

総説 (Review)

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
(環境保全部)

The State and Countermeasures for Contamination by 1,4-Dioxane in Environmental Water — From the Point of the Works by Local Environmental Research Institutes —

Akemi ABE
(Environmental Conservation Division)

キーワード：1,4-ジオキサン，水環境，排出源，地方試験研究機関，施策

1 はじめに

化学物質は種類が非常に多く，一般に個々の環境濃度は低い。また，有害性に関して不十分な情報しかない場合も多く，環境実態と暴露量及び有害性に基づいて，個別物質ごとに環境濃度や排出濃度を規制していくためには，かなり時間を要する。本報では，筆者が1,4-ジオキサンによる水環境汚染の実態調査に取り組んだ経緯や，改定水道水質基準が設定される過程に多少なりとも関わった体験も交え，地方の試験研究機関が関与した仕事を中心に概説する。テーマ自体は，非常に狭い限られたものではあるが，地方環境行政のもとにある私ども試験研究機関の役割についても，いささかの示唆を与えるものではないかと考えている。

後述するが，筆者はこの仕事に行政依頼調査として取り組んだ。結果は依頼元に報告したほか，自分なりに工夫したこと，追加調査で分かったことなどは，学会発表をしたり論文誌に投稿したりして広く発信した。その結果，神奈川県内の行政サイドはもとより，環境省，厚生労働省及び経済産業省などの関係部署から，度々問い合わせをいただいた。すべてを記載することはできないが，ある化学物質が見いだされた背景や，多くの人に関わったプロセスの一例としても読んでいただけたらと思う。

2 経緯

2.1 地下水汚染の顕在化と水質監視

シリコンバレーにおけるハイテク汚染として注目されたトリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンなど有機塩素系溶剤による広汎な地下水汚染がわが国で初めて明らかにされたのは，1982年の環境庁調査によるとされる¹⁾。1984年には，当時の

厚生省によりトリクロロエチレン，テトラクロロエチレン及び1,1,1-トリクロロエタンの「水道における暫定基準」²⁾が示され，1989年には，水質汚濁防止法の一部が改正されて地下水質の常時監視が都道府県知事等に義務づけられた。神奈川県でも，同年，県内15市6町の79地点で地下水中の上記3物質の測定を開始した。

当時の評価基準値は，上記水道における暫定基準と同じトリクロロエチレン $0.03\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，テトラクロロエチレン $0.01\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，1,1,1-トリクロロエタン $0.3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ であり，これを超過して検出された地点の割合は，それぞれ10.1%，6.3%，0%であった³⁾。環境基本法に基づき地下水質の環境基準値が定められたのは，実に1997年3月であったが，1993年に示された公共用水域における環境基準健康項目の基準値，トリクロロエチレン $0.03\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，テトラクロロエチレン $0.01\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，1,1,1-トリクロロエタン $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ が，事実上地下水にも適用されてきた。神奈川県下では，地下水質の概況調査としてメッシュ調査及び定点調査を継続実施している。ちなみに，2004年に調査した418地点のうち，3物質が環境基準を超過して検出された地点の割合は，それぞれ2.1%，1.9%，0%と監視を始めた当初に比べると低下してきている⁴⁾。

2.2 大阪府立公衆衛生研究所の先駆的な取り組み

トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンによる汚染が顕在化する以前の1970年の半ば頃から，水道の浄水における消毒工程で有機ハロゲン化合物，いわゆるトリハロメタンが生成することが指摘されていた⁵⁾。水道原水に含まれる有機物が

浄水工程で消毒に用いられる塩素と反応してクロロホルムなど発がん性のある物質を生成する問題である。大阪府立公衆衛生研究所の鶴川ら⁶⁾は、1975年から「水中有機物の検索に関する研究」を開始し、府下の21浄水場で原水及び浄水について調査を実施していた。当時、塩素化と臭素化が同時に生じたブロムジクロロメタンやジブロムクロロメタンの標準品はまだ市販されておらず、これらを合成して浄水場におけるトリハロメタンの実態解明や生成条件の検討に取り組んだ。この研究は、全有機ハロゲン化合物(TOX)や変異原性試験(Amesテスト)を併用しながらその後も続けられ、1990年に報告された「地下水中の新たな汚染物質」との副題付きの第5報によりはじめて、1,1,1-トリクロロエタン汚染地区の周辺井戸が1,4-ジオキサンに高濃度に汚染されていることが明らかにされた^{7,8)}。

当時、大阪府⁹⁾では、府下295か所の飲用井戸水中のトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン調査を行っていたが、鶴川らはECD検出器付きガスクロマトグラフのチャート上に上記3物質以外の小さなピークが存在することを見逃さなかった。そこでTOXが一定濃度以上含まれる試料を対象として、FID検出器付きガスクロマトグラフやガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)など複数の検出方法を駆使して、3物質以外の有機ハロゲン化合物の同定・究明を行った。特筆すべきは、これらの研究に上述した大阪府飲用井戸実態調査のために採取し、1°Cで保存していた予備試料を用いたことである。当然、保存中に一部の成分は揮発などで失われた可能性はあるものの、大阪府下295か所もの飲用井戸試料は貴重な試料であり、実際、これらから上記3物質とトリハロメタン以外に9種類の有機塩素化合物を検出したのである。この中には、使用目的や汚染源が不明で、従来、検出例のないような化合物も含まれており、環境中分解生成物の可能性を指摘した。さらに、究明はこれにとどまらなかった。彼らはトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタンに安定剤として添加されている化学物質についても情報を集め、特に1,1,1-トリクロロエタンに4%程度添加されている1,4-ジオキサンに着目した。なぜなら、1,1,1-トリクロロエタンの排水の管理目標値は $3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ であるため、1,4-ジオキサンが最大 $0.12\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 含まれる可能性があるにもかかわらず、気づかずに水域に排出されているのではないかと考えたからである。当時、環境水中の1,4-ジオキサンの分析法は開発されていなかった。彼らは、改良型ディンスターク濃縮装置を用いて試料水500 mL中の1,4-ジオキサンをジクロロメ

タンに抽出するというやや特殊な手法を考案し、GC/MSで分析した。そして、あらためて1,1,1-トリクロロエタン汚染地区及び非汚染地区の地下水調査を行い、1,4-ジオキサンが上記汚染地区だけでなく非汚染地区からも検出されることを突き止めた。鶴川らは、本報告で1,4-ジオキサンが塩素処理で分解せず、生物による浄化も難しく、また、活性炭処理も水への溶解度が高く破過が早いことから、水道にとってやっかいな汚染物質であるとの警鐘を鳴らしていた。

ほぼ同時期の1988年に国立公衆衛生院衛生工学部(当時)の真柄らを中心とする水質問題研究会¹⁰⁾が発行した「飲料水中の各種化学物質の健康影響評価」と題する米国環境保護庁(EPA)のHEALTH ADVISORIES(健康に関する勧告集)の訳書にも、49の化学物質の一つとしてp-ジオキサン(1,4-ジオキサンの別称)がとりあげられている。

3 1,4-ジオキサンに関する調査報告

3.1 1,4-ジオキサンとは

1,4-ジオキサンは図1に示す環状エーテル構造をしており、沸点は 101°C と比較的低く、水と無制限に混和する。

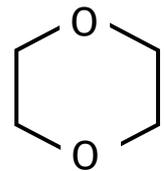


図1 1,4-ジオキサン

分子量:88,
沸点: 101°C
LogPow -0.27

各種合成用、反応用溶剤などとして用いられるほか、1,1,1-トリクロロエタン等の安定剤として用いられてきた。

国内での生産量は、図2に示すように、年間約7,000トンであったが、オゾン層保護法により1,1,1-トリクロロエタンの製造・消費が1996年3月までに廃止されたのに伴い、1996年には約4,500トンと減少し、その後はほぼ横ばいで推移している^{11,12)}。世界がん研究機関(IARC)は、1,4-ジオキサンを人に対して発がん性があるかもしれないグループ2Bにランクしている。

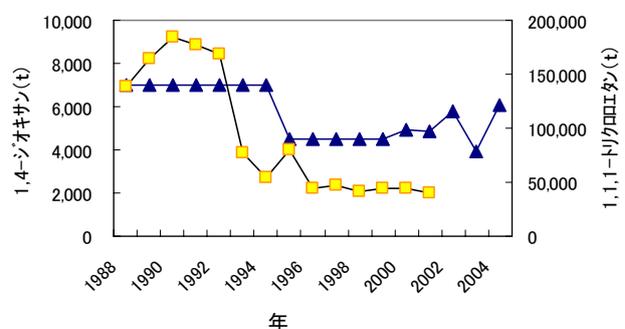


図2 1,4-ジオキサンと1,1,1-トリクロロエタンの生産量の推移

▲:1,4-ジオキサン □:1,1,1-トリクロロエタン

3. 2 化学物質審査規制法の改正と指定化学物質等検討調査

1986年に「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」(略して「化学物質審査規制法」)が改正され、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンのように高濃縮性ではないが難分解性であって、かつ慢性毒性が疑われる化学物質を新たに指定化学物質とし、製造数量などを届出・公表することとされた。化学物質審査規制法は1973年にPCBによる環境汚染問題を契機に、難分解性、高蓄積性、慢性毒性を有する化学物質の規制を目的として制定されたが、上述した地下水汚染問題を受けて改正されたものである。環境省は、指定化学物質の一般環境中の残留状況を把握するため「指定化学物質等検討調査」を開始した。

1,4-ジオキサンは1987年10月に指定化学物質となり、1989年から本調査の対象物質に加わった。全国の河口、湾を中心に30数地点で、2001年まで調査は継続された。調査に協力したのは、全国33の地方試験研究機関である。この間の1,4-ジオキサンの検出状況を表1にまとめて示す¹³⁾。水質では、検出地点の割合が48~74%と高く、濃度の幾何平均値は暫減傾向にあるものの最大値が大きく変動する特徴が認められる。一方、底質では、検出割合、検出濃度共に水質に比べて低かった。これは、1,4-ジオキサンが水に溶けやすく、底質などには吸着しにくい性質と大いに関係がある。

指定化学物質等検討調査に先立って、水質と底質中の1,4-ジオキサン分析法は、北九州市が開発した¹⁴⁾。1,4-ジオキサンはエタノールなどと同様、水と任意の割合で混ざり合うため、水からの抽出は水への溶解度の低い物質と比べて難しい。

沸点は101.1℃と低いが、その水溶性のために、他の低沸点有機化合物やトリハロメタンの分析に常用されるパージトラップ法やヘッドスペース法など水中から目的物質を揮発させトラップして濃縮し分析する方法は、環境水など低濃度の1,4-ジオキサンにはあまり効率が良くないことが既に報告されていた⁸⁾。北九州市環境衛生研究所の門上ら¹⁵⁾は、試料水500mLに重水素化1,4-ジオキサンを添加し、試料水中の目的物質を活性炭カラムに吸着させ、アセトンとジクロロメタンで活性炭カラムから脱離させる方法を考案した。全重水素化1,4-ジオキサンとは、1,4-ジオキサン分子を構成する8つの水素が重水素に置き換えられた物質である。質量数が1,4-ジオキサンより8大きいので、最終的に質量分析計で分析する際には1,4-ジオキサンと完全に分離するが、分析するまでの抽出・濃縮操作においては、1,4-ジオキサンと全く同じ挙動をする。したがって、添加した既知量の重水素化1,4-ジオキサンを同時に分析することにより、抽出・濃縮操作によるロス分を知ることができ、またこれを補正することもできる。このような目的のために添加する物質を代理を意味するサロゲートといい、環境試料の微量化学物質分析ではよく用いられる手法である。門上ら¹⁶⁾は、この分析法を1,4-ジオキサンにとどまらず、14種の水溶性化学物質の分析に適用できることを確かめ、北九州市の海水や河川水を調査して、アクリロニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、1-プロパノール、N,N-ジメチルアセトアミドについても高頻度に検出されることを見いだした。当時、試料水から有機溶媒に抽出され易い疎水性物質の分析はさかんに行われていたが、親水性の高い物質については報告例がなく、先進的な取り組みであった。

表1 指定化学物質等検討調査結果(1,4-ジオキサン)

年度	水質(μg/L)						底質(ng/g-dry)					
	検出地点数	割合(%)	最小値	最大値	幾何平均値	検出限界	検出地点数	割合(%)	最小値	最大値	幾何平均値	検出限界
1989	15/26	58	0.12	15			9/26	35	0.4	34		
1990	21/32	66	0.11	35	0.41	0.1	13/32	41	5	31	tr	5
1991	22/32	69	0.1	8.8	0.42	0.1	5/32	16	4	24	tr	4
1992	22/33	67	0.1	19	0.39	0.1	2/34	6	18	47	tr	10
1993	25/34	74	0.1	13	0.33	0.1	7/31	23	4	18	tr	4
1994	22/32	69	0.08	15	0.31	0.08	7/30	23	5	7.6	1.4	5
1995	22/35	63	0.11	7.6	0.24	0.1	4/34	12	7	74	1.6	6.5
1996	24/35	69	0.09	9.0	0.28	0.08	2/36	6	15	30	1.5	10
1997	24/34	71	0.09	42.8	0.28	0.08	1/35	3	11	41	1.7	10
1998	24/35	69	0.08	5.3	0.18	0.08	2/35	6	16	51	1.9	10
1999	24/35	69	0.08	46	0.22	0.08	2/36	6	9	9.4	1.5	8
2000	25/35	71	0.08	160	0.19	0.08	1/33	3	10	10	3.5	8
2001	16/33	48	0.09	8.0	0.12	0.08	1/33	3	14	30	1.6	10

3. 3 地下水

1990年代に入ると、地下水質の常時監視が都道府県知事等に義務づけられたことを受け、多くの地方試験研究機関にヘッドスペース装置付きGC/MSまたはパージトラップ装置付きGC/MSが導入され、地下水中のトリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンなどの調査は拡がりを見せた。しかし、1,4-ジオキサンを併せて調査した事例は、それ程多くなかった。評価対象項目とされていなかったこともあるが、上述したように1,4-ジオキサンを感度良く分析するためには、ヘッドスペース法やパージトラップ法とは別の抽出法を用いなければならなかったためもあったと思われる。

長野県衛生公害研究所の掛川ら¹⁷⁾は、1990年から1995年にかけて、それまでに有機塩素系溶剤による汚染が判明していた50か所の井戸等で1,4-ジオキサンを門上らの方法を用いて分析したところ、検出率が72%、検出濃度の最大値が $5.4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、平均値が $1.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ で、同時に分析した1,1,1-トリクロロエタンの検出濃度と強い関係があったことを報告している。一方、1998年に、東京都環境科学研究所の渡辺はメッシュによる概況調査として90か所、川崎市公害研究所の丸山らは低沸点有機化合物使用事業所及びその周辺井戸調査として60か所の地下水調査を行い、パージトラップ法を用いて、低沸点有機化合物と同時に1,4-ジオキサンの分析を試みたが、いずれも1,4-ジオキサンは検出されなかった^{18,19)}。

3. 4 廃棄物埋立地浸出水

国立環境研究所の安原ら²⁰⁾は、廃棄物埋立て処分場の浸出水に含まれる多種多様な未知の化学物質を検索し評価する研究に取り組み、一般廃棄物と産業廃棄物を合せて埋め立てている管理型処分場2か所の浸出水から、それぞれ73種、21種の化学物質を見いだしたが、どちらの浸出水からも1,4-ジオキサン数十 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ を検出した。安原らは、その後も廃棄物埋立て処分場の浸出水に含まれる化学物質の実態調査を継続し、延22か所の廃棄物埋立処分場の浸出水を調べ、87.5%~100%の割合で1,4-ジオキサンが検出されることを報告した^{21,22,23)}。しかも、その濃度は最大 $775 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ とかなり高濃度であった。しかし、起源については、廃棄物そのものに含有されていたのか、埋立処分場の過程で新たに生成してきたのか明確でなく、さらに研究が必要であるとしている。これらの調査には、複数の地方試験研究機関が協力したことも付け加えておきたい。

4 神奈川県化学物質モニタリング調査

神奈川県では、1980年代からゴルフ場農薬、有機スズ、地下水やクリーニング排水中のテトラクロロエチレンなど、その時々ニーズに応じて環境中化学物質の実態調査を実施してきた。しかし、化学物質に対する県民の不安や関心の高さに鑑み、監視の充実を図り、環境汚染の未然防止対策を推進することを目的に、1989年に県単独の化学物質環境モニタリング調査事業を開始した。これは、社会的に注目された化学物質について次々と実態調査をしてきたそれまでのやり方から、計画的、体系的な調査を継続する方向への転換でもあった。

毎年度の調査計画にあたっては、行政と当センターが相談して、県内使用量、毒性などに社会的ニーズを加えて調査物質を選定するなど、行政的な要望に配慮しつつ、あわせて環境科学センターの技術的な基盤整備を目指すものでもあった。調査物質の選定には、環境省が化学物質審査規制法に基づき、1974年から全国的に行っていた「化学物質環境汚染実態調査」のデータを大いに参考にした。そして、1995年から本調査事業に1,4-ジオキサンを対象項目として加えた。

4. 1 分析法の改良

筆者は、上記化学物質モニタリング調査で1,4-ジオキサンの分析を担当するに際して、それまで指定化学物質等検討調査で用いられていた活性炭カラム-GC/MS法は、初めてこの分析を行う者にとっては、若干、煩雑な方法であると判断した。それは、水試料中の1,4-ジオキサンを吸着・抽出する活性炭カラムが手作りであるために、活性炭のロットや充填操作によるバラツキが予想されることや、活性炭カラムへの通水を吸引アスピレーターで行うため、通水速度がコントロールしにくいなどの点である。固相抽出法を用いた分析に既に取り組んだ経験があったこと²⁴⁾、また、当時、市販の固相の種類が増え、固相に通水するため加圧式ポンプなどの専用装置も出揃ってきていたことなどから、活性炭カートリッジを用いた固相抽出法を1,4-ジオキサンの試料水からの吸着・抽出に適用してみることにした。とはいえ、推奨されていたカラムサイズは活性炭容量が 4cm^3 近くであるのに対して、活性炭カートリッジの容量は 0.7cm^3 前後、充填量約 400mg とかなり小型である。GC/MSで検出可能な1,4-ジオキサン量が抽出できるかどうかを確認する必要があった。実験してみると、1,4-ジオキサンは活性炭への吸着力が小さいため、通水量を 200mL 以上に増やすと破過により吸着量は増えないこと、活性炭カートリッジが小型なため1,4-ジオキサンを脱離するための

溶媒量は1 mLを分取すれば吸着量の75～81%が回収されることなどが分かった。すなわち、試料量を増やして濃縮倍率をあげる従来の方法ではなく、通水量と脱離液量を最適化して、これを正確にコントロールすることが重要であった。

脱離溶媒には、質量分析時のターゲットイオンが1,4-ジオキサンと重ならないアセトンを選び、脱離液量を1 mLとして窒素吹き付けなどの濃縮工程を省略することにより、ロスやコンタミを防止しつつ分析に必要な濃縮倍率を得ることができた。また、濃縮液に残る水分は分析計の分離カラムや検出部にダメージを与え、分析結果の精度に影響する。そこで、脱離前の活性炭カートリッジを20分以上窒素でパージし、水分を除去することとし、分析に用いる分離カラムも水分に比較的強く、当時、低沸点有機化合物（VOC）等分析用として普及し始めていたカラムを採用した。これにより、比較的ルーチン的に行われていたGC/MSによるVOC分析後に、そのまま同じカラムを別の注入口につなぎ換えるだけで簡単に1,4-ジオキサンの分析が行えるようになった。また、分析法検討の過程で、通常の精製水や市販のボトル入りウォーターを用いたブランク試験で1,4-ジオキサンに相当する位置にピークを認めた。実際、水道水やボトル入りウォーターを調べてみると、当時、指定化学物質等検討調査で採用されていた検出下限 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 付近の値をしばしば検出した。したがって、本方法における検出下限値は $0.07 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ であったが、従来法の検出下限 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ を十分クリアするとして報告²⁵⁾した。

以上の結果、200 mLの水試料を用いて短時間に効率良く、比較的ルーチン的に1,4-ジオキサンの分析を行うことが可能になった。学会でこの方法を発表すると、従来の活性炭カラム法を用いていた経験者から、これまでは試料水500 mLを用いても、サロゲートによる補正をしない正味の添加回収率は20%程度しか得られないことがあった旨のコメントをいただいた。

4. 2 汚染の概要

改良した分析法を用いて、まず井戸水や湧水などの地下水、ついで河川水を調査したところ、当時、報告されていた濃度と比較してかなり高濃度の地点のあることが見いだされた。結果の概要を表2に示す。

表2に示すように、検出地点の割合が高く、時に高濃度が検出される傾向は、3. 2で述べた指定化学物質等検討調査結果と同様であった。しかし、河川水について2002年から2003年に行った調査では、検出割合、最大値ともに低下していた。

表2 神奈川県における水域調査結果(1,4-ジオキサン)

単位:($\mu\text{g/L}$)

試料	調査年	検出地点数	n	最小値	最大値	中央値
河川水	1996-1998	7/7	35	0.1	16	0.68
	2002-2003	4/7	26	<0.1	1.5	0.66
沿岸水	1995	3/3	3	0.26	0.90	0.70
地下水	1995-1998	18/20	80	<0.1	99.1	0.38

一方、地下水については、再度調査する機会がなかったが、高濃度を検出した地点では調査期間中に濃度の変動がほとんど認められなかったため、その後もあまり低下していないことが推測される。

また、1,4-ジオキサンは溶剤・原材料等として生産、使用される以外に、ポリオキシエチレン系の非イオン界面活性剤及びその硫酸エステルの製造工程において微量ながら副生するとの報告²⁶⁾がある。そこで、1996年から97年にかけて市販製品中の1,4-ジオキサン含有量について調査し、ポリオキシエチレンアルキルエーテルまたはポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩等の表示のある試験したすべての食器洗い用洗剤及びシャンプー等から1,4-ジオキサンが検出され、その濃度は $0.2 \sim 56 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ であったことを報告した²⁷⁾。

水域における汚染の原因を究明するため、事業場、下水処理場及び団地の排水などを対象に調査を続けた。PRTRが法制化された直後の1999～2000年にかけて、県内の繊維工業、化学工業、電気機械器具製造業、輸送用機械器具製造業、金属製品製造業の延15事業所の原水、放流水、工程排水等を調べたところ、繊維工業、化学工業及び電気機械器具製造業のそれぞれ1事業所の放流水または工程排水等で高濃度の1,4-ジオキサンを検出した²⁸⁾。これらの事業所では、①使用していた製品に副生成物として含有されていたため1,4-ジオキサンを使用しているとの認識がなかった、②1,4-ジオキサンを含む排水は通常排水処理後に下水道に放流しており、公共用水域に排出していた冷却水システムに1,4-ジオキサンが含まれていることは気づかなかつた、③使用形態から大気への排出及び廃棄物としての移動はあるが水系への排出はないと考えていた、などの理由でいずれも1,4-ジオキサンの水系への排出が把握されていない状況であった。

次に、団地及び下水処理場の調査結果を表3に示す。表3には、他地域の調査結果^{29,41)}も併せて示した。生活排水のみが流入する合併浄化槽や下水処理場排水中の1,4-ジオキサンは、神奈川県内の合併浄化槽で1試料のみ $46 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ と高濃度の事例があったが、概ね低濃度であった。

一方、下水処理場 A, B, C では相対的に濃度レベルが高く、不定期に高濃度を検出した。これら下水処理場の流域には、1,4-ジオキサン排出事業所が存在していた³⁰⁾ため、その影響ではないかと考えられる。また、流域下水道には生活排水や事業所排水以外に、雨水及び不明水が合わせて20～25%程度流入しており、非点源からの流入の可能性も否定できない^{31, 32)}。大阪府、東京都内の下水処理場についても、処理場の種類、排水量等の詳細は不明であるが、検出状況はほぼ同様であった。その他地域は、後述する研究委員会で持ち寄った北九州市や札幌市などの試料である。

これらの調査の結果、1,4-ジオキサンは、①地下水、公共用水域、生活排水及び事業所排水など多くの試料から低濃度ながら広く検出されること、②地下水、事業所排水及び生活排水以外に雨水や事業所排水が流入する流域下水処理場排水では高濃度に検出される場合があること、③雨天時に水域に流入する特性があること、④下水処理場や事業場の既存の排水処理工程ではほとんど除去されない³³⁾こと、などが明らかになった。汚染源は、土壌中に侵入した1,1,1-トリクロロエタンなどの有機塩素系溶剤からの溶出や事業所などからの排出などに、低濃度ながら生活排水からの汚染が複合していると考えられた。1,4-ジオキサンは前述したように化学物質審査規制法の指定化学物質ではあるが、当時は、未規制物質で環境基準等は定まっていなかった。検出頻度や汚染水の処理の困難さを考えると十分な監視と管理が必要な物質であることを指摘した。

5 水道水質基準の改正

2003年5月30日厚生労働省令第101号により、10年ぶりに水道水の水質基準等が改正された。旧水質基準46項目が見直され、追加・除外によって新しく50項目が定められ、新たに追加された13項目に1,4-ジオキサンが含まれることが示された。水質基準等の改正に先立ち、1998年に厚生労働省が発足させた研究委員会に筆者も参画する機会を得、国の研究機関や大学、東京都や千葉県などの水道事業者と共に調査³⁴⁾や情報収集を行った。この時、見聞した行政と研究の関係も大変興味深いものであったが、紙面の都合上、割愛する。

有害性評価等に基づき、さまざまな審議を経て、

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 (μg/L)
神奈川県 ²⁸⁾					
合併処理浄化槽	1996	生活排水 事業所排水 雨水	800, 1,100	10	0.8-46
下水処理場 A	1996		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

1,4-ジオキサンについては0.05mg・L⁻¹という基準値が決められた。ほぼ同時に改定されたWHOの水質ガイドラインでも同じ値を採用しているが、日本もこの決定には主要な役割を果たしたと聞いている。

研究委員会で検討中だった2002年には、大阪府や東京都の井戸水を水源とする浄水場の原水で、目安の値を上回る1,4-ジオキサンが検出されることが分かり、水源井戸を取水停止し配水系統を変更するなどの措置を講ずるという事態も発生した。

追って、環境省も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-ジオキサンが水道法における水道基準項目、水質汚濁に係る要監視項目になると、その施行に向けて多くの水道事業者や地方試験研究機関で調査が実施され、報告されるようになった³⁵⁻⁴¹⁾。東京都健康安全センターの鈴木らは、2003年から2004年にかけて、東京都多摩地域の地下水を自己水源とする専用井戸51か所の給水栓水を調査し、1,4-ジオキサンが約3分の1の試料から1μg・L⁻¹以上検出され、1試料は113μg・L⁻¹と基準値を超過したことを報告している。同様に、川崎市公害研究所の西村らも、2003年から2004年にかけて

川崎市内全域の地下水 95 地点と公共用水域 23 地点の調査を行い、地下水では 37 の試料から $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上が検出され、1 試料が $56 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ と基準値を超過したこと、公共用水域では検出頻度は 100% であり、最高は $3.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ であったと報告している。

この間、定量下限値をさらに下げることが目的として分析法を改良したとの報告³⁷⁻⁴⁰⁾もいくつかあるが、分析法は最終的には有害性評価や設定された基準値から適切な方法を選択すればよいと考える。滋賀県立衛生環境センターの小林ら³⁸⁾が、脱離前に活性炭カートリッジの窒素ペースを $500 \text{ m} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ で 50 分～90 分行うことにより回収率を低下させずに水分を十分に除去できること、試料は冷暗所に 14 日保存しても変化のないことを確認したとの報告は役立つ情報と思われる。

6 排出源と対策

6.1 PRTR 集計結果

環境省は PRTR 法に基づく集計結果の公表を 2001 年度分から実施しており、1,4-ジオキサンは環境への排出と移動の状況は表 4 に示すとおりである。

年度を追うごとに、排出量、移動量共に増加しているのは、基準値設定などの法整備の動向を受け、事業所における捕捉率が上がった影響と考えられる。一方、神奈川県内分の集計では、2000 年から 2004 年間の環境排出量の合計は 2001 年の 4,080kg/年をピークに 2004 年には 3,000 kg/年と減少傾向にあるが、市町村別に見ると環境排出量の合計が年間 5kg/年以上の市町村の数は 2001 年には 37 市町村中 35 であったのに対し、2004 年には 9 と激減していた³⁰⁾。これも法整備等を反映したものであろう。

環境への排出の約 81% は大気への排出（2004 年度ベース）とされている。大気環境中の 1,4-ジオキサンについては、環境省が 2000 年に化学物質環境調査を行った報告がある。当センターの長谷川が開発した分析法⁴²⁾により、全国 12 地点の大

気を分析したところ、9 地点から検出されるなどやはり検出頻度が高いことが分かった⁴³⁾。しかし、その後、大気調査を行った報告は見あたらない。

J.Plats ら⁴⁴⁾は、1,4-ジオキサンは大気中の OH ラジカルと反応し、OH ラジカル濃度は、場所、時間、季節及び気象条件によって変動するが、概ね合理的と考えられる平均値から計算すると、1,4-ジオキサンの大気中の寿命は 1～2 日であろうと推定している。一方、大気への排出量の約 16 倍の量が廃棄物としての移動量として届けられているのが注目される。廃棄物はどのように処理・処分されているのか、大部分が無害化されているのか、あるいは二次的な汚染を引き起こしていないか、追跡調査が必要と考えられる。

いずれにしても、化学物質による汚染を未然に防止するためには、まず取扱者が自ら取扱っている化学物質の把握と管理を行うことが重要である。PRTR 法は、化学物質の自主的な適正管理を推進することも目的の一つであるが、製品に含まれる化学物質の情報収集には困難を伴う場合もあると思われる。

表 5 に 1,4-ジオキサンを含む工業製品として日本化学工業協会が提供している製品データベース及びその用途に関する電話聞き取り調査の結果をまとめたものを示す。

No1 から No4 までの製品は、1,4-ジオキサン単独または他の溶剤との混合で、合成・反応用溶剤または他の製品の原料として用いられ、No6 から No13 までは、ペット、ポリエチレン等フィルムの接着剤、合成樹脂などの接着剤、下地剤、綿の樹脂加工剤などの溶剤として用いられている。こうした汎用性の高い製品の加工に広く使われていることが、水環境や廃棄物処分場浸出水における検出率の高さと関連していると考えられる。さらに No15 から No19 の製品は、原料由来の不純物として 1,4-ジオキサンを含むとされており、これらの製品からも薄く広く環境への排出が続いているものと考えられる。

表 4 1,4-ジオキサン取り扱い事業所からの環境への排出と移動の状況

年度	報告事業所数 (件)			排出先件数 (件)					移動件数 (件)			排出量 (kg/年)					移動量 (kg/年)			排出・移動量の合計 (kg/年)
	排出	移動	全体	大気	公水	土壌	埋立	計	廃棄物	下水道	計	大気	公水	土壌	埋立	計	廃棄物	下水道	計	
2001	51	45	63	47	12	0	0	59	43	8	51	159,834	23,200	0	0	183,034	2,368,341	12,746	2,381,087	2,564,121
2002	58	50	69	54	14	0	0	68	49	8	57	183,587	64,303	0	0	247,890	3,244,339	7,673	3,252,012	3,499,902
2003	82	69	99	77	18	0	0	98	67	12	79	194,662	80,362	0	0	275,024	4,059,320	12,808	4,072,128	4,347,152
2004	75	59	92	71	14	0	0	85	57	6	63	281,643	66,746	0	0	348,389	4,670,371	12,264	5,031,023	5,031,023

表5 製品に含まれる1,4-ジオキサン

No	製品名	主成分	製品の用途	含有量	添加目的
1	1,4-ジオキサン	1,4-ジオキサン	溶剤、原料等	>99%	—
2	ジオキサン	ジオキサン	同上	>99%	—
3	ジオキサン DOL-20	ジオキサン(1,3-ジオキソランとの混合)	合成、反応用溶剤	80%	混合溶剤
4	ジオキサン MEK-25	ジオキサン(MEKとの混合)	同上	75%	混合溶剤
5	KP-928	ジオキサン	—	60%	—
6	AD-335A	ジオキサン	ペット、ホリエチレン等フィルムの接着剤	50-60%	溶剤
7	AD-335A-38T	ジオキサン	同上	47%	溶剤
8	サンプレ IP-73LP	ウレタン樹脂	革、合成樹脂などの接着剤、下地剤	19%	溶剤
9	サンプレ SP-25	ウレタン樹脂	同上	13%	溶剤
10	コートロン MW-010	ウレタン樹脂/アクリル系樹脂	同上	6%	溶剤
11	エラストロン CT-5	ブロック化イソシアネート	綿の樹脂加工、ウレタン樹脂添加剤	17%	溶剤
12	エラストロン BN-5	ブロック化イソシアネート	同上	14%	溶剤
13	エラストロン H-38	ブロック化イソシアネート	同上	10%	溶剤
14	スリーワン	1,1,1-トリクロロエタン	洗浄剤	2.25-2.75%	安定剤
15	ケミタツ 6120N	アニオン型ホリスチレン樹脂	OA紙の帯電防止剤	2%	原料由来の不純物
16	ケミタツ 6120N	アニオン型ホリスチレン樹脂	同上	2%	原料由来の不純物
17	PR-200X	ウレタン樹脂	プライマー(塗料下地)	2%	不明
18	メタクリート 50	ホリエチレングリコール メタクリル酸エステル	樹脂の改質剤(塗装下地)	<2%	原料由来の不純物
19	ベルベックス X3-2	トルエン	プラスチックなどの塗装用溶剤	<1%	原料由来の不純物

日本化学工業協会提供の製品データベースと電話による聞き取りにより作成

なお、製品の用途等については、電話による聞き取りのため十分な回答が得られなかった場合もあり、まだ不明の点も多いと思われる。

6. 2 その他の排出源

4. 2 で述べた市販製品(国内)中の1,4-ジオキサン含有量についても、その後、数例の報告があるので、抜粋をまとめて表6に示す。

これらポリオキシエチレン系の非イオン界面活性剤及びその硫酸エステルの製品中に不純物として存在する1,4-ジオキサンの含有量は1%未満であるため、原則として表5の記載対象とはされない。日本界面活性剤工業界の中村⁴⁷⁾は、非イオン界面活性剤、エーテル型、エステルエーテル型共に副生する1,4-ジオキサン濃度は15ppm以下であるとしており、上記の調査結果ともほぼ整合している。しかし、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩(AES)を含むシャンプーや台所用洗剤では、それより高濃度の値も認められた。これらの副生成量自体は大きいとはいえないが、人への直接的な曝露として無視できないと考えられる。1,4-ジオキサンの曝露経路とリスク評価などについては、近年、中西らによる成書⁴⁸⁾があるので参考にしていただきたい。

表6 市販洗剤類に含まれる1,4-ジオキサン濃度

調査年		シャンプー	台所用洗剤	洗濯用液体洗剤
1996 ³⁰⁾	調査数	10銘柄(6社)	6銘柄(3社)	3銘柄(3社)
	濃度範囲(mg/L)	0.4-15	0.2-56	0.5-17
	平均値(mg/L)	8.6	24.0	11.5
	中央値(mg/L)	8.6	13.5	17.0
	表示成分	AES	AES, AE	AE, 高級アルコール系
	界面活性剤表示濃度(%)	—	20-48	45-55
	分析方法	固相抽出-GC/MS		
1998 ⁴²⁾	調査数	5銘柄	5銘柄	
	濃度範囲(mg/L)	4.4-76.8	<0.08-65.0	
	平均値(mg/L)	26.6	32.5	
	中央値(mg/L)	15.1	31.5	
	表示成分	AES	AE	
	界面活性剤表示濃度(%)	—	24-44	
	分析方法	固相抽出-GC-MS		
2003 ⁴⁶⁾	調査数	4銘柄(4社)	2銘柄(2社)	4銘柄(4社)
	濃度範囲	5.5-41mg/kg	<10-51mg/L	<5mg/kg, <25mg/L
	平均値	16.3	51.0	—
	中央値	9.3	51.0	—
	表示成分	AESほか	AESほか	AEほか
	界面活性剤表示濃度(%)	—	36, 41	19-41
	分析方法	パージトラップ-GC/MS		
2006 ⁴³⁾	調査数	8銘柄	6銘柄	8銘柄
	濃度範囲(mg/kg)	<0.05-33	0.86-5.4	<0.05-0.85
	平均値(mg/kg)	7.1	2.9	0.19
	分析方法	固相抽出-GC/MS		

AE:ポリオキシエチレンアルキルエーテル(非イオン系)

AES:ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩(陰イオン系)

文献^{30), 42), 43), 45)}から抜粋して作成、なお、平均値、中央値は検出された値から求めた

6. 3 対策

1,4-ジオキサンの水域における環境実態については、かなり調査が行われるようになったが、水環境中での挙動及び汚染経路については、まだ十分に明らかではない。

化学物質には多くの種類があり、排出源、汚染の経路などは多様である。製造や使用に伴い事業所が排出源になることもあれば、製品の使用によって家庭も含むユーザーが排出源になる場合もある。近くの河川に排出される場合もあれば、下水処理場に集められ処理工程を経た後、遠く離れた水域に放流される場合もある。また、廃棄物処分場や過去に汚染した土壌や地下水から汚染が拡散する場合もある。すなわち汚染の原因と結果が空間的にも時間的にも離れてしまうことも多い。

近年、大阪市水道局の宮田ら⁴¹⁾は、高度浄水処理実証プラントで1,4-ジオキサンの添加処理実験を行い、急速砂ろ過の前後でオゾンに接触させた場合に約50%除去されることを報告している。また、1,4-ジオキサンはオゾンが分解して生成するOHラジカルにより分解されていると推定した。

しかし、最終的に浄水工程で除去するとなると、コストがかかる。PRTR情報などもリンクさせた地域でのモニタリングを効果的にを行い、排出源で汚染の拡散を低減・予防していくことが、化学物質による環境リスクの低減を図っていくうえで重要と考えている。

神奈川県は化学物質モニタリング調査は、1998年以降8年間、環境ホルモン実態調査に呑み込まれた形になったが、2006年から再度、新たな模索が始まっている。

7 おわりに

本報では、1,4-ジオキサンによる水環境汚染をテーマとして、地方の試験研究機関の研究員がどのように関わったかに着目しながら、施策、ここでは法改正につながっていくまでの経緯を中心に筆者の体験も交えて概説した。当初、1,4-ジオキサンの分析を簡便化するというちっぽけな仕事と思っていたが、だんだんこの物質の持つ奥の深さに引き込まれていった。水と任意に混じり合い、沸点も水とほぼ同じ、簡単な構造にもかかわらず微生物分解を受けず、水中、特に地下水中には、かなり安定である。その上、非意図的に不純物として副生され、シャンプーや台所用洗剤など身近な製品にも含まれている。水道水やボトル入りウォーターからもほんのわずかだが、しばしば検出される。身近にあつて、しかも捉えどころがない。ああではないか、こうではないか、と想像力をかきたてられ面白かった。

最初は、1人で断片的な調査を行っていたが、やがて多くの人と関わりながら仕事をする事ができた。そして、今回あらためて1,4-ジオキサンに関する過去の報告を丁寧にひも解いてみて、地方の試験研究機関でこの物質に関与し、真摯に地道にかつ先駆的に仕事に取り組んだ多くの人たちの姿を見いだすことができた。

近年、分析は民間に任せ、行政の試験研究機関は分析精度管理やデータ解析を行うべきだとの見方もよく耳にする。たしかに漫然と検査や分析を行うのみならば、そうかもしれない。しかし、現場や生データに新たな発見がある場合があることは本報でご紹介したとおりである。そして、これを見だし取り組んでいくためには、「研究心」が不可欠である。

他方、独立法人化された国の研究機関や大学を席卷している研究評価の波は、当然、地方にも押し寄せ、「研究」が行政にどう役だったのか、どれだけアピールしたかが常に求められるようになってきている。しかし、私ども地方の環境系の試験研究機関における「研究」の中味とは、一体何なのだろうか。このことをよく考えないままに「研究」という言葉が一人歩きしていないだろうか。

ほとんどの環境系地方試験研究機関は、昭和40年代半ば頃までに行政的需要に基づいて発足しており、現在も業務の大半は地方行政で必要とされている仕事であることに変わりはない。これらの仕事に「研究心」をもって取り組むことは、まさに我々の「研究」の原点ではないだろうか。

地域の情報に最も通じ、フィールドに接する機会の多い私ども地方試験研究機関に、内外の情報にアンテナをめぐらせることができ、新たな技術を導入し工夫する意欲があり、真摯に調査研究に取り組むことができ、その結果を発信できる人材をどれだけ擁することができるかは、環境技術分野のボトムアップにとって重要な鍵になると考えられる。私どもにとっては、自分たちの仕事に研究心を持って取り組むこと、そのための人材の養成や環境の整備を進めることが最も大切であり、これこそが明日の環境行政の充実に繋がるのではないかと思う。

謝辞

最後になりましたが、私の調査研究に目をとめ、水道水質基準等の改正にあたって、厚生労働省の研究委員会に参画する機会を与えてくださった眞柄泰基博士（現北海道大学大学院工学研究科教授）と相澤貴子博士（現横浜市水道局技術顧問）に敬意と謝意を表したいと思います。

参考文献

- 1) 中杉修身：土壌・地下水汚染の現状と対策，廃棄物学会誌，**5** (2)，164-173 (1994)
- 2) 厚生省環境衛生局水道環境部長通達，昭和 59 年 2 月 18 日付け，環水第 15 号
- 3) 神奈川県環境部：平成 2 年度わたしたちの環境 (1990)
- 4) 神奈川県環境農政部大気水質課：平成 16 年度神奈川県公共用水域及び地下水の水質測定結果 (2005)
- 5) Rook, J.J. : Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Waters, *Wat. Treat. and Exam.*, **23**, 234-243 (1974)
- 6) 鶴川昌弘, 前田吉門, 布浦雅子, 宮島年男：水中有機物の検索に関する研究 (第 1 報), 大阪府立公衆衛生研究所研究報告, **15**, 89-98 (1977)
- 7) 鶴川昌弘, 中村清一, 宮野啓一, 布浦雅子：水中有機物の検索に関する研究 (第 4 報), 大阪府立公衆衛生研究所研究報告, **26**, 63-70 (1988)
- 8) 鶴川昌弘, 宮野啓一, 布浦雅子, 桐山晴光：水中有機物の検索に関する研究 (第 5 報) - 地下水中の新たな汚染物質 -, 大阪府立公衆衛生研究所研究報告, **28**, 89-100 (1990)
- 9) 大阪府：昭和 63 年度大阪府飲用井戸水質実態調査報告書 (1988)
- 10) 水質問題研究会：飲料水中の各種化学物質の健康影響評価，日本水道協会 (1988)
- 11) 14906 の化学商品：化学工業日報社 (2006)
- 12) 経済産業省ホームページ：監視化学物質の製造・輸入数量の公表について
- 13) 環境庁：平成 3 年度版 - 平成 14 年度版 化学物質と環境 (1991-2002)
- 14) 環境庁：平成元年度化学物質分析法開発調査報告書 (1989)
- 15) Kadokami, K., Koga, M. and Otsuki, A. : Gaschromatography/Mass Spectrometric Determination of Traces of Hydrophilic and Volatile Organic Compounds in Water after Preconcentration with Activated Carbon, *Anal. Sci.*, **6**, 843-849 (1990)
- 16) 門上希和夫, 佐藤健司, 古賀実：14 種の水溶性化学物質による北九州地方の水環境汚染，環境化学, **3**, 15-23 (1993)
- 17) 掛川英男, 寺澤潤一, 小澤秀明, 佐々木一敏, 清水重徳：水環境中における 1,4-ジオキサンの挙動，長野県衛生公害研究所報告, **18**, 38-42 (1995)
- 18) 渡辺正子：地下水中の化学物質 (その 3)，東京都環境科学研究所年報, 53-59 (1999)
- 19) 丸山朝子, 吉川サナエ, 黒沢康弘：川崎市における揮発性有機化合物による地下水汚染調査 (第 1 報) - 揮発性有機化合物使用事業所周辺井戸調査 -, 川崎市公害研究所年報, **25**, 43-48 (1999)
- 20) 安原昭夫, 宇野由里子, 中杉修身：廃棄物埋立地浸出水中の化学成分 (第 2 報), 環境化学, **2**, 541-546 (1992)
- 21) Yasuhara, A., Shiraishi, H., Nishikawa, M., Yamamoto, T., Uehiro, T., Nakasugi, O., Okumura, T., Kenmotsu, K., Fukui, H., Nagase, M., Ono, Y., Kawagishi, Y., Baba, K., and Noma, Y. : Determination of Organic components in leachates from hazardous waste disposal sites in Japan by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.*, **774**, 321-332 (1997)
- 22) Yasuhara, A., Shiraishi, H., Nishikawa, M., Yamamoto, T., Nakasugi, O., Okumura, T., Kenmotsu, K., Fukui, H., Nagase, M., and Kawagishi, Y. : Organic components in leachates from hazardous waste disposal sites. *Waste Manage. Res.*, **17**, 186-197 (1999)
- 23) 行谷義治, 鈴木茂, 安原昭夫, 毛利紫乃, 山田正人, 井上雄三：廃棄物埋立地浸出水および処理水中の無機成分, ジオキサン, フェノール類およびフタル酸エステル類の濃度, 環境化学, **12**, 817-827 (2002)
- 24) 安部明美, 田中克彦, 深谷勝久, 竹下三吉：環境試料中のけい光増白剤の高速液体クロマトグラフィーによる定量, 水質汚濁研究, **6**, 399-405 (1983)
- 25) 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**, 95-100 (1997)
- 26) Scalia, S., Megegatti, E. : Assay of 1,4-dioxane in Commercial Cosmetic Products by HPLC, *IL.Farmaco.*, **46**, 1365-1370 (1991)
- 27) 安部明美：1,4-ジオキサンの水系汚染における負荷要因と特性, 第 31 回水環境学会要旨, p.80 (1997)
- 28) 庄司成敬, 安部明美：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** (12), 18-24 (2001)
- 29) 磯部慶, 鐘江宏, 村上治, 西野貴裕, 佐々木祐子, 鈴木規之：PRTR データと実測調査による 1,4-ジオキサンをモデル物質とした流域動態解析, 環境科学会 2006 年会要旨, p.142-143 (2006)
- 30) 神奈川県環境科学センターホームページ：かながわ PRTR 情報室, 市町村別環境排出量
- 31) Abe, A. : Distribution of 1,4-Dioxane in Relation to Possible Sources in the Water Environment, *Sci. Total Environment*, **227**, 41-47 (1999)

- 32) 安部明美, 飯田勝彦, 大塚知泰, 庄司成敬, 三村春雄:晴天時および降雨時のモデル水域における化学物質とその環境リスク, 水環境学会誌, **24**, 613-618 (2001)
- 33) 斉藤 剛, 大塚知泰, 庄司成敬, 井上 充, 安部明美:化学物質の下水処理工程における除去効果の改善, 水環境学会誌, **25**, 97-103 (2002)
- 34) 環境省:水道水源水域等における親水性かつ難分解性有機化学物質の動態と水道のリスク評価ならびに制御に関する研究,環境保全研究成果集 (I), 1-43 (2003)
- 35) 鈴木俊也, 五十嵐 剛, 稲葉美佐子, 宇佐美美穂子, 安田和男:地下水を減水とする専用水道における新水道水質基準項目の調査, 東京都健康安全研究センター年報, **55**,269-273 (2004)
- 36) 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, **31**, 66-69 (2004)
- 37) Kawata,K., Iбатаki,T., Tanabe,A., Yagoh,H., Shinoda,A., Suzuki,H., Yasuhara,A. : Gas chromatographic-mass spectrometric determination of hydrophilic compounds in environmental water by solid-phase extraction with activated carbon fiber felt, *J.Chromato. A*, **911**, 75-83 (2001)
- 38) 小林博美, 金田恵美子, 坪田てるみ, 桐山徳也, 徳田三郎:水道水中における 1,4-ジオキサンの分析について, 滋賀県立衛生環境センター, **39**, 121-124 (2004)
- 39) 小泉義彦, 宮野啓一, 高木総吉, 安達史恵, 渡邊功:固相抽出-GC/MS を用いた水中の 1,4-ジオキサンの高感度分析, 大阪府立公衆衛生研究所報, **43**, 23-30 (2005)
- 40) 矢野美穂, 川元達彦, 巻幡希子, 谷本高敏, 河野義一:改良型固相抽出ガスクロマトグラフィー/質量分析法による兵庫県下の水道水中の 1,4-ジオキサンの高感度定量, 分析化学, **54**, 917-921 (2005)
- 41) 宮田雅典, 塩出貞光:1,4-ジオキサンの水源での実態及び高度浄水処理における挙動について, 水道協会雑誌, **73** (4), 2-10 (2004)
- 42) 環境庁:平成 11 年度化学物質分析法開発調査報告書 (1999)
- 43) 環境庁:平成 13 年度版化学物質と環境 (2002)
- 44) Platz, J., Sehested, J., Mogelberg, T., Nielsen, O.J., Wallington, T. J.: Atmospheric chemistry of 1,4-dioxane Laboratory studies, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**, 2855-2863 (1997)
- 45) 西岡信浩, 三好益美, 久保正弘:固相抽出による 1,4-ジオキサンの分析法について, 香川県環境研究センター所報, **23**, 51-53 (1998)
- 46) 田辺颯子, 鈴木美智子, 横尾保子, 茂木剛, 大関正春, 川田邦明:家庭用洗剤中の 1,4-ジオキサン濃度, 第 15 回環境化学討論会要旨, 728-729 (2006)
- 47) 中村好伸:非イオン界面活性剤-歴史, 種類と性質, 用途, 水環境学会誌, **21**, 192-196 (1998)
- 48) 中西準子, 牧野良次, 川崎 一, 岸本充生, 蒲生昌志:詳細リスク評価書シリーズ「1,4-ジオキサン」, 丸善株式会社 (2005)