

物質特性に応じた土壌・地下水汚染の調査・対策方法の検討（その2）

～選定した有機化合物の調査・対策方法とケーススタディ～

○大石雅也¹・山崎祐二¹・青木鉦二¹・大久保高志¹

・物質特性に応じた土壌・地下水汚染の調査・対策方法の検討部会¹
土壌環境センター¹

1. はじめに

我が国で土壌・地下水汚染の調査・対策に従事している者にとって、土壌汚染対策法はもっとも重要な法律であり、特定有害物質として26物質が指定されている。これらの物質に対しては、法律の枠組みとして種類ごとに調査手法が決められており、措置についても種類ごとに選択可能な手法が決められている。しかし、これら特定有害物質以外の物質に係る調査・対策について決められた手法はなく、また参考になるまとまった資料が存在しない。このため、過去に工場等の敷地で使用し、事故等により漏洩した特定有害物質以外の物質を調査・対策する場合には、実施者は基本的な情報の収集から始め、その対応方針の決定までに多くの検討を行わなければならないのが現状である。

そこで筆者らは、15種の有機化合物と、その比較として土壌汚染対策法の第一種と第三種特定有害物質を対象とし、物質特性に応じた調査・対策の具体的な手法を提示することを目的として検討を行った。

本報文では、有機化合物の物性に応じてグルーピングした結果を活用し、適用可能な調査・対策方法とその留意点についてそれぞれのグループごとに検討を行うとともに、ケーススタディを実施した結果について紹介する。

2. 有機化合物の分類手法の検討

将来的に土壌・地下水汚染に係る規制の可能性があり、かつ日本国内でよく使用されていて土壌・地下水中へ漏洩させている可能性があるという観点から、検討対象とする有機化合物を選定した¹⁾。規制の可能性に関しては、土壌汚染対策法以外の諸規制（地下水環境基準、地下水環境基準要監視項目、水質環境基準、水質環境基準要監視項目、水道水関連項目等）を調査した。また、特定化学物質の環境への排出量の把握等および管理の改善の促進に関する法律（PRTR法）で排出量・移動量の届出が義務付けられている項目のうち、土壌への排出・移動量の多い項目を調査した。これらの調査結果から対象物質を選定した。

対象物質として選定した有機化合物は、多種多様な化学的および物理的性質を示していた¹⁾²⁾。このため、まずは各有機化合物の物質特性に応じたグルーピングを実施した。以下にその概要を示す。

グルーピングは、フリーソフトウェアの統計分析ソフトHAD³⁾を用いて、多変量解析の一種である階層的クラスタ分析により行った。この分析手法は、選択した有機化合物の物性値データ群を類似性の高いものから順に階層化し、樹状図として可視化するものである。分析のプロセスとしては、データ群相互の距離を求め、その近接程度に応じてデータをクラスタ（群）として分類、階層化を行う。

調査・対策手法を検討する際に影響度の高い物性値として、比重、溶解度、ヘンリー定数、オクタノール/水分配係数および蒸気圧を元データとして採用し、階層的クラスタ分析を行った。なお、最小値と最大値の乖離が大きい溶解度、ヘンリー定数、蒸気圧については、対数値を用いて分析を行った。

階層的クラスタ分析の結果から得られた樹状図を踏まえ、特徴的な物性に応じて表1に示す4グループに分類を行った。また、調査・対策方法を検討するにあたり、これらのグループの関係性を可視化して比較を容易にする目的で作成した、ヘンリー定数-比重、溶解度-オクタノール/水分配係数に関する二軸グラフを図1に示す。なお、二軸グラフについては、各物性値あるいはその対数値の最小値を0、最大値を1として各物質の物性値を比例換算し正規化処理を行っている。

以下に各グループの特徴を示す。

A Study of investigation and remediation methods for soil and groundwater contamination according to material characteristics ～Investigation and remediation methods for organic compounds～

Masaya Oishi¹, Yuji Yamazaki¹, Seiji Aoki¹, Takashi Okubo¹ and Study group of investigation and remediation methods for soil and groundwater contamination according to material characteristics¹ (1GEPC)

連絡先：〒102-0083 東京都千代田区麹町4-5 KSビル3F (一社)土壌環境センター

TEL 03-5215-5955 FAX 03-5215-5954 E-mail info@gepc.or.jp

① 易揮発性・重質物質群

この群は、第一種特定有害物質を含む揮発性有機化合物のグループである。これらは相対的に水よりも比重が大きく、また、選定した対象物質内では相対的に高い溶解度と揮発性を有している。本群に対しては現行の第一種特定有害物質に対する汎用的な調査・対策技術の適用可能性が高いと考えられる。本群は「易揮発性・重質物質群」と命名した。

② 易揮発性・軽質物質群

この群も「①易揮発性・重質物質群」と同様に、揮発性有機化合物に類するグループであるが、「①易揮発性・重質物質群」と比較すると相対的に比重が小さい。本群は「易揮発性・軽質物質群」と命名した。「①易揮発性・重質物質群」では全物質が比重 1.0 以上であるのに対し、本群内では、9 物質何れも比重 1.0 を下回っており、水よりも比重が小さい特性を有している。また、「①易揮発性・重質物質群」同様、相対的に高い溶解度と揮発性を有している。

なお、本群の中でも、樹状図では（ベンゼン～酢酸ビニル）と（トルエン～エチルベンゼン）への分岐があり、前者は後者と比較してややオクタノール/水分配係数が小さく、土壌への吸着性は低い傾向にある。

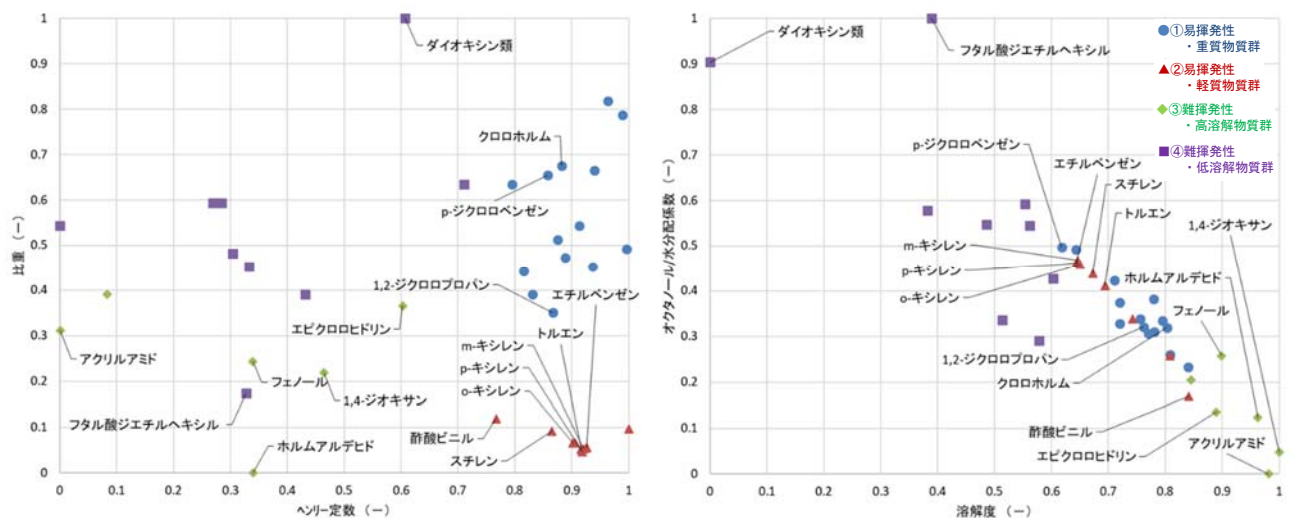
③ 難揮発性・高溶解物質群

この群は、高い溶解度を有する一方、「①易揮発性・重質物質群」、「②易揮発性・軽質物質群」と比較するとヘンリー定数や蒸気圧は相対的に小さいことから、揮発性は低く、かつ、オクタノール/水分配係数も相対的に小さく土壌吸着性も低い傾向にあるグループである。本群内に分類した各物質については、本部会の前身部会にて 1,4-ジオキサンを対象に整理した調査・対策技術に関する適用性評価や抽出課題^{4),5)}と同質的な特性を有する可能性がある。本群は「難揮発性・高溶解物質群」と命名した。

表 1 有機化合物のグルーピング結果（各物質群については樹状図における分岐ごとに掲載）

グループ名	分類される有機化合物
①易揮発性・重質物質群	(四塩化炭素)、(テトラクロロエチレン)、p-ジクロロベンゼン、(1,1,2-トリクロロエタン)、(トリクロロエチレン)、クロロホルム、(1,2-ジクロロエタン)、(ジクロロメタン)、(1,3-ジクロロプロペン)、1,2-ジクロロプロパン、(1,1-ジクロロエチレン)、(1,2-ジクロロエチレン)、(1,1,1-トリクロロエタン)
②易揮発性・軽質物質群	(ベンゼン)、(クロロエチレン)、酢酸ビニル、トルエン、スチレン、キシレン、エチルベンゼン
③難揮発性・高溶解物質群	1,4-ジオキサン、エピクロロヒドリン、フェノール、ホルムアルデヒド、(メチルジメトン)、アクリルアミド
④難揮発性・低溶解物質群	フタル酸ジエチルヘキシル、(チウラム)、(メチルパラチオン)、(チオベンカルブ)、(パラチオン)、(EPN)、(シマジン)、(ポリ塩化ビフェニル)、ダイオキシン類

※今回選定した有機化合物と比較するため、土壌汚染対策法の第一種と第三種特定有害物質を表中に括弧書きで記載した



※グラフを見易くするため、第一種および第三種特定有害物質についてはプロットに物質名を記載していない

図 1 ヘンリー定数-比重（左）および溶解度-オクタノール/水分配係数（右）の二軸グラフ

④ 難揮発性・低溶解物質群

この群は、溶解度、ヘンリー定数、蒸気圧ともに相対的に低い傾向にあり、環境中の移動性に乏しいと目されるグループである。本群は「難揮発性・低溶解物質群」と命名した。なお、本群は樹状図では（フタル酸ジエチルヘキシル〜ポリ塩化ビフェニル）とダイオキシン類との間に分岐を有している。両者を比較すると後者は比重が大きく、溶解度は低い。

3. 有機化合物の調査・対策方法とケーススタディ

本報文では、検討内容の全体像を示すため、調査方法、対策方法およびケーススタディに係る検討のうち特徴的な内容を抜粋して以下に記載する。ここでは、試料採取方法は土壌ガス調査の適用が難しい④難揮発性・低溶解物質群、対策方法は現行の特定有害物質にない物性を持つ③難揮発性・高溶解物質群、ケーススタディはクロロホルムとその分解生成物であるジクロロメタンの挙動を考慮した①易揮発性・重質物質群について、それぞれの検討結果を紹介する。

3.1 試料採取方法（④難揮発性・低溶解物質群）

現行の第一種特定有害物質と物性に類似性が見られるグループ（①易揮発性・重質物質群、②易揮発性・軽質物質群）については、第一種特定有害物質の試料採取方法の適否に関する検討を行った。この検討の結果、物質ごとに留意すべき点はあるが概ね第一種特定有害物質と同様の方法を適用できる可能性が高いという結論が得られた。また、③難揮発性・高溶解物質群の試料採取方法については、過去に検討を行った1,4-ジオキサソールと同様に、地下水濃度および土壌溶出量に着目した方法⁴⁾を適用できる可能性があるかと判断された。

本報文では、物質特性に応じた試料採取方法の代表例として、表1に示す④難揮発性・低溶解物質群のうち、フタル酸ジエチルヘキシルの試料採取方法を表2に示す。難揮発性・低溶解性物質群は、揮発性から土壌ガス調査の適用は難しく、水への溶解性と土壌への吸着性に鑑みて、調査時には土壌含有量による汚染状況の把握が有効であると考えられる。また、水への溶解性は低いが、環境水中の懸濁物質に吸着することが想定されるため、地下水濃度の把握も有効であると判断された。

表2 ④難揮発性・低溶解物質群（フタル酸ジエチルヘキシル）の試料採取方法

採取対象	採取対象の適否	採取・保管時の注意点	備考
土壌ガス	ヘンリー定数が小さく、揮散による大気への移行の可能性は非常に低いと考えられることから、土壌ガス濃度の把握は困難と考えられる。	—	蒸気圧:0.001 kPa ヘンリー定数: $2.74 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$
土壌	水への溶解性は低いが、土壌の吸着性が高いことから、含有量の把握が必要と考えられる。	【採取】 ガラス製容器又は測定の対象物質が溶出および吸着しない容器を使用する。 【保管】 採取試料の測定を直ちに行えない場合には、冷暗所に保存する。	土壌への吸着係数(K_{oc}): 5.10×10^5
地下水	水への溶解性は低いが、環境水中の懸濁物質に吸着して底質等に移行することが想定されるため、地下水濃度の把握は必要と考えられる。	【採取】 洗剤、水、アセトン、ヘキサンの順に洗浄した後、200℃で2時間以上加熱し、放冷した1Lのネジロガラスビンに試料水を泡立てないように静かに採取し密栓をする。なお、ガラスビンのネジロはテフロン（DEHP、BBP、DBP、DIBP等のフタル酸エステルで汚染されていないもの）またはアルミホイル等の付いた内蓋を使用すること。 【保管】 採取試料の測定を直ちに行えない場合には、冷暗所に保存する。	溶解度:0.285 mg/L

3.2 対策方法（③難揮発性・高溶解物質群）

物質特性に応じた対策方法の代表例として、表1に示す③難揮発性・高溶解物質群の対策方法について検討した結果を表3に抜粋して示す。難揮発性・高溶解物質群は、土壌への吸着性から地下水揚水、原位置およびオンサイト土壌洗浄を用いた対策方法は有効であると考えられる。また、生物処理については、好気的条件下においては生分解性が確認されており有効であると考えられるが、嫌気的条件下においては事前に室内・原位置試験等により適合性を検討した上で適否を判断する必要がある。

なお、試料採取方法と同様に、①易揮発性・重質物質群、②易揮発性・軽質物質群について、第一種特定有害物質の対策方法の適否に関する検討を行った。この検討の結果、第一種特定有害物質と同様の方法を適用できる可能性が高いという結論が得られた。また、④難揮発性・低溶解物質群の対策方法については、物質ごとに留意すべき点はあるが、PCBやダイオキシン類に用いられている熱処理や洗浄処理などの方法が有効であると判断された。

表3 ③難揮発性・高溶解物質群の対策方法（地下水揚水、生物処理、原位置・オンサイト土壌洗浄を抜粋）

対策方法	適否	適否の理由
地下水揚水	○	<ul style="list-style-type: none"> ・オクタノール/水分分配係数が-0.27（1,4-ジオキサン）～1.46（フェノール）となっており、第一種特定有害物質と比較して土壌中有機物への吸着能が小さい。 ・溶解度は 2.2×10^4 mg/L（メチルジメトン）～水と自由に混和（1,4-ジオキサン）と顕著に高い。 <p>よって、当該技術の適用は可能であると考えられる。</p>
生物処理	○ △	<p>【1,4-ジオキサン】（適否：好気○、嫌気△）</p> <ul style="list-style-type: none"> ・好気的条件下では、未馴化の活性汚泥を用いた実験において、初期濃度 400 mg/L、試験期間 10 日で分解率 40%との報告がある²⁾。 ・嫌気的条件下については、調査した範囲内では報告されていない。 <p>【エピクロロヒドリン】（適否：好気○、嫌気△）</p> <ul style="list-style-type: none"> ・好気的条件下では、初期濃度 100 mg/L の活性汚泥中において 2 週間で分解率 68%であり、良分解性と判定されている²⁾。 ・嫌気的条件下については、調査した範囲内では報告されていない。 <p>【フェノール】（適否：好気○、嫌気△）</p> <ul style="list-style-type: none"> ・好気的条件下では、初期濃度 100 mg/L の活性汚泥中において 2 週間で分解率は 100%であり、良分解性と判定されている²⁾。 ・嫌気的条件下では、分解速度は遅いとの報告や、好気的条件下と比較して遅いが完全に分解するとの報告がある²⁾。 ・土壌中では 2～5 日で完全に分解するとの報告がある²⁾。 <p>【ホルムアルデヒド】（適否：○）</p> <ul style="list-style-type: none"> ・好気的条件下では、初期濃度 100 mg/L の活性汚泥中において 2 週間で分解率 100%であり、良分解性と判定されている²⁾。 ・嫌気条件下では、微生物によって 48 時間で分解されるとの報告がある²⁾。 <p>【アクリルアミド】（適否：○）</p> <ul style="list-style-type: none"> ・好気的条件下では、初期濃度 100 mg/L の活性汚泥中において 4 週間で分解率 87%であったとの報告がある²⁾。 ・嫌気的条件下では、試験期間 2 週間で分解率 21～84%であったとの報告がある²⁾。 <p>よって、好気的条件下において当該技術が適用可能であると考えられる。嫌気的条件下では物質により適用できる可能性があるが、情報が無いものはその適用性を確認・検討する必要があると考えられる。</p>
原位置土壌洗浄 オンサイト土壌洗浄	○	<ul style="list-style-type: none"> ・1,4-ジオキサンは水と自由に混和、エピクロロヒドリン、フェノール、アクリルアミドは溶解度がそれぞれ 65,900、82,800、640,000 mg/L といずれも非常に高く、オクタノール/水分分配係数はそれぞれ -0.27、0.63、1.46、-0.81 といずれも第一種特定有害物質よりも低いため、水へ移行しやすい。 <p>よって、当該技術の適用性は非常に高いと考えられる。</p>

3.3 有機化合物のケーススタディ

各物質の特性に鑑みた課題を具体的な設定条件とすることにより、汚染の拡散状況や調査・対策方法の一例を提示することを目的として、ケーススタディを行うこととした。

想定したケーススタディでは、公的な機関（国立環境研究所、USEPA 等）のデータベースや文献調査¹⁾などで得られた知見をもとに、日本国内で起こりうる汚染の発生から発覚に至る背景（使用・保管・施設廃止状況、調査実施経緯等）や地質、汚染範囲などの諸条件を設定した。

次に、調査・対策方法に制限はないことを前提として、これらの諸条件において適用可能と思われる調査方法を提案するとともに、試料採取・分析に関する留意点を挙げた。また、対策方法については、設定した諸条件に応じた浄化工法の適用性および留意点を挙げた。物質特性に応じたケーススタディの代表例として、表 1 に示す①易揮発性・重質物質群のうちクロロホルムについて検討した結果を表 4 に抜粋して示す。

クロロホルムは溶解性が高く水よりも比重が重いいため、不飽和土壤中から帯水層底面まで鉛直下方向へ浸透・溶解し、帯水層底面では地下水流向に従い水平方向に拡散すると推察され、現行の第一種特定有害物質を対象とした調査方法により拡散状況を把握できる可能性が高い。また、対策時には、分解生成物として生じる可能性があるジクロロメタンを考慮し、対策方法の選定、浄化期間の設定および対策前後のモニタリングを適切に行う必要がある。特に表 5 に示したように、過去にクロロホルムとジクロロメタンを同時に使用していた工場において、ジクロロメタンのみを対象とした形質変更時要届出区域が既に存在し、法改正によりクロロホルムが特定有害物質に追加されることを想定して調査・対策を実施する場合には、クロロホルムとジクロロメタンの地下水汚染範囲が異なる可能性があるため留意する必要がある。

表 4 クロロホルムに関するケーススタディ（①易揮発性・重質物質群）

<p>背景 事業所の種類 敷地規模 有害物質使用有無 等</p>	<p>冷媒（フルオロカーボン）工場において、過去にクロロホルムおよびジクロロメタンを使用しており、工場廃止（特定施設廃止）に伴い、法 3 条の土壤調査を実施した。その結果、ジクロロメタンの汚染が確認され、形質変更時要届出区域に指定された（クロロホルムは調査時に未規制物質であったため未調査）。ジクロロメタンについては対策を実施せず、形質変更時要届出区域を解除しなかった。</p> <p>その後、特定有害物質の使用等履歴はないが、法改正によりクロロホルムが特定有害物質に追加された（法改正を想定）。</p> <p>敷地内においてプラントを新設する計画があり、法 4 条 1 項の届出を行政に提出したところ、クロロホルムに対し 3 項の調査命令が発令されたため調査を行った。この調査の結果、高濃度のクロロホルムが検出された。</p> <div data-bbox="539 1249 1428 1736"> <p style="text-align: center;"><u>工場廃止に伴う法 3 条調査結果</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ○ジクロロメタンの汚染を確認 ○土壤追加調査でクロロホルムの高濃度汚染が判明 <p style="text-align: center;">汚染拡散状況の概念図</p> </div>
<p>土壌・地下水の状況 地質 地下水位 汚染の有無等</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・地下水位は GL-2.5 m 程度 ・地下水中のクロロホルム検出濃度は約 0.6 mg/L（要監視項目指針値の 10 倍を想定） ・土壤の追加調査では、クロロホルムの使用履歴箇所近傍の土壤の表層～GL-3.0 m で高濃度の汚染を確認（ジクロロメタンで指定された形質変更時要届出区域は法 4 条 1 項の届出対象外であるが法 12 条届出に際して同時に自主調査を実施）

想定される土壌・地下水での対象物質の挙動	<ul style="list-style-type: none"> ・クロロホルムは揮発性を有することから、現行の第一種特定有害物質を対象とした調査方法により拡散状況を把握できる可能性が高い。 ・クロロホルムはジクロロメタンと類似した挙動が想定される。 ・クロロホルムは溶解性が高く水よりも比重が重いいため、不飽和土壌中から帯水層底面まで鉛直下方向へ浸透・溶解し、帯水層底面では地下水流向に従い水平方向に拡散すると考えられる。
調査方法の提案	<ul style="list-style-type: none"> ・土壌ガス調査 ・土壌溶出量調査（土壌吸着性が低いため、含有量調査は行わない） ・地下水調査
対策方法の提案	<ul style="list-style-type: none"> ・揮発性が高いため、土壌ガス吸引およびエアースパージングは適用可能 ・分配係数および溶解度より、地下水揚水、原位置土壌洗浄およびオンサイト洗浄処理は適用可能 ・特定の条件下においては、生物処理が適用可能 ・原位置封じ込めおよび遮水工封じ込めは適用可能
対策時の留意点	<ul style="list-style-type: none"> ・化学処理や生物処理を用いた原位置浄化を実施する際には、室内および現地試験等により事前に適用性を確認しておくことが望ましい。また、クロロホルムの分解に伴いジクロロメタンが生じる可能性があるため、分解生成物を含めた適切な浄化期間を設定する必要がある。 ・措置実施中や完了後に実施する地下水質のモニタリングについては、分解生成物を考慮した計画とする必要がある。

4. まとめ

本報文中では、有機化合物について、特徴的な物性に応じて4つのグループに分類することで、現行の土壌汚染対策法で定められている特定有害物質との類似点や相違点をグループ毎に集約して整理した。さらに、分類したグループの特性に応じた調査・対策方法の代表例を提示した。

また、分類したグループのうち典型的な物質を選定して、ケーススタディの代表例を紹介した。ケーススタディについては、汚染漏洩から調査・対策まで一連の対応方法をできる限り具体的に記載し、対応時の留意点なども示した。

今回検討の対象とした物質は、さまざまな物性を持つことが明らかになった。これらの物性が土壌・地下水環境中の挙動に影響を及ぼす可能性があることを、本報文中により示すことができたと考える。土壌汚染対策法の規制対象外であることから、現在はまだそれほど注目されていない化学物質の調査・対策を実施する場合は、その物性および環境条件を考慮して事前に十分な検討を行うことが重要となる。

参考文献

- 1) 大石雅也・藤崎幸市郎・山崎祐二・廣田勲・中村太郎・物質特性に応じた土壌・地下水汚染の調査・対策方法の検討部会, 物質特性に応じた土壌・地下水汚染の調査・対策方法の検討, 第25回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, S1-09, 2019
- 2) CERi 有害物質評価書:一般財団法人化学物質評価研究機構,2008
- 3) 清水裕士.フリーの統計分析ソフト HAD:機能の紹介と統計学習・教育、研究実践における利用方法の提案 (<http://jmics-weblab.org/ojs/index.php/jmic/article/view/6>, 参照 2019-06-06).メディア・情報・コミュニケーション研究,1,P.59~73,2016
- 4) 鈴木義彦・平田桂・松村光夫・鈴木圭一・樋口雄一・未規制物質による土壌汚染調査・対策手法検討部会, 1,4-ジオキサンおよび塩化ビニルモノマーによる土壌汚染調査手法の検討, 第21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, S4-10, 2015
- 5) 大橋貴志・菊池毅・山本哲史・黒澤典明・未規制物質による土壌汚染調査・対策手法検討部会, 1,4-ジオキサンおよび塩化ビニルモノマーによる土壌・地下水汚染に係わる対策・処理技術の検討と対策上の留意点, 第22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, S4-12, 2016