

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26281047

研究課題名(和文) 不安視される気相経由での土壤汚染曝露経路の実態調査と評価・管理手法の社会提案

研究課題名(英文) The fact-finding of the exposure route of the soil contaminants via the vapor phase and suggestion of the management method

研究代表者

小林 剛 (Kobayashi, Takeshi)

横浜国立大学・環境情報研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60293172

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、土壤汚染地での不要な社会不安の低減とリスクに基づく汚染地管理や浄化対策促進のために、気相を経由した土壤汚染物質の曝露経路についての実態調査を行い、これまで考慮されていなかった気相経由曝露を考慮した評価・管理手法を検討することとした。具体的には、(1)土壤汚染物質の気相から食品・水への吸収/沈着速度の調査・測定と経口曝露評価、(2)土壤汚染物質の気相への放散/飛散の調査・測定と吸入曝露評価、を行った。また、多様な気相経由の曝露経路についての評価結果を示すことができた。年間数100kgを大気に排出する事業所では、沈着によって、知られずに土壤汚染が拡がっていることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：The uneasiness of the health risk to the soil contaminated site becomes the big social problem. Particularly, there is not enough knowledge about the soil contaminants exposure route by way of a vapor phase.

In this study, human health risk through vapor-phase route from the contaminated soil was investigated, by considering with (1) volatilization from soil and (2) absorption and concentration to food and water. Moreover, possibility of the soil contamination was evaluated, by considering with (3) deposition and to the soil from vapor phase. In the industrial establishment which exhausted 100 kg/year or more to the atmosphere, it is suggested that the soil contamination is worsened by deposition without being known. New management method of the soil contamination that considered the exposure route by way of a vapor phase was suggested.

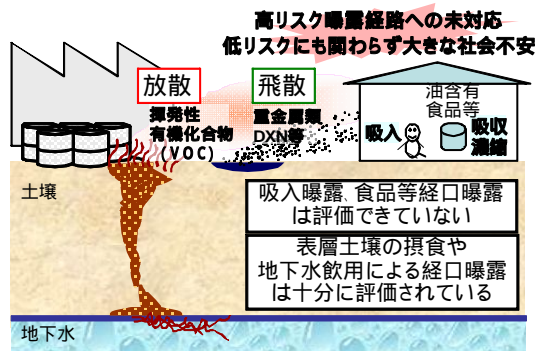
研究分野：環境安全工学

キーワード：土壤汚染 気相経由 気相への放散 気相への飛散 気相からの沈着 飲食物への吸収・濃縮 リスク
評価

1. 研究開始当初の背景

土壤汚染地は、国内に約 10 万カ所潜在し、大きな社会負担となっている。土壤汚染による根拠のない不安は払拭し、リスクの大きさに基づく汚染地管理や浄化対策が求められる。築地市場移転候補地での土壤汚染問題の様に、「土壤からの放散や飛散による市場の食品汚染」のような環境基準設定時に考慮されなかった曝露経路が社会問題となることも少なくなく、埋立地の地下水を一生飲用するような現実に無い状況を想定した基準を基に過剰な浄化対策がなされることも多い。土壤汚染対策法付帯決議では「土壤中の有害化学物質や重金属類の大気中への放散に対して、早急な知見の収集と客観的な基準設定の検討」が求められているが、学術的知見の不足により検討が進んでいない。発生源近傍では、アスベストのように高リスクで無いことを確認する必要がある。土壤汚染地からの放散や飛散、吸入や食品の経口摂取等によるリスクの評価管理手法の確立は、喫緊の社会課題である。

既往の研究として、産総研の地圏環境リスク評価システム GERAS 等のように、土壤汚染物質の気相への放散による曝露等を評価できるモデルがいくつか提案されている。これらは代表的な汚染物質のスクリーニング評価に活用できるが、多様な汚染物質や土壤の特性値、気象による放散量等の変化を詳細に評価出来ない。更に食品への移行に関しては、食品中の水分への溶解は考慮しても、高リスクが懸念される油脂への吸収により高濃度に濃縮することは、世界的にも検討されていない新たな課題である。



2. 研究の目的

本研究では、土壤汚染による不要な社会不安の低減とリスクに基づく汚染地管理や浄化対策促進のために、気相を経由した土壤汚染物質の曝露経路についての実態調査を行い、これまで考慮されていなかった曝露経路(気相経由曝露)を考慮した評価・管理手法を検討することとした。

具体的には、(1)土壤汚染物質の気相から食品・水への吸収/沈着速度の調査・測定と経口曝露評価、(2)土壤汚染物質の気相への放散/飛散の調査・測定と吸入曝露評価、を行うことで、気相経由曝露経路の評価手法や

土壤管理手法の考え方について、検討・提案することとした。

3. 研究の方法

(1)土壤汚染物質の気相から食品・水への吸収/沈着速度の調査・測定と評価

揮発性有機化合物(VOC)や重金属類等の食品(特に油含有食品)や水への吸収速度や沈着速度を測定・解析し、汚染地や近傍での住民らの経口曝露量の推定とリスク評価、不確実性把握を行った。

土壤汚染物質の気相から食品・水への吸収速度の調査・測定と評価

- P_{OA} (オクタノール - Air 分配係数) や接触時間との関係について解析した。実験装置を図-1に示す。ガス発生装置で発生させたガスを室内空気希釈してチャンパーに通気した。各チャンパー内には、オクタノールを入れた容器を設置し、オクタノール中 VOC 濃度の時間変化を測定した。
- 水への吸収についても文献等を用いて、ヘンリー定数等から検討した。

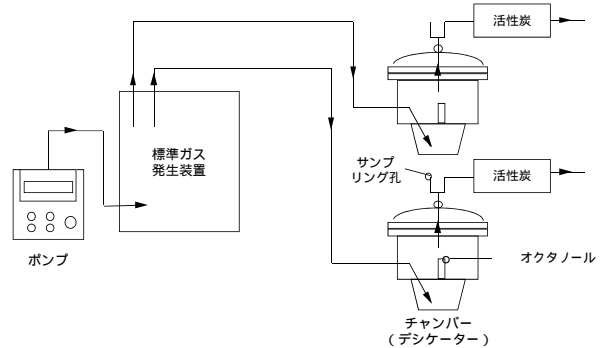


図1 実験装置

土壤汚染物質の気相からの沈着による土壤汚染実態の調査・測定と評価

- 産総研 - 曝露・リスク評価大気拡散モデル (ADMER) を用いて、気象データと PRTR 情報 (大気中への鉛排出事業所、届出排出量) とを用いて、大気に排出された鉛の土壤への沈着量を推算した。粒径や気象データなどが沈着に及ぼす影響について検討した。

(2)土壤汚染物質の気相への放散/飛散の調査・測定と評価

VOC や重金属類等の気相への放散速度や飛散速度を測定・解析し、汚染地や近傍での住民や業者らの吸入曝露量の推定とリスク評価、不確実性把握を行った。

揮発性有機化合物の土壤から気相への放散の調査とリスク評価

- 文献情報と申請代表者らの過去の研究成果を活用し、トリクロロエチレンとベンゼンについて、土壤の種類等が異なる場合の地表からの放散と室内濃度を推算し、吸入、経口、経皮でのリスク評価を試みた。重金属類等の土壤から気相への飛散実態の調査・測定と吸入曝露評価

・文献情報と実測調査により、六価クロムおよび鉛粉塵の排出される道路沿道周辺において、沈着した粉塵や、構造物への付着粉塵の濃度と、周辺大気の状態について調査を行った。

4. 研究成果

(1) 土壤汚染物質の気相から食品・水への吸収 / 沈着速度の調査・測定と評価

土壤汚染物質の気相から食品・水への吸収速度の調査・測定と評価

オクタノール中 VOC 濃度の経時変化を図 1 に示した。通気開始後 80h 程度で、両物質ともほぼ気液平衡状態に到達した。得られた平衡オクタノール中濃度より、(1)式から P_{OA} を算出した。

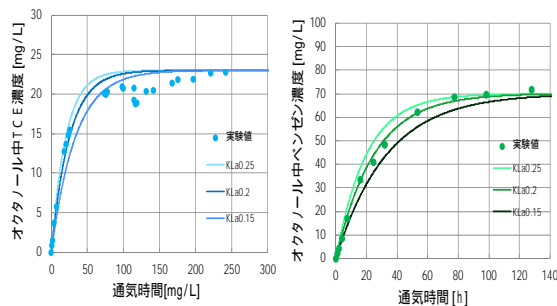
$$P_{OA} = \frac{(\text{平衡オクタノール中濃度})}{(\text{通気ガス濃度})} \quad (1)$$

なお、 P_{OA} は、オクタノール水分配係数 P_{OW} と無次元ヘンリー定数 H_{GW} とにより (2) 式で推算できるとされている。算出結果を表 1 に示した。ここでは、推算値を P_{OA}^* と記した。

$$P_{OA}^* = \frac{P_{OW}}{H_{GW}} \quad (2)$$

P_{OA} の実測値と推算結果とを比較すると、ベンゼンでは 640 と 590 とで実測値の方が 8%大きく、TCE は 850 と 650 とで 31%大きな値となった。値が異なった原因としては、温度の違いが挙げられる。 P_{OA} の実測値は約 20 であったのに対し、推算値のヘンリー定数は 25 で測定したものであり、 P_{OW} は測定温度が示されていない。ヘンリー定数は、25 では 20 より小さな値になるため、 P_{OA}^* はやや大きな値になって実測値に近づくと考えられる。 P_{OA}^* 推算の際には、温度の情報が重要であることが示唆される。

また、気相濃度と比べて、これらの物質は数日程度の接触時間で 600~800 倍程度、油を含有する食品に吸収、濃縮されることが示唆された。バターや天ぷら油のような比較的、室内に長く滞留する油類に関しては、摂取リスクの確認が必要と考えられた。



(トリクロロエチレン) (ベンゼン)
図 2 オクタノール中の VOC 濃度の経時変化

土壤汚染物質の気相からの沈着による
土壤汚染実態の調査・測定と評価
PRTR 情報から、国内の大気へ鉛を排出する

2 事業所の周辺の土壤中鉛含有量の調査を行うと共に、ADMER により沈着量の推算を行った。結果を図 3 および図 4 に示す。事業所 1 では、排出源から数 100 m 離れた地点でも土壤中含有量の測定結果が基準を超過する事例が見られ、大気への排出量の多い事業所では、沈着の影響が 1 km 程度先まで及ぶ可能性が示唆された。また、ADMER での推算結果の濃度分布は、実測結果の濃度分布を良く表せており、沈着量は $16 \text{ mg/m}^2/\text{年}$ 以上の箇所も見られた。また、年間推算沈着量が $3 \text{ mg/m}^2/\text{年}$ 程度以上の箇所では、実測値でも基準値を超過する汚染が見られた。

更に、もう一つの調査対象とした事業所 2 では、排出量が事業所 1 の約 1/5 と少なかったため、汚染範囲も狭くなったが、それでも 100 m 程度離れた地点まで汚染が見られ、同様に $3 \text{ mg/m}^2/\text{年}$ 程度以上の箇所でも、大気からの沈着による土壤汚染 (含有量基準) が確認された。

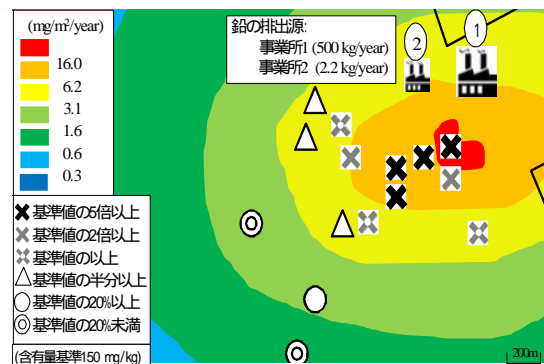


図 3 土壤中含有量の測定結果と ADMER での沈着量推算結果 (事業所 1)

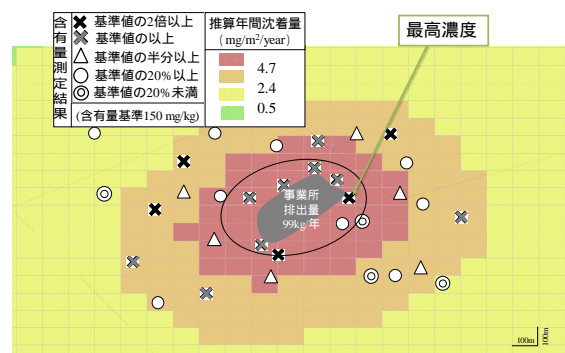


図 4 土壤中含有量の測定結果と ADMER での沈着量推算結果 (事業所 2)

また、特定の事業所における、大気に排出された鉛の沈着による土壤汚染を生じさせない大気排出量の考え方を検討し、以下の手順で考えることとした。

- step1 ADMER による鉛の沈着量が最大となるメッシュの把握
- step2 ADMER による最大沈着メッシュでの鉛の排出量毎の年間沈着量の推算
- step3 ある期間で土壤量基準値を超過する年間沈着量の算出

step4 ある期間で沈着による土壤汚染が生じない大気排出量の検討

事業所1では2001年から2014年までの排出量および気象データが得られた。ADMERを用いて、14年間の鉛の沈着量を推算し、得られた沈着両分布図から「最大沈着メッシュ」を把握できた。最大沈着メッシュでの年間最大沈着量は140 mg/m²/yearであった。

最大沈着メッシュにおいて、鉛の排出量ごとの年間沈着量を推算した。最も沈着量が多くなった、2003年のデータでは、年間最大沈着量は以下のように表せた。

$$(年間最大沈着量 \text{ mg/m}^2/\text{year}) = 0.16 \times (\text{大気排出量 } \text{ kg/year}) + 0.05 \quad (3)$$

ここでの計算では、溶出量基準は考えずに、含有量基準値を超過する沈着量のみを推算することとした。(ただし、鉛の形態によって土壤溶出量基準値を超過する沈着量を推定することも必要と考えられる。)本検討では、汚染期間を50年間と設定し、表層2 cmに沈着した鉛は留まり、その鉛は全て含有量試験で溶出する形態であると仮定した。風乾土壤の密度を1.4 g/cm³とすると、含有量基準値(150 mg/kg)を超過する年間沈着量は84 mg/m²/yearと算出された。

この値を(3)式に適用すると、約520kg/yearの鉛を大気に排出する事業所では、50年程度の期間で沈着による土壤汚染を生じることが示唆される。ただし、今回の計算では、沈着後の鉛の表層への留まりやすさ(地下浸透し易さ、表面流出しやすさ)を検討していないため、比較的厳しい評価となっている。ただし、事業所2では年間の鉛排出量は10kg/year程度でも周辺の土壤汚染が確認されている。また、ADMERによる推算の精度が数倍~数分の1は不確実性があること、PRTR精度の初期やそれ以前では現在より排出量が大きかったこと、今回は10μmの粒子の沈着を考え、より粒子径の大きい粒子の沈着であったり、より排出源高さが低いことが原因とも考えられた。これらの計算に大きく寄与する因子は、事業所ごとにより詳細に把握して、計算することでより精度が高まると考えられる。

(2)土壤汚染物質の気相への放散/飛散の調査・測定と評価

揮発性有機化合物の土壤から気相への放散の調査・測定とリスク評価

揮発性土壤汚染物質の土壤から気相に放散した時の室内濃度については、産業技術総合研究所の地圏環境評価システムGERASを用いて計算した。特徴の大きく異なる3種類の土壤(黒ぼく土、関東ローム、砂質土)を想定し、汚染深さを1~10 m、汚染濃度(溶出量)を土壤環境基準の1~20倍に変化させた時の室内空気濃度を算出した。地中の汚染範囲(巾)は10 mと設定した。

汚染深さを1 mから10 mに10倍変化させた結果、室内空気濃度は15~16分の1に減

少、つまり深さの変化倍率の1.5倍程度に低濃度となった。フィックの拡散第一法則を想定すれば、拡散距離が10倍となれば土壤表層からの放散量は1/10となるが、土壤中では気化、拡散したガスは水平方向にも拡がるため、更に低濃度となる。また、土壤の汚染濃度と室内空気濃度とは比例することが確認できた。なお、いずれも砂質土で室内濃度がやや高く(20%程度の変化)になった。これは砂質土の土壤間隙の気相のすき間が比較的広く、比較的拡散しやすいためと考えられた。これらの知見は、土壤中でのVOCの気化・拡散挙動について測定、解析した研究(小林ら, 2004)でも同様の知見が得られている。なお、舗装するなどして、放散するための間隙を無くすような措置がなされれば、より放散量は少なく、室内濃度は低くなると考えられた。

また、飲食物への移行による経口曝露について、水分についてはヘンリー定数、油分についてはPoaを用いて平衡に到達したと仮定(安全側の評価)して計算した。深さ1mの比較的浅めの砂質土壤中に、トリクロロエチレン(TCE)およびベンゼンが土壤環境基準値相当の濃度で残留した場合の室内の人へのリスクを算出した。TCEの評価結果の例を表1にまとめた。TCEの室内濃度は、それぞれ0.0026 mg/m³となり、大気環境基準値相当の値0.2 mg/m³と比較すると、1.3%(ベンゼンは22%)といずれも小さい値となった。

室内濃度から吸入による1日当たりのVOC曝露量が求まり、室内濃度との平衡関係から経口による油分(油脂、魚、肉)水分(青果、飲料水)による1日当たりのVOC曝露量を求めることができた。また、各物質の経路別の1日当たりの許容摂取量を、化学物質ファクトシート(環境省, 2012)またはベンゼンおよびTCEの詳細リスク評価書(NEDO, 産総研, 2008)に記載された各物質の慢性毒性値もしくは発がん性ユニットリスクの値を用いて求めた。また各物質について各曝露経路別、食品別にハザード比を求めることが出来た。

表1 深さ1mに土壤環境基準値濃度でTCEが存在した時のリスク評価結果(室内濃度 0.0026 mg/m³)

曝露経路	食品	一日当たりの含有量 [g/日]	油分が含有している比率 [%]	平均摂取率 [%]	一日当たりの含有量の油分含有量 [g/日]	一日当たりのVOC曝露量 [mg/日]	経口1日当たりのVOC曝露量 [mg/kg体重/日]	H/A-R比
経口(油分)	油脂	17	95	100	6	3.9E-05		6.8E-02
	魚	74	25	100	19	4.5E-05	1.2E-03	7.5E-02
	肉	85	60	100	5	1.2E-04		2.6E-02
経口(水分)		一日当たりの含有量 [g/日]	水分含有率 [%]	一日当たりの水分摂取量 [g/日]	一日当たりのVOC曝露量 [mg/日]	一日当たりのVOC曝露量 [mg/kg体重/日]	H/A-R比	
	青果	130	90	117	7.5E-07	1.2E-03	1.2E-03	1.2E-03
	飲料水	2000(L)	100	200	1.3E-05	2.6E-02	2.6E-02	1.6E-01
吸入(空気)	空気	一日当たりの曝露量 [m ³ /日]			3.9E-02	7.5E-02	1.6E-01	1.4E-01
合計					3.9E-02		1.4E-01	

TCEについては、ハザード比の合計値は1.4%と十分に小さく、仮に本計算(土壤環境基準)の10倍で汚染されていたとしても、

リスクはこの計算結果の 10 倍の値となり、小さいことが示唆された。

このようにして、これまで十分に検討されていない、油分への吸収濃縮も合わせて評価する考え方が整理できた。

重金属類等の土壌から気相への飛散実態の調査・測定と吸入曝露評価

六価クロム Cr(VI)および鉛粉塵の排出される道路沿道周辺において、沈着した粉塵や、構造物への付着粉塵の濃度と、周辺大気の大気中の Cr(VI)濃度について調査を行った。幹線道路周辺での大気中の Cr(VI)濃度はそれぞれ 0.88-4.5 ng/m³ であり、同時期の大学構内より 10-60 倍高く、道路標示黄色塗料の磨耗により排出された Cr(VI)は幹線道路周辺での大気濃度を高めている可能性があると考えられた。WHO の大気中 Cr(VI)の吸入ユニットリスク $4.0 \times 10^{-2} [\mu\text{g}/\text{m}^3]^{-1}$ から、生涯発がんリスクレベル 10^{-5} 相当濃度は 0.25 ng/m³ と算出される。大学構内の大気中の Cr(VI)濃度は、生涯発がんリスクレベル 10^{-5} 相当濃度の約 1/3 程度であるが、幹線道路周辺では、濃度はあるが、平均濃度は 1.5ng/m³ となり、生涯発がんリスクレベル 10^{-5} 相当濃度の約 6 倍を超過し、懸念されるレベルとなった。道路標示黄色塗料の磨耗により生じた堆積粉塵が、幹線道路周辺の大気環境のリスクを高めていることが示唆され、詳細な堆積粉塵の飛散について更なる検討が必要と考えられた。また、ここでは、関連の業界団体にも研究成果を伝えて、鉛フリー、六価クロムフリーの代替塗料への促進を促すことができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

(1) 姫旭、荻野洋佑、小林剛、田小維、亀屋隆志、藤江幸一、幹線道路周辺での大気浮遊粒子状物質中六価クロムの吸入リスクレベル、環境情報科学、Vol.45(1)、p.86 (2015)

〔学会発表〕(計 14 件)

(1) ゲンティーランピン、田小維、小林剛、大気からの沈着を配慮した土壌汚染未然防止のための大気排出管理手法の改善の検討、第 23 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会、(2017.11.9-10 那覇)

(2) 姫旭、荻野洋祐、山下裕太、小林剛、亀屋隆志、藤江幸一、幹線道路周辺での大気中の六価クロムリスクレベルの変動に及ぼす影響因子の検討、第 57 回大気環境学会年会、p.248 (2016.9.7-9 札幌)

(3) 小林剛、ゲンティーランピン、高橋ゆかり、姫旭、田小維、有害化学物質の大気排出後の沈着による土壌汚染の可能性、環境科学学会 2016 年会、p.15 (2016.9.8-9 横浜)

(4) ゲンティーランピン、姫旭、田小維、小林剛、路面標示塗料磨耗粉じんの沈着による土壌汚染の可能性の検討、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、p.206-208 (2016.6.23-24 京都)

(5) 小林剛、込堂俊輔、富澤茉佑香、上田裕之、田小維、高橋ゆかり、揮発性土壌汚染物質の揮散による室内汚染リスクの評価、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、p.378-379 (2016.6.23-24 京都)

(6) 小林剛、込堂俊輔、上田裕之、田小維、亀屋隆志、藤江幸一、揮発性土壌汚染物質の気相経由での食品等への移行の評価、第 50 回日本水環境学会年会講演集、p.546 (2016.3.16-18 徳島)

(7) 姫旭、小林剛、亀屋隆志、藤江幸一、幹線道路周辺での大気中六価クロム濃度の測定と粒径別分布の調査、第 56 回大気環境学会年会、p.236(2015.9.15-17 東京)

(8) 込堂俊輔、小林剛、上田裕之、亀屋隆志、藤江幸一、土壌から放散した揮発性有機化合物の油類や水への移行の測定・解析、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、p.575-577 (2015.6.18-19 北九州)

(9) ゲンティーランピン、小林剛、亀屋隆志、高橋ゆかり、劉予宇、藤江幸一、大気に排出された鉛等の沈着による土壌汚染の可能性の評価、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、p.318-320 (2015.6.18-19 北九州)

(10) 高橋ゆかり、小林剛、劉予宇、実汚染土壌における鉛の形態と溶出特性、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、p.555-557 (2015.6.18-19 北九州)

(11) 小林剛、込堂俊輔、青木容、上田裕之、亀屋隆志、藤江幸一、土壌汚染地での揮発性有機化合物の気相への放散を支配する影響因子の整理、第 49 回日本水環境学会年会講演集、p.568 (2015.3.16-18 金沢)

(12) ゲンティーランピン、小林剛、高橋ゆかり、亀屋隆志、大気へ排出された鉛の沈着による土壌汚染可能性の評価、第 11 回環境情報科学ポスターセッション(2014.12.16 東京)

(13) 三村貴弘、姫旭、山下裕太、小林剛、亀屋隆志、藤江幸一、一般環境大気中有害金属類濃度の測定と季節変動・粒径別分布の解析、環境科学学会 2014 年会、p.31(2014.9.18-19 つくば)

(14) ゲンティーランピン、小林剛、亀屋隆志、藤江幸一、大気に排出された鉛の沈着による土壌汚染の測定・解析、環境科学学会 2014 年会、p.32 (2014.9.18-19 つくば)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 剛 (KOBYSYSDHI TAKESHI)

横浜国立大学・大学院環境情報研究院・准教授

研究者番号：60293172

(2) 研究分担者

高橋 ゆかり (TAKAHASHI YUKARI)

富山国際大学・現代社会学部・准教授

研究者番号：00712689