



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。

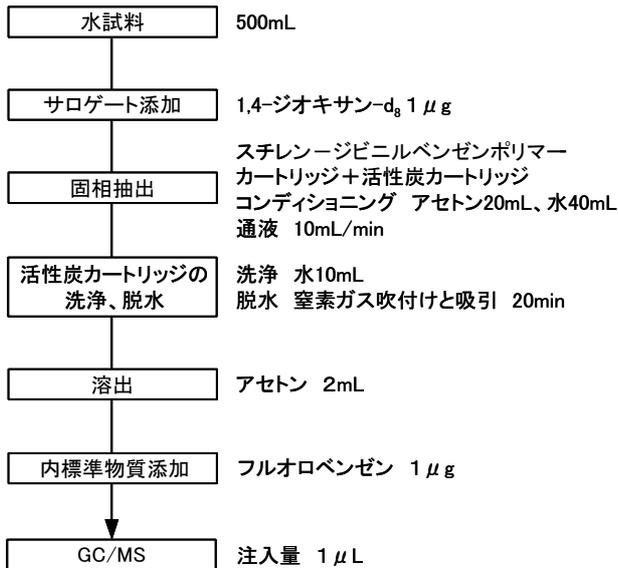


図 3 1,4-ジオキサンの分析手順

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 <sub>8</sub>	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<sup>3)</sup>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。

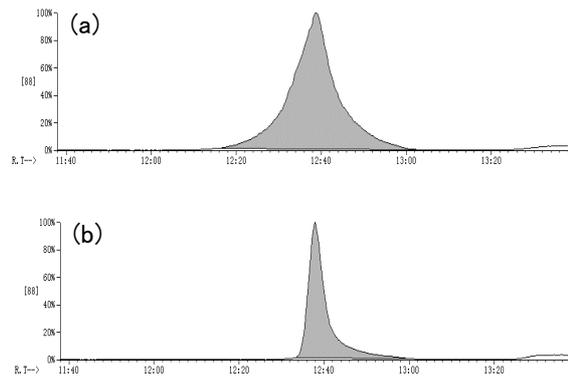


図 4 活性炭カートリッジの乾燥方法の違いによる 1,4-ジオキサンのクロマトグラム

- (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

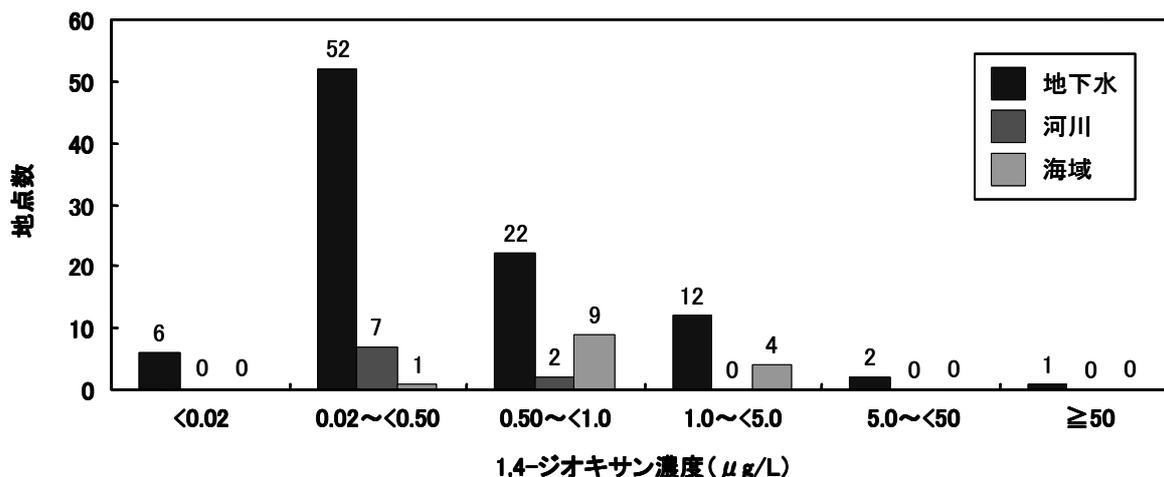


図5 川崎市内の地下水及び公共用水域における1,4-ジオキサンの濃度分布

### 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。

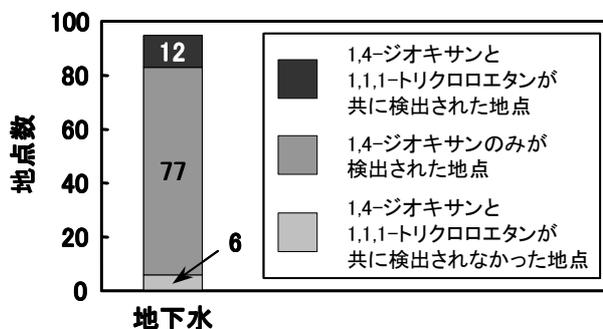


図6 地下水における1,4-ジオキサンと1,1,1-トリクロロエタンの検出状況

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

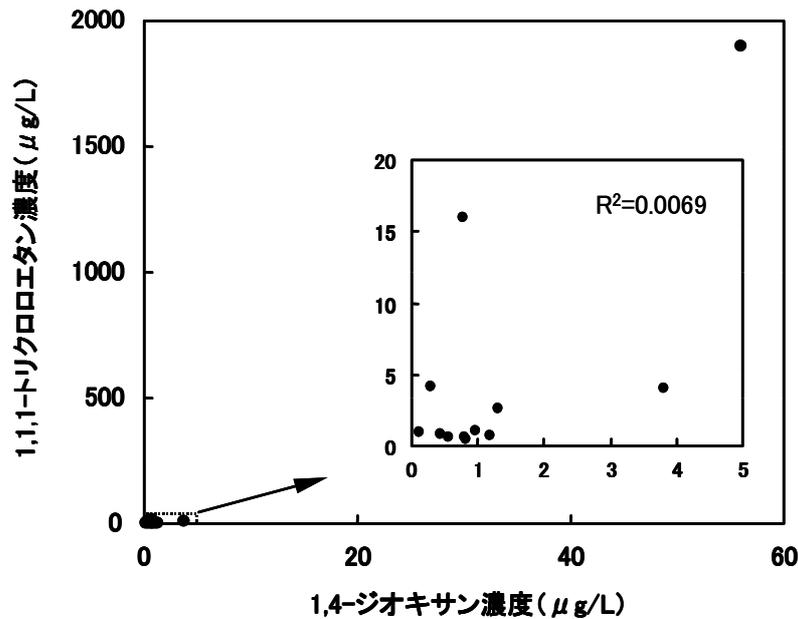


図7 地下水における1,4-ジオキサン濃度と1,1,1-トリクロロエタン濃度の関係

#### 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)