

S1-09 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. 目的と検討項目

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、本報文では初年度の活動結果について紹介する。
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。
⇒物質特性から既存の調査・対策方法への適合性を調査することで、**未規制物質への対処方法が想定可能となる。**

2. 対象物質の選定方針

- (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
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)を調査
⇒**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
- (2) 日本でも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
「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」(PRTR法)を調査(平成15年度～平成28年度)
⇒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

表1 選定した対象物質

	本検討において選定した対象物質 (21物質)	比較のため選定した対象物質 (20物質)
有機物	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、エポクロヒドリン、エチルベンゼン、フェノール、ステレン、ホルムアルデヒド、酢酸ニル、1,4-ジオキサン、アクリルアミド、ダイオキシン類	1)土壌汚染対策法第一種特定有害物質 (12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 2)土壌汚染対策法第三種特定有害物質 (8物質) チウラム、シマジン、チオベンカルバ、EPN、パラチオン、メチルパラチオン、メチルジメトシ、ポリ塩化ビフェニル
無機物	マンガン、アンチモン、モリブデン、ニッケル、銀、スズ	

3. 選定した有機化合物の物質特性

- (1) 着目した物質特性：下記15項目について、文献調査を実施 (CERI有害性評価書他)
分子量、沸点、融点、比重、溶解度、ヘンリー定数、オクタノール/水分配係数、生物濃縮係数、蒸気比重、粘性率、表面張力、爆発範囲、引火点、発火点、蒸気圧
- (2) 物質特性に即した適切な調査・対策スキームを提示できるよう、物質特性に応じた**グループ分け**を実施
- (3) 物質移動の観点から、固液気相の主要特性5項目をレーダーチャート化 (図1) ⇒物性値毎に対数、比例変換することで、最小値0、最大値1の範囲に**正規化**
- (4) レーダーチャートにより数種の**類似的なパターン**を確認 ⇒物質特性に応じた対象物質の定量的なグループ分けを目指す、**多変量解析**を実施
- (5) 多変量解析には統計分析ソフト(HAD)を用い、**階層的クラスター分析**(Ward法)を実施。データ群相互の距離を求め、近接程度に応じてクラスター(群)として分類、階層化⇒データ群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 (図2)
揮発性、比重、溶解性などにより、①易揮発性・重質物質群、②易揮発性・軽質物質群、③難揮発性・高溶解物質群、④難揮発性・低溶解物質群の4グループに分類
- (6) 上記⑤の結果をより視覚的に表現するため、**3Dグラフ**を用いた分類模式図を描画 (図3)

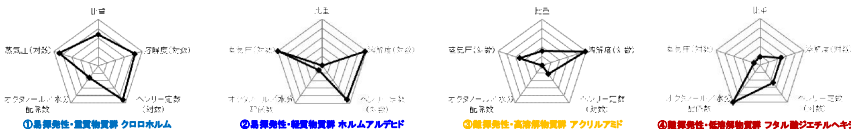


図1 5軸レーダーチャートの例

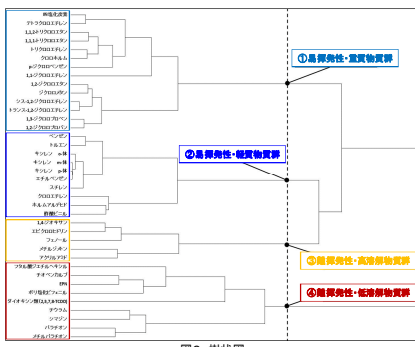


図2 樹状図

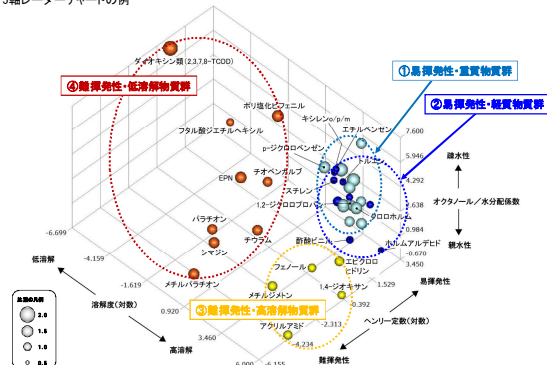


図3 分類模式図(3Dグラフ)

4. 選定した無機化合物の物質特性

(1) 規制値(表2)と毒性(表3)の整理

PRTR法における排出量が多い物質の中から、水質に係る基準に記載されている項目を考慮して対象物質を選定した。

表2 各対象物質の規制値

物質名	環境基準				水質環境基準			
	規制項目	規制値(mg/L)	規制項目	規制値(mg/L)	規制項目	規制値(mg/L)	規制項目	規制値(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	マンガンに及びその化合物	マンガン及びその化合物	マンガンに及びその化合物	マンガンに及びその化合物	マンガンに及びその化合物
アンチモン	アンチモン ²⁾	0.02以下	—	—	アンチモン ²⁾	—	—	—
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	ニッケルに及びその化合物	ニッケルに及びその化合物	—
銀	—	—	—	—	—	—	銀及びその化合物	(設定なし)
スズ	—	—	—	—	—	—	有機スズ化合物	0.005(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月に変更された規制値を示し、それ以前の規制値は(1)内に示す。
※3:平成11年2月に変更された規制値を示し、それ以前の規制値は(1)内に示す(ニッケルについては削除)。

表3 各物質のヒト健康への影響

物質名	ヒトへの健康影響
マンガン	多歩行障害、骨髄障害等パーキンソン病に類似したマンガ中毒、特に吸入暴露が重篤な影響がある。
アンチモン	腫瘍、皮膚病、神経痛、眼病、気管炎、心臓疾患が増える。
モリブデン	胎の前駆質誘導、1年後、中毒性脳症(モリブデンサブメン0.1 mg/含有含有/日)を目に目眩、30日後後半の男性となった。先天性モリブデン代謝異常(モリブデン結合因子欠損)では、産産物の濃縮による胎動の遅延や胎動不安、血液酸濃度の増加が生じる。
ニッケル	水溶性ニッケル化合物はアルギン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、経皮での経口摂取では胎動不安が認められ、症状が軽くなるという証拠の報告がある。
銀	眼、鼻、喉頭及び皮膚の皮膚炎の色(銀中毒)を生じることがある。
スズ	胎に影響を及ぼすことがある。急性中毒症(腹痛)を生じることがある。

マンガンはヒト、動植物に対する必須微量元素。欠乏すると、ヒトでは皮膚炎、毛髪の色、低コレステロール血症等が起る。モリブデンは必須微量元素、先天性代謝異常で胎への障害等が認められる。ニッケル、スズはヒトの超微量元素にあたる。

(2) 物質特性の調査(用途、製造方法、化合物の種類)と環境中での存在形態:アンチモン

- ① 物質の用途:最終消費されることの多い**三酸化二アンチモン(Sb₂O₃)**は、主に各種プラスチック、ゴム、繊維などの耐火安全性強化のための**難燃助剤**として用いられている。
- ② 産出方法:主に鉱物資源(硫化物鉱石(**輝鍬**(Sb₂S₃))や硫化物(方鉛礦(Sb₂S₃))、バレンチン鉱(アンチモン華(Sb₂O₃))など)として採掘されている。
- ③ 製造方法:現在の日本では金属(インゴット)や粉(金属アンチモン)、アンチモンの酸化物として輸入され、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。
- ④ 化合物の種類と価数:2つの安定同位元素¹²¹Sbと¹²³Sb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。
- ⑤ 環境中の存在形態:三酸化二アンチモン(Sb₂O₃)が土壌に放出された場合、Eh-pH相関図より、酸化的雰囲気であるならば、Sb₂O₃(Sb(III))からSb(V)に価数が変化し、主にSb(OH)₆⁻として存在することが想定される。土壌中に鉄やマンガンの、アルミニウム等がある場合は土壌に強く吸着されると考えられる。これは底質中においても同様と考えられるが還元雰囲気の場合は不明であり、現在検討中である。上記のSb(OH)₆⁻:Sb(V)が還元地下水に到達した場合、大部分はSb(III)に価数が変化し、Sb(OH)₃の形態として存在すると推定される。酸化還元電位とpHの相関図のみではなく、土壌や地下水に共存物質(硫酸や塩化物イオン)が存在した場合におけるアンチモンの存在形態について、現在検討中である。(図4)

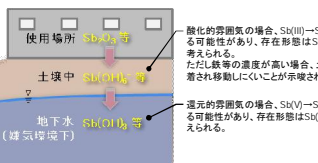


図4 アンチモンの環境中の存在形態イメージ

5. おわりに

土壌汚染対策法で規制されていない項目及び、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、それぞれの物質についてまとめた。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。
今後は、**固液気相に係る物質特性**(オクタノール/水分配係数、ヘンリー定数、溶解度、蒸気圧)や、**土壌・地下水における存在形態**(気体、固体、液体、地下水に溶解、他の溶存イオンからの影響など)に応じた効率的な調査・対策方法の選定手法について検討を進める。