資料 2

1,4-ジオキサンに係る土壌汚染対策法に基づく特定有害物質への追加その他土壌汚染対策の運用等に関する方向性について(案)

1.1,4-ジオキサンの使用実態や土壌汚染状況について

(1) 1,4-ジオキサンの使用等の実態について

1,4-ジオキサンは揮発性物質で、水に溶けやすく、油にも溶けやすい性質から、広く溶剤として使われており、有機化合物を製造する際の反応溶剤として使われていをした。この他、洗浄剤の調整用溶剤、繊維処理・染色・印刷時の分散剤や潤滑剤などにも使われている。また、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われていたが、平成8年に1,1,1-トリクロロエタンが使用禁止になって以降は、この分野での1,4-ジオキサンの用途は減少している。平成22年度のPRTRデータでは、環境中への排出量は約300トンあり、すべてが事業所から排出されたもので、主に河川や海などへ排出されたほか、大気中へも排出されている。1)

平成23年度水質汚濁物質排出量総合調査結果報告書(平成24年3月 環境省水・大気環境局水環境課)によれば、アンケート調査の結果、1,4-ジオキサンの産業分類別の有害物質使用・製造特定事業場数は表1のとおりであり、未回答が多数あるものの、使用ありと回答した特定事業場は150事業場、製造ありと回答した特定事業場は7事業場であった。

衣! 有告例貝使用·殺迫付足爭未场致							
産業中分類	集計	使用の有無			製造の有無		
	対象	有	無	未回答	有	無	未回答
食料品製造業	30	2	6	22	0	7	23
繊維工業	100	4	18	78	3	18	79
化学工業	588	41	194	353	4	227	357
非鉄金属製造業	160	2	59	99	0	60	100
金属製品製造業	1,137	1	215	921	0	213	924
業務用機械器具製造業	148	1	22	125	0	24	124
電子部品・デバイス・電子	335	8	113	214	0	121	214
回路製造業		0	110	214	U	121	<u> 214</u>
情報通信機械機器製造業	36	1	13	22	0	14	22
電気業	31	1	12	18	0	13	18
水道業	353	18	115	220	0	130	223

表 1 有害物質使用·製造特定事業場数 産業分類別

学術・開発研究機関	338	14	97	227	0	106	232
技術サービス業(他に分類されないもの)	164	39	47	78	0	87	77
学校教育	208	7	61	140	0	65	143
その他の教育、学習支援業	22	1	2	19	0	2	20
保健衛生	65	5	18	42	0	21	44
廃棄物処理業	191	3	55	133	0	58	133
地方公務	44	2	14	28	0	12	32
合計		150			7		

平成 23 年度水質汚濁物質排出量総合調査結果報告書(平成 24 年 3 月 環境省水・大気環境局水環境課) 図表編 P249-250 抜粋

(2) 1,4-ジオキサンによる土壌汚染実態について

環境省が平成21年度、平成22年度及び平成25年度に実施した調査(調査結果情報の提供を含む)では、事業場2地点(1サイト)、産業廃棄物不法投棄地4地点(3サイト)で土壌溶出量が地下水環境基準の値を超過する事例が確認されている。

表2 1.4-ジオキサンによる土壌汚染実態調査結果

項目	1,4 ⁻ ジオキサン (地下水環境基準:0.05mg/L)			
X I	事業場系	産業廃棄物 不法投棄地		
調査サイト数	6 ^{注 1)}	4		
調査地点数	13 ^{注 1)}	6		
土壤溶出量検出地点数	8(3)/13 ^{注 1)}	5(4)/6		
うち地下水環境基準超過地点数	2(1) ^{注 1)}	4(3)		
地下水検出地点数	8(3)/12 注 1,2)	3(3)/4 ^{注 2)}		
うち地下水環境基準超過地点数	7(2) ^{注 1)}	2(2)		

- ※()内の数字はサイト数を示す
- 注1)情報提供のみのサイトを含む
- 注2) 地下水が確認できない地点があったため、調査地点数と一致しない

2. 1.4-ジオキサンの調査方法及び措置・運搬・処理方法について

(1) 現行の調査方法と 1,4-ジオキサンに対する適用の問題等

1,4-ジオキサンは、水に任意に溶解することから、土壌中に存在した場合、降雨等で下方に浸透しやすいと考えられる。また、環境省が実施した室内実験では、地下水に流れがある場合は他の特定有害物質よりも流出しやすいことや一般的な水分を含む土壌では土壌ガスとして検出されにくいという結果が出ている。

1,4-ジオキサンは相対的に物性が近い第一種特定有害物質に分類することが考えられるが、上記の知見から 1,4-ジオキサンは土壌の水相に存在すると考えられ、揮発しにくい状態であるため、土壌ガス調査で有無を把握することが困難である。

ただし、地下水位が高く土壌ガス採取不能な場合の地下水調査であるならば、 水に混和した状態の1,4-ジオキサンの有無を把握できる可能性がある。

(詳細は別紙2:現行の調査方法についての概要と1,4-ジオキサンに対する適用の問題)

(2) 1,4-ジオキサンによる汚染の除去等の措置の適用性について

1,4-ジオキサンについて、文献等から汚染の除去等に関する情報を調査し、措置の種類ごとに、措置の実施が可能かどうか検討した結果は表3のとおりである。

評 措置の種類 調査結果 価 地下水の水質の測定 措置実績があり、適用可能であると考えられる。 措置実績はないが、適用可能であると考えられる。 原位置封じ込め 遮水工封じ込め 措置実績はないが、適用可能であると考えられる。 \bigcirc 措置実績があり、適用可能であると考えられる。 地下水汚染の拡大の ただし、透過性地下水浄化壁は現状として困難と \bigcirc 防止 考えられる。 土壌汚染の除去 措置実績はないが、適用可能であると考えられる。 \bigcirc 物性の特性上、適用困難 遮断工封じ込め X 不溶化 物性の特性上、適用困難 X

表3 1,4-ジオキサンに係る汚染の除去の措置の適用性

備考)評価:○は適用可能、×は適用困難であることを示す。

(3)1,4-ジオキサンにより汚染された土壌に係る運搬及び処理方法の適用性について

1,4-ジオキサンに汚染された土壌を運搬するにあたっては、フレキシブルコンテナ(内袋有)やコンテナ、ドラム缶及びこれらと同等以上の運搬容器を用いて運搬することによって、飛散や地下への浸透を防止することが可能と考えられる。

1,4-ジオキサン汚染土壌の処理については、現行の汚染土壌処理施設の内、埋立処理施設での受入れは可能と考えられる。ただし、金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準以下の汚染土壌に限る。

また、分別等処理施設についても、建屋構造などの施設要件を満たしていれば受入れは可能と考えられる。

なお、浄化等処理施設及びセメント製造施設については、既存の処理施設での処理技術で処理が可能かどうかについて検討が必要である。

(事務局注)

上記の処理方法の適用が可能かを検討した結果を答申に記載することとする。

3. 土壌汚染対策法に基づく特定有害物質に 1, 4-ジオキサンを追加することに ついて

これまで、土壌環境基準における溶出基準項目が設定された物質については、土壌汚染対策法の特定有害物質として規制をしてきたところである。

しかしながら、1,4-ジオキサンについては、土壌ガス調査を適用しても、その特性から検出が困難であるため、効率的な調査が行えず、第一種特定有害物質と同等の合理的な対策を行うことが難しい。

また、1,4-ジオキサンについては、これまで土壌に関する基準がなかったことで汚染実態が不明確な部分もある。

このため、当面は特定有害物質には指定せず、汚染実態の把握に努め、併せて効率的かつ効果的な調査技術の開発を推進し、合理的な土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はないかと考えられる。

4. 土壌環境基準不適合土壌の当面の取扱いについて

1,4-ジオキサンについて当面は法規制の対象外とするため、法に基づき土地所有者等に対して 1,4-ジオキサンによる土壌汚染を把握するための調査を求めることはない。しかしながら、土壌環境基準が設定されると自主的な調査を実施する場合が想定されるとともに、その調査や条例に基づく調査により土壌環境

平成 26年12月18日中央環境審議会土壌農薬部会第2回土壌制度専門委員会資料

基準不適合の汚染事例が見つかり、その対策を講じたいといった場合が生じる ことが想定される。

このため、「1,4·ジオキサンによる土壌汚染を把握するための測定方法」、「周辺の人の健康被害防止の観点からの地下水の飲用指導」、「基準不適合土壌の存在する土地の形質変更時の留意事項」、「汚染土壌の適正な運搬方法」、「現場での汚染の除去等の措置の方法や搬出した場合の処理の方法」等について技術的助言を取りまとめ、周知することが望ましいのではないかと考えられる。

また、土壌中に浸透した 1,4-ジオキサンは、地下水に浸透すると考えられる ため、1,4-ジオキサンによる健康被害の防止のためには、土壌汚染のみならず地 下水汚染の両面から対策を行うことが必要と考えられる。

なお、地下水汚染対策については、水質汚濁防止法第 14 条の 3 の水質の浄化に係る措置命令により、対応が可能であると考えられる。

▮ (事務局注)

技術的助言について、「測定方法」「周辺の人の健康被害防止の観点からの地下水の飲用指導」、「基準不適合土壌の存在する土地の形質変更時の留意事項」「汚染土壌の適正な運搬方法」「現場での汚染の除去等の措置の方法や搬出した場合の処理の方法」等について、具体的内容を整理することとし、その内容は自治体向けの通知として発出し、人の健康被害の防止に資することとする。

別紙 1

1. 1, 4-ジオキサン

1. 物質情報

名称	1,4-ジオキサン
別名	p-ジオキサン、酸化ジエチレン、エチレングリコールエチレンエ
	ーテル
CAS	No. 123-91-1
分子式	$\mathrm{C}_4\mathrm{H}_8\mathrm{O}_2$
分子量	88.1
構造式	
	H ₂ C O CH ₂ H ₂ C O CH ₂
毒性評価1)	水道水質基準や水質要監視項目の指針値は、ラットの肝細胞腫瘍の増加に基づいて、「生涯にわたってその値の1,4-ジオキサンを取り込んだ場合に、取り込まなかった場合と比べて10万人に1人の割合でがんに発症する人が増える水準」である10 ⁵ 発がんリスクに相当する用量として設定された、VSDを根拠に設定された。1,4-ジオキサンは、河川や海などへの排出量が多く、水環境中での分解性が低いこと、水質要監視項目の指針値を超える1,4-ジオキサンが検出されていることから、平成21年9月の中央環境審議会の答申において、水質要監視項目ではなく、水質環境基準と地下水環境基準を設定することが適切であるとされた。基準値は、水質要監視項目の指針値と同じ値である0.05mg/Lである。20 なお、2007年に食品安全委員会は1,4-ジオキサンは低用量では人への変異原性はないと仮定して、ラットを用いた2年間飲水試験のNOAEL(無毒性量)16 mg/kg 体重/日を不確実係数1000で除して、TDI(耐容一日摂取量)0.016 mg/kg 体重/日と設定する食品健康影響評価結果を厚生労働省に通知。30

環境中での挙動等 2)

水と混和するため、水からの揮散に関するデータはない。蒸気 圧が小さいため、水の蒸発に伴いある程度は揮散すると思われる。 水中では加水分解される化学結合はないと考えられており

(U.S.NLM;HSDB,2001) ⁴、化審法に基づく好気的生分解性試験 (28 日間)でも、BOD 分解率が 0 %であり難分解性と判定されている (通商産業省,1976) ⁵)。また、下水処理場による除去率も最大で 25%であり除去が非常に困難であることが報告されている (庄司ら,2001) ⁶)。

また、化審法に基づく試験結果より生物濃縮性がない又は低いと判定される。コイの 42 日間の BCF は水中濃度が 1 mg/l 及び 10 mg/l において、 $0.3 \sim 0.7$ 及び $0.2 \sim 0.6$ であった(通商産業省,1976) 5 。

土壌吸着係数は小さく、土壌に放出された場合には地下水にまで到達する。蒸気圧が低い(37mmHg、25°C)ため、乾燥土壌からは大気に揮散すると考えられる。大気中ではヒドロキシラジカルとの反応により速やかに分解し、半減期は 6.69 から 9.6 時間である。反応生成物は、ケトンやアルデヒドと推定される。ジオキサン/NO 系でも同程度の半減期が得られている。

水中に入った場合は、加水分解されず、また微生物分解もされ にくい。土壌中へ入り込むと、土壌への吸着性が弱いため地下浸 透して、地下水を汚染する可能性があるとの報告もある。¹⁾

物理的性状 7)

外観:特徴的な臭気のある無色の液体

融点:11.80℃

沸点:101.1℃

比重:1.03 (20℃/4℃)

水への溶解性:水に任意に混和

水中半減期: 336日(非生物的分解、pH7)(U.S.NLM: HSDB, 2001)

ヘンリー定数: 0.486 Pa·m3/mol (4.80×10-6 atm·m3/mol)

(25℃、測定値)(SRC:HenryWin, 2002)¹)

蒸気圧:4.0 kPa(20℃)、4.9 kPa(25℃)、6.7 kPa(30℃)

(Verschueren, 2001)

配分係数: 1/9/-1/1水分配係数 $\log \text{Kow} = -0.27$ (測定値)、-0.32 (推

定值)(SRC:KowWin, 2002)

土壤吸着係数: 土着吸着係数 Koc=1.23(推定值)(HSDB, 2001)

平成 26年 12月 18日中央環境審議会土壌農薬部会第 2回土壌制度専門委員会資料

2. 主な用途及び生産量

主な用途 7)	合成皮革用・反応用の溶剤、塩素系溶剤の安定剤、洗浄溶剤、
	医薬品合成原料
生産量等(平成 22 年) ¹⁾	国内生産量:約4,500 t(推定)

3. 現行基準等

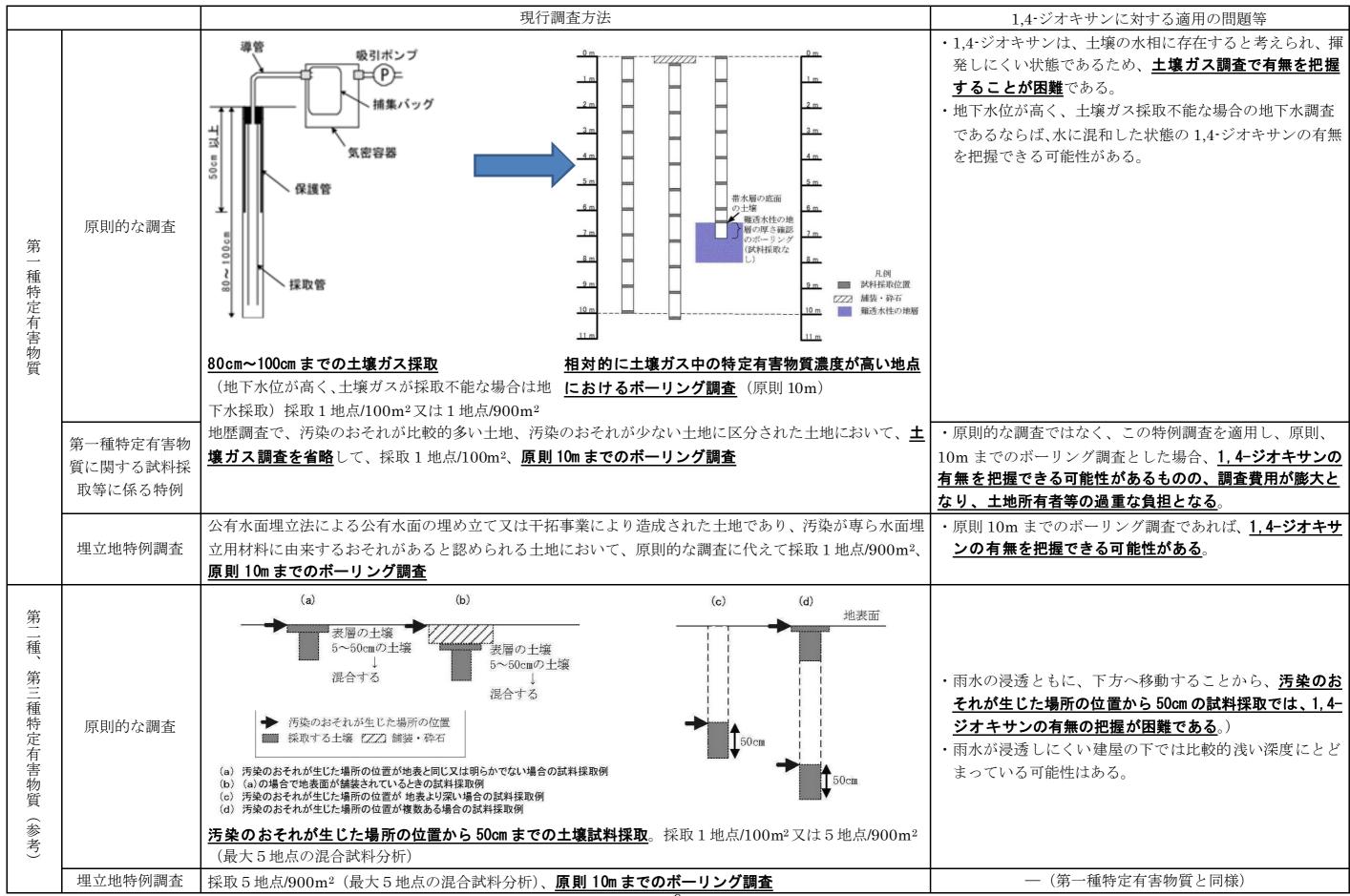
諸外国基準値等

WHO飲料水水質ガイドライン	なし(第2版)	
	0.05mg/1 (第3版1次追補版 ⁸⁾ ・第4版 ⁹⁾)	
USEPA (飲料水基準)	なし	
EU	なし	

4. PRTR制度による全国の届出排出量(平成24年度)

公共用水域	50,277kg/年(40.3%)
	(下水道業:6,303kg/年、下水道業を除く排出量:43,974kg/年)
大気	74,389kg/年(59.7%)
合計	124, 666kg/年

別紙 2 現行の調査方法についての概要と 1, 4-ジオキサンに対する適用の問題



平成 26年 12月 18日中央環境審議会土壌農薬部会第2回土壌制度専門委員会資料

出典一覧

- 1. 化学物質ファクトシート 2012 版 環境省 1.4-ジオキサン P453~457
- 2. 水質汚濁に係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平成 21 年 9 月 中央環境審議会水環境部会(第 2 次答申)
- 3. 清涼飲料水評価書 清涼飲料水に係る化学物質の食品健康影響評価について[1,4-ジオキサン](2007 年3月食品安全委員会)
- 4. U.S. NLM, U.S. National Library of Medicine (2001) HSDB, Hazardous Substances Data Bank, Bethesda, MD.(NITE&CERI 初期リスク評価書,2005c から引用)
- 5. 通商産業省(1976) 通商産業省公報(1976年5月28日), 製品評価技術基盤機構化学物質管理情報: 17-(NITE&CERI初期リスク評価書,2005cから引用)
- 6. 庄司成敬, 安部明美 (2001) 1,4-ジオキサンおよび界面活性剤の事業所からの排出実態, 用水と廃水,43,1046. (NITE&CERI 初期リスク評価書,2005c から引用)
- 7. 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 2005 年 5 月 新エネルギー・産業技術総合開発機構 ・独立行政法人 製品評価技術基盤機構
- 8. WHO飲料水水質ガイドライン(第3版1次追補版)Guidelines for drinking water quality, First Addendum To 3nd ed.Vol.1. Recommendations. (World Health Organization.2006)
- 9. WHO飲料水水質ガイドライン(第4版)Guidelines for drinking-water quality, 4th ed.(World Health Organization.2011)