【241】

氏　名（本籍）	斎藤健志（栃木県）
学位の種類	博　士（環境学）
学位記番号	博甲第 5762 号
学位授与年月日	平成 23 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審査研究科	生命環境科学研究科
学位論文題目	**水文地球化学的手法による揮発性有機塩素化合物の地下水中における汚染メカニズムと自然減衰プロセスの解明**

主　査	筑波大学教授	理学博士	田瀬則雄
副　査	筑波大学教授	理学博士	濱　健夫
副　査	筑波大学教授	工学博士	福島武彦
副　査	筑波大学准教授	博士（理学）	辻村真貴

論文の内容の要旨

本論文は、近年海外で適用し始められた CSIA（Compound Specific Isotope Analysis：化合物レベル安定同位体比分析 9 とこれまで一般に用いられてきた水文地球化学的手法を併用することにより、汚染サイトにおける揮発性有機塩素化合物（Chlorinated Volatile Organic Compounds：CVOCs）の汚染メカニズムと自然減衰プロセスを解明・評価し、新たな知見を得たものである。

汚染サイトにおける CSIA 適用に先立つ予備的な検討として、汚染源となる国内で生産された CVOCs 原液、5 化合物 12 種類を、前処理手順を確立したオンライン分析法により、炭素安定同位体比（$\delta^{13}C$）を分析し、国内の有機塩素化合物の特性を海外の化合物と比較しながら把握した。

研究対象とした汚染サイトは 2 ヶ所で、1 つ目はテトラクロロエチレン（Tetrachloroethene：PCE）により汚染されている砂礫層からなる不圧帯水層で、2 つ目も PCE 汚染サイトであるが、不圧帯水層と被圧帯水層からなり、両帯水層ともに汚染されている。

1 つ目のサイトでは、帯水層は全体的に少なくとも硝酸還元程度の地下水環境にあり、PCE と TCE（Trichloroethene：トリクロロエチレン）の還元的脱塩素化に適しており、帯水層の下部となるほど硫酸還元が活発になり、cDCE（cis-1,2-Dichloroethene：シス -1,2- ジクロロエチレン）と VC（Vinyl Chloride：塩化ビニルモノマー）についても分解が生じやすくなっていた。CVOCs 存在比の空間分布に着目すると、基本的には cDCE が最も支配的に存在していたが、帯水層の下部となるにつれて VC の割合が大きくなり、同時に cDCE-$\delta^{13}C$ も有意に高い値を示したことから、水文地球化学的特性も考慮すると、帯水層の下部でより還元的脱塩素化が活発化することが示唆された。また、CVOCs 存在量の空間分布は、汚染源付近の下流直下である観測井周辺において、より多量に存在していた。さらに、それが地下水流動の最下流部になると、顕著に減少する傾向が確認された。これらより汚染源付近で漏出および降下した PCE 原液は、本帯水層の基底に分布する難透水性の有機質粘土層上に溜まり、それが流動している地下水中へ徐々に溶解することにより、下流へと汚染を拡大させていくという汚染メカニズムが推定された。この流動系において、レイリー式からは、14.2 ～ 20.5% の cDCE が還元的脱塩素化され、それに少なくとも 5.8 年（2,117 日）より長い時間を要

していることが判明した。

2つ目のサイトでは、水文地球化学的特性として、第一帯水層で典型的な好気的環境を示したが、他は基本的に嫌気性の地下水環境を有していた。とくに、第二帯水層では、汚染源周辺から地下水流動の下流部へと流動する際に、より還元的脱塩素化の生じやすい地下水環境を示した。汚染状況としては、いずれの帯水層でもCVOCsが検出され、その濃度変動も大きく確認されたことから、少なくとも第三帯水層まではPCE原液が浸透しており、それが各帯水層においてまだ残留している可能性が推察された。なお、第二帯水層で汚染レベルが最も高く、一方で、第一帯水層などではそれほど汚染が顕著ではなかった。CVOCs存在比として見たとき、基本的にPCEがほとんど認められなくなると同時に、VCが支配的に存在するようになっており、第三帯水層では、保存性の高い成分である塩素イオン濃度の顕著な上昇も確認され、本サイト全体として還元的脱塩素化が活発化したことが示唆された。cDCE-δ^{13}Cを用いたレイリー式から、数年オーダの長い時間をかけて、19.9～28.2%のcDCEが還元的脱塩素化されていることが見積もられた。

これまで評価が難しく、CSIAの導入により推定することができた上記の2つのサイトの自然条件下での脱塩素化の割合・速度を、これまでに行われた分解活性化手法（バイオスティミュレーションなど）適用サイトでの推定値と比較した結果、自然状態では数年のオーダを要する分解が、分解活性化手法では数ヶ月のオーダで行えることが判明し、その有効性を示唆した。

以上のように、本論文のアプローチ、すなわち従来の水文地球化学的手法とCSIAを併用することにより、より多くの情報を得られ、より詳細な汚染（浄化）プロセスを解明することが可能であることを示した。

審査の結果の要旨

揮発性有機塩素化合物による地下水汚染問題は、汚染のメカニズム、浄化・修復対策など一連の対応は確立した感はあるが、浄化法やそのコストに関係し、浄化プロセスなどの詳細については、定量的な評価ができていない部分が残されており、新たなアプローチの導入などが求められている。

本論文は、汚染サイトのため調査に制約があり、十分な観測データを得られず、仮定に立っている部分もあるが、汚染物質とその分解生成物の個々の同位体を分析するCSIA（化合物レベル安定同位体比分析）を我が国で始めて地下水汚染問題の解明のために導入し、これまでの濃度とその変化で浄化プロセスを分析していたものを、分解の履歴情報を持つ同位体の値を加えて分析した一段レベルアップさせた研究と評価した。

また、本手法は、もらい汚染（複数の汚染源が混在する汚染）における汚染源の同定、科学的自然減衰（Monitored Natural Attenuation）の評価などへも適用でき、社会的な意義も大きいと評価した。

よって、著者は博士（環境学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。