

# S3-22 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

## ～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<sup>1</sup>・青木 陽士<sup>1</sup>・伊藤 哲緒<sup>1</sup>・佐藤 秀之<sup>1</sup>・野田 典広<sup>1</sup>  
未規制物質による土壌汚染調査・対策手法検討部会<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>土壌環境センター

### 1. はじめに

現行の土壌汚染対策法では特定有害物質として25物質が指定されているが、今後、土壌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くものと想定される。「未規制物質による土壌汚染調査・対策手法検討部会」では現行の土壌汚染対策法により規制されていない化学物質について、将来、土壌汚染問題が顕在化する可能性やこれらの化学物質が見出されることに備え、これらの化学物質に対する土壌・地下水汚染調査・対策手法について、充分に整備されていないと判断される課題を抽出するとともに解決策を提示すること目的として活動を行ってきた。本稿では、2年間の活動のうち、調査手法に関する検討結果を報告する。

### 2. 検討の背景

#### 2.1 1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマー(クロロエチレン)の規制動向

上記2物質に関する環境省による規制動向を表-1に示す。

#### 2.2 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の抽出及び検討を新たな調査手法を提案することを目指し、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「当物質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、「効率のつ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。

### 3. 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、調査手法の評価も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)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。

### 4. 調査結果

#### 4.1 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-ジオキサンについては、大気への排出量は2004年度(平成16年度)をピークに減少しているが、公共用水域への排出は経年を通してほぼ一定であり、2013年度(平成25年度)において約49tが排出されている。同排出量は、特定有害物質であるテトラクロロエチレンやトリクロロエチレンの公共用水域への排出量が同時期において1〜2t程度であるのに対して、数十倍の量であることを確認された。

塩化ビニルモノマーについては、排出先は大部分が大気であり、2001年(約800t)から減少傾向を示している。なお、公共用水域へは、2013年度(平成25年度)において約5tが排出されている。

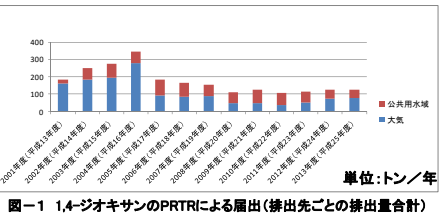


図-1 1,4-ジオキサンのPRTRによる届出(排出先ごとの排出量合計)



図-2 塩化ビニルモノマーのPRTRによる届出(排出先ごとの排出量合計)

#### 4.2 文献調査結果

##### 4.2.1 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、ダイレクトブッシュ調査、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)に関するものであった。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で挙動等に言及した文献があり、調査手法の検討を行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学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学的分解に関する文献が多数を占めていた。

##### 4.2.2 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る。  
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、洗剤調剤、化粧品等にも含まれている旨、記載されている。また、地下水採取方法として、多孔性サンプリャ、ストップサンプリャ、コアサンプリャの解説や気体の採取方法及び試料の保管方法等が記載されていた。

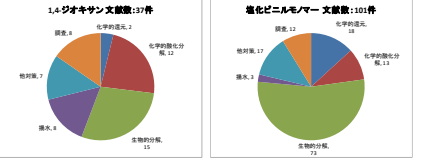


図-3 Battelle会議の発表投稿の1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーを対象とした文献まとめ

##### 4.2.3 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。河川や地下水においては、1,1,1-トリクロロエタンの濃度と安定剤として使用されている1,4-ジオキサンの濃度に相関が見られないなどの現象から、それぞれの溶解特性によって、環境中の挙動が異なる可能性があるとの記載があった。

### 4.3 調査手法に関する課題に対する提案内容

1年目の活動では、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課題があることを確認した。なお、2年目は抽出した課題に対し検討を行い、調査を進め、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(1,4-ジオキサン) 表-3 調査の種類毎における課題(塩化ビニルモノマー)

調査の種類	課題	提案内容
地歴調査	使用等履歴の有無の判断基準	-1938年(昭和13年)以前に日本で製造があり、1,1,1-トリクロロエタンの製造工場及び他の使用等が確認された事業について、使用履歴ありとする必要がある。 -1,1,1-トリクロロエタン汚染に対して措置が必要な区域に対して留意する必要がある。
	採取方法の適正	-海外文書等いくつかの調査方法が確認できたが、我が国では汚染状態を評価することが、技術的に困難な可能性が極めて高い。 -また技術的動向(策)の周知により対外的にも形勢が良くなる可能性が高くなることから、調査計画段階において適用を避けるべきである。
	土壌ガス	排出の有無 不排出における濃度の適正
	土壌採取	-土壌中のみの汚染状態を評価し、技術的に困難な可能性が高くなるため、適用を避けるべきである。 -汚染と非汚染の境界に依存する状況も想定されるため、今後の技術開発の動向も注視する必要がある。
調査の種類	精度調査	-1,4-ジオキサンの大部分は、土壌中の間隙水と土壌中に含まれると推察されるため、現場での試料分取時や試料保管・運送時の配慮が必要。
	汚染無の確認方法	
	オーソライズされた調査手法がない	-地下水調査の発掘は多種多様とされるが、現に土壌汚染が確認されている土地における地下水汚染の有無を確認、特に地下水汚染が確認されている土地における周辺環境への影響や汚染状況の把握、環境管理の一環として地下水汚染の発生の有無を評価する場合も考えられ、それぞれの目的に応じて、物性を踏まえて、調査手法と現場を適切に評価する必要がある。
	地下水調査	採取方法の適正 地下汚染が到達する一定範囲の把握
試料運搬/保管	採取方法の適正	-地下汚染源となっている土壌汚染を把握し、地下水面付近の地下水調査によるサンプリングは有効と考えられるが、前述の浸透性から地下水汚染を把握できないような汚染が想定される可能性があるため、当該調査のみで土壌汚染状態の評価を行う際は、留意が必要である。
	試料運搬/保管	【地下水に対する試料容器及び保管】 -EPA Method8260C:1/Lガラス瓶で4℃保存(pHを酸で2以下に)、分析までの時間は14日以内とする。 -EPA Method8270C:1Lのガラス瓶で4℃保存(pHを酸で2以下に)、分析までの時間は14日以内とする。 -EPA Method1624:1Lのガラス瓶で4℃保存(pHを酸で2以下に)、分析までの時間は14日以内とする。 -これらを参考にすることも必要。
	試料運搬/保管	試料運搬/保管 -元データはないが、中審審第3回の資料に調査車の記載を参考にし、配慮する必要がある。
	試料運搬/保管	試料運搬/保管 -元データはないが、中審審第3回の資料に調査車の記載を参考にし、配慮する必要がある。

### 5. おわりに

文献調査では、1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーによる土壌に対する調査手法についての記載には限りがあったものの、地下水を対象とした調査に関する知見を整理することができた。また、土壌・地下水汚染を適切に評価するために、調査の各段階における課題と解決に向けた提案を取りまとめた。2物質の特性を考慮すると、今後、土壌汚染・地下水汚染の連続性を考慮した調査スキームの検討や土壌ガス中の検出感度の向上等、さらに検討を深めていく必要があると考える。