

## 1, 4-ジオキサンについて

## 1. 第1次答申の指摘事項

1,4-ジオキサンに関して第1次答申で示された検討概要は以下の通りである。

「公共用水域等において指針値の超過が見られるものの限定的な検出状況であること、またその中には汚染原因が不明なものも含まれることから、現時点においては、要監視項目として設定し、公共用水域等の検出状況、1,4-ジオキサンの取扱い状況、環境への排出状況等についての知見の収集に努める必要がある。」

## 2. 常時監視における検出状況

平成16～19年度における自治体の水質測定計画等による1,4-ジオキサンの検出状況は以下の通りであり、平成18年度に河川から2地点指針値超過が見られた。

表 2-1. 自治体の水質測定計画等\*による公共用水域からの1,4-ジオキサンの検出状況

		指針値超過		10%超過		調査地点
		超過率(%)	超過地点	超過率(%)	超過地点	
河川	H16	0.0	0	0.6	1	167
	H17	0.0	0	0.6	2	357
	H18	<b>0.4</b>	<b>2</b>	1.8	9	491
	H19	0.0	0	0.9	6	633
湖沼	H16	0.0	0	0.0	0	24
	H17	0.0	0	0.0	0	24
	H18	0.0	0	0.0	0	24
	H19	0.0	0	0.0	0	25
海域	H16	0.0	0	0.0	0	50
	H17	0.0	0	0.0	0	90
	H18	0.0	0	1.1	1	90
	H19	0.0	0	0.0	0	90
公共用水域全体	H16	0.0	0	0.4	1	241
	H17	0.0	0	0.4	2	471
	H18	<b>0.3</b>	<b>2</b>	1.6	10	615
	H19	0.0 <sup>(※)</sup>	0 <sup>(※)</sup>	0.8	6	748

※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

※太字は、指針値超過

※H18超過地点のうち、大北川(2)のH19結果は指針値以下。

黒津川についてはH19測定されていなかった。H20速報値は、0.46mg/L(6月、8月速報平均)であり指針値超過している。

平成16～19年度における自治体の水質測定計画等による地下水からの1,4-ジオキサンの検出状況は以下の通りである。

表 2-2. 自治体の水質測定計画等※による地下水からの 1,4-ジオキサンの検出状況

		指針値超過		10%超過		調査地点
		超過率(%)	超過地点	超過率(%)	超過地点	
地下水	H16	15.3	13	49.4	42	85
	H17	0.0	0	0.0	0	260
	H18	0.0	0	0.0	0	280
	H19	0.4	1	1.4	4	280

※自治体の水質測定計画等とは、都道府県の地下水質測定計画に基づく測定結果及び、自治体独自で実施している調査を合わせたもの。

### 3. 用途

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 3. 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・反応用溶剤（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・反応用溶剤（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

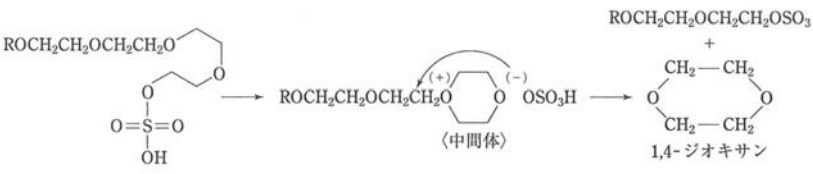
出典：・NEDO 技術開発機構、産総研化学物質リスク管理研究センター：詳細リスク評価書シリーズ 2 1,4-ジオキサン(2007年2月発行)、丸善株式会社  
 ・環境省：平成 15 年度水質汚染未規制物質等排出状況調査報告書

### 4. その他の発生源

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 4. 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(主としてアルキルエーテルサルファート: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 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	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(9-18μg/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0.4μg/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="464 1182 1297 1485"> <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エステル)</td> <td>台所用合成洗剤</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>&lt;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エステル)	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エステル)	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：洗浄基材の技術動向と液晶形成能を有した化粧品原料について、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

## 5. 製造量、排出量等

### (1) 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627tであったが、その後の経年変化については統計情報がない。

表 5-1. 1,4-ジオキサン製造・輸入量の経年変化

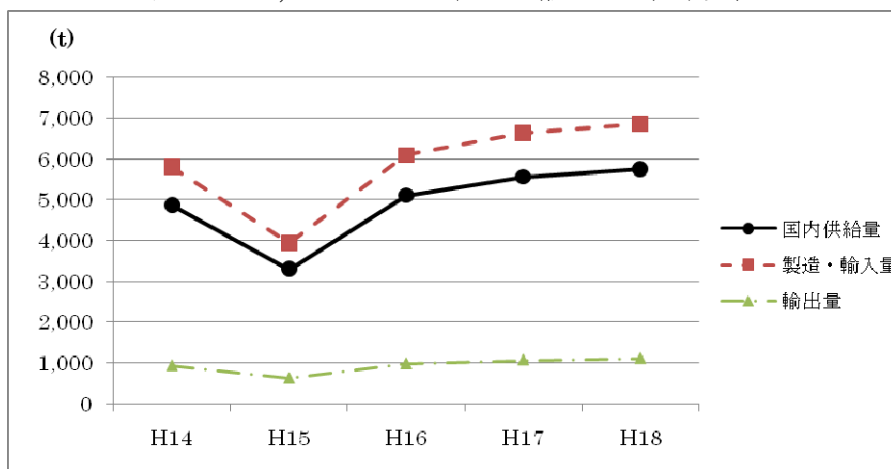
	国内供給量(t) <sup>※1</sup>	製造・輸入量(t) <sup>※2</sup>	輸出量(t) <sup>※3</sup>
H14	4,860	5,800	940
H15	3,293	3,929	636
H16	5,104	6,091	987
H17	5,555	6,629	1,074
H18	5,750	6,862	1,112

※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 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 5-1. 1,4-ジオキサン製造・輸入量の経年変化



## (2) 排出量等

平成 18 年度の PRTR データによると 1,4-ジオキサンの排出量内訳は、大気への排出が 57.3%に対し公共用水域への排出が 42.7%となっている。過去 4 年間の調査結果から、公共用水域へ排出する業種は化学工業、飲料・たばこ・飼料製造業、繊維工業、一般機械器具製造業が挙げられ、平成 18 年度における内訳は、化学工業(100.0%)となっている。

一方、移動量は排出量の約 9 倍であり、そのほとんどが廃棄物(99.2%)への移動である。

表 5-2. 1,4-ジオキサン排出・移動量 (H18 年度 PRTR データ) (kg/年)

区分	大気	公共用水域	土壌	埋立	合計
届出排出量	87,799	65,305			153,104
届出外排出量	対象業種	1,079	803		1,882
	非対象業種				0
	家庭				0
	移動体				0
媒体別排出量合計	88,879	66,108	0	0	154,987
媒体別排出量割合	57.3%	42.7%	0.0%	0.0%	100.0%

	廃棄物	下水道	合計
移動量	1,411,301	11,744	1,423,045
移動量割合	99.2%	0.8%	100.0%

図 5-2. 1,4-ジオキサン排出・移動量 (H18 年度 PRTR データ)

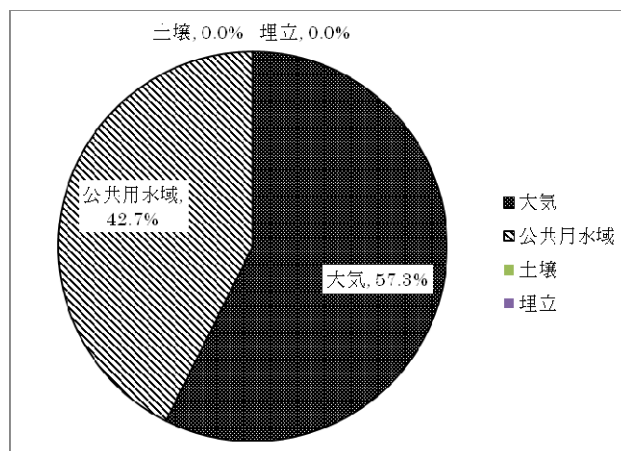
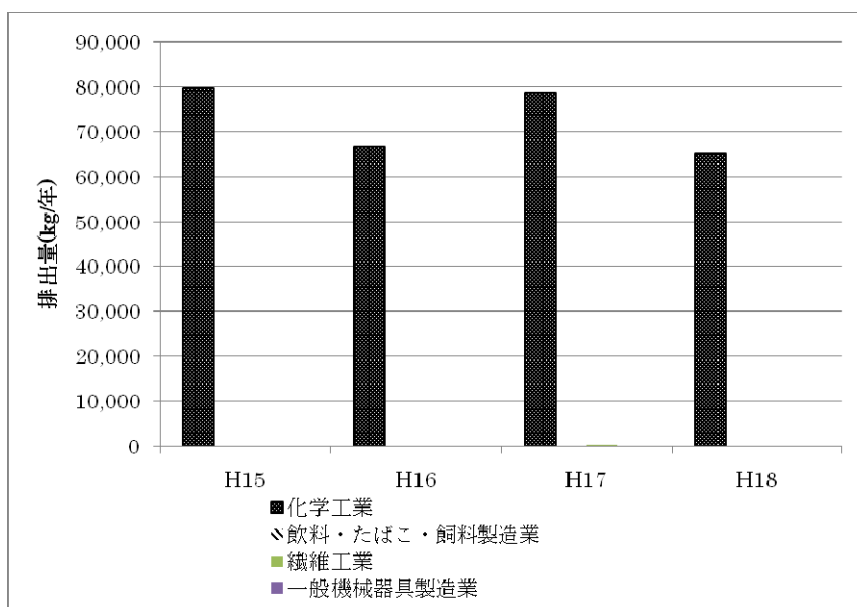


表 5-3. 1,4-ジオキサン排出量と公共水域へ排出する業種

年度	公共用水域への排出量 (kg/年)				合計
	2000 化学工業	1300 飲料・たばこ・飼料製造業	1400 繊維工業	2900 一般機械器具製造業	
H15	79,813	520		29	80,362
H16	66,712			34	66,746
H17	78,892		200	9	79,101
H18	65,305				65,305
H18 内訳	100.0%	0.0%	0.0%	0.0%	100.0%

図 5-3. 1,4-ジオキサン排出量と公共水域へ排出する業種



## 6. 超過原因の整理

これまでに指針値超過した地点は以下の2地点である。

表 6. 河川における 1,4-ジオキサン指針値超過地点

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

※太字は、指針値超過

※黒津川の平成 19 年度は未測定。平成 20 年度速報値は、**0.46mg/L**(6 月、8 月速報平均)であり、指針値超過している。

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 年度調査においては指針値以下(0.011mg/L)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 年度は速報値で、指針値を超過(0.41mg/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。

## 7. 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、水質事故等として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 7-1. 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	<b>4.9</b>	H20. 3. 13	—
渡良瀬川 (秋山川合流後)	藤岡大橋	<b>0.25</b>	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、指針値超過

表 7-2.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、地下水においても指針値超過が確認された。その後の香川県による調査の結果、平成 16 年度末には、指針値を満足している。

## (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 7-3. 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：μg/L)	
多摩川本川	0.5(0.02-0.8)	
多摩川支川	平井川(多西橋)	0.1(0.1-0.1)
	秋川(東秋川橋)	0.03(0.02-0.03)
	谷地川(新旭橋)	0.5(0.4-0.6)
	南浅川(横川橋)	0.04(0.03-0.04)
	浅川(高幡橋)	0.6(0.5-0.7)
	大栗川(報恩橋)	0.5(0.4-0.5)
	平瀬川(平瀬橋)	0.6(0.6-0.6)
	野川(兵庫橋)	0.4(0.4-0.4)

※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 7-4. 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：μg/L)		指針値 超過数	超過率
			0.18	0.83		
河川	9/9	100%	0.18	0.83	0/9	0%
海域	14/14	100%	0.45	3.1	0/14	0%
地下水	89/95	94%	<0.02	56	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 14 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 7-5. 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	0.025	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、これまで指針値を超える値は検出されていない。

### 4) 柏市における検出

平成 16 年に指針値超過が判明。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 年度に再度調査をしたところ、6 地点のうち 5 地点で検出、1 地点で指針値を超過した。柏市では、今後、経過観察を継続することとしている。

## 8. 1,4-ジオキサンに対する排水処理の効果※

環境省が実施した化学物質の環境リスク評価(第 2 巻)において 1,4-ジオキサンは、好气的条件及び嫌气的条件で共に難分解であるとされている。

また、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 8. 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 ( $\mu \text{g/L}$ )				1,4-ジオキサン負荷量 ( $\text{g}/\text{日}$ )			
	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	1.70-2.80	2.16	1.77-2.56	2.05	273-443	337	234-326	269
B	69	69	0.70-1.31	1.08	0.40-1.73	1.01	50-86	75	28-113	69
C	51	47	0.60-1.01	0.78	0.59-0.80	0.68	28-75	40	28-33	31
D	59	59	0.40-0.60	0.52	0.50-0.60	0.55	21-36	31	26-37	32
E	202	185	1.00-1.26	1.15	1.10-1.30	1.18	186-343	230	201-246	216
F	91	90	0.20-0.50	0.31	0.20-0.40	0.30	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)

## 9. まとめ

1,4-ジオキサンについては、一次答申以降これまで公共用水域、地下水ともに複数の指針値を超過する検出事例が見られる。また、全国的な使用量、用途等に大きな変化が見られず、その使用も特定の地域に限定されない。以上のことから、当該物質については、全国的に指針値超過する汚染事例が発生する可能性は高いと考えられる。

## 参考. 1,4-ジオキサン個票

### 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 <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
原子量/分子量	88.1
環境中での挙動	1,4-ジオキサンは、塗料、ニス、ラッカー、化粧品、脱臭剤、酢酸セルロース、エチルセルロース、ベンジルセルロース、樹脂、油、ろう、油および精油ゾル染料のために溶剤として使用される。水と任意に混合し、加水分解性や生物濃縮はない。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。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考えられる。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。BOD 分解度はほとんどなく、環境中での生分解性は悪い。
物理的性状	特徴的な臭気のある無色の液体
比重	1.03
水への溶解性	水に混和する

### 2. 主な用途及び生産量

主な用途	洗浄剤、合成皮革用・反応用の溶剤、塩素系溶剤、医薬品
製造・輸入量等 (平成 18 年)	製造・輸入量：6,862t 輸出量：1,112t

### 3. 現行基準等

#### (1)国内基準値等

環境基準値	0.05mg/l (要監視項目指針値)
水道水質基準値	0.05mg/l (水道水質基準値)
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飲料水質ガイドライン	0.05mg/l (第 3 版第 1 追補版)
USEPA	なし
EU	なし

### 4. 水環境における検出状況等 (指針値 0.05mg/l)

公共用水域 (平成 19 年度測定計画に基づく調査)	76 地点中 超過 0 地点(0.0%) 10%値超過 2 地点(2.6%)
地下水 (平成 19 年度測定計画に基づく調査)	190 地点中 超過 0 地点(0.0%)
地下水 (上段調査及び平成 19 年度自治体独自調査合算値)	280 地点中 超過 1 地点(0.4%) 10%値超過 4 地点(1.4%)

### 5. PRTTR制度による全国の届出排出量 (平成 18 年度)

公共用水域	65,305kg
合計	153,104kg

### 6. 指針値の導出方法等

Yamazaki ら(1994)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、指針値を 0.05mg/l とした。

(第 1 次答申「別紙 2」から抜粋に一部、最新情報に改訂)