

諏訪・天竜地域を中心とした環境化学物質の循環・変換過程とヒト・生態系への影響及びその対策に関する研究

藤井恒男¹・藤縄克之¹・花里孝幸²・藤居良夫¹・宮原裕一²

¹信州大学工学部・²信州大学山地水環境教育研究センター

An integrated study on circulation and chemical reaction of environmental pollutants and its influence on human body and ecosystem in Suwa-Tenryu area

Tsuneo Fujii¹, Katsuyuki Fujinawa¹, Takayuki Hanazato², Yoshio Fujii¹, Yuichi Miyabara²

¹Faculty of Engineering, Shinshu University

²Research and Education Center for Inlandwater Environment, Shinshu University

Keywords: 諏訪・天竜地域, 化学物質の循環, 吸着, ヒト・生態系への影響
Suwa-Tenryu area, circulation of environmental pollutants, adsorption,
influence on human body and ecosystem

1. はじめに

環境化学物質の中には、生態系へ与える影響、自然界における循環過程や循環過程における化学変化が未だ不明な物質が多く、水道源水の浄化手段や下水処理方法などが確立されていないものが多い。本研究グループでは、諏訪・天竜地域における環境化学物質の循環・変換過程およびヒト・生態系への影響を明らかにし、その無害化対策を講ずることを目的として研究を行った。環境化学物質の簡易分析法との確立およびその浄化法の開発を視野に入れて、次の3つの研究課題を追求している。

①地表及び地下における物質循環の解明：土木工学手法を中心にして、環境化学物質の地表水と地下水汚染過程の解明とその汚染防止法を追求する。

②循環における吸着・化学変化の解明：化学的手法を中心として、環境化学物質の化学反応による無害化経路の探索を主として行う。

③ヒト・生態系への影響の解明：医学的・生物学的手法を中心とする。医学的にはフタル酸エステル類等について生殖毒性試験を行い、男性生殖器の精巣腫瘍の原因追及を行う。生物学的是、汚染環境化学物質が魚

類やミジンコなど水生生物の生殖機能の及ぼす影響に対する総合毒性の評価を行う。

各グループメンバーは研究課題①、②については長野（工学部）、③については諏訪（山地水環境教育研究センター）において精力的に研究を進めている。以下に研究成果の概要を報告する。

2. 各研究メンバーの研究成果

2-1. ベンゼン誘導体の粘土鉱物への吸着特性（藤井）

天然に存在する粘土鉱物の中にはイオン交換性、吸着性、触媒能などの活発な性質をもつものがあるため、環境浄化に利用できる可能性がある。火山灰に含まれる天然粘土鉱物「アロフェン」の浄化材としての利用に注目し、環境汚染物質の基本骨格であるベンゼンの誘導体として、安息香酸、安息香酸エチル、フタル酸、フタル酸ジエチルの吸着特性を UV-Vis および IR スペクトル分析により調べた。

フタル酸ジエチルの水溶液にアロフェンを添加し UV-Vis 吸収スペクトルの時間変化を観測すると、吸光度は数 10 日という長い時間をかけてゆっくりと減少した。水分子が多量に存在するために吸着速度はかなり遅いが、アロフェンに吸着能があることがわかった。

また、フタル酸ジエチルのアロフェンへの吸着量の溶質濃度依存性を調べ解析したところ、この吸着は Langmuir の吸着等温式に従うことが確認された。

フタル酸ジエチルの IR スペクトルは 2985, 1728, 1285 cm^{-1} にピークを示し、それぞれ CH_2 、 CH_3 反対称伸縮振動、 $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動、 $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 反対称伸縮振動に帰属される。アロフェンに吸着したフタル酸ジエチルでは 2984, 1732, 1292 cm^{-1} にピークがみられ、 $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動、 $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 反対称伸縮振動に帰属されるピークが若干高波数側にシフトしていることがわかった。安息香酸エチルについてもアロフェンへの吸着により IR スペクトルに同様の変化が観測された。カルボン酸エステルのもつカルボニル酸素がアロフェンへの吸着に関与していると考えられる。

フタル酸の IR スペクトルは 1687 cm^{-1} に $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動、1402, 1280 cm^{-1} に $\text{C}-\text{O}$ 伸縮と $\text{O}-\text{H}$ 面内変角振動のピークが見られ、カルボン酸特有のスペクトルを示した。アロフェンに吸着したフタル酸ではスペクトルの形状が全く異なり、1560, 1433 cm^{-1} にそれぞれ COO^- 反対称および対称伸縮振動のピークがみられ、カルボキシレートアニオンが検出された。安息香酸でも同様のスペクトル変化が観測され、芳香族カルボン酸はアニオン状態でアロフェンに吸着することがわかった。

ベンゼン誘導体のカルボン酸およびそのエステルはそれぞれカルボキシレート酸素およびカルボニル酸素がアロフェンの正電荷部位と相互作用して吸着していると考えられる。また、アロフェンは中空球状の含水アルミノケイ酸塩であり、中空の内側がケイ酸、外側がアルミナの構造をとっているが、正電荷をもつアルミナが吸着サイトであると考えられる。

なお本研究の詳細は本年報の「論文」で発表する予定である。

2-2. 製材残滓による汚染水の浄化機構に関する研究 (藤縄)

近年、工場跡地や廃棄物不法投棄現場で揮発性有機化合物による地下水汚染が頻発し、地下水汚染は問題となっている。いったん引き起こされた汚染は長期間地下水中にとどまり、またその浄化には莫大な費用と時間がかかり、そこで汚染水の効率的かつ経済的な浄化が重要な課題となっている。そのような中で、昨年度より青森・岩手県境の不法投棄現場で発生した汚染地下水の浸出水を用いた浄化実験に取り組んできた。

2-2-1. 研究の目的

昨年度の研究から疎水性有機化合物が有機物に吸着されることに着目し、製材所から出る残滓であるおがくず・バークや炭は浄化能力を持つことが分かっている。各汚染物質に対し炭が最も大きな浄化能力をもつことがわかっているが、簡単に入手でき、かつ焼却等による最終処理も容易である製材残滓も優れた浄化能があることがわかっている。本研究では、吸着反応速度式を用いた実験と解析を行い、これらの有機化合物の水質処理特性を明らかにすることを目的としている。

2-2-2. 研究の方法

主要な汚染物質であるジクロロメタン(DCM)、1,2-ジクロロエタン(1,2-DCA)、及びベンゼンを含む汚染現場浸出水のバッチ試験を行った。一方、吸着反応速度式から解析解を求めるとともに、各浄化剤と溶質を組み合わせた実験ごとに吸脱着に係わる2つの反応速度定数を Powell の共役傾斜法を使って求め、吸着量の計算値と実験値を比較し、吸着反応速度式の妥当性を検討する。

(1) バッチ試験

おがくず・バーク・炭がもつ DCM・1,2-DCA・ベンゼン吸着特性を調べるため、次の手順でバッチ試験を行った。①：光を通しにくく密封可能な茶褐色瓶におがくず・バーク・炭を各 50 g、各溶液 400 mL を入れて密閉し、恒温槽で保管する。②：1、2、3、5、10、25 日経過ごとに溶液 27 mL を採水してバイアル瓶へ入れ、封入する。③：②のバイアル瓶を 45°C の恒温槽に 1 時間静置したのち、揮発した気体を採取し、GC を用いて HS-GC 法で分析する。④：事前に求めた検量線を用いて濃度に換算する。

なお、バッチ試験において、各浄化剤の重量を m_a [M]、溶液水中の各溶質の初期濃度を c_0 [M/L³]、 t 日経過後の濃度を c [M/L³]、混合汚染水の体積を V [L³] とすると、 t 日経過後の各浄化剤単位重量あたりの吸着量 s [M/M] は次式で求まる。

$$s = V \times (c_0 - c) / m_a \quad (1)$$

(2) 吸着反応速度式を用いた解析解の算出

i) 吸着反応速度式

本研究で用いる吸着反応速度式は次式で与えられる。

$$m_a \frac{ds}{dt} = K_1 V c - K_2 m_a s \quad (2)$$

ここに、 K_1 : 吸着係数 [1/T]、 K_2 : 脱着係数 [1/T] である。また、溶液中の溶質の初期全重量を $M_0 (= c_0 V)$ 、時間 t における溶液中の溶質全重量を $M (= cV)$ とす

れば $M_0 - M = V(c_0 - c) = sm_a$ であるから、 $c = c_0 - sm_a V^{-1}$ となる。これを(2)式へ代入し、初期条件($t=0$, $s=0$)で解くと次式が求まる。

$$s = \frac{\alpha}{\beta} c_0 \{1 - \text{EXP}(-\beta t)\} \quad (3)$$

ここに、 $\alpha = K_1 V / m_a [L^3/TM]$ 、 $\beta = K_1 + K_2 [1/T]$ である。

ii) Powell の共役傾斜法によるパラメータ同定法

Powell の共役傾斜法を用いて、実測値と計算値が合致するように、パラメータ α 、 β を求める。時間 t_i に対応する実測吸着量を s_i 、実測初期濃度を c_0 とし、実測データ数を n とすると、初期推定パラメータから出発して k 回目の探索過程の α^k 、 β^k を使った、計算値 $\bar{s}_i$ は(3)式より

$$\bar{s}_i = \frac{\alpha^k}{\beta^k} c_0 \{1 - \text{EXP}(-\beta^k t_i)\} \quad (4)$$

となる。そこで、目的関数

$$F = \sum_{i=1}^n (s_i - \bar{s}_i)^2 \quad (5)$$

を最小にするように最適パラメータ α^{opt} 、 β^{opt} を決定する。

2-2-3. バッチ試験結果・解析結果と考察

図-1～3 に実験結果と同定パラメータを用いて計算した理論値を示す。炭はどの溶質についても吸着能力が高く、10 日程度で吸着限界に達しており、DCM ではおがくずの吸着能が大きい。どの溶質についても炭の計算値と実測値とよく合っている。おがくずの計算精度は炭やバークと比べてやや劣っている。一方、バークでは、ベンゼンで多少ずれているものの、DCM・1,2-DCA に対しては実測値と計算値はよく一致していることがわかる。次に、表-1 に α^{opt} 、 β^{opt} と、それを用いて(4)式から算出された吸着・脱着定数 K_1 、 K_2 を示す。また、図-4 に $K_1 - K_2$ 関係を示す。

どの溶質についても吸着係数 K_1 は炭、おがくず、バークの順に大きくなっており、特に炭は吸着係数が大きく、脱着係数が小さいことが明らかになった。

2-2-4. 結論

今回の研究より、バーク・炭については(2)式の吸着反応速度式が実験結果とよく一致することがわかった。また、おがくずについても実験精度を改めれば充分適用できるものと思われる。今回用いた溶液は、実際の

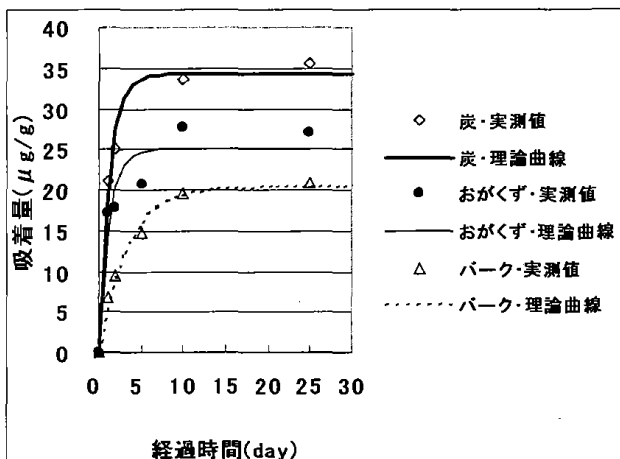


図-1 DCMの吸着量の経時変化

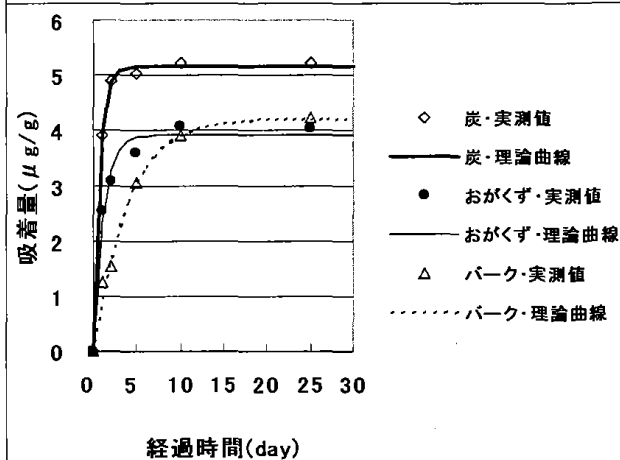


図-2 1,2-DCAの吸着量の経時変化

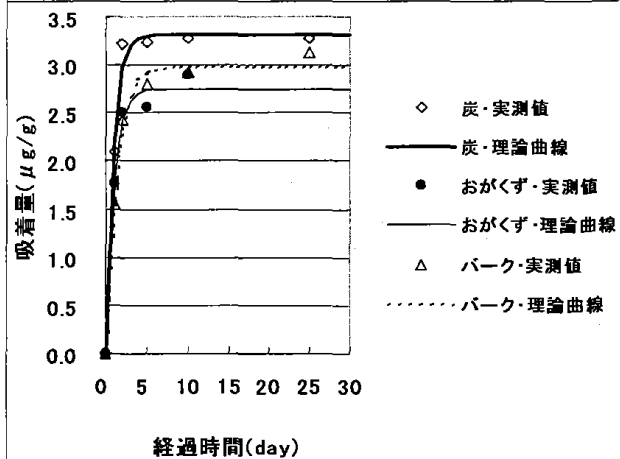
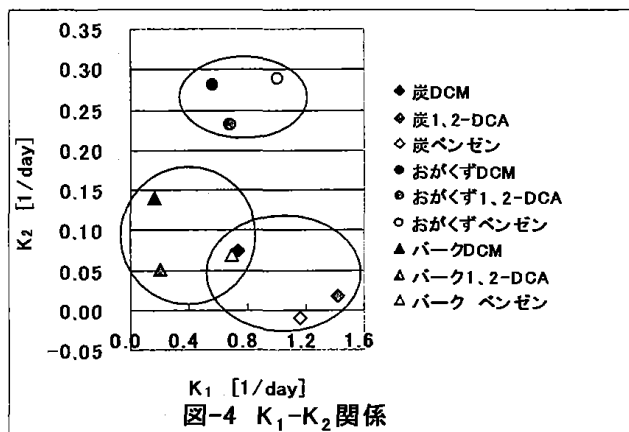


図-3 ベンゼンの吸着量の経時変化

表-1 パラメータ同定値と吸着・脱着定数 (単位)

溶質	多孔質体	$\alpha^{opt} (L/day/g)$	$\beta^{opt} (1/day)$	$K_1 (1/day)$	$K_2 (1/day)$
DCM	炭	0.00588	0.8094	0.7352	0.0742
	おがくず	0.00446	0.8385	0.5578	0.2807
	バーク	0.00132	0.3051	0.1651	0.1400
1,2-DCA	炭	0.01133	1.4320	1.4160	0.0163
	おがくず	0.00547	0.9144	0.6839	0.2305
	バーク	0.00168	0.2601	0.2101	0.0500
ベンゼン	炭	0.00926	1.1460	1.1570	-0.0110
	おがくず	0.00802	1.2899	1.0023	0.2877
	バーク	0.00557	0.7639	0.6956	0.0682

不法投棄現場浸出水であり、初期濃度にばらつきがあったため、今後は濃度一定の溶液を用いて実験を行う予定である。また、ここでは溶質が混合した溶液に対する実験を行ったが、今後は数種の化学物質が共存している場合と単独の場合での吸着特性についても検討するとともに、地下水汚染で検出件数が最多である PCE、TCE についても同様の実験を行っていく予定である。



2-3. GIS 利用による諏訪湖流域における非特定汚染源負荷のモデリング (藤居)

近年、特に閉鎖系水域において、湖沼環境の改善・水質改善のため、水質規制や下水道の整備が行われているにも関わらず、現状では顕著な水質改善はみられていない。その原因の一つとして、非特定汚染源からの汚濁物質の排出(非特定汚染源負荷)が挙げられる。これは市街地や農地、山林等からの雨水排水のように面状に存在する汚染源のことで、表流水系に流入し、排水規制で制限することができず、特定することが困難であることから、湖沼に流入する前に処理することが非常に難しいため、湖沼の水質改善を妨げる本質的な原因となっている。そこで本研究では、GIS (地理情報システム) を利用することにより、非特定汚染源負荷に関わる様々なデータを整備・管理し、これらを用いて全リン (T-P) 及び全窒素 (T-N) に対する非特定汚染源負荷の分布状況を把握するための手法を確立すること、さらに諏訪湖流域に対してこの手法を適用して、その利点および問題点と課題について考察することを目的とした。

2-3-1. 特徴と方法

本研究の手法と、原単位法により流域内の発生負荷量を推定して、これに流達率を乗じて流達負荷量を求める従来法は、発生負荷量と流達率を乗じて流達負荷量を求める点で基本的には同じである。しかし、本研

究手法と従来法との主な相違点は、流達率の扱い方にある。従来法では、流域全体として流達率が設定されるが、本研究では、この流達率について GIS を利用して流域を細かく分割し 1 ピクセルごとに値を設定する。この値に排出負荷量を乗じてピクセルごとの流達負荷量を求めることにより、汚染負荷の分布状況を把握することが可能となる。そこで、ピクセル単位排出率・流線網・ピクセル単位流達率・ピクセル単位年間流達負荷量などを求めるため、諏訪湖流域における標高データ、土壌データ、土地利用データなどを整備した。このピクセル単位排出率の算出方法として、個々のピクセルごとに非排出率を求め、全体量からこの非排出率を引くことによって求めることができる。この非排出率については、米国で開発された非線形モデル式 (Levine D. A. et al., 1993) を用いて、感度解析により諏訪湖流域に適用可能な非線形式に誘導・修正した。また、長野県の実測資料より得られた負荷量原単位の値を本研究の検証に用いた。

2-3-2. 結果

本研究では、GIS を用いることにより、地理的要因に重点を置き、標高データより得られる傾斜角度、流出方向データ、さらには土地利用データ、土壌物理特性などを踏まえることにより、諏訪湖流域において全リン・全窒素に対する非特定汚染源のピクセル単位年間流達負荷量分布図を作成し、非特定汚染源負荷量の分布状況を把握することができた。

(引用文献) Levine. et al. : *A Geographic Information System Approach to Modeling Nutrient and Sediment Transport*, Oak Ridge National Laboratory, Environmental Science Division, Publication No.3993 (1993)

2-4. 諏訪湖柱状堆積物中の PAHs と堆積フラックス (宮原)

先に、我々は諏訪湖底質表層に含まれる PAHs を測定し、湖の沿岸部で比較的高濃度であること、その発生源は自動車などの化石燃料の燃焼によることを報告している。湖の PAHs 汚染を評価する際、単にその濃度だけでなく、流入量や堆積量といった環境中での収支を明らかにする必要があるが、諏訪湖のそれらに関するデータは不足している。諏訪湖における PAHs の年間堆積量を明らかにするためには、少なくとも底質の堆積速度を明らかにする必要がある。本研究では、2003 年 8 月に諏訪湖・湖心付近において採取された柱状堆積物を用いて PAHs の年間堆積量の推移を明らかにした。2003 年 8 月 1 日に、諏訪湖湖心において得ら

れた、79 cm の柱状堆積物について、その見かけ密度と諏訪地域の洪水の記録から、年代と堆積速度を推定した。その結果、底質の堆積速度は、平均 0.4 g/cm²/年であったが、洪水時には平水時に比べ、その 5.5～13.5 倍も大きいことが明らかとなった。一方、柱状堆積物を表層より 5 cm ずつ 16 層に分け、各層の PAHs 濃度を定法に従い GC/MS によって測定したところ、底質の PAHs 濃度は、1961 年の洪水をはさみ 2 つの極大値を示しており、1984 年以降、その濃度はほぼ一定となっていることが明らかとなった。洪水によって希釈されているが、戦後の復興期から高度経済成長期にかけて現在よりも多量の PAHs が諏訪湖に流入していたこと示唆された。また、PAHs の年間堆積量は堆積物同様、洪水の起こった 1950 年、1961 年、1983 年に多く、陸上に溜まっていた PAHs が洪水によって湖に流入したことが明らかとなった。また、洪水時よりもはるかに少ないが、最近の PAHs (17 種合計) の年間堆積量は、15 kg/諏訪湖 (13.3 km²) と推定された。以上より、数日の出水により多量の PAHs が土砂とともに湖沼に流入することが明らかとなった。

3. 総括

本研究グループは、諏訪・天竜地域を中心とする環境化学物質の循環過程、循環過程における化学変化およびヒト・生態系に与える影響を総合的に調査・研究し、その簡易分析法と浄化法を確立することを目指している。本年は、特に諏訪・天竜地域の環境汚染を引き起こす化学物質の循環過程の解明および環境浄化に関する基礎的研究において成果をあげることができた。今後は研究会などによる総合的な議論も重要となり、協力し合い研究を進めていく予定である。

4. 研究成果

K. Oki, S. Tsuchida, H. Nishikiori, N. Tanaka, and T. Fujii, "Photocatalytic degradation of chlorinated ethenes." *Int. J. Photoenergy*, 5(1), 11-15 (2003).

H. Nishikiori, N. Tanaka, J. Shindoh, K. Sakurai, H. Fujimatsu, T. Tsuchida, M. Mitani, and T. Fujii, "Coal fly ash decomposes diethyl phthalate", *Res. Chem. Intermed.*, 29(4), 441-448 (2003).

K. Oki, S. Yamada, S. Tsuchida, H. Nishikiori, N. Tanaka, and T. Fujii, "Degradation and isomerization of 1,2-dichloroethenes by photocatalytic reactions", *Res.*

Chem. Intermed., 29(7-9), 827-837 (2003).

藤井恒男, 田中伸明, "TiO₂ 光触媒による塩化エチレン類の分解反応と異性化", *光化学*, 34(3), 176-182 (2003).

K. Oki, S. Yamada, S. Tsuchida, H. Nishikiori, N. Tanaka, and T. Fujii, "Photocatalytic degradation of chlorinated alkenes", *XXIst International Conference on Photochemistry*, 560 (2003).

高橋伸和, 桜井清治, 錦織広昌, 田中伸明, 藤松 仁, 鈴木栄二, 藤井恒男, "ベンゼン誘導体のアロフェン及びフライアッシュへの吸着", 第 34 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演予稿集, 66 (2003).

進藤潤一, 桜井清治, 錦織広昌, 田中伸明, 藤松 仁, 鈴木栄二, 藤井恒男, "粘土化合物による環境ホルモン物質の吸着・分解", 第 34 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演予稿集, 66 (2003).

山田誠志, 沖 恭一, 錦織広昌, 田中伸明, 藤井恒男, "二酸化チタン光触媒を用いた 1,2-dibromoethylene の分解", 2003 年光化学討論会講演要旨集, 103 (2003).

藤縄克之, 高橋 真, 高見澤友見, "製材廃棄物を用いたハロゲン化炭化水素汚染水の浄化に関する研究", 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会第 9 回講演集, 88-91 (2003).

高見澤友見, 藤縄克之, "製材残渣による汚染水の浄化機構に関する研究", 土木学会中部支部平成 15 年度研究発表会講演概要集, 573-574 (2004).