

塩化ビニルモノマーについて

1. 第1次答申の指摘事項

塩化ビニルモノマーに関して第1次答申で示された検討概要は以下の通りである。

「地下水において指針値の超過が見られるが、ジクロロエチレン類の分解生成物として塩化ビニルモノマーが検出されるといった知見もあり、塩化ビニルモノマーの検出が同物質による汚染の結果とは必ずしも言えない状況にある。このため、現時点においては、要監視項目として設定し、共存物質を含めた公共用水域等の検出状況、環境中での挙動等の知見の収集に努める必要がある。」

2. 常時監視における検出状況

平成16～19年度における自治体の水質測定計画等による塩化ビニルモノマーの検出状況は以下の通りであり、平成16～18年度に河川の1地点で毎年継続して指針値超過が見られた。

表 2-1. 自治体の水質測定計画等*による公共用水域からの塩化ビニルモノマーの検出状況

		指針値超過		10%超過		調査地点
		超過率(%)	超過地点	超過率(%)	超過地点	
河川	H16	0.6	1	0.5	1	174
	H17	0.3	1	0.3	1	362
	H18	0.2	1	0.4	2	511
	H19	0.0	0	1.5	8	517
湖沼	H16	0.0	0	0.0	0	24
	H17	0.0	0	0.0	0	24
	H18	0.0	0	0.0	0	34
	H19	0.0	0	0.0	0	24
海域	H16	0.0	0	0.0	0	50
	H17	0.0	0	0.0	0	76
	H18	0.0	0	0.0	0	90
	H19	0.0	0	0.0	0	90
公共用水域全体	H16	0.4	1	0.3	1	274
	H17	0.2	1	0.2	1	462
	H18	0.2	1	0.3	2	635
	H19	0.0	0	1.3	8	631

※H16年度の結果は、自治体の測定計画に基づく結果及び環境省が実施した存在状況調査結果の合計

※太字は、指針値超過

※H16-18の河川での超過地点は同一地点である。

平成16～19年度における自治体の水質測定計画等による地下水からの塩化ビニルモノマーの検出状況は以下の通りである。

表 2-2. 自治体の水質測定計画等*による地下水からの塩化ビニルモノマーの検出状況

		指針値超過		10%超過		調査地点
		超過率(%)	超過地点	超過率(%)	超過地点	
地下水	H16	17.9	31	23.7	41	173
	H17	6.3	17	8.2	22	268
	H18	12.5	39	15.4	48	311
	H19	16.8	58	22.9	79	345

※自治体の水質測定計画等とは、都道府県の地下水質測定計画に基づく測定結果及び、自治体独自で実施している調査を合わせたもの。なお、塩化ビニルモノマーが、他の要監視項目に比べ超過率が高い理由として、自治体独自調査において汚染地域の測定が多いことが考えられる。

3. 用途

塩化ビニルモノマーを排出する事業場の業種及び用途については以下の通りであり、化学工業、プラスチック製品製造業で用いられている。用途は限られており、ポリ塩化ビニル（PVC）や塩化ビニリデンなどの合成樹脂の製造が主である。その他にも農薬や香料の合成等にも使用されるが、1980～2002年における用途別出荷割合では、合成樹脂用が常に90%以上を占め、その割合は経年的に上昇している。

表 3. 塩化ビニルモノマー使用業種、用途等

業種	用途
化学工業	ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体の合成、香料（グリニャール試薬）、農薬（中間体を含む）
プラスチック製品製造業	同上（H13-17年度PRTRにて3事業場のみ、いずれも塩化ビニルモノマー、塩化ビニル合成樹脂製造業）

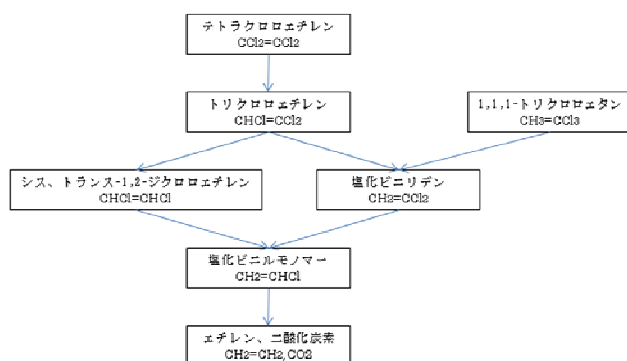
※出典：・NEDO 技術開発機構、産総研化学物質リスク管理研究センター：詳細リスク評価書シリーズ 12 塩化ビニルモノマー（2007年8月発行）丸善株式会社
 ・経済産業省、環境省：平成17年度PRTRデータの概要～化学物質の排出量・移動量の集計結果～（平成19年2月）

4. その他の発生源

工業用途以外での塩化ビニルモノマーの発生源として、1,2-ジクロロエタンなどを原料とする有機塩素系化合物製造事業所における熱分解等による副生成や、嫌気性条件下（地下水、廃棄物中など）における、微生物によるテトラクロロエチレン・トリクロロエチレンなどの有機塩素系化合物の分解などがある。

一方、塩化ビニルモノマーに対する直接の前駆物質であるシス、トランス-1,2-ジクロロエチレン、塩化ビニリデンともに好气的条件下では難分解性であるとされていることから、事業場排水処理過程で一般的に行われている好气的条件下での微生物分解による塩化ビニルモノマーの排出可能性は低いと考えられる。

図 4. 微生物によるテトラクロロエチレン等の分解の代表的経路※



※NEDO 技術開発機構、産総研化学物質リスク管理研究センター：詳細リスク評価書シリーズ
12 塩化ビニルモノマー(2007年8月発行：丸善株式会社) 61頁図II.11より改変

表 4. 塩化ビニルモノマー前駆物質の分解性

	分解性(好氣的)	分解性(嫌氣的)
cis-1,2-ジクロロエチレン※	【BOD から算出した分解度】 0%(試験期間：4週間、被験物質：2.62 及び 6.43mg/L、活性汚泥：1滴/L)	—
tras-1,2-ジクロロエチレン※	【BOD から算出した分解度】 0%(試験期間：4週間、被験物質：2.32 及び 6.06mg/L、活性汚泥：1滴/L)	—
塩化ビニレン※	難分解。 【BOD から算出した分解度】 11%(試験期間：4週間、被験物質：100mg/L、活性汚泥：30mg/L)	様々な条件の嫌気試験で脱塩素化されて塩化ビニルに変換されることが報告されている。メタン還元条件下では、108日間で完全に塩化ビニルに変換されるとの報告がある。

※出典：・環境省：化学物質の環境リスク初期評価 第1巻(2002)
・環境省：化学物質の環境リスク初期評価 第4巻(2005)
・環境省：化学物質の環境リスク初期評価 第5巻(2006)

5. 国内供給量、排出量等

(1) 国内供給量等

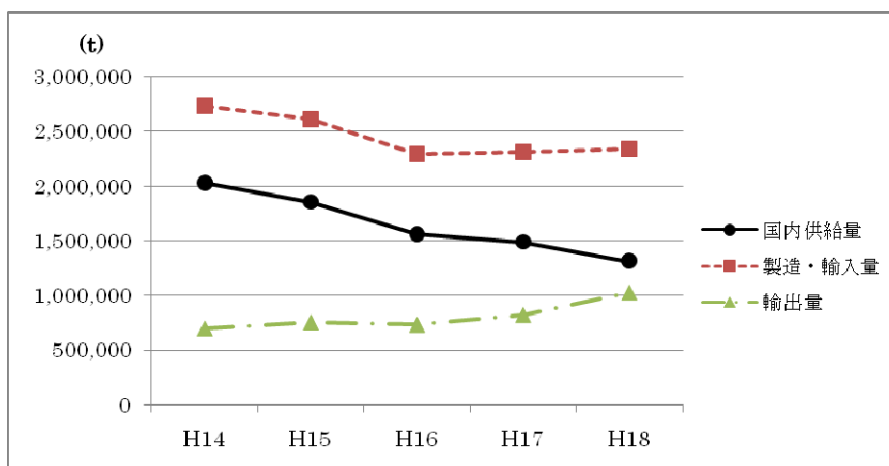
塩化ビニルモノマーの国内供給量は以下の通りであり、平成14年～18年の5年間で約200万トンから約130万トンに減少してきており、経年的に減少傾向にある。

表 5-1. 塩化ビニルモノマー国内供給量等の経年変化

	国内供給量(t)※1	製造・輸入量(t)※2	輸出量(t)※3
H14	2,033,963	2,733,796	699,833
H15	1,859,283	2,615,036	755,753
H16	1,560,987	2,295,317	734,330
H17	1,489,367	2,313,024	823,657
H18	1,312,067	2,340,318	1,028,251

※1 「国内供給量」＝「製造・輸入量」－「輸出量」
※2 化学物質の製造・輸入量に関する実態調査：経済産業省
※3 貿易統計：財務省

図 5-1. 塩化ビニルモノマー国内供給量等の経年変化



(2) 排出量等

平成 18 年度の PRTR データによると塩化ビニルモノマーの排出量内訳は、大気への排出が 98.1%に対し公共用水域への排出が 1.9%となっている。過去 4 年間の調査結果から、公共用水域へ排出する業種は化学工業、プラスチック製品製造業が挙げられ、平成 18 年度における内訳は、化学工業(61.2%)、プラスチック製品製造業(38.8%)となっている。

一方、移動量は排出量の約 1/20 であり、そのほとんどが廃棄物(90.5%)への移動である。

表 5-2. 塩化ビニルモノマー排出・移動量 (H18 年度 PRTR データ) (kg/年)

区分	大気	公共用水域	土壌	埋立	合計
届出排出量	406,679	7,738			414,417
届出外排出量	対象業種				0
	非対象業種				0
	家庭				0
	移動体				0
媒体別排出量合計	406,679	7,738	0	0	414,417
媒体別排出量割合	98.1%	1.9%	0.0%	0.0%	100.0%

	廃棄物	下水道	合計
移動量	18,085	1,900	19,985
移動量割合	90.5%	0.5%	100.0%

図 5-2. 塩化ビニルモノマー排出・移動量 (H18 年度 PRTR データ)

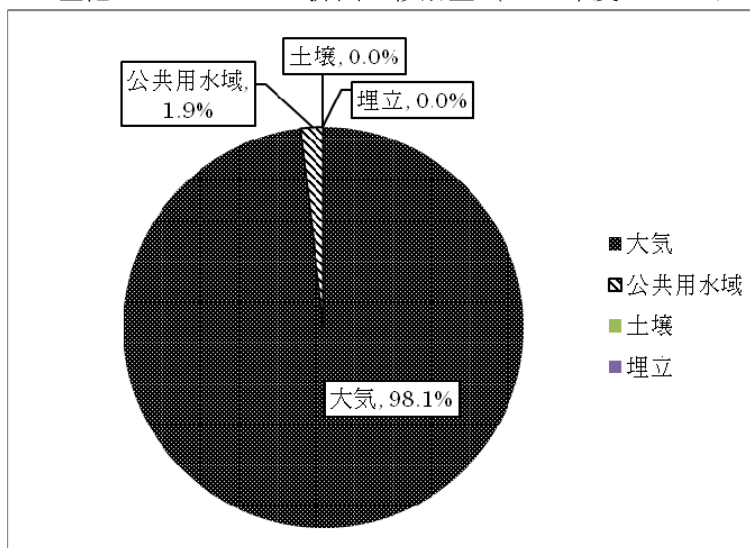
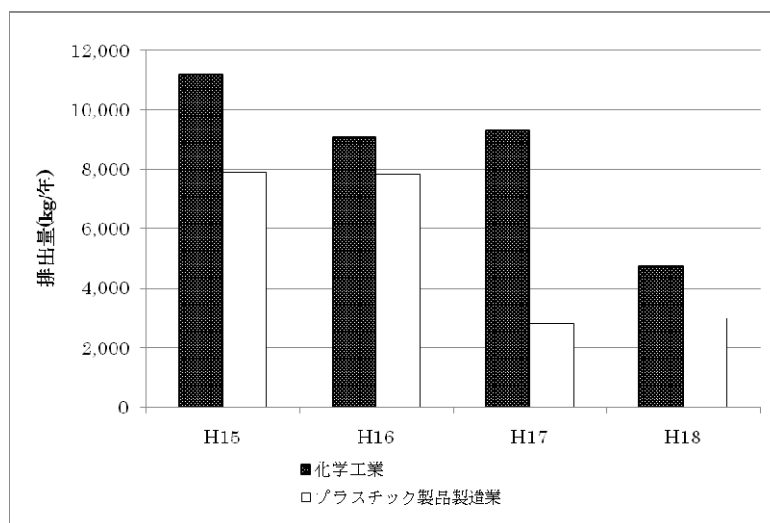


表 5-3. 塩化ビニルモノマー排出量と公共水域へ排出する業種

年度	公共用水域への排出量(kg/年)		
	2000	2200	合計
	化学工業	プラスチック製品製造業	
H15	11,216	7,892	19,107
H16	9,104	7,830	16,934
H17	9,310	2,800	12,110
H18	4,738	3,000	7,738
H18 内訳	61.2%	38.8%	100.0%

図 5-3. 塩化ビニルモノマー排出量と公共水域へ排出する業種



6. 超過原因の整理

これまでに指針値超過した地点は以下のとおり蛭田川（蛭田橋）1地点である。この地点では、基準値以下ではあるが、テトラクロロエチレン、1,1-ジクロロエチレンの検出も見られている。

表6. 河川における塩化ビニルモノマー指針値超過地点

都道府県	河川名	地点名	測定結果(mg/L)				
			物質	H16	H17	H18	H19
福島県	蛭田川	蛭田橋	塩化ビニルモノマー	0.0056	0.0031	0.0034	0.0011
			テトラクロロエチレン	0.0005	0.0008	<0.0005	<0.0005
			トリクロロエチレン	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
			1,1-ジクロロエチレン	0.002	<0.002	<0.002	0.002
			cis-1,2-ジクロロエチレン	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
			trans-1,2-ジクロロエチレン	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004

※太字は、指針値超過

蛭田川蛭田橋上流には、塩化ビニルモノマーを原料として使用する化学工場が存在している。自治体からの報告によると、同化学工場が有する2つの排水口のうち、冷却水・雨水のみを排出する排水口から塩化ビニルモノマーが指針値を超過して検出されたこと、当該排水系統に塩化ビニルモノマーを扱う工程が存在しないこと、塩化ビニル残渣の埋め立て場所が排水系等に対して地下水流の上流と考えられること等から、指針値超過原因として、過去に同化学工場内に埋め立てられた塩化ビニル残渣による地下水汚染の影響とされている。なお、同化学工場では地下水の蛭田川への流出を抑えるための対策が講じられ、その後の蛭田川における塩化ビニルモノマー検出濃度は低下してきている。

7. 地下水におけるその他の指針値超過事例

平成16年から19年の調査では、4自治体（山形県、川崎市、静岡市、高槻市）で塩化ビニルモノマーが指針値を超過している。また、同時に測定している前駆物質の検出状況は以下のとおりである。

- (1) 前駆物質検出又は周辺で前駆物質の汚染が確認・・・山形県、川崎市、高槻市
- (2) 前駆物質未検出・・・静岡市、高槻市

(1) 前駆物質の検出事例

超過している地域のうち、山形県、川崎市、高槻市では、①周辺で前駆物質の汚染確認されている又は、②同時に前駆物質が検出されていることから、検出された塩化ビニルモノマーは、分解生成に由来するものと推測されている。これまで判明している汚染事例の原因は、クリーニング溶剤や金属洗浄剤として使用しているテトラクロロエチレンやトリクロロエチレンの漏えいである。これらの事例では、各自治体により飲用指導等の適切な対策が取られている。

表 7-1. 山形県における塩化ビニルモノマー濃度経年変化平均値
(汚染事例:テトラクロエチレン (クリーニング溶剤) 漏えい) ※

	H15(n=4)	H16(n=35)	H17(n=44)	H18(n=23)	H19(n=27)
塩化ビニルモノマー	0.035	0.51	1.3	0.53	0.33
テトラクロエチレン	<0.0005	0.047	0.15	0.11	0.11
トリクロエチレン	<0.002	0.055	0.11	0.093	0.069
1,1-ジクロエチレン	<0.002	0.003	0.006	0.003	0.003
cis-1,2-ジクロエチレン	0.3	1.2	4.1	0.91	0.82
trans-1,2-ジクロエチレン	測定実績なし				

※定量下限値未満の数値については、定量下限値として平均値を求めた。すべて定量下限値である場合は平均値に<を付した。なお、太字は、指針値又は基準値超過を示す。

※山形県における他の塩化ビニルモノマー超過事例においても、いずれかの前駆物質が検出又は、周辺で前駆物質の汚染が確認されている。

表 7-2. 川崎市における塩化ビニルモノマー濃度経年変化平均値
(汚染事例:トリクロエチレン取り扱いの工場からの漏えいと推定) ※

	H16(n=4)	H17(n=4)	H18(n=4)	H19(n=4)
塩化ビニルモノマー	1.8	1.9	2.6	1.4
テトラクロエチレン	0.003	0.002	0.001	0.001
トリクロエチレン	3.5	1.092	0.48	0.37
1,1-ジクロエチレン	0.027	0.016	0.013	0.012
cis-1,2-ジクロエチレン	20	12	8.3	8.5
trans-1,2-ジクロエチレン	測定実績なし			

※ 定量下限値未満の数値については、定量下限値として平均値を求めた。すべて定量下限値である場合は平均値に<を付した。なお、太字は、指針値又は基準値超過を示す。

※ 川崎市における他の塩化ビニルモノマー超過事例においても、いずれかの前駆物質が検出又は、周辺で前駆物質の汚染が確認されている。

(2) 前駆物質の未検出事例

静岡市では平成 18 年度に、高槻市では平成 19 年度にそれぞれ 1 地点で指針値を超過しているが、いずれも前駆物質は同時に検出されていない。2 事例とも、周囲に塩化ビニルモノマー取扱い事業場はなく、原因については不明である。

8. まとめ

塩化ビニルモノマーによる水質汚染は、地下水における事例ではその多くが有機塩素系化合物の嫌気性分解による生成と考えられた。

また、河川では1地点指針値超過事例が見られたが、原料の塩化ビニル残滓を工場敷地内に埋設したことによる地下水汚染経由であったと推測される。

このため、塩化ビニルモノマーについては、現在までのところ、工場事業所における製造工程からの塩化ビニルモノマーそのものの排出による水質汚染事例は見られていないと考えられる。

参考. 塩化ビニルモノマー個票

1. 物質情報

名称	塩化ビニルモノマー
CAS No.	75-1-4
元素/分子式	C ₂ H ₃ Cl
原子量/分子量	62.5
環境中での挙動	<p>環境中では、塩化ビニルモノマーはほぼ完全に蒸気相で存在し、また、水酸基ラジカルおよびオゾンと反応し、最終的にはホルムアルデヒド、一酸化炭素、塩酸、ギ酸などを形成する。その半減期は 1~4 日である (WHO, 1999)。</p> <p>日光または酸素がない状態では安定であるが、空気、光あるいは熱に曝されると重合する。</p> <p>塩化ビニルモノマーは水溶解性が比較的 low、微粒子物質および沈殿物への吸着能が低い。表層水に取り込まれた塩化ビニルモノマーは揮発によって除去される。表層水からの揮発について報告された半減期は約 1~40 時間である (WHO, 1999)。</p> <p>地面に放出された場合には、土壌に吸着されず、地下水にすぐに移動し、そこで二酸化炭素と塩素イオンまで分解されることもあれば、あるいは数か月間または数年間にもわたって変化せずにとどまることもある。塩化ビニルモノマーはトリクロロエチレン等の分解産物として地下水で報告されている (WHO, 1999)</p>
物理的性状	特徴的な臭気のある無色の気体
比重	0.9 (液体)
水への溶解性	不溶

2. 主な用途及び生産量

主な用途	ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体の合成
製造・輸入量等 (平成 18 年)	製造・輸入量：2,340,318t 輸出量：1,028,251t

3. 現行基準等

(1)国内基準値等

環境基準値	0.002mg/l (要監視項目指針値)
水道水質基準値	0.002mg/l (要検討項目目標値)
化管法	第 1 種指定化学物質 (政令番号 77)

(2)諸外国基準値等

WHO飲料水質ガイドライン	0.0003mg/l (第 3 版)
USEPA	0.002mg/l
EU	0.0005mg/l

4. 水環境における検出状況等 (指針値 0.002mg/l)

公共用水域 (平成 19 年度測定計画に基づく調査)	631 地点中 超過 0 地点(0.0%) 10%値超過地点(%)
地下水 (平成 19 年度測定計画に基づく調査)	164 地点中 超過 0 地点(0.0%)
地下水 (上段調査及び平成 19 年度自治体独自調査合算値)	345 地点中 超過 58 地点(16.8%) 10%値超過地点(22.9%)

5. P R T R 制度による全国の届出排出量 (平成 18 年度)

公共用水域	7,738kg
合計	414,417kg

6. 指針値の導出方法等

Feron ら(1981)のラットを用いた経口投与試験での肝細胞がん発症率に線型マルチステージモデルを適用した発がんリスク 10^{-5} 相当用量は $0.0875 \mu\text{g/kg/day}$ となる。体重 50kg、飲水量 2l/day として、指針値を 0.002mg/l とした。

(第1次答申「別紙2」から抜粋に一部、最新情報に改訂)