

多摩川水系における 1,4-ジオキサンの動態調査

西野 貴裕 大野 正彦* 星 純也 大庭 智弘** 佐々木 裕子

(*現・東京都健康安全研究センター **非常勤研究員)

要 旨

多摩川水系における 1,4-ジオキサンの動態について調査を行った。多摩川本川において、1,4-ジオキサン濃度は中流域の立日橋以降から上昇し、流入支川や下水処理場放流水からの影響を受けていることが分かった。負荷量に関しては、本川における実測負荷量と、支川や下水処理場放流水からの負荷量を順次積み上げた積算負荷量の値がほぼ一致したことから、本川流入後、1,4-ジオキサンは大半が分解することなく河川を流下することが分かった。また、支川及び下水処理場の寄与率について算出したところ、支川からが約 25%で、残りが下水処理場を介して流出していた。本調査で求めた負荷量と PRTR データから推計した負荷量を比較すると、1,4-ジオキサンは PRTR で捕捉されていない発生源の影響が大きいと示唆された。

キーワード：1,4-ジオキサン、負荷量、下水処理場、動態、PRTR

Investigation of Behavior of 1,4-dioxane in the Tama River Zone

NISHINO Takahiro, OHNO Masahiko*, HOSHI Junya, OHBA Tomohiro** and SASAKI Yuko

* Tokyo Metropolitan Institute of Public Health ** Associate researcher

Summary

Behavior of 1,4-dioxane was investigated in the Tama River Zone. The concentrations of 1,4-dioxane rose downstream from Tappibashi bridge due to effluents from branches and sewage treatment plants (STPs). The load of 1,4-dioxane at each sampling station agreed with the cumulative value calculated by loads of the upper stations. These results indicate 1,4-dioxane scarcely degraded during flowing time in the Tama River. Furthermore, contribution rates of the loads of the branches and STPs were estimated approximately 25% and 75% respectively. In addition, compared the loads calculated from PRTR data with those of this investigation, other sources of 1,4-dioxane which were never completely caught in PRTR seem to exist in the Tama River Zone.

Key Words : 1,4-dioxane, load, sewage treatment plants(STPs), behavior, PRTR

1 はじめに

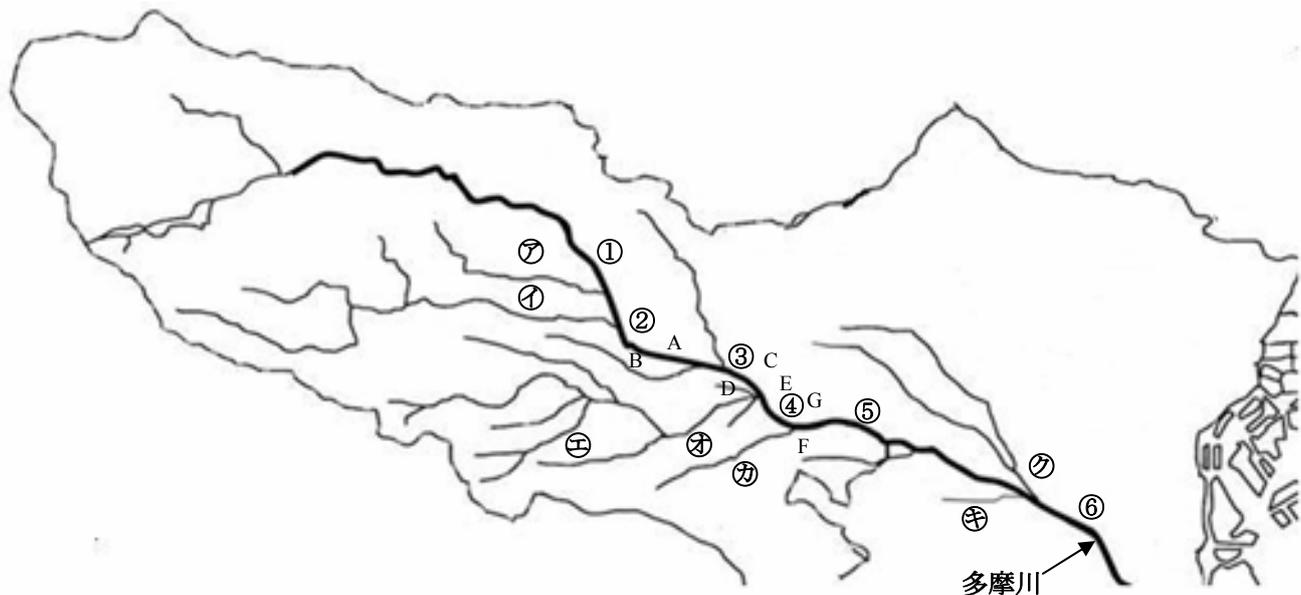
1,4-ジオキサンは、工業用途では反応系溶剤として広く用いられている合成有機化合物で、過去に1,1,1-トリクロロエタンの安定剤としても使用されていた。さらに家庭用のシャンプーや洗剤の製造過程でも副生成物として生じることが知られている¹⁾。健康影響として発ガン性が知られ、国際がん研究機関（IARC）で「ヒトに対する発ガンの可能性あり（グループ2B）」に分類されている。これに伴い国内では「特定化学物質の環境への排出量の把握等および管理の改善の促進に関する法律（PRTR法）」の第一種指定化学物質に指定され、東京都でも公共用水域への排出、下水道への移動量を合わせて年43kg（2003年）と推計されている²⁾。1,4-ジオキサンは環状エーテルの構造をもち、水に無制限に溶解（Log Pow：-0.27）し、難分解性で水環境中での半減期が1～6ヶ月とされている³⁾。そのため、表流水と比べて流れの遅い地下水などは一度汚

染されると、汚染の蓄積、長期化の可能性がある。実際に都内では地下水から高濃度で検出された事例⁴⁾がある。ここでは、多摩川水系での濃度及び負荷量の算出を通じて、1,4-ジオキサンの動態について調査を行ったので報告する。なお、本報告は筆者らが参加した環境省平成17年度化学物質環境影響調査の結果²⁾に基づき検討を加えたが、ここで述べた考察は筆者らが行きまとめたもので、環境省の見解ではない。

2 調査方法

(1) 調査期間及び調査地点

調査地点及び地点ごとの1日あたりの採水回数と採水時間を図1に示す。2005年11月2日、15日の2回、多摩川本川の永田橋から調布取水堰までの6地点に主な支川や下水処理場放流水を加えた計21地点を対象とし、24時間に亘り2～4回、採水及び流量の測定を行った。なお、本川の調布取水堰における流量は



	地点名	1日の採水回数（採水時間）
多摩川本川	① 永田橋	3回(6時, 12時, 18時)
	② 拝島原水補給点	〃
	③ 立日橋	〃
	④ 関戸橋	〃
	⑤ 多摩川原橋	4回(6時, 12時, 18時, 24時)
	⑥ 調布取水堰	〃
支川	⑦ 多西橋（平井川）	2回(午前, 午後)
	⑧ 東秋川橋（秋川）	3回(6時, 12時, 18時)
	⑨ 新旭橋（谷地川）	2回(午前, 午後)
	⑩ 横川橋（南浅川）	〃
	⑪ 高幡橋（浅川）	3回(6時, 12時, 18時)
	⑫ 報恩橋（大栗川）	2回(午前, 午後)
	⑬ 平瀬橋（平瀬川）	〃
	⑭ 兵庫橋（野川）	〃
A~G (下水処理場放流水)		2回(午前, 午後)

図1 採水地点

東京都水道局から、下水処理場放流水の流量は東京都下水道局及び立川市から提供を受けたデータを用いた。

(2) 採水方法

試料は、ステンレス製のバケツを用いて、3L 褐色ガラス瓶（ガロン瓶）に採取した。採取した試料は氷冷して持ち帰り、速やかに分析に供した。

(3) 試薬等

1,4-ジオキサン及びサロゲート用の 1,4-ジオキサン d8 は、それぞれ関東化学製 1,4-ジオキサン標準原液、1,4-ジオキサン d8 標準原液（ともに 1mg/mL）を用いた。内部標準物質として関東化学製 *p*-プロモフルオロベンゼン標準原液（1mg/mL）を使用した。1,4-ジオキサン類はメタノールを、*p*-プロモフルオロベンゼンはアセトンを用いて希釈し 100µg/mL の標準溶液を調製した。また、前処理用の固相カラムには、1,4-ジオキサン捕集用に Waters 製の活性炭固相カラム Sep Pak AC-2 を、非水溶性物質の除去用に Waters 製の固相カラム Sep Pak PS-2 を用いた。添加回収試験等に用いる水は、1,4-ジオキサン含有量の少ない市販のミネラルウォーターを AC-2 でさらに精製したもの（精製水）を用いた。

(4) 分析方法

試料をろ過後、安部の方法⁵⁾に準拠し、アセトン 5mL、精製水 10mL を用いて固相カラムをコンディショニングした後、PS-2、AC-2 の順で直列に接続した。サロゲートである 1,4-ジオキサン d8 標準溶液を 10µL 添加した試料 200mL~600mL を流速 5mL/min でカラムに通水させた後、AC-2 に 20 分間窒素ガスを通し、通気乾燥した。乾燥させた AC-2 にアセトン 2mL を通して 1,4-ジオキサンを溶出させた。溶出液を窒素吹き付けにより濃縮した後、内部標準物質の *p*-プロモフルオロベンゼン標準溶液を 10µL 添加し、1mL に定容したものを測定に用いた。測定条件を表 1 に示す。

表 1 1,4-ジオキサン分析条件

GC-MS	Agilent製 HP6890-5973
分析カラム	AQUATIC (60m×0.25mmID,膜厚1.00µm)
注入方法	スプリットレス
キャリアーガス	ヘリウム 1mL/min
サンプル注入量	1µL
注入口温度	200°C
昇温条件	40°C(1min保持)→5°C/min 150°C(5min保持)
測定モード	SIM
測定イオン	1,4-ジオキサン:m/z 88及び58 1,4-ジオキサンd8:m/z 96及び64 <i>p</i> -プロモフルオロベンゼン:m/z 95及び174

3 結果及び考察

(1) 検出下限、定量下限、回収率

検出下限及び定量下限は以下の方法で求めた。精製水に 1,4-ジオキサンを水試料濃度として 0.025µg/L 相当になるよう添加し、回収試験を 7 回繰り返した後、それぞれ (1) 式、(2) 式を用いて算出した。

$$\text{検出下限} = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2 \quad (1)$$

$$\text{定量下限} = \sigma_{n-1} \times 10 \quad (2)$$

n; 測定回数（ここでは 7 に相当）

t(n-1, 0.05); 危険率 5%、自由度 n-1 の t 値（片側）

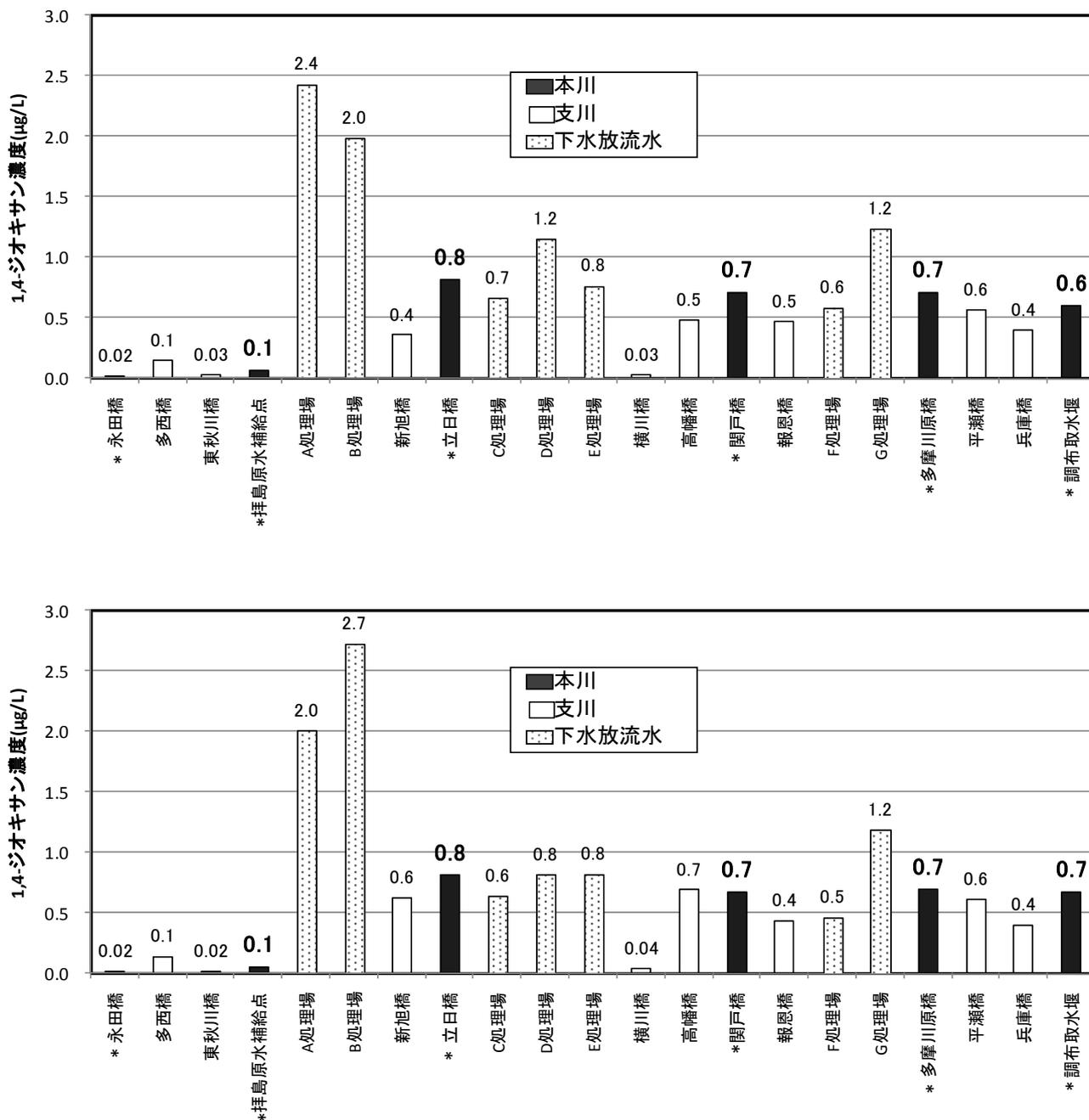
σ_{n-1}; 標本標準偏差

その結果、検出下限、定量下限はそれぞれ 0.005µg/L、0.012µg/L（水試料換算値）であった。また、回収率はサロゲート法で 55%~104%であり、環境省の「化学物質環境実態調査実施の手引き（平成 17 年度版）」⁶⁾ で示す許容範囲 50%~120%を満たしていた。

(2) 1,4-ジオキサン濃度

1,4-ジオキサンの分析結果について、いずれの地点においても、1 日の濃度変動は昼間夜間を問わず大きな変化は見られなかった。河川及び下水処理場放流水の 1 日の平均濃度を図 2 に示す。多摩川本川では、最上流の永田橋（0.02µg/L）から拝島原水補給点までは大きな濃度変化はみられず、中流域の立日橋から濃度が高くなっていた。拝島原水補給点と立日橋の間に谷地川及び 2 カ所の処理場とが存在していることから、支川及び下水処理場からの 1,4-ジオキサンの流入が多摩川本川の濃度を上昇させているといえる。

支川に関しては、全ての地点から検出されたが、上流域の多西橋（平井川）や東秋川橋（秋川）、横川橋（南浅川）では低濃度であった。他の支川は本川濃度とほぼ同程度の 0.4~0.7µg/L であった。一方、下水処理場放流水は 0.5~2.4µg/L と河川水に比べ、やや高い濃度レベルであった。1,4-ジオキサンは活性汚泥法での除去率が小さいと報告されていることから⁷⁾、生活排水や工場排水に含まれ下水処理場に流入した 1,4-ジオキサンの大半が、河川へと放流されていると考えられた。しかし、汚染レベルに関しては、水質要監視項目の指針値である 50µg/L や 2002~2003 年における多摩地域の地下水の調査結果（平均 3.04µg/L、最大 113µg/L）⁴⁾ と比較すると低かった。



注1) *は本川の調査地点

注2) 横川橋は、浅川の支川である南浅川にあるため、後述の負荷量算出には用いなかった。

図2 1,4-ジオキサンの一日の平均濃度（上は2005年11月2日、下は11月15日）

(3) 流量の測定結果

流量の測定結果を表2に示す。流量は、提供データを除いて、河川の幅を6~22等分し、それぞれの部分の水深及び流速を実測して、河川幅を掛けたものを1日あたりに換算して求めた。多摩川本川の1日あたりの流量は、下流になるにしたがって増加するのが確認でき、支川は、秋川と浅川の流量が大きな割合を占めていた。1日の変動は、河川ではほとんど変化がなかったものの、下水放流水はA処理場とB処理場の午前と午後の差が大きかった(11月2日のA処理場：午前0.88m³/s、午後1.65m³/s)。これは、両処理場の午前の採水が8:00~9:00頃の時間帯で、生活排水や事業場排水の流入量が少ない時間帯に対応した可能性が考えられる。また、11月2日の調査において、調布取水堰の流量が多摩川原橋と比較して2倍以上大きくなっていて、本調査の約2週間前(10月15~18日)に東京都の府中一帯で14mm~55mmの降雨⁸⁾があり、河川流量が著しく増加したことが観測されている。その後、流量は漸減しながらも、11月2日の段階ではその影響が残っていたことも一因と考えられるが、2倍以上流量が異なった原因は不明である。

表2 調査地点の1日あたりの流量

	地点名	流量(m ³ /日)	
		11月2日	11月15日
多摩川本川	永田橋	154,000	154,000
	拝島原水補給点	495,000	404,000
	立日橋	623,000	448,000
	関戸橋	1,320,000	1,000,000
	多摩川原橋	1,460,000	1,430,000
	調布取水堰	30,600,000	1,360,000
支川	多西橋(平井川)	62,200	38,000
	東秋川橋(秋川)	404,000	259,000
	新旭橋(谷地川)	29,400	26,400
	横川橋(南浅川)	36,300	17,300
	高幡橋(浅川)	310,000	227,000
	報恩橋(大栗川)	51,000	53,600
	平瀬橋(平瀬川)	51,400	46,200
	兵庫橋(野川)	48,800	38,000
下水放流水	A処理場	109,000	102,000
	B処理場	75,500	63,500
	C処理場	49,200	51,600
	D処理場	65,900	67,200
	E処理場	56,200	51,800
	F処理場	101,000	96,000
	G処理場	182,000	208,000

(4) 負荷量の算出

各地点の負荷量は、採水回数に応じて1日あたりに換算して求めることとした。(1日4回採水の多摩川原橋の場合、1回目の1,4-ジオキサン濃度×流量を6時間値に換算し、2~4回目に関しても同様に算出し、これらを合計した。)以下、これを実測負荷量とする。

永田橋を起点として各支川や下水処理場放流水の実測負荷量を本川調査地点に積算した負荷量(積算負荷量)と各地点の実測負荷量を図3で比較した。流下するにしたがい本川における負荷量は増加するが、実測負荷量と積算負荷量を比較すると、11月2日の調布取水堰を除き、いずれの地点もよく一致していた。

和波らはエストロゲン類について、多摩川における縦断調査⁹⁾を行ったが、下水処理場からの積算負荷量と比較して、河川における実測負荷量は低い値になった。そのため、エストロゲン類が流下時に分解していると推定している。

BODに関しては「平成17年度公共用水域及び地下水の水質測定結果(東京都環境局)」¹⁰⁾の結果を用いて支川、下水処理場放流水等による積算負荷量を算出すると3,316kg/日であった。一方、調布取水堰における実測負荷量(調布取水堰におけるBOD濃度と平水時の流量から算出)は積算負荷量より小さな値(2,286kg/日)となり、同じく流下時に分解していることが確認できる。

一方、1,4-ジオキサンについては、2回の調査を通じ、実測負荷量と積算負荷量がほとんど一致していた。これは、前述のとおり1,4-ジオキサンは環境中での分解性が低く、水溶性も高いため、本川へ流入した1,4-ジオキサンの大半が、分解や河床等への吸着を起さずに下流へ流れると考えられる。

多摩川本川の負荷量の寄与に関しては、支川が約25%で、残りが下水処理場を介して流入すると試算された。また、流入量の約98%が拝島原水補給点以降に流入していた。

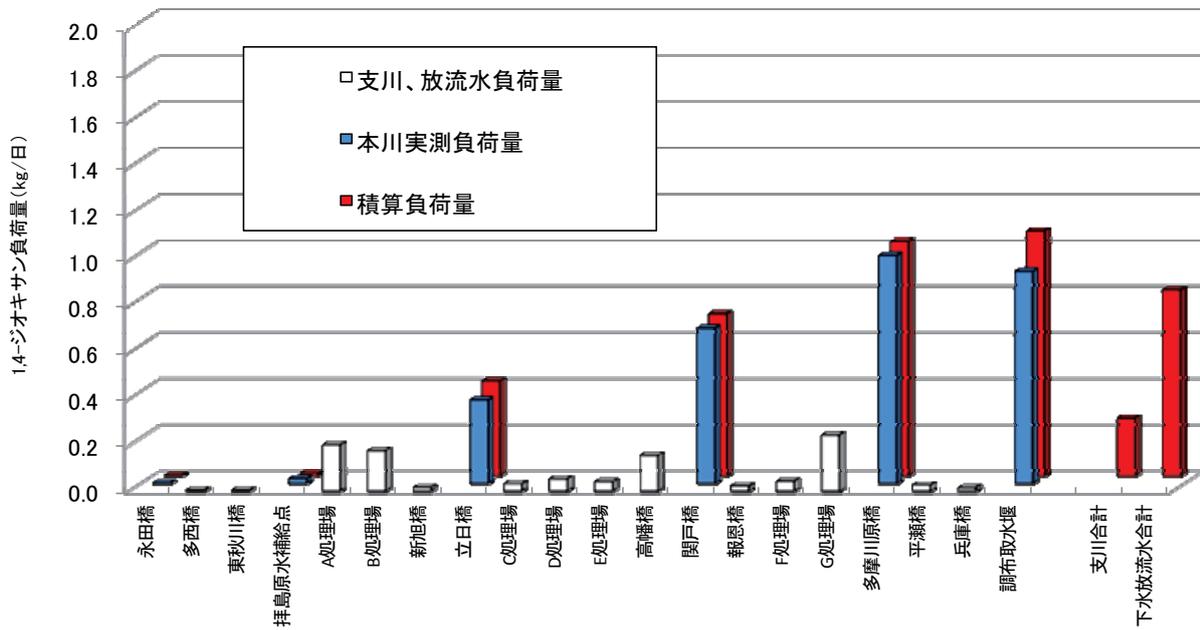
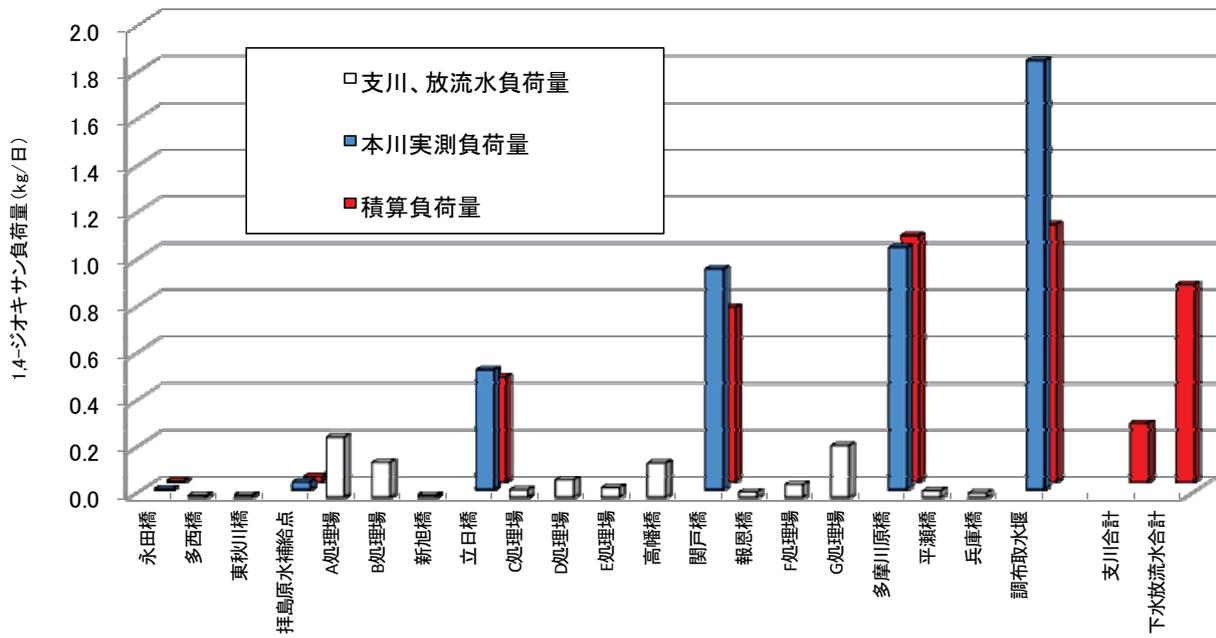


図3 1,4-ジオキサンの1日あたりの実測負荷量と積算負荷量
(上は2005年11月2日、下は11月15日)

(5) PRTR データとの比較

本調査の実測負荷量と、PRTR データから推計された負荷量との比較を表3に示す。PRTR データについて磯部らは、国立環境研究所の河道構造データベースで設定された流域区分別に排出量を集計し、調査地点区間ごとの累積負荷量を推計している¹¹⁾。推計された負荷量に関しては、本川への負荷源として、支川が多くを占めており、浅川で最大0.018kg/日であった。一方、下水処理場放流水の負荷量は支川と比較して1~2桁小さかった。また、本川に対する負荷量の合計値で実測とPRTRの間には大きな乖離があった。以上のことから1,4-ジオキサンは、PRTRで捕捉しきれていない事業場排水や家庭排水などからの負荷が大きいと考えられる。

表3 実測負荷量とPRTR推計負荷量の比較

地点名	実測負荷量(kg/日)		PRTR負荷量(kg/日)	
	11月2日	11月15日		
多摩川本川	永田橋	0.003	0.003	0.002
	拝島原水補給点	0.03	0.02	0.01
	立日橋	0.51	0.36	0.02
	関戸橋	0.94	0.67	0.04
	多摩川原橋	1.04	0.99	0.04
	調布取水堰	1.84	0.92	0.05
支川	多西橋(平井川)	0.009	0.005	0.002
	東秋川橋(秋川)	0.011	0.005	0.007
	新旭橋(谷地川)	0.011	0.016	0.004
	高幡橋(浅川)	0.15	0.16	0.018
	報恩橋(大栗川)	0.024	0.023	0.0001
	平瀬橋(平瀬川)	0.029	0.028	0.0005
	兵庫橋(野川)	0.019	0.016	0.0001
	本川への合計負荷量(支川合計+放流水合計)	1.10	1.06	0.032
下水放流水	A処理場	0.26	0.20	0.0002
	B処理場	0.15	0.18	0.0001
	C処理場	0.033	0.033	0.00003
	D処理場	0.076	0.055	0.00004
	E処理場	0.043	0.043	0.00002
	F処理場	0.056	0.045	0.0001
	G処理場	0.22	0.25	0.0001

4 まとめ

多摩川水系における1,4-ジオキサンの動態を調査した結果、以下のことが分かった。

- (1) 1,4-ジオキサンは、全ての地点から検出され、本川では中流域(立日橋)以降から濃度が上昇した。
- (2) 本川中流域における1,4-ジオキサン濃度の上昇は、支川や下水処理場放流水の影響を受けていることが分かったが、水質監視項目の指針値(50µg/L)や過去の多摩地域における地下水の濃度と比較すると低かった。
- (3) 支川や下水処理場放流水からの負荷量を積算した

ところ、本川の実測負荷量とよく一致していた。このことから、1,4-ジオキサンは本川流入後、大半が分解することなく河川を流下することが分かった。

- (4) 本川への1,4-ジオキサン負荷量の寄与は支川が約25%で、残りが下水処理場を経由して流入したものと試算された。
- (5) 本調査で実測した負荷量とPRTRデータから推計した負荷量を比較すると、PRTRの方は、支川からの負荷量が下水処理場放流水より大きくなっており、本川への合計負荷量に関しても大きな乖離があった。このことからPRTRで捕捉しきれていない負荷の影響が大きいことが示唆された。

参考文献

- 1) 安部明美：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—,神奈川県環境科学センター研究報告,29,53-63,2006.
- 2) 環境情報科学センター：平成17年度水系モデルの構築・高度化のための流域動態解析基礎調査報告書
- 3) Howard, P.H. et al. : Handbook of environmental degradation rates, Lewis Publishers, Michigan, 1991.
- 4) 鈴木俊也ほか：東京都多摩地域の地下水および河川水中1,4-ジオキサンの調査,水環境学会誌,28,139-143,2005.
- 5) 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.
- 6) 環境省：化学物質環境実態調査実施の手引き(平成17年度版)
- 7) 牧野良次ほか：1,4-ジオキサンの下水処理場における除去率について,水環境学会誌,28,211-215,2005.
- 8) 気象庁ホームページ
http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php
- 9) 和波一夫ほか：多摩川等の環境ホルモン問題に関する研究(その10),東京都環境科学研究所年報,66-73,(2002)
- 10) 東京都環境局：平成17年度公共用水域及び地下水の水質測定結果
- 11) 磯部慶ほか：PRTRデータと実測調査による1,4-ジオキサンをモデルとした流域動態解析,環境科学会2006年会要旨,142-143,2006.

謝辞

本調査を行うにあたりご助言、ご協力をいただいた環境省、東京都水道局、東京都下水道局、立川市の方々に深謝いたします。