

(0099) 新規制動向を踏まえた土壌汚染対策工法の検討 ～対策における課題と対策上の留意点～

○大橋 貴志¹・白石 祐彰¹・藤崎 幸市郎¹・山崎 祐二¹・伊藤 良治¹

新規制動向を踏まえた調査対策スキームの検討部会¹

¹ 土壌環境センター

1. はじめに

現在、環境基準の見直しがなされており、土壌汚染対策法においては改正に伴う政省令の検討が進められている。そこで、筆者らは今後、土壌汚染問題が顕在化する可能性や法規制が見直される可能性のある化学物質に対し、その土壌・地下水汚染の調査・対策手法について、十分に整備されていないと考えられる課題を抽出し、その解決策を提示することを目的に検討を行った。具体的な検討項目を以下の①～③のように整理したが、本稿では下記③について行った検討結果について報告する。

- ① 現状の調査方法では把握が難しい汚染状態に対する調査スキームの提案
- ② 新たな基準（将来の規制を含め）に対する分析技術の検討（課題抽出及解決策の提案）
- ③ 新たな基準（将来の規制を含め）に対する対策技術の検討（課題抽出及解決策の提案）

2. 検討方法

検討の対象とした化学物質は、諮問第 362 号（土壌の汚染に係る環境基準及び土壌汚染対策法に基づく特定有害物質の見直し等について、平成 25 年 10 月 7 日）に示された 6 物質（1,1-ジクロロエチレン、クロロエチレン、1,4-ジオキサン、トリクロロエチレン、1,2-ジクロロエチレン、カドミウム）とした。表-1 に示すように物質ごとに基準の見直しが進められている状況にある。本稿ではこの 6 物質の対策・処理に関する国内

表-1 各物質の基準（平成 29 年 4 月時点）

対象物質	水道水質基準 (mg/L)	水質環境基準 (mg/L)	地下水環境基準 (mg/L)	土壌環境基準 (mg/L)	土壌溶出量基準 (mg/L)	土壌含有量基準 (mg/kg)
1,1-ジクロロエチレン	0.1 以下 【管理目標値】	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下	—
クロロエチレン	0.002 以下 (検討目標値)	—	0.002 以下	0.002 以下	0.002 以下	—
1,4-ジオキサン	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.05 以下	—	—
1,2-ジクロロエチレン	0.04 以下 (合算)	0.04 以下 (シス体)	0.04 以下 (合算)	0.04 以下 (シス体)	0.04 以下 (シス体)	—
トリクロロエチレン	0.01 以下	0.01 以下	0.01 以下	0.03 以下	0.03 以下	—
カドミウム	0.003 以下	0.003 以下	0.003 以下	0.01 以下	0.01 以下	150 以下

水道水質基準 水道水質項目基準値、水質管理目標設定項目目標値、要検討項目目標値

水質環境基準 公共用水域の水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準

地下水環境基準 地下水の水質汚濁に係る環境基準

土壌環境基準 土壌の汚染に係る環境基準

土壌溶出量基準 地下水等の摂取によるリスクに係る指定基準

土壌含有量基準 直接摂取によるリスクに係る指定基準

「—」 設定されていない

ハッチング 平成 25 年 10 月以降に改正

A study of remediation technologies for contaminated soil based on new regulation trend

～Issues and precautions for remediation～

Takashi Ohashi¹, Hiroaki Shiraiishi¹, Koichiro Fujisaki¹, Yuji Yamazaki¹, Yoshiharu Ito¹ and Study group of investigation and remediation schemes based on new regulatory trend¹ (¹GEPC)

連絡先：〒102-0083 東京都千代田区麹町 4-5 KS ビル 3F 一般社団法人土壌環境センター

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

外文献を40報収集し、これらの情報を、①物性のまとめ、②分解生成物に関する知見、③1,4-ジオキサン対策の実態調査結果、④揮発性に劣る水溶性物質の対策スキーム、分解を考慮した対策スキームの4つの観点で分類し、内容を整理した。なお、本稿ではカドミウムについての検討結果の記載は割愛した。

3. 検討結果

3.1 物性のまとめ

1,4-ジオキサン、クロロエチレン、トランス-1,2-ジクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチレン、トリクロロエチレンの物性について調査を行った。ここでは、トランス-1,2-ジクロロエチレンとシス-1,2-ジクロロエチレンについて比較した結果を述べる(表-2)。両者ともに、概ね他の第一種特定有害物質と同様の物性を有しているが、詳細に見ると、「類似する物性」と「やや異なる物性」がある。主な類似する物性は、比重、土壌吸着定数、オクタノール/水分係数、外観であり、主なやや異なる物性は、沸点、ヘンリー定数、溶解度であった。

表-2 各物質の物性一覧

物質名 (CAS番号)	分子量 (分子式)		沸点 (°C)		融点 (°C)		比重 (-)		溶解度 (mg/L)		ヘンリー定数		土壌吸着 定数 Koc		オクタノール/水 分配係数 (logKow)		外観	
	出典 No.		出典 No.		出典 No.		出典 No.		出典 No.		出典 No.		出典 No.		出典 No.		出典 No.	
トランス-1,2- ジクロロエチレン (156-60-5)	96.95	※1	47	※1	-49.8	※1	1.255	※1	6,300(20°C)	※1	6.72×10 ⁻³	※1	36	※1	2.06	※1	無色の 液体	※1
							1.26	※2	6,300(20°C)	※3			36	※4				
シス-1,2- ジクロロエチレン (156-59-2)	96.95	※1	60.6	※1	-80.5	※1	1.28	※1	300(25°C)	※1	3.37×10 ⁻³	※1	49	※1	1.86	※1	無色の 液体	※1
							1.2837	※2	3,500(20°C)	※2			44	※4				

【出典No.】

※1 上水試験方法 解説編 2001年版(社団法人日本水道協会)

※2 環境省 化学物質の環境リスク評価 第5巻

※3 中央環境審議会水環境部会 排水規制等専門委員会(第6回)参考資料1 検討対象物質に関する情報

※4 化学物質評価研究機構 http://www.cerij.or.jp/evaluation_document/Chemical_hazard_data_list_03.html

3.2 分解生成物に関する知見

揮発性有機化合物(以下、VOC)と1,4-ジオキサンの化学分解および生物分解について分解経路の調査を行った。その際、分解に伴い生成される物質(分解生成物)の有害性の有無なども調査した。

3.2.1 VOCの分解生成物に関する知見

1) VOCの化学分解

VOCの化学分解は、過硫酸ナトリウムなどの酸化剤による酸化分解と、鉄粉などの還元剤による還元分解がある。VOCの酸化分解は、分解生成物が生じにくく、比較的速やかに二酸化炭素と水に分解されると考えられる。一方、VOCの還元分解は、分解生成物が長期的に残留しやすい傾向が見られるため留意が必要である。VOCの還元分解における主な分解経路としては、①テトラクロロエチレンからトリクロロエチレンに分解された後、トランス-1,2-ジクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチレンまたは1,1-ジクロロエチレンを経て、クロロエチレンに分解される経路、②テトラクロロエチレンやトリクロロエチレンから、クロロア

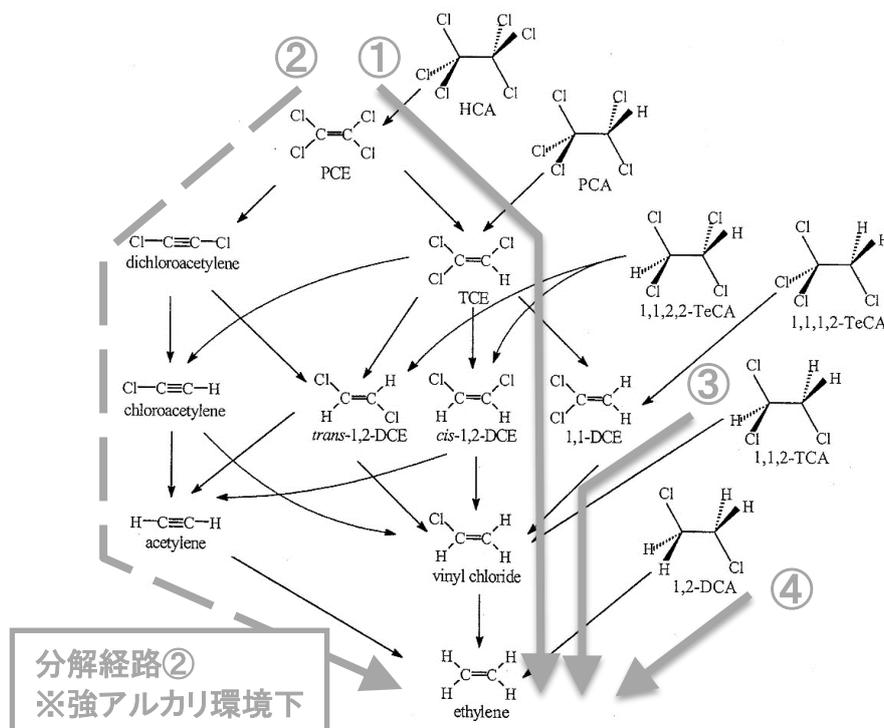


図-1 VOCの還元分解経路の一例(引用図¹⁾に一部追記)

必要である。VOCの還元分解における主な分解経路としては、①テトラクロロエチレンからトリクロロエチレンに分解された後、トランス-1,2-ジクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチレンまたは1,1-ジクロロエチレンを経て、クロロエチレンに分解される経路、②テトラクロロエチレンやトリクロロエチレンから、クロロア

セチレンを経てアセチレンに分解される経路、③1,1,2-トリクロロエタンからクロロエチレンに分解される経路及び、④1,2-ジクロロエタンからエチレンに分解される経路が挙げられる(図-1)¹⁾。上記の①~④の経路ともに、最終的にはエチレンとなり無害化される。なお、図-1に示す経路が全てを網羅しているわけではないことに留意が必要である。本経路の調査によって、トランス-1,2-ジクロロエチレンの発生する割合は低いと考えられることや、有害な分解生成物としてアセチレン等の爆発しやすい性質を持つ物質やジクロロ酢酸等の有害物質が生成されるおそれがあることなどの知見を得た。テトラクロロエチレン、トリクロロエチレンの分解生成物のうち、ジクロロアセチレン、クロロアセチレンおよびアセチレンについては、ICSC(国際化学物質安全性カード)によれば、石灰混合による浄化方法を用いた場合など強アルカリの環境下において発生する可能性がある。

2) VOCの生物分解

VOCの生物分解は、好気性細菌による好気性分解と、嫌気性細菌による嫌気性分解がある。

トリクロロエチレンの好気性分解は、メタン、フェノール、トルエン、アンモニアなどの基質が誘導物質となって生成する各種オキシゲナーゼによる共代謝で起こる。その特徴は、分解生成物としてジクロロエチレン化合物が発生しない²⁾が、ジクロロ酢酸やトリクロロ酢酸といった有害な分解生成物が生成することにある。一般環境中では、別の微生物がこれら分解生成物を分解するものと考えられるが、分解速度によっては環境中への蓄積の可能性もあるため注意が必要となる³⁾。

クロロエチレンの好気性分解に関しては *Mycobacterium* 属細菌等で分解が報告されている⁴⁾。トルエンおよびフェノールが炭素源として使われたとき、クロロエチレンは好氣的条件下で共代謝によって分解されることが示されている²⁾。

トリクロロエチレンの嫌気性分解は、水素、ギ酸、酢酸、ピルビン酸、乳酸などの電子供与体を地下水帯に供給して嫌気性脱ハロゲン呼吸微生物を活性化し、分解を行う³⁾。トリクロロエチレンの代謝産物としてシス-1,2-ジクロロエチレン、トランス-1,2-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエチレンの3種類が生成して、クロロエチレンに分解される。

シス-1,2-ジクロロエチレンおよびクロロエチレンの脱塩素反応は、*Dehalococcoides* 属細菌にのみ観察されるといわれている。汚染現場でも有害なシス-1,2-ジクロロエチレンが残留している例が多い。無害なエチレンまで浄化するためには *Dehalococcoides* 属細菌が必須と考えられており、*Dehalococcoides* 属細菌の環境中での検出技術が重要となっている³⁾。

3.2.2 1,4-ジオキサンの分解生成物に関する知見

1) 1,4-ジオキサンの化学分解

1,4-ジオキサンの化学分解は、促進酸化処理(AOP)を中心として種々の報告事例がある⁵⁾。1,4-ジオキサンの分解の初期段階でエチレングリコールジホルメート、エチレングリコールモノホルメート、ジエチレングリコールなどが生成され、さらにそれらが酢酸、シュウ酸、ギ酸などに分解、最終的には二酸化炭素まで分解される。一方、これら分解生成物のうち、エチレングリコールとグリオキサールは水質汚濁に係る要調査項目に、ホルムアルデヒドは水生生物の保全に係る水質環境基準の要監視項目に、アセトアルデヒドは水道水質基準の要検討項目に設定されている。

現在主流の処理法であるAOPにおいても上記の物質が逐次的に生成し、最終的に無機化される様子が確認されている。以上より、化学処理では1,4-ジオキサンから有害な分解生成物が生成することに留意し、処理方法の選定に当たっては1,4-ジオキサンを確実に無機化することができる十分な能力を持つ技術を選定するよう留意が必要である。

2) 1,4-ジオキサンの生物分解

1,4-ジオキサンの生物分解は、従来型の活性汚泥法のような生物処理では十分な除去効果は期待できない。一方で、生物処理の効率化に向けた取り組みが行われており、その中には好気での1,4-ジオキサン分解菌に関する研究事例があり、1,4-ジオキサンをテトラヒドロフラン、トルエン、プロパンを一次基質とした共代謝⁶⁾、あるいは1,4-ジオキサンそのものを資化することにより分解⁷⁾が可能であることが報告されている。微生物分解の過程においては、エチレングリコール等が分解生成物として生成するものの、1,4-ジオキサン分解菌はこれらも分解代謝可能であること、また1,4-ジオキサン以下の分解生成物は通常の生物処理にて分解可能であることが確認されている。一方、1,4-ジオキサンの嫌気分解は室内試験で一例の報告があるものの⁸⁾、他例の情報は確認できなかった。1,4-ジオキサンの現地(オンサイト)や原位置での生物処理は、ここ数年で実用化事例の発表が出てきており、今後の開発動向が注目される。

3.3 1,4-ジオキサン対策の実態調査結果（海外文献中心に紹介）

2014年及び2016年の米国 Battelle 社国際会議要旨集の1,4-ジオキサン対策事例及び試験結果について整理した。2014年では地下水揚水以外ほとんど報告がなかった1,4-ジオキサンの原位置浄化事例について、2016年では地下水を対象とした酸化処理5報、好氣的生物処理8報、電気化学的酸化還元処理1報、不飽和帯土壌を対象とした土壌ガス吸引の事例1報、その他事例1報、簡易分析に適用可能性のあるサンプラー紹介1報が確認された。

酸化処理については、過硫酸塩による濃度低減が可能であることを示した事例、酸化剤を詰めたカラムにより透過性地下水浄化壁のように浄化を試みた事例がみられた。

生物処理では、メタンやプロパンを供給することによる共代謝にて浄化を行った事例、地下水中で難分解と考えられている1,4-ジオキサンが自然減衰することを明らかにした事例がみられた。

不飽和帯土壌を対象とした事例では、加温空気の注入を併用する土壌ガス吸引により揮発性の低い1,4-ジオキサンの効率的な回収を試みた事例がみられた。

以下に代表的な原位置処理の事例として2例紹介する。

①原位置酸化分解の事例⁹⁾

酸化剤に長期間効果が持続する過硫酸ナトリウムを使用した原位置酸化分解の事例である（図-2）。処理エリアにて1,4-ジオキサンの濃度低減、酸化剤から硫酸が生成されて地下水 pH が低下、同じく酸化剤から酸素が放出され溶存酸素が上昇することが確認されている。必要に応じてアルカリなどの活性化剤を利用することが提案されている。また、酸化環境下に比べて還元状態下の地下水では分解が進みにくいことに注意が必要である。

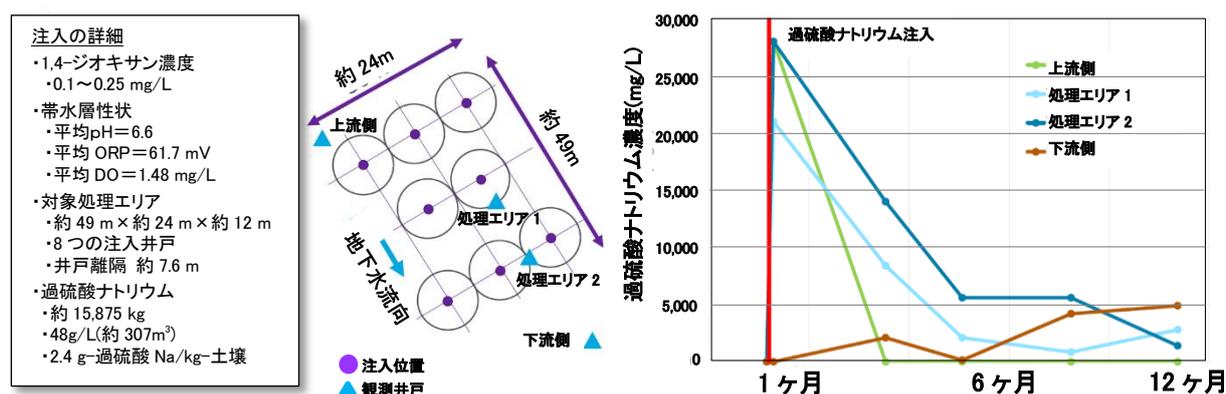


図-2 1,4-ジオキサンの原位置酸化分解の事例（引用図⁹⁾に一部追記）

②原位置バイオレメディエーションの事例¹⁰⁾

プロパンと空気の供給と共代謝菌の投入による1,4-ジオキサンの原位置バイオレメディエーションを行った事例である。事前の試験ではプロパンと空気の供給のみでは1,4-ジオキサン分解が確認されず、共代謝による1,4-ジオキサン分解を行う *R.ruber* ENV425 株を投入することで分解促進を確認した。原位置試験では、GL-70 m 以深の深部帯水層においてプロパンと空気の供給と共代謝菌の投入を行ったところ、プロパンスパージングで約23mの範囲でプロパン濃度の上昇が見られ、8か月後にスパージングおよびENV425株を投入した範囲において95%~99%超の1,4-ジオキサンの濃度低減を確認した。また、プロパン酸化細菌数のモニタリングでは、スパージング実施後にプロパン酸化細菌数の増加を確認している。

3.4 本検討部会における各措置の適用可能性調査結果（1,4-ジオキサン）

環水大土発第1604151号別添「1,4-ジオキサンによる土壌汚染に関する技術的助言」で示された適用可能と考えられる対策について、本検討部会活動の国内外の実態調査において確認した新たな知見を踏まえ、あらためて1,4-ジオキサンの対策方法の適用可能性を表-3のように整理した。

表－3 1,4-ジオキサンの対策方法の適用可能性

措置の種類		環水大土発第 1604151 号において示された各措置の適用可能性	本部会における調査・検討結果
地下水の水質の測定 (自然減衰 (MNA) を含む)		措置実績はないが、適用可能であると考えられる	措置実績があり、適用可能であると考えられる
原位置封じ込め		措置実績はないが、適用可能であると考えられる	措置実績があり、適用可能であると考えられる
遮断工封じ込め		措置実績はないが、適用可能であると考えられる	措置実績はないが、適用可能であると考えられる
地下水汚染の拡大の防止		措置実績があり、適用可能であると考えられる	措置実績があり、適用可能であることを確認した
地下水揚水 ＋ 水処理	化学処理 (酸化分解)	適用性に関する記載なし	措置実績があり、適用可能であることを確認した
	生物処理	適用性に関する記載なし	措置実績があり、適用可能であると考えられる
	下水等への排水	適用性に関する記載なし	措置実績はないが、適用可能であると考えられる
原位置 浄化 (地下水)	化学処理 (酸化分解)	適用性に関する記載なし	措置実績があり、適用可能であることを確認した
	生物処理	適用性に関する記載なし	措置実績があり、適用可能であると考えられる
	ファイトレメディエーション	適用性に関する記載なし	措置実績があり、適用可能であると考えられる
透過性浄化壁		透過性地下水浄化壁は現状として困難と考えられる	措置実績を確認し、適用できる可能性が示唆された
土壌汚染の 除去	掘削除去＋場外搬出 (汚染土壌処理施設)	措置実績はないが、適用可能であると考えられる	措置実績があり、適用可能であると考えられる
	原位置浄化 (土壌)	措置実績はないが、適用可能であると考えられる	措置実績があり、適用可能であると考えられる
	オンサイト浄化等	措置実績はないが、適用可能であると考えられる	措置実績は確認できていないが、適用可能と考えられる
遮断工封じ込め		物性の特性上、適用困難	第 1 種特定有害物質では選択できない措置に該当するため、1,4-ジオキサンも同様に適用不可の措置に該当すると考えられる
不溶化		物性の特性上、適用困難	現状として適用は困難と考えられる

3.5 対策スキーム

本検討部会での新規制動向を踏まえた調査・対策スキームの検討方法を取りまとめると共に、水溶性を考慮した対策スキーム及び分解性を考慮した対策スキームについて取りまとめた。対策スキームでは（１）汚染状況の把握、（２）対策方針・目標の決定、（３）対策技術のスクリーニングおよび適用技術の選定、（４）追加調査等の実施、（５）対策実施、（６）対策実施中、実施後のモニタリングおよび対策効果の評価の 6 つのフェーズに分類、フロー化し、各フェーズにおいて新規制物質を対策するうえで特に留意すべき点や、具体的な対応方法に絞って記述した。

3.5.1 水溶性を考慮した対策スキーム

水溶性を考慮した調査・対策スキームとして、1,4-ジオキサンを例として検討した。ただし、他の水溶性物質についても、同様のスキームが適用できるものとする。表－4 に 1,4-ジオキサンに関する水溶性を考慮した対策スキームの主な留意点、対応方法について示す。

表－4 水溶性を考慮した対策スキームの主な留意点、対応方法（1,4-ジオキサンの例）

対策フェーズ	留意すべき点や、具体的な対応方法
(1) 汚染状況の把握	水に自由に混和するので汚染が広範囲に広がっている可能性に留意が必要である。
(2) 対策方針・目標の決定	土壌に非常に吸着しにくい性質を持つことから、土壌よりも地下水の浄化に重点をおいて検討をすべきである。
(3) 対策技術のスクリーニング および適用技術の選定	環水大土発第 1604151 号別添「1,4-ジオキサンによる土壌汚染に関する技術的助言」が通知されている。 化学分解、生物処理、抽出処理、MNA など地下水の原位置浄化事例が確認されてきており、これらの情報も参考とする。
(4) 追加調査等の実施	地下水採取によるスクリーニングを行う場合、単位格子で評価せず、地下水の流速等を考慮した評価方法を検討するべきである。
(5) 対策実施	地下水の化学分解（促進酸化処理 (AOP) 等）による浄化においては、発がん性のある臭素酸イオンの発生 ⁴⁾ に留意が必要である。
(6) 対策実施中、実施後のモニタリング および対策効果	化学酸化においては、使用する過酸化水素、過硫酸塩等の適正な現場管理が求められる。

3.5.2 分解性を考慮した対策スキーム

本検討部会では分解性を考慮した調査・対策スキームとして、1,1-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロエチレン、クロロエチレン、トリクロロエチレンを例として検討した。ただし、他の分解性について考慮すべき物質についても、同様のスキームが適用できるものとする。一例として、表-5にクロロエチレンに関する分解性を考慮した対策スキームの主な留意点、対応方法について示す。

表-5 分解性を考慮した対策スキームの主な留意点、対応方法（クロロエチレンの例）

対策フェーズ	留意すべき点や、具体的な対応方法
(1) 汚染状況の把握	過去に親物質で区域指定され、改めて調査契機が生じた場合、汚染のおそれをあらためて判断することが示されている。
(2) 対策方針・目標の決定	親物質に比べてより地下水下流側および地下深部へ広がっていることを想定する必要がある。
(3) 対策技術のスクリーニングおよび適用技術の選定	基本的には第一種特定有害物質として取り扱うことで問題は生じないとの判断が示されている。
(4) 追加調査等の実施	親物質に対して措置が完了したサイトであらためて措置を実施する場合、クロロエチレンについて追加調査することが望ましい。
(5) 対策実施	特に鉄粉や嫌気性微生物による還元分解では、クロロエチレンが残存しやすい傾向があり、使用薬剤量や対策期間等に留意が必要である。
(6) 対策実施中、実施後のモニタリングおよび対策効果	沸点が低く、常温では気体であるため、揮発による汚染拡散防止及び作業環境への留意が必要である。

4. まとめ

今回、新規物質の物性の整理や分解経路調査、浄化事例の実態把握などを通じ、これらの物質特性のうち分解性および水溶性に着目し、対策を行う際の留意点や対応方法について取りまとめた。今後の課題の一つとして、詳細調査の際に物性を考慮するため、分解生成物の広がりやの考え方・把握方法、適切な実施時期等についての検討がある。例えば、クロロエチレンは、親物質の分解生成物として存在し、親物質に比べてより地下水下流側および地下深部へ広がっていることを想定して対策範囲を検討することが留意点として挙げられるが、実際にどのような手法や考え方で範囲を決定するかなど、より踏み込んだ検討が必要と考えられる。筆者らは今後も検討を継続し、土壌汚染問題の解決に尽力する所存である。

参考文献

- 1) Willim A. Arnold et al.(1999): Polychlorinated ethane reaction with zero-valent zinc: pathways and rate control, *Journal of Contaminant Hydrology*, 40, pp.183-200.
- 2) Stephen J. Lawrence (2006): Description, Properties, and Degradation of Selected Volatile Organic Compounds Detected in Ground Water--A Review of Selected Literature, USGS Numbered Series, pp.21-23.
- 3) 片山 新太(2010): 有機塩素化合物の微生物分解, *地球環境*, 15(1), pp.45-53
- 4) 米塚健太(2016): 塩素化エテン類分解菌の分離と解析, 長岡技術科学大学博士論文, pp.4-7.
- 5) 高橋ら(2011): 水中 1,4-ジオキサンの分解・除去に関する文献調査, *工業用水* No.605 2011-3 pp.47-59.
- 6) Steffn et al., Biodegradation of 1,4-dioxane, Final Report to the Strategic Environmental Research and Development Program (SERDP). Project ER-1422. 2007 August.
- 7) Stefan et al., Mechanism of the Degradation of 1,4-Dioxane in Dilute Aqueous Solution Using the UV/Hydrogen Peroxide Process, *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32 (11), pp. 1588-1595
- 8) Shen et al., Anaerobic biodegradation of 1,4-dioxane by sludge enriched with iron-reducing microorganisms, *Bioresource Technology*. 2008. vol.99, Issue7, pp.2483-2487
- 9) Brubaker et al., (2016): Field Implementation of Natural Mineral Activation of Sodium Persulfate for 1,4-Dioxane Treatment, Tenth International Conference On Remediation Of Chlorinated And Recalcitrant Compound, F-005
- 10) Lippincott et al., (2014): Field-Scale Demonstration of In Situ 1,4-Dioxane Bioremediation, Ninth International Conference On Remediation Of Chlorinated And Recalcitrant Compound, D-032