

## 神奈川県における1,4-ジオキサンの排出実態調査事例について (神奈川県環境科学センター研究報告第24号(H13.12)より引用)

### 1,4-ジオキサン及び界面活性剤の事業所からの排出実態

1,4-ジオキサンは、河川における検出率の高さと発ガン性から水環境中で注目されている化学物質である。一部の界面活性剤に副生成物として1,4-ジオキサンが含まれているとの報告があることから、界面活性剤も汚染原因の一つと考えられるが、発生源については依然として不明な点が多い。そこで、1,4-ジオキサンの発生源とそれへの界面活性剤の関与及び排水処理工程における除去効果等を明らかとするため、界面活性剤又は1,4-ジオキサンを使用している事業所、下水処理場において実態調査を行った。

事業所調査の結果、1,4-ジオキサンはほとんどの事業所の排水中に数 $\mu\text{g}/\text{l}$ と低濃度ではあるが含まれていることが分かった。また、溶剤として1,4-ジオキサンを使用している事業所で、工程排水中に1,4-ジオキサンを高濃度に含有していた事例や、繊維工業の事業所で副生成物として1,4-ジオキサンを0.14%含有している界面活性剤を使用しており、排水中に1,4-ジオキサンが100 $\mu\text{g}/\text{l}$ 以上含まれていた事例があった。

界面活性剤は事業所や下水処理場で従来から行われている物理化学的処理、生物処理で除去されていたが、1,4-ジオキサンはそれらの方法では除去できないことが分かった。

# 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 成敬\* 安部 明美\*\*

## 1. はじめに

「化学物質の審査及び製造の規制に関する法律」の指定化学物質である1,4-ジオキサンは水環境中で検出率が高く<sup>1)2)</sup>、その発癌性から「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律 (PRTR法)」の第一種指定化学物質に指定されており、WHO (世界保健機関) の飲料水水質ガイドラインでも2003年の改訂までにガイドラインへの登録を検討すべき項目として取り上げられているなど、水環境中で注目されている物質である。その用途は主として塗料用、反応用の溶剤であり、平成11年度の国内生産量は約4,500t<sup>3)</sup>である。1,4-ジオキサンの構造は、図1に示すとおり環状エーテル構造で、水に無制限に溶解し、沸点も101℃と水の沸点に近い。このため環境に放出された後は、主として水環境中に存在すると考えられ、環境汚染も水環境を軸として展開すると思われる。

1,4-ジオキサンの環境汚染としては、過去に1,1,1-トリクロロエタンの安定剤として添加されていたことから、1,1,1-トリクロロエタンの地下水汚染が認められた地点で高濃度の1,4-ジオキサンが検出された事例<sup>4)</sup>が報

告されている。その他にも、廃棄物処分場の浸出水<sup>5)6)</sup>や下水流入水<sup>2)</sup>などで高濃度で検出される事例もあるが、これらの原因がなににあるのか解明されていない。

また、1,4-ジオキサンは、非イオン界面活性剤およびその硫酸エステルの製造工程において副生するとされている<sup>7)</sup>ことから、一般家庭や事業所で使用されている洗剤等に含まれる界面活性剤も発生源の1つと考えられるが、その寄与については明らかとなっていない。

これらのことから、水道水源を含む水環境のリスクを低減するためにも、その排出源や排水処理工程での挙動を明らかにすることは重要であると考えられる。そこで、本研究は、水域で検出される1,4-ジオキサンの排出源とそれへの界面活性剤の関与、および排水処理工程における除去効果を明らかにする、また、下水処理場における1,4-ジオキサンの流入実態、および排水処理工程における除去効果について明らかにすることを目的として調査を行なった。

## 2. 調査方法

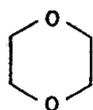
### 2.1 調査対象

#### (1) 下水処理場

生活排水のみ流入するA下水処理場、生活排水と事業所排水の両方が流入するB～D下水処理場(計4事業所)について、平成11年11月～平成13年2月にかけて調査を行なった。

#### (2) その他の事業所

調査した事業所は、神奈川県内で1,4-ジオキサン、ま



分子量: 88  
沸点: 101℃  
logPow: -0.27

図1 1,4-ジオキサンの構造

\* Shigenori SHOJI, 神奈川県環境科学センター水質環境部 〒254-0014 神奈川県平塚市四之宮1-3-39, Water Quality Division, Kanagawa Environmental Research Center, 1-3-39 Shinomiya, Hiratsuka-shi, Kanagawa-ken 254-0014 Japan

\*\* Akemi ABE, 神奈川県環境科学センター企画調整部 Planning and Coordination Division, Kanagawa Environmental Research Center

たは界面活性剤を使用している業種あるいはそれらの使用が予想される業種から選定し、平成12年7月～平成13年2月にかけて調査を行なった。表1に調査を行なった業種と事業所数を示す。

## 2.2 分析

### (1) 分析法

1,4-ジオキサンの分析は、濃縮・抽出を活性炭カートリッジで行なう固相カートリッジ抽出-GC/MS法<sup>8)</sup>を用いて分析を行なった。

非イオン界面活性剤は、PAR(4-(2-ピリジルアゾ)-レゾルシノール)法<sup>9)</sup>により分析を行なった。主として固相抽出法を用い、場合に応じて溶媒抽出法も併用した。

陰イオン界面活性剤については工場排水試験方法JIS K 0102 30.1.1 メチレンブルー吸光光度法により分析を行なった。

### (2) 試薬

1,4-ジオキサンの分析には、標準品として1,4-ジオキサン(SUPELCO社製, 2,000mg/lメタノール溶液), サロゲート物質として1,4-ジオキサン-d8(シー・アイ・エル(株)製)を用いた。標準液の調製, 固相カートリッジの洗浄, コンディショニングおよび目的物質の脱離に使用したメタノール, ジクロロメタン, アセトンは残留農薬試験用(1,000倍濃縮保証品)を用いた。また, 空試験用, 添加回収試験用の水には, 市販のペットボトル入りミネラルウォーターを使用した。

非イオン界面活性剤の標準品としてはヘプタオキシエチレンドデシルエーテル(C<sub>12</sub>AE<sub>7</sub>)を用いた。標準液の調製, 抽出溶媒, 固相カートリッジの洗浄, コンディショニングおよび目的物質の溶出に使用したメタノール, トルエンは残留農薬試験用(1,000倍濃縮保証品)を用いた。また, 空試験用, 添加回収試験用の水には蒸留水を用いた。

陰イオン界面活性剤分析用の標準品, 試薬は工場排水試験方法JIS K 0102 30.1.1 メチレンブルー吸光光度法に規定されている薬品類を用いた。

原水, 放流水, 工程排水などのpH調整には硫酸, 水

表1 調査事業所数

業種*	調査事業所数
繊維工業	1(1)
化学工業	6(3)
電気機械器具製造業	4(4)
輸送用機械器具製造業	2(2)
金属製品製造業	2(2)

( )内は分析を行なった事業所数

\*:業種の分類は, 日本標準産業分類の中分類による(表4も同じ)。

酸化ナトリウムのJIS特級を使用した。

### (3) 装置および器具

1,4-ジオキサンの分析には, Agilent Technologies(旧Hewlett-Packard)社製の6890型GC-5972A型MSDシステムを用いた。

固相抽出用装置は, Waters社製の加圧式固相抽出用定量ポンプ(Sep-Pakコンセントレーター)を用いた。固相抽出カートリッジは, 1,4-ジオキサンの場合, 妨害物質除去用のスチレンジビニルベンゼンポリマーカートリッジ(PS-2, Waters社製)と濃縮・抽出用の活性炭カートリッジ(AC-2; Waters社製)を連結して用いた。非イオン界面活性剤の場合は, 試料水中に含まれる陰イオン界面活性剤の妨害除去用のイオン交換固相カートリッジ(Accell QMA, Waters社製)と濃縮・抽出用のPS-2カートリッジを連結して用いた。

非イオン界面活性剤, 陰イオン界面活性剤の分析には, (株)日立製作所製U-2000型ダブルビーム分光光度計を用いた。

## 3. 調査結果

### 3.1 下水処理場調査

下水処理場の流入水および放流水の調査結果を表2, 各下水処理場に設置されている処理施設を表3に示す。A下水処理場の処理対象は生活排水のみであるが, B, C, D下水処理場は生活排水以外に事業所排水を処理対象としている。流入水の界面活性剤濃度は, 非イオン系が0.21~3.77mg/l, 陰イオン系が1.65~5.10mg/lの範囲にあり, D下水処理場の非イオン系が他と比べやや高かったものの, A下水処理場とそれ以外の下水処理場で大きな差は認められなかった。

一方, 流入水の1,4-ジオキサン濃度は0.1~170 μg/lの範囲にあり, C下水処理場で高濃度の流入が認められた。この下水処理場では24時間コンポジット採水を行なったので, 170 μg/lは1日の平均濃度である。なお, C下水処理場では, 以前にAbeが行なった調査<sup>4)</sup>でも間欠的に高濃度の1,4-ジオキサンが検出されていた。

下水処理場における非イオン界面活性剤の除去率は77.4~100%, 陰イオン界面活性剤の除去率は76.4~99.0%の範囲にあり, おおむね良好に処理されていた。しかし, 1,4-ジオキサンの除去率は最大でも25%で, 生物処理による除去が難しいことが確認された。

### 3.2 事業所調査

#### (1) 調査結果

表1に示した15事業所について聞き取り調査を行ない, そのうちの12社で原水および放流水などに含まれる1,4-ジオキサン, 非イオン界面活性剤および陰イオン界