

平成21年5月20日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2006～2008

課題番号：18560498

研究課題名（和文） 地下水流動系から見た汚染地下環境修復の手順に関する研究

研究課題名（英文） Study on procedure of contaminated subsurface environment purification based on groundwater flow

研究代表者

平田 健正（HIRATA TATEMASA）

和歌山大学・システム工学部・教授

研究者番号：30093454

研究成果の概要：土壌地下水汚染が顕在化した現場において、現場の地質学的特徴や地下水流動が汚染の拡散や修復対策に及ぼす影響を評価した。有機ヒ素化合物による汚染では、不法投棄されたコンクリート様の塊から溶出した有機ヒ素化合物が帯水層中を拡散していく過程を再現し、汚染メカニズムを明らかにした。揮発性有機塩素化合物による汚染では、汚染物質の自然減衰速度とバイオレメディエーション(微生物分解処理技術)を実施した場合の分解速度の算定を行い、自然減衰の100倍程度の分解促進効果が得られることを確認した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,400,000	0	1,400,000
2007年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	600,000	4,000,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・水工水理学

キーワード：土壌・地下水汚染、揮発性有機塩素化合物、重金属、汚染修復対策、地下水流動、汚染メカニズム、数値解析、微生物分解過程

1. 研究開始当初の背景

土壌や地下水の汚染は、私有地あるいは私有財産と不可分の関係にある点で顕在化している他の環境汚染とは一線を画する。汚染発現の場合は、私権の認められた私有地であることが多く、そのことが土壌地下水汚染問題を複雑にしているからである。大阪アメニティーパーク（OAP）の重金属汚染はその典型例である。かつての金属精錬工場跡地を大規模マンション用地として再開発したが、重金属による汚染状態が解消されず、住民とディ

ベロッパーとの訴訟にまで発展した事例である。さらに有機ヒ素による健康被害が発生した茨城県神栖市の地下水汚染は、毒ガス兵器との係わりが取り沙汰されるなど、衝撃的な汚染事例であった。

現在顕在化している土壌や地下水の汚染は、過去の行為に由来しており、汚染原因を除いても直ぐには汚染状況は改善されない。土壌地下水汚染は蓄積性の汚染であることが最大の特徴であり、その意味でも汚染された土壌や地下水の対策は、原位置から汚染物

質の除去・無害化を行うことが基本である。地中における汚染物質の挙動は、地質や地質依存の水理特性に強く影響され、汚染の形態は多様である。このため、修復コストはもちろんのこと、修復後の土地利用まで視野に入れた最適な対策技術は存在しない。現在は様々な技術が分散的に使用されており、あらゆる現場に適用できる画一的な技術はない。しかも汚染物質が地下水にまで到達すると、汚染範囲が拡大の一途をたどり、コストに加えて、対策期間も格段に長くなる。すなわち、汚染された土壌や地下水の修復を適切に行うためには、現場における地下水の流動と汚染物質の動態を正確に理解しておくことが最も重要である。

2. 研究の目的

本研究では、これまでに土壌地下水汚染が顕在化した現場の内、重金属類と揮発性有機化合物を事例的に取り上げ、汚染現場の地質学的特徴や地下水流動が汚染の拡散や修復対策に及ぼす影響について検討を行った。

3. 研究の方法

土壌地下水汚染では、目に見えない3次元の地下空間に汚染物質が拡がっているため、汚染の詳細な情報を野外調査だけから得るには限界がある。さらに、この問題は地域に与える社会的影響が大きいため、浄化対策に関する詳細調査や予備実験を汚染範囲全域で行えないことも多く、このことが状況をより難しくしている。すなわち、土壌地下水汚染問題解決のためには、限られた情報を使って汚染の実態解明や対策効果の検討を進めなければならない。

近年は、コンピュータの高性能化とともに、汚染の挙動解析（数値解析）が実施される機会が多くなってきている。モデル上で汚染物質の挙動が観察できる数値解析では、空間的・時間的に連続した情報が得られるため、汚染の実態解明、汚染拡散範囲の推定、浄化対策の効果予測など、野外調査だけでは判断の難しい状況にも幅広く利用可能である。

そこで、本研究では野外調査や野外実験で得られたデータの考察を行う手段として数値解析を利用した。

なお今回は、地下水流動が汚染の拡散や浄化効果を大きく左右する以下の3ケースについて検討を行った。

(ケース1) 有機ヒ素化合物による地下水汚染メカニズム

(ケース2) 揮発性有機塩素化合物の自然減衰特性

(ケース3) バイオレメディエーションを利用した揮発性有機塩素化合物の原位置分解効果

4. 研究成果

(1)有機ヒ素化合物による地下水汚染メカニズム

①概要

2003年3月にヒ素中毒に似た神経症状を訴え通院する患者が確認され、飲用していた井戸水を調査して水道水質基準（0.01mg/L）を450倍上回るヒ素が検出された（A井戸と呼ぶ）。このヒ素の形態分析の結果、有機ヒ素（ジフェニルアルシン、DPAA）であることが判明し、しかもこの有機ヒ素は化学兵器の分解生成物である可能性のあったことから、極めて重大な社会問題へと発展した。その後の調査で、A井戸の南東90m地点の地表面近くの土中から非常に高濃度でDPAAが検出されたため、この地点で掘削調査が実施された。掘削調査の結果、2005年1月に人工的な土地改変がなされた埋土層の中からDPAAを高濃度に含むコンクリート様の塊が発見された。このとき一緒に発見された清涼飲料水の空き缶に印刷された製造年月日、航空写真、ヒアリング調査結果などから、コンクリート様の塊は1993年6月以降に現場に投棄されたと推察されている。

②野外調査

図-1は汚染発見直後の地下水中DPAA濃度分布を示している。汚染源と考えられるA井戸南東90m地点（図中のSite C）では、深度10mまでの浅層部で濃度が高く、100mg-As/L以上が検出された。深度10m以深では、深くなるほど濃度が低下する傾向にあった。A井戸周辺部では深度30m付近のDPAA濃度が高く、10mg-As/L以上が検出されているが、それ以外では高くても数mg/L程度であった。なお、図にはDPAA濃度が2.0mg-As/Lの汚染プルームも示している。

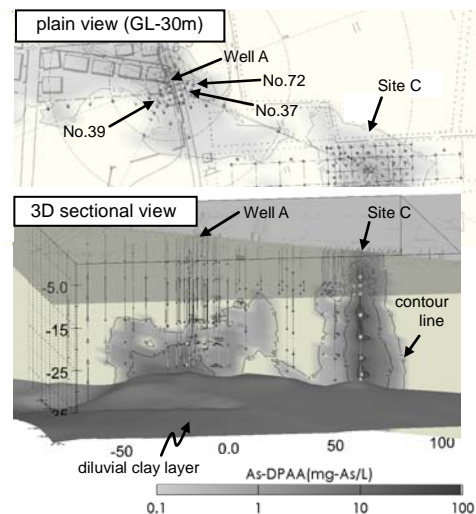


図-1

③数値解析

A井戸南東90m地点で実施した掘削調査に

よって、高濃度のDPAAを含んだコンクリート様の塊が発見された。A井戸と掘削調査地点を含んだ地域のDPAA濃度分布から判断すると、コンクリート様の塊が汚染源である可能性が極めて高い。そこで、3次元移流分散方程式を利用した数値解析によってDPAA拡散過程の再現を試みた。

図-2は解析領域の3次元地盤モデル図を示している。解析範囲は、A井戸および掘削調査地点を含む、南北80m×東西170m×深さ40mとした。

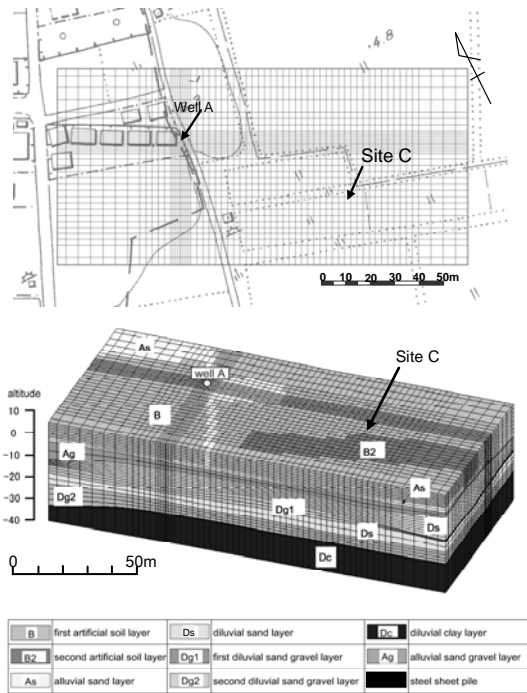


図-2

図-3は数値解析によって得られたDPAA汚染プルームの時間変化を示している。コンクリート様の塊から溶出した高濃度のDPAAプルームが密度効果により鉛直下方に落ちていき、洪積砂礫層に達してから地下水流れに沿ってA井戸に向かって移動している様子がわかる。A井戸の汚染については、コンクリート様の塊が発見された箇所からA井戸にかけて深度10m程度の浅層部に周辺に比べやや透水性が高い洪積砂礫層(Dg1)が分布する影響で、揚水によって浅層部を主体に拡がってきた汚染を吸い込むとともに、深層部を主体に拡がってきた汚染を吸い込むことによって引き起こされることが示唆された。

図-4はA井戸の下流に位置する観測井No.27におけるDPAA濃度の時間変化を示している。No.27地点では、1997年10月頃に深度30mに0.01mg-As/Lを越える濃度が到達し、1998年10月に1mg-As/L以上、1999年7月に10mg-As/L近くに達する結果となっている。数値解析において、最大濃度を示すのは2005

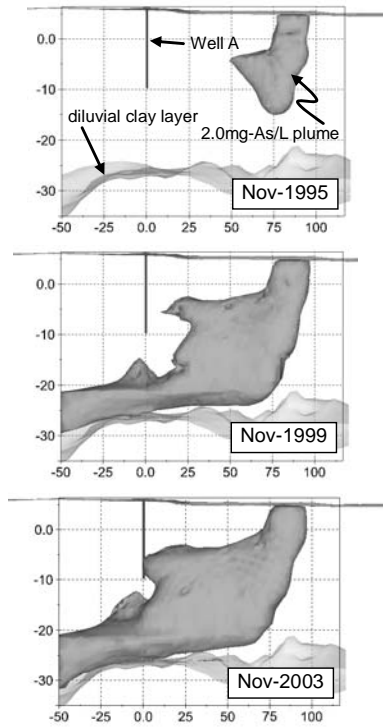


図-3

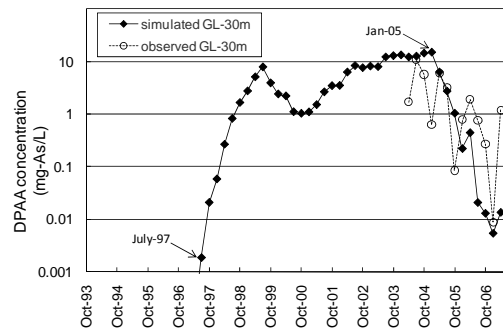


図-4

年1月頃の15mg-As/Lであり、その後はやや濃度が低下する傾向にある。この傾向は実測値を良く再現しており、今回の数値解析では十分な解析精度が得られていると判断できる。

(2)揮発性有機塩素化合物の自然減衰特性

①概要

揮発性有機塩素化合物による土壌地下水汚染現場では、対象物質の拡散、希釈、微生物分解などの自然減衰を利用して帯水層の浄化を図るMNA(科学的自然減衰)の概念が広がってきている。MNAの適用にあたっては、汚染のプルームが減少傾向にある、あるいは近い将来基準値を満足できるとの明確な判断ができる現場に限られるなどの前提条件がある。このような前提条件を確認するためには、帯水層における汚染物質の自然減衰特性の評価が求められる。しかし、現場のモニ

タリングだけでは、拡散、希釈、微生物分解といった帯水層中で生じている様々な自然減衰過程を評価することは難しい。

そこで、揮発性有機塩素化合物を対象としたMNAの検討に役立つ情報を得ることを目的に、揮発性有機塩素化合物の微生物分解速度について数値解析した。今回は情報量の多いトリクロロエチレン (TCE) とジクロロエチレン類 (DCEs) を取り上げた。

②微生物分解過程

テトラクロロエチレン (PCE) やTCEなどの揮発性有機塩素化合物の土中における微生物分解経路は嫌気条件下と好気条件下で異なる。嫌気的な土中に存在する揮発性有機塩素化合物は、一般に共代謝、または生物反応における酸化還元反応の電子受容体として利用されることで脱塩素化される(還元的脱塩素化)。なお、共代謝とは、微生物が一次基質を分解する際に出す酵素によって対象物質が分解される反応であり、この反応で対象物質は微生物の増殖に関与しない。PCEから塩化ビニル (VC) まで有害物質なので、還元的脱塩素化ではエチレン(ETHENE)まで変換されることで無害化が達成される。ただし、DCEsとVCは、還元的脱塩素だけでなく、それ自身が一次基質(電子供与体)となり、前者はMn(IV)酸化物、後者はFe(III)水酸化物を電子受容体にして直接酸化(嫌気酸化)される。

一方、好気的な土中で生じる分解(好気分解)には共代謝と直接酸化の2つがある。このうち共代謝はPCE以外の物質に見られ、直接酸化はVCが酸素を電子受容体にして直接酸化される反応である。なお、好気分解のメカニズムは還元的脱塩素化ではなく、汚染物質が無害化物質に直接変換される。

帯水層は一般的に嫌気条件下にあることの多いので、帯水層中の塩素化エチレン類の主な分解過程は還元的脱塩素化である。塩素数の多い物質ほど脱塩素化されやすい性質を持つので、PCEやTCEは帯水層中で比較的容易に脱塩素化される。一方、塩素数の少ないDCEsとVCはPCEやTCEより脱塩素化されにくいですが、逆に酸化されやすいので、マンガン還元状態や鉄還元状態のように帯水層の還元状態が強くなければ、別過程でも分解される(嫌気酸化)。

③文献調査

帯水層における揮発性有機塩素化合物の微生物分解速度(一次反応速度定数)について文献調査(18現場)を行ったところ、帯水層中の揮発性有機塩素化合物の一次反応速度定数は $10^{-3}/d$ 程度であることがわかった。ただし、各物質の分解過程は帯水層の環境条件で変化する。TCEとDCEsの嫌気条件下での分解過程は、TCEは還元的脱塩素化のみ、DCEsは還元的脱塩素化と嫌気酸化である。このため両物質の分解速度にも次のような傾向が

みられた。

(I)TCE \geq DCEs

18現場中5現場でTCEの一次反応速度定数がDCEsより大きく、3現場で両者の値がほぼ同じであった。このグループの現場に共通するのは、帯水層の還元状態が強いことである。すなわち、還元状態が強い帯水層中では還元的脱塩素化が主な分解過程となるので、塩素数の多いTCEがDCEsより脱塩素化されやすい。そのため、これらの現場ではTCEの一次反応速度定数がDCEs以上になっていると推察される。また、TCEに対するDCEsの濃度比を概算したところ、TCEの一次反応速度定数がDCEs以上のときには、1より大きくなる傾向が見られた。

(II)TCE<DCEs

18現場中6現場でDCEsの一次反応速度定数がTCEよりも大きくなっていった。このグループの現場の多くに共通するのは、帯水層の還元状態が硫酸塩還元状態やメタン生成状態のように強くないことである。すなわち、帯水層の還元状態がマンガン還元状態や鉄還元状態ならば、DCEsは還元的脱塩素化だけでなく、嫌気酸化される。このような状況では、DCEsは比較的速やかに分解され、一次反応速度定数がTCEよりも大きくなると推察される。

以上のように、帯水層の環境条件と微生物分解速度の指標となる一次反応速度定数について、その関係が明らかになった。そこで次に、一般的な広域地下水汚染を想定して行った数値解析結果を利用して、帯水層におけるTCEとDCEsの自然減衰特性を考察した。

④数値解析

今回は、一般的な広域地下水汚染として、事業所内の地下タンクから漏出して地中に溜まっているTCE原液が一定濃度で溶出し、地下水の流れに乗ってその分解生成物であるDCEsとともに下流に拡がっていく様子を想定した。図-5は解析領域を示している。数値解析には $2000m \times 500m$ の水平2次元モデルを用い、上流部に $50m^2$ の矩形の汚染源(TCE濃度 $100mg/L$)を設定した。

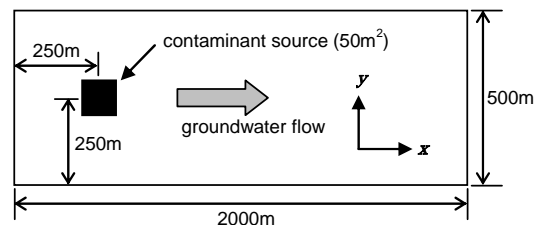


図-5

数値解析によって得られた結果は次のとおりである。

(I)DCEsの一次反応速度定数が $2.0 \times 10^{-3}/d$ 以上になると、地下水流速に関係なくTCEとDCEsの濃度比は1を下回る。このような現場

では、微生物分解がDCEs濃度低下に与える影響が大きいので、MNAの検討では微生物分解を重視することが望ましい。

(II)地下水流速が大きくなると（下流500m地点で0.6m/d以上，下流1000m地点で1.0m/d以上），DCEsの一次反応速度定数に関係なくTCEとDCEsの濃度比は1を下回る．このような現場では，希釈拡散がDCEs濃度低下に与える影響が大きいので，MNAの検討では希釈拡散効果を重視することが望ましい。

(III)DCEsの一次反応速度定数が $10^{-3}/d$ 以下かつ地下水流速が小さい現場（下流500m地点で0.4m/d未満，下流1000m地点で0.7m/d未満）では，TCEとDCEsの濃度比が1より大きくなる．このような現場では，DCEsが蓄積する傾向にあるので，MNAの適用時には，汚染物質のTCEだけでなく，その分解生成物であるDCEs濃度の監視も重要になってくる．

(3)バイオレメディエーションを利用した揮発性有機塩素化合物の原位置分解効果

①概要

揮発性有機塩素化合物によって汚染された地下水を浄化する方法として，帯水層中で微生物を利用して分解無害化する技術（原位置バイオレメディエーション）が注目を集めている．原位置バイオレメディエーションは利用する微生物や適用方法によっていくつかに分れるが，ここでは現地土中に棲息する微生物を嫌気条件下で活性化させて汚染物質の分解無害化（今回の場合は還元的脱塩素化）を図る嫌氣的バイオスティミュレーションを対象とする．揮発性有機塩素化合物の還元的脱塩素化を向上させるためには帯水層中に電子供与体を供給し，汚染領域全体に行き渡らせる必要がある．

今回は，電子供与体として乳酸（L-乳酸）を主成分とした有機酸を用い，屋外ドラム缶置き場などからPCEが漏洩して地下水汚染を引き起こした現場で実施した野外実験の結果を評価した．今回の実験では，電子供与体を添加した地下水を原位置で循環させることで土中微生物の活性化を図っているので（図-6），揮発性有機塩素化合物の分解効果を正しく評価するためには地下水流れの影響

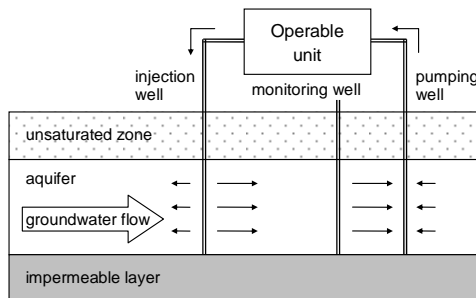


図-6

を考慮しなければならない．そこで，実験で得られたデータを利用した数値解析を行って揮発性有機塩素化合物の分解無害化効果を考察した．

②野外実験

図-7は実験区域の平面概略図を示している．実験区域は11m×4mである．今回の実験は汚染源となった工場内の一部で行っており，汚染域全体の浄化を目的としたものではない．なお，今回の実験では前半と後半で添加剤の量と地下水揚水・注水量を変えている．前半の実験をRun1，後半の実験をRun2と呼び，Run2はRun1と比べて地下水循環量が約5分の1，添加剤量が約2分の1である．

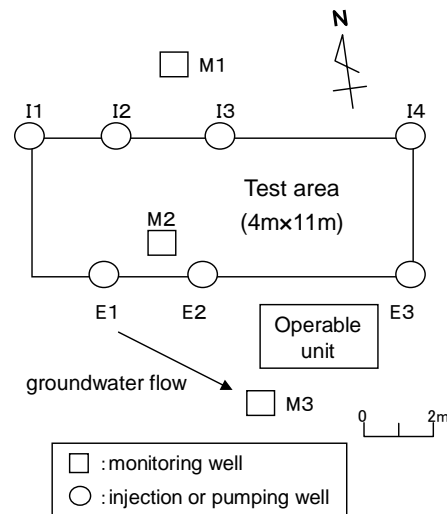


図-7

図-8は実験区域内の観測井M2における揮発性有機塩素化合物の濃度変化（実測値）を示している．Run1では時間の経過と共にPCEとTCEの割合が減り，DCEの割合が増えている．Run2では，PCEとTCEの割合はわずかで，DCEの割合が減るにつれてエチレンの割合が増えている．一方，図では示していないが，実験領域の上流に位置する観測井M1では各物質の割合に大きな変化はない．

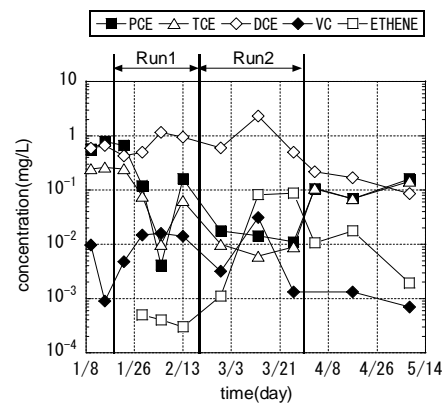


図-8

以上の結果から、実験区域内の観測井M2では、時間の経過とともに塩素数の少ない物質の割合が増えており、添加剤の効果で揮発性有機塩素化合物の還元的脱塩素化が進んだと判断できる。また、Run2におけるエチレン濃度の増加は、本技術によってPCEの完全無害化が可能なことを示している。ただし、今回は実験期間が短かったせいかもしれないが、DCE濃度に大きな変化は見られなかった。汚染物質のPCEは、TCE、DCE、VC、エチレンと順番に脱塩素化されていくので、各物質の脱塩素化速度の違いがそれぞれの濃度変化に影響を与えていると思われる。そこで、現場データを利用した数値解析を行って脱塩素化速度を算定し、分解促進効果を考察した。

数値解析で得られた結果は次のとおりである。

(I)実験期間中の一次反応に基づいた分解速度定数が全ての物質で自然状態よりも2~4オーダー大きくなっており、還元的脱塩素化速度が大幅に向上していた。

(II)PCEとTCEの分解速度定数は、添加剤によって硝酸イオンや硫酸イオンなどの電子受容体が消費されて還元状態が強くなる条件下で高く安定した値を示す傾向にあった。

(III)DCEの分解速度定数は自然状態より大きくなるものの、PCEやTCEよりは小さい値を示した。この原因は、揮発性有機塩素化合物の一般的な脱塩素化特性（塩素数の少ない物質ほど脱塩素化が遅くなる）のためと考えられる。

(IV)VCの分解速度定数は対象物質の中で最も大きくなった。ただし、この結果は揮発性有機塩素化合物の一般的な脱塩素化傾向とは一致せず、還元的脱塩素化以外の反応、例えば嫌気酸化や非生物的反応の関与が考えられた。

(4)まとめ

本研究成果を通して、現地の地下水流動系を正確に反映したモデルを用いた数値解析によって、モデル上で汚染物質の動態が観察でき、汚染物質の挙動特性や、ある浄化対策を立案したときの効果を具体的に検討できることを示すことができた。

土壌地下水汚染では地下水流動が重要な因子であるにもかかわらず、これまでは野外調査の制約から、地下水流動を十分モデルに反映させていない事例も見られる。そこで、今後も地下水流動系を重視した数値解析モデルを実施して、土壌地下水汚染の実態解明や浄化対策の発展に貢献していく。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

- ① 平田健正, 有機ヒ素化合物による地下水汚染メカニズムの解明, 土壌環境センターニュース, Vol.15, pp. 40-51, 2008, 査読無.
- ② 平田健正, 地下水の汚染と対策, 空気調和衛生工学, Vol.82, No.10, pp.839-845, 2008, 査読無.
- ③ 江種伸之, 帯水層における揮発性有機塩素化合物の自然減衰特性 -数値解析的視点からの考察-, 地下水技術, Vol.49, No.6, pp.17-26, 2007, 査読無.
- ④ 江種伸之, 丹波豊, 山本秀一, 平田健正, 帯水層における揮発性有機塩素化合物の自然減衰特性解析, 水工学論文集, Vol.51, pp.493-498, 2007, 査読有.
- ⑤ 横田恭平, 井伊博行, 谷口正伸, 平田健正, 水素・酸素同位体を用いた屋久島における温泉水の起源推定, 水工学論文集, Vol.51, 475-480, 2007, 査読有.

〔学会発表〕(計3件)

- ① 江種伸之, 茨城県神栖市で起きた有機ヒ素化合物による地下水汚染, 第9回地下環境水文学に関する研究集会(土木学会水工学委員会水門部会), 2008年11月1日, 法政大学(東京).
- ② N.Egusa, T.Hirata, K.Kawahara, T.Ozawa and O.Nakasugi, Study on Degradation of Chlorinated Ethenes at a Groundwater Remediation site using in situ Bioremediation, Groundwater Quality 2007, 2-7 December 2007, Australia.
- ③ 平田健正, 江種伸之, 有機ヒ素等有害物質による地下水汚染, 環境ホルモン学会第18回講演会, 2007年6月15日, 江戸東京博物館ホール(東京).

〔図書〕(計2件)

- ① 平田健正, 土壌・地下水汚染の浄化および修復技術, NTS, pp. 3-13, 2008.
- ② 平田健正, 地盤環境工学ハンドブック, 朝倉書店, pp. 340-343, 2008.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平田 健正 (HIRATA TATEMASA)
和歌山大学・システム工学部・教授
研究者番号: 30093454

(2) 研究分担者

井伊 博行 (II HIROYUKI)
和歌山大学・システム工学部・教授
研究者番号: 60283959

江種 伸之 (EGUSA NOBUYUKI)

和歌山大学・システム工学部・准教授
研究者番号: 00283961