

(0034) 物質特性に応じた土壌・地下水汚染の調査・対策方法の検討

○大石雅也¹・藤崎幸市郎¹・山崎祐二¹・廣田勲¹・中村太郎¹

・物質特性に応じた土壌・地下水汚染の調査・対策方法の検討部会¹

¹土壌環境センター

1. はじめに

土壌汚染対策法に関する規制が進展していく中で、土壌・地下水に関する調査・対策に携わる技術者は、1,4-ジオキサンのような土壌汚染対策法に指定されていない物質や、過去や現在の事業活動で用いた様々な化学物質による土壌・地下水汚染に直面する機会が増加し、適切に実務を進めることが求められている。

そこで、筆者らは、化学物質の特性に応じた調査・対策の具体的な手法を提示することを目的として、物質特性に応じた土壌・地下水汚染の調査・対策方法の検討部会（以下、本部会）の活動を始めた。本部会における検討項目は、以下のとおりである。

- ① 物質特性による化学物質の分類の検討
- ② 物理的性質、化学的性質による汚染の有無のスクリーニング手法の整理・提示
- ③ 効率的な調査、対策のための詳細調査における調査手法、分析方法についての検討
- ④ 物質特性に応じた対策手法選定の考え方の検討

このうち、初年度の活動は、上記①の前提となる対象物質の選定を実施後、その分類のために必要となる物質特性の把握を文献調査等により進めた。本報文では初年度の活動結果について紹介する。

2. 対象物質の選定

対象物質を選定するにあたり、以下に示す観点が考えられた。

- ① 将来的に土壌地下水汚染に対する規制が見込まれる物質を選定する。
- ② 日本でよく使用されていて、土壌地下水汚染を発生させている可能性が高い物質を選定する。

上記①、②を考慮しながら、物質の選定方法について議論し、情報を収集した上で判断することにした。

上記①については、土壌汚染対策法の対象項目になっていないが、他の法律等の対象となっている項目に着目することにした。そこで、地下水環境基準、地下水環境基準要監視項目、水質環境基準、水質環境基準要監視項目、水道水質関連項目（水質基準、水質管理目標設定項目、要検討項目）、WHO 水質ガイドライン（第4版）において、対象となっている項目について調査した。これら項目については、なんらかの毒性等が認められていると考えられ、将来的な土壌地下水汚染に対する規制が行われる可能性があるものと考え、これらのいずれかに該当するものを物質選定のための項目の一つとした。

上記②については、「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」（いわゆる PRTR 法）で、排出量・移動量の届け出が義務付けられている項目に着目し、平成15年度～平成28年度に排出・移動されている量を調査した。このうち、土壌汚染を引き起こす可能性が高いという観点から、土壌への排出・移動量に着目し、この量を物質選定のための項目の一つとした。

上記①、②を考慮して選定した対象物質（全42物質）を表1に示す。

表1 選定した対象物質

	選定した対象物質
有機化合物	クロロホルム、1,2-ジクロロプロパン、p-ジクロロベンゼン、トルエン、キシレン、フタル酸ジエチルヘキシル、エピクロロヒドリン、エチルベンゼン、フェノール、スチレン、ホルムアルデヒド、酢酸ビニル、アクリルアミド、土壌汚染対策法第三種特定有害物質（チウラム、シマジン、チオベンカルブ、EPN、パラチオン、メチルパラチオン、メチルジメトン、ポリ塩化ビフェニル）、ダイオキシン類 ※有機物については、比較のため前身検討部会（新規性動向を踏まえた調査対策スキームの検討部会）で物質物性を調査した土壌汚染対策法第一種特定有害物質（四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロエチレン（シス体およびトランス体）、1,3-ジクロロプロペン、ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、ベンゼン、クロロエチレン）についても対象とした
無機化合物	マンガン、アンチモン、モリブデン、ニッケル、銀、有機スズ

A Study of investigation and remediation methods for soil and groundwater contamination according to material characteristics
Masaya Oishi¹, Koichiro Fujisaki¹, Yuji Yamazaki¹, Isao Hirota¹, Taro Nakamura¹ and Study group of investigation and remediation methods for soil and groundwater contamination according to material characteristics¹ (1GEPC)

連絡先：〒102-0083 東京都千代田区麹町4-5 KSビル3F (一社)土壌環境センター

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

3. 対象物質として選定した有機化合物の物質特性

3.1 着目した物質特性およびそのグルーピング

本検討で対象物質として選定した有機化合物は、多種多様な化学的及び物理的性質を示している。今後、調査・対策スキームを検討するうえで、選定した物質特性に即した適切な調査・対策手法を提示できるように物質特性に応じたグルーピングを行った。本検討で着目した物質特性は、調査・対策に関連性があると判断される分子量、沸点、融点、比重、溶解度、ヘンリー定数、オクタノール/水分係数、蒸気比重、粘性率、表面張力、爆発範囲、引火点、発火点および蒸気圧の15項目とした。また、対象物質の物質特性については、CERI 有害性評価書¹⁾他による文献調査を行った。

3.2 グルーピング方法の検討

グルーピングについては以下の方法により、対象物質が容易に比較できるよう「見える化」することを試みた。

3.2.1 2つの物性を用いた2軸グラフ

物質特性に応じたグルーピングを行うにあたり、物性値の相関やばらつきの程度を確認するために、ヘンリー定数、溶解度、比重から2つの物性を選定し二軸グラフを作成した。作図にあたり、対象物質を表2のとおり分類した。なお、表2に示した「VOCs」については、表1で選定した対象物質のうち、「第一種」と「第一種追加」以外で揮発性であると推察される物質をグルーピングした。また、二軸グラフの例として、溶解度-ヘンリー定数および比重-ヘンリー定数に関する二軸グラフを図1に示す。

表2 対象物質の分類方法 (図1における凡例を含む)

分類した項目	各分類に所属する物質	代表的な物質の例	図1における凡例
第一種	土対法における制定時からの第一種特定有害物質	トリクロロエチレン	●
第一種追加	第一種特定有害物質のうち追加された、または、特定有害物質への追加が検討されている物質	1,4-ジオキサン	○
VOCs	上記以外の揮発性有機化合物	トルエン	○
第三種	土対法における第三種特定有害物質(有機りん化合物を除く)	チウラム	▲
有機りん化合物	有機りん化合物に分類される物質	メチルパラチオン	△
その他	上記のいずれにも分類されない物質	ダイオキシン類	■

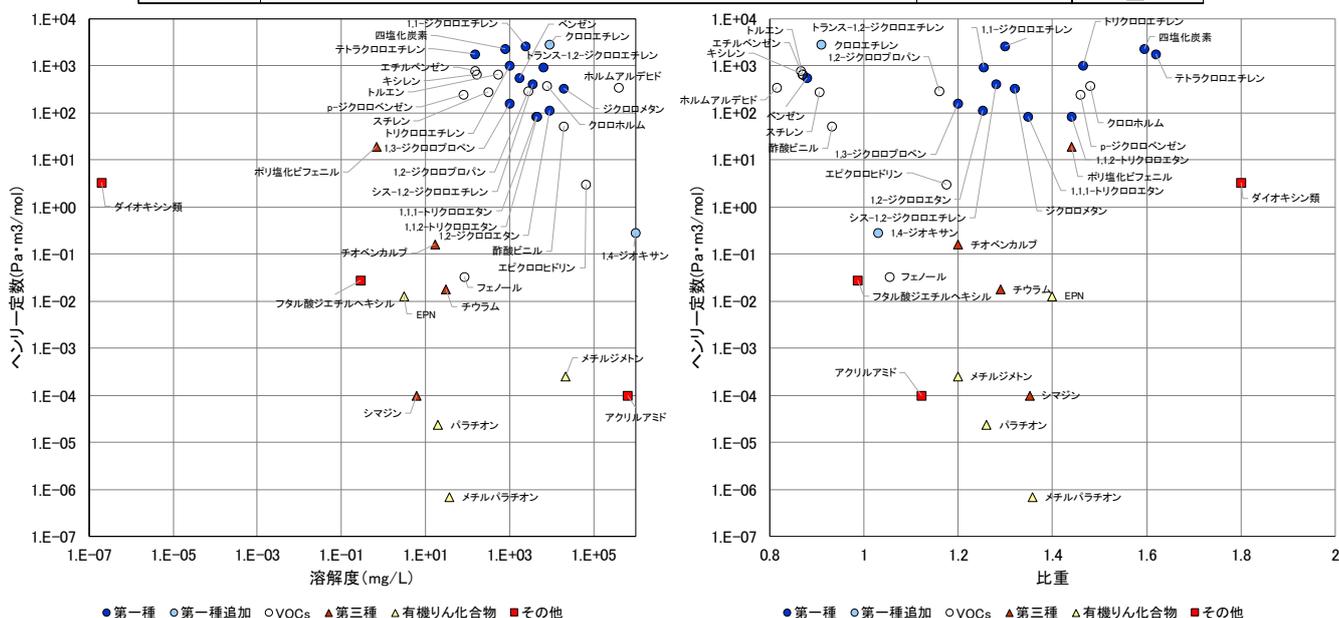


図1 溶解度-ヘンリー定数(左)および比重-ヘンリー定数(右)二軸グラフ

図1から、「第一種」は溶解度、ヘンリー定数ともに高い領域にプロットされた。「第一種追加」、 「VOCs」も「第一種」に近接した範囲にプロットされた物質が多く、比重によらずヘンリー定数が大きい傾向がみられたが、1,4-ジオキサン、エピクロロヒドリンはヘンリー定数が比較的低いため、またフェノールは溶解度、ヘンリー定数ともに比較的低いために離れてプロットされた。一方、「第三種」、「有機りん化合物」、「その他」は、溶解度と比重については分布にばらつきがみられ、ヘンリー定数については比較的小さい傾向がみられた。以上から、従来の第一種特定有害物質と大きく異なる物性値を持つ有機化合物や、特定の傾向をもってプロットされない有機化合物が存在することがわかった。

対象物質の物質特性に即した調査・対策スキームを検討するには、ここで対象としたヘンリー定数、溶解度、比重以外の多種多様な物性値に応じたグルーピングを行う必要があるが、二軸グラフ上では物性値が異な

ることが判明したものの、グルーピングは困難である。よって、複数の物性値をあわせて比較するために、レーダーチャートの作成と多変量解析を実施した。

3.2.2 レーダーチャート

選定した物質特性5項目（ヘンリー定数、溶解度、比重、オクタノール／水分分配係数、蒸気圧）をレーダーチャート化することで、対象物質ごとの特徴を可視化させ、物質間の相対的な比較についても平易化することができた。各物質特性の軸は中心から正5角形状に配置し、隣同士のプロットデータを直線で結び作成した。なお、溶解度、ヘンリー定数、蒸気圧については値のばらつき範囲が非常に大きいため、これらに対しては物質間、物性間の相互関係の把握を容易とする目的で対数化処理を施した。対数化処理後、各物質特性軸のスケールを統一させるため、物性値毎に最小値を0、最大値を1として、各物質の物性値を比例変換することで0から1の範囲に収まるように換算処理（正規化）した。レーダーチャート化の例として、トルエンとホルムアルデヒドのレーダーチャートを図2に示す。図2より、トルエンとホルムアルデヒドを比較すると、オクタノール／水分分配係数を除いた物質特性について、比較的類似した傾向を示していることがわかった。

レーダーチャート化により対象物質の物質特性を視覚的に捉えられた結果、数種の類似的なパターンが確認された。そこで、物質特性に応じた対象物質の定量的なグルーピングを目指し、次なる検討として多変量解析を実施することとした。



図2 トルエン（左）およびホルムアルデヒド（右）のレーダーチャート

3.2.3 多変量解析

物性に応じたグルーピングに当たり、統計分析ソフト HAD²⁾を用い、多変量解析の一種である階層的クラスター分析（Ward法）を行った。本分析手法は、調査対象とした有機化合物を類似性の高いものから順に階層化し、樹状図として可視化するものである。分析のプロセスとしては、データ群相互の距離を求め、その近接程度に応じてデータをクラスター（群）として分類し、階層化を行っている。レーダーチャート化の際に用いた5つの物性値を用いて階層的クラスター分析を実施して得られた樹状図を図3に示す。

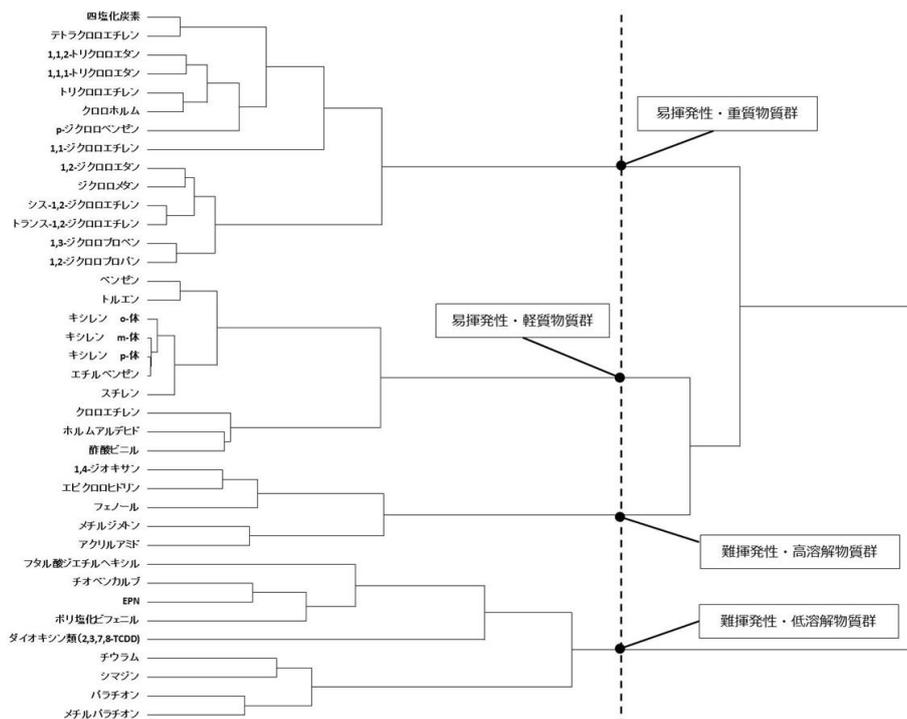


図3 クラスタ分析結果（樹状図）

図3に示したクラスター分析結果(樹状図)を踏まえ、特徴的な物性に応じて下記に示す4グループに分類を行った。分類模式図を図4に示す。

① 易揮発性・重質物質群：
四塩化炭素等

この群は、第一種特定有害物質を含む揮発性有機化合物のクラスターである。これらは、相対的に水よりも比重が重く、選定した対象物質の中では相対的に高い溶解度と揮発性を有している。本群には現行の第一種に対する汎用的な調査・対策技術の適用可能性が高いと考えられ、本部会では「易揮発性・重質物質群」と定義した。

② 易揮発性・軽質物質群：
ベンゼン等

この群も「易揮発性・重質物質群」と同様に、揮発性有機化合物に類するクラスターであるが、「易揮発性・重質物質群」と比較すると相対的に比重が軽く、これらは「易揮発性・軽質物質群」と定義した。「易揮発性・重質物質群」では全物質が比重1.0以上であるのに対し、本クラスター内では、10物質何れも比重1.0を下回っており、水よりも相対的に軽い特性を有している。また、「易揮発性・重質物質群」同様、高い溶解度と揮発性を有している

③ 難揮発性・高溶解物質群：1,4-ジオキサン等

ここの群は、相対的に高い溶解度を有する一方、「易揮発性・重質物質群」、「易揮発性・軽質物質群」と比較するとヘンリー定数や蒸気圧は相対的に小さいことから、揮発性は低く、かつ、オクタノール/水分配係数も相対的に小さく土壌吸着性も低い傾向にあるクラスターである。本群内に分類した各物質については、1,4-ジオキサンを対象に整理されている調査・対策技術に関する適用性評価や抽出課題と同質的な特性を有する可能性があり、「難揮発性・高溶解物質群」と定義した。

④ 難揮発性・低溶解物質群：メチルパラチオン等

この群は、溶解度、ヘンリー定数、蒸気圧ともに相対的に低い傾向にあり、環境中の移動性に乏しいと目されるクラスターである。これらは「難揮発性・低溶解物質群」と定義した。

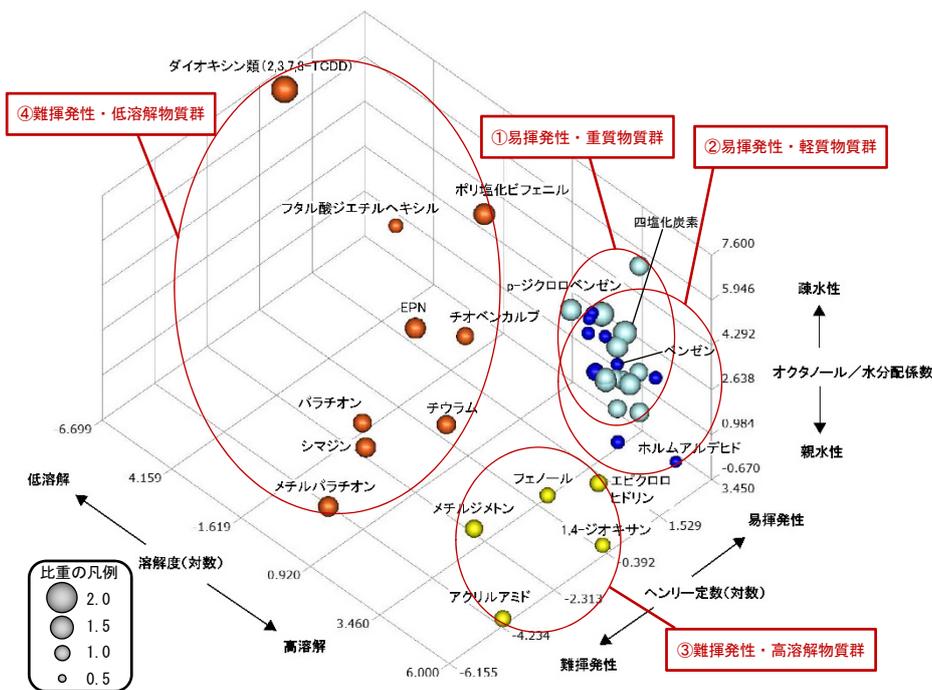


図4 分類模式図

4. 対象物質として選定した無機化合物の物質特性

4.1 物質特性の種類

表1に示す対象物質(無機化合物)について、その規制値と毒性を整理した。

4.1.1 規制値

無機化合物の規制値を表3に示す。マンガン、アンチモン、モリブデン、ニッケルは水質汚濁に係る環境基準及び地下水の水質汚濁に係る環境基準における要監視項目に含まれている。ニッケルについては、平成11年2月以降要監視項目の指針値が削除されている。マンガンについては、水道水質基準の水質基準項目と水質管理目標設定項目に含まれている。アンチモン、ニッケルについては水質目標設定管理項目に含まれている。モリブデン、銀、スズについては、水質基準要検討項目に挙げられているが、銀のみ目標値が設定されていない。

4.1.2 毒性

各無機化合物の毒性を表4に示す。マンガンはヒト、動植物に対する必須微量元素であり、様々な酵素の補因子やマンガン金属酵素としての役割を担っている。マンガンが欠乏すると、ヒトでは皮膚炎、毛髪の脱色、低コレステロール欠症等が起こる。ただし、経口又は吸入経路でマンガンが過剰に暴露されると表4に示

したような影響が起こる。モリブデンもヒトにとって必須微量元素であるが、先天的代謝異常を持つものにとっては、脳への障害等が起こりえる。その他、ニッケル、スズもヒトの必須超微量元素にあたる。一方で、アンチモン、銀についてはヒトの必須元素には該当しない。

表 3 各対象物質の規制値

物質名	該当法令							
	水質汚濁に係る環境基準及び地下水の水質汚濁に係る環境基準における要監視項目		水道水質関連項目					
			水質基準		水質管理目標設定項目		要検討項目	
	規制の項目	指針値(mg/L)	規制の項目	基準値(mg/L)	規制の項目	目標値(mg/L)	規制の項目	目標値(mg/L)
マンガン	全マンガン※1	0.2 以下	マンガン及びその化合物	マンガンに関して 0.05 以下	マンガン及びその化合物	マンガンに関して 0.01 以下	—	—
アンチモン	アンチモン	0.02 以下 (-)※2	—	—	アンチモン及びその化合物	アンチモンの量に関して 0.02 以下	—	—
モリブデン	モリブデン	0.07 以下	—	—	—	—	モリブデン及びその化合物	0.07
ニッケル	ニッケル	— (0.01 以下)※3	—	—	ニッケル及びその化合物	ニッケルの量に関して 0.02 以下	—	—
銀	—	—	—	—	—	—	銀及びその化合物	—
スズ	—	—	—	—	—	—	有機すず化合物	0.0006 (暫定)

※1：平成 16 年 3 月に追加された項目を示す。

※2：平成 16 年 3 月に変更された指針値を示し、それ以前の指針値は()内に示す。

※3：平成 11 年 2 月に変更された指針値を示し、それ以前の指針値は()内に示す（ニッケルについては削除）。

表 4 各物質のヒト健康への影響

物質名	ヒトへの慢性影響	参考文献
マンガン	歩行障害、言語障害等パーキンソン病に類似したマンガン中毒。特に吸入暴露が重篤な影響がある。	3)
アンチモン	肺炎、腹痛、下痢、頭痛、塵杯、気管支炎、心臓疾患が起こる。	4)
モリブデン	脳の前頭皮質損傷、1 年後、中毒性脳症（モリブデンサプリメント 0.1 mg/錠含有を 3 錠/日を 18 日間摂取した 30 代後半の男性）となった。先天的モリブデン代謝異常（モリブデン補因子欠損症）では、亜硫酸の蓄積により脳の萎縮や機能障害、血清尿酸濃度の増加が生じる。	5)
ニッケル	水溶性ニッケル化合物はアレルギー性皮膚炎を誘発する。経口によるニッケルの摂取で、症状が悪化する場合と、低濃度の経口摂取では脱感作が起こり、症状が明るくなるという 2 種類の報告がある。	6)
銀	眼、鼻、咽頭及び皮膚の灰青色の変色（銀中毒）を生じることがある。	7)
スズ	肺に影響を与えることがある。良性塵肺症（錫肺）を生じることがある。	8)

4.2 アンチモンの物質特性

4.1 に示した 6 項目について物質特性の調査を行ったが、本報告においてはアンチモンを抜粋し報告する。

4.2.1 物質の用途⁴⁾

アンチモンは常温で硬くてもろい金属であるが、鉛やスズなどの硬度の低い金属と合金にすることで硬度を増加させ、被削性や耐摩耗性を向上させるなどの特性がある。また、最終消費されることの多い三酸化二アンチモンは、各種プラスチック、ゴム、繊維などの耐火火安全性強化のための難燃助剤として用いられている。

4.2.2 産出方法⁴⁾

主に鉍物資源（硫化物鉍石（輝安鉍（ Sb_2S_3 ））や酸化鉍物（方安鉍（ Sb_2O_3 ）、バレンチン鉍（アンチモン華： Sb_2O_3 ））など）として採掘されており、また金採掘の副産物としても回収されている。

4.2.3 製造方法⁹⁾

現在の日本では鉍石からのアンチモン生産を行っていないため、塊（金属インゴット）や粉（金属アンチモン）、三酸化アンチモンとして輸入され、金属アンチモンやアンチモン化合物の精製が行われている。詳細

な製造方法の確認により、環境中に溶存するアンチモンの調査対策を行う上での課題抽出及び解決の一助となることを期待し、調査を進めている。

4.2.4 化合物の種類と価数⁴⁾

アンチモンは、2つの安定同位元素 ^{121}Sb と ^{123}Sb の混合物であり、 Sb(III) 、 Sb(0) 、 Sb(III) 、 Sb(IV) 、 Sb(V) の5つの酸化状態を示す。

4.2.5 環境中の存在形態⁴⁾

アンチモンが水系に放出された場合、アンチモンは底質に含まれる鉄やマンガン、アルミニウムなどの水酸化物と結合し、底質に吸着される。河川、湖畔、海などの好気的な水環境中では大部分は Sb(V) として溶存し、主要なものは Sb(OH)_6^- である。一方で嫌気的な水環境中では大部分は Sb(III) であり、 Sb(OH)_3 で存在すると推定されている。

土壌中におけるアンチモンの移動性は土壌の性質やアンチモンの化学種に依存する。一般的には水系における底質同様、土壌に含まれる鉄、マンガン、アンモニウム濃度に関係する。また土壌中では主に Sb(OH)_6^- 等の陰イオンとして存在しており、陰イオンとして存在する有機炭素との親和性は低いと報告されている。

水中や土壌中に存在するアンチモン化合物は一般的に非揮発性であるが、アンチモンが底質中などの還元状態で還元され、微生物によりメチル化されると、トリメチルスチベンのような高揮発性物質に変換される場合があると報告されている。

5. まとめ

土壌汚染対策法で規制されていない項目から、将来的に規制される可能性がある等の観点から、対象物質を絞り込んだ。対象物質のうち、有機化合物については、物質特性から大きく4つの群に分け、それぞれの特徴についてまとめた。無機化合物については、個々の物質について、用途、製造方法、価数、水中での存在形態等について整理し、物質特性についての調査を継続して実施している。今後、これら項目について、調査手法および対策手法について検討する予定である。

参考文献

- 1) CERI 有害物質評価書:一般財団法人化学物質評価研究機構,2008
- 2) 清水裕士.フリーの統計分析ソフト HAD:機能の紹介と統計学習・教育、研究実践における利用方法の提案 (<http://jmics-weblab.org/ojs/index.php/jmic/article/view/6>, 参照 2019-06-06).メディア・情報・コミュニケーション研究,1,P.59~73,2016
- 3) CERI 有害性評価書 マンガン及びその化合物,財団法人化学物質評価研究機構,2008
- 4) 有害性評価書 Ver.1.0 No.132 アンチモン及びその化合物,経済産業省, 2008
- 5) 化学物質の環境リスク評価 第10巻, 環境省環境リスク評価室,2012. 3
- 6) CERI 有害性評価書 ニッケル化合物,財団法人化学物質評価研究機構,2008
- 7) 国際化学物質安全性カード ICSC 番号 0810,1997
- 8) 国際化学物質安全性カード ICSC 番号 1535,1997
- 9) 鉱物資源マテリアルフロー 23.アンチモン(Sb), JOGMEC,2017