

(0059)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

～海外文献調査結果と各調査段階における課題と対応策～

○鈴木義彦¹・青木陽士¹・伊藤哲緒¹・佐藤秀之¹・野田典広¹・

未規制物質による土壤汚染調査・対策手法検討部会¹

¹土壤環境センター

1. はじめに

1.1 未規制物質による土壤汚染調査・対策手法検討部会活動の目的

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、今後、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ところである。

また、未だ規制されていない化学物質についても、将来、土壤汚染問題が顕在化する可能性や特定有害物質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を開始した。

1.2 検討の背景

検討部会では、土壤汚染対策法で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。現在のところ、検討部会では未規制物質の内、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。これら2物質に関する一連の規制動向を表-1に示す。

表-1 1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーの規制動向

年月日	発表文書等	概要
平成 21 年 11 月 30 日	平成 21 年環境省告示第 78 号、第 79 号 環水大水発第 091130004 号 環水大土発第 091130005 号	健康保護に係る水質環境基準に 1,4-ジオキサンが追加。 地下水環境基準に 1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーが追加。
平成 25 年 10 月 7 日	土壤の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 (諮問第 362 号)	環境大臣が中央環境審議会に対し、1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーを含む 6 物質の基準の見直し等について諮問。 検討のため中央環境審議会土壤農薬部会に「土壤環境基準小委員会」及び「土壤制度専門委員会」を設置。
平成 26 年 9 月 16 日	環境省報道発表資料 (意見募集期間:平成 26 年 9 月 16 日～ 10 月 20 日)	土壤環境基準小委員会において、1,4-ジオキサン、塩化ビニルモノマーを土壤環境基準(溶出基準)に追加することとする第 2 次答申(案)がとりまとめ、パブリックコメント実施。※平成 27 年 12 月 11 日に結果公開済。
平成 26 年 12 月 18 日	中央環境審議会土壤農薬部会 土壤制度専門委員会(第 2 回)開催	1,4-ジオキサンは、土壤ガス調査を適用しても、その特性から検出が困難であるため、効率的な調査が行えず、第一種特定有害物質と同等の合理的な対策を行うことが難しいこと等から、当面は特定有害物質には指定せず、汚染実態の把握に努め、併せて効率的かつ効果的な調査技術の開発を推進し、合理的な土壤汚染調査手法が構築できた段階で、改めて特定有害物質への追加について検討することが適当ではないかとされた。一方、塩化ビニルモノマーについては、汚染状況調査の実施や汚染の除去等の措置が適用可能であると考えられること等を踏まえ、土壤汚染対策法に基づく特定有害物質に追加することが適当であるとされた。
平成 27 年 10 月 9 日	環境省報道発表資料 (意見募集期間:平成 27 年 10 月 9 日～ 11 月 9 日)	土壤制度専門委員会において、土壤汚染対策法に基づく特定有害物質に 1,4-ジオキサンは指定せず、塩化ビニルモノマーは指定することとする第 2 次報告(案)がとりまとめられ、パブリックコメント実施。 ※平成 27 年 12 月 11 日に結果公開済。
平成 28 年 1 月 8 日	環境省報道発表資料	中央環境審議会土壤農薬部会「土壤の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その他法の運用に関し必要な事項について(第 2 次答申)」が取りまとめられ、中央環境審議会会長から環境大臣へ答申。

A study of investigation methods for contaminated soil and groundwater with 1,4-Dioxane and Vinyl Chloride
Yoshihiko Suzuki¹, Yoji Aoki¹, Tetsuo Itoh¹, Hideyuki Sato¹, Norihiro Noda¹ and Study group of investigation and
remediation methods for soil and groundwater contaminated with unregulated substances¹ (¹GEPC)

連絡先：〒102-0083 東京都千代田区麹町 4-5 KS ビル 3F 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

1.3 活動経緯

検討部会の活動は、調査ワーキンググループ（以下、WG という）と対策 WG の2つに分けて検討を進めた。このうち調査 WG は未規制物質による土壌・地下水汚染の調査手法に関する技術的課題を抽出し、課題に対する検討を深め、調査手法を提案することを目標とし、本稿は2年間の活動成果を報告したものである。

検討結果は、これらの物質の土壌・地下水中での挙動（汚染機構）に留意している。なお、1,4-ジオキサンは中央環境審議会 土壌農薬部会 土壌制度専門委員会において「当面は」土壌汚染対策法に規定する特定有害物質には含まれない予定であるが、当該委員会の資料中に、「効率的かつ効果的な調査技術の開発」が求められていること等も考慮し、調査 WG では、調査手法の「あるべき姿」を追求した。

2. 調査 WG の調査内容

わが国における 1,4-ジオキサンと塩化ビニルモノマーの取扱量を把握するため、化学物質排出把握管理促進法（以下、PRTR 法）による 1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーの排出及び移動量について調査を行なった。調査手法については、まず、海外の事例を集め知見をまとめることとした。2011 年及び 2012 年に行なわれた Battelle 主催の国際会議（Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies. International Symposium. Reno, Nevada, 2011”、“Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. The Eighth International Conference. Monterey, California, 2012”）の投稿論文から、キーワードに 1,4-ジオキサンと塩化ビニルモノマーが設定されている論文を抽出した。1,4-ジオキサンに関する論文は 37 件、塩化ビニルモノマーは 101 件であった（合計 138 件）。これらの内容について精査を行い、調査手法等の知見をまとめた。

上記文献調査を進めていく中で、調査手法の評価までを含めた考察を行っている文献は非常に限られていた。このため WG メンバー間の討議を通じて調査の各段階で遭遇する可能性のある諸課題を抽出し、提案内容をまとめた。

さらに、1,4-ジオキサンについては、海外書籍「ENVIRONMENTAL INVESTIGATION AND REMEDIATION 1,4-DIOXANE AND OTHER SOLVENT STABILIZERS (2010)(以下、海外書籍と記す)²⁾の第 2 章 1,4-Dioxane:Chemistry, Uses, Occurrence、第 4 章 Sampling and Laboratory Analysis for Solvent Stabilizers」の内容を精査し、1,4-ジオキサンの調査技術に関する知見をまとめた。国内文献についても 20 件を精査し、調査技術に関する知見をまとめた。

3. 調査 WG の活動結果

3.1 PRTR 法の届出によるわが国における 1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーの取扱量

2001 年度（平成 13 年度）から 2013 年度（平成 25 年度）までの 1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーの排出及び移動量について環境省ホームページの PRTR インフォメーション広場より抽出した。その結果を図-1 及び図-2 に示す。

1,4-ジオキサンの排出・移動量（届出）は 2005 年（約 5,000 t/年）をピークに減少していた。排出量（届出・届出外）については 2005 年に一度減少したが、2009 年度には再び上昇し、2011 年をピークに減少していた。塩化ビニルモノマーについては、排出・移動量（届出）、排出量（届出・届出外）共に、2001 年（約 800 t/年）から減少傾向を示していた。

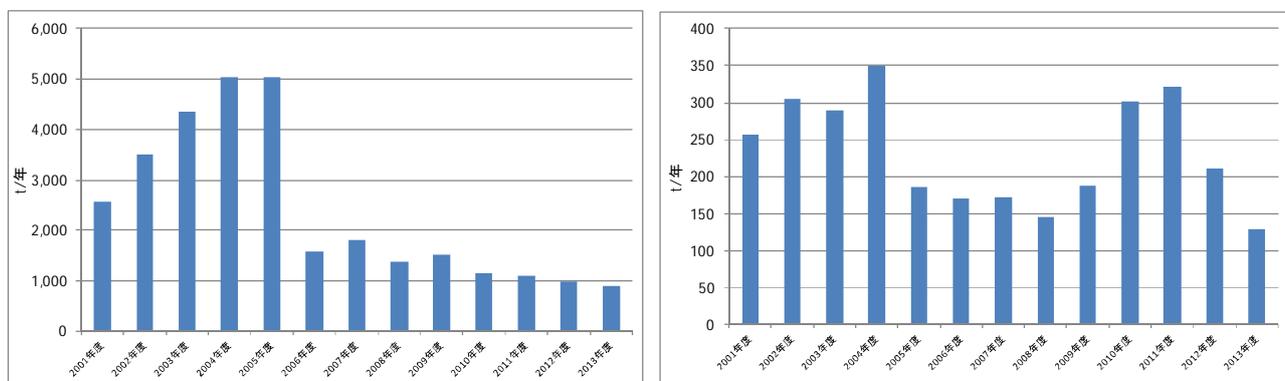


図-1 1,4-ジオキサンの PRTR による届出（左：排出・移動量合計（届出）右：排出量合計（届出+届出外））

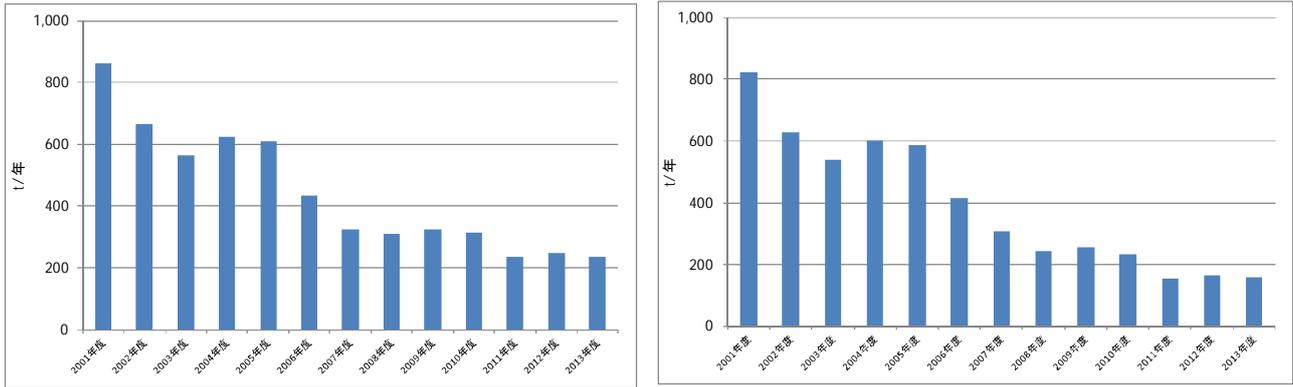


図-2 塩化ビニルモノマーのPRTRによる届出(左：排出・移動量合計(届出)右：排出量合計(届出+届出外))

3.2 文献調査結果

3.2.1 Battelle 主催の国際会議の投稿論文精査結果

文献の分類結果を図-3に示す。1,4-ジオキサンについての文献数は37件であり、その内8件が調査に係る文献であった。1,4-ジオキサンの調査関連の文献内容は、措置の評価(Passive 土壌ガス調査、原位置酸化分解実施後や地下水揚水処理中のモニタリング等)、汚染機構の解析、ダイレクトプッシュ調査、汚染状況調査結果、地下水調査等であった。塩化ビニルモノマーについての文献数は101件であり、その内12件が調査に係るものであった。塩化ビニルモノマーの調査関連の文献内容は、バイオレメディエーションにおける地下水モニタリング、同位体分析による地下水調査、MNA(Monitored-Natural Attenuation)の評価であった。

このように、1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーの調査に係る文献を確認することができたが、その多くが、調査結果の紹介に留まっており、具体的な調査手法についての文献は確認できなかった。ただし、1,4-ジオキサンや塩化ビニルモノマーの土壌中や地下水中の挙動等に言及した文献があり、調査手法の検討を行なう上で有用な情報も得られた。一方、対策手法について1,4-ジオキサンは化学的酸化及び生物的分解に関する文献が多くあり、塩化ビニルモノマーは生物的分解に関する文献が多数を占めていた。

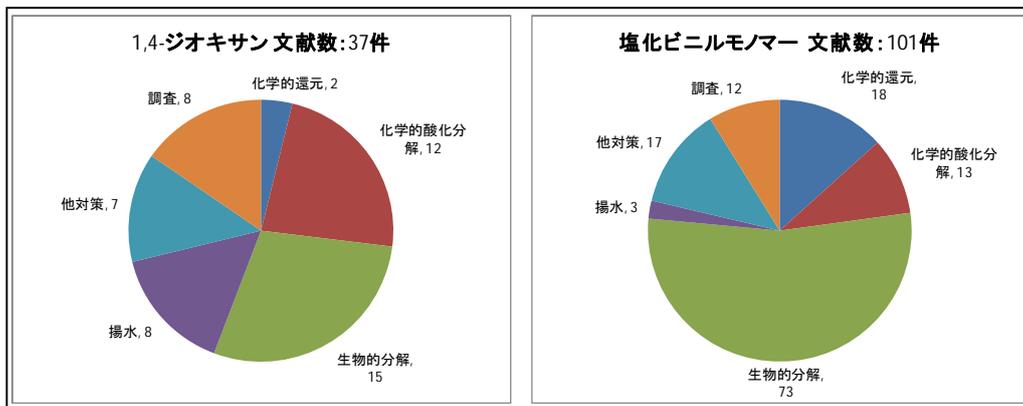


図-3 Battelle 会議の発表投稿の1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーを対象とした文献のまとめ

3.2.2 1,4-ジオキサンの海外書籍精査結果

調査WGでは第2章 1,4-Dioxane:Chemistry, Uses, Occurrence、第4章 Sampling and Laboratory Analysis for Solvent Stabilizers の内容を精査した。各章に記載の概要は下記のとおりであった。

- i) 第2章：1,4-ジオキサンについて使用等のある事業や含有する製品・物質についての記載
- ii) 第4章：地下水サンプリングの方法、採取容器や保管方法、分析方法についての記載

1,4-ジオキサンが1,1,1-トリクロロエタンの安定剤として使用されているほか、接着剤、表面活性剤、洗剤調合剤、化粧品等にも含まれている旨、記載されていた。

3.2.3 1,4-ジオキサンの国内文献精査結果

1,4-ジオキサンについて検討がなされている国内文献 20 件を収集して内容を精査した。20 件の内、6 件は河川水等における 1,4-ジオキサンの分布状況の把握、4 件は排水や地下水中の 1,4-ジオキサンの対策技術、4 件は飛灰等中の 1,4-ジオキサン含有調査、6 件は 1,4-ジオキサンの分析に係るものであった。

3.3 調査手法に関する課題抽出結果

昨年度の活動³⁾では、各調査段階（調査の種類）における 2 物質について課題を抽出したところ、1,4-ジオキサンは、主に物性を考慮した調査手法を検討する必要があるとあり、塩化ビニルモノマーについては、地下水汚染の事例が文献調査でも多いことから、土壌ガスや土壌調査による汚染の有無を評価することに対して課題があることを確認した。なお、今年度は抽出した課題に対し検討を行い、調査を進めていく上での必要と考えられる提案内容をまとめた。その結果を表-2 及び表-3 に示した。

表-2 調査の種類毎における課題と提案内容（1,4-ジオキサン）

		課題	提案内容	
調査の種類	地歴調査	使用等履歴の有無の判断基準	<ul style="list-style-type: none"> 1958 年以降に日本での製造有り。エチレングリコールが原料。製造工場では使用履歴ありとすることが望ましい。 1,1,1-トリクロロエタンの製造工場では使用履歴ありとすることが望ましい。 1,1,1-トリクロロエタンの使用履歴のあった事業場等では使用履歴ありとすることが望ましい。 使用等が確認された業種については使用履歴ありとすることほうが望ましい。 	
	表層調査	土壌ガス	採取方法の適正	<ul style="list-style-type: none"> 土壌ガスでの検出は困難。物質の特性として、土壌から即座に地下水に移行する可能性が高い。 アメリカでは土壌ガス採取の採取管の材質として、ステンレス、PEEL（ポリエーテルエーテルケトン）、テフロン、ポリエチレンが使用されている。
			検出の有無	
		不検出時における評価の適正		
	土壌採取	表層調査結果のみの評価の適正	物質の特性として、土壌から即座に地下水に移行する可能性が高いため、評価方法に配慮が必要。汚染をどう捉える調査手法とするのかが課題。	
	深度調査 (ボーリング調査)	採取方法の適正	飽和帯の土壌を採取する場合は配慮が必要（間隙水・土壌水）。	
		汚染有無の確認方法		
	地下水調査	オーソライズされた調査手法がない	<ul style="list-style-type: none"> 地下水調査の契機により方法を考える必要がある。 地下水調査で井戸設置以外に安価な方法として、パッシブな方法の使用も必要→ RPP（硬質多孔性ポリエチレン）サンプラー、スナップサンプラー、ゴアサンプラー 	
		採取方法の適正		
		地下水汚染が到達する一定の範囲の根拠		
試料運搬/保管	運搬時及び保管時の濃度減衰を評価する手法	<ul style="list-style-type: none"> 地下水に対する試料容器及び保管は EPA Method8260B では、バイアル瓶で 4℃ 保存（pH を酸で 2 以下に）、分析までの時間は 14 日間としている。EPA Method8270C では 1L のガラス瓶で 4℃ 保存。7 日以内に抽出することとしている。EPA Method1624 では 1L のガラスビンで 4℃ 保存（pH を酸で 2 に）分析までの時間は 14 日間としている。これらを参考にすることも必要。 		

表-3 調査の種類毎における課題と提案内容（塩化ビニルモノマー）

		課題	提案内容	
調査の種類	地歴調査	使用等履歴の有無の判断基準	<ul style="list-style-type: none"> そのものを製造している工場、原料として使用している工場では使用履歴ありとする。 有機塩素系化合物製造、1,2-ジクロロエタンを溶媒等で使用している工場では副生成物として発生。使用履歴ありとする。 	
		過去に親物質を浄化したサイトにおける評価基準		
	表層調査	土壌ガス	スクリーニング調査としての機能	地下水中では、長期にわたって存在する。土壌表面から急激に揮発する性質を持つことを考慮する必要がある。
			検出の有無	今後の知見を蓄積し、解析を行い、その結果により採取方法等の再検討が必要。
		土壌採取	表層調査結果のみの評価の適正	土壌汚染と地下水汚染の連続性を考慮した調査方法を検討する必要がある（塩化ビニルモノマーの場合帯水層で生成する事例が多いため）。
	ボーリング調査		掘削・採取方法の適正	他の第一種特定有害物質と同様迅速に空気に触れないよう採取する。
			調査地点・深度の選定	<ul style="list-style-type: none"> 親物質を含めた範囲における深度調査地点の設定が必要となることが考えられる。 親物質が浸透している汚染源の難透水層中における塩化ビニルモノマー残存の有無の知見が少ないため、調査方法の検討が必要。
	地下水調査		オーソライズされた調査手法	<ul style="list-style-type: none"> 土壌汚染と地下水汚染の連続性を考慮した調査方法を検討する必要がある（塩化ビニルモノマーの場合帯水層で生成する事例が多いため）。 地下水汚染調査対策指針（H15年）も参考にすることも必要。
			親物質とのプルームの差異の追跡	土壌と地下水を組み合わせた調査方法を検討することも必要。
			採取方法の適正	<ul style="list-style-type: none"> 原位置でもしくは揚水中に空気に触れないよう採取することが必要。 塩化ビニルモノマー含め、他の第一種特定有害物質用の採取容器、採取方法が検討されており参考にすることも必要。
		試料運搬/保管	土壌ガスまたは土壌の運搬時及び保管時の濃度減衰の評価	元データはないが、中環審第3回の参考資料4に減衰率の記載あり。
	分析方法	土壌ガス	実試料における検出の有無	事例無し。検討の余地あり。
検出下限値の確認			検出下限値：中環審第3回の参考資料4に0.1 vol ppmの定量下限は担保できるデータあり。	
ガスクロによる分析の是非			中環審第3回の参考資料4に検出器の適用有無の確認試験結果あり。前処理等については検討の余地あり。	

4. まとめ

文献調査結果によれば、1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーによる土壌調査の手法に関する知見は少なかつたが、地下水調査や分析に関する知見は比較的多かつた。昨年度に抽出した課題について、項目ごとに検討を深め、土壌及び地下水環境に係る評価が円滑に出来るような調査手法について提案内容を記載した。物質の特性を考慮すると、土壌汚染・地下水汚染の連続性を鑑みた調査手法の検討や土壌ガス中の検出感度の向上等について、さらに知見を深めていく必要がある。

参考文献

- 1) 中央環境審議会土壌農薬部会土壌制度専門委員会(2015)：土壌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）
- 2) T.K.G. MOHR *et al.*(2010): Environmental investigation and remediation: 1,4-dioxane and other solvent stabilizers, CRC Press, Boca Raton.
- 3) 土壌環境センター(2015):1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーによる土壌汚染調査手法の検討、第21回 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究会