

## (0138) 新規制動向を踏まえた土壤汚染調査手法の検討

### ～文献調査結果と各物質の調査・分析における課題への対応策～

○鈴木義彦<sup>1</sup>・青木陽士<sup>1</sup>・森脇涼介<sup>1</sup>・鶴岡佑樹<sup>1</sup>・大野敦史<sup>1</sup>

・新規制動向を踏まえた調査対策スキームの検討部会<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 土壤環境センター

#### 1. はじめに

現在、土壤の汚染に係る環境基準の見直しがなされており、土壤汚染対策法においては改正に伴う政省令の検討が進められている。そこで、筆者らは今後、土壤汚染問題が顕在化する可能性や法規制が見直される可能性のある見込みの化学物質について、土壤汚染問題が顕在化する可能性に備え、当該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本部会の活動を始めた。該当化学物質として、諮問第362号（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、平成25年10月7日）に示された6物質（1,1-ジクロロエチレン、クロロエチレン、1,4-ジオキサン、トリクロロエチレン、1,2-ジクロロエチレン、カドミウム）を対象とした。

検討部会の活動での実施項目は以下の通りである。

- ① 現状の調査方法では把握が難しい汚染状態に対する調査スキームの提案
- ② 新たな基準（将来の規制を含め）に対する分析技術の検討（課題抽出及び解決策の提案）
- ③ 新たな基準（将来の規制を含め）に対する対策・処理技術の検討（課題抽出及び解決策の提案）

本検討部会では調査・分析ワーキンググループ（以下、WGという）と対策・処理WGの2つの活動を行った。調査・分析WGでは上記①、②について検討を進めており、2年間の活動結果を、本報文で報告する。また、いずれの検討においても、これらの物質の土壤・地下水における挙動（汚染機構）に留意している。なお、1,4-ジオキサンは「当面は」土壤汚染対策法に規定する特定有害物質には含まないことであるが、中央環境審議会土壤農薬部会土壤制度専門委員会の答申中に、「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・分析WGでは、上記6物質について、調査手法の「あるべき姿」を追求することとした。

#### 2. 調査・分析WGの検討内容

上記6物質について、調査・分析手法、汚染実態等の情報収集を目的とし、国内文献及び米Battelle社主催の国際会議における2016年の発表論文を収集、整理した。キーワードとしてこれらの対象物質名が記載されている国内文献148報及び海外文献60報を抽出した。これらの文献について部会内で討議した。次に、当該物質に関する調査・分析に係る課題に対して対応策を提案した。さらに、各物質に対する調査・分析・措置・対策に関連するケーススタディーを行い留意点を記載した。

#### 3. 調査・分析WG活動結果

##### 3.1 国内文献調査結果

国内文献について、対象物質別または内容別に分類した。国内文献148報のうち調査・分析に関するものは105報であった。調査・分析関連の文献内容は、

- ①クロロエチレン及び1,4-ジオキサンについて検出実態が記載された文献<sup>1),2)</sup>
- ②親物質からの分解に伴う、シス及びトランス-1,2-ジクロロエチレンについて生成割合を紹介した文献<sup>3)</sup>
- ③シス-1,2-ジクロロエチレンが検出された全地点において同時にトリクロロエチレンが検出された事例等を紹介した文献<sup>4)</sup>
- ④カドミウム及び亜鉛の含有量の関係を記載した文献（例えば<sup>5)</sup> など）

上記①～④に加え、その他、精度管理に関する文献は、外部精度管理調査、標準ガス・標準液の純度の評価、国家計量標準の開発等に関する文献の読み合わせを行った、そのうち、外部精度管理調査に関する文献<sup>6)</sup>は、

---

A study of investigation methods for contaminated soil and groundwater based on new regulation trend

Yoshihiko Suzuki<sup>1</sup>, Yoji Aoki<sup>1</sup>, Ryosuke Moriwaki<sup>1</sup>, Yuki Tsuruoka<sup>1</sup>, Atsushi Ono<sup>1</sup> and Study group of research methods and remediation technology for soil and groundwater contaminated with un-regulated substances<sup>1</sup> (<sup>1</sup>GEPC)

連絡先：〒102-0083 東京都千代田区麴町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

分析方法の課題・問題点の抽出の観点から有用であった。ここでは上記①～④の代表として④で得られた知見を記載する。土壌、河川堆積物、海底堆積物、耕作土に分類した検体について、図-1に、分類毎に近似直線と相関係数の2乗（決定係数 $R^2$ ）を求め、カドミウムと亜鉛の全含有量の関係を整理した。カドミウム汚染地域の耕作土は、亜鉛全含有量が他の試料と同程度である場合、他の試料より多くのカドミウムを含むことがわかった。土壌、河川堆積物、海底堆積物、耕作土について、カドミウムと亜鉛の全含有量には概ね相関が認められた。このことから、亜鉛とカドミウムの全含有量比が、カドミウムが自然由来であるか人為汚染に由来するかを識別するための判断の指標となる可能性があることが推察された。ただし、図-1には示していないが、湖底堆積物、岩石、砂では亜鉛とカドミウムの全含有量比に相関は見られなかったことから、各サイトや周辺地域の地球化学的特性を十分に把握して判断する必要があることも考えられた。

### 3.2 海外文献調査結果

海外文献においてそれぞれの文献を物質名及び内容ごとに分類した。海外文献60報のうち調査・分析に関するものは11報であった。調査・分析関連文献の内容では、調査はアメリカ軍基地の土壌汚染調査結果を示すものであり、分析は簡易迅速分析に関するものや、高精度分析に関するものであった。その中で、汚染範囲を把握する調査（深度別の土壌ガス調査結果、地下水の透水係数等を用いて）からの最適浄化手法の設計を行った文献<sup>7)</sup>があり、調査が最適浄化手法を選択する重要な要因であることを再認識できる文献もあった。

### 3.3 調査技術に関する抽出した課題に対する対応策の提案結果

調査技術について、上記6物質のうち、ここでは特に基準が新たに設定された物質及び基準強化される可能性が高い4物質（クロロエチレン、1,2-ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、カドミウム）について抽出した課題について、その対応策を記した結果を述べる。

#### 3.3.1 “クロロエチレン”に関する活動・検討内容

基準が新たに設定された（土壌溶出量基準、地下水基準：0.002 mg/L以下）ことによる課題・問題点とその対応策を検討した。クロロエチレンそのものを製造・副生成物として生成等の履歴がある事業所等については、土壌ガス調査が有効であると考えられる。しかし、多くの場合は分解生成物として存在することが多いことが確認されている。このため、調査方法として、不飽和の土壌中と比較して、飽和土壌の間隙水（地下水）中に存在するという知見（参考文献や経験等）から、地表面付近の汚染源を捉えるというより、地下水調査を実施する必要があると考える。今後、飽和帯でのクロロエチレンの検出事例等の情報収集が必要であり、その情報を解析した後、適切な調査方法の提案ができることと考える。また、分解生成物としての存在が多いことから、地下水では、クロロエチレンと親物質の高濃度汚染域が異なることが考えられることから、地下水流向下流側での地下水調査は必要と考える。また、このことは「汚染到達距離」の設定方法にも関係することになる。このため、今後の知見の集積とともに、現行の具体的調査方法の検討や考え方を整理する必要がある。

#### 3.3.2 “1,2-ジクロロエチレン”に関する活動・検討内容

基準項目が見直される（シス体として0.04 mg/L以下→トランス体との合算値として0.04 mg/L以下）ことによる課題・問題点とその対応策を検討した。トランス-1,2-ジクロロエチレンの検出事例や汚染事例の情報が不足しているため、実態把握が必要であると考えられる。物性の異なるシス-1,2-ジクロロエチレンとトランス-1,2-ジクロロエチレンでは、例えば、土壌吸着係数等の違いにより汚染拡散範囲に差異が生じることとなり、「汚染到達距離」の設定方法にも関係すると考えられる。

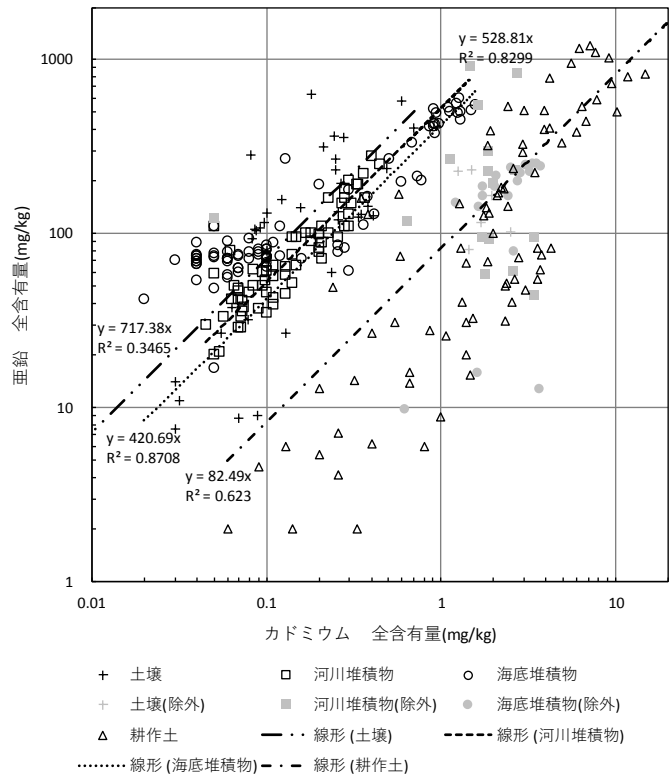


図-1 カドミウムと亜鉛の全含有量の比較（土壌、河川堆積物、海底堆積物、耕作土）

Battelle 社国際会議要旨集によると、親物質である 1,1,2,2-テトラクロロエタン（溶剤、脱脂剤、洗浄剤）の使用履歴がある場合は、トランス-1,2-ジクロロエチレンがシス-1,2-ジクロロエチレンと比べ高い割合で蓄積される可能性があるとしており、留意する必要がある<sup>8)</sup>。つまり、分解生成物を調査対象物質とするかどうかを判断する際に、親物質（特定有害物質ではない場合を含めて）を追跡する必要があると考えられる。

### 3.3.3 “トリクロロエチレン”に関する活動・検討内容

基準が強化された場合（0.03 mg/L 以下→0.01 mg/L 以下）の課題・問題点とその対応策を検討した。

基準が強化される前の調査・対策済み土地について、改めて地歴調査を実施した場合の評価方法を考えておく必要がある。過去の調査で強化基準に適合していない場合では、基準不適合とみなされる可能性が考えられる。今後、対策済み土地の再対策手順についても検討しておくことが必要と考える。なお、調査・対策済みの土地の取り扱いについては、他に規制が強化になると想定される物質においても同様の課題となる。

### 3.3.4 “カドミウム”に関する活動・検討内容

基準が強化された場合（0.01 mg/L 以下→0.003 mg/L 以下）の課題・問題点とその対応策を検討した。

自然的原因により基準不適合となる可能性がある物質である。基準が強化されることによって、自然由来の判定方法の一つに、溶出量基準の概ね 10 倍を超える場合、人為的原因の目安としているが、基準強化の結果、現状 0.1 mg/L から 0.03 mg/L となった場合には、自然由来の判定方法自体の再検討が必要になると考えられる。また、既往調査・対策済み土地について、改めて地歴調査を実施した場合の評価方法を考えておく必要がある。改正前に 0.003 mg/L を超えている場合は、基準強化で不適合の判断となる可能性が考えられる。

## 3.4 分析方法検討結果

現行分析法について抽出した課題・問題点を検討して整理した。各物質に共通する課題・問題点として、現行法以外の新たな分析技術等が開発され、精度及び検出感度が向上した場合、適用可否の検討が必要である。なお、新技術等は多岐にわたる分野から報告されているため、様々な学会発表等による知見の集積が必要である。また、分析を行う際は精度管理上、定量下限値の設定が重要な要因のひとつである。定量下限値については「水質汚濁防止法施行規則第 6 条の 2 の規定に基づく環境大臣が定める検定方法（環境庁告示 39 号 平成 1 年 8 月）」及び「土壤汚染対策法に基づく調査及び措置に関するガイドライン（改訂第 2 版）（環境省 平成 24 年 8 月） Appendix-15.測定方法に係る補足事項」に概ね基準の 1/10 と示されているが、各自治体の条例等においては、定量下限値を規定している場合があるため、条例に基づく調査等では注意する必要がある。

分析技術において抽出した課題・問題点を検討するにあたり、検討を実施した 6 物質の内、今回は、カドミウムにおける課題・留意点、精度及び検出感度が改善される方法等について着目し、特に、検液作成時における留意点について整理した結果を以下に記述する。

「土壤溶出量調査に係る測定方法を定める件（環境省告示第 18 号 平成 15 年 3 月）」（以下環告 18 号試験と呼ぶ）では、検液作成時のろ過には 0.45 μm のメンブランフィルターを使用し、ろ液（検液）中には 0.45 μm 以下の粒子が濁質として存在する。この濁質にはカドミウム等の重金属が含有・吸着していると考えられているが、国内文献<sup>9),10),11)</sup>では、検液の作成条件の違いによる検液中の濁質量の違いが、重金属の分析結果に影響を与えているという報告がある。平成 25 年に「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法（環境庁告示第 13 号 平成 48 年 2 月）」は、遠心分離条件が回転数：3000 rpm から重力加速度：3000 g へ改正され、回転数は従来の 3000 rpm より高速な条件になった。仮に環告 18 号試験も同様の改正がされた場合、上記の文献結果より、カドミウムの測定結果が、従来の測定結果よりも高めの傾向になることもある。それにより、従来は基準値を満たしていた検体でも基準不適合になる可能性がある。このように、検液作成時の操作条件・処理操作の違いで濁質量の相違が生じ、カドミウム測定結果の結果が変わることに留意する必要がある。

## 4. ケーススタディ

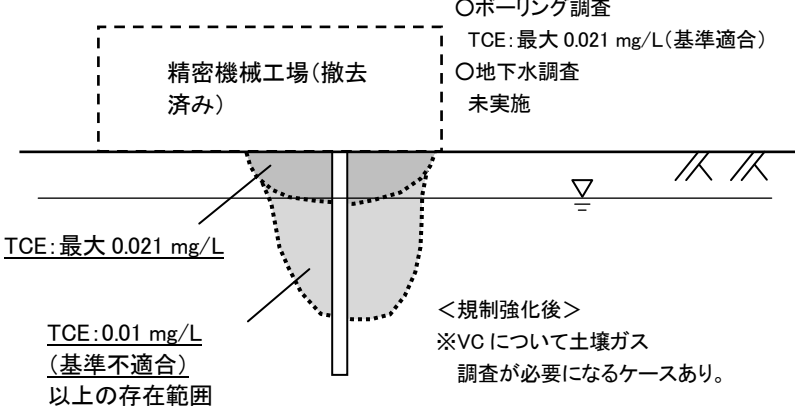
上記 3. で挙げた諸課題に対する対応策に対して、課題を具体化することでイメージ可能なケーススタディを行った。検討を行った 6 物質のうち、ここでは特に基準が強化される可能性が高い 2 物質（トリクロロエチレン、カドミウム）について述べる。

### 4.1 “トリクロロエチレン”に対するケーススタディ

過去の調査時に基準適合であった土地において、当時の基準適合値が基準不適合となり、そのことにより当時の調査結果をもとに区域指定されるかどうかの場合を想定した。

過去の調査結果の取り扱いと、新たに追加された分解生成物(1,2-ジクロロエチレン、クロロエチレン)も対象としなければならないことについて留意が必要である。原則として、改正時の土壤汚染対策法の運用に従うことになるが、自主的取り組みにおける留意事項等も含めてとりまとめた。

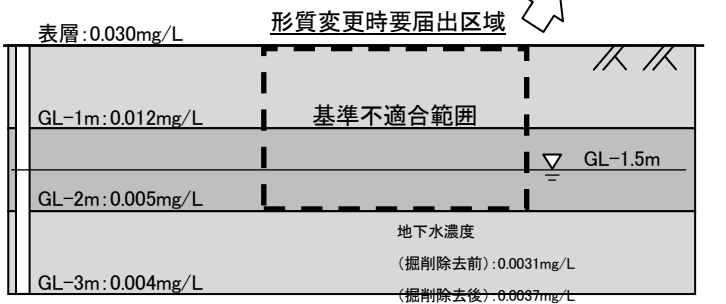
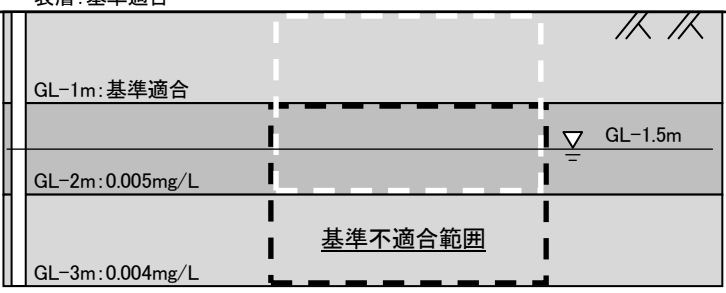
表-1 ケーススタディ (トリクロロエチレン)

	ケーススタディ
<p><b>背景</b></p> <p>事業所の種類 敷地規模 有害物質使用有無 等</p>	<p>2011年に精密機械工場撤去に伴い、TCE使用特定施設を廃止した。</p> <p>法3条に基づき土壌汚染状況調査を実施した。土壌ガスでTCEが検出(1,1-DCE及びc-DCEは不検出)されたため、当該地点でボーリング調査を実施した。結果、TCEの最大濃度は、0.021 mg/Lであり基準適合であったため、区域指定もなく、調査終了。</p> <p>その後、20XX年(土壌溶出量基準が0.01 mg/L以下に変更になった後の年を想定)に最大濃度地点を含む3,000 m<sup>2</sup>以上の土地の改変を実施することになった。法4条1項の届出を行政に行ったところ、TCEによる基準不適合データがあり、VCによる汚染のおそれがあるとして調査命令が出されたと想定。TCEは過去の調査結果を持って区域指定の調査命令の対象になる可能性があるのか(法律上の取扱いはまだ議論されていない)。</p> <div style="text-align: right; margin-bottom: 5px;">TCE使用廃止に伴う法3条調査結果</div> <ul style="list-style-type: none"> <li>○ボーリング調査</li> <li>○地下水調査</li> </ul> <p style="margin-left: 20px;">TCE:最大0.021 mg/L(基準適合)</p> <p style="margin-left: 20px;">未実施</p> 
<p><b>土壌・地下水の状況</b></p> <p>地質 地下水位 汚染の有無 等</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ TCEについては、旧基準では適合、新基準では不適合の土壌が残存している</li> <li>・ 分解生成物のうち VCについては調査未実施(土壌ガス及びボーリング調査)のため、汚染の存在は不明。</li> <li>・ 土壌溶出量基準適合のため地下水調査は実施していない。</li> <li>・ VCは当時未規制物質であったため、未調査。</li> </ul>
<p><b>想定される土壌・地下水中の対象物質の挙動</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ TCEが深さ方向に浸透(強化された基準値の超過)している可能性あり。</li> <li>・ 土壌中及び地下水中のTCEと分解生成物(t-DCE及びVC)の汚染範囲の分布が異なる場合が想定される。</li> </ul>
<p><b>調査方法の提案</b></p> <p>調査スキームの考え方 等</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 土壌ガス調査で過去に調査済みとなっているTCE及び分解生成物のうち1,1-DCEは再調査不要。</li> <li>・ 分解生成物のうちVCに対して、土壌ガス調査以降を実施する必要がある。</li> <li>・ 分解生成物のうちc-DCEの過去データの取扱い及び再調査の必要性について自治体へ確認が必要。</li> <li>・ 定量下限値の確保できている測定方法を選ぶ必要がある。</li> </ul>
<p><b>留意点</b></p> <p>地歴調査 スクリーニング 深度方向調査 地下水調査 等</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 基準が強化されたことにより、過去の調査時に基準適合であった調査結果が、基準不適合となる場合がある。</li> <li>・ 地歴調査で、過去に調査を行った後にTCEの使用等・貯蔵等・埋設等履歴がない場合には過去の調査結果を用いることとし、同じ区画を試料採取等しないような記載が必要。</li> <li>・ 分解生成物のうちVCについては未調査であるため要調査と記載が必要。</li> <li>・ 過去の調査結果は、区域指定になる要件に合致するため、要措置区域あるいは形質変更時届出区域に指定される可能性がある。</li> </ul>

#### 4.2 “カドミウム”に対するケーススタディ

カドミウムによる基準不適合土壌の対策技術としては、一般的に掘削除去が適用されることが多いと想定され、土壌汚染対策法制定後、掘削除去により区域指定が解除された土地も多く存在していることから、これらの土地において将来的に新たな土地の形質変更を行う場合をケーススタディとしてとりまとめた。区域指定された土地は、既に掘削除去や不溶化等の措置が行われた範囲外の土壌や地下水は、当時の基準を満たしているものの、将来の見直しによる基準強化によって基準不適合となるケースが十分に考えられる。このための調査スキームを検討するためのケーススタディとした。原則として、改正時の土壌汚染対策法の運用に従うことになるが、自主的取り組みにおける留意点も含めて検討した。

表-2 ケーススタディ (カドミウム)

	ケーススタディ
<b>背景</b> 事業所の種類 敷地規模 有害物質使用有無等	<ul style="list-style-type: none"> <li>1970年代から操業中の充電電池を製造する工場（敷地面積：10,000 m<sup>2</sup>）の閉鎖に伴い、2010年にカドミウム使用特定施設を廃止。それに伴い、土壌汚染状況調査（法3条）を実施し、特定施設設置建屋下部でカドミウムの土壌溶出量基準不適合が確認され、形質変更時要届出区域に指定された。</li> <li>土壌汚染状況調査及び詳細調査結果から、土壌溶出量：0.030 mg/L(表層), 0.012 mg/L (深さ 1.0 m), 0.005 mg/L (深さ 2.0 m), 0.004 mg/L (深さ 3.0 m) であり、建屋解体に併せて深さ 2.0 m までの基準不適合範囲を掘削除去した。また、詳細調査時の地下水濃度 0.005 mg/L、措置後の地下水調査で 0.004 mg/L と基準値に適合していたことから区域指定解除となり、現在は駐車場として使用。</li> <li>20XX年（0.003 mg/L 以下に基準変更後の想定）に、新工場建設のために当該措置範囲を含む土地について 3,000 m<sup>2</sup> 以上の土地の形質変更時に、法4条の届出を行政に提出、カドミウムに対し調査命令が発令された。</li> </ul>
<b>土壌・地下水の状況</b> 地質 地下水位 汚染の有無等	<ul style="list-style-type: none"> <li>工場は、古くから農地が広がる地域にある工業団地内に位置し、平坦な土地であり、河川は数 km 以上離れている。地下水位は深さ 3.0 m 程度。</li> <li>特定施設廃止時は汚染源から地下水流向下流側 80 m 以内には飲用井戸はなく、形質変更時要届出区域に指定されていたが、法4条の届出に際して行われた飲用井戸調査では、120 m 先に飲用井戸があるとのこと。</li> <li>新基準（0.003 mg/L 以下）が適用された場合、当該措置範囲の 1.0 m 以深の土壌及び地下水が基準不適合と見なされる。</li> </ul> <p>GL-2m まで掘削除去</p> <p>&lt;現 状&gt;</p>  <p>&lt;基準変更後&gt;</p>  <p>※2 深度基準適合 要確認</p> <p>地下水濃度: 0.0031mg/L</p> <p>※基準不適合</p>

<p><b>留意点</b></p> <p>資料等調査 スクリーニング 深度方向調査 地下水調査 等</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 3,000 m<sup>2</sup>以上の形質変更範囲のうち、過去に実施した土壤汚染状況調査地点は掘削除去されていることから、改めて調査を行う必要がない。ただし、基準不適合の範囲が確定していない場合は、更なる詳細調査及び地下水調査が必要（飲用井戸の把握は行政実施）。</li> <li>・ 過去の調査時の定量下限値 0.005 mg/L の場合は再調査を求められる可能性が高いので、確認しておく。（旧型分析機器の場合、定量下限値 0.005 mg/L 以上の場合がある）</li> <li>・ 定量下限値が低いため、新たな調査契機時は、高精度の調査が必要となる。</li> <li>・ 基準値強化に伴い、地下水の到達距離が見直されるかは不明であるが、必要に応じて、事前に地下水汚染の拡大防止措置を検討する。</li> <li>・ 地歴調査で 0.01 mg/L 以下 0.003 mg/L 超は汚染ありと評価する。（土壤、地下水ともに）</li> <li>・ 土壤溶出量基準変更に伴い、土壤含有量基準も変更になることが想定される。</li> <li>・ 過去の調査結果が 0.003mg/L の取り扱いについての評価方法を決めておく必要がある。</li> </ul>
---	---

## 5. おわりに

文献調査結果によれば、今回対象とした6物質による土壤調査の手法に関する知見は少なかったが、地下水調査や分析に関する知見は比較的多かった。調査・分析手法に係る抽出課題の項目ごとに検討を深め、土壤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対応策の提案を行い、ケーススタディーによる留意事項も検討した。物質の特性を考慮すると、土壤汚染・地下水汚染の相互影響を鑑みた調査手法の検討や土壤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) 鈴木俊也ら(2004)：地下水を原水とする専用水道における新水道水質基準項目の調査,東京健康安全研究センター年報,55
- 2) 吉田耕一郎(2011)：地下水汚染発見後 20 年経過地区における汚染状況等に関する研究（第 2 報）, 福井県衛生環境研究センター年報,第 10 巻
- 3) 植田信夫ら(2010)：GIS（地理情報システム）を用いた燕市南地区地下水汚染解析,新潟県保健環境科学研究所年報,第 25 巻
- 4) 川田邦明ら(1989)：新潟平野中央部における低沸点有機塩素化合物による地下水汚染,水質汚濁研究,第 12 巻, 第 5 号, pp.306~312
- 5) 井上千弘(2014)：自然由来土壤汚染をもたらす重金属類の環境中での形態変化の解明,環境省 環境研究総合推進費 終了課題成果報告会プレゼン資料等
- 6) 秀平敦子ら(2015)：神奈川県の水質測定計画における精度管理調査について,全国環境研究誌 Vol.40,No.2
- 7) David Bertrand et.al(2016)：An Integrated Approach to Vapor Intrusion Assessment at a Shallow Fractured Bedrock Site Adjacent to Residential Properties
- 8) Michelle M. Lorah et.al (2012)：Enhanced Bioremediation with the WBC-2 Dechlorinating Consortium: Degradation Range, Rates, and Conditions, Proc. of the Eighth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds
- 9) 平田桂ら(2012)：土壤溶出量試験に係る風乾・振とう・ろ過に関する検討試験結果について,第 18 回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会要旨集
- 10) 平田桂ら(2014)：土壤溶出量試験の検液作成に係る基礎的検討,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要旨集
- 11) 染谷雅之ら(2016)：環境庁告示第 4 6 号溶出試験の分析値に影響する分析操作に関する検討,東京都環境科学研究所年報 p.56-57