

有機塩素化合物の浸透・溶解実験と地下水汚染機構

Infiltration and Leaching of Chlorinated Organic Compounds and Mechanism
of Groundwater Contamination大阪大学工学部 村岡 浩 爾 Kohji Muraoka
国立公害研究所 平田 健 正 Tatemasa Hirata

Organochlorines have been widely detected in the groundwater in Japan. In order to resolve the mechanism of groundwater pollution, migration and leaching of the undiluted organochlorines were examined in water and porous media. It proves that undiluted trichloroethylene(TCE) readily infiltrated in unsaturated zone due to the physical properties, greater in density and less in surface tension and viscosity than water. In saturated zone TCE migrated and remained stagnant as isolated in pore space of the media. These phenomena reappeared in the Hele-Shaw model. Leachate concentration of TCE due to the rainfall infiltration and groundwater flow amounts to several thousands times as much as the tentative standard for drinking water. Besides, a new monitoring method by analysing the gaseous contents in the surface soil has been developed and was applied to the field observation in the waste landfill site.

Keywords : groundwater pollution, chlorinated organic compounds, migration in porous media, leaching, monitoring by soil gas

1. 地下水汚染の現状

トリクロロエチレン等有機塩素化合物による地下水汚染は、新しい型の環境汚染といわれている。有機塩素化合物は産業上有用な物質として膨大な量が製造・使用されており、使用量の多い都市や市街地で地下水汚染と結び付きやすく、その一方でごく微量でも長期に飲用し続けると発ガンの恐れのある物質とみられているからである。昭和61年度の生産実績を見ると、トリクロロエチレン(以下TCE):7.1万トン、テトラクロロエチレン(PCE):7.0万トン、1,1,1-トリクロロエタン(MTCE):12.8万トンにもなる。

それではどの程度わが国の地下水が有機塩素化合物によって汚染されているかと言うと、昭和57年度環境庁調査¹⁾によれば、調査井戸1499検体の内、約3本に1本の割合でTCEが検出され、しかも3%が当時のWHO(世界保健機構)のガイドライン(TCE:0.03mg/l以下)を上回っていた。こうした状況を受けて、厚生省(1984)は飲料水としての基準値をTCE:0.03mg/l以下、PCE:0.01mg/l以下、MTCE:0.3mg/l以下をそれぞれ暫定的に定めた。

昭和59年度以降は地方自治体が地下水汚染実態調査を行っており、表1は昭和59年度から3年間の調査結果を環境庁がまとめたものである²⁾。約12,000本の井戸水が調査されているが、3年間の平均でTCE:3.3%、PCE:3.6%、MTCE:0.1%が飲料水の暫定基準値を上回っている。このように、ほぼ全国的な規模でわが国の地下水は有

表1 有機塩素化合物による地下水汚染調査結果(1984-1986)(早川、1988)²⁾

昭和	物質名	調査された 市区町村数	井戸数*			一般飲用井戸数*		
			調査数 (本)	超過数 (本)	超過率 (%)	調査数 (本)	超過数 (本)	超過率 (%)
59**	トリクロロエチレン	833	5720	122	2.1	1646	48	2.9
	テトラクロロエチレン		5733	185	3.2	1658	76	4.6
	1,1,1-トリクロロエタン		5476	4	0.1	1559	0	0.0
60**	トリクロロエチレン	468	3461	123	3.6	1780	45	2.5
	テトラクロロエチレン		3459	140	4.0	1780	56	3.1
	1,1,1-トリクロロエタン		3455	8	0.2	1778	2	0.1
61**	トリクロロエチレン	303	2794	146	5.2	1602	69	4.3
	テトラクロロエチレン		2777	109	3.9	1592	60	3.8
	1,1,1-トリクロロエタン		2763	3	0.1	1591	0	0.0

* 井戸数のうち、一般飲用として利用されている井戸数

** 59,60,61年度では調査地区が異なる。

機塩素化合物によって汚染されている状況にある。

2. 研究の経緯と位置付け

2.1 汚染機構の解明：ある地域で地下水汚染が見つかったと、まず最初になぜ汚染されたのか、汚染物質の地下水への侵入経路が問われる。これには次のようなものが考えられる。

- 1) 大気由来
- 2) 排水由来
- 3) 廃棄物の埋立て
- 4) 溶剤タンクのき裂などの事故
- 5) 井戸への廃溶剤の投棄

1)に掲げた大気由来に降雨がある。降雨にも $1\text{ }\mu\text{g/l}$ 程度の有機塩素化合物が含まれていることもあるが、この濃度では今問題となっている地下水汚染とは結びつかない。また高濃度に有機塩素化合物を含んだ排水が、素掘りの水路やコンクリート水路の継手から長期にわたって土壤中に浸透すれば、地下水汚染へと発展する。

さらに溶剤回収に用いたろ過フィルターや蒸留残渣には原液に近い物質が含まれている。これらの廃棄物が埋立てられたり、溶剤タンクのき裂や配管継手に不備があると、原液に近い物質が土壤に浸透することになる(図1)。こうした事態が生じると、シリコンバレーの汚染例を見るまでもなく、重大な地下水汚染を引き起こす。

水に溶解した状態の有機塩素化合物は水の動きに支配され、水と同じ挙動を示すとみられる。ところがTCEなどは水よりかなり重く、粘性や表面張力は水より小さいという特異な性質を持っている。そのため物質原液が土壤や地下水に侵入した時、従来の水理学の知識だけでは対処できない未知の現象も予想された。そこで土壤のモデルとして、ガラスビーズや鹿沼土を用いたTCE原液の浸透⁴⁾や溶解実験⁵⁾を行ってきた。

2.2 地下水汚染モニタリング：汚染機構の解明と並行して、汚染された地下水の浄化対策が検討される。それには、どこから、どれだけの汚染物質が環境中に侵入したのか等、汚染源の情報が不可欠であるが、ここが汚染源であるらしいと言えれば良い方で、大抵の場合よく判らない。それには大きく二つの理由がある。一つは地下水の流れがよく判らないこと、今一つはTCE等は溶剤として優秀であり、年間数万トンに上る膨大な量が生産され、用途も多様かつ対象地域内に使用事業所が多いこと、である。また井戸や湧水でもなければ地下水質を調べることができず、対象とする地域内に井戸が適切に配置されているとは限らない。こうした背景から、汚染源を特定し、地下水中での汚染物質の拡がりを正しく捉えるためのモニタリング手法の開発も行ってきた。有機塩素化合物は揮発性の物質であり、その特性を利用して、表層土壤中の空気に含まれる物質を指標とした土壤・地下水汚染探知システムである。

本研究では地下水汚染機構解明に係わる実験と土壤ガスモニタリングの現状について報告する。

3. TCE原液の水および土壌・地下水中における挙動と溶解

3.1 TCE原液の井戸への投棄実験：

一連の室内実験で、一等最初に行ったのはTCE原液の井戸への投棄実験である。実験には内径10、5、2.5cm、深さ3mのバイレックス製模型井を用いた。各井戸にそれぞれの井戸の深さにして5cm分(井戸径の大きい順に392.7、98.2、24.5ml)の原液を投下し、水中での落下の形態と井戸水への溶解量を調べた⁶⁾。

有機塩素化合物は水より重く、また粘性や表面張力は水より小さい性質を持っている。そのため投下直後に粒径にして

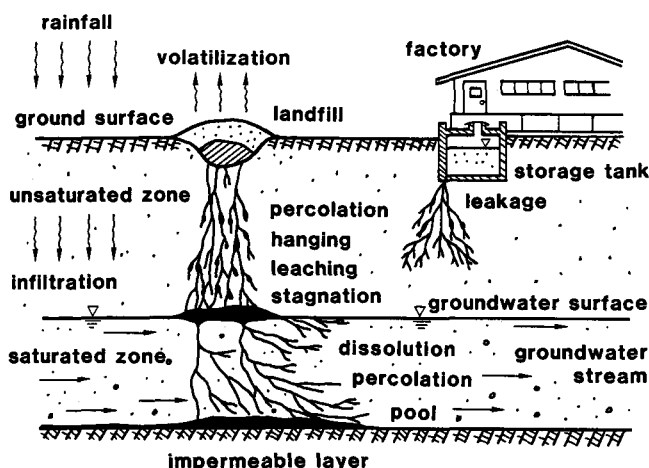


図1 地下タンクや埋立地からの漏出の例³⁾

最大15mm程度の粒子群に分裂し、落下する。そして粒径の差により沈降速度が異なることから、粒子集団は落下に伴い分散する。こうした投下実験の後に、井戸水中のTCE濃度を調べたのが図2である。平均濃度は井戸径の大きい順に141、131、119mg/l となっており、これらの値は飲料水の基準値の4,700~4,000 倍に相当する。

3.2 土壌・地下水中での浸透：土壌のモデルとして、ガラスビーズや鹿沼土を用いたTCE原液の浸透実験を行った。これらの模擬土壌を内径6cm、深さ40cmのガラスカラムに充填し、1)不飽和状態、2)飽和状態と3)上層半分が不飽和、下層が飽和の3種類の浸透実験を行った⁷⁾。その結果、

(a) TCEなどは粘性や表面張力が水より小さいため、不飽和状態の土壌には水よりむしろよく浸透する。鹿沼土のように、個々の粒子に多くの孔隙（団粒構造）があると、その孔隙内にも浸透する。

(b) 不飽和帯を浸透してきたTCEは地下水面まで達する。そして飽和状態でも土粒子が3mm程度と大きく、間隙が広い場合には飽和帯に侵入し、粒子と粒子の間にひっかかる。粒径が小さいと飽和水面上に溜るが、それでも地下水面を上下に振動させるとTCE原液は飽和帯に侵入する。

こうした不飽和帯から飽和帯へ移行する毛管帯付近を模擬する手法にヘルショウモデルがある。ここでは2枚のガラス板(35cm×50cm)を用い、その間隔を0.1および0.2mmに設定し、TCE原液の浸透実験を行った⁷⁾。

図3Aは間隔0.1mmの場合の可視実験結果を示している。ガラス板の上面からの注入量は0.2~0.3ml、写真中にあるメッシュ間隔は5cmである。このケースでは不飽和帯（毛管帯上方にある空隙部）を浸透してきたTCEは毛管帯上に溜り、追加されたTCEによってその層厚が増すことはあっても、飽和帯に侵入することにはなかった。この間隔0.1mmの実験は、粒子が小さく、空隙規模の小さな多孔体中での浸透現象に相当するとみられる。

図3Bは間隔0.2mmの場合の実験結果である。

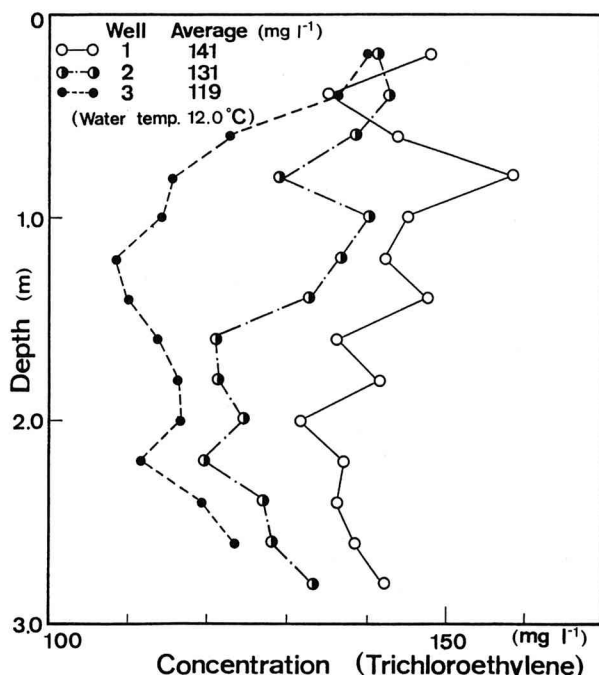


図2 模型井のトリクロロエチレンの濃度分布

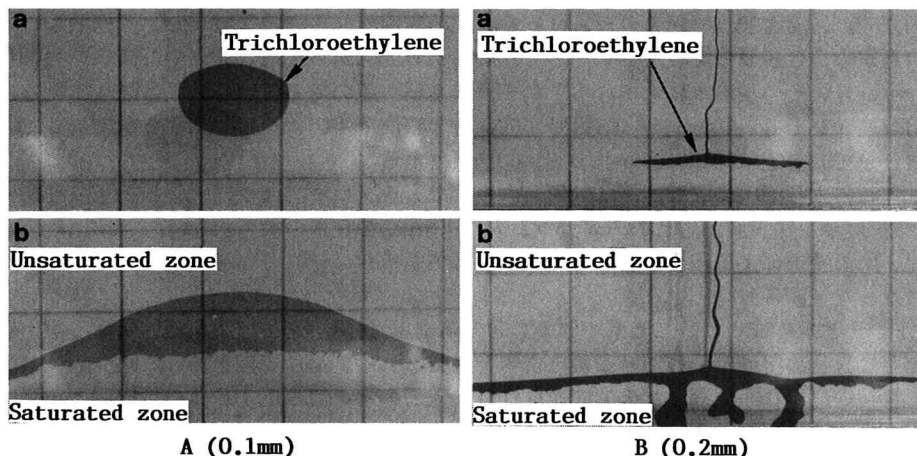


図3 ヘルショウモデルを用いたトリクロロエチレンの浸透

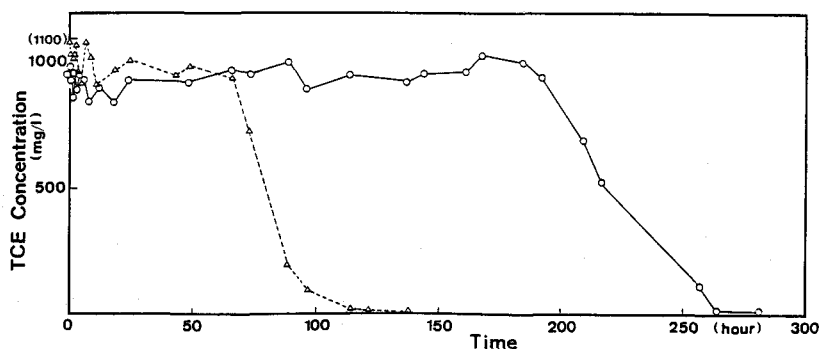
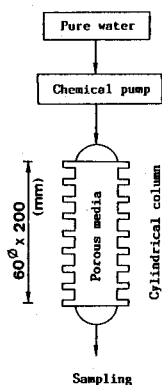


図4 土壌からのトリクロロエチレンの溶出。○：トリクロロエチレン6 g、△：同2 g 注入。降雨強度は共に10mm/hr。トリクロロエチレンの溶出率は約70%。

上方から注入されたTCEは図3Aとは異なり、不飽和帯を筋状に浸透する。そして追加された物質によって、重力と毛管力の均衡の破れた部分でフィンガーが発達し始め、終にはTCEは飽和帯に侵入する。空隙規模の大きい多孔体場では、これに近い現象が起こっていると思われる。

3.3 降雨浸透及び地下水流

れによるTCEの溶出：図1に示したように、実際の土壌圏には降雨浸透があり、地下水圏には微弱ではあるが地下水が流れている。こうした現実の流れ場

を想定し、土壌や地下水中に侵入したTCEの溶出実験も行った⁵⁾。降雨浸透による溶出実験では図4にある内径6cm、深さ20cmの円筒カラムに乾燥状態の鹿沼土（平均粒径1.5mm）を充填し、その中にあらかじめ適量のTCE原液を浸透させておく。鹿沼土の上端から降雨に見立てた純水を滴下し（降雨強度は10mm/hr）、その浸出水に含まれるTCE濃度を調べるのであるが、結果は図4に見るように、ほぼ飽和溶解度（25℃で1,100mg/l）に近い1,000mg/lの濃度で溶出することが明らかになった。この濃度は飲料水としての暫定基準値0.03mg/lの33,000倍にも上る。

地下水流れによる溶出実験は、図4の円筒カラムにガラスビーズ（平均粒径3mm）で飽和帯を作り、2gのTCE原液を注入する。この円筒カラム内に1m/dayの速さの地下水を流し、溶出濃度を調べる。その結果、降雨浸透による溶出濃度に比べて低い値であるが、それでも60mg/lの濃度で溶出することが明らかになった（図5）⁸⁾。

3.4 TCEと水で作られた二層系でのTCEの溶出

降雨浸透と地下水流れによる溶出濃度の違いは、水とTCEとの接触時間や接触面積によると考えられる。そこで長さ25cm、幅5cm、深さ5cmのガラス製矩形管路内にTCE原液と水の二成層を作り、上層の水を流してTCEの溶出濃度を調べた⁹⁾。結果は図6の通り、流速の大きい程、すなわち水とTCEの接触時間の短い程、TCEの溶出濃度は低くなることが判る。

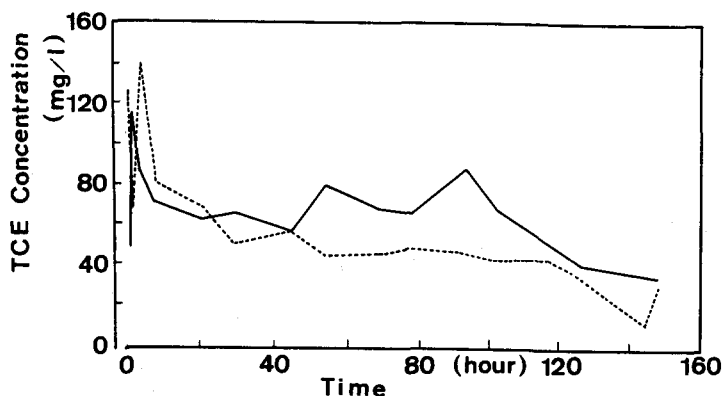


図5 2g注入したときの地下水流れによるトリクロロエチレンの溶出。注入方法は2種類；実線＝円形断面内にほぼ一様に注入、点線＝円形断面内の中央にまとめて注入。

もともと有機塩素化合物は水には溶解難い物質である。ところが飲料水としての暫定基準値が極めて低いところに設定されていることが問題であって、この値をベースにするとTCEは土壌や地下水中で数千倍も溶解することになる。しかも有機塩素化合物は水より土壌に浸透し易いのである。有機塩素化合物原液が地下浸透する事態が生じると、重大な地下水汚染を引き起こすことになる。

4. 土壌ガスを用いた地下水汚染モニタリング

TCE等有機塩素化合物は揮発性物質であり、土壌や地下水にこれらの物質が含まれていると、不飽和土壌中に揮散し、地表面に達する。この土壌ガスを分析すれば、間接的に土壌や地下水中に含まれる物質を調べることができる。

土壌ガスの分析には 1)土壌ガスそのものを採取し、分析する、2)吸着剤を用いて分析する、の2つの方法があるが、ここでは2)について、吸着剤に活性炭とテナックスを用いた現地への適用例を紹介する。

4.1 活性炭：これは活性炭を付着したワイヤーをガラス管に入れ、この検知管を表層土壌中（深さ30cm程度）に2～3週間程度埋込む。回収した活性炭をバースし、熱分解型質量分析計で分析するが、そうすることによって分子量13から240までのガス成分が同定できる。

この検知管調査をテトラクロロエチレン（PCE）で汚染された湧水周辺の調査に用いた⁹⁾。調査地域は標高800mから1100mの山中にあり、湧水を除けば表流水はなく、井戸もないから、地下水質も調べることができない。

分析されたマススペクトラムの内、分子量164をPCEとし、等イオンカウントの分布を描くと図7のようである。図示のように、湧水地北方1.5kmにある廃棄物埋立地から湧水地まで連続したPCEの分布が認められる。

4.2 テナックス：より簡便な土壌ガスを指標としたモニタリング手法を開発中である。この方法では吸着剤にテナックスを用いる。テナックス(0.4g)を充填したガラス管(内径2.7mm×25mm)を通して表層土壌ガスを吸引し、有機物をテナックスに吸着させる。この土壌ガス調査を上記の廃棄物埋立地及び湧水地で行った¹⁰⁾。分析は、テナックス管を180℃で焼きだし、ガスクロマトグラフECD（分析カラム；DC550、20%シリコンコーティング）で行った。結果は土壌ガス1L中のPCE含量(ng)を3段階に区別し、

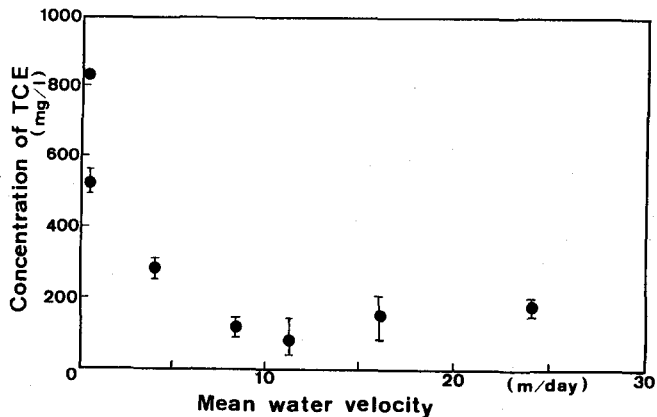


図6 トリクロロエチレン-水二層系におけるトリクロロエチレンの溶出。

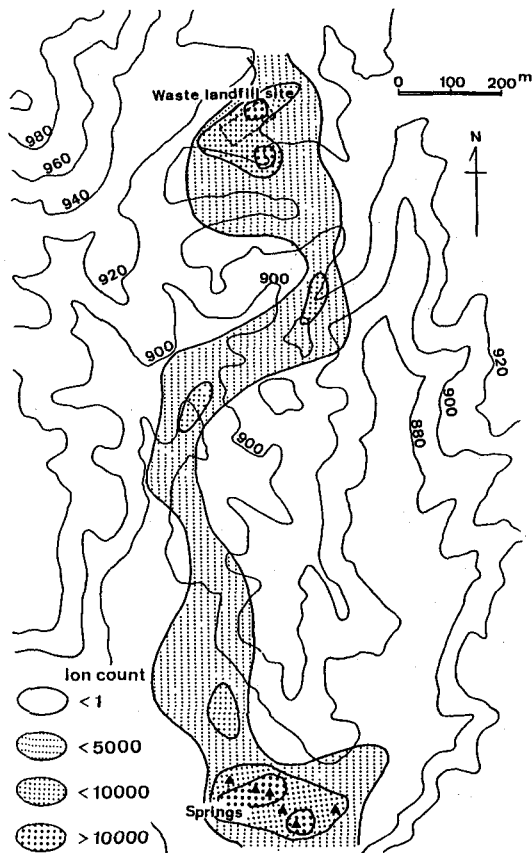


図7 活性炭を用いた表層土壌ガス調査

図8に描いている。

表層土壌ガス濃度は、地下水面の深さ、地下水中での濃度や土壌の物理特性に影響される。そのため土壌ガス調査から地下にある物質濃度や存在量を推定するには、現段階では解明すべき問題が数多く残されている。しかし対象地域内の相対的な濃度差は判るから、汚染物質の拡がりや汚染源の特定には大きな武器となり得る。

5. 研究の展望

有機塩素化合物による地下水汚染は、水資源として身近な地下水圏で起こっただけに、様々な波紋を投げかけた。研究面でも汚染機構の解明に始まり、浄化対策や未規制物質としての法制度の整備等、多くの課題が含まれているが、この内本研究では水工学に関連の深いものについてまとめている。

汚染機構の解明についても、浄化対策の一環として現地に適用するまでには至っていない。有機塩素化合物の溶出実験や地下水面付近での挙動などの基礎研究は依然として必要である。浄化対策を講じる時、汚染源の特定は避けては通れない。それには新しい手法として、土壌ガスモニタリングの確立が望まれる。

さらに汚染土壌の撤去など浄化対策を講じる時、前もってその効果を予測しておく必要がある。汚染物質の拡散予測も含め、その評価は数値シミュレーションに頼らざるを得ない。著者らも汚染された地域地下水で数値シミュレーションを行っているが¹¹⁾、これにしても定性的な域を出ていない。このように、有機塩素化合物による地下水汚染問題は、多くの水工学の知識を必要としている。

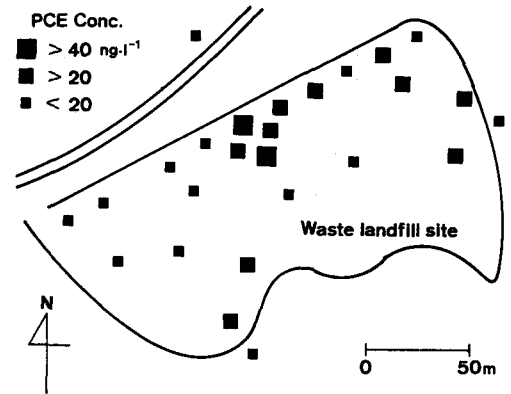


図8 不燃物埋立地における土壌ガス中のテトラクロロエチレン濃度の分布

参考文献

- 1)環境庁(1983):昭和57年度地下水汚染実態調査結果. 30p.
- 2)早川哲夫(1988):地下水質保全行政の現状と今後の動向. かんきょう, 13(2), 8-12.
- 3)村岡浩爾(1988):地下水汚染機構の解明. 第12回日本水質汚濁協会セミナー, 68-78.
- 4)例えば村岡浩爾・平田健正(1986):水中における有機塩素化合物の挙動について. 文部省科研・環境科学研究報告集, B293-R12-14, 57-63.
- 5)例えば平田健正・村岡浩爾(1987):降雨浸透によるトリクロロエチレンの溶出について. 環境科学シンポジウム1987, 71.
- 6)Muraoka, K. and T. Hirata(1988):Hydraulic behavior of chlorinated organic compounds in water, Water Research, 22(4), 485-489.
- 7)Hirata, T. and K. Muraoka (1988): Vertical migration of chlorinated organic compound in porous media, Water Research, 22(4), 481-484.
- 8)平田健正・村岡浩爾(1988):地下水流れによるトリクロロエチレンの溶出について. 環境科学会 1988年会講演要旨集, 70.
- 9)Muraoka, K. and T. Hirata(1989):Basic study on TCEs behavior in subsurface environment. International Symposium on Processes Governing the Movement and Fate of Contaminants in the Subsurface Environment, IAWPRC, Stanford Univ., July. (submitted)
- 10)平田健正・村岡浩爾・向井 哲(1989):土壌ガスを指標とした地下水汚染調査. 国公研第4回土壌地下水汚染シンポジウム. (印刷中)
- 11)村岡浩爾・平田健正・福島武彦(1986):地域地下水汚染とその特性. 国公研第1回土壌地下水汚染シンポジウム, 17-30.