

(0106) 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

○鈴木 義彦¹・平田 桂¹・松村 光夫¹・鈴木 圭一¹・樋口 雄一¹
 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くものと想定される。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、現行の土壤汚染対策法によりまだ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物質に関わる一連の規制動向を表-1に示す。

表-1 未規制物質に係る一連の環境省の規制動向

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として 1,4-ジオキサン 1 物質が追加され、地下水環境基準として塩化ビニルモノマー及び 1,4-ジオキサン 2 物質が追加された。
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 物質の土壤の汚染に係る環境基準及び土壤汚染対策法で定める特定有害物質の種類、特定有害物質による汚染状態に係る基準の見直し等について諮問した。第 30 回中央審議会土壤農薬部会（平成 25 年 10 月 11 日）は上記の諮問について検討を行なうため「土壤環境基準小委員会」及び「土壤制度専門委員会」を設置した。
平成 26 年 9 月 16 日	報道発表資料	土壤の汚染に係る環境基準の見直し（案）に対する意見の募集（パブリックコメント）についてが発表され、中央環境審議会土壤農薬部会土壤環境基準小委員会において、土壤環境基準の見直しの検討を行い、1,4-ジオキサン、塩化ビニルモノマーの土壤環境基準（溶出基準）を新たに設定すること等について第 2 次答申（案）がとりまとめられ、「土壤の汚染に係る環境基準」の告示改正を行うにあたり、平成 26 年 9 月 16 日、パブリックコメントに付された（意見募集期間：平成 26 年 9 月 16 日～10 月 20 日）。なお、本報文の執筆時点で当該パブリックコメントの結果はまだ公開されていない。
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などから、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。

A studies of investigation methods for contaminated soil and groundwater with 1,4-Dioxane and Vinyl Chloride
 Yoshihiko Suzuki¹, Kei Hirata¹, Mitsuo Matsumura¹, Keiichi Suzuki¹, Yuichi Higuchi¹ and Study group of research
 methods and remediation technology for soil and groundwater contaminated with un-regulated substances¹ (¹GEPC)

連絡先：〒102-0083 東京都千代田区麹町 4-5 KS ビル 3F (一社) 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ることとした。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取りまとめることを目標としており、本報文は1年目の活動成果を中間報告するものである。実施項目を以下に示す。

- (1) 1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーに汚染された土壌及び地下水の調査手法の検討
- (2) 1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーに汚染された土壌及び地下水の分析手法の検討

また、いずれの検討においても、これらの物質の土壌・地下水での挙動（汚染機構）に留意している。なお、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 1,4-ジオキサンは「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ないこととなる予定であるが、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」を追求することとした。

2. 調査 WG の平成 26 年度調査内容

調査手法について、まずは海外の事例を集め知見を得ることとした。2011 年及び 2012 年におこなわれた 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、1,4-ジオキサンと塩化ビニルモノマーがキーワードに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 35 件、塩化ビニルモノマーは 100 件であった（合計 135 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集めた。

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。そこで 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出した。

さらに、1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーについて、現在公表されている複数の分析手法を収集し、比較検討した。

3. 調査 WG の平成 26 年度調査結果

3.1 文献調査結果

文献の分類結果を図-1 に示す。1,4-ジオキサンについての文献数は 28 件であり、その内 6 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（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、汚染状況確認調査結果、地下水調査等であった。塩化ビニルモノマーの調査関連の文献数は 47 件であり、その内 5 件が調査に係るものであった。これらの内容は、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で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。

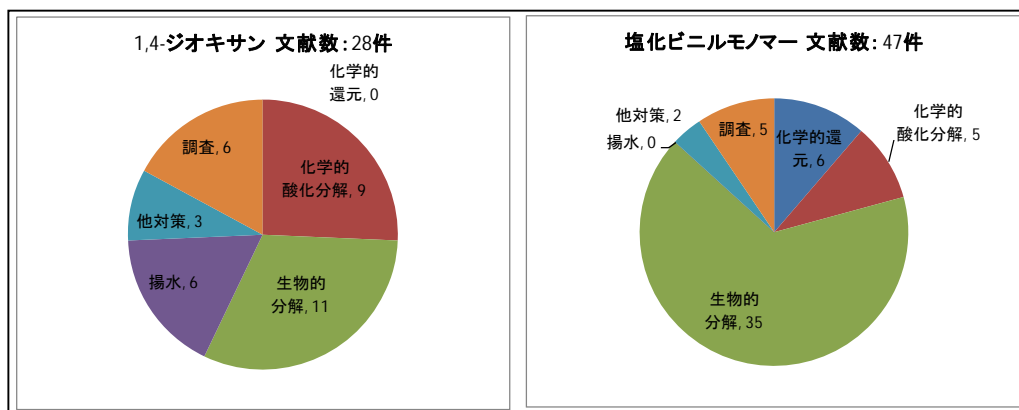


図-1 Battelle 会議の発表投稿の 1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーを対象とした文献まとめ
※全体件数が 135 件より少ない理由は、現在も文献の内容精査中のためである。来年度に全て終了予定。

3.2 調査手法に関する課題の抽出結果

各調査段階（調査の種類）における2物質についての課題を抽出した結果を、それぞれ表-2及び表-3に示す。1,4-ジオキサンについては、主に物性を考慮した調査手法を検討する必要があるという課題を確認することができた。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ということが確認できた。なお、今後は抽出した課題に対し、優先順位の高い項目から検討を行なっていく予定である。

表-2 調査の種類毎における課題（1,4-ジオキサン）

		課題	課題とした根拠	
調査の種類	地歴調査	使用等履歴の有無の判断基準	シャンプー等にも添加剤として含まれていたとの情報もあるが、その含有率等の情報が整理されていない	
			そのものの履歴がある場合は当然だが、安定剤や添加剤として含有される場合の取扱が整理されていない	
	表層調査	土壌ガス	適正な採取方法が不明	揮発した成分を含むガスが移動する間に水相に移行するためにガス化しにくい
			現行の採取方法が適用可かどうか不明	
			不検出時における評価が不明	
			測定方法が未確立	土壌ガス調査を実施した事例が少ない
	土壌採取	土壌採取方法が未確立	土壌吸着が少ない等の物性を考慮した方法の検討が不足している	
		表層調査の評価方法が未確立	土壌に吸着した物質の評価は出来るが、汚染機構を考慮する場合は調査不足となる可能性がある	
	深度調査 (ボーリング調査)	適正な採取・運搬・保管方法	物性を考慮した方法の検討が不足している	
		採取深度・分析深度の考え方が未確立	調査深度をどこまでにするかの根拠資料が不足している	
		深度方向の汚染評価に対し、地下水の有無を考慮	物性を考慮し、土壌で調査すべきか、地下水で調査すべきかが不明確である	
		基準不適合土壌の評価方法が未確立		
	地下水調査	オーソライズされた調査手法	地下水調査手法はサイト状況により異なるため技術的側面のみからの標準化は困難である	
		調査を適用する場面・目的が様々	汚染源（浸透点）を見つけることが難しい	
地下水汚染が到達する一定の範囲の根拠		汚染範囲は比較的大きくなる事例が多い		
分析	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 当該視点で評価した事例が少ない	
	土壌ガス	実試料における検討事例	土壌ガス濃度と土壌溶出濃度の相関や、吸着材・吸収溶媒の利用等の検討例がない	
		採取方法・検出下限値等が未確立		
		分析方法が未確立	ガス調査を実施した事例が少ない	
	土壌溶出量	簡易分析法等が未確立	現場での汚染有無の判断が必要な場合がある	
		国内では土対法以外の分析の改善提案	諸外国の動向を調査し比較することで、より良い方法を提案することが必要	
	土壌含有量	評価方法が未確立	汚染の有無や浄化手法を検討するため、諸外国の動向を調査し比較することが必要	
	地下水	簡易分析法が未確立	現場での汚染有無の判断が必要な場合、事例がない	
		国内では地下水環境基準等に記載の方法の改善提案	諸外国の動向を調査し、比較することによりより良い方法を提案する	

表－3 調査の種類毎における課題（塩化ビニルモノマー）

		課題	課題とした根拠	
調査の種類	地歴調査	使用等履歴の有無の判断基準	そのものの履歴がある場合は当然だが、トリクロロエチレン等の親物質の分解から発生するケースが多い	
		過去に親物質を浄化したサイトにおける評価基準	親物質の浄化は確認されているが塩化ビニルモノマーの確認は求められない	
		親物質の使用履歴があった場合の対応	分解生成物としての検出が多数である	
	表層調査	土壌ガス	スクリーニング調査としての機能	帯水層で分解生成していると考えられる
			土壌汚染有りと評価する判断基準	事例が無い
			不検出であった場合の評価基準	地下水汚染の事例が多い
		土壌採取	採取方法が未確立	物性を考慮した方法の検討が必要
	表層調査結果の評価方法が未確立		基準との評価は可能であるが、信頼度の高い評価となるか不明である	
	ボーリング調査	適正な採取方法	物性を考慮した方法の検討が不足している	
		調査地点・深度が未確立	土壌中に蓄積する場合は少なく、帯水層中の土壌汚染の可能性が高い	
地下水調査	オーソライズされた調査手法	地下水調査手法はサイト状況により異なるため技術的側面のみからの標準化は困難である		
	親物質とのプルームの差異の追跡の必要性の可否が不明確	古い汚染になればなる程、親物質とのプルームの位置が異なっている事例が多いと考えられる		
	採取方法が不明確	物性を考慮した方法の検討が必要		
分析	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	評価した事例が少ない	
	土壌ガス	実試料における検出の有無	分析時の夾雑物質影響への検討が必要	
		検出下限や減衰の検討事例	事例等がないかを確認し、検討が必要	
		現在の分析機器での対応可否が不明確	ポータブルガスクロマトグラフ等での検討が必要	
	土壌溶出量	運搬・保管方法	物性を考慮した方法の検討が必要	
		簡易分析法等が未確立	現場での汚染有無の判断が必要な場合検討が必要	
	土壌含有量	評価として、必要性の有無が未検討	汚染の有無を判断するため、諸外国の動向を調査し比較する必要がある	
	地下水	簡易分析法が未確立	現場での汚染有無の判断が必要な場合、事例がない	
国内では地下水環境基準等に記載の方法の改善提案		諸外国の動向を調査し、比較することによりより良い方法を提案する		

3.3 分析方法検討結果

土壌・地下水について、1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーの分析方法について日本と EPA の知見を収集した結果を表－4、表－5に示す。日本でも、米国でも 1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーともに、水質及び土壌に対する分析方法が確立されていることが確認できた。なお、日本の土壌については土壌汚染に係る環境基準（平成3年環境庁告示第46号、最終改正平成26年環境省告示第44号）にて、溶出液を作成し水中の1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーを測定することとしている。

表－４ 1,4-ジオキサンの分析方法

国	対象試料	方法		留意事項	
日本	水	環境庁告示第59号付表7	SPE (固相抽出) GC/MS	①サロゲートは1,4-ジオキサン-d8を使用 ②内標準液は4-ブロモフルオロベンゼン (市販 VOC 用の4-ブロモフルオロベンゼン使用可) を使用 ③疎水性物質による妨害は活性炭カラムで取り除く ④1,4-ジオキサンの測定には高極性及び高膜厚のカラムが適 ⑤感度が十分であればスキヤニング法が適	
			P&T (ページ&トラップ) GC/MS	①内標準液は1,4-ジオキサン-d8を使用 ②トラップ管の充填剤は通常、2,6-ジフェニル-1,4-ジフェノキシドポリマーを単独で用いることもあるが、活性炭または活性炭及びシリカゲルを合わせて用いる。この場合は水分除去操作を行うことが必要	
			HS (ヘッドスペース) GC/MS	①塩化ナトリウムの添加は試料の塩類濃度の違いによる測定値の変動を防ぐことが目的 ②十分な感度が得られない場合はページ時間を長くすることにより対応が可。しかし、トラップ管からの対象物質の破過や、充填剤に対する水分影響などの留意が必要	
米国	土壌水	EPA SW846 ¹⁾ (廃棄物サンプリングと分析方法) method 8060B ²⁾	GC/MS	左記方法で定量する場合の適切な前処理技術	
				EPA methods	適 or 否 ^{**}
				EPA method 5030 ³⁾ (土壌の揮発性有機化合物)	△
				EPA method 5035 ⁴⁾ (ページ&トラップ、抽出法)	△
				EPA method 5031 ⁵⁾ (ページ可能な物質の蒸留)	○
				EPA method 5032 ⁶⁾ (減圧蒸留)	○
				EPA method 5021 ⁷⁾ (土壌の揮発性有機化合物)	×
EPA method 5041A ⁸⁾ (吸着カートリッジ脱着)	×				

※○：適切、×：不適切、△：ページ効率が低いことを示す。

表－５ 塩化ビニルモノマーの分析方法

国	対象試料	方法		留意事項	
日本	水	環境庁告示第10号付表	P&T (ページ&トラップ) GC/MS	①塩化ビニルは常温でガス状の物質であり、分析過程で揮発しやすく、測定上妨害を受けやすいことから、安定同位体標準化合物 (塩化ビニル-d3) を内標準物質として用いる。 ②塩化ビニル-d3以外に適当な物質があれば内標準物質として使用してよい。	
			HS (ヘッドスペース) GC/MS	①JIS K0125.5.1に規定された方法に基づいているため、塩化ビニル以外の揮発性有機化合物の標準物質及び必要な内標準物質 (フルオロベンゼン、4-ブロモフルオロベンゼン等) を追加し、塩化ビニルの揮発性の高さに留意した試験操作を行うことで同時分析が可能である。 ②ただし、水からの揮発性の低い1,4-ジオキサンは除く。	
米国	土壌水	EPA SW846 ¹⁾ (廃棄物サンプリングと分析方法) method 8060B ²⁾	GC/MS	EPA SW846 method 8060Bで定量する場合の適切な前処理技術	
				EPA methods	適 or 否 ^{**}
				EPA method 5030 ³⁾ (土壌の揮発性有機化合物)	○
				EPA method 5035 ⁴⁾ (ページ&トラップ、抽出法)	○
				EPA method 5031 ⁵⁾ (ページ可能な物質の蒸留)	×
				EPA method 5032 ⁶⁾ (減圧蒸留)	○
				EPA method 5021 ⁷⁾ (土壌の揮発性有機化合物)	○
EPA method 5041A ⁸⁾ (吸着カートリッジ脱着)	○				
	ガス	EPA 600 ⁹⁾ (土壌ガス採取技術)	GORE-SORBENT Screening Survey	定量法	○
	水	EPA method 502.2 ¹⁰⁾	P&T (ページ&トラップ) GC/PID, ECD		○
	水	EPA method 524.2 ¹¹⁾	P&T (ページ&トラップ) GC/MS		○

※○：適切、×：不適切、△：ページ効率が低いことを示す。

4. 今後の活動

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汚染土壌調査の手法に関する知見はまだ少ないが、地下水調査や分析に関する知見は比較的多い。今後も継続して文献調査を実施していくとともに、抽出した課題について、来期は項目ごとに検討を深め、分析方法については今期の活動で得られた知見について、その内容や利用実態を明らかにしていく予定である。

今後、上記のことを実施することにより、1,4-ジオキサンや塩化ビニルモノマーについて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の提案を目指している。

5. 参考文献

- 1) EPA SW846 : EPA Waste's official compendium of analytical and sampling methods that have been evaluated and approved for use in complying with RCRA regulations.
- 2) EPA method 8060 : VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY (GC/MS)
- 3) EPA method 5030 : VOLATILE ORGANICS IN SOIL AND WASTE SAMPLES
- 4) EPA method 5035 : CLOSED-SYSTEM PURGE-AND-TRAP AND EXTRACTION FOR VOLATILE ORGANICS IN SOIL AND WASTE SAMPLES
- 5) EPA method 5031 : VOLATILE, NONPURGEABLE, WATER-SOLUBLE COMPOUNDS BY AZEOTROPIC DISTILLATION
- 6) EPA method 5032 : VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY VACUUM DISTILLATION
- 7) EPA method 5021 : VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN SOILS AND OTHER SOLID MATRICES
- 8) EPA method 5041A : ANALYSIS FOR DESORPTION OF SORBENT CARTRIDGES FROM VOLATILE ORGANIC SAMPLING TRAIN (VOST)
- 9) EPA 600 : Environmental Technology Verification Report Soil Gas Sampling Technology (GORE-SORBER Screening Survey)
- 10) EPA method 502.2 : VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN WATER BY PURGE AND TRAP CAPILLARY COLUMN GAS CHROMATOGRAPHY WITH
- 11) EPA method 524.2 : MEASUREMENT OF PURGEABLE ORGANIC COMPOUNDS IN WATER BY CAPILLARY COLUMN GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY