

検討対象物質に関する情報 (1,4-ジオキサン)

. 物質の特性、人の健康への影響、各種基準値

(1) 物質の特性

名称	1,4-ジオキサン (1,4-dioxane) (別名: ジエチレンジオキサイド、ジエチレンエーテル、ジオキシエチレンエーテル)
CAS	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>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1mg/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℃)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℃ / 4℃)
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℃)

出典: 第11回排水規制等専門委員会 参考資料より抜粋

(2) 人の健康への影響

1,4-ジオキサンは、ヒトの皮膚、眼、気道粘膜に対し刺激性を有する⁽¹⁾。蒸気を吸入すると、目、鼻、のどの刺激症状のほか催眠、頭痛、吐き気などを起こし、高濃度の蒸気を吸入した場合は死亡する⁽²⁾。

実験動物では発がん性が認められるものの、ヒトでの発がん性に関しては十分な証拠がないため、IARCの評価では2B(ヒトに対して発がん性が有るかもしれない)に分類されている⁽³⁾⁽⁴⁾。

(3) 各種基準値

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	第一種指定化学物質（政令番号：1-113）

諸外国基準値等

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

出典：

- 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)
- 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)

用途、排出量等

(1) 主な用途

1,4-ジオキサンは、主に、抽出・精製・反作用の溶剤として使用される他、洗浄用溶剤、塩素系溶剤の安定剤等に用いられる⁽⁵⁾。

表1 1,4-ジオキサンの用途別使用量の割合⁽¹⁾

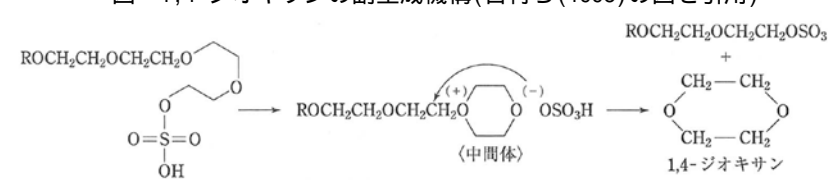
用途	割合 (%)
抽出、反作用溶剤	86.7
塩素系溶剤の安定剤	2.5
洗浄用溶剤	0.01
その他	10.8
合計	100.0

(製品評価技術基盤機構、2002年)

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レート)などがある。
界面活性剤生産/使用	ある種の界面活性剤(主としてアルキルヒドロキシエチル硫酸塩: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 style="text-align: center;">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	<p>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。</p>																																				
廃棄物埋立処分場	<p>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。</p>																																				
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、ボディソープ、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伴う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 style="text-align: center;">表 1,4-ジオキサン濃度測定結果概要</p> <table border="1" data-bbox="462 1008 1292 1321"> <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(アルキルエーテル硫酸塩)</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(アルキルエーテル硫酸塩)	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(アルキルエーテル硫酸塩)	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)

- ・ 吉村孝一、東出勝寿、菅野政幸: 洗浄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

(2) 製造・輸入量

1,4-ジオキサンの製造量・国内供給量は、近年、減少傾向にある。ただし、輸出量については、平成13年度以降の統計情報がないため、平成12年度における製造・輸入量に対する割合を用いて算出している。

表3 1,4-ジオキサン製造・輸入量の経年変化

	国内供給量 (t) ¹	製造・輸入量 (t) ⁽⁶⁾	輸出量 (t) ²
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
H19	6,048	7,217	1,169
H20	4,435	5,292	857
H21	4,452	5,313	861
H22	3,238	3,864	626
H23	3,256	3,886	630
H24	1,895	2,261	366

1. 「国内供給量」 = 「製造・輸入量」 - 「輸出量」
2. 輸出量の算出には、平成12年度の製造・輸入量に対する輸出割合：16.2%を用いている。
((独)製品評価技術基盤機構, 2002)

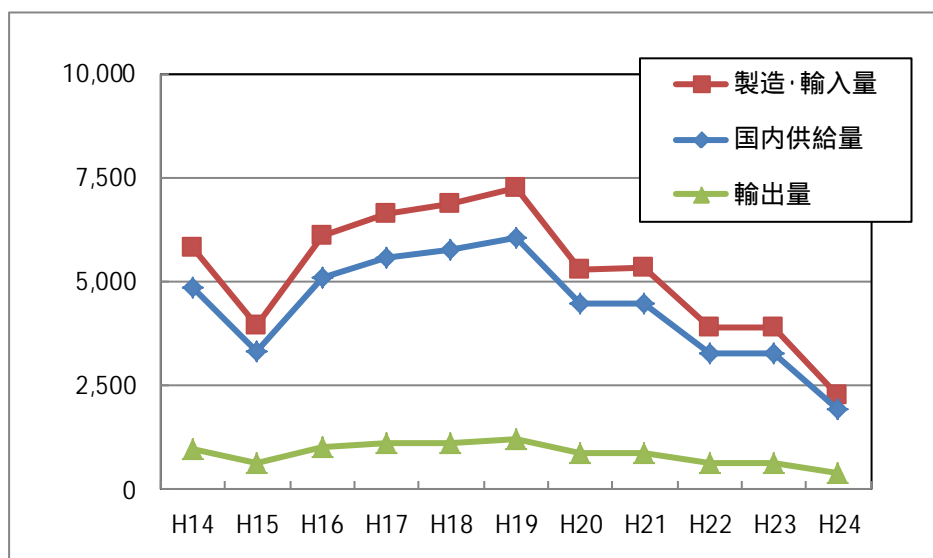


図1 1,4-ジオキサン製造・輸入量の経年変化

(3) 公共用水域等への排出量等

PRTR 制度における平成 24 年度の 1,4-ジオキサンの届出排出量は、公共用水域への排出量が約 50t/年、大気への排出量が約 70t/年であった。公共用水域への 1,4-ジオキサンの排出量は、減少傾向にある。

表4 届出された 1,4-ジオキサンの排出量等の経年変化⁽⁷⁾

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	159,835	23,200	-	-	183,035	12,746	2,368,341	2,381,087
H14	183,586	64,303	-	-	247,889	7,673	3,244,339	3,252,012
H15	194,663	80,362	-	-	275,025	12,808	4,059,320	4,072,128
H16	279,044	66,946	-	-	345,990	12,264	4,668,021	4,680,285
H17	93,119	91,301	-	-	184,420	15,112	4,837,901	4,853,013
H18	86,243	78,305	-	-	164,548	11,743	1,418,302	1,430,045
H19	87,534	66,769	-	-	154,303	12,743	1,644,611	1,657,354
H20	48,045	62,910	-	-	110,955	19,204	1,240,957	1,260,161
H21	46,439	76,629	-	-	123,068	11,994	1,393,955	1,405,949
H22	38,119	67,967	-	-	106,086	21,227	1,019,444	1,040,671
H23	51,151	62,321	-	-	113,472	7,209	989,106	996,315
H24	74,390	50,280	-	-	124,670	6,303	866,273	872,576

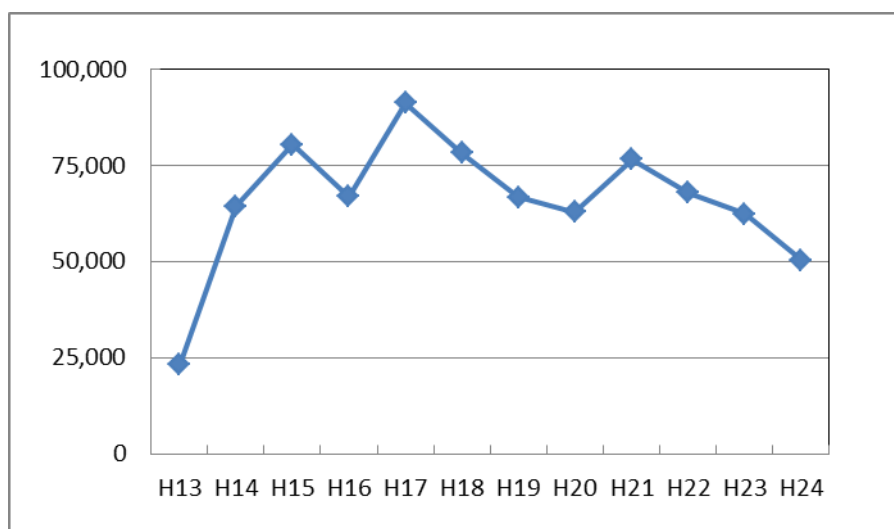


図2 PRTR データによる 1,4-ジオキサンの公共用水域への排出量の経年変化

公共用水域へ排出量の業種内訳は、「化学工業」が最も多く、次いで「下水道業」、「パルプ・紙・紙加工品製造業」、「繊維工業」の順に多い。

ただし、「下水道業」、「一般廃棄物処理業」、「産業廃棄物処分業」の事業所は、処理する廃液又は廃棄物中の物質が事前に特定できないことから、PRTR 制度上、「特別要件施設」として、排水規制の対象物質について濃度の実測値から算出した排出量を届け出ることになっている。排水中の 1,4-ジオキサンの濃度が検出下限値以上、定量下限値未満の場合、定量下限値の 2 分の 1 の値に排水量を乗じて排出量を算定することとされているため、排出量が過大に算定されている可能性がある。これらの特別要件施設を設置する事業所を除いた場合、公共用水域への排出量が多い業種は「化学工業」である（表 5）。

表5 1,4-ジオキサンの全国の業種別届出排出量⁽⁷⁾

業種 コード	業種名	届出排出量・移動量 (kg/年) (平成 24 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
1200	食料品製造業	0	0	0	0	0	22,000
1400	繊維工業	2,300	690	0	0	0	1,200
1800	パルプ・紙・紙加工品製造業	0	790	0	0	0	0
2000	化学工業	59,478	30,932	0	0	6,303	838,483
2100	石油製品・石炭製品製造業	1	0	0	0	0	0
2200	プラスチック製品製造業	4,401	5	0	0	0	0
2500	窯業・土石製品製造業	1,500	0	0	0	0	0
2700	非鉄金属製造業	0	90	0	0	0	0
2800	金属製品製造業	5,880	0	0	0	0	3,490
3000	電気機械器具製造業	830	0	0	0	0	1,100
3830	下水道業	0	17,686	0	0	0	0
8716	一般廃棄物処分業	0	13	0	0	0	0
8722	産業廃棄物処分業	0	73	0	0	0	0
	合計	74,390	50,280	0	0	6,303	866,273

注：網掛けの業種 3830, 8716, 8722 は特別要件施設を設置する事業所であり、排水中の 1,4-ジオキサンの濃度が検出下限値以上、定量下限値未満の場合、定量下限値の 2 分の 1 の値に排水量を乗じて排出量を算出するため、排出量が過大となっている可能性がある。

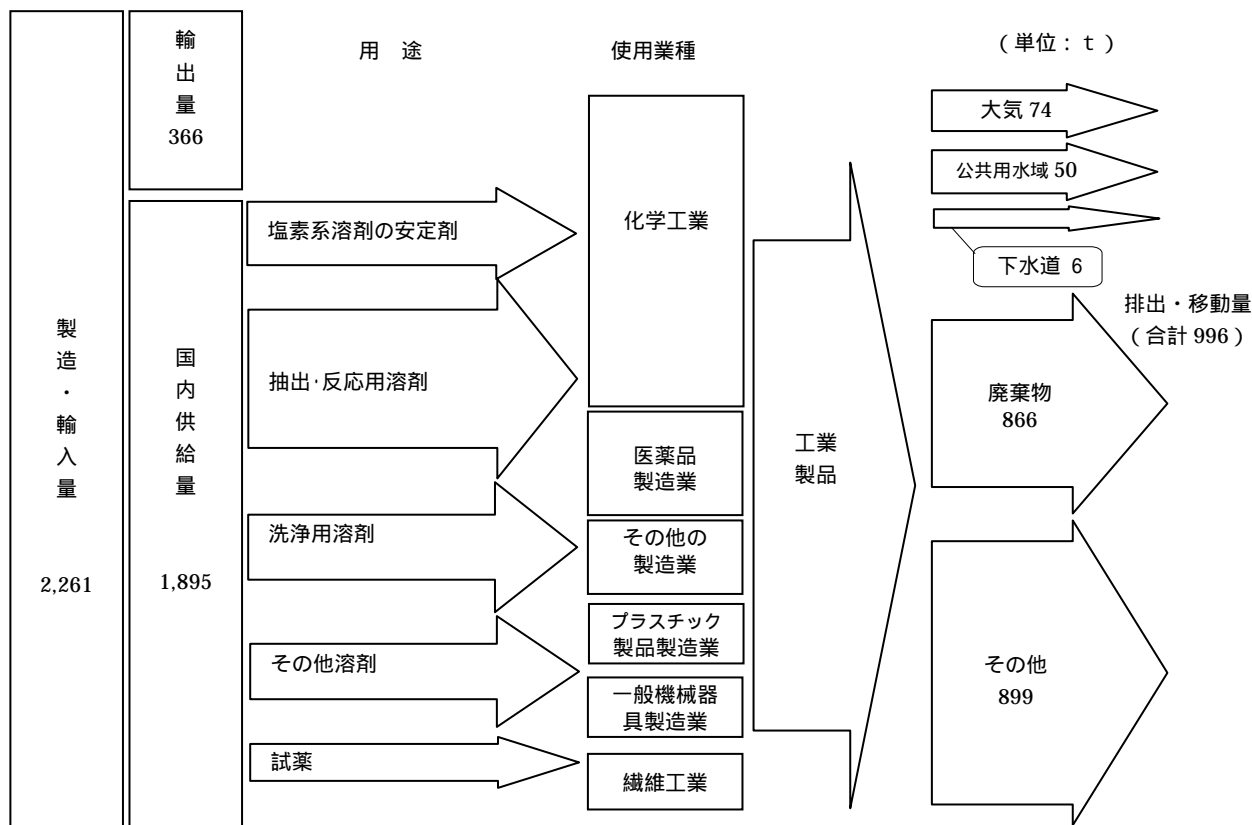


図5 1,4-ジオキサンのマテリアルフロー

- 注：1. 「製造・輸入量」は、「優先評価化学物質の製造・輸入数量」（経済産業省）の平成24年度の値を示す。
2. 「輸出量」は、統計情報がないため、平成12年度の「製造・輸入量」に対する「輸出量の割合」：16.2%を用いて算出している。
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。
3. 「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 [編] 2005）を参考に作図した。
4. 「排出・移動量」の「大気」、「公共用水域」、「下水道」及び「廃棄物」は、「平成24年度PRTR届出データ」（環境省）の値を示す。
5. 「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。

・ 公共用水域及び地下水における検出状況

公共用水域等における水質測定計画に基づく測定結果によると、H24年度は公共用水域では全ての地点で環境基準に適合していたが、地下水では1地点で環境基準を超過していた。

表5 公共用水域における1,4-ジオキサンの検出状況

実施年度	検出地点数/ 測定地点数	検出範囲(mg/L) (年間平均値)		基準値 ^() 超過地点数	基準値の10% 値超過地点数
		最小値	最大値	0.05mg/L	0.005mg/L
H16	1 / 471	0.005	0.005	0	0
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
H20	5 / 639	0.003	0.45	1	5
H21	4 / 602	0.005	0.29	1	4
H22	24 / 2963	0.005	0.25	2	20
H23	26 / 3338	0.005	0.11	1	21
H24	15 / 3294	0.005	0.018	0	8

(出典) H16年度:「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)より抜粋

H17年度～H21年度:第11回排水規制等専門委員会 参考資料1より抜粋

H22年度～H24年度:自治体の測定計画に基づく結果⁽⁸⁾

() 1,4-ジオキサンは、平成21年11月30日付で公共用水域における人の健康の保護に係る水質環境基準項目に追加されている。(平成21年環境省告示第78号)

表6 地下水における1,4-ジオキサンの検出状況

実施年度	検出地点数/ 測定地点数	検出範囲(mg/L) (年間平均値)		基準値 ^() 超過地点数	基準値の10% 値超過地点数
		最小値	最大値	0.05mg/L	0.005mg/L
H16	0 / 9	0.0001	0.0037	0	0
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
H20	5 / 344	0.0009	1.0	1	4
H21	5 / 324	0.005	1.5	1	5
H22	16 / 2456	0.0004	0.024	0	16
H23	10 / 2731	0.0004	0.055	1	10
H24	10 / 2672	0.005	0.05	1	10

(出典) H16年度:自治体の測定計画に基づく結果(要監視項目)

H17年度～H21年度:自治体へのアンケート調査の回答に基づく結果

H22年度～H24年度:自治体の測定計画に基づく結果(概況調査のみ)⁽⁹⁾

() 1,4-ジオキサンは、平成21年11月30日付で地下水環境基準項目に追加されている。
(平成21年環境省告示第79号)

出典

- (1) 「有害性評価書 Ver.1.1 No.13 1,4-ジオキサン」
(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構
- (2) 「16313の化学商品」 化学工業日報社(2013年)
- (3) 「化学物質の環境リスク評価 第2巻」環境省(平成15年3月)
<http://www.env.go.jp/chemi/report/h15-01/pdf/chap01/02-2/09.pdf>
- (4) 「Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1-110」
IARC (International Agency for Research on Cancer)(2014)
- (5) 「詳細リスク評価書シリーズ2 1,4-ジオキサン」
NEDO 技術開発機構、産業技術総合研究所化学物質リスク管理研究センター [共編]
丸善株式会社 (2005年)
- (6) 「優先評価化学物質の製造・輸入数量」経済産業省
http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/information/volume_priority.html
- (7) 「PRTR インフォメーション広場」環境省
<http://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/gaiyo.html>
- (8) 「水環境総合情報サイト」環境省
<https://www2.env.go.jp/water-pub/mizu-site/>
- (9) 「地下水質測定結果」環境省
<http://www.env.go.jp/water/chikasui/index.html>