

検討対象物質に関する情報

「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（第2次答申）」（平成21年9月；中央環境審議会）においては、以下の項目について、環境基準の追加及び見直しを示された。

表1 新たに健康保護に係る水質環境基準として追加する基準項目

項目名	基準値
1,4-ジオキサン	0.05mg/ℓ以下

備考 基準値は年間平均値とする。

表2 新たに地下水環境基準として追加する基準項目

項目名	基準値
塩化ビニルモノマー	0.002mg/ℓ以下
1,2-ジクロロエチレン	0.04mg/ℓ以下
1,4-ジオキサン	0.05mg/ℓ以下

備考 基準値は年間平均値とする。

表3 基準値を見直す項目

項目名	新たな基準値	現行の基準値
1,1-ジクロロエチレン	0.1mg/ℓ以下	0.02mg/ℓ以下

備考 基準値は年間平均値とする。

以下に、項目ごとに、関連する情報を整理して示す。

- 1,4-ジオキサン p. 2～19
- 塩化ビニルモノマー p. 20～28
- 1,2-ジクロロエチレン p. 29～39
 - ・シス体
 - ・トランス体
- 1,1-ジクロロエチレン p. 40～44

○1,4-ジオキサン関係

1. 物質情報

名称	1,4-ジオキサン
CAS No.	123-91-1
元素／分子式	C ₄ H ₈ O ₂
原子量／分子量	88.1
環境中での挙動等	<p>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。</p> <p>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, 2001¹)、化審法に基づく好氣的生分解性試験 (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, 1976²)。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, 2001³)。</p> <p>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 10mg/l において、0.3~0.7 及び 0.2~0.6 であった (通商産業省, 1976²)。</p> <p>土壌分配係数は小さく、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思われる。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。</p>
物理的性状	特徴的な臭気のある無色の液体
比重	1.03 (20°C/4°C)
水への溶解性	水に任意に混和する
ヘンリー定数	0.29 Pa・m ³ /mol (20°C)

2. 主な用途及び生産量 (6. 及び 7. についても参照。)

主な用途	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 19 年)	生産量：4,500 t (15509 の化学商品 化学工業日報社 ⁴)

3. 現行基準等

(1) 国内基準値等

環境基準値 (公共用水域)	0.05mg/l
環境基準値 (地下水)	0.05mg/l
水道水質基準値	0.05mg/l
化管法	第 1 種指定化学物質 (政令番号 113)

(2) 諸外国基準値等

WHO 飲料水水質ガイドライン	なし (第 2 版 ⁵) 0.05mg/l (第 3 版 1 次追補版 ⁶)
USEPA	なし
EU	なし

4. P R T R制度⁷による全国の届出排出量（平成 19 年度）（8. についても参照。）

公共用水域	46, 169kg/年（下水道業を除く排出量；46, 169kg/年）
合計	135, 508kg/年

5. 基準値の導出方法

Yamazaki ら（1994）⁸のラットを用いた飲水投与試験での肝腫瘍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} 相当用量として、 $2.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ 体重/日と算定。これに、体重 50kg、飲用水量 2l/day として、基準値を 0.05mg/l とした。

（以上、「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（第 2 次答申）」において掲載された情報）

出典：

1. 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)
2. 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. (NITE&CERI 初期リスク評価書, 2005c から引用)
3. 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)
4. 15509 の化学商品 (化学工業日報社)
5. WHO 飲料水水質ガイドライン (第 2 版第 2 巻) Guidelines for drinking water quality, 2nd ed. Vol.2. Health criteria and other supporting information. (World Health Organization, 1996) 日本語訳: (社) 日本水道協会
6. 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 3rd ed. Vol.1. Recommendations. (World Health Organization, 2006)
7. 平成 19 年度 P R T R データの概要 - 化学物質の排出量・移動量の集計結果 - (平成 21 年 3 月)
8. Yamazaki, K. et al. (1994) Two-year toxicological and carcinogenesis studies of 1,4-dioxane in F344 rats and BDF1 mice. Proceedings of the Second Asia-Pacific Symposium on Environmental and Occupational Health, 193-198.

6. 製造・輸入量

1,4-ジオキサンの製造・輸入量は近年総じて増加傾向にあるといえる。なお、輸出量については、平成 12 年度における割合を用いて算出した（その後の経年変化については統計情報がない）。なお、平成 19 年における生産量は、4,500t であった¹。

表 6. 1,4-ジオキサン製造・輸入量の経年変化

	国内供給量(t) ²	製造・輸入量(t) ³	輸出量(t) ⁴
H14	4,860	5,800	940
H15	3,293	3,929	636
H16	5,104	6,091	987
H17	5,555	6,629	1,074
H18	5,750	6,862	1,112

- 出典： 1. 15509 の化学商品 化学工業日報社
2. 「国内供給量」＝「製造・輸入量」－「輸出量」

3. 化学物質の製造・輸入量に関する実態調査: 経済産業省
4. 2000年度の製造・輸入量に対する輸出割合 16.2%を用いた((独)製品評価技術基盤機構, 2002)

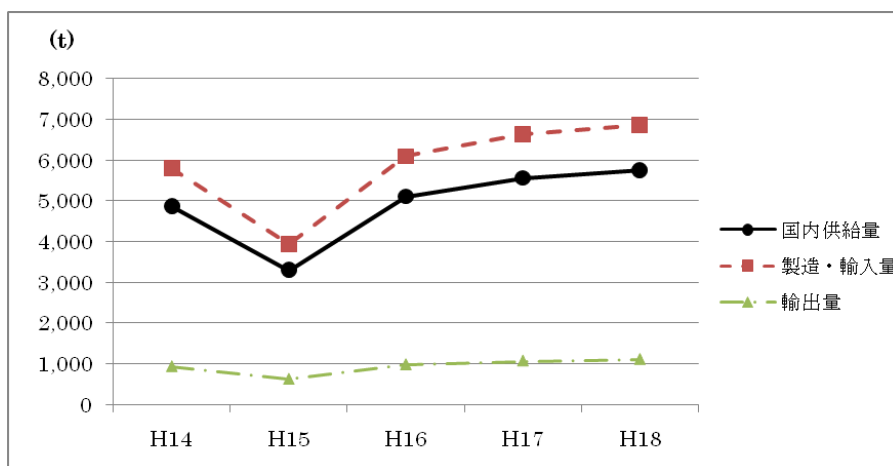


図6. 1,4-ジオキサン製造・輸入量の経年変化

7. 用途等

1,4-ジオキサン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、医薬品製造業、繊維工業、一般機械器具製造業で用いられている。1,4-ジオキサンはセルロース、エステルおよびエーテル類の良い溶剤であり、主として有機合成反応溶剤として使用されている。

表 7-1. 1,4-ジオキサン使用業種、用途等

業種	用途
化学工業	塩素系溶剤の安定剤、抽出・反应用溶剤（動物性および植物性油脂の抽出、パルプ化、ワックス、ニス、ラッカー、接着剤、保湿剤、ゴム、プラスチック）
医薬品製造業	抽出・反应用溶剤（医薬品、化粧品、除草剤、殺虫剤、脱臭くん蒸剤）
繊維工業	溶剤、試薬
一般機械器具製造業	溶剤、洗浄用溶剤

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 2 1,4-ジオキサン(2007年2月発行)、丸善株式会社

・環境省：平成15年度水質汚染未規制物質等排出状況調査報告書

工業用途以外での1,4-ジオキサン排出源として、化学反応(エチレンオキド重合反応)や界面活性剤生成の際の副生成や、1,1,1-トリクロロエタンへの添加('95年まで)、廃棄物からの浸出、家庭排水などがある。

表 7-2. 1,4-ジオキサンの工業用途外発生源

排出源	原因と考えられる工程・過程、根拠等																																				
重合過程の副生成	エチレン化反応（エチレンオキシドの重合反応）は1,4-ジオキサンの副生成機構の一つとして考えられており、排出源として考慮される。この反応を用いて製造される製品にPET（ポリエチレンテレフタート）などがある。																																				
界面活性剤生産/使用	<p>ある種の界面活性剤（主としてアルキルエーテルサルフェート:AES）を生成する際に副生成する（下の反応式）ことが知られていることから、これらの生産及び使用に伴う排出が考慮される。</p> <p>図 1,4-ジオキサンの副生成機構(吉村ら(1998)の図を引用)</p> <p>また、ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤及びその硫酸エステル製造工程においても副生し、洗剤などの製品中に不純物として存在している。</p>																																				
1,1,1-トリクロロエタンの使用/過去の汚染	1,4-ジオキサンは過去（'95年まで）に1,1,1-トリクロロエタンに安定剤として約2-4%含有されていたことから、過去に1,1,1-トリクロロエタンに汚染された地下水が現在排出源となっている可能性あり。Abe は、神奈川県内の地下水調査(n=27)において、1,4-ジオキサンと1,1,1-トリクロロエタンの相関が高い(r=0.87)事を示した。																																				
廃棄物埋立処分場	国立環境研究所の調査によると、4種の廃棄物埋立処分場から埋立試料11検体に関し溶出試験を行った結果、その全てにおいて検出(0.009-0.018mg/L)した。また、29検体の処分場浸出水を調べた結果、廃プラスチック類、金属くず、ゴムくず、陶磁器くず等が埋め立てられている処分場は、当該廃棄物が埋め立てられていない処分場に比べて、浸出水中の1,4-ジオキサン濃度が有意に高いことを明らかにした。																																				
家庭からの排出	<p>一般家庭において使用される洗剤製品（シャンプー、ペーパーション、食器用洗剤など）の主成分である界面活性剤に副生成物として残留していることから、家庭での洗剤製品の使用に付随する1,4-ジオキサンの排出が考えられる。</p> <p>生活排水のみ流入する下水処理場の流入水中で0.0004mg/Lの検出例あり。</p> <p>表 1,4-ジオキサン濃度測定結果概要</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>主成分</th> <th>商品名</th> <th>検体数</th> <th>検出数</th> <th>濃度 (mg/L)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="3">AES (アルキルエーテルサルフェート)</td> <td>台所用合成洗剤</td> <td>2</td> <td>1</td> <td><10-51 mg/L</td> </tr> <tr> <td>シャンプー</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>5.5-41 mg/kg</td> </tr> <tr> <td>ボディシャンプー</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>AES以外の陰イオン界面活性剤</td> <td>浴室用合成洗剤</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>6.4 mg/L</td> </tr> <tr> <td rowspan="3">非イオン界面活性剤</td> <td>台所用合成洗剤</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>洗濯用合成洗剤</td> <td>4</td> <td>0</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>トイレ用洗剤</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>-</td> </tr> </tbody> </table>	主成分	商品名	検体数	検出数	濃度 (mg/L)	AES (アルキルエーテルサルフェート)	台所用合成洗剤	2	1	<10-51 mg/L	シャンプー	4	4	5.5-41 mg/kg	ボディシャンプー	2	0	-	AES以外の陰イオン界面活性剤	浴室用合成洗剤	2	1	6.4 mg/L	非イオン界面活性剤	台所用合成洗剤	2	0	-	洗濯用合成洗剤	4	0	-	トイレ用洗剤	1	0	-
主成分	商品名	検体数	検出数	濃度 (mg/L)																																	
AES (アルキルエーテルサルフェート)	台所用合成洗剤	2	1	<10-51 mg/L																																	
	シャンプー	4	4	5.5-41 mg/kg																																	
	ボディシャンプー	2	0	-																																	
AES以外の陰イオン界面活性剤	浴室用合成洗剤	2	1	6.4 mg/L																																	
非イオン界面活性剤	台所用合成洗剤	2	0	-																																	
	洗濯用合成洗剤	4	0	-																																	
	トイレ用洗剤	1	0	-																																	

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 2 1,4-ジオキサン(2007年2月発行)、丸善株式会社

・環境省：平成15年度水質汚染未規制物質等排出状況調査報告書

- ・吉村孝一、東出勝寿、菅野政幸：洗淨基材の技術動向と液晶形成能を有した香粧品原料について、*Fragrance Journal*, 12月号, 20-27(1998)
- ・国立環境研究所：廃棄物埋め立て処分に起因する有害物質暴露量の評価手法に関する研究：国立環境研究所特別研究報告 平成 6-9 年度
- ・国立環境研究所：廃棄物埋め立て処分における有害物質の挙動解明に関する研究：国立環境研究所特別研究報告 平成 10-12 年度
- ・濃度単位については、文献中において「 $\mu\text{g/L}$ 」と記載されていたものは、「 mg/L 」に換算し記載した。(以下、本資料中において同様。)

8. 公共用水域等への排出量等

平成 13～19 年の PRTR データによると、1,4-ジオキサンの公共用水域への排出量は 23,200～80,362kg/年で推移している。平成 19 年度 PRTR データにおける公共用水域へ排出量の業種内訳は化学工業が 100%であった。

表 8-1. 届出された 1,4-ジオキサンの排出量等の経年変化

年度	排出量(kg/年)					移動量(kg/年)		
	大気	公共用水域	土壌	埋立	合計	下水道	廃棄物	合計
H13	159,834	23,200	-	-	183,034	12,746	2,368,341	2,381,087
H14	183,587	64,303	-	-	247,890	7,673	3,244,339	3,252,012
H15	194,662	80,362	-	-	275,024	12,808	4,059,320	4,072,128
H16	281,643	66,946	-	-	348,589	12,264	4,670,521	4,682,785
H17	95,118	79,101	-	-	174,219	15,112	4,839,501	4,854,613
H18	87,799	65,305	-	-	153,104	11,744	1,411,301	1,423,045
H19	89,339	46,169	-	-	135,508	12,743	1,642,611	1,655,354

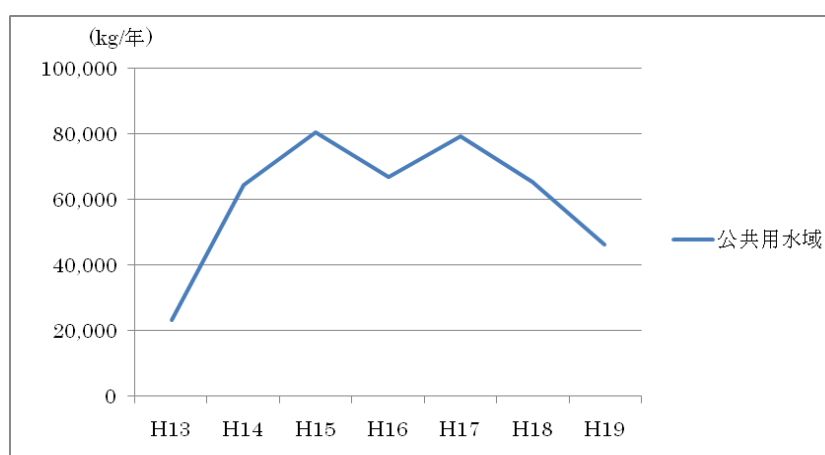


図 8-1. PRTR データによる 1,4-ジオキサンの公共用水域への排出量の経年変化

表 8-2. 1,4-ジオキサンの排出量等に占める業種の内訳

業種 コード	業種名	届出排出量・移動量(kg/年) (平成 19 年度)					
		排出量				移動量	
		大気	公共用 水域	土壌	埋立	下水道	廃棄物
2000	化学工業	61,979	46,169 (100%)	-	-	12,743	1,631,618
2200	プラスチック製品製造業	9,091	-	-	-	-	940
2800	金属製品製造業	8,149	-	-	-	-	5,600
1400	繊維工業	3,600	-	-	-	-	53
1300	飲料・たばこ・飼料製造業	2,700	-	-	-	-	2,400
2500	窯業・土石製品製造業	2,200	-	-	-	-	-
3000	電気機械器具製造業	1,620	-	-	-	-	2,000
合 計		89,339	46,169	0	0	12,743	1,642,611

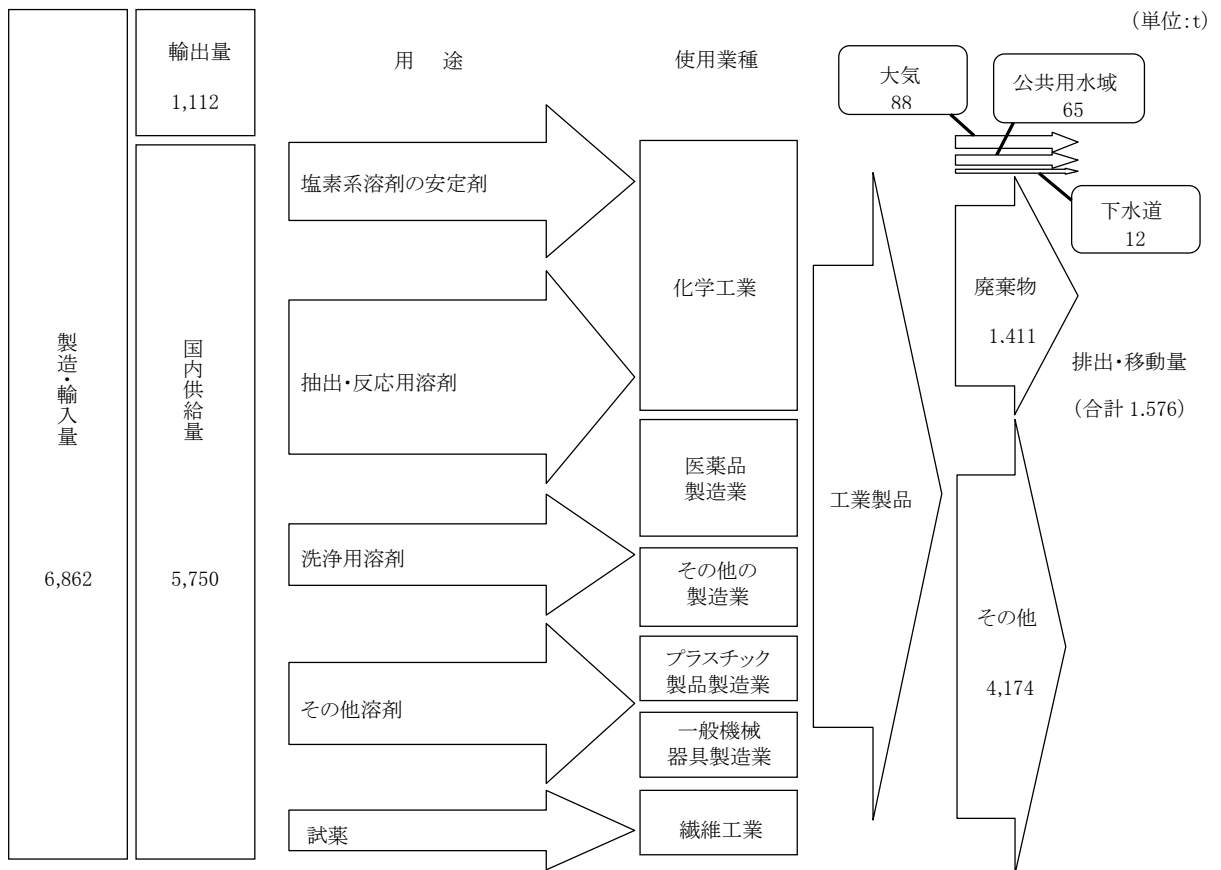


図 8-2. 1,4-ジオキサンのマテリアルフロー (平成 18 年度)

注: 1. 「製造・輸入量」は、「化学物質の製造・輸入量に関する実態調査」(経済産業省)の平成 18 年度の値を示す。

2. 「輸出量」は、平成13年度以降の統計情報がないため、平成12年度の製造・輸入量に対する輸出割合16.2%（「化学物質の排出経路データシート V.1.0」（(独)製品評価技術基盤機構、2004）から算出した値を示す。
3. 「国内供給量」は、「製造・輸入量」から「輸出量」を差し引いた値を示す。
4. 「用途」及び「使用業種」は、「詳細リスク評価書シリーズ2 1,4-ジオキサン」（中西他、2005）を参考に作図した。
5. 「排出・移動量」の「大気」、「公共用水域」、「下水道」及び「廃棄物」は、「平成18年度PRTR届出データ」（環境省）の値を示す。
6. 「その他」は、「国内供給量」から「排出・移動量」を差し引いた値を示す。

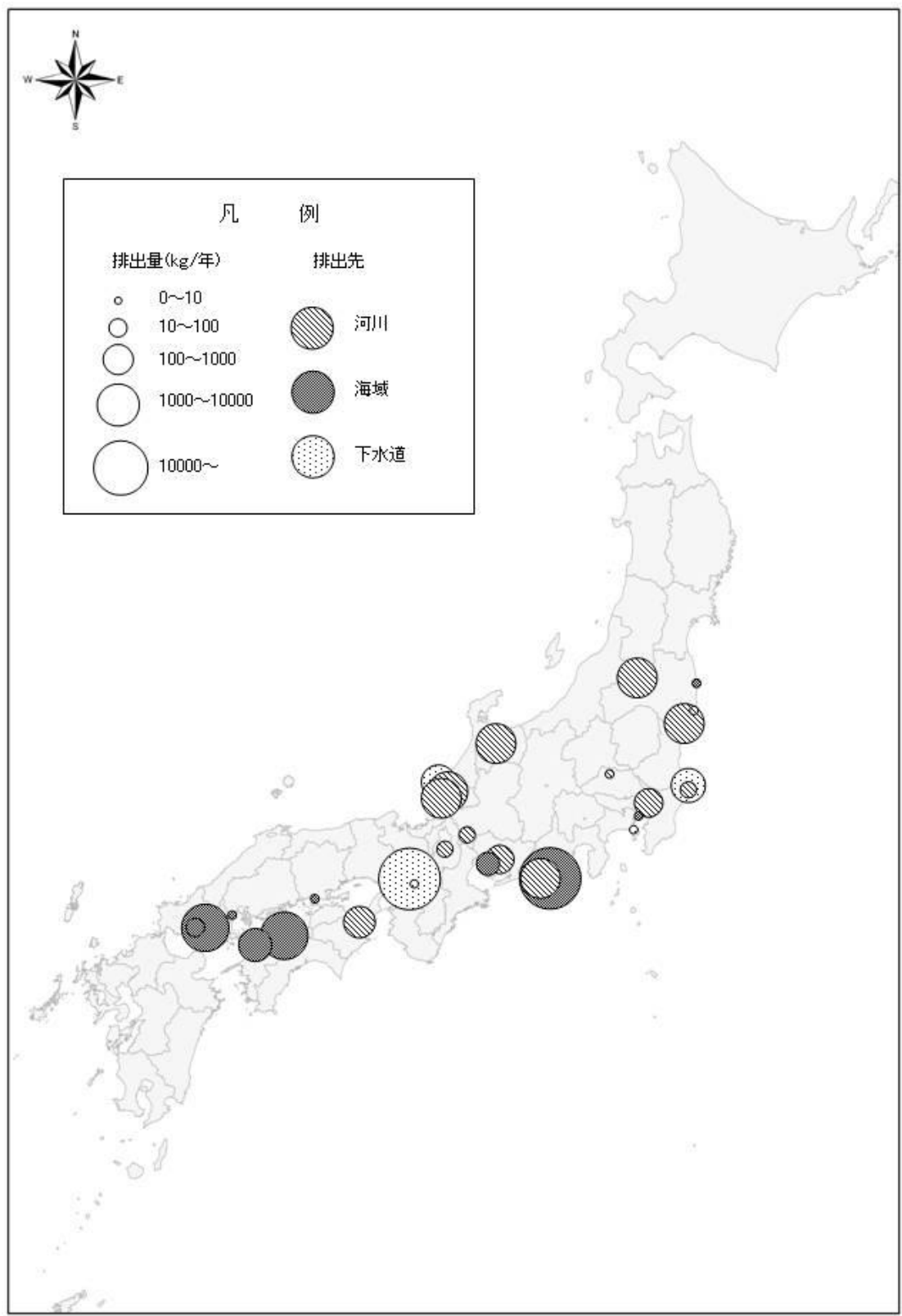


図 8-3. 1,4-ジオキサンの排出量分布（河川、海域、下水道へ排出）

注：「平成 19 年度 PRTR 届出データ」（環境省）に基づいて作成

9. 公共用水域（河川、湖沼、海域）及び地下水における検出状況

1,4-ジオキサンの検出状況は、表 9-1、表 9-2、表 9-3 に示した通り、過去 5 年間では公共用水域（河川、湖沼、海域）及び地下水ともに複数年で基準値*超過、10%値超過がある。また、常時監視以外の調査結果から潜在的に公共用水域等から検出が見られる可能性があると考えられる。

※「基準値」は、測定時点においては、要監視項目としての指針値（環境基準値と同値）。以下、本資料中において同様。

表 9-1. 公共用水域における 1,4-ジオキサンの検出状況（基準値：0.05mg/L）

実施年度	検出地点数/ 測定値点数	検出範囲(mg/L) (平均値)		基準値超過 地点数	基準値の 10%超過 地点数	データソース
		最小値	最大値			
H16	1 / 471	0.005	0.005	0	1	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、H17 年度～H19 年度は自治体の測定計画に基づく結果
H17	15 / 550	0.005	0.042	0	6	
H18	13 / 698	0.005	0.39	2	10	
H19	7 / 766	0.005	0.03	0	6	

表 9-2. 地下水における 1,4-ジオキサンの検出状況（基準値：0.05mg/L）

実施年度	検出地点数/ 測定値点数	検出範囲(mg/L) (平均値)		基準値超過 地点数	基準値の 10%超過 地点数	データソース
		最小値	最大値			
H16	50 / 86	0.0002	1.2	13	43	地下水水質測定結果※
H17	8 / 260	0.0001	0.027	0	2	
H18	6 / 280	0.0002	0.039	0	1	
H19	13 / 280	0.0001	0.63	1	5	

※地下水質測定計画による調査及び自治体による独自調査

<超過原因の整理>

これまでに基準値超過した地点は以下の 2 地点である。

表 9-3. 河川における 1,4-ジオキサン基準値超過地点（基準値：0.05mg/L）

No	都道府県	河川名	地点名	測定結果(mg/L)				
				H16	H17	H18	H19	H20
1	茨城県	大北川(2)	大北川河口	—	—	0.051	0.011	<0.005
2	福井県	黒津川	黒津川(水門)	—	—	0.39	— (※)	0.45

※太字は、基準値の超過を示す。

※黒津川の平成 19 年度は未測定。

※平成 20 年度分の測定結果は、全国的な取りまとめについては現在集計中であるが、基準値超過地点の情報については上記の結果が得られている。

茨城県大北川河口の上流には 1,4-ジオキサンを使用している医薬品製造業(2 事業場)、1,4-ジオキサンを副生成するとされているエチレンオキシド関係の工程を有する化学工業(1 事業場)が存在している。これらの事業場に対し、自治体による排出抑制の指導がなされ、平成 19 年度(0.011mg/L)、平成 20 年度 (<0.005mg/L)の測定結果となっており、基準値以下の検出となっている。

福井県黒津川(水門)上流には 1,4-ジオキサンを副生成するとされているテレフタル酸とエチレングリコールからポリエチレンテレフタレートを製造(重合)する工程を有するポリエステル製造工場(2 事業場)が存在している。平成 19 年度は測定されていなかったが、平成 20 年度は、基準値を超過(0.45mg/L)している。これらの事業場では、排水中の 1,4-ジオキサンを処理する施設の整備が進めている。

<その他の検出事例>

1,4-ジオキサンについては、公共用水域及び地下水の測定計画に基づく常時監視調査以外に、下記の高濃度検出事例が存在する。

(1) 利根川流域

平成 20 年 3 月下旬に、東京都の浄水場から 1,4-ジオキサンが検出された事を受け、関係機関が利根川水系において実施した利根川水系河川及び秋山川下流地域地下水に係る水質調査結果は以下の通りであり、利根川の広範囲において検出が見られた。発生源と考えられた廃棄物処理業者は、受け入れた廃液を活性汚泥処理等により処理し、その処理水を秋山川に放流する下水道に投入していたが、1,4-ジオキサンは廃棄物処理及び下水処理(活性汚泥)では浄化処理できず、公共用水域を流下したと考えられる。

表 9-4. 利根川水系における 1,4-ジオキサン最高濃度の検出状況

河川名	地点名	最高濃度 (単位: mg/L)	調査日	参考 (大古屋橋と の直線距離)
秋山川	大古屋橋	4.9	H20. 3. 13	—
渡良瀬川 (秋山川合流後)	藤岡大橋	0.25	H20. 3. 16	約 8km
利根川 (渡良瀬川合流後)	利根川橋 (左岸)	0.046	H20. 3. 16	約 20km
江戸川	庄和原水	0.017	H20. 3. 16	約 42km
利根川下流	栄橋	0.012	H20. 3. 17	約 70km

※太字は、指針値(当時)を超過。

表 9-5. 秋山川下流地域における 1,4-ジオキサン検出状況

	検出状況			最高濃度 (単位：mg/L)	調査日
	超過 地点数	検出 地点数	調査 地点数		
秋山川下流地域	0	5	17	0.045	H20. 3. 18、3. 25

(2) 綾川水域 (香川県)

平成 17 年 1 月に綾南町における水道水質検査で 1,4-ジオキサンが水道水質基準値を超過したことを受け、香川県等が実施した綾川水域における綾川水域及び周辺 (綾南町・綾上町) 地下水に係る水質調査によると河川から最大で 5.1mg/l、地下水で最大 0.1mg/l の検出がみられた。発生源として考えられた流域に所在する産業廃棄物処分場に対しては、自治体から排水の適正管理が指導されている。

なお、本事例については、地下水においても基準値超過が確認されている。その後の香川県による調査の結果、平成 16 年度末には、基準値を満足している。

(3) その他水域での調査

1) 多摩川水系における検出*

多摩川水系における 1,4-ジオキサンの動態調査に関する文献情報によると、上流域の調査地点から広く検出されている。また、支川や下水道からの流入負荷量の積算値は実測による負荷量とよく一致しており、1,4-ジオキサンの大半が分解等せずに河川を流下していると考えられている。

表 9-6. 多摩川水系における 1,4-ジオキサン検出状況

測定河川	1,4-ジオキサン濃度(単位：mg/L)	
多摩川本川	0.0005(0.00002-0.0008)	
多摩川支川	平井川(多西橋)	0.0001(0.0001-0.0001)
	秋川(東秋川橋)	0.00003(0.00002-0.00003)
	谷地川(新旭橋)	0.0005(0.0004-0.0006)
	南浅川(横川橋)	0.00004(0.00003-0.00004)
	浅川(高幡橋)	0.0006(0.0005-0.0007)
	大栗川(報恩橋)	0.0005(0.0004-0.0005)
	平瀬川(平瀬橋)	0.0006(0.0006-0.0006)
	野川(兵庫橋)	0.0004(0.0004-0.0004)

※出典：鈴木俊也、五十嵐剛、宇佐美美穂子、安田和男、矢口久美子：東京都多摩地区の地下水及び河川水中 1,4-ジオキサンの調査，水環境学会誌，28，139-143(2005)

2) 川崎市河川、海域、地下水における検出※

川崎市の地下水および公共用水域における 1,4-ジオキサン実態調査は 2001～2005 年に実施されており、結果を下表のとおりであり、海域は川崎港内と港外と河川では 1,4-ジオキサンは全検体から検出された。地下水には 95 検体中 89 体で検出された。

表 9-7. 川崎市における地下水、公共用水域の 1,4-ジオキサンの実態調査結果

水域	検出検体数	検出率	検出濃度範囲 (単位：mg/L)		基準値 超過数	超過率
河川	9/9	100%	0.00018	0.00083	0/9	0%
海域	14/14	100%	0.00045	0.0031	0/14	0%
地下水	89/95	94%	<0.00002	0.056	1/95	1%

※出典：西村和彦、千田千代子：川崎市における地下水及び公共用水域中の 1,4-ジオキサンの実態調査，川崎市公害研究所年報，第 31 号(2004)

3) 東京都（地下水）における検出

平成 14 年に東京都立川市内の水道水源井戸で水道局が目安としている 1,4-ジオキサンの基準 0.03mg/L を超える濃度が検出された。その後の追跡調査で立川市及び昭島市の 2 本の井戸で目安の基準 (0.03mg/L) を超えた (立川市：0.040mg/L、昭島市：0.054mg/L)。以降、東京都において 2 本の井戸で継続調査を実施している。原因については、判明していない。これまでの年平均値については、以下の表のとおりである。

表 9-8. 立川市及び昭島市における 1,4-ジオキサン年平均値の経年変化 (単位：mg/L)

	H14	H15	H16	H17	H18	H19
立川市	0.043	0.03	0.003	0.014	0.005	0.005
昭島市	0.021	0.029	0.017	0.027	0.039	0.045

なお、上述とは別に、東京都においては平成 16 年度から、概況調査として 1,4-ジオキサンの測定を開始しているが、これまで指針値 (当時) を超える値は検出されていない。

4) 柏市（地下水）における検出

平成 16 年に基準値を超過している。周囲に工場・事業場等の発生源はなく、原因については不明である。平成 19 年度の再調査においても、6 地点のうち 5 地点で検出、1 地点で基準値を超過している。柏市では、今後、経過観察を継続することとしている。

10. 排水中における濃度等

(1) 環境省による調査結果

平成 20 年度に環境省が実施した 1,4-ジオキサンの排出状況に関する実態調査 (51 事業所) の結果を以下に示す。

採水は、原則として事業場から公共用水域又は下水道へ排出する手前（排出口付近、または排水処理後）とし、1事業所あたり1箇所とした。なお、廃液としてのみ1,4ジオキサンを処分している場合は、廃棄物として回収される前の廃液中から採取した。

表 10-1. 1,4-ジオキサンの事業場別排出状況

No.	産業中分類	産業細分類	PRTR報告値		排水量 (m ³ /日)	濃度分析結果	
		名称	公共水域 への排出量 (kg/年)	下水道 への排出量 (kg/年)		廃液の 回収前 (mg/L)	公共用水域等 への排出前 (mg/L)
1	繊維工業	化学繊維製造業	300	0	28,378		0.019
2	繊維工業	化学繊維製造業	3,400	0	29,283		0.19
3	繊維工業	化学繊維製造業	190	0	19,379		0.038
4	化学工業	石油化学系基礎製品製造業	0	0	40,178		0.012
5	化学工業	環式中間物・合成染料・有機顔料製造業	0	35	329		<0.005
6	化学工業	環式中間物・合成染料・有機顔料製造業	1,400	0	334		1.5
7	化学工業	環式中間物・合成染料・有機顔料製造業	0	0	428		0.52
8	化学工業	プラスチック製造業	1,600	0	2,712,329		0.005
9	化学工業	その他の有機化学工業製品製造業	0	0	44		<0.005
10	化学工業	その他の有機化学工業製品製造業	1,700	0	288		<0.005
11	化学工業	その他の有機化学工業製品製造業	0	0	19		44
12	化学工業	その他の有機化学工業製品製造業	490	0	965		0.026
13	化学工業	その他の有機化学工業製品製造業	0	0	480		0.033
14	化学工業	その他の有機化学工業製品製造業	0	0	342		<0.005
15	化学工業	その他の有機化学工業製品製造業	0	2,700	123		0.14
16	化学工業	その他の有機化学工業製品製造業	45,000	0	895		30
17	化学工業	その他の有機化学工業製品製造業	0	0	110		0.006
18	化学工業	界面活性剤製造業(石けん、合成洗剤を除く)	0	7	192		0.74
19	化学工業	医薬品原薬製造業	0	3,000	0.1		0.019
20	化学工業	医薬品原薬製造業	6,400	0	4		8
21	化学工業	医薬品原薬製造業	0	0	27		<0.005
22	化学工業	医薬品原薬製造業	0	0	-		<0.005
23	化学工業	医薬品製剤製造業	0	0	800		0.019
24	化学工業	医薬品原薬製造業	0	0	253		0.45
25	窯業・土石製品製造業	板ガラス加工業	0	0	3,140		<0.005
26	金属製品製造業	その他の金属表面処理業	0	0	100		0.005
27	金属製品製造業	その他の金属表面処理業	0	0	-	550	
28	金属製品製造業	その他の金属表面処理業	0	0	69		0.033
29	金属製品製造業	他に分類されない金属製品製造業	0	0	33		0.012
30	一般機械器具製造業	-	0	0	351		<0.005
31	化学工業	環式中間物・合成染料・有機顔料製造業	0	0	2,800		<0.005
32	化学工業	合成ゴム製造業	0	0	1		0.34
33	化学工業	その他の有機化学工業製品製造業	0	0	-		<0.005
34	化学工業	その他の有機化学工業製品製造業	0	0	296		0.032
35	化学工業	その他の有機化学工業製品製造業	12	0	6		<0.005
36	化学工業	その他の有機化学工業製品製造業	52	0	-		<0.005
37	化学工業	その他の有機化学工業製品製造業	0	9,000	451		1200
38	化学工業	塗料製造業	0	0	0.2		<0.005
39	化学工業	塗料製造業	0	0	0	190000	
40	化学工業	医薬品原薬製造業	8	0	1		<0.005
41	化学工業	医薬品原薬製造業	0	0	433		<0.005
42	化学工業	医薬品製剤製造業	0	0	342		0.011
43	化学工業	医薬品原薬製造業	23	0	189		1.5
44	化学工業	医薬品製剤製造業	0	0	2		<0.005
45	化学工業	ゼラチン・接着剤製造業	0	0	-		<0.005
46	化学工業	他に分類されない化学工業製品製造業	0	0	-		0.044
47	化学工業	他に分類されない化学工業製品製造業	0	0	5		<0.005
48	金属製品製造業	溶融めっき業(表面処理鋼材製造業を除く)	0	0	-		0.044
49	金属製品製造業	その他の金属表面処理業	0	0	87		<0.005
50	一般機械器具製造業	半導体製造装置製造業	0	0	-		<0.005
51	電気機械器具製造業	音響部品・磁気ヘッド・小型モータ製造業	0	0	-		<0.005

- 注：1. 採水・ヒアリング調査は、「平成 20 年度水質汚濁未規制物質等排出状況調査報告書」（環境省、2009）において、公共用水域水質測定結果及び平成 18 年度 PRTR 届出データに基づき、1,4-ジオキサンの排出量が多いと考えられる 51 事業場を対象として実施された。
2. 「濃度分析結果」の「公共用水域等への排出前」のうち、No. 5～7、11、14、15、18、21、28、32、34、37、41、42、44、48、50、51 は下水道に排水される。
3. 1 日あたり排水量（m³/日）は、すべての事業場に年間排出量を 365 日稼働を前提に算出。

1,4-ジオキサンの排水の濃度分析結果が、比較的高濃度（0.5mg/L（環境基準の 10 倍値に相当）を超過）であった事業場の詳細は表 10-2 のとおりである。

表 10-2. 1,4-ジオキサンの排水の濃度分析結果が 0.5mg/L を超えた事業場の概要

No.	産業中分類	産業細分類	排水量 (m ³ /日)	濃度分析結果 (mg/L)	採水時のヒアリング調査による使用、排出等の状況
		名称			
6	化学工業	環式中間物・合成染料・有機顔料製造業	334	1.5	生産工程で使用し、廃液は廃棄物として排出。製品の洗浄水が排水処理に移行し、中和・活性汚泥処理・凝集沈殿後、下水道（工業団地共同の排水処理場）に排出。
7	化学工業	環式中間物・合成染料・有機顔料製造業	428	0.52	生産工程では使用しておらず、実験室での使用。廃液のほとんどは廃棄物に移行。排水は活性汚泥処理後、下水道に排出。
11	化学工業	その他の有機化学工業製品製造業	19	44	有機溶剤の蒸留リサイクル事業を実施。蒸留工程はクローズであり、廃溶剤は業者が引き取り。工場内の排水（床にこぼれたもの）は中和処理後、下水道に排出。
16	化学工業	その他の有機化学工業製品製造業	895	30	生産工程で、溶剤として使用し、廃液は蒸留し再利用。蒸留後の残液は焼却処理。蒸留残液の一部と設備洗浄水が排水処理に移行し、中和・凝集沈殿・生物膜処理・凝集沈殿・活性汚泥処理・嫌気性処理後、河川に排水。
18	化学工業	界面活性剤製造業（石けん、合成洗剤を除く）	192	0.74	排水系統と当該物質使用系統は分けており、廃液は廃棄物回収業者へ。洗剤の製造工程の洗浄水に含まれる可能性あり。排水は凝集沈殿後に、下水道に排出。
20	化学工業	医薬品原薬製造業	4	8	スクラバーからの排水が、中和・活性汚泥処理・凝集沈殿後、河川に排出。一部は、廃棄物として排出。
37	化学工業	その他の有機化学工業製品製造業	451	1200	廃液は蒸留、回収を実施。蒸留後の一部が排水処理に移行し、次亜塩素酸処理、活性汚泥処理し下水道に排出（最終的に、他系統の排水により約2倍に希釈される）。
43	化学工業	医薬品原薬製造業	189	1.5	廃液は蒸留し、再利用。一部は焼却。排水は、中和・活性汚泥処理・凝集沈殿後、河川に排出。

- 注：1. 表 10-1 のうち、排水中の濃度分析結果が比較的高濃度（0.5mg/L を超えたもの）であった 8 事業場を対象とした。
2. 左端の「No.」は、表 10-1 と対応する。

（2）その他

各種文献調査による 1,4-ジオキサンの排水処理前後の事業場別濃度分析結果は表 10-3 のとおりである。

表 10-3. 1,4-ジオキサン排水処理前後の事業場別濃度分析結果（文献調査）

No.	産業中分類	産業細分類	排水量 (m ³ /日)	濃度分析結果			出典
		名称		処理前 (mg/L)	処理後 (mg/L)	削減率 (%)	
1	繊維工業		200	0.140 0.220	0.150 0.350	-7 -59	①
2	繊維工業	絹紡績業			0.150		②
3	化学工業		400		0.100 0.520		①
4	化学工業		8,000	0.0003	0.0002	33	①
5	化学工業			0.170 0.067			①
6	化学工業		250		4.020		③
7	化学工業		1,200		0.0004~ 0.0011		③
8	化学工業	その他の無機化学工業製品製造業			0.100		②
9	化学工業	写真感光材料製造業					②
10	化学工業	その他の有機化学工業製品製造業			0.0002		②
11	化学工業	その他の有機化学工業製品製造業					②
12	電気機械器具製造業		700	0.0016	0.0018	-13	①
13	電気機械器具製造業		500		0.0015		①
14	電気機械器具製造業		90	0.0011	0.0012	-9	①
15	電気機械器具製造業		20	11.000			①
16	電気機械器具製造業	その他の電子部品製造業			0.002		②
17	電気機械器具製造業	磁気テープ・磁気ディスク製造業			0.0015		②
18	電気機械器具製造業	電気音響機械器具製造業			0.0012		②
19	輸送用機械器具製造業		50		0.0037		①
20	輸送用機械器具製造業		350	<0.0001	0.0007	<-600	①
21	輸送用機械器具製造業	自動車部部品・附属品製造業			0.004		②
22	輸送用機械器具製造業	自動車部部品・附属品製造業			0.0007		②
23	金属製品製造業		130		0.0002		①
24	金属製品製造業			0.0044	0.0037	16	①
25	金属製品製造業	金属熱処理業			0.0002		②
26	水道業	下水道処理施設維持管理業	60,000	0.0004	0.0003	25	①
27	水道業	下水道処理施設維持管理業	600,000	0.0025	0.0044	-76	①
28	水道業	下水道処理施設維持管理業	230,000	0.0500	0.0430	14	①
29	水道業	下水道処理施設維持管理業	200,000	0.0004	0.0005	-33	①
30	水道業	下水道処理施設維持管理業	200,000		0.0036~ 0.097		③
31	水道業	下水道処理施設維持管理業	300,000		0.0017~ 0.003		③
32	水道業	下水道処理施設維持管理業	70,000		0.0010~ 0.088		③
33	水道業	下水道処理施設維持管理業			0.0086~ 0.150		②
34	水道業	下水道処理施設維持管理業		0.00063~ 0.00130	0.00150~ 0.00190	-202~ -15	④
35	水道業	下水道処理施設維持管理業		0.00023~ 0.00049	0.00052~ 0.00064	-143~ -31	④
36	水道業	下水道処理施設維持管理業		0.00029~ 0.00077	0.00075~ 0.00088	-159~ -14	④
37	(合併浄化槽)		1,100		0.0008~ 0.0460		③
38	(合併浄化槽)		800		0.0008~ 0.0011		③

- 出典：①「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」（庄司・安部、2001）（用水と排水：43（12）：1046-1052）
 ②「水道における化学物質の毒性、挙動及び低減化に関する研究報告書（厚生科学研究平成12年度）」（眞柄他、2000）
 ③「Distribution of 1,4-dioxane in relation to possible sources in the water environment」（Abe A、1999）（the Science of the Total Environment：227:41-47）
 ④「詳細リスク評価書シリーズ2 1,4-ジオキサン」（中西他、2005）

11. 処理技術に関する状況

1,4-ジオキサンの排水処理は、従来から一般に行われている加圧浮上、凝集沈殿のような物理化学的処理や、活性汚泥法のような生物処理による除去が困難とされている。このため、より有効かつ、省コストな処理技術の開発が更に必要と考えられる。例えば、NEDOにおいては、促進酸化処理と生物処理等を組み合わせることにより、1,4 ジオキサンの高効率分解処理と、省エネルギー化を図るシステムの構築に向けた研究開発が進められている。

なお、文献情報から得られる 1,4-ジオキサンに適用可能とされている排水処理技術とその概要は以下の通りである。

表 11-1. 適用可能な排水処理技術とその概要 (1,4-ジオキサン)

排水処理技術	原理	適用条件	検証事例
オゾン処理	水中でオゾンとの化学反応を生じさせることにより、分解可能な物質へと分解する。	高度な処理施設が必要。	<ul style="list-style-type: none"> ・上水場の高度浄水処理系（オゾン処理）では凝集沈殿水中で除去率 50%程度であった。(①) ・低濃度 (5mg/L) における除去率は 60%以下、高濃度(100mg/L)における除去率は 40%以下であった (②)。
活性炭吸着法	有機塩素系化合物は活性炭に吸着されやすいため、よって排水中の成分を活性炭に吸着させて排水から除去する。	吸着した後の活性炭を処理することが必要。また、本物質は他物質と比較して活性炭吸着率が低い。	<ul style="list-style-type: none"> ・除去率は、20ppm という濃度で、20-30%程度 (③)。 ・塩素処理又は 5ppm の粉末活性炭処理、GAC(粒状活性炭)沈着池では除去効果がない (①)。 ・活性炭処理等の従来技術ではほとんど処理されない。(④)

出典：・「新・公害防止の技術と法規 2008 水質編Ⅱ」（公害防止の技術と法規 編集委員会）
 ・「化学物質の初期リスク評価書」（独立行政法人 製品評価技術基盤機構）
 ・「水質基準の見直しにおける検討概要（平成 15 年 4 月 厚生科学審議会・生活環境水道部会・水質管理専門委員会）」
 ・「1,4 ジオキサンの水源での実態及び高度上水処理における挙動について」（宮田・塩出、2004、水道協会雑誌 73(4)：2-10 (①)
 ・「ジオキサン含有排水のオゾン処理」（森田、2005、化学と工業 79(9):408-414 (②)
 ・「活性炭による 1,4 ジオキサン除去」（久保・藤田、20005、香川県環境保健研究センター所報 4:188-190 (③)
 ・「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」（庄司・安部、2001、用水と排水 43(12):1046-1052) (④)

なお、多摩川水系の下水処理場放流水に対して実施された 1,4-ジオキサンに係る調査文献では、各処理場の放流水中の 1,4-ジオキサン平均濃度は流入水と同程度であり、1,4-ジオキサンは下水処理場の活性汚泥法による処理ではほとんど負荷量が低減していないとの報告がある。

表 11-2. 多摩川水系の下水処理場放流水中の 1,4-ジオキサンの検出状況

処理場	処理水量 ($\times 10^3 \text{m}^3/\text{日}$)		1,4-ジオキサン濃度 (mg/L)				1,4-ジオキサン負荷量 (g/日)			
	流入	流出	流入		流出		流入		流出	
	平均	平均	範囲	平均	範囲	平均	範囲	平均	範囲	平均
A	156	131	0.0017 -0.0028	0.00216	0.00177 -0.00256	0.00205	273 -443	337	234 -326	269
B	69	69	0.0007 -0.00131	0.00108	0.0004 -0.00173	0.00101	50 -86	75	28 -113	69
C	51	47	0.0006 -0.00101	0.00078	0.00059 -0.00080	0.00068	28 -75	40	28 -33	31
D	59	59	0.0004 -0.0006	0.00052	0.0005 -0.0006	0.00055	21 -36	31	26 -37	32
E	202	185	0.001 -0.00126	0.00115	0.0011 -0.0013	0.00118	186 -343	230	201 -246	216
F	91	90	0.0002 -0.0005	0.00031	0.0002 -0.0004	0.0003	18 -46	28	17 -37	28

※出典：鈴木俊也、五十嵐剛、宇佐美美穂子、安田和男、矢口久美子：東京都多摩地区の地下水及び河川水中 1,4-ジオキサンの調査，水環境学会誌，28，139-143(2005)

(参考) 処理の現状 (採水・ヒアリング調査)

平成 20 年度の環境省による実態調査における 51 事業場へのヒアリング調査の結果によれば、1,4-ジオキサンの処理方法等の現状は、表 11-3 のとおりである。

表 11-3. 1,4-ジオキサンの処理方法等の現状 (採水・ヒアリング調査)

処理方法等	排水以外				排水	
	廃棄物回収	焼却	再利用	全量製品	排水処理あり	排水処理なし
事業場数 (割合)	27 (54%)	6 (12%)	7 (14%)	3 (6%)	33 (66%)	3 (6%)
	40 (80%)				36 (72%)	

- 注：1. 「平成 20 年度水質汚濁未規制物質等排出状況調査報告書」(環境省、2009) に基づいて作成した。
 2. 採水・ヒアリング調査は、公共用水域水質測定結果及び平成 18 年度 PRTR 届出データに基づき、1,4-ジオキサンの排出量が多いと考えられる 51 事業場 (1 事業場は「処理方法等」未回答) を対象として実施された。
 3. 「処理方法等」を複数採用している事業場があるため、各項目の総合計は 50 事業場と、「排水以外」の合計は 40 事業場と一致しない。
 4. 「事業場数」の「(割合)」は 50 事業場に対する割合を示す。

また、「排水処理あり」とされた事業場における排水処理方法は表 11-4 のとおりである。

表 11-4. 1,4-ジオキサンの排水処理方法の現状（採水・ヒアリング調査）

排水処理方法	凝集沈殿	浮上分離	ろ過	中和	酸化還元	活性汚泥処理	生物膜処理	嫌気性処理	活性炭吸着	膜処理	高温燃焼
事業場数 (割合)	16 (48%)	2 (6%)	4 (12%)	20 (61%)	2 (6%)	16 (48%)	1 (3%)	5 (15%)	1 (3%)	1 (3%)	2 (6%)

注：1. 表 11-3 のうち、「排水処理あり」の 33 事業場を対象とした。

2. 「排水処理方法」を複数採用している事業場があるため、各項目の総合計は 33 事業場と一致しない。

3. 「事業場数」の「(割合)」は 33 事業場に対する割合を示す。

12. 代替物質への変換の可能性について

「平成 13 年度～平成 15 年度 PRTR フォローアップ調査」（環境省）〔事業場へのアンケート調査〕によると、1,4-ジオキサンの代替物質として、エタノールが化学工業における試薬用途に、またメチルエチルケトンが溶剤用途に使用されているという事業者からの報告があった。

○塩化ビニルモノマー関係

1. 物質情報

名称	塩化ビニルモノマー
C A S No.	75-01-4
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, 1999¹⁾。</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, 1999¹⁾。</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, 1999¹⁾。</p> <p>水環境中では加水分解はされず、水の付加反応による半減期は10年以上 (Gangolli, 1999²⁾ や数年 (GDCh BUA, 1989³⁾ の報告がある。</p> <p>また、化審法に基づくクロードボトルを用いた好氣的成分解性試験 (28日間) では、難分解性と判定されている。被験物質濃度2.04mg/l及び10.2mg/lのBODに基づく分解率は16%及び3%である (通商産省, 1997⁴⁾。一方、特定の菌や類似構造の物質に馴化された菌には生分解されると考えられる (NITE&CERI 初期リスク評価書, 2005a⁵⁾。</p> <p>生物濃縮性はオクタノール/水分配係数 (logPow) の測定値が1.46であることより、濃縮性がない、又は低いと判定される (通商産業, 1997⁴⁾。</p> <p>BCF 測定値には次のデータが存在する。10 未満 (ゴールデンイドフイッシュ)、40 (藻類) (Freitag, 1985⁶⁾。</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; 20°C/4°C)
水への溶解性	8.81g/l (25°C)
ヘンリー定数	2,820 Pa・m ³ /mol (24°C)

2. 主な用途及び生産量

主な用途	ポリ塩化ビニル、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデンー塩化ビニル共重合体の合成原料
生産量等 (平成 19 年)	生産量 : 3,141,659t/年 輸出量 : 902,431t/年 (15509 の化学商品 化学工業日報社 ⁷⁾)

3. 現行基準等

(1) 国内基準値等

環境基準値（公共用水域）	0.002mg/l（要監視項目指針値）
環境基準値（地下水）	0.002mg/l
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	0.005mg/l（第2版 ⁸ ） 0.0003mg/l（第3版 ⁹ ）
USEPA	0.002mg/l
EU	0.0005mg/l

4. P R T R制度¹⁰による全国の届出排出量（平成19年度）

公共用水域	7,665kg/年（下水道業を除く排出量；7,665kg/年）
合計	303,341kg/年

5. 基準値の導出方法等

Feron ら(1981)¹¹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 $0.0875 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ となる。体重50kg、飲水量2l/dayとして、指針値（地下水にあつては基準値）を0.002mg/lとした。

（以上、「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（第2次答申）」において掲載された情報）

出典：

1. WHO (1999) .IPCS Environmental Health Criteria No.215 : Vinyl Chloride. World Health Organization, Geneva, Switzerland.
2. Gangolli, S. (1999) The Dictionary of Substances and their Effects, 2nd ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge. (NITE&CERI 初期リスク評価書,2005a から引用)
3. GDCh BUA, German Chemical Society-Advisory Committee on Existing Chemicals of Environmental Relevance (1989) Vinyl Chloride (Chloroethene). BUA Report No.35, S. Hirzel Verlag, Stuttgart. (NITE&CERI 初期リスク評価書,2005a から引用)
4. 通商産業省 (1997) 通商産業省広報 (1997年12月26日), 製品評価技術基盤機構 化学物質管理情報 (NITE&CERI初期リスク評価書,2005aから引用)
5. 化学物質の初期リスク評価書 クロロエチレン (別名塩化ビニル) (NITE&CERI,2005a)
6. Freitag, D., Ballhorn, L., Geyer, H. and Korte, F (1985) Environmental hazard profile of organic chemicals. Chemosphere, 14, 1589-1616 (NITE&CERI 初期リスク評価書,2005a から引用)
7. 15509 の化学商品 (化学工業日報社)
8. WHO飲料水水質ガイドライン (第2版第2巻) Guidelines for drinking water quality, 2nd ed.Vol.2.Health criteria and other supporting information. (World health Organization,1996) 日本語訳：(社)日本水道協会
9. WHO飲料水水質ガイドライン (第3版) Guidelines for drinking water quality, 3rd ed.Vol.1.Recommendations. (World Health Organization,2004) 日本語訳：(社)日本水道協会
10. 平成19年度P R T Rデータの概要 -化学物質の排出量・移動量の集計結果- (平成21年3月)

6. 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6. 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)

7. 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氣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氣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。

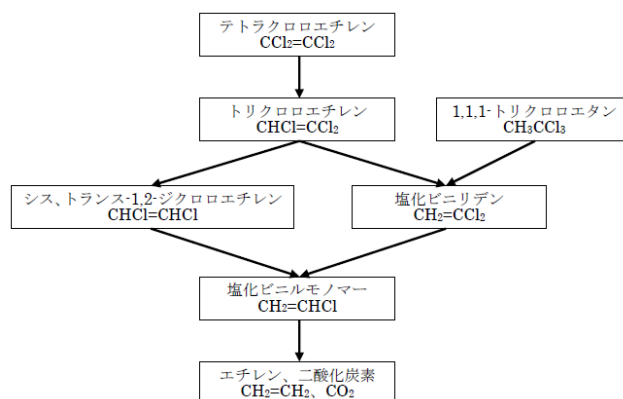


図7. 地下におけるテトラクロロエチレン等の分解の代表的経路*

※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)61頁図II.より改変

表7. 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)	—
trans-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)	—
塩化ビニリテン※	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)

8. 国内供給量、排出量

(1) 国内供給量

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8-1. 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

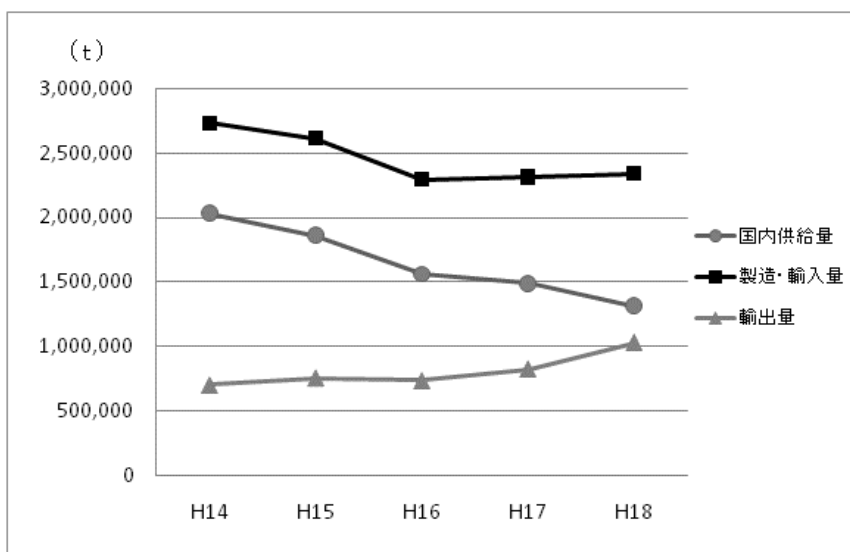


図 8-1. 塩化ビニルモノマー国内供給量等の経年変化

(2) 国内排出量

平成 19 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 97.5%に対し公共用水域への排出が 2.5%となっており、土壌への排出は届けられていない。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 19 年度における内訳は、化学工業(90.9%)、プラスチック製品製造業(9.1%)となっている。

一方、移動量は排出量の約 1/15 であり、そのほとんどが廃棄物(90.5%)への移動である。

表 8-2. 塩化ビニルモノマーの排出量等の経年変化

年度	排出量(kg/年)					移動量(kg/年)		
	大気	公共用水域	土壌	埋立	合計	下水道	廃棄物	合計
H13	805,218	15,552	0	550	821,320	11,900	27,762	39,662
H14	614,045	15,442	0	120	629,607	10,200	26,291	36,491
H15	519,261	19,107	0	0	538,369	1,950	21,829	23,779
H16	434,948	16,934	0	0	451,882	1,850	19,630	21,480
H17	574,990	12,110	0	0	587,101	1,790	21,258	23,048
H18	406,679	7,738	0	0	414,417	1,900	18,085	19,985
H19	295,686	7,655	0	0	303,341	1,890	18,660	20,550

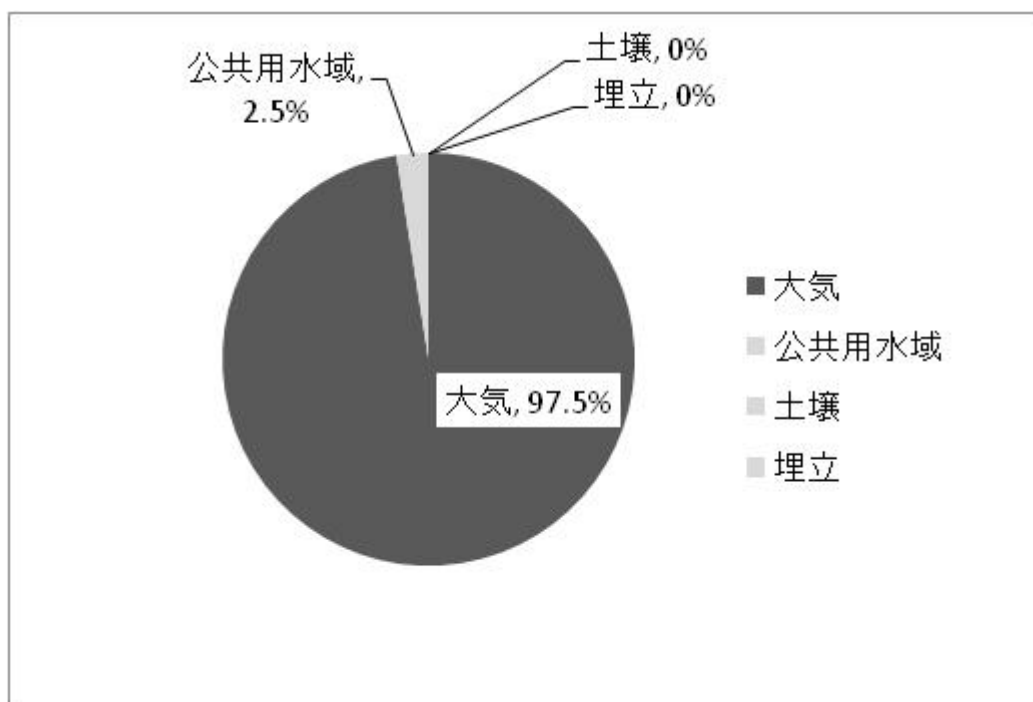


図 8-2. 塩化ビニルモノマー排出・移動量 (H19 年度 PRTR データ)

9. 公共用水域、地下水における検出状況及び基準値超過事例

(1) 公共用水域、地下水における検出状況

平成 16 年から平成 19 年までの公共用水域、地下水における塩化ビニルモノマーの検出状況を表 9-1、表 9-2 に示す。塩化ビニルモノマーの検出地点及び超過地点は、毎年確認されている。

表 9-1. 公共用水域における塩化ビニルモノマーの検出状況 (指針値:0.002mg/l)

実施年度	検出地点数/ 測定値点数	検出範囲(mg/L) (平均値)		指針値超過 地点数	指針値の 10%超過 地点数	データソース
		最小値	最大値			
H16	1 / 504	0.0056	0.0056	1	1	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、H17 年度～H19 年度は自治体の測定計画に基づく結果
H17	1 / 538	0.0031	0.035	1	1	
H18	9 / 715	0.0002	0.0034	1	4	
H19	10 / 648	0.0002	0.0025	1	10	

表 9-2. 地下水における塩化ビニルモノマーの検出状況（基準値:0.002mg/l）

実施年度	検出地点数/ 測定値点数	検出範囲(mg/l) (平均値)		基準値超過 地点数	基準値の 10%超過 地点数	データソース
		最小値	最大値			
H16	41/173	0.0002	5.9	31	40	地下水水質測定結果※
H17	22/268	0.0002	6.2	17	21	
H18	48/311	0.0002	13	39	46	
H19	79/345	0.0002	14	58	74	

※水質測定計画による調査及び自治体による独自調査

(2) 地下水における基準値超過事例

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基準値を超過している。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 9-3. 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* (mg/l)
(汚染事例:テトラクロロエチレン (クリーニング溶剤) 漏えい) (基準値:0.002mg/l)

	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
テトラクロロエチレン	<0.0005	0.047	0.15	0.11	0.11
トリクロロエチレン	<0.002	0.055	0.11	0.093	0.069
1,1-ジクロロエチレン	<0.002	0.003	0.006	0.003	0.003
cis-1,2-ジクロロエチレン	0.3	1.2	4.1	0.91	0.82
trans-1,2-ジクロロエチレン	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くを付した。なお、太字は、当時の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 9-4. 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* (mg/l)
 (汚染事例: トリクロロエチレン取り扱いの工場からの漏えいと推定) (基準値:0.002mg/l)

	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
テトラクロロエチレン	0.003	0.002	0.001	0.001
トリクロロエチレン	3.5	1.092	0.48	0.37
1,1-ジクロロエチレン	0.027	0.016	0.013	0.012
cis-1,2-ジクロロエチレン	20	12	8.3	8.5
trans-1,2-ジクロロエチレン	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くを付した。なお、太字は、当時の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 地点で基準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。

10. 浄化技術について

塩化ビニルモノマーの物性は以下の通りである。また、水域（表層）に排出された塩化ビニルモノマーは速やかに大気へ蒸散すると考えられており、「化学物質初期リスク評価書（化学物質評価研究機構&製品評価技術基盤機構 2005）」や「BUA(1989)」によると、半減期は 2.5~43.8 時間となっている。また、WHO (1999) によると地下水中には月または年単位で残留すると推定されている。

これらの情報から、塩化ビニルモノマーは比較的水中から大気へ揮散しやすい物質であると考えられる。

表 10-1. 塩化ビニルモノマーの物性

項目	数値
沸点	-13.37 °C
水溶解度(mg/L)	8,81 (20°C)
ヘンリー定数 (Pa・m ³ /mol)	2,820 (25°C)

また、文献情報から得られる塩化ビニルモノマーに適用可能と考えられる浄化技術とその概要は以下の通りである。

表 10-2. 塩化ビニルモノマーに適用可能な浄化技術

浄化処理技術	原理	適用条件
揮散法	揮発性が高いため、大量の空気で曝気して大気中に揮散させる。	曝気した空気をそのまま大気へ放出すると大気汚染が発生するため、活性炭吸着等の方法で排気ガスを処理することが必要。
生物分解	嫌気性又は好気性の条件により、微生物によって分解する。	有機塩素系の物質は一般に生分解しにくいいため、適切な条件を設定することが必要。

- ※・公害防止の技術と法規編集委員会：新・公害防止の技術と法規 2009 水質編Ⅱ、社団法人産業環境管理協会、2009年1月発行
- ・中村寛治・上野俊洋・石田浩明：嫌気性微生物を活用するクロロエチレン類汚染土壌の浄化、用水と排水、産業用水調査会、46(10)、76-81 (2005)
 - ・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、丸善株式会社、2007年8月発行
 - ・「水質基準の見直しにおける検討概要（平成 15 年 4 月 厚生科学審議会・生活環境水道部会・水質管理専門委員会）」

〇1,2-ジクロロエチレン（シス体）関係

1. 物質情報

名称	シス-1,2-ジクロロエチレン
C A S No.	156-59-2
元素／分子式	C ₂ H ₂ Cl ₂
原子量／分子量	96.95
環境中での挙動	<p>当該物質は1,2-ジクロロエタンから塩化ビニルモノマーや1,1-ジクロロエチレンを製造する過程での副生成物であり、触媒や製造条件によりシス体とトランス体の比率が異なる。</p> <p>製造過程及び溶剤として使用される過程で環境中に放出されると、その揮発性のために多くが大気中に移行する。地表水を汚染したものは速やかに大気中に揮散する。</p> <p>水中では安定であるとの報告(日本環境管理学会, 2004¹⁾)があり、化審法に基づくクローズドボトル法の生分解性試験(28日間)のBODによる分解率は被験物質濃度が2.62 mg/L 及び6.43 mg/L の場合には0%であり、難分解性と判定されている(通商産業省, 1990²⁾)。底質を用いた嫌氣的生分解性試験(被験物質濃度0.123 mg/L, 17°Cで7週間の誘導期間)でのガスクロマトグラフ(GC)測定での分解率は16週間で99%以上であった(Wilson et al., 1986³⁾)。嫌氣的な生分解生成物としては、クロロエチレン(塩化ビニル)が報告されている(Barrio-Lage et al., 1986⁴⁾)。</p> <p>その他、1,2-ジクロロエチレンの生分解性に関する総説があり、未馴化の微生物を用いた分解半減期は、好氣的な条件下では28~180日、嫌氣的な条件下では112~720日とされている(Howard et al., 1991⁵⁾)。</p> <p>オクタノール/水分配係数(log Pow)は1.83(測定値)であることから、化審法に基づく濃縮性試験では、濃縮性がない、または低いと判定されている(通商産業省, 1990²⁾)。</p> <p>土壌吸着性は低く、地下に浸透する。地下水中には多くの場合、トリクロロエチレンと共存している。</p>
物理的性状	特徴的な臭気のある、無色の液体。
比重	1.28(20°C)
水への溶解性	3.5g/l(20°C)、5.1g/l(20°C)
ヘンリー定数	413 Pa・m ³ /mol(25°C)

2. 主な用途及び生産量

主な用途	化学合成の中間体、溶剤、染料抽出剤、香料、熱可塑性樹脂の製造等
製造・輸入量等	不明

3. 現行基準等

(1) 国内基準値等

環境基準値(公共用水域)	0.04mg/l
環境基準値(地下水)	(シス及びトランスの和として)0.04mg/l
水道水質基準値	(シス及びトランスの和として)0.04mg/l
化管法	第1種指定化学物質(政令番号118)

(2) 諸外国基準値等

WHO飲料水質ガイドライン	(シス及びトランスの和として)0.05mg/l (第2版 ⁶ 及び第3版 ⁷)
USEPA	0.07mg/l
EU	なし

4. PRTR⁸制度による全国の届出排出量(平成19年度)

公共用水域	3,414kg/年 (下水道業を除く排出量; 342kg/年)
合計	3,762kg/年

5. 基準値の導出方法等

Barnes ら(1985)⁹のマウスを用いたトランス体の90日間の飲水実験による雄マウスの血清中酵素の増加、雌マウスの胸腺相対重量減少を根拠としたNOAEL 17mg/kg/day から不確実係数1,000(短期実験を考慮)を適用して、TDI 0.017mg/kg/day となる。水の寄与率 10%、体重50kg、飲用水量 2l/day として、基準値(地下水にあつては、シス及びトランスの和)は 0.04mg/l 以下とした。

(以上、「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(第2次答申)」において掲載された情報)

出典:

1. 日本環境管理学会編(2004)改訂3版 水道水質基準ガイドブック, 丸善, 東京 NITE&CERI初期リスク評価書, 2008dから引用)
2. 通商産業省(1990)通商産業公報(1990年12月28日), 3省共同化学物質データベース。(NITE&CERI初期リスク評価書, 2008b及び2008dから引用)
3. Wilson, B. H., Smith, G. B. and Rees, J. F. (1986) Biotransformations of selected alkylbenzenes and halogenated aliphatic hydrocarbons in methanogenic aquifer material :A microcosm study. Environ. Sci. Technol., 20, 997-1002. (NITE&CERI初期リスク評価書, 2008dから引用)
4. Barrio-Lage, G., Parsons, F. Z., Nassar, R. S. and Lorenzo, P. A. (1986) Sequential dehalogenation of chlorinated ethenes. Environ. Sci. Technol., 20, 96-99. (NITE&CERI初期リスク評価書, 2008dから引用)
5. Howard, P. H., Boethling, R. S., Jarvis, W. F., Meylan, W. M. and Michalenko, E. M. Eds. (1991) Handbook of Environmental Degradation Rates, Lewis Publishers, Inc., Chelsea, MI (NITE&CERI初期リスク評価書, 2008dから引用)
6. WHO飲料水水質ガイドライン(第2版第2巻) Guidelines for drinking water quality, 2nd ed. Vol. 2. Health criteria and other supporting information. (World health Organization, 1996) 日本語訳: (社)日本水道協会
7. WHO飲料水水質ガイドライン(第3版) Guidelines for drinking water quality, 3rd ed. Vol. 1. Recommendations. (World Health Organization, 2004) 日本語訳: (社)日本水道協会
8. 平成19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21年3月)
9. Barnes, DW, et al. (1985) Toxicology of trans-1, 2-dichloroethylene in the mouse. Drug Chem. Toxicol. 8, 373-392.

○1,2-ジクロロエチレン（トランス体）関係

1. 物質情報

名称	トランス-1,2-ジクロロエチレン
C A S No.	156-60-5
元素／分子式	C ₂ H ₂ Cl ₂
原子量／分子量	96.95
環境中での挙動	<p>当該物質は1,2-ジクロロエタンから塩化ビニルモノマーや1,1-ジクロロエチレンを製造する過程での副生成物であり、触媒や製造条件によりシス体とトランス体の比率が異なる。</p> <p>主に光化学反的にヒドロキシルラジカルを生成する反応によって大気中から除去される。推定半減期は、シス及びトランス異性体について、それぞれ8.3日、3.6日である。表流水中と表土中のほとんどは、揮発すると考えられる。また、この化合物は、表面下の土を浸透して地下水に達する可能性がある。</p> <p>1,2-ジクロロエチレンは、水中で安定であるとの報告がある（日本環境管理学会，2004¹⁾）。化審法に基づく好氣的生分解性試験（クローズドボトル法、28日間）では、被験物質濃度が2.32 mg/l 及び6.06 mg/l の条件において、BOD による分解率は0%であり、難分解性と判定されている（通商産業省，1990²⁾）。また、嫌氣的な条件下では生分解され難いが長期間の誘導期間の後に生分解される可能性があると評価されている（NITE&CERI 初期リスク評価書，2008b³⁾）。</p> <p>生物蓄積性についてはオクタノール/水分配係数（log Pow）1.92（実測値）であることから、化審法に基づく濃縮性試験では、濃縮性がない、または低いと判定されている（通商産業省，1990²⁾）。</p> <p>嫌氣性生物分解によって、地下水から両異性体が除去される可能性があり、そのときの半減期は13～48 週程度である。</p>
物理的性状	特徴的な臭気のある、無色の液体
比重	1.26 (20℃)
水への溶解性	6.3g/l (25℃)
ヘンリー定数	950 Pa・m ³ /mol (25℃)

2. 主な用途及び生産量

主な用途	カフェイン・香料など熱に敏感な物質の抽出溶剤、ワックス、アセチルセルロースなどの溶剤
製造・輸入量等	不明

3. 現行基準等

(1) 国内基準値等

環境基準値（公共用水域）	0.04mg/l（要監視項目指針値）
環境基準値（地下水）	（シス及びトランスの和として）0.04mg/l
水道水質基準値	（シス及びトランスの和として）0.04mg/l
化管法	第1種指定化学物質（政令番号119）

(2) 諸外国基準値等

WHO飲料水質ガイドライン	(シス及びトランスの和として) 0.05mg/l (第2版 ⁴ 及び第3版 ⁵)
USEPA	0.1mg/l
EU	なし

4. P R T R⁶制度による全国の届出排出量(平成19年度)

公共用水域	40kg/年(下水道業を除く排出量:40kg/年)
合計	10,627kg/年

5. 基準値の導出方法等

Barnes ら(1985)⁷のマウスを用いたトランス体の90日間の飲水実験による雄マウスの血清中酵素の増加、雌マウスの胸腺相対重量減少を根拠としたNOAEL 17mg/kg/day から不確実係数1,000(短期実験を考慮)を適用して、TDI 0.017mg/kg/dayとなる。水の寄与率10%、体重50kg、飲用水量2l/dayとして、指針値(地下水にあつては、基準値(シス及びトランスの和))は0.04mg/l以下とした。

(以上、「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(第2次答申)」において掲載された情報)

出典:

1. 日本環境管理学会編(2004)改訂3版 水道水質基準ガイドブック, 丸善, 東京(NITE&CERI初期リスク評価書, 2008dから引用)
2. 通商産業省(1990)通商産業公報(1990年12月28日), 3省共同化学物質データベース。(NITE&CERI初期リスク評価書, 2008b及び2008dから引用)
3. 化学物質の初期リスク評価書 trans-1,2-ジクロロエチレン(NITE&CERI, 2008b)
4. WHO飲料水水質ガイドライン(第2版第2巻) Guidelines for drinking water quality, 2nd ed. Vol. 2. Health criteria and other supporting information. (World health Organization, 1996) 日本語訳: (社)日本水道協会
5. WHO飲料水水質ガイドライン(第3版) Guidelines for drinking water quality, 3rd ed. Vol. 1. Recommendations. (World Health Organization, 2004) 日本語訳: (社)日本水道協会
6. 平成19年度P R T Rデータの概要 -化学物質の排出量・移動量の集計結果- (平成2年3月)
7. Barnes, DW, et al. (1985) Toxicology of trans-1,2-dichloroethylene in the mouse. Drug Chem. Toxicol. 8, 373-392.

6. 用途

かつては染料や香料、熱可塑性の合成樹脂などを製造する際の溶剤や、他の塩素系溶剤の原料として使われていたが、現在では用途がないものと考えられている。

表6. 1,2-ジクロロエチレン（シス体、トランス体）の用途

<ul style="list-style-type: none">・無し <p>(過去の用途)</p> <ul style="list-style-type: none">・染料や香料、熱可塑性の合成樹脂製造時の溶剤・他の塩素系溶剤の原料

出典：化学物質ファクトシート 2007 年度版（環境省）より

7. その他の発生源

その他の発生源として、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がある。

1,2-ジクロロエチレンに対する直接の前駆物質であるトリクロロエチレンは好気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氣的条件下での微生物分解による 1,2-ジクロロエチレンの排出可能性は低いと考えられる。

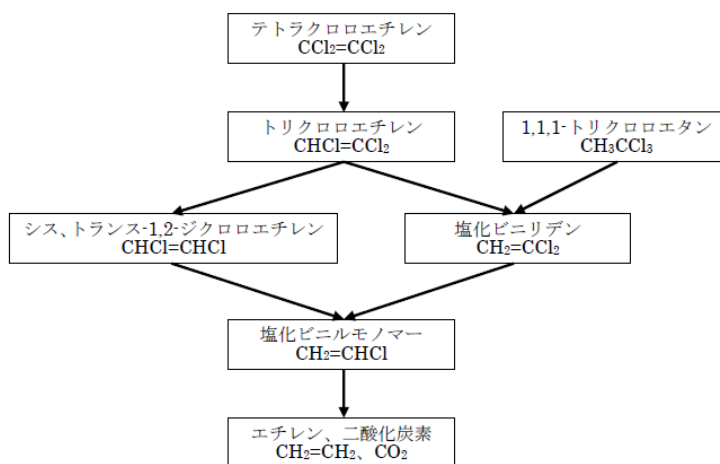


図7. 地下におけるテトラクロロエチレン等の分解の代表的経路*

※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：丸善株式会社)61頁図II.11より改変

8. 供給量及び排出量

(1) 供給量

1,2-ジクロロエチレンは、シス体及びトランス体ともに現在では 1,1-ジクロロエチレンあるいは塩化ビニルモノマー製造時の副生成物としての生成、若しくは他の分解物としての生成が考えられるのみであり、工業製品としての製造はないと考えられる。

表 8-1. 「化学物質ファクトシート 2007 年度版：環境省」抜粋

シス-1,2-ジクロロエチレン	<p>■用途</p> <p>シス-1,2-ジクロロエチレンは、常温では無色透明の液体で、揮発性物質です。かつては染料や香料、熱可塑性の合成樹脂などを製造する際の溶剤として使われたり、他の塩素系溶剤の原料として使われていましたが、現在は 1,1-ジクロロエチレンあるいはクロロエチレン製造時の副生成物として生成されたり、他の物質の分解物として生成され、シス-1,2-ジクロロエチレンとしての用途はないと考えられます。</p>
トランス-1,2-ジクロロエチレン	<p>■用途</p> <p>トランス-1,2-ジクロロエチレンは、常温で無色透明の液体で、揮発性物質です。染料や香料、熱可塑性の合成樹脂などを製造する際の溶剤として使われたり、他の塩素系溶剤の原料として使われていましたが、現在は 1,1-ジクロロエチレンあるいはクロロエチレン製造時の副生成物として生成されたり、他の物質の分解物として生成され、トランス-1,2-ジクロロエチレンとしての用途はないと考えられます。</p>

(2) 排出量

①シス-1,2-ジクロロエチレン

平成 13～19 年の PRTR データによると、シス-1,2-ジクロロエチレンの公共用水域への排出量は 3,414～7,461kg/年で推移している。平成 19 年度における公共用水域への排出量の業種内訳は、下水道業*が 90.0%で大半を占めている。

なお、下水道を除く公共用水域への排出量は平成 13 年度、18 年度を除くと経年的にほぼ横ばいである。また、割合も少ないが、土壌への排出及び埋立による排出が届けられている。

表 8-2. シス-1,2-ジクロロエチレンの排出量等の経年変化

年度	排出量(kg/年)						移動量(kg/年)		
	大気	公共用水域		土壌	埋立	合計	下水道	廃棄物	合計
		PRTR 集計	参考 ※						
H13	2,261	7,044	113	0.3	-	9,305	2	83,320	83,322
H14	1,602	7,461	293	0.1	-	9,063	1	98,001	98,003
H15	1,530	5,574	318	0.2	-	7,105	2	108,000	108,002
H16	282	4,719	319	-	-	5,001	0.2	139,001	139,001
H17	236	4,599	300	-	-	4,835	-	128,000	128,000
H18	648	4,320	514	0.3	-	4,968	-	89,680	89,680
H19	348	3,414	342	0.2	0.4	3,762	-	96,600	96,600

※PRTR 集計から下水道からの届出分を除いた値

※下水道等の特別用件施設では、排水濃度が検出下限値未満の場合、検出下限値の 1/2 に排水量を乗じた値を届け出ることとなっている。

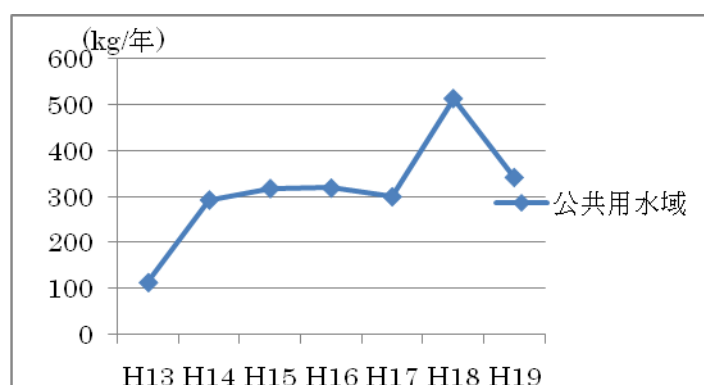


図 8-1. PRTR データによるシス-1,2-ジクロロエチレンの公共用水域への排出量の経年変化

表 8-3. シス-1,2-ジクロロエチレンの排出量等に占める業種の内訳

業種コード	業種名	届出排出量・移動量(kg/年) (平成 19 年度)					
		排出量				移動量	
		大気	公共用水域	土壌	埋立	下水道	廃棄物
3830	下水道業	-	3,072 (90.0%)	-	-	-	-
8716	一般廃棄物処理業	-	253 (7.4%)	0.2	0.4	-	-
8722	産業廃棄物処分業	-	79 (2.3%)	-	-	-	-
2000	化学工業	348	10 (0.3%)	-	-	-	96,600
0500	金属鉱業	-	0.4 (0.0%)	-	-	-	-
3500	電気業	-	0.1 (0.0%)	-	-	-	-
合 計		348	3,414	0.2	0.4	0	96,600

②トランス-1,2-ジクロロエチレン

平成 13～19 年の PRTR データによると、トランス-1,2-ジクロロエチレンの公共用水域への排出量は 10～40kg/年で推移している。平成 19 年度 PRTR データにおける公共用水域への排出量の届出業種は、化学工業のみであった。

なお、土壌への排出及び埋立による排出は届けられていない。

表 8-4. トランス-1,2-ジクロロエチレンの排出量等の経年変化

年度	排出量(kg/年)					移動量(kg/年)		
	大気	公共用水域	土壌	埋立	合計	下水道	廃棄物	合計
H13	19,880	10	-	-	19,890	-	46,300	46,300
H14	18,104	16	-	-	18,120	-	69,200	69,200
H15	9,820	31	-	-	9,851	-	95,000	95,000
H16	2,412	26	-	-	2,438	-	102,000	102,000
H17	11,720	24	-	-	11,744	-	81,000	81,000
H18	13,970	20	-	-	13,990	-	34,870	34,870
H19	10,587	40	-	-	10,627	-	56,700	56,700

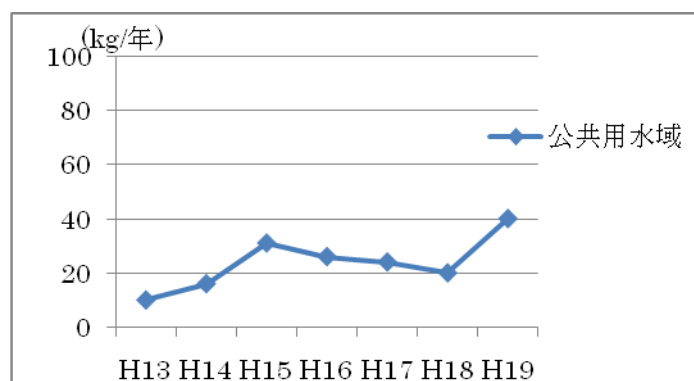


図 8-2. PRTR データによるトランス-1,2-ジクロロエチレンの公共用水域への排出量の経年変化

表 8-5. トランス-1,2-ジクロロエチレンの排出量等に占める業種の内訳

業種コード	業種名	届出排出量・移動量(kg/年) (平成 19 年度)					
		排出量				移動量	
		大気	公共用水域	土壌	埋立	下水道	廃棄物
2000	化学工業	10,587	40 (100%)	-	-	-	56,700
	合計	10,587	40	0	0	0	56,700

9. 公共用水域、地下水におけるシス体及びトランス体の検出状況

(1) 公共用水域における検出状況

平成16年から平成19年度までの公共用水域における検出状況は、シス及びトランス両異性体とも基準値等を超えるものはないが、シス体は基準値の10%の値を超過する検出が数箇所で見られており、トランス体は指針値の10%の値の超過も見られていない。

表9-1. 公共用水域におけるシス-1,2-ジクロロエチレンの検出状況（基準値：0.04mg/L）

実施年度	検出地点数/ 測定値点数	検出範囲(mg/L) (平均値)		基準値超過 地点数	基準値の 10%超過 地点数	データソース
		最小値	最大値			
H16	22 / 3673	0.0002	0.005	0	1	自治体の測定計画に 基づく結果
H17	14 / 3602	0.0002	0.01	0	3	
H18	13 / 3631	0.0002	0.006	0	2	
H19	17 / 3647	0.0002	0.005	0	1	

表9-2. 公共用水域におけるトランス-1,2-ジクロロエチレンの検出状況

(指針値：0.04mg/L)

実施年度	検出地点数/ 測定値点数	検出範囲(mg/L) (平均値)		指針値超過 地点数	指針値の 10%超過 地点数	データソース
		最小値	最大値			
H16	0 / 978	-	-	0	0	自治体の測定計画に 基づく結果
H17	0 / 982	-	-	0	0	
H18	0 / 935	-	-	0	0	
H19	3 / 957	0.0004	0.0004	0	0	

(2) 地下水における検出状況

平成16年から平成19年度までの地下水における検出状況は、シス体は過去5年間毎年旧基準値超過が見られ、トランス体は過去5年間で平成16年度及び平成17年度にそれぞれ1箇所の旧指針値超過が見られる。旧基準値等の10%を超える検出はシス体、トランス体共に毎年継続して確認されている。

地下水におけるトランス体個別の旧指針値又は旧指針値の10%値超過の原因については、一部原因不明を除き、トリクロロエチレン等の漏洩などにより、当該物質が地下へ浸透し、地下における嫌氣的な分解過程で生成したためと考えられている。また、シス体についてもトランス体と同様に、地中における分解生成が原因と考えられている地下水汚染が確認されている。

また、自治体の地下水水質測定結果のうち、シス体及びトランス体の両物質を同一井戸において測定した地点における検出状況は表9-5のとおりである。個別の旧基準値、旧指針値は超過していないが、合算して基準値(0.04mg/l)と比較すると、平成17年度が2地点、平成18年度が1地点で超過していた。

表9-3. 地下水におけるシス-1,2-ジクロロエチレンの検出状況（旧基準値：0.04mg/L）

実施年度	検出地点数／測定値点数	検出範囲(mg/L) (平均値)		旧基準超過地点数	旧基準値の10%超過地点数	データソース
		最小値	最大値			
H16	480/2,258	0.0002	26	162	428	定期モニタリング調査
H17	516/2,159	0.0002	40	173	429	
H18	478/2,030	0.0003	25	152	418	
H19	465/1,979	0.0005	27	160	422	

表9-4. 地下水におけるトランス-1,2-ジクロロエチレンの検出状況（旧指針値：0.04mg/L）

実施年度	検出地点数／測定値点数	検出範囲(mg/l) (平均値)		旧指針値超過地点数	旧指針値の10%超過地点数	データソース
		最小値	最大値			
H16	18/891	0.0001	0.072	1	7	地下水水質測定結果 ※
H17	17/911	0.0002	0.08	1	8	
H18	23/1,007	0.0002	0.025	0	13	
H19	26/995	0.0001	0.022	0	17	

※地下水質測定計画による調査及び自治体による独自調査

表9-5. 地下水における同一井戸におけるシス体及びトランス体の検出状況

（基準値：合算して0.04mg/L）

実施年度	シス及びトランス両物質測定地点数	個別の評価値との比較(①)		①では超過していないが、個別の結果を合算した場合、0.04mg/Lを超過する地点数	データソース
		シスの旧基準値超過地点数 (10%値超過地点)	トランスの旧指針値超過地点数 (10%値超過地点)		
H15	808	19(77)	0(3)	0	地下水 水質測定 結果※
H16	862	25(83)	1(7)	0	
H17	876	26(95)	1(8)	2	
H18	910	32(103)	0(13)	1	
H19	875	47(114)	0(17)	0	

※地下水質測定計画による調査及び自治体による独自調査

10. 浄化技術について

1,2-ジクロロエチレンの物性は以下の通りであり、シス体に比べてトランス体の方がヘンリー定数が大きい特徴がある。また、「化学物質初期リスク評価書 ver. 1.0 No. 137 cis-1,2-ジクロロエチレン（新エネルギー・産業技術総合開発機構）」及び「化学物質初期リスク評価書 ver. 1.0 No. 136 tras-1,2-ジクロロエチレン（新エネルギー・産業技術総合開発機構）」によると、ヘンリー定数を基にした水中から大気中への揮散に係るモデル計算等から、シス体及びトランス体ともに水環境中に排出された場合は、主に揮散により大気へ移行すると推定されている。

これらの情報から、1,2-ジクロロエチレンは比較的水中から大気へ揮散しやすい物質であると考えられる。

表 10-1. 1,2-ジクロロエチレン（シス体、トランス体）の物性

項目	シス体	トランス体
沸点(°C)	60.6	48
水溶解度(mg/L)	8,000 (20°C)	6,300 (25°C)
ヘンリー定数 (Pa・m ³ /mol)	413 (25°C)	950 (25°C)

また、文献情報から得られる 1,2-ジクロロエチレンに適用可能と考えられる浄化技術とその概要は以下の通りである。

表 10-2. 1,2-ジクロロエチレンに適用可能な浄化技術

排水処理技術	原理	適用条件
揮散法	揮発性が高いため、大量の空気で曝気して大気中に揮散させる。	曝気した空気をそのまま大気へ放出すると大気汚染が発生するため、活性炭吸着等の方法で排気ガスを処理することが必要。
活性炭吸着法	有機塩素系化合物は活性炭に吸着されやすいため、よって排水中の成分を活性炭に吸着させて排水から除去する。	吸着した後の活性炭を処理することが必要。
生物分解	嫌気性と好気性の条件を組み合わせることにより、微生物によって分解する。	有機塩素系の物質は一般に生分解しにくいいため、適切な条件を設定することが必要。

- ※・公害防止の技術と法規編集委員会：新・公害防止の技術と法規 2009 水質編Ⅱ、社団法人産業環境管理協会、2009年1月発行
- ・平田健正：土壌・地下水汚染と対策、社団法人日本環境測定分析協会、1996年1月発行
 - ・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、丸善株式会社、2007年8月発行
 - ・「水質基準の見直しにおける検討概要（平成 15 年 4 月 厚生科学審議会・生活環境水道部会・水質管理専門委員会）」

○1,1-ジクロロエチレン関係

1. 物質情報

名称	1,1-ジクロロエチレン
C A S No.	75-35-4
元素／分子式	C ₂ H ₂ Cl ₂
原子量／分子量	96.95
環境中での挙動等	<p>揮発性の為にほとんどが大気中に移行する。地表水を汚染した1,1-ジクロロエチレンは速やかに揮散する。</p> <p>水中での加水分解半減期は、pH 4.5～8.5 においては6～9か月と測定されている(U. S. NLM:HSDB, 2002¹)。</p> <p>生分解性については、クローズドボトルを用いた化審法に基づく好氣的生分解性試験(28日間)のBOD分解率は、被験物質濃度が9.7 mg/l の条件で0%であり、難分解性と判定されている(通商産業省, 1991²)。また、1,1-ジクロロエチレンは容易には生分解されないが、馴化などの条件が調べば好氣的条件下や嫌氣的条件下で生分解されると評価されている(NITE&CERI 初期リスク評価書, 2005b³)。</p> <p>化審法に基づくコイを用いた6週間の濃縮性試験で、水中濃度が0.5 mg/l 及び0.05 mg/l における濃縮倍率はそれぞれ2.5～6.4 及び13 未満であり、濃縮性がない又は低いと判定されている(通商産業省, 1991²)。</p> <p>土壌吸着性は低く、地下に浸透すると地下水を汚染する。</p>
物理的性状	特徴的な臭気のある、揮発性、無色の液体。蒸気は空気より重い。酸化されやすく、酸素と接触すると過酸化物を生成し、加熱や衝撃によって爆発することがある。
比重	1.2 (20°C/4°C)
水への溶解性	2.4g/l (25°C)
ヘンリー定数	2,640 Pa・m ³ /mol (24°C)

2. 主な用途及び生産量

主な用途	塩化ビニリデン系繊維、フィルム等の合成原料
生産量等	<p>製造・輸入量は2,249t であるがこれは自家消費分を含まない(経済産業省, 2003⁴)。</p> <p>また、平成13年における1,1-ジクロロエチレンの製造量(中間原料分)を約60,000 t と推定している(NITE&CERI, 2003⁵)。</p>

3. 現行基準等

(1) 国内基準値等

環境基準値(公共用水域)	0.1mg/l
環境基準値(地下水)	0.1mg/l
水道水質基準値	0.1mg/l (水質管理目標設定項目目標値)
化管法	第1種指定化学物質(政令番号117)

(2) 諸外国基準値等

WHO飲料水水質ガイドライン	0.03mg/l (第2版 ⁶ 及び第3版 ⁷)、検出状況が低い為ガイドライン値を設定せず (第3版1次追補版 ⁸)
USEPA	0.007mg/l
EU	なし

4. PRTR制度⁹による全国の届出排出量 (平成19年度)

公共用水域	1,799kg/年 (下水道業を除く排出量; 225kg/年)
合計	100,692kg/年

5. 基準値の導出方法等

Quast ら (1983)¹⁰ のラットを用いた2年間の飲水投与試験による肝臓への影響から BMDL₁₀ を 4.6mg/kg 体重/日と算定し、不確実係数を 100 として TDI を 46 μ g/kg 体重/日と算定した。これに、水の寄与率 10%、体重 50kg、飲用水量 2 l/day として、基準値を 0.1 mg/l とした。

(以上、「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 (第2次答申)」において掲載された情報)

出典：

1. U.S. NLM, National Library of Medicine (2002) HSDB, Hazardous Substances Data Bank Bethesda, MD. (NITE&CERI 初期リスク評価書, 2005b から引用)
2. 通商産業省 (1991) 通商産業公報 (1991年12月27日); 製品評価技術基盤機構 化学物質管理情報 (NITE&CERI 初期リスク評価書, 2008c から引用)
3. 化学物質の初期リスク評価書 1,1-ジクロロエチレン (別名塩化ビニリデン) (NITE&CERI, 2005b)
4. 経済産業省 (2003) 告示第53号 (平成13年度化審法指定化学物質の製造及び輸入の合計数量に関する公表), 官報, 平成15年3月11日. (NITE&CERI 初期リスク評価書, 2008c から引用)
5. 製品評価技術基盤機構 (2003) 化学物質のリスク評価及びリスク評価手法の開発プロジェクト/平成14年度研究報告書 (新エネルギー・産業技術総合開発機構 委託事業).
6. WHO飲料水水質ガイドライン (第2版第2巻) Guidelines for drinking water quality, 2nd ed. Vol. 2. Health criteria and other supporting information. (World Health Organization, 1996) 日本語訳: (社) 日本水道協会
7. WHO飲料水水質ガイドライン (第3版) Guidelines for drinking water quality, 3rd ed. Vol. 1. Recommendations. (World Health Organization, 2004) 日本語訳: (社) 日本水道協会
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 3rd ed. Vol. 1. Recommendations. (World Health Organization, 2006)
9. 平成19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21年3月)
10. Quest, JF, et al. (1983) A chronic toxicity and oncogenicity study in rats and subchronic toxicity study in dogs on ingested vinylidene chloride. Fund. Appl. Toxicol. 3, 55-62.

6. 公共用水域等への排出量

平成13~19年のPRTRデータによると、1,1-ジクロロエチレンの公共用水域への排出量は1,799~4,116kg/年で推移している。平成19年度PRTRデータにおける公共用水域への排出量の業種内訳は、下水道業*が87.5%で大半を占めている。

なお、下水道を除く公共用水域への排出量は経年的に横ばいである。

※下水道等の特別用件施設では、排水濃度が検出下限値未満の場合、検出下限値の 1/2 に排水量を乗じた値を届け出ることとなっている。

表 6-1. 届出された 1,1-ジクロロエチレンの排出量等の経年変化

年度	排出量(kg/年)						移動量(kg/年)		
	大気	公共用水域		土壌	埋立	合計	下水道	廃棄物	合計
		PRTR 集計	参考※						
H13	333,030	4,106	390	0.2	-	337,136	0.9	100,025	100,026
H14	228,289	4,116	518	-	-	232,405	75	97,276	97,351
H15	192,990	2,892	229	0.1	-	195,882	1	213,009	213,010
H16	153,060	2,858	618	-	-	155,918	0.1	139,299	139,299
H17	116,140	2,447	182	-	-	118,587	-	124,470	124,470
H18	107,370	2,397	323	0.1	-	109,767	-	69,270	69,270
H19	98,893	1,799	225	0.1	0.2	100,692	-	89,234	89,234

※PRTR 集計から下水道からの届出分を除いた値

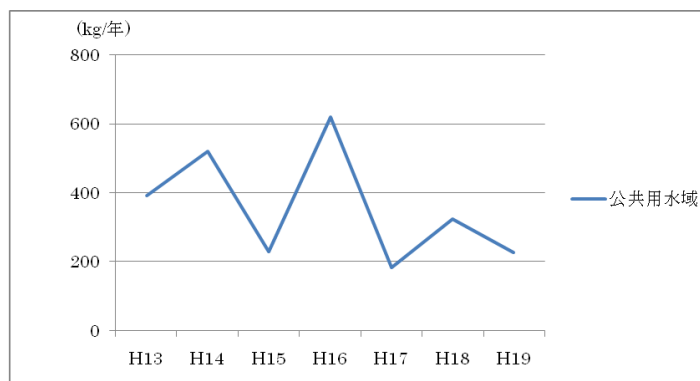


図 6-1. PRTR データによる 1,1-ジクロロエチレンの公共用水域への排出量 (下水道を除く)の経年変化

表 6-2. 1,1-ジクロロエチレンの排出量等に占める業種の内訳

業種コード	業種名	届出排出量・移動量(kg/年) (平成 19 年度)					
		排出量				移動量	
		大気	公共用水域	土壌	埋立	下水道	廃棄物
3830	下水道業	-	1,574 (87.5%)	-	-	-	-
8716	一般廃棄物処理業	-	121 (6.7%)	0.1	0.2	-	-
2000	化学工業	98,893	65 (3.6%)	-	-	-	89,234
8722	産業廃棄物処分量	-	40 (2.2%)	-	-	-	-
0500	金属鋳業	-	0.4 (0.0%)	-	-	-	-
3500	電気業	-	0.1 (0.0%)	-	-	-	-
	合計	98,893	1,799	0.1	0.2	0	89,234

7. 公共用水域、地下水における検出状況

1,1-ジクロロエチレンの検出状況は、公共用水域からは表 7-1 に示した通り、基準値、10%値ともに超過は見られていない。地下水からは表 7-2 に示した通り、過去5年の概況調査で1回、定期モニタリング調査では毎年基準値超過がみられる。

表 7-1. 公共用水域（河川、湖沼、海域）における 1,1-ジクロロエチレンの検出状況
(基準値：0.1mg/L)

実施年度	検出地点数/ 測定値点数	検出範囲(mg/L) (平均値)		基準値超過 地点数	基準値の 10%超過 地点数	データソース
		最小値	最大値			
H16	12 / 3670	0.002	0.004	0	0	自治体の測定計画に基づく結果
H17	1 / 3600	0.002	0.002	0	0	
H18	0 / 3625	-	-	0	0	
H19	2 / 3638	0.002	0.002	0	0	

※WHO 飲料水水質ガイドライン及び平成 20 年水道水質基準の改定を踏まえた見直し後の基準値。(見直し前は 0.02mg/l 以下)

表 7-2. 地下水における 1,1-ジクロロエチレンの検出状況 (基準値：0.1mg/L)

実施年度	検出地点数/ 測定値点数	検出範囲(mg/L) (平均値)		基準値超過 地点数	基準値の 10%超過 地点数	データソース
		最小値	最大値			
H16	141 / 2,077	0.0001	0.91	6	61	地下水水質測定結果 (定期モニタリング調査)
H17	161 / 2,026	0.0002	0.73	6	64	
H18	158 / 1,890	0.0002	0.76	5	53	
H19	133 / 1,843	0.0007	0.71	5	51	

※WHO 飲料水水質ガイドライン及び平成 20 年水道水質基準の改定を踏まえた見直し後の基準値。(見直し前は 0.02mg/l 以下)

8. 排水濃度の実態

平成 16 年度～平成 20 年度までの水質汚濁物質排出量総合調査による、1, 1-ジクロロエチレンの排出濃度は以下の通りである。

表 8. 特定事業場からの排出実態 (mg/L)

	事業場数	最大値	最小値	平均値
H16	176	0.02	0.00	0.00
H17	186	0.02	0.00	0.00
H18	57	0.02	0.00	0.00
H19	53	0.02	0.00	0.00
H20	58	0.02	0.00	0.00

※事業場数：有害物質の使用・製造の有無で少なくとも一方に「有」と回答した工場・事業場のうち、排出濃度の回答があった工場・事業場数

9. 処理技術に関する状況

文献情報から得られる 1,1-ジクロロエチレンに適用可能な排水処理技術とその概要は以下の通りである。特定事業場においては、1,1-ジクロロエチレンのみならず、有機塩素系物質に一般的に適用可能な処理技術が導入されているものと推察される。

表 9. 適用可能な排水処理技術とその概要

排水処理技術	原理	適用条件
揮散法	揮発性が高いため、大量の空気中で曝気して大気中に揮散させる。	曝気した空気をそのまま大気へ放出すると大気汚染が発生するため、活性炭吸着等の方法で排気ガスを処理することが必要。
活性炭吸着法	有機塩素系化合物は活性炭に吸着されやすいため、よって排水中の成分を活性炭に吸着させて排水から除去する。	吸着した後の活性炭を処理することが必要。
酸化分解法	燃焼等によって二酸化炭素等に分解する。	大気中に揮散させた後、高濃度で大量の排気ガスが存在することが必要。
生物分解	嫌気性と好気性の条件を組み合わせることにより、微生物によって分解する。	有機塩素系の物質は一般に生分解しにくいため、適切な条件を設定することが必要。

※・「新・公害防止の技術と法規 2008 水質編Ⅱ」(公害防止の技術と法規 編集委員会)

・「水質基準の見直しにおける検討概要 (平成 15 年 4 月 厚生科学審議会・生活環境水道部会・水質管理専門委員会)」