

SR—6—'91

土壤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

NIES

THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

環境庁 国立環境研究所

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¹⁻⁴⁾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 m³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。

こうした状況にあって、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った先端産業が汚染問題の端緒であっただけに、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っ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った。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って細長く汚染の帯が伸びている。

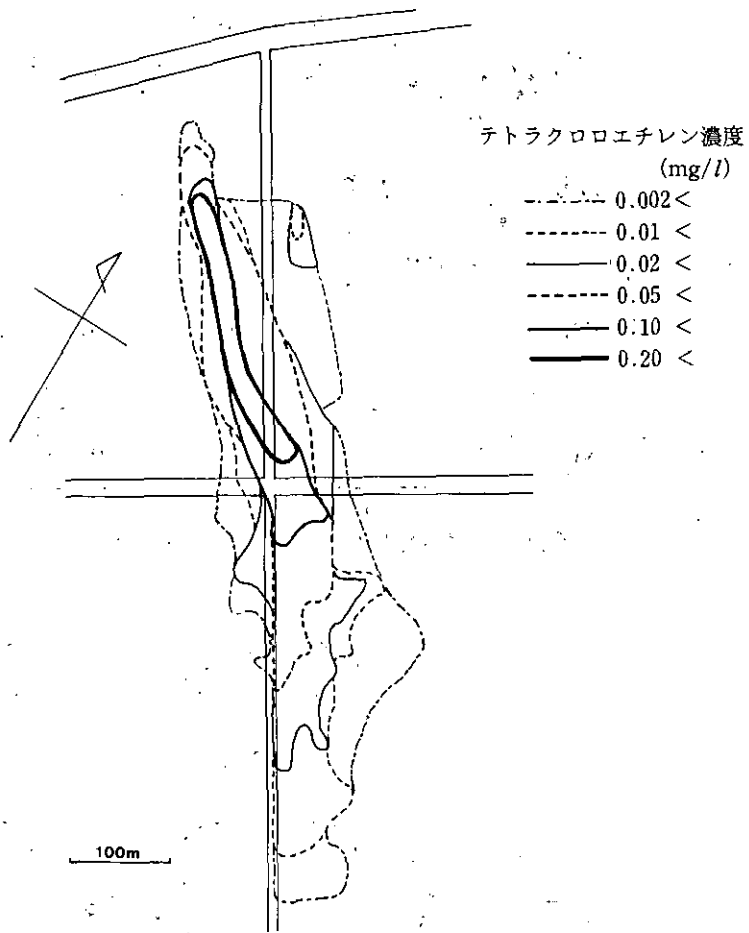


図 I.1 地下水中のテトラクロロエチレンの濃度分布 (mg/l)

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

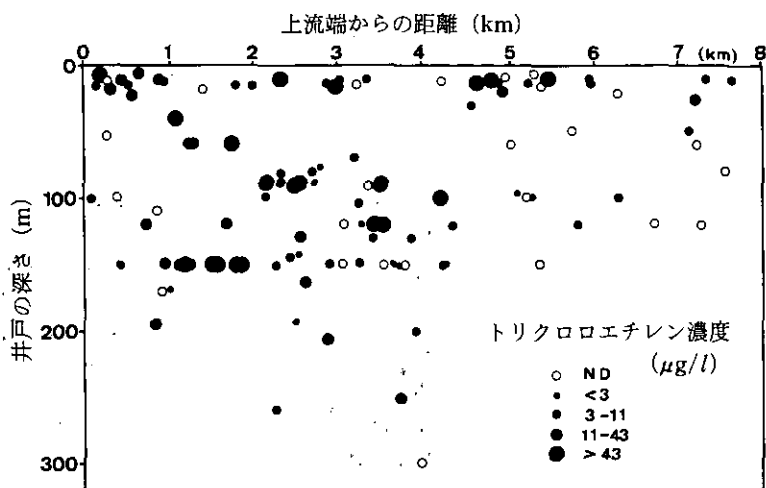


図 I . 2 浅い地下水も深い地下水も汚染されている例

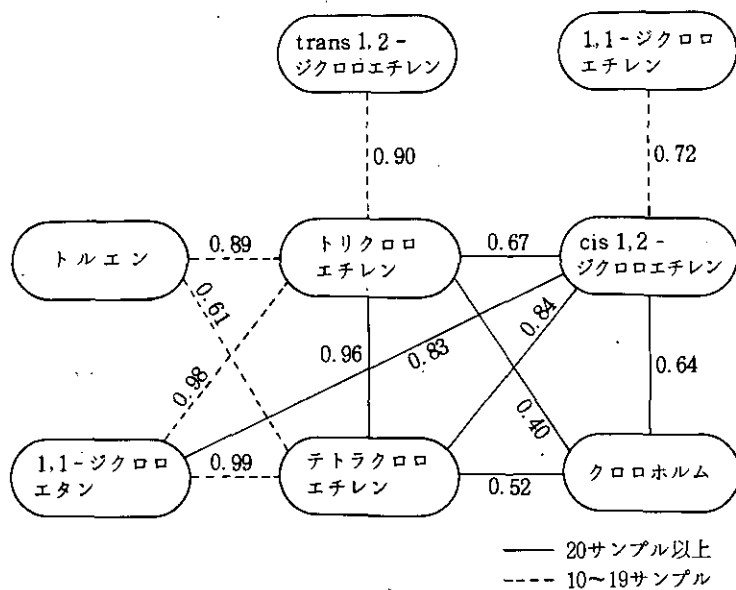


図 I . 3 地下水中の揮発性有機塩素化合物濃度の相関係数

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。

2 研究の成果と概要

2.1 地下水汚染機構に関する研究

(1) はじめに

揮発性有機塩素化合物も含め、人工的に製造された化学物質は製造・加工→輸送→使用・消費→廃棄・処理といった過程を流れ、その間に環境中に侵入して行き、地下水に至ると考えられる。その経路として、図 I.4 のような経路が想定されるが、この内、広域的な地下水汚染を引き起こした相対的に重用度の高い汚染経路を明らかにする。この資料と汚染地での現地観測資料、揮発性有機塩素化合物の物理化学的特性を参考にして、揮発性有機塩素化合物の土壌や地下水での浸透や溶解現象を実験的に調べ、どのようにして汚染物質が地下水にまで到達したのか、汚染機構をまとめることにする。

(2) 揮発性有機塩素化合物の性状

(A) 物性と分配

トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンや1,1,1-トリクロロエタンを始めとし、地下水汚染で問題となっている揮発性有機塩素化合物は、炭素数が1つあるいは2つの塩素化炭化水素で

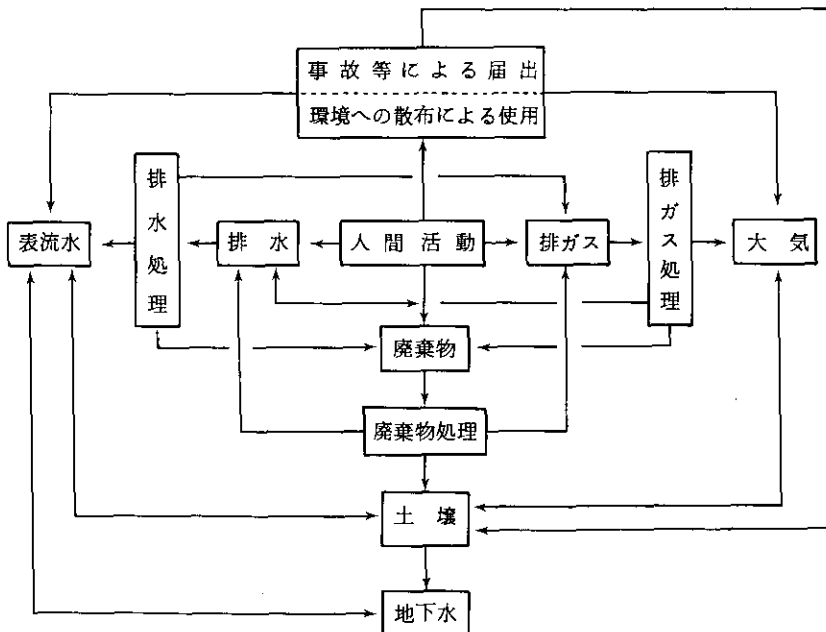


図 I.4 汚染物質の地下水への侵入経路

あり、構造が類似していることから、その物理的性状もよく似ている(表 I .2)。これらの化合物は塩化メチルを除き、常温で液体であるが、蒸気圧が高く、揮発性である。また、原子量の大きい塩素を含んでいることから、重く、4つの塩素原子を含むテトラクロロエチレンの比重は1.6と大きな値を示す。また水よりも粘性が小さく、一口に言ってサラサラした流れやすい液体である。

揮発性有機塩素化合物の一般的性質として、アルコール、エーテル、ベンゼンなどの有機溶媒にはよく溶けるが、水には溶けにくい。最も溶解度の高い塩化メチレンでも1 lの水に20 gしか溶けない。しかし、水道水水質基準値がかなり低いところに設定されていることが重要であり、最も溶けにくいテトラクロロエチレンでも、水道水水質基準値の10,000倍以上は溶解する。

つぎに、環境要素間の分配を示す平衡定数の値を表 I .3 に示す。水溶解度が小さく、揮発性であることから、大気と水との分配を支配するヘンリー一定数は大きく、大気と水の分配は大きく大気側に偏る。土壌への吸着のしやすさや生物への濃縮のしやすさを示すオクタノール/水分配係数は水溶解度の大きいものほど小さく、水に溶けにくい揮発性有機塩素化合物は、炭化水素類や農薬などと比べると小さい値を示す。

土壌への吸着は土壌中の有機物への分配によって起こるが、土壌への吸着平衡を表わす土壌吸着平衡定数 K_{oc} は数10~数100程度と、あまり大きくなく、土壌吸着性は低い。例えば有機物含量が数%の場合、平衡状態にある水と土壌では、水の濃度が1けた程度低くなる。

生物への濃縮程度を示す生物濃縮倍率もあまり大きな値を示さず、生物にも濃縮しにくいと考えられる。コイを用いた化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律の濃縮性試験でも、揮発性有機塩素化合物は低濃縮性と判定されている。

表 I .2 揮発性有機塩素化合物の物理化学的特性

物質名	分子量	比重	融点	沸点	蒸気圧	溶解度	粘性
塩化メチル	50.5	1.01	-97.7	-23.8	—	9	0.210
塩化メチレン	84.9	1.33	-96.8	39.8	440	20	0.442
クロロホルム	119.4	1.50	-63.5	61.2	200	8.2	0.564
四塩化炭素	153.8	1.63	-22.9	76.7	113	0.8	0.969
1,1-ジクロロエタン	99.0	1.17	-96.7	57.3	234	5	—
1,2-ジクロロエタン	99.0	1.26	-35.9	83.4	87	9	0.832
1,1,1-トリクロロエタン	133.4	1.35	-32.6	74.1	127	0.9	—
1,1-ジクロロエチレン	97.0	1.21	-122.1	31.7	598	—	—
cis-1,2-ジクロロエチレン	97.0	1.28	-80.5	60.3	208	3.5	—
trans-1,2-ジクロロエチレン	97.0	1.26	-50	47.5	324	6.3	—
トリクロロエチレン	131.4	1.46	-73	86.9	77	1	0.58
テトラクロロエチレン	165.9	1.62	-19	121.1	19	0.15	0.88

比重: d^{20}_4 , 融点及び沸点: °C, 蒸気圧: mmHg(25°C), 水溶解度: g/l(20°C), 粘性: η /mPas(20°C)。

表 I.3 揮発性有機塩素化合物の分配平衡定数

物質名	ヘンリー定数	オクタノール/ 水分定数	土壌吸着平衡定数	生物濃縮倍率
塩化メチル	0.04	0.91	0.63	3.2
塩化メチレン	0.00203	1.25	1.44	6.0
クロロホルム	0.00288	1.94	1.65	26
四塩化炭素	0.023	2.73	1.85	211
1,1-ジクロロエタン	0.00426	1.80	1.48	19
1,2-ジクロロエタン	0.00914	1.48	1.28	9
1,1,1-トリクロロエタン	0.03	2.51	2.02	81
1,1-ジクロロエチレン	0.19	2.13	1.81	53
trans-1,2-ジクロロエチレン	0.067	2.08	1.77	48
トリクロロエチレン	0.0091	2.36	2.10	97
テトラクロロエチレン	0.0153	2.57	2.56	252

ヘンリー定数: atm m³/mol, オクタノール/水分定数: logK_{ow}, 土壌吸着分配定数: logK_{oc},
生物濃縮倍率: 1/g×10⁶.

(B) 反応性

揮発性有機塩素化合物の環境中での重要な消失経路は、分配の大きさから考えても大気中での分解反応である。これには、OH ラジカルとの反応、オゾンとの反応、光分解などが考えられるが、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンやクロロホルムは OH ラジカルとの反応速度が最も速く、大気中での半減期は数日であり、環境中での揮発性有機塩素化合物の運命を支配している。しかし、四塩化炭素や 1,1,1-トリクロロエタンは OH ラジカルとの反応が遅く、特に四塩化炭素はほとんど分解されない。

一方、水中や土壌中では加水分解や光分解などの化学的分解が考えられるが、その反応は遅く、揮発性有機塩素化合物の環境中での運命を考える上で重要ではない。

微生物分解も受けにくいとされているが、2.4 で述べるように最近土壌の種類によっては比較的速く分解されることが見いだされた。特に、嫌氣的条件下での分解によって塩素が一つずつ水素に置き換わり、炭酸ガスにまで分解される途中で塩素数の少ない中間体、ジクロロエチレン、塩化ビニル、ジクロロエタンなどを生成する。

(3) 大気由来の汚染経路

環境へ侵入する揮発性有機塩素化合物のかなりの部分は大気へ侵入し、また表流水や土壌に侵入したのも、多くは揮発して大気へ侵入する。このため、大量に大気へ放出された揮発性有機塩素化合物が降雨や降塵などによって土壌へ供給され、さらに地下へ浸透して地下水を汚染する経路が考えられることから、IC 工場やドライクリーニング施設を例に、大気経由の汚染の可能性を調べる。

(A) 大気への汚染物質の侵入量

環境庁など4省庁が実施した実態調査結果からIC産業で使用される揮発性有機塩素化合物の物質収支を見ると、使用された溶剤の多くは回収され、再生業者に引き取られており、また廃棄物として排出されるものも多いが、排ガスと排水から直接環境へ排出されるものの大部分は大気へ放出されている(表I.4)。

ドライクリーニング施設からは排ガス、排水や廃棄物と並んで、洗濯した衣類に付着してテトラクロロエチレンが出ていくが、環境への排出量の大部分は排ガスによるものである(表I.5)。活性炭吸着装置によって排ガスによる排出量は大きく減るが、それでも衣類に付着して排出されるものと同じ程度で、排水や廃棄物と比べると圧倒的に多い。

(B) 一般環境大気から地下水への供給

大気に侵入した揮発性有機塩素化合物は拡散・希釈され、またトリクロロエチレン等はOHラジカルとの反応によって比較的速く分解されるため、都市大気濃度はあまり高くない。我が国における都市大気中の揮発性有機塩素化合物濃度を見ても、金属製品製造業が集中立地している地域ではトリクロロエチレンで0.1 mg/m³と若干高い濃度を示すものの、おおむね数ppb程度である。都市大気濃度が低い上に、揮発性有機塩素化合物は水溶解度が低く、容易には雨水に溶け込まない。そのため雨水濃度は、最大でもトリクロロエチレンで1 µg/lと汚染地下水の濃度と比べると低い。

このように一般環境における大気汚染の地下水汚染への寄与は小さいと考えられるが、使用事

表I.4 IC製造工程で使用される揮発性有機塩素化合物の環境への侵入割合(%)

物質名	排ガス	排水	廃棄物	回収
トリクロロエチレン	16.6	1.6	29.4	52.4
テトラクロロエチレン	9.1	1.8	89.2	0.0
1,1,1-トリクロロエタン	38.9	0.0	42.7	18.3

環境庁・厚生省・通商産業省・労働省(1987):IC産業環境保全実態調査報告書。

表I.5 ドライクリーニング施設からのテトラクロロエチレンの排出量(kg/month)

活性炭吸着装置	排ガス	排水	廃棄物	衣類に付着
なし	66	0.000	0.72	1.8
あり	2.7	0.001	—	2.6

森田ら(1986),岐阜県公害研究所年報。

業場の排気口周辺の土壌から mg/kg レベルの高濃度の汚染が見いだされる場合がある。金属洗浄施設の排気口周辺で測定した角田ら (1986, 岐阜県公害研究所年報) によれば, 排気口直近で降雨中のトリクロロエチレン濃度は $31 \mu\text{g}/\text{l}$, 大気濃度は $29.5 \text{ mg}/\text{m}^3$ (雨天時), 10 m 離れると降雨濃度は $6 \mu\text{g}/\text{l}$, 大気濃度は $21.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ にまで急減する。結果として土壌汚染はごく排気口直近に限られ, 地下水まで到達する揮発性有機塩素化合物も汚染地下水中の存在量と比べて少ないと考えられる。

これらの結果を考え合わせると, 一般環境大気から降雨や降塵あるいは直接土壌へ供給された揮発性有機塩素化合物が, 高濃度の地下水汚染を引き起こすことは考えにくい。

(4) 表流水由来の汚染経路

4省庁の IC 産業環境調査の結果では, 事業場で消費された揮発性有機塩素化合物の 1~2% 程度が排水とともに排出されている。揮発性有機塩素化合物の消費量から考えると, 年間数 100~1,000 トン程度の揮発性有機塩素化合物が毎年排水とともに表流水に排出されている計算になる。しかしながら揮発性有機塩素化合物は水表面から容易に揮散することも事実である。工場の排水口から公共用水域へ出た直後と 100 m 下流で測定した結果を見ると, わずか 100 m 流下する間に濃度が 1/100 にも低下した観測例がある (神谷・林 (1984), 島根県衛生公害研究所報)。

これまでに環境庁の実施した公共用水域の調査結果では, 水道水水質基準値を超過している場合でも最高濃度で数 10~100 $\mu\text{g}/\text{l}$ 程度であり, 地下水汚染と比べて, その濃度は必ずしも高くない。特に, 湖沼や海域で基準値を超える検体はなかった。したがって, 汚染された表流水が地下浸透することによって, 高濃度の汚染を引き起こすとは考えられない。

(5) 土壌へ直接供給される汚染経路

土壌へ直接供給される経路としては, 事故などによる漏出, 排水の地下浸透や廃棄物の埋め立てなどが考えられる。事実これまでに汚染源が明らかとなった事例のほとんどは, 装置や容器からの漏れ, 排水の地下浸透や廃棄物の埋め立てなどとなっている。

(A) 廃棄物処理に伴う土壌への供給

溶剤として使用された揮発性有機塩素化合物の一部は回収されるが, 一部は汚泥や廃油などに含まれて廃棄物として排出される。IC 工場からも廃溶剤, 排水処理汚泥, 排ガス処理廃液, 真空ポンプオイルや廃酸等に含まれ, 使用された揮発性有機塩素化合物の 0.1~2% 程度が廃棄物として排出されている。一方, クリーニング工場からは蒸留残渣, 汚泥やカートリッジ・フィルターなどに含まれて, 揮発性有機塩素化合物が廃棄物として排出される。

比較的純度の高い廃溶剤は回収され, 蒸留再生される一方, 汚れがひどく回収できない廃溶剤は廃油に分類されるため, 焼却処理することが義務付けられている。しかし, 汚泥を中心として揮発性有機塩素化合物を含む廃棄物の一部は埋立処分されたり, 廃油の焼却が義務付けられる前

は廃溶剤の埋立処分も行われていたことが考えられる。

我が国では揮発性有機塩素化合物が含まれる可能性がある汚泥などは、浸出液処理が必要な管理型処分地に埋め立てられるため、適正に処理されていれば地下水汚染を招くことはないが、埋立処分の方法が不適切であると、処分地から揮発性有機塩素化合物が漏れ出し、土壌を経由して地下水を汚染する可能性がある。不法投棄など廃棄物の不適正な処理が多くなっており、我が国でも地下水汚染にとって重要な経路であると考えられる。

(B) 排水の地下浸透

水質汚濁防止法の改正によって有害物質を含む排水の地下浸透は禁止されたが、トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンが有害物質に指定されるまでは、それらを含む排水の地下浸透は規制されていなかった。工場排水の中には水分離機排水など、高濃度の揮発性有機塩素化合物が含まれるものがあるが、これまではこれらが庭に散布されたり、地下浸透されている事例が見られた。

廃溶剤に比べると高濃度ではなくとも、継続的な排水の浸透は大量の揮発性有機塩素化合物を地下水へ供給することになる。また、意図的に地下浸透を行っていないくても、排水路のき裂等から地下へ高濃度の排水が長期にわたって浸透すれば地下水汚染へと発展する。

(6) 土壌・地下水での挙動

(A) 土壌・地下水での浸透現象

土壌に侵入した揮発性有機塩素化合物の挙動は、水に溶解した状態と、溶剤が原液状態で浸透した場合で大きく異なる。また土壌の性質、特に有機物含量や粒度によっても挙動が異なる。

排水の地下浸透など水に溶解した状態では、水の土壌浸透現象と同じと見てよい。一方配管継ぎ手の不備や事故、廃溶剤や残渣等の廃棄物の埋め立ては、原液状態の汚染物質が地下浸透することになる。そこで、ガラスビーズや鹿沼土を模擬土壌に見立て、トリクロロエチレン原液のカラム浸透実験を行った。

図 I.5 は内径 6.5 cm、深さ 30 cm の円筒カラムに粒径 5, 3, 1 mm のガラスビーズを充てんし、上半分を不飽和、下半分を飽和とした多孔体にトリクロロエチレン原液を注入した浸透実験である。揮発性有機塩素化合物は水より重く、粘性や表面張力が小さいサラサラした流れやすい液体であるから、不飽和帯を容易に通過し、地下水面にまで到達する。粒径が 5 mm や 3 mm と孔隙が大きいときにはトリクロロエチレン原液は地下水の中にまで侵入し、粒子と粒子の間に引っ掛かる。粒径が 1 mm と小さいときには地下水への侵入抵抗が大きく、トリクロロエチレン原液は地下水面上にたまることになる。

図 I.6 はボーリング調査時に得られた土壌中のトリクロロエチレン濃度の鉛直分布を湧出水中の濃度とともに描いたものである。揮発性有機塩素化合物は容易に土壌中を浸透し、地表面付近では揮散によって失われるため、土壌中に汚染物質はほとんど残留しておらず、帯水層と見ら

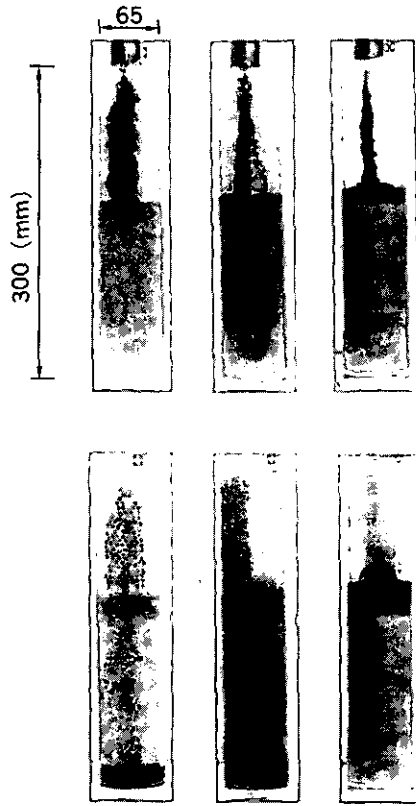


図 I.5 ガラスビーズ多孔体中のトリクロロエチレン原液の浸透
 粒径は左から5, 3, 1mm。

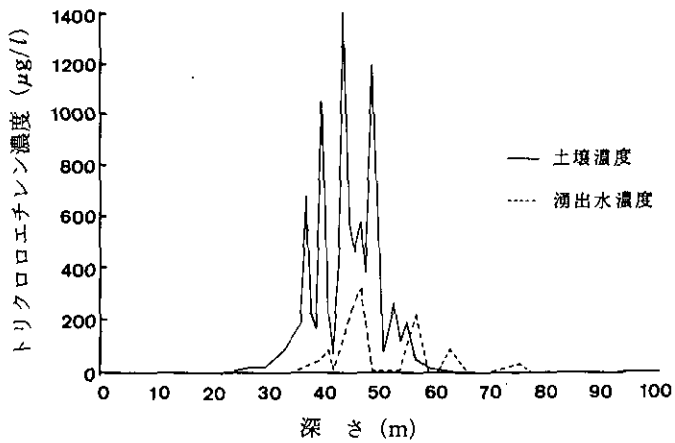


図 I.6 土壌ボーリングで得られた土壌及び湧出水中の
 トリクロロエチレン濃度

れる 35~55 m 付近に高濃度で滞留していることが分かる。

(B) 水移動に伴う揮発性有機塩素化合物の溶出

不飽和土壌帯には降雨浸透，地下水帯には地下水流れがあり，こうした水移動に伴うトリクロロエチレン原液の溶出を調べた。図 I.7 は円筒カラムに充てんした鹿沼土にトリクロロエチレン原液を注入し，降雨浸透を与えた時のカラム浸出液に含まれる濃度変化を描いている。図示のように浸出開始からほぼ飽和溶解度に近い濃度で溶出していることが分かる。また注入量の 80~85% のトリクロロエチレンが溶出することも確かめられた。地下水流れによる溶出実験も行い，この場合は降雨浸透ほどではないにしても，50 mg/l と基準値の 1,700 倍の濃度で溶出することが明らかにされた。

さらに静岡市の調査では，汚染源から下流に向かって，帯水層内のテトラクロロエチレン濃度の鉛直分布を連続測定した(図 I.8)。この結果，汚染源の直下では帯水層の上部からテトラクロロエチレンが検出されるが，下流に行くに従って徐々に下層へと広がり，帯水層全体が汚染されていくことが明らかにされた。この現象は，汚染源の直下で帯水層の上部に滞留しているテトラクロロエチレンが地下水に溶出していることを示唆している。このように，土壌中にある汚染物質は降雨浸透に伴い溶出して地下水に至り，地下水にある物質は直接地下水流れに溶け出して，広域的な地下水汚染へと発展して行く。

(7) 汚染機構のまとめ

汚染源が明らかになった事例のほとんどは，装置や容器からの汚染物質の漏えい，排水の地下浸透や廃棄物の埋め立てなど原液に近い物質の地下浸透が少なからず関係している。揮発性有機塩素化合物は水より重く，サラサラした液体であり，土壌にも吸着しにくいことから，土壌表層

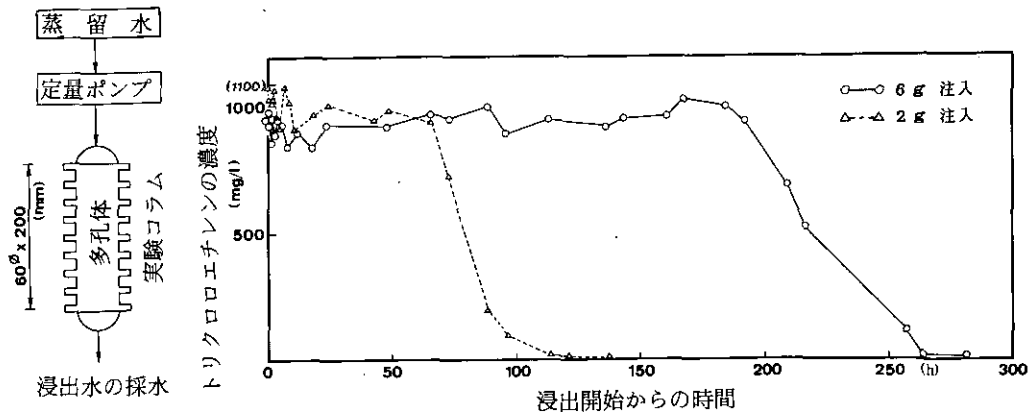


図 I.7 降雨浸透による土壌からのトリクロロエチレンの溶出

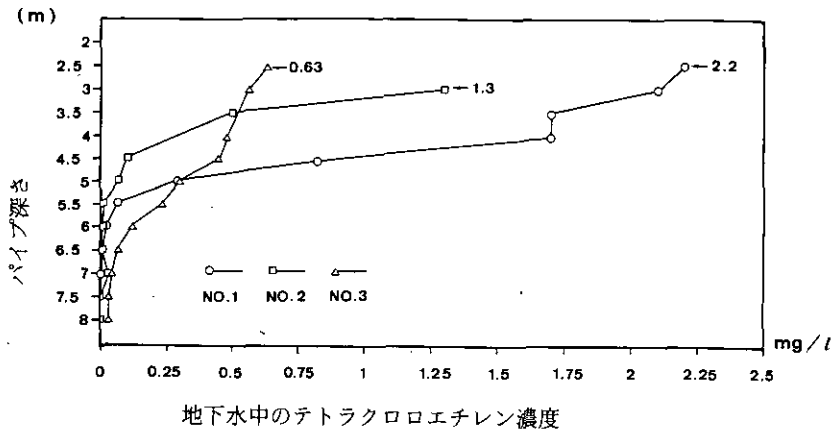


図 I.8 地下水におけるテトラクロロエチレン濃度の鉛直分布

の有機物層を通過すれば容易に地下水帯にまで達する。水に溶けにくい、水道水水質基準値をベースにするとトリクロロエチレンで 37,000 倍も溶解し、しかも微生物分解を受けても一般には反応速度が遅い。さらに生産量は年間数万トンと数多い化学物質の中でも多い部類に属し、比較的開放的な形態で使用されるため、環境への侵入割合が高い。このように見ると揮発性有機塩素化合物は地下水汚染を引き起こしやすい要因を備えており、広域的な地下水汚染が顕在化したのは必然の結果であるといえる。これらの要因をまとめると次のようである。

- | | |
|-------------------|----------------|
| ① 使用量の多いこと | ⑤ 難分解性であること |
| ② 環境への侵入割合が高いこと | ⑥ 土壤に吸着されにくいこと |
| ③ 地下水へ短い経路を通過すること | ⑦ 水に溶解すること |
| ④ 物理化学性に特徴があること | ⑧ 微量汚染物質であること |

2.2 トリクロロエチレンの土壤浸透に及ぼす共存界面活性剤の影響

(1) はじめに

トリクロロエチレンを始めとする揮発性有機塩素化合物は物理化学的特性に特徴があることから、土壤における下方浸透の挙動は水溶性物質とはまったく異なる。特に実際の土壤にはフミン質や排水から流入する高分子量有機物、界面活性剤などが共存し、有機的な雰囲気を持つ空間が存在するため、これらの揮発性有機塩素化合物の下方浸透挙動はいろいろな影響を受け、複雑となることが考えられる。ここではこのような共存有機物の影響を知ることを目的として、陰イオン性界面活性剤である直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸 (LAS) が共存した時のトリクロロエチレンの溶解度と浸透挙動を検討した。

(2) 実験方法

実験はすべて 25°C の恒温室内で行った。LAS は、バッチ法の実験では和光純薬製の直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸標準品を、カラム法の実験では和光純薬製の衣料用合成洗剤試験用標準品を用いた。トリクロロエチレンは特級試薬を用い、必要に応じてファットレッド 7B 色素で染色した。実験は次の二通りについて行った。

(A) バッチ法

50 ml のバイアルビンに 0~5,000 mg/l の LAS 水溶液を入れ、トリクロロエチレンを適量加えた。揮散を防ぐために密栓し、スターラーでゆっくりとかくはんして溶解平衡にした後、水溶液中のトリクロロエチレンを n-ヘキサンに抽出し、ガスクロマトグラフ FID で定量した。

(B) カラム法

内径 2.5 cm, 長さ 40 cm のガラス管に平均径 0.8 mm のガラスビーズまたは 0.2 mm のガラス粉末を 100 g 詰めて飽和多孔体を作り、カラム上端からトリクロロエチレンを 2 ml 滴加し、0, 200, 2,000 mg/l の LAS 水溶液で溶出した。カラム底からの浸出液に溶解したトリクロロエチレンを n-ヘキサンに抽出し、ガスクロマトグラフ FID で定量した。

(3) 界面活性剤共存下の浸透と溶解

(A) 臨界ミセル濃度

ドデシルベンゼンスルホン酸の臨界ミセル濃度を求めるために行った電気伝導度法及びピナシアノール色素法の結果を図 I.9 に示す。電気伝導度は LAS イオンの数に対応することから LAS の濃度上昇とともに直線的に上昇するが、臨界ミセル濃度を越えるとミセル表面で部分的に対イオンの固定が生じるため、電気伝導度の上昇は緩やかになる。図 I.9 のグラフの変曲点より臨界ミセル濃度は約 500 mg/l と求められた。一方、ピナシアノール色素は臨界ミセル濃度以下の溶液では赤い色を呈するが、ミセル溶液中では青色となる。図 I.9 よりピナシアノールの変色より求めた臨界ミセル濃度は 200~500 mg/l の間にあることが分かる。以上の結果よりバッチ法の実験に用いたドデシルベンゼンスルホン酸の臨界ミセル濃度は約 500 mg/l である。

(B) 界面活性剤共存下の飽和溶解度

バッチ法により求めた共存 LAS 濃度とトリクロロエチレンの飽和溶解度との関係も図 I.9 に示した。トリクロロエチレンの飽和溶解度は共存 LAS 濃度が臨界ミセル濃度以下では上昇は見られず、およそ 1.2 g/l で一定であった。このことは単一イオンとして溶解している LAS はトリクロロエチレンの溶解度には影響を与えないことを示している。しかし臨界ミセル濃度よりも高濃度の領域ではトリクロロエチレンの飽和溶解度は著しい上昇を示した。この結果は、トリクロロエチレンはミセル可溶化によりミセル相内へと溶解し、そのため溶液全体としての溶解度が上昇することを表している。

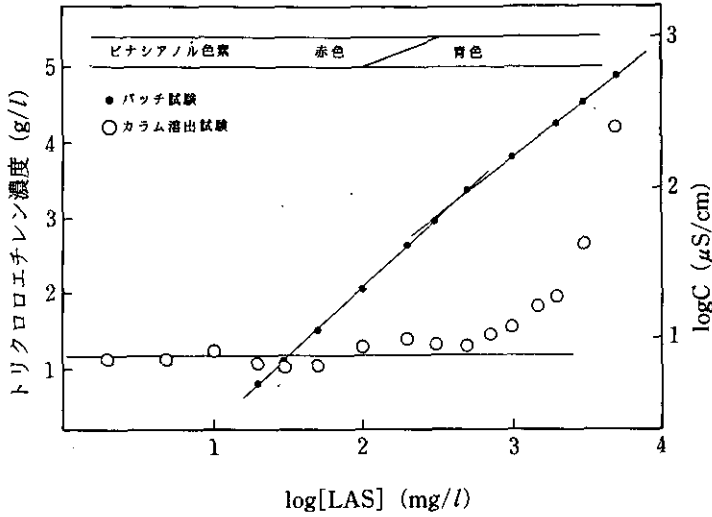


図 I.9 直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸 (LAS) の臨界ミセル濃度とバッチ法によるトリクロロエチレンの溶解度

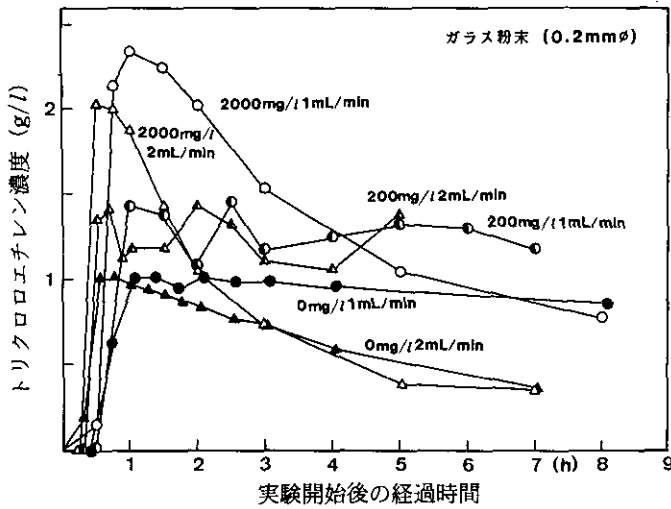


図 I.10 ガラス粉末カラムにおけるトリクロロエチレンの溶出曲線

(C) 界面活性剤共存下の溶出

ガラス粉末のカラムを用いて溶出試験を行った結果を図 I.10 に、ガラスビーズのカラムによる結果を図 I.11 に示す。ガラス粉末のカラムを用いた系では浸出液中のトリクロロエチレン濃度はバッチ法による結果とほぼ等しくなった。臨界ミセル濃度よりも高い 2,000 mg/l の LAS を溶離液とした場合、純水への飽和溶解度 (1,100 mg/l) のおよそ 2 倍の濃度でトリクロロエチレ

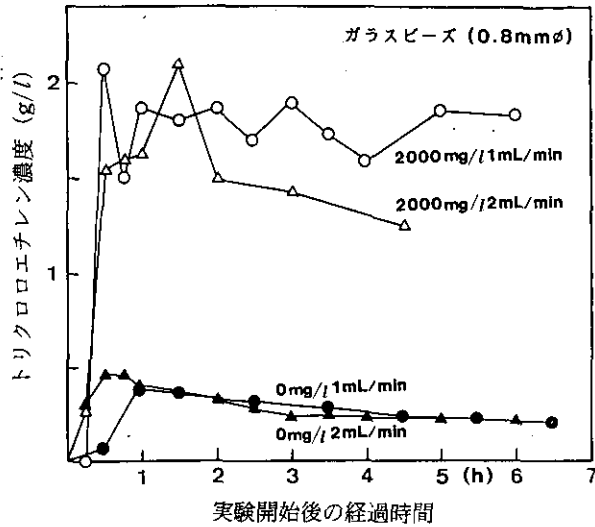


図 I.11 ガラスビーズカラムにおけるトリクロロエチレンの溶出曲線

ンは溶出したが、臨界ミセル濃度以下の 200 mg/l では溶出濃度の上昇はそれほど大きくはなかった。一方、ガラスビーズのカラムを用いた場合、LAS を含まない水で溶離するとトリクロロエチレンは水への飽和溶解度よりも低濃度で溶離した。これはビーズ間の孔隙が大きいため、流れの中にトリクロロエチレンと十分に接触しない部分が生じたためと見られる。 200 mg/l の LAS 水溶液で溶離した場合にはトリクロロエチレンの原液が細粒となって流出し、このため再現性のある濃度測定は行えなかった。ガラス粉末の場合には孔隙が小さいため、トリクロロエチレン原液は多孔体の上端に滞留した状態で LAS 溶液と接触し、溶解が起きるが、ガラスビーズの場合には孔隙が大きいため LAS 溶液による表面張力の減少と相まって、トリクロロエチレンは細粒として移動すると考えられる。ミセルの生じていない 200 mg/l の LAS 溶液では可溶化が起こらないため溶液の保持能力が小さく、乳化作用による細粒効果に加わって、原液の流出が起きるものと考えられる。

(4) まとめ

本研究により得られた結果を見ると、LAS が共存しない場合にはガラスビーズのサイズにより原液の移動のしやすさが決まることなど、これまでに行われてきた実験結果と大差ないが、LAS のような界面活性物質が共存することでトリクロロエチレンの挙動は大きな影響を受けることが分かる。特にバッチ法の実験においてはミセル可溶化の影響のみが確認できたが、カラム法の結果からはミセル可溶化のほかに表面張力の減少や乳化が大きく関与していることが示唆された。

土壤に含まれる有機物の有害化学物質の移動特性に及ぼす影響については、従来フミン質や界

面活性剤を用いたバッチ法で研究が行われており、ミセル可溶化の影響が大きいと考えられてきた。しかし今回の研究結果を考え合わせると、共存物質が臨界ミセル濃度よりも低濃度であっても、カラムでの浸透挙動は影響を受ける可能性が十分にあると結論できる。

2.3 揮発性有機塩素化合物の土壤微生物の生存・増殖能と浄化能に及ぼす影響

(1) はじめに

土壤生態系は細菌、菌類、原生動物、後生動物など多様な生物群により構成されており、土壤に負荷された有機物を分解・無機化する重要な役割を担っている。井戸にでも投棄されない限り、一度は土壤圏を通過するにもかかわらず、土壤生態系に及ぼす揮発性有機塩素化合物の影響についてはほとんど知られていないのが現状である。また重金属による影響などの試験結果と比較することによって、揮発性有機塩素化合物の相対的な毒性の強さも知ることができる。そこで環境庁調査結果で検出率の高かったトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンと1,1,1-トリクロロエタンの3物質について土壤生物の生存・増殖能及び浄化能に及ぼす影響を実験的に調べた。

(2) 実験材料と方法

(A) 供試土壤生物

土壤動物培養実験では土壤トレンチより分離した原生動物 *Colpoda* sp., 後生動物輪虫類 *Philodina erythrophthalma*, 貧毛類 *Aeolosoma hemprichi*, *Enchytraeus buchholzi* の4種を用いた。*Colpoda* sp., *P. erythrophthalma*, *A. hemprichi* はLE培地(レタスと卵黄の抽出液)に混合細菌を懸濁させ、増殖した細菌類を食物源として継代培養し、実験に供した。また、有機物除去特性の評価試験では土壤微生物として土壤懸濁上澄み水を用いた。

(B) 土壤生物培養実験

微小動物の培養試験では、土壤動物の食物源となる混合細菌をLE培地に懸濁させたものを125 ml 容バイアルビンに20 ml 分注し、分注後土壤動物 *Colpoda* sp. は100~200 N/ml, *A. hemprichi* は0.5~1 N/ml, *P. erythrophthalma* は50~100 N/ml となるよう接種した。その後液巾濃度が所定の濃度となるよう揮発性有機塩素化合物を添加した。さらに、土壤動物 *E. buchholzi* の生存試験では、培養液として1/750 M リン酸緩衝液を用い、125 ml 容バイアルビンに同緩衝液を10 ml 分注し、分注後 *E. buchholzi* を20個体接種した。接種後、先と同様に揮発性有機塩素化合物の液中濃度が目的の濃度となるよう調節した。いずれの実験も培養は密閉系で20°Cの暗所で行い、培養後個体数の変化を *Copoloda* sp. と *E. buchholzi* で1日おきに、*A. hemprichi* と *P. erythrophthalma* で4日おきに計数した。揮発性有機塩素化合物の土壤動物に及ぼす影響は増殖速度が50%に低下する濃度 EC_{50} より、また *E. buchholzi* については生存率が50%に低下する濃度 LC_{50} より評価した。

(C) 有機物除去特性評価試験

この実験では BOD 測定用希釈水を用いて揮発性有機塩素化合物飽和溶液を作り、この飽和溶液を BOD 測定用希釈水、グルコース、L-グルタミン酸標準溶液及び土壌懸濁上澄み水で適宜希釈し、所定の揮発性有機塩素化合物濃度となるように調節した。調節後フランビンに分注し、水封して 20°C の暗所で培養し、培養後 0, 1, 3, 5 日後の DO 値を測定し、DO の消費量を求めた。このとき、DO が添加されたグルコース・グルタミン酸の濃度の分解に必要とされる DO 量を 100 とし、揮発性有機塩素化合物の添加濃度の増大に対する DO 消費の減少量から有機物除去能に及ぼす影響を評価した。

(3) 土壤動物に及ぼす影響

(A) 増殖能に及ぼす影響

3 物質の中では最も毒性が強いテトラクロロエチレンに対して、*Colpoda* sp., *P. erythro-phthalma*, *A. hemprichi* の増殖能はそれぞれ 6.7, 13.4, 3.9 mg/l まで全く影響は現れず、またすべてが死滅する濃度はそれぞれ 150, 107, 31.2 mg/l とかなりの高濃度であった。トリクロロエチレンと 1,1,1-トリクロロエタンについては、これらの値よりさらに高濃度まで影響のないことも明らかにされている。一連の実験結果より、EC₅₀ 及び LC₅₀ を整理すると、表 I.6 のようである。

次に、本研究で行った培養実験結果と重金属や界面活性剤などの化学物質の毒性とを表 I.7 に比較している。表 I.7 に見るように、土壤動物の揮発性有機塩素化合物に対する EC₅₀ と LC₅₀ は重金属や界面活性剤に比べて高く、揮発性有機塩素化合物は重金属等の有害化学物質に比べて毒性の低い物質であることが分かる。

(B) 有機物除去能に及ぼす影響

DO 消費量から有機物除去能に対する揮発性有機塩素化合物の影響を調べた結果、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタンの順に、125, 19, 56 mg/l までは全

表 I.6 微小動物の揮発性有機塩素化合物に対する EC₅₀ 及び LC₅₀

微小動物	EC ₅₀		
	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
<i>P. erythro-phthalma</i>	92	33	162
<i>A. hemprichi</i>	47	13	92
<i>Colpoda</i> sp.	75	64	205
	LC ₅₀		
<i>E. buchholzi</i>	125	81	390

(mg/l)

表 I.7 微小動物の重金属と界面活性剤に対する EC₅₀ 及び LC₅₀

微小動物	EC ₅₀			LC ₅₀	
	Cu	Zn	Cr	LAS	AE
<i>P. erythrophthalma</i>	5.4	9.2	1.4	17.5	15.8
<i>A. hemprichi</i>	0.9	3.4	0.04	7.1	7.1
EC ₅₀					
<i>C. campylum</i>	0.32	8.8	12.9	5.8	14.2
<i>Opercularia</i> sp.	0.27	0.42	20.2	18	11.4

LAS: 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (mg/l), AE: ポリオキシエチレンアルキルエーテル。

表 I.8 有機物除去能に及ぼす揮発性有機塩素化合物の影響

酸素消費影響濃度	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
対照を100とした時の50%低下する濃度	330	110	460

(mg/l)

く影響を受けず、完全に阻害される濃度はそれぞれ 500, 133, 530 mg/l であった。また対照に対して 50%有機物除去能が低下するときの揮発性有機塩素化合物濃度は表 I.8 のとおりである。

(4) まとめ

トリクロロエチレン等 3 物質の土壌動物の生存・増殖や浄化能に及ぼす影響を調べた結果、いずれの実験でも毒性の強さはテトラクロロエチレン>トリクロロエチレン>1,1,1-トリクロロエタンとなり、これは水道水水質基準値の順位と一致している。3 物質の中では最も毒性の強いテトラクロロエチレンについても 6.7 mg/l 以上の濃度にならないと増殖能は阻害されず、重金属等と比べて毒性の低い物質といえる。都市域の降雨中にも揮発性有機塩素化合物は含まれているが、その濃度はトリクロロエチレンで最大 1 µg/l 程度であるから、降雨の浸透が土壌微生物の増殖や浄化能に影響を及ぼすことはない判断される。

2.4 揮発性有機塩素化合物の微生物分解

(1) はじめに

環境庁調査を始め自治体の調査でも、汚染された地下水からトリクロロエチレンやテトラクロロエチレンとともに、ジクロロエチレンやジクロロエタンが検出されることが多い。これらの揮発性有機塩素化合物は 1,2-ジクロロエタンと 1,1-ジクロロエチレンを除いて、使用されていないか、使用されていてもその量はわずかと考えられるにもかかわらず、年間数万トンも使用されているトリクロロエチレン等と汚染のレベルはあまり変わらず、これらの汚染物質の起源にトリク

ロロエチレン等の分解を予想させ、その分解機構の一つとして微生物分解が考えられる。

さらに、揮発性有機塩素化合物を効率よく分解する微生物を分離・培養し、バイオリアクターにまで発展させることができれば、人為制御可能な範囲で、排ガスや排水処理に役立てることができる。こうした視点から、全国各地の土壌や汚泥の揮発性有機塩素化合物の分解特性を調べ、これと並行して微生物分解菌の検索を行った。

(2) 嫌氣的分解

分解実験には、68 ml のバイアルビンを用い、これに土壌と蒸留水を加え 50 ml とした後に、対象物質を添加した。栓をした後、アルミシールを行い一定時間反応させ、対象物質の減少量より分解速度を調べた。土壌は乾燥重量で 5 g とし、対象物質はヘッドスペースガスクロマト法により分析した。0.5~1 日後の対象物質の減少量を土壌への吸着量とし、その後の減少量を分解量とした。供試土壌には、蓮田土壌、水田土壌、畑土壌の表層土及び森林の表層より 5 m の深さのものをを用いた。

トリクロロエチレンとテトラクロロエチレンの蓮田 3 種、水田 2 種及び畑土壌 2 種における分解曲線を図 I.12 に示す。トリクロロエチレンとテトラクロロエチレンはバイアルビン当たり 5 μg ずつ添加した。テトラクロロエチレンの場合、蓮田-1、蓮田-2、蓮田-3 の系でそれぞれ 50% 分解されるのに 12 日、16 日、14 日を要した。水田-1、畑-2 の系ではそれぞれ 26 日、27 日を要した。分解速度は蓮田土壌、水田土壌、畑土壌の順に大きく、いずれの土壌でも 33 日目にはほぼ完全に分解された。一方トリクロロエチレンの場合、蓮田-1、蓮田-2、蓮田-3 の系では、50% 分解するのにそれぞれ 16 日、33 日、27 日を要した。水田-2 の土壌では 40 日後に 40% が分解され

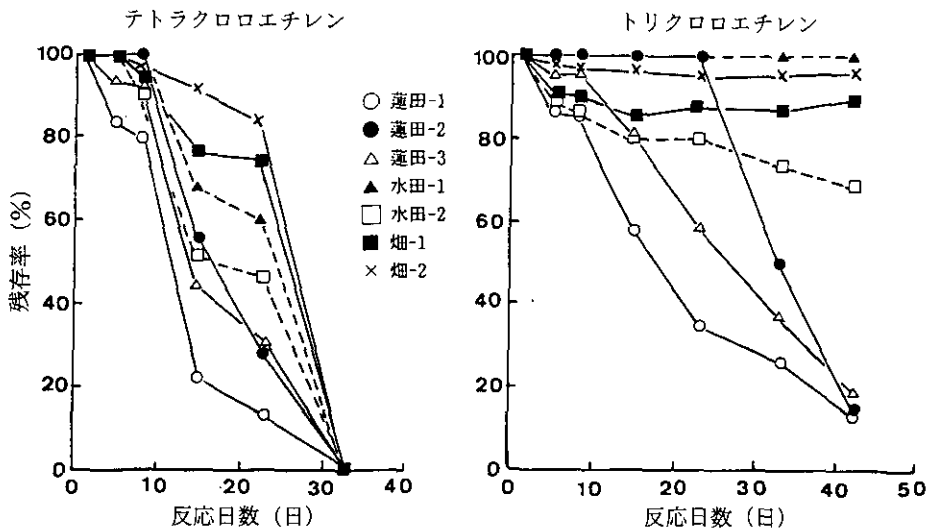


図 I.12 土壌中のテトラクロロエチレンとトリクロロエチレンの分解

たが、水田-1の系では全く分解されなかった。また畑土壤では分解が10%で止まり、それ以上分解は進まなかった。蓮田土壤は両物質に対し、高い分解能を有するが、蓮田土壤の炭素含量は3.4~5.1%と有機物に富んでおり、また反応中のORPは-300 mV以下であることから、他の土壤に比べより強い嫌気性になっているために速い分解速度が得られたものと考えられる。なお森林の地下5mの土壤では100日後でも両物質ともにほとんど分解されなかった。さらに、土壤を滅菌すると分解が認められないことから、分解には微生物が関与しているものと考えられた。

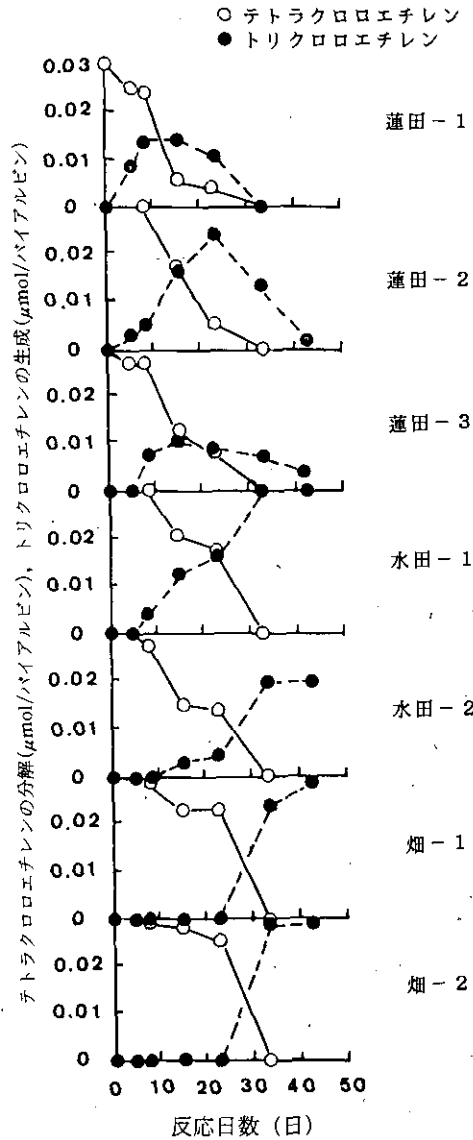


図 I.13 テトラクロロエチレンの分解とトリクロロエチレンの生成

テトラクロロエチレンの分解に伴い、未知のピークが認められ、ガスマス分析を行ったところ、トリクロロエチレンであることが判明した。図 I .13 にテトラクロロエチレンの減少量とトリクロロエチレンの生成量を示した。蓮田-1 の系では、 $0.03 \mu\text{mol}$ のテトラクロロエチレンの減少に伴いトリクロロエチレンが $0.015 \mu\text{mol}$ 生成し、次いでトリクロロエチレンも分解された。蓮田-2 及び蓮田-3 の系ではテトラクロロエチレンの 30~90% がトリクロロエチレンに変換され、水田や畑土壌の場合は、テトラクロロエチレンの分解によってトリクロロエチレンが生成されるが、生成されたトリクロロエチレンのほとんどは分解を受けず蓄積した。このように土壌中では、嫌気条件下でテトラクロロエチレンが分解され、定量的にトリクロロエチレンに変換すること、トリクロロエチレンはテトラクロロエチレンに比べ分解されにくいことが明らかになった。

蓮田-1 の土壌は、 100 mg/l という高い濃度のテトラクロロエチレンを分解でき、分解に際し各種の中間物質の生成が認められた。ガスマス分析の結果、トリクロロエチレン、cis 1,2-, trans 1,2-及び 1,1-ジクロロエチレンであることが判明した。したがってテトラクロロエチレンは嫌気条件下で一つずつ脱塩素され、分解されていくものと考えられる。

(3) 好氣的分解

(A) 分解菌の分離と培養

全国各地の土壌や汚泥 128 サンプルを分離源として、トリクロロエチレンの分解菌の分離を試みた結果、高濃度のトリクロロエチレンを分解できる混合培養系を見つけ、分解菌であるメタン資化性菌 M 株の純粋分離に成功した。混合培養系の分離には、155 ml 容のバイアルビンに 30 ml の完全無機塩培地を加え、これに土壌、汚泥を添加し、さらに水相に 1 mg/l になるようトリクロロエチレンを加え集積培養を繰り返した。この際、バイアルビン当たり 20 ml のメタンを注入した。この結果、トリクロロエチレンをよく分解する混合培養系 MU-81 を見いだすことができた。

図 I .14 に混合培養系におけるトリクロロエチレンの分解を示す。トリクロロエチレン濃度を $35 \mu\text{g/l}$ で開始したが、菌の増殖は実験開始後 2~3 日にかけて急激に増加し、これに伴いトリクロロエチレンが減少し、培養 3 日後には 90% 以上が分解された。また菌の増殖に伴いメタン及び酸素の減少が認められた。

表 I .9 に種々の揮発性有機塩素化合物に対する MU-81 の分解力を示す。トリクロロエチレン、cis 1,2-, trans 1,2-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエチレン、クロロホルムは 1 週間以内に大部分が分解された。しかし、1,1,2,2-テトラクロロエタンや 1,1,2-トリクロロエタンは分解されにくく、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン及び四塩化炭素はほとんど分解されなかった。また分解されても、中間物質の生成は認められなかった。MU-81 系はメタン、メタノール、エタノール、グルコースを資化できるが、メタン以外で培養するとトリクロロエチレンの分解能が著しく低下、消失する傾向が認められた。

混合培養系 MU-81 は増殖にメタンを必要とすることからメタン資化性菌がトリクロロエチレ

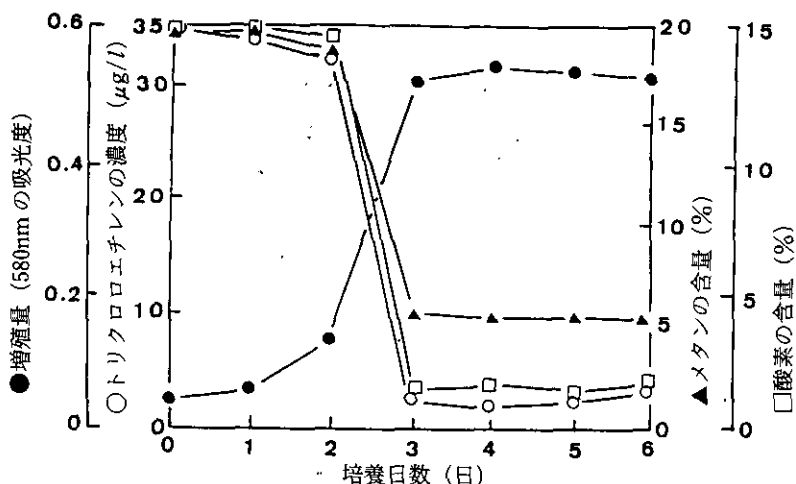


図 I.14 トリクロロエチレンの混合培養系による分解

表 I.9 混合培養系 MU-81による揮発性有機塩素化合物の分解

化 合 物	初期濃度 ($\mu\text{g/l}$)	培養日数 (日)	分解率 (%)
テトラクロロエチレン	169	8	4
トリクロロエチレン	334	8	95
cis-1,2-ジクロロエチレン	435	8	93
trans-1,2-ジクロロエチレン	470	8	98
1,1-ジクロロエチレン	3	8	73
モノクロロエチレン	6	8	100
1,1,2,2-テトラクロロエタン	921	7	24
1,1,1-トリクロロエタン	54	7	6
1,1,2-トリクロロエタン	87	7	55
1,2-ジクロロエタン	83	7	100
四塩化炭素	60	7	5
クロロホルム	16	7	98

ンの分解に関与していることが考えられ、菌の純粹分離を試みた結果、メタン資化性菌M株を純粹に分離することに成功した。図 I.15 に M 株の電子顕微鏡写真を示す。M 株は運動性を持たないグラム陰性の桿菌で、メタンやメタノールを唯一の炭素源として増殖でき、新種の株と考えられることから、*Methylocystis* sp. M 株と命名した。分解特性は図 I.16 に示すように、混合培養系の MU-81 とほぼ同様の性質を示した。これまでに報告された純粹株によるトリクロロエチレン分解濃度は 1 mg/l 以下であるのに対し、本菌は 10 mg/l と高濃度のトリクロロエチレン中でも増殖し、分解できた。

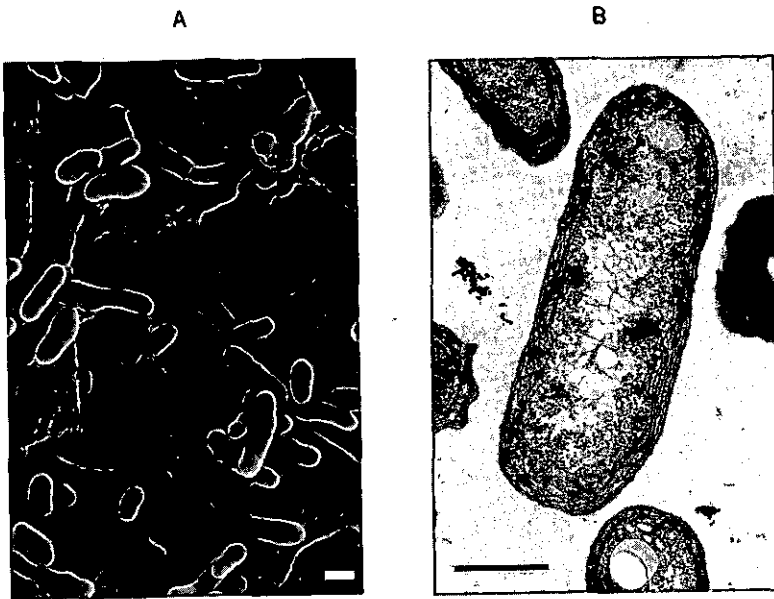


図 I.15 M 株の電子顕微鏡写真

A：走査型電顕，B：透過型電顕による超薄切片。
 スケールバーは1 μm (A) または0.5 μm (B) を示す。

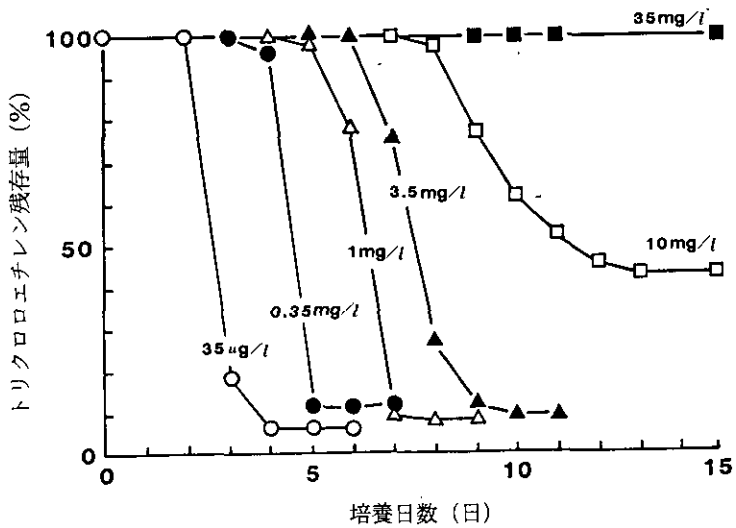


図 I.16 各種濃度トリクロロエチレンのM株による分解

トリクロロエチレンのM株による分解経路を¹⁴C-トリクロロエチレンを用いて検討した。その結果、トリクロロエチレンは分解されて炭酸ガス、ジクロロ酢酸及びグリオキシル酸に変換され、特に混合培養系 MU-81 ではジクロロ酢酸とグリオキシル酸はさらに分解されて炭酸ガスになることが確認された。これら分解産物の生成比率を図 I .17 に示すが、M株単独ではトリクロロエチレンのほとんど（約 75%）は水溶性化合物（ジクロロ酢酸、グリオキシル酸等）に分解されるが、混合培養系では約 40%が炭酸ガスに分解された。これらの結果より、図 I .18 に示すようなトリクロロエチレンの分解経路が推定された。

(B) 分解菌の応用

このような分解菌を用いた処理装置として、分解菌を適当な担体に包括固定化し、バイオリアクターとして使用する方法が有効と考えられる。M株を固定化し、リアクターとして応用するために、各種固定化剤を用いた固定化菌体の分解速度について検討を行った。固定化剤として高分子電解質、光架橋性樹脂、ウレタン樹脂、アガロース、カラギーナン及びアルギン酸を検討した結果、図 I .19 に示すようにアガロース、カラギーナンとアルギン酸で固定化した場合には良効な分解が認められ、特にアルギン酸の場合、1 mg/l のトリクロロエチレンは 14 時間で 90% 以上分解された。また、図 I .20 に示すようにアルギン酸固定化菌体は 35 mg/l の高濃度でも分解でき、固定化菌体濃度をさらに高めることにより 100 mg/l 以上でも分解されることが認められた。一方、トリクロロエチレンは排ガスとしても排出されるため、ガスとして投与したトリクロロエチレンに対する分解能も試験した。この結果、十分な分解力が認められ排水と排ガス両方に対応するバイオリアクターとしての応用が可能であることが示唆された。

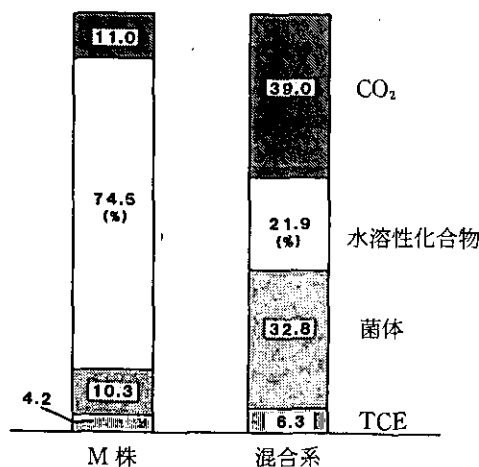


図 I .17 M株単独及び混合系におけるトリクロロエチレン分解産物の生成パターン

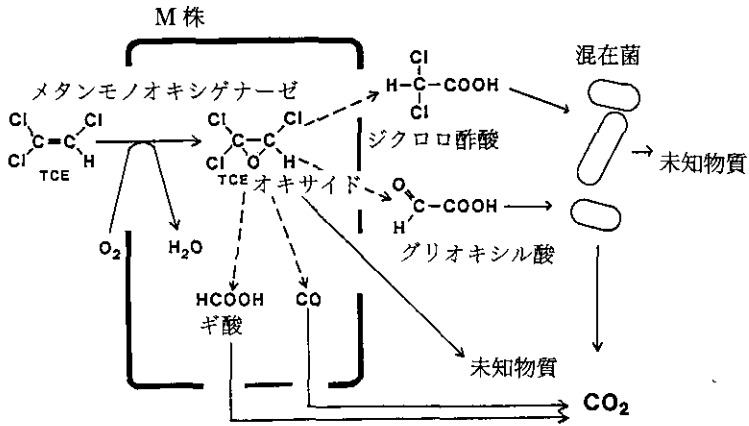


図 I.18 M株におけるトリクロロエチレン分解推定経路

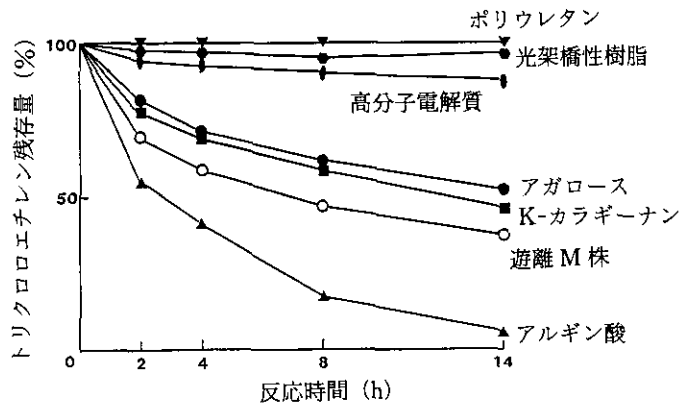


図 I.19 各種固定剤によるトリクロロエチレンの分解

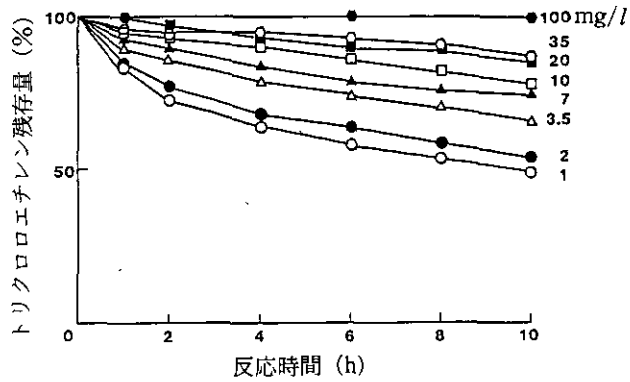


図 I.20 各種濃度トリクロロエチレンの固定化菌体による経時的分解

(4) まとめ

蓮田土壌を用いた嫌気条件下のテトラクロロエチレンの生分解実験から、中間生成物としてジクロロエチレンの3つの異性体が確認されたことは、汚染地下水からトリクロロエチレンやテトラクロロエチレンと共に検出されるジクロロエチレンの起源として、微生物分解の存在を科学的に証明したものである。また地下5mから採取された土壌には生分解能がなかったことから、実際の場合では廃棄物中あるいは帯水層に至る土壌中でジクロロエチレンが生成され、地下水に供給されているとも考えられる。さらに、トリクロロエチレンを効率よく分解するメタン資化性菌を分離し、アルギン酸等に固定化することによってバイオリクターの作れることを示した成果は、微生物分解を応用した処理技術に新しい道を開くものといえる。

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

(1) はじめに

地下に存在する汚染物質の存在状態や存在量の推定は、地下水汚染機構の解明や浄化対策を講じる上で中心をなす問題である。それには対象地域内にあるすべての井戸の深さやストレーナ位置を確認し、地質構造や地下水の水質分析を行う必要がある。このようにして得られた汚染の3次元構造と当該物質の使用実態調査から、汚染源の特定作業に入ることになる。それでは、こうした調査がスムーズに運ぶのかというと、そうではない。大抵の場合、地下水中で汚染物質の等濃度線が描けず行き詰まる。一般に都市域では井戸が少なく、あっても等濃度線を描くに適切な位置にないからである。また、ボーリング調査や観測井の設置は地下水汚染調査の基本であるが、汚染地域全域でこれらの調査を実施することは、経費の面から現実的でない。

こうした現状を打開する手法に表層土壌ガスの分析がある。トリクロロエチレン等は高揮発性物質であり、土壌や地下水中に汚染物質が存在すると、不飽和土壌中に揮散し、土壌表面にまで上昇してくる。この表層土壌ガスに含まれる揮発性成分を捉えれば、土壌や地下水に含まれる汚染物質を直接調べることなく、間接的に汚染の広がりが見られ、汚染源特定のための重要な資料となる。

モニタリングという性格上、多くの試料をこなす必要があり、ある一定の精度を保持しつつ、迅速に低コストで実施できる方法が最良である。検知管法等、既に実用化されている手法もあるが、当研究所でも新たにn-ヘキサン法を考案した。これらの手法を整理し、現地への適用例を紹介するとともに、土壌ガスを用いた地下水汚染モニタリングの現状と将来への発展性について検討した。

(2) 土壌ガスの採取と分析

土壌ガスの採取と分析には大略次の2つがある。

①土壌ガスそのものを採取し、分析する。

②吸着剤に固定し、分析する。

土壤ガスモニタリングでは、未知の汚染物質の存在位置を探索することから、ある方向性は持っていないが、現地で試行錯誤的に多量の試料を扱うことになる。そのため、ガス採取・分析が簡便で迅速、そして現地で濃度が読み取れる手法が望まれる。ガスクロ分析と同程度の分析精度を有する機器が既に米国で開発・使用されているが、これについては我が国ではまだ使用例はない。

①に属する方法として、従来よりガス漏れチェックに使用されてきた検知管がある。対象ガスを試薬の封入されたガラス管を通して吸引し、試薬の色変化からガス濃度が得られる。土壤ガス調査では、ボーリングバーやハンドオーガで直径3 cm程度、深さ1~2 mの孔を掘り、孔底からガスを適宜50~100 ml吸引する。調査が簡単で現場で濃度が分かるなど、簡便であるが、1つの孔から1つの物質濃度しか得られないこと、対象ガス濃度が数ppm以上でない精度が得られないことが課題として残る。

②の吸着剤に物質を固定・濃縮する手法は、一般に大気汚染の分野で用いられている。吸着剤には活性炭やテナックス等がある。ベンゼン・トルエン・キシレン等の石油資源地化学探査として、米国(NERI-Petrex)で実用化されたフィンガープリント法は、活性炭を吸着剤に用いた一つである。この手法では活性炭を付着したワイヤーをバイアルピンに挿入し、地下30 cm程度の深さに1~2週間埋設して、その間に地下から拡散してくる揮発成分を活性炭に固定する。回収後、熱分解型質量分析器で分析することから、分子量12~240までの物質がすべて同定できる。分析精度や多種類の物質を同時に同定できる点で優れているが、迅速性や経費の面で課題が残る。

当研究所では、最初に向井がテナックスを吸着剤に用いた表層土壤ガス調査を行った。その後さらに簡易化するためn-ヘキサン法を考案した。土壤ガス採取は検知管とほぼ同じである。図I.21にあるようにテフロンチューブを取り付けたガスタイトシリンジで20 ml程度採取し、1

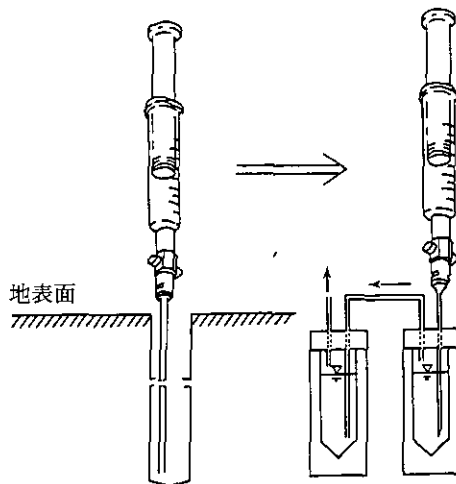


図 I.21 土壤ガスの採取とガス成分の n-ヘキサンへの溶解

m^l容のミニバイアルビン中に入れた0.8m^lのn-ヘキサンに通して、含有成分を溶解させる。試料は研究室に持ち帰り、n-ヘキサンを直接あるいは適宜希釈してガスクロマトグラフ ECD で分析する。

(3) 現地への適用例

(A) 検知管法

汚染物質の土壌ガス濃度がかかなり高くないとこの方法での調査は難しいが、高濃度の排水や原液状の溶剤が地下浸透したと見られる汚染源付近の探査に適する。検知管法で汚染源を見つけた事例もあり、我が国では君津市や静岡市で用いられている。

(B) フィンガープリント法

地下水調査やボーリング調査などの汚染調査の一環として、京都市、高槻市、大町市、熊本市で使用例がある。

図 I .22 は湧水から検出されたテトラクロロエチレンの汚染源探査で得られた結果である。昭

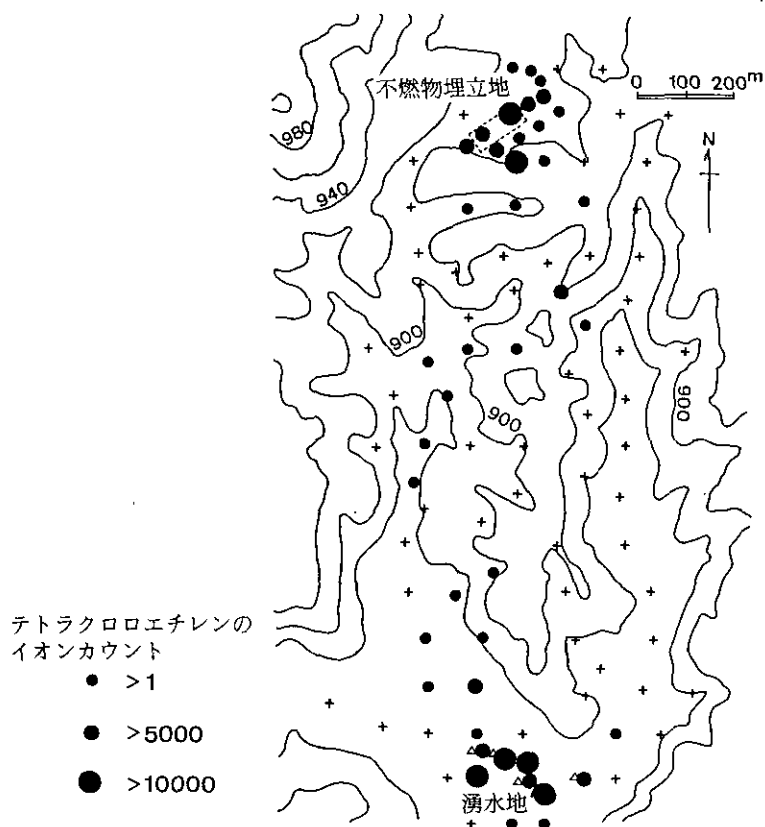


図 I .22 表層土壌ガス中のテトラクロロエチレンイオンカウントの分布
(フィンガープリント法)

和 60 年代の始め、図 I .22 下部に位置する湧水からテトラクロロエチレンが検出されたが、この周辺に使用事業所がなく、また不法投棄の痕跡もなかった。汚染問題の当初から、湧水地北方にある不燃物埋立地との関係が問われたが、湧水を除いて表流水はなく、井戸もないことから、湧水や埋立地を含む地域で 100 m メッシュでフィンガープリント調査が行われた。結果は図示のように埋立地と湧水間の土壤ガス中にはほぼ連続したテトラクロロエチレンの帯が認められた。

(C) n-ヘキサン法

いくつかの汚染地で、n-ヘキサン法による土壤ガス調査が行われているが、ここでは図 I .22 と同じ地域で得られた現地観測例を紹介する。土壤ガス採取深度はフィンガープリントと同じ 30 cm で、図 I .23 は全域調査、図 I .24 は埋立地内で 10~20 m メッシュで得られたテトラクロロエチレンの表層土壤ガス濃度分布である。

フィンガープリント調査結果と同様、埋立地と湧水地の間に連続したテトラクロロエチレンの分布が見いだされ、また埋立地内では高濃度にテトラクロロエチレンを含む土壤ガスが分布することも明らかにされた。

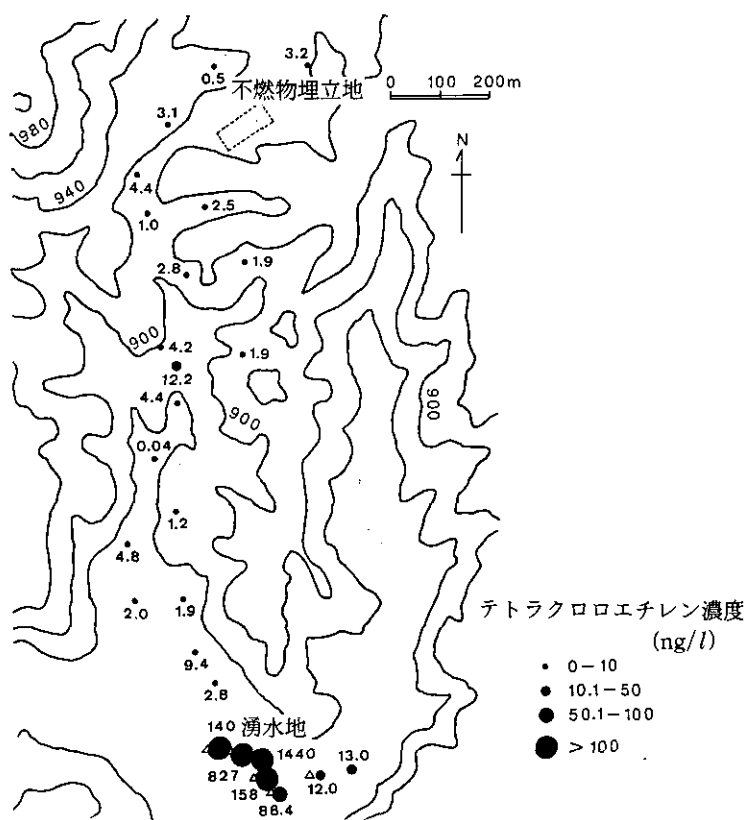


図 I .23 表層土壤ガス中のテトラクロロエチレン濃度の分布 (n-ヘキサン法)

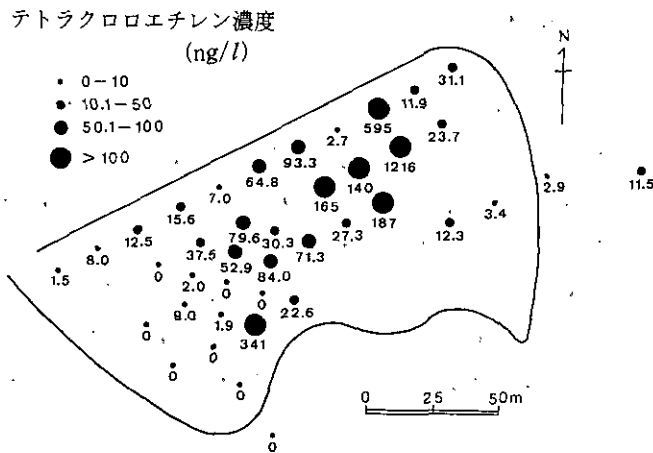


図 I.24 不燃物埋立地における表層土壌ガス中のテトラクロロエチレン濃度分布 (n-ヘキサン法)

(4) まとめ

地下水汚染調査では、既存の井戸やボーリング時に得られた土壌・地下水試料から、汚染物質の分布や汚染の3次元構造を明らかにすることが基本である。ところが現実にはこうした資料が十分に整わないことが多く、これを補うものとして表層土壌ガス調査法がある。表層土壌ガス濃度は地質構造や地下水水面までの深さなどに影響され、地下水濃度と必ずしも対応しないとの指摘もあるが、少なくとも表層土壌中の汚染物質の存在量にはよく対応し、地下での汚染物質の存在状態を知るための資料となり得る。

本研究では調査の簡便性、迅速性、分析精度やコストの面から、検知管法とフィンガープリント法の間位置付けられるn-ヘキサン法を考案し、現地へ適用してきた。結果として、全域的な調査や汚染源付近の調査にも十分に使用でき、所期の目的を達成することができた。ただし、この方法にしても、試料を実験室に持ち帰り、分析する必要がある。

上に見るように、検知管法、フィンガープリント法とn-ヘキサン法それぞれに特長があり、目的に応じて選び、あるいは組み合わせて使用することによって、さらに効果が挙げられると思われる。地下水汚染の範囲など全域的な調査にはn-ヘキサン法等を用い、これによって汚染源を絞り込み、汚染源付近では検知管法が効果的であろう。またn-ヘキサン法では鉄パイプ等を打ち込むことによって、土壌ガスの鉛直分布も捉えることができ、地下にある汚染物質の正確な位置を推定できる可能性もある。

2.6 研究のまとめと今後の課題

(1) 主要な研究成果

1980年代の初頭、米国を始めとする先進諸国で、揮発性有機塩素化合物による地下水汚染が顕在化した。我が国でも1982年度の環境庁による地下水汚染実態調査によって、全国的な規模で揮発性有機塩素化合物による地下水汚染が明らかにされ、そうした中で本特別研究が組織された。揮発性有機塩素化合物関連では5つの研究課題を設定し、地下水汚染機構の解明や微生物分解菌の検索など、地下水汚染未然防止に資することを目的に研究を進めてきた。個々の研究課題で得られた成果の一部は地下水汚染調査マニュアル（日本水質汚濁協会、1990）などに反映され、所期の目的は達成されたと考える。主要な研究成果は各課題ごとにその都度まとめているので、ここでは概要のみ記すことにする。

1) 地下水汚染機構に関する研究

①揮発性有機塩素化合物の大気及び表流水中での濃度やこれらの環境中での挙動に関する知見から総合的に考えて、大気や表流水経由で高濃度の地下水汚染は引き起こされないと判断した。また、これまでの汚染事例から解明された汚染原因と合わせて、装置や容器からの漏れ、排水の地下浸透や廃棄物の埋め立てが地下水汚染の主要な原因と結論した。

②こうした事態が生じると、原液に近い汚染物質が地下に浸透することになる。そこでガラスビーズや鹿沼土を模擬土壌としたトリクロロエチレン原液の浸透実験を行った。その結果、トリクロロエチレン等は水より重く、粘性や表面張力が小さい、サラサラした流れやすい液体であることから、不飽和土壌中を容易に通過し、地下水帯に達することが見いだされた。

③さらに、土壌や地下水中に侵入したトリクロロエチレンは、土壌圏では降雨浸透、地下水圏では地下水流れに、水道水水質基準値の数1,000倍の濃度で溶け出すことが実験的に明らかにされた。

④揮発性有機塩素化合物の使用形態や大気・水・土壌の各環境中における挙動特性から、地下水汚染を引き起こしやすい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

①界面活性剤（直鎖ベンゼンスルホン酸）濃度が500 mg/lとなると、ミセル可溶化が進み、トリクロロエチレンの溶解度は飛躍的に上昇することを見いだした。

②さらに、限界ミセル濃度に達しなくても、表面張力の減少や乳化が起り、トリクロロエチレンの降下浸透の促進されることが明らかとなった。現実の地下環境で、界面活性剤濃度が数100 mg/lになることは考えにくいだが、こうした状況が生じると、揮発性有機塩素化合物の地下浸透や溶出が促進されることになる。

3) 揮発性有機塩素化合物の土壤微生物の生存・増殖能と浄化能に及ぼす影響

①トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンや1,1,1-トリクロロエタンは、数mg/l以上の濃度にならないと土壤微生物の生存・増殖能に影響を及ぼさない。都市域の降雨にも揮発性有機塩素化合物は含まれているが、トリクロロエチレンで1 $\mu\text{g/l}$ か、それ以下であり、この程度では全く影響はないと判断した。

②重金属等との試験結果と比較すると、トリクロロエチレン等3物質は相対的に毒性の低い物質といえる。

4) 揮発性有機塩素化合物の微生物分解

①全国各地から採取した土壤や汚泥128試料の生分解能を調べた結果、蓮田土壤は嫌氣的条件下でトリクロロエチレンとテトラクロロエチレンに対し、高い分解能を持つことが分かった。さらにテトラクロロエチレン分解実験で、分解に伴う中間物質としてトリクロロエチレンとジクロロエチレンの3つの異性体が生成されることを明らかにした。汚染された地下水からトリクロロエチレンやテトラクロロエチレンと一緒にジクロロエチレンも検出されることが多く、この実験結果はジクロロエチレンの起源として微生物分解の介在を証明するものである。

②トリクロロエチレンを効率よく分解するメタン資化性菌を分離し、菌の純粋培養にも成功した。*Methylocystis* sp. M株と命名されたこの分解菌をアルギン酸に固定し、トリクロロエチレンを分解したところ、1mg/lの濃度では14時間で90%以上分解することができた。この成果は微生物分解菌を活用したバイオリアクターの作成と応用が十分に可能であることを示している。

5) 表層土壤ガス成分を指標とした地下水汚染モニタリング

①一般に都市域では井戸の数が少なく、十分な地下水質資料が得られないことから、表層土壤ガス成分を用いて地下にある揮発性物質を探知する手法が便利である。土壤ガス採取の簡便性・迅速性や分析精度を考慮して、n-ヘキサン法を考案し、いくつかの汚染現地で調査した。その結果、汚染の広がりを調べる全域的調査や汚染源周辺の細密調査にも十分に適用できることが分かった。

②既に検知管法やフィンガープリント法が実用化されているが、目的に応じて、選び、あるいは組み合わせて使用すれば、効果的であろう。n-ヘキサン法等によって汚染源を絞り込み、汚染源周辺では検知管法を用いるなどが考えられる。さらにn-ヘキサン法は、鉄パイプ等を打ち込み、少量の土壤ガスを採取することによって、地下にある汚染物質の正確な位置も知ることができる。

(2) 今後の課題

揮発性有機塩素化合物による地下水汚染は、汚染機構を解明しつつ、恒久的な浄化対策を講じる段階に入っている。汚染機構の解明は依然として重要であるが、これにしても土壌からの溶出や地下水での拡散、地下における汚染物質の運命等、地下水汚染の将来予測や浄化対策と結び付くものでなければならない。

浄化対策を講じるには、汚染物質の地下での存在状況や存在量が推定できなければ効果は挙げられない。しかしながら現実には汚染の3次元構造がよく分からず、汚染地全域でボーリング調査を行うには多額の経費がかかるから、本特別研究でも取り上げた土壌ガス調査が必要となろう。n-ヘキサン法や他の手法を組み合わせると調査すれば、おそらくだいたいの平面的な汚染源位置は特定できよう。その後ボーリング調査を行い、直接土壌や地下水を採取すれば、効率よく汚染物質の地下での存在状態を知ることができる。こうした一連の調査手法の開発も今後の課題の一つである。

地下での汚染物質の存在状態から、恒久的な浄化対策が検討される。土壌の撤去、洗い出し、地下水の揚水除去等に加えて、最近では土壌ガスの吸引排除も効果的であると米国環境保護庁(EPA)は報告している。土壌や地下水中から効率よく汚染物質を除去するには、地域の特性や地質構造、汚染の程度等を考慮して決められるが、何より我が国の実情に合ったものでなければいけないし、可能な汚染浄化手法の研究は、今後に残された重要な課題である。

本特別研究で得られた成果や今後の課題は、1990年度より始まる特別研究「トリクロロエチレン等の地下水汚染防止に関する研究」に生かされ、引き続き研究が進められる予定である。

II 重金属関連研究

1 研究の目的

従来、我が国における土壌の重金属汚染については、主に農用地を対象にして、調査や法体系の整備が行われてきた。そして昭和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によれば、「農用地の土壌の汚染防止等に関する法律（昭和45年）」に定められた特定有害物質（カドミウム、銅及びヒ素）が基準値以上検出された地域は、累計で7,050 ha（128地域）に達する。そして、これらに対しては対策事業が着実に進められ、平成元年末日で既に4,180 ha（進捗率59.3%）の改良が完了している。このように、鉱業活動や重金属等を含有する農産物を汚染源とする従来型の農用地汚染は年々減少する傾向にあるが、一方で、我々の不特定の消費生活に由来する土壌汚染が、都市などの人口稠密地域を中心に確実に進行している。我が国には毎年多量の金属原料が輸入され（例えば平成元年には、銅原料約3,400、ニッケル原料約3,300、鉛原料約300、亜鉛原料約1,100、マンガン原料約1,900、クロム約1,000（単位千トン）などが輸入されている（通商白書による））、その一部は国内で金属製品として消費されるとともに、鉱滓や関連廃棄物はほとんどすべてが国内で処分されるので、我が国の土壌は確実に汚染され続けている。事実、東京都内では、東京都庁や原宿駅前の街路樹下の土壌と上野公園の土壌でそれぞれ、138～323（平均206）、109～258（平均173）及び193～315（平均241） $\mu\text{g/g}$ の銅、148～1,357（平均674）、343～814（平均512）及び170～248（平均200） $\mu\text{g/g}$ の亜鉛、55～625（平均284）、84～269（平均144）及び68～325（平均138） $\mu\text{g/g}$ の鉛など、非常に高濃度の重金属が検出されている。現在汚染は表層土壌に限定されるが、汚染が進行していることは否定できない。これに類する土壌汚染は古来、社寺の銅おき屋根の近傍などで局所的に起こっていたが、近年人間活動の活発な都市とその近郊で、多種類の有害物質による土壌の複合汚染（都市型複合土壌汚染）が進行している。

このような現実を背景にして、本特別研究では、重金属の土壌中での挙動と土壌-植物生態系への影響を総合的に検討し、土壌の重金属汚染に関する基礎的知見を蓄積して、将来顕在化するであろう上記の汚染に備えることを目的とした。以下に、本特別研究で実施した各研究項目ごとの目的を述べる。

(1) 土壌中における重金属の存在形態

重金属は土壌中で、一次及び二次鉱物の構成元素として、金属の酸化物や硫化物に取り込まれたり吸着されたりして、さらに粘土などの二次鉱物や土壌有機物に結合して存在する。そして、

これらの形態のいかんは、重金属の土壤中での挙動と植物並びに土壤微生物に対する重金属の可給性（利用されやすさや毒性）を左右する。したがって、重金属の土壤中での形態を明らかにすることは、重金属関連研究の重要かつ基本的な課題の一つであり、その最終目標は、存在形態を粘土鉱物組成、有機物含量、陽イオン交換容量、主要金属（鉄、アルミニウム及びマンガン）含量などの比較的変動の少ない土壤特性やpH、Eh、土壤水分などの変動しやすい特性と関連付け、定式化することにある。しかし、既存の形態分析法には問題点が多く、存在形態に関する信頼できるデータも非常に少ない。ここでは、浮遊選鉱法を応用した新しい形態分析法を確立し、形態分析を容易にすることを当面の目的とした。

（2）重金属等の土壤中における平面分布

先に述べたように、汚染源を特定できる従来型の土壤汚染は減少する傾向にあるが、都市型複合土壤汚染は増加する傾向にある。このような汚染は汚染源を特定できないので、定期的な土壤モニタリングによって監視することが必要となるが、その際、サンプリング地点の選定が最大の課題である。従来、土壤汚染を調査するためのサンプリングは、水田であれば水口、中央、水尻といった具合に半経験的に行われてきた。しかし今後は、統計的に裏付けされたサンプリングの重要性が増すであろう。ここでは、農用地の重金属汚染地、バックグラウンド地域、及び都市をモデル地域として、最適な土壤サンプリングを行うための統計的手法を確立することを目的とした。

（3）植物、特に畑作物の重金属吸収と耐性

従来、水稻に関しては、その重金属吸収と土壤条件との関連などが詳しく調べられているが、畑作物に関する研究は非常に少ない。水田では稲の生育期間に土壤が還元状態となるため、重金属は土壤中では不溶化し、植物への吸収はかなり低く抑えられる。しかし畑地は通常酸化しているので、植物による重金属の吸収は水田での場合とは非常に異なる。畑作物は都市近郊で栽培される場合が比較的多いので、都市型土壤汚染が拡大しつつある現在、畑作物の重金属吸収性とそれに関連する生理特性を早急に明らかにしておく必要がある。さらに稲では、可食部がコメに限定されるのに比べ、畑作物の可食部は多様である。したがって、植物部位による重金属蓄積性の違いや各部位間での重金属移行性なども明らかにしておく必要がある。ここでは、栽培頻度の高い9科34種の畑作物について、重金属の吸収性と耐性、並びにそれらの生理特性の機構を明らかにすることを目的とした。

（4）足尾煙害地に生育する植物の含有金属特性

周知のように、足尾は銅、亜鉛などの重金属ばかりでなくイオウ酸化物によっても甚だしく汚染されているので、現場は都市型複合汚染の究極の状況に類似しているといえる。したがって、

現地の土壌特性とそこに生育する植物の生態学的並びに生理学的特性（重金属吸収性など）を明らかにすることは、都市とその近郊土壌に負荷された重金属類や酸性物質の消長を予測するための貴重な情報を提供する。また、ここで得られる知見は当然、足尾の土壌と植生を回復させるための対策を立てるためにも役立つ。研究では、現地から採取した土壌と植物試料を元素分析し、土壌特性と植物の重金属含有特性を明らかにして、上記の点を考察する。

（５）重金属汚染土壌の微生物、及び（６）重金属の土壌微生物の有機物分解機能に及ぼす影響
土壌中に生息する放線菌、細菌、カビなどの多様な微生物は、土壌中の物質代謝を支配するばかりではなく、地球規模での元素循環にも重要な役割を果たしている。植物遺体は土壌表層で微生物によって分解され、植物に栄養元素を供給するとともに、最終的には二酸化炭素にまで無機化される。また、窒素、イオウ、ヒ素及び水銀などの元素も一部は微生物の作用で気化し、地球規模での循環に組み込まれる。さらに、根圏微生物は種々の有機物質を土壌に放出して、栄養元素や微量金属などを可溶化し、それらの成分の植物への吸収を助けている。しかも、これらの土壌生態系の働きは、多様な微生物機能の総合作用であるので、重金属等の有害物質によってその構成要員の一部が損なわれただけでも系全体は健全に維持されない。そこでまず（５）では、重金属汚染によって土壌の微生物相がどのように変化するか、また、汚染地の微生物はどのような元素（ヒ素）代謝機能を持つかなどを明らかにし、次に（６）では、重金属が有機物の微生物分解にどのような影響を与えるかを明らかにする。

（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

土壌動物は、微生物とともに土壌生態系の重要な要員であり、植物遺体を細かくしたり、それを土中に引きずり込んだりして微生物に利用されやすい形態に変える。また、ミミズのような大型の土壌動物による土壌の物理的かく乱は、土壌に適度な通水性や通気性を与えている。このように土壌動物は微生物と一体となって土壌生態系を構成しているので、重金属の土壌生態系への影響を考える場合、土壌動物への影響も明らかにしておく必要がある。また、健全な土壌には、一平方メートル当たり数 100 匹の大型動物、数万匹の中型動物、そして十兆匹を越す微生物がいるといわれ、その潜在能力は膨大であると予想されるので、土壌生態系の機能を十分把握し、今後は、生活由来の廃棄物などの処理にも有効に利用していかなければならない。ここでは、重金属が代表的な大型土壌動物であるミミズに与える影響を調べるとともに、重金属が土壌の浄化機能に与える影響を土壌の有効利用の面から明らかにすることを目的とした。

2 研究の成果と概要

2.1 土壌中における重金属の存在形態

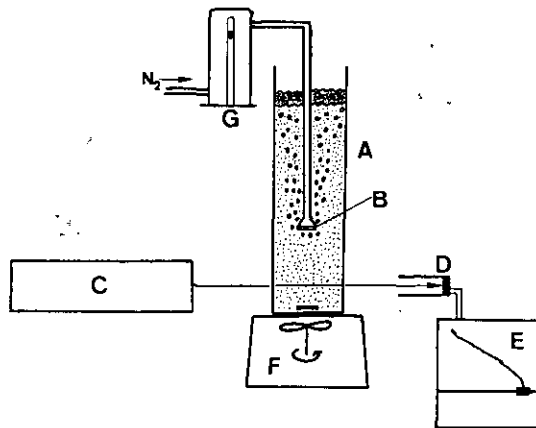
(1) はじめに

元素、とりわけ重金属が土壌中でどのような形態で存在するかは、元素の土壌中での挙動や土壌-植物生態系への影響を考える上で非常に重要である。従来行われてきた元素の存在形態に関する研究は、二つのアプローチに大別できる。一つは農学分野で研究されてきた方法で、植物や土壌微生物への可給態量（利用され得る量）を求めようとするものである。もう一つは、地球化学などの分野で開発されてきた方法で、元素が主にどの土壌成分（鉄やマンガン酸化物、土壌有機物、粘土など）と共存するかを分析しようとするものである。しかし、いずれの方法にも問題点が多いので、別の分析法を確立して、土壌中の元素の存在形態に関する新しい情報を提供する必要がある。

そこで本研究では、古来有用鉱物の選別に用いられてきた浮遊選鉱（浮選）法を土壌試料に適用し、分離された各土壌成分に含有される元素を分析して元素の存在状態を明らかにする方法を検討した。

(2) 浮遊選鉱（浮選）法による土壌成分の分離

土壌成分の浮選は図II.1のような装置を用いて行った。まず浮選セルに緩衝液（ここでは0.01 M 酢酸-トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタンを用いた）、捕集剤及び必要ならば起泡剤を取



図II.1 土壌成分の浮選に用いた装置

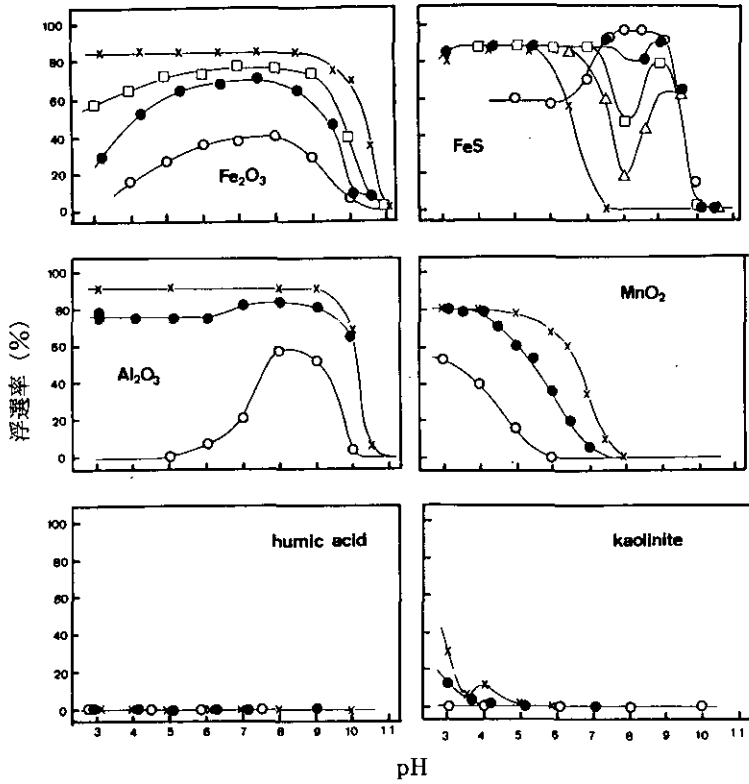
A: 浮選セル(6cm i. d. × 30cm, 500ml), B: ガス通気管(G4ガラスフィルター), C: レーザー光源,
D: フォトダイオード, E: 記録計, F: マグネティックスターラー, G: ガス流量計。

り、水で約 450 ml とする。所定の pH に調整した (水酸化ナトリウム又は塩酸で) 後、最終的に水で 500 ml 定容とする。しばらく窒素ガスを通気 (約 15 分, 5 ml/min) して溶存酸素を追い出した後、浮選したい試料 (粉末, 70~200 mg) を投入してゆっくりとかくはんし (約 30 分), 試料と捕集剤との吸着平衡を達成させる。その後、窒素ガス通気 (5 ml/min) を再開して浮選を開始する。浮選率はレーザー光の透過率の変化で測定する。なお、処理する試料量を 70~200 mg の範囲で変えたのは、初期の光透過率をほぼ一定 (5~10%) にするためである。

浮選法による分離は、捕集剤が目的の土壤成分に選択的に吸着し、その結果表面が疎水性となった粒子が泡と共に浮上することを応用したものである。したがって、捕集剤にイオン性の界面活性剤 (反対荷電を持つ土壤粒子にイオン結合する) や多くのキレート試薬 (土壤粒子表面の金属にキレート結合する) が利用できるが、土壤中の重金属蓄積相として重要な鉄やアルミニウムの酸化物は土壤環境中で正の表面荷電を持つと考えられるので、ここでは捕集剤にアニオン性界面活性剤 (ドデシル硫酸) を用いることにした。

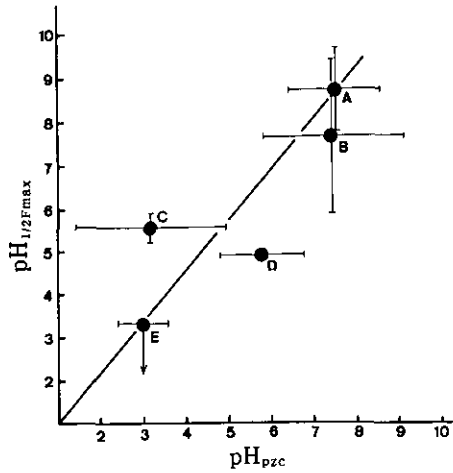
検討した土壤成分は、硫化鉄、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化マンガン、酸化チタン、一次鉱物、粘土鉱物、及び土壤有機物など 14 種余りである。各土壤成分の浮選特性は、浮選開始 30 分後に得られた浮選率の pH 依存性 (浮選曲線) を調べることにより比較、検討した。図 II.2 に、浮選曲線の例を示す。その結果、 pH_{pzc} 値 (粒子表面の荷電が 0 になる pH 値) の低い一次鉱物、粘土、土壤有機物などを除き、多くの土壤成分がかなり広い pH 領域で良好な浮選率を示した。浮選率は概して酸性側で高くなるが、これは酸性側で粒子の表面正荷電密度が増加することを反映したものと思われる。また同じ物質でも、合成化合物に比べ天然鉱物で浮選曲線が複雑な様相を呈する場合があったが、これは天然鉱物に含まれる不純物の影響と思われる。一方、 pH_{pzc} 値の低い一次鉱物、粘土、土壤有機物などはほとんど浮選されず、pH の低い溶液からわずかに回収されるにとどまった。

図 II.3 には、検討した土壤成分の類縁物質グループごとの半浮選 pH ($pH_{1/2Fmax}$) と各グループの pH_{pzc} 値の関係を示した。なお半浮選 pH とは、浮選曲線上で得られた最高の浮選率のちょうど 1/2 量が浮選されるアルカリ側の pH 値である。図に見られるように、変動幅はかなり大きいですが、両者 (pH_{pzc} と $pH_{1/2Fmax}$) の相関は良好である。この事実は、溶液 pH を適当に選べば、多くの成分が混在する土壤試料から目的の土壤成分だけを選択的に浮選分離できることを示唆している。また、ここで用いた系では、 pH_{pzc} 値の近い土壤成分、すなわち硫化鉄、酸化鉄及び酸化アルミニウムの相互分離はできないが、マスキング剤を溶液に加えればこれらの分離が可能となる。詳しい記述は省略するが、例えば、シアンイオンを加えれば、鉄化合物を溶液中に残して酸化アルミニウムだけを浮選できるし、フッ化物イオンを加えれば、逆に酸化アルミニウムを溶液中に残して鉄化合物だけを浮選できる。



図II.2 土壌成分の浮選曲線の例

浮選時間: 30min., 2%ドデシル硫酸 (水:エタノール=1:1溶液),
 添加量(ml): ×: 1, △: 2, □: 3, ●: 5, ○: 10.



図II.3 土壌成分の pH_{pzc} 値と半浮選 pH ($pH_{1/2Fmax}$) の関係

A: 酸化鉄と硫化鉄, B: 酸化アルミニウム, C: 酸化マンガン,
 D: 酸化チタン, E: 粘土鉱物。

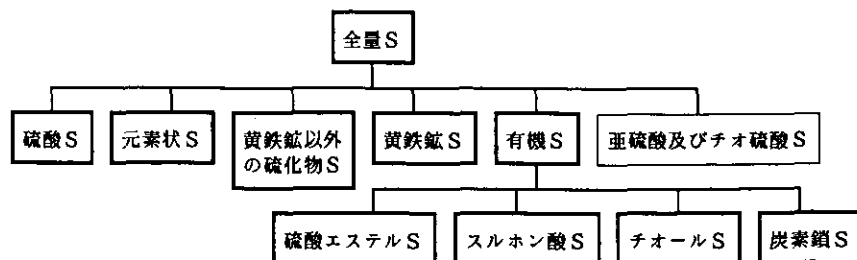
(3) 浮選分離された土壤成分の含有イオウ形態の分析

上に述べたように、浮選法を用いれば多くの土壤成分を分離することができるが、硫化鉄と酸化鉄は表面の化学特性が類似しているため原理的に分離できない。しかし土壤中では、これらの鉄化合物はいずれも重要な重金属蓄積相である。したがって、浮選によって分離された土壤成分中の重金属がいずれの鉄化合物に吸着、吸蔵されているかを区別する必要がある。そのためには、分離された土壤成分中のイオウ含量とその形態についても知る必要がある。そこで、イオウの形態分析法(図II.4)を確立し、浮選で分離した土壤成分に適用した。分析法の内、土壤中の重金属蓄積相として重要な黄鉄鉱とそれ以外の硫化物の分析法についてその概略を以下に述べる。

1) 黄鉄鉱の分析：窒素置換したガラス容器に試料と砂状亜鉛(1g)を取り、10%の塩化第一スズ(2水和物)を含む35%塩酸(20ml)を滴々加えて試料中の黄鉄鉱を硫化水素に還元分解する。塩酸溶液を加え終わり、水素ガスの発生が穏やかになれば、溶液を加熱(約105°C)しながら窒素通気を行って(2h)、分解を完了させる。発生する硫化水素は0.1M水酸化ナトリウム溶液(少量の過酸化水素を含む)に捕集し、最終的にイオンクロマトグラフィーで硫酸イオンとして分析する。この方法では、他の硫化物や元素状イオウなども同時に分析されるので、それらの濃度を別に分析して定量値から差し引く。

2) 黄鉄鉱以外の硫化物の分析：窒素置換した容器に試料を取り、6%の塩酸ヒドロキシルアミンを含む9M塩酸(10ml)を加えた後、加熱(約105°C)しながら窒素通気(10ml/min)を行って(1.5h)硫化物を分解する。発生する硫化水素は黄鉄鉱の場合と同様に分析する。

以上より、浮選法による元素の存在状態の分析は以下の手順で行う。①適当な浮選条件を設定して土壤試料の浮選を行い、目的の土壤成分を濃縮・分離する、②分離した土壤成分に含まれる重金属と各態イオウの濃度を分析する、③分離した土壤成分の主要鉱物相をX線回折などで分析する。これらの結果から、重金属が土壤中でどのような土壤成分(鉱物相)に含まれるかを明らかにする。しかし、実際の土壤粒子は多くの成分の複合体であり、浮選で単一の鉱物相が分離されることはまれである。したがって、浮選操作を繰り返す過程において、同一の濃縮係数を示す元素と鉱物相並びにイオウ形態の組を見だし、重金属の存在形態を推測する。



図II.4 本研究で分析が可能となったイオウの形態

2.2 重金属等の土壌中における平面分布

(1) はじめに

重金属等の土壌、地下水圏での挙動を明らかにしようとする場合、対象となる場の条件が空間的に均一でなく、それに由来する挙動の複雑さのために解析が困難となることがある。近年、それを解明し困難を乗り越えるための研究が前進をみせている。本研究でも、そのような観点から、いくつかの有効な知見を得ることができた。ここではそれらの中から、土壌モニタリング計画を策定するときに有効と考えられる結果を以下に紹介する。

(2) ジオスタティスティクスによる解析

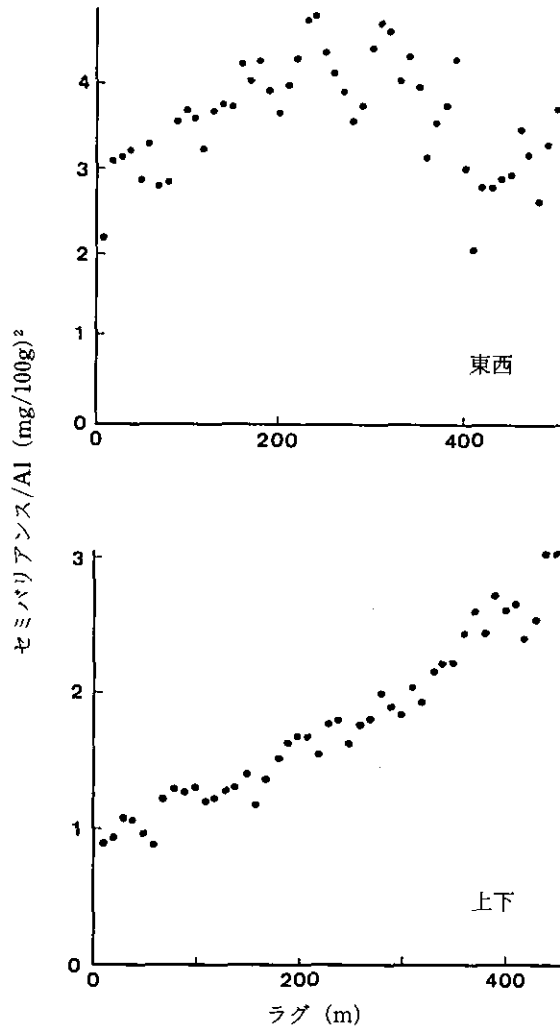
重金属等のモニタリングに当たって、対象物質やその特性値の土壌中における分布の法則性を把握することによって、システムの設計を一層適切なものにすることができる。そのための手法としてジオスタティスティクスが近年発展しており、土壌の空間的構造の解析に広範に応用されている。その手法の中心はセミバリオグラムであり、いろいろな距離間隔（ラグ）に対してばらつきの大きさを計算し評価するためのセミバリオグラム $\gamma(h)$ を次のように定義する。

$$\gamma(h) = \{1/2(n-h)\} \sum_{i=1}^{n-h} \{Z(x_i) - Z(x_i+h)\}^2$$

なお、 $Z(x_i)$ は地点 X_i における測定値、 n は測定値の数、 h は相対的なラグを表す。ここに示したのは1次元のセミバリオグラムであるが、方形メッシュのサンプリングをした際には、2次元に拡張することも容易である。それについては後で述べる。

ここではまず、酸性降下物の土壌影響において注目されている置換性アルミニウムと土壌 pH についての調査結果を上手法で解析した。対象とした現場は人為影響の少ない奥日光の切込・刈込湖畔の森林で、等高線に平行及び垂直の調査線を（各々 890 m, 760 m）設け、10 m ごとに A 層の pH (H_2O) と置換性アルミニウム濃度を測定した。当該地の土壌は弱ポドゾル化土壌が中心であるが崩壊地、沢などが介在する。得られたデータには、それらの平面的構造の違いによる変動とともにランダムと想定される変動も存在し、全般にバラツキが大きかった（例えば pH では、平行：最大値 6.0, 最小値 3.9, ヒンジ幅 0.4, 及び垂直：最大値 5.6, 最小値 3.6, ヒンジ幅 0.4 である）。

しかし、各サンプリング点相互間には多少なりとも相関が存在するはずである。サンプル点間の相関を検討するため A1 のセミバリオグラムを描く（図 II.5）と、平行（東西）では 300 m 辺りのラグにピークが、また垂直（上下）では右上がりのパターンが認められた。なお、pH では 150 m 前後のラグに弱いピークが認められた。ピークを持つ場合は、そのときのラグの距離だけ離れると基準点との相関が最小（バリエーション最大）になり、その距離を隔てたサンプリングを行うと各点が独立という状態に最も近い条件を満たすことになる。したがって、調査に当たっては、サンプル点数をこのような間隔をもって確保することが好ましい。しかし、右上がりの場合には、

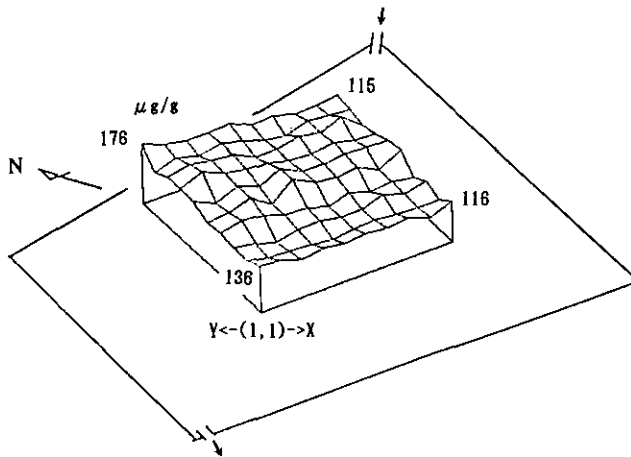


図II.5 置換性Alのセミバリオグラム

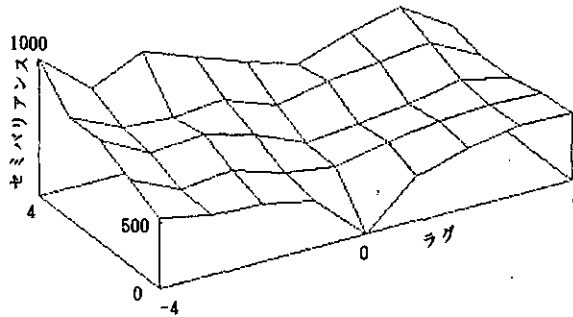
相関最小の地点はなく、離れるほど相関は減少し、前者のような条件は実現しないことになる。

上の場合、2方向を扱っていたとはいえ、それぞれは直線上の分布特性であった。そこで、水田土壌中の銅の分布特性を2次元のセミバリオグラムを用いて解析した例を次に示す。秋田県米代川流域の銅とカドミウムの複合汚染地区において、1筆の汚染水田から1m間隔のメッシュの交点で土壌を採取し(図II.6)、0.1N塩酸抽出法で銅濃度等を測定した。

図II.7に示したのは2次元のセミバリオグラムであるが、図II.6のほぼ東西のメッシュ線を基準にして、方位によりセミバリオグラムがどう違うかを示している。この場合は、代表的な5方位(0, $\pi/4$, $\pi/2$, $3\pi/4$, π)で1次元のセミバリオグラムを求めて一様性の検定を行うと、す



図II.6 水田土壤中の銅濃度測定のためのサンプリング用メッシュの模式と測定値の概要



図II.7 水田土壤中銅濃度についての2次元セミバリオグラム

べて一様と判定され、銅の地点間相関には特定の方向性は認められなかった。なお、カドミウムと亜鉛に関しては $\pi/2$ 等の方向において一様でないとの結論が得られたが、この結果は、水田内での移動の方向や存在状態に元素間で違いがあることを示唆するものである。

また、セミバリオグラムが得られると、それを使った点情報の補間を行うことができ、それは地点間情報を含むため、それが無い場合に比べ一層よい補間を行うことができる。その手法をクリジニングと呼ぶが、土壌を始め多くの環境分野で応用が試みられている。そのプログラムも本研究の一環として作成した。

(3) 分散分析変量モデルによる解析

重金属等による土壤汚染の対策のみならず今後の未然防止のためにも継続的、系統的なモニタリングを行うことが必要である。その指針を得るためのケーススタディとして、都市緑地土壤の

重金属等の分析を行い統計的に分散成分を求めて空間スケールとの関連を解析し、モニタリングのために必要なサンプル数について検討した。すなわち、土壤監視にメッシュシステムを採用する場合、メッシュの大きさが変わるとバラツキの大きさがどう変わり、必要サンプル数がどう変わるかを検討した。

地形図を基に東京都区内より 5 km メッシュを 3, その中に 1 km メッシュを各 2, その中に 200 m メッシュを各 2, その中に都市緑地の地点を各 4 と、階層的に選定し、各地点では直径 10 m の円による 5 点採土法で表層 5 cm 厚 (繰り返し数 2) と地表下 10 cm からの 5 cm 厚 (繰り返しなし) の 2 層を採り「市街地土壤汚染に係る暫定対策指針」(銅, ニッケル, 亜鉛, ヒ素, 及び鉛) 及び「土壤環境基礎調査における土壤及び作物体分析法」(pH と電導度) に従い分析を行った。

統計的モデルは次のとおりである。

$$\begin{aligned} \text{表層: } x_{ijklm} &= \mu + \alpha_i + \beta_{ij} + \gamma_{ijk} \\ &\quad + \delta_{ijkl} + \epsilon_{ijklm} \\ \text{下層: } x_{ijkl} &= \mu + \alpha_i + \beta_{ij} + \gamma_{ijk} \\ &\quad + \delta_{ijkl} \end{aligned}$$

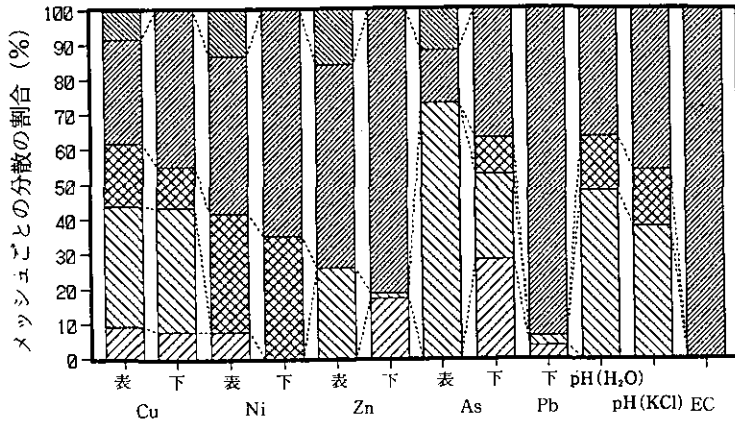
ここに、測定データ x に対し、 μ を母平均、 $\alpha_i, \beta_{ij}, \gamma_{ijk}, \delta_{ijkl}, \epsilon_{ijklm}$ を平均 0, 分散 $\sigma_A^2, \sigma_B^2, \sigma_C^2, \sigma_D^2, \sigma_E^2$ の正規分布に従う確率変数とし、 $i=1, 2, \dots, a$ (a は 5 km メッシュの数で本調査では 3), $j=1, 2, \dots, b_i$ (b_i は i 番目の 5 km メッシュ内の 1 km メッシュの数で、本調査では 2), $k=1, 2, \dots, c_{ij}$ (c_{ij} は 1 km メッシュ (ij) の中の 200 m メッシュの数で、本調査では 2), $l=1, 2, \dots, d_{ijk}$ (d_{ijk} は 200 m メッシュ (ijk) の中の 10 m 円の数で、本調査では 2), $m=1, 2, \dots, e_{ijkl}$ (e_{ijkl} は分析における繰り返しの数で、本調査では表層で 2, 下層で 1) とする。

分析全体の繰り返し精度は変動係数で約 10% であり、従来知られている水準と同程度であった。

表 II.1 に示したのは表層の銅についての解析結果であるが、1 km メッシュと 10 m 円におけるバラツキがやや大きい。また、結果を要約して各重金属等のバラツキをメッシュの大きさごとに検討する (図 II.8) と、元素や層位でやや異なるが、下層土のヒ素及び亜鉛を除けば、5 km メッ

表 II.1 分散成分の推定

分散成分	推定値	寄与率 (%)
σ_A^2	40.8032	9.3
σ_B^2	151.5278	34.5
σ_C^2	79.4769	18.1
σ_D^2	131.4583	29.9
σ_E^2	36.2500	8.2
合計	439.5162	100.0



図II.8 重金属等の分散のメッシュサイズごとの割合

表：表層土，下：下層土。

▨ 5kmメッシュ，▩ 1km，▧ 200m，▤ 10m，▥ 繰り返し。

メッシュでの分散は小さく、1 km 以下のメッシュにバラツキの大半が現われることが分かる。10 m 円のバラツキは表層の As を除いて大きかった。pH については、1 km 以下のメッシュで分散の累積寄与率は 100% となり、電導度については 10 m 円で寄与率 100% となった。

以上のことから、全般的に 5 km メッシュ・レベルでのサンプル数は比較的少なくても良いが、1 km 特に 200 m メッシュあるいは 10 m 円でのサンプル数を多くする必要があることが分かる。しかしながら、実際のサンプル数は分析に要する労力・経費を加味して決めるべきものである。

2.3 植物，特に畑作物の重金属吸収と耐性

(1) はじめに

1980 年代に入ってから、汚染現地におけるケーススタディは激減し、研究者の興味も一時重金属から離れかけていた。その一方、土壌の重金属に関して自然賦存量や市街地の調査が行なわれ、再生有機質資材の施用指針が策定されるなど、畑を含む国土全体の土壌環境保全に目が向けられ始めている。また、行き詰まっていた土壌～植物系の重金属研究も重金属解毒ペプチドの発見を契機として飛躍的に発展する兆候を見せている。

このような背景から、ここでは研究の立ち後れていた畑土壌～作物系における土壌中重金属の可給性、及び重金属吸収と耐性の植物種間差を解明することにした。

(2) 畑土壌のカドミウム可給性の評価

土壌中に種々の形態で存在している金属元素のうち、植物に吸収され得る部分（可給態）は大別して 2 つの方法で評価される。①土壌分析法：各種溶媒を単独もしくは逐次的に用いて土壌が

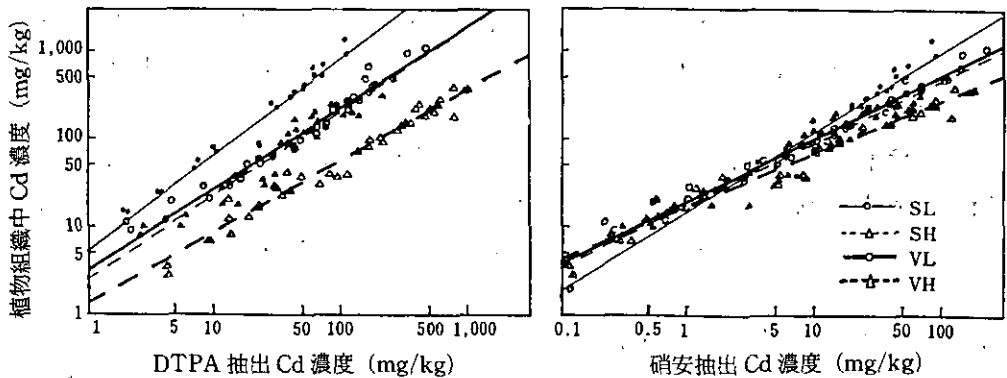
ら重金属を抽出し、その量から評価する。しかし、すべての土壌を統合できる抽出剤は現在まで知られていない。②植物利用法：収量や植物に現われる害徴を指標とする方法と植物体中の金属含量を指標とする方法とがある。この方法は定量性が低い上に手間がかかるため、ほとんど検討されていなかったが、「可給態」の定義からみても、また、①法を発展させるためにも見直す価値がある。ここでは対象元素として、カドミウム (Cd) を取り上げた。それは従来この元素が食物連鎖を通じて人間の健康に影響を与える点で最も問題になってきたからである。

(A) 1M 硝酸アンモニウム抽出法による可給態カドミウムの評価

既存の結果を整理すると、水、1M 硝酸アンモニウム(硝安)、0.1M 塩化カルシウム、DTPA 複合試薬などが土壌中の可給態 Cd の抽出剤として優れていると考えられる。他に、酢酸アンモニウム、EDTA、塩酸なども使われるが、これらはどの報告でも最適な抽出剤とはなっていない。また、従来の研究では、抽出 Cd 濃度と植物の生育や害症状との関係、及び抽出 Cd 濃度と pH などの土壌条件との関係が十分に調べられていないので、ここでは、この2点に重点をおいて DTPA、硝安及び水抽出の結果を相互に比較した。

砂質土と火山灰土に Cd を添加し (0~1,500 mg/kg)、pH を変えて (5.6~8.0) ダイコン幼植物を栽培した。地上部の収量、クロロシスの発現、組織中 Cd 濃度、添加 Cd 濃度及び跡地土壌から DTPA、硝安、水で抽出された Cd 濃度間の関係を解析した。

pH を2水準とり、Cd 添加量を変化させた場合、抽出 Cd 濃度と組織中 Cd 濃度との相関係数は硝安抽出で格段に大きかった(図II.9)。減取開始点もしくはクロロシス発現開始点は、硝安抽出 Cd 濃度や組織中 Cd 濃度で見た場合に土壌間差が小さかった。火山灰土と砂質土の Cd 添加量をそれぞれ 100, 600 mgCd/kg に固定し、土壌 pH を未補正~8 の範囲で変えた場合にも、組織中 Cd 濃度と硝安抽出性 Cd 濃度との相関は高かった。



図II.9 植物組織中 Cd 濃度と土壌中 Cd 濃度の関係

SL : pH 未補正砂質土, SH : pH 補正砂質土,

VL : pH 未補正火山灰土, VH : pH 補正火山灰土。

以上の結果から、Cdで汚染された土壌でCdの可給度を推定するためには、硝酸アンモニウム抽出法が最も有用であることが明らかになったが、これすらも土壌条件の影響を完全に消去するには至らなかった。

(B) 植物を利用した可給態カドミウムの土壌間差の評価

土壌中Cd濃度 (sc) と植物体地上部のCd濃度 (tc) との関係は一般に

$$\log (tc)=\alpha+\beta \log (sc) \quad (1)$$

で表せる。回帰係数 (α, β) は、実験条件が同じであれば種に固有の値を示す。別の土壌に同じ植物を栽培した場合、式 (1) は

$$\log (tc)=\alpha'+\beta'\log (sc') \quad (2)$$

となる。式 (1) と (2) から、

$$\log (sc')=(\alpha-\alpha')/\beta'+(\beta/\beta')\log (sc) \quad (3)$$

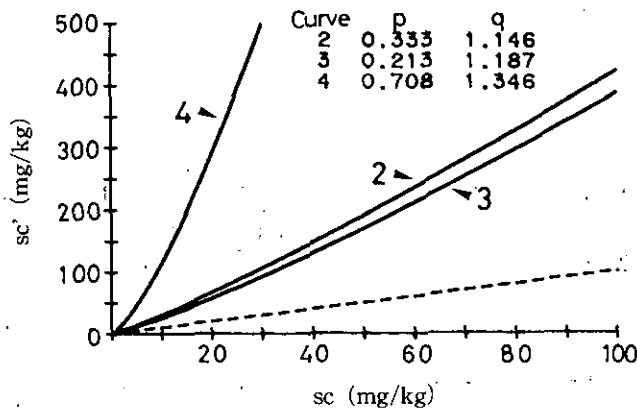
が導ける。 $p=(\alpha-\alpha')/\beta'$ 、 $q=\beta/\beta'$ と置けば、土壌間のCd可給性の違いは p と q の値で評価できるはずである。

ここでは、前記 (A) の実験データを検証に用いた。その結果、Cd可給性は砂質土 (低 pH) で最も高く、火山灰土 (高 pH) で最低であるなど、土壌の陽イオン交換容量や pH からみて妥当な結果を得た。算出した p と q の値から処理区間のCd可給性の違いをみると、例えばDTPA抽出Cd濃度が砂質土 (低 pH) で 20 mg/kg のときと火山灰土 (高 pH) で 300 mg/kg のときとは同等のCd可給性を示すことが予想される (図II.10)。次に、2種類の抽出剤 (硝酸とDTPA) を用いて同一の土壌からCdを抽出し、 sc' (硝酸) と sc (DTPA) との両対数回帰式を4処理区について求めると、その切片と傾きは、それぞれ同一の抽出剤を用いて2種類の土壌から抽出した場合に得られた p, q 値 (上で求めた値) とほぼ一致した。このことから p, q の概念には妥当性があると考えられる。

理想的な可給態Cdの抽出剤であれば、どのような場合でも $p=0, q=1$ になる。それゆえ、 p と q の概念は理想的な抽出剤を検索するための指標ともなり得る。さらにこの概念はCdの場合に限らず、式 (1) と (2) が成り立つすべての有害物質に拡張可能である。

(3) 重金属吸収と耐性の植物種間差

畑には多様な作物が栽培されており、吸収と耐性の種間差を明らかにしておく必要がある。植物の種間、品種間で重金属の蓄積に差があることは、多くの元素で既に知られている。しかし、これまでの研究には、①土壌に添加する重金属の濃度水準が少ない、②比較する植物種が少ない、③分析値が可食部に限られていることが多いなどの問題点があった。そのため土壌の種類や重金



図II.10 Cd 可給性の土壤間差

土壤中のCdはDTPAで抽出し、ダイコン幼植物を試験に用いた。
 sc: pH未補正砂質土のCd濃度。sc': (2) pH補正砂質土, (3) pH未補正火山灰土,
 (4) pH補正火山灰土。点線はp=0, q=1の場合を示す。

属濃度が異なれば植物間の蓄積順位も変わるし、分類学上同じような植物でも食べる部位が違えば全く別の扱いになる。当然、調べていない植物の蓄積能は全く推測できない。本研究ではCdについて、A) 地上部への蓄積特性の種間差, B) 蓄積と耐性との関係, C) 蓄積と耐性に種間差が生じる原因を明らかにした。

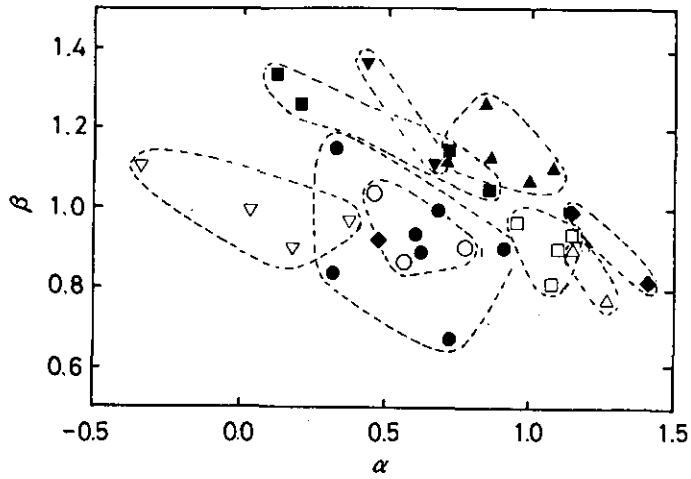
(A) 植物地上部のカドミウム蓄積特性の種間差

9科34種の畑作物を、種々の濃度のCdを添加した砂質土で栽培した。植物地上部のCd濃度と土壤中Cd濃度との関係を(2)項の式(1)にあてはめて解析したところ、マメ科植物は α 値(sc=1 mg/kg)のときの蓄積能)が低く、キク科やアブラナ科では高いこと、またウリ科植物は培地のカドミウム濃度が高くなると急激に蓄積するようになり(β 値が高く)、アカザ科の植物では頭打ちになる(β 値が低い)ことなどが明らかとなり、カドミウムの蓄積特性は科のレベルで異なっていた(図II.11)。土壤のpHを変えた実験でも、結果は上と同じになった。さらに、様々な栽培法や生育期間が混在する既存の文献値(9科52種)を(2)項に示したpとqの概念をもとに基準化し、解析した場合にも蓄積特性の科間差は明らかであり、このことから、栽培・生育条件が異なっても同一の科に属する植物は類似した蓄積特性を持っていることが分かった。

主要な畑作物のほとんどがここで取り上げた9つの科に属しており、他の科の作物はごく一部である。上に示した結果から、ここに取り上げた植物のどれかについてCd濃度が分かっていたら、これまで調べられていなかった作物を栽培した場合の蓄積度を推定できる可能性が高い。

(B) 植物によるカドミウムの蓄積と耐性との関係

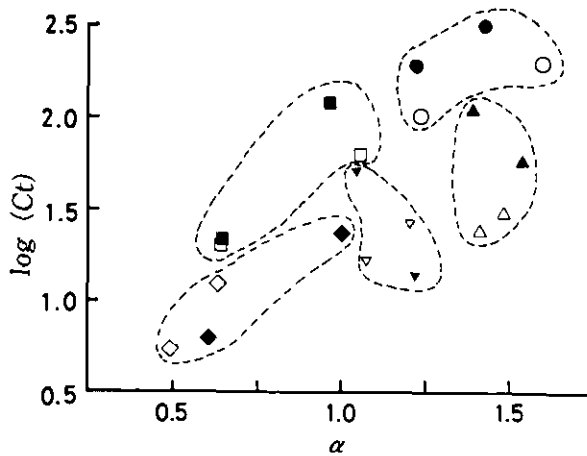
土壤pHを2水準、Cd添加濃度を10水準として5科10種の植物を栽培した。Cd耐性の指標と



図II.11 34種の植物に対するCd蓄積特性値 (α , β) の散布図

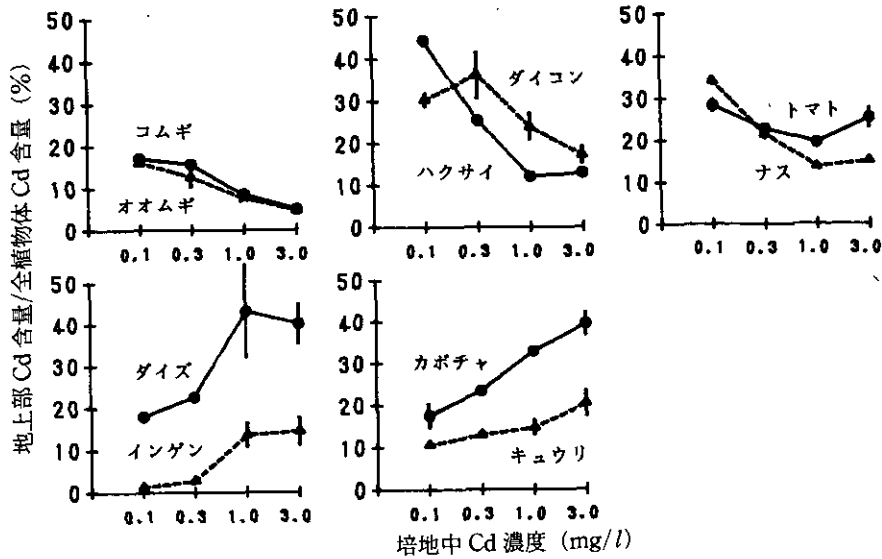
○：ユリ科, ●：イネ科, △：アカザ科, ▲：アブラナ科, ▽：マメ科,
▼：セリ科, □：ナス科, ■：ウリ科, ◆：キク科。

して減収開始点における組織中Cd濃度 (C_t) を採用し、これと (2) 項の式 (1) の α 値との関係を調べた。Cd蓄積能 (α) の低いマメ科植物は耐性 (C_t) も低く、蓄積能の高いアブラナ科植物は耐性も高いなど、 α と $\log(C_t)$ との間には正の相関が認められた (図II.12)。



図II.12 Cd蓄積特性値 (α) と収量減少開始点 (C_t) との関係

○●：アブラナ科, △▲：ナス科, ▽▼：イネ科, ◇◆：マメ科, □■：ウリ科。
白記号は高pH, 黒記号は低pH条件での栽培。



図II.13 Cd存在量の地上部/全植物体比の変化

(C) 重金属蓄積と耐性に植物種間差が見られる原因

植物地上部のカドミウム濃度は根の吸収能と地上部への移行率及び乾燥重量の根/地上部比で決定される。5科10種の植物を水耕栽培し、その14~24日苗に4日間Cd処理を行った(0, 0.1, 0.3, 1, 3 mgCd/l)。マメ科とウリ科の植物では、培地のCd濃度が高くなるほど移行率が高まり、他の植物では全く逆になった(図II.13)。この傾向は、イオウ濃度の地上部/地下部比の変化と一致していた。根のCd吸収能(mgCd/kg根/d)を培地Cd濃度が1 mg/lのときで比べると、マメ科植物で低く、アブラナ科植物で高かった。以上の結果から、培地Cd濃度が低いとき(0.1, 0.3 mg/l)にはCd移行率の違いが地上部Cd濃度の種間差の主因であり、高濃度では吸収能と種に固有の根/地上部乾物比も寄与していることが分かった。

また、5種類の植物培養細胞を用いてCdとCuの蓄積と耐性獲得機構を調べた結果、次のことが明らかになった。すなわち、①どの種の細胞も低濃度のCd処理ではCd吸収の抑制能を持っているが、Cu処理ではこの現象は見られない、②フダンソウ(アカザ科)細胞は特にCd蓄積能が高い、③Cd耐性はCu耐性に比べて速やかに獲得できる、④タバコのCd耐性株と感受性株とではCd蓄積能に差がないが、耐性株にはCdと結合する低分子イオウ化合物が多量に存在する、などである。

2.4 足尾煙害地に生育する植物の含有金属特性

(1) はじめに

かつて銅製錬が大規模に行われていた別子、小坂、足尾等では製錬所から廃棄物が大量に排出され、その中に含まれていた有害物質による公害問題は古くから知られていた。同時に、製錬所の周りの植生も壊滅的な影響を受けた。種々の対策が長年にわたり行われ、さらに、銅製錬の中止や縮小により、製錬所からの有害物質の排出は激減した。しかし、今だに製錬所の周りには植物が生育していない無植被地や煙害地を特徴付ける植生が見られる。また無植被地では、大雨の際などに土壌が流失している。長年にわたる緑化事業にもかかわらず、一度破壊した植生を回復させるのは非常に困難であることが分かる。本研究では、足尾煙害地及びその周辺に生育する植物葉中の元素濃度を測定し、その結果を基に、かつて大量に排出された有害物質の影響が現在どの程度残っているかを調査し、さらに煙害地に生育する植物の特質を明らかにした。

(2) 足尾煙害地に生育する植物葉中の有害金属濃度

1985年8月に、足尾煙害地に生育している7種の植物と対照として日光一足尾間の細尾峠付近に生育する植物を採取した。試料は元素分析を行って、煙害地に生育する植物葉に含まれる有害金属濃度の対照試料中濃度に対する比を求めた(表II.2)

その結果、葉中のアルミニウム(Al)とマンガン(Mn)の濃度は煙害地の植物で高かった。この理由として、製錬所からかつて大量に排出されたイオウ酸化物によって土壌pHが低下し、この低下に伴って土壌のAlとMnが可溶化して植物に吸収されたためと考えられる。薄井らは煙害地の土壌pHをイオウ酸化物の放出がほとんど止まったとされる1956年から約15年後に調査し、多くの場所で4前後のpH(H₂O)値を報告している。本研究で行った最近の土壌調査でも、同様の低いpH(H₂O)値が観察され、土壌浸透水中に数 $\mu\text{g}/\text{ml}$ のAlを含有する場合もあった。さらに、銅製錬の際排出されたと考えられる銅(Cu)と亜鉛(Zn)の濃度も煙害地の植物で高かった。分析した7種の植物の煙害地での生育場所は大きく2つに分けられる。ヨモギ、ウド、リョウブ、及びヤシャブシは主に道路脇に生育し、イタドリ、ススキ、及びヘビノネゴザは他種が生育できない無植被地内に入入して群落を形成している。しかし、このような生育場所の違いは、植物の葉中金属濃度に余り反映していない。また、イタドリとヨモギでは、元素濃度比が他種と比較して高かったので、煙害地とその周辺に生育する両種の元素濃度を詳細に比較した。

(3) 煙害地と非煙害地に生育するイタドリとヨモギの葉中元素濃度の比較

足尾煙害地及びその周辺に生育しているイタドリとヨモギを1986年6月に採取し、植物葉の元素濃度を分析した(表II.3)。

その結果、両種とも葉中のカルシウム、マグネシウム、カリウム、及びリンの濃度は煙害地と非煙害地の間で顕著な差は認められなかった。土壌pHの低下に伴い土壌中の栄養塩類が溶脱し、

表II.2 足尾煙害地に生育している植物の有害金属濃度

		Al	Mn	Cu	Zn
イタドリ	(a)	4.71	1.05	5.25	2.00
	(b)	14.0	3.36	8.31	5.82
	(対)	97	355	16	78
ヘビノネゴザ	(a)	2.06	1.15	5.43	3.88
	(b)	1.69	1.33	3.38	2.92
	(対)	200	61	21	49
ススキ	(a)	2.87	0.48	5.13	2.00
	(b)	3.54	2.02	4.25	2.68
	(対)	39	228	8	28
ヨモギ	(a)	10.9	7.65	3.35	4.36
	(b)	9.7	3.47	6.81	4.62
	(対)	44	91	26	42
ウ ド	(a)	3.92	5.64	2.72	4.59
	(b)	2.63	5.67	17.4	4.51
	(対)	76	81	22	49
リョウブ	(a)	—	—	—	—
	(b)	1.58	0.61	3.50	1.33
	(対)	153	1021	24	263
ヤシャブシ	(a)	5.78	2.94	6.33	3.17
	(b)	2.15	2.69	6.60	4.57
	(対)	231	104	15	30

試料採取地：(a)松木沢（精錬所より約4 km），(b)久蔵沢（精錬所より約2.2km），
 (対)細尾峠で採取した対照試料。値：(対) $\mu\text{g/g}$ ，(a と b)対照試料に対する相対値。

表II.3 イタドリとヨモギの葉中元素濃度

	Ca	Mg	K	P	Zn	Al	Cu	Mn
	%				$\mu\text{g/g}$			
イタドリ								
a) 煙害地 (10)	0.742	0.354	2.14	0.371	111	264	30.7	415
b) 非煙害地 (19)	0.752	0.323	2.13	0.421	61.8	86.5	13.7	116
a/b 比	0.987	1.10	1.00	0.881	1.80	3.05	2.24	3.58
ヨモギ								
a) 煙害地 (13)	1.11	0.213	4.65	0.303	101	181	46.5	194
b) 非煙害地 (19)	1.12	0.270	4.06	0.377	92.1	67.8	30.9	97.4
a/b 比	0.991	0.789	1.15	0.804	1.10	2.67	1.50	1.99

値は10-19試料の分析値の平均。煙害地：松木沢及び久蔵沢，非煙害地：煙害地以外の地域。

植物体中の栄養塩が欠乏することはよく知られているが、本調査ではそのような傾向は認められなかった。しかし、Al, Mn, Cu, 及び Zn の葉中濃度は煙害地で数倍高い値を示した。また非煙害地では、ヨモギが生育する場所とイタドリが生育する場所の特性に大きな差異はなかったが、Cu の濃度はイタドリに比べヨモギで高かった。また煙害地でも同様の傾向が認められた。一方 Al では、煙害地から採取したイタドリの健全葉に 1,000 $\mu\text{g/g}$ 以上蓄積していた例もあった。これらの結果から、煙害地に群落を形成して優占するイタドリは、Cu の場合に見られるように有害元素の吸収を他種に比べ低く抑える生理特性、あるいは Al で見られるように有害元素を吸収してもその害が発現しないようにする生理特性を持っていると推定された。

製錬所からのイオウ酸化物の排出が激減した 1956 年からすでに 30 年以上経過しているが、足尾煙害地の土壌とそこに生育する植物には今だその影響が残っていた。すなわち、排出されたイオウ酸化物によって土壌 pH が低下し、この低下に伴い可溶化した Al と Mn 及び銅製錬の際排出されたと考えられる Cu と Zn が土壌中に高濃度に存在した。このため、上記のような生理特性を持つイタドリが現在でも足尾煙害地に広く分布していると考えられる。

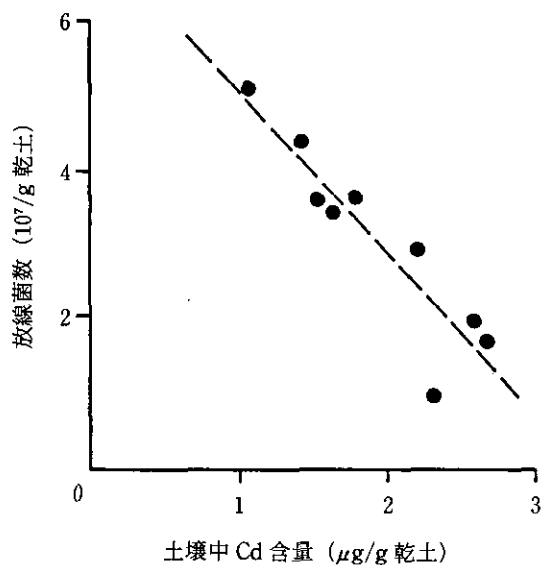
2.5 重金属汚染土壌の微生物

(1) はじめに

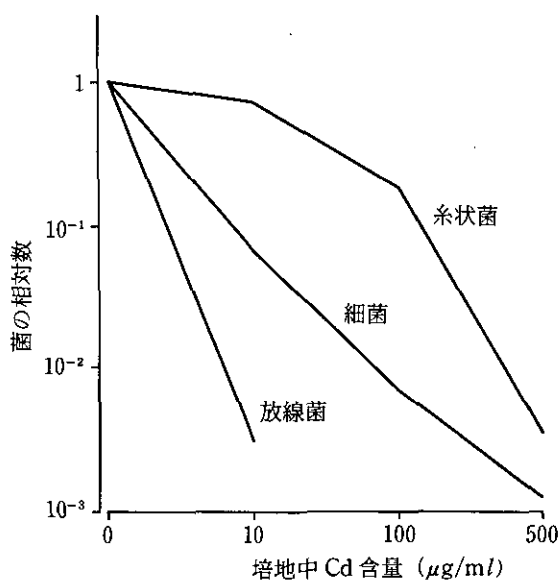
銅、亜鉛、カドミウムなどの重金属の多くは土壌微生物に対して毒性を示し、その活性や増殖を阻害する。しかし、重金属汚染が土壌生態系に及ぼす影響を考える場合、現地の汚染が通常数種類の金属元素による複合汚染であること、また、土壌のように多様な微生物が共存する系では、重金属汚染による特定微生物の減少は他の微生物の増殖を引き起こす場合もあることなどを考慮する必要がある。また、環境中にはこれらの重金属を吸収したり、代謝したりする微生物がおり、このような微生物は重金属の土壌中での挙動に直接又は間接的にかかわっている。ここでは、重金属汚染が土壌生態系に及ぼす影響と、重金属の挙動や形態変化への土壌微生物のかかわりを明らかにするために、重金属汚染地の微生物相を調査するとともに、そこに生息する微生物の特性を調べ、以下の様な結果を得た。

(2) カドミウム汚染土壌の微生物相の特徴

カドミウム (Cd) 汚染地域の多くは亜鉛、鉛、銅などの重金属でも汚染されている。群馬県太田市の銅と Cd で汚染された休耕田において、土壌中の重金属含量と微生物数の関係を調べた結果、土壌中の放線菌数と重金属含量の間に負の相関関係が認められた (Cd の例：図 II.14)。細菌数も重金属含量の増加に対して減少する傾向にあったが、糸状菌数と重金属含量の間には有意な相関関係は認められなかった。Cd に対する耐性は糸状菌で高く、放線菌では低かった (図 II.15)。これらの結果は、重金属に対して感受性の高い、あるいは耐性を持つ土壌微生物が重金属汚染の生物指標となり得ることを示している。



図II.14 土壤中 Cd 含量と放線菌数の関係

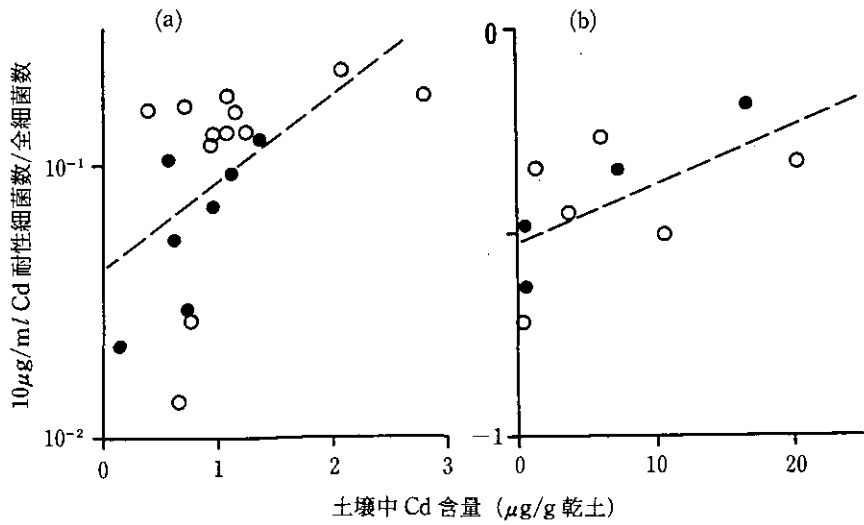


図II.15 種々の濃度の Cd に耐性を示す微生物数

値は Cd を含まない培地で観察された微生物数に対する相対値で示す。
菌の抽出に用いた土壌：渡良瀬川流域土壌。

しかし、重金属含量との相関が高かった放線菌数は水田土壌では一般に少なく、また、土壌の有機物含量や水分条件など重金属以外の要因によっても大きく変動するため、重金属汚染のみの指標とはなりにくい。そこで長崎県対馬と富山県神通川流域のCd汚染地において土壌細菌の中にCdに耐性を持つ菌がどの程度いるかを調べた。その結果、全微生物数と土壌のCd含量との間には明確な関係は認められなかったが、土壌のCd含量が増加するに従って、Cdを含む培地を用いた培養試験で10 $\mu\text{g/ml}$ のCdに耐性を持つ細菌の比率(全細菌数に対する)が増加する傾向にあった(図II.16)。このことは、微生物数は種々の要因で変動するが、低濃度のCdに耐性を持つ菌の優占度が土壌の重金属汚染の生物指標となることを示している。また、全国5地域60地点の汚染土壌で、10 $\mu\text{g/ml}$ Cd耐性菌の全細菌数に対する比率と土壌のCd含量との関係を調べた。その結果、土壌のCd含量とCd耐性菌の優占度との相関は必ずしも有意でなく、土壌中のCd含量が低くてもCd耐性菌が優占している地点があった。しかし、高濃度に汚染された地点では例外なくCd耐性菌が優占していた。これは、非汚染土壌では重金属以外の様々な要因によって優占してくる微生物種が異なるのに対し、高濃度の汚染地では、重金属耐性を持つことが、微生物にとって土壌中で優占するための主要な条件となるためと考えられる。

一方、高濃度(100 $\mu\text{g/ml}$)のCdに耐性を持つ細菌の優占度と土壌中Cd含量の間には明確な関係は見られず、耐性菌の比率はむしろ土壌の利用状態に依存し、休耕田や畑よりも水田で低かった。これは、水田では土壌の還元が進んで重金属が微生物にとって不活性な硫化物となるため、



図II.16 10 $\mu\text{g/g}$ Cdに耐性を示す細菌数が全細菌数に占める比率と土壌中Cd含量の関係
調査地域：(a)富山県神通川流域，(b)長崎県対馬。●：水田，○：非水田。

高濃度の Cd に耐性を持つことが、土壤中では優占するための必要条件とはならないためである。このように重金属耐性菌を汚染の指標として見たとき、それは重金属の土壤中での存在状態やその毒性をも反映していると思われる。

(3) ヒ素汚染土壤の微生物

ヒ素 (As) も Cd と同様、重要な環境汚染元素であるが、その生物毒性や環境への影響は化学形態によって大いに異なる。ここでは As 汚染が土壤微生物相に及ぼす影響について、宮崎県高千穂郡の As 汚染対策指定地域で調査を行った。その結果、汚染水田では非汚染水田や汚染畑に比較して土壤中の糸状菌数/細菌数の比率が高かった (表 II.4)。水田土壤では湛水によって土壤の還元が進行し、 As^{5+} は毒性の強い As^{3+} に変換される。今回の調査で、汚染水田土壤で最も特徴的な微生物相が見られたのは、湛水条件下でのこのような As の形態変化を反映したものと考えられる。事実、糸状菌は細菌に比べ他の重金属に対するのと同様、As に対しても耐性が高かったが、汚染水田の糸状菌は特に、毒性の強い As^{3+} に対して高濃度まで耐性を示した。また、As 汚染水田の糸状菌相は他の調査地点の糸状菌相に比較して多様性が低く (表 II.5)、他の土壤には見られない特異的な菌が優占していた。

汚染土壤に優占してくるこれらの微生物の特性を明らかにすることは、As の土壤中での挙動を知る上で重要であるので、As 汚染土壤から As 耐性の細菌と糸状菌を単離してその As 代謝機能を調べた。単離した As 耐性細菌は、*Alcaligenes faecalis*, *Pseudomonas* sp., *Bacillus* sp., 等であるが、この内、*A. faecalis* は培地中で As^{3+} を As^{5+} に酸化することが明らかとなった。また、糸

表 II.4 ヒ素汚染土壤の微生物数

	細菌(B)	放線菌(A)	糸状菌(F)	A/B	B/F
汚染水田	26.6×10^6	8.0×10^6	92.8×10^4	0.301	28.7
汚染畑	115.4	19.2	42.3	0.166	272.8
非汚染水田	33.3	6.3	11.0	0.189	302.7
非汚染畑	68.0	17.9	17.3	0.263	393.1

単位：コロニー数/g 乾土。

表 II.5 ヒ素汚染土壤の糸状菌相の多様度と優占度

	汚染水田	汚染畑	非汚染水田	非汚染畑	合計
総株数 (Nt)	35	34	35	33	137
タイプ (N)	14	20	21	21	57
多様度 (H')	1.996	2.800	2.804	2.835	3.644
優占度 (D)	0.244	0.065	0.079	0.069	0.099

多様度：シャノンの関数を用いて計算。優占度： $D=1-H'/\ln N$ 。

状菌では、As 耐性の *Aspergillus fumigatus*, *Talaromyces* sp., *Chaetomium* sp. 等が単離された。この内、*A. fumigatus* はいずれの株も As^{3+} 含有培地でガス状の As 化合物を揮散したが、*Talaromyces* sp. と *Chaetomium* sp. ではこのような現象は認められなかった。このように、汚染土壤に優占してくる As 耐性微生物の一部は、As 化合物を代謝する能力を持つことが明らかとなったが、このような微生物が、実際の土壤中での As の挙動にどの程度かかわっているかは現在不明である。

2.6 重金属が土壤微生物の有機物分解機能に与える影響

(1) はじめに

土壤中には多様な微生物が生息し、一つの生態系を構成している。そしてこの生態系は、地球表層における物質循環において、極めて重要な役割を担っている。それゆえ、重金属による土壤汚染を評価する場合、植物への影響と同時に、このような土壤生態系への影響も明らかにする必要がある。本研究では、重金属、特にカドミウムが土壤微生物の最も重要な働きである有機物分解機能に与える影響を調べた。すなわち、土壤中の金属濃度と有機物分解量との関係、その土壤間差、金属種間差、及びカドミウムが有機物分解を阻害する機構などを検討し、以下の結果を得た。

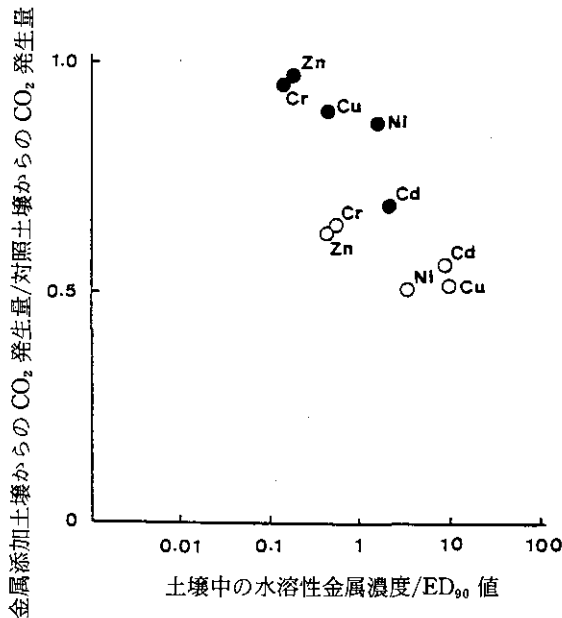
(2) 各種重金属が有機物の分解に及ぼす影響

土壤中での有機物の分解に及ぼすカドミウム (Cd)、クロム (Cr)、銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、鉛 (Pb)、及び亜鉛 (Zn) の影響を 2 種類の土壤で調べ、それらの影響の違いを各金属の微生物に対する毒性の強さと土壤中での各金属の形態の面から検討した。

砂質土及び火山灰土に各金属を $10 \mu\text{mol/g}$ と汚泥を土壤の 2% 量添加し、 28°C で 4 週間培養して、この間に発生する二酸化炭素量を測定した。その結果、すべての金属が二酸化炭素の発生を阻害した。阻害の程度は、いずれの金属でも火山灰土より砂質土で大きかった。また、金属間の比較では、Cd の影響が最も大きく、以下 Cu、Ni の順で Pb の影響が最も小さかった。

このように金属によって影響が異なる原因を明らかにするために、まず各金属の土壤微生物に対する毒性の強さを比較した。アルプミン寒天培地とローズベンガル寒天培地に各金属を 0, 10, 30, $100 \mu\text{mol/l}$ 添加し、砂質土及び火山灰土の希釈液を接種して、細菌及び糸状菌のコロニー形成に及ぼす重金属の影響を調べた。細菌の場合、コロニー数が対照培地 (重金属無添加) の 10 分の 1 になるときの重金属濃度 (ED_{90} 値) は、Cd と Cu で約 20, Ni で約 50, Zn と Cr で $100 \mu\text{mol/l}$ 以上であった。この値は両土壤の細菌でほとんど差がなかった。一方、糸状菌のコロニー形成はいずれの金属によっても全く影響を受けなかった。

また、上記の砂質土と火山灰土を用いた培養試験で、培養後に土壤中の金属の形態を分析したところ、 0.05 M 塩化カルシウムで抽出される金属量は両土壤で大差なかったが、水溶性の金属量



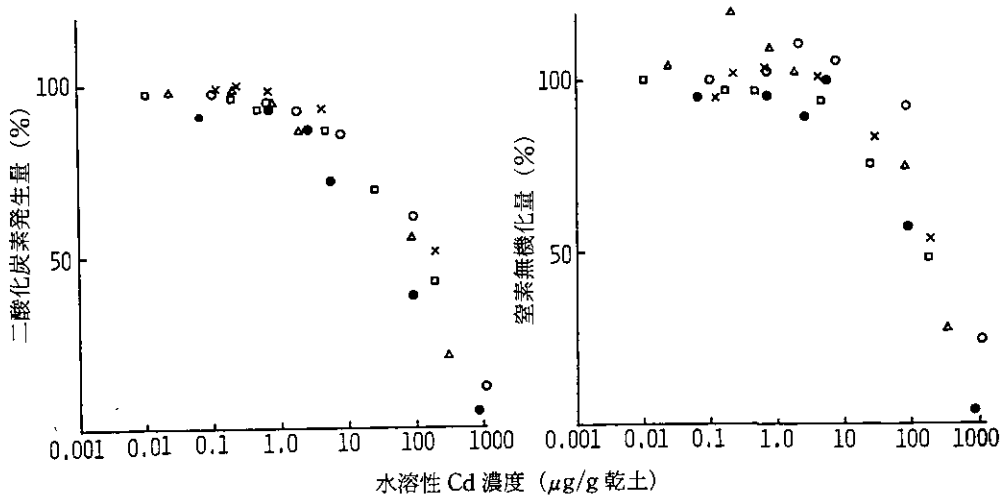
図II.17 土壌中の水溶性金属量と二酸化炭素発生量の関係
○：砂質土，●：淡色黒ボク土。

は、全金属とも砂質土で多かった。そこで、水溶性金属量と4週間の培養期間に発生した二酸化炭素量との関係を調べた(図II.17)。ただし、細菌に対する金属の毒性は金属種ごとに異なるので、図では、水溶性金属量を先に求めた各金属のED₅₀値で割った値を用いてプロットした。その結果、水溶性金属濃度/ED₅₀比が大きくなるほど、二酸化炭素発生量が減少した。このことから、重金属による二酸化炭素の発生阻害は、その金属の土壌細菌に対する影響の強さ(重金属自身の毒性の強さ)と水溶性金属の量に依存することが分かった。

(3) 土壌中のカドミウム濃度と有機物の分解量との関係

土壌中のCd含量と有機物分解量との関係、及びその土壌種による違いなどを明らかにするため、5種類の土壌(川砂、砂質土、沖積土、淡色黒ボク土、黒ボク土)を用いた培養試験を行った。土壌に1g乾土当たり0, 0.1, 0.3, 1.0, 3.0, 10.0, 30.0 μmol の塩化カドミウムと最大容水量の60%の水を加えて混合した。その1日後に各土壌に下水汚泥(高分子凝集剤使用、消化汚泥)を土壌の2%量添加混合して、28°Cで8週間培養した。そしてこの間の二酸化炭素発生量、窒素の無機化量、及び8週後の土壌中の微生物数とCdの形態を調べた。

図II.18には、8週間の二酸化炭素発生量及び窒素無機化量と8週後に土壌から抽出された水溶性Cd量との関係を示した。どの土壌でも水溶性Cd量が約1 $\mu\text{g/g}$ 乾土(8.9 nmol/g乾土)までは二酸化炭素発生量は余り減少しなかったが、それ以上では、水溶性Cd量の対数値に比例して減



図II.18 土壌中の水溶性カドミウム量と8週間の炭素及び窒素の無機化量
(対照土に対する相対値)との関係

●：川砂，○：砂質土，△：沖積土，□：淡色黒ボク土，×：黒ボク土。

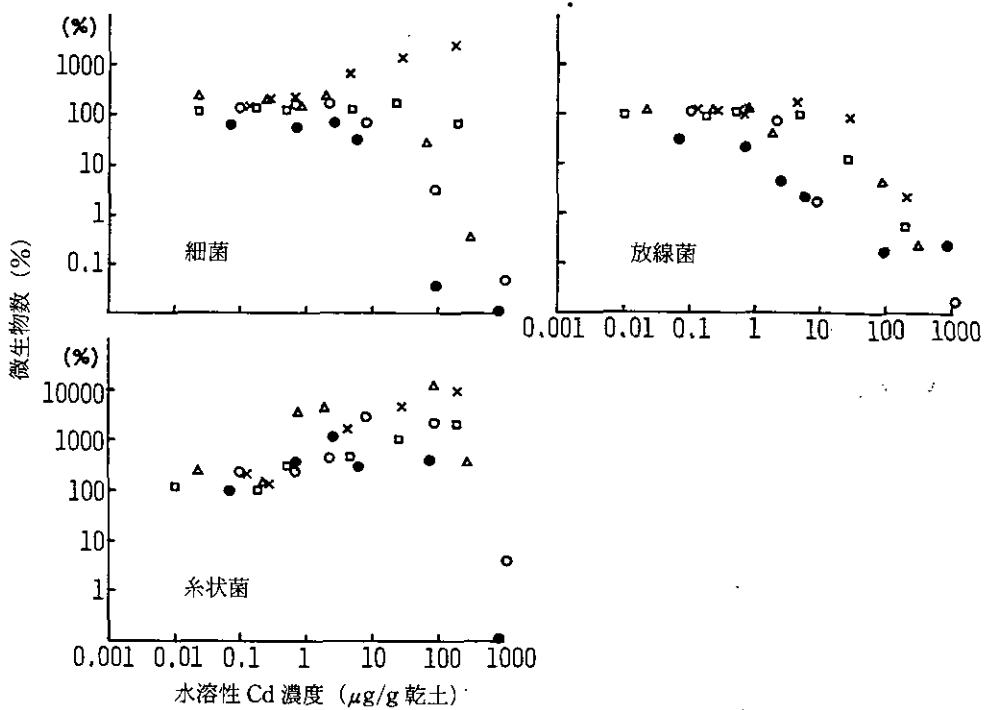
少した。しかも、両者の関係は土壌の種類によらず、ほぼ一定であった。また、土壌中の水溶性Cd量と窒素の無機化量との間にも同様の関係が見られた。これらの結果は、土壌中の水溶性Cdが有機物の分解を阻害していることを示している。

図II.19は、培養8週後の土壌中の微生物数と水溶性Cd量との関係を示したものである。細菌数や放線菌数は、水溶性Cdが $1\mu\text{g/g}$ 乾土(8.9nmol/g 乾土)を越えると減少した。逆に、糸状菌数は $1\mu\text{g/g}$ 乾土(8.9nmol/g 乾土)以上になると増加する傾向にあった。これは、糸状菌が細菌や放線菌よりCdに対して耐性が強く、細菌や放線菌が減少した分、糸状菌が増加したためと考えられる。しかし、糸状菌数も水溶性Cdが $100\mu\text{g/g}$ 乾土($0.89\mu\text{mol/g}$ 乾土)を越えると減少し始めた。有機物の分解が顕著に減少し始めるのは、細菌や放線菌が減少し糸状菌が増加し始めるCd濃度に相当するので、水溶性Cdの増加に伴って土壌中の菌相が細菌や放線菌から糸状菌へと変化することが、有機物の分解が抑えられることと関係しているものと推定される。

(4) カドミウムによる有機物分解の阻害機構

砂質土に $10\mu\text{mol/g}$ 乾土のCdを添加した実験で、有機物としてグルコースやセルロースを用いた場合よりも汚泥を用いた場合の方が有機物分解が大きく阻害された。そこで、どのような有機物の分解がCdによって阻害されやすいのかを明らかにするため、各種有機物の分解に及ぼすCdの影響を調べた。

土壌は砂質土を用い、この砂質土に塩化カドミウムを $10\mu\text{mol/g}$ 乾土添加した区と、対照とし



図II.19 土壤中の水溶性カドミウム量と微生物数（対照土に対する相対値）との関係
 ●：川砂，○：砂質土，△：沖積土，□：淡色黒ボク土，×：黒ボク土。

て塩化カルシウムを $10 \mu\text{mol/g}$ 乾土添加した区を設けた。これらの処理区にグルタミン酸，カゼイン，グルコース，デンプン，セルロース，リグニン，稲ワラ，稲ワラ堆肥，それに炭素含量の異なる汚泥3種類の計11種類の有機物を土壤の1%量加えて，最大容水量の60%の水分条件下で， 28°C で8週間培養し，この間の二酸化炭素発生量を測定した。また，8週後の土壤中のCdの形態を逐次抽出法により調べた。さらに，各有機物のCd吸着性を比較するため， $10 \mu\text{g/ml}$ (89 nmol/ml)のCd溶液 50 ml に各有機物を 0.1 g 加えて振とうした後，各有機物に吸着されるCdの割合を調べた。

8週培養後の各有機物の分解率を表II.6に示した。グルタミン酸，カゼイン，グルコース，デンプン，セルロースなどの単一有機物ではCd添加土壤でも対照土の80%以上が無機化しており，Cdの影響が比較的小さかった。これに対して，稲ワラでは35.6%，稲ワラ堆肥では27%，汚泥でも50%前後と，複合有機物の分解はCdによって大きく阻害された。この理由の一つとして，多様な有機物で構成される複合有機物の分解には多様な微生物が必要であるが，Cdによって一部の微生物が影響を受けることが考えられる。一般に，細菌の方が糸状菌より多様な有機物の分解に対応できるが，金属の影響も受けやすい。また，カゼイン，デンプン，セルロースなど，Cdによって分解が余り阻害されなかった有機物では，Cd吸着量(表II.6)が20%以下と少なく，逆に，

表II.6 8週間での各種有機物炭素の無機化率

	A: 対照土での無機化率 (%)	B: Cd添加土での無機化率 (%)	B/A (%)	Cd吸着率 (%)
グルタミン酸	85.3	80.7	94.6	—
カゼイン	83.2	70.3	84.4	8.8
グルコース	78.7	69.8	88.7	—
デンプン	65.0	54.9	84.5	15.6
セルロース	53.2	48.0	90.2	15.8
リグニン	4.4	3.0	68.2	21.5
稲ワラ	29.5	10.5	35.6	88.7
稲ワラ堆肥	14.7	4.0	27.2	84.6
汚泥 A	23.3	8.0	34.3	92.8
汚泥 B	46.9	33.0	70.3	90.2
汚泥 C	62.4	32.3	51.8	84.3

Cdの影響の大きかった稲ワラ、稲ワラ堆肥、汚泥ではCd吸着量が80%以上と大きかった。このことから、稲ワラや汚泥の分解がCdによって大きく阻害されたもう一つの理由は、これらの有機物が多量のCdを吸着したことにありと考えられる。そこで、あらかじめCdを吸着させた有機物の分解性を以下の実験により調べた。

有機物（汚泥及び稲ワラ）1gに0~4,000 $\mu\text{g/ml}$ (0~35.6 $\mu\text{mol/ml}$) の塩化カドミウム溶液50mlを加えて2時間振とうし、Cdを吸着させた。有機物は、過剰のCdを水で十分洗った後、風乾し、実験に供した。種々の濃度でCdを吸着させた有機物を砂質土と火山灰土に1%量添加し、最大容水量の60%の水を加えて28°Cで4週間培養した。また比較のため、カルシウムを吸着させた有機物を添加した場合、さらに、Cdを土壌に添加（最大量のCdを吸着した有機物添加時の土壌中濃度相当量）した後でCd無吸着の有機物を1%量添加した場合についても同様に培養した。そして二酸化炭素発生量を測定した。

その結果、0.15~1.6 mg/g (1.33~14.2 $\mu\text{mol/g}$) と少量のCdを吸着した有機物を添加した土壌では、二酸化炭素発生量は対照土（Cd無吸着有機物添加土）とほとんど差がなかったが、多量のCdを吸着した有機物を添加した土壌からの二酸化炭素発生量は、添加直後から対照土より少なく、4週後でも回復しなかった。また、Cdを多量に吸着した有機物を添加した土壌から発生する二酸化炭素量は、カルシウムを吸着させた有機物を添加した場合、Cdを添加した後で有機物を土壌に添加した場合と比べても少なかった。

これらの結果は、Cdが有機物に吸着すると、その有機物の分解が抑えられることを示している。すなわち、微生物の最も攻撃しやすい有機物部位（官能基など）が毒性元素でブロックされ、分解が阻害されると考えられる。

以上の結果を総合して、土壌中ではまず、水溶性の金属が土壌細菌に影響を及ぼし、そのため

に有機物分解量が減少することが考えられる。したがって、土壤中で可溶化しやすい金属ほど、また、細菌に対する毒性の強い金属ほど有機物分解への影響は大きくなる。また、金属が可溶化しやすい土壌ほど影響が大きい。最も影響の大きい Cd の場合、土壌中の水溶性 Cd の量が $1 \mu\text{g/g}$ (8.9 nmol/g) 以上になるとその対数値に比例して有機物分解量が減少する。細菌が金属によって影響を受けた場合、その細菌の持つ分解力が低下するとともに、細菌の代わりに糸状菌が増加し、その菌体内に取り込まれる炭素量が多くなるため、二酸化炭素に分解される有機物量は減少する。また、もう一つの阻害機構として、金属が有機物に吸着しその分解を抑える機構のあることが分かった。

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

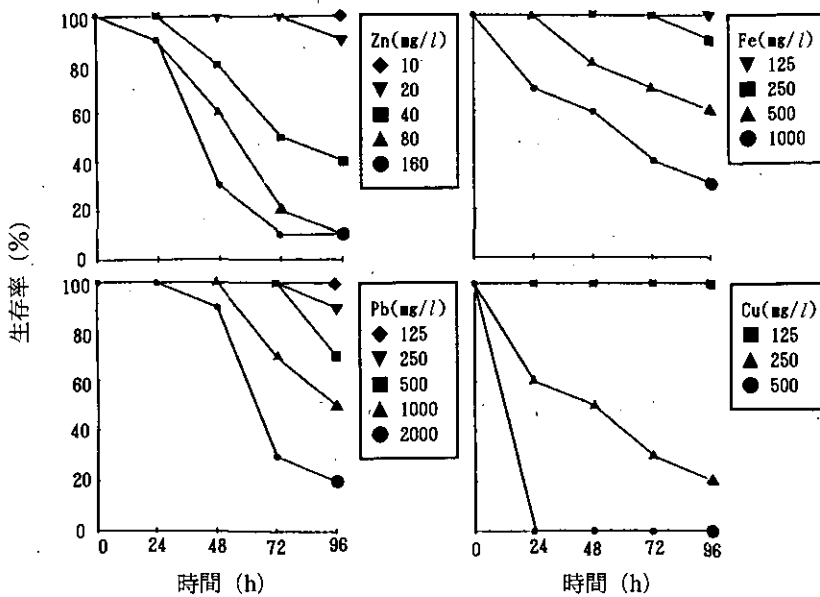
(1) はじめに

土壌の生物学的な浄化機能とは、土壌生態系を構成する細菌、菌類、原生動物、後生動物など多種多様な生物群の働きにより、土壌に負荷された有機物が分解・無機化されることである。この機能を利用して生活排水を浄化する方法として土壌トレンチ法がある。この方法は維持管理が容易である、経済的である、良好な水質が得られるなどの長所を有している。しかし、土壌トレンチ法を用いて生活排水を処理する場合や有機物を大量に含む下水汚泥を緑農地還元処理する場合などに、最も大きな問題となるのは、有害物質が土壌生態系を構成する生物群に影響を及ぼし、ひいては土壌の浄化機能にも影響を及ぼすことである。ここでは、生活由来の有害物質として亜鉛と鉛に着目し、これらの金属が土壌の浄化機能と土壌動物に及ぼす影響を検討した。

(2) *Eisenia foetida* の生存に及ぼす重金属の影響

E. foetida (貧毛類, シマミミズ) の生存に対する重金属の影響を、ろ紙接触毒性試験法 (OECD 法) を用いて調べた。試験は、底面にろ紙を内張りした長さ 10 cm, 直径 3 cm のガラス瓶を用いて行った。ろ紙には、種々の濃度の重金属溶液 2.5 ml を含浸させ、*E. foetida* を 1 瓶当たり 1 匹接種して 20 連で行った。接種する *E. foetida* は、その腸内容物を空にするために、試験前 3 時間湿ったろ紙上に置き、接種直前によく洗浄した。瓶は、*E. foetida* を接種した後ふたをし、横にして 20°C の暗所で培養した。*E. foetida* の生死の判定は、*E. foetida* の先端部に穏やかな機械的刺激を与えて反応がない場合死亡と判定した。培養期間の個体数の変化は、培養開始 24, 48, 72, 96 時間後に生存している *E. foetida* の個体数を計数して調べた。

その結果、亜鉛 (Zn) は 5 mg/l , 銅 (Cu) は 62.5 mg/l , 鉄 (Fe) は 125 mg/l , そして鉛 (Pb) は 125 mg/l までは 96 時間後の *E. foetida* の生存に全く影響を与えなかった (図 II. 20)。 LC_{50} (一定期間後に半数が死亡する濃度) を用いて *E. foetida* に対する重金属の毒性を比べると、 $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{マンガン (Mn)} > \text{Fe} > \text{Pb}$ の順であることが分かった (表 II. 7)。



図II.20 *E. foetida* の生存に及ぼす重金属の影響

表II.7 各種重金属に対する *E. foetida* の LC₅₀ 値

重 金 属	培養時間 (時間)			
	24	48	72	96
Zn	> 160	102	40	35
Pb	>2000	>2000	1400	1000
Cu	280	250	210	150
Fe	>2000	>2000	810	640
Mn	>2000	800	400	<64

単位: mg/l

(3) 土壤トレンチの浄化能に及ぼす重金属の影響

土壤トレンチの浄化能及び土壤生態系に及ぼす重金属の影響については、重金属を含有する排水を浸透させ、その浸透水の水質の変化から評価できる。実験装置は、トレンチ構造を有する円柱型カラムと排水供給用のポンプからなる。カラム下層には石英砂を3cm敷き、その上に3.1lの土壤を充てんした。土壤は *E. foetida* の生息に適しかつ浄化能の高い黒ボク土を用い、土壤層の表面から15cmのところ石英砂を充てんした4×4cmの正四面体のトレンチを組み込んだ。排水はトレンチ部に一定流量で流れ込み、土壤中を上方あるいは側方に浸透した後、最後に浸透水としてカラムの下部に設けられた排出口より流出する。なお、土壤中の酸化還元状態を知るためにORP(酸化還元電位)測定用の白金電極を土壤の上層に1本埋設した。試験は *E. foetida* を

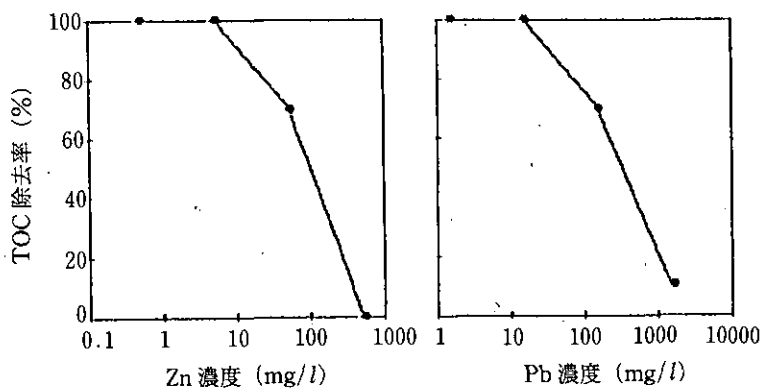
土壌カラムに接種した後、20°Cの恒温室内で3か月間行った。またその間、流入水のBOD濃度は200~400 mg/l、水量負荷は100 l/m²/d（ガラム当たり、865 ml/dに相当）、金属濃度はZnで0.5~500 mg/l、Pbで1.5~1,500 mg/lに設定した。浸透水は定期的に採取し、BOD、TOC、窒素、リン、透視度、及び金属濃度を測定した。また、実験終了後にカラムを解体し*E. foetida*の個体数も計数した。

(A) 有機物除去能に及ぼす重金属の影響

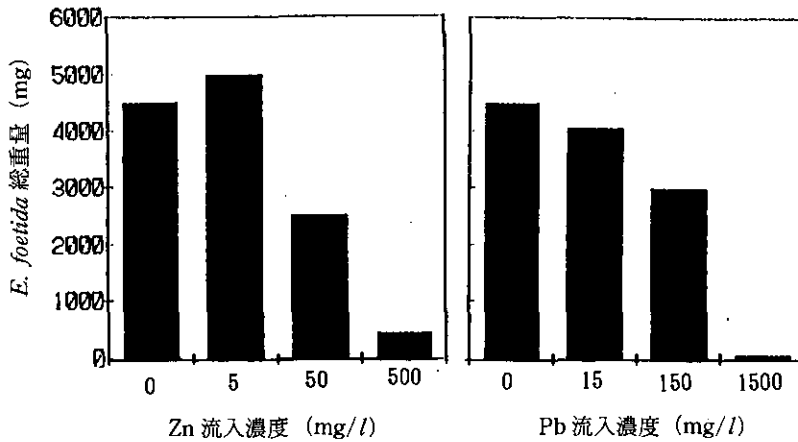
重金属を低濃度から高濃度まで含有する排水を*E. foetida*の生息する土壌トレンチに流入させ浄化特性を検討した(図II.21)。TOCから評価すると、対照系及びZn 5 mg/lやPb 15 mg/lの流入する系では実験期間中浸透水のTOCは5 mg/lに維持され、浄化能の劣化は観察されなかった。しかし、Zn 50 mg/lやPb 150 mg/lの流入する系では浄化能が劣化し、浸透水のTOCが40~60 mg/lになるとともに、トレンチが目詰まりした。Zn 500 mg/lやPb 1,500 mg/lの流入する系では、土壌生態系を構成するすべての土壌生物が影響を受けたため、浄化能は浸透水のTOCが流入水の値とほとんど変わらないまでに劣化した。

(B) 酸化還元電位と重金属負荷量との関係

土壌トレンチの目詰まりの程度はORPから評価することができる。対照及びZn 5 mg/lやPb 15 mg/lの流入する系では、ORPは+50~100 mV以上に保たれており、目詰まりも起こらなかった。これは、*E. foetida*の働きによる土壌の団粒化が進行して浄化能の効率化が図られたため、浸透水のTOCとBODも5 mg/l以下に維持された。Zn 50 mg/lやPb 150 mg/lの流入する系のORPは、土壌の団粒化に貢献している*E. foetida*が影響を受け、土壌が目詰まりを起こしたために-100~300 mVと最も低下した。Zn 500 mg/lやPb 1,500 mg/lの流入する系では、ORPは正の値を維持しており、目詰まりも起こらなかったが、TOC及びBODの除去能が極端に劣化した。これは、高濃度の重金属が流入したために、土壌トレンチ内のすべてのバイオマスの活性



図II.21 土壌トレンチの浄化能安定期における重金属の流入濃度とTOC除去能との関係



図II.22 実験終了時（3か月後）の *E. foetida* の総湿重量の比較

が低下したためと考えられる。

(C) リン除去能に及ぼす重金属の影響

有機物除去能や ORP とは異なり、リンの除去能は、流入水の重金属含有量のいかんにかかわらずいずれの系においても、90%以上 (0.1 mg/l 以下) を維持した。これは、土壤トレンチ法によるリンの除去が土壤への物理化学的吸着によって起こるためと考えられる。

(D) 土壤中の重金属蓄積量と浸透水中の重金属濃度及び土壤浄化能との関係

浸透水中の重金属濃度は Zn 流入系でおおむね 0.05 mg/l 以下、Pb 流入系では 0.1 mg/l 以下であり、流入した重金属はその濃度に関係なくほとんど土壤に吸着されることが分かった。また、土壤に蓄積された重金属量は、浄化能の劣化の認められなかった Zn 5 mg/l や Pb 15 mg/l の流入する系のトレンチ周辺で各々 800 mg/kg と 580 mg/kg であり、このように高濃度に重金属が蓄積しても土壤トレンチの浄化能は劣化しないことが分かった。しかし、重金属の蓄積形態については今後検討する必要がある。

(E) *E. foetida* の個体数に及ぼす重金属の影響

E. foetida の個体数と重量については実験終了後計数した。その結果、Zn 5 mg/l や Pb 15 mg/l が流入する系では、*E. foetida* はカラム内で十分生息できたが、Zn 500 mg/l や Pb 1,500 mg/l が流入する系ではほとんど死亡した (図II.22)。

2.8 まとめ

本特別研究 (重金属関連) では、7 項目の研究を個別に行い、それらの研究成果を総括して、重金属の土壤中での挙動と土壤-植物生態系への影響を総合的に明らかにすることを目的とした。しかし、土壤圏は大気圏や水圏に比べ非常に複雑かつ不均一であるので、本特別研究の範囲内で、

上記の重金属影響の全貌を明らかにすることは到底不可能である。したがって、それぞれの研究項目で得られた成果とその意義を以下に簡略にまとめる。

(1) 土壌中における重金属の存在形態

土壌中における重金属の存在形態を分析するための新しい方法を確立した。その方法は、浮遊選鉱法で土壌の構成成分（金属酸化物、金属硫化物、粘土、土壌有機物など）を分別した後、各成分に含有される重金属や鉱物組成を分析して重金属の存在形態を明らかにするものである。本法は、実試料への適用方法などに今後検討すべき点が残るが、汚染土壌中の重金属の形態とその土壌条件との関連、土壌微生物、土壌動物、並びに植物に吸収されたり毒性を示したりする重金属の形態、すなわち生物可給性重金属の形態などを知る上で非常に有用な方法となる。またこの方法は、陸水学や地球化学分野での応用も期待される。

(2) 重金属等の土壌中における平面分布

バックグラウンド地域の土壌中における置換性アルミニウムと pH、並びに重金属汚染水田の銅、カドミウム、及び垂鉛の分布をセミバリオグラムを用いて統計的に解析した。また、都市土壌を種々の間隔でサンプリングした場合の分析値の変動を、分散分析変量モデルを用いて解析した。その結果、バックグラウンド地域や汚染水田では、土壌成分（元素濃度や pH など）の分布特性は成分ごとに異なったので、土壌調査に当たっては、対象とする地域と成分ごとに分布特性を調べ、分析値の統計的意義付けをしなければならない。また、都市土壌を調査する場合、全体のサンプル数が同一であれば、広いメッシュ水準でのサンプル数を多くするより、狭いメッシュでのサンプル数を相対的に多くした方が、統計的に意義のある調査が行えることが分かった。ここで得られた成果は、今後都市型土壌汚染や土壌の酸性化などの調査を行う際に大変有用である。

(3) 植物、特に畑作物の重金属吸収と耐性

9科34種の畑作物をカドミウム含有培地（土壌）で栽培し、培地中のカドミウム濃度（sc）と栽培植物の地上部カドミウム濃度（tc）を式： $\log(tc) = \alpha + \beta \log(sc)$ に当てはめて解析した結果、 α 及び β 値は同一栽培条件では植物の科に固有で、植物の重金属吸収特性や耐性の有効な指標となることを見いだした。また、数種の土壌を用いた培養試験で、 α 及び β 値同志ができるだけ近くなるような元素分析法（抽出剤）を探ることによって、可給態重金属のより優れた抽出剤を選択できることが分かった。さらに、水耕栽培及び細胞培養試験の結果から、植物の元素吸収特性は、根から地上部への元素移行率と細胞自身が持つ元素吸収能に依存すること、また重金属の移行には比較的低分子イオウ化合物が寄与していることなども明らかとなった。ここで得られた成果は、重金属耐性（汚染地での生育度）と重金属吸収性（作物可食部の安全性）の面から、重金属汚染地で栽培可能な作物種を土壌汚染の程度に応じて選定する場合の指針や理論的裏付けを与

える。また、ここで確立した手法を用いれば、植物吸収を利用した汚染土壌の浄化を行う場合に、最も効率の良い植物種を選定できる。

(4) 足尾煙害地に生育する植物の含有金属特性

土壌及び植生調査、並びに現地で採取した植物の元素分析結果から、煙害地に生育する植物の含有金属特性を明らかにした。その結果、極度に酸性化した重金属汚染地に生育する植物（イタドリなど）は、多量に吸収したアルミニウムを解毒する機構や銅などの重金属の吸収を抑制する機構を備えていることが明らかとなった。すでに、ツバキ科やユキノシタ科の植物が、しばしば0.1~1%ものアルミニウムを吸収したり、オシダ科、リョウブ科、及びモチノキ科の植物が数100 $\mu\text{g/g}$ の銅や亜鉛を吸収することなどが知られている。これらの植物は、例えばツバキ科の植物が体内でアルミニウムをフッ素と結合させて解毒するように、有毒元素に対する何らかの解毒機構を備えている。したがって、煙害地で観察された汚染度に対応した植生の変化や有害元素を解毒する生理機能を持つ植物種に関する情報は、汚染地の植生回復を行う場合などに有効である。

(5) 重金属汚染土壌の微生物

カドミウムとヒ素の汚染地で微生物相の調査を実施した。その結果、重金属類に対する感受性は、放線菌で最も高く、以下細菌、糸状菌の順であり、放線菌と細菌の菌数は、一般的に汚染度に比例して減少した。また、汚染土壌では、特異な菌（耐性菌）の存在比率が増加したが、その優占度は汚染度の有効な指標になることが判明した。カドミウム汚染土壌では、10 $\mu\text{g/ml}$ カドミウム耐性細菌の優占度が、また、ヒ素汚染土壌では、亜ヒ酸耐性糸状菌の優占度と糸状菌の多様度がそれぞれ汚染度の良い指標となる。しかし、耐性菌の優占度は土壌の利用形態によっても左右されるので、耐性菌の優占度から土壌の汚染度を評価する場合には土壌の利用形態を考慮する必要がある。将来顕在化が懸念される都市型土壌汚染では、土壌は通常多種類の有害物質で同時に汚染されるので、化学分析などの手段で総合的な汚染の程度を判定するのは困難となる。したがって、すべての汚染物質の影響が反映される微生物相の変化は、非常に有効な汚染度の指標となると考えられる。

(6) 重金属の土壌微生物の有機物分解機能に及ぼす影響

重金属を添加した各種土壌（砂質、沖積、黒ボク土など）に有機物として汚泥を加え、その分解、無機化速度を二酸化炭素の発生量から比較、検討した。その結果、重金属による有機物の分解阻害は、土壌中の水可溶重金属濃度に依存することが明らかとなった。また、金属種が違って、各金属の毒性を補正することによって、阻害度と水可溶重金属濃度とは同一の関係で比較できることが分かった。カドミウムの場合、水可溶濃度が1 $\mu\text{g/g}$ を超えると、有機物の無機化速度が減少し始め、土壌中の放線菌や細菌の数も減少した。さらに、有機物の分解阻害は、水可溶重

金属が微生物の活性を低下させることによって起こるばかりではなく、重金属が有機物と結合し、その官能基をブロックしたり、有機物の構造を安定化したりすることによっても起こることが明らかとなった。過度の重金属汚染は、土壌中に有機物、特に重金属と強く結合する性質を持つ有機物を残存させ、土壌環境の質的な変化をもたらすと考えられる。土壌の酸性化も同様に有機物の分解を遅らせるので、今後検討が必要である。

(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

ろ紙接触毒性試験法を用いて、重金属が大型土壌動物シマミミズに与える影響を調べた結果、重金属の毒性は、亜鉛>銅>マンガン>鉄>鉛の順に強いことが分かった。また、トレンチ構造を持つ土壌カラムに重金属を含有する汚濁水(生活排水)を浸透させた場合、5 mg/lの亜鉛や15 mg/lの鉛は土壌の浄化機能にほとんど影響を与えなかったが、50 mg/lの亜鉛や150 mg/lの鉛は、微生物による浄化機能と共にミミズの活性を低下させ、その結果、土壌の物理性(団粒構造など)が変化して通水性が損なわれた。この研究では、土壌の浄化機能や大型土壌動物の活性は、比較的高濃度の重金属が負荷された場合でも、見かけ上健全に保たれたが、これは、流入した重金属の大部分が流入口(トレンチ)近傍の土壌に捕集され、カラム内の高さ方向で土壌の重金属濃度に差が生じた結果と考えられる。したがって、流入口近傍の土壌では、浄化機能が低下していた可能性がある。都市型汚染では、有害物質は主に生物活性が高い土壌の表層に負荷されるので、今後は、現地調査なども含めて、詳しい検討が必要である。また、ミミズに対する重金属の毒性は、亜鉛で高かったが、これは他の金属では加えた金属の一部がろ紙に吸着したり、水酸化物イオンと結合したりして非可給態となったため、土壌中でも亜鉛の濃度が問題となる可能性がある。

[資 料]

I 研究の組織と研究課題の構成

1 研究の組織

[A 研究担当者]

水質土壌環境部 部長	合田 健* ¹ (昭和 60 年度 特別研究責任者)
	村岡浩爾* ² (昭和 61～63 年度 同上)
	須藤隆一 (平成元年度 同上)
土壌環境研究室	高松武次郎 (昭和 60～平成元年度研究幹事)
	向井 哲 (昭和 60～平成元年度研究幹事)
	袴田共之* ³ ・久保井徹* ⁴ ・服部浩之・広木幹也
水質環境計画研究室	平田健正 (昭和 60～平成元年度研究幹事)
	大坪國順・福島武彦・今井章雄
陸水環境研究室	矢木修身・稲森悠平 (昭和 60～平成元年度研究幹事)
	内山裕夫・細見正明・富岡典子・稲葉一穂・岩崎一弘
臨湖実験施設	田井慎吾* ⁵
総合解析部	
資源循環研究室	中杉修身・乙間末広
計測技術部 部長	森田昌敏
生体化学計測研究室	安原昭夫
大気計測研究室	横内陽子
環境情報部 部長	後藤典弘
生物環境部	
陸生生物生態研究室	名取俊樹
技 術 部	
動物実験施設管理室	松重一夫
生物施設管理室	山口武則* ⁶

*¹現在 摂南大学 *²現在 大阪大学 *³現在 農業環境技術研究所 *⁴現在 静岡大学

*⁵現在 環境研究センター *⁶現在 農業環境技術研究所

[B 客員研究員]

古市 徹 (国立公衆衛生院) (昭和 60～63 年度)

合葉 修一	(東京電機大学)	(昭和 60~62 年度)
大竹 久夫	(東京大学)	(昭和 60~平成元年度)
栗原 康	(東北大学)	(昭和 60~平成元年度)
高村 義親	(茨城大学)	(昭和 60~平成元年度)
瀬戸 裕之	(東京理科大学)	(昭和 60~平成元年度)
戎野 棟一	(東邦大学)	(昭和 60~平成元年度)
田中 修三	(明星大学)	(昭和 62~平成元年度)
吉田 富男	(筑波大学)	(昭和 60~62 年度)
北村 博	(日本大学)	(昭和 60~平成元年度)
井上 頼輝	(京都大学)	(昭和 60~平成元年度)
新藤 静夫	(千葉大学)	(昭和 60~平成元年度)
中辻 啓二	(大阪大学)	(昭和 60~平成元年度)
佐藤 那明	(埼玉大学)	(昭和 60~平成元年度)
神田 徹	(神戸大学)	(昭和 60~平成元年度)
端野 道夫	(徳島大学)	(昭和 61~平成元年度)
江藤 剛治	(近畿大学)	(昭和 60~62 年度)
藤縄 克之	(信州大学)	(平成元年度)
村上 正吾	(京都大学)	(昭和 60~平成元年度)
桶津 家久	(京都大学)	(昭和 60~平成元年度)
富所 五郎	(信州大学)	(昭和 63~平成元年度)
阿部 廣史	(信州大学)	(昭和 60~平成元年度)
和田 秀徳	(東京大学)	(昭和 60~62 年度)
松坂 泰明	(日本大学)	(昭和 60~平成元年度)
矢崎 仁也	(日本大学)	(昭和 60~平成元年度)
隅田 裕明	(日本大学)	(昭和 60~平成元年度)
山本 広基	(島根大学)	(昭和 60~平成元年度)
駒井 豊	(大阪府立大学)	(昭和 62 年度)
麻生 末雄	(東京農業大学)	(昭和 60~62 年度)
久保田正亜	(茨城大学)	(昭和 61~62 年度)
浅見 輝男	(茨城大学)	(昭和 60~62 年度)
高橋 英一	(京都大学)	(昭和 61~平成元年度)
梅村 詩子	(山脇短期大学)	(昭和 61 年度)
楊 居栄	(北京師範大学)	(昭和 63 年度)
J. ボラティンスキー	(ポーランド農業大学)	(平成元年度)

藤井 國博	(農業環境技術研究所)	(昭和 60 年度)
波多野隆介	(北海道大学)	(昭和 60~63 年度)
久保井 徹	(静岡大学)	(平成元年度)
袴田 共之	(農業環境技術研究所)	(平成元年度)
白根 義治	(広島県環境センター)	(昭和 60~61 年度)

[C 共同研究員]

菊池 寿一	(東邦大学)	(昭和 60~63 年度)
加藤 誠	(明星大学)	(昭和 63 年度)
中山 克久	(明星大学)	(昭和 62 年度)
永友 博康	(東邦大学)	(昭和 62 年度)
千葉 和也	(東邦大学)	(昭和 62~63 年度)
佐野 政文	(筑波大学)	(昭和 63~平成元年度)
平山 昌乃	(島根大学)	(昭和 61 年度)
吉原 貴仁	(日本大学)	(昭和 62 年度)
戸辺 学	(日本大学)	(昭和 62 年度)
鈴木 浩	(日本大学)	(昭和 63 年度)
小尾 匡志	(日本大学)	(昭和 63 年度)
笠原 浩二	(日本大学)	(平成元年度)
中島 敏明	(筑波大学)	(昭和 61~平成元年度)
小栗 一人	(筑波大学)	(昭和 63~平成元年度)
柴崎 久幸	(筑波大学)	(昭和 60~61 年度)
痛 牧子	(筑波大学)	(昭和 60 年度)
田中 晴子	(日本大学)	(昭和 61 年度)
古田土修一	(日本大学)	(昭和 62 年度)
斉藤 江美	(日本大学)	(昭和 62 年度)
西原 健二	(日本大学)	(昭和 61 年度)
武内 誠治	(筑波大学)	(昭和 60~61 年度)
野口 章	(東京農工大)	(昭和 61 年度)
加藤 正也	(日本大学)	(昭和 61 年度)
斉藤 達也	(茨城県立日立工業高校)	(昭和 61~62 年度)
高木 昌宏	(茨城県立佐和高等学校)	(昭和 61~62 年度)
関口 敏	(筑波大学)	(昭和 61~62 年度)

渡辺 恒太	(筑波大学)	(昭和 61~62 年度)
楊 居栄	(北京師範大学)	(平成元年度)
斉藤 典義	(日本大学)	(昭和 63 年度)
佐瀬 裕之	(筑波大学)	(平成元年度)
小川 明夫	(大阪大学)	(昭和 60 年度)
岩見 洋一	(大阪大学)	(昭和 60 年度)
出野 尚	(大阪大学)	(昭和 61 年度)
岡原 義典	(大阪大学)	(昭和 61 年度)
井上 博之	(大阪大学)	(昭和 62 年度)
岩元 仁	(大阪大学)	(昭和 62 年度)
松井 俊二	(大阪大学)	(昭和 62 年度)
亀田 敏明	(大阪大学)	(昭和 63 年度)
木村 元哉	(大阪大学)	(昭和 63 年度)
唐 常源	(千葉大学)	(昭和 63 年度)

2 研究課題と担当者 (括弧内は客員研究員)

(1) 土壌中における有害化学物質の存在形態に関する研究

高松武次郎・久保井徹・服部浩之・広木幹也・向井 哲
(松坂泰明・久保田正亜・浅見輝男・梅村詩子・J. ボラティンスキー・久保井徹
袴田共之・白根義治)

(2) 土壌圏における有害化学物質の挙動に関する研究

田井慎吾・久保井徹・広木幹也・山口武則・袴田共之・大坪國順
(村上正吾・榎津家久・富所五郎・阿部廣史・隅田裕明・楊 居栄・藤井國博
波多野隆介・久保井徹・袴田共之)

(3) 地下水圏における有害化学物質の挙動に関する研究

村岡浩爾・平田健正・福島武彦・稲葉一穂・森田昌敏・安原昭夫・横内陽子
須藤隆一・矢木修身・向井 哲・内山裕夫・岩崎一弘・松重一夫
(瀬戸裕之・吉田富男・北村 博・井上頼輝・新藤静夫・中辻啓二・佐藤邦明
神田 徹・端野道夫・江藤剛治・藤縄克之・矢崎仁也)

(4) 有害化学物質の負荷に対する土壌圏生物の応答に関する研究

須藤隆一・稲森悠平・細見正明・矢木修身・富岡典子・服部浩之・広木幹也
久保井徹・山口武則・名取俊樹
(合葉修一・大竹久夫・栗原 康・高村義親・戎野棟一・田中修三・吉田富男)

和田秀徳・矢崎仁也・山本広基・駒井 豊・麻生末雄・高橋英一・久保井徹)

(5) 有害化学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研究

後藤典弘・中杉修身・乙間末広

(古市 徹)

II 研究成果発表一覧

1 誌上発表

発 表 者	題 目	掲 載 誌	巻(号)	ページ	刊年
[昭和60年度]					
中杉修身	有機塩素化合物による地下水汚染の現況	地下水と井戸とポンプ	27(9)	2-12	1985
中杉修身	化学物質の運命の統計予測モデル	化学物質環境運命予測手法開発調査昭和59年度報告書		1-24	1985
中杉修身	環境面よりみた化学物質の適正管理	環境情報科学	14(4)	59-62	1985
村岡浩爾	有機ハロゲン物質の地下水中の流動特性について	水質汚濁研究	8(5)	12-19	1985
佐藤邦明、村岡浩爾、伊藤 洋	不飽和浸透流における溶質分散係数の測定	土と基礎	33(2)	45-50	1985
矢木修身	有機ハロゲン化合物の生分解について	水質汚濁研究	8	289-295	1985
[昭和61年度]					
T. Kuboi, A. Noguchi J. Yazaki	Family-dependent cadmium accumulation characteristics in higher plants	Plant Soil	92	405-415	1986
中杉修身	有機塩素化合物による地下水汚染とその対策	生態化学	8(4)	3-12	1986
中杉修身	有機塩素化合物による地下水汚染の形態とその対策の現状	ULSI	2(7)	65-70	1986
中杉修身	2. 地下水汚染の現状 3. 地下水汚染の類型整理	地下水保全対策調査 —地下水汚染実態調査 データ解析—(佐谷戸安好ら著, 日本水質汚濁研究協会, 179p.)		2-64	1986
中杉修身	地下水汚染対策の現状	地下水保全対策調査—地下水汚染対策事例調査—(眞柄泰基ら著, 日本水質汚濁研究協会, 201 p.)		3-21	1986
中杉修身	地下水汚染の実態とその典型的整理	文部省「環境科学」研究報告集 「合成有機化合物による地下水汚染機構の解明に関する基礎的研究」	B293- R12-14	1-18	1986
中杉修身	有機塩素化合物の環境への進入形態	文部省「環境科学」研究報告集 「合成有機化合物による地下水汚染機構の解明に関する基礎的研究」	B293- R12-14	19-27	1986
中杉修身	地下水汚染対策の概要	文部省「環境科学」研究報告集 「合成有機化合物による地下水汚染機構の解明に関する基礎的研究」	B293- R12-14	29-37	1986
平田健正, 村岡浩爾	多孔体における有機塩素化合物の鉛直浸透について	文部省「環境科学」研究報告集 「合成有機化合物による地下水汚染機構の解明に関する基礎的研究」	B293- R12-14	65-70	1986

発 表 者	題 目	掲 載 誌	巻(号)	ページ	刊年
村岡浩爾, 平田健正	水中における有機塩素化合物の挙動について	文部省「環境科学」研究報告集「合成有機化合物による地下水汚染機構の解明に関する基礎的研究」	B293-R12-14	57-63	1986
村岡浩爾, 福島武彦	有機塩素化合物による地域地下水汚染のシミュレーション	文部省「環境科学」研究報告集「合成有機化合物による地下水汚染機構の解明に関する基礎的研究」	B293-R12-14	71-77	1986
山口武則	クロム-植物系における研究の現状と展望について	環境影響物質研究会資料「質的に新しい環境影響元素の生体機能, 活性に及ぼす影響と生物濃縮の実態」(農業環境技術研究所)		5-20	1986
[昭和62年度] 大坪國順	大型ライシメータにおける不飽和土壌中の水分の鉛直移動特性	土木学会水理講演会論文集	32	101-106	1988
T. Kuboi, A. Noguchi	Use of plants to evaluate the difference in available cadmium between soils	Commun. Soil Sci. Plant Anal.	18	445-456	1987
T. Kuboi, A. Noguchi J. Yazaki	Relationship between tolerance and accumulation characteristics of cadmium in higher plants	Plant Soil	104	275-280	1987
中杉修身	地下水汚染の実態とその対策	先端技術環境安全要覧(橋本道夫ら著, サイエンスフォーラム 339p.)		59-68	1987
中杉修身	地下水への汚染物質侵入の機序	公害と対策	23	941-946	1987
中杉修身	化学物質管理のためのリスクアセスメントにおける暴露解析手法	化学物質の環境汚染に関する総合的研究(日本公衆衛生協会, 20p.)		33-50	1987
中杉修身	環境暴露評価手法	有害化学物質対策基礎情報調査(日本水質汚濁協会, 199p.)		37-61	1987
中杉修身	化学物質の環境における安全性	環境の安全性—その評価をめぐって—(恒星社厚生閣, 141 p.)		97-123	1987
中杉修身	トリクロロエチレン等による地下水汚染機構解明の現状と課題	かんきょう	13(2)	13-16	1988
向井 哲	塩素化脂肪族化合物の土壌吸着と分解	生態化学	9(1)	15-25	1987
村岡浩爾, 平田健正	有機塩素化合物の地下水汚染に関する実験的研究	ハイドロロジー	16(2)	59-66	1987
村岡浩爾	地下水—その現状を探る	公害と対策	23	920-926	1987
矢木修身, 松重一夫	揮発性ハロゲン化合物の生分解性に関する研究	文部省「環境科学」研究報告集	B311-R30	134-136	1987
山口武則, 大政謙次, 宝来俊一, 柳川民夫, 内山裕夫	鹿児島市街地に降った火山性酸性雨と植物被害	関東の農業気象(日本農業気象学会関東支部誌)	(13)	9-13	1987
[昭和63年度] 稲森悠平, 須藤隆一	土壌トレンチ法による生活系及び産業系排水の処理	産業公害	24(8)	25-34	1988
大坪國順, 久保井徹	土壌温度をトレーサーとした土壌水分移動の追跡	土木学会水理講演会論文集	33	235-240	1989

発 表 者	題 目	掲 載 誌	巻(号)	ページ	刊年
久保井徹, 野口 章, 矢崎仁也	硝酸アンモニウムによる可給態カドミウム抽出法の有効性と限界	日本土壌肥科学会誌	60(1)	22-28	1989
H. Hattori	Microbial Activities in soil amended with sewage sludges	Soil. Sci. Plant Nutr.	34(2)	221-232	1988
平田健正	有機塩素化合物による地下水汚染	地下水学会誌	30(4)	223-230	1988
T. Hirata, K. Muraoka	Vertical Migration of chlorinated organic compounds in porous media	Water Res.	22(4)	481-484	1988
向井 哲	有機塩素化合物の土壌吸着と生分解	用水と排水	30(8)	53-60	1988
村岡浩爾	有機溶剤による地下水汚染	中毒医学読本 (日本評論社, 232p.)		223-226	1988
村岡浩爾, 平田健正	トリクロロエチレン等による地下水汚染の経路	URBAN KUBOTA	27	61-62	1988
K. Muraoka, T. Hirata	Hydraulic behaviour of chlorinated organic compounds in water	Water Res.	22(4)	485-489	1988
村岡浩爾, 平田健正	有機塩素化合物の浸透・溶解実験と地下水汚染機構	土木学会水理講演会論文集	33	247-252	1989
[平成元年度] Y. Inamori, K. Matsugie, R. Sudo, H. Kikuchi	Effect of organochlorine compounds on existence and growth of soil organisms	Water Sci. & Technol.	21	1887-1890	1989
H. Uchiyama T. Nakajima, O. Yagi, T. Tabuchi	Aerobic degradation of trichloroethylene at high concentration by a methane-utilizing mixed culture	Agric Biol. Chem.	53	1019-1024	1989
H. Uchiyama, T. Nakajima, O. Yagi, T. Tabuchi	Aerobic degradation of trichloroethylene by a new type II methane-utilizing bacterium, strain M	Agric Biol. Chem.	53	2903-2907	1989
K. Otsubo	Considerable difference between the velocity of water percolation and that of soil moisture profile in a lysimeter	J. Hydrosci. & Hydraul Eng.	7(1)	13-22	1989
大坪國順, 久保井徹	大型ライシメータ不飽和浸透実験 —パソコンによる計測制御およびデータ解析の効率化—	水工学論文集	34	695-700	1990
久保井徹	植物における有害元素間の相互作用	日本土壌肥科学雑誌	60(3)	246-256	1989
O. Yagi	Biodegradation of chloroethene in soil	Res. Relat. to the UNESCO's MAB program		123-126	1989
楊 居榮, 久保井徹	中国における土壌汚染の現状と対策ならびに保全研究	公害と対策	25(8)	2-7	1989
中杉修身	化学物質による環境汚染の現状	日本機械学会誌	92(845)	34-36	1989
中杉修身	環境中の有害化学物質の挙動と環境汚染の実態	環境情報科学	18(2)	2-9	1989
中杉修身	揮発性有機塩素化合物の環境中での挙動	環境科学会誌	2(2)	136-137	1989
中杉修身	米国における有害廃棄物処理処分に伴う環境汚染の修復状況	都市清掃	42	377-385	1989
中杉修身	地下水汚染の機構をさぐる	生活と環境	34(10)	26-32	1989
中杉修身	地下水汚染—現状と対策—	医学のあゆみ	152	777-779	1990

発 表 者	題 目	掲 載 誌	巻(号)	ページ	刊年
H. Hattori	Influence of cadmium on decomposition of sewage sludge and microbial activities in soils	Soil Sci. Plant Nutr.	35	289-299	1989
平田健正	土壤中の揮発性有機塩素化合物の挙動	水質汚濁研究	12(11)	693-698	1989
平田健正	トリクロロエチレン等有機塩素系溶剤による水質汚濁とその防止技術	産業と環境	18(9)	48-54	1989
矢木修身, 内山裕夫	揮発性塩素化脂肪族炭化水素の微生物分解	微生物	5(6)	13-22	1989
矢木修身	土壤微生物系による有害塩素化合物の分解	BIO INDUSTRY	7(1)	40-47	1990
内山裕夫, 矢木修身	微量元素・化学物質と農業生態系 —有機ハロゲン化合物の生分解—	農業環境研究叢書	5	38-57	1990
矢木修身, 内山裕夫	水質汚濁対策へのバイオテクノロジーの活用	瀬戸内海科学	2	36-41	1990

2 口頭発表

発表者	題 目	学会等名称	開催都市名	刊年
[昭和60年度] 久保井徹, 野口 章, 藤井國博, 矢崎仁也	畑作物のカドミウム吸収と耐性の種間差	昭和60年度日本土壌肥料学会	金 沢	60.4
久保井徹	畑作物のカドミウム吸収と耐性 (第5報) 文献値の解析	昭和60年度日本土壌肥料学会関東 支部大会	前 橋	60.10
中杉修身	地下水汚染の実態	第7回日本水質汚濁研究協会セミ ナー・化学物質による環境汚染	東 京	60.6
中杉修身	地下水汚染の実態	環境シンポジウム—トリクロロエ チレン等有機溶剤の環境問題と対 策—	東 京	60.9
広木幹也, 藤井國博	重金属が土壤微生物に及ぼす影響 (第1報) カドミウム汚染地におけるカドミウム耐性菌	昭和60年度日本土壌肥料学会	金 沢	60.4
村岡浩爾, 平田健正	地下水汚染物質の流動に関する一考察 —汚染形態の視点から—	水収支研究グループ・応用地質研 究会	東 京	60.12
村岡浩爾	合成有機化合物による地下水汚染機構の解明に関する基礎 的研究	文部省「環境科学」特別研究成果 報告会	東 京	61.1
[昭和61年度] 中杉修身	化学物質の運命予測について	第4回環境科学セミナー	東 京	62.2
中杉修身	環境汚染対策としての化学物質適正管理の課題	第2回環境工学連合講演会	東 京	62.3
服部浩之	土壤中の物質代謝に及ぼす重金属の影響 (第1報) Cdの影響とその土壌間差	昭和61年度日本土壌肥料学会関東 支部大会	宇都宮	61.10
袴田共之	土壤の空間的・時間的変動に関する研究 (第1報) フラク タルによる検討の可能性について	昭和61年度日本土壌肥料学会関東 支部大会	宇都宮	61.10
平田健正, 村岡浩爾	多孔体におけるトリクロロエチレンの浸透と溶出について	第21回水質汚濁学会	東 京	62.3
広木幹也	重金属が土壤微生物に及ぼす影響 (第2報) カドミウム汚染地微生物相の地域間差	昭和61年度日本土壌肥料学会 関東支部大会	宇都宮	61.10
村岡浩爾	有機塩素系溶剤による地下水汚染について	第13回長野県環境科学研究発表 会、特別講演	長 野	61.6
村岡浩爾	有機塩素系化合物による地下水汚染の最近の動向	水文学研究会昭和61年度秋期大会	熱 海	61.11
柳瀬龍二, 花嶋正孝, 松藤康司, 乙間末広, 松岡信明, 岡村正紀	廃棄物における Hg の移動拡散速度の評価に関する研究(1) —廃棄物の違いによる移動現象について—	土木学会第41回年次学術講演会	福 岡	61.11
[昭和62年度] 内山裕夫, 中島敏明, 矢木修身, 田淵武士	トリクロロエチレンの好気的生分解	環境科学シンポジウム1987	東 京	62.11
大坪國順	大型ライシメータにおける土壤水分の移動特性	土木学会第42回年次学術講演会	札 幌	62.10
乙間末広, 久保井徹	下水汚泥の連用と植栽に伴う土壤水分と塩素イオンの鉛直 分布予測	京都大学環境衛生工学研究会 第9回シンポジウム	京 都	62.7
久保井徹	植物のカドミウム吸収と耐性 (第6報) 地上部移行性の種間 差	日本土壌肥料学会昭和62年度北海 道大会	札 幌	62.8

発 表 者	題 目	学 会 等 名 称	開催都市名	刊 年
久保井徹	植物の元素組成に及ぼす培地 Cd 濃度の影響	昭和62年度日本土壤肥料学会関東支部大会	藤 沢	62.9
O. Nakasugi	Status quo of ground water contamination by organochlorine compounds in Japan	第1回太平洋環境会議	名古屋	62.6
中杉修身	化学物質による環境汚染防止のためのリスクアセスメント	第8回環境問題に関するワークショップ	東 京	62.8
中杉修身	Risk assessment and risk management of environmental contamination by chemical substances in Japan	第2回日米リスクワークショップ	大 阪	62.10
袴田共之	土壌の空間的・時間的変動に関する研究(第2報) 元素濃度等土壌特性値の分散パターンについて	日本土壤肥料学会昭和62年度北海道大会	札 幌	62.8
袴田共之, 大政謙次	土壌の空間的・時間的変動に関する研究(第3報) 土壌表層の熱分布パターンの評価について	昭和62年度日本土壤肥料学会関東支部大会	藤 沢	62.9
袴田共之	土壌の空間的・時間的変動に関する研究(第4報) 水田における重金属等の平面分布パターンについて	日本土壤肥料学会昭和63年度神戸大会	神 戸	63.3
服部浩之	各種有機物の分解及び硝化に及ぼす Cd の影響	日本土壤肥料学会昭和62年度北海道大会	札 幌	62.8
平田健正, 村岡浩爾	降雨浸透による土壌からのトリクロロエチレンの溶出について	環境科学シンポジウム1987	東 京	62.11
広木幹也, 平山昌乃, 山本広基	重金属が土壌微生物に及ぼす影響(第3報) 土壌中重金属含量と微生物相の関係	日本土壤肥料学会昭和62年度北海道大会	札 幌	62.8
伏脇裕一, 田中克彦, 佐伯明義, 田瀬則雄, 中杉修身, 浦野純平	野菜集約栽培地帯における殺菌剤 PCNB の汚染実態とその挙動	第22回水質汚濁学会	東 京	63.3
村岡浩爾, 平田健正, 福島武彦	塩素系有機化合物による地下水汚染	土木学会第42回年次学術講演会	札 幌	62.9
K. Muraoka	Groundwater pollution-its physical mechanism necessary for risk communication	The 2nd US-Japan Work-shop on Risk Management	吹 田	62.10
村岡浩爾	土壌・地下水圏における有害化学物質の動態	農林水産技術会議	つくば	62.12
村岡浩爾	地下水汚染機構の解明	第12回日本水質汚濁研究協会セミナー	東 京	63.1
矢木修身, 松重一夫, 内山裕夫, 須藤隆一	揮発性有機ハロゲン化合物の土壌中での分解	日本農芸化学会昭和62年度大会	東 京	62.4
矢木修身, 松重一夫, 内山裕夫	テトラクロロエチレンの土壌中における分解	環境科学シンポジウム1987	東 京	62.11
矢木修身, 内山裕夫, 松重一夫	各種土壌中におけるクロロエチレン類の分解	第22回水質汚濁学会	東 京	63.3
[昭和63年度] 稲森悠平, 松重一夫, 竹下俊二, 須藤隆一, 菊池寿一	有機塩素化合物の土壌動物の生存増殖に及ぼす影響	日本水処理生物学会第24回大会	大 津	62.11
稲森悠平, 松重一夫, 竹下俊二, 須藤隆一, 菊池寿一	Zn および Pb の水質浄化と土壌動物に及ぼす影響	日本水処理生物学会第24回大会	大 津	62.11

発表者	題 目	学会等名称	開催都市名	刊年
稲森悠平, 松重一夫, 須藤隆一, 菊池寿一	有機塩素化合物の微生物浄化に及ぼす影響	第22回水質汚濁学会	東京	63.3
Y. Inamori, K. Matusige, R. Sudo, H. Kikuchi	Effect of organochlorine compounds on existence and growth of soil animals	IAWPRC 14th Biem. Conf. & Exhib. on Pollut. Control	Brighton	63.7
内山裕夫, 中島敬明, 矢木修身, 田淵武士	メタノトロフによるトリクロロエチレンの分解	日本農芸化学会大会	名古屋	63.4
大坪國順	大型ライシメーターにおける土壌水分の移動特性(II)	土木学会第43回年次学術講演会	広島	63.10
大坪國順, 久保井徹	土壌温度を用いた土壌水分の鉛直移動の追跡	環境科学会1988年会	東京	1.3
富所五郎, 大坪國順, 山崎成史	土壌水分の移動特性の数値実験による検討	昭和63年度土木学会中部支部研究発表会	長野	1.3
山口武則, 久保井徹	重金属集積土壌に対する酸性雨の影響 1. カラム試験	日本土壌肥料学会昭和63年度大会	神戸	63.4
久保井徹	重金属集積土壌に対する酸性雨の影響 2. ライシメーター実験	日本土壌肥料学会昭和63年度大会	神戸	63.4
久保井徹, 戸辺 学, 鈴木 浩, 矢崎仁也	植物細胞における Cd と Cu の吸収と耐性	昭和63年度日本土壌肥料学会関東支部大会	新潟	63.10
中杉修身	化学物質による環境汚染の実態	環境科学講演会	東京	63.11
中杉修身	揮発性有機塩素化合物の環境中での挙動	環境科学シンポジウム1988	東京	63.12
中杉修身	化学物質汚染対策の今後の動向	第14回日本水質汚濁研究協会セミナー	東京	1.1
服部浩之	土壌のフォスファターゼ活性と可溶性リン	日本土壌肥料学会昭和63年度	神戸	63.4
服部浩之	土壌の物質代謝に及ぼす重金属の影響(第2報) Cd-有機物複合体の分解性	昭和63年度日本土壌肥料学会関東支部大会	新潟	63.10
平田健正	有機塩素化合物による地下水汚染について	国公研所外研究発表会	つくば	63.6
平田健正, 村岡浩爾	地下水流れによるトリクロロエチレンの溶出について	環境科学シンポジウム1988	東京	63.11
広木幹也	土壌中のヒ素耐性菌(第1報) ヒ素汚染地の微生物相	日本土壌肥料学会昭和63年度大会	神戸	63.4
広木幹也, 吉原賢仁, 小尾匡志, 隅田裕明, 松坂泰明	土壌中のヒ素耐性菌(第2報) 土壌条件と微生物相	昭和63年度 日本土壌肥料学会関東支部大会	新潟	63.10
矢木修身, 松重一夫, 内山裕夫	クロロエチレン類の嫌氣的生分解経路	日本農芸化学会大会	名古屋	63.4
[平成元年度] 稲葉一穂, 平田健正	トリクロロエチレンの土壌浸透挙動におよぼす共存物質の影響	環境科学会1989年会	東京	1.11
内山裕夫, 中島敬明, 矢木修身, 田淵武士	トリクロロエチレン分解におけるメタノトロフ及び混在菌の役割	日本農芸化学会大会	新潟	1.4
内山裕夫, 小栗一人, 矢木修身, 国府田悦雄	トリクロロエチレンの固定化菌体による分解	平成元年度日本醸造工学会大会	名古屋	1.10
大坪國順	大型ライシメーターにおける土壌水分の移動特性(III)	土木学会第44回年次学術講演会	名古屋	1.10

発 表 者	題 目	学 会 等 名 称	開 催 都 市 名	刊 年
大坪國順, 久保井徹	大型ライシメーターを用いた不飽和土壌中での水分と溶質の鉛直移動に関する実験	第24回水質汚濁学会	川 崎	2.3
久保井徹	汚泥の土壌還元と重金属	日本土壌肥科学会1989年度大会	広 島	1.4
久保井徹, 楊 居栄	逆相系高速液クロによる低分子有機物-重金属複合体の分類	日本土壌肥科学会1989年度大会	広 島	1.4
久保井徹, 楊 居栄	重金属抵抗性細胞株の生育と元素吸収特性	平成元年度日本土壌肥科学会関東支部大会	伊 那	1.9
鈴木 浩, 久保井徹, 戸辺 学, 楊 居栄, 矢崎仁也	重金属処理を伴う植物培養細胞の元素吸収-一種間の共通性と相違点-	平成元年度日本土壌肥科学会関東支部大会	伊 那	1.9
服部浩之	土壌中の物質代謝に及ぼす重金属の影響 (第3報) 各種重金属と汚泥の分解	日本土壌肥科学会1989年度大会	広 島	1.4
H. Hattori	Influence of cadmium on soil microbial activities	The 5th Int. Symp. Microb. Ecol.	Kyoto	1.8
広木幹也	土壌中のヒ素耐性菌 (第3報) 汚染土壌から分離されたヒ素耐性菌	日本土壌肥科学会1989年度大会	広 島	1.4
M. Hiroki	Microbial monitoring for heavy metal contamination in natural soil	The 5th Int. Symp. Microb. Ecol.	kyoto	1.8
中杉修身	有機塩素化合物の物性と挙動	シンポジウム地層汚染と地下水汚染	東 京	1.10
中杉修身	有害化学物質による環境汚染の実態	第30回大気汚染学会	川 崎	1.11
中杉修身, 田瀬則雄	浅層地下水における汚染のひろがりの解明	環境科学会1989年会	東 京	1.11
K. Muraoka, T. Hirata	Basic study on TCEs behavior in subsurface environment	Internat. sympo. on Ground-water pollution, IAWPRC	Stanford	1.7
矢木修身, 内山裕夫	低沸点ハロゲン化合物の微生物分解-トリクロロエチレンを例として-	環境科学会1989年会	東 京	1.12

3 本特別研究にかかわる刊行物

国立公害研究所資料(1986) 第1回 土壌・地下水汚染シンポジウム—有害化学物質の動態・分析

発 表 者	題 目	ページ
合田 健	I. 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の目的、並びに基本的事項についての考察	1-4
中杉修身	II. 地域地下水汚染とその特性 有機ハロゲン化合物による地下水汚染の類型的整理と対策の動向	5-16
村岡浩爾・平田健正・福島武彦	地域地下水汚染とその特性—水中および多孔体における物質浸透実験と地域汚染シミュレーション	17-30
古市 徹	地域地下水汚染の特性とその数値解析	31-41
向井 哲	III. 有機塩素化合物の吸着・分解 有機塩素化合物の吸着・分解	45-61
森田昌敏・安原昭夫	IV. 有機塩素化合物の分析 電子捕獲型検出器付ガスクロマトグラフを用いた有機塩素化合物の分析に関する基礎的検討	65-73
白根義治	水質・底質中のフェノール類の分析	75-84
高松武次郎	V. 重金属の存在形態と植物吸収 元素の土壌中存在形態の分析—浮遊選鉱法の応用、その基礎的検討	89-102
久保井徹	土壌中「可給態」カドミウムの植物による評価	103-108
浅見輝男・久保田正亜・折笠清人	土壌カドミウム等重金属の分画と水稻による吸収	109-118

国立公害研究所資料(1987) 第2回 土壌・地下水汚染シンポジウム—生物影響・分解・浸透—

発 表 者	題 目	ページ
村岡浩爾	I. 土壌圏・地下水圏における有害化学物質	1-9
山口武則	II. 生物影響 土壌—植物系におけるクロムの挙動	10-28
広木幹也	重金属汚染土壌の微生物	29-34
金沢晋二郎・Zdenek Filip	西ドイツにおける高揮性塩素化有機溶媒の汚染状況とそれらの溶媒が土壌微生物数、バイオマス及び酵素活性及ぼす影響	35-51
山田忠男	III. 分解 農薬の環境中での挙動	55-68
矢木修身・松重一夫・内山裕夫 須藤隆一	揮発性有機ハロゲン化合物の生分解性について	69-80
波多野隆介	IV. 地下浸透 土壌構造を考慮した物質移動の解析	83-99
平田健正・村岡浩爾	多孔体における合成有機化合物の浸透と溶出	100-104

国立公害研究所資料 F-2-'88/NIES(1988)

第3回 土壌・地下水汚染シンポジウム—浸透・生物影響・生分解—

発 表 者	題 目	ページ
大坪國順 山田 正・小林 稔 袴田共之	I. 浸透と分布 大型ライシメータにおける土壌水分の鉛直浸透特性	1-12
	土壌中での不飽和水の挙動	13-23
	土壌中重金属等の空間分布の評価	25-37
服部浩之 大宅博司・駒井 豊	II. 生物影響 土壌中の物質代謝に及ぼすカドミウムの影響	43-53
	土壌細菌相に及ぼす亜鉛の影響	55-63
稲森悠平・松重一夫・ 菊池寿一・須藤隆一 内山裕夫・矢木修身 大森俊雄	III. 生分解 有機塩素化合物の土壌生物の生存、増殖、浄化に及ぼす影響	69-81
	揮発性有機ハロゲン化合物の好氣的生分解	83-89
	ハロゲンの生物除去に関する研究	91-97

国立公害研究所資料 F-12-'89/NIES(1989)

第4回 土壌・地下水汚染シンポジウム—現地観測例を中心に—

発 表 者	題 目	ページ
名取俊樹	I. 汚染事例と対策 足尾煙害地と生息する植物体中の有害金属含量について	1-4
楊 居榮	中国における土壌汚染と土壌環境保全研究の進展	5-20
尾川文朗	秋田県における重金属汚染の現状と対策	21-31
櫃本礼二	II. 地下水汚染調査 北九州市における有機塩素化合物汚染防止のための調査	37-48
平田健正・村岡浩爾・向井 哲	指導の現状 土壌ガスを指標とした地下水汚染調査	49-54
川田邦明・尾崎邦雄・白井文雄	III. 汚染事例と対策 新潟県における低沸点有機塩素化合物による地下水汚染	59-66
小林悦夫	兵庫県における地下水汚染防止対策の数例について	67

平成元年度 編集委員会

委員長	後藤典弘	委員	笹野泰弘
副委員長	相馬光之	〃	高松武次郎
〃	海老瀬潜一	〃	彼谷邦光
委員	竹内正	〃	兜真徳
〃	宇都宮陽二郎	〃	古川昭雄
〃	田村正行	〃	上原清
〃	藤井敏博	事務局	古田早苗

REPORT OF SPECIAL RESEARCH FROM
THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES, JAPAN

国立環境研究所特別研究報告
SR-6-'91

平成3年3月20日発行

編集 国立環境研究所 編集委員会
発行 環境庁 国立環境研究所
〒305 茨城県つくば市小野川16番2

印刷 前田印刷株式会社筑波支店
〒305 茨城県つくば市東新井14-5

Published by the National Institute for Environmental Studies
Onogawa 16-2, Tsukuba, Ibaraki 305 Japan
March 1991