

# (0074) 1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーによる土壤汚染調査手法の検討

## ～国内外の分析法と分析法に関する諸課題～

鈴木圭一<sup>1</sup>・松村光夫<sup>1</sup>・○土谷猛<sup>1</sup>・青木陽士<sup>1</sup>・鈴木義彦<sup>1</sup>・

未規制物質による土壤汚染調査・対策手法検討部会<sup>1</sup>

<sup>1</sup>土壤環境センター

### 1. はじめに

現行の土壤汚染対策法では、特定有害物質 25 物質について土壤汚染の調査・対策方法が定められているが、現在、土壤環境基準項目の見直しに伴い、同法の特定有害物質の種類や基準の見直しに関する検討が進められているものである。また、未だ規制されていない化学物質についても、将来、土壤汚染問題の顕在化に伴う法制化や特定有害物質の種類が見直される可能性がある。そこで、未規制物質による土壤汚染調査・対策手法検討部会(以下、検討部会)では、これらの化学物質に対する土壤・地下水汚染の調査・対策手法について、十分に整備されていないと考えられる課題を抽出し、解決策を提示することを目的として活動<sup>1)</sup>を開始した。

検討部会では、現行の土壤汚染対策法によりまだ規制されていないが、将来、見直される可能性のある化学物質を「未規制物質」と称している。検討部会では活動開始時点で未規制物質であった 1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーを対象としている。

本報文は検討部会の活動成果のうち、1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーに汚染された土壤及び地下水の分析手法について示したものである。具体的には、米国環境保護局(EPA: Environmental Protection Agency) EPA Method の方法と土壤汚染に係る環境基準及び土壤汚染対策法に基づく特定有害物質の見直し等について(第2次答申)<sup>2)</sup>(以下、答申という)で示された方法を比較し分析に係る諸課題等を示す。

### 2. 1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマー分析方法

#### 2.1 答申に示された分析方法

答申で示された 1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーの分析方法を表-1 に示す。分析方法は土壤汚染対策法に則して土壤ガス、土壤(溶出量)、地下水に対して示されており、土壤(溶出量)は環境省告示 46 号に基づいた溶出操作を行った検液を地下水分析と同等の方法で分析することとなっている。なお、土壤(溶出量)については土壤汚染対策法の汚染状態に関する基準及び土壤環境基準、地下水については地下水環境基準を対象とした分析法であり、土壤ガスは土壤汚染対策法に係る環境省告示で示された分析方法である。

#### 2.2 米国 EPA Method に示された分析方法

米国の分析方法を検討するため、EPA Method を調査した。調査は Index to EPA Test Methods April 2003 revised edition<sup>3)</sup> を用いてスクリーニングした後、個別の EPA Method<sup>4)</sup>に記載してある対象物質一覧表から 1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーの分析の可否を確認した。また、Environmental Investigation and Remediation:1,4-Dioxane and other Solvent Stabilizers<sup>5)</sup>により認識された EPA Method についても追加調査を行った。

米国では日本と異なり土壤は含有量ベースでの分析となる。したがって、日本のように土壤から検液を調製して地下水と同等の方法で分析するという水相主体の分析操作と異なる。つまり、米国の分析方法のうち地下水分析法は日本の土壤から調製した検液の分析に適用可能であるものと想定される。

なお、EPA Method は前処理(3000 番台、5000 番台)と測定方法(8000 番台)を組み合わせた方法の他に、一連の分析操作を示したもの(500 番台、600 番台:水、EPA Method 8261:VD(Vacuum distillation:減圧蒸留)-GC/MS)が混在している。1,4-ジオキサンあるいは塩化ビニルモノマーに関連する測定方法として GC/MS (EPA Method 8260B, C)、GC/FID (EPA Method 8015B)、GC/PID、ELCD (EPA Method 8021B)を把握した。前処

---

A study of investigation methods for contaminated soil and groundwater with 1,4-Dioxane and Vinyl Chloride

～ Domestic and Overseas Analytical Methods and Issues of analysis ～

Keiichi Suzuki<sup>1</sup>, Mitsuo Matsumura<sup>1</sup>, Takeshi Tsuchiya<sup>1</sup>, Yoji Aoki<sup>1</sup>, Yoshihiko Suzuki<sup>1</sup> and Study group of investigation and remediation methods for soil and groundwater contaminated with unregulated substances<sup>1</sup> (<sup>1</sup>GEPC)

連絡先: 〒102-0083 東京都千代田区麹町 4-5 一般社団法人土壤環境センター

TEL 03-5215-5955 FAX 03-5215-5954 E-mail info@gepc.or.jp

理としてパーミアンドトラップ(EPA Method 5030：液体、EPA Method 5035：固体)、ヘッドスペース (EPA Method 5021：土壌・固体) 等の国内分析方法と一致する項目の他に、共沸蒸留 (EPA Method 5031：液体)、減圧蒸留(EPA Method 5032：液体・固体)などがあることを把握した。また、1,4-ジオキサンに対する固相抽出ーGC/MS (SIM：selected ion monitoring) 法(EPA Method 522) が2008年に発行されている。以下にその概要を示す。

表－1 答申で示された1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーの分析方法

対象	土壌ガス	土壌		地下水
		溶出方法	分析方法	
1,4-ジオキサン	土壌ガス分析法については示されていない	環境省告示第46号付表2	公共用水域告示付表7 第1 活性炭抽出 ーガスクロマトグラフ質量分析 第2 パージ・トラップ ーガスクロマトグラフ質量分析法 第3 ヘッドスペース ーガスクロマトグラフ質量分析法	公共用水域告示付表7 第1 活性炭抽出 ーガスクロマトグラフ質量分析 第2 パージ・トラップ ーガスクロマトグラフ質量分析法 第3 ヘッドスペース ーガスクロマトグラフ質量分析法
塩化ビニルモノマー	環境省告示第16号別表1 (GC-ECDを除く)		地下水環境基準告示付表 第1 パージ・トラップ ーガスクロマトグラフ質量分析法 第2 ヘッドスペース ーガスクロマトグラフ質量分析法	地下水環境基準告示付表 第1 パージ・トラップ ーガスクロマトグラフ質量分析法 第2 ヘッドスペース ーガスクロマトグラフ質量分析法

### 2.2.1 パーミアンドトラップ (EPA Method 5030、5035、502.1)

1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーの前処理として記載されていた。

パーミアンドトラップは、水相試料をヘリウムや窒素などの不活性ガスで、パーミアンすることにより、分析対象物質を水相から気相に移行させ、捕集剤を充填したカラムに設定した流量で導入される。パーミアンが完了した後、捕集カラムを加熱し不活性ガスで脱離成分をガスクロマトグラフへバックフラッシュし分析する方法である。

1,4-ジオキサンについてはパーミアン効率が低くなることに対する記述があったが、塩化ビニルモノマーについては、特別な留意事項の記述はなかった。

### 2.2.2 ヘッドスペース (EPA Method 5021)

1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーの前処理として記載されていた。

ヘッドスペース法は平衡状態の昇温条件下で、土壌試料から気相へ移行させ、ガスクロマトグラフに導入、分析する方法である。なお、EPA Method 5021 は土壌及びその他固体状物質を対象としているが、測定操作上水試料にも適用できるものと想定される。

EPA Method 5021 では1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーについて、特別な留意事項の記述はなかったが、1,4-ジオキサンについての文献<sup>9)</sup>では化粧品や雑貨を対象にバイアル温度を80℃/16～18時間、130℃/1時間での測定事例の記述があった。

### 2.2.3 減圧蒸留 (EPA Method 5032)

1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーの前処理として記載されていた。

減圧蒸留法は、試料をフラスコに入れて、吸引ポンプにより水の蒸気圧まで減圧させ、排気の水が凝縮するように、-10℃以下で冷却コイル凝縮器を通過させる。不凝縮物は、液体窒素 (-196℃) の冷却用ステンレス管で低温トラッピングにより蒸留する。蒸留物は、熱脱着し、ヘリウムキャリアガスによりガスクロ装置へ送り分析する方法である。

EPA Method 5032 では1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーについて、特別な留意事項の記述はなかった。1,4-ジオキサンについて文献<sup>9)</sup>では再現性は良くなかったという記述があった。

### 2.2.4 共沸蒸留 (EPA Method 5031)

1,4-ジオキサンの前処理として記載されていたが、塩化ビニルモノマーについての記載はなかった。

共沸蒸留は極性化合物及び揮発性化合物からなる成分の混合物を分離するため、これらの成分とは異なる共

沸混合物をつくる溶媒を加え、新しい共沸点がもとの共沸点より、低くなるように蒸留し、純粋な 1,4-ジオキサンを得る方法である。EPA Method 5031 では前処理過程で pH 7 にした試料にサロゲートをスパイクし、ガスクロマトグラフ (GC/MS, GC/FID) 法で定性・定量する方法である。EPA Method 5032 では塩化ビニルモノマー及び 1,4-ジオキサンについては、特別な留意事項の記述はなかった。文献<sup>5)</sup>では、Method 8015B - 5031 で 1,4-ジオキサンを分析した事例が示されており地下水、土壌等の分析の再現性等は問題なかったという記述があった。

#### 2.2.5 液-液抽出 (EPA Method 3510C、3520C)

1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーについての前処理として記載はなかった。

典型的な液-液抽出は次の通りである。試料に塩化ナトリウムを添加し、溶媒としてジクロロメタンを使い、分液漏斗で振とう、抽出する。分液ロートで静置分離した後、溶媒相を水浴上で窒素ガスをパージして濃縮する。

文献<sup>5)</sup>では、1,4-ジオキサンは水に非常に可溶性であるため一般的には使用されないと記述をした上で、実施事例を示していた。

#### 2.2.6 固相抽出 (EPA Method 3535 及び 522)

EPA Method 3535 では 1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーについて物質名としての記載はないが、1,4-ジオキサンは TCLP (toxicity characteristic leaching) leachates containing semivolatiles (EPA Method 8270) に含まれると考えられる。なお、EPA Method 8270 には 1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーについての記載はなかった。また、EPA Method スクリーニングに用いた Index to EPA Test Methods (April 2003 revised edition) にはなかったが、EPA Method 522 (2008 発行) Determination Of 1,4-Dioxane In Drinking Water By Solid Phase Extraction (SPE) And Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS) With Selected Ion Monitoring (SIM) は固相抽出 - GC/MS 法での飲料水中の 1,4-ジオキサン分析法である。

固相抽出は、試料をメタノールで処理し、内部標準とサロゲートを添加して pH を調整し、真空下固相抽出カートリッジで濾過する。ジクロロメタン等の溶媒で分析対象物を溶出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させる。試料を窒素ブローダウン及びホットウォーター法によって濃縮、ガスクロマトグラフに導入し分析する方法である。

文献<sup>5)</sup>によると EPA Method 522 では SPE (Solid phase extraction: 固相抽出) を応用し、水媒体から親水性の揮発性有機化合物を抽出及び凝縮するのに固体の吸着剤として椰子ガラ活性炭、溶離剤にジクロロメタンを用いる。抽出物は大容量の保持容量を持つ GC-MS で分析される。予行試験では、試薬及び水道水の両方で 89.5% 及び 95.3% の 1,4-ジオキサン回収率を達成し、RSDs (relative standard deviation : 相対標準偏差) は 6.3% 以下であったと示されていた。

#### 2.2.7 同位体希釈法 (EPA Method 8270C 及び 1624)

1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーについての前処理として記載はなかった。

しかし、文献<sup>5)</sup>では、1,4-ジオキサンは EPA Method 8270C の中に分析対象物としてリストには載っていないが、報告下限値  $0.5 \mu\text{g/L}$  として同位体希釈法が適用できるとの記述があった。

EPA Method 8270C は準揮発性化合物のための抽出試料の GC-MS 分析方法である。この方法の対象となる化合物はジクロロメタンに溶解する物質であり、微極性シリコンコーティングされたシリカキャピラリーカラムを装着した GC でシャープに検出される物質である。試料の調整は EPA Method 8270C に記載されている。同位体希釈では 1,4-ジオキサン-d8 をスパイクして内標準として使用され SIM モードで分析する。なお、EPA Method 1624 は Method 8270C を改良したものであり、1,4-ジオキサン-d8 を内部標準及び抽出として使用する。

#### 2.2.8 土壌ガス

今回の分析法調査では取り組むことができなかったが土壌ガス分析に係る Method として、Off-Site / Portable Gas Chromatograph, Portable THC Analyzer, Soil Gas Sampling, Grab of VOCs - LGAS, VOC Analyzer - Adsorbent, VOC Analyzer - Flame Ionization Detector (FID), VOC Analyzer - Photoionization Detector (PID), VOC Analyzer - Whole Air, VOC Portable Analyzer - Non-dispersive Infrared, VOCs, Subsurface - Soil-Gas Passive Sampling 等が存在するようである。1,4-ジオキサン、塩化ビニルモノマーが対象になっているのかを含めて、詳細な調査を行うことが必要であると考えられる。

### 2.3 答申に示された方法と EPA Method の比較

表-2 に答申で示された方法と EPA Method で示された方法の一覧表を示す。

1,4-ジオキサン分析法の第 1 活性炭抽出-ガスクロマトグラフ質量分析は EPA Method 522 と、第 2 パー  
ジ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法は EPA Method 8260B・C - EPA Method 5030 と合致し、第 3 へ

ッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法は EPA Method 8260B・- EPA Method 5021 と類似している。一方、塩化ビニルモノマー分析法の第1 パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法は EPA Method 8260B・C - EPA Method 5030 と合致し、第2 ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法は EPA Method 8260B・C - EPA Method 5021 と類似している。

### 3. 分析に係る諸課題

#### 3.1 文献調査からの諸課題

1,4-ジオキサンについては EPA Method あるいは文献<sup>5)</sup>に特別な留意事項の記載があったので以下のように取りまとめた。なお、塩化ビニルモノマーの分析については EPA Method に特別な留意事項の記述は認められなかった。

##### 3.1.1 パージ効率

1,4-ジオキサンの分析について、公共用水域告示 付表7 第2 パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法では、パージ温度について、試料の温度を一定（例えば、40℃以下）にすると示されているのみであった。しかし、EPA Method 8260B・C - EPA Method 5030 (5035) では、EPA Method の留意事項として、一般的なパージ温度は室温であるが、1,4-ジオキサンのような空気-水分配係数が低い水溶性化合物は水から効率的にパージしないため、パージ温度を高くした加熱パージアンドトラップが用いられる。EPA Method 5030、5035 では、1,4-ジオキサンはパージ効率が悪い、あるいは、パージ温度を 80℃とする等の留意点が表示されていた。また、文献<sup>5)</sup>ではパージ効率を上げるには加温、パージ流量の増加が効果的であり、パージ流量の増加にはパージ時間の延長が有効であるとの報告されていた。MassDEP の文献<sup>6)</sup>では 1,4-ジオキサンの報告限界を表-3 のようにまとめており SIM を用いた加熱パージアンドトラップの優位性を示している。したがって、公共用水域告示 付表7 第2 パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法で分析を行う場合には、パージ温度及びパージ流量（パージ時間）の検討を行うことが望ましいと考えられる。

表-2 答申及び EPA Method に示された分析方法

		土 壤				地 下 水									
前処理	機器	日本		EPA Method				前処理	機器	日本		EPA Method			
		1,4-D	VC	1,4-D	VC	前処理 No.	機器 No.			1,4-D	VC	1,4-D	VC	前処理 No.	機器 No.
活性炭抽出	GC/MS	○	-	-	-	-	-	活性炭抽出	GC/MS	○	-	-	-	-	-
パージアンドトラップ	GC/MS	○	○	△ ht	○	5035	8260B, C	パージアンドトラップ	GC/MS	○	○	○,△ ht	○	5030	8260B, C
	GC/FID	-	-	△ ht	-	5030	8015		GC/FID	-	-	△	-	5035	8015
	GC/PID, ELCD	-	-	-	○	5021	8021B		GC/PID, ELCD	-	-	-	○	5021	8021B
ヘッドスペース	GC/MS	○	○	○	○	5021	8260B, C	ヘッドスペース	GC/MS	○	○	-	-	5021	8260B, C
	GC/FID	-	-	-	-	5021	8015		GC/FID	-	-	-	-	-	-
	GC/PID, ELCD	-	-	-	○	5021	8021B		GC/PID, ELCD	-	-	-	-	-	-
減圧蒸留	GC/PID, ELCD	-	-	○	○	5032	8021B	共沸蒸留	GC/MS	-	-	○	-	5031	8260B, C
減圧蒸留	GC/MS	-	-	○	○	5032	8260B, C	減圧蒸留	GC/MS	-	-	○	○	5032	8260B, C

1,4-D: 1,4-ジオキサン, VC: 塩化ビニルモノマー, ○: 適切, △: 留意点あり (ht: Heated 加熱), -: 規定なし

##### 3.1.2 塩析及び平衡温度

1,4-ジオキサンの第3 ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法について、文献<sup>5)</sup>あるいは国内の分析法に係る文献<sup>7)</sup>から、1,4-ジオキサンの塩析による感度向上対策、平衡温度による感度向上対策の記述があった。公共用水域告示 付表7 第3 ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法で分析を行う場合、塩析、平衡温度についての検討が望まれる。

表－3 1,4-ジオキサンの報告限界

分析技術	典型的な水相報告限界※	典型的な固相報告限界※
SW-846 8260B 室温パーミアンドトラップ+フルスキャン GC/MS	200-500 $\mu$ g/L	0.2-0.5mg/kg
SW-846 8260B 加熱パーミアンドトラップ+SIM	2 $\mu$ g/L	0.002-0.005 mg/kg
SW-846 8270D フルスキャン GC/MS	5-10 $\mu$ g/L	—
SW-846 8270D SIM/ 同位体希釈	0.15-0.2 $\mu$ g/L	—
EPA Method 522	0.05 $\mu$ g/L	—

※報告限界 (Reported Limited) : 定量下限、検出限界とは異なる

### 3.2 昨年度抽出した分析に係る諸課題<sup>1)</sup>に対する解決の方向性

#### 3.2.1 土壌ガス

1,4-ジオキサンについては、実試料における検出の有無の事例がなく、また、文献調査の結果、実試料での調査は確認されなかった。1,4-ジオキサンの低揮発性、水混和性を考えると、土壌ガス濃度と土壌溶出量の相関性が他の揮発性有機化合物と大きく異なることが予想され、評価に必要な検出下限値、濃度減衰の確認が必要であると考え。ただし、土壌ガス調査の有用性については疑問があるものの、作業環境測定の際の環境空気中の分析方法として直接捕集法—ガスクロマトグラフ分析など<sup>8)</sup>があることから、土壌ガス中の1,4-ジオキサンの分析操作は可能であると考え。なお、1,4-ジオキサンの作業環境管理濃度は10ppmである。

塩化ビニルモノマーは保持時間が早く、実試料に含まれる夾雑物質の影響を受ける可能性がある。このため、実試料における検出の是非が課題となる可能性がある。文献調査では実試料における検出の有無の具体的な事例がなく、今後の検討の余地がある。なお、本部会にて検討を始めた段階では、土壌ガス濃度と土壌溶出濃度の相関に係る事例がなく、塩化ビニルモノマーの土壌環境基準が他の揮発性有機化合物に比べて低いため、検出下限値・濃度減衰の確認を課題として抽出したが、答申<sup>2)</sup>にて、0.1 volppmの定量下限は担保できるデータが示された。また、検出器の適用有無の確認試験結果が示された。

#### 3.2.2 土壌溶出量及び地下水

現場判断への活用のためには簡易分析法が有用である。1,4-ジオキサン用及び塩化ビニルモノマー用の検知管があるが、共存物質の影響、定量下限値の確認が必要である。

また、法規記載方法以外の提案として、米国 EPA Method の調査から、1,4-ジオキサンについては減圧蒸留、共沸蒸留、塩化ビニルモノマーについては減圧蒸留の適用の可能性がある。また、測定機器も GC/MS だけでなく、GC/FID、PID、ELCD の適用の可能性がある。

#### 3.2.3 土壌含有量

1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーの土壌環境基準等は土壌溶出量で規定されているが、諸外国における含有量基準と比較する場合、含有量分析を行う必要がある。例えば EPA Method 5021 の土壌・固形物に対するヘッドスペース法では、土壌をりん酸とともに専用容器に入れて分析する方法が示されている。実質的には溶出条件が異なるだけだと考えられる。

### 4. まとめ

1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーに係る答申で示された分析方法及び国外の分析方法として EPA Method を調査し、下記の知見を得た。

- ・答申で示された方法は EPA Method にそれぞれ合致・類似する方法がある。
- ・塩化ビニルモノマーの分析について特別な留意点を把握することはできなかった。
- ・パーミアンドトラップによる1,4-ジオキサン分析の際にはパーミアン温度、パーミアン流量を検討する必要がある。
- ・ヘッドスペースによる1,4-ジオキサン分析の際には平衡温度、塩析を検討する必要がある。
- ・塩化ビニルモノマーの分析前処理として減圧蒸留が、1,4-ジオキサンの前処理として減圧蒸留、共沸蒸留などがある。
- ・FID、PID、ELCD などの検出器の活用可能性がある。

## 参考文献

- 1) 土壤環境センター(2015) : 1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーによる土壤汚染調査手法の検討、第 20 回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会
- 2) 中央環境審議会土壤農薬部会土壤制度専門委員会(2015) : 土壤汚染対策法に基づく特定有害物質の見直しその他 法の運用に関し必要な事項について (第 2 次答申)
- 3) US EPA(2003) : Index to EPA Test Methods (April 2003 revised edition)
- 4) US EPA : EPA Methods, <http://www.epa.gov/measurements/collection-methods>
- 5) Thomas K.G. Mohr(2010) : Environmental Investigation and Remediation: 1,4-Dioxane and other Solvent Stabilizers, CRC Press
- 6) MassDEP's Bureau of Waste Site Cleanup(2015) : Guidance on Sampling and Analysis for 1,4-Dioxane at Disposal Sites regulated under the Massachusetts Contingency Plan, Commonwealth of Massachusetts, p.9
- 7) 志水ら(2012) : ヘッドスペース GC/MS 法による処分場浸出水等の 1,4-ジオキサンの高感度分析法, 平成 24 年 廃棄物資源循環学会
- 8) 公益社団法人 日本作業環境測定協会(2013) : 作業環境測定ガイドブック 5 有機溶剤関係, 第 4 版 pp.172-186, pp.255-256