

SR—6—'91

土壌及び地下水圏における有害化学物質  
の挙動に関する研究

Study on Behavior and Characteristics of Hazardous Compounds in  
Soil and Ground Water Environment

昭和60年度～平成元年度

FY 1985-1989

環境庁 国立環境研究所

THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

特別研究「土壌及び地下水圏における有害化学物質の挙動に関する研究」

(期間 昭和60年度～平成元年度)

特別研究責任者：合田 健 水質土壌環境部 部長 (昭和60年度)  
村岡浩爾 同上 (昭和61～63年度)  
須藤隆一 同上 (平成元年度)

特別研究幹事：高松武次郎・平田健正・向井 哲・稲森悠平

報告書編集担当：高松武次郎・平田健正

## 序

昭和 60 (1985) 年度から平成元 (1989) 年度まで 5 年間をかけて特別研究「土壌及び地下水圏における有害化学物質の挙動に関する研究」が行われた。先行したフィージビリティ・スタディ「合成有機化合物による地下水汚染の研究」から通算して 6 年間にわたる研究である。

1981 年にシリコンバレーと呼ばれる米国サンタクララバレーで見つかった地下水汚染、すなわち IC 工場の地下水タンクから 200 立方メートルに及ぶ原液状の揮発性有機塩素化合物が漏れて水道水源の井戸水を汚染した事例は、当時人々の注目を強く引いた。

環境庁が 1982 年度に実施した全国的な地下水汚染実態調査では、対象とした 1,360 本の井戸水検体から、揮発性有機塩素化合物のトリクロロエチレンやテトラクロロエチレンが約 3 本に 1 本の割合で検出され、しかも当時の WHO (世界保健機関) が定めた飲料水としてのガイドライン値を超えたものもあった。その後の自治体による地下水汚染実態調査でも、基準値を超える井戸水汚染が毎年見られた。揮発性有機塩素化合物による地下水汚染は、直接の健康影響があり、また地下水流がきわめて緩慢でひとたび汚染を受けると回復までに長い時間と多額の費用がかかるために、未然防止に様々な対策が講じられている。

昭和 63 年度までに行われた農用地土壌汚染防止対策細密調査等の結果では、法に定められた特定有害物質としてのカドミウム、銅及びヒ素が基準値以上に検出された地域累計 7,050 ha のうち 4,180 ha は平成元年末日で改良を完了した。しかしその一方で、消費生活に由来する銅、亜鉛、鉛などによる土壌汚染が都市などの人口稠密地域を中心に確実に進行している。したがって、重金属汚染の機構と影響に関する基礎的な知見の蓄積が望まれてきた。

本特別研究では、土壌表層に負荷された有害物質が浅層、深層土壌層から地下水層へと移行する機構とその過程で起こる有害物質の土壌への吸・脱着や生分解反応、ならびに有害物質が陸上植物や土壌生物に与える影響等を検討し、特に揮発性有機塩素化合物については土壌ガス成分を用いた汚染源特定手法の開発や地下水圏への進入機構、及び分解菌の検索等について検討を加えている。

本特別研究によって得られた成果が土壌・地下水の汚染対策に活用されることを望むとともに、この問題に関連ある研究の今後の一層の進展を望むものである。本研究を進めていく上で、客員研究員、共同研究員の方々や環境庁を始めとして関係する国の機関や自治体から多大のご協力やご助言を頂いた。深く感謝申し上げますとともに、今後とも当研究所の研究活動に、より一層のご支援をお願いする次第である。

平成 3 年 3 月

国立環境研究所

所 長 小 泉 明

## 目 次

研究の全体計画と経緯 .....	1
I 揮発性有機塩素化合物関連研究 .....	3
1 研究の目的と経緯 .....	3
1.1 地下水汚染の経緯 .....	3
1.2 汚染の特徴 .....	4
1.3 研究内容 .....	6
2 研究の成果と概要 .....	9
2.1 地下水汚染機構に関する研究 .....	9
2.2 トリクロロエチレンの土壌浸透に及ぼす共存界面活性剤の影響 .....	17
2.3 揮発性有機塩素化合物の土壌微生物の生存・増殖能と浄化能に及ぼす影響 .....	21
2.4 揮発性有機塩素化合物の微生物分解 .....	23
2.5 表層土壌ガス成分を指標とした地下水汚染モニタリング .....	31
2.6 研究のまとめと今後の課題 .....	36
II 重金属関連研究 .....	39
1 研究の目的 .....	39
2 研究の成果と概要 .....	42
2.1 土壌中における重金属の存在形態 .....	42
2.2 重金属等の土壌中における平面分布 .....	46
2.3 植物、特に畑作物の重金属吸収と耐性 .....	50
2.4 足尾煙害地に生育する植物の含有金属特性 .....	56
2.5 重金属汚染土壌の微生物 .....	58
2.6 重金属が土壌微生物の有機物分解機能に与える影響 .....	62
2.7 亜鉛及び鉛の土壌の浄化機能と土壌動物に及ぼす影響 .....	67
2.8 まとめ .....	70

[資料]

I	研究の組織と研究課題の構成	75
1	研究の組織	75
2	研究課題と担当者	78
II	研究成果発表一覧	80
1	紙上発表	80
2	口頭発表	84
3	本特別研究にかかわる刊行物	88

## 研究の全体計画と経緯

土壌は食糧生産の場として、地下水は飲料水や灌漑水源として、ともに人間の生存を支える重要な環境であるばかりか、地球規模での物質循環を支える重要な環境でもある。ところが、昭和57～58年度に環境庁が全国の都市で実施した調査から、揮発性有機塩素化合物による地下水汚染の実態が明らかにされ、大きな社会・環境問題となっていた。しかし当時、この地下水汚染については、汚染源や汚染経路に不明な点が多く、その解明は環境保全上極めて急務の課題であった。一方、土壌の重金属汚染に関しては、農用地では排客土などの対策事業が進められ、汚染地面積は着実に減少していたが、都市とその近郊での慢性的な汚染、市街地（工場跡地）の汚染、先端技術産業に伴う汚染などが新たに懸念されており、重金属汚染の機構と影響に関する基礎的な知見の蓄積が望まれていた。

本特別研究では、汚染が土壌—地下水—井戸水という経路をたどることを想定し、土壌表層に負荷された有害物質が浅層、深層土壌層から地下水層へと移行する機構とその過程で起こる有害物質の土壌への吸・脱着反応や生分解反応、並びに有害物質が陸上植物や土壌生物に与える影響等について検討した。また、揮発性有機塩素化合物に関しては、汚染機構の解明、汚染源特定手法の開発や分解微生物の検索等についても検討を加えた。

当初設定した研究課題は、1) 土壌中における有害物質の存在形態、2) 土壌圏における有害物質の挙動、3) 地下水圏における有害物質の挙動、4) 有害物質の負荷に対する土壌圏生物の応答、5) 有害物質による土壌及び地下水圏汚染の予測と未然防止に関する解析、の5課題である。しかし、実際の研究の実施に当たっては、扱う有害物質の種類(有機塩素化合物、重金属等)、対象とする空間(浅層、深層土壌、地下水層等)、用いる研究手法(数値解析、室内実験、現地調査等)、並びに研究者の専門分野の違いなどを配慮し、次の8課題を別に設定した。すなわち、1) 揮発性有機塩素化合物の環境侵入形態と保全対策、2) 土壌中における金属元素の存在形態、3) 揮発性有機塩素化合物の分析法の確立、4) 揮発性有機塩素化合物の物理化学特性の把握、5) 揮発性有機塩素化合物の浸透と流動、6) 重金属の土壌中での移動と分布特性、7) 重金属に対する植物応答、及び8) 有害物質の土壌生態影響と有機塩素化合物の生分解である。また、研究期間中には4回のシンポジウム<sup>1-4)</sup>を開催し、関連分野の知見を収集して研究の活性化と内容の充実を図った。研究は途中、課題の縮小を余儀なくされる場面などもあったが、ほぼ順調に進ちよくし、当初の目的を達成した。本報告書をまとめるに当たっては、携わる行政関係者や研究者グループの相違を配慮し、上記の研究課題にこだわらず、揮発性有機塩素化合物関連の研究と重金属関連の研究に大別した。以下にそれぞれの分野で得られた主要な成果を紹介する。

参考文献

- 1) 国立公害研究所 (1986) : 第 1 回 土壤・地下水汚染シンポジウムー有害化学物質の動態・分析ー. 120 p.
- 2) 国立公害研究所 (1987) : 第 2 回 土壤・地下水汚染シンポジウムー生物影響・分解・浸透ー. 108 p.
- 3) 国立公害研究所 (1987) : 第 3 回 土壤・地下水汚染シンポジウムー浸透・生物影響・生分解ー, 国立公害研究所資料, F-2-'88/NIES, 104 p.
- 4) 国立公害研究所 (1988) : 第 4 回 土壤・地下水汚染シンポジウムー現地観測例を中心にー, 国立公害研究所資料, F-12-'89/NIES, 77 p.

# I 揮発性有機塩素化合物関連研究

## 1 研究の目的と経緯

### 1.1 地下水汚染の経緯

トリクロロエチレンやテトラクロロエチレン等揮発性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。揮発性有機塩素化合物は燃えにくく、油をよく溶かすなどの優れた性質を持つ物質として、トリクロロエチレン等は年間数万トンにも上る膨大な量が製造・使用されており、使用量の多い都市域で地下水汚染と結び付きやすく、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見られているからである。もともと使用量が膨大であることから、揮発性有機塩素化合物による環境汚染が懸念されてはいたが、今問題となっている地下水汚染は1981年に米国サンタクララバレー（通称シリコンバレー）で見つかった汚染が端緒である。IC工場の地下タンクから、200 m<sup>3</sup>にも上る原液状の揮発性有機塩素化合物が漏れ出し、水道水源井戸水を汚染した事例である。

諸外国で揮発性有機塩素化合物による地下水汚染が見いだされたことから、我が国でも1982年度に環境庁は全国的な実態調査を行った。この調査は10大政令都市と地域的なバランスを考慮して選定された5都市の計15都市を対象に、1,360本の井戸水について、揮発性有機塩素化合物を中心に18物質の分析を実施したものである。その結果、トリクロロエチレンとテトラクロロエチレンは3本に1本の割合で検出され、しかも当時WHO(世界保健機構)の定めた飲料水としてのガイドライン値を超えた井戸の割合は、トリクロロエチレンで3%、テトラクロロエチレンで4%であった。1984年度以降は自治体が地下水汚染実態調査を実施しているが、毎年2~5%の井戸水で基準値を超える汚染が見つまっている。公共用水域での有害物質環境基準不適合率が0.02%程度であることを考えると、揮発性有機塩素化合物による地下水汚染はいかに重大な事態を招いているのか理解される。

揮発性有機塩素化合物による地下水汚染は人の健康に直接影響すること、地下水の流れは極めてゆっくりしており、一度汚れると元の清浄な状態を回復するには長い時間と膨大な経費が必要となるなどの特徴があることから、地下水汚染の未然防止を図るために、汚染の見つかった当初から環境庁を始め関係する国の機関は様々な対策を講じてきた。まず表I.1に示すように、揮発性有機塩素化合物の水系への排出に対して規制を行った。法制度の改訂も進められ、1989年には「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」の下で、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンと四塩化炭素の3物質が第2種特定化学物質に指定された。さらに同年に「水質汚濁防止法」の一部改正に伴い、トリクロロエチレンとテトラクロロエチレンが有害物質に指定され、

表 I.1 トリクロロエチレン等の揮発性有機塩素化合物の管理目標値

目 的		トリクロロ エチレン	テトラクロロ エチレン	1,1,1-トリ クロロエタン
厚生省 (1984.2.18)	水道水暫定基準値	0.03mg/l 以下	0.01mg/l 以下	0.3mg/l 以下
環 境 庁 (1984.8.22)	地下浸透の防止に関する管理目標	0.03    "	0.01    "	0.3    "
	公共用水域への排出の抑制に関する管理目標	0.3    "	0.1    "	3.0    "
通商産業省 (1984.8.22)	地下浸透の防止に関する管理目標	0.03    "	0.01    "	0.3    "
	公共用水域への排出の抑制に関する管理目標	0.3    "	0.1    "	3.0    "
建 設 省 (1984.8.22)	下水道への排水の管理目標	0.3    "	0.1    "	3.0    "

注：水質汚濁防止法の一部改正（1989）に伴い目標値は基準値に移行。

これらの有害物質を含む水の地下への浸透が禁止されることとなった。

こうした状況にあつて、どうすれば今汚染されている地下水がきれいになり、未然に汚染を防止できるのか。これらの問題解決を目標に、国立環境研究所（当時国立公害研究所）は1984年度にフィージビリティ・スタディとして「合成有機化合物による地下水汚染の研究」を起し、翌1985年度からは5か年の計画で組織された本特別研究を実施した。

## 1.2 汚染の特徴

揮発性有機塩素化合物による地下水汚染は、クリーンなイメージのあつた先端産業が汚染問題の端緒であつただけに、ハイクラス汚染と騒がれもした。それではIC産業だけが問題かというところではない。トリクロロエチレン等は有機溶剤として抜群の油脂洗浄力を持っており、その用途は金属部品、IC、電子部品の洗浄、ドライクリーニングや塗料の溶剤など多方面にわたり、さらにはしみ抜き剤や文字の修正インクに混じつて我々の生活の中にまで入り込んでいる。つまり溶剤の管理や使用方法、処理・処分の仕方によっては、至る所に環境汚染を引き起こす潜在的なリスクが存在することになる。

過去にも化学物質による地下水汚染はあつた。4エチル鉛、6価クロム、シアンなどであるが、これらの汚染物質は使用範囲も限られていたことから、汚染はスポット的、一過性のものが多い。これと比べて、揮発性有機塩素化合物による地下水汚染は汚染範囲が10数kmに及ぶものもあり、浅い地下水も深い地下水も汚染されていることがある。

図 I.1 は浅い地下水で見つかったテトラクロロエチレンの汚染分布である。汚染源はドライクリーニング事業所であるが、そこから地下水の流れ方向に沿つて細長く汚染の帯が伸びている。

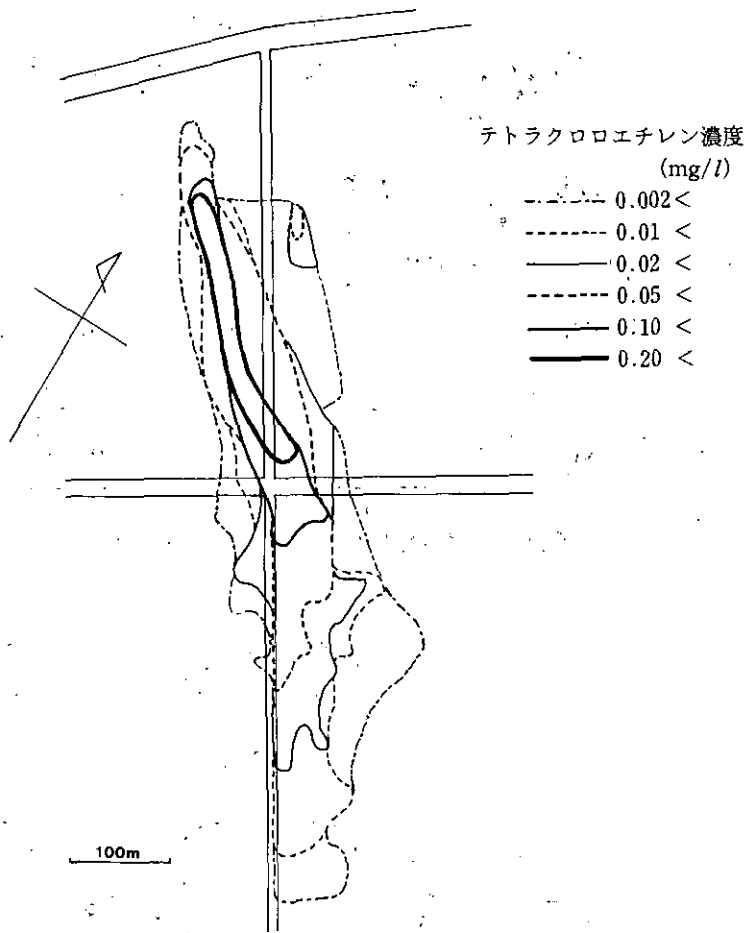


図 I.1 地下水中のテトラクロロエチレンの濃度分布 (mg/l)

また図 I.2 は汚染源からの距離と地下水中のトリクロロエチレン濃度の関係を描いているが、わずか 1 km 流下するだけで深度 200 m の地下水が汚染されていることが見て取れる。揚水井戸は浅い帯水層にも深い帯水層にもストレーナが設けられており、どの帯水層の水を採取しているのか分からないといった問題はあるが、深い帯水層からのみ採取している井戸水も汚染されていること、さらに井戸自体が導管となって地下水の上下の混合の生じることなどが確認されていることから、間違いなく深い地下水も汚染されている場合がある。

一つの地下水試料から多種類の揮発性有機塩素化合物が検出されることも特徴の一つである。図 I.3 のように、トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンと共にジクロロエチレンが検出されることが多い。揮発性有機塩素化合物は微生物分解を受けにくいといわれているが、地下環境を移動する間にわずかながらでも分解され、ジクロロエチレン等の分解生成物を生じている可能性を示唆している。また地下水中の汚染濃度や汚染範囲は地下水量の増減によって季節変動

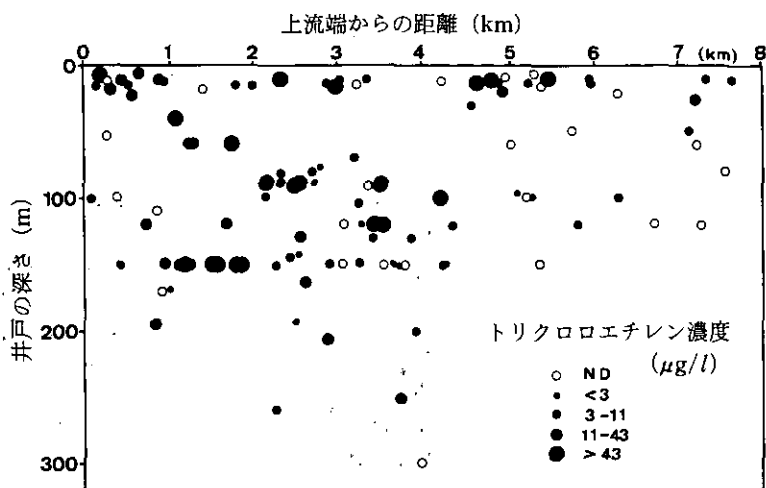


図 I . 2 浅い地下水も深い地下水も汚染されている例

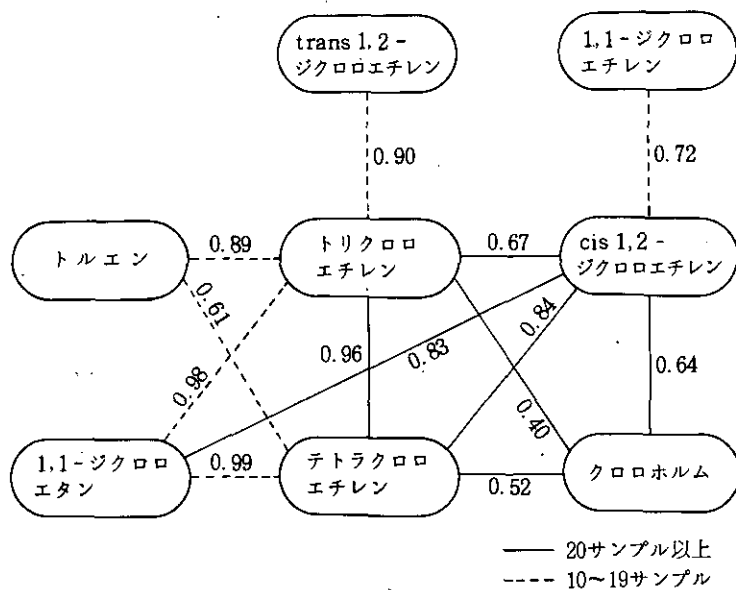


図 I . 3 地下水中の揮発性有機塩素化合物濃度の相関係数

はしても、その位置は大きく変わらず、汚染に持続性のあることも知られている。

### 1.3 研究内容

揮発性有機塩素化合物による地下水汚染が全国的な規模に発展する中で、なぜ汚染されたのか、汚染機構の解明や汚染源探査手法の開発は緊急の課題であった。地下環境は一度汚されると元

復することが極めて困難であり、未然防止が第一であるが、地下水保全のあり方や是非に必要となる恒久的な浄化対策を念頭に置きつつ、以下の5つの課題を設定し、研究を進めた。

#### (1) 地下水汚染機構に関する研究

使用量が年間数万トンにも上るトリクロロエチレン等揮発性有機塩素化合物は、製造から使用、処理・処分の過程で、排ガス・排水・廃棄物等に乗って様々な形態で環境中に侵入していく。しかし想定し得るすべての要素が今問題となっているレベルの地下水汚染を引き起こしたとは考えにくい。そこで本研究では工場・事業所での使用形態や物質収支から環境への侵入量を整理し、この資料と汚染された地下水の濃度分布やボーリング資料を基に、地下水汚染へと発展する相対的重要度の高い汚染経路を明らかにした。さらに揮発性有機塩素化合物固有の物理化学特性を踏まえた上でトリクロロエチレン原液の土壌・地下水中における挙動や水移動に伴う溶解特性を実験的に調べ、広域的な汚染を惹起した要因を明らかにした。

#### (2) トリクロロエチレンの土壌浸透に及ぼす共存界面活性剤の影響

実際の土壌にはフミン質や高分子量有機物、界面活性剤などが共存している。特に界面活性剤がある一定濃度以上になるとミセル構造が作られ、可溶化が促進されることによって、揮発性有機塩素化合物の溶解度は飛躍的に上昇すると予測される。本研究では界面活性剤として直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸を対象に、界面活性剤共存下のトリクロロエチレン原液の土壌浸透や溶出現象を明らかにした。

#### (3) 揮発性有機塩素化合物の土壌微生物の生存・増殖能と浄化能に及ぼす影響

土壌生態系は細菌や原生動物など多様な生物群で構成されており、土壌に負荷された有機物の無機化に重要な役割を果たしているが、揮発性有機塩素化合物はこれらの土壌生物の生存・増殖能や有機物の無機化を阻害する可能性がある。本研究では環境庁調査で検出率の高かったトリクロロエチレンを始めとする3物質の土壌微小動物に及ぼす影響を実験的に明らかにした。

#### (4) 揮発性有機塩素化合物の微生物分解

トリクロロエチレンなどは微生物分解の受けにくい物質とされているが、環境庁調査を始めとする自治体の調査でも、生分解に伴う中間生成物と見られるジクロロエチレンなどが検出されている。さらに、効率よく揮発性有機塩素化合物を分解する微生物を単離し、純粋培養に成功すれば、生分解を応用した排ガスや排水の処理も期待できる。

こうした視点から、全国各地から土壌や汚泥を採取し、各種土壌のトリクロロエチレンやテトラクロロエチレンの生分解特性と分解生成物を調べた。さらに、優秀な分解菌の検索と単離培養に努め、微生物分解菌を利用したバイオリアクターの作成を目指した。

#### (5) 表層土壌ガス成分を指標とした地下水汚染モニタリング

汚染機構の解明や恒久的な浄化対策を講じるには、汚染物質の地下での存在状態や存在量を知る必要がある。ところが、揮発性有機塩素化合物の地下水汚染についていうと、大抵の場合汚染源が分からない。地下水流れが複雑であり、当該汚染物質の使用事業所が多いことに加えて、一般に都市域では井戸が少なく、地下水中での汚染物質濃度のコンターを描くに十分な水質分析資料が得られないからである。

こうした事態に対処する手法として表層土壌ガス成分の分析がある。トリクロロエチレン等は高揮発性物質である性質を利用し、表層土壌ガス濃度から地下にある物質を間接的に特定する技法である。モニタリングという性格上、ある一定の分析精度を保有し、しかも多量の試料が処理できなければならない。そのためには土壌ガスの採取は簡単で、短時間にでき、また1検体当たりのコストも問題とならう。こうした条件を満たす土壌ガスモニタリング手法の開発を行い、汚染現地へ適用して、汚染源特定法としての可能性を探る。