

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 13 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25550077

研究課題名(和文) PRTR対象化学物質を例とした土壤汚染可能性と高懸念曝露経路の評価判断尺度の提案

研究課題名(英文) Screening method of soil pollution potential and high concern exposure route for PRTR substances

研究代表者

小林 剛 (Kobayashi, Takeshi)

横浜国立大学・環境情報研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60293172

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：PRTR対象物質を例に、土壤汚染による人の健康上のリスクの可能性を評価するためのスクリーニング手法を開発することとした。リスクの観点から毒性と曝露とを考慮し、(1)排出スコアと(2)曝露媒体移行スコア、(3)土壤移行蓄積スコア、(4)毒性スコアを定義し、各スコアを乗じて、各シナリオでの懸念物質を決定した。PRTR対象物質についての情報データベースの拡張のために、様々な物質グループ(重金属、1,4-ジオキサン、テトラクロロエチレン等)の土壤中挙動として地下浸透特性などを測定した。また、土壤汚染経路の一つである鉛等の大気からの沈着は、土壤汚染経路の重要かつ未解決の一つであることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is to develop the screening method to evaluate the possibility of human health risk caused by soil contamination of PRTR substances. From the point of view of risk, exposure and toxicity were considered. We defined (1)ease of discharging to soil as "emission score", (2)ease of transfer and persistence from emission media to exposure media as "transfer score", (3)ease of persistence in soil as "persistence score", (4)toxicity as "toxicity score". By multiplying each scores, substances of concern in each scenario were decided. For the expansion of PRTR substances database, the environmental behavior of various soil contaminants, for example, the underground seepage of heavy metals, 1,4-dioxane and tetrachloroethylene etc., were measured. Moreover the atmospheric deposition of Pb etc. was considered as important and unresolved one of the soil pollution route.

研究分野：環境科学、化学物質管理、土壤汚染リスク管理

キーワード：曝露シナリオ 土壤汚染 汚染未然防止 リスク リスクスクリーニング

1. 研究開始当初の背景

「2020年までに化学物質の人や環境への悪影響の最小化すること」が国際目標とされ、社会で使用される数万種類の化学物質の効率的な管理のために「化学物質の自主管理」が国際行動計画(SAICM)にも大きく位置づけられている。一方、土壤汚染サイトは、国内に10万カ所も潜在し、今後も大きな社会負担となる。土壤汚染は、長期間残存し、放置すれば地下浸透して深刻化することも多く、基準値の設定前に汚染した事例も多い。現在の「基準値の設定後に取扱いを注意する、土地改変時に調査する」管理では、事業者は規制前に気付かずに汚染し、汚染進行後に莫大な費用・時間・エネルギーを浪費して浄化することとなる。土壤汚染の未然防止は土壤汚染対策法の付帯決議でも求められており、取扱い物質の土壤汚染可能性を事前に把握することは重要である。また築地市場の移転では「土壤からの揮散による市場の食品の汚染」のような基準値設定時に考慮されていない曝露経路が社会問題となり、多様な曝露経路を想定することも重要である。

化学物質の土壤中挙動に関連する既往の研究としては、地圏環境リスク評価システムGERASのように、特定物質の土壤中での挙動予測や健康影響評価等に活用できるモデルが提案されている。これらは代表的な汚染物質のリスク評価に活用できるが、多様な汚染物質の土壤・地下水汚染の可能性を評価するものではない。また、米国では汚染サイトで検出された110物質を評価して土壤汚染の管理濃度レベルを提案する研究・行政施策の例もあるが、事業者が扱う多様な化学物質の土壤汚染の可能性を評価できる研究例はない。

2. 研究の目的

本研究では、「土壤汚染の未然防止」「土壤汚染分野における化学物質リスクの自主管理の促進」のために、未規制物質を含む多様な化学物質による土壤汚染の評価/管理する手法に関して、次の3つの研究を行う。

1) 多様な化学物質の環境排出後の挙動を評価し、どのような物質が土壤を汚染し易いか、どのような曝露経路を考慮する必要があるかを定量的に評価できる評価手法を提案する。

2) 自主管理が求められているPRTR対象物質を事例として、多様な化学物質の土壤中挙動を表すパラメータ等を収集/実測により補間し、体系的に整理したデータベースを構築する。

3) 提案した土壤汚染可能性評価手法の指標としての意義の確認と汚染事例の調査を行う。

3. 研究の方法

1) 多様な曝露経路の想定した土壤汚染評価手法の提案

・汚染物質の土壤中挙動から想定される曝露経路の整理と土壤中挙動を表す主要物性値の選定過去に科学技術振興調整費で行った化学物質の網羅的な曝露経路調査結果(<http://www.anshin.ynu.ac.jp/renkei/>)も活用し、①各種リスク評価書、②リスク評価ツール、③汚染事例、④社会問題となった事象から、土壤汚染由来の多様な曝露経路を網羅的に抽出し、リストを整理した。吸着、気化、拡散、水への溶解、分解など、「土壤中での媒体間移行や土壤中挙動を特徴的に表す物性値等」を、環境中動態予測等に用いられている推算式を用いて、感度解析により選定した。(例えば土壤間隙水への溶解では「水溶解度」・多様な曝露経路毎のリスク(有害性、曝露可能性)スコアリング方法と総合評価尺度の検討抽出された土壤中挙動を表すパラメータに関して、環境中動態予測式等を参考に、土壤中挙動の起こり易さをスコアリングする手法、曝露経路毎の総合的なリスク評価尺度を求める手法を検討した。多様な曝露経路毎のリスクスコアリング方法は、汎用的なMicrosoft社ExcelのVisual Basic等を用いて、曝露経路毎にワークシートで計算できるようにした。

2) 各種化学物質の土壤汚染リスク・挙動・用途情報等の体系的整理・データベース化

対象物質の絞り込みと物性等調査項目の明確化のために、化管法PRTR対象462物質を主として、収集情報を用いて要懸念を選定することとした。有害性、土壤環境中動態パラメータ、用途(取り扱い形態)情報等の収集、整理、解析有害性に関しては、既存情報を活用するが、新たな知見を確認し、データベースを更新した。一般的な物性として水溶解度、沸点、蒸気圧、ヘンリー定数、Pow等、さらに、生分解性及び生物濃縮係数BCFについての情報を調査・集積した。最新の取扱量情報や用途情報も収集した。

土壤環境中での動態関わるパラメータを用いて、物性値等から土壤汚染物質をグルーピングすることについて検討した。

土壤中での水の浸透に伴う移動、気化拡散に伴う移動を測定できる専用の測定装置を作成し、要懸念物質の平衡および移動に関わるパラメータの測定を行い、解析情報は学術論文等で発表する。

土壤中での水の浸透に伴う移動、気化拡散に伴う移動に関する実験等とデータベースの補間土壤への吸着特性に関わるパラメータの知見をまとめ、土壤中での水の浸透に伴う移動、気化拡散に伴う移動に関する専用の測定装置により実測調査も行った。

3) 土壤汚染事例の調査と本研究の有用性の確認

土壤汚染事例を収集し、可能性を評価・比較して、尺度の意義を検証した。“高懸念”と判定された物質については、地下水・土壤

中での汚染状況を確認する。土壌汚染の調査も行い、現在未対策の汚染事例が現実にあることを確認し、本研究の有用性を実証することとした。

4. 研究成果

1) 多様な曝露経路の想定した土壌汚染評価手法の提案

まず、曝露シナリオを網羅的に検討するために、**表1**のように(1)排出媒体(化学物質の排出先となる環境媒体)、(2)中間媒体(ヒトが曝露されるまでに経由する環境媒体)、(3)曝露媒体(ヒトが化学物質を曝露される環境媒体)、(4)曝露経路(ヒトへの曝露経路)の構成要素に整理した。これらを組み合わせる曝露シナリオを作成し、媒体間移行の起こり易さなどを検討、絞り込みを行った。これにより、土壌汚染後に想定すべき曝露シナリオは**表2**のように整理された。従来の土対法では、①④はリスク評価や土壌環境基準の設定などで考慮されているが、⑥⑦等のように十分に考慮されずに社会不安を引き起こしているシナリオも想定する必要があることが分かった。

毒性スコアは、環境基準と同様の考え方で算出した、人の健康保護のための「水域管理参考濃度」「大気管理参考濃度」(高梨, 亀屋, 小林ら: 人の健康保護を考えた自主管理のための環境管理参考濃度の提案と PRTR 対象物質への適用, 環境科学会誌, 18(2), 71-83(2005))を用いて経口と吸入の毒性スコアを定めた。排出スコアは、全国的な化学物質の取扱量情報(15710の化学商品)から取扱量の物質数分布を作成し、取扱量を一桁毎に8クラスに分け、化学物質取扱時の性状や使用用途に関しても考慮してスコアを定めることができた。曝露媒体移行スコアは、まず各曝露シナリオで、化学物質の媒体間移行や分解し易さ等を表す主要な物性値を選定した。次に各物性値を用いて、MNSEMやSimple boxでの移行量算出式を参考に、媒体間での物質移行量が1桁ずつ変化するように区切ってスコアを定めることとした。土壌移行蓄積スコアは、土壌環境までの媒体間移行は媒体移行スコアと同様に考え、更に土壌吸着性や土壌中での分解性、拡散・浸透の起こり易さを考慮して、土壌への蓄積し易さをスコアリングできた。

各スコアを用いて、曝露シナリオ毎に、土壌汚染可能性を点数化し、懸念物質のスクリーニングを試みた。事例として「土壌から物質が地下浸透し、地下水を経口摂取」シナリオを想定して、土壌から地下水への移行のし易さ(媒体移行スコア)を求めると**図1**のよう

表1 曝露シナリオの構成要素

排出媒体	中間媒体	曝露媒体	曝露経路
土壌	土壌	土壌	経口
地下水	大気	大気	経皮
近傍大気	近傍大気	近傍大気	吸入
河川・湖沼水	室内空気	室内空気	
	河川・湖沼水	河川・湖沼水	
	地下水	地下水	
	海水	海水	
	堆積物	魚介類	
	農作物・牧草	農作物・牧草	
	水道水	水道水	
	家畜	乳製品	
		肉類	
		油含有食品	

表2 土壌汚染後に想定すべき曝露シナリオ

- ①土壌の直接摂取(土壌粒子の飛散後の吸入摂取, 手等を介しての摂食(経口摂取)や経皮摂取)
- ②農作物への吸収による経口摂取
- ③農作物・牧草に移行後、家畜等食物への濃縮による経口摂取
- ④土壌から溶出後、地下水、河川水、湖沼水等の経口摂取
- ⑤土壌から溶出後、環境水・堆積物から魚介類等食物への濃縮による経口摂取
- ⑥土壌から揮散後、近傍大気/室内空気の吸入摂取
- ⑦土壌から揮散後、室内油含有食品への濃縮による経口摂取

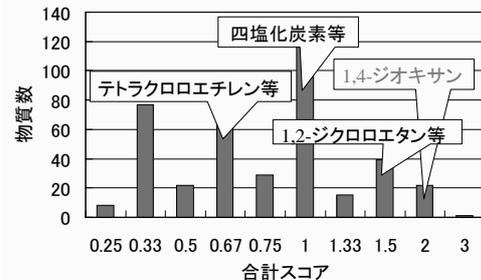


図1 媒体移行スコアの例(土壌→地下水)

になり、例えば現在、未規制物質(今後、環境基準値の設定される)として注目されている1,4-ジオキサンは、相対的に考えて、非常に地下浸透し易い物質であることが分かった。毒性が高く、同様の性状の物質は、同様の環境中挙動や暴露が懸念される。

土壌汚染の未然防止のために、今後、曝露経路毎に情報を精査して、管理の提案をしていくことは、有用と考えられた。

2) 各種化学物質の土壌汚染リスク・挙動・用途情報等の体系的整理・データベース化

「対象物質の絞り込みと物性等調査項目の明確化」のために、化管法 PRTR 対象 462 物質について、収集情報を用いて優先物質を選定し、有害性、土壌環境中動態パラメータ、用途(取り扱い形態)情報等を収集、整理した。主要な物性として水溶解度、沸点、蒸気圧、ヘンリー定数、Pow、さらに、生分解性及び生物濃縮係数 BCF、取扱量や用途情報についての情報を調査し、データベースをまとめた。

「土壌中での水の浸透や気化拡散に伴う移動の測定」のために、土壌中での水の浸透に伴う移動、気化拡散に伴う移動を測定する測定装置を試作し、要懸念物質として、重金属

およびテトラクロロエチレンや 1,4-ジオキサンについて、土壤中での移動の測定を行った。

重金属類については、塩濃度や pH 等の影響、汚染物質の価数や形態より、地下浸透特性を解析することができた。次の多成分系のイオン交換等温式により解析（カチオンでは H^+ と Na^+ 、アニオンでは OH^- と Cl^- を共存イオンとする）できることを明らかにした。地下浸透のし易さがどの程度異なるのかについても、調査によって確認することが出来た。

$$Q_A = \frac{Q_{\max}}{1 + \sum_{k=n}^{\infty} \left(\frac{C_k^{n_k}}{K_k^A} \right) \frac{1}{C_A^{n_A}}} \quad (1)$$

ここで、添字の A は金属イオン、K は共存イオン、 C_A [meq/L]、 C_k [meq/L] は、イオン毎の平衡濃度、 Q_A [meq/kg-dry] は、イオン A の平衡吸着量、 n_A [-]、 n_k [-] はイオン毎の吸着定数、 K_k^A [(meq/L) $^{n_k-n_A}$] は、イオン間の選択係数、 Q_{\max} [meq/kg-dry] は土壤の最大イオン交換容量である。上の結果で得たプロットに対し、(1)式を用いてフィッティングし、吸着等温線とパラメータ n_k 、 K_k^A を求めることができた。

1,4-ジオキサンについては、テトラクロロエチレンと比較しながら土壤への吸着性や水による溶出特性等を測定し、重金属類、POPs 類、農薬類、揮発性有機化合物類のような従来の化学物質と異なり、水にも油にも溶解するため土壤中で特異な挙動（気化しても間隙水に溶解して広がりにくいこと、雨水とともに地下浸透し易い、吸着性は従来の揮発性有機塩素化合物などと大きく異なる）を示すこと、異なる環境中挙動を示すグループであることが、簡易実験によっても確認された。

3) 土壤汚染事例の調査と本研究の有用性の確認

土壤汚染事例を収集、306 件の土壤汚染事例を収集することができた。この内、汚染原因まで書かれている件数は 121 件しかなく、原因不明の汚染も多数在ることが確認された。また土壤汚染原因は主に 9 つの原因にまとめられた。この内、「大気に排出された化学物質の沈着」に着目した。これは、漏洩等による汚染は既に行政による指導や各事業者らにより注意して取り扱われているが、「大気からの沈着」は、事例は少ないものの十分な注意がなされていない。

ここで、多様な化学物質の「大気に排出された化学物質の沈着」の可能性について考察した。表 3 に粒子状物質成分としても排出が想定される幾つかの化学物質の大気への排出基準と土壤汚染対策法の指定基準との関係をまとめた例を示す。更に「大気排出基準に対する土壤汚染対策法の溶出量基準（溶出量基準値がない場合は、同等の値となる地下水環境基準値）」も示した。これは、排出基

準を遵守して大気排出された化学物質の土壤汚染（地下水の飲用による経口摂取を想定）し易さを表す指標となる。数値が大きいほど、比較的、大気に多く排出されやすく、土壤汚染しやすいこととなり、汚染の懸念が大きいと考えられる。過去に沈着による汚染が社会問題となったダイオキシン類や鉛はこの値が大きく、大気沈着による土壤汚染が比較的し易い汚染経路であることが示唆された。

表 3 大気排出基準と土対法等基準との関係

	大気排出基準 mg/m ³	土壤汚染対策法 (溶出量基準) mg/L	地下水 環境基準 mg/L	大気基準/ 土壌・地下 水基準
カドミウム及び その化合物	1	0.01	0.01	1.0E+02
鉛及び その化合物	10 30	0.01 0.01	0.01 0.01	1.0E+03 3.0E+03
フッ素及び その化合物	1 20	0.8 0.8	0.8 0.8	1.3E+00 2.5E+01
ダイオキシン	0.0000001 0.000005	- -	1.E-09 1.E-09	1.0E+02 5.0E+03

そのため、鉛の PRTR 届出データから、周辺の鉛の発生源であることが想定される事業所を調査し、大気への排出が把握できた事業所の周辺約 3.5km 以内で土壤を採取し、鉛の溶出量を測定した。調査（溶出試験）の結果は、図 2 に示すように 15 地点の内、約半数の 8 地点で溶出基準を超過し、事業所から 500m 以上離れた、漏洩等による汚染は考えられにくい地点 11~15 でも汚染が見られ、METI-LIS モデル（経済産業省一低煙源工場拡散モデル）による大気中年平均濃度分布の推算結果（図 2）とも良く一致した。事例を増や

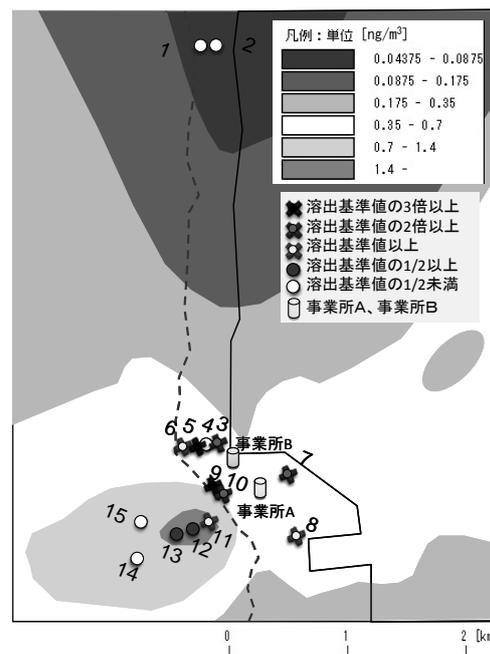


図 2 大気中鉛濃度の推算結果と土壤溶出試験結果との比較

す必要があるが、大気からの沈着が土壤汚染の要因となることが確認できた。同様に、カドミウムや水銀のような毒性が高く、表層に汚染が留まりやすい物質に関しては、大気沈着による土壤汚染の調査の必要性が考えられた。日本では、鉛の大気への排出基準は定められているが、法を遵守して操業しても、長年に亘り大気排出された粒子状物質中の鉛は土壤表層に沈着する。鉛は土壤への吸着性が高く、地下浸透しにくい物質であるため、長年、大気から沈着して表層に蓄積されることによって、土壤環境基準を超過する可能性が示唆される。

このように、多様な汚染経路や暴露経路を評価して、特に未規制・未対策の要懸念物質、要懸念汚染事例を明確にすることは有用と考えられた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1件)

(1) 小林剛、上田裕之、高橋ゆかり、亀屋隆志、大気へ排出された粒子状物質成分の沈着による土壤汚染の可能性の検討、環境情報科学論文集、査読有、Vol.27、2013、233-236(2013)

〔学会発表〕(計 6件)

① グエンチーランビン、久保寺良光、小林剛、亀屋隆志、高橋ゆかり、劉予宇、無機汚染物質の土壤中での残留性・浸透性への塩濃度等の影響の解析、第20回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会、2014、272-274

② 小林剛、森一星、洪沢麻衣、亀屋隆志、藤江幸一、1,4-ジオキサンの不飽和土壤中挙動予測モデルを用いた土壤残留性等の評価、第20回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会、2014、454-456

③ 小林剛、上田裕之、山田尚弘、グエンチーランビン、亀屋隆志、藤江幸一、PRTTR対象物質を例とした土壤汚染可能性のスクリーニング手法の検討、第48回日本水環境学会年会講演集、2014、562

④ 森一星、小林剛、上田裕之、洪沢麻衣、亀屋隆志：1,4-ジオキサンの土壤中挙動と未規制土壤汚染物質の管理の考え方の検討、第16回日本水環境学会シンポジウム、2013、67-68

⑤ 小林剛、上田裕之、山田尚弘、グエンチーランビン、亀屋隆志、汚染未然防止のための多様な化学物質の土壤汚染可能性のスクリーニング手法の検討、環境科学会2013年会、2013、61

⑥ 小林剛、李世明、上田裕之、久保寺良光、高橋ゆかり、劉予宇、大気へ排出された鉛の沈着による土壤汚染の可能性の検討、第19回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会、2013、129-130

〔図書〕(計 1件)

(1) Takeshi Kobayashi, Yuyu Liu, Yukari Takahashi, Takashi Kameya and Yuko Yamada, Springer, Heavy Metal Contamination of Soils - Monitoring and Remediation (Soil Biology, Vol. 44), Chapter 5 : The adsorption equilibrium of Pb and Cd on several soils in various pH solutions, or in the presence of dissolved humic substances, 2015, 105-111

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

現時点では、研究室のホームページなど (<http://ecolab.ynu.ac.jp/>) でタイトルや概要を紹介したのみであるが、本報告書をリンクしたり、その他の解析結果情報の公表を進めながら、HPで上方を周知する予定である。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 剛 (KOBAYASHI TAKESHI)

横浜国立大学・大学院環境情報研究院・准教授

研究者番号：60293172