【右下図】



土壌構造の違いによる D_{sa}/D_a 実測値・算定値の関係

A1:豊浦砂、A4:有機質土、C1:上-有機質土、下-豊浦砂、
C2:上-豊浦砂、下-有機質土

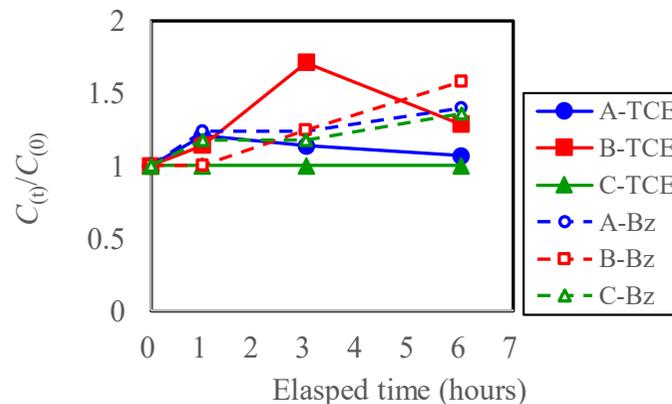
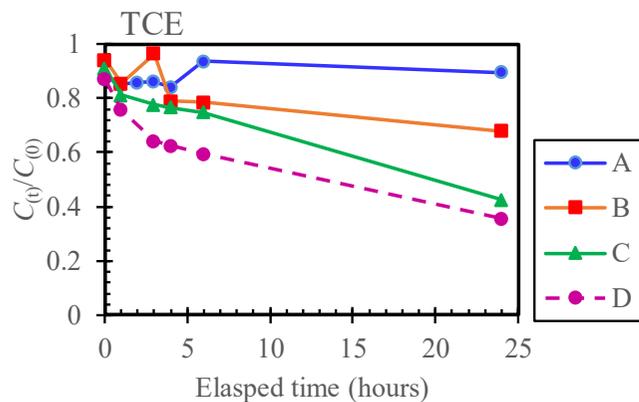
実汚染サイトにおけるデータ取得による検討 土壌揮発量ポテンシャルの測定方法の構築



予備試験に用いた試料容器

- A: 褐色バイアル瓶(100mL) + 液状ふっ素ETFEライナーゴム栓 + 穴あきメラニキャップ
- B: 褐色バイアル瓶(100mL) + 液状ふっ素ETFEライナーゴム栓 + アルミシール
- C: コック付きポリフッ化樹脂バッグ(1L) - 試料入口用に切れ目を入れ、ビニールテープで密封
- D: コック付きポリフッ化樹脂バッグ(1L)

土壌揮発量ポテンシャル測定方法概念図

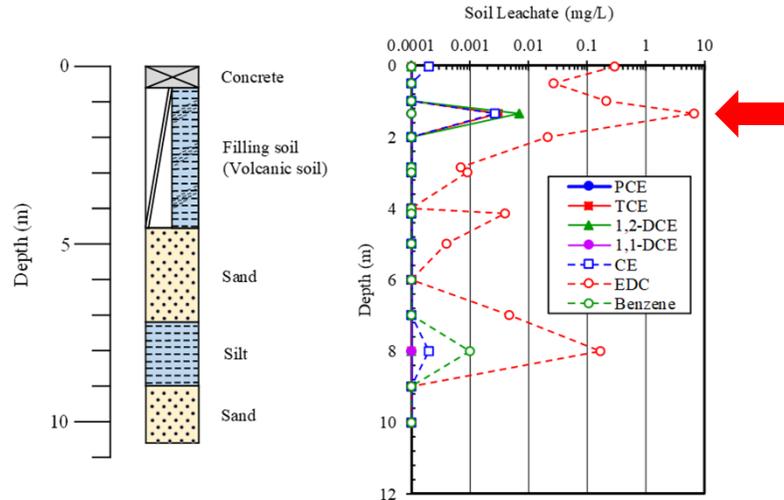


予備試験1の結果(TCE)
(汚染ガス密封時の濃度変化)

予備試験2の結果(TCE、Bz)
(汚染土壌密封時の濃度変化)

- ・予備試験の結果から、試料容器A及びBが有効であることを把握
 - ・土壌の出し入れのし易さ等を考慮すると、口内径の大きい**試料容器Aを用いることが有効**
 - ・予備試験2で試料容器内のガス濃度が上昇から低下に転じるまでの時間が TCE > Bz であり、試料容器の種類によっても違いがあることを把握
- ⇒恒温槽内での静置時間を3時間に設定

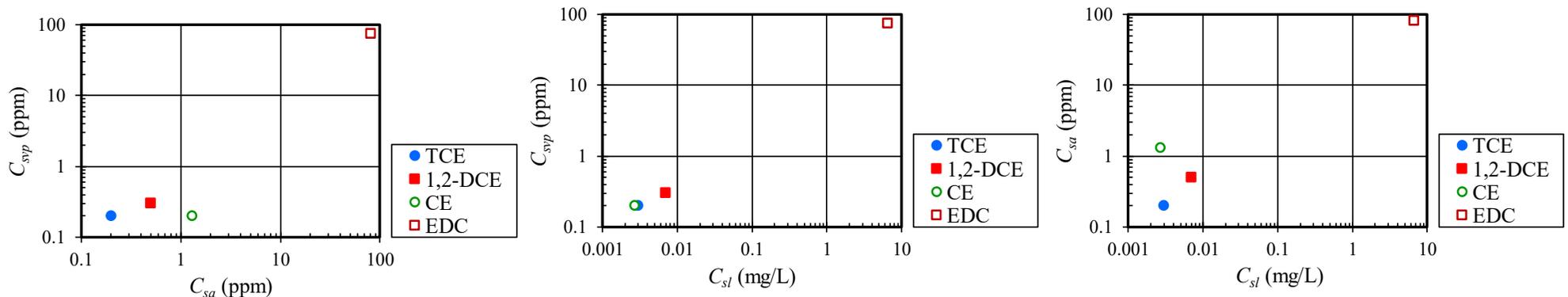
実汚染サイトにおけるデータ取得による検討 実汚染サイト土壌の土壌揮発量ポテンシャル測定



- ・土壌間隙ガス濃度と土壌揮発量ポテンシャルの濃度比が、TCE、1,2-DCE、EDCでほぼ一定であるが、CEの濃度比はそれらよりも低くなった。
 -この濃度比の差が生じた原因は不明
- ・土壌溶出量と土壌揮発量ポテンシャルの濃度比が、上記4物質でほぼ一定であった。
 -これらの物質のヘンリー定数の違いによる影響は確認されなかった

土質柱状図及びVOC土壌溶出量深度分布

土壌ガス濃度(volppm) CE:49, EDC:0.9, TCE:0.2, Benzene:0.11, PCE:0.1



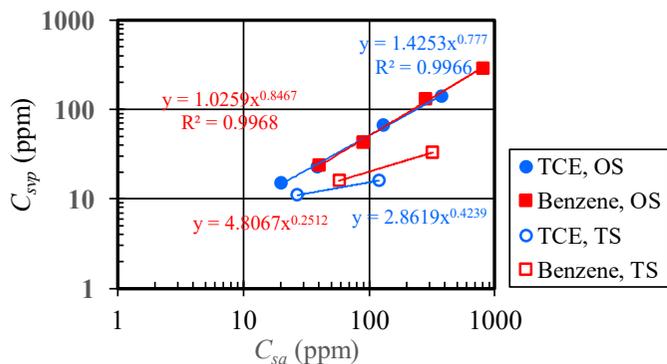
C_{sa} (ppm) — C_{svp} (ppm)

C_{sl} (mg/L) — C_{svp} (ppm)

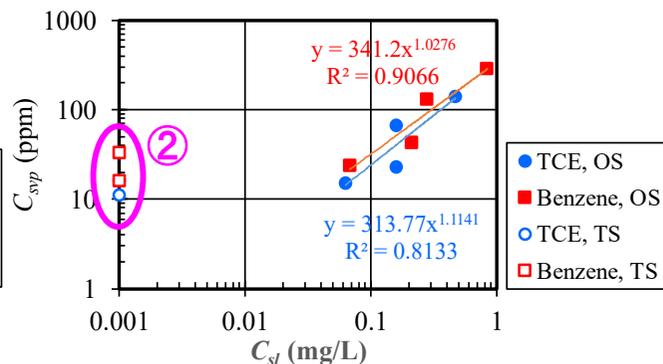
C_{sl} (mg/L) — C_{sa} (ppm)

C_{svp} : 土壌揮発量ポテンシャル, C_{sa} : 土壌間隙ガス濃度, C_{sl} : 土壌溶出量, C_{sc} : 土壌含有量

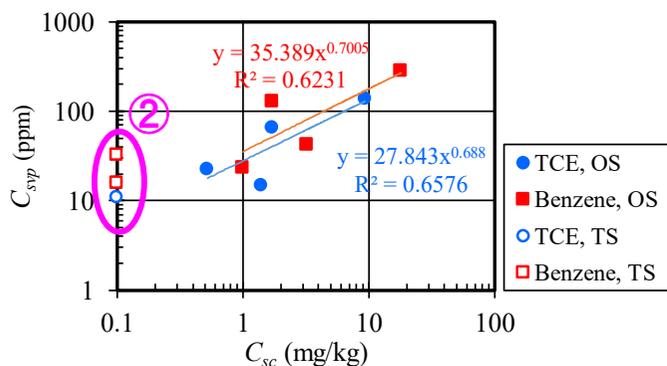
実汚染サイトにおけるデータ取得による検討 模擬汚染土の土壤揮発量ポテンシャル測定



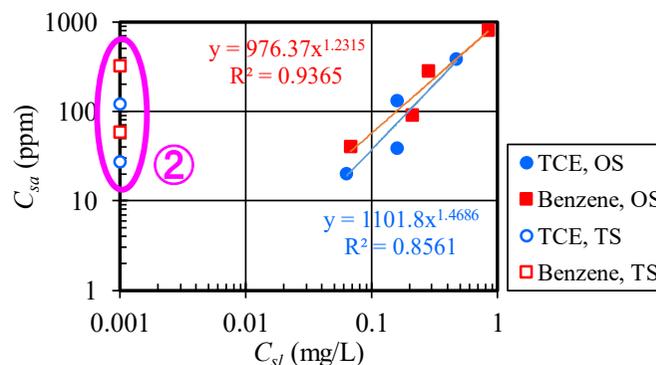
C_{sa} (ppm) — C_{svp} (ppm)



C_{sl} (mg/L) — C_{svp} (ppm)



C_{sc} (mg/kg) — C_{svp} (ppm)



C_{sl} (mg/L) — C_{sa} (ppm)

- ① 土壤の種類ごとに、土壤揮発量ポテンシャルと土壤間隙ガスの濃度の中に一時相関関係が認められることを把握 (TCEとベンゼンの違いにあまり左右されない)
- ② 豊浦砂において、土壤溶出量又は/及び土壤含有量が定量下限値未満であっても土壤揮発量ポテンシャルが10 ppmオーダー、土壤間隙ガス濃度が10~100 ppmオーダー検出される場合があることを把握

土壤揮発量ポテンシャルを測定して入力値とし、土壤間隙ガス濃度に換算してリスク評価を行なうことが有効である可能性あり

C_{svp} : 土壤揮発量ポテンシャル, C_{sa} : 土壤間隙ガス濃度,
 C_{sl} : 土壤溶出量, C_{sc} : 土壤含有量
 TS: 豊浦砂, OS: 有機質土(黒土)

研究成果の発表状況

- 原著論文発表 7件(国際誌6編、国内誌1編)
 - Significance of soil moisture on temperature dependence of Hg emission., *Journal of Environmental Management*, IF=6.8 (水銀の揮発フラックスの水分・温度依存性)
 - Role of water in unexpectedly large changes in emission flux of volatile organic compounds in soils under dynamic temperature conditions., *Scientific Reports*, IF=4.4 (VOCsの揮発フラックスの温度依存性と動的挙動)
 - Development of a Model for Predicting the Volatilization Flux from Unsaturated Soil Contaminated by Volatile Chemical Substances., *Environmental Modeling & Assessment*, IF=4.3 (揮発フラックスの予測モデルの開発と現場適用)
- 論文に準じる成果 5編
国際研究集会プロシーディングス、技術論文等、論説等
- 口頭発表 15件
地下水・土壌研究集会、水環境学会、資源・素材学会、環境地質学会等
- 「国民との科学・技術対話」 5件
 - JSTサイエンスアゴラ in 仙台 2019, 国民との科学の対話
 - 日本学術会議 環境工学連合講演会 2020, 「SDGsに向けた環境工学の役割」
 - リスク評価手法の活用に関する技術対話等 2021, 企業や社会との技術対話