

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

1,4-ジオキサンの環境動態の把握に基づいた 土壌調査法の開発に関する研究 (5-1503)

平成27年度～平成29年度

Development of Onsite Soil Detection Method for 1,4-Dioxane Based on the Environmental Behaviors

〈研究代表機関〉

東北大学

〈研究分担機関〉

国際航業株式会社

〈研究協力機関〉

国立研究開発法人産業技術総合研究所
横浜国立大学

平成30年5月

目次

I. 成果の概要	1
1. はじめに（研究背景等）	
2. 研究開発目的	
3. 研究開発の方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた主な成果	
6. 研究成果の主な発表状況	
7. 研究者略歴	
II. 成果の詳細	7
II-1 土壌・地下水における環境動態の解明 （東北大学）	
要旨	
1. はじめに	
2. 研究開発目的	
3. 研究開発方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた成果	
6. 国際共同研究等の状況	
7. 研究成果の発表状況	
8. 引用文献	
II-2 簡易調査およびスクリーニング法の開発 （国際航業株式会社）	33
要旨	
1. はじめに	
2. 研究開発目的	
3. 研究開発方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた成果	
6. 国際共同研究等の状況	
7. 研究成果の発表状況	
8. 引用文献	
III. 英文Abstract	90

I. 成果の概要

課題名 5-1503 1,4-ジオキサンの環境動態の把握に基づいた土壌調査法の開発に関する研究
課題代表者名 駒井 武 (東北大学 環境科学研究科 教授)
研究実施期間 平成27～29年度
累計予算額 74,471千円(うち平成29年度:22,710千円)
予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード 1,4-ジオキサン、土壌、地下水、環境動態、分配特性、調査法、スクリーニング

研究体制

- (1) 土壌・地下水における環境動態の解明(東北大学)
- (2) 簡易調査およびスクリーニング法の開発(国際航業株式会社)

研究協力機関

国立研究開発法人産業技術総合研究所
国立大学法人横浜国立大学

1. はじめに(研究背景等)

1,4-ジオキサンなどの新規化学物質の環境動態の把握や人への曝露経路の解明、さらには現場での調査及び分析の手法開発が強く求められている。特に、現場における汚染の有無を確認するためのスクリーニング手法、及び土壌概況調査に向けての簡易調査法の開発は急務の課題である。そのための基盤情報として、1,4-ジオキサンの環境中での複雑な移動・反応現象を調査・解析して、現場に特有な環境条件の下で土壌への吸着、土壌と間隙水及び地下水の相互作用、土壌ガスの動的な挙動を定量的に解明することが重要である。このため、各種環境条件における1,4-ジオキサンの環境動態を実験的、解析的に明らかにし、現場の汚染状況の把握に基づいた簡易調査法の開発について検討することが必要である。以上の背景から、1,4-ジオキサンの土壌汚染に関する簡易調査の効率的な実施に向けて、1,4-ジオキサンに特有な環境パラメータや各環境媒体の分配特性、曝露の形態や経路などの把握を基本として、土壌・地下水媒体における濃度の分布や移動性を十分に把握した上で、現場条件に適合した実現可能な簡易調査手法を開発することが合理的である。本研究では、1,4-ジオキサンの環境動態の把握に基づく簡易調査法の開発及び実証を行い、現場汚染調査に適用可能な低廉かつ効果的な土壌調査法を提案する。そのため、図1に示すように1,4-ジオキサンに特有な環境動態に基づいたスクリーニング調査法に特化した総合的な研究開発を実施する。

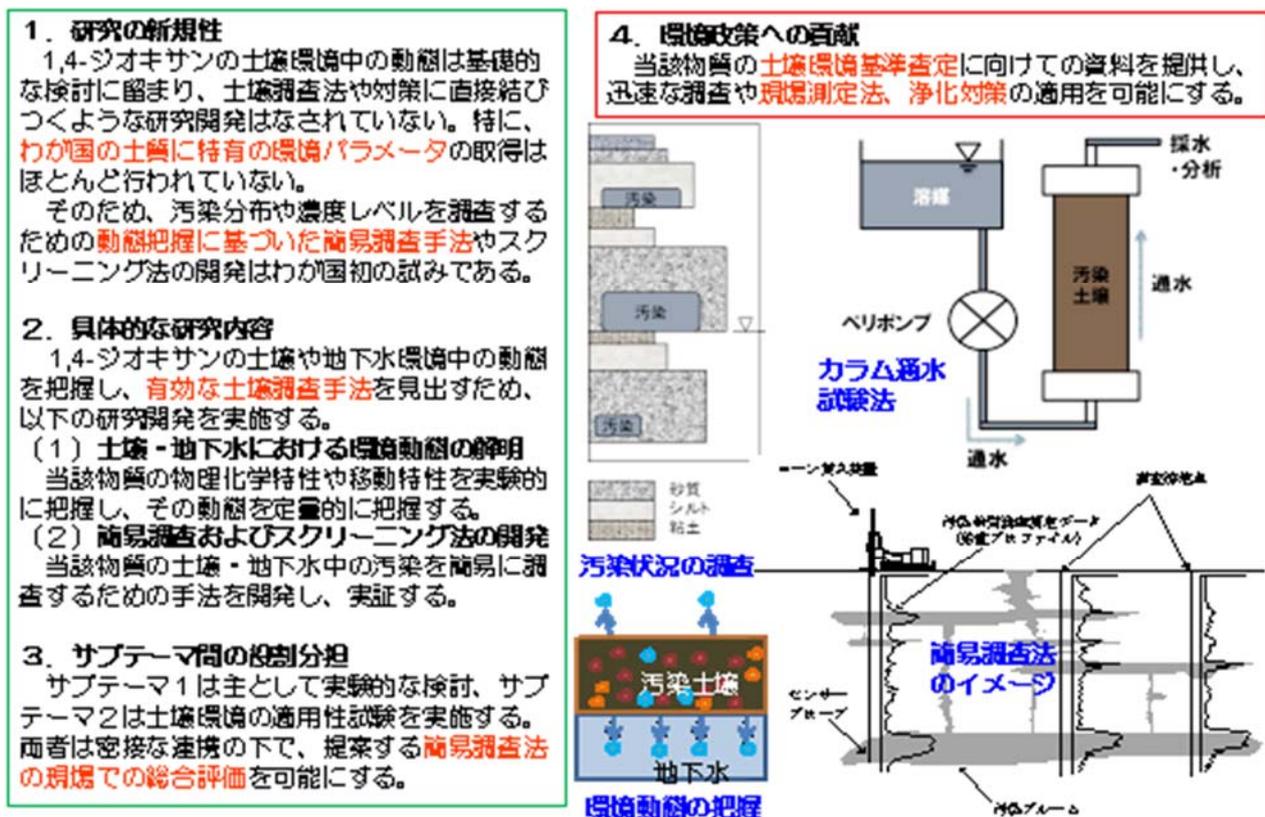


図1 1,4-ジオキサンの環境動態の把握に基づいた土壌調査法の開発 (研究開発の概要)

2. 研究開発目的

1,4-ジオキサンなどの新規化学物質の環境動態の把握や人への曝露経路の解明、さらには現場での調査及び分析の手法開発が強く求められている。特に、現場における汚染の有無を確認するためのスクリーニング手法、及び土壌概況調査に向けての簡易調査法の開発は急務の課題である。そのための基盤情報として、1,4-ジオキサンの環境中での複雑な移動・反応現象を調査・解析して、現場に特有な環境条件の下で土壌への吸着、土壌と間隙水及び地下水の相互作用、土壌ガスの動的な挙動を定量的に解明することが重要である。このため、本研究では「1,4-ジオキサンの土壌汚染を把握するスクリーニング調

査法の開発」の社会ニーズを背景として、各種環境条件における1,4-ジオキサンの環境動態を地上付近の地下を想定した開放式溶出試験や深度の深い地下を想定した密閉式溶出試験を行うことで実験的、解析的に明らかにし、現場の汚染状況の把握に基づいた簡易調査法の開発について検討する。特に、概況調査において適用する土壌ガス調査及び地下水と土壌の調査を並行して進める新規のスクリーニング手法を提案する。

3. 研究開発の方法

(1) 土壌・地下水における環境動態の解明

1,4-ジオキサンの土壌および地下水における移動性、反応性などの環境因子を実験的に収集して、既存のパラメータと比較検討する。移動性については、数種類の土壌種を対象にして、土壌カラム装置を用いて土壌から地下水への移動特性を把握し、各媒体における移行パラメータを収集する。反応性については、有機塩素系化合物が混在する場合の土壌および地下水での複合的な挙動を明らかにし、微生物分解を含めた反応特性および移動特性を明らかにする。

(2) 簡易調査およびスクリーニング法の開発

簡易調査の対象媒体と調査深度について、適用可能な簡易調査の手法や技術を抽出する。また、土壌溶出量基準として設定されることが予想されるレベルの土壌汚染の検知の可能性を含め、各簡易調査技術の性能や効果を確認するための適用性試験を計画・実施する。調査孔の掘削、試料採取、濃度測定の一つの観点での時間、コスト、労力の削減の可能性も含め、各調査技術の性能と効果を評価し、簡易調査手法を開発する。

4. 結果及び考察

(1) 土壌・地下水における環境動態の解明

1,4-ジオキサンの土壌および地下水における残留性、移動性、反応性などの環境因子を実験的に収集して、既存のパラメータと比較検討した。わが国に特徴的に見られる数種類の土壌種を対象として、これらの諸特性を静的な条件（飽和、不飽和）において土壌への吸着性がほぼないことが明らかとなった。しかし、特殊な土壌環境（高アルカリ）では、見かけ上1,4-ジオキサンが土壌へ吸着するケースもあることが分かった。

土槽通水装置を用いて土壌から地下水への移動特性を把握し、各媒体における移行パラメータを整備した。2次元土槽試験や大型土槽を用いた1,4-ジオキサンの地盤環境中での移動は、ほぼすべての1,4-ジオキサンは、土壌間隙内の水分の移動と共に移動することが示された。豊浦砂と黒土では、1日目の時点での1,4-ジオキサン濃度が大きく異なるが、これは土壌の保水力に差があり、初期状態以前に排出した量が異なるためである。ドラム缶上部土壌の含水比は、豊浦砂で10%を下回るのに対し、黒土では、最低でも35%程度を維持していた。最終的には、豊浦砂と黒土のどちらにおいても同程度の期間で除去が可能であると明らかとなった。以上のことから、雨水の流入が十分にある土壌では、比較的短期間に1,4-ジオキサンが流出して、土壌環境から消失する可能性が示唆された。

1,4-ジオキサンの反応性については、重金属類や有機塩素系化合物が混在する場合を想定して、実際の環境を想定した土壌および地下水での複合的な挙動を明らかにした。また、微生物分解を含めた反応特性および移動特性を解明し、難透水層や間隙率の小さい土壌層の分布が大きく寄与している可能性が高いことが示唆された。

(2) 簡易調査およびスクリーニング法の開発

1,4-ジオキサンの土壌中での揮発、浸透特性および帯水中での土壌への吸着特性を土壌カラム実験により把握して調査対象とすべき媒体の種類および試料採取深度を検討し、地下水および深度別の土壌を調査対象とすることを基本に、雨水浸透のないところでは表層部土壌を調査対象に加えることが妥当であるという結論を得た。

把握された1,4-ジオキサンの土壌・地下水での挙動特性を踏まえ、地下水の調査と連動した汚染源特定のためのスクリーニング技術の適用も含めて、土壌・地下水の調査における地下水汚染発見型、土壌汚染発見型および土壌汚染状況把握型の三つの調査契機別の調査戦略を提案した。建屋や舗装等により雨水浸透が遮られている場所（雨水非浸透域）については、地下水汚染を生じさせないまま不飽和土壌中に1,4-ジオキサンが残留している可能性があるため、不飽和帯を対象に深度別土壌調査を行い、潜在的な地下水汚染源である土壌汚染の有無を直接確認することが必要であると考えられる。

さらに、土壌・地下水の試料採取および分析の方法について適用性を実証的に確認し、表層土壌ガス調査に替わり得る簡易調査手法およびそのための現場簡易土壌溶出試験方法を提案した。現地適用試験の結果から、地下水採取区間の設定が重要であり、帯水層の全体、上部のみ、深度ごとのいずれの区間から地下水を採水するかで1,4-ジオキサン濃度の値に変化を生じることが確認された。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

これまでに土壌中の環境動態の把握が困難であった1,4-ジオキサンの諸特性に関して、各種の土壌種を用いた基礎的な実験及びカラム試験の解析により吸着、移流及び分散などの基礎パラメータを明らかにすることができた。これにより、実環境での1,4-ジオキサンの土壌から地下水への移行、間隙（ガス、水）及び地下水における濃度の予測が可能となった。また、現場条件として土壌水分や飽和度などの実際の土壌環境を対象として1,4-ジオキサンの環境動態を推定することが可能となった。

簡易調査及びスクリーニング法に関しては、試料採取法や簡易分析法の検討により、1,4-ジオキサンの現場での土壌調査技術を整理することができた。これにより、飽和及び不飽和土壌における土壌調査法の適用可能性を評価し、土壌層に対してMIP法を適用することで現場適用が困難であった簡易調査法を開発する上での基礎データ及びスクリーニング調査のシナリオを明らかにすることができた。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

1,4-ジオキサンの土壌環境基準等が新たに設定されることを踏まえ、土壌汚染対策法の特定有害物質に1,4-ジオキサンが追加された場合、土壌ガス調査に1,4-ジオキサンの土壌調査法が確立されていないため、現行の土壌ガス調査と同等の低廉で効率的な調査法を開発することが必須となっている。本研究の成果は、上記の土壌調査法及びスクリーニング法の開発に直接結びつくものであり、特に土壌・地下水における環境動態を把握することにより、土壌汚染対策に向けての科学的な基礎資料を提供する。

今後、環境省の中央環境審議会土壌農薬部会における土壌環境基準及び指定基準の制度検討会において、環境省土壌環境課と協議を行った後、本研究成果である1,4-ジオキサンの環境動態及び簡易調査法に関する基礎資料を提示し、今後の基準制度等の検討課題とする予定である。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) Y. KAWABE and Y. SAKAMOTO: SETAC Asia/Pacific Conference 2016 Program book, 276 (2016)
“Biodegradation activity of 1,4-dioxane by Pseudonocardia dioxanivorans in the presence of heavy metals or VOC “
- 2) T. KOMAI, H. ITO and K. NAKAMURA: Proceeding of the 14th International Symposium on Persistent

- Toxic Substances, Vol.14, pp.241-248, (2017) “Health Risk Assessment Model of 1,4-Dioxane Based on Physical and Chemical Properties of Soil”
- 3) T. KOMAI and K. NAKAMURA: Proceeding of The 14th International Conference on Sustainable Water Environmen, Vol.14, pp.102-111, (2018) “Behaviors of 1,4-Dioxane in soil and groundwater and its on-site detection method”
- 4) 中村謙吾, 伊東玄樹, 川辺能成, 駒井武: 地圏環境における1,4-ジオキサンの土壌-間隙水への分配に関する実験的検討, 土木学会環境G, Vol. 74, pp.59-66, 2018.
- 5) 中村謙吾, 伊東玄樹, 川辺能成, 駒井武: 1,4-ジオキサンの環境動態の解明に基づく土壌汚染の健康リスク評価, 資源素材学会, 2018 採択済み

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

(2)主な口頭発表(学会等)

- 1) 中島 誠: 資源・素材講演集、2, 2, 1208 (2015)
「1,4-ジオキサンの特性と土壌調査方法」
- 2) 伊東玄樹、中村謙吾、駒井武: 第22回土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 (2016)
「土壌吸着特性を考慮した1,4-ジオキサンの健康リスク評価モデルの開発」
- 3) 中村謙吾、伊東玄樹、駒井武: 第22回土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 (2016)
「1,4-ジオキサンの日本国内における分布及び環境動態に関する調査」
- 4) 中島 誠, 日高レイ: 第22回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 (2016)
「1,4-ジオキサンの地盤環境中での分配・揮発特性に関する実験的考察」
- 5) 日高レイ, 中島 誠: 第22回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 (2016)
「1,4-ジオキサンの地盤環境中での浸透・吸着特性に関する実験的考察」
- 6) 伊東玄樹、中村謙吾、駒井武: 資源素材学会東北支部 (2016)
「1,4-ジオキサンの土壌吸着特性の解明と健康リスク評価」
- 7) 伊東玄樹、中村謙吾、駒井武: 資源素材学会平成28年度秋季大会 (2016)
「日本国内に多く見られる土壌への吸着特性を考慮した1,4-ジオキサンの健康リスク評価」
- 8) 中村謙吾、伊東玄樹、榊原健人、駒井武: 資源素材学会平成28年度秋季大会 (2016)
「土壌環境を考慮した1,4-ジオキサンの分配特性に関する考察」
- 9) 駒井武、中村謙吾、伊東玄樹、中島誠: 資源素材学会平成28年度秋季大会 (2016)
「1,4-ジオキサンの分配特性に基づく環境動態及び土壌調査法の検討」
- 10) 坂本靖英、川辺能成、中村謙吾、伊藤玄樹、駒井武、2016年度資源・素材学会秋季大会
「1,4-ジオキサンの移流特性と微生物分解による浄化効果に関する数値解析」
- 11) Y. KAWABE and Y. SAKAMOTO: SETAC Asia/Pacific Conference, Singapore 2016
“Biodegradation activity of 1,4-dioxane by Pseudonocardia dioxanivorans in the presence of heavy metals or VOC”
- 12) 中島 誠, 日高レイ: 日本地下水学会2016年春季講演会 (2016)
「1,4-ジオキサンの不飽和土壌中での挙動と土壌ガス調査の適用性に関する検討」
- 13) 中島 誠, 日高レイ: 日本地球惑星科学連合2016年度大会 (2016)
「1,4-ジオキサンによる土壌・地下水汚染機構についての考察」
- 14) 中島 誠, 日高レイ: 第51回地盤工学研究発表会 (2016)
「1,4-ジオキサンの地盤環境中での挙動特性について」
- 14) 中村謙吾、伊東玄樹、駒井武: 第51回日本環境学会年会 (2017)
「日本国内の土壌環境を考慮した1,4-ジオキサンの分配特性に関する考察」
- 15) 中村公亮、中村謙吾、駒井武: 資源素材学会平成29年度春季大会 (2017)

「日本国内に見られる飽和の無機土壌及び有機土壌における1,4-ジオキサン、トリクロロエチレン、ベンゼンの二次元的な移動特性の解明」

- 16) R. HIDAKA and M. NAKASHIMA: Proceedings of 14th International Conference on Sustainable Use and Management of Soil, Sediment and Water Resources, 26-30 June 2017, Lyon, France (2017)

Column Experiments to Determine Infiltration and Adsorption Characteristics of 1,4-Dioxane in Soil for Development of Effective Field Screening Tool and Investigation Methods,

- 17) M. NAKASHIMA and, R. HIDAKA: Proceedings of 14th International Conference on Sustainable Use and Management of Soil, Sediment and Water Resources, 26-30 June 2017, Lyon, France (2017)

Column Experiments to Determine Distribution and Volatility Characteristics of 1,4-Dioxane in Soil for Development of Effective Field Screening Tool and Investigation Methods,

- 18) 中島 誠・日高レイ： 第52回地盤工学研究発表会平成29年度発表講演集、2001-2002 (2017)
1,4-ジオキサンの現場簡易土壌溶出試験に関する基礎的検討 ―加温・塩析の効果と他の揮発性有機化合物の分析結果への影響―
- 19) 中島 誠・日高レイ・中村謙吾・駒井武： 日本地下水学会2018年春季講演会要旨 (2018)
1,4-ジオキサンによる土壌汚染の調査方法に関する検討
- 20) 中島 誠・日高レイ： 第53回地盤工学研究発表会平成30年度発表講演集 (2018)
1,4-ジオキサンの現場簡易土壌溶出試験に関する基礎的検討 (その2) ―ヘッドスペース固相マイクロ抽出GC-PID法の適用―

7. 研究者略歴

研究代表者

駒井 武

東北大学工学部卒業、工学博士、現在、東北大学 環境科学研究科 教授

研究分担者

1) 中村 謙吾

京都大学大学院工学研究科卒、博士(工学)、現在、東北大学 環境科学研究科 助教

2) 中島 誠

筑波大学第一学群卒業、岡山大学大学院自然科学研究科学位取得(博士(工学))、
現在、国際航業株式会社 フェロー 技術サービス本部

3) 日高 レイ

ドレスデン工科大学水文科学学部修了、Dipl.-Ing(工学修士)
現在、国際航業株式会社 技術サービス本部 研究員

II. 成果の詳細

II-1 土壌・地下水における環境動態の解明

東北大学 環境科学研究科

駒井 武・中村 謙吾

平成27～29年度累計予算額：50,487千円（うち平成29年度：15,372千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

1,4-ジオキサンは、地盤環境中の土壌・間隙水への分配メカニズムが解明されておらず、環境動態が科学的に未解明であるため、従来のVOCsと比較して土壌汚染調査が困難である。本研究では、様々な土壌を対象にして、土壌中の固相・液相中の1,4-ジオキサンの分配の基礎的な検討や二次元土槽を用いた基礎的な移動現象の検討を行った。また、土壌環境中に存在する1,4-ジオキサンの微生物による分解メカニズムも環境動態に大きく寄与していることから、実環境を再現した環境下での1,4-ジオキサンの微生物分解実験を行った。

土壌中の固相・液相中の1,4-ジオキサンの分配の基礎的な検討や二次元土槽を用いた基礎的な移動現象の検討から、土壌中に存在する1,4-ジオキサンの多くは、土壌間隙水中に存在することが示され、土壌への吸着は、土壌の吸水に伴う1,4-ジオキサンの移動であることが示唆された。特に、強アルカリ条件下や高含水比の土壌及び間隙水では、特異的に1,4-ジオキサンを土壌中に吸着・吸水することが示唆される。

土壌環境中に存在する1,4-ジオキサンの微生物による分解メカニズムの検討において、実汚染現場や1,4-ジオキサンの排出等が想定される箇所からの分解菌の採取が困難であった。これは汚染現場の水質において塩化物イオンや硫酸イオン等が過剰に入っており、分解菌の生育が阻害されたものと考えられた。このことから、実環境中の1,4-ジオキサンは、分解されることなく土壌中に留まると考えられる。

[キーワード]

1,4-ジオキサン、土壌、地下水、環境動態、分配

1. はじめに

日本国内における1,4-ジオキサンは、従来の揮発性有機化合物に比べて土壌既存調査が困難であることが指摘され、日本国内外での土壌・地下水調査の事例はこれまでほとんど進んでいない。このため、土壌中での環境動態は、化学的・物理的な観点から解明されていない。揮発性有機化合物は、気化し土壌間隙で溶解して土壌間隙水として移動する。その際に、土壌及び土壌間隙水への吸着特性や間隙水への溶解度によって、VOCsの移動速度が決定する。しかし、1,4-ジオキサンは、他のVOCsのように土壌への吸着特性が十分に検討されていない。そのため、1,4-ジオキサンの土壌層や帯水層における環境動態に関しては、土壌中の物質移動に関する様々な情報の収集や解析方法に多くの課題がある。

2. 研究開発目的

本研究では、1,4-ジオキサンの土壌からの地下水への移行などに関するパラメータの収集を行う。土壌に関する要素として、pHや土壌含水比に着目し1,4-ジオキサンの間隙水から土壌への分配特性について検討を行う。反応性については、有機塩素系化合物が混在する場合の土壌および地下水での複合的な挙動を明らかにし、微生物分解を含めた反応特性および移動特性を明らかにする。

3. 研究開発方法

3.1 土壌環境を考慮した1,4-ジオキサンの分配特性に関する考察

本研究では、1,4-ジオキサンの土壌からの地下水への移行などに関するパラメータの収集を行った。土壌に関する要素として、pHや土壌含水比に着目し1,4-ジオキサンの間隙水から土壌への分配特性について検討を行った。

(1) 土壌試料

本研究では、特性が異なる8種類の土壌試料（関東ローム、真砂土、黒ボク土、黒泥、泥炭、鹿沼土、赤玉土、黒土）を用いた。使用した土壌の内、関東ローム、黒ボク土、黒泥、泥炭についてはフィールドから採取した実サンプルである。いずれも国内でよく見られる土壌である。真砂土、鹿沼土、赤玉土、黒土は園芸用の土壌を用いた。それぞれ特徴的な土壌であり、自然にも存在する土壌である。

各土壌は、2週間の風乾の後、篩を用いて2 mm以下に調整した。各土壌の特性評価では、含水比、土粒子密度、pH、電気伝導度（EC）、全有機炭素量（TOC）、全炭素量（TC）、強熱減量（IL）の測定（表(1)-1）を行った^{1)~3)}。また、1,4-ジオキサンに汚染された土壌や地下水の現場調査を実施し、オンサイトの土壌環境を把握するとともに土壌及び地下水の各試料を採取した。岩手県境の地下水汚染現場及び横浜市内の土壌汚染現場の状況を詳細に調査し、様々な環境試料及び基礎データを収集した。

表(1)-1 土質試験測定結果

	含水比 [%]	土粒子密度 [g/cm ³]	pH [-]	EC [mS/m]	TOC [%]	TC [%]	IL [%]
関東ローム	19.5	2.56	5.71	1.87	2.90	3.50	16.9
真砂土	1.36	2.51	5.99	0.70	0.05	0.06	2.00
黒ボク土	6.08	2.44	5.77	4.64	3.40	5.00	12.5
黒泥	14.7	2.43	6.95	5.67	1.90	2.20	4.90
泥炭	118	2.08	4.89	69.4	4.00	4.20	13.0
鹿沼土	13.4	2.20	5.56	3.08	0.18	0.19	12.8
赤玉土	11.9	2.42	5.74	2.46	1.40	1.70	12.8
黒土	11.2	2.52	5.35	6.94	7.70	7.90	23.2

(2) 吸着試験

1,4-ジオキサンの土壌中の移動性の評価を行うにあたり、各種土壌への吸着定数は重要なパラメータである。ここでは、1,4-ジオキサンの各土壌に対する吸着定数を求めた⁴⁾。以下に、吸着試験方法を示す。

- 1,4-ジオキサンを希釈して、7段階の濃度勾配（0、0.05、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0 mg/L）の溶液を調整した。
- 容量100 mlのバイアル瓶に土壌を6 g、1,4-ジオキサン溶液を60 mL入れたものを各濃度3本ずつ作成し、ブチルゴム栓とアルミキャップでふたをした。
- 各サンプルを、水平方向に200 rpmで24時間振とうした。

振とう終了後、1,4-ジオキサンの分析には、ガスクロマトグラフィー質量分析法（以下、GC-MS）を用いた。振とう後の溶液を0.45 μ mメンブレンフィルターでシリンジろ過し、容量20 mLの褐色バイアル瓶に10 mL加えた。内標準物質として、1,4-ジオキサン-d8溶液を添加した。分析前の前処理として、70 $^{\circ}$ Cに設定したウォーターバスでサンプルを30分加熱し、ガスタイトシリンジを用いてヘッドスペースガスを0.5 mL量りとしてGCへと注入、分析した。

(3) pH依存性吸着試験

pH依存性試験では、1,4-ジオキサン濃度を調整した溶液（表(1)-2）を用いて液固接触を行った。pH依

存性試験は、液固比=10とし、24時間（25℃）の液固接触を行った。液固接触方法に振とう法を用いた。試験終了後に、液固分離し溶液の1,4-ジオキサン濃度の分析及び試験終了時の溶液pHの分析を行った。

表(1)-2 溶液pHの異なる吸着試験の初期条件

pH	1	3	5	7	9	11	13
初期濃度 (mg/L)	9.058	9.999	9.996	9.995	9.997	9.99	8.928
滴定手法	HNO ₃ (1N) 104ml	HNO ₃ (1N) 1ml	HNO ₃ (0.01N) 0.4ml	NaOH (0.01N) 0.5ml	NaOH (0.01N) 2.8ml	NaOH (1N) 1ml	NaOH (0.01N) 120ml

(4) 土壌含水吸着試験

土壌は、3相（固相、気相、液相）で成り立ち、土壌層内の分布によって、物質移動は大きく異なる。それは、土壌が特定の含水比（最適含水比）で最も密度が高くなる性質（土壌水分曲線）を有しているためである。同時に、土壌ごとに水分の吸水性は、粘土成分などの影響で大きく異なる。1,4-ジオキサンのような新規物質において、土壌の水分量の違いが移動特性に及ぼす影響が大きい。ここでは、1,4-ジオキサンの各土壌に対する吸着特性を参考にして、土壌含水比を調整した試料を用いた吸着試験を実施した。各土壌は、絶乾状態（24時間 105℃）及び含水比（加水法：重量比10 wt%）に調整した。以下、(1)吸着試験1,4-ジオキサン濃度10mg/Lと同条件で吸着試験を実施した。

3.2 土壌カラムを用いた土壌・地下水の移動特性の評価

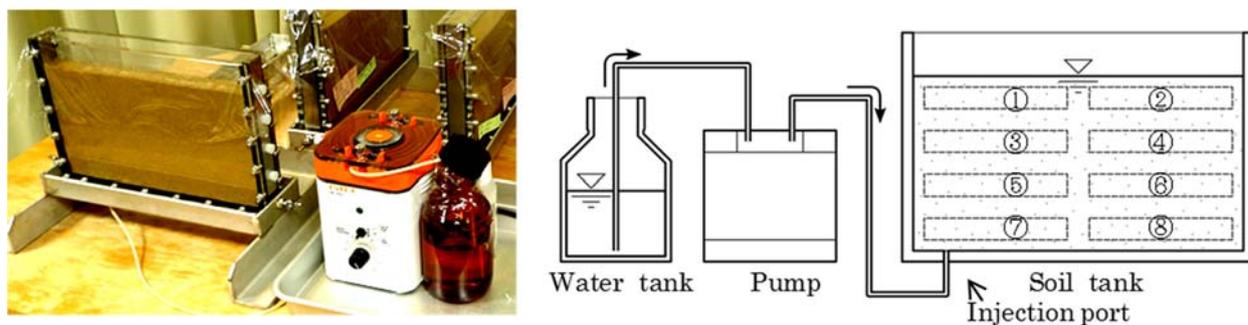
本研究では、1,4-ジオキサンと共に、ベンゼンやトリクロロエチレンを用いて、現場を模擬した模型実験により、不飽和帯水層における各VOCの濃度分布とその経時変化について検討した。

本研究では、豊浦標準砂を対象として、土槽を用いた模型実験を実施した。土槽の様子及び実験フローを図(1)-1に示す。土槽は、幅30 cm×高さ20×奥行2.5 cmのものを用いた。側面及び底面に通水及び採水ができるようになっている。

土壌試料は、含水比17.8 wt%に調整した。土壌の充填方法は、4層突き固めで行い、土槽内の土壌の乾燥密度が1.5 g/cm³となるようにした。本研究では、土槽内の土壌の均一性を確認するために、図(1)-1に示す①～⑨の地点で0日（充填直後）、1日、7日で土壌を採取し、含水比の測定を行った。その結果、採取された土壌の含水比は、16±1.0 wt%であった。このことから、本研究で用いた土槽は、比較的均一に土壌や間隙が分布していることが示された。

土壌・地下水の移動特性の評価では、同土槽を用いて1,4-ジオキサン、ベンゼン及びトリクロロエチレンの土壌中の移動性について考察を行った。図(1)-1に示す注入口からVOCを含んだ模擬汚染水を注入し、土槽内VOCの経時変化に伴う濃度分布を検討した。模擬汚染水としては、1,4-ジオキサン：0.20 mL/L(207 mg/L)、ベンゼン：0.20 mL/L(175 mg/L)、トリクロロエチレン：0.20 mL/L(292 mg/L)を用いた。模擬汚染水の注入は、下層部（Injection port）から約200 mL/minの流量で注入し、土壌上部まで通水を行った。

時間経過に伴うサンプリングは、先に示した図(1)-1①～⑨で行った。採取した土を用いて土壌溶出試験を実施し、各区画における1,4-ジオキサン、ベンゼン及びトリクロロエチレンについて土壌溶出量の評価を行った。



図(1)-1 土槽の様子及び実験フロー
(①～⑧：サンプリング地点)

3.3 大型土槽を用いた土壌・地下水の移動特性の評価

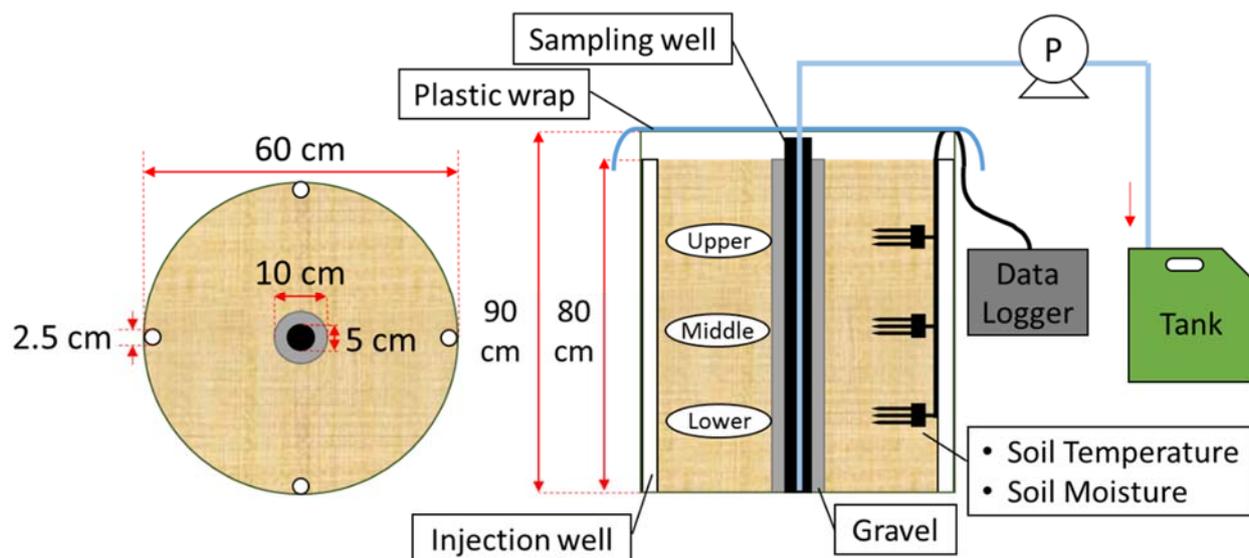
大型土槽を用いた1,4-ジオキサンの移動特性の検討には、砂質土として豊浦砂、有機質土として黒土の2種類の土壌を用いた。前処理として、豊浦砂は、45 kgの豊浦砂に対し、水道水8 Lを十分に混合し、含水比を17.8 wt%に調整した。なお、水道水からDXAは検出されなかった。黒土については、開封後のものをそのまま使用した。黒土の含水比を測定した結果、68.1 wt%であった。

本研究では、スケール効果を考慮に入れ、実験室レベルで実施可能なサイズとして、ドラム缶(高さ90 cm、直径60 cm)を用いた。実験装置の概略図を図(1)-2に示す。また、実際の実験の様子を図(1)-3に示す。

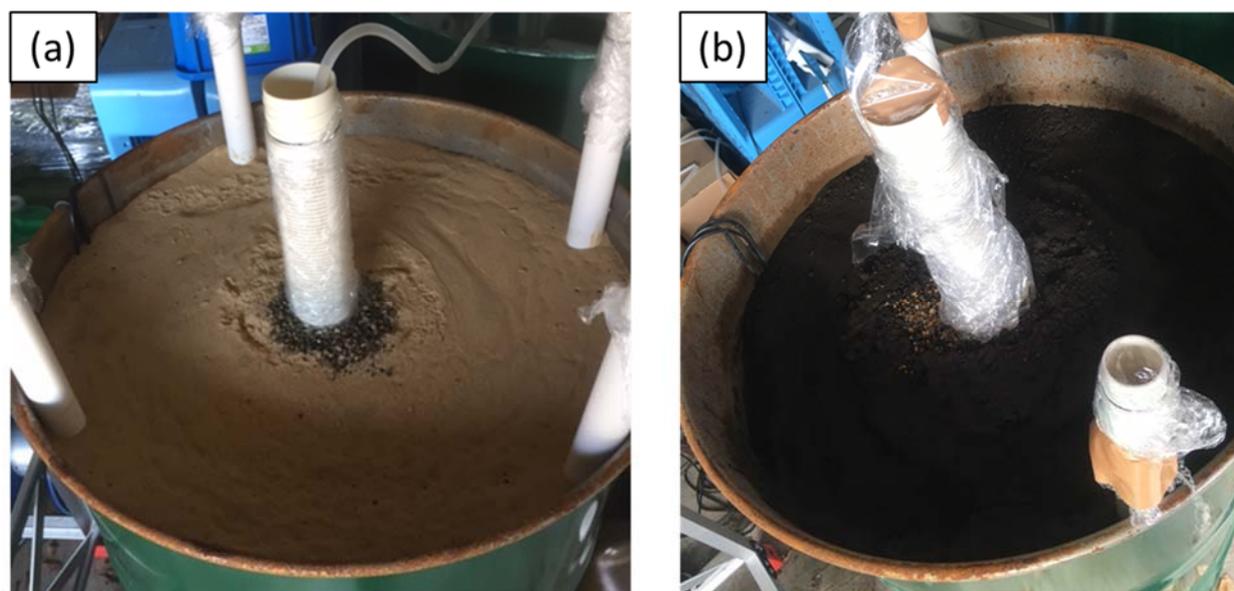
実験装置の作成手順は以下の通りである。①直径10 cmの筒をドラム缶の中心に、直径2.5 cmの筒を壁面に4本固定した。②含水比を調整した豊浦砂、あるいは黒土をドラム缶内に投入し、直径5 cmの棒で突き詰めながら高さ80 cmまで充填する。③充填途中に、深度別に等間隔になるように土壌水分・温度計を3つ設置した。④中心の筒の内側に、直径5 cmで壁面にスリットの入った採水井を固定した。⑤中心に固定した、直系の異なる2つの筒の隙間に砂利を入れ、直径10 cmの筒のみ取り除いた。

実験の初期状態の作成は次の通りである。①250 mg/Lに調整した1,4-ジオキサン溶液を、注入井よりペリスタルティックポンプを用いて注入した。②水面が土壌上面に達した際にポンプを止め、一晩静置した。③注入井に溜まった溶液をペリスタルティックポンプで排出し、採水井が空になった時点を初期状態とした。

実験手順としては、①ペリスタルティックポンプによって20 L/dayの速度で排水を行い、②午前と午後の1日2回、排水をガラス瓶に採取して、1,4-ジオキサン濃度の分析を行った。③採水後、じょうろを用いて10 Lの水道水を土壌表面から散布した。④排水中の1,4-ジオキサン濃度が0.05 mg/L未満となった時点で試験を終了し、深度別に3地点(Upper、Middle、Lower)で土壌を採取した。⑤採取した土壌に溶出試験を行い、土壌中の残留分を評価した。なお、手順②と③については、土日は実施しなかった。金曜日午後の採水後、水の散布を行わずに、1時間後にポンプを停止させた。月曜日、採水前に30分程度チューブ内の水を排水した後、採水を行った。



図(1)-2 大型土槽試験概要



図(1)-3 大型土槽試験の様子

3.4 1,4-ジオキサンの生物反応特性に及ぼす諸因子の検討

1,4-ジオキサンの土壌層や帯水層における環境動態は未解明な部分が多く、概況調査が困難となっており、新たなスクリーニング調査法の開発が求められている。そのためには、環境中での複雑な移動現象や反応現象を定量的に評価することが重要である。そこで、本研究では移動性評価に重要な因子となる生物・化学反応特性を明らかにすることを目的として以下の研究調査を行った。

(1) 1,4-ジオキサン分解微生物群の探索

1,4-ジオキサン汚染土壌あるいは地下水より試料を採取し、所定の培地で培養し、1,4-ジオキサンの分解に寄与する微生物の探索を行う。単離した菌についてはもう一度再培養し分解試験に用いる。

(2) 1,4-ジオキサン分解微生物の反応特性に及ぼす土壌種および有害化学物質の検討

(1) で単離した分解微生物およびATCC55486 (*Pseudonocardia dioxanivorans*) を用いて、砂や黒

土など土壌種を変化させて1,4-ジオキサン分解試験を行い、分解菌に及ぼす土壌種の影響を定量的に評価する。また、ヒ素や鉛などの重金属類あるいはテトラクロロエチレンやジクロロエチレンなどの有害化学物質および塩化物イオンや硫酸イオンなどの無機イオンを混在させた系においてバッチ式分解試験を行い、1,4-ジオキサン分解や微生物の増殖に及ぼす影響を定量的に評価する。

有害化学物質が混在する条件下において複数回の培養を実施し、単離した微生物やATCC55486等の微生物の有害化学物質に対する順応の可能性について評価する。

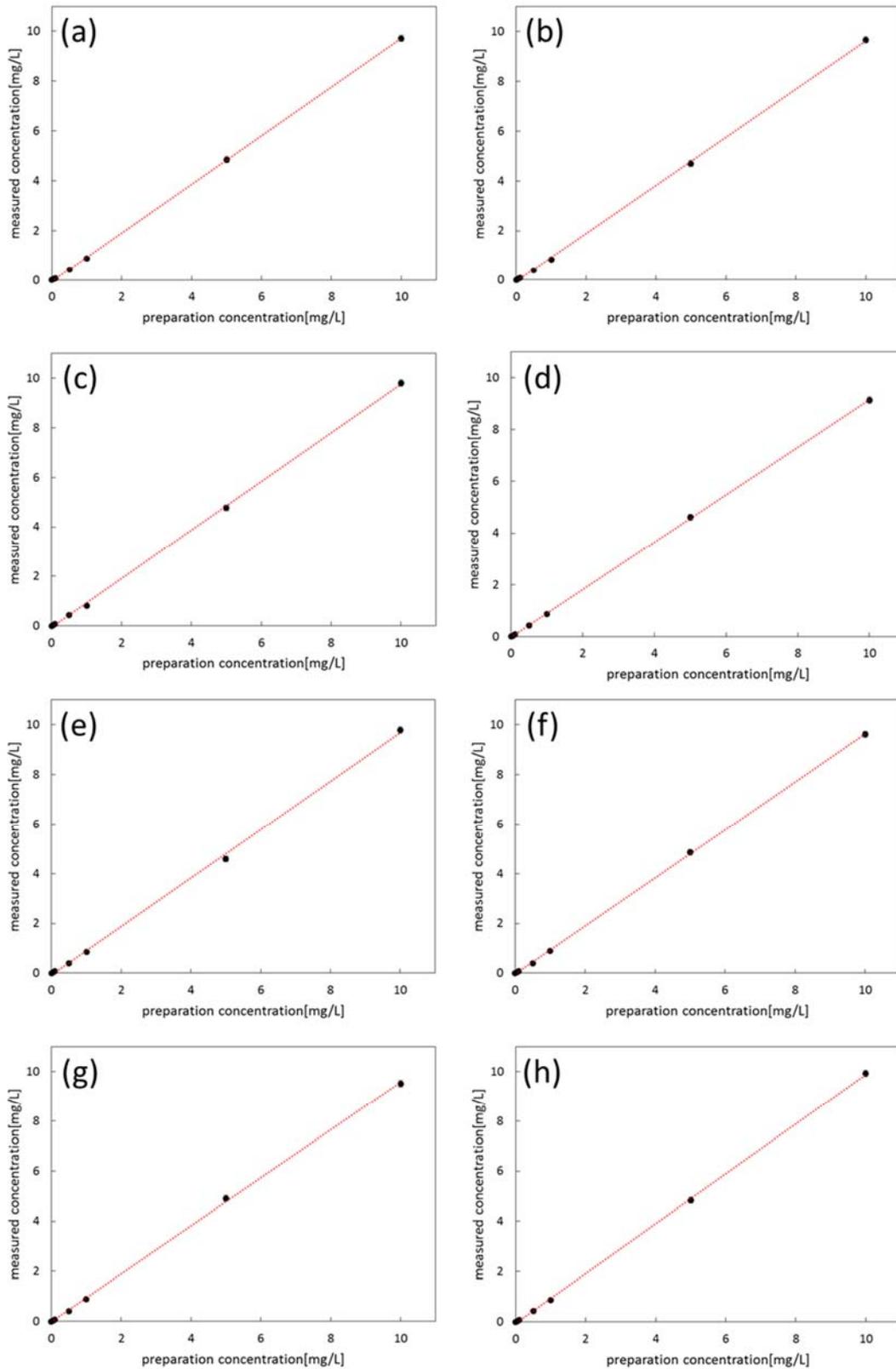
4. 結果及び考察

4.1 土壌環境を考慮した1,4-ジオキサンの分配特性に関する考察

図(1)-4に、1,4-ジオキサン溶液を用いた各種土壌に対する吸着試験結果を示す。図(1)-4では、横軸に試験用に調製した1,4-ジオキサン濃度、縦軸にGC-MSで分析を行った1,4-ジオキサン濃度を示した線形の吸着試験結果を示す。また、表(1)-3、図(1)-4に示す関係の近似式、 R^2 の値及びラングミュラーの吸着等温式に換算した場合の近似式及び R^2 の値を示す。

図(1)-4より、試験用に調製した1,4-ジオキサン濃度に対して最大でも10%未満程度(図(1)-4-(d))であることが示された。その他の吸着試験の結果では、GC-MSで分析を行った1,4-ジオキサン濃度が数%程度の減少のみを示していた。

表(1)-3より、線形の吸着試験結果では、近似直線の傾きがより小さいほど吸着することを表している。このことから、本研究で用いた8種類の土壌の中で、黒泥が比較的吸着しやすいことが示される。各々の土壌の吸着定数について比較すると、黒土が最も高い吸着性(線形： $K_d = 1.36 \times 10^{-4}$, ラングミュラー： $K_d = 4.38 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$)を示し、黒泥、黒ボク土、泥炭と続いていた。関東ローム、真砂土、赤玉土については、他の土壌と比較して、吸着定数が1桁低いことが示された。



図(1)-4 8種類の土壌を用いた1,4-ジオキサンの吸着試験結果 [繰り返し回数: 3]

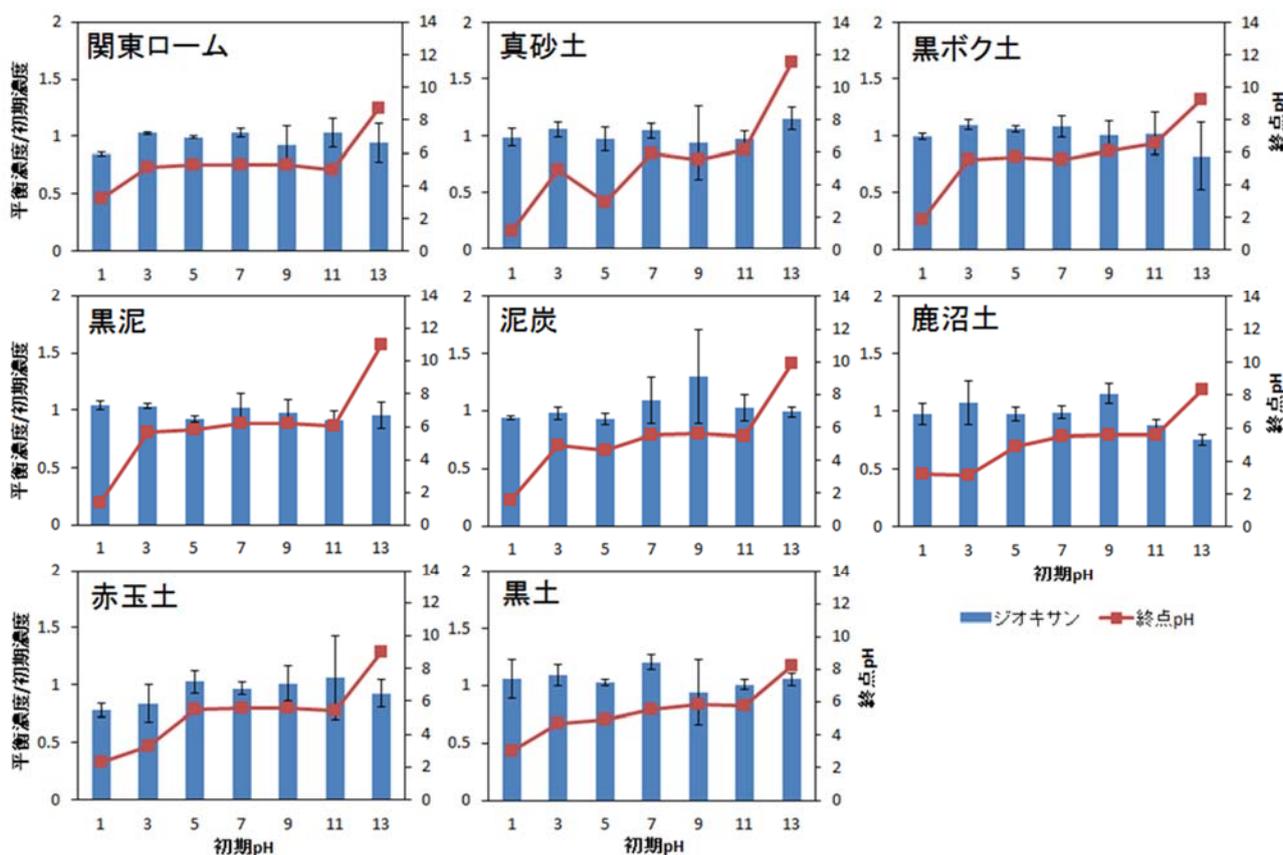
(a): 関東ローム (b): 真砂土(c): 黒ボク土(d): 黒泥

(e): 泥炭(f): 鹿沼土(g): 赤玉土(h): 黒土

表(1)-3 2種類の吸着等温式を用いて評価した吸着定数

	線形の吸着等温式		Langmuir の吸着等温式	
	K_d [m ³ /kg]	R ²	K_d [m ³ /kg]	R ²
関東ローム	3.03×10^{-4}	0.91	3.30×10^{-4}	0.97
真砂土	4.16×10^{-4}	0.93	2.47×10^{-4}	0.99
黒ボク土	2.71×10^{-4}	0.87	2.00×10^{-3}	0.99
黒泥	9.35×10^{-4}	0.99	3.22×10^{-3}	0.88
泥炭	3.55×10^{-4}	0.88	1.34×10^{-3}	0.98
鹿沼土	3.91×10^{-4}	0.89	-2.70×10^{-4}	0.95
赤玉土	4.56×10^{-4}	0.85	3.93×10^{-4}	0.96
黒土	1.36×10^{-4}	0.71	4.38×10^{-4}	0.91

図(1)-5に示したpHの違いによる1,4-ジオキサンの吸着性の違いは、一部の土壌を除いてあまり見られなかった。しかし、(a)関東ロームでは、pH1の水溶液を用いた場合に、2割程度土壌に吸着することが示された。同様な傾向として、(g)赤玉土や(h)黒土でも、強酸の溶液を用いることで1~2割程度土壌へ吸着された。反対に、(c)黒ボクや(f)鹿沼土では、強アルカリの溶液を用いることで、1,4-ジオキサンが土壌に3割程度吸着することが示される。特に、(f)鹿沼土では、pH11の溶液で、1割程度、pH13の溶液で、3割程度が土壌へ吸着されることが示された。



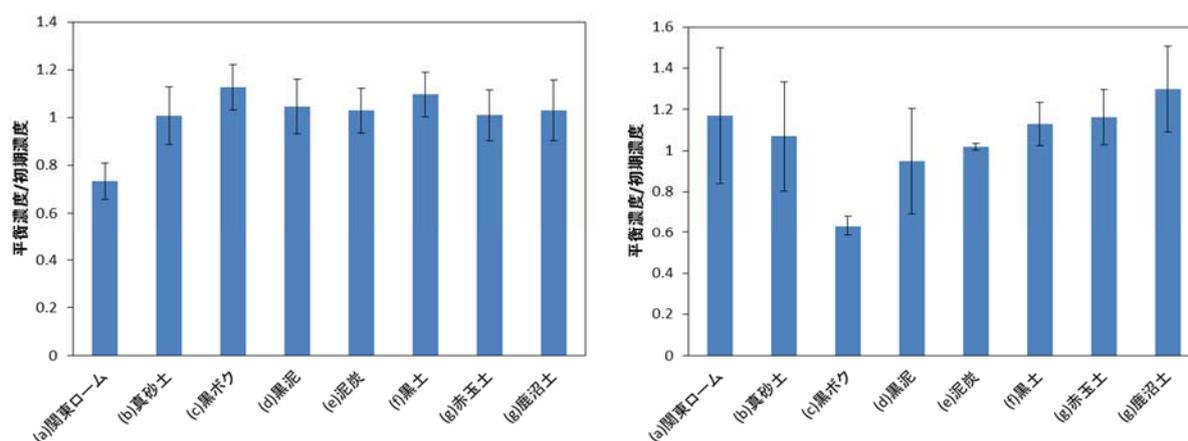
図(1)-5 溶液pHの異なる吸着試験結果

強酸及び強アルカリで1~3割程度の吸着性を示した(a)関東ローム、(g)赤玉土、(c)黒ボク及び(f)鹿沼土は、本研究で対象とした土壌の中でも総炭素量や強熱減量が大きく有機分の多く含んだ土壌である。土壌中のフミンやフミン酸の抽出は、強酸や強アルカリを用いた抽出方法が用いられる。よって、有機

分を含んだ土壌では、pHが大きく酸性やアルカリ性になった場合に、土壌中の有機物と共に土壌表面に共沈することが考えられる。一度共沈した有機分は、1,4-ジオキサンを含んだまま土壌表面に存在するため、土壌の直接的な吸着現象ではなく、土壌中の有機分が作用した二次的な吸着現象によって1,4-ジオキサンが吸着性を示すようになると思われる。

図(1)-6から、絶乾土壌を用いた吸着試験では、(c)黒ボクが特質して高い吸着性を示していた。その1,4-ジオキサンの土壌への吸着量は、4割となっていた。他の土壌では、相対的に吸着性は小さかった。図(1)-7の含水比10 wt%土壌を用いた吸着試験では、(a)関東ロームのみ3割程度の土壌への吸着性を示していた。

(a)関東ロームや(c)黒ボクは、有機分が多い土壌である。また、その由来である火山灰が植生作用によって堆積した土壌のため、8種類の土壌の中でも比較的団粒構造が発達した土壌である^{5), 6)}。そのため、(a)関東ロームや(c)黒ボクは、土壌内部に水分や有機分を保持しやすいと考えられる。両土壌ともに、1,4-ジオキサンを含んだ溶液を接触した場合に、それぞれの土壌の団粒中に溶液と共に1,4-ジオキサンが吸着された可能性が高い。当然、(g)赤玉土や(g)鹿沼土も農業及び園芸用の土壌として使用されるために、団粒構造は発達していると考えられる。しかし、(g)赤玉土や(g)鹿沼土では、1,4-ジオキサンを含んだ溶液の接触だけでは、1,4-ジオキサンの吸着性は見られないことが示された。



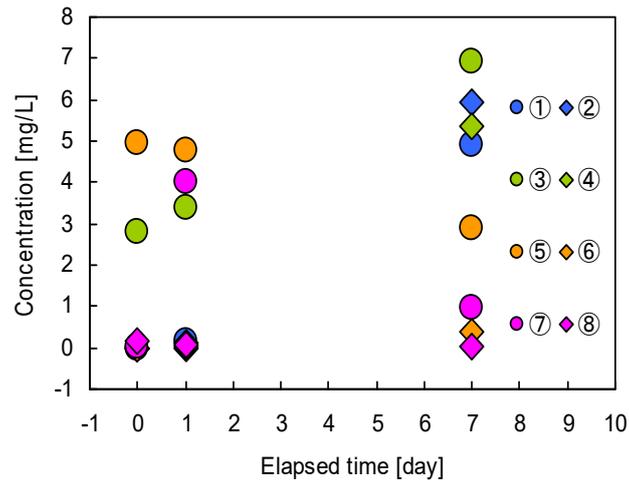
図(1)-6 絶乾土壌を用いた吸着試験結果

図(1)-7 含水比10 wt%土壌を用いた吸着試験結果

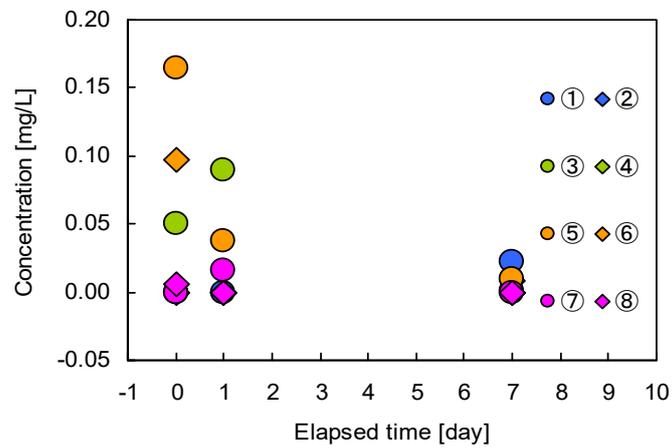
4.2 土壌カラムを用いた土壌・地下水の移動特性の評価

図(1)-8~10に経時変化による各VOCの分布を示す。図(1)-8に示した1,4-ジオキサンの濃度分布は、0日のとき、下層の区画(⑦、⑧)よりも注入口上部の区画⑤[4.96 mg/L]や③[2.82 mg/L]の1,4-ジオキサンの濃度が上昇した。1日目になると下層部の区画⑦の1,4-ジオキサンが4.00 mg/Lと増加することが示された。注入口の無い区画(②、④、⑥、⑧)では、1,4-ジオキサン濃度の増加は見られなかった。7日目になると、土槽上部に位置する区画(①、②、③、④)で1,4-ジオキサン濃度が増加した。区画①、区画②、区画③、区画④では、濃度がそれぞれ4.91 mg/L、5.93 mg/L、6.92 mg/L、5.34 mg/Lまで増加した。このことから、土槽中の1,4-ジオキサン分布の変化は、通水直後に直上に移動し、その後拡散によって、横の移動が起こることが想定される。実環境において1,4-ジオキサンは、揮発性が無いことから、土壌間隙水中に留まり帯水層上に分布しやすいことが考えられる。

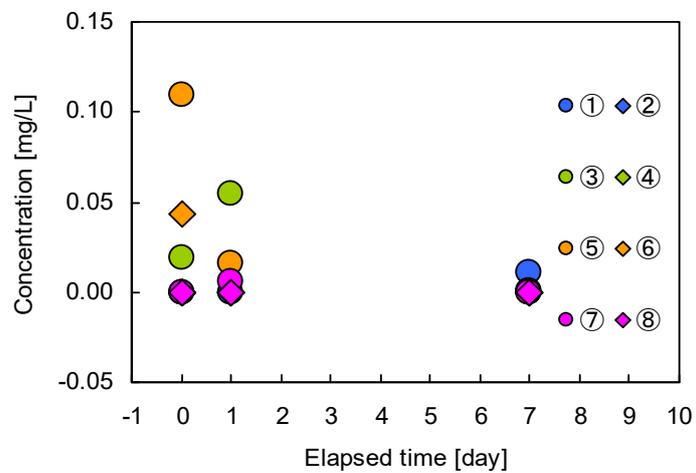
図(1)-9と図(1)-10に示したベンゼンとトリクロロエチレンの濃度分布は、試験開始直後(0日)最大ベンゼン濃度0.16 mg/Lと最大トリクロロエチレン濃度0.11 mg/Lが検出された。検出された区画は、両VOCともに区画⑤であった。時間経過と共に、ベンゼンとトリクロロエチレンの濃度は減少し、7日ではすべての区画で検出限界以下となった。これは、ベンゼンとトリクロロエチレンが土層から揮発しやすく、土槽上部から気化したと考えられる。



図(1)-8 1,4-ジオキサンの分布



図(1)-9 ベンゼンの分布

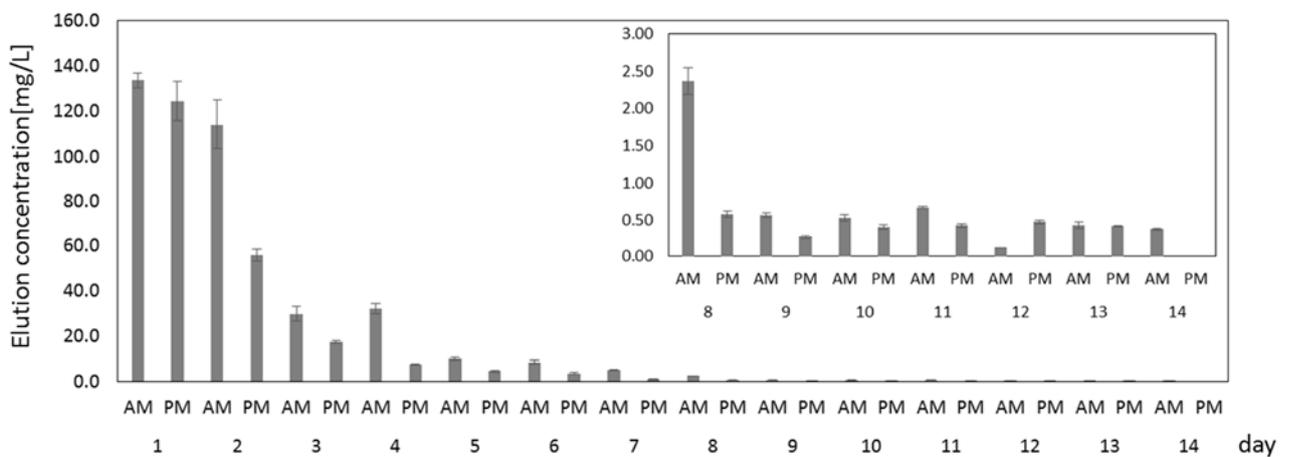


図(1)-10 トリクロロエチレンの分布

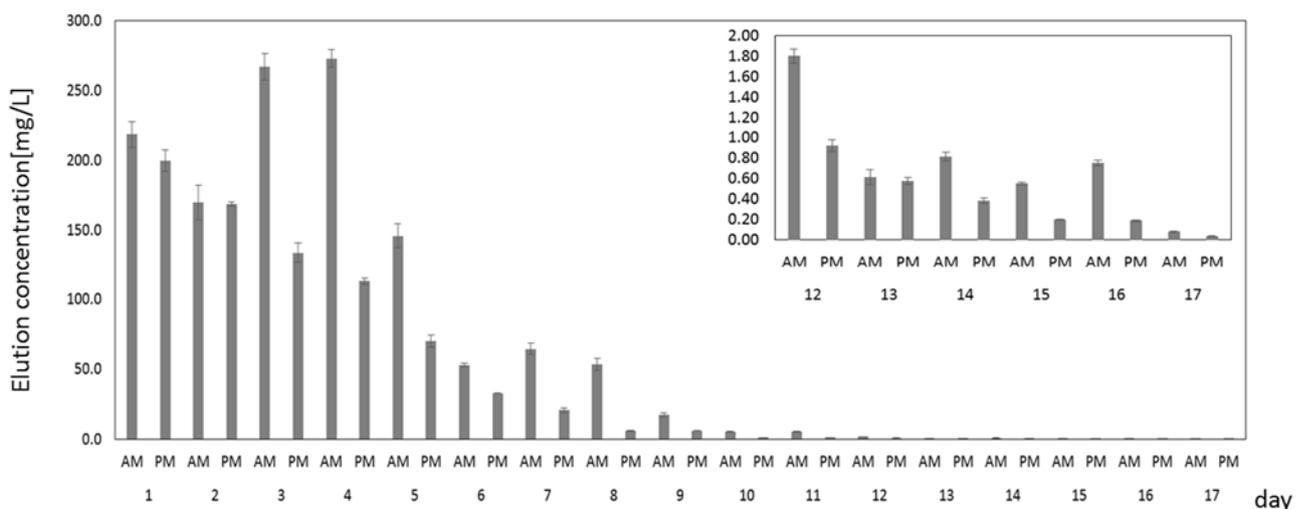
4.3 大型土槽を用いた土壌・地下水の移動特性の評価

排水中の1,4-ジオキサン濃度の分析結果について、豊浦砂を図(1)-11、黒土を図(1)-12にそれぞれ示す。また、深度別に設置した土壌水分計の測定結果を、豊浦砂について図(1)-13、黒土について図(1)-14に示す。

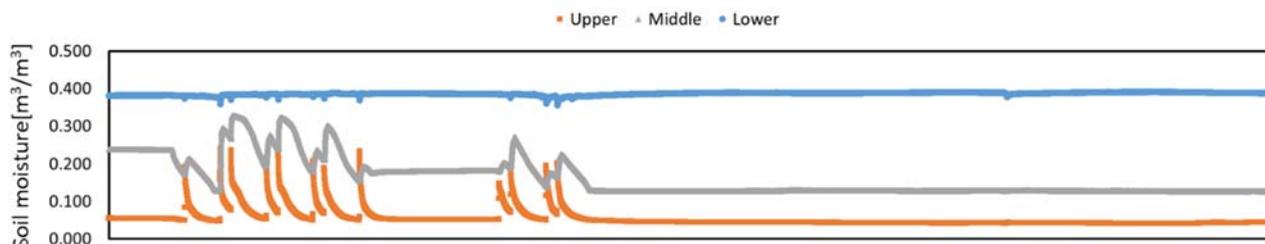
図(1)-11より、豊浦砂では、試験開始後14日目の午後に排水中の1,4-ジオキサン濃度が0.05 mg/Lを下回った。同様に図(1)-12より、黒土では、試験開始後17日目の午後に排水中の1,4-ジオキサン濃度が0.05 mg/Lを下回った。豊浦砂と黒土では、1日目の時点での1,4-ジオキサン濃度が大きく異なるが、これは、土壌の保水力に差があるために、初期状態以前に排出した量が異なるためである。土壌の保水力の違いは、図(1)-13、図(1)-14からも明らかである。ドラム缶上部土壌の含水比は、豊浦砂で10%を下回るのに対し、黒土では、最低でも35%程度を維持している。試験開始1日目の1,4-ジオキサン濃度は2倍近く異なるものの、浄化までに要した日数は3日であり、大きな違いは無い。また、黒土において、1,4-ジオキサン濃度が豊浦砂の1日目と同程度(140 mg/L)になるのは、試験開始から3日目の午後である。したがって、豊浦砂と黒土のどちらにおいても同程度の期間で除去が可能であると明らかとなった。



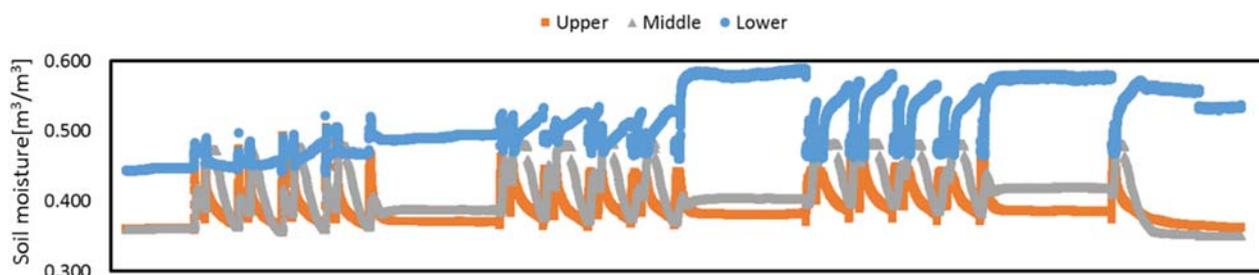
図(1)-11 豊浦砂を用いた大型土槽中の1,4-ジオキサン濃度変化



図(1)-12 黒土を用いた大型土槽中の1,4-ジオキサン濃度変化



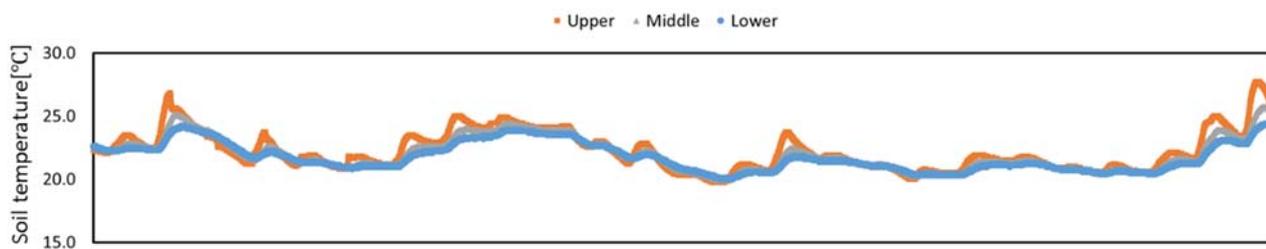
図(1)-13 豊浦砂を用いた大型土槽中の水分量の変化



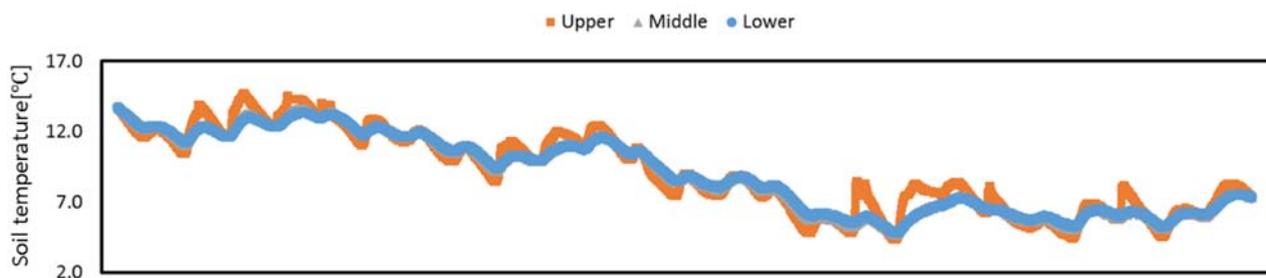
図(1)-14 黒土を用いた大型土槽中の水分量の変化

本研究では、午前と午後の採水及び水の散布は、豊浦砂の場合で9時と15時、黒土の場合で10時と16時に実施した。よって、午前から午後の時間間隔に対し、午後から翌午前までの時間間隔が長い。散布した水がドラム缶底面に達する以前に採水井へ流入する可能性を考慮すると、午後の試料は、午前に散布した水による希釈の影響を受けると考えられる。一方で、午前の採水では、井戸内の水と間隙水の間で平衡状態に達する時間が十分ある。いずれの土壌においても、午前の1,4-ジオキサン濃度が、前日の午後の1,4-ジオキサン濃度を上回ることがあるが、上記の平衡に達するまでに要する時間が原因であると考えられる。

図(1)-13より、豊浦砂の条件において、数日経過後に土壌水分量が一定値を示すようになった。1日2回各10Lずつ散布しているため、図(1)-14に示すように土壌水分率が一定スパンで変動するはずである。土壌水分率が一定値を示し続けた原因として考えられるのは、水の流動に伴って粒径の細かい粒子が移動し、土壌水分計の上に溜まっていったことで、土壌水分計を避けるように水みち形成が行われたのではないかと考えられる。そして、水みち形成には関与しないこと、移動速度の遅い浸透水だけがセンサー付近を流れたため、各地点で一定の土壌水分率を示すことが考えられる。黒土については、試験開始後7日程度で、午前の水の散布を行う際に、土壌表面数箇所から気泡が大量に出ることが確認された。すなわち、形成された水みちに水が流れ込むことで、水みちにあった空気が吐き出されたことを意味する。以上のように、黒土についても水みちが形成されているものの、土壌水分計付近に大きな水みちが形成されなかったことで、土壌表面からの水の散布が土壌水分率の変化に現れたことが考えられる。豊浦砂では、粒径が比較的均一であること、粒子間の繋がりが弱いことから、一度優先的に流れる流路が出来始めると、その部分に水みちが形成されると考えられる。一方で、黒土については、保水性が高く、豊浦と比較して粘性も高いことから、土壌をドラム缶に充填する際、突き詰め不均質性によって水みちが形成されるのではないかと考えられる。加えて、図(1)-15と図(1)-16に示した、豊浦砂と黒土の土壌温度の測定結果から分かるように、黒土では、試験実施時期の影響で土壌の温度が10℃以上低い。したがって、土壌自体が固くなってしまい、ドラム缶内の流路は不均一性が高いと考えられる。



図(1)-15 豊浦砂を用いた大型土槽中の温度の変化



図(1)-16 豊浦砂を用いた大型土槽中の温度の変化

そこで、試験終了後の土壌を採取した溶出試験を行うに当たり、黒土では、深度(Upper、Middle、Lower)毎に、異なる水平面上の3地点で土壌を採取し、計9地点の土壌で溶出試験を行った。両土壌の全地点で1,4-ジオキサンは溶出しなかった。したがって、1,4-ジオキサンは水みち形成前の比較的早い水の移動によって殆どが移動する。その際残留した分の1,4-ジオキサンについては、水みちに関与しない浸透水によって少しずつ移動していくことが示唆された。

大型土槽を用いた1,4-ジオキサンの移動現象の検証より、1,4-ジオキサンは間隙水の移動と共に移動し、ほぼ全量が地下水へと移動することが明らかとなった。降雨等によってより流速の高い地下水の駆動が与えられた場合、1,4-ジオキサンの移動はより早くなると考えられる。揚水によって、地下水中の1,4-ジオキサンが十分に除去可能であることが示されたため、土壌中の1,4-ジオキサンを水の駆動を与えて地下水へと追い出すことで、土壌の浄化も期待できると考えられる。

4.4 1,4-ジオキサンの生物反応特性に及ぼす諸因子の検討

(1) 1,4-ジオキサン分解微生物群の探索

自然界に棲息する微生物群から1,4-ジオキサンの分解に関与する微生物を単離することを目的として、不法投棄現場より地下水および土壌試料を採取した。これらを一般的に1,4-ジオキサン分解細菌の培養に用いられるAMS培地に摂取し、約2ヶ月間の培養を行った。しかしながら好氣的条件下ならびに嫌氣的条件下の両条件下においても、1,4-ジオキサンの分解はほとんど認められなかった。一般的に1,4-ジオキサン分解細菌で知られている*Pseudonocardia dioxanivorans*は、テトラヒドロフラン(THF)を分解し、自然界より採取した地下水や堆積物等から本細菌を単離する際には炭素源としてTHFとyeast extractを含むBSM培地が使用される⁷⁾。そこで、採取した地下水試料ならびに土壌試料についてもBSM培地で培養を実施し、THFの分解が生じるか検討した。しかしながら2ヶ月間経過した後もTHF濃度はほぼ横ばいであり、1,4-ジオキサンの分解に関与する細菌の存在を確認することができなかった。一方で培養後の培地は白濁しており、微生物の増殖が確認されたことから、試料中に何らかの微生物が存在しているものと考えられた。

以上のことから、今回採取した試料中には1,4-ジオキサン分解に関与する細菌がほとんど存在しない

か、存在していたとしても極めて少なく、他の微生物との生存競争において淘汰された可能性がある。したがって、以後実施する分解速度等に関する試験は市販されているATCC55486 (*P. dioxanivorans*) を用いて行うこととした。

(2) 1,4ジオキサン分解微生物の反応特性に及ぼす温度、土壌種、有害化学物質の検討

(a) 温度の影響

図(1)-17に温度を変化させた場合の1,4-ジオキサンの濃度変化を示す。横軸は時間[d]縦軸は1,4-ジオキサン濃度[mg/L]である。本図より30℃では100mg/Lの1,4-ジオキサンがほぼ5日間で完全分解されたのに対し、20℃では12日間、10℃では20日経過後もほとんど分解されておらず、本微生物の1,4-ジオキサン分解に対する温度依存性は極めて高いものといえる。微生物による1,4ジオキサン分解速度 v [mol/s/mg-protein]は次式で与えられる。

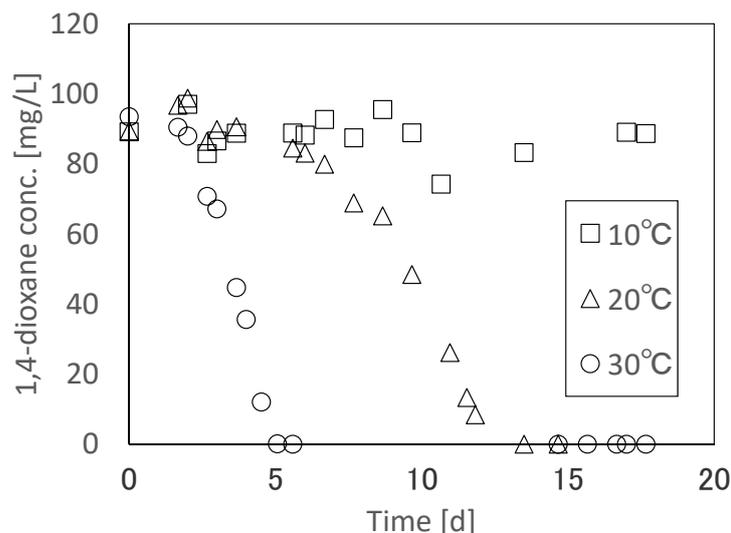
$$v = V_{\max} \cdot S / (K_m + S) \quad (1)-1$$

ここに V_{\max} [mol/s/mg-protein]は最大分解速度、 S [mol]は1,4ジオキサン濃度、 K_m [mol]はミカエリス・メンテン定数である。 V_{\max} や K_m を算出するためには微生物が増殖しない条件下で1,4-ジオキサンの初期濃度を変化させ分解試験を実施する必要があるが、そのためには大量の微生物を必要とするために試験が困難であった。そこで、今回は K_m が S と比較して極めて小さいものと仮定 ($v = V_{\max}$) し、文献²⁾で報告されている30℃における V_{\max} 値 ($2.22 \times 10^{-3} \mu\text{mol/s/mg-protein}$) を基準とすることにより、各温度における1,4-ジオキサンの比消費速度を最小二乗法により算出し、30℃の場合と比較することでそれぞれの温度における1,4-ジオキサン分解速度を推定した。なお、大腸菌の場合には1細胞当たりのタンパク質量は0.15pgと推定³⁾されるため、1細胞あたりの分解速度に換算すると30℃における V_{\max} 値は $3.33 \times 10^{-13} \mu\text{mol/s/cell}$ となる。

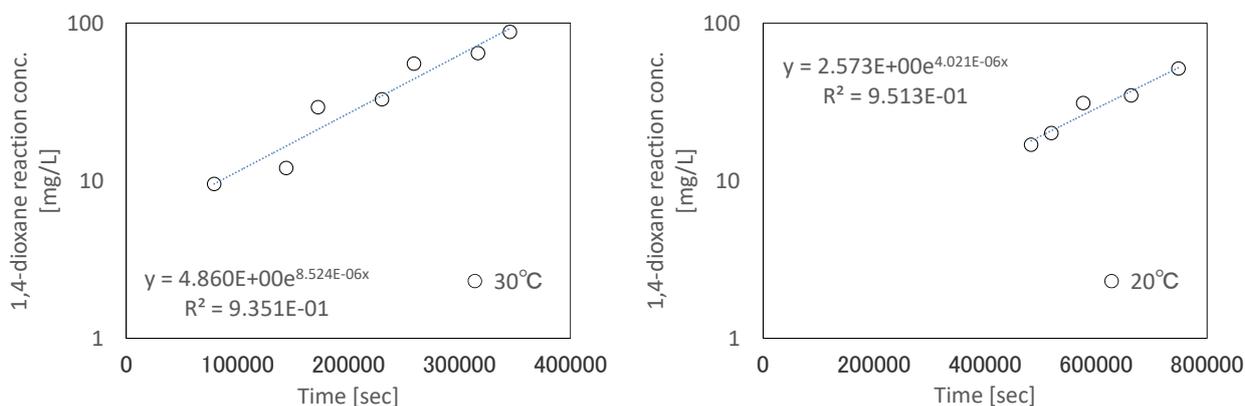
図(1)-18に1,4-ジオキサンの比消費速度を示す。30℃での1,4-ジオキサン比消費速度は 8.5×10^{-6} [mol/m³/sec]であった。一方、20℃では 4.0×10^{-6} [mol/m³/sec]と算出されたため、20℃における1,4-ジオキサン分解速度は

$$v_{20} = 3.33 \times 10^{-13} \times (4.0 \times 10^{-6} / 8.5 \times 10^{-6}) = 1.58 \times 10^{-13} [\mu\text{mol/s/cell}] \quad (1)-2$$

と推定された。以後実施した土壌種を変化させた試験ならびに重金属類や有機化合物による阻害を考慮した検討においても本算出法により分解速度を推定した。なお、10℃については1,4-ジオキサン濃度が減少せず分解速度を算出することができなかった。



図(1)-17 1,4-ジオキサン分解菌 (ATCC55486) の分解挙動に及ぼす温度の影響



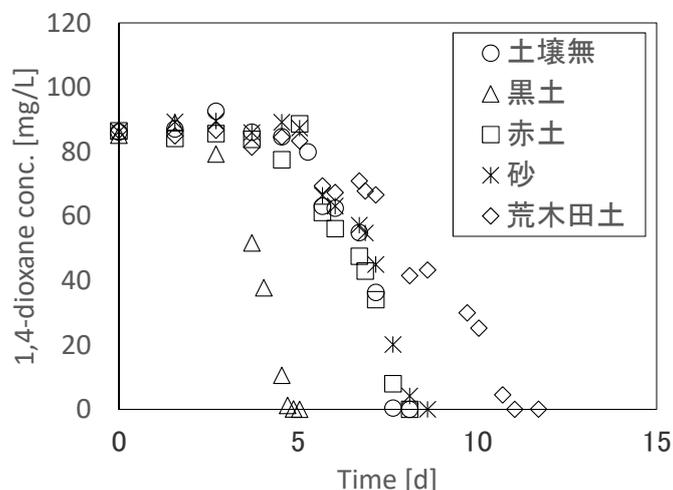
図(1)-18 温度条件を変化させた場合における分解菌 (ATCC55486) による1,4-ジオキサンの比消費速度

(b) 土壌種の影響

次にATCC55486による1,4-ジオキサン分解に及ぼす土壌種の影響を検討した。使用した土壌は黒土、赤土、砂および荒木田土である。試験では100mlバイアル瓶にAMS培地50mlを入れ、土壌を10% (w/v) となるように添加した。本試験の結果を図(1)-19に示す。本図より土壌無の場合では1,4-ジオキサンが完全分解されるまでの時間は7日程度であった。前述した温度を変化させた場合と比較して2日間程度遅くなったが、これは初期菌体濃度が少なかったためと考えられる。黒土存在下においては土壌無しと比較して2日間程度早く5日間で1,4-ジオキサンが完全分解された。また、赤土および砂存在下においては土壌無しと比較してほとんど変わらないか多少時間が遅くなった。一方、荒木田土存在下では1,4-ジオキサン完全分解までの時間が遅くなり12日程度要した。

また、比消費速度は、土壌無の場合で 6.1×10^{-6} [mol/m³/sec]であったのに対し、黒土存在下では 6.3×10^{-6} [mol/m³/sec]と多少大きくなっていった。一方、赤土、砂および荒木田土では、それぞれ 4.2×10^{-6} 、 3.1×10^{-6} 、 2.2×10^{-6} [mol/m³/sec]と比消費速度は小さくなり、これらの土壌環境下において1,4-ジオキサン分解菌の分解速度は低下するものと考えられた。この要因として、土壌中の有機炭素量や土壌の空気保持能などが考えられる。黒土は有機炭素量が他と比較して大きいため細菌が増殖しやすくその結果比消費速度が大きくなった可能性が考えられる。また、土壌が存在することで分解菌への酸素供

給が阻害され消費速度が小さく可能性も考えられるが、これらの要因については今後の検討課題である。なお、温度を変化させた場合と同様に算出された土壌種を変化させた場合における分解速度は、黒土 (3.47×10^{-13} [$\mu\text{mol/s/cell}$])、赤土 (2.30×10^{-13} [$\mu\text{mol/s/cell}$])、砂 (1.71×10^{-13} [$\mu\text{mol/s/cell}$]) および荒木田土 (1.20×10^{-13} [$\mu\text{mol/s/cell}$]) と算出された。

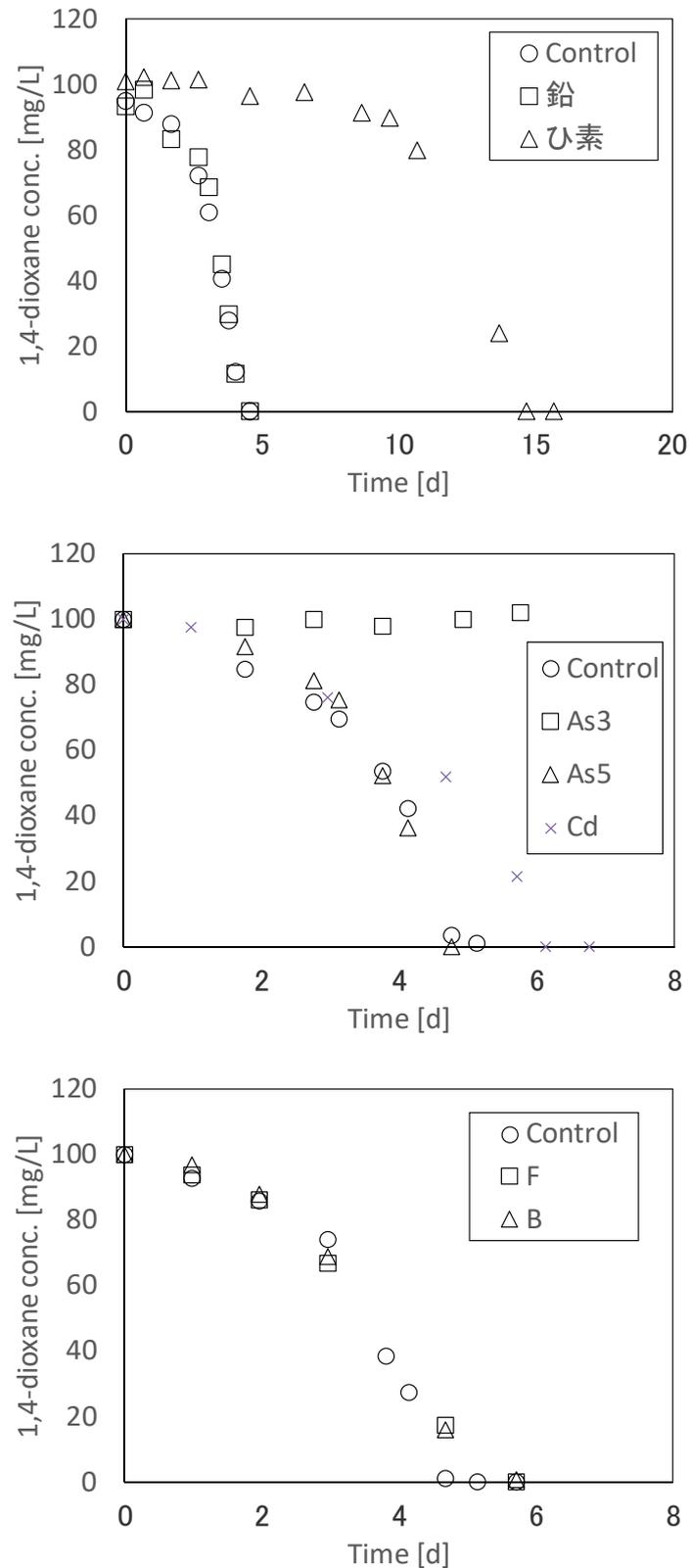


図(1)-19 1,4-ジオキサン分解菌 (ATCC55486) の分解挙動に及ぼす土壌種の影響

(c) 重金属類、揮発性有機化合物および無機イオンの影響

実汚染サイトにおいては、1, 4-ジオキサン単体ではなく、重金属類や揮発性有機化合物など複合的に汚染されている場合が多い。また、周辺環境の影響により地下水中に塩化物イオンなどの無機イオンが共存する場合も想定される。したがって、1, 4-ジオキサン分解菌の分解速度を評価するためには、これらの化学物質が分解速度に及ぼす影響を検討する必要がある。そこで、ATCC55486による1, 4-ジオキサン分解速度に及ぼす鉛、ヒ素（三価および五価）、カドミウム、ホウ素、フッ素、cis-1,2-ジクロロエチレン(DCE)、トリクロロエチレン(TCE)、テトラクロロエチレン(PCE)、塩化ビニル(VC)、1,1,1-トリクロロエタン(TCA)、硫酸イオン、塩化物イオンおよび硝酸イオンの影響を評価した。

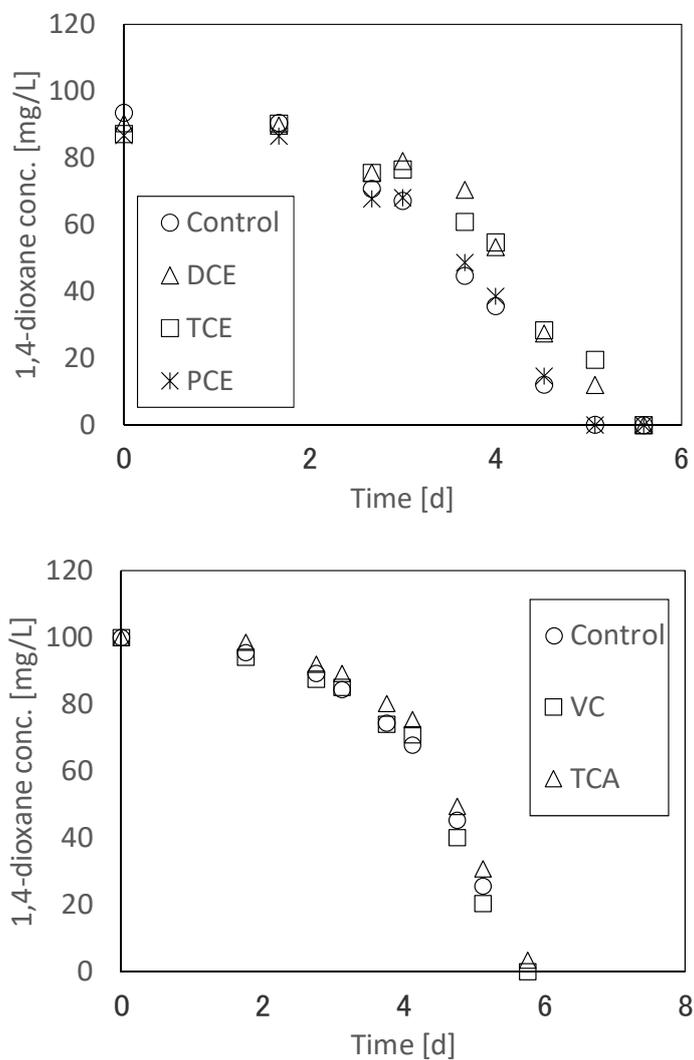
図(1)-20に重金属類存在下における1, 4-ジオキサンの減衰挙動を示す。なお、図中の“Control”は重金属類や揮発性有機化合物を添加しない場合のものである。共存物質が存在しない場合には、1, 4-ジオキサンの完全分解に約5日間要した。一方、10mg/Lの鉛、フッ素およびホウ素が存在する場合はほとんど存在しない場合と変わらなかったものの、同量のヒ素（三価）が存在する場合には完全分解までの時間が約15日と3倍程度遅くなること明らかになった。これは、1, 4-ジオキサン分解菌がヒ素によりその増殖や1, 4-ジオキサンの消費が阻害されたためと考えられる。また、カドミウムが存在する場合においてもヒ素（三価）ほどではないが阻害が確認された。一方、ヒ素については価数によって阻害の影響は異なっており、三価の場合では著しく阻害されるのに対し、五価ではほとんど阻害が認められなかった。なお、対数増殖期における基質消費速度から算出した比基質消費速度は、鉛： 2.72×10^{-13} [$\mu\text{mol/s/cell}$]、カドミウム： 2.00×10^{-13} [$\mu\text{mol/s/cell}$]、ヒ素（五価）： 3.30×10^{-13} [$\mu\text{mol/s/cell}$]、ヒ素（三価）： 2.30×10^{-13} [$\mu\text{mol/s/cell}$]、フッ素： 2.98×10^{-13} [$\mu\text{mol/s/cell}$]、ホウ素： 3.22×10^{-13} [$\mu\text{mol/s/cell}$]と算出された。



図(1)-20 1,4-ジオキサン分解菌 (ATCC55486) の分解挙動に及ぼす重金属類の影響

図(1)-21に有機化合物存在下における1,4-ジオキサン分解菌 (ATCC55486) による減衰挙動を示す。本図より揮発性有機化合物がそれぞれ1mg/L存在する場合における1,4-ジオキサン完全分解までの時間は、非存在下と比較すると若干遅くなるものの、この濃度の範囲まではそれほど影響はないものと考えられた。また、対数増殖期における基質消費速度から算出した比基質消費速度は1,1,1-トリクロロエタ

ン： 3.04×10^{-13} [$\mu\text{mol/s/cell}$]、塩化ビニル： 3.30×10^{-13} [$\mu\text{mol/s/cell}$]、cis-1,2-ジクロロエチレン： 2.60×10^{-13} [$\mu\text{mol/s/cell}$]、トリクロロエチレン： 3.03×10^{-13} [$\mu\text{mol/s/cell}$]およびテトラクロロエチレン： 3.08×10^{-13} [$\mu\text{mol/s/cell}$]と算出された。



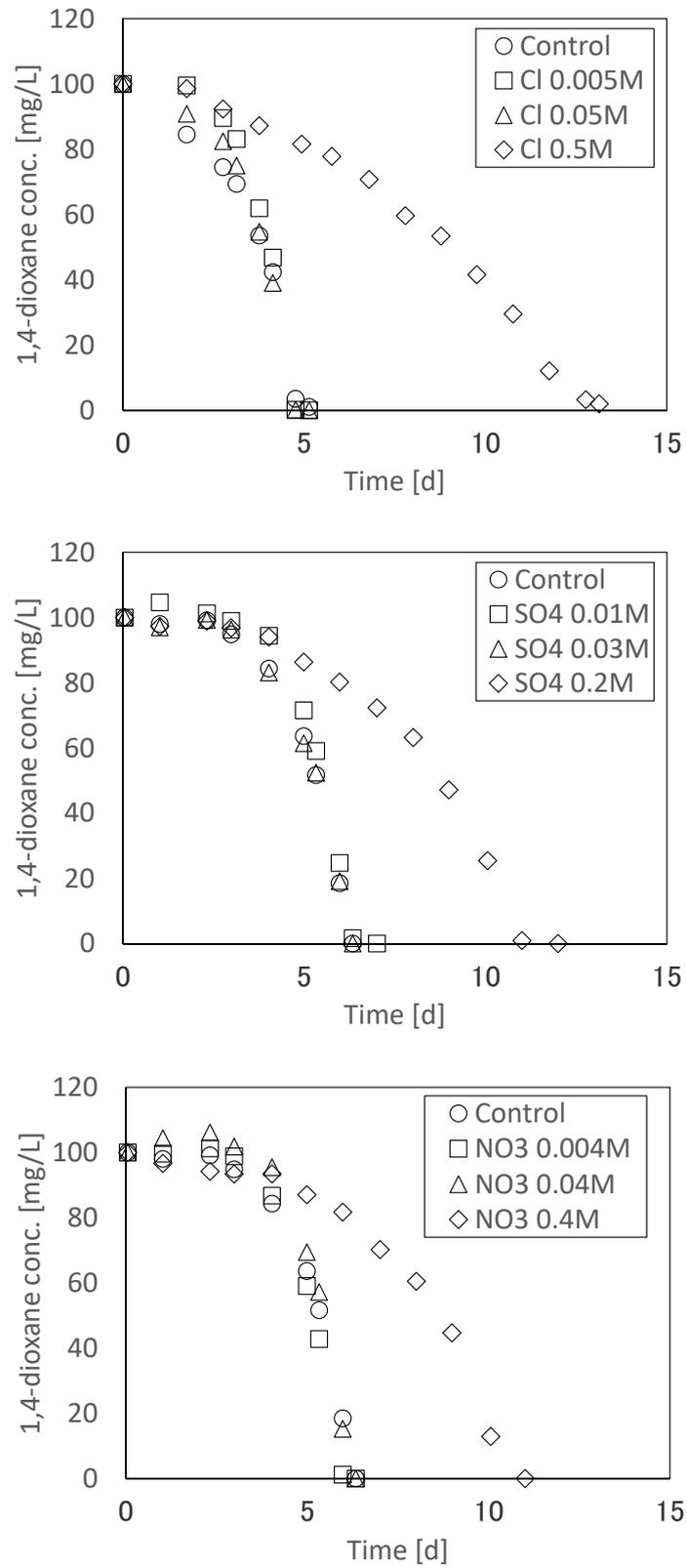
図(1)-21 1,4-ジオキサン分解菌 (ATCC55486) の分解挙動に及ぼす有機化合物の影響

図(1)-22に無機イオン存在下における1,4-ジオキサン分解菌(ATCC55486)による減衰挙動を示す。本図より分解菌による1,4-ジオキサンの分解は、塩化物イオンでは0.3%(0.05M)程度まではほとんど影響がないものの、それ以上となると明らかに分解速度が低下した。また、硫酸イオンおよび硝酸イオンについても、それぞれ0.3%(0.02M)および0.2%(0.02M)までは、1,4-ジオキサンの分解挙動にほとんど影響を及ぼさないものの、それより大きくなると阻害されることが明らかになった。これは塩濃度が高くなることにより微生物の細胞が破壊され、みかけの菌体濃度が減少したためと考えられた。対数増殖期における基質消費速度から算出した比基質消費速度は、塩化物イオン0.5Mの場合で 1.39×10^{-13} [μ mol/s/cell]、硫酸イオン0.2Mの場合で 1.50×10^{-13} [μ mol/s/cell]、硝酸イオン0.4Mの場合で 1.01×10^{-13} [μ mol/s/cell]と算出された。

以上のように1,4-ジオキサン分解菌は重金属類や揮発性有機化合物などの存在により阻害されることが明らかになった。一方、これらによる阻害メカニズムについては、拮抗阻害、非拮抗阻害、不拮抗阻害などが考えられるが今後の検討課題である。1,4-ジオキサン分解菌の比基質消費速度のまとめを表(1)-4に示す。また、菌体濃度を正確に測定することが困難であったため、比増殖速度については以下の式より妥当性を評価した。一般的に増殖を伴う場合における微生物の増殖速度式はMonod式で与えられ、基質(本研究では1,4-ジオキサン)消費速度は以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= \frac{\mu_{\max} S}{K + S} X \quad \dots \dots \text{増殖速度式} \\ -\frac{dS}{dt} &= \frac{1}{Y} \frac{dX}{dt} \quad \dots \dots \text{基質消費速度式} \end{aligned} \quad (1)-3$$

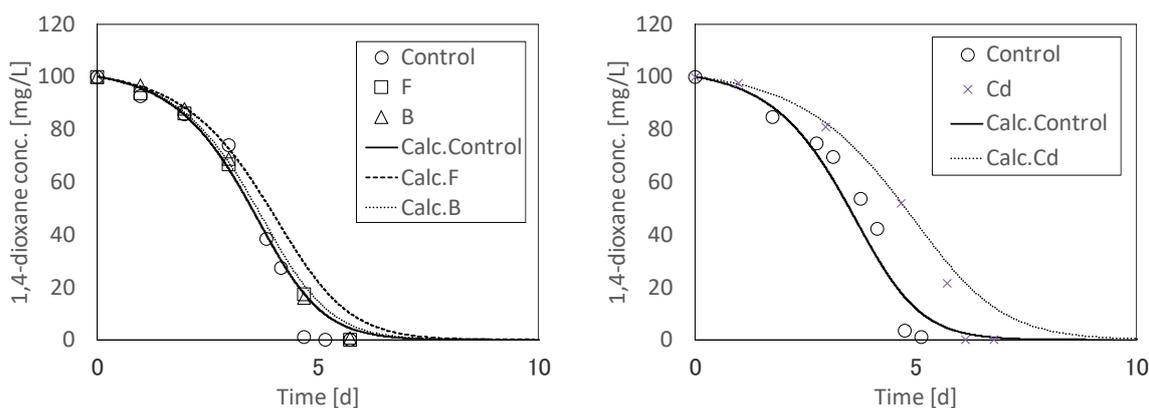
ここに X は菌数[cells/m³]、 S は1,4-ジオキサン濃度[mol/m³]、 K は基質飽和定数[mol/m³]、 μ_{\max} は最大比増殖速度[1/s]および Y は増殖収率[cell/mol]である。 K 、 μ_{\max} および Y については既往の研究²⁾の値を用い共存化学物質の存在下においては K 、 Y 値は変わらないものと仮定し、 μ_{\max} のみが比消費速度の割合に応じて増減することとした。図(1)-23にこれらのパラメータを用いて試験結果とフィティングした結果を示すが、三価のヒ素については初期に微生物の死滅が起こっているためうまく合わせることができなかったもののその他の物質についてはおおよそ一致しており、本パラメータを増殖や1,4-ジオキサンの分解の評価に適用できるものと考えられた。



図(1)-22 1,4-ジオキサン分解菌 (ATCC55486) の分解挙動に及ぼす無機イオンの影響

表(1)-4 1,4-ジオキサン分解菌 (ATCC55486) の分解および増殖パラメータ

温度	阻害剤	比消費速度 [$\mu\text{mol/s/cell}$]	比増殖速度 μ_{max} [1/sec]
20	無	1.58E-13	1.31E-05
30	無	3.33E-13	2.78E-05
30	砂	1.71E-13	1.43E-05
30	黒土	3.47E-13	2.89E-05
30	赤土	2.30E-13	1.91E-05
30	荒木田土	1.20E-13	1.00E-05
30	鉛10ppm	2.72E-13	2.26E-05
30	ヒ素(三価)10ppm	2.30E-13	1.91E-05
30	ヒ素(五価)10ppm	3.30E-13	2.75E-05
30	カドミウム10ppm	2.44E-13	2.04E-05
30	フッ素10ppm	2.98E-13	2.49E-05
30	ホウ素10ppm	3.22E-13	2.69E-05
30	VC1ppm	3.30E-13	2.75E-05
30	DCE1ppm	2.46E-13	2.05E-05
30	TCE1ppm	2.87E-13	2.39E-05
30	PCE1ppm	2.91E-13	2.43E-05
30	TCA	3.04E-13	2.54E-05
30	Cl 0.005M	6.61E-13	5.51E-05
30	Cl 0.05M	5.00E-13	4.17E-05
30	Cl 0.5M	1.39E-13	1.16E-05
30	SO4 0.01M	2.73E-13	2.28E-05
30	SO4 0.03M	2.13E-13	1.78E-05
30	SO4 0.2M	1.50E-13	1.25E-05
30	NO3 0.004M	2.82E-13	2.35E-05
30	NO3 0.04M	2.48E-13	2.07E-05
30	NO3 0.4M	1.01E-13	8.43E-06



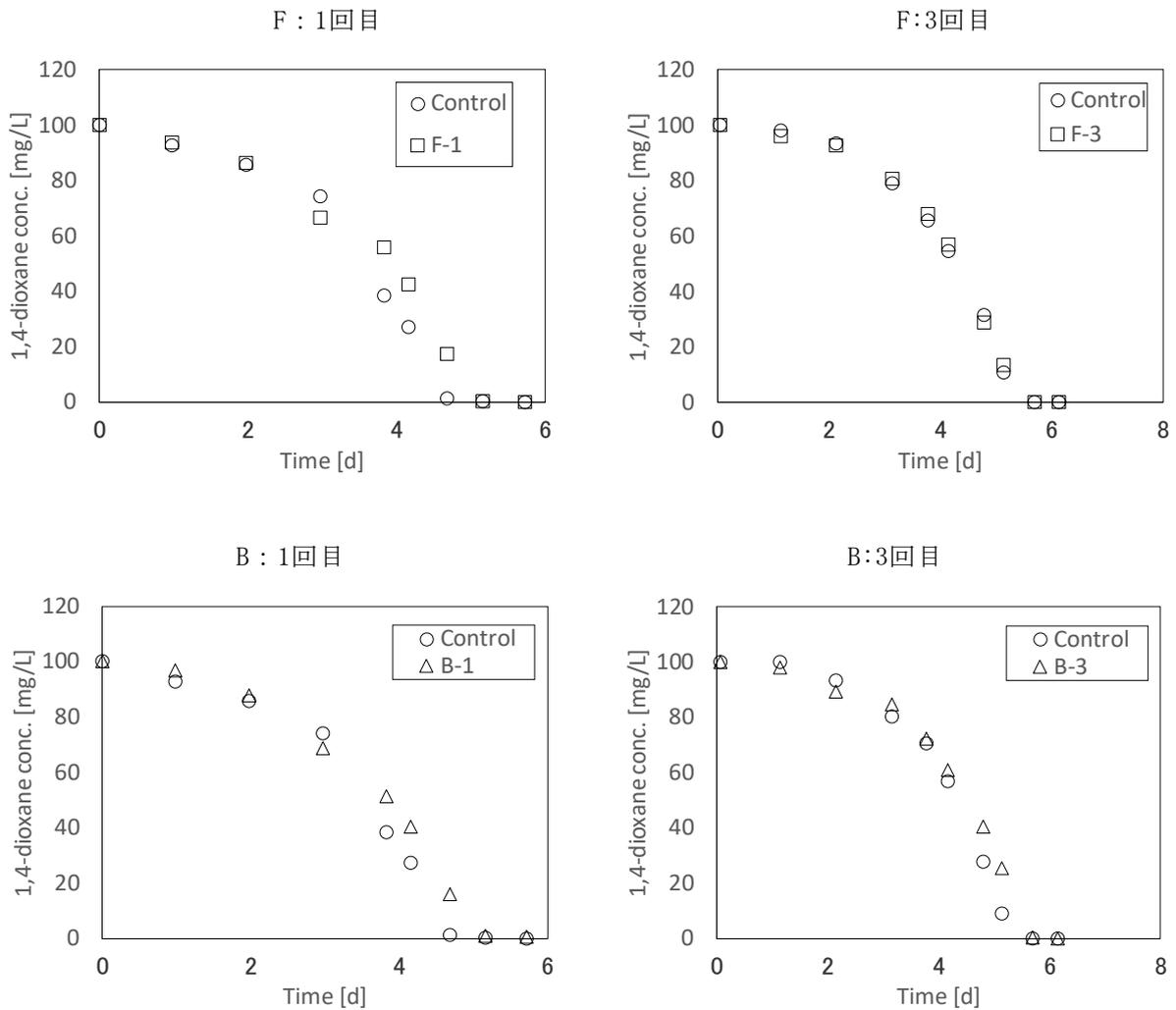
図(1)-23 1,4-ジオキサン分解菌 (ATCC55486) の増殖パラメータを適用させた場合における計算結果と実測値との比較

(d) 1,4-ジオキサン分解菌 (ATCC55486) の化学物質に対する順応性の検討

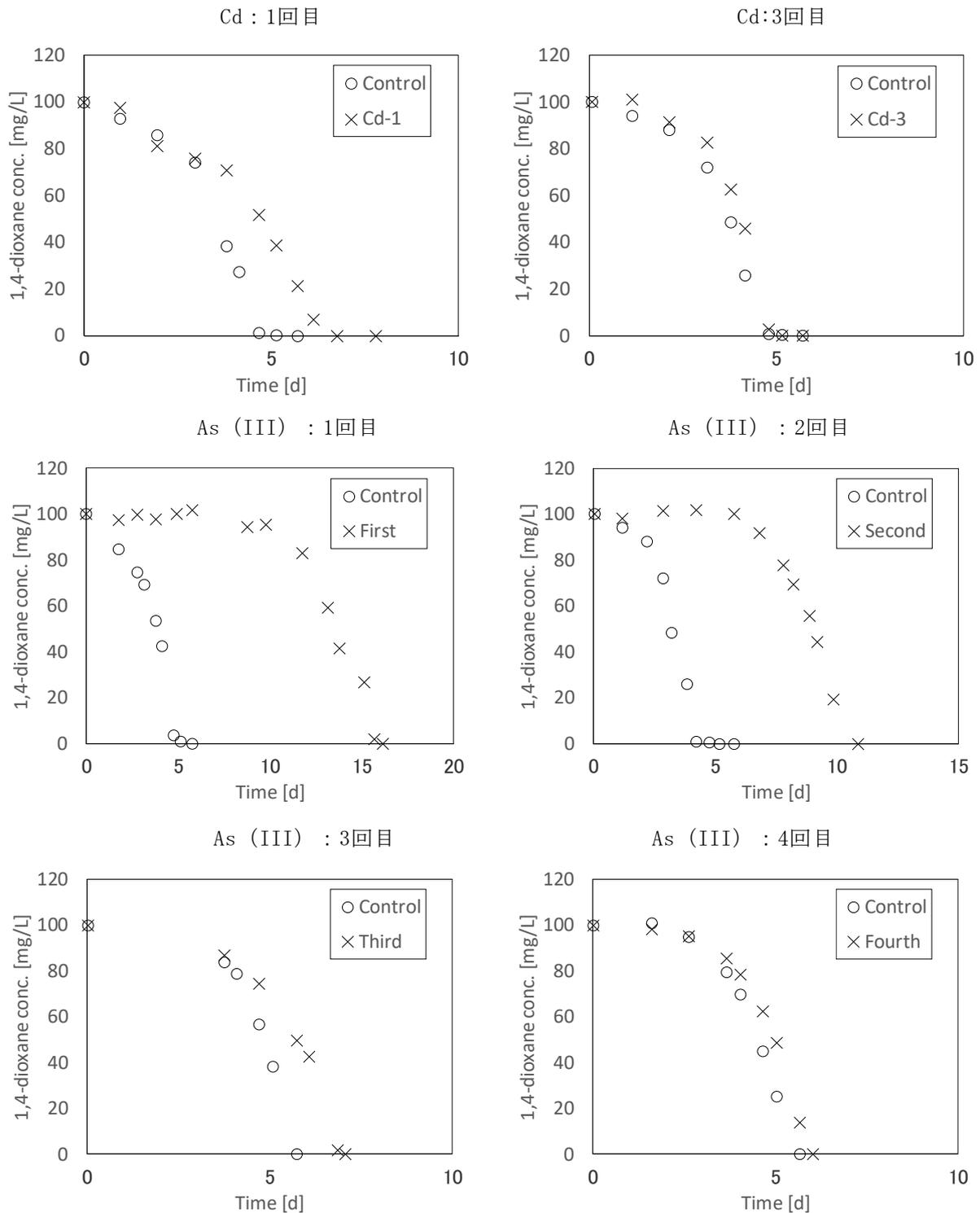
実汚染サイトにおいては、1,4-ジオキサン単体ではなく、重金属類や揮発性有機化合物など複合的に汚染されている場合が多く、分解に関与する微生物が長期間共存化学物質中で生育することで、これら化学物質に対する適応性を持つ可能性がある。そこで、本年度検討した共存化学物質のうち阻害が確認されたフッ素、ホウ素、カドミウムについて複数回同じ条件で培養し、これら化学物質に対する耐性を

検討した。

図(1)-24に同条件で3~4回実施した結果を示す。本図より、1回目の培養ではどの化学物質が存在する場合においてもコントロールとの差が大きくなっていったが、フッ素、ホウ素およびカドミウムの場合では3回培養を行うことで、コントロールとそれほど変化がなくなっていることが分かる。また、最も阻害が大きかったヒ素(三価)の場合においても4回以上順応培養を行うことで、ほぼ阻害効果が低下することが明らかになった。これは1,4-ジオキサン分解菌(ATCC55486)が、生育等に阻害を及ぼす化学物質に対して順応性をもってきたためと考えられ、さらに継代培養を行うことでこれらの化学物質に対して耐性を持っていくものと推測された。



図(1)-24 1,4-ジオキサン分解菌(ATCC55486)の共存化学物質に対する順応性



図(1)-24 1,4-ジオキサン分解菌 (ATCC55486) の共存化学物質に対する順応性 (続き)

4.4 まとめ

本研究では、日本国内の8種類の土壌を用いた1,4-ジオキサンの一般的な吸着試験及び環境依存型の吸着試験を実施した。特有の土壌種について土壌吸着は、その多くの土壌で数%程度の吸着性を示すのみであった。多くの1,4-ジオキサンは、土壌間隙水や地下水に存在していることが示唆される。1,4-ジオキサンの土壌中の環境動態は、難透水層や間隙率の小さい土壌層の分布が大きく寄与している可能性が高い。

pHや含水比に着目した土壌では、(a)関東ロームや(c)黒ボクのような有機分の多い土壌で10～30%程度吸着性を示す。豊島不法投棄現場や青森岩手不法投棄現場のような人為汚染によって特異的な環境に置かれた1,4-ジオキサンは、一般的な土壌環境と比較して、土壌に吸着しやすくなり土壌への残留性が向上する可能性が示唆された。

1,4-ジオキサンの不飽和帯水層における動態を知るため、豊浦標準砂に1,4-ジオキサン、ベンゼン、トリクロロエチレンを含む模擬汚染水を与え、最大7日経過までの各VOCの濃度分布の変化について調べた。1,4-ジオキサンは移流のない状態で7日かけて土槽全体に移動していく。そのため、1,4-ジオキサンは間隙水中を拡散により移動すると考えられた。また、7日までにベンゼンやTCEが99%失われるのに対し、1,4-ジオキサンは、62%以上が残留した。この動態の違いは、各VOCの基礎物性である水溶性、オクタノール分配係数、蒸気圧により記述される。ベンゼンやトリクロロエチレンの大きな揮発性と1,4-ジオキサンの小さな揮発性および大きな親水性が影響したものと考えられた。このように、不飽和帯水層における1,4-ジオキサンは、ベンゼンやTCEと混在したとしても同様には移動せず、残留するとともに拡散により一部が移動すると考えられた。

いくつかの化学物質共存下における1,4-ジオキサン分解菌による分解挙動および増殖挙動を明らかにした。一方、実汚染現場や1,4-ジオキサンの排出等が想定される箇所からの分解菌の採取が困難であった。これは汚染現場の水質において塩化物イオンや硫酸イオン等が過剰に入っており、分解菌の生育が阻害されたものと考えられた。今後、分解菌に対する各種イオン影響等を把握することが重要であると考えられた。また、帯水層での1,4-ジオキサンの分解挙動を評価するためには土壌への微生物の吸着やその分解に及ぼす影響を明らかにする必要があるものと考えられた。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

本研究では、1,4-ジオキサンが土壌中での固相・液相への分配を定量的に捉え、また、1,4-ジオキサンの土壌間隙水中での微生物分解について実験的な検討を行った。バッチ試験や二次元土槽試験から、1,4-ジオキサンの固相・液相への分配や飽和条件および不飽和条件における移動現象に関する基礎的な知見が得られた。

実環境を想定した1,4-ジオキサンの微生物分解の実験では、化学物質共存下における1,4-ジオキサン分解菌による分解挙動および増殖挙動を明らかにすることができた。汚染現場の水質において塩化物イオンや硫酸イオン等が過剰に入っており、分解菌の生育が阻害されたものと考えられる。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

平成21年9月に環境省中央環境審議会できりまとめられた「水質汚濁にかかわる人の健康の保護に関する環境基準等の見直しについて（第2次答申）」では、健康保護に係る水質環境基準と地下水環境基準に1,4-ジオキサンが新たに追加された。1,4-ジオキサンは、水道水質基準と土壌汚染に係る環境基準によっても規制されるが、環境中の動態が不明確なために1,4-ジオキサンの分布や移動を予測することが困難であった。

本研究より得られた土壌中の1,4-ジオキサンの分配特性や移動特性による土壌・地下水汚染の特徴は、1,4-ジオキサンが比較的容易に間隙水や地下水に分配することである。しかし、土壌の種類により特殊な環境（高アルカリ、高含水）の1,4-ジオキサンは、土壌表面または土壌深部に吸着・吸水することにより土壌中にとどまる可能性がある。しかし、土壌間隙水中に留まった1,4-ジオキサンは、

揮発による気相への移行や微生物分解の可能性が低い。そのため、上部からの雨水や地下水の移動が起きない限り1,4-ジオキサンは、同位置に留まり続けることとなる。この1,4-ジオキサンの地盤環境中での移動現象に関する新しい知見は、1,4-ジオキサンの土壌・地下水中の濃度調査や様々な環境における分布調査のための基礎とすることができる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

- 1) Y. KAWABE and Y. SAKAMOTO: SETAC Asia/Pacific Conference 2016 Program book, 276 (2016)
“Biodegradation activity of 1,4-dioxane by Pseudonocardia dioxanivorans in the presence of heavy metals or VOC “
- 2) T. KOMAI, H. ITO and K. NAKAMURA: Proceeding of the 14th International Symposium on Persistent Toxic Substances, Vol.14, pp.241-248, (2017) “Health Risk Assessment Model of 1,4-Dioxane Based on Physical and Chemical Properties of Soil”
- 3) T. KOMAI and K. NAKAMURA: Proceeding of The 14th International Conference on Sustainable Water Environmen, 14, pp.102-111, (2018) “Behaviors of 1,4-Dioxane in soil and groundwater and its on-site detection method”
- 4) 中村謙吾, 伊東玄樹, 川辺能成, 駒井武: 地圏環境における1,4-ジオキサンの土壌-間隙水への分配に関する実験的検討, 土木学会環境G, Vol.74, pp.59-66, 2018.
- 5) 中村謙吾, 伊東玄樹, 川辺能成, 駒井武: 1,4-ジオキサンの環境動態の解明に基づく土壌汚染の健康リスク評価, 資源素材学会 採択済み 2018

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) 伊東玄樹、中村謙吾、駒井武：第22回土壌汚染とその防止対策に関する研究集会（2016）
「土壌吸着特性を考慮した1,4-ジオキサンの健康リスク評価モデルの開発」
- 2) 中村謙吾、伊東玄樹、駒井武：第22回土壌汚染とその防止対策に関する研究集会（2016）
「1,4-ジオキサンの日本国内における分布及び環境動態に関する調査」
- 3) 伊東玄樹、中村謙吾、駒井武：資源素材学会東北支部（2016）
「1,4-ジオキサンの土壌吸着特性の解明と健康リスク評価」
- 4) 伊東玄樹、中村謙吾、駒井武：資源素材学会平成28年度秋季大会（2016）
「日本国内に多く見られる土壌への吸着特性を考慮した1,4-ジオキサンの健康リスク評価」
- 5) 中村謙吾、伊東玄樹、榊原健人、駒井武：資源素材学会平成28年度秋季大会（2016）
「土壌環境を考慮した1,4-ジオキサンの分配特性に関する考察」

- 6) 駒井武、中村謙吾、伊東玄樹、中島誠：資源素材学会平成28年度秋季大会（2016）
「1,4-ジオキサンの分配特性に基づく環境動態及び土壌調査法の検討」
- 7) 坂本靖英、川辺能成、中村謙吾、伊藤玄樹、駒井武、2016年度資源・素材学会秋季大会
「1,4-ジオキサンの移流特性と微生物分解による浄化効果に関する数値解析」
- 8) Y. KAWABE and Y. SAKAMOTO: SETAC Asia/Pacific Conference, Singapore 2016
“Biodegradation activity of 1,4-dioxane by Pseudonocardia dioxanivorans in the presence of heavy metals or VOC”
- 9) 中村謙吾、伊東玄樹、駒井武：第51回日本環境学会年会（2017）
「日本国内の土壌環境を考慮した1,4-ジオキサンの分配特性に関する考察」
- 10) 中村公亮、中村謙吾、駒井武：資源素材学会平成29年度春季大会（2017）
「日本国内に見られる飽和の無機土壌及び有機土壌における1,4-ジオキサン、トリクロロエチレン、ベンゼンの二次元的な移動特性の解明」

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 駒井武：1,4-ジオキサンの環境動態の把握に基づいた土壌汚染対策法の開発に関する研究、平成29年度環境研究総合推進費研究成果発表会（日本水環境学会）、札幌 2018.3

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) 公益社団法人地盤工学会：土質試験 基本と手引き 第二回改訂版，丸善出版。
- 2) 山口県農林水産部：土壌診断マニュアル～土壌測定診断室における分析法～，2007。
- 3) 杉田創，駒井武，柳澤教雄，松永烈：フルオレセインの土壌吸着挙動に関する研究 -Freundlich吸着式による解析-，Journal of MMIJ Vol.124, p.513-518,2008.
- 4) 川辺能成，駒井武，坂本靖英：わが国における土壌中有機化合物の暴露量推定 -地圏環境システムの開発に関する研究-，Journal of MMIJ 121, pp.19-27, 2005.
- 5) Kueper, B. H., Wealthall, G. H., Smith, J. W. N., Leharne, S. A. and Lerner, D. N. : An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface, Environment Agency, Bristol, 2003.
- 6) Oostrom, M., Rockhold, M. L., Thorne, P. D., Truex, M. J., Last, G. V. and Rohay, V. J. : Carbon tetrachloride flow and transport in the subsurface of the 216-Z-9 trench at the Hanford Site, *Vadose Zone J.*, Vol. 6, pp. 971-984, 2007.
- 7) Y. KAWABE and Y. SAKAMOTO: SETAC Asia/Pacific Conference 2016 Program book, 276 (2016)
“Biodegradation activity of 1,4-dioxane by Pseudonocardia dioxanivorans in the presence of heavy metals or VOC “

Ⅱ－２ 簡易調査およびスクリーニング法の開発

国際航業株式会社
技術サービス本部

中島 誠・日高 レイ

平成27～29年度累計予算額：22,208千円（うち平成29年度：7,337千円）

予算額は、間接経費を含む。

【要旨】

1,4-ジオキサンによる土壤汚染の簡易調査およびスクリーニング方法を開発することを目的として、1,4-ジオキサンの土壤・地下水での挙動特性を土壤カラム試験等により把握し、調査対象とすべき環境媒体の種類と調査深度を検討して、調査契機別の土壤汚染調査戦略の検討および簡易調査、スクリーニングの方法の開発を行った。

本研究の結果、表層付近の土壤ガスや汚染土壤部分の土壤ガスから1,4-ジオキサンによる土壤汚染状況をスクリーニングすることは困難であり、地下水を調査して地下水汚染を絞り込んだ上で深度別の土壤を調査することを基本に、潜在的地下水汚染源を把握するために雨水浸透のない場所の表層部土壤を調査対象に加えることが妥当であるという結論を得た。また、土壤・地下水の調査における現況把握型、潜在的地下水汚染源把握型、地下水汚染発見型および土壤汚染発見型の四つの調査契機について、地下水の調査と連動した汚染源特定のためのスクリーニング技術の適用も含めて、調査戦略を提案した。さらに、土壤・地下水の試料採取および分析の方法について適用性を実証的に確認し、表層土壤ガス調査に替わり得る簡易調査手法について検討し、現場簡易土壤溶出試験方法を提案した。

【キーワード】

1,4-ジオキサン、土壤汚染、調査戦略、簡易調査、スクリーニング、

1. はじめに

1,4-ジオキサンについて、2017年4月1日より土壤環境基準が施行されたが、その特性等から土壤汚染対策法において第一種特定有害物質に適用されている土壤ガスの測定によるスクリーニング調査が適用できず、効率的な土壤汚染の把握が困難であること、さらにこれまで土壤に関する基準がなかったために汚染実態が不明確な部分もあることから、当面は土壤汚染対策法の特定有害物質に指定せず、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とされた¹⁾。

1,4-ジオキサンの効率的かつ効果的な土壤汚染調査方法を開発するためには、土壤汚染対策法における従来の特定有害物質とは異なる1,4-ジオキサンの物理化学特性と土壤・地下水環境中での挙動および分布に関わる特性を把握し、調査対象とすべき環境媒体の種類と調査深度を把握することがまず重要である。そして、これらの事項について把握した上で、1,4-ジオキサンに合った調査戦略や調査方法を検討し、そのための簡易な調査技術を開発することが有効であると考えられる。

2. 研究開発目的

本研究では、1,4-ジオキサンの土壤環境中での挙動を反映した土壤層の現場簡易調査法を検討し、簡易調査手法の性能や効果を比較検討すること、および地下水の調査と連動した汚染源特定のためのスクリーニング調査方法を提案し、土壤と地下水の総合的な調査手法を検討することを目的とする。

3. 研究開発方法

(1) 文献・技術情報の収集整理

1,4-ジオキサン²⁾の物理化学的性質を表すパラメータや土壤汚染調査の手法および技術に関わる国内外の文献や技術情報を収集し、1,4-ジオキサン²⁾の挙動特性および土壤汚染調査手法・技術について既存の知見を整理した。文献は、J Dream III（化学文献）情報データベース）やJ-STAGE（科学技術情報発信・流通総合システム）によるキーワード検索、過去の国内外の学協会の講演集等からの抽出、インターネット上のキーワード検索等により抽出し、収集した。

（2）1,4-ジオキサンの土壤・地下水中での挙動特性を把握するための土壤カラム試験等の実施

1,4-ジオキサンによる土壤汚染の簡易調査で調査対象とする環境媒体（土壤、水（間隙水、地下水）、空気（土壤ガス））の種類および調査深度を検討するため、土壤・地下水中での1,4-ジオキサンの挙動特性について、分配特性を確認するための試験（バッチテスト）および3種類の土壤カラム試験を行った。

1）試験土壤の物性の把握

基礎試験および土壤カラム試験の実施に先立ち、試験土壤として使用する豊浦砂（TS）および有機質土（OS1）の物理特性を把握するための地盤材料試験を行った。実施した地盤材料試験は、土の粒度試験（JIS A 1204）、土粒子の密度試験（JIS A 1202）、土の湿潤密度試験（JIS A 1225）、土の含水比試験（JIS A 1203）、土の透水試験（定水位）（JIS A 1218）、土の保水性試験（JGS 0151）、土の有機炭素含有試験（JGS 0231）であり、粒度組成、土粒子密度、土壤湿潤密度、含水比、透水係数、水分特性曲線、有機炭素含有量を把握した。

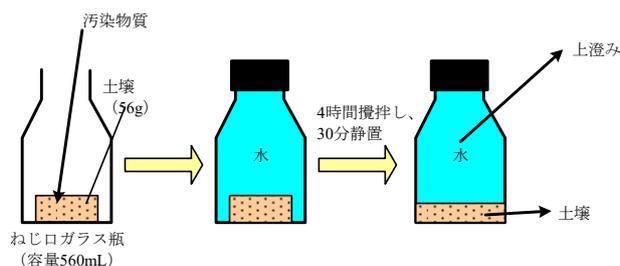
2）基礎試験（分配特性試験）

1,4-ジオキサンの三相（固相、液相、気相）間での分配特性を把握するため、1,4-ジオキサンと1,1,1-トリクロロエタン（1,4-ジオキサンを2.8%含有）の2種類の汚染物質を対象に、固相－液相間および液相－気相間での分配特性試験を行った。

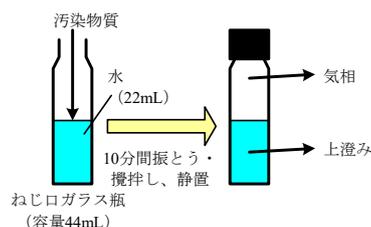
固相－液相間での分配特性試験では、図(2)-1に示すように、容器560mLのねじロガラス瓶に土壤を約56g入れ、1,4-ジオキサンまたは1,1,1-トリクロロエタンを添加し、ブランク水で満水にした後、スターラーで4時間攪拌し、30分以上放置した。そして、上澄み液を液相分析用試料とし、遠沈管に取り分けて10分間遠心分離し、水分を除去した残渣を固相分析用試料とした。

液相－気相間での分配特性試験では、図(2)-2に示すように、容量44mLのねじロガラス瓶にブランク水を20mL入れ、汚染物質を添加した後、振とう機で10分間振とう・攪拌し、静置した。その後、水層および1,1,1-トリクロロエタン層からそれぞれ液を採取した。また、気相の濃度測定用に別の容器で同様の試料を作成し、ガスタイトシリンジで気相を採取した。

1,4-ジオキサンの測定方法は、液相中濃度がヘッドスペースGC/MS分析（平成9年環境省告示第10号に基づく方法）、固相溶出量が平成3年環境省告示第46号付表2の方法による抽出およびGC/MS分析（昭和46年環境庁告示第59号付表7に基づく方法）、固相全含有量が精製水3回繰り返し抽出（底質調査方法、IV、iv）²⁾およびヘッドスペースGC/MS分析、気相中濃度がGC/MS分析とした。なお、ここで用いた1,4-ジオキサンの固相溶出量の測定方法は、2017年4月1日より平成9年環境庁告示第46号に定める方法となっ



図(2)-1 固相－気相間の分配特性試験概念図



図(2)-2 液相－固相間の分配特性試験概念図

ており、以下ではこちらの表記を用いる。

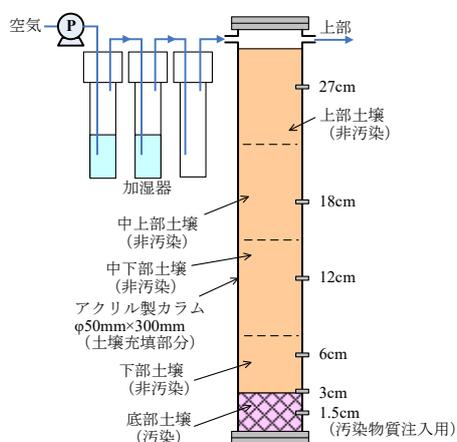
1, 1, 1-トリクロロエタンの測定方法は、液相中濃度がヘッドスペースGC/MS分析（平成15年環境省告示第17号に基づく方法）、固相溶出量がヘッドスペースGC/MS分析（平成15年環境省告示第18号に基づく方法）、固相全含有量がメタノール抽出およびヘッドスペースGC/MS分析、気相濃度がGC/MS分析（平成15年環境省告示第16号に基づく方法）とした。

3) 不飽和土壌からの揮発特性試験

不飽和帯に1, 4-ジオキサンによる汚染土壌が存在する場合の1, 4-ジオキサンの土壌ガス中への分配及び分配した土壌ガス中での移動特性を把握するため、1, 4-ジオキサンおよび1, 1, 1-トリクロロエタン（比較対象用）のそれぞれについて、土壌カラムを用いた不飽和土壌からの揮発特性試験を行った。

図(2)-3に揮発特性試験に用いた土壌カラム装置の模式図を、表(2)-1に揮発特性試験の試験条件を示す。カラム上部には乾燥を防ぐために加湿器で加湿した空気を通わせることとした。試験土壌は豊浦砂（TS）および有機質土（OS1）の2種類とし、内径5cm、高さ30cmの亚克力製カラム内にISO/TS 20126-3:2007³⁾に示されている充填方法（突き固め）でそれぞれ充填した。豊浦砂については重量比約1%の水を添加し、十分に手で攪拌してから充填し、有機質土は水分を添加せずに充填した。

揮発特性試験では、カラム底部から1.5cmの高さに設けたセプタムよりシリンジを用いて汚染物質を土壌中に100 μ L添加し、底部から3cm、6cm、12cm、18cm、27cmの高さおよびカラム上部に設けたガス採取口からシリンジで1日ごとに土壌ガスを採取して、採取した土壌ガス中に含まれる汚染物質の濃度を測定した。土壌ガス濃度の測定は全ての高さで土壌ガス濃度が低下傾向または不検出となったことを確認して終了し、図(2)-3にあるように、カラム内の土壌を上部、中上部、中下部、下部および底部に区分して採取し、汚染物質の土壌溶出量および土壌全含有量をそれぞれ測定した。土壌ガス濃度、土壌溶出量および土壌含有量はいずれも分配特性試験と同じ方法により測定した。



表(2)-1 不飽和土壌からの揮発特性試験の試験条件

汚染物質	実験土壌	底部土壌への汚染物質添加量 (μ L)	試験期間 (日)
1, 4-ジオキサン	豊浦砂 (TS)	100	21
	有機質土 (OS1)		28
1, 1, 1-トリクロロエタン	豊浦砂 (TS)	100	20
	有機質土 (OS1)		21

図(2)-3 不飽和土壌のからの揮発特性試験装置模式図

4) 不飽和土壌における降雨浸透試験

不飽和帯に1, 4-ジオキサンによる汚染土壌が存在する場合の降雨時の1, 4-ジオキサンの浸透特性を把握するため、土壌カラムを用いた降雨浸透実験を行った。

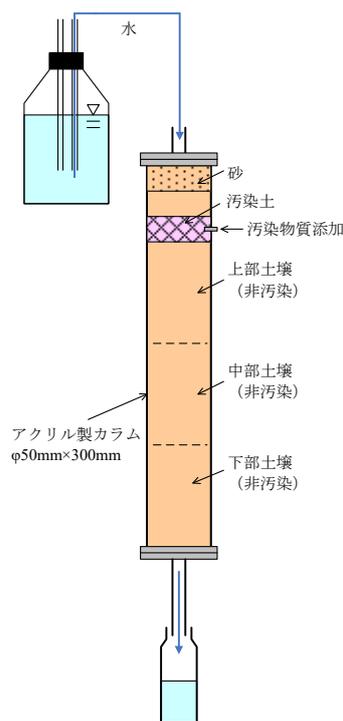
図(2)-4に降雨浸透試験に用いた土壌カラム装置の模式図を、表(2)-2に降雨浸透試験の試験条件を示す。試験土壌は豊浦砂（TS）および有機質土（OS1）の2種類とし、内径5cm、高さ30cmの亚克力製カラム内にISO/TS 20126-3:2007³⁾に示されている充填方法でそれぞれ充填した。いずれの試験土壌についても、土壌を充填したカラムに2日間通水し、通水完了後、2日間自然排水させた状態で試験を開始した。

降雨浸透実験では、シリンジを用いてカラム最上部の土壌に1, 4-ジオキサンを100 μ L添加した後、マリオートタンクを用いてカラム上部から一定速度（可能な限り0.8mm/hとなるよう調整）で水を供給し、カ

ラム下方からの流出水を100mLバイアル瓶で受けて24時間ごとに回収し、流出水量および流出水の1,4-ジオキサン濃度を測定した。降雨浸透試験は20日間経過後または流出水の1,4-ジオキサン濃度が不検出(0.05mg/L未満)となった時点で終了し、図(2)-4にあるようにカラム内の土壌を最上部(汚染土)、上部、中部および下部に区分して採取し、1,4-ジオキサンの土壌溶出量、土壌全含有量および含水率を測定した。土壌溶出量、土壌全含有量、水中濃度はいずれも分配特性試験と同じ方法により測定した。

また、降雨がない状態が続いたときの土壌中での1,4-ジオキサンの挙動を把握するため、有機質土の土壌カラムを1セット準備し、降雨ありの試験と同じ20日間経過するまで降雨なしの状態を維持した。

降雨浸透試験終了後は、降雨ありと降雨なしの両方の土壌カラムについて、最上部(汚染土)、上部、中部および下部に区分して採取し、1,4-ジオキサンの土壌溶出量、土壌全含有量および含水率を測定した。土壌溶出量、土壌全含有量はいずれも分配特性試験と同じ方法により測定した。



表(2)-2 不飽和土壌における降雨浸透試験の試験条件

降雨	汚染物質	実験土壌	最上部土壌への汚染物質添加量	試験期間(日)
あり	1,4-ジオキサン	豊浦砂(TS)	100mg (103.4mg)	20
		有機質土(OS1)		23
豊浦砂(TS)		20		
有機質土(OS1)		20		
なし				

図(2)-4 不飽和土壌における降雨浸透試験装置模式図

5) 飽和土壌への吸着特性試験

不飽和土壌から浸透した1,4-ジオキサンが帯水層に到達して地下水汚染が生じ、汚染地下水が帯水層を流動する際に土壌汚染を生じさせる可能性を評価するため、土壌カラムを用いた飽和土壌の吸着特性試験を行った。

図(2)-5に吸着特性試験に用いた土壌カラム装置の模式図を、表(2)-3に吸着特性試験の試験条件を示す。試験土壌は豊浦砂(TS)および有機質土(OS1)の2種類とし、内径5cm、高さ30cmの亚克力製カラム内にISO/TS 20126-3:2007³⁾に示されている充填方法でそれぞれ充填した。いずれの試験土壌についても、土壌を充填したカラムに2日間通水し、通水完了後、2日間自然排水させた状態で試験を開始した。

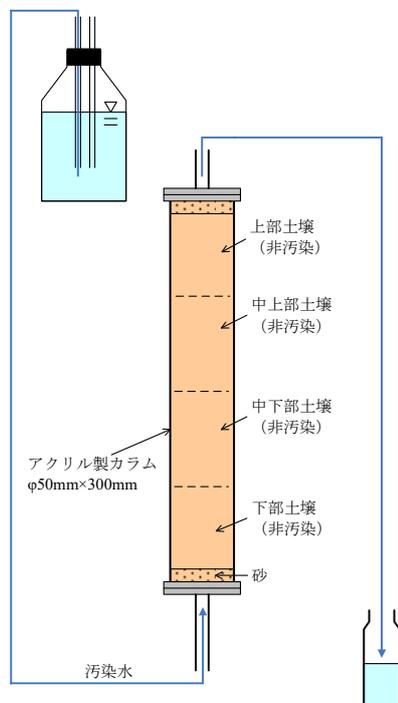
吸着特性試験では、汚染水を充填したマリOTTタンクをカラム下部に接続し、カラム下部から一定速度(可能な限り0.8mm/hになるよう調整)で一定濃度(豊浦砂:2.5mg/L、有機質土:2.6mg/L)の1,4-ジオキサン汚染水を鉛直上向きに通水した。そして、カラム上部からの流出水を100mLバイアル瓶で受けて24時間ごとに回収し、流出水量および流出水の1,4-ジオキサン濃度を測定した。

吸着特性試験は21日間経過後に終了し、図(2)-5にあるようにカラム内の土壌を上部、中上部、中下部および下部に区分して採取し、1,4-ジオキサンの土壌溶出量、土壌全含有量および含水率を測定した。

流出水濃度、土壌溶出量および土壌全含有量はいずれも分配特性試験と同じ方法により測定した。

また、追加試験として、1,4-ジオキサンを2.8%含む1,1,1-トリクロロエタンを一定濃度（1,1,1-トリクロロエタン濃度：50mg/L、1,4-ジオキサン濃度1.4mg/L）で同様に有機質土（OS1）を充填した土壌カラム内を通過させたときの1,4-ジオキサン濃度の変化および21日間経過後のカラム内の土壌の状態も測定した。

土壌溶出量、土壌全含有量、水中濃度はいずれも分配特性試験と同じ方法により測定した。



図(2)-5 飽和土壌への吸着特性試験装置模式図

表(2)-3 飽和土壌への吸着特性試験の試験条件

汚染水中の汚染物質	実験土壌	汚染水の汚染物質濃度 (mg/L)	試験期間 (日)	測定対象物質
1,4-ジオキサン	豊浦砂 (TS)	2.5	20	1,4-ジオキサン
	有機質土 (OS1)	2.6	23	
1,1,1-トリクロロエタン (1,4-ジオキサン2.8%含有)	豊浦砂 (TS)	50	20	
	有機質土 (OS1)	(1.4)	20	

6) 土壌汚染調査における調査対象媒体・深度の検討

上記1)～5)の結果をもとに、1,4-ジオキサンによる土壌汚染の調査において調査対象となる環境媒体の種類および調査深度を検討した。

(3) 土壌溶出量と地下水濃度の関係および地下水サンプリング方法の適用性を把握するための土槽実験

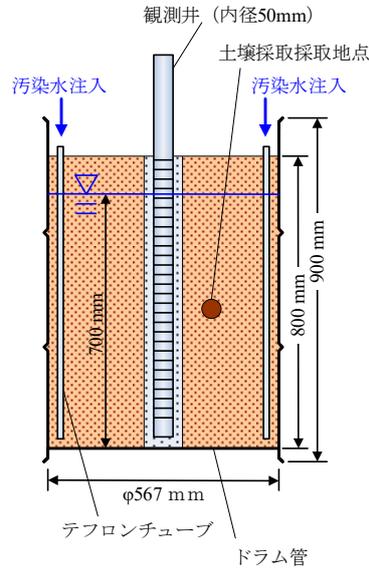
1,4-ジオキサンが土壌中に存在するときの土壌溶出量と地下水濃度の関係の把握および代表的な各種地下水サンプリング方法の1,4-ジオキサンへの適用性を把握するため、土槽実験を行った。

1) 実験土槽の作成と実験土壌の物理特性の把握

図(2)-6に実験土槽の概念図を、写真(2)-1に実験土槽の作成状況を示す。実験土壌は豊浦砂 (TS) および有機質土 (OS2) の2種類とし、ドラム缶（呼び容量200L）に湿った状態（豊浦砂 (TS) は乾燥した状態のもの90kgに水を8Lの割合で混合、有機質土 (OS2) は購入したときの状態のまま）の土壌を突き固めにより充填した。土壌の充填後は、ドラム缶内の土壌の中央に観測井（スリット加工された内径50mmのポリ塩化ビニル (PVC) 管を挿入して周囲に硅砂を充填）を1本または2本設置し、底部まで四方に挿入したテフロンチューブからベンゼン、トリクロロエチレン、1,4-ジオキサンを添加した汚染水を、土壌表面からの深さ10cmの位置に地下水位が上がってくるまで注入した。注入した汚染水は、各物質の濃度を0.25mL/L（ベンゼン：220mg/L、トリクロロエチレン：350mg/L、1,4ジオキサン：260mg/L）とした低濃度 (A) と、各物質の濃度を6.25mL/L（ベンゼン：5400mg/L、トリクロロエチレン：8800mg/L、1,4ジ

オキサン：6400mg/L)とした高濃度(B)の2種類である。豊浦砂においては、水の混合量が48Lで汚染水の注入量が40Lであることから、土槽内の初期間隙水濃度としては濃度Aが0.11mL/L、濃度Bが2.8mL/Lとなる。有機質土(0S2)についても、豊浦砂のときと同量の汚染水の注入で設定地下水位となったことから、注入汚染水における汚染物質濃度が豊浦砂のときと同じであれば、初期間隙水濃度も豊浦砂のときに近い値であったと考えてよいと思われる。

汚染水注入後の実験土槽は、土壌表面をビニールシートで覆い汚染物質の揮発を抑制した状態で一晚静置した。



図(2)-6 実験土槽模式図



(a) 土壌に水を添加



(b) 土壌を攪拌(水分均等化)



(c) ドラム缶内に土壌充填



(d) 土壌を突き固めしながら充填



(e) 井戸管周囲への珪砂充填



(f) 土壌充填完了



(g) 土壌への汚染水供給



(h) 上部をビニールシートで養生

写真(2)-1 実験土槽の作成状況

2) 各種地下水サンプリング方法の比較試験

実験土槽作成の翌日、各観測井について井戸内滞水量の3倍量のパージを行った後、各種地下水サンプリング方法を用いて順に地下水を採水した。実施した地下水サンプリング方法は、4種類の動的（アクティブ）サンプリング方法（ペーラー、チェックバルブ、ペリスタティックポンプ（送液型ポンプ）、ブラダーポンプ）および2種類の静的（パッシブ）サンプリング方法（スナップサンプラー（グラブサンプラー）、硬質多孔性ポリエチレンサンプラー（Rigid Porous Polyethylene (RPP) Sampler）である。各地下水採水方法の採水原理は、表(2)-4に示すとおりである。

採水は、ペリスタティックポンプ、チェックバルブ、ブラダーポンプ、ペーラーの順に続けて行い、続いてスナップサンプラーおよびRPPサンプラーを設置した。写真(2)-2に動的サンプリング方法による採水状況を、写真(2)-3に静的サンプリング方法による採水状況を示す。スナップサンプラーは豊浦砂の濃度Aについて実施し、設置翌日（18.5時間後）に回収した。また、RPPサンプラーについては、実験土槽の汚染状態の保存が難しいために本来必要とされる平衡時間14日間を確保することができないことから、操作手順の確認に主眼を置くこととし、参考として豊浦砂の濃度Aでは設置翌日（24時間後）に、濃度Bでは設置3日後（60時間後）にそれぞれ回収した。

地下水濃度は分配特性試験と同じ方法により測定した。

表(2)-4 比較試験の対象とした地下水サンプリング方法の採水原理

分類	採水方法	採水原理
動的 サンプリング	ペリスタティックポンプ (送液ポンプ)	チューブを押しつぶしローラーを回転させることでチューブ内の水を押し出し送液して採水する。
	チェックバルブ	チェックバルブ（逆流防止弁）付きのテフロンチューブを上下させることにより、チューブ内に地下水を押し上げて採水する。
	ブラダーポンプ	ブラダー（膀胱）の収縮・膨張の繰り返しによりポンプ内に地下水を吸い込んで押し上げることで採水する。
	ペーラー	ボール弁付きの管を水中に降下させて持ち上げる際にボール弁が閉じ、水が入った管を回収する。
静的 サンプリング	スナップサンプラー (グラブサンプラー)	開放した試料容器を水中に静置した後、試料容器の蓋を閉じて水が入った状態で密閉された試料容器を回収する。
	硬質多孔性ポリエチレン サンプラー (RPPサンプラー)	多孔性の硬質ポリエチレンサンプラーを水中に一定期間静置し、汚染物質が硬質ポリエチレン内に透過して周囲の水と平衡状態になったときにサンプラーを回収する。



(a) ペリスタティックポンプによる採水



(b) チェックバルブによる採水



(c) ブラダーポンプによる採取



(d) ペーラーによる採水

写真(2)-2 動的サンプリング方法による地下水の採水状況



①スナップサンプラーの設置



②回収したスナップサンプラー内の試料瓶

(a)スナップサンプラーによる採水



①RPPサンプラーの設置



②回収したRPPサンプラーからの移し替え

(a)RPPサンプラーによる採水

写真(2)-3 静的サンプリング方法による地下水の採水状況

3) 地下水濃度と土壌溶出量の関係の把握

上記2)を実施した各実験土槽について、ベンゼン、トリクロロエチレンおよび1,4-ジオキサンの土壌溶出量と地下水濃度の関係を把握するため、ドラム缶と観測井と中間付近の地点の土壌層の中間深度付近より土壌試料を採取し、土壌溶出量試験を行った。比較対象とする地下水濃度は、各土槽で最初に用いたベリスタティックポンプで採水した地下水試料の分析結果とした。土壌溶出量、地下水濃度はいずれも分配特性試験と同じ方法により測定した。

(4) 現場簡易分析方法の開発

(2)-6)の結果を受けて、1,4-ジオキサンによる土壌汚染の調査を低コストで効率的に調査するための方策として、現地で迅速に土壌や地下水の汚染状況をスクリーニングし、その結果をすぐに次の調査計画に反映させることを可能にする現場簡易分析方法の開発に取り組むこととした。

テトラクロロエチレンやトリクロロエチレン等の揮発性有機化合物(VOC)の現場簡易分析方法として検知管や光イオン化検出器付きポータブルガスクロマトグラフ(ポータブルGC-PID)を用いたヘッドスペース法(HS法)による分析が実用化されているが、1,4-ジオキサンの場合は、揮発性が低く、PID検出器に対する検出感度も低いため、土壌環境基準値や地下水環境基準値(いずれも0.05mg/L)レベルの定量下限値が確保できるかどうか課題となってくる。

そこで、HS法において土壌濃度や検液濃度に対するHSガス中の1,4-ジオキサン濃度を上昇させるための方策として加温および塩析の効果を確認し、次にそれらのHS-GC-PID法への適用性を確認することとした。

1) ヘッドスペース法における加温・塩析による効果の確認試験

1,4-ジオキサンのHS法による土壌溶出量分析における加温および塩析の効果を、HS-GC/MS分析の条件を変えて土壌溶出試験を行うことにより、把握した。

加温・塩析効果確認試験では、1,4-ジオキサンと他のVOCを同時に現場分析することを想定し、1,4-ジオキサンおよびVOC12成分について、HS法による土壌溶出試験における加温・塩析の効果・影響の確認試験と土壌溶出試験における溶出液濃度に対する加温・溶出の効果・影響の確認試験の二つを行った。

HS法による土壌溶出試験における加温・塩析の効果・影響の確認試験では、有機質土(OS2)にVOC標準液(1,4-ジオキサン原液(メタノール溶液)およびVOC23種混合標準液(メタノール溶液)を混合した溶液をさらにメタノールで希釈したもの)を添加または1,4-ジオキサン原液(メタノール溶液)および

VOC23種混合標準液（メタノール溶液）をそれぞれ添加した模擬汚染土壌を10倍量の水に入れ、加温・塩析条件を変えたときのHSガスの濃度の違いをGC/MS分析により把握した。表(2)-5に、その設定条件を示す。具体的な操作としては、まず、20mLバイアル瓶に有機質土（OS2）1gを入れ、液中濃度が0.1mg/Lおよび5mg/Lとなるよう標準液を添加して、軽く蓋をした状態で30分間放置した。その後、塩析ありの条件においては塩化ナトリウム（NaCl）を3g添加した。そして、ブランク水を10mL入れた試料をヘッドスペースGC/MSのH-Sサンプラー部で加湿し、分析した。加温温度は、液中濃度0.1mg/Lに対して塩析あり・なしともに室温、40℃、80℃とし、それらの結果を見て、40～80℃の間での加温効果を確認することを重視し、液中濃度5mg/Lに対しては塩析ありで40℃、60℃、80℃、塩析なしで室温とした。なお、気液平衡条件については、予備試験の結果をもとに、平衡時間を30分、振とう条件はHighモードとした。

土壌溶出試験における溶出液濃度に対する加温・塩析の効果・影響の確認試験では、有機質土（OS2）にVOC標準液（1,4-ジオキサン原液（メタノール溶液）およびVOC23種混合標準液（メタノール溶液）を混合した溶液をさらにメタノールで希釈したもの）を添加または1,4-ジオキサン原液（メタノール溶液）およびVOC23種混合標準液（メタノール溶液）をそれぞれ添加した模擬汚染土壌にブランク水を加え、加温・塩析条件を変えたときの溶出液濃度の違いをGC/MS分析により把握した。表(2)-6に、その設定条件を示す。具体的には、100mLガラス瓶に有機質土（OS2）を10g入れ、1,4-ジオキサン原液、VOC混合標準液（100mL、メタノール溶液）を100 μ g添加（液中濃度で0.075mg/L）または1,4-ジオキサン原液（1000mg/L、メタノール溶液）およびVOC23種混合標準液（1000mg/L、メタノール溶液）を各500mL添加（液中濃度で3.77mg/L）し、蓋をして室温にて30分間放置した。その後、塩析ありの条件においては、NaClを10g添加した。そして、ブランク水で満水にし、蓋をして3分間振とうし、HS法による土壌溶出試験における加温・塩析の効果・影響の確認試験と同様の温度条件で30分間温浴により加温したあと取り出して、上澄み液を20mLガラスバイアルに10mL分取し、HS-GC/MSにて分析した。

これら2つの試験において、HS-GC/MS分析における測定値は、平成15年環境省告示第18号に基づく方法で分析した液中濃度とHSガス濃度の関係をもとに濃度値として整理した。

表(2)-5 HS法による土壌溶出試験における加温・塩析の効果・影響の確認試験の条件

汚染物質	汚染物質濃度	加温温度	塩析
1,4-ジオキサン +VOC23成分	低濃度（液中濃度0.1mg/L）	室温、40℃、80℃	なし
		室温、40℃、80℃	あり
	高濃度（液中濃度5mg/L）	室温	なし
		40℃、60℃、80℃	あり

表(2)-6 土壌溶出試験における溶出液濃度に対する加温・塩析の効果・影響の確認試験の条件

汚染物質	汚染物質濃度	加温温度	塩析
1,4-ジオキサン +VOC12成分	低濃度（液中濃度0.075mg/L）	室温、40℃、80℃	なし
		室温、40℃、80℃	あり
	高濃度（液中濃度3.77mg/L）	室温	なし
		40℃、60℃、80℃	あり

2) ヘッドスペースGC-PID法の適用性の確認

1)の結果を受けて、加温温度を50℃に設定し、HS-GC-PID法の1,4-ジオキサンの現場簡易土壌溶出試験での適用性を検討するため、検液の温度条件および塩析の有無の条件を変えてHS-GC-PID分析を行い、これらの条件の違いによる分析結果（ピーク面積）への影響を実験により把握した。実験では、40mLバイアル瓶に0.1、1、50mg/Lの各濃度の1,4-ジオキサン溶液を20mL入れ、塩析ありの場合はさらにNaClを8g添加・混合し。そして、湯槽式恒温槽で20、40、60、80℃の恒温状態を保持した後、HSガスをシリンジで採取し、GC-PID（SRI Instruments社製、GC310。10.6eVのUVライト使用）に打ち込んで1,4-ジオキサン濃度を測定した。

3) 固相マイクロ抽出GC-PID法の開発

2) の結果を受けて、現場簡易土壌溶出試験および地下水の現場簡易分析における1,4-ジオキサンの検出感度を上げるための方法として、固相マイクロ抽出 (SPME: Solid Phase Micro Extraction) の使用を考え、ヘッドスペース固相マイクロ抽出GC-PID (HS-SPME-GC-PID) 法の有効性を実験により確認した。実験では、40mLバイアル瓶に1、5、10mg/Lの各濃度の1,4-ジオキサン溶液を20mL入れ、塩析ありの場合はさらにNaClを8g添加・混合し、湯槽式恒温槽で50℃の恒温状態を保持した後、HSガスにSPMEを曝露または検液にSPMEを曝露 (浸漬) させ、回収したSPMEをGC-PIDの注入口に3分間挿入して1,4-ジオキサン濃度を測定した。SPMEはSuperco SPME Fiber 75 μ m Carboxen分散ポリジメチルシロキサン (Car/PDMS) を使用し、HSガスまたは検液へのSPMEの曝露時間は予備試験結果に基づき40分とした。

4) ヘッドスペース法における加温による効果および共存物質の影響の確認試験

3) の結果よりHS-SPME-GC-PID法が現場簡易土壌溶出試験および現場地下水分析のための方法として有効であると考えられたことから、HS法における50℃付近の詳細な加温効果、他のVOCと共存することによる影響を把握するための確認試験を行った。

試験方法は、1) のHS法による土壌溶出試験における加温・塩析の効果・影響の確認試験と基本的に同じであり、汚染物質として1,4-ジオキサンのみの場合と1,4-ジオキサンおよびVOC12成分の場合の2種類の条件を設定、濃度条件として1) の場合と同じ液中濃度で0.1mg/L、5mg/Lの2条件を設定し、温度条件は1,4-ジオキサンのみの場合が40、50、60℃の3種類、1,4-ジオキサンおよびVOC12成分の場合が室温、40、50、60℃の4条件として、NaClによる塩析をすべてのケースについて行った。表(2)-7に、ヘッドスペース法における加温による効果および共存物質の影響の確認試験における試験条件を示す。

表(2)-7 ヘッドスペース法における加温による効果および共存物質の影響の確認試験の試験条件

汚染物質	汚染物質濃度	加温温度	塩析
1,4-ジオキサン	低濃度 (液中濃度0.1mg/L)	40℃、50℃、60℃	あり
	高濃度 (液中濃度5mg/L)	40℃、50℃、60℃	
1,4-ジオキサン+VOC12成分	低濃度 (液中濃度0.1mg/L)	室温、40℃、50℃、60℃	
	高濃度 (液中濃度5mg/L)	室温、40℃、50℃、60℃	

(5) 直接探査法によるスクリーニングの適用性の確認

1,4-ジオキサンによる土壌・地下水汚染のスクリーニング技術として、ベンゼン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン等のVOCによる土壌・地下水汚染のスクリーニングに用いられている膜界面サンプリングプローブ (MIP: Membrane Interface Probe) 法の適用性を確認した。

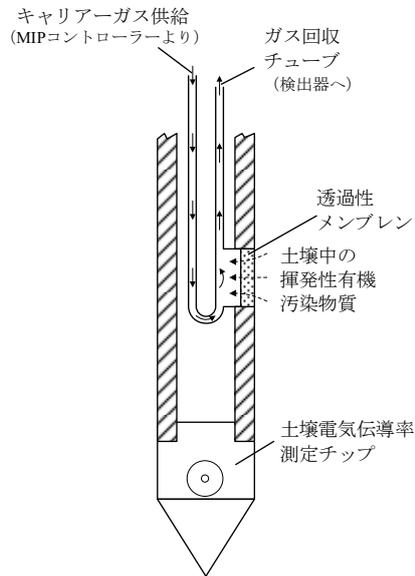
図(2)-7に、MIP法の概念図を示す。MIP法では、プローブの先端に透過性メンブレンが取り付けられており、透過性メンブレン付近がヒーターにより120℃に加熱されるようになっている。透過性メンブレンを通してプローブ内に揮発してきた揮発性汚染物質は、キャリアーガスにより地上の検出器まで運ばれることになる。通常は、キャリアーガスを流しながら地中にプローブを下していき、連続的にPID検出器等で全体的な濃度 (PID検出器に対する感度×濃度の合計値) を測定していくことになる。この一般的な方法に対して、所定深度までプローブを挿入した段階で一時的にキャリアーガスの流れを止め、透過性メンブレンを通ってきた汚染物質を濃縮させた状態でキャリアーガスの流れを再開し、地上の検出器まで運び測定する低流量レベル膜界面サンプリング (LLMIP: Low Level MIP) 法が開発されたことから、この技術を中心に1,4-ジオキサンによる土壌・地下水汚染のスクリーニングへの適用性を確認した。

図(2)-8に、LLMIPのシステム構成例を示す。

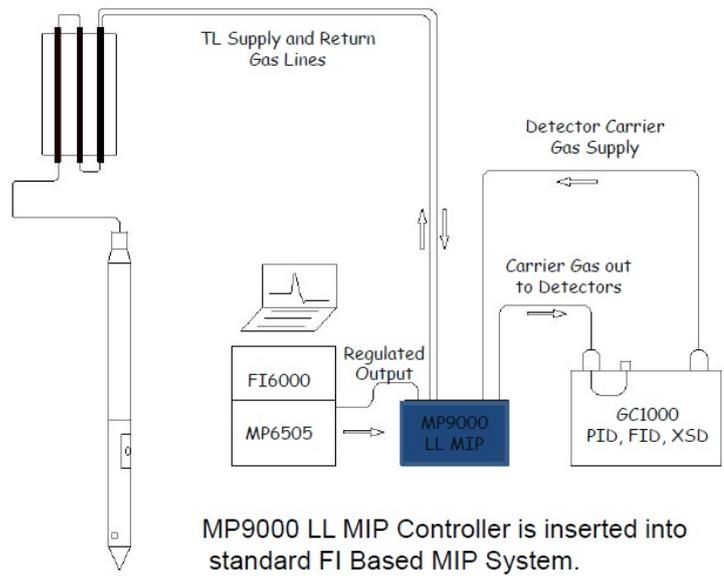
1) LLMIPの適用性確認のための土槽実験

1,4-ジオキサンによる土壌・地下水汚染に対するLLMIPの適用性を把握するため、ドラム缶 (呼び容量200L) を用いた土槽実験を行い、土壌溶出量や地下水濃度とLLMIP測定値との関係を把握した。この土槽実験を行う段階ではLLMIP用の機器が国内未導入であったことから、キャリアーガスの供給停止・再開を手動で切り替え、キャリアーガスの供給再開後にPID検出器でピークを確認した後、そのガスをシリンジ

で採取した。この方法について、本報告書では仮に「手動式LLMIP」と呼ぶこととする。)。写真(2)-4に、手動式LLMIPによる測定の概要を示す。この土槽実験では、電源供給およびガス移動用のライン（トラックライン）は非加熱式の通常のものを使用した。



図(2)-7 MIP法の概念図



図(2)-8 MIPのシステム構成例 (GeoProbe System社資料より)



(a) MIPのプローブ部分



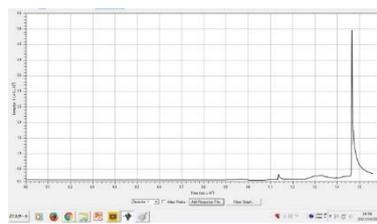
(b) プローブのメンブレン部分



(c) 測定部本体



(d) プローブの土槽への打込み



(e) PID測定器出力 (PC画面)



(f) 手動式LLMIP用ガス採取器具

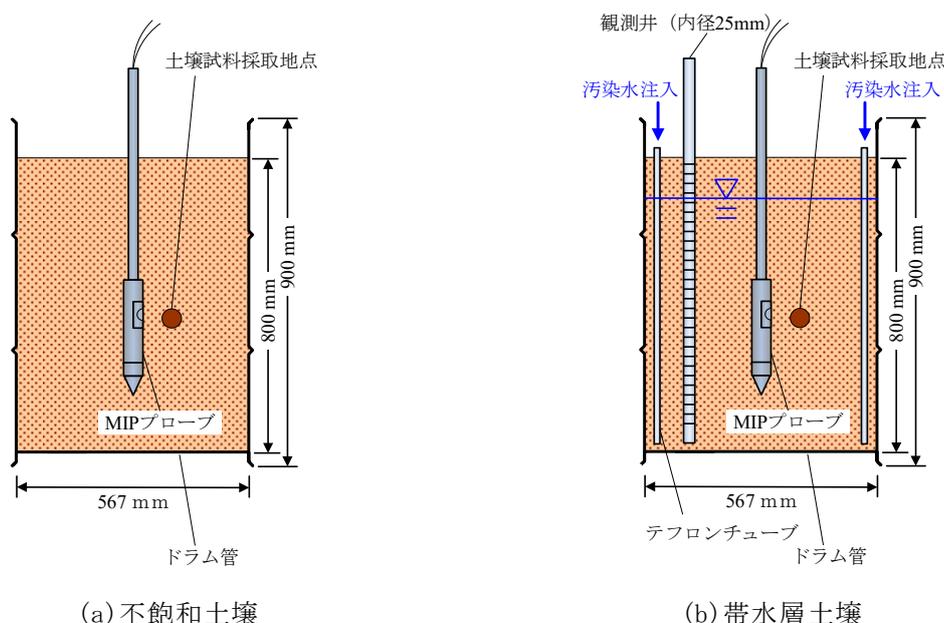


(g) GC-PID分析ガス試料採取



(h) GC-PID分析

写真(2)-4 手動式LLMIPによる測定の概要



図(2)-9 LLMIPの適用性確認のための土槽実験概念図

実験土壌は豊浦砂 (TS) および有機質土 (OS2) の2種類とし、豊浦砂 (TS) については帯水層と不飽和層の2種類の実験を行い、有機質土 (OS2) については帯水層の実験のみを行った。図(2)-9に、LLMIPの適用性確認のための土槽実験の概念図を示す。注入した汚染水は、各物質の濃度を0.25mL/L (ベンゼン:220mg/L、トリクロロエチレン:350mg/L、1,4ジオキサン:260mg/L、テトラクロロエチレン:410mg/L) とした低濃度 (A) と、各物質の濃度を6.25mL/L (ベンゼン:5400mg/L、トリクロロエチレン:8800mg/L、1,4ジオキサン:6400mg/L、テトラクロロエチレン:10000mg/L) とした高濃度 (B) の2種類である。

帯水層土壌についての実験では、汚染物質をベンゼン、トリクロロエチレン、1,4-ジオキサン、テトラクロロエチレンの4物質とし、(2)-1)と同じ方法で実験土槽を作製した(観測井戸はなし)。豊浦砂についての帯水層の実験では、水の混合量が48Lで汚染水の注入量が40Lであることから、土槽内の初期間隙水濃度としては濃度Aが0.11mL/L、濃度Bが2.8mL/Lとなる。有機質土 (OS2) についての帯水層の実験においても、豊浦砂のときと同量の汚染水の注入で設定地下水水位となったことから、注入汚染水における汚染物質濃度が豊浦砂のときと同じであれば、初期間隙水濃度は豊浦砂のときに近い値であったと考えてよいと思われる。

一方、不飽和土壌についての実験では、豊浦砂 (TS) または有機質土 (OS2) 90kgに汚染水を8Lの割合で添加・混合したものを、ドラム缶(呼び容量200L)に突き固めにより充填した。添加した汚染水濃度は、各物質の濃度を0.25mL/L (ベンゼン:220mg/L、トリクロロエチレン:350mg/L、1,4ジオキサン:260mg/L、テトラクロロエチレン:410mg/L) とした低濃度 (A) と、各物質の濃度を6.25mL/L (ベンゼン:5400mg/L、トリクロロエチレン:8800mg/L、1,4ジオキサン:6400mg/L、テトラクロロエチレン:10000mg/L) とした高濃度 (B) の2種類である。

不飽和土壌の実験では、ベンゼン、トリクロロエチレン、1,4-ジオキサン、テトラクロロエチレンの土壌溶出量および手動式LLMIPにより採取したガスの濃度を測定した。帯水層土壌についての実験では、ベンゼン、トリクロロエチレン、1,4-ジオキサン、テトラクロロエチレンの土壌溶出量、地下水濃度および手動式LLMIPにより採取したガスの濃度を測定した。土壌溶出量および地下水濃度はいずれも分配特性試験と同じ方法により測定した。LLMIPにより採取したガス中の各物質の濃度は、ポータブルGC-PID (SRI Instruments社製、SRI-310。10.6eVのUVランプ使用) により測定した。

2) LLMIPの適用性確認試験

1) の手動式LLMIPの適用性確認のための土槽実験を行った翌年に、LLMIPによる測定を国内で実施するための装置 (LLMIPコントローラー) およびその操作を行うオペレーターが準備できたことを受け、LLMIPシステムの適用性確認試験を行った。この試験では、1) の土槽実験のときは異なり、ガス移動用のライン (トラックライン) に加熱型トラックラインを使用し、約80℃の状態に加熱された状態とした。写真(2)-5にLLMIPシステムの構成を示す。

実施した適用性確認試験は、PVC管 (内径φ50mm) に汚染水を入れ、その中にプローブを入れてMIPにより測定する試験 (汚染水のMIP試験) と、プラスチックコンテナ (内寸W:474.5mm×D:310.5mm×H:110mm) 内に土壌を充填し、汚染水で飽和させた土槽にプローブを挿入してLLMIPにより測定する試験 (汚染土壌のLLMIP試験) の2種類である。図(2)-10(a) および写真(2)-6に汚染土壌のMIP試験の概要を示し、図(2)-10(b) および写真(2)-7に汚染土壌のLLMIP試験の概要を示す。

汚染水のMIP試験では、1,4-ジオキサンについて、汚染水の設定濃度とMIPのPID検出器 (SRI Instruments社製、C1000 SRI 310) の出力値 (電圧) との関係を把握した。ここで測定される出力値はPID検出器 (10.6eV) で検知された物質の濃度にその物質の検出感度を乗じた値の合計値に比例した電圧である。汚染水の1,4-ジオキサン濃度は、0.047mg/L、0.47mg/L、5.2mg/L、52mg/Lの4種類とした。

汚染土壌のLLMIP試験では、1,4-ジオキサン単独またはベンゼン、1,4-ジオキサン、テトラクロロエチレンの3物質で汚染された飽和土壌について、LLMIPのPID測定器の出力値 (電圧) および試料採取したガスに含まれる各物質の濃度、土槽内から試料採取した土壌、地下水における各物質の土壌溶出量、土壌全含有量、地下水濃度を測定した。実験土壌は豊浦砂 (TS) および有機質土 (OS3) の2種類とし、湿った状態 (豊浦砂 (TS) は乾燥した状態のもの90kgに水を8Lの割合で混合、有機質土 (OS2) は購入したときの状態のまま) の土壌を突き固めによりコンテナ内に充填した。充填した土槽の量は湿った状態で豊浦砂 (TS) が19kg、有機質土 (OS3) が12kgであった。汚染水の濃度は0.05mg/L (低濃度) または5μL/L (ベンゼン:4.4mg/L、1,4-ジオキサン:5.15mg/L、テトラクロロエチレン:8.1mg/L) (高濃度) の2種類であり、それらについて、1,4-ジオキサン単独で汚染されているケースとベンゼン、1,4-ジオキサン、テトラクロロエチレンの3物質で汚染されているケースをそれぞれ設定した。試料採取したガスの濃



(a) MIPプローブ



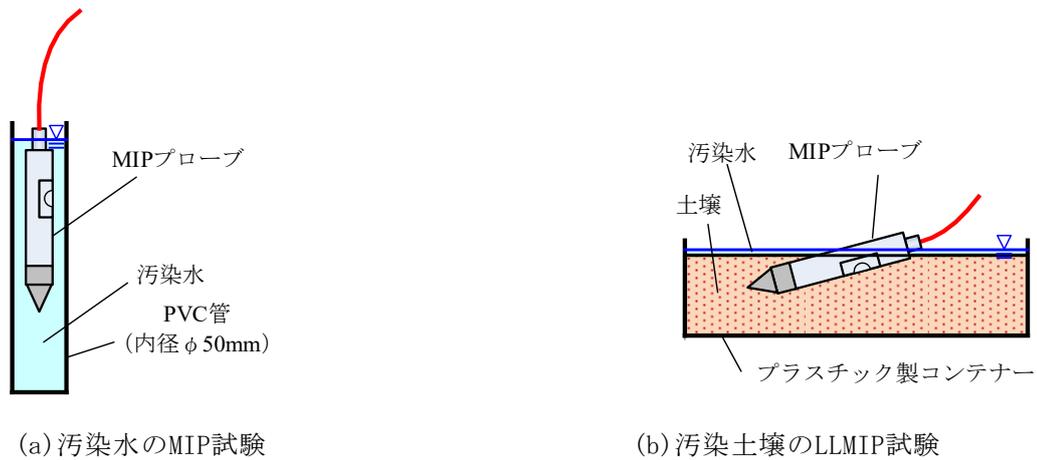
(b) 加熱型トラックライン



(c) LLMIP制御部・測定部

(d) PID検出器への排出ガス
採取用チューブの接続(e) チューブからの排出ガス
採取口 (シリンジ用)

写真(2)-5 LLMIPシステムの構成



図(2)-10 汚染水に対するLLMIPの適用性確認試験概念図



写真(2)-6 汚染水のMIP試験実施状況



写真(2)-7 汚染土壌のLLMIP試験実施状況

度測定方法はポータブルGC-PID分析とし、土壌溶出量、土壌含有量および地下水濃度はいずれも分配特性試験と同じ方法により測定した。

(6) 1,4-ジオキサンによる土壌汚染の簡易調査およびスクリーニング法の検討

(1)～(2)において検討された調査対象となる環境媒体の種類および調査深度を踏まえ、土壌汚染調査の目的として考えられるケースごとに調査戦略を検討した。

想定した土壌汚染調査の目的は次の4ケースである、

- ①土壌汚染の有無の把握 (サイト環境アセスメント)
- ②潜在的な地下水汚染の可能性の有無の評価
- ③地下水汚染が発見されたときの汚染源究明および土壌汚染状況の把握
- ④土壌汚染が発見されたときの土壌・地下水汚染状況の把握

これらの調査目的ごとに調査戦略を検討し、各調査戦略の中で行われる調査項目を抽出するとともに、(3)～(5)で得られた土壌・地下水汚染状況を表す濃度指標間の関係、現場簡易分析手法の開発結果、LLMIPによるスクリーニングの適用性をもとに各調査項目において有効と思われる調査技術や簡易調査の手法について検討した。

(7) 現地適用試験

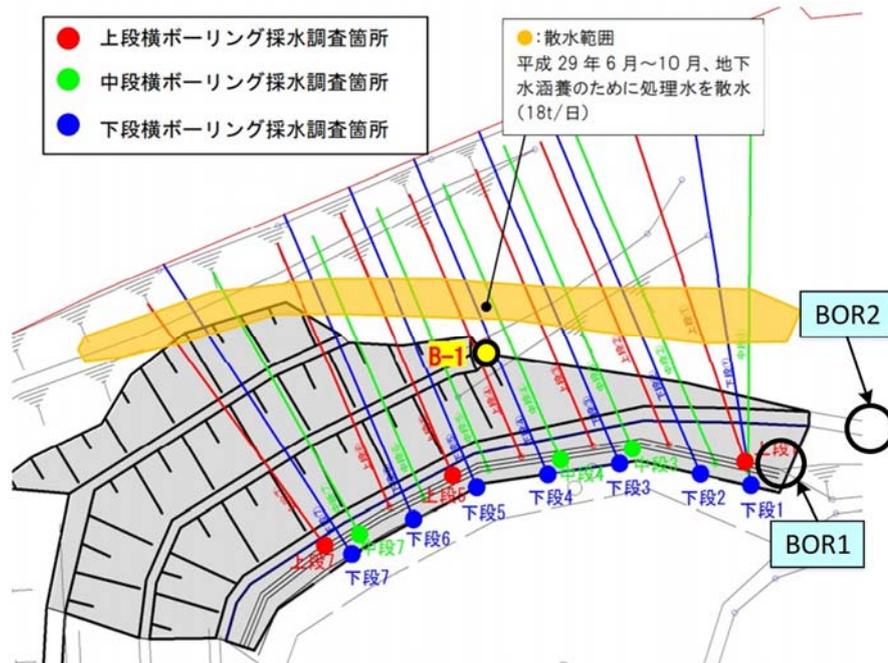
1,4-ジオキサンによる土壌・地下水汚染現場において、土壌・地下水汚染の調査を実施し、(6)で

検討・開発した調査方法および調査技術の適用性を確認した。本現場適試験はサブテーマ1とサブテーマ2で連携し実施したものである。

現地適用性試験は、岩手青森県境不法投棄現場（岩手県二戸市上斗米字小端地内）にて実施した。

1) ボーリング調査

現場内のAB地区境界部の集水管（横ボーリング）が設置され、1,4-ジオキサンによる汚染地下水の集水が行われている範囲より東側の2地点において、深度別土壌調査および深度別地下水調査を行った。図(2)-11にボーリング調査地点（BOR1、BOR2）の位置図を示す。調査地点より北側が上り斜面となっており、集水管の設置場所より南側は1,4-ジオキサンによる汚染土壌が掘削除去された状態となっている。



図(2)-11 現場適用試験におけるボーリング調査地点および既設観測井B-1の位置図

(岩手県⁵⁾に一部加筆)

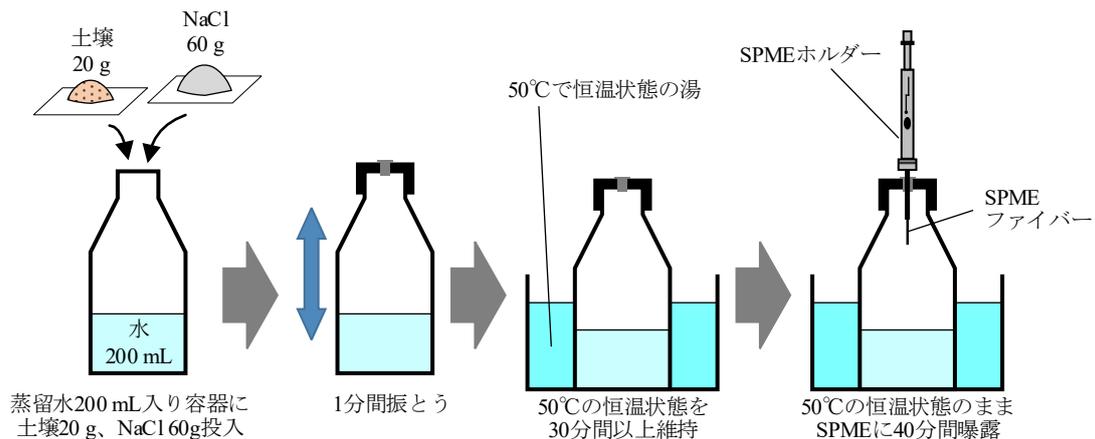
ボーリング方法は打撃貫入式ボーリングマシン（GeoProbe Systems社製、ジオプローブ6620DT）による無水掘削とし、深度別土壌調査ではクローズドピストンサンプラーによるオールコア採取を、深度別地下水調査では二重管式地下水サンプラーによる深度別地下水試料採取を行った。これらの試料採取は、JGS 1931⁴⁾として地盤工学会基準に規定されている方法である。

各地点では、最初に深度別土壌調査を行った。深度別土壌調査では、クローズドピストンサンプラーによりオールコア採取を行って、コア試料から表層（地表～深度5cm）、深度50cm、1m、以降1mごとの土壌を試料採取した。土壌分析では、分配特性試験と同じ方法により1,4-ジオキサンの土壌溶出量、土壌全含有量を分析するとともに、（4）で開発したHS-SPME-GC-PID法による1,4-ジオキサンの現場簡易溶出試験も行った。深度別土壌調査終了後の調査孔は、ベントナイトペレットを充填し埋め戻した。

続いて行った深度別地下水調査では、BOR1、BOR2の2地点において、それぞれ深度別土壌調査地点の近傍に地下水調査地点を設定し、二重管式地下水サンプラー（スクリーン長1m）を用いて深度2mから2mごとに地下水試料を採取した。各深度での地下水の採水は、チェックバルブを用いて行った。地下水分析では、1,4-ジオキサンについて、分配特性試験と同じ方法により地下水濃度を分析するとともに、（4）で開発したHS-SPME-GC-PID法による現場簡易地下水分析も行った。深度別地下水調査終了後の調査孔は、拡孔して観測井（W1、W2）に仕上げ、井戸洗浄した。観測井は、いずれも、PVC製（内径φ50mm）で、井戸深度がG. L. -8.1m、スクリーン区間（スリット部）が深度GL-1.0m～-7.5mである。



写真(2)-8 深度別土壌調査、深度別地下水調査における試料採取および観測井設置の実施状況



図(2)-12 現場適用試験で用いたヘッドスペース固相マイクロ抽出GC-PID法（HS-SPME-GC-PID法）による現場簡易土壌溶出試験の概念図

写真(2)-8に、深度別土壌調査および深度別地下水調査における試料採取、観測井設置の状況を示す。現場適用試験で用いたHS-SPME-GC-PID法による現場簡易土壌溶出量試験の概要を図(2)-12に、実施状況を写真(2)-9に示す。(4)、3)におけるHS-SPME-GC-PID法の開発では、40mLバイアル瓶に検液が20mL入った状態でNaClを8g添加し、1分間振とうした後、50°Cで30分間加温し、加温したままの状態SPMEに40分間曝露させたが、現場適用試験ではHS-GC-PID法によるVOCの現場簡易土壌溶出試験で一般的に用いられている方法に準拠して、500mLメジウム瓶に土壌20g、ブランク水200mLを入れ、さらにNaClを60g添加した後、同様の操作を行った。

2) 観測井の地下水調査

BOR1地点、BOR2地点に設置した観測井W-1、W-2について、井戸洗浄翌日に井戸内滞水量の3倍量の水をパージし、孔内水位回復後の孔内水をペリスタティックポンプにより採水した。観測井から採水した地



(a) 土壌20g採取



(b) 土壌20gを水200mL入りメジウム瓶に投入



(c) NaClを60g計量する



(d) NaClを60g投入



(e) 1分間振とう



(f) 30分加温、40分SPMEに曝露

写真(2)-9 現場適用試験におけるヘッドスペース固相マイクロ抽出GC-PID法 (HS-SPME-GC-PID法) による現場簡易土壌溶出試験の実施状況

下水試料は、深度別調査と同じ2種類の方法で1,4-ジオキサンについて分析した。

3) LLMIPによる直接探査

観測井設置後、BOR1地点の深度別土壌調査地点および深度別地下水調査地点 (=観測井設置地点) の近傍において、LLMIPシステムを用いた直接探査を行った。BOR1地点では、LLMIPによる測定を深度50cmごとに実施し、PID検出器の出力値がピークを迎えたのをPC画面上で確認した直後にシリンジでPID検出器のガス排出部からガス試料を採取した。試料採取したガス中の1,4-ジオキサン濃度は、ポータブルGC-PID分析により測定した。写真(2)-10に、LLMIPによる直接探査の実施状況を示す。

4) 地下水サンプリング方法の比較試験

現場内の1,4-ジオキサンによる地下水汚染が確認されている既設観測井2ヶ所 (AB地区境界部にあるB-1 (図(2)-11参照)、D地区西側のH18-1) を使用し、地下水サンプリング方法の比較試験を行った。比較した地下水サンプリング方法は、4種類の動的 (アクティブ) サンプリング方法 (ベラー、チェックバルブ、ペリスタティックポンプ (送液型ポンプ)、ブラダーポンプ) および1種類の静的 (パッシブ) サンプリング方法 (スナップサンプラー (Grabサンプラー)) である。(3)、2) の土槽実験でも取り上げた多孔性ポリエチレンサンプラー (RPPサンプラー) については、現地調査期間の都合上、サンプラー設置後14日間の平衡時間を確保することが困難であることから、今回は比較試験の対象から除外した。

観測井B-1では、井戸内滞水量の3倍量のパージを行い、孔内水位がほぼ回復した後、ベラー、ブラダーポンプ、チェックバルブの順に地下水を採水し、その後、スナップサンプラーを設置して翌日回収した。ペリスタティックポンプについては、積雪の中で斜面中腹にあるB-1まで発電機を持ち運ぶことが困難であったため、採水作業の実施を断念した。

観測井H18-1では、井戸内滞水量の3倍量のパージを行い、孔内水位がほぼ回復した後、ペリスタティ



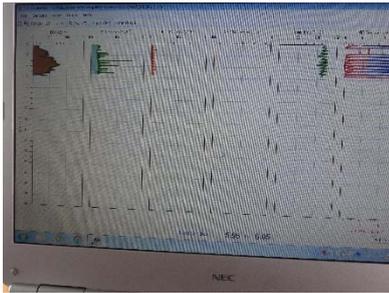
(a) MIPプローブのメンブレン部分



(b) MIPプローブを打撃貫入



(c) LLMIP制御部・測定部



(d) PID測定器データ (PC画面上)



(e) PID測定器の排出ガス採取



(f) ガス試料のGC-PID分析

写真(2)-10 LLMIPによる直接探査の実施状況

ックポンプ、ブラダーポンプ、ベラー、チェックバルブの順に地下水を採水し、その後、スナップサンプラーを設置して翌日回収し採水した。

地下水分析では、1,4-ジオキサンについて、分配特性試験と同じ方法で分析するとともに、(4)で開発したHS-SPME-GC-PID法による現場簡易地下水分析も行った。現場簡易地下水分析の方法では、500mLメジウム瓶に地下水試料200mLを入れ、NaClを60g加える以降の操作は図(2)-12に示した現場簡易土壌溶



(a) サンプラーの組立て



(b) サンプラーの観測井への挿入



(c) サンプラー回収 (設置翌日)



(d) サンプラー分解



(e) 試料瓶取り外し



(f) 分析用地下水試料

写真(2)-11 スナップサンプラーによる地下水サンプリングの概要

出試験と同じとした。なお、スナップサンプラーについては、試料瓶（40mL）を付けたサンプラーを3連で接続して用いたものの、現場地下水分析に必要な200mLの地下水まで採取するのが不可能であったことから、分配特性試験と同じ方法による分析のみを行った。

写真(2)-11に、スナップサンプラーによる採水の概要を示す。試料容器の両側の蓋は、サンプラー回収前に小型エアコンプレッサーにより圧力を送ることで瞬間的に閉まるようになっている。

4. 結果及び考察

(1) 文献・技術情報の収集整理結果

1,4-ジオキサンについて、その物理化学的性質を表すパラメータの値を整理するとともに、国内の1,4-ジオキサンによる土壌・地下水汚染事例に関わる調査データを文献および公表資料をもとに整理し、土壌・地下水中における分布特性について考察した。

1) 1,4-ジオキサンの物理化学特性

表(2)-8に、1,4-ジオキサンおよび他の代表的なVOCの物理化学的性質を示す。1,4-ジオキサン(C₄H₈O₂)は、水と密度がほぼ等しい常温で無色透明な液体であり、沸点が101℃と比較的低く、水にも油にも溶けやすい揮発性有機化合物(VOC)である。水溶性物質であり、水に無制限に溶解するということが大きな特徴である。1,4-ジオキサンの有機炭素/水分配係数log(*K_{oc}*)は1.23 (log(L/kg))と小さく、土壌中では有機物に吸着しにくく移動性が高い物質であると考えられる。また、ヘンリー定数*H*は0.557 (Pa・m³/mol)と小さく、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン等の他のVOCに比べて揮発性が低い。土壌ガスとしての拡散に関する空気中での拡散係数および水中での拡散係数の値は他のVOCとほぼ同レベルである。

表(2)-8 1,4-ジオキサンおよび他の代表的なVOCの物理化学的性質

物質	分子式	<i>M</i> (g/mol)	ρ_M (kg/L)	<i>D_a</i> (25℃) (m ² /s)	<i>D_w</i> (m ² /s)	log(<i>K_{oc}</i>) (log(L/kg))	<i>H</i> (Pa・m ³ /mol)	<i>V_p</i> (25℃) (kPa)	<i>S_b</i> (25℃) (mg/L)
DXA	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	1.03	2.3×10 ⁻⁵	1.0×10 ⁻⁹	1.23	5.57×10 ⁻¹	4.9	混和
PCE	C ₂ Cl ₄	165.8	1.62	7.2×10 ⁻⁶	8.2×10 ⁻¹⁰	2.19	1.79×10 ³	2.5	150
TCE	C ₂ HCl ₃	131.4	1.40	7.9×10 ⁻⁶	9.1×10 ⁻¹⁰	2.22	1.03×10 ³	9.2	1,280
cis-1,2-DCE	C ₂ H ₂ Cl ₂	96.9	1.28	7.4×10 ⁻⁶	1.1×10 ⁻⁹	1.55	1.57×10 ³	27	3,500
trans-1,2-DCE	C ₂ H ₂ Cl ₂	96.9	1.41	7.1×10 ⁻⁶	1.2×10 ⁻⁹	1.72	6.53×10 ³	44	6,300
1,1-DCE	C ₂ H ₂ Cl ₂	96.9	1.21	9.0×10 ⁻⁶	1.0×10 ⁻⁹	1.77	2.62×10 ⁴	79	210
VC	C ₂ H ₃ Cl	62.5	0.91	1.1×10 ⁻⁵	1.2×10 ⁻⁹	1.27	2.68×10 ³	400	8.8×10 ⁶
MC, 1,1,1-TCA	C ₂ H ₃ Cl ₃	133.4	1.33	7.8×10 ⁻⁶	8.8×10 ⁻¹⁰	2.04	1.76×10 ³	17	4,400
1,1,2-TCA	C ₂ H ₃ Cl ₃	133.4	1.30	7.8×10 ⁻⁶	8.8×10 ⁻¹⁰	1.70	8.35×10 ¹	310	4,420
EDC	C ₂ H ₂ Cl ₂	99.0	1.26	1.0×10 ⁻⁵	9.9×10 ⁻¹⁰	1.24	1.19×10 ²	110	8,600
CT	CCl ₄	153.8	1.59	7.8×10 ⁻⁶	8.8×10 ⁻¹⁰	2.24	3.07×10 ³	15	1,160
DCM	CH ₂ Cl ₂	84.9	1.34	1.0×10 ⁻⁵	1.2×10 ⁻⁹	1.07	8.94×10 ²	58	19,610
BZ	C ₆ H ₆	78.1	0.87	8.8×10 ⁻⁶	9.8×10 ⁻¹⁰	1.77	5.62×10 ³	13	1,790
DCP	C ₂ H ₃ Cl ₂	111	1.20	6.3×10 ⁻⁶	1.0×10 ⁻¹⁰	1.66	3.60×10 ²	5.7	2,000
出典	—	6)	7)	7)	7)	8), 9)	7)	7)	7)

略称) DXA: 1,4-ジオキサン, PCE: テトラクロロエチレン, TCE: トリクロロエチレン, DCE: ジクロロエチレン, VC: クロロエチレン, TCA: トリクロロエタン, MC: 1,1,1-トリクロロエタン, EDC: 1,2-ジクロロエタン, CT: 四塩化炭素, DCM: ジクロロメタン, BZ: ベンゼン, DCP: 1,3-ジクロロプロペン

記号) *M*: 分子量、 ρ_M : 密度、*D_a*: 空気中での拡散係数、*D_w*: 水中での拡散係数、*K_{oc}*: 有機炭素/水分配係数、*H*: ヘンリー定数、*V_p*: 蒸気圧、*S_b*: 水溶解度

2) 1,4-ジオキサンによる土壌・地下水汚染の原因

1,4-ジオキサンの沸点が比較的低く、水にも油にも無制限に溶解する性質から、1,4-ジオキサンは溶剤として広く使用されてきており、過去には塩素系溶剤、特に1,1,1-トリクロロエタンの安定剤として多量に使用されてきた。また、界面活性剤に使用されるポリ(オキシエチレン)＝アルキルエーテル硫酸エステル等の製造工程で微量に副生される可能性があるほか、シャンプーや台所用洗剤等の一部に不純物としてごく微量に存在しているものも認められており、家庭でのこれらの洗剤製品の使用による排

出も考えられる¹⁰⁾。DXAの直接的利用および製造副産物としての複製については、Mohrら¹¹⁾に詳しく整理されている。さらに、廃棄物埋立処分場についても、浸出水や周辺の地下水で1,4-ジオキサンが高濃度に検出されることから1,4-ジオキサンの排出源として考えられており¹²⁾、青森岩手県境、三重県桑名市五反田地内、香川県豊島といった産業廃棄物不法投棄現場でも1,4-ジオキサンによる土壤汚染や地下水汚染が確認されている。

1,4-ジオキサンの場合、他のVOCのように原液で使用されるだけでなく、様々な濃度で溶剤や溶液に含まれて使用されていることが特徴として挙げられる。

3) 1,4-ジオキサンによる土壤汚染調査

1,4-ジオキサンによる土壤汚染調査について、アメリカでは1,4-ジオキサンの揮発性の低さから土壤ガス調査の適用性は低いと考えられており、地下水調査によりスクリーニングが行われているのが一般的である。そのため、土壤ガス調査で1,4-ジオキサンによる土壤・地下水汚染を検知したという調査事例はほとんど報告されておらず、ゴアソーバー法による受動的サンプリング法を用いて土壤・地下水汚染を検知したサイト2件の事例を紹介している報告¹³⁾が1件あったくらいである。

国内では、1,4-ジオキサンによる土壤・地下水汚染サイトで土壤ガス調査の適用性と土壤・地下水汚染状況が調査された事例（「Aサイト」とする。）が報告されており、活性炭吸着管を用いた能動的サンプリング法とパッシブドチューブ法およびゴアソーバー法による受動的サンプリング法を適用し、いずれの方法も土壤ガス調査の結果と土壤溶出量の検出状況や地下水汚染濃度分布の傾向との間に整合性が認められなかったという結果が報告されている^{14),15)}。また、1,4-ジオキサンによる土壤汚染調査へのMIP法の適用について検討された報告もあり、MIPプローブにGC-PIDを接続することで1,4-ジオキサンによる土壤汚染状況を概ね把握できる可能性があることが示されている^{16),17)}。

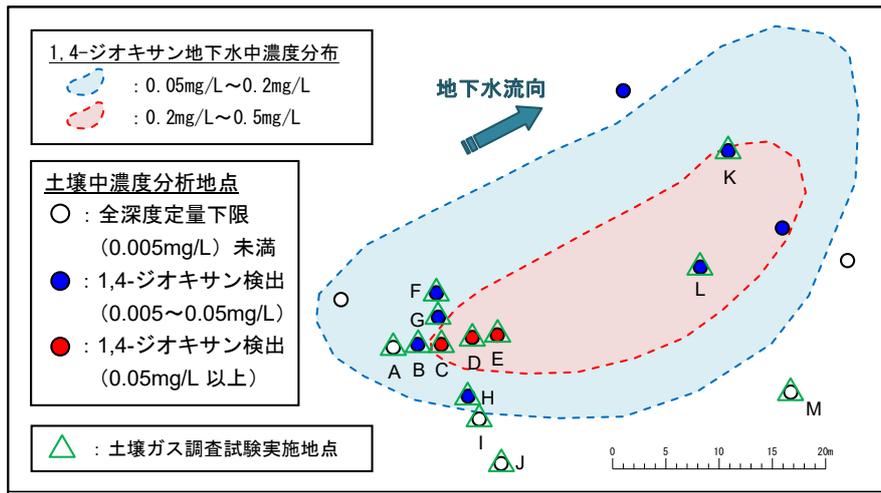
4) 1,4-ジオキサンによる土壤・地下水汚染事例①

3) で取り上げた1,4-ジオキサンによる土壤・地下水汚染事例（Aサイト）について、調査結果^{14),15)}をもとに1,4-ジオキサンの挙動および分布形態について考察した。

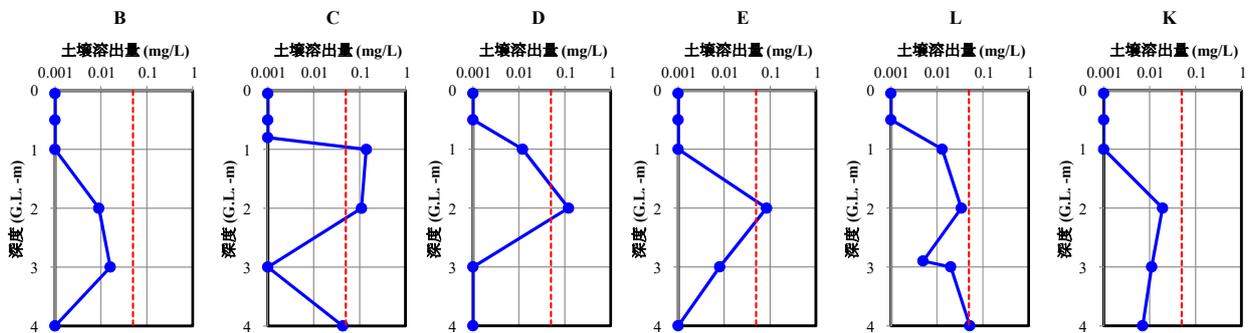
図(2)-13(a)に、Aサイトの地下水・土壤汚染濃度検出状況および土壤ガス調査実施地点を示す。この汚染サイトは、沖積平野の氾濫原に位置し、G.L. -3m~-5m程度に位置する水平方向の連続性の乏しい粘性土層の上に、シルト等が不規則に狭在する砂または砂礫主体の帯水層が分布している。地下水位は概ねG.L. -1mで確認されており、地表面勾配と地下水の動水勾配はいずれも約0.004で調和的である¹⁵⁾。この不圧帯水層の地下水で地下水環境基準（0.05mg/L以下）を超過する1,4-ジオキサン濃度が確認されており、推定される汚染源では地下水環境基準を10倍程度超過する濃度で1,4-ジオキサンが検出され、地下水流動の下流側に向かって地下水汚染が広がっていることが確認されている¹⁴⁾。

図(2)-13(b)に地下水流動方向に沿ったかたちでの土壤溶出量の深度分布を、図(2)-13(c)に地下水流動方向に対する横断方向の土壤溶出量の深度分布をそれぞれ示す。推定される汚染源付近(C、D地点)とその下流側近傍(E地点)において帯水層中で0.05mg/Lを超える土壤溶出量（最高で0.14mg/L）が検出されており、その上流側近傍(B地点)および下流側(L、K地点)でも土壤溶出量が検出されている。下流側については、汚染源より20m以上離れたL地点でもG.L. -4mで0.052mg/Lと土壤環境基準を超過している。推定される汚染源付近はコンクリートで被覆された通路または建屋部分であり、地表からの水の浸透が極めて少ない場所であったと考えられる。土壤溶出量が検出された深度は、推定される汚染源付近ではG.L. -1m~-2m付近が中心であり、その周囲では粘性土に相当するG.L. -3m~-4mでも検出されている。

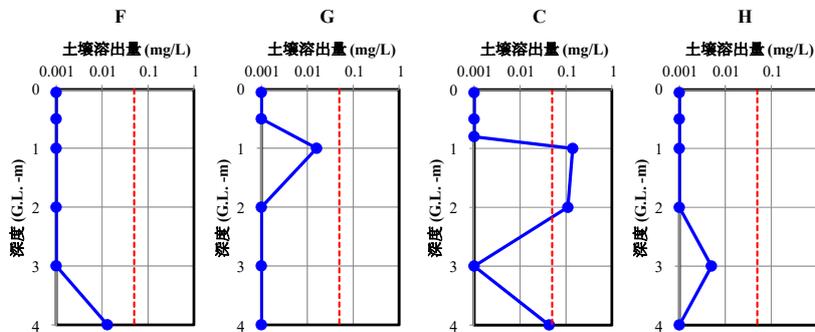
このような土壤溶出量の分布から、1,4-ジオキサン溶液が帯水層まで浸透し、帯水層内の土壤間隙中にトラップまたは土壤間隙水中に溶解して残留することにより、帯水層中で土壤環境基準を超過する濃度となることがあると考えられる。また、下流側でも土壤溶出量が検出され、一部で土壤環境基準を超過する濃度となっていることから、地下水に溶解した1,4-ジオキサンが下流側で帯水層の土壤に吸着または土壤間隙水中に溶解して残留する可能性があることが示唆される。



(a) 地下水濃度・土壌溶出量検出状況および土壌ガス調査実施地点（伊藤ほか¹⁴）を一部修正



(b) 地下水の流動方向に沿った1,4-ジオキサンの土壌溶出量分布(伊藤ほか¹⁴)を一部修正



◎地下水流動に対する横断方向における1,4-ジオキサンの土壌溶出量分布

図(2)-13 Aサイトにおける地下水調査および土壌調査の結果と土壌ガス調査試験実施地点

表(2)-9 Aサイトにおける土壌ガス調査（受動的土壌ガスサンプリング法）で測定された土壌ガス濃度（伊藤ら¹⁴を一部加筆修正）

方法	物質	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
パッシブガス (volppb)	1回目	—	—	2.9	—	—	—	—	—	—	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
	2回目	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.6	—	—	—	—	—	—	—
ゴアソーパー (µg/モジュール)	1回目	—	—	<0.05	—	—	—	—	—	—	—	<0.5	<0.5	—
	2回目	—	0.10	<0.05	0.05	—	0.45	—	—	—	—	—	—	—

3) で概要を述べた、この汚染サイトにおける土壌ガス調査結果を表(2)-9に示す。パッシブガス法はC地点における1回目と2回目の結果に再現性が得られなかったこと、パッシブ法とゴアソーバー法ともに土壌中にはほとんど1,4-ジオキサンが検出されていないF地点で土壌ガス濃度の高まりが見られ、土壌ガス濃度の分布と土壌溶出量の検出状況や地下水濃度分布の傾向との間に整合性が認められなかったことが報告されている。この結果は、1,4-ジオキサンについて地下水環境基準を10倍程度超過する地下水汚染が生じており、土壌中にも1,4-ジオキサンが残存している状況において、土壌ガス濃度から土壌や地下水の汚染状況の評価することが困難であることを示しており、伊藤ら¹⁴⁾が報告しているように、1,4-ジオキサンによる土壌・地下水汚染が把握された場合の汚染源把握を目的として土壌ガス調査を適用することは難しいと考えられる。

5) 1,4-ジオキサンによる土壌・地下水汚染事例②

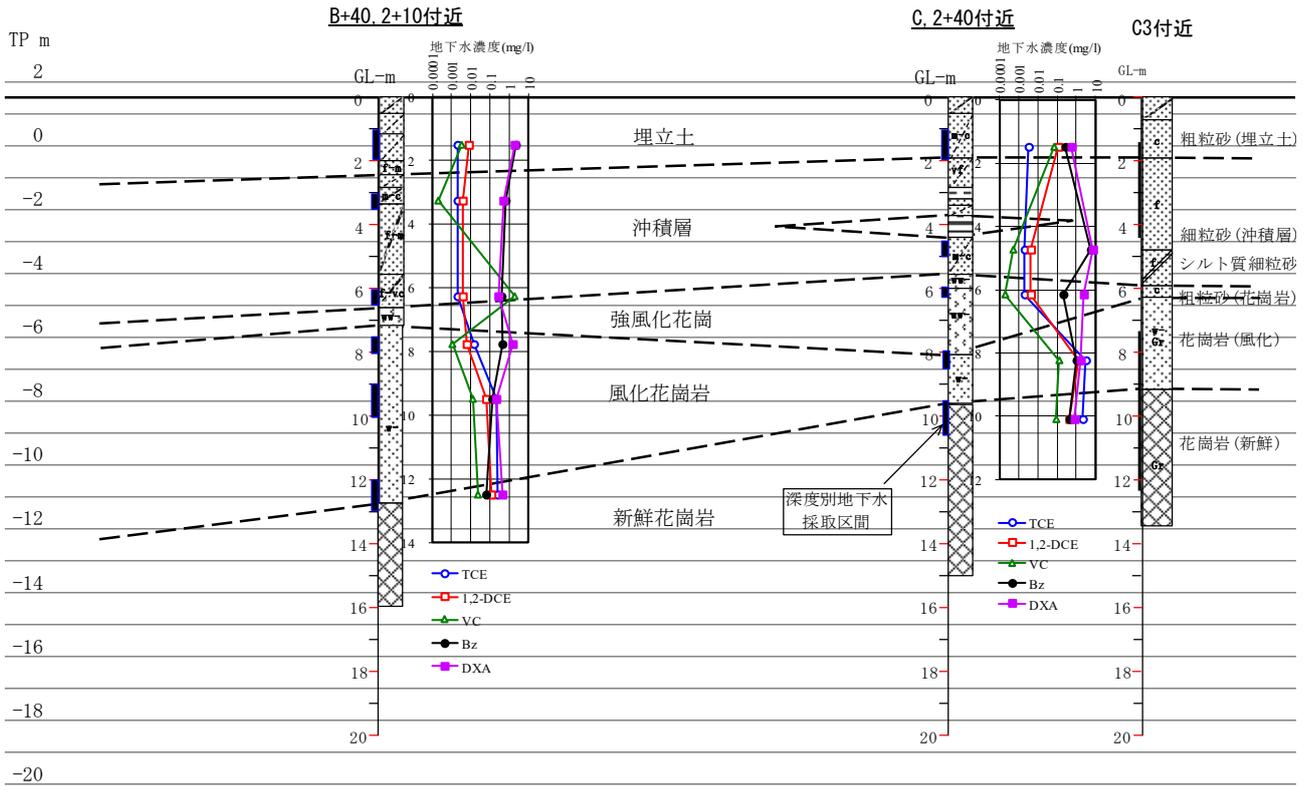
豊島廃棄物処分地（香川県）についての公表資料をもとに、1,4-ジオキサンによる地下水汚染に関わる情報を整理し、1,4-ジオキサンの挙動および分布形態について考察した。ここで整理したのは、豊島廃棄物処分地の西側部分に位置するD測線西側の地区についての調査結果である。

豊島処分地では、不法投棄された産業廃棄物および重金属等による汚染土壌が掘削除去され、地下水汚染対策が現在実施されている。この地下水汚染対策は、VOCによる帯水層の土壌・地下水汚染対策を兼ねたものとされている。

図(2)-14は、豊島廃棄物処分地のD測線西側で揚水井を設置するため2014年2月に行われたボーリング調査の結果を示している。トリクロロエチレンと1,2-ジクロロエチレンによる地下水汚染が深部の風化花崗岩層主体に生じているのに対して、1,4-ジオキサンとベンゼンによる地下水汚染は沖積層主体であり、深部に向けて濃度が徐々に低下していく傾向を示している。過去に上部にあった産業廃棄物由来の地下水汚染であると考え、上部から浸透した1,4-ジオキサンが帯水層の上部に滞留し、地下水中に溶解して横方向および鉛直方向に広く拡散している状況であったと推察される。このことは、地下水調査を行う場合に、帯水層底部までボーリングして帯水層中央から採水しなくとも、帯水層上部までボーリングして帯水層上部の地下水を採水すれば1,4-ジオキサンによる地下水汚染状況を把握できる可能性があることを示唆していると考えられる。

図(2)-15に、揚水井・観測井設置位置および詳細調査地点位置を示す。D測線西側では、上記ボーリング調査が行われた後、(B+40, 2+10)地点、(C, 2+40)地点、(C, 3+10)地点にそれぞれ沖積層を対象とした揚水井（浅井戸）と風化花崗岩層を対象とした揚水井（深井戸）およびそれらに対する観測井が設置され、浅井戸では2014年6月から、深井戸では2015年4月から地下水の揚水処理対策が行われてきている。図(2)-16は、2017年7月～8月に行われた深度別地下水の詳細調査の結果（2+30測線、2+40測線）である。トリクロロエチレン（TCE）、1,2-ジクロロエチレン（DCE）、クロロエチレン（VC）が(B+30, 2+30)地点を除き強風化～風化花崗岩でのみ高濃度となっているのに対して、ベンゼン（BZ）と1,4-ジオキサン（DXA）は沖積層（砂質土）でも高濃度となっている。また、強風化～風化花崗岩内の状況を見ると、トリクロロエチレン、1,2-ジクロロエチレン、クロロエチレンと同様に、1,4-ジオキサンも下部の濃度が上部よりも高くなっている地点が認められる。トリクロロエチレン等については原液プールが帯水層底部に存在し、基底面をなす弱風化花崗岩上端の勾配に沿って移動したものである可能性が高いと推察されるが、原液プールを形成することがなく、密度が水とほぼ等しい1,4-ジオキサンがトリクロロエチレン等と同じメカニズム移動したとは考えにくい。強風化花崗岩内の1,4-ジオキサンが揚水井（浅井戸）での揚水処理による影響で上方に移動したことにより、強風化花崗岩～弱風化花崗岩上部の1,4-ジオキサン濃度が低くなったという可能性もありえるが、鉛直方向と水平方向の透水係数の違いを考えると可能性は低いと思われる。

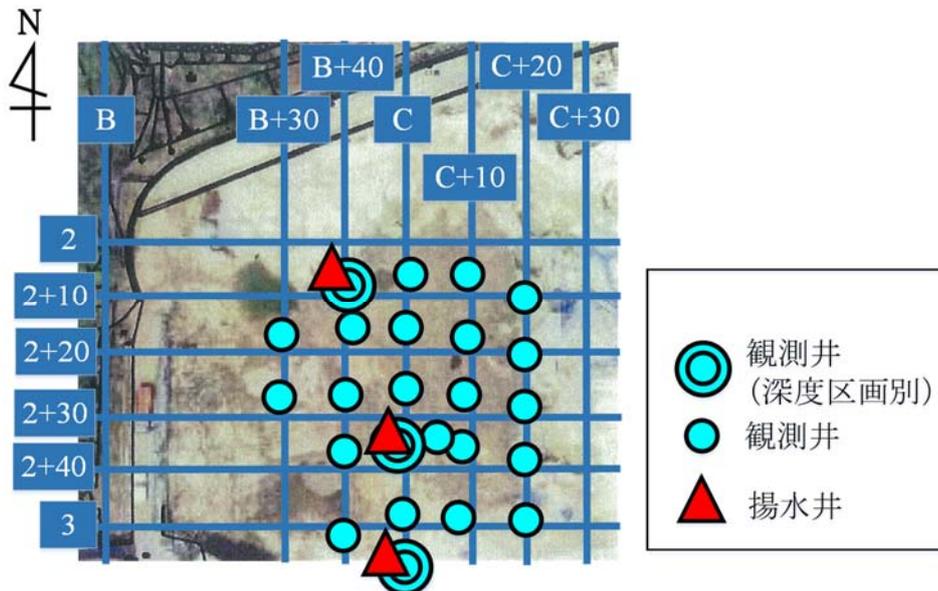
1,4-ジオキサンによる土壌・地下水汚染調査方法を考える上では、帯水層の上部の地下水のみで土壌・地下水汚染の存在を把握できない可能性が考えられること、トリクロロエチレン等の原液プールがある場合に1,4-ジオキサンの分布や挙動がその影響を受けるのかどうか検討することが必要であると考えられることがこの事例から把握された。



図(2)-14 豊島処分地のD測線西側の鉛直断面における地下水質の状況 (2016年2月)

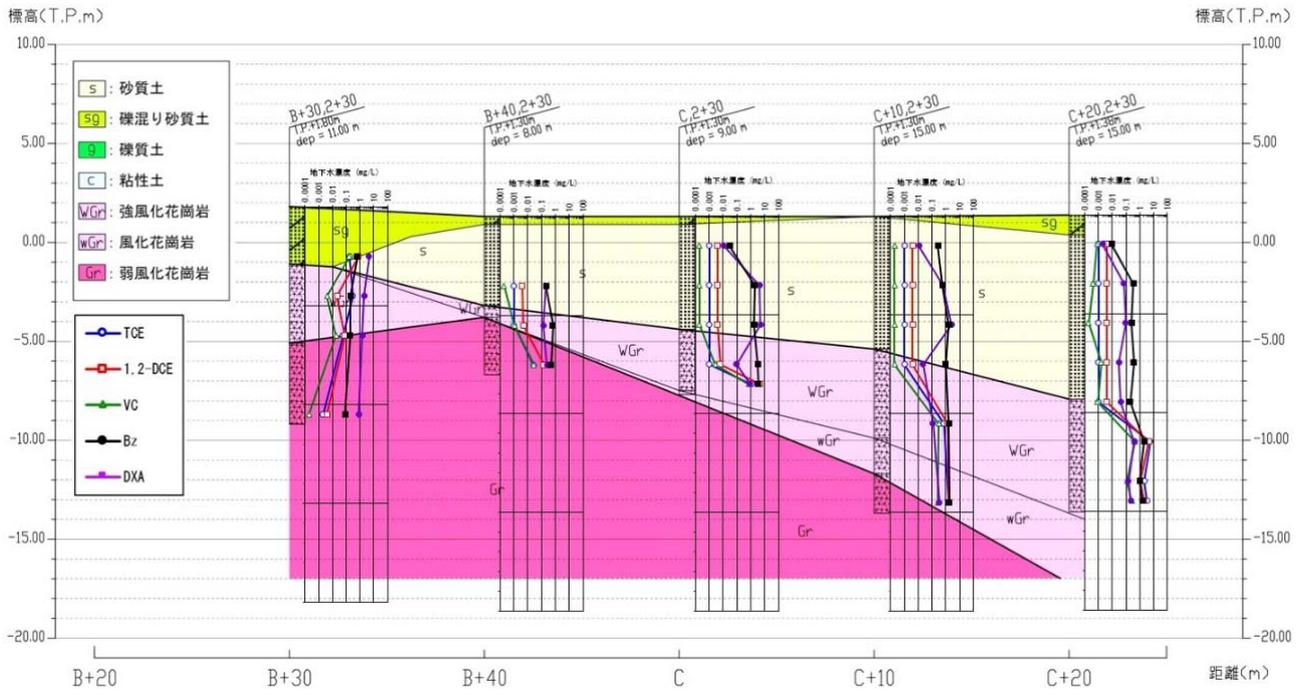
(豊島廃棄物等管理委員会¹⁸⁾に基づき作成)

※不検出は定量下限値 (TCE : 0.002mg/L、1,2-DCE : 0.004mg/L、VC : 0.0002mg/L) でプロット

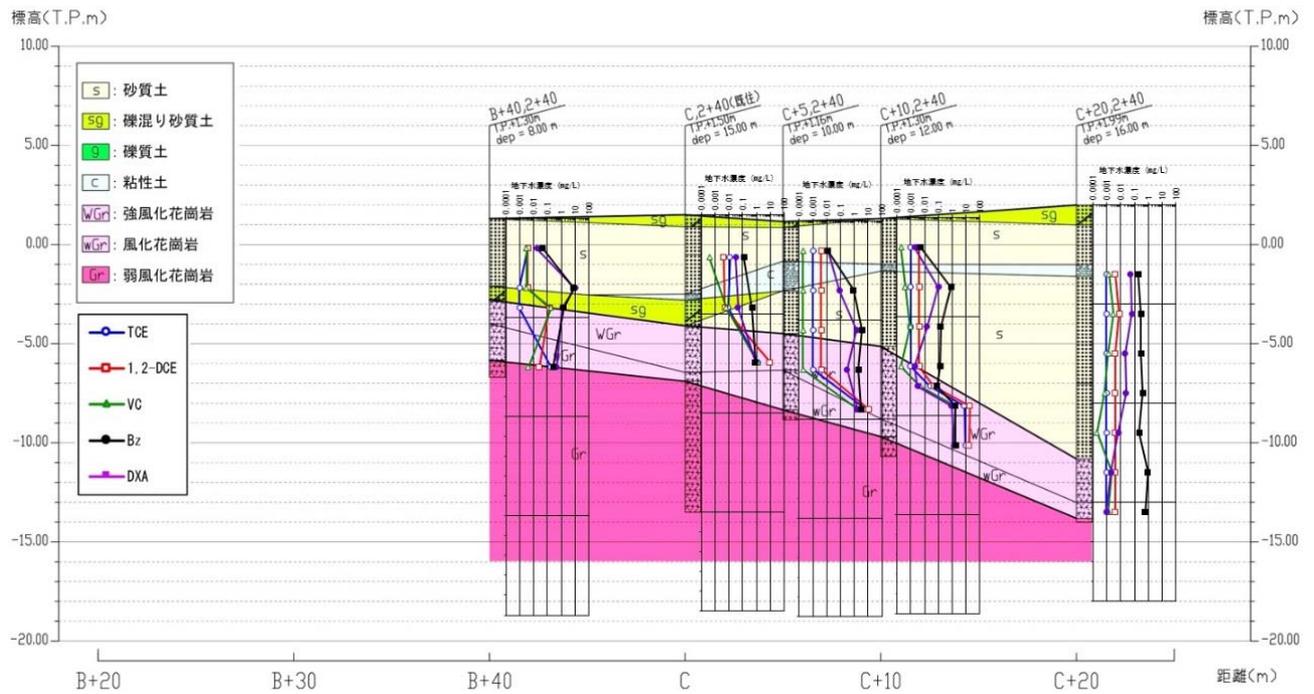


図(2)-15 豊島処分地D測線西側の揚水井・観測井設置位置および詳細調査地点位置

(豊島処分地地下水・雨水等対策検討会¹⁹⁾に基づき作成)



(a) 2+30測線



(b) 2+40断面

図(2)-16 豊島処分地D測線西側の詳細調査結果

(豊島処分地地下水・雨水等対策検討会¹⁹⁾に基づき作成)

※不検出は定量下限値 (TCE : 0.001mg/L、1,2-DCE : 0.004mg/L、VC : 0.0002mg/L) でプロット

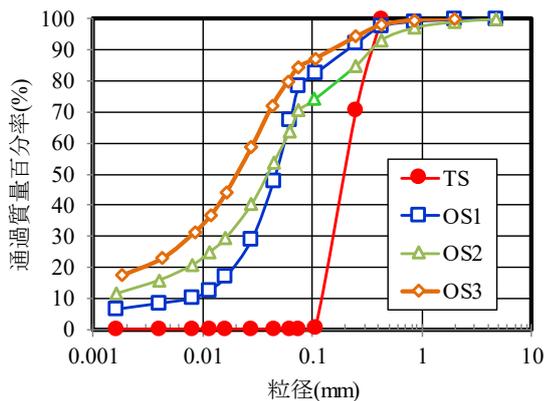
(2) 1,4-ジオキサンの土壌・地下水での挙動特性を把握するための土壌カラム試験等の結果

1) 試験土壌の物理特性

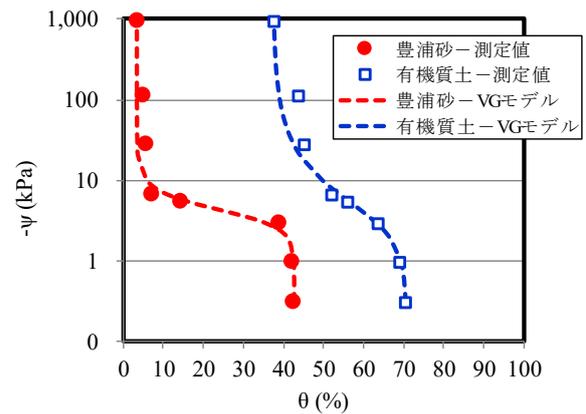
基礎試験（分配特性試験）および土壌カラム試験で試験土壌として用いた豊浦砂（TS）および有機質土（OS1）について、地盤材料試験の結果から把握された粒度組成を図(2)-17に、物理特性を表(2)-10に、水分特性曲線を図(2)-18にそれぞれ示す。これらの図表には、(3)の土槽実験で用いた有機質土（OS2）、(4)の土槽実験で用いた有機質土（OS3）についても地盤材料試験により求めた粒度分布、土粒子密度、含水比、有機炭素含有量、水分特性曲線も合わせて示している。

表(2)-10 試験土壌の物理特性

項目	豊浦砂 (TS)	有機質土 (OS1)	有機質土 (OS2)	有機質土 (OS3)
50%粒径 D_{50} (mm)	0.2027	0.0431	0.0358	0.0205
土粒子密度 ρ_s (g/cm ³)	2.652	2.499	2.561	2.322
土壌乾燥密度 ρ_t (g/cm ³)	1.507	0.658	—	—
間隙率 n (%)	43.17	73.67	—	—
飽和体積含水率 θ_s (%)	42.6	70.7	—	—
含水比 w (-)	0.76	2.80	0.906	1.049
飽和透水係数 K_s (m/s)	1.30×10^{-4}	8.41×10^{-6}	—	—
有機炭素含有量 f_{oc} (%)	0.02	7.45	6.07	13.5



図(2)-17 試験土壌の粒度分布



図(2)-18 試験土壌の水分特性曲線

水分特性曲線は、保水試験結果をもとに、van Genuchtenのモデル（以下「VGモデル」という。）²⁰⁾を用いてカーブフィッティングさせて近似することにより求めた。

VGモデルにおける圧力水頭 Ψ (kPa) と体積含水率 θ (-) の関係が次式で表される。

$$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad (2-1)$$

$$S_e = \left\{ 1 + |\alpha \phi|^n \right\}^m \quad (2-2)$$

$$m = 1 - 1/n \quad (n > 1) \quad (2-3)$$

ここで、 θ_s は飽和体積含水率 (-)、 θ_r は残留体積含水率 (-) である。

VGモデルのフィッティングパラメーター α (1/kPa) および n (-) は、豊浦砂(TS)が $\alpha = 0.25$ 、 $n = 4.0$ 、有機質土 (OS1) が $\alpha = 0.28$ 、 $n = 1.9$ であった。

2) 分配特性試験結果

表(2)-11および表(2)-12に、固相－液相間の分配特性試験結果を示す。1,4-ジオキサンを添加した場合、固相に分配される1,4-ジオキサンは豊浦砂(TS)が1.8%、有機質土(OS1)が3.2%であり、96.8～98.2%が液相(水相)側に分配されることが確認された。1,1,1-トリクロロエタン(1,4-ジオキサンを2.8%含有)を添加した場合には、豊浦砂(TS)と有機質土(OS1)でMCの固相への分配比率が23.1%、59.7%と大きく違っていたが、1,4-ジオキサンの分配率はいずれも1,4-ジオキサンを添加したときに比べて0.6～1.9%多しであった。1,4-ジオキサンは1,1,1-トリクロロエタンに比べて固相への分配が少なく、1,1,1-トリクロロエタンの共存による1,4-ジオキサンの固液分配特性への影響はわずかであることが把握された。

表(2)-11 固相－液相間の分配特性試験結果(1,4-ジオキサン添加)

物質	項目	豊浦砂(TS)	有機質土(OS1)
DXA	水相中濃度(mg/L)	180	190
	土壌溶出量(mg/L)	2.7	8.8
	土壌全含有量(mg/kg)	29	57
	水相存在量(mg)	89.6	97.0
	固相存在量(mg)	1.6	3.2
	水相分配率(%)	98.2	96.8
	固相分配率(%)	1.8	3.2

表(2)-12 固相－液相間の分配特性試験結果(1,1,1-トリクロロエタン添加)

物質	項目	豊浦砂(TS)	有機質土(OS1)
DXA	水相中濃度(mg/L)	170	180
	土壌溶出量(mg/L)	3.5	0.08
	土壌全含有量(mg/kg)	37	89
	水相存在量(mg)	85.2	93.0
	固相存在量(mg)	2.1	5.0
	水相分配率(%)	97.6	94.9
	固相分配率(%)	2.4	5.1
MC	水相中濃度(mg/L)	1600	1600
	土壌溶出量(mg/L)	230	1000
	土壌全含有量(mg/kg)	4200	21000
	水相存在量(mg)	785	785
	固相存在量(mg)	237	1160
	水相分配率(%)	76.9	40.3
	固相分配率(%)	23.1	59.7

表(2)-13および表(2)-14に、液相－気相間での分配特性試験結果を示す。各相の1,4-ジオキサン、1,1,1-トリクロロエタンの存在量および分配率は、これら2物質の土壌全含有量および気相、水相、1,1,1-トリクロロエタン相中の濃度より算定した。1,4-ジオキサンを添加した場合の1,4-ジオキサンの気相への分配率は0.1%であり、気相への分配はほとんどなかった。一方、1,1,1-トリクロロエタン(1,4-ジオキサンを2.8%含有)を添加した場合は、1,1,1-トリクロロエタンが原液相を形成したためにMC相、水相、気相間での分配となったが、1,4-ジオキサンの気相への分配率は0.1%であり、1,4-ジオキサンを添加した場合と同じであった。また、1,1,1-トリクロロエタン相中の1,4-ジオキサン濃度(4,700mg/L)と水相中の1,4-ジオキサン濃度(5,100mg/L)と近い値であったことから、1,1,1-トリクロロエタンの存在が液相中の1,4-ジオキサンの分布および気液分配にほとんど影響を与えないことが示唆された。

表(2)-13 液相－気相間の分配特性試験結果（1,4-ジオキサン添加）

項目	1,4-ジオキサン
気相中濃度 (volppm)	720
水相中濃度 (mg/L)	5800
気相存在量 (mg)	0.1
水相存在量 (mg)	116
気相分配率 (%)	0.1
水相分配率 (%)	99.9

表(2)-14 液相－気相間の分配特性試験結果（1,1,1-トリクロロエタン添加）

項目	1,4-ジオキサン	1,1,1-トリクロロエタン
気相中濃度 (volppm)	2100	500000
水相中濃度 (mg/L)*1	5100	1700
MC相中濃度 (mg/L)	4700	—
気相存在量 (mg)	0.2	53.4
水相存在量 (mg)	102	33.9
MC相存在量 (mg)	14.1	3820*1
気相分配率 (%)	0.1	1.4
水相分配率 (%)	87.8	0.9
MC相分配率 (%)	12.1	97.8

*1：添加量から気相および水相の値を減算した計算値

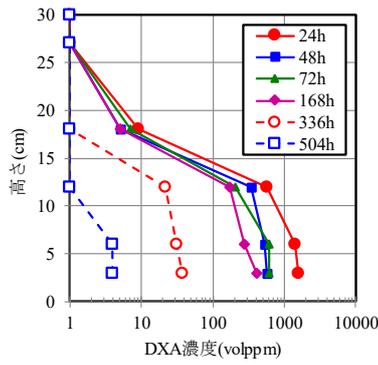
3) 不飽和土壌からの揮発特性試験

図(2)-19に揮発特性試験で得られた土壌ガス濃度の鉛直分布の経時変化を、図(2)-20および図(2)-21に揮発特性試験終了時における高さ別の土壌の状態を示す。試験の終了時期は、504時間後（21日後）までを基本に、168時間後の段階で全ての高さの土壌ガス濃度が不検出となったケース（1,1,1-トリクロロエタンを豊浦砂（TS）に添加）では480時間後（20日後）まで、504時間後の段階で土壌ガス濃度の上昇が続いている高さがあったケース（1,4-ジオキサンを有機質土（OS1）に添加）では全ての高さで土壌ガス濃度の低下が認められた672時間後（28日後）までとした。

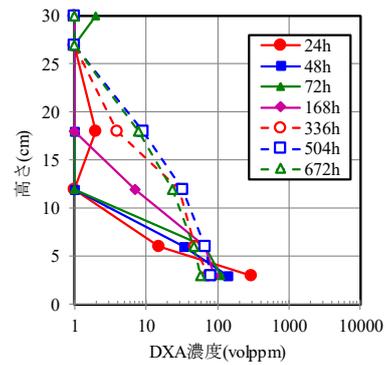
1,4-ジオキサンを豊浦砂（TS）に添加したケースでは、24時間後（1日後）に高さ18cmまでの範囲で土壌ガス濃度が検出されたが、時間の経過とともに各高さで徐々に土壌ガス濃度が低下し、504時間後（21日後）には高さ3cmおよび6cmで4volppm検出されるのみとなった。これに対して、1,4-ジオキサンを有機質土（OS1）に添加したケースでは、高さ3cmの土壌ガス濃度が24時間後（1日後）をピークに低下傾向に転じたが、6cm、12cm、18cmの土壌ガス濃度が504時間後（21日後）まで上昇し続け、濃度低下が確認されたのは672日後（28日後）であった。1,4-ジオキサン添加の場合は、豊浦砂（TS）、有機質土（OS1）のいずれにおいても、試験終了時に各高さで1,4-ジオキサンの土壌全含有量が検出されており、移動してきた土壌ガス中の1,4-ジオキサンが土壌に分配されたことが確認された。1,4-ジオキサンの固液分配特性を考えると、土粒子への吸着よりも間隙水中への溶解が卓越している可能性が高いと推察される。

1,1,1-トリクロロエタンを豊浦砂（TS）に添加したケースでは、24時間後（1日後）に高さ12cmまでの範囲で土壌ガス濃度が検出されたが、時間の経過とともに各高さの土壌ガス濃度が低下し、72時間後には全ての高さの土壌ガス濃度が不検出となった。24時間後には既に土壌ガス濃度の低下が始まっていた可能性が高い。これに対して、1,1,1-トリクロロエタンを有機質土（OS2）に添加したケースでは、各高さの土壌ガス濃度のピークは24時間後（1日後）であり、その後の濃度変化は豊浦砂（TS）の場合に比べかなり穏やかであった。

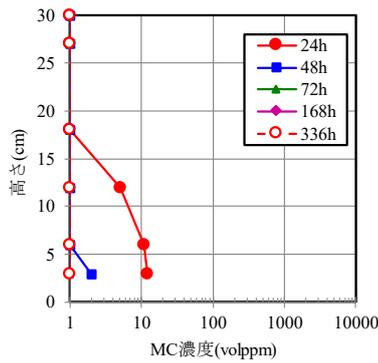
1,1,1-トリクロロエタン添加の場合は、豊浦砂（TS）、有機質土（OS1）のいずれにおいても試験終了時の各高さの土壌全含有量は不検出（0.05mg/kg未満）であり、下部土壌と底部土壌の土壌溶出量は0.001mg/Lオーダーと1,4-ジオキサンの場合よりも1～4オーダー低い値であった。1,4-ジオキサンに比べ、1,1,1-トリクロロエタンは土壌ガスとして揮発しやすく、土壌ガスから土壌への分配が起こりにくいことが把握された。



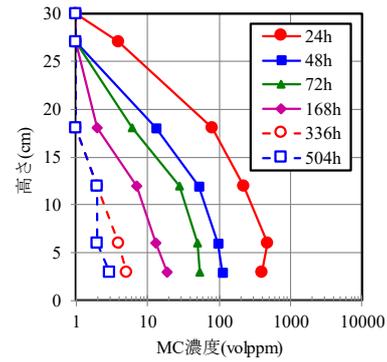
(a) 1,4-ジオキサンー豊浦砂 (TS)



(b) 1,4-ジオキサンー有機質土 (OS1)

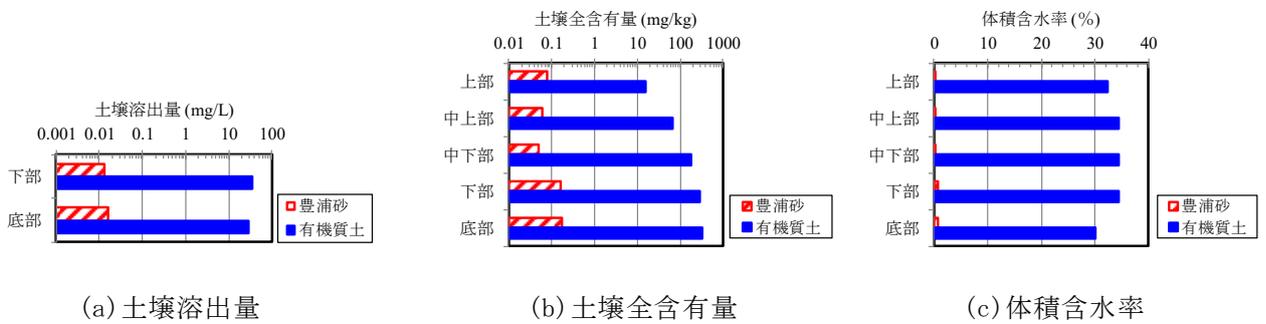


(c) 1,1,1-トリクロロエタンー豊浦砂 (TS)



(b) 1,1,1-トリクロロエタンー有機質土 (OS1)

図(2)-19 揮発特性試験における土壌ガス濃度の経時変化

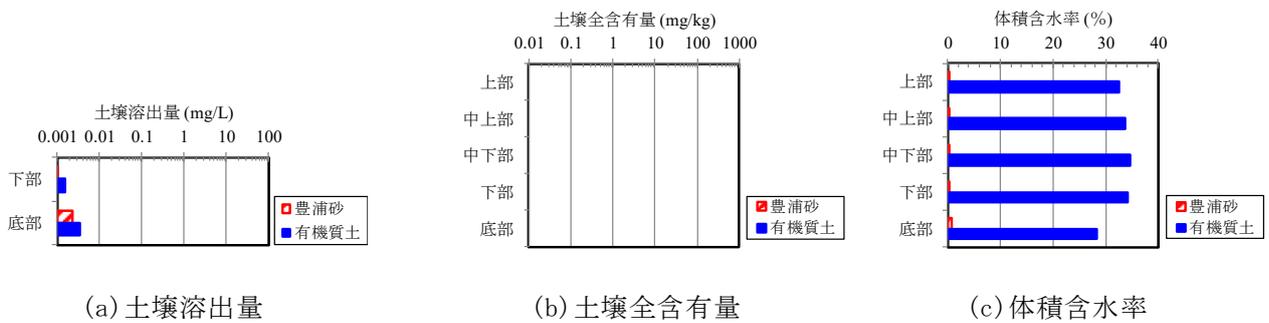


(a) 土壌溶出量

(b) 土壌全含有量

(c) 体積含水率

図(2)-20 揮発特性試験 (1,4-ジオキサン) における試験終了時の高さ別の土壌の状態



(a) 土壌溶出量

(b) 土壌全含有量

(c) 体積含水率

図(2)-21 揮発特性試験 (1,1,1-トリクロロエタン) における試験終了時の高さ別の土壌の状態

以上の土壌ガス濃度分布の変化および試験終了時の各高さの土壌の状態から、各高さにおける1,4-ジオキサンの土壌ガス濃度の低下は土壌ガス中から土壌への1,4-ジオキサンの分配によるものであり、汚染土壌から揮発した1,4-ジオキサンの多くが土壌ガスとして地表付近まで移動する途中で土壌に分配された可能性が高いことがわかる。この1,4-ジオキサンの土壌ガスから土壌への分配については、土粒子への吸着ではなく、間隙水への溶解が主である可能性が高いと推察される。

4) 不飽和土壌における降雨浸透試験

図(2)-22に、降雨浸透実験（降雨あり）の場合のカラム底面からの累積流出水量の変化を示す。流出速度がほぼ一定になってからのカラム底面からの平均流出水量は豊浦砂（TS）が1.64mm/h、有機質土が1.69mm/hであり、調整目標とした降雨強度0.8mm/hの約2倍となった。図(2)-23に累積流出水量に対する1流出水の、4-ジオキサン濃度の変化を、図(2)-24に累積流出水量に対する1,4-ジオキサンの累積流出量の変化を、図(2)-25に降雨浸透試験終了時の高さ別の土壌の状態を示す。試験期間は20日間を基本とし、20日後においても流出水から1,4-ジオキサン濃度が検出されていた有機質土（OS1）については不検出となる23日目まで試験を延長した。

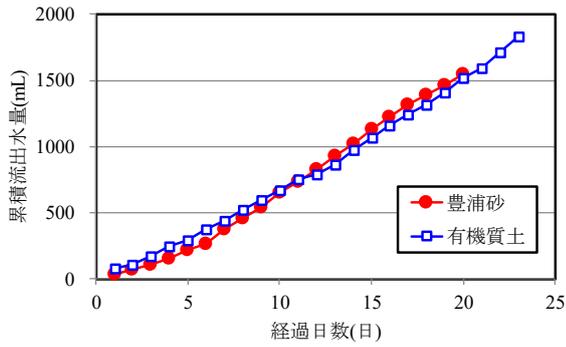
流出水の1,4-ジオキサン濃度のピークは、豊浦砂（TS）、有機質土（OS1）ともに6日目に見られ、そのときの累積流出水量は豊浦砂（TS）が271mL、有機質土（OS1）が374mLであった。豊浦砂（TS）では累積流出量が737mLとなった段階で流出水の1,4-ジオキサン濃度が不検出（0.05mg/L未満）まで低下したが、有機質土（OS1）では流出水の1,4-ジオキサン濃度が11日目で1mg/L以下まで低下したが、その後も穏やかに濃度低下しながら検出され続け、23日目の段階で不検出（0.05mg/L未満）となった。1,4-ジオキサンの流出量で見れば、豊浦砂（TS）、有機質土（OS1）のいずれにおいても1,4-ジオキサンのほとんどが短期間で浸透・流出したことがわかる。

降雨終了後の高さ別の土壌の状態を見ると、豊浦砂（TS）では汚染土壌であった最上部も含め、いずれの高さの土壌も1,4-ジオキサンの土壌溶出量および土壌全含有量が不検出（それぞれ0.002mg/L未満、0.02mg/L未満）となっており、汚染土壌中の1,4-ジオキサンがすべてカラム内の土壌を通過して流出したものと考えられる。一方、有機質土（OS1）では、汚染土壌であった最上部で1,4-ジオキサンの土壌溶出量および土壌全含有量が不検出（それぞれ0.002mg/L未満、0.02mg/L未満）となっているものの、それより下位の非汚染土壌であった部分では下層に行くほど1,4-ジオキサンの土壌溶出量および土壌全含有量が高くなる傾向が確認された。確認された1,4-ジオキサンの土壌溶出量の最高値は0.006mg/Lと低い値にとどまっていたが、汚染土壌に含まれる1,4-ジオキサンの量が多い場合や降雨強度が弱いときでも0.05mg/Lを超過しないといえるかどうかについては今後の検討課題であると考えられる。

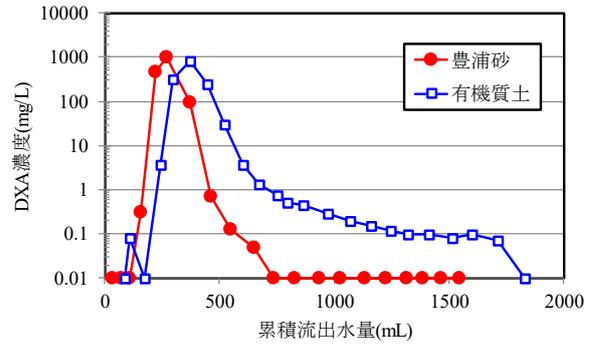
降雨なしの場合について、図(2)-26に試験期間（20日間）終了時の高さ別の土壌の状態を示す。降雨なしの状態を維持した場合、豊浦砂（TS）、有機質土（OS1）いずれにおいてもカラム下端からの流出水はなく、試験終了時には全ての高さで1,4-ジオキサンの土壌溶出量および土壌全含有量が検出された。上部および中部の土壌における1,4-ジオキサンの土壌溶出量は豊浦砂で1.2～11mg/L、有機質土で12～120mg/Lであり、0.05mg/Lを大きく超過していた。

降雨なしの場合の最上部の汚染土壌から下位の土壌への1,4-ジオキサンの広がりについては、最上部土壌で間隙水中に溶解した1,4-ジオキサンが間隙水とともに下位に移動した可能性と、最上部の土壌から下位へ間隙水中を拡散した可能性の二つが考えられる。降雨浸透がなく、間隙水の移動が起きている可能性が低いことを考えると、後者の可能性の方が高いと推察される。

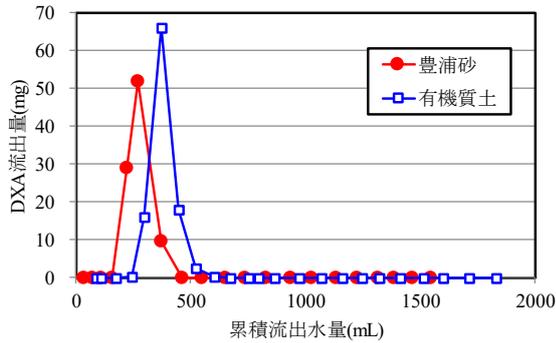
この降雨なしの場合の試験結果から、不飽和帯に1,4-ジオキサンによる汚染土壌が存在する場合、降雨浸透がない状態が継続すれば1,4-ジオキサンはそのままの位置に存在し続けるとともに、間隙水に溶解した1,4-ジオキサンが下層まで間隙水中を拡散し、拡散した先で非汚染土壌に吸着または間隙水に溶解したかたちで高濃度のまま残留するという汚染機構が想定される。



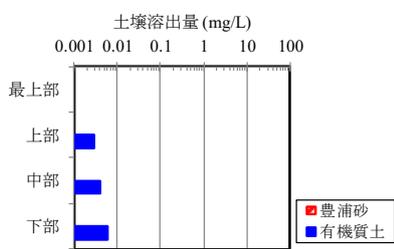
図(2)-22 降雨浸透試験における累積流出水量の経時変化



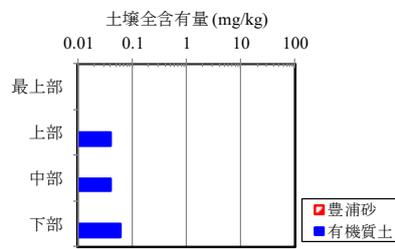
図(2)-23 降雨浸透試験における累積流出水量に対する流出水の1,4-ジオキサン濃度の変化



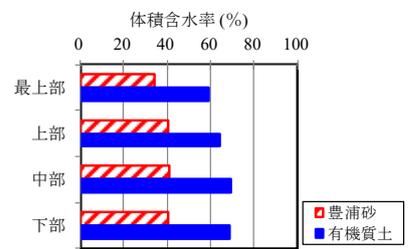
図(2)-24 降雨浸透試験における累積流出水量に対する1,4-ジオキサン流出量の変化



(a) 土壌溶出量

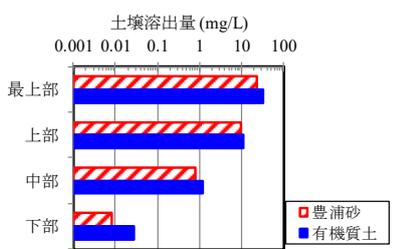


(b) 土壌全含有量

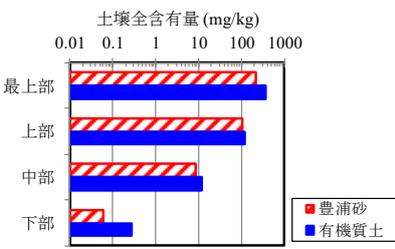


(c) 体積含水率

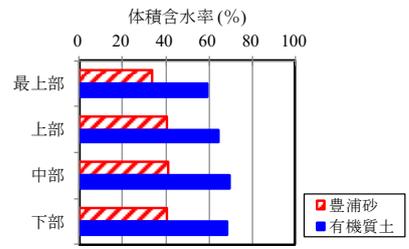
図(2)-25 降雨浸透試験（降雨あり）における試験終了時の高さ別の土壌の状態



(a) 土壌溶出量



(b) 土壌全含有量



(c) 体積含水率

図(2)-26 降雨浸透試験（降雨なし）における試験終了時の高さ別の土壌の状態

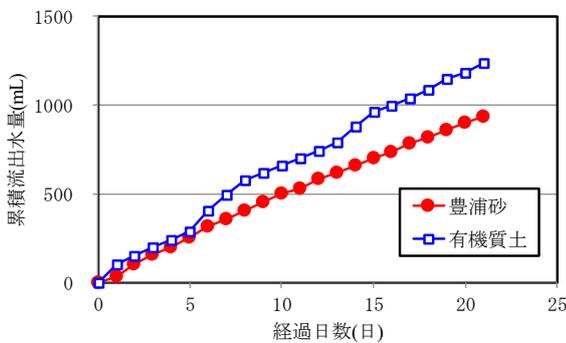
5) 飽和土壌への吸着特性試験

1,4-ジオキサン汚染水に対する吸着特性試験について、図(2)-27にカラム上端からの累積流出水量の変化を示す。カラム上端からの流出水の流出速度がほぼ一定になってからの流出水の流出速度は、豊浦砂 (TS)、有機質土 (OS1) とともに1.84mm/hであり、水頭差調整の都合から調整目標とした0.8mm/hの2.3倍の通水速度となった。図(2)-28に累積流出水量に対する流出水の1,4-ジオキサン濃度の変化を、図(2)-29に吸着特性試験終了時の高さ別の土壌の状態を示す。1,4-ジオキサン汚染水に対する吸着特性試験は、流出水の1,4-ジオキサン濃度がほぼ安定したことを確認した後、21日目で終了した。豊浦砂 (TS) における流出水の1,4-ジオキサン濃度は、4日目、累積流出水量で194.7mLまでの間に上昇し、それ以降は2.4~2.8mg/Lでほぼ安定していた。一方、有機質土 (OS1) における流出水の1,4-ジオキサン濃度は、8~9日目、累積流出水量で573.1~616.4mLまでの間に上昇し、それ以降は2.3~2.6mg/Lでほぼ安定していた。

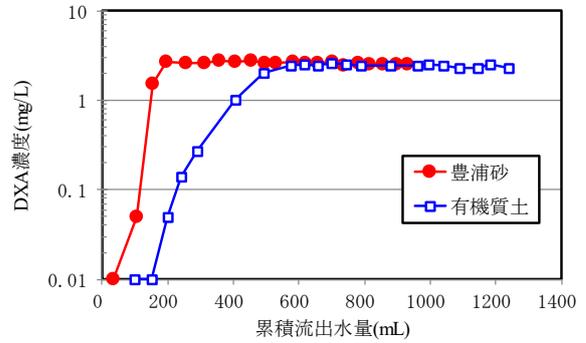
吸着特性試験終了時の高さ別の土壌の状態を見ると、1,4-ジオキサンの土壌溶出量は豊浦砂で0.05 mg/L前後、有機質土で1.0mg/L前後となっており、2.5~2.6mg/Lの濃度で1,4-ジオキサン汚染水が通過し続けると飽和帯では土壌環境基準を20倍程度超過する土壌汚染状態が生じることが把握された。このことは、帯水層中を1,4-ジオキサン汚染地下水が流動し続けてい状態では土壌汚染が起こりうることを示しており、汚染源の下流側にも土壌汚染が広がる可能性があることを示唆している。

なお、不飽和土壌における降雨浸透試験で汚染土壌中の1,4-ジオキサンが降雨により速やかに流出したことを考えると、1,4-ジオキサン汚染水の供給が止まり、非汚染地下水が流動する状態に変われば、汚染土壌に吸着または間隙水に溶解していた1,4-ジオキサンが速やかに地下水中に溶出し、下流側へ流出する可能性が高いと推察される。

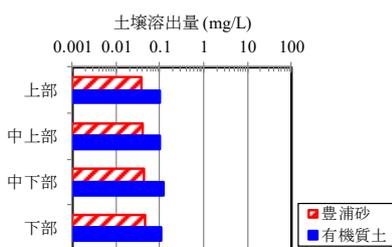
1,1,1-トリクロロエタン (1,4-ジオキサンを2.8%含有) 汚染水に対する吸着特性試験について、図(2)-30にカラム上端からの累積流出水量の変化を、図(2)-31に累積流出水量に対する流出水の1,4-ジオ



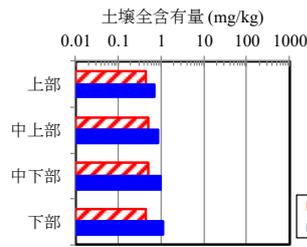
図(2)-27 1,4-ジオキサン汚染水の吸着特性試験における累積流出水量の経時変化



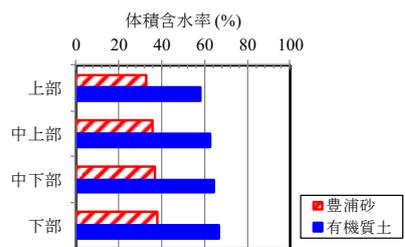
図(2)-28 1,4-ジオキサン汚染水の吸着特性試験における累積流出水量に対する1,4-ジオキサン流出量の経時変化



(a) 土壌溶出量



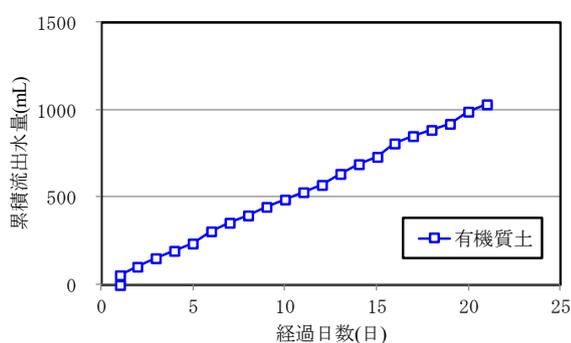
(b) 土壌全含有量



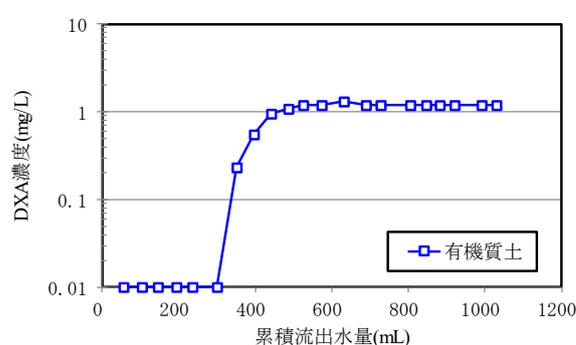
(c) 体積含水率

図(2)-29 1,4-ジオキサン汚染水の吸着特性試験における試験終了時の高さ別の土壌の状態

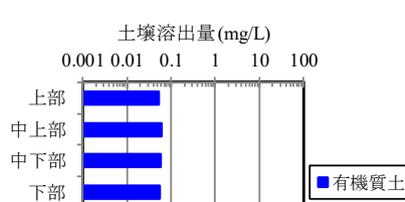
キサン濃度の変化を、図(2)-32に吸着特性試験終了時の高さ別の土壤の状態を示す。1,1,1-トリクロロエタン汚染水に対する吸着特性試験は、流出水の1,4-ジオキサン濃度がほぼ安定したことを確認した後、21日目で終了した。有機質土 (OS1) における流出水の1,4-ジオキサン濃度は、11日目、累積流出水量で526.1mg/Lまでの間に上昇し、それ以降は1.2~1.3mg/Lで安定していた。1,1,1-トリクロロエタン汚染水に対する吸着特性試験終了時の土壤の状態を見ると、1,4-ジオキサンの土壤溶出量は0.052~0.062mg/Lとなっており、1,4-ジオキサンを2.8%含有する1,1,1-トリクロロエタン汚染水(1,1,1-トリクロロエタン:50mg/L、1,4-ジオキサン:1.5mg/L)が通過し続けると、飽和帯では土壤環境基準を1.2倍程度超過する土壤汚染状態が生じることが把握された。1,4-ジオキサン汚染水の吸着特性試験における流出水の1,4-ジオキサン濃度および試験終了時の有機質土(OS1)の1,4-ジオキサンの土壤溶出量はいずれも1,1,1-トリクロロエチレン汚染水の吸着特性試験における1,4-ジオキサンの土壤溶出量に比べて約2倍であり、高濃度で1,1,1-トリクロロエタンが共存することによる1,4-ジオキサンの土壤への吸着特性への影響は確認されなかった。



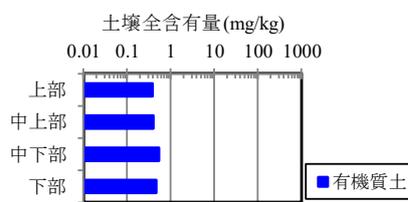
図(2)-30 1,1,1-トリクロロエタン汚染水の吸着特性試験における累積流出水量の経時変化



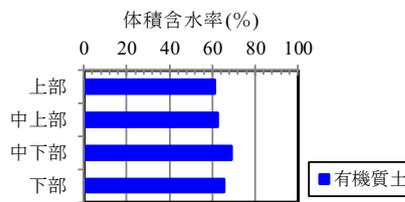
図(2)-31 1,1,1-トリクロロエタン汚染水の吸着特性試験における累積流出水量に対する1,4-ジオキサン流出量の経時変化



(a) 土壤溶出量



(b) 土壤全含有量



(c) 体積含水率

図(2)-32 1,1,1-トリクロロエタン汚染水の吸着特性試験における試験終了時の高さ別の土壤の状態(1,4-ジオキサンについて)

6) 土壤汚染調査における調査対象媒体・深度の検討

2) ~ 5) の結果から、土壤・地下水における1,4-ジオキサンの挙動特性として、以下のことが把握された。

不飽和土壤中に1,4-ジオキサンが存在する場合、土壤ガス中に揮発する量は他のVOCより少なく、揮発した1,4-ジオキサンは土壤中を移動・拡散する途中で多くが間隙水中に溶解していく。そのため、移動・拡散経路となった土壤において1,4-ジオキサンの土壤溶出量および土壤全含有量が検出される可能性がある一方、表層付近の土壤ガスまで1,4-ジオキサンが到達する可能性は低いと考えられる。この結果は、渋沢ら²¹⁾が1,4-ジオキサンで飽和したガスの土壤カラム内での拡散状況を測定し、土壤ガス濃度が短期間で平衡に達しなかったことの原因として、1,4-ジオキサンは水溶解度が大きく相互溶解する性質をも

つために気化した1,4-ジオキサンが土壌の間隙水中に溶解し続けたと考えていることと整合するものである。本研究では、さらに上部土壌でも1,4-ジオキサンの土壌全含有量が検出されることを確認しており、その妥当性を検証したといえる。

また、汚染土壌から間隙ガス中に揮発した1,4-ジオキサンは、降雨浸透等で間隙水が入れ替わるたびに間隙水に溶解し分配されることを繰り返すと考えられることから、汚染土壌が存在する部分の間隙ガスにおいても1,4-ジオキサン濃度は非常に不安定であると推察される。

1,4-ジオキサンによる土壌汚染が不飽和帯で生じている場合、降雨浸透があった場合には速やかに不飽和土壌中の1,4-ジオキサンが浸透水中に溶出し、下方に移動すると考えられる。このとき、一部の1,4-ジオキサンが土粒子に吸着または土粒子に付着した水分に溶解した状態で残留し土壌溶出量または土壌全含有量として検出される場合もあると考えられる。

一方、降雨浸透のない状態が継続した場合には、もともとの汚染土壌の部分で1,4-ジオキサンの濃度レベルが維持されたまま、間隙水中での濃度拡散により間隙水中を移動した1,4-ジオキサンが分布範囲を広げることにより、1,4-ジオキサンによる汚染土壌が分布し続けると考えられる。小林ら²²⁾は降雨浸透がない状態では他のVOCと比較して1,4-ジオキサンの土壌への残留性が高いことを解析結果より示唆したが、本研究の結果はそれを実証しているといえる。このことは、建屋下や舗装面下等、降雨浸透がほとんどない場所では1,4-ジオキサンによる不飽和帯の土壌汚染が長期間維持される可能性があることを示しており、建屋の解体や舗装の撤去によって降雨が浸透する状態になったときに、その汚染土壌から降雨による浸透水中に溶出した1,4-ジオキサンが下方に移動し、地下水汚染を生じさせる可能性があること、すなわち建屋下や舗装面下等の降雨浸透がほとんどない場所にある不飽和帯の1,4-ジオキサン汚染土壌が潜在的な地下水汚染源として重要であることを示している。

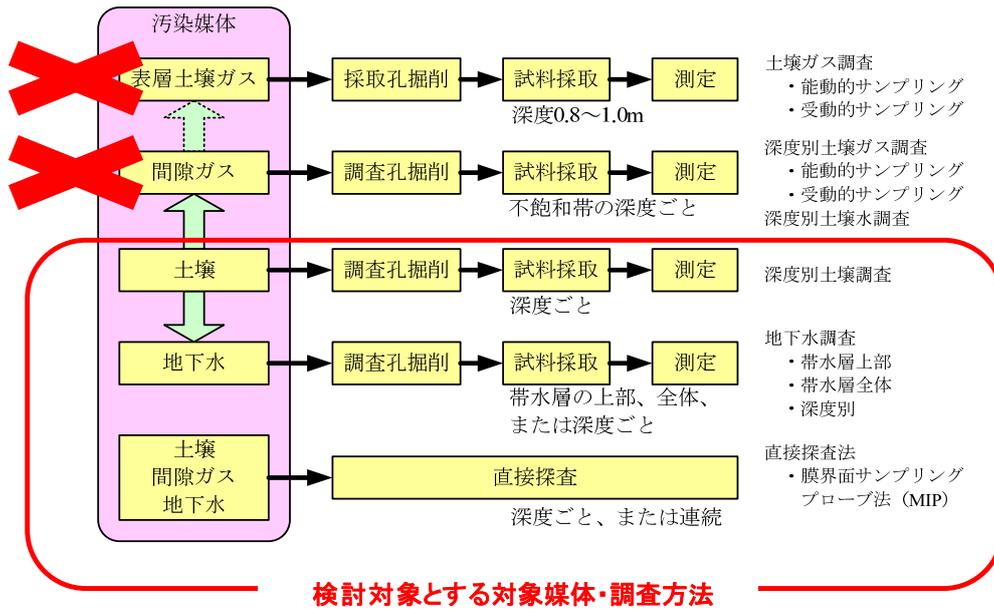
降雨浸透により1,4-ジオキサン溶液または1,4-ジオキサン汚染水が帯水層まで達して地下水汚染が生じ、1,4-ジオキサン汚染地下水が帯水層中を流動した場合、下流側において地下水中の1,4-ジオキサンが土粒子に吸着または土粒子に付着した水分に溶解し、土壌溶出量および土壌全含有量として検出される場合がある。実際の土壌・地下水汚染サイトでもこのような状況は確認されており、汚染源より下流側で帯水層内の土壌から土壌環境基準を超過する1,4-ジオキサンが確認されている¹⁴⁾。このことは、1,4-ジオキサン汚染地下水の移動により下流側の帯水層内で1,4-ジオキサンによる土壌汚染が生じる可能性があることを示している。なお、1,4-ジオキサンの供給が止まり、非汚染地下水が流動する状態に変わった場合には、帯水層内の地下水が通りやすい部分の土壌に吸着または土粒子に付着した水分に溶解している1,4-ジオキサンは速やかに下流側に流亡する可能性が高いと考えられる。

図(2)-33に、調査対象となる可能性のある環境媒体、調査深度、それに対する調査の流れと調査方法、および調査対象とすべき環境媒体、深度を示す。土壌・地下水における1,4-ジオキサンの挙動特性から、1,4-ジオキサンによる土壌・地下水汚染に対する調査対象環境媒体として、表層付近の土壌ガスおよび汚染土壌部分の間隙ガスは適しておらず、地下水または深度別の土壌が適していると考えられ、地下水調査、深度別土壌調査およびおよび直接探査を軸に調査戦略・方法を組み立てるべきであると考えられる。また、深度方向の土壌および地下水の汚染状況を相対的な連続プロファイルとして把握する直接探査についても有効である可能性が高く、実用化されている直接探査手法の中では膜界面サンプリングプローブ法(MIP法)が候補になるのではないかと考えられる。

(3) 土壌溶出量と地下水濃度の関係および地下水サンプリング方法の適用性を把握するための土槽実験の結果

1) 実験土壌の物理特性

実験土壌として新たに用いた有機質土(OS2)の粒度分布は図(2)-17中に示した通りであり、50%粒径、土粒子密度、含水比、有機炭素含有量は表(2)-10中に示したとおりであった。豊浦砂(TS)については、表(2)-10に示しているとおり、(2)においてこれらの物性値を把握している。この実験で用いた有機質土(OS2)は、(2)で用いた有機質土(OS1)に比べて細粒分の割合が少し多く、有機物含有量が1.38%と少ないものであった。



図(2)-33 調査対象となる環境媒体の種類・深度とそれらに対する調査の流れおよび方法

2) 各種地下水サンプリング方法の比較の結果

地下水サンプラーの比較に用いた土槽内の土壌・地下水の汚染状況（土壌溶出量、地下水濃度）を表(2)-15に示す。各物質の密度の違い（ベンゼン：0.87g/cm³、トリクロロエチレン：1.40g/cm³、1,4-ジオキサン：1.03g/cm³）を考慮しても、1,4-ジオキサンの土壌溶出量および地下水濃度がベンゼンおよびトリクロロエチレンに比べて高いことがわかる。これは、土壌溶出量試験で溶出してくる1,4-ジオキサンの割合がベンゼンおよびトリクロロエチレンに比べて多いことを示している。土壌溶出試験用にコア採取したときの土壌が非常に水分の多い状態であることが目視でも確認されたことから、帯水層中における1,4-ジオキサンの土壌溶出量は間隙水中に含まれる1,4-ジオキサンの影響で高い値になっていると考えられる。

表(2)-15 地下水サンプリング方法に関する土槽実験における土壌・地下水の汚染状態

土壌種類	濃度	土壌溶出量 (mg/L)			地下水濃度 (mg/L) ^{※1}		
		BZ	TCE	DXA	BZ	TCE	DXA
豊浦砂	A	0.026	0.02	0.26	22	28	110
	B	2.2	1.3	51	280	230	2200
有機質土	A	<0.001	<0.003	<0.005	20	24	110
	B	0.18	0.15	0.23	52	23	3100

※1：地下水濃度はペリスタティックポンプで採水した地下水試料の分析値

表(2)-16に、各地下水サンプリング方法で採水した地下水試料の1,4-ジオキサン濃度を示す。一般に地下水汚染調査で用いられることの多いベラーでは、低濃度（濃度A）の場合に他のサンプリング方法よりも低めの濃度が測定された。RPPサンプラーも濃度Aの場合に低めの濃度を示したが、1,4-ジオキサンも含めてサンプラー周囲の地下水と平衡状態になるまでに本来は14日以上必要とされているサンプラーであることから²³⁾、設置から回収するまでの静置時間の不足により濃度が低く測定された可能性が高い。

静的サンプリング方法であるスナップサンプラーについては、豊浦砂（TS）の濃度Aについてのみ使用したが、他のサンプリング方法より1.5倍以上高い濃度を示した。1,4-ジオキサンの地下水調査にはスナップサンプラー等のグラブ型サンプラーの適用性が高いことがこれまでに示されており¹¹⁾、それと整合

表(2)-16 地下水サンプリング方法ごとの地下水分析結果 (1,4-ジオキサン)

サンプラー種類	地下水濃度 (mg/L)			
	豊浦砂		有機質土	
	A	B	A	B
スナップサンプラー	160	—	—	—
RPPサンプラー	29*	2400*	—	—
ペリスタティックポンプ	110	2200	110	3100
チェックバルブ	110	2900	100	4200
ベアラー	54	3000	75	2200
ブラダーポンプ	110	2500	74	2000

※RPPサンプラーは、本来必要とされる平衡時間（14日間）を確保せず、濃度Aが24時間後、濃度Bが60時間後にそれぞれ回収している。

する結果であった。

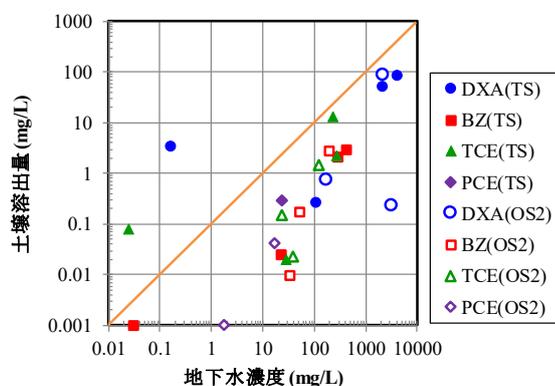
もう一つの静的サンプリング方法であるRPPサンプラーについては、豊浦砂 (TS) の濃度Aおよび濃度Bに使用したが、本来必要とされる平衡時間（14日間）を確保せずに回収したことから、他のサンプリング方法より低めの濃度となっていると推察される。よって、これらの濃度からRPPサンプラーの性能を評価することはできないが、設置・回収および試料容器への移し替えが容易であることが確認できた。

動的サンプリング方法は、すべてのケースで使用した。同一の井戸で順に採水を行ったため、前に行った他の方法によるサンプリングによる地下水の攪乱の影響も含まれている可能性はあるが、全てのケースでチェックバルブが高めの濃度測定値を示し、ベアラーやブラダーポンプは低めの濃度測定値を示すことが多いという結果が得られた。

今回は100mg/L以上とかなり高濃度域での比較を行ったが、地下水環境基準前後の低濃度においても測定値のばらつきが同程度である場合には、地下水サンプリング方法の選択が1,4-ジオキサンによる地下水汚染の有無の評価に直接影響してくる可能性もあると考えられる。

3) 地下水濃度と土壌溶出量の関係の把握

2) の土槽実験で把握された地下水濃度と土壌溶出量の関係について、後述する(4)の土槽実験で把握された地下水濃度と土壌溶出量の関係と合わせて図(2)-34に整理した。図(2)-34中の橙色の線は土壌溶出量：地下水濃度が1:10であることを示す直線であるが、1,4-ジオキサン (DXA)、ベンゼン (BZ)、トリクロロエチレン (TCE)、テトラクロロエチレン (PCE) のいずれについても、ほとんどの土槽で土壌溶出量が地下水濃度の1/10以下となっていたことがわかる。この結果は、地下水基準値 (0.05mg/L) の10倍以下の濃度で地下水中にこれらの物質が存在している場合には土壌環境基準を超過する土壌溶出量が検出される可能性が考えにくいことを示唆していると考えられる。



図(2)-34 地下水サンプリング方法に関する土槽実験およびLLMIPの適用性確認のための土槽実験における地下水濃度と土壌溶出量の関係

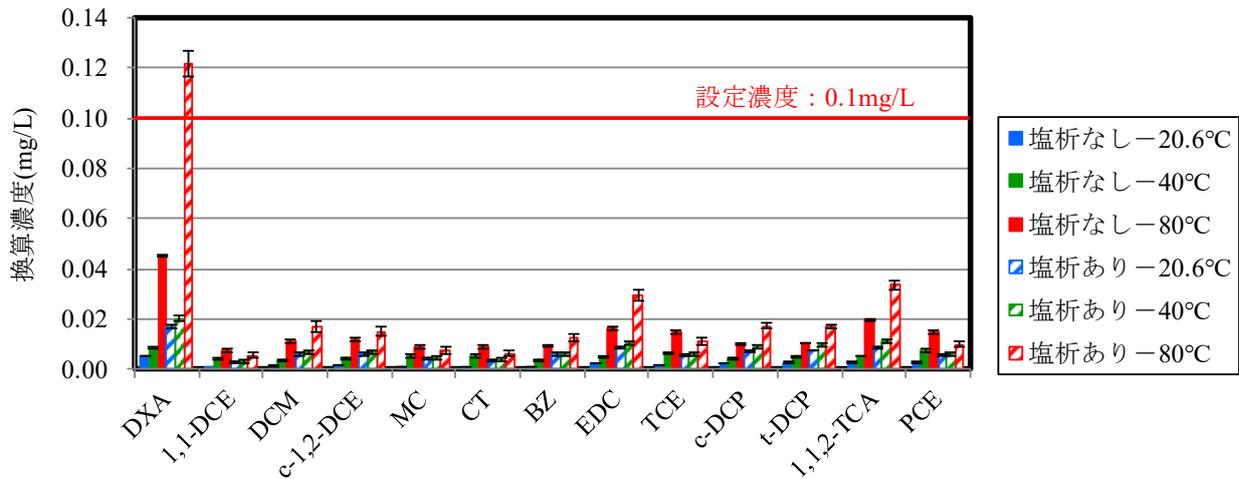
(4) 現場簡易分析方法の開発

1) ヘッドスペース法による加温・塩析による効果の確認試験結果

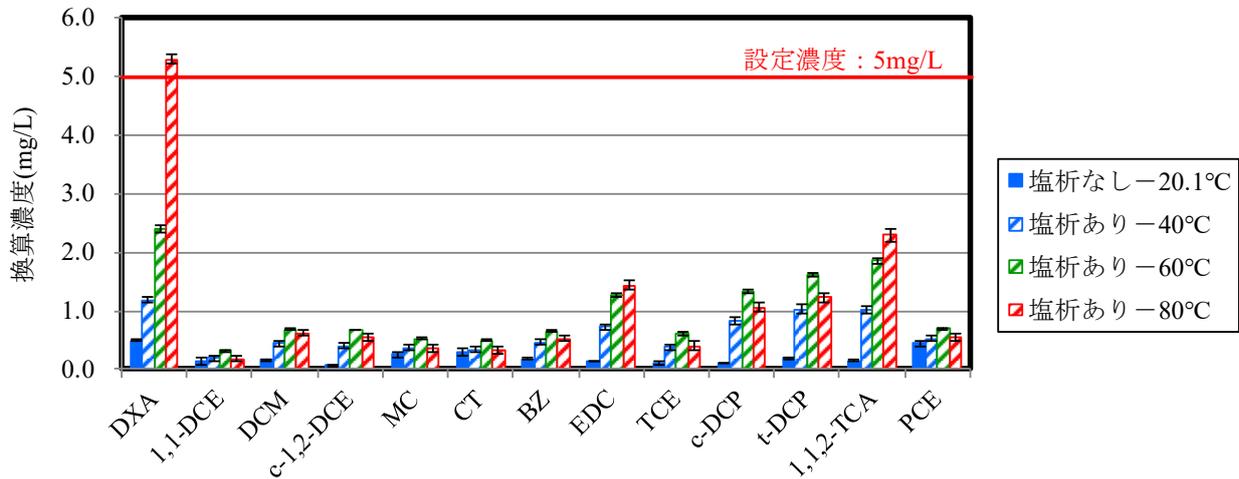
図(2)-35に、加温温度および塩析条件を変えたときの1,4-ジオキサンおよび他のVOCのヘッドスペース法(HS-GC/MS分析)による土壌溶出試験結果を示す。測定値は、土壌溶出試験の方法(平成15年環境省告示第18号)で分析したときの液中濃度とHSガス濃度の関係をもとに濃度値として整理したものである。

設定濃度0.1mg/Lでは、1,4-ジオキサンについて加温・塩析両方の効果が見られ、特に80℃では塩析ありの場合の検出感度が高くなることが把握された。加温の効果は他のVOCについても認められたが、塩析については1,1-ジクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンにおいて40℃および80℃の場合に検出感度を下げる方には働くことが確認された。

設定濃度5mg/Lでは、いずれの物質についても、塩析・加温共になしの場合に比べて加温・塩析共にある場合の検出感度の方が高くなったが、塩析ありの場合に温度が高いほど検出感度が高くなったのは



(a) 設定濃度 0.1mg/L



(b) 設定濃度 5mg/L

図(2)-35 ヘッドスペース法による土壌溶出試験結果

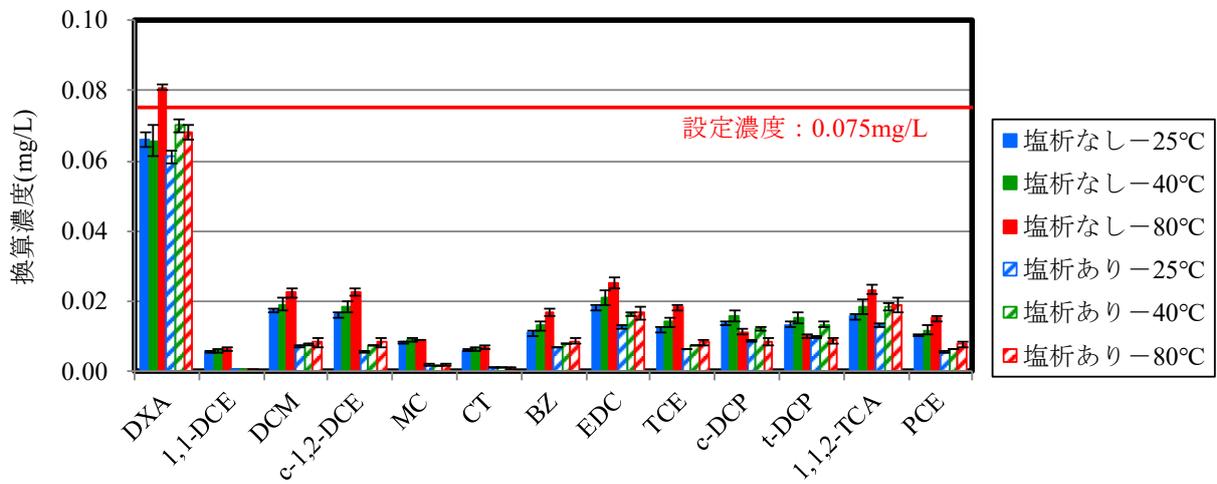
DXA : 1,4-ジオキサン、DCE : ジクロロエチレン、DCM : ジクロロメタン、MC : 1,1,1-トリクロロエタン、
CT : 四塩化炭素、BZ : ベンゼン、EDC : 1,2-ジクロロエタン、TCE : トリクロロエチレン、DCP1,3-ジクロロプロペン、
TCA : トリクロロエタン、PCE : テトラクロロエチレン

1,4-ジオキサン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタンの3物質のみであり、他の物質は80℃まで加温すると60℃に加温した場合に比べて検出感が低くなることが確認された。

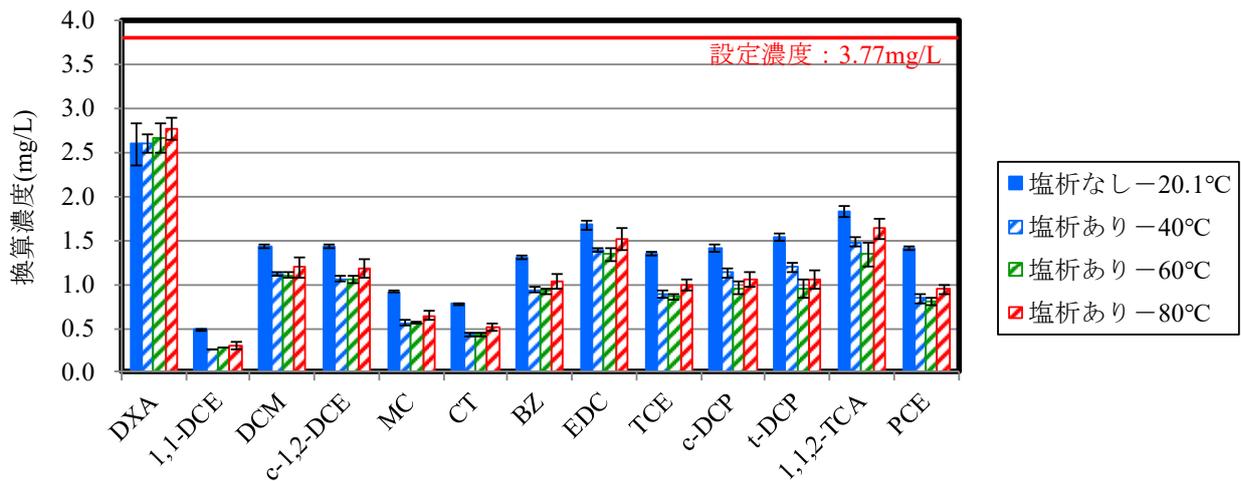
図(2)-36に、加温温度および塩析条件を変えたときの1,4-ジオキサンおよび他のVOCの土壤溶出液濃度の分析結果を示す。測定値は、土壤溶出量試験の方法（平成15年環境省告示第18号）で分析したときの液中濃度をもとに濃度値として整理したものである。1,4-ジオキサンについては、加温・塩析ともに土壤溶出液濃度に大きく影響を与えないことが確認された。1,4-ジオキサン以外のVOCについては、いずれの物質も、塩析を行うことにより土壤溶出液濃度が低下する傾向を示し、塩析・加温共になしの場合の方が塩析・加温共にありの場合よりも感度が高いという傾向が認められた。

以上の結果から、土壤溶出量における加温および塩析の効果が現れたのは、塩析により土壤からの溶出が阻害された以上に、加温と塩析により土壤溶出液からHSガスへの揮発が促進されたことによると考えられる。

なお、比較的安価な油槽式恒温槽で現場環境下において恒温状態を維持することを考えると、80℃で恒温状態を維持することは難しく、40～60℃前後での加温をベースに考えるべきであると思われる。



(a) 設定濃度 0.075mg/L



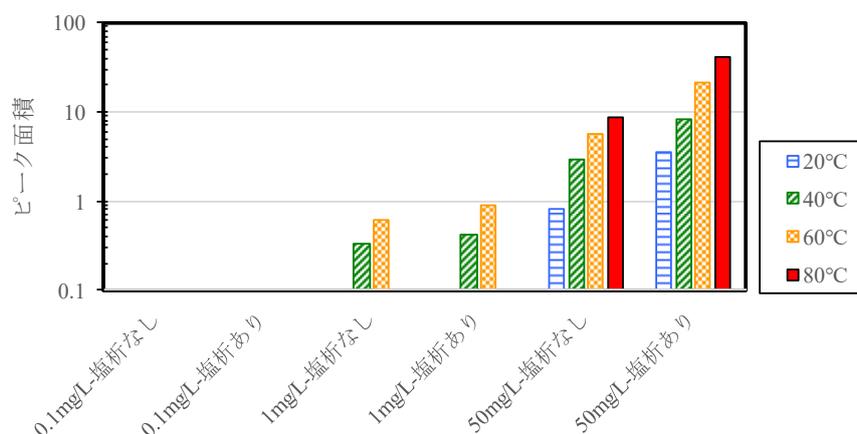
設定濃度 3.77mg/L

図(2)-36 土壤溶出試験における土壤溶出濃度

2) ヘッドスペースGC-PID法の適用性の確認結果

図(2)-37は、各濃度の1,4-ジオキサン溶液について、検液の温度条件および塩析の有無の条件を変えたときのHS-GC-PID分析の結果を示している。いずれの温度・塩析条件においてもHS法では0.1mg/Lの1,4-ジオキサンは検出されなかった。1,4-ジオキサン濃度が1mg/Lの場合は、40℃と60℃においてピークが検出され、60℃の方が40℃よりも大きなピーク面積を示したが、80℃においてはピークが検出されなかった。これに対して、1,4-ジオキサン濃度が50mg/Lの場合は、20℃、40℃、60℃、80℃のいずれにおいてもピークが検出され、その面積は温度が高い方が大きかった。また、いずれの条件においても、検出されたピーク面積は塩析ありの場合の方が塩析なしの場合よりも大きくなるという結果が得られた。

80℃の場合に1mg/Lの1,4-ジオキサン濃度が検出できなかった理由は不明であるが、HS-GC-PID分析を土壤環境基準値・地下水環境基準値（いずれも0.05mg/L）レベルの1,4-ジオキサンの測定に適用するのは難しいことが把握された。



図(2)-37 ヘッドスペースGC-PID法の適応性の確認結果

3) 固相マイクロ抽出GC-PID法の開発

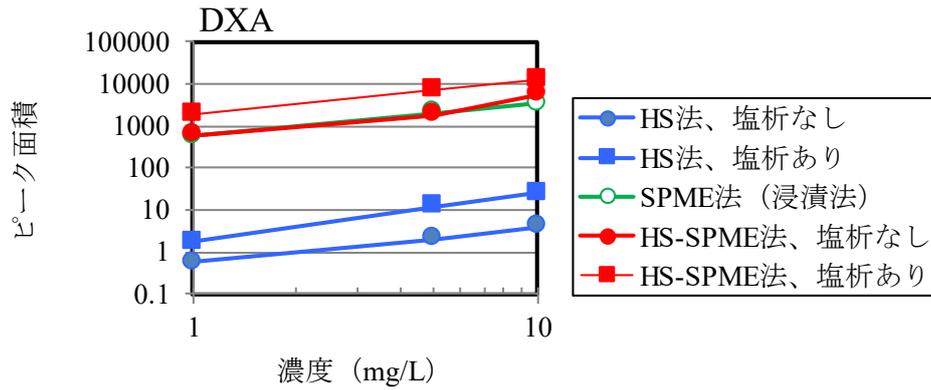
図(2)-38に、HS法、SPME法（浸漬法、HS法）における1,4-ジオキサンのGC-PID分析結果（ピーク面積）を示す。HS法およびHS-SPME法では、いずれも塩析ありと塩析なしの両ケースについて試験している。試験結果からは、浸漬法、HS法いずれにおいても、SPME法を用いることでHS法の場合に比べて大幅に検出感度が上昇することが把握された。HS-GC-PID法（塩析なし）に比べて、HS-GC-PID法（塩析あり）では3～6.4倍、浸漬-SPME-GC-PID法では840～1000倍、HS-SPME-GC-PID法（塩析なし）で930～1400倍、HS-SPME-GC-PID法（塩析あり）で3200～3400倍、1,4-ジオキサンの検出感度がそれぞれ上昇した。

なお、浸漬-SPME-GC-PID法については、検液中の夾雑物等がSPMEに詰まり、SPMEの繰り返し使用に障害が生じた。SPMEを繰り返し使用して現場簡易分析の単価をできるだけ抑えることが可能になることもあり、HS-SPME-GC-PID法が1,4-ジオキサンのための現場簡易土壌溶出試験および現場簡易地下水分析のための方法として有効であると考えられる。

4) ヘッドスペース法における加温による効果および共存物質の影響の確認試験

HS-SPME-GC-PID法の現場簡易土壌溶出試験および現場簡易地下水分析への有効性が確認されたことから、塩析ありの場合について、50℃付近の詳細な加温条件の違いによる影響および他のVOCが共存することによる影響を評価した結果を図(2)-39および図(2)-40に示す。いずれのケースも検量線はVOC12成分について平成15年環境省告示第18号に基づく方法で分析したときの液中濃度をもとに濃度値として整理したもの（換算濃度）である。

図(2)-39は、2種類の1,4-ジオキサン濃度の検液について、1,4-ジオキサンのみが含まれた検液と1,4-ジオキサンを含む同じ濃度のVOC12成分が含まれた溶液の加温条件を変えたときの1,4-ジオキサンの

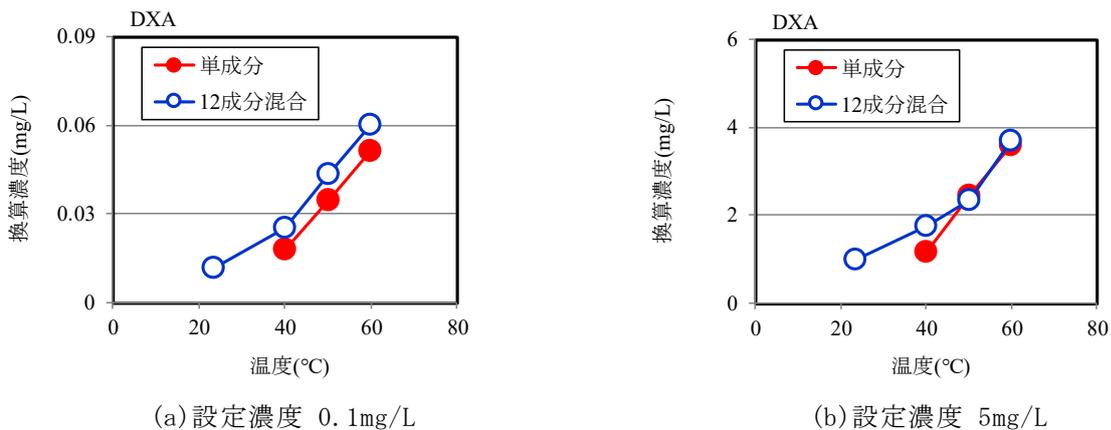


図(2)-38 ヘッドスペース法および固相マイクロ抽出 (SPME) 法によるGC-PID分析の比較

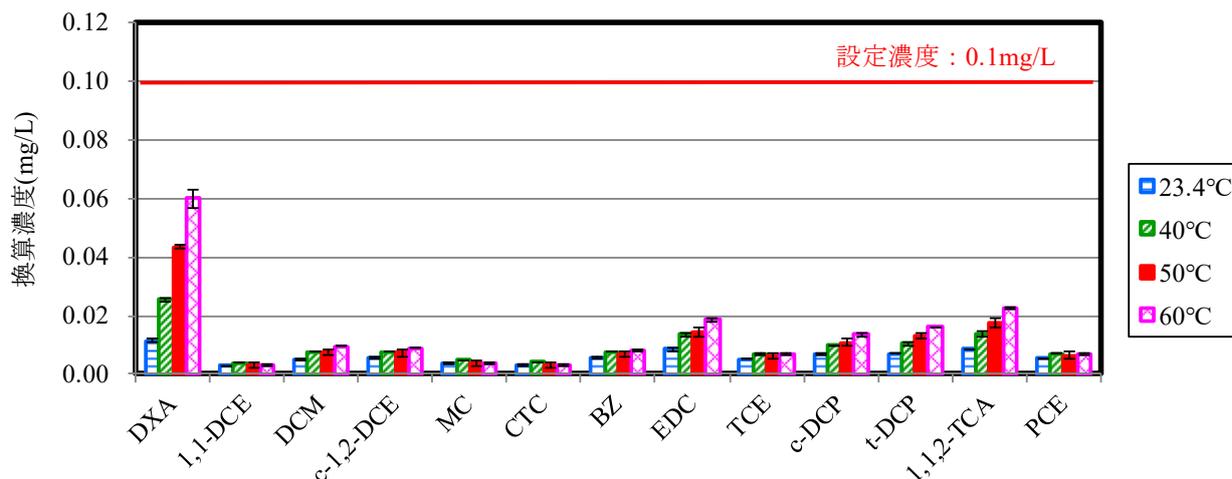
HS-GC/MS分析結果を示している。設定濃度0.1mg/Lにおいては、加温温度40～60℃の間で温度と換算濃度が比例関係にあり、単成分で分析したときの方が12成分で分析したときよりも0.0075～0.0090mg/L低い1,4-ジオキサン濃度を示した。一方、設定濃度5mg/Lにおいては、単成分の場合の加温温度40～60℃の間における温度と換算濃度の関係は設定濃度0.1mg/Lのときと同様であったが、12成分の場合は50℃と60℃の間での温度上昇に対する換算濃度の上昇幅が40℃～50℃の間に比べて大きくなるという結果が得られた。また、設定濃度5mg/Lにおける単成分で分析したときと12成分で分析したときの1,4-ジオキサン濃度の差は、40℃の0.6mg/Lに対して、50℃と60℃では0.1mg/Lと小さくなった。単成分の場合と12成分の場合の1,4-ジオキサン濃度測定値の差を小さくするという点では加温条件を50～60℃とした方がよいと思われる。共存物質の影響については、検液調整時の操作の影響で単成分の場合と12成分の場合で差が出た可能性も考えられるため、今回の試験結果の取扱いには注意が必要であると思われる。

図(2)-40は、12成分の場合の1,4-ジオキサンおよび他のVOCの加温条件の違いによる各物質のHS-GC/MS分析による換算濃度を示している。40～60℃において、加温温度を上げることにより測定感度が上がる物質と測定感度があまり変化しない物質の両方があるが、1,4-ジオキサンの測定感度をもとに加温温度を決定することで他のVOCの測定感度に大きく影響を与えることはないと考えられる。

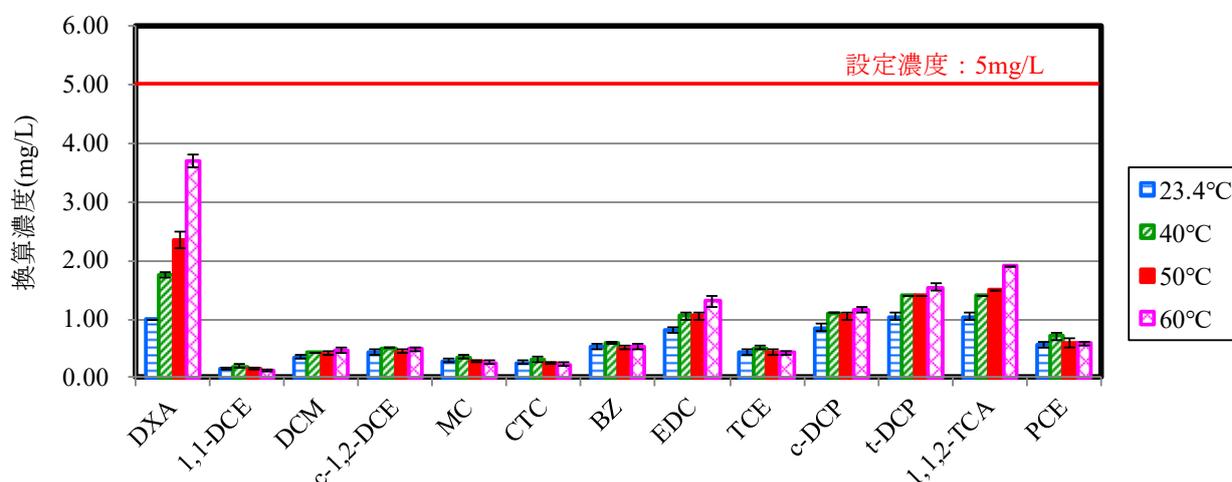
これらの結果は加温条件を50℃とすることの妥当性を補完する結果であると考えられる。



図(2)-39 加温条件および共存物質の有無の違いによるヘッドスペースガス濃度への影響



(a) 設定濃度 0.1mg/L



(b) 設定濃度 5mg/L

図(2)-40 1,4-ジオキサンを含む12成分が共存する場合の加温条件の違いによるヘッドスペースガス濃度への影響

(5) 直接探査法によるスクリーニングの適用性の確認結果

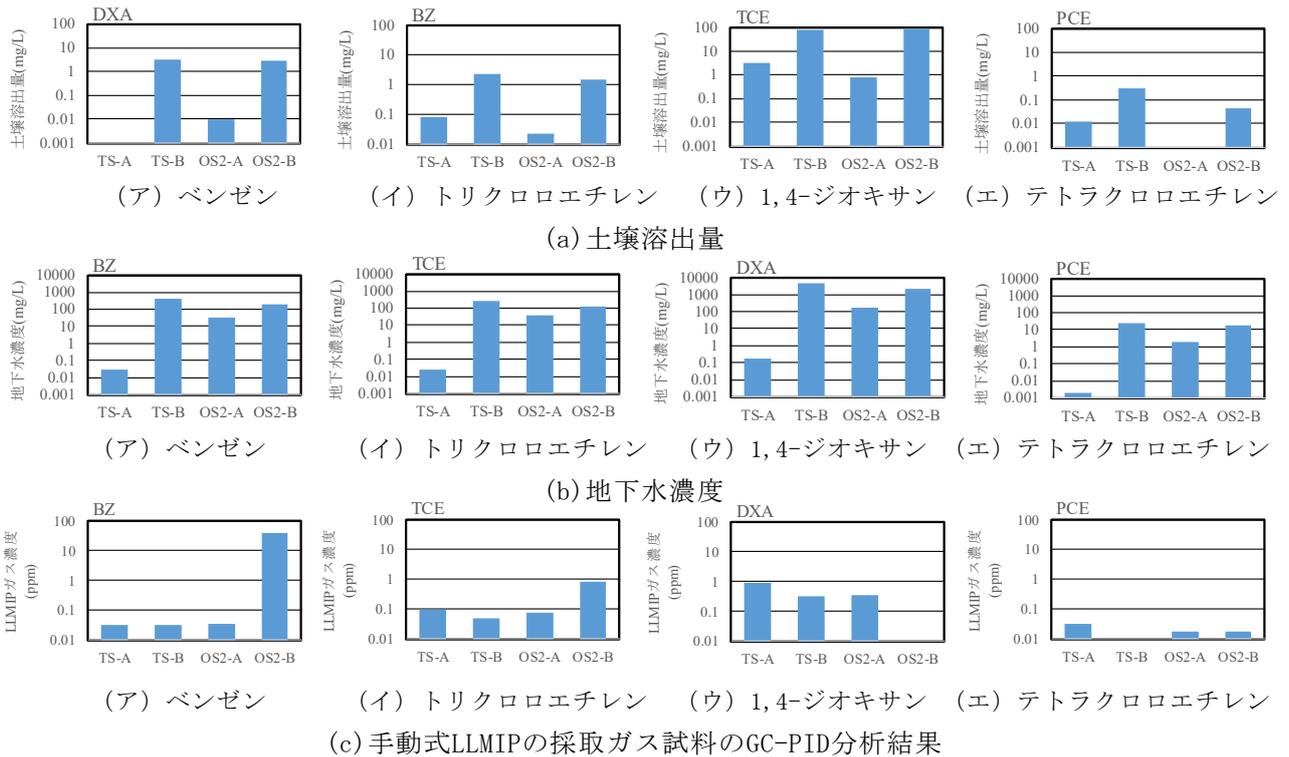
1) LLMIPの適用性確認のための土槽実験結果

手動式LLMIPを用いたLLMIPの適用性確認のための土槽実験について、図(2)-41に飽和状態における土槽実験結果(土壌溶出量、地下水濃度、手動式LLMIPによる採取ガス試料のGC-PID分析結果)を、図(2)-42に不飽和状態における土槽実験結果(土壌溶出量、地下水濃度、手動式LLMIPによる採取ガス試料のGC-PID分析結果)を示す。

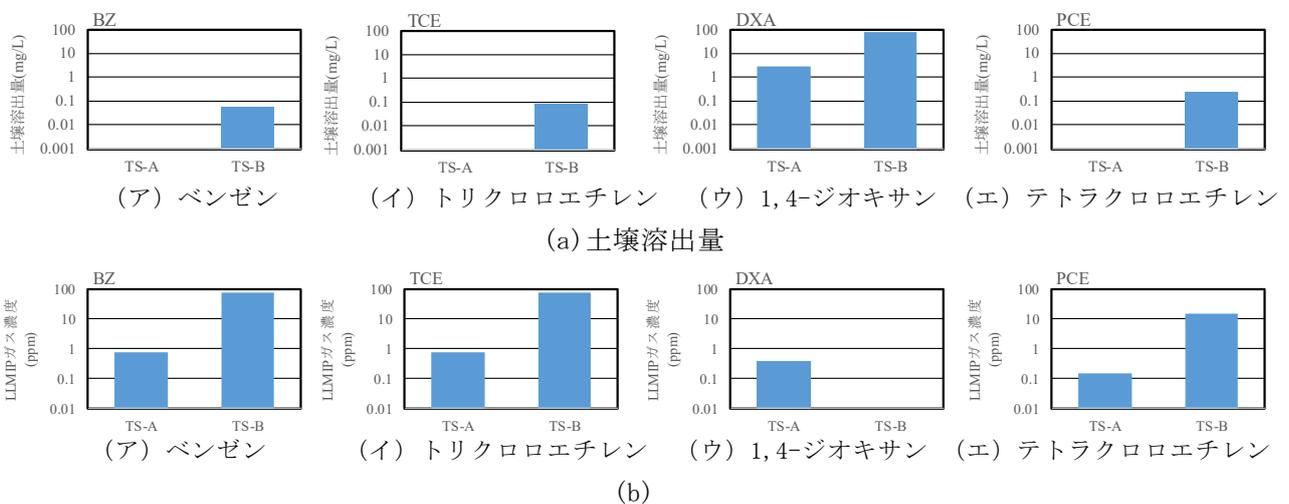
手動式LLMIPによるガス試料採取では、PID検出器の出力値の変化をPCのモニター画面で確認し、出力値(カラムを通さずにPIDランプ(10.6eV)で測定される物質すべての相対的濃度(各物質の検出感度×濃度の合計値))の上昇がピークを迎えたことを目視で確認し、PID測定器を通して排出するそのガスを狙ってシリンジで採取した。当初は捕集バッグ(テドラーバッグ)に捕集してGC-PIDへ注入する方法を検討していたが、キャリアーガスの流量が少なく、LLMIPにより濃度が上昇している間のガス流量が捕集バッグで採取するには少なすぎることを確認されたため、PID検出器から排出されるキャリアーガスをシリンジで採取して直接GC-PIDへ打ち込む方法を試行した。

図(2)-41を見ると、飽和土壌においては、豊浦砂 (TS) の場合に低濃度 (濃度A) よりも高濃度 (濃度B) の方が採取ガス中の各物質の濃度測定値が高くなっており、相対的に土壌や地下水の汚染状況を把握できていないことがわかる。一方、有機質土 (OS2) の場合は、ベンゼンとトリクロロエチレンで土壌や地下水中の濃度が高いと採取ガス中の濃度測定値も高くなる傾向が確認されたが、1,4-ジオキサンでは低濃度 (濃度A) のときのみ採取ガスの濃度測定で値が検出され、テトラクロロエチレンでは濃度Aと濃度Bで採取ガス中の濃度測定値に違いが見られなかった。

また、図(2)-42を見ると、不飽和土壌においては、ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンについて高濃度 (濃度B) の場合に低濃度 (濃度A) よりも採取ガス中の濃度測定値が高くなっていったが、1,4-ジオキサンについては高濃度 (濃度B) のときのみ採取ガス中に濃度が検出された。



図(2)-41 手動式LLMIPに関する土槽実験結果 (飽和)



図(2)-42 手動式LLMIPに関する土槽実験結果 (不飽和)

これらの実験結果からは、1,4-ジオキサンだけでなく、ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンも含めて、LLMIPによる測定で濃度が検出された場合にはその物質による土壤汚染や地下水汚染が存在している可能性は高いが、濃度が検出されなかったとしても土壤や地下水が汚染されていないということまでは言えない可能性が高いと思われる。濃度が高まった状態で流れてくるガスを採取するタイミングを一定にできていないことも含め、今回の手動的LLMIPで把握された課題がLLMIPシステムを用いることで解決されるのかどうかを確認することが重要であると考えられた。

2) LLMIPの適用性確認試験結果

汚染水のMIP試験について、表(2)-17に、汚染水の1,4-ジオキサンの濃度とそれに対するMIPによるPID測定器の検出値およびGC-PID分析値(1,4-ジオキサン濃度)を示す。PID検出器、GC-PID分析値ともに1,4-ジオキサン濃度との相関性が見られなかった。1,4-ジオキサン原液で湿らせたティッシュペーパーをMIPのメンブレンに接触させるとPID検出器の出力値が大きく上昇したことを考えると、50mg/L程度以下の1,4-ジオキサン濃度の汚染水では定量性のある結果を得るのが難しいということを表している可能性が考えられる。

表(2)-17 汚染水のMIP試験結果

DXA濃度 (mg/L)	MIPによるPID測定器測定値 (V)	GC-PID分析値 (ppmv)
0.047	0.131	0.26
0.47	0.118	0.094
5.2	0.116	0.38
52	0.174	0.29

汚染土壤のLLMIP試験について、図(2)-43に、各ケースにおける土槽内の各物質の土壤溶出量、土壤全含有量、地下水濃度とLLMIPによる測定結果(PID測定器出力値、GC-PID分析結果)を示す。豊浦砂(TS)と有機質土(OS3)について、低濃度(L)と高濃度(H)の2ケースを設定し、豊浦砂では汚染物質が1,4-ジオキサンのみの場合(枝番が1)と1,4-ジオキサン、ベンゼン、テトラクロロエチレンの3物質の場合(枝番が3)について、有機質土ではこれら3物質の場合(枝番が1)のみについて、それぞれLLMIPで測定した。いずれのケースにおいてもLLMIPにより採取したガスのGC-PID分析で1,4-ジオキサンが検出されおらず、ベンゼンとテトラクロロエチレンのみ高濃度(H)のケースにおいて検出された。PID測定器の出力値は、このベンゼンとテトラクロロエチレンが検出されたケースで他のケースよりも少し高い値を示したが、他のケースではほとんど差が見られなかった。

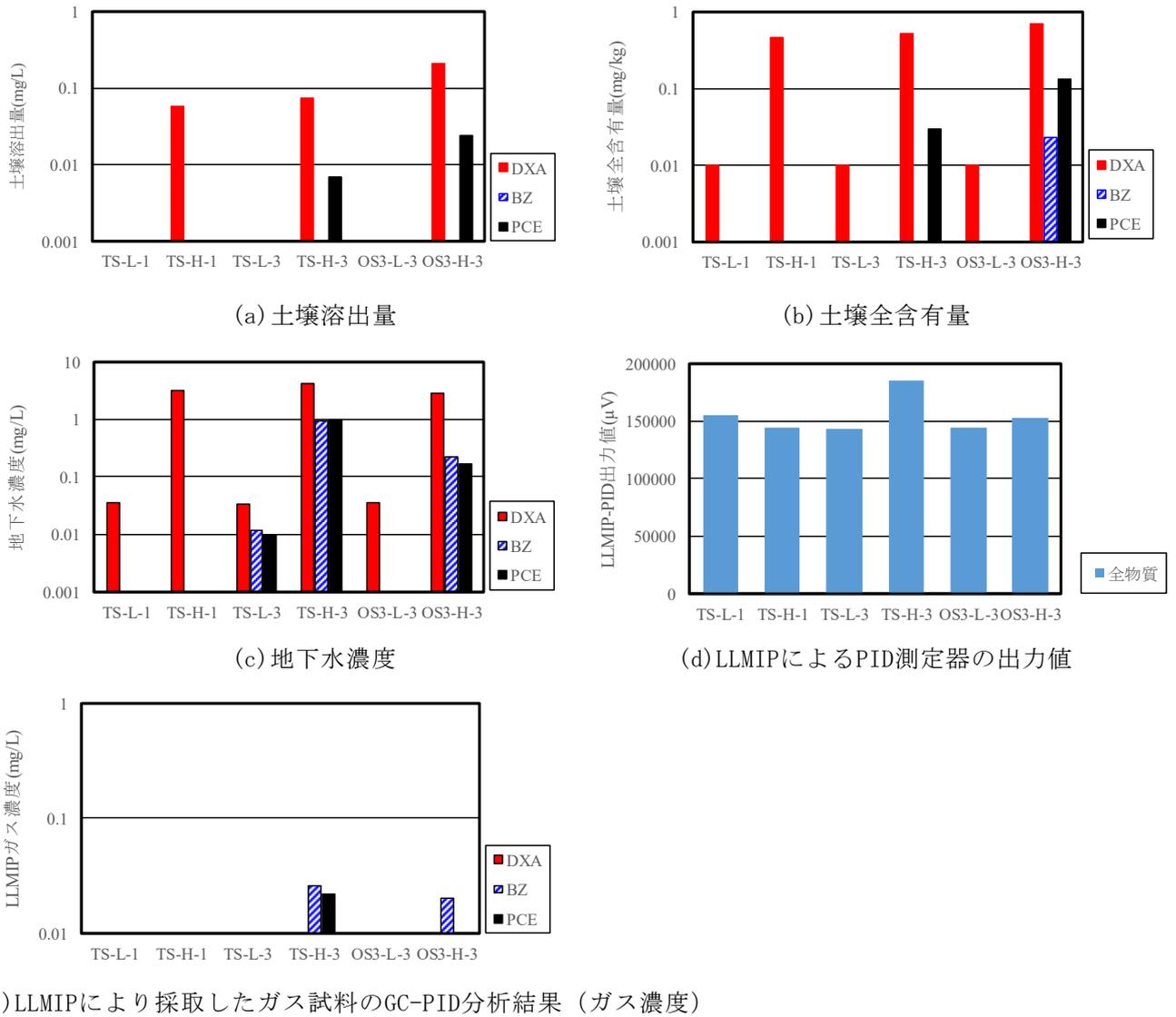
これらの適用性確認試験結果から、現在のままでは、1,4-ジオキサンによる土壤・地下水汚染のスクリーニング方法としてLLMIP法を有効に機能させることは難しいと判断される。

(6) 1,4-ジオキサンによる土壤汚染の簡易調査およびスクリーニング法の検討結果

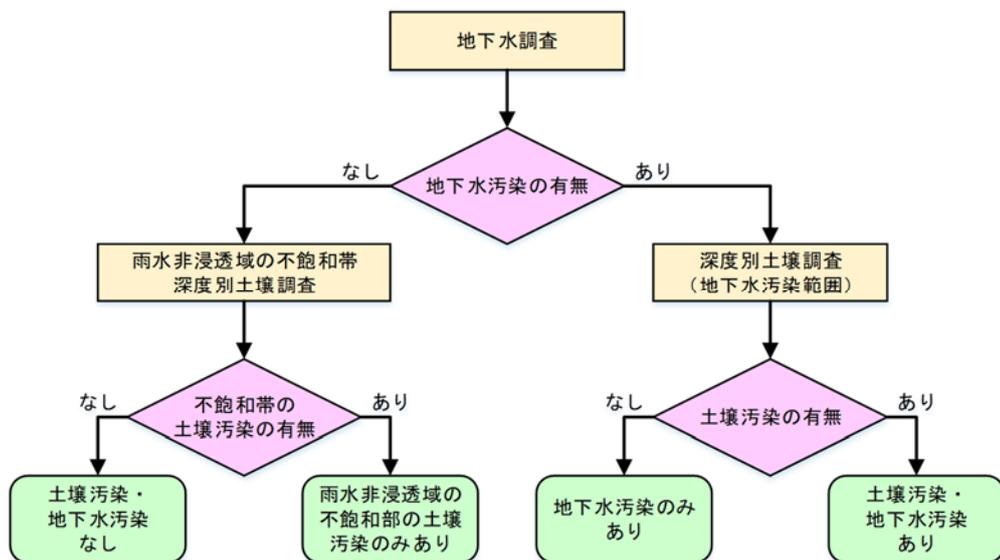
1) 調査目的ごとの1,4-ジオキサンに対する土壤汚染調査戦略

(2)-6)で検討したとおり、1,4-ジオキサンによる土壤・地下水汚染に対する調査対象媒体・深度として、地下水または深度別の土壤が適していると考えられ、地下水調査、深度別土壤調査および直接探査を軸に調査戦略・方法を組み立てるべきであると考えられる。これらのうち、直接探査については、LLMIPを候補とし、土槽実験等を行ってその適用性を検討したが、現状においては調査方法として組み入れるのは難しいと判断される。

土壤汚染の有無の把握(サイト環境アセスメント)を目的とするときの調査フローを、図(2)-44に示す。1,4-ジオキサンの場合、想定される汚染源が様々であることから、資料等調査によりすべての潜在的汚染源を把握することは難しいと考えられる。そのため、資料等調査で把握される1,4-ジオキサンの



図(2)-43 汚染土壌のLLMIP試験結果

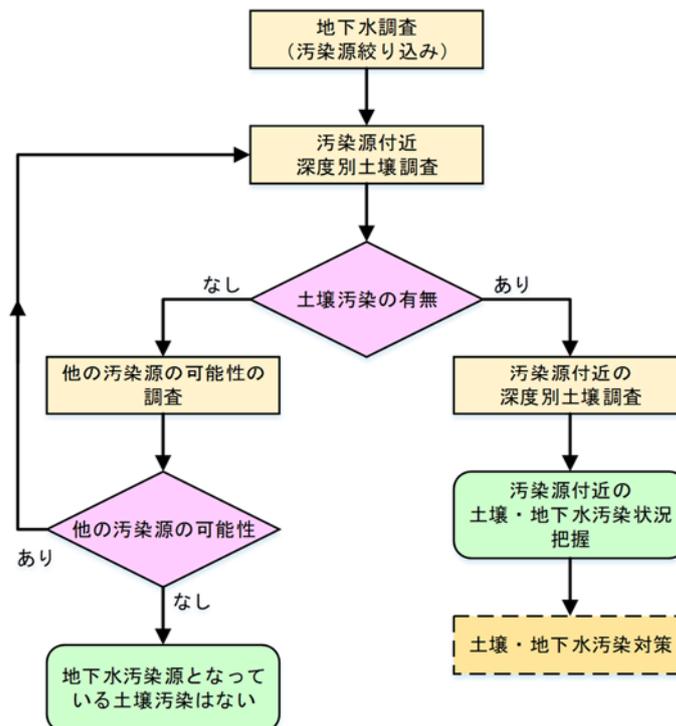


図(2)-44 現況把握型および潜在的地下水汚染把握型における調査フロー

取扱い履歴場所を参考にした上で、調査対象とする土地全体についてスクリーニング的な地下水調査を行い、1,4-ジオキサンによる地下水汚染の有無を確認し、地下水汚染が確認された場合は地下水汚染源の位置を詳細な地下水調査により絞り込み、絞り込まれた地下水汚染源付近で深度別土壌調査を行って土壌汚染範囲を把握するという進め方がよいと考えられる。ここで、雨水浸透がある場所については、不飽和帯の土壌中に存在する1,4-ジオキサンが降雨による浸透水に溶出して速やかに帯水層に達し、地下水とともに移動・拡散すると考えられるため、土壌汚染が存在していれば地下水汚染も生じている可能性が高く、その地下水汚染の存在から土壌汚染の存在を把握できる可能性が高いと考えられる。一方、建屋や舗装等により雨水浸透が遮られている場所（雨水非浸透域）では、地下水汚染を生じさせないまま不飽和土壌中に1,4-ジオキサンが残留している可能性があるため、不飽和帯を対象に深度別土壌調査を行って、潜在的な地下水汚染源である土壌汚染の有無を直接確認することが必要であると考えられる。

潜在的な地下水汚染の可能性の有無の評価を目的とする場合は、雨水浸透域に1,4-ジオキサンによる土壌汚染が分布している場合は既に地下水汚染を生じさせている可能性が高いことから、建屋や舗装等により雨水浸透が遮られている場所（雨水非浸透域）の不飽和帯の土壌を対象に深度別土壌調査を行えばよいと考えられる。

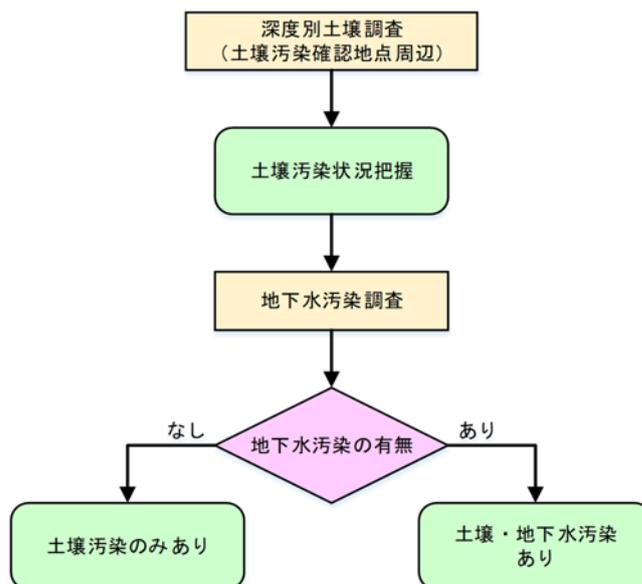
地下水汚染が発見されたときの汚染源究明を行うときの調査フローを、図(2)-45に示す。地下水汚染が確認された場所の周辺で地下水調査を行って汚染源を絞り込み、汚染源付近で深度別土壌調査を行い土壌汚染の存在を把握するという流れになる。ここで、深度別土壌調査で土壌汚染が確認されなかった場合には、他の汚染源の可能性がないか検討し、汚染源の可能性のある場所があった場合にはそこで深度別土壌調査を行う、汚染源の可能性のある場所がなかった場合には地下水汚染源となっている土壌汚染はないと評価するというかたちが考えられる。



図(2)-45 地下水汚染発見型の調査フロー

土壌汚染が発見されたときの調査フローを、図(2)-46に示す。この場合は、土壌汚染が確認された地点の周辺で深度別土壌調査を行い、土壌汚染状況を把握することになる。その上で、地下水調査を行い、地下水汚染の有無を確認する流れが考えられる。

なお、雨水非浸透域の不飽和帯の土壌について、浸透した1,4-ジオキサンが表層付近や地下配管下の不飽和土壌に残留するのであれば、表層土壌の調査で土壌汚染の有無を評価できる可能性もあるが、残



図(2)-46 土壌汚染発見型の調査フロー2

留性を示す実際の汚染サイトのデータが蓄積されるまでは深度別土壌調査を基本に考えるべきである。

また、地下水調査について、帯水層全体を対象に観測井や調査孔を設けて採水するのが基本になるが、帯水層上部の地下水を調査することで帯水層全体の地下水汚染状況を評価できる可能性があるか、あるいは深度別の地下水汚染状況を調査しないと土壌汚染のスクリーニングのための調査として不十分であるか等について、引き続き検討が必要であると思われる。

2) 簡易調査の手法および技術の検討結果

1) で提案した調査目的ごとの土壌調査戦略において行われる調査項目は、地下水調査および深度別土壌調査となる。

地下水調査は、地下水調査地点の設定、地下水採取孔の作成、地下水サンプリング、地下水試料の現場保管・運搬、地下水分析より構成される。

地下水採取孔の作成においては、地下水採取区間の設定が重要であり、帯水層の全体、上部のみ、深度ごとのいずれの区画から地下水を採水するかが重要となる。表(2)-18に、無水掘削によるボーリングを行う場合の地下水採取区間ごとに地下水サンプリング方法と調査期間、調査コストを相対評価した結果を示す。無水掘削ではなく、ロータリーボーリングマシン等による泥水掘削を行わざるを得ない場合には、さらに泥水を取り除くための孔内洗浄や井戸洗浄も必要になってくるため、さらに調査期間や調査コストがかかることになる。

ボーリング掘削孔が自立しない場合、帯水層全体を地下水採取区間として調査をすることは調査期間、調査コスト両方の点で負担が大きいことから、深度別の地下水調査を行う方が現実的な選択肢となり得ると思われる。その場合、帯水層全体としては地下水環境基準に適合しているが個別の深度区間で見ると地下水環境基準に適合していない区間があるというケースが想定されることから、地下水汚染の有無を評価する場合には評価の考え方を整理することが必要になると考えられる。この点は、1,4-ジオキサンに限らず、全ての汚染物質に共通する課題である。原液相を形成しない水溶性の1,4-ジオキサンの場合は、テトラクロロエチレン等のDNAPLよりも深度による地下水濃度の違いを考慮する必要性は低いと推察される。

地下水サンプリングにおいては、精度よく地下水中の1,4-ジオキサン濃度を測定するための試料を採取できる方法を把握し、その中で作業性がよく、安価な方法を用いることが有効である。揮発性の高い他のVOC程はサンプリング方法による測定値の違いに神経質になる必要はないと思われるが、サンプリン

表(2)-18 地下水調査における地下水採取区間の違いによる地下水サンプリング方法の違い
(無水掘削の場合)

地下水の 採水対象区間	地下水サンプリング方法	調査に 要する時間	調査コスト
帯水層全体	① 掘削孔が自立する場合 ・帯水層下端まで調査孔をボーリング掘削し、調査孔の帯水層の中間深度で採水する	中	中
	② 掘削孔が自立しない場合 ・帯水層下端まで調査孔を掘削し、帯水層全体をスクリーン部とする管を挿入または観測井戸を設置し、帯水層の中間深度で採水する	中～やや長	中～やや高
帯水層上部	①掘削孔が自立する場合 ・帯水層上部まで調査孔を掘削し、調査孔内から採水する	短	低
	②掘削孔が自立しない場合 ・帯水層上部まで調査孔を掘削し、ケーシング管またはスクリーン管を挿入し、管内の地下水を採水する	短	低
深度別	①連続して多深度で採水できる地下水サンプラーを用いる場合 ・深度・ボーリングにより二重管式地下水サンプラー等を所定深度まで挿入し、地下水を採水する操作を繰り返す。	やや長	やや高
	②上記サンプラーを用いない場合 ・ボーリングにより所定深度の直上までボーリング掘削し、その深度までケーシング管を挿入・孔内洗浄した上で、管内の地下水を採水する	長	高

※いずれの場合も、採水前のパージ作業が必要である。

グ方法に起因する測定値の低下をできるだけ避けることが必要である。地下水サンプリング方法の違いによる地下水濃度測定値への影響が問題視されるケースは我が国では少ないが、パージ作業および採水に伴い土粒子が攪乱され地下水に濁りが生じることによる影響や採水時のVOCの揮発による損失等による分析値の誤差を最小限に抑えることが重要となる。1,4-ジオキサンや他のVOCについては、スナップサンプラーがベラー、各種ポンプといった動的な地下水サンプリング方法やRPPサンプラーよりも高い濃度で回収されることが既往研究で確認されており¹¹⁾、本研究における土槽実験でも同様の結果が得られたことから(3)-2)参照)、観測井にサンプラーを設置し、翌日以降まで静置時間を確保できる場合においては、スナップサンプラーのようなグラブサンプラーを用いることが有効であると考えられる。

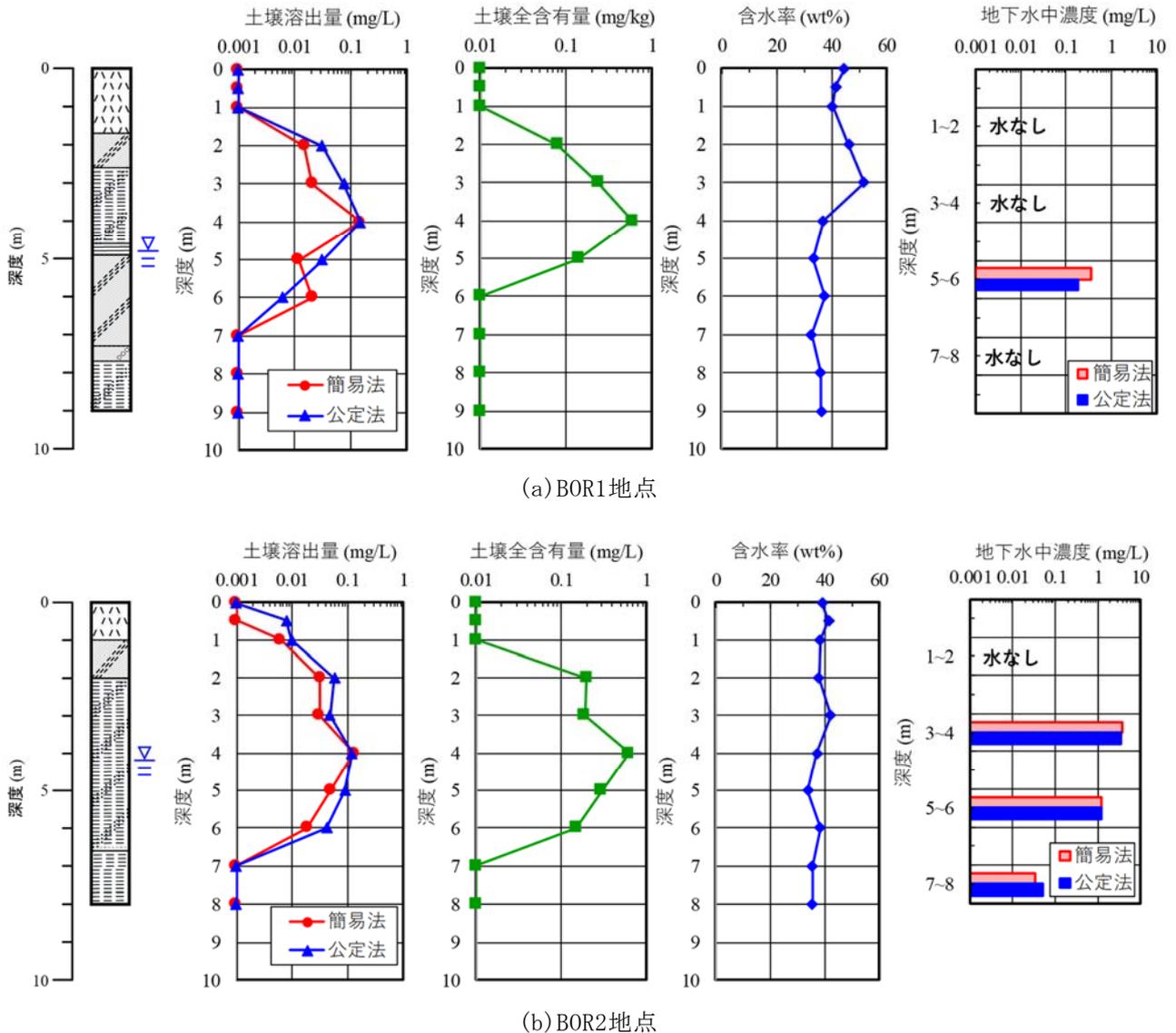
地下水試料の現場保管・運搬については、本研究の実施中、冷蔵庫での冷蔵保管中の地下水試料の凍結による試料容器の破損があったこと、および冬期に室内保管していた瓶入りの1,4-ジオキサン原液に一部凍結が見られたことから、1,4-ジオキサンの凝固点・融点が11.8℃であること⁶⁾を勘案すると、他のVOCで推奨されている4℃以下での冷暗保管・運搬ではなく、15℃前後または室温での暗所保管・運搬を推奨することの必要性を検討すべきであると考えられる。

地下水分析については、1,4-ジオキサンの現場簡易地下水分析方法として、50℃加温および塩析と組み合わせたHS-SPME-GC-PID法の適用が考えられる。

深度別土壌調査は、土壌調査地点の設定、深度別土壌サンプリング、土壌試料の現場保管・運搬、土壌分析より構成される。

深度別土壌サンプリングについては、オールコア採取しコア試料から土壌をサンプリングする方法やクローズドピストンサンプラーで所定深度でのみ土壌をコア採取してコア試料から土壌をサンプリングする方法等、既に土壌汚染調査で用いられているボーリング・サンプリング技術をそのまま用いることになる。

土壌試料の現場保管・運搬については、地下水試料の現場保管・運搬と同様に1,4-ジオキサンの凍結の問題が考えられる。土壌についても、他のVOCで推奨されている4℃以下での冷暗保管・運搬ではなく、



図(2)-48 ボーリング調査結果（深度別土壌調査、深度別地下水調査）

mg/kgと最も高くなっており、土壌溶出量はG. L. -2.0m～-6.0mで検出（0.005mg/L以上）、その内のG. L. -3.0m～-4.0mで土壌環境基準を超過していた。

BOR2地点では、G. L. -4.0mで1,4-ジオキサンの土壌溶出量、土壌全含有量がそれぞれ0.12mg/L、0.63mg/Lと最も高くなっており、土壌溶出量はG. L. -0.5m～-6.0mで検出（0.005mg/L以上）、その内のG. L. -2.0m～-5.0mで土壌環境基準を超過していた。

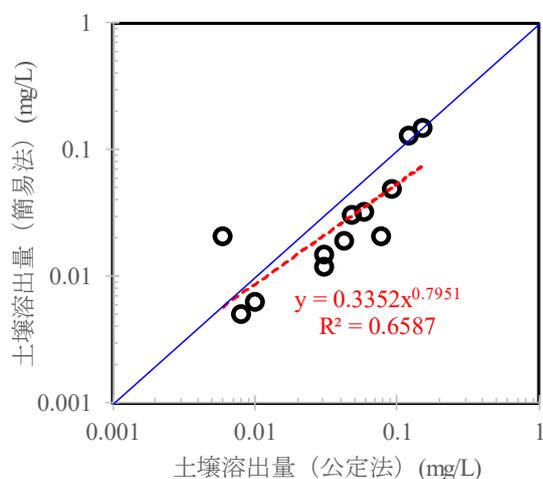
いずれの地点も帯水層上端から毛管水帯の辺りで土壌中の1,4-ジオキサン濃度（土壌溶出量、土壌全含有量）が最も高くなっており、上位の通気帯の土壌にも1,4-ジオキサンが存在していることがわかる。通気帯土壌中の1,4-ジオキサンについては、地表付近から浸透し残留したものである可能性、帯水層上端付近～毛管水帯の土壌中の1,4-ジオキサンが間隙水中を濃度拡散し上方にも広がった可能性、帯水層上端～毛管水帯の土壌中からわずかに揮発した1,4-ジオキサンガスが移動する過程で間隙水に溶解した可能性等が考えられる。

BOR1地点およびBOR2地点の周辺には降雨の浸透を妨げるような非浸透域は存在しておらず、両地点とも降雨時には雨水が不飽和帯を浸透する場所である。深度別土壌調査の結果から、このような雨水浸透域の不飽和土壌中にも1,4-ジオキサンが残留するケースがあることが把握された。

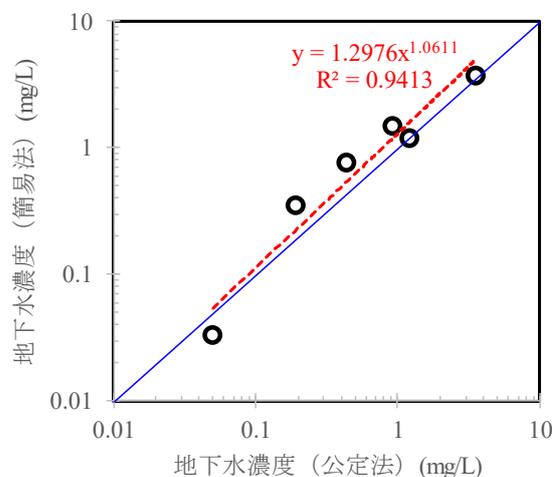
土壌溶出量と土壌全含有量の鉛直分布を見ると、両者は非常によく似た分布を示し、深度別土壌調査

で1,4-ジオキサンによる土壤汚染状況が精度よく把握できていることがわかる。また、地下水濃度も土壤溶出量の深度分布に対応した深度分布を示している。

図(2)-49および図(2)-50に、1,4-ジオキサンの土壤溶出量および地下水濃度における公定法と簡易法の分析結果の関係を示す。地下水濃度については、深度別地下水調査の結果だけでなく、2)で後述する観測井の地下水調査結果も含めて公定法と簡易法の分析結果の関係を整理している。これらの図中には、累乗近似曲線も示した。地下水濃度において、公定法と簡易法は非常によい相関を示しており、簡易法の方が公定法よりも少し高めの値となっている。これらのデータから、簡易法（50℃加温および塩析を伴うHS-SPME-GC-PID法による現場簡易地下水分析）はスクリーニング測定方法として有効であると考えられる。一方、土壤溶出量では、地下水濃度の場合よりは相関性が低くなるものの、相対的な濃度分布傾向が把握できるレベルの相関性は認められ、簡易法の方が公定法よりも少し低めの値となる傾向が確認される。これらの傾向を把握した上で用いるのであれば、簡易法（50℃加温および塩析を伴うHS-SPME-GC-PID法による現場簡易土壤溶出試験）はスクリーニング測定方法として有効であると考えられる。



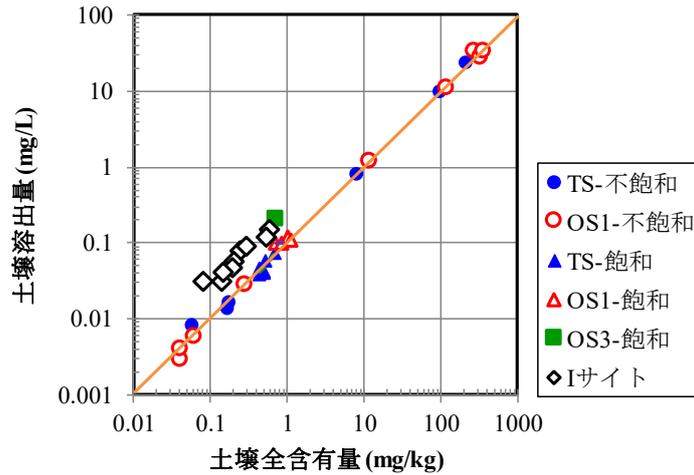
図(2)-49 1,4-ジオキサン濃度の土壤溶出量における公定法と簡易法の分析結果の比較



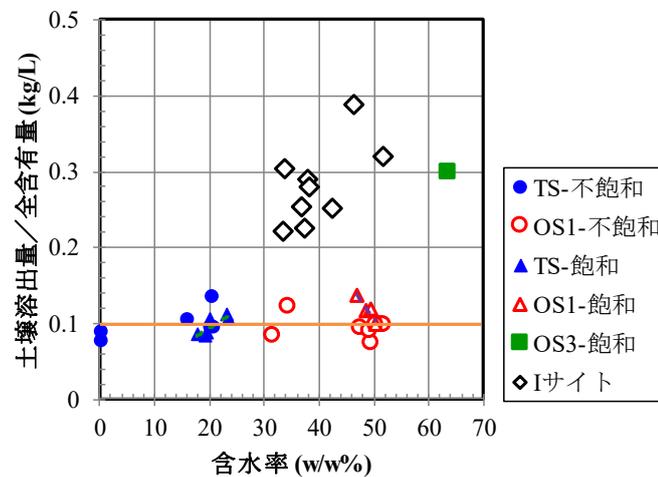
図(2)-50 1,4-ジオキサンの地下水濃度における公定法と簡易法の分析結果の比較

図(2)-51に、現場適用試験および土壤カラム試験（(2)-3～5）、土槽実験（(5)-2）における各種土壤についての1,4-ジオキサンの土壤全含有量と土壤溶出量の関係を示す。土壤カラム試験および土槽実験において測定した豊浦砂（TS）や土壤カラム試験において測定した有機質土（OS1）からなる模擬汚染土壤は土壤溶出量：土壤全含有量が1：10の関係にほぼ乗っている。これに対して、土槽実験において測定した有機質土（OS3）からなる模擬1,4-ジオキサン含有土壤および現地（以下「Iサイト」とする。）の1,4-ジオキサン実含有土壤では土壤溶出量：土壤全含有量が3：10程度の関係にほぼ乗っている。

図(2)-52は、土壤の含水率に対する1,4-ジオキサンの土壤溶出量と土壤全含有量の比を整理したものである。豊浦砂（TS）および有機質土（OS1）では飽和、不飽和いずれの状態においても含水率に関係なく両者の比が約0.1となっている。これに対して、有機質土（OS3）とIサイト土壤では両者の比が0.3±0.1の範囲にあり、Iサイト土壤では含水率が高くなると両者の比が少し大きくなる傾向が確認された。模擬汚染土壤と実汚染土壤で1,4-ジオキサンの存在状況に差が出るのかどうかは今後の検討課題であると考えられる。



図(2)-51 現場適用試験および土壌カラム試験、土槽実験における土壌全含有量と土壌溶出量の関係



図(2)-52 現場適用試験および土壌カラム試験、土槽実験における土壌全含有量と土壌溶出量の関係

2) 観測井の地下水調査結果

表(2)-19に、BOR1地点、BOR2地点に設置した観測井(W1、W2)における地下水調査の結果を示す。W1では、BOR1地点の深度別地下水調査におけるG.L. -5.0～-6.0mの公定法による地下水濃度0.19mg/Lよりも高い濃度で、1,4-ジオキサンが検出された。W2については、BOR2地点の深度別地下水調査における各深度の公定法による地下水濃度(G.L. -3.0～-4.0m:3.5mg/L、G.L. -5.0～-6.0m:1.2mg/L、G.L. -7.0～-8.0m:0.050mg/L)の平均値(1.6mg/L)よりも低い0.92mg/Lという値が、1,4-ジオキサン濃度として検出された。

地下水汚染の有無の判断をどのような方法で調査した地下水濃度の値で行うべきであるのか、異なる方法で調査された地下水濃度の値を同一視して比較することを可能として問題が生じることはないかということが、地下水調査をベースに土壌汚染調査戦略を組み立てる上で課題になってくる可能性が考えられる。

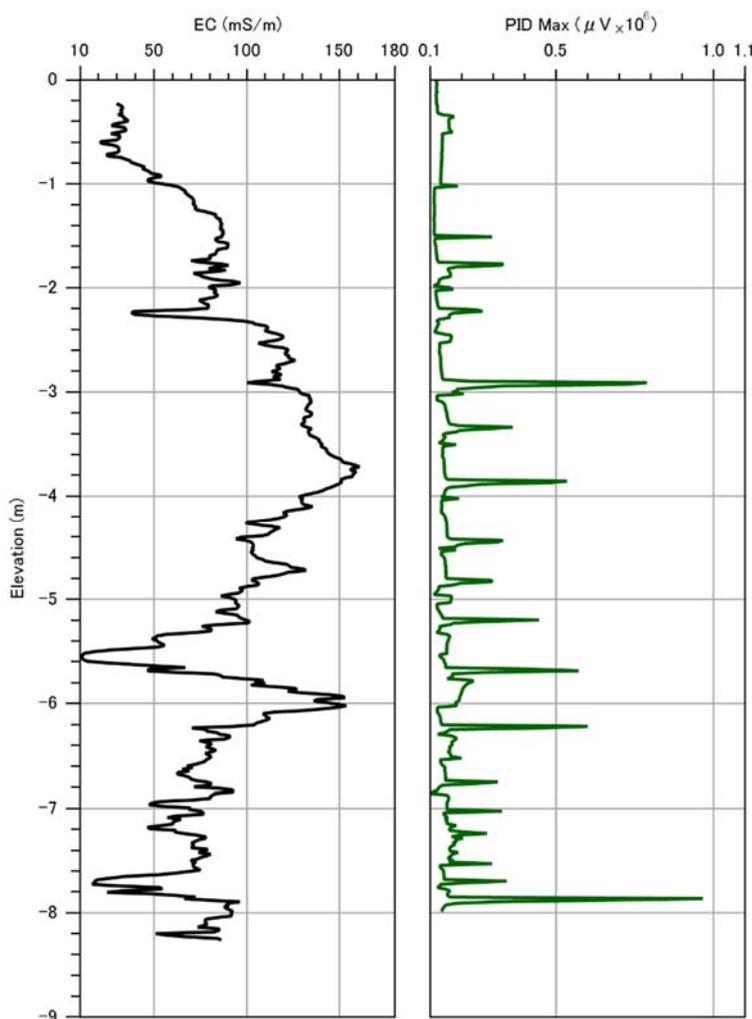
表(2)-19 観測井の地下水調査結果 (1,4-ジオキサン濃度)

観測井	地下水濃度 (mg/L)	
	簡易法	公定法
W1	0.76	0.43
W2	1.5	0.92

3) LLMIPによる直接探査結果

図(2)-53に、BOR1地点で行ったLLMIPによる探査結果（電気伝導率、PID測定器出力値）を示す。LLMIPで測定した深度50cmごとのPID測定器出力値がそれ以外の深度におけるPID測定器出力値(MIPプローブを降下させながらMIPで測定した値)よりも高くなっており、PID測定器で測定される物質の測定感度がLLMIPを用いることで高くなっていることがわかる。

深度50cmごとにLLMIPでPID測定器の出力値上昇がピークとなった直後にガス試料を採取し、GC-PID分析した結果、いずれの深度においても1,4-ジオキサンは不検出であり、PID測定器で検出されていたのは1,4-ジオキサン以外の物質であることが把握された。この結果は、0.1mg/L程度の土壌溶出量および数mg/L程度の地下水濃度ではLLMIPにより1,4-ジオキサンの存在を検知することが難しいことを表していると考えられる。



図(2)-53 LLMIPによる出力データ（電気伝導率、PID測定器出力値）

4) 地下水サンプリング方法の比較試験結果

表(2)-20に、既存観測井B1、H18-1の2ヶ所で行った各種地下水サンプリング方法による地下水調査の結果を示す。いずれの動的地下水サンプリング方法についても、公定法用地下水試料（40mL×4本）を採水した後、簡易分析用の地下水試料（200mL）を採水している（スナップサンプラーは公定法のみ実施）。写真(2)-12に、採水した地下水試料（公定法用）の状況（濁り具合）を示す。

簡易法、公定法のそれぞれについて、地下水サンプリング方法による地下水の、4-ジオキサン濃度の違いを見ると、簡易法における誤差率21～22%に対して、公定法における誤差率は2.4～3.2%と小さい値であった。公定法において地下水サンプリング方法による1,4-ジオキサン濃度の差が3.2%以内と小さか

ったことを考えると、簡易法における誤差率が大きくなった要因は地下水サンプリング方法にあるのではなく、簡易法における現場での前処理操作からGC-PIDによる現場分析までの間にあると推察される。GC-PIDによる現場分析で求められる精度について、土壌ガス調査の場合ではなるが、平成15年環境省告示第16号において、定量下限値付近の変動係数が20%以内であることが確認された分析装置を用いることになっている。それと比較して考えると、前処理操作等も含めて21～22%、公定法に対する誤差率の上昇幅18～19%という結果は、簡易法として用いた50℃加温および塩析を伴うGC-SPME-GC-PID法による現場地下水分析が現場簡易分析技術として実用レベルにあることを示していると考えられる。

公定法の分析結果をもとに地下水サンプリング方法を比較すると、観測井B1ではブラダーポンプとスナップサンプラーのときの1,4-ジオキサン濃度が高めであり、観測井H18-1ではいずれの方法もほぼ同じ

表(2)-20 地下水サンプリング方法の比較試験結果 (1,4-ジオキサン濃度)

(a) 観測井B1

採水順序	地下水サンプリング方法	地下水濃度 (mg/L)	
		簡易法	公定法
1	ブラダーポンプ	1.5	0.95
2	ベラー	2.3	0.90
3	チェックバルブ	2.1	0.89
4	スナップサンプラー	—	0.94
平均		2.0	0.92
標準偏差		0.42	0.029
誤差率 (%)		21	3.2

(b) 観測井H18-1

採水順序	地下水サンプリング方法	地下水濃度 (mg/L)	
		簡易法	公定法
1	ペリスタティックポンプ	0.020	0.033
2	ブラダーポンプ	0.021	0.034
3	ベラー	0.024	0.035
4	チェックバルブ	0.032	0.035
5	スナップサンプラー	—	0.034
平均		0.024	0.034
標準偏差		0.0054	0.00084
誤差率 (%)		22	2.4



写真(2)-12 採水した地下水試料 (公定法用)

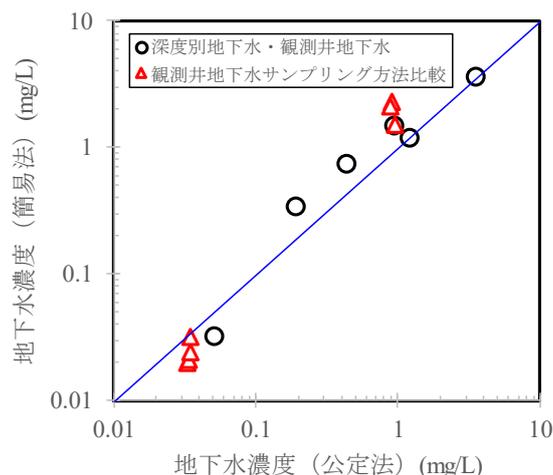
写真左 (左より観測井B1においてブラダーポンプ、ベラー、チェックバルブにより採水した試料)

写真中央 (観測井B1においてスナップサンプラーで採水した試料)

写真右 (観測井H18-1においてスナップサンプラーで採水した試料)

1,4-ジオキサン濃度となっている。スナップサンプラーについては、写真(2)-12を見てわかるように、動的サンプリング方法で採水したときのような地下水試料の濁り（土粒子の混入）はなく、ほぼ透明な地下水試料が採取された。観測井H18-1においてはスナップサンプラーによる地下水試料に着色が見られたが、これは土粒子の混入によるものではなく、地下水中の溶存成分の影響による着色である。現地適用試験の結果からも、土槽試験と同様に、スナップサンプラーのようなグラブサンプラーの優位性が確認された。

地下水濃度における公定法と簡易法の関係について、図(2)-54のBOR1地点、BOR2地点の深度別地下水調査および観測井の地下水調査の結果に加え、観測井B1、H18-1における地下水サンプリング方法の比較試験の結果も加えて整理すると、図(2)-54を見てわかるように、それほど大きな違いはなかった。



図(2)-54 1,4-ジオキサンの地下水濃度における公定法と簡易法の関係
(地下水サンプリング方法の比較試験結果を追加)

(8) まとめ

本研究により、土壌・地下水における1,4-ジオキサンの挙動特性および1,4-ジオキサンによる土壌・地下水汚染の特徴を把握し、1,4-ジオキサンに対する土壌汚染調査では地下水調査、深度別土壌調査および直接探査を軸に調査戦略・方法を組み立てるべきであるとの結論を得た。土壌汚染調査の対象となり得る環境媒体を1,4-ジオキサンの挙動特性に基づき整理したことは、今後さらに調査方法や調査技術を開発していく上で、一つの方向性を提示できたと考えられる。

調査戦略については、土壌汚染の有無の把握（サイト環境アセスメント）を目的とする場合、潜在的な地下水汚染の可能性の有無の評価を目的とする場合、地下水汚染が発見されたときの汚染源究明を目的とする場合、土壌汚染が発見されたときの汚染源究明および汚染状況把握を目的とする場合のそれぞれについて検討し、調査フローを提案するとともに、そのための調査方法について考察し、課題抽出も行った。1,4-ジオキサンについては、様々な濃度で溶剤や溶液に含まれて使用されており、ステイされる汚染源が様々であることから、資料等調査によりすべての潜在的汚染源を把握することが難しく、資料等調査で把握される1,4-ジオキサンの取扱い履歴場所を参考にした上で、スクリーニング的に地下水調査を行うことから始めるべきであること、建屋や舗装等で雨水浸透が遮られている場所では地下水調査で地下水汚染が確認されなかったとしても不飽和帯の土壌を対象に深度別土壌調査を行うべきであることを提案した。

調査方法については、我が国で多く用いられているベラーに対し、各種の動的または静的な地下水サンプリング方法を比較し、サンプリング方法の違いによる地下水の1,4-ジオキサン濃度測定値への影響や静的サンプリング方法であるスナップサンプラー（グラブ型サンプラー）の優位性を把握した。また、1,4-ジオキサンの土壌溶出量や地下水濃度の現場簡易分析方法について検討し、50℃加温および塩

析と組み合わせたHS-SPME-GC-PID法による現場簡易土壌溶出試験および現場簡易地下水分析の方法を開発した。直接探査技術については、VOCや石油系燃料による土壌・地下水汚染のスクリーニングに用いられているMIPの適用を考え、低レベルの濃度の検知を目的としたLLMIP法の適用を検討したが、1,4-ジオキサンによる数mg/L程度の土壌・地下水汚染への適用は難しいことを把握した。

室内での試験や実験による結果に基づき検討した調査戦略や調査方法については、1,4-ジオキサンによる土壌・地下水汚染サイトで現場適用試験を行うことにより適用性を確認し、土壌汚染調査方法としての有効性や課題を把握した。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

これまで科学的知見がほとんど蓄積されていなかった1,4-ジオキサンの土壌・地下水中における挙動特性に関して、カラム試験等の実施により実証的に把握し、1,4-ジオキサンによる土壌・地下水汚染のメカニズムに係る基礎的な知見が得られた。

三相（土壌、水、空気）間の1,4-ジオキサンの分配特性について、現場簡易分析方法の開発のために加温および塩析による三相間の分配特性への影響を把握したことにより、土壌汚染対策において原位置発熱法や土壌洗浄法といった浄化方法（分離・抽出）の適用性を検討する上での基礎的な知見も得られた。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

1,4-ジオキサンによる土壌汚染について、土壌環境基準項目（溶出基準）への追加が施行され、これまでに得られている知見に基づいて1,4-ジオキサンの土壌汚染に対する測定や対策等の方法についての技術的助言が周知されたものの、土壌汚染対策法の特定有害物質には当面は指定せず、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するとともに、合理的な土壌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あるとされている。

本研究で把握した1,4-ジオキサンの土壌・地下水中における挙動特性および1,4-ジオキサンによる土壌・地下水汚染の特徴は、1,4-ジオキサンを土壌汚染対策法の特定有害物質に追加し規制対象とすることの必要性の判断や、特定有害物質に追加する場合の土壌汚染状況調査における調査対象環境媒体の種類および試料採取位置（平面位置、深度）の決定において、科学的な判断材料として活用されることが見込まれる。また、想定される1,4-ジオキサンによる土壌汚染調査の目的に対してそれぞれ提案した調査戦略案は、土壌汚染対策法における土壌汚染状況調査の方法および自主的な調査等で土壌環境基準に適合しない土壌汚染が確認されたときに実施する調査の方法を検討する際の案として活用されることが見込まれる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<査読付き論文>

特に記載すべき事項はない。

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) 中島 誠：資源・素材講演集，2，2，1208（2015）
1,4-ジオキサンの特性と土壌調査方法
- 2) 中島 誠，日高レイ：日本地球惑星科学連合2016年度大会予稿，AHW19-01（2016）
1,4-ジオキサンによる土壌・地下水緯線機構についての考察
- 3) 中島 誠，日高レイ：日本地下水学会2016年春季講演会予稿，130-135（2016）
1,4-ジオキサンの不飽和土壌中での挙動と土壌ガス調査の適用性に関する検討
- 4) 中島 誠，日高レイ：第22回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集，186-191（2016）
1,4-ジオキサンの地盤環境中での分配・揮発特性に関する実験的考察
- 5) 日高レイ，中島 誠：第22回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集，400-405（2016）
1,4-ジオキサンの地盤環境中での浸透・吸着特性に関する実験的考察
- 6) 中島 誠，日高レイ：第51回地盤工学研究発表会平成28年度発表講演集，2125-2126（2016）
1,4-ジオキサンの地盤環境中での挙動特性について
- 7) R. HIDAKA and M. NAKASHIMA: Proceedings of 14th International Conference on Sustainable Use and Management of Soil, Sediment and Water Resources, 26-30 June 2017, Lyon, France (2017)
Column Experiments to Determine Infiltration and Adsorption Characteristics of 1,4-Dioxane in Soil for Development of Effective Field Screening Tool and Investigation Methods,
- 8) M. NAKASHIMA and, R. HIDAKA: Proceedings of 14th International Conference on Sustainable Use and Management of Soil, Sediment and Water Resources, 26-30 June 2017, Lyon, France (2017)
Column Experiments to Determine Distribution and Volatility Characteristics of 1,4-Dioxane in Soil for Development of Effective Field Screening Tool and Investigation Methods,
- 9) 中島 誠，日高レイ：第52回地盤工学研究発表会平成29年度発表講演集，2001-2002（2017）
1,4-ジオキサンの現場簡易土壌溶出試験に関する基礎的検討 —加温・塩析の効果と他の揮発性有機化合物の分析結果への影響—
- 10) 日高レイ，中島 誠，駒井 武，中村謙吾，中村公亮：第23回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集，72-75（2017）
1,4-ジオキサンによる土壌および地下水の汚染状況に関する考察
- 11) 中島 誠，日高レイ：第23回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集，492-494（2017）
1,4-ジオキサンの現場簡易土壌溶出試験方法に関する検討
- 12) 中島 誠，日高レイ，中村謙吾，駒井 武：日本地下水学会2018年春季講演会予稿（2018）
1,4-ジオキサンによる土壌汚染の調査方法に関する検討（予稿原稿提出済み）
- 13) 中島 誠，日高レイ：第53回地盤工学研究発表会平成30年度発表講演集（2018）
1,4-ジオキサンの現場簡易土壌溶出試験に関する基礎的検討（その2） —ヘッドスペース固相マイ

クロ抽出GC-PID法の適用ー (講演集原稿提出済み)

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

特に記載すべき事項はない。

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) 中央環境審議会土壌農薬部会：(2015)
土壌の汚染に係る環境基準及び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) 環境省：403-406(2012)
底質調査法
- 3) ISO：(2010)
ISO/TS 20126-3:2007 Soil quality - Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials - Part 3: Up-flow percolation test
- 4) 地盤工学会：(2012)
JGS 1912-2012 打撃式貫入法による環境化学分析のための試料の採取方法。
- 5) 青森・岩手県境不法投棄現場の現状回復委員会協議会：第72回原状回復委員会協議会、資料2(2017)
1,4-ジオキサン対策
- 6) 環境省：(2002~2006)
化学物質の環境リスク評価 第1巻~第5巻
- 7) U. S. EPA: EPA/453/R-94/080A (1994)
Air Emissions Models for Waste and Wastewater
- 8) U. S. EPA: EPA/540/R95/128 (1996)
Soil Screening Guidance: Technical Background Document
- 9) 新江エネルギー・産業技術総合開発機構, 製品評価技術基盤機構：(2005)
化学物質の初期リスク評価書 Ver. 1.0 No. 13 1,4-ジオキサン
- 10) 安部明美：神奈川県環境化学研究センター研究報告, 29, 53-63 (2006)
1,4-ジオキサンによる水環境汚染の実態と施策ー地方試験研究機関の仕事に着目してー
- 11) T. K. G. Mohr, J. Stikney and B. DiGuiseppe: CRC Press, 520p. (2010)
Environmental Investigation and Remediation: 1,4-Dioxane and Other Solvent Stabilizers
- 12) 中西準子, 牧野良次, 川崎一, 岸本充生, 蒲生昌志：丸善, 184p. (2005)
詳細リスク評価書シリーズ2 1,4-ジオキサン
- 13) J. W. hodny and D. D'Apollito: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds-2010, Battelle Memorial Institute, H-044 (2010)
Detection of 1,4-dioxane by passive soil gas sampling
- 14) 伊藤哲緒, 窪田成紀, 大庭良宣, 立野久美, 佐藤徹朗：第19回地下水・土壌汚染とその防止対策に

関する研究集会講演集, 393-396 (2013)

1, 4-ジオキサンによる土壌・地下水に対する調査・対策について (その1)

- 15) 伊藤哲緒, 大庭良宣, 窪田成紀, R. Ruemenapp: 第20回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, 450-543 (2014)

1, 4-ジオキサンによる土壌・地下水に対する調査・対策について (その2)

- 16) 青木健二, 杉山勝彦, 西田憲一, 巽正志, 古市徹, 石井一英: 第18回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, 436-439 (2012)

MIP-CPT法を用いた深度別のVOCs現地迅速成分分析法の開発

- 17) 巽正志: 平成23年度環境研究総合推進費補助金研究事業総合研究報告書, K22015, K2353, 182p. (2012)
不法投棄によるVOC汚染サイトの環境修復技術・評価に関する研究

- 18) 豊島廃棄物等管理委員会: 第34回豊島廃棄物等管理委員会, 資料34・II/4-2 (2014)

D測線西側の地下水揚水浄化対策について

- 19) 豊島処分地地下水・雨水等対策検討会: 第1回豊島処分地地下水・雨水等対策検討会, 資料III-1 (2017)
D測線西側の地下水質等の状況

- 20) M. Th. van Genuchten: Soil. Sci. Am. J., 44, 892-898 (1980)

A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils

- 21) 渋沢麻衣, 山田尚宏, 小林剛, 高橋ゆかり, 亀屋隆志, 藤江幸一: 第18回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, 74-77 (2012)

1, 4-ジオキサン蒸気の不飽和土壌中での広がり測定と動態予測モデルの検討

- 22) 小林剛, 森一星, 渋沢麻衣, 亀屋隆志, 藤江幸一: 第20回第18回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, 454-456 (2012)

1, 4-ジオキサンの不飽和土壌中挙動予測モデルを用いた土壌残留性等の評価

- 23) ITRC: DSP-5 (2007)

Protocol for Use of Five Passive Samplers to Sample for a Variety to Contaminants in Groundwater

III. 英文Abstract

Development of Onsite Soil Detection Method for 1,4-Dioxane Based on the Environmental Behaviors

Principal Investigator: Takeshi KOMAI

Institution: Tohoku University, Graduate School of Environmental Studies
Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, Miyagi, Japan
Tel: +81-22-795-4852 / Fax: +81-22-795-4852
E-mail: komai@mail.kankyo.tohoku.ac.jp

Cooperated by: Kokusai Kogyo Co., Ltd.

[Abstract]

Key Words: 1,4-Dioxane, Soil, Groundwater, Environmental fate, Distribution, Soil detection method, Screening

In this research, the behaviors of 1,4-Dioxane in soil and groundwater environment has been investigated experimentally and analytically in order to make clear the characteristics on persistence, mobilization, and reaction in such environment of its use and disposal. First it was found that 1,4-Dioxane behaved not so much adsorbed in some typical soils in Japan, and the different transport mechanism was shown in saturated and unsaturated soils. Based on the experiment using column and 2 dimensional model, the fundamental parameters were obtained to clarify the mobility of 1,4-Dioxane from soil to groundwater. Thus, 1,4-Dioxane in unsaturated soils can easily migrate with groundwater by the driving force of porewater movement. Regarding to the reaction properties, 1,4-Dioxane was not so degraded by chemical and/or biological reaction in soil and groundwater, even if it contained other chemical components, such as heavy metals and VOCs.

Regarding on the onsite soil detection method, the distribution and movement of 1,4-Dioxane was investigated under the situation of volatilization, adsorption and rain fall from the surface. As a result of experiment, it was found that the detection of 1,4-Dioxane would be took place in groundwater aquifer, however, if the rain infiltration did not occur it would be detected at unsaturated soil at subsurface. Based on the behaviors of 1,4-Dioxane observed at real contaminated sites, we proposed the three type of detection methods coupling with groundwater monitoring and direct sensing methods, such as LLMIP technique. Also we suggested the strategy of finding the source of 1,4-Dioxane based on the soil detection, groundwater monitoring and the multiple new technologies. Further, the proper method of sampling and chemical analysis of the chemical was introduced, so that the system could be confirmed as the effective and simplified methods which could be replaced for gas detection methods of VOCs.