

有機塩素系化合物による地下水汚染の対策

長瀬和雄*、粟屋 徹*、小沢 清*、板寺一洋*

Remediation of Groundwater Pollution by Organic Chloride Compounds

by

Kazuo NAGASE*, Tohru AWAYA*, Kiyosi OZAWA, and Kazuhiro ITADERA

Abstract

The remediation of groundwater pollution by organic Chloride Compounds must be conducted taking groundwater circulation into account. Effective methods of investigation and remediation are necessary for each site. Two sites, the recharge area and the discharge area, are studied in this paper to create a manual for remediation methods.

はじめに

地下水汚染の調査は汚染の原因となった事業所からの受託として調査会社（コンサルタント）が調査に取り組むことが多く、調査計画が事業所内に偏重し、ともすると近視眼的見方で進められることがしばしばである。

地下水の汚染の調査、浄化対策は地下水の循環という

大きな視点にたって取り組む姿勢が必要である。特に有機塩素系化合物による地下水汚染は環境基準値が例えばトリクロロエチレン(TCE)で30ppb、テトラクロロエチレン(PCE)で10ppbと非常に微量な値に設定されていて、汚染物質を溶存している地下水の広がりや地下水の流れと密接に関係する。

表 1 有機塩素系溶剤等の物性値

Table. 1 Constants of Organic Solvents and other materials.

	水	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン	クロロホルム	1,1,1-トリクロロエタン	四塩化炭素
分子重	18.016	131.39	165.83	119.38	133.41	153.82
密度 (t/m ³)	0.99910*	1.4762*	1.6311*	1.4985*	1.3459*	1.6037*
蒸気圧 (mmHg)	12.788*	47.31***	18.47***	194.8***	120.7***	115.2***
溶解度 (mg/l)	—	1100***	150***	8150**	1320**	770***
粘性係数 (Pa·s)	1.138×10 ⁻³ *	0.566×10 ⁻³ **	0.932×10 ⁻³ *	0.596×10 ⁻³ *	0.303×10 ⁻³ *	1.038×10 ⁻³ *
動粘性係数 (m ² /s)	1.139×10 ⁻⁶ *	0.38558×10 ⁻⁶ **	0.57140×10 ⁻⁶ *	0.39773×10 ⁻⁶ *	0.67093×10 ⁻⁶ *	0.64725×10 ⁻⁶ *
表面張力 (N/m)	0.07275**	0.02950**	0.03286*	0.02716**	0.02617*	0.02675**

注：*：15℃， **：20℃， ***：25℃

*神奈川温泉地学研究所 小田原市入生田586 〒250

神奈川温泉地学研究所報告 第28巻、第1号、1-12、1997.

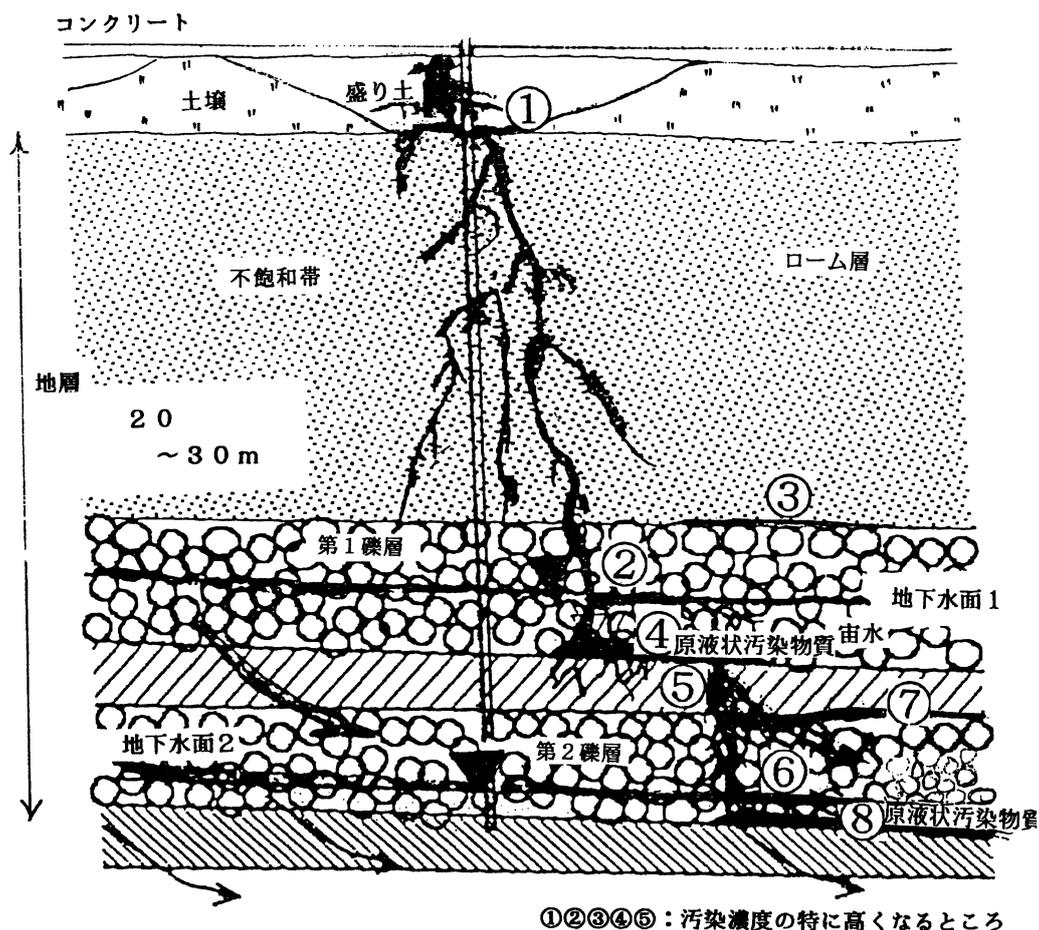


図1 地下水の汚染機構（涵養地域）
Fig.1 Mechanism of Groundwater Pollution

地下水汚染の実態把握の調査の方法、浄化対策手法は地下水の汚染サイトの、地下水のかん養域あるいは湧出域など地下水循環において占める位置、およびサイトの地下の地質状況等によって多種あり、水文地質学的条件にあわせて効率の良い適切な手法を選択する必要がある。地下水汚染調査・浄化対策には高額のコストがかかるとされ、安価で効率の良い新たな手法の開発が期待されている。

ここではTCE、PCEなど有機塩素系化合物による地下水汚染対策のマニュアル作りに向けて、地下における存在形態を考察し、地下水の涵養域と湧出域の汚染サイトの事例をあげ、ボーリング、パイプ打ち込みなどによる調査方法および浄化手法を例示した。

1. 有機塩素系化合物の地下における存在形態と挙動

有機塩素系化合物は貯蔵タンクや洗浄槽等の施設から大量に漏れると、土壌から更に下方のローム層、泥層、砂層、礫層などの地層へ浸透し、地下水面に達すると地下水汚染を引き起こす。

PCE、TCEなどに代表される有機塩素系化合物は水より重く、粘性や表面張力が小さいので（表1）、地表の浸透地点から下方へ、不飽和帯では水よりスムーズに、ほぼ垂直に浸透する。この時、有機塩素系化合物は土粒子の表面に付着し、空隙の狭い部分で架橋状態となり、また吸着水にとけ込んだりして、不飽和帯に残留しながら、地層中の比較的大きな間隙を選んで、あたかも網細血管のように樹枝状に下方へ浸透し、量が多いかあるい

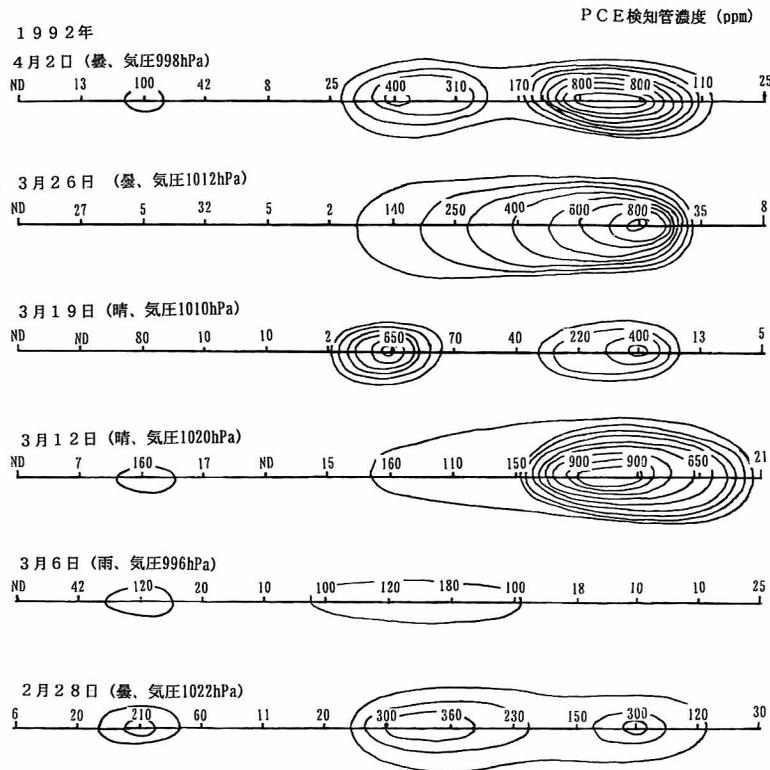


図2 土壤ガス濃度の変化
Fig. 2 Concentration of PCE Gas in the Soil Air

は不飽和帯が薄いと地下水面に達する (図1)。不飽和帯に残留する汚染物質の量は構成する堆積物の粒径や粒度組成、固結度、含水比など土質によって異なる。粘土層および粘土を多く含む地層には、砂礫層などの粗粒な地層に比べ、多量の汚染物質が含まれることになる。不飽和帯に残留した汚染物質は、少しずつ地下へ下降する浸透水に溶け込み、その流れに乗って移動する。また、揮発性が高いので、土粒子に付着している汚染物質は不飽和帯で気相中へ気化して、地下で空気とともに移動する。気圧の変化の状況、地表・土壤・地層の湿度、温度と関係し、地表付近の土壤中のガス濃度は複雑に変化する。図2は同一測線の同一地点の土壤ガス濃度を1992 (平成4)年2月28日から4月2日までほぼ週1回検知管で測定した結果で、等濃度線が描く高濃度の目玉の位置や濃度は大きく変化する。その後この地下深さ1m~1.5m付近でPCEを含むウエス等の廃棄物が発見され、汚染土壤として削剥除去された。

地下水面に到達した原液状汚染物質は、地下水面付近の土粒子の粒径が小さければ、地下水面の上に溜まる (図1、②、⑥)。地下水面の上の原液状汚染物質は、蒸発

して上位の泥層等の下底 (図1、③、⑦) を汚染しながら地下水とともに流動する。地層中には空隙の大きい部分がパイプ状に水ミチとなっているところがあり、原液状汚染物質はこの空隙の大きいところを見つけて、地下水面下へ浸透する。ガラスビーズを用いた室内実験では水で満たされた粒径ほぼ2mm以下のビーズの間隙をTCEは浸透できず、水面上に乗ることが確かめられている (村岡・平田 1986)。地下水面下に取り込まれた同物質は粒状となり、間隙が小さければその中に残留し、地下水に溶け込んで地下水を汚染する。また、帯水層を構成する粒子の間隙の大きさによっては、ほぼその間隙の大きさに等しい粒状に分散し、かなり大きい速度で帯水層中を落下する。帯水層を落下した汚染物質は、帯水層下底 (難透水層の上面) で再び塊状となり、マウンドを形成して溜まる (図1、④、⑧)。この汚染物質は、難透水層上面に傾斜があると、塊の状態の下流方向に移動し、難透水層上面が作る窪地の中に溜まる。神野ほか (1986) によるガラスビーズを用いた実験では、底面に1/100以上の勾配があると、PCEが塊状でその傾斜にそって移動することが確認されている。扇状地では地層の堆積面の

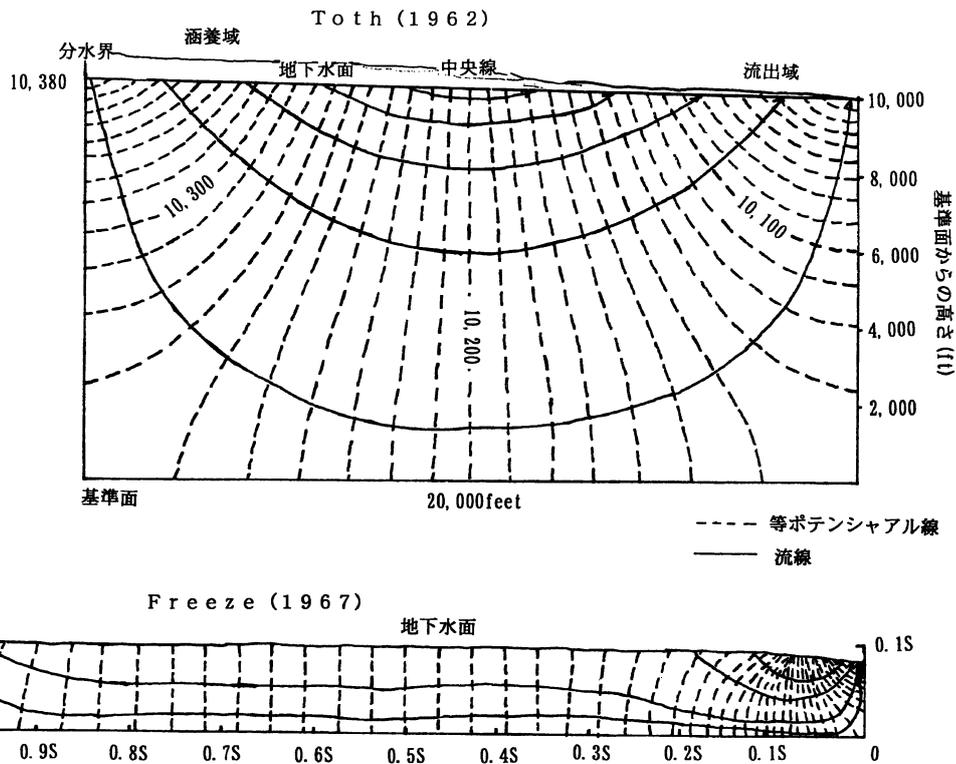


図3 地下水流動モデル
Fig. 3 Pattern of Groundwater Flow

傾斜が1/100の勾配より大きいところがある。

2. 地下水循環と汚染

均質で等方性な地層で構成された水文地質モデルについてToth (1962) は、境界条件

(1) 分水界、谷底の垂直境界で横 (x) 方向の水頭差 (∂h) がない。 $\partial h / \partial x = 0$

(2) 帯水層と不透水層との水平境界で上下 (z) 方向の水頭差がない。 $\partial h / \partial z = 0$

(3) 断面外 (断面に垂直 (y) 方向) の地下水の流れがない。 $\partial h / \partial y = 0$

(4) 地下水面は直線または正弦曲線で描かれる。

を与えて地下水の流れを解析的にとくとき、等ポテンシャル線を描いて、図3の上の流線を得た。

流線の方向は分水界で地下水面と垂直で下方であり、斜面の中央で地下水面と平行となり、谷底で垂直に上方向となる。流れは分水界と谷底でもっとも強く、深さとともに弱くなる。斜面の中央線より上流が地下水涵養域となり下流が湧出域となる。

さらに、Freeze (1967) は電算機を使ってTothのモデルを発展させ、複雑な解を可能にした。図3の下は均質帯水層で地下水面の勾配を下流で変化させた場合である。

日本の都市形成を見ると、まず沖積低地に市街地が形成され、その周辺の畑地であった台地、丘陵地に近年になって工場等が建設された。一般に、郊外の台地や丘陵地は地下水涵養域、市街地の沖積低地は地下水流出域であることが多い。地下水涵養域の工場などの地下水汚染サイトは丘陵や台地に位置していることが多く、地下を構成する地層も火山灰、砂、礫など粗粒堆積物の占める割合が多い。地下水面も深く、通気帯も厚い。原液状汚染物質は、渇水期に地下水が枯渇する第一礫層を通過し、年間を通して地下水を保有する礫層の下底 (泥層等の難透水層の上) まで浸透し、ここで再び塊状となって溜り、礫層の下底面の傾斜が1/100の勾配をこえると下底面上を下流方向へ移動する (図4)。これまでの筆者らの経験によると、地下水かん養域で、汚染源から100m下流の、深さ30mに達する井戸の底から1.5キログ

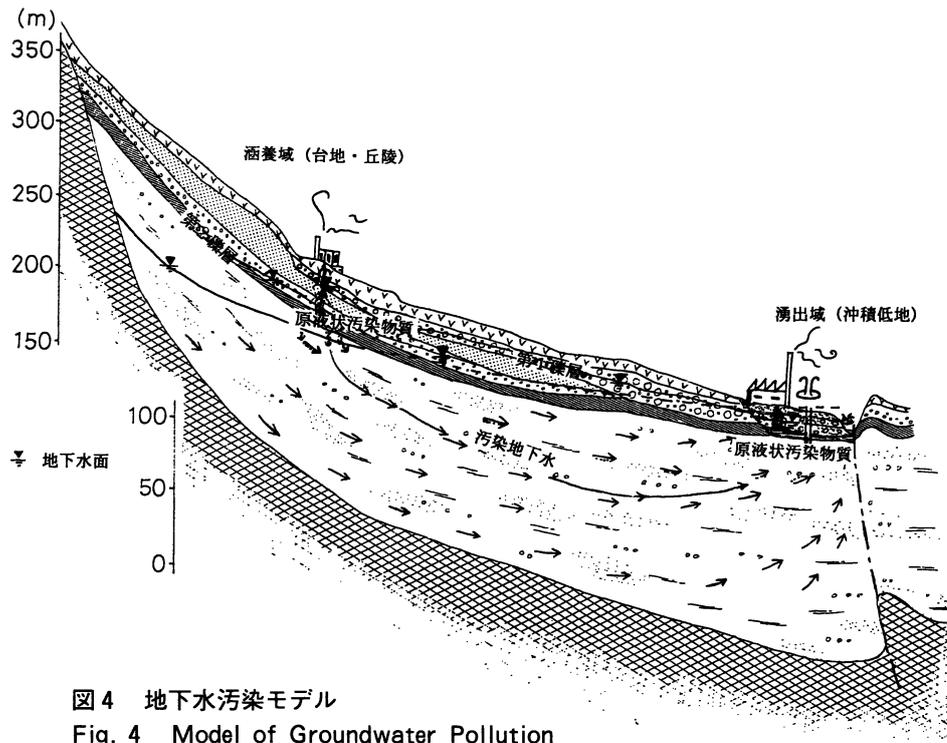


図4 地下水汚染モデル
Fig. 4 Model of Groundwater Pollution

ラムをこえる有機塩素系化合物が原液状で回収されている（長瀬ほか、1995）。

これに対し、地下水流出域では事業所等の地下水汚染サイトは沖積低地に位置している。沖積低地は地下水面が浅く、沖積層は粘土などの細粒堆積物の占める割合が大きい。汚染物質は浅層の帯水層に留まることが多い。汚染地下水は沖積層の帯水層を流れ、河川へ流出する。

矢木・内山(1990)によれば、有機塩素系化合物の土壌・地層中での分解は、微生物が関与すると考えられる。PCEは、嫌気条件下ではTCE、さらに、シス-ジクロロエチレンと、塩素が一つずつ減少する脱ハロゲン化反応によって分解される。しかし、地中で分解される有機塩素系化合物の量はわずかで、10～20年前の汚染が高濃度のまま維持されている場合が多い。

地下水涵養域で発生した地下水汚染は、汚染源の浄化対策の取り組みが遅れば遅れるほど、原液状汚染物質とそれを溶かし込んだ汚染地下水は移流・拡散し、汚染は広く、深くひろがり、浄化対策に時間と経費が増大する。

3. 地下水涵養域における汚染と浄化対策

(1) 汚染実態

当該事業所では1965（昭和40）年から24年間PCEを使用し、1989（平成元）年6月にMC（トリクロロエタン）に転換した。使用方法は工作機械（図5の第一工場）の脇での製品の容器洗浄が主であった。

新液の購入量はPCEが102,740kg、MCが46,575kgであった。

図5はボーリングバー・検知管法により、ほぼ10m間隔で323点（その後、5m間隔で195点を追加）でガス発散量を測定した結果である。PCE検知管により、使用場所であった第一工場、廃液保管場所で500ppm、旧ゴミ捨て場で100～500ppmの値が検出された。

汚染源特定調査、汚染実態調査、汚染対策、工場建設時の建物の基礎調査等で図6の位置でボーリングが行われている。この資料をもとに地質断面図、地下の汚染状況を描いたのが図7である。廃液タンクおよび廃液保管場所と第1工場の間付近の深度20～30mにPCEで3,400ppmをこえる高濃度汚染がある。

(2) 浄化対策

地下水涵養地域では地下水面が深いので不飽和帯の汚染範囲が広く、浅層の地下水が宙水状に分布し涸渇する季節があったりする。また、堆積物が粗粒で通気性がよく浄化対策としては真空抽出法が大きな効力を発揮する。

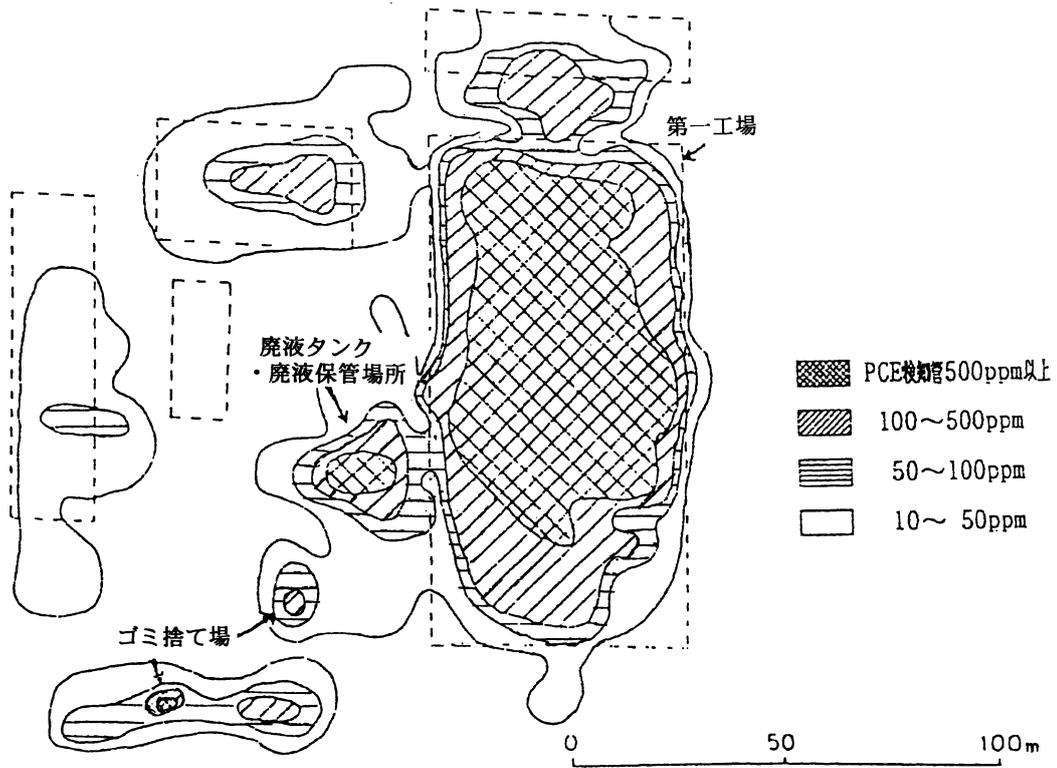


図5 土壤ガス調査による表層汚染分布
 Fig. 5 Distribution of Ground Air Pollution

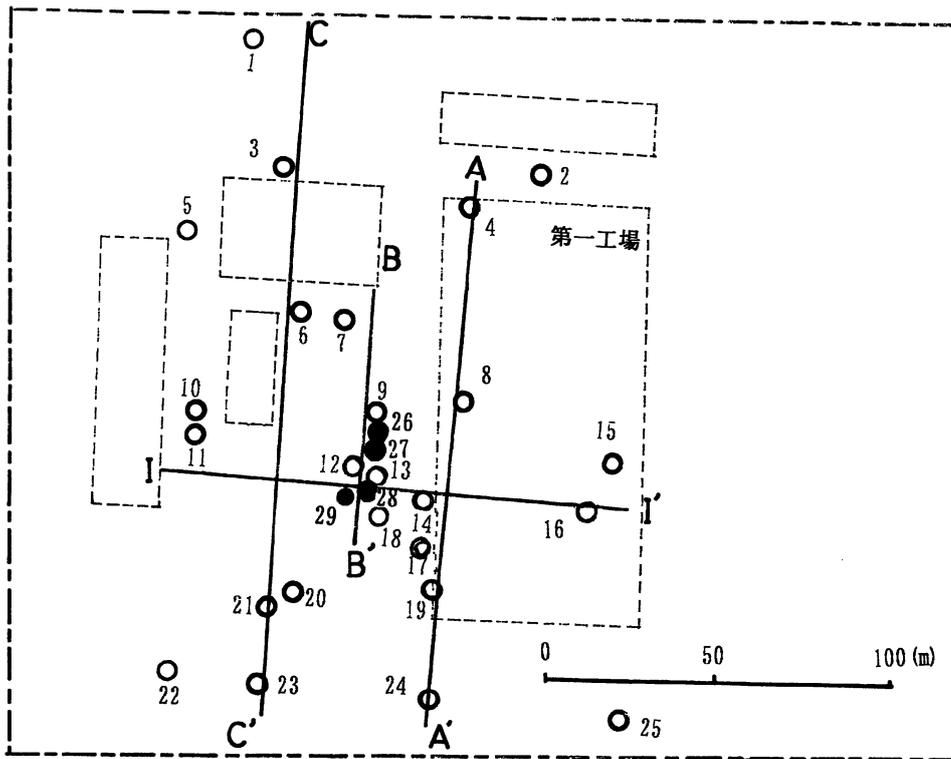


図6 ボーリング、地質断面位置図 A-A' B-B' C-C' I-I' は断面の位置
 Fig. 6 Location Map (Recharge Area) A-A' B-B' C-C' I-I' : Geologic Cross Section

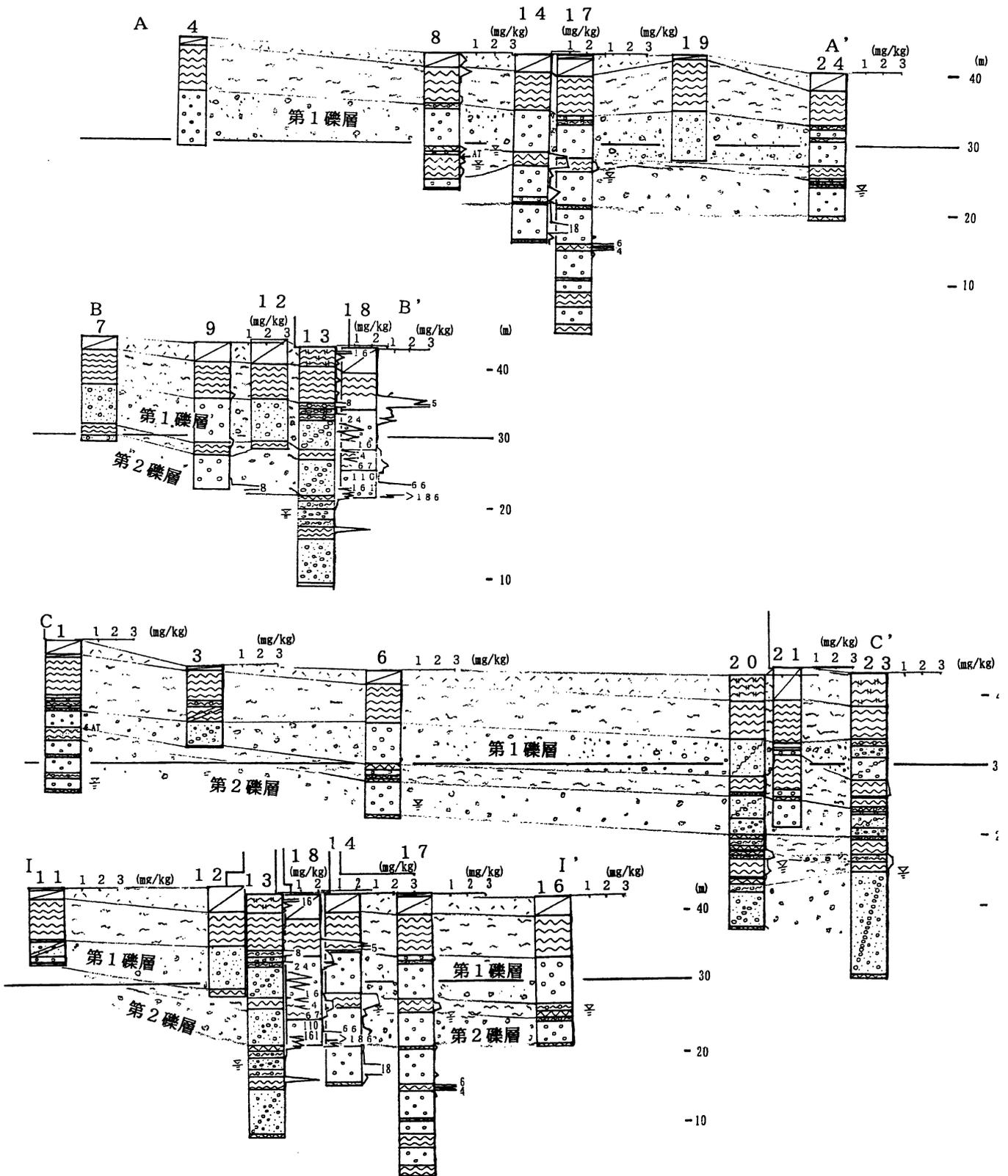


図7 地質断面

Fig. 7 Geologic Cross Section

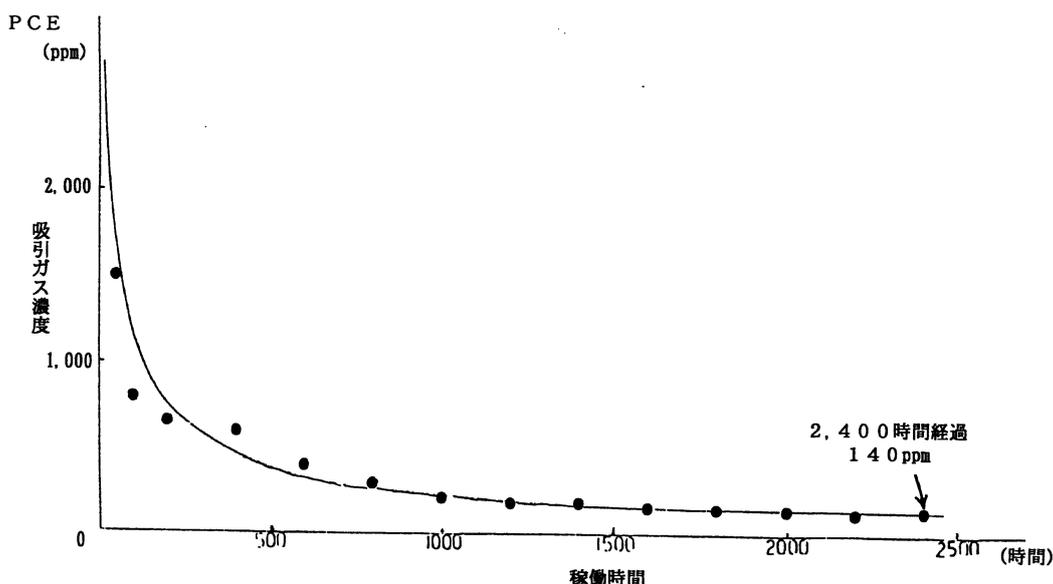


図8 井戸13吸引ガス濃度曲線
Fig. 8 Curve of PCE Gas Concentration in Well 13

この事業所は1994（平成6）年6月に浄化対策取組みを開始し、当初真空抽出の吸引装置の動力は水封式真空ポンプ5.5kw（3m³/分）を用いた。地表から深さ8m付近に分布する最上部のローム層の真空抽出で、井戸28で吸引し、井戸26、29で負圧の測定をしたところ、影響半径は約9mであることが確かめられた（図6）。吸引

開始当初、井戸9におけるPCEガス濃度は900ppmあり、吸引とともにガス濃度が低下した。しかし、吸引50時間後に減少率が鈍化し320ppmで安定化し、その後逆に濃度が上昇がみられた。そのため、現地調査を行ったところ、地中1～1.5m付近でPCEを含むウエス等が見つかり、地表から深度2mまでのローム層16m³を削剥し、特別管理産業廃棄物として処分した。削剥した土のPCE平均含有量は2,000mg/kgで、回収したPCEは約38kgに達した。

表2 真空抽出法による各吸引井からの回収量
Table. 2 Amount of PCE Absorbed from Wells

吸引井	ストレーナの位置 (m)	吸引時間 (時間)	吸引風量 (m ³)	回収量 (kg)
26	0.50~7.00	72	17,280	45.4
27	0.50~7.00	267	64,080	104.5
28	0.50~7.00	837	186,480	335.5
14	23.10~27.10	4,193	414,604	150.5
8	15.60~19.60	4,193	177,122	46.4
13	17.45~21.45	2,773	575,700	1,455.2
20	13.00~15.00	2,241	272,152	38.0
23	19.00~21.00	4,193	711,127	695.4
18	10.20~14.15	6,211	314,632	342.6
18	17.00~20.95	6,670	411,132	503.4
9	10.55~14.50	2,172	142,200	103.3
9	16.40~20.35	2,208	156,163	236.0
合計	—	36,030	3,442,672	4,056.2

第1礫層は、井戸18で吸引し、15m離れた井戸9で負圧を確認した。吸引当初、PCEガス濃度は6,000ppm（PID測定）に達し、あまり濃度が高いので活性炭の破過時間が短く、真空抽出装置の24時間連続運転が困難な状況であった。

第2礫層は井戸13で吸引し、井戸9と井戸18で負圧を観測した。吸引当初、PCEガス濃度は第1礫層を上回る7,000ppmに達した。図8は井戸13の吸引ガス濃度とポンプの稼働時間の関係を示し、1994（平成6）年8月16日（吸引当初）7,000ppmあった濃度が平成6年12月22日には3,000ppmとなり吸引2,400時間経過後には140ppmに低下した。なお、井戸9,18は第1礫層、第2礫層を別々に吸引できるように、ナイスシールを使って二重管構造

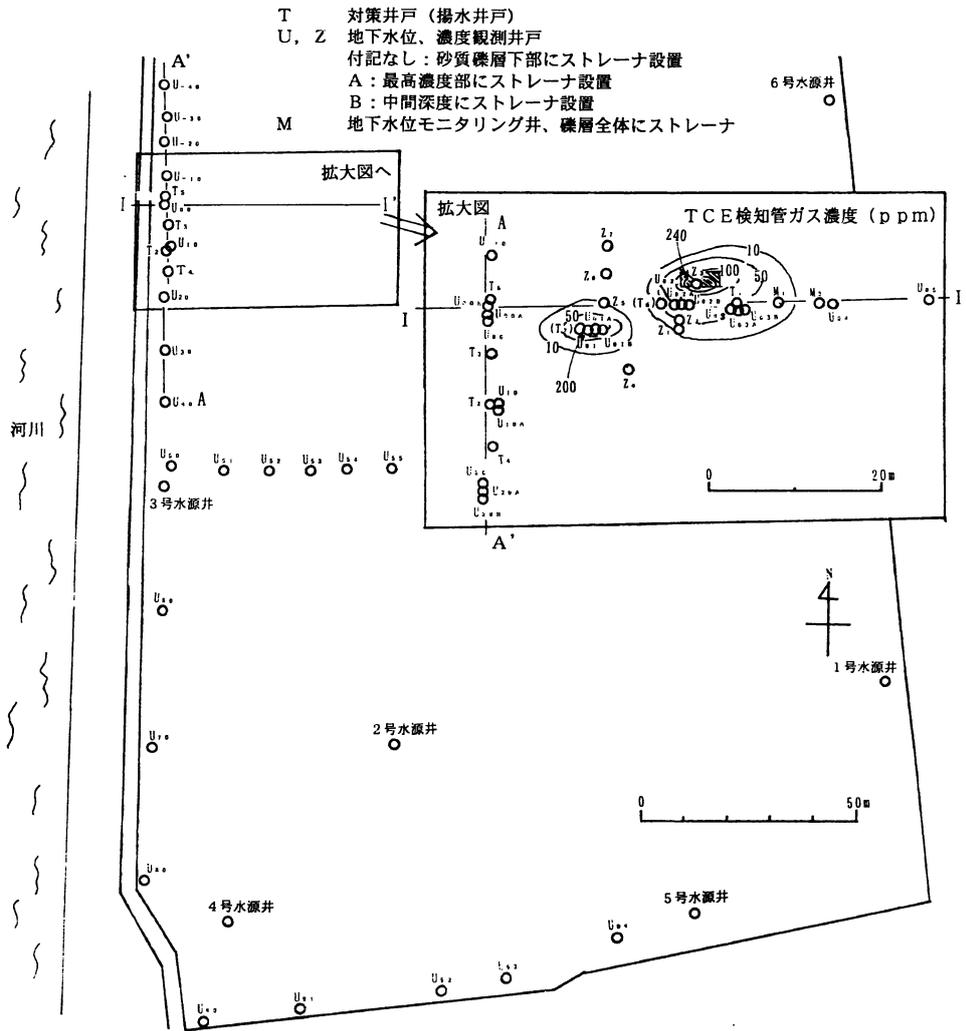


図9 井戸、断面図位置図 A-A' I-I'は断面の位置

Fig. 9 Location Map and TCE Concentration in Soil Gas (Discharge Area)
 A-A' I-I': Geologic Cross Section

で仕上げられている。

平成7年3月から、真空抽出の吸引装置の動力を水封式真空ポンプ7.5kw（4 m³/分）を2台を用い、表2に示すように、1995（平成7）年12月末までに4,056kgのPCEが回収され真空抽出法の効果が発揮されている（表2）。

4. 地下水流出域における汚染と浄化対策

(1) 汚染実態

地下水流出地域では、沖積層の地下水面は浅く、汚染された地下水は沖積層を測方向に流れて、河川に流出することが多い。

図9は洗浄施設が汚染源と見られる地下水汚染により、汚染地下水が沖積層（粘土混じり砂質礫層）を流れて、

河川に流入し、河川水からTCEが検出された事例である。

なお、この事業所の6本の深井戸（深さ70～110m、ストレーナ深度30～100m）からは汚染物質は検出されず、汚染が深度6mの泥層（難透水層）の上の沖積層中の浅い部分に留まっていることが想定された。

図9はボーリングバー・検知管法により、ガス発散量を測定した結果で、洗浄施設周辺で240ppmのTCE高濃度が検出された。この調査結果を基にして打ち込み井戸法による観測孔、オールコアボーリング孔、対策孔を掘さくした（図9）。水準測量を行って調査孔、対策孔の地盤、その地下水位、河川水位等の高さの関係を明らかにし、これにより地質断面図を描き、汚染濃度分布を記入した（図10）。

地下の汚染は不飽和帯（最高Z₃孔の深度1.65mで

TCE : mg/l

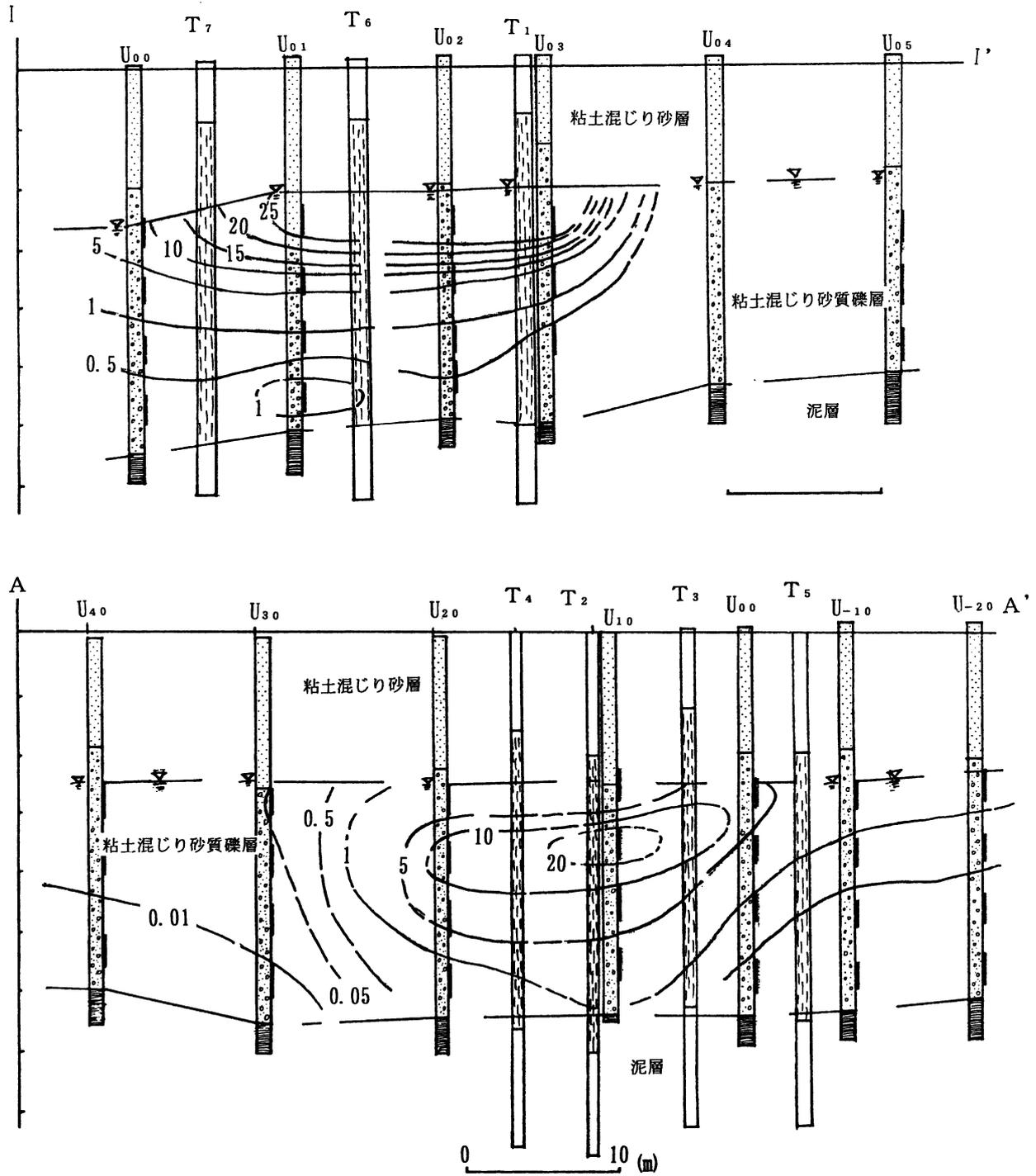


図10 地質、地下水汚染断面図 (断面の位置は図9を参照)
Fig. 10 Geologic Cross Section

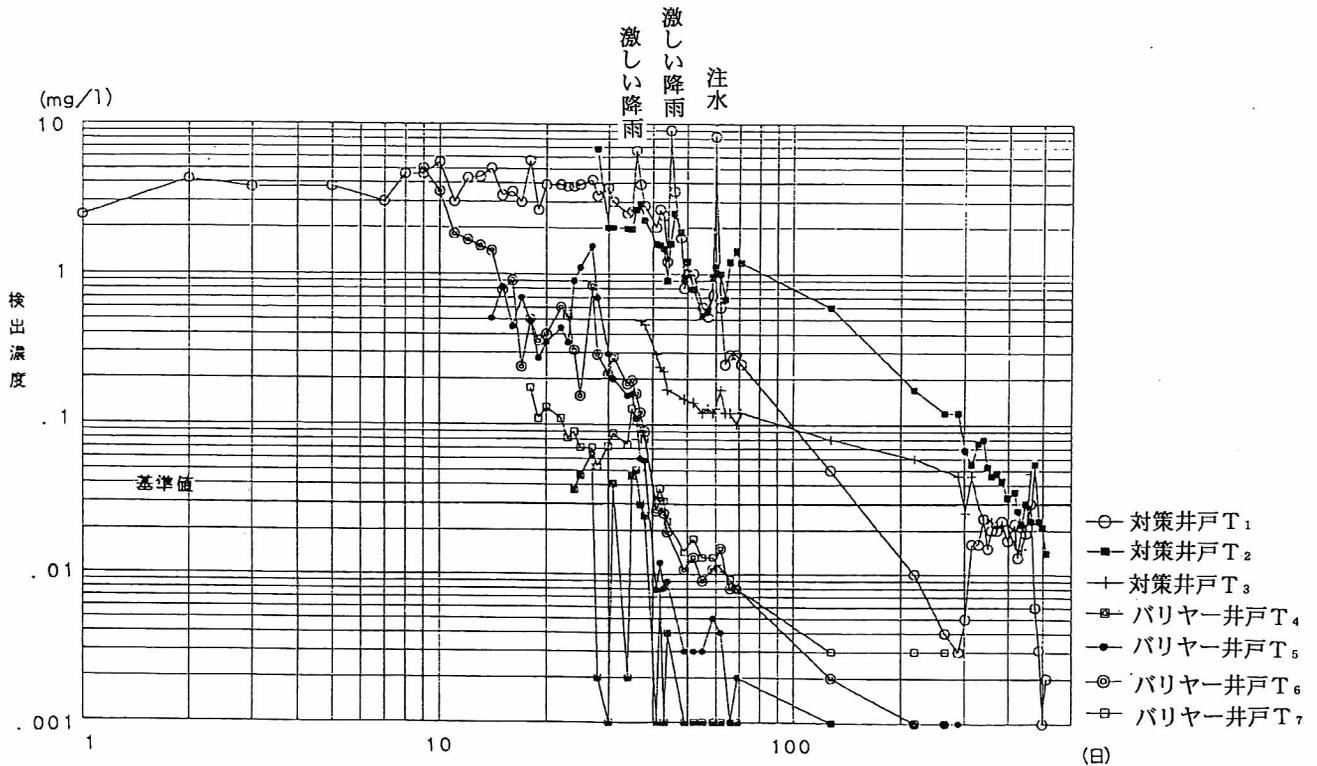


図11 揚水井戸のTCE濃度変化
Fig. 11 Curve of TCE Concentration in Wells

215.76mg/kg)と地下水面下(最高U₀孔の深度2.5mの地下水で27.5mg/l)に高濃度が検出された。流出域で地下水面が浅く、不飽和帯や帯水層(粘土混じり砂質礫層)に粘土が含まれるため汚染が浅層に留まっていることが確認された。

(2) 浄化対策

汚染した地下水を事業所の外に流出させないための緊急対策としてまず汚染源付近の対策井戸T₁の揚水(揚水量10m³/時)と、7~15日遅れで事業所の敷地境界にバリアー井戸T₂(8m³/時)、T₃(8m³/時)、T₄(6m³/時)、T₅(6m³/時)等を揚水したところ、揚水開始1月後には河川への湧出地下水のTCE濃度は検出限界以下に低下し、バリアー井戸の目的は達成された。

地下水面が浅く(2.5m前後)、通気帯を構成する地層に粘土が混じるため、通気性が悪く、真空抽出法による汚染物質の除去はあまり効率が上がらない。降雨の後、地下水中のTCE濃度が増加する(図11 T₁)ので、浅層からの注水による汚染地層の洗浄が試みられた。地下水流動機構を明らかにし、注入水で通気帯の汚染物質を洗

淨し、これによって生じた汚染地下水をすべて揚水して事業所の外に流出させない処置をした上で、深さ2mの3本の注水孔から注水量15~20m³/時で注水を行ったところ、近辺の対策井戸(T₁)の汚染物質の濃度が急上昇し注水停止後は汚染物質の濃度は急激に減少することが確かめられ、注水による不飽和帯の洗浄の効果が確認された。

ここで開発した打ち込み井戸法は安価で簡単に地下水の水質等の原位置のデータをとることが可能で、その後観測孔として仕上げる事ができる。注水・洗浄法では地下水流動機構の解明と地下水質の変化の正確な把握が欠かせない。総数50本をこえる観測孔を設置し、地下水の流動機構を解明し、水質の監視を行い、打ち込み井戸法が大きな威力を発揮した。

真空抽出法と注水洗浄法により対策開始500日で対策井戸、バリアー井戸、観測井戸等事業所内に掘削された井戸の水質は、環境基準値(30ppb)以下となった。(図11)

5. 考察

地下水涵養域の汚染サイトは一般に台地や丘陵の上に位置しているため、地下水面が深く、汚染物質は厚い不飽和帯を通過して20～30mの深さに達する。しかし、涵養地域はローム層や砂層など通気性の良い地層で構成されていることが多いので、汚染対策手法として真空抽出法が大きな効果をあげる。

これに対し、流出域の汚染サイトは沖積平野に立地し、地下水面が浅く、また不飽和帯や帯水層には粘土が混入している場合が多く、原液状汚染物質は粘土層などで形成されている難透水層を通して深部に浸透することはないので、汚染対策は浅層部分の浄化・修復作業となる。しかし、不飽和帯において、粘土の混入の割合が多いため通気性が悪く、粘土質の地層に含有されている汚染物質はなかなか回収できず、真空抽出法は涵養域ほど大きな効力を発揮できない。このような場合には、状況が許せば汚染地層の削剥除去、コンクリートなどによる置換が望ましい。工場の土地利用の制約からそれが不可能な場合は、先に紹介した注入水による不飽和帯の洗浄も対策手法の一つである。しかし、この方法の使用にあたっては汚染地下水の拡散防止のため、地下水の流動機構を解明し、洗浄により地中で生じた汚染地下水をすべて揚水して回収する必要がある。浅層地下水の流動機構の解明、水質の把握には多数の観測孔が必要であり、今回経費が安く、簡単に原位置の地下水の採取ができ、その後観測孔として利用できる打ち込み井戸法を開発し、大きな効果をあげた。今後さらに効率の良い対策手法の開発が期待される。

おわりに

神奈川県下においてはTCE、PCEなど有機塩素系化合物による地下水汚染の修復は原則として汚染原因となっている事業者の費用負担で取り組んでいる。事例で示したように4,000kgをこえるPCEが地中から回収され、これはドラム缶13本分に相当する。もし、このまま放置されていけば今後数十年～数百年にわたり地下環境を汚染し続けることになるわけで、行政と事業所の取り組みが県土の環境保全に果たした貢献ははかり知れない。

地下水涵養域、流出域ではそれぞれ汚染の状況が異な

り、対策手法も多種考えられる。しかし、対策に取り組むことによって確実に地下環境の浄化はすすみ、やがてかつて人類が長く依存してきた地下の状態に修復することができる。

この調査は神奈川県水質保全課から受託した地下水対策推進事業の一環とし、関係行政センター環境部、関係市町、関係事業所の協力のもとに地下水汚染調査のマニュアル作成の基礎になったもので、今後もさらに効率の良い調査・対策手法の開発をめざしている。調査の推進にあたって野間紀之技監（前水質保全課長）、柳ヶ水政彦元水質保全課長、田中克彦水質保全課長をはじめ関係者の方々に心から感謝の意を表す。また、本報告作成にあたって図の作成等にご協力いただいた横浜国立大学大学院生山本幸子氏に併せて感謝する。

Toth J.(1962) Geophys.Res.67,4375-4387.

Freeze R.A. and P.A. Witherspoon(1967) Wat. Resour. Res.3, 623-634.

村岡浩爾・平田建正（1986）水中における有機塩素化合物の挙動について、環境科学研究報告集、57～63.

神野健二・上田年比古・初井和朗・大石秀人・安田祐（1986）テトラクロロエチレンによる地下水汚染についての水文地質学的考察、地下水学会誌、第28巻、3号、113～125.

矢木修身・内山裕夫(1990) 微生物を活用した地下水汚染の浄化、日本地質学会・日本地質学会関東支部シンポジウム地下水汚染・地層汚染とその対策講演要旨集、53～60.

長瀬和雄・伊藤健二・村田正敏（1994）打ち込み井戸法による地下水汚染調査と対策効果について、地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会第3回講演集、81-86.

神奈川県環境部水質保全課（1993）地下水汚染防止対策指導マニュアル（行政担当職員用）

秦野市（1996）名水秦野盆地湧水群の復活に向けて.

長瀬和雄・栗屋 徹・村田正敏・山井忠世・前川統一郎・平山利晶（1995）有機塩素系化合物による地下水汚染に対する調査と対策、地下水学会誌第37巻第4号、267～296.