

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

Investigation of 1,4-Dioxane in Environmental Water in Kawasaki City

西村 和彦 Kazuhiko NISHIMURA
 千田 千代子 Chiyoko CHIDA

キーワード：1,4-ジオキサン、GC/MS、地下水、公共用水域

Key word：1,4-Dioxane, GC/MS, groundwater, public water area

1 はじめに

1,4-ジオキサンは、国際がん研究機構（IARC）が Group 2B（ヒトに対して発がん性があるかもしれない）に分類するなど、その毒性が指摘されている。主な用途は溶剤や1,1,1-トリクロロエタンの安定剤などで、2001年の国内生産量は約4,500tである¹⁾。また、洗剤などに副生成物として存在していることも指摘されている。1,4-ジオキサンは水に可溶であり、沸点も水に近いことから、環境汚染は水環境を中心に展開していくものと考えられる。1,4-ジオキサンの構造を図1に、物性を表1に示す。

1,4-ジオキサンは全国的に広範囲に残留しており²⁾、2002年には東京都と大阪府で地下水を原水とする浄水場から高濃度の1,4-ジオキサンが検出されるなど、その汚染が問題となった。そのような中、厚生労働省は2003年の水道法改正に伴い、水道法に基づく水質基準に1,4-ジオキサンを追加した。また、環境省は2004年3月に水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等において、1,4-ジオキサンを要監視項目に追加した。1,4-ジオキサンに係る基準値等を表2に示す。

そのような背景のもと、川崎市において1,4-ジオキサンの汚染状況の実態を把握することは非常に重要である。そこで川崎市の地下水及び公共用水域において1,4-ジオキサンの実態調査を2003年度に実施した。

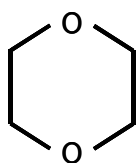


図1 1,4-ジオキサンの構造

表1 1,4-ジオキサンの物性

分子量	88.1
沸点	101.1℃
融点	11.8℃
水への溶解性	可溶
logPow	-0.27

表2 1,4-ジオキサンの基準値等

国内	
要監視項目指針値	0.05mg/L
水道水質基準値	0.05mg/L
PRTR法	第一種指定化学物質 (政令番号113)
諸外国	
WHO飲料水水質ガイドライン	0.05mg/L (第3版ドラフト)
USEPA	なし
EU	なし

2 調査方法

2.1 調査地点

地下水については平成15年度川崎市地下水質調査事業に併せて採取した川崎市内全域にわたる95地点、公共用水域については図2に示す23地点（河川9地点、海域14地点）を調査した。

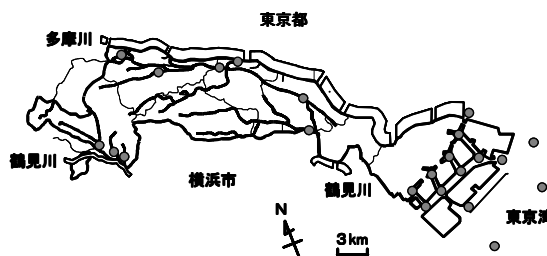


図2 公共用水域における調査地点

●：調査地点

2.2 試料採取日

地下水については2003年10月～11月に、公共用水域については2003年8月に試料を採取した。

2.3 分析方法

試料500mLにサロゲートとして1,4-ジオキサン-d₈を1μg添加し、よく攪拌した後、あらかじめアセトン20mLと水40mLでコンディショニングしたスチレン-ジビニルベンゼンポリマーカートリッジと活性炭カートリッジを連結した固相に、スチレン-

ジビニルベンゼンポリマーカートリッジ側から 10mL/min で通液させた。その後、活性炭カートリッジを水 10mL で洗浄し、窒素ガスを吹き付けながら吸引して 20 分間脱水した後、通液方向とは逆側から 2 mL のアセトンで 1,4-ジオキサンを溶出させた。その溶出液に内標準物質としてフルオロベンゼンを 1 μg 添加し、その 1 μL をガスクロマトグラフ質量分析装置（以下 GC/MS という。）に注入して 1,4-ジオキサンを定量した。分析の手順を図 3 に、GC/MS の条件を表 2 に示す。

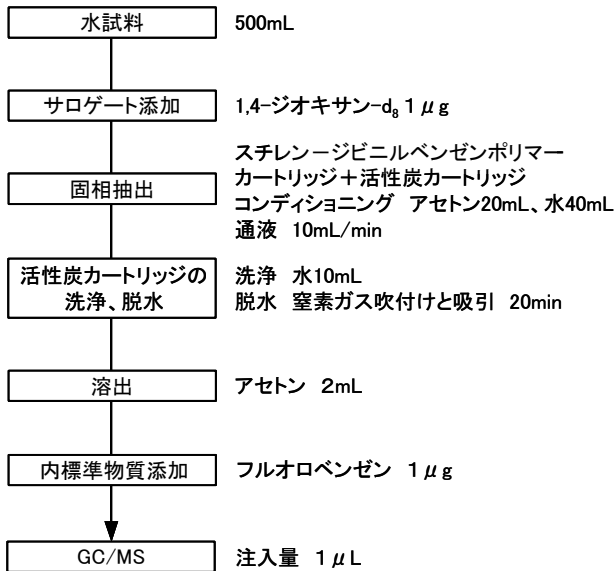


図 3 1,4-ジオキサンの分析手順

表 2 GC/MS の条件

GC	5890シリーズ II (HP)	
MS	Automass I (JEOL)	
カラム	Aquatic(G. L. Science) 60 m × 0.25 mm × 1 μm	
キャリアガス	He(カラムヘッド圧: 15psi)	
注入方法	スプリットレス	
注入量	1 μL	
注入口温度	200°C	
イオン源温度	200°C	
インターフェース温度	200°C	
カラム温度	40°C(3 min) → 10°C/min → 200°C(1 min)	
イオン化電圧	70eV (EI)	
イオン化電流	300 μA	
測定イオン (M/z)	1,4-ジオキサン	88, 58
	1,4-ジオキサン-d ₈	96, 64
	フルオロベンゼン	96, 70

3 結果及び考察

3.1 1,4-ジオキサンの分析方法について

本調査においては、安部の方法³⁾を参考にし、1,4-ジオキサンの分析方法を検討した。

1,4-ジオキサンを分析する上で重要な点の 1 つとして、活性炭カートリッジの脱水が挙げられる。活性炭カートリッジに残留した水分は溶出液であるアセトンに溶解して、GC/MS での分析において 1,4-ジオキサンのピーク形状に悪影響を与える。図 4 に活性炭カートリッジの脱水方法の違いによる 1,4-ジオキサンのクロマトグラムを示す。活性炭カートリッジに窒素ガスを 20 分間吹き付ける方法で脱水を行った場合、脱水が不十分であり、1,4-ジオキサンのピークはブロードになった。一方、活性炭カートリッジに窒素ガスを吹き付けながら 20 分間吸引する方法で脱水を行った場合、シャープな 1,4-ジオキサンのピークを得ることができた。

添加回収試験による内標準物質及びサロゲートから求めた回収率はいずれも 80 ~ 120% と良好であり、定量下限値は 0.02 μg/L であった。

なお、環境省から 2004 年 3 月に 1,4-ジオキサンが要監視項目に追加されると共に、その分析方法が通知されている。

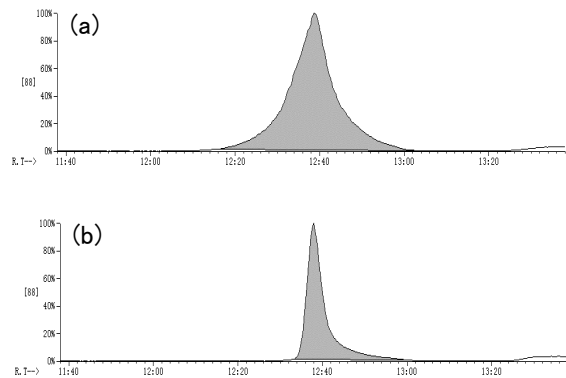


図 4 活性炭カートリッジの乾燥方法の違いによる 1,4-ジオキサンのクロマトグラム
(a) : 窒素ガス吹き付け 20min
(b) : 窒素ガス吹き付けと吸引 20min

3.2 調査結果

川崎市内の地下水及び公共用水域の調査結果を表 3 に、各濃度区間の地点数を図 5 に示す。地下水では 95 地点中 89 地点で検出され、その濃度範囲は 0.02 ~ 56 μg/L であった。公共用水域ではすべての地点で検出され、その濃度範囲は河川で 0.18 ~ 0.83 μg/L、海域で 0.45 ~ 3.1 μg/L であった。いずれも検出率が高く、1,4-ジオキサンは川崎市内の水環境中に広範囲に残留していることが明らかとなった。特に地下水において高濃度の地点があり、要監視項目指針値の 10% 値である 5 μg/L を超過する地点が 3 地点、そのうち指針値である 50 μg/L を超過する地点が 1 地点あった。

なお、本調査では定量下限値以上を検出と表現した。

表3 川崎市内の地下水及び公共用水域における1,4-ジオキサンの調査結果

	定量下限値 [μg/L]	濃度範囲 [μg/L]	平均濃度*1 [μg/L]	検出頻度 検出地点/調査地点	検出率 [%]
地下水	0.02	0.02~56	1.4	89/95	94
河川	0.02	0.18~0.83	0.41	14/14	100
海域	0.02	0.45~3.1	1.1	9/9	100

*1: 検出された地点の平均濃度

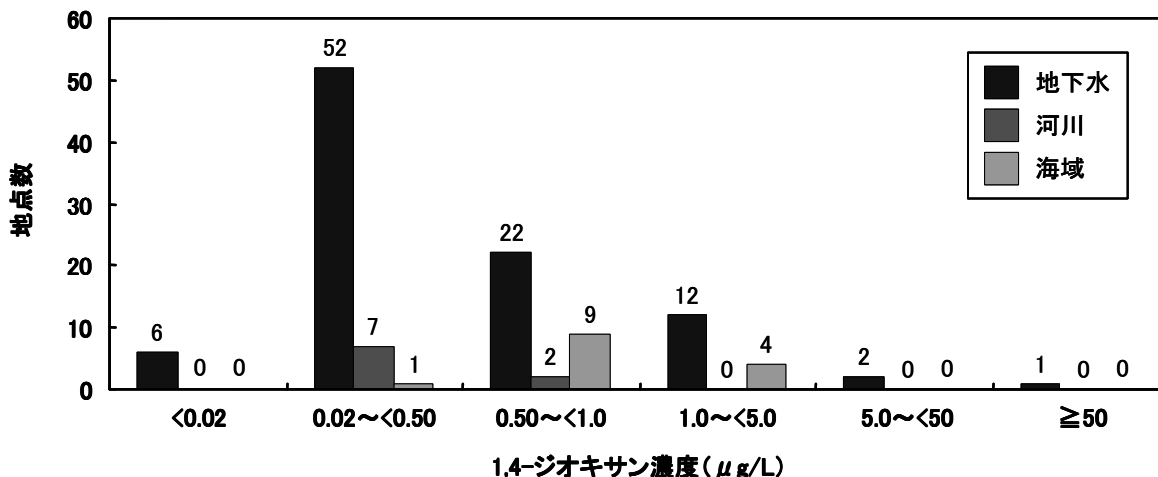


図5 川崎市内の地下水及び公共用水域における1,4-ジオキサンの濃度分布

3.3 地下水における1,4-ジオキサンの由来について

1,4-ジオキサンは1,1,1-トリクロロエタンの安定剤として添加されていることから、地下水における1,4-ジオキサンの汚染源は、過去に1,1,1-トリクロロエタンにより汚染された土壌や地下水ではないかと考えられた。そこで、1,4-ジオキサン濃度と1,1,1-トリクロロエタン濃度とに相関があるか検討した。まず、1,4-ジオキサンと1,1,1-トリクロロエタンの検出状況を図6に示す。1,4-ジオキサンが検出された89地点中、1,1,1-トリクロロエタンも共に検出された地点は12地点(ただし、1,1,1-トリクロロエタンの定量下限値は0.5μg/Lである。)で、約13%とそれほど多くはなかった。さらに、1,4-ジオキサンと1,1,1-トリクロロエタンが共に検出された地点について、それぞれの濃度の関係を図7に示す。1,4-ジオキサンと1,1,1-トリクロロエタンが共に高濃度である地点が1地点あるものの、その他の地点については、それぞれの濃度に相関はみられなかった。これらのことから、次の2つの可能性が考えられる。1つは、1,4-ジオキサンは1,1,1-トリクロロエタン由来だが、1,1,1-トリクロロエタンは水への溶解性が低い一方で、1,4-ジオキサンは水に可溶であるということから、それぞれ環境中での挙動が

異なるという可能性である。そして、もう1つは、1,4-ジオキサンの汚染源は1,1,1-トリクロロエタンのそれとは別にあるという可能性である。1,4-ジオキサンの環境中での挙動や発生源については、まだ不明な点が多く、これらは今後明らかにされるべき課題である。

なお、1,4-ジオキサンと1,1,1-トリクロロエタンが共に高濃度であった地点は、その他の揮発性有機化合物の濃度も高く、汚染が複合的に起こっている地点であった。

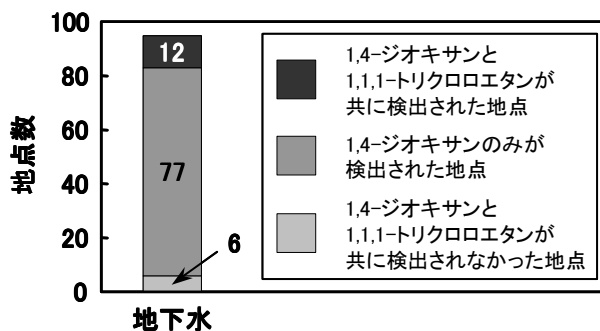


図6 地下水における1,4-ジオキサンと1,1,1-トリクロロエタンの検出状況

定量下限値 1,4-ジオキサン: 0.02μg/L
1,1,1-トリクロロエタン: 0.5μg/L

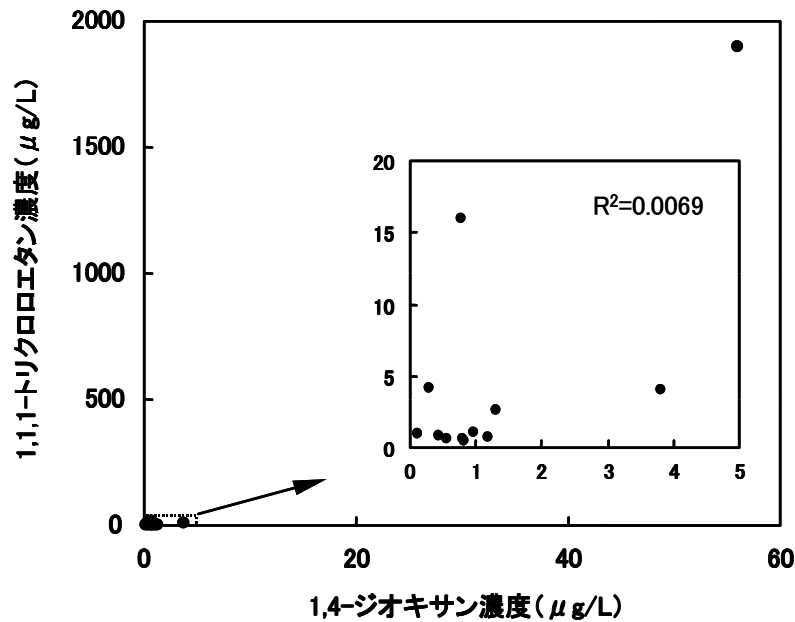


図7 地下水における1,4-ジオキサン濃度と1,1,1-トリクロロエタン濃度の関係

4 まとめ

川崎市の地下水及び公共用水域中に1,4-ジオキサンは広く残留していることが明らかとなった。特に地下水において高濃度の地点があり、今後も継続して監視していく必要がある。

地下水における1,4-ジオキサンの由来として1,1,1-トリクロロエタンに着目したが、それぞれの濃度に相関はなく、それぞれ環境中での残留性が異なる、または、それぞれの汚染源が異なることが示唆された。1,4-ジオキサンの環境中での挙動や発生源についてはまだ不明な点が多く、これらは今後明らかにされるべき課題である。

文献

- 1) 化学工業日報社：14303 の化学商品、801～802 (2003)
- 2) 環境省：平成13年度版化学物質と環境、202 (2002)
- 3) 安部明美：固相抽出 - GC/MS による1,4-ジオキサンの分析法と環境水への適用、環境化学、7 (1)、95～100 (1997)