

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H03630

研究課題名(和文)粘性土中に浸潤した高濃度有機塩素化合物の局所加温・熱対流浄化と本質安全管理手法

研究課題名(英文) Thermal Remediation of Highly Concentrated Chlorinated Organic Compounds Infiltrated into Clay Soil and Intrinsic Safety Management

研究代表者

小林 剛 (Kobayashi, 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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：揮発性有機塩素化合物(CVOC)は過去に大量に使用され、多数の土壤汚染が顕在化しているが、未調査で高濃度のまま放置する事業所も多い。放置期間が長いと粘性土の奥に浸潤してより浄化困難となる。

本研究では、粘性土中CVOCの浄化のために、加温(一定加温、局所加温)や、エタノール溶液や超音波の利用による溶出促進実験を行った。一定加温による溶出促進が最も効果が高く、浄化期間を数分の1に短縮できる可能性や、25%エタノール水溶液で更に加速できることも示唆された。実験で得たパラメータを用いて、汚染放置時の粘性土への浸潤挙動や、浄化時の本質安全な浄化終了判定に活用できる計算シートを作成、提案することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

社会に数万も潜在して調査もされずに放置されている高濃度CVOC土壤汚染について、汚染を放置するとより深刻な浄化困難な状況になることを定量的に予測できる計算シートを作成できた。また、加温やエタノールなどを用いた溶出促進実験結果から、土壌や汚染物質の溶出メカニズムを考察することができた。更に浄化困難となった粘性土中のCVOCを数分の1の浄化期間で浄化する新たな技術を提案するとともに、浄化効果を予測したり、浄化終了時期を判断したりできる計算シートを作成、提案することができた。これらのツールの活用することにより、汚染の早期の調査や、効率的な浄化の推進に役立てられると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Chlorinated volatile organic compounds (CVOC) have been used in large quantities in the past, and a large number of soil contamination has become apparent, but many sites have not been investigated and are left with serious situations. However, if left unattended CVOC will infiltrate the clay layer, making remediation more difficult.

In this study, we conducted experiments to accelerate elution of CVOC in clay by heating (constant or local heating) and by using ethanol solution and ultrasonic waves. The results suggest that constant heating is the most effective method to accelerate elution and may shorten the purification period by a factor of several. It was also suggested that a 25% ethanol solution could further accelerate. Using the parameters obtained from the experiments, we were able to create a calculation sheet that can be used to determine the infiltration behavior into clay when the contamination is left untreated and intrinsically safe timing of the end of remediation.

研究分野：環境安全化学

キーワード：土壤浄化技術 高濃度有機塩素化合物 粘性土への浸潤 加温浄化 本質安全管理

## 1. 研究開始当初の背景

### (1) 社会的背景と課題

揮発性有機塩素化合物 (CVOC) は、ドライクリーニングや機械部品の脱脂洗浄などに大量に用いられ、過去の漏洩や廃液投棄等による土壤汚染が多数顕在化している。多くの小規模事業所では汚染調査もされておらず、取扱事業所の約半数の約 2~3 万箇所に高濃度土壤汚染 (原液で汚染し基準の数万倍のサイトも多い) が潜在すると考えられる。特に放置期間が長いほど地下浸透したり、粘性土奥部まで浸潤したりしてより浄化困難となり、浄化の長期化や浄化後の汚染のリバウンド (汚染濃度の再上昇) が深刻な問題となっている。

### (2) 学術的背景と課題

粘性土中に浸潤した CVOC について、現在は効率的に浄化する科学技術が無く、他の環境負荷や経済、社会への負荷も大きな「掘削除去」が用いられているが、汚染箇所が深部の場合、「掘削除去」困難となり、30 年以上揚水法により地下水をくみ上げ続ける汚染サイトもある。そのため、粘性土に着目した汚染の評価技術、効率的な浄化技術が求められている。

また、土壤汚染調査もせずに放置している多くの事業所について、どのくらいの期間でどの程度汚染が浸潤するのか、浄化困難となるのかを、定量的に原液および高濃度水溶液の土壤中・粘性土中に浸潤する速度を予測評価する手法が無い。更に、浄化の長期化だけでなく、浄化終了後に再び濃度が上昇する (リバウンド) などとも考慮した、粘性土浸潤後の汚染物質の溶出挙動と浄化終了時期を予測できる科学技術が無い。

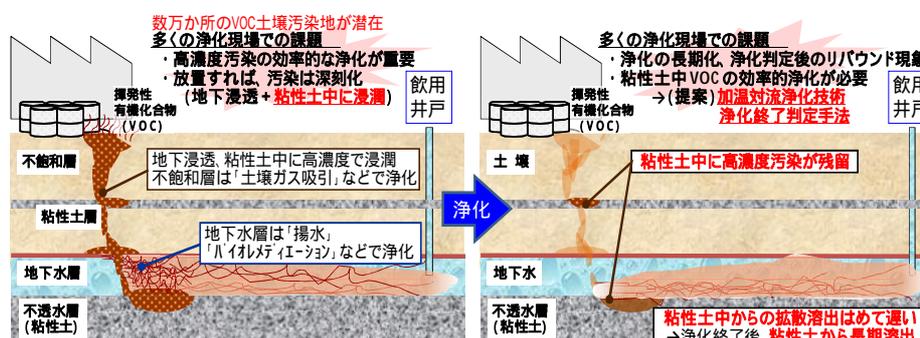


図1 粘性土中の汚染の残存と浄化促進の必要性

## 2. 研究の目的

本研究では、前述の課題の解決のために「浄化困難な粘性土中の CVOC」に着目し、以下 3 項目について研究することを目的とする。

- (1) 高濃度汚染を放置せず、粘性土への浸潤進行前の調査・浄化を促すために、高濃度 CVOC 存在時の粘性土への浸潤挙動の測定・予測式の検討を行う。
- (2) 粘性土からの浄化促進のために、局所熱対流発生時の粘性土中からの溶出促進効果の測定・予測式の検討を行う。(熱対流の促進のため、局所的な加熱とともに、局所的な冷水注入や、粘性土中の浸透と汚染物質の溶出を促進するエタノール注入も検討する。)
- (3) 汚染を拡散させず、リバウンドも生じない本質安全な浄化終了判定手法を検討・提案する。

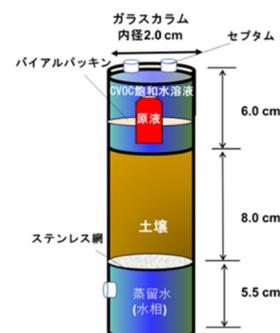


図2 浸潤実験装置

## 3. 研究の方法

### (1) 液状 CVOC 存在時の粘性土への浸潤挙動の測定・解析

粘性土を用いて、図2の実験装置により、高濃度 CVOC 水溶液の浸潤実験を行った。非汚染の湿潤粘性土としては、関東ローム、荒木田土、国頭マーヅ土を用いた。カラム下部の蒸留水は適宜交換して CVOC 濃度を測定し、カラム上部から下部への CVOC の浸潤状況の経時変化を把握するとともに土壌中での拡散係数を求めた。

更に、得られた拡散係数を用いて、作成した一方向拡散の予測計算シートによる、長期間汚染を放置した場合や加温浄化時に、汚染の浸潤がどの程度進行するのかを解析した。

### (2) 粘性土からの加温時 (定温時・熱対流発生時) の溶出促進効果の測定・解析

#### 一定温度時の粘性土からの溶出挙動の測定・解析

CVOC で長期汚染した粘性土壌について、各温度 (15 無加温 ~ 80 ) での長期汚染粘性土

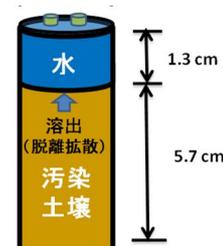


図3 溶出実験装置

からの溶出挙動を測定した。図3の装置を用いて、汚染土壌を一定温度で加温するとともに、適宜水相をカラム上部セプタムから除去して濃度を測定した。水相の除去後のカラム上部には、新たに純水を注入して、溶出量の経時変化を測定した。また、溶出挙動と、各粘性土壌の粒径分布や間隙率、吸着性（有機炭素含有率、比表面積）等と、拡散係数との関係を解析した。

#### 熱対流等、その他の溶出促進効果の把握実験

と同様に土壌中を加温するが、角型のガラス容器を用いて、粘性土中の側面の片側を15に冷却するとともに、片側は40に加熱して、粘性土中に温度分布ができるように溶出挙動を測定した。粘性土では明確な溶出促進が把握できなかったため、粒径を変えてガラスビーズを用いて熱対流が生じる条件を把握するための実験も行った。更に、溶出を促進するため、粘性土上部からエタノールを浸潤させる実験や超音波照射する実験も行った。

の結果も踏まえて、実際のCVOC汚染サイトで、地下水層下の粘性土を加温して浄化促進する実験も試行した。

#### (3) 周辺環境への汚染拡散やリバウンドさせない本質安全な浄化終了判定手法の提案

室内実験で得られた拡散係数等のパラメータを用いて、浄化時および浄化後の粘性土からの溶出挙動の予測計算シート（粘性土壌中の拡散挙動、吸脱着挙動等と、地下水層中の移流分散を想定）を作成し、長期の予測計算を行った。また、この結果から「浄化終了判断の考え方」を整理して提案することとした。

### 4. 研究成果

#### (1) 液状CVOC存在時の粘性土への浸潤挙動の測定・解析

各CVOCの土壌下部水相への溶出量の経時変化の測定結果の例を図4に示した。これより、TCEと比べて、cDCEは土壌への吸着性の低さや拡散速度が大きいことから、浸潤する速度が比較的大きいことが分かる。土壌への吸着特性や拡散係数から、PCEやTCEに比べて、cDCEやVCはより、粘性土中に浸潤し易いと考えられた。

また、作成した一方向拡散の予測計算シートにより、実測値としてみかけの拡散係数と土壌有機物への固液吸着平衡定数を用いて、また実験で得た土壌下部水相への累積溶出量の実測値

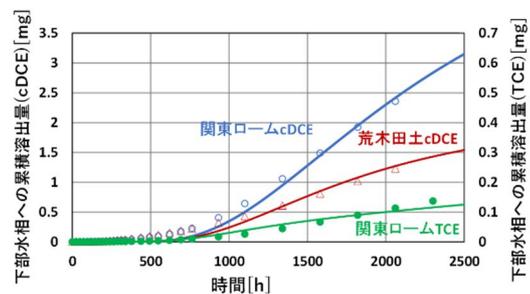


図4 粘性土への浸潤挙動測定実験結果

と計算値とをフィッティングして、無機鉱物への固液吸着平衡定数と有機物および無機鉱物の物質移動容量係数を得ることができた。これらを用いて、長期間汚染を放置した結果、場合や加温浄化時に、汚染の浸潤がどの程度進行するのかを解析した結果の例を図5に示した。これより、粘性土中には非常に長期間をかけて高濃度で浸潤すること、cDCEやTCEはより深く浸潤することが分かった。ただし、より深部まで浸潤し易いということは、溶出し易いということでもあるため溶出挙動も良く把握する必要がある。

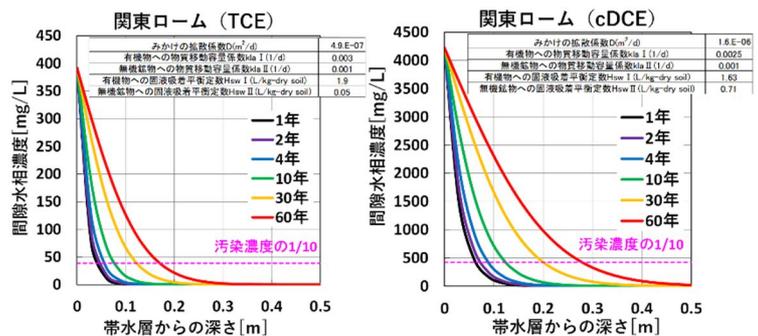


図5 粘性土への長期浸潤挙動の予測計算結果の例

図5 粘性土への長期浸潤挙動の予測計算結果の例

#### (2) 粘性土からの加温時（定温時・熱対流発生時）の溶出促進効果の測定・解析

##### 一定温度時の粘性土からの溶出挙動の測定・解析

汚染粘性土中を一定温度に加温した際の累積溶出量の実測値と予測値とをフィッティングさせて、CVOCのみかけの拡散係数をもとめた結果の例を図6に示す。このように、比較的拡散係数の小さなPCEについて、3~10倍拡散係数を大きくすることができ、溶出促進できることが確認できた。ただし、地中を60~80に加熱するには、大きくエネルギーも必要となる。

##### 熱対流による溶出促進実験

更なる溶出促進を目指して、均一加温では無く、粘性土中に生じさせた温度分布により熱対流を生させることを試みた。図7に測定結果の例を示す。

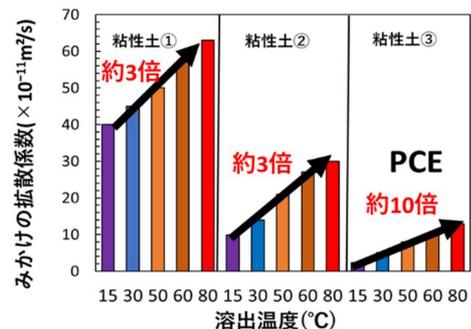


図6 加温温度別拡散係数の算出例(PCE)

熱対流の発生は粘性土の間隙水中に水性インクをとくことで把握した。図7に水性インクの溶出フラックスの比(局所加熱条件/均一加熱条件)の経時変化を示した。これより、荒木田土では25の温度差では変化が見られないが、比較対象としたガラスビーズとビーズの場合、溶出フラックスの比が平均2.7倍と1.4倍が大きくなった。荒木田土とビーズの場合、比が平均1.1倍以下と小さいことから熱対流発生により溶出促進されなかったことが分かった。これはビーズ、と比べ粒径が小さく、狭い間隙が多いことから間隙水中の移流が妨げられたためと考えられた。以上より粒径が細砂(粒径区分:0.075~0.25mm)より、大きい土壌でなければ、局所加熱による溶出促進効果は期待できないことが示唆された。

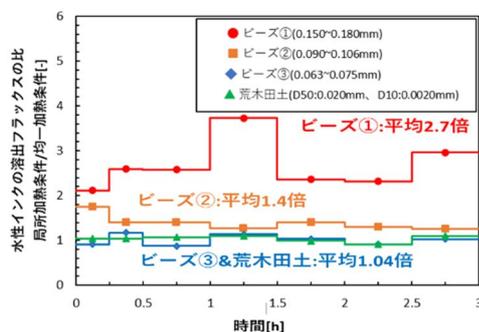


図7 局所加熱による溶出促進実験結果

### その他の溶出促進効果の把握実験

水よりも CVOC との親和性が高く、溶出促進が期待できるエタノール水溶液を用いた溶出促進実験の結果の例(PCE)を図8に示した。15ではエタノール濃度増大による累積脱離拡散量の増大は確認されなかったが、50では加温効果以上の効果が確認できた。これはエタノール濃度増大に伴って、CVOC溶解度増大による溶出促進効果と水溶液の粘度増大に伴う分子拡散係数の減少による溶出阻害効果が重なるためと考えられた。15では、エタノール濃度増大に伴う溶解度の増大効果は0% 25%、0% 50%により約5.9倍、約89倍であった。水溶液粘度は0% 25%、0% 50%により約2.5倍、約3.0倍となり、分子拡散係数はストークス - アインシュタイン式から、約1/2.5倍、約1/3.0倍になる。また、50ではエタノール濃度増大により浄化促進が確認された(0% 25%:約1.3倍、0% 50%:約1.6倍)。50ではエタノール濃度増大に伴うCVOC溶解度増大による溶出促進効果が水溶液粘度増大に伴う分子拡散係数の減少による溶出阻害効果を上回ったためと考えられた。50ではエタノール濃度増大に伴う溶解度の増大効果は0% 25%、0% 50%により約6.3倍、約92倍であった。水溶液粘度は50で0% 25%、0% 50%により約1.8倍、約2.1倍であり分子拡散係数は約1/1.8倍、約1/2.1倍と粘度増加の影響がやや弱いことによるものと示唆される。なお、15:TCE、cis-DCEおよび50:cis-DCEではエタノール濃度増大により累積脱離拡散量は減少、50:TCEでは累積脱離拡散量は増大した。各CVOCで溶出挙動が異なる要因として、エタノール濃度増大に伴うCVOC溶解度増大の程度はCVOCにより異なるのに対し、エタノール濃度増大に伴う分子拡散係数の減少の程度は一定であることが挙げられる。エタノール濃度増大による溶解度増大の程度はPCE>TCE>cis-DCEの順であることからPCEとTCEでは溶出促進効果が大きくなったと考えられた。

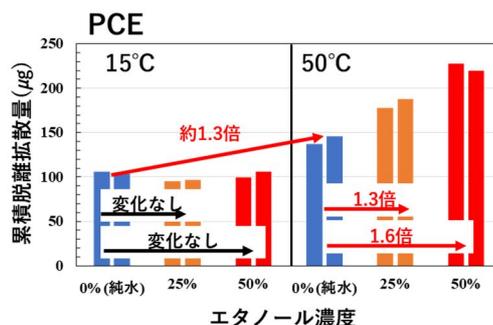


図8 エタノール添加による溶出促進実験結果

更に、異なる三つの周波数(28kHz、45kHz、100kHz)の超音波照射8hした時の脱離拡散量を測定したが、超音波照射をしなかった条件と比べて、CVOCの溶出促進結果は確認できなかった。バイアル瓶だけでなく土壌粒子による超音波振動の減衰が大きいことが確認できた。より高出力、より低周波数とすることで、多少の溶出促進は可能である可能性もあるが、現時点では、大きな溶出促進効果が期待できる知見は得られなかった。

また、実際のCVOC浄化サイトにおいて、投げ込みヒーターを用いて、地下水を35~40に加熱しながら、1年間の浄化を行うことができた。現在のところ、浄化前の地下水濃度と比べて明確に高濃度となっているかについては、濃度のばらつきも多く判断できない結果となっているが、実験結果を踏まえると粘性土層の表層付近は15の時と比べれば、浄化促進ができていたことが推察されるため、今後も継続する予定である。

### (3)周辺環境への汚染拡散やリバウンドさせない本質安全な浄化終了判定手法の提案

作成した浄化時および浄化後の粘性土からの溶出挙動の予測計算シートを用いて、PCEにおける第一、第二帯水層の水相濃度変化の計算例(粘性土層の厚み1.0m)を図9に示した。第一帯水層では、60に加熱することで環境基準値以下になるのに要した日数が15の約1/2.5倍に短縮した。第二帯水層では15で4120日、60で1735日後に環境基準を超過したことから、粘性土層の厚みが1.0mと薄い場合には、加熱により汚染の拡がりを促進して、第二帯水層まで汚染を拡げる懸念があることが分かった。しかし汚染を粘性土中に拡げたとしても、浄化終了後に帯水層に少量しか溶出しなければ、ヒトの健康の安全は確保できる。そこで、浄化終了判定について検討することとした。

図9に第一帯水層での水相濃度の経時変化の計算例(PCE)を温度別に示すとともに、浄化終

了後の予測計算結果の例も示した。浄化終了後は、揚水や加温はしなくなるため元の地下水流速や水温に戻るものとして、それでも地下水環境基準を超過しない時点まで浄化し続けることとしている。本計算例では、矢印の時点で浄化を終了しており、浄化停止後も地下水環境基準を超過していないことが確認できる。

ちなみに 60 で加温浄化した場合、第一帯水層では 15 の約 1/5.1 倍の日数で浄化を終了できている。第一帯水層では揚水および加熱によって帯水層に接する粘性土の部分程、より浄化されており、溶出フラックスが低減されたためと考えられた。このように粘性土の場合、奥に多少の汚染が残っていたとしても、地下水に接する部分がある程度浄化されれば、浄化を完了することが可能と考えられる。なお他サイトについても、土質パラメータや流速、汚染源の位置と濃度、汚染年数の情報があれば同様に計算し、浄化終了判断を行えることが示唆された。以上より加熱により汚染を拡げたとしても、フラックスと流速の変化を考慮すればリバウンドの懸念なく浄化終了できると考えられた。

S

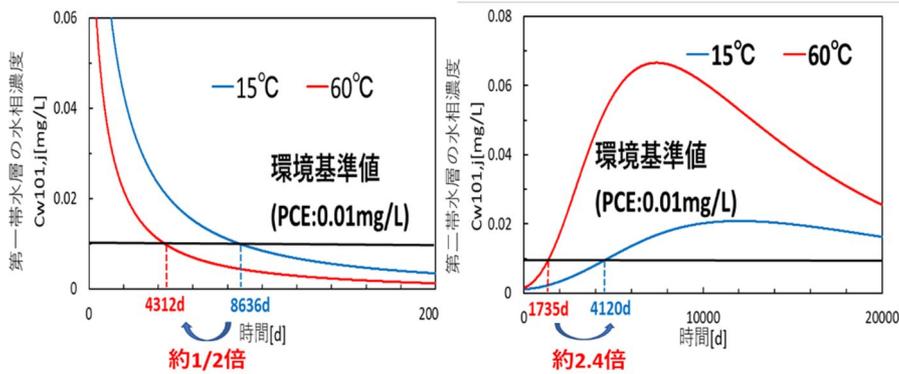


図9 加温浄化時の第一帯水層(左)と第二帯水層(右)における PCE の水相濃度変化の計算例

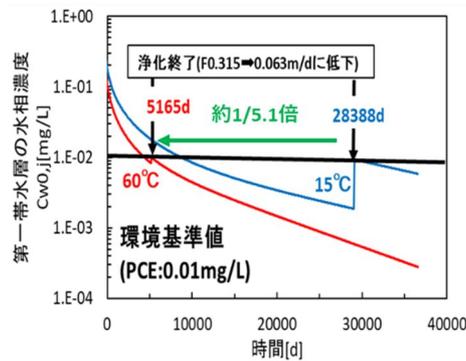


図10 加温浄化時の第一帯水層における浄化終了後の PCE の水相濃度変化の計算例

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 柴田真輝、島朋輝、李京、小林剛
2. 発表標題 粘性土壌中の浄化困難な揮発性有機塩素化合物の溶出促進技術
3. 学会等名 日本水環境学会年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 島朋輝、宮川涼、小林剛、亀屋隆志
2. 発表標題 クロロエチレン類の粘性土壌中への長期浸入挙動の解析と加熱による溶出促進
3. 学会等名 環境科学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 李京、島朋輝、小林剛
2. 発表標題 加温浄化時の揮発性有機塩素化合物の粘性土中への浸入挙動の測定
3. 学会等名 第28回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 李京、島朋輝、柴田真輝、小林剛
2. 発表標題 高濃度揮発性有機塩素化合物が粘性土壌中に浸入することにより浄化が長期化するメカニズムの検討
3. 学会等名 環境科学会2023年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小林剛、島朋輝、柴田真輝、李京
2. 発表標題 粘性土中に浸入した高濃度揮発性有機塩素化合物の浄化促進のための加熱方法の検討
3. 学会等名 環境科学会2023年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 柴田真輝、内山諒亮、李京、小林剛
2. 発表標題 粘性土中に湿潤した高濃度揮発性有機塩素化合物の多様な浄化促進技術の検討
3. 学会等名 第29回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------