

検討対象物質に関する情報

(1,4-ジオキサン)

「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）を受けて、以下の項目について、環境基準の追加及び見直しが行われた（平成21年11月30日 環境省告示）。

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、1,4-ジオキサンに関連する情報を示す。

○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 21 年度）（8. についても参照。）

公共用水域	69,429kg/年（下水道業を除く排出量；69,429kg/年）
合計	115,866kg/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、飲水量 2 l/day として、基準値を 0.05mg/l とした。

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・輸入量を表 6、図 6 に示す。なお、輸出品については、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	輸出品(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
H19	6,048	7,217	1,169
H20	4,435	5,292	857
H21	4,452	5,313	861

- 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」－「輸出品」
 3. 化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(昭和48年法律第117号)に基づく公表資料(化

学物質の製造輸入数量):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)

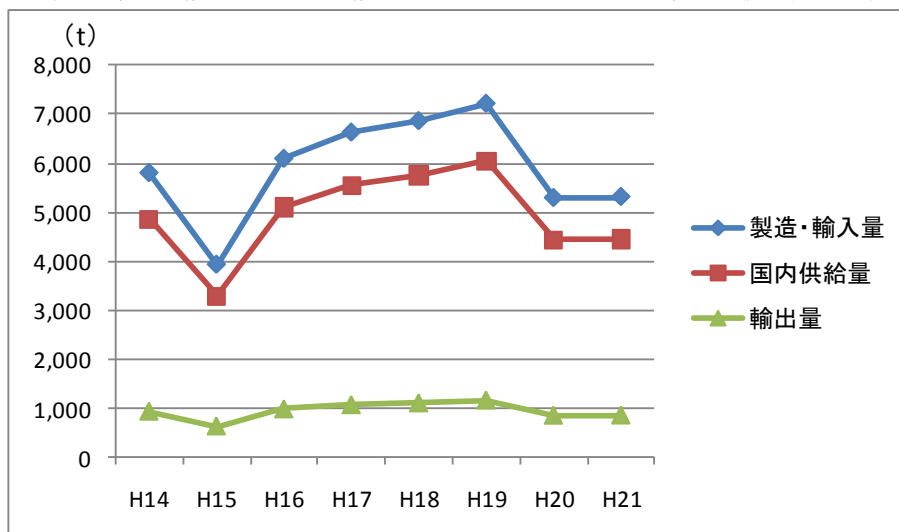


図 6. 1,4-ジオキサン製造・輸入量の経年変化

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とおりであり、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(エチレンオキシド重合反応)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>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 13～21 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 21 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 65%、繊維工業が 19%、医薬品製造業が 16%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	279,043	66,946	-	-	345,990	12,264	4,668,021	4,680,285
H17	93,119	80,301	-	-	173,420	15,112	4,837,901	4,853,013
H18	86,243	66,405	-	-	152,648	11,744	1,418,301	1,430,045
H19	87,533	54,769	-	-	142,302	12,743	1,644,611	1,657,354
H20	48,045	51,849	-	-	99,895	19,204	1,240,957	1,260,162
H21	46,437	69,429	-	-	115,866	11,994	1,393,955	1,405,949

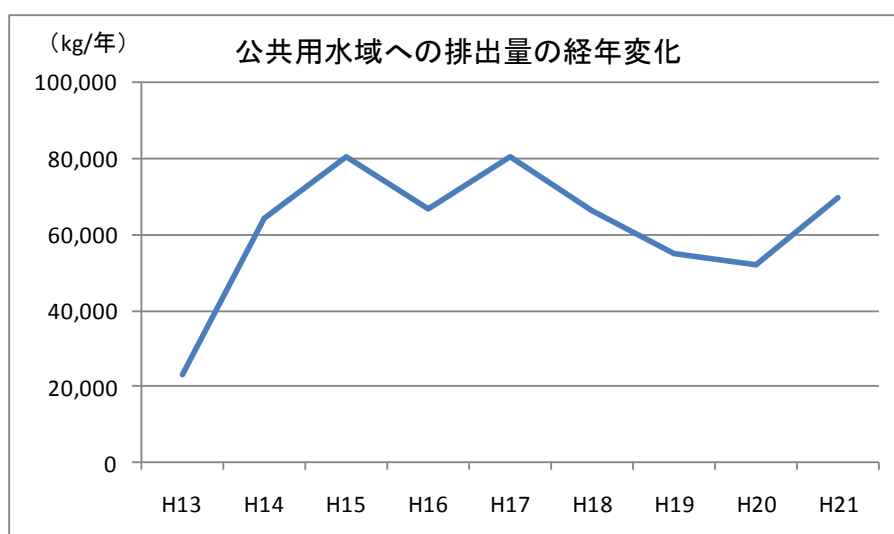


図 8-1. PRTR データによる 1,4-ジオキサンの公共用水域への排出量の経年変化

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 21 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	25,762	45,429	-	-	11,994	1,365,339
2200	プラスチック製品製造業	6,511	-	-	-	-	330
2060	医薬品製造業	4,174	11,000	-	-	-	22,701
2800	金属製品製造業	3,100	-	-	-	-	2,280
1320	酒類製造業	2,600	-	-	-	-	1,700
1400	繊維工業	1,700	13,000	-	-	-	660
2500	窯業・土石製品製造業	1,700	-	-	-	-	-
3000	電気機械器具製造業	890	-	-	-	-	940
合 計		46,437	69,429	0	0	11,994	1,393,955

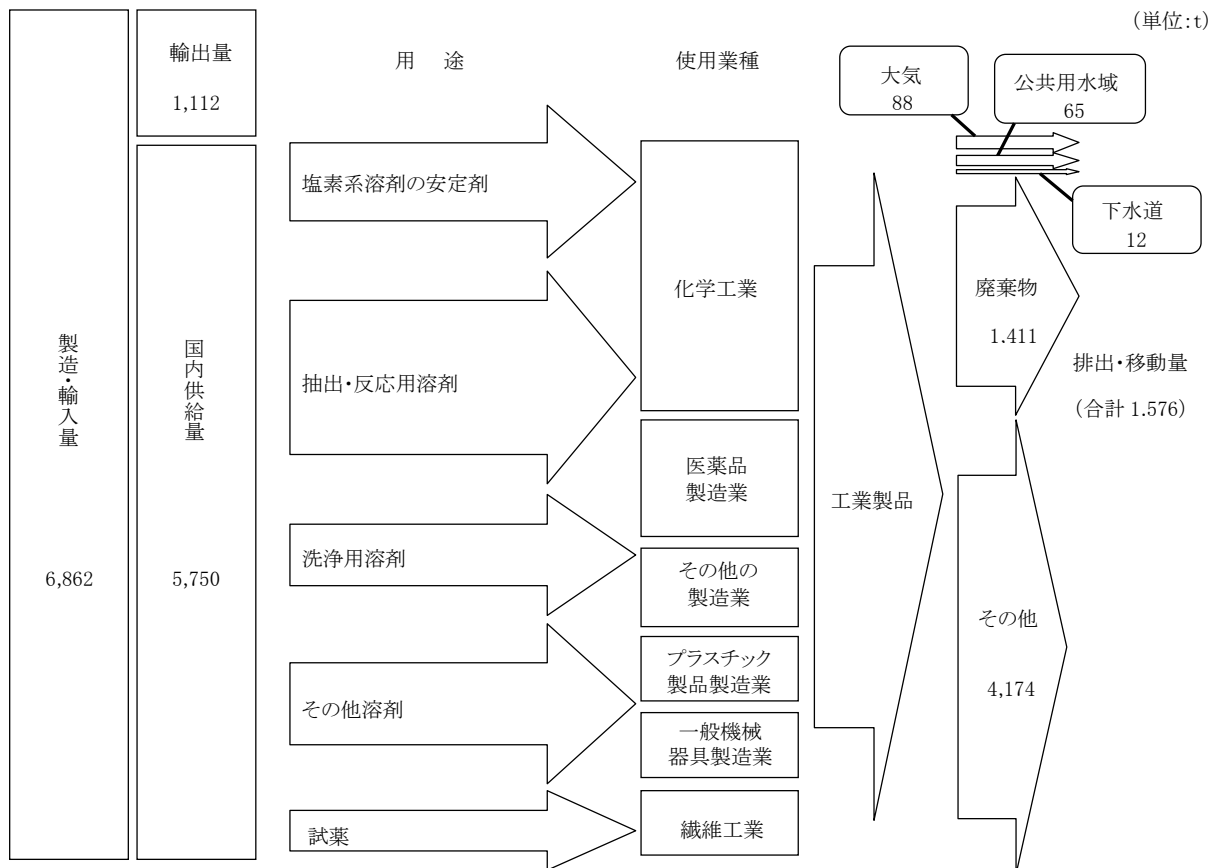


図 8-2. 1,4-ジオキサンのマテリアルフロー (平成 18 年度)

- 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。

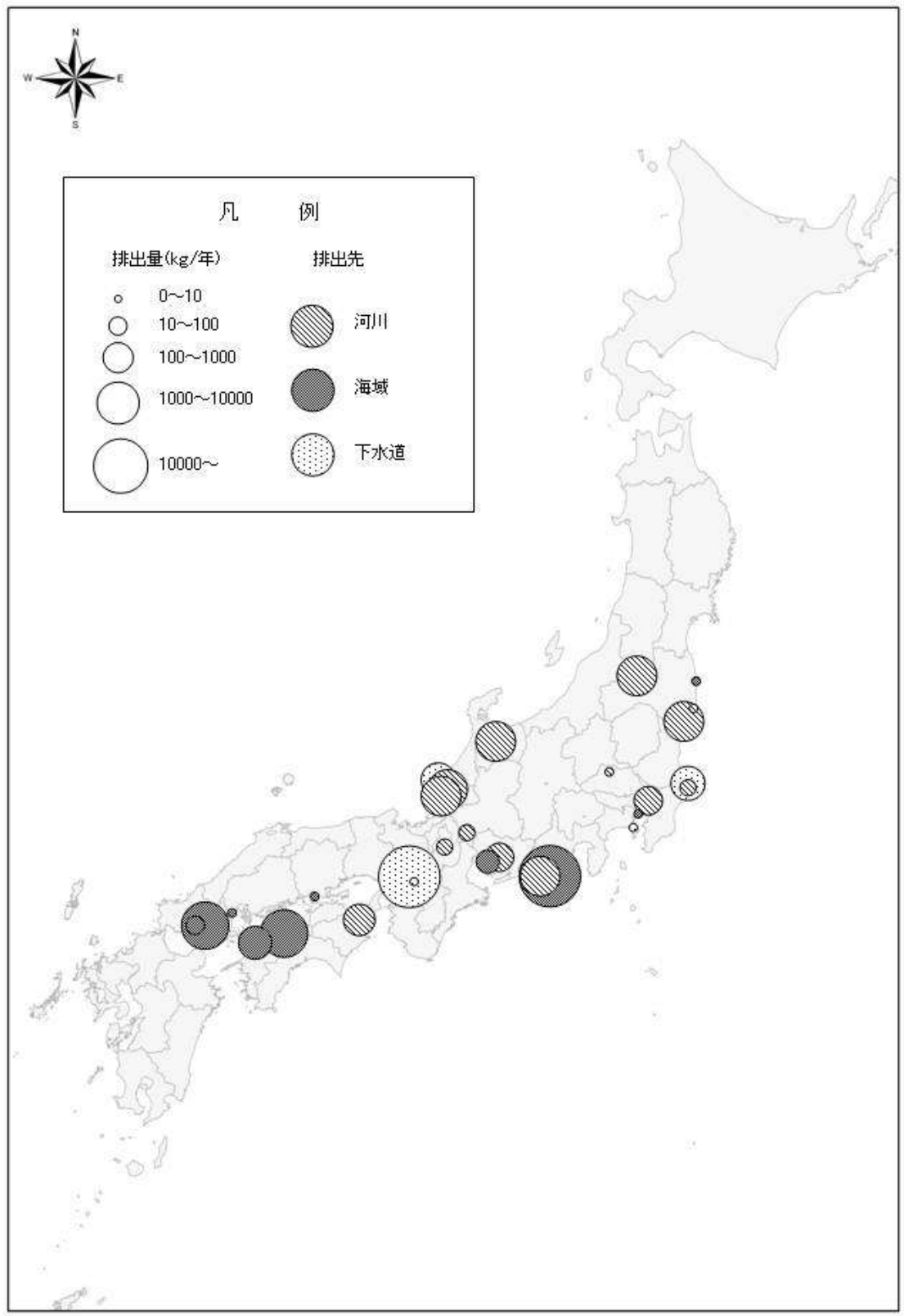


図 8-3. 1,4-ジオキサンの排出量分布（河川、海域、下水道へ排出）

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 に示したとおり、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/ 測定地点数	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			
H17	15 / 550	0.005	0.042	0	6	自治体の測定 計画に基づく 結果
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	

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/ 測定地点数	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			
H17	8 / 260	0.0001	0.027	0	2	地下水水質測 定結果※
H18	6 / 280	0.0002	0.039	0	1	
H19	13 / 280	0.0001	0.63	1	5	
H20	5 / 344	0.0009	1	1	4	
H21	5 / 324	0.005	1.5	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)				
				H17	H18	H19	H20	H21
1	茨城県	大北川(2)	大北川河口	—	0.051	0.011	<0.005	<0.005
2	福井県	黒津川	黒津川(水門)	—	0.39	— (※)	0.45	0.29

※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。

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 年度以降は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 0.45mg/L、平成 21 年度は 0.29mg/L の測定結果となっており、基準値を超過している。これらの事業場では、排水中の 1,4-ジオキサン処理設備の設置に向けた準備を進めている。

<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とおりであり、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、自治体から排出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。立川市の平成 21 年度の測定は井戸の使用見込みがなくなったため、調査対象から除外された。

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	H20	H21
立川市	0.043	0.03	0.003	0.014	0.005	0.005 未満	0.005	—
昭島市	0.021	0.029	0.017	0.027	0.039	0.046	0.033	0.057

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 21 年度の再調査においても、再調査した 5 地点のうち 4 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。

(4) 要調査項目発生源対策検討調査（環境省（平成 11 年度から平成 13 年度））

平成 11 年度から平成 13 年度の 3 ヶ年にわたり環境省にて要調査項目発生源対策検討調査を実施し、これらの物質の発生源周辺の環境中での挙動等の調査を行った。

1) 公共用水域における検出状況

平成 11 年度及び平成 13 年度に 5 つの水域において検出状況を調査した（表 9-9）。

表 9-9. 1,4-ジオキサンの検出状況及び検出濃度

水域	調査年度	調査地点数	検出率 (検出地点数)	検出濃度 (μ g/L)		
				濃度範囲	平均値	中央値
A 水域	H11	16	100% (16)	0.03~0.55	0.15	0.12
	H13	21	81% (17)	0.02~1.2	0.16	0.10
B 水域	H11	21	100% (21)	0.16~2.4	0.63	0.41
	H13	20	100% (20)	0.08~4.6	0.84	0.57
C 水域	H11	24	96% (23)	0.04~39	3.8	0.62
D 水域	H11	33	100% (33)	0.07~0.87	0.36	0.35
	H13	23	100% (23)	0.25~1.5	0.87	0.89
N 水域	H13	22	95% (21)	0.02~5.0	1.06	0.44
全体	H11	94	99% (93)	0.03~39	1.2	0.36
	H13	86	94% (81)	0.02~5.0	0.76	0.56

出典：平成 13 年度要調査項目発生源対策検討調査報告書（環境省）、検出下限値：0.02 (μ g/L)

2) 事業場排水及び事業場周辺における検出状況

上記5つの水域のうち、1,4-ジオキサンを使用していると報告のあった2つの事業場の排水中濃度及び排水口周辺の濃度の調査を平成11年度に実施した(表9-10)。

表9-10. 事業場排水濃度及び周辺公共用水域における濃度状況

水域	業種	地点	排水口からの距離 (m)	濃度 ($\mu\text{g/L}$)
C 水域	輸送用機械器具製造業	上流地点	-350	0.44
		下流地点	250	4.7
		排水濃度	-	52
	繊維工業	上流地点	-300	4.0
		下流地点	450	23
		排水濃度	-	300

出典：平成13年度要調査項目発生源対策検討調査報告書(環境省)、検出下限値：0.02 ($\mu\text{g/L}$)

また、平成13年度には、1,4-ジオキサンの使用報告がない事業場のうち、非意図的に排出されている可能性が考えられる界面活性剤(分散剤)を使用している事業場、又は界面活性剤を使用している可能性がある繊維業を含む20事業場周辺の公共用水域の濃度の調査を実施した(表9-11)。その結果、12事業場(下線)において、排水口の上流地点よりも排水口直下地点において高い濃度が測定され、これらの事業場から1,4-ジオキサンが非意図的に排出されている可能性が考えられた。

表9-11. 事業場周辺の公共用水域における1,4-ジオキサンの濃度状況

水域	業種	地点	排水口からの距離 (m)	濃度 ($\mu\text{g/L}$)
A 水域	<u>化学工業</u>	上流地点	-180	<0.02
		排水口直下	0	0.22
		流入支川	5	0.02
		下流地点	300	0.06
	プラスチック製品製造業	上流地点	-5	0.16
		排水口直下	0	0.15
		下流地点	95	0.14
	<u>プラスチック製品製造業</u>	上流地点	-10	<0.02
		排水口直下	0	0.07
		下流地点	110	<0.02

	下水処理場	上流地点	-70	0.20
		排水口直下	0	0.14
		下流地点	230	1.20
	<u>下水処理場</u>	上流地点 1	-410	0.11
		上流地点 2	-410	0.07
		排水口直下	0	1.30
		下流地点	410	0.12
B 水域	化学工業	上流地点	-180	4.6
		排水口直下	0	—
		流入支川	200	1.8
		下流地点	360	1.5
	輸送用機械器具製造業	上流地点	-50	0.78
		排水口直下	0	0.24
		下流地点	790	0.67
	輸送用機械器具製造業	上流地点	—	—
		排水口直下	0	0.52
		下流地点	—	—
	その他	上流地点	-5	0.57
		排水口直下	0	0.10
		下流地点	445	0.56
	<u>下水処理場</u>	上流地点	-90	0.08
		排水口直下	0	0.32
		下流地点	180	0.26
D 水域	<u>ゴム製品製造業</u>	上流地点	-240	0.91
		排水口直下	0	1.3
		下流地点	270	1.1
	<u>繊維業</u>	上流地点	-5	0.47
		排水口直下	0	0.92
		下流地点	95	0.44
	<u>繊維業</u>	上流地点	-810	0.88
		排水口直下	0	1.2
		下流地点	550	0.83
	その他	上流地点	—	—
		排水口直下	0	0.87
		下流地点	255	0.89

	<u>下水処理場</u>	上流地点	-10	0.25
		排水口直下	0	0.94
		下流地点	350	0.76
	下水処理場	上流地点	-150	1.5
		排水口直下	0	0.83
		下流地点	130	1.0
N 水域	<u>電気機械器具製造業</u>	上流地点	-10	0.07
		排水口直下	0	0.26
		下流地点	260	0.44
	<u>食料品製造業</u>	上流地点	-5	0.02
		排水口直下	0	0.38
		下流地点	215	0.03
	<u>下水処理場</u>	上流地点	-10	1.5
		排水口直下	0	1.8
		下流地点	470	1.2
	<u>下水処理場</u>	上流地点	-10	<0.02
		排水口直下	0	0.38
		下流地点	1510	0.03
下流地点		1510	0.03	

出典：平成 13 年要調査項目発生源対策検討調査報告書（環境省）

10. 排水中等における濃度等

（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、又は排水処理後）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（平成 20 年度調査）

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。

1,4-ジオキサンの排出実態調査について、平成20年度に実施した51事業場のうち比較的高濃度で検出された12事業場に加え、第1回排水規制等専門委員会における委員の指摘を踏まえ、一般廃棄物処理施設（1事業場）、下水道終末処理施設（3事業場）、大学・研究機関（2事業場）を含む27事業場を対象に排水実態調査を実施した（表10-3）。

表10-3. 1,4-ジオキサンの事業場別排出状況（平成21年度調査）

産業中分類	産業細分類	PRTR報告値(H2O)		排水量 (m ³ /日)	H21濃度分析結果		H20濃度分析結果
		公共水域 への排出量 (kg/年)	下水道 への排出量 (kg/年)		処理前	公共用水域等 への排出前 (mg/L)	
化学工業	界面活性剤製造業（石けん、合成洗剤を除く）	0	7	218	0.047	0.062	0.74
化学工業	医薬品原薬製造業	12,000	0	5,283	100	14	8
化学工業	その他の有機化学工業製品製造業	0	400	337	200	160	0.14
化学工業	医薬品原薬製造業	28	0	361	120	0.17	1.5
化学工業	環式中間物・合成染料・有機顔料製造業	1,600	0	500	920	70	1.5
化学工業	環式中間物・合成染料・有機顔料製造業	0	100	200	0.88	0.12	0.52
化学工業	その他の有機化学工業製品製造業	0	18,000	5,000	4600	250	1200
化学工業	その他の有機化学工業製品製造業	0	0	1	150	94	44
化学工業	医薬品原薬製造業	0	0	345	0.026	0.016	0.45
化学工業	医薬品原薬製造業	0	0	2	0.17	0.25	-
化学工業	プラスチック製造業	36	0	4,426	-	0.008	-
化学工業	石けん・合成洗剤製造業 他	-	-	19,260	0.64	0.24	-
化学工業	環式中間物・合成染料・有機顔料製造業	0	0	3,009	<0.005	0.49	<0.005
化学工業	その他の有機化学工業製品製造業	-	-	10800	0.081	<0.005	-
化学工業	合成ゴム製造業	1,100	0	1,773	<0.005	<0.005	-
化学工業	有機環式中間物製造業	190	0	17,801	1.2	0.019	-
化学工業 繊維工業	プラスチック製造業 化学繊維製造業	2,700 870	0 0	19,984	840 96	0.21	-
繊維工業	化学繊維製造業	3,500	0	31,765	290	0.31	0.19
繊維工業	化学繊維製造業	170	0	91,564	57	0.52	0.019
窯業土石製品 製造業	その他の炭素・黒鉛製造業	-	-	71	3300	7.2	-
サービス業	ごみ処分業	-	-	120	<0.005	0.013	-
水道業	下水道処理施設維持管理業	-	-	82,338	<0.005	<0.005	-
水道業	下水道処理施設維持管理業	-	-	120,283	0.083~0.21	0.069~0.092	-
水道業	下水道処理施設維持管理業	-	-	52,791	5.2、2.8	3.5、1.4	-
学校教育 (高等教育機関)	大学	-	-	435	-	0.017	-
学術・開発研究 機関	理学研究所等	-	-	370	<0.005	<0.005	-

注：一日あたり排水量（m³/日）は、年排水量を年間稼働日数（稼働率）をもとに算出。なお、年間稼働日数（稼働率）が不明な事業場においては、365日稼働を前提に算出。

(2) 集合住宅の排水処理施設からの排水濃度

団地及び下水処理場からの 1,4-ジオキサンの排出濃度について、既存文献にて表 10-4¹⁾ のとおり整理されている。報告では、神奈川県内の合併処理浄化槽からの放流水質について調査しており、1 試料で 46 $\mu\text{g/L}$ (0.046mg/L) であった¹⁾が、その他 9 試料は概ね 1 $\mu\text{g/L}$ (0.001mg/L)²⁾であった。

表 10-4. 集合住宅の排水処理施設からの排水濃度

表3 下水処理場等の放流水中の1,4-ジオキサン濃度

種別	調査年	流入水	排水量 (m ³ /day)	試料 数	放流水 濃度範囲 ($\mu\text{g/L}$)
神奈川県 ²⁸⁾					
合併処理浄化槽	1996	生活排水	800, 1,100	10	0.8-46
下水処理場 A	1996	〔生活排水 事業所排水 雨水〕	200,000	5	3.6-97
	1999-2000		230,000	4	2.4-150
下水処理場 B	1996		300,000	5	1.7-30
下水処理場 C	1996		70,000	5	1.0-88
大阪府 ⁴¹⁾					
下水処理場 a	1999-2000	—	—	2	1.3
下水処理場 b	1999-2000	—	—	2	2.6, 2.8
下水処理場 c	1999-2000	—	—	2	0.7, 0.9
下水処理場 d	1999-2000	—	—	3	5.0-10
下水処理場 e	1999-2000	—	—	3	1.6-4.2
下水処理場 f	1999-2000	—	—	3	2.3-4.4
下水処理場 g	1999-2000	—	—	3	1.0-1.4
東京都 ²⁹⁾					
多摩川水系7地点	2005	—	—	14	0.4-3.1
日光川水系4地点	2005	—	—	8	0.3-50
大和川水系5地点	2005	—	—	10	0.3-41
その他 ²⁸⁾					
下水処理場 D	1999-2000	生活排水	60,000	1	0.3
下水処理場 E	1999-2000	〔生活排水 事業所排水〕	200,000	7	0.1-0.8
下水処理場 F	1999-2000		600,000	1	4.4

文献^{28, 29, 41)}から抜粋して作成

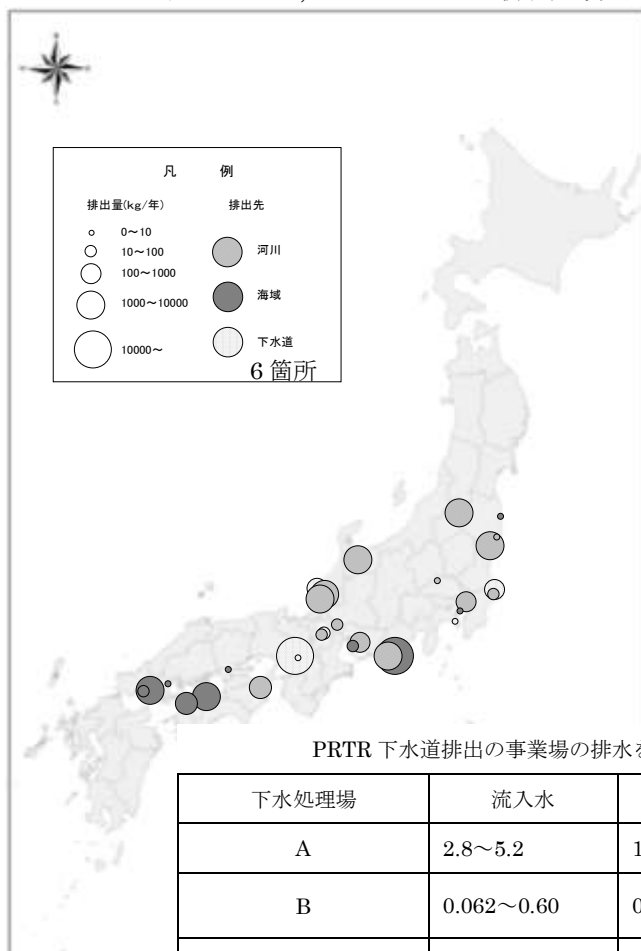
出典：1) 1,4-ジオキサンによる水環境汚染の実態と施策－地方試験研究機関の仕事に着目して－安部明美
神奈川県環境科学センター研究報告 第29号 総説

2) Distribution of 1,4-dioxane in relation to possible sources in the water environment Akemi
Abe The Science of Total Environment 227 (1999) 41-47

(3) 下水処理場における流入水、放流水中の1,4-ジオキサン濃度

PRTRで下水に1,4-ジオキサンを流している事業所の水を受け入れている下水処理場及びそれ以外の下水処理場の流入水、放流水の濃度を表10-5に示す。

表10-5. 1,4-ジオキサンの排出量分布及び下水処理場流入放流濃度



PRTR 下水道排出の事業場の排水を受け入れている下水処理場 (mg/l)

下水処理場	流入水	放流水	採水方法
A	2.8~5.2	1.4~3.5	コンポジットサンプリング
B	0.062~0.60	0.28~0.37	コンポジットサンプリング スポットサンプリング
C	0.083~0.21	0.069~0.092	スポットサンプリング
D	0.013	0.012	コンポジットサンプリング
E	<0.005	<0.005	コンポジットサンプリング
F	<0.005	<0.005	コンポジットサンプリング

その他の事業場の排水を受け入れている下水処理場 (mg/l)

下水処理場	流入水	放流水	採水方法
88事業場	<0.005 ~0.180 ^{*1}	<0.005 ~0.078 ^{*2}	※1 コンポジットサンプリング ※2 スポットサンプリング

[備考]

流入水 (72/88 事業場)、放流水 (76/88 事業場) は定量限界未満であった。

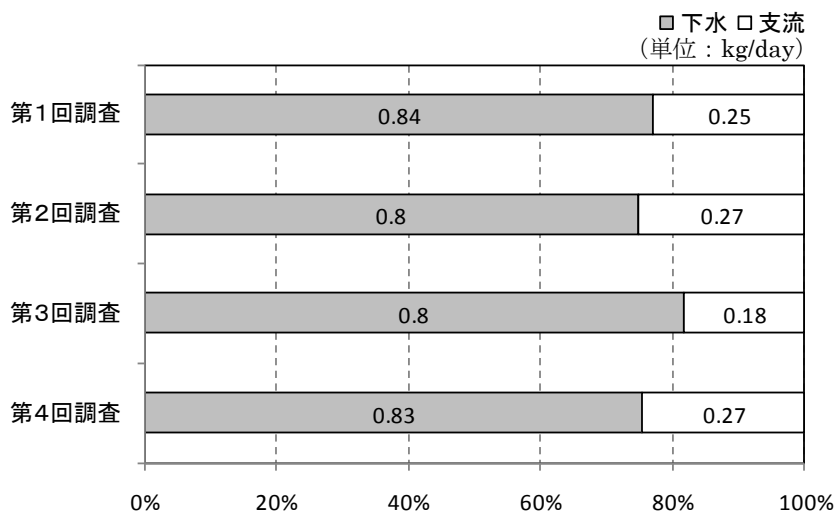
出典：「平成19年度PRTR届出データ」(環境省)に基づいて作成

「平成21年度水質汚濁未規制物質排出状況調査」(環境省)、国土交通省調べに基づき作成

(4) 河川水中に含まれる1,4-ジオキサンの負荷量収支について

平成17年度の環境省調査にて、河川流量観測と水質分析結果をもとに日負荷量を算出し、河川への物質収支について評価を実施している。その結果、例えば多摩川本流への主な負荷源は、多摩川水再生センター、北多摩一号水再生センターなどの下水処理場であり、負荷量が最も少ない傾向にあったのは平井川、秋川などの支流であった。

表 10-6. 河川への放流負荷量割合（多摩川水系）



出典：平成17年度水系モデルの構築・高度化のための流域動態解析基礎調査（環境省）結果より作成

(5) 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10-7のとおりである。

表 10-7. 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	自動車部分品・附属品製造業			0.004		②
22	輸送用機械器具製造業	自動車部分品・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、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。

文献収集にて得られた 1,4-ジオキサンを含む排水の処理技術とその概要を表 11-1 に示す。

活性汚泥による生物処理方法、砂ろ過、浮上分離、凝集沈殿などの固液分離方法では 1,4-ジオキサンの除去効果は認められない。活性炭吸着も吸着効率はあまり高くない。塩素による酸化やキレート剤による吸着除去も除去効果は認められない。

一方、オゾンによる酸化は 1,4-ジオキサンの低減効果が確認できている。過酸化水素と鉄を併用させたフェントン法は廃棄物浸出水を対象にして高い除去率が得られている。活性炭表面に生物を付着させた生物活性炭も廃棄物浸出水で高い除去率が確認されている。また、膜濾過の一種で逆浸透法を適用すれば、1,4-ジオキサンを除去することができる。

以上のように、1,4-ジオキサンの除去に対して有効な方法としては、強力な酸化作用を持つ方法（オゾン処理、フェントン法）、生物活性炭、逆浸透膜が挙げられるが、検証事例は、高濃度の 1,4-ジオキサン含有水を対象としているものや実際の工場排水を対象としたものは確認されなかった。

なお、米国環境保護局では、地下水等の 1,4-ジオキサン処理技術をまとめている（表 11-2）。

表 11-1. 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	適用性	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、生分解可能な物質へと分解する。	浄化効果が確認されている。ただし、高度な処理施設が必要。	<ul style="list-style-type: none"> • 1,4-ジオキサンを含む排水 (0.0003mg/L ~0.001mg/l) が流入する浄水場高度浄水処理系 (オゾン処理) の除去率は 50%程度であった。(①) 処理条件： 中オゾン注入率 0.5mg/L (接触時間 4 分)、 後オゾン注入率 1.0mg/L (接触時間 40 分) • 室内実験で、河川水凝集沈殿水に 0.004mg/L となるように 1,4-ジオキサンを添加し、オゾン処理を実施すると除去率は 10~30%であった。(①) 処理条件： 中オゾン注入率 0.5mg/L (接触時間不明)、 後オゾン注入率 1.0mg/L (接触時間不明) • 実験室規模で低濃度 (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) 処理条件：オゾン注入率 15mg/L (接触時間 120 分)
活性炭吸着	排水中の成分を活性炭に吸着させて排水から除去する。(有機塩素系化合物の除去に利用されている。)	1,4-ジオキサンは他物質と比較して活性炭吸着率が低い。また、吸着した後の活性炭を処理することが必要。	<ul style="list-style-type: none"> • 精製水に 1,4-ジオキサン濃度が 20mg/L となるよう調整した試料に対する吸着実験の、除去率は 20~30%程度であった。(③) 活性炭投入量：1g/L (接触時間 240 分) • 1,4-ジオキサンを含む排水 (0.0051mg/l 程度) を 5ppm の粉末活性炭処理、GAC(粒状活性炭)では除去効果が得られなかった。(①) 活性炭投入量：5mg/L (接触時間不明) • 活性炭処理等の従来技術ではほとんど処理されない。(④) 活性炭投入量：不明

排水処理技術	原理	適用性	検証事例
生物活性炭	活性炭の吸着機能と活性炭に付着した微生物の有機物分解機能の相互作用により有機物を分解除去。	浄化効果が高い。効果は付着生物作用に起因するため、活性炭処理よりも長持ちする。	<ul style="list-style-type: none"> 廃棄物浸出水を1年間処理してきた生物活性炭を用いた現場小規模実験施設で、廃棄物浸出水の1,4-ジオキサン濃度を100mg/Lとした試料の分解率は69%を示した。(⑤) 活性炭投入量：不明（接触時間：24h） 1,4-ジオキサンを(0.0008mg/L)含む最終処分場浸出水を用いた室内実験では、24時間で90%以上の除去率が得られた。(⑥) 活性炭投入量：約50g/L（接触時間：24h）
活性汚泥	活性汚泥を形成する微生物群の代謝機能により、有機物を酸化及び同化	広く一般的に使用される処理法であるが、除去率はあまり高くない。	<ul style="list-style-type: none"> 1,4-ジオキサンを含む(0.003mg/L程度)下水処理場での調査結果では、48時間で除去率は8.5%程度であった。(⑦) 計画滞留時間：22h
膜処理	懸濁物質や、溶解物質等の様々なサイズの不純物を膜で分離・除去	除去効率は高いが、高度な処理設備が必要。	<ul style="list-style-type: none"> ベンチスケールの室内実験設備にて1,4-ジオキサンを含む(76.7mg/L)試料を逆浸透膜でろ過すると概ね90%程度の除去率が得られた。(⑧) 諸条件：不明
ろ過	ろ過：砂やアノキサイトをろ材として粒子間に立体的に浮遊物を捕捉。	溶解性物質に対しては浄化効果が低い。	<ul style="list-style-type: none"> 砂ろ過、加圧浮上分離、凝集沈殿処理ではほとんど除去できない(⑨) 諸条件：不明 複数浄水場を調査した結果、1,4-ジオキサンを含む(~0.2mg/L)原水を凝集沈殿-急速ろ過した結果の平均除去率は1.2%程度であった。(⑩) 諸条件：不明
浮上分離	浮上分離：浮遊物に気泡を付着させ浮上分離し除去。		
凝集沈殿処理	凝集沈殿：凝集剤により懸濁物質を粗大化させて沈殿除去。		

排水処理技術	原理	適用性	検証事例
その他 (酸化、吸着など)	酸化:酸化剤(過酸化水素、塩素)などを用いて分解する方法。 吸着:キレート樹脂を使用して水中の汚濁物を吸着除去。	過酸化酸素と鉄を用いたフェenton法で高い除去率が観測されたが、薬剤費を要する上に、発生汚泥量が多い。 キレート吸着は除去効果が低い。	<ul style="list-style-type: none"> 現場小規模実験施設を用い、廃棄物浸出水(1,4-ジオキサン濃度不明)を対象にフェenton法を実施すると除去率は99%であった。(⑤) 諸条件:不明 浄水場で1,4-ジオキサンを含む原水(～0.00002mg/L)を塩素処理したが、除去効果は見られなかった。(⑩) 諸条件:不明 1,4-ジオキサンを含む(0.0006mg/L)排水を事業場で凝集沈殿-キレート吸着では処理を行ったところ、除去率は16%に止まった。(④) 諸条件:不明

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)
- ・「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、産総研化学物質リスク管理研究センター)
- ・「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))
- ・「1,4-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、2005、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)
- ・「廃棄物埋立地浸出水等に含有される微量化学物質ジベンゾフラン、1,4-ジオキサンなどの高度処理」(稲森他、1999、用水と廃水) (⑤)
- ・「1,4-ジオキサンの生物学的処理特性」(三好益美、2009、香川県環境保健センター所報) (⑥)
- ・「1,4-ジオキサンの下水処理場における除去率について」(牧野良治、2005、水環境学会誌) (⑦)
- ・「膜分離法によるジオキサン含有排水の高次処理」(森田美幸、2004、科学と工業) (⑧)
- ・「DISTRIBUTION OF 1,4-DIOXANE IN RELATION TO POSSIBLE SOURCES IN THE WATER ENVIRONMENT」(安部明美、1999、Science of the Total Environment) (⑨)
- ・「大阪府内水道水源および淀川水系における1,4-ジオキサンレベルの実態調査」(高木、2006、環境化学) (⑩)
- ・「1,4-ジオキサンのオゾン処理における挙動」(宮田雅典、2001、造水技術) (⑪)

表 11-2 Treatment Technology for 1,4-dioxane

Exhibit 7: Summary of Full- and Pilot-Scale Treatment Projects for Dioxane in Groundwater

Site Name, Location	Initial Contaminant Concentration (µg/L) ¹	Final Contaminant Concentration (µg/L) ¹	Scale	Technology	Period of Operation	Cleanup Goal (µg/L)	Operating Parameter(s)	Source
Advanced Oxidation Processes (AOP) (Ex Sim)								
WP 68, McClellan AFB, Sacramento, CA	64.1 (samples collected in September 2004)	16.5 (samples collected in September 2004) < 6.1 (samples collected after September 2004)	Full	UV-hydrogen peroxide	October 2003 to date unknown	6.1 (EPA tap water PRG)	NA	Zabaneh 2004
Gloucester Landfill, Ontario, Canada	NA	NA	Full	UV-hydrogen peroxide	1992 to present	NA	Addition of acid to reduce pH; passing groundwater through series of UV lamps in presence of hydrogen peroxide; addition of caustic to increase pH	Ludwig 1997
Charles George Landfill, Tyngsborough, MA	NA	7	Full	UV-hydrogen peroxide	NA	NA	NA	USACE 2004
Pall-Gelman Sciences, Ann Arbor, MI	3,000 to 4,000	ND to 10	Full	UV-hydrogen peroxide	NA	NA	Addition of acid to lower pH; injection with 50 percent hydrogen peroxide solution; passing groundwater through series of UV lamps; addition of caustic to increase pH	GRAC 2003
Confidential Site, South El Monte, CA	20.2	< 2	Pilot	HiPOx (ozone + hydrogen peroxide) <i>pre-treatment for air stripping</i>	July to August 1998	< 3	9.4 ppm ozone; 14.2 ppm hydrogen peroxide; 18-reactor system	Bowman and others 2003; GRAC 2003

Exhibit 7: Summary of Full- and Pilot-Scale Treatment Projects for 1,4-Dioxane in Groundwater (continued)

Site Name, Location	Initial Contaminant Concentration (µg/L) ¹	Final Contaminant Concentration (µg/L) ¹	Scale	Technology	Period of Operation	Cleanup Goal (µg/L)	Operating Parameter(s)	Source
	4.6	0.85	Full	HiPOx (ozone + hydrogen peroxide) <i>pre-treatment</i> for air stripping	August 2000 to September 2004	< 3	3.1 ppm ozone; 6.9 ppm hydrogen peroxide; 3-reactor system (pre-treatment step for GAC treatment)	
Confidential Site, City of Industry, CA	610	9.5	Pilot	HiPOx (ozone + hydrogen peroxide) <i>pre-treatment</i> for air stripping	August 2000 to January 2001	< 3	NA	Bowman and others 2003; GRAC 2003; APT 2005a
	320	<0.95	Full	HiPOx (ozone + hydrogen peroxide) <i>post-treatment</i> for air stripping	February 2001 to present	< 3	70 gpm at startup; eventually reduced to 50 gpm	
Middlefield-Ellis-Whisman Superfund Site, Mountain View, CA	15	< 0.94	Full	HiPOx (ozone + hydrogen peroxide)	December 2003 to present	5 (statutory discharge limit)	50 gpm	Boarer and Milne 2004
Confidential Site, Pacific Northwest	200	< 6	Full	HiPOx (ozone + hydrogen peroxide) <i>post-treatment</i> for carbon and air stripping	April 2003 to present	< 6	20 gpm	APT 2005b
Confidential Site, Orange County, CA	170	< 3	Pilot	HiPOx (ozone + hydrogen peroxide)	January 2004	< 3	10 gpm	APT 2005c
			Full	HiPOx (ozone + hydrogen peroxide) <i>pre-treatment</i> for GAC	March 2004 to present			
GAC Adsorption								
SLAC, Menlo Park, CA (Former Underground Storage Tank Area)	7,300	NA	Full	GAC	NA	NA	NA	GRAC 2003

Exhibit 7: Summary of Full- and Pilot-Scale Treatment Projects for 1,4-Dioxane in Groundwater (continued)

Site Name, Location	Initial Contaminant Concentration (µg/L) ¹	Final Contaminant Concentration (µg/L) ¹	Scale	Technology	Period of Operation	Cleanup Goal (µg/L)	Operating Parameter(s)	Source
Bioremediation								
Lowry Landfill Superfund Site, Aurora, CO	8,000 to 12,000 NA	< 200 NA	Pilot Full	Bioremediation (fixed film bioreactor using Kaldnes media)	NA	NA	NA	GRAC 2003

Notes:

¹ Based on available data, initial and final contaminant concentrations for projects with treatment trains may be for the entire train or for technologies within the train that were intended to treat dioxane.

NA = Not available in information reviewed

ND = Nondetect

gpm = Gallons per minute

ppm = Parts per million

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 11-3. 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 11-4 のとおりである。

表 11-4. 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 11-5 のとおりである。

表 11-5. 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。