

図一1 T河川における採水場所

表4 T川水系における1,4-ジオキサンの濃度

①羽村取水堰

	1,4-ジオキサン
2000.4.8	<0.0001
2000.5.30	<0.0001
2000.6.20	<0.0001
2000.7.19	<0.0001
2000.8.15	<0.0001
2000.9.20	<0.0001
2000.10.24	<0.0001
2000.11.28	<0.0001
2000.12.19	<0.0001
2001.1.23	<0.0001

②高月堰

	1,4-ジオキサン
2000.4.8	<0.0001
2000.5.30	<0.0001
2000.6.20	0.0001
2000.7.19	<0.0001
2000.8.15	<0.0001
2000.9.20	<0.0001
2000.10.24	<0.0001
2000.11.28	<0.0001
2000.12.19	<0.0001
2001.1.23	<0.0001

③昭和用水堰

	1,4-ジオキサン
2000.4.8	<0.0001
2000.5.30	0.0001
2000.6.20	0.0001
2000.7.19	<0.0001
2000.8.15	<0.0001
2000.9.20	<0.0001
2000.10.24	<0.0001
2000.11.28	<0.0001
2000.12.19	<0.0001
2001.1.23	<0.0001

④日野橋

	1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.6.4	0.0010	0.02
1999.11.15	0.0007	<0.02
2000.7.4	0.0004	-
2000.12.5	0.0011	-

⑤新井橋

	1,4-ジオキサン
2000.4.8	0.0013
2000.5.30	0.0017
2000.6.20	0.0010
2000.7.19	0.0010
2000.8.15	0.0073
2000.9.20	0.0004
2000.10.24	0.0004
2000.11.28	0.0008
2000.12.19	0.0019
2001.1.23	0.029

⑥関戸橋

	1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.6.4	0.0012	<0.02
1999.11.15	0.0043	<0.02
2000.7.4	0.0005	-
2000.12.5	0.0012	-

⑦是政橋

	1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.6.4	0.10	<0.02
1999.11.15	0.0042	<0.02
2000.7.4	0.0007	-
2000.12.5	0.0013	-

⑧多摩川原橋

	1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.6.4	0.0028	<0.02
1999.11.15	0.0032	<0.02
2000.7.4	0.0009	-
2000.12.5	0.0014	-

⑨上河原堰

	1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.3.3	0.022	<0.02
1999.6.4	0.015	-
1999.6	0.026	-
1999.7	0.0038	-
1999.11	0.0014	-
1999.11	0.0038	<0.02
2000.2	0.0013	-
2000.7.4	0.0007	-
2000.12.5	0.0014	-

⑩砧上地先

	1,4-ジオキサン
2000.4.8	0.0014
2000.5.30	0.0017
2000.6.20	0.0014
2000.7.19	0.0014
2000.8.15	0.0014
2000.9.20	0.0011
2000.10.24	0.0006
2000.11.28	0.0008
2000.12.19	0.0012
2001.1.23	0.0050

⑪調布取水堰

	1,4-ジオキサン
2000.4.8	0.0014
2000.5.30	0.0016
2000.6.20	0.0013
2000.7.19	0.0013
2000.8.15	0.0014
2000.9.20	0.0009
2000.10.24	0.0006
2000.11.28	0.0009
2000.12.19	0.0012
2001.1.23	0.0042

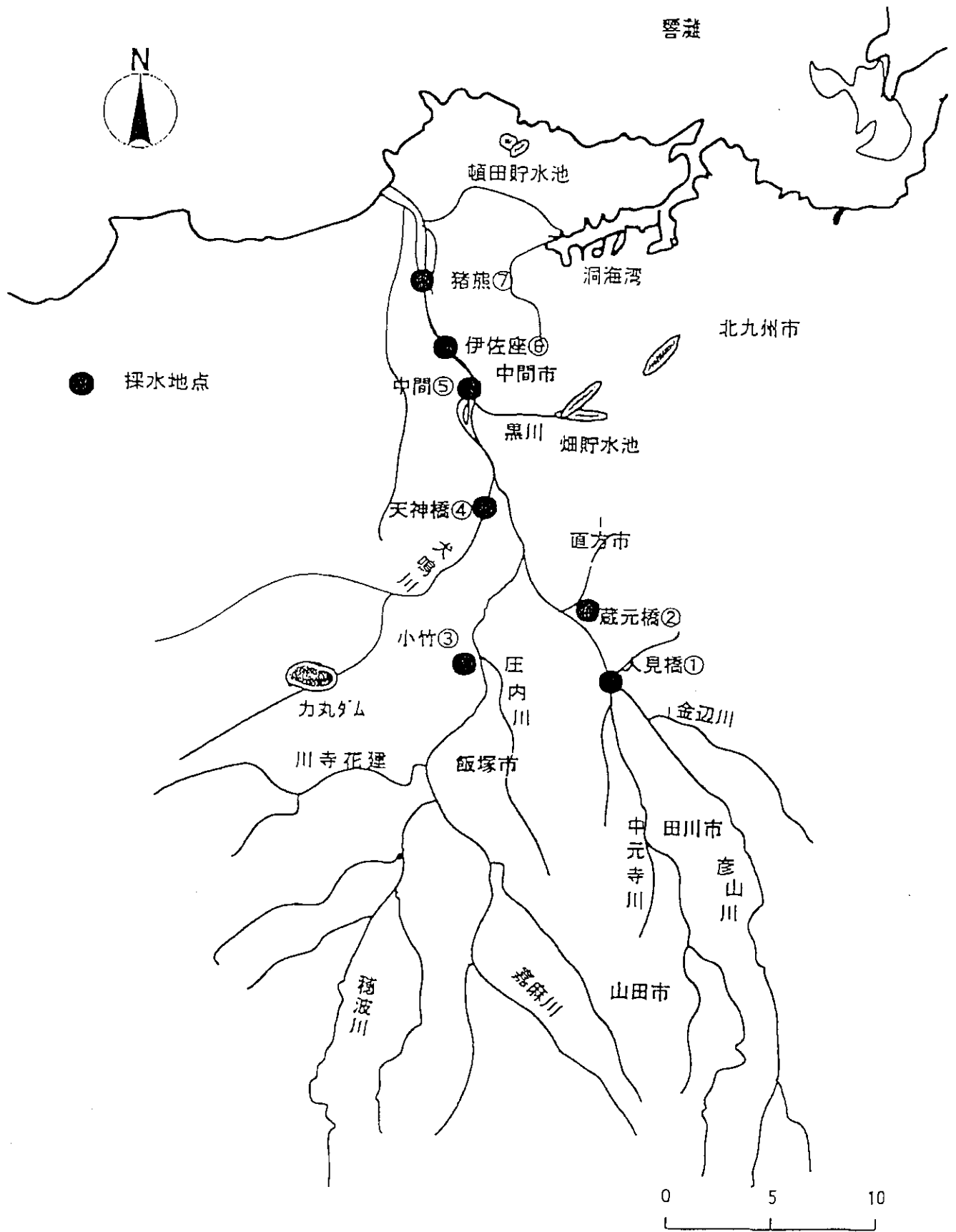
検出された3地点のうち、e地先およびf取水堰の1,4-ジオキサン濃度は、4～12月ではほぼ一定の値であったが、1月では他の月に比べ高い値を示した。d橋では2地点よりも変動が大きく、8月および1月には高濃度で検出された(7.3 μ g/L, 29 μ g/L)。8月の新井橋および1月の3地点における過マンガン酸カリウム消費量、アンモニア性窒素、陰イオン界面活性剤の濃度は他の月とほぼ同じ値であり、この高濃度の原因はよく分からなかった。

2. 3. 2. 2 O河川

O川は流域面積1030km²、幹川流路延長61kmに及ぶ河川である。

流域内には6市25町1村があり、その人口は約70万人である。資源及び産業としては、かつての基幹産業として繁栄した石炭産業はすでに衰退し、これに変わる鉱物資源として、石灰石がセメント用原料として脚光を浴びている。流域内産業別人口構成は、1次5%、2次34%、3次61%（昭和60年）となっており、製品出荷額は約5775億円である。O川の利水は、多数の中小堰により取水され、周辺一帯及びK市のかんがい用水、上水道用水、工業用水として、その利水率は全国屈指である。O川の水質汚濁は炭田の歴史とともに始まり、その汚濁水により黒い川と呼ばれていたが、その衰退に伴い水質汚濁は低下していった。しかし、時を同じくして流域の開発と生活様式の向上に伴い、新たに都市型有機汚濁が進行してきた。流域のBOD発生負荷量計算（H6年）によると、最近の主要汚濁源は生活排水で、全体の81%を占め、畜産排水8%、工業排水8%の順となっている。O川の環境基準の類型指定は、各支川の上流域の一部がA、最下流域の一部でC以外は、流域の大部分がBである。流域の下水道整備は、2市、1町において一部完成しており、他の2市では現在、建設中である。しかし、全流域での施設率は低く、今後の整備計画もほとんどない。

O河川における測定地点及び結果を図2、表5に示す。いずれの地点でも低濃度であるが、0.1～0.2 μ g/lの濃度が常時検出され、地点5、6、7の下流域で比較的高い値を示している。また、図3に季節別濃度を示した。平成11年9月の採水時に地点6で比較的高い濃度を示したものの、その他は特に大きな変化は見られなかった。9月16日の結果は非イオンとジオキサンで逆の傾向を示している。この日の地点6伊佐座の流量は、70m³/秒を示し、その後の冬季12月：9.9、2月：8.4m³/秒に比べると多く、数日前からの降雨による影響が見られた。



図一2 ○河川における採水場所と1,4-ジオキサンの濃度

表5 O川水系における濃度

①人見橋

	1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.9.16	0.0002	<0.02
1999.12.15	0.0001	0.05
2000.1.12	0.0001	0.07
2000.4.12	0.0001	0.06
2000.6.20	0.0001	0.02
2000.8.22	0.0001	0.02
2000.10.17	0.0001	<0.02
2000.12.12	0.0001	<0.02

②蔵元橋

	1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.9.16	0.0001	<0.02
1999.12.15	0.0002	0.03
2000.1.12	0.0001	0.10
2000.4.12	0.0002	0.03
2000.6.20	0.0001	0.02
2000.8.22	0.0001	0.04
2000.10.17	0.0001	<0.02
2000.12.12	0.0001	<0.02

③小竹

	1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.9.16	0.0002	<0.02
1999.12.15	0.0002	0.02
2000.1.12	0.0001	0.10
2000.4.12	0.0001	0.02
2000.6.20	0.0001	0.04
2000.8.22	0.0002	0.03
2000.10.17	0.0001	<0.02
2000.12.12	0.0001	0.03

④天神橋

	1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.9.16	0.0002	0.02
1999.10.27	0.0001	0.03
1999.12.15	0.0002	0.02
2000.1.12	0.0001	0.07
2000.4.12	0.0002	<0.02
2000.6.20	0.0001	0.03
2000.8.22	0.0002	0.04
2000.10.17	0.0000	<0.02
2000.12.12	0.0001	0.02

⑤中間

	1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.9.16	0.0003	0.03
1999.12.15	0.0003	0.02
2000.1.12	0.0001	0.12
2000.4.12	0.0002	0.02
2000.6.20	0.0001	0.02
2000.8.22	0.0001	0.04
2000.10.17	0.0000	<0.02
2000.12.12	0.0001	0.03

⑥伊左座

	1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.8.26	0.0001	0.05
1999.9.16	0.0004	<0.02
1999.10.27	0.0001	0.05
1999.11.25	0.0002	0.02
1999.12.15	0.0002	0.02
2000.1.12	0.0002	0.03
2000.2.2	0.0002	0.02
2000.4.12	0.0001	<0.02
2000.5.24	0.0002	0.12
2000.6.20	0.0001	0.03
2000.7.5	0.0001	<0.02
2000.8.22	0.0002	0.03
2000.9.27	0.0001	0.03
2000.10.17	0.0001	<0.02
2000.11.15	0.0001	<0.02
2000.12.12	0.0001	0.02

⑦猪熊

	1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.8.26	0.0002	0.04
1999.9.16	0.0003	<0.02
1999.10.27	0.0001	0.04
1999.11.25	0.0002	0.04
1999.12.15	0.0002	<0.02
2000.1.12	0.0002	<0.02
2000.2.2	0.0002	0.03
2000.4.12	0.0002	0.18
2000.5.24	0.0001	0.16
2000.6.20	0.0001	
2000.7.5	0.0001	0.06
2000.8.22	0.0002	0.03
2000.9.27	0.0001	0.03
2000.10.17	0.0001	<0.02
2000.11.15	0.0001	<0.02
2000.12.12	0.0001	0.03

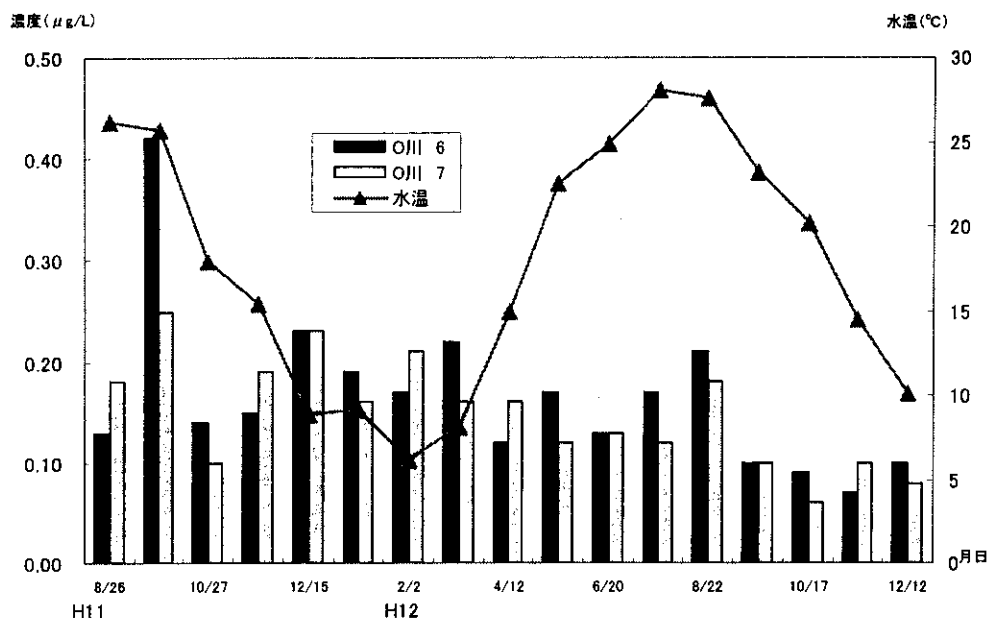


図3 1,4-ジオキサンの月別変化(6, 7)

2. 3. 2. 3 E 河川

TO 河川は、2 県に跨る広大な平野に続く山地に源を発し、全長約 322km、流域面積約 16,840km² の一級河川であるが、E 河川は、TO 河川から分かれて 3 都県境並びに都県境を流下し東京湾に注ぐ全長約 60km の河川である。本川は、3 都県の主要な水道水源となっており、大規模な浄水場が 8 施設ある。

E 河川の流域環境は、TO 河川分岐後の上中流域は水田や耕地が多く、新興住宅地や工業団地が点在している状況である。一方、下流域は住宅が密集し、工場も随所に見られる。今回の実態調査地点は、河口から約 25km 左岸の上水道取水口、約 35km 左岸の TO 河川と E 河川を結ぶ導水路、約 42km 左岸の生活系汚濁が著しい小河川である。

E 河川水系の上水道取水地点は河川 A 類型に指定された水域である。平成 11 年度の BOD を指標とした環境基準値達成率は、E 河川全体で見ると 44 %であった。なお、上水道の取水に影響を与える生活系排水は主に右岸側から流入するが、E 河川上流域の市町における下水道普及率は 11 年度末で 26 ~ 47 %に止まっている。

測定地点及び結果を図 4 に示すように、大きな汚染源あるいは濃度の変化は見られなかった。

また、E 河川におけるジオキサン濃度の推移を図 5 に示した。原水では、平成 11 年 2 月 ~ 12 年 12 月までの測定で、ジオキサンは <0.01 ~ 1.29 μg/l の範囲にあり、検出率 96 %、平均 0.42 μg/l であった。しかしながら、取水口近傍の E 河川左岸から流入している小河川・排水の調査は、12 年 5 月 ~ 12 月までの 8 回行った結果、図 6 に示すように、これら 3 個所では、原水に比べて概ね 2 ~ 数倍程度高い値を検出したが、本川流量による希釈率が概ね 30 ~ 数百倍であるため、原水水質に大きな影響を与えていないと考えられた。したがって、E 河川におけるジオキサンの汚染源は、取水口近傍の小河川・排水に加え、上流の TO 河川本川からの排出も大きいと推定される。

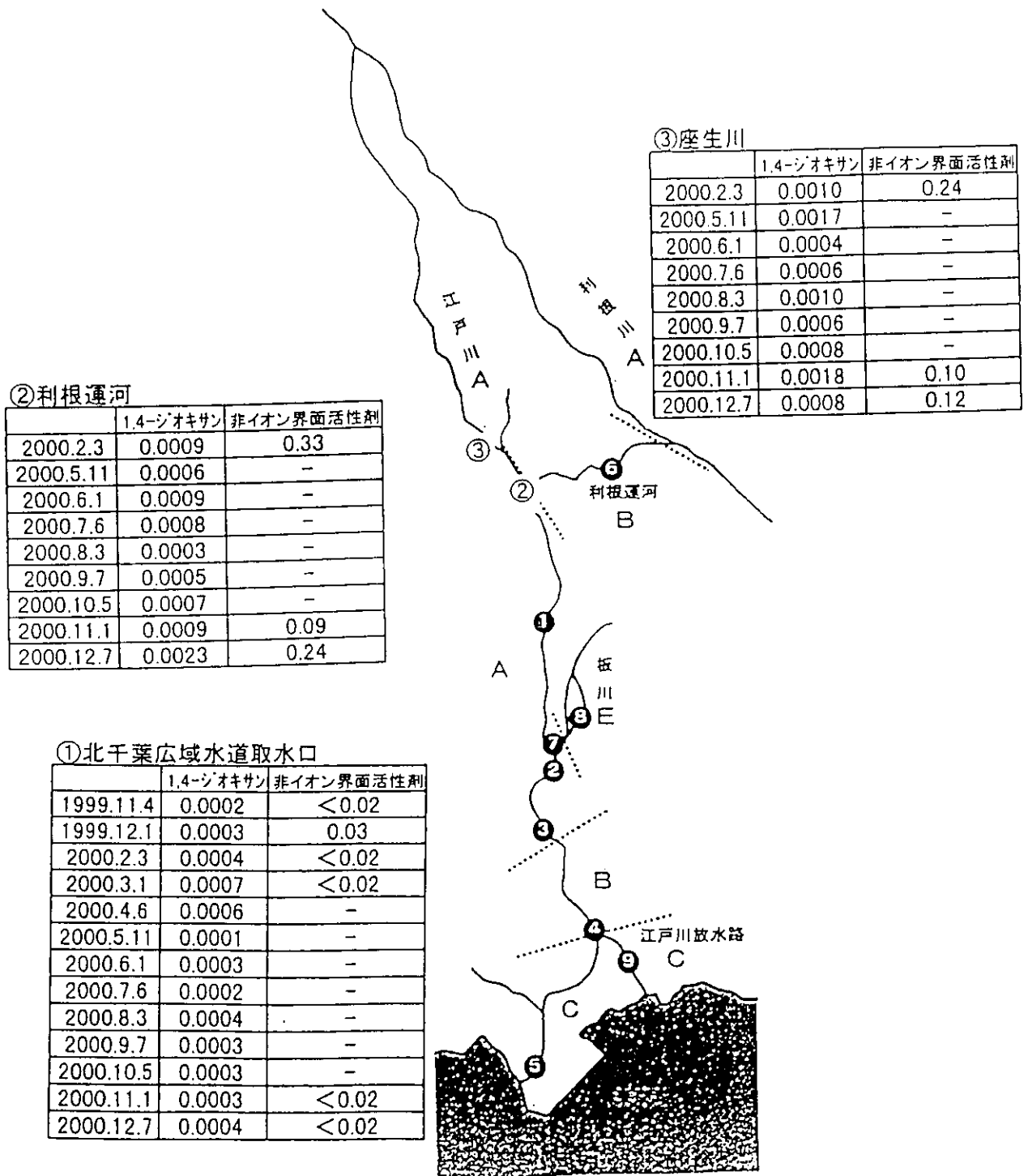


図4 E河川における採水場所と1,4-ジオキサンの濃度

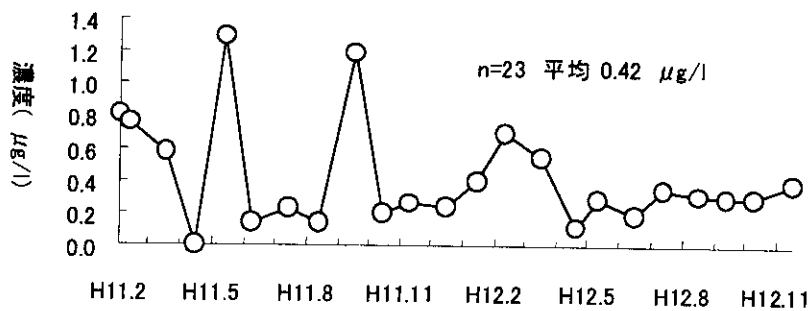


図5 E河川の経月変化

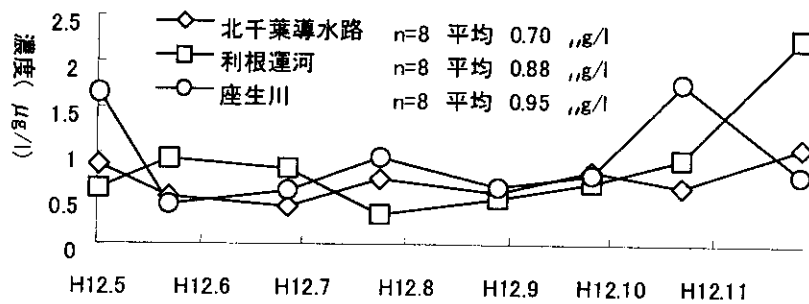


図6 支川における経月変化

2. 3. 2. 4 Y河川水系

Y河川水系は、2府4県にまたがり、その流域面積は8,240km²、幹線流路延長距離は75.1kmにおよび、その流域は、本川上流の湖・西からの支川と、東からの支川である木津川、下流のY河川本川等の5流域から構成されている。Y河川水系全体の流域面積に占める割合は、湖が最大で46.7%となっている。B湖・Y河川の水は、流域内外の166市町村、約1,600万人の生活用水としておよそ130の水道事業体を通じて利用される他、工業用水や農業用水、発電用水、環境用水として幅広く利用され、Y河川の総流量の利用率は約60%と、高度な水の反復利用が行われている。B湖流域やY河川などの上流域は大部分が農業地帯であり、水利用においても農業用水が大半を占め、盆地から平野にかけての中・下流域は、人口・産業の集積度が高いため、主に生活用水や工業用水などの都市用水として利用されている。流域の水は水道水源として利用されているため、国や地方自治体では様々な水質保全対策を行ってきた。工場排水に対しては、各府県が上乘せ排水基準を設定し濃度規制を行っており、生活排水対策として污水处理施設の整備が流域各府県において推進され、流域の下水道普及率は平成10年度現在で82.0%となっており、流域の下水道処理場21施設（平成10年度末現在）においては高度処理を導入している。水系の環境基準の調査地点は38カ所で、琵琶湖は湖沼AA類型、河川はA類型およびB類型、Y河川下流はB類型である。環境基準(BOD、COD)の達成状況(平成10年度)は、上記3河川とY川では環境基準を達成しているが、B湖、Y支川では未達成である。

測定地点及び結果を図7に示す。B湖沼③あるいは流域人口が少ないS河川①における1,4-ジオキサンの濃度は0.1～0.2ug/l程度の低い濃度を示していた。一方、大都市をかか

①木津川・開橋

1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.10.20	0.0002
1999.10.20	-

②木津川・御幸橋

1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.4.14	0.0005
1999.10.20	0.0002
1999.11.29	0.0004
2000.3.27	0.01 > (0.003)

③瀬田川・瀬田川大橋

1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.10.20	0.0001
1999.10.20	-

④宇治川・御幸橋

1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.4.14	0.0003
1999.10.20	0.0012
1999.11.29	0.0005
2000.3.27	0.01 > (0.006)

⑤桂川・宮前橋

1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.4.14	0.0008
1999.10.20	0.0019
1999.11.29	0.0010
2000.3.27	0.01 > (0.006)

⑥淀川・枚方大橋左岸

1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.4.14	0.0005
1999.10.20	0.0008
1999.11.24	0.0005
2000.3.27	0.0007
2000.3.27	0.01 > (0.045)

⑦淀川・枚方大橋流心

1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.4.14	0.0005
1999.10.20	0.0009
1999.10.20	-

⑧淀川・枚方大橋右岸

1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.4.14	0.0004
1999.10.20	0.0009
1999.10.20	-

⑨淀川・島飼大橋左岸

1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.4.14	0.0003
1999.10.20	0.0006
1999.10.20	-

⑩淀川・島飼大橋流心

1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.4.14	0.0003
1999.10.20	0.0006
1999.10.20	-

⑪淀川・島飼大橋右岸

1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.10.20	0.0008
1999.10.20	-

⑫放生川

1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.9.17	0.0002
1999.11.24	0.0003
2000.3.27	0.0002
2000.3.27	0.08 (0.069)

⑬渡谷川

1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.9.17	0.0003
1999.11.24	0.0003
2000.3.27	0.0005
2000.3.27	0.01 > (0.008)

⑭利根川

1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.9.17	0.0020
1999.11.24	0.0007
2000.3.27	0.0008
2000.3.27	0.01 > (0.010)

⑮黒田川

1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.9.17	0.0013
1999.11.24	0.0008
2000.3.27	0.0019
2000.3.27	0.01 > (0.013)

⑯天野川

1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.9.17	0.0004
1999.11.24	0.0003
2000.3.27	0.0009
2000.3.27	0.01 > (0.025)

⑰安居川

1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.9.17	0.0004
1999.11.24	0.0005
2000.3.27	0.0007
2000.3.27	0.01 > (0.045)

⑱芥川

1,4-ジオキサン	非イオン界面活性剤
1999.9.17	0.0001
1999.11.24	0.0002
2000.3.27	0.0001
2000.3.27	0.01 > (0.003)

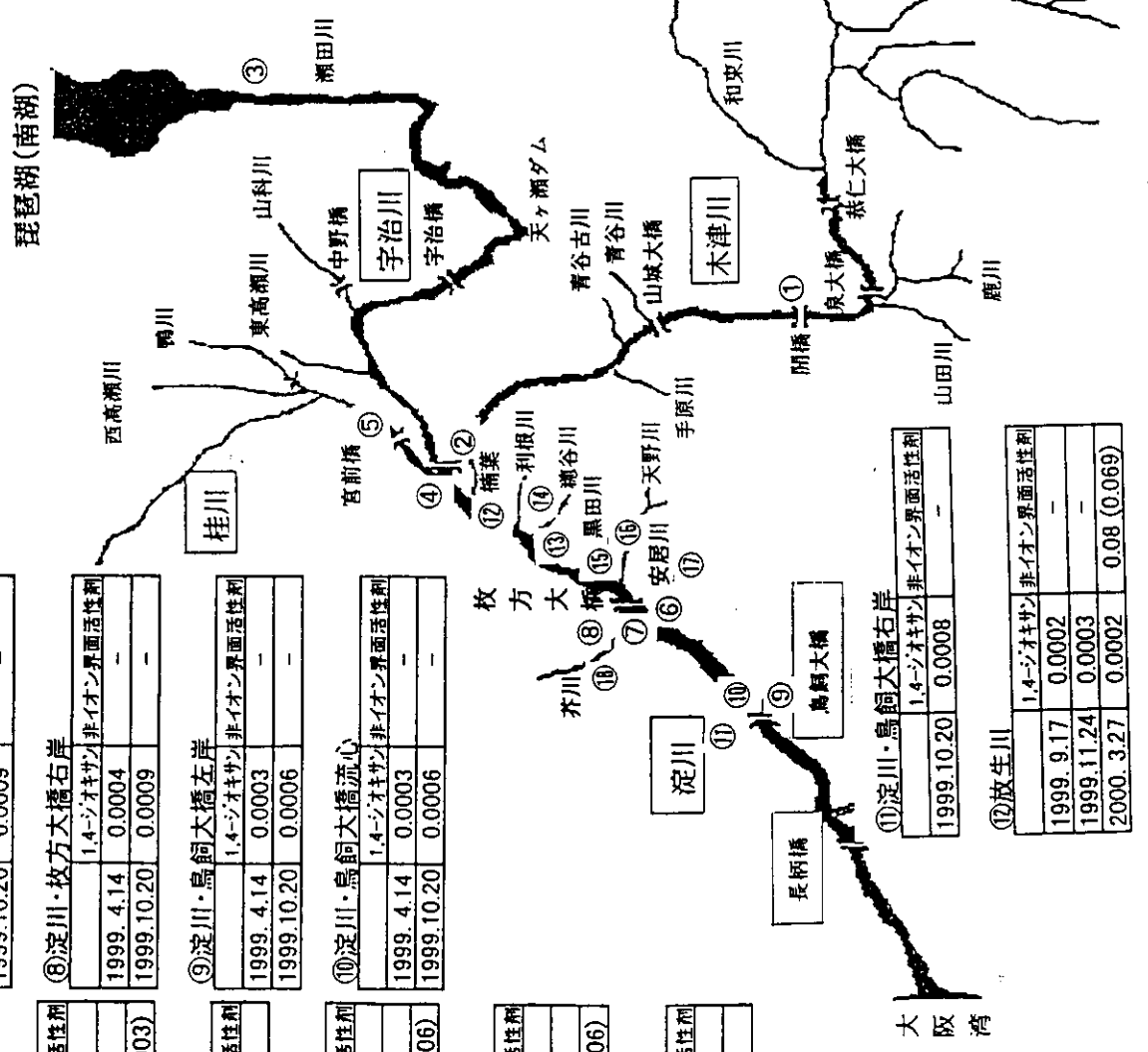


図7 Y河川における採水場所と1,4-ジオキサンの濃度

える U 及び K 河川④⑤では明らかにこの流域において高いことを示した。さらに試料採取の時期によっては大きく変動し 1.2～1.9ug/l の値を示す場合も見られた。また、支川でも比較的高い値を示す場合も見られたが、河川の流量は Y 河川全体から比較するとその影響は少ないと考えられる。一方、Y 河川の中及び下流では 0.6～0.9ug/l と汚染河川に比べては低いものの、非汚染域に比べて高い値であった。このように、支川の段階で汚染が確認される状況が想定された場合は本川に確実にその影響が見られることが示された。

2. 3. 2. 5 SA河川水系

SA 河川は、3 県にまたがる 2 級河川で、その源は O 市と T 湖に発している。

SA 河川と鮎沢川の合流地点から上流に M ダムが昭和 50 年に築造され、T 湖が誕生した。ここからの放流水が河内川を流下して、O 市、I 町を経て合流し、SA 川となって県北西部を流下、途中、支川と合流して SA 湾に注ぐ、流域面積約 582km²、延長 46km の河川である。

今回の実態調査地点は、SA 川の河口から約 3～10 数 km 付近の支川及び同水系を水源とする浄水場の原水・浄水で実施した。

支川流域にはフィルム、香料等の製造工場があり、流域人口も多い。また、金瀬川も本川よりかなり汚濁している。SA 川流域の公共下水道の普及率は平成 10 年度末で 45.8% である。SA 河川水系は、K 県民の貴重な水道水源である。

測定地点及び結果を図 8 に示す。SA 河川の上流の①、②の地点では 1 採水時⑥地点に 0.7ug/l を示したほかは極めて低いレベルであった。しかしながら、湾に注ぐ手前の⑤地点では 0.5～2.6ug/l とばらつきも大きくまた高い値を示した。

2. 3. 2. 6 SK河川水系

SK 河川は、2 県にまたがる 1 級河川で、その源は湖沼と湧水に発している。

途中多くの支川を合わせ、旧街道に沿って約 50km 流下し湖に至る。さらに 10km 下流のつぎの湖を経て県の中央部を流れ相模湾に注ぐ流域面積 1,684km²、延長 113km の河川である。YA 県側での流域人口は、1 市等で 19 万人余である。また、水質汚濁源となる事業所は染色整理業、食品製造業であるがいずれも規模は大きくない。2 湖等の周辺人口は、5 万人余で、観光客は年間 200 万人である。SK 河川中流域での人口は、1 市等の 114 万人余で、下水道普及率は 82.9 % である。今回の実態調査地点は、同水系を水源とする浄水場の原水・浄水及び下流域の流域下水道の終末下水処理場放流水である。また、県内の PRTR 対象事業所 9 カ所を行った。

SK 河川水系の環境基準の調査地点は 11 ヶ所で YA 県側では河川 AA 類型及び A 類型、K 県側では河川 A 類型及び取水堰下流は河川 C 類型で環境基準 (BOD) 達成率は平成 11 年度で 82 % である。SK 河川水系には、2 湖及び平成 12 年に完成した総貯水量およそ 2 億 m³ の湖があり、県民 800 万住民の貴重な水道水源である。

測定地点及び結果を図 9 に示す。SK 河川における平成 12 年度の 1,4-ジオキサン測定結果全河川流域を通して汚染支川は見られずまた、急激な 1,4-ジオキサン濃度の上昇した地点も認められなかった。また、K 市水道局では 5 年ごとに K 川水系上流調査を行っているが本年度は調査の年にあたり、5 月 29 日～6 月 6 日にかけて 16 の採水地点で行った。1,4-

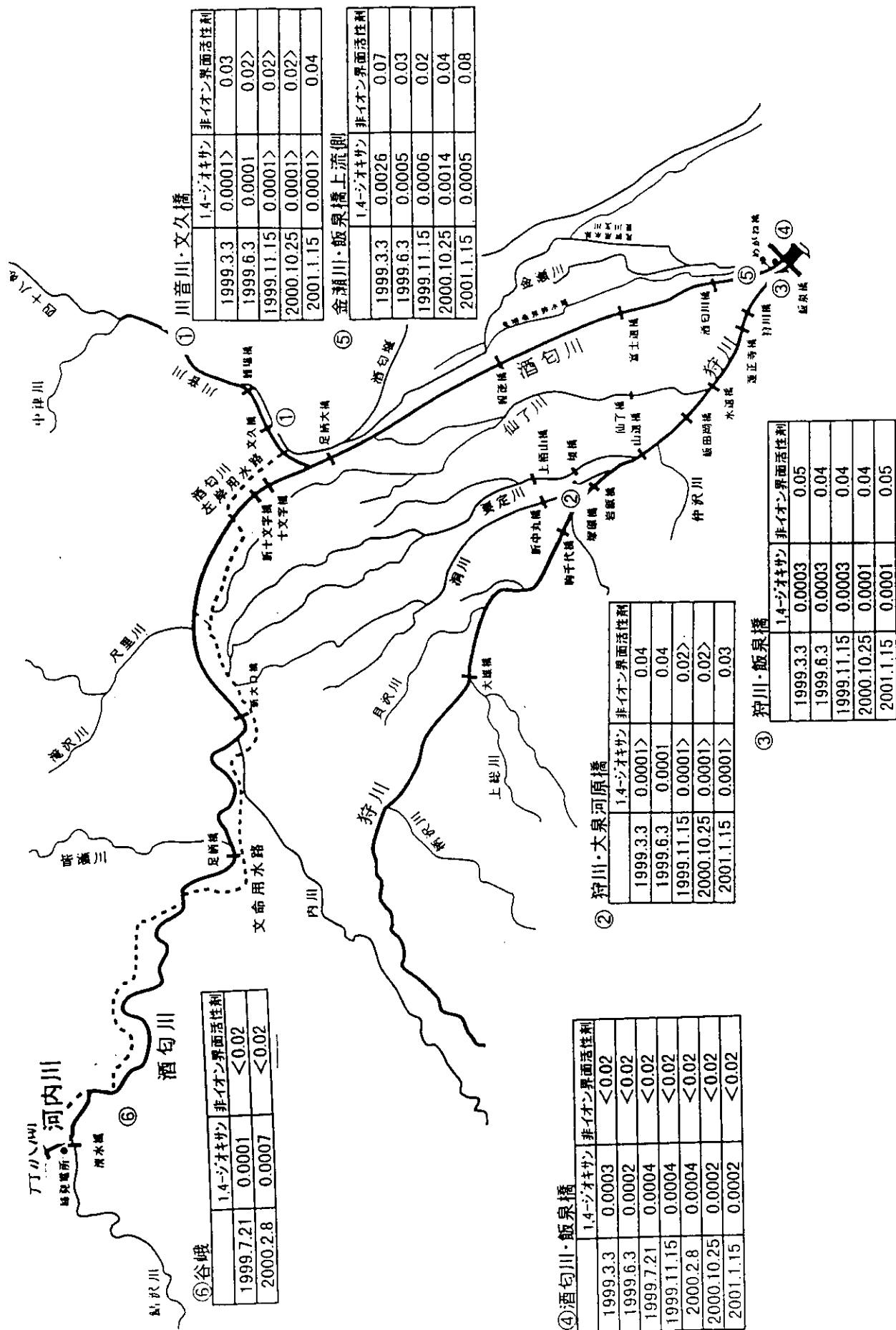


図8 S A 河川における採水場所と 1,4-ジオキサン濃度の濃度

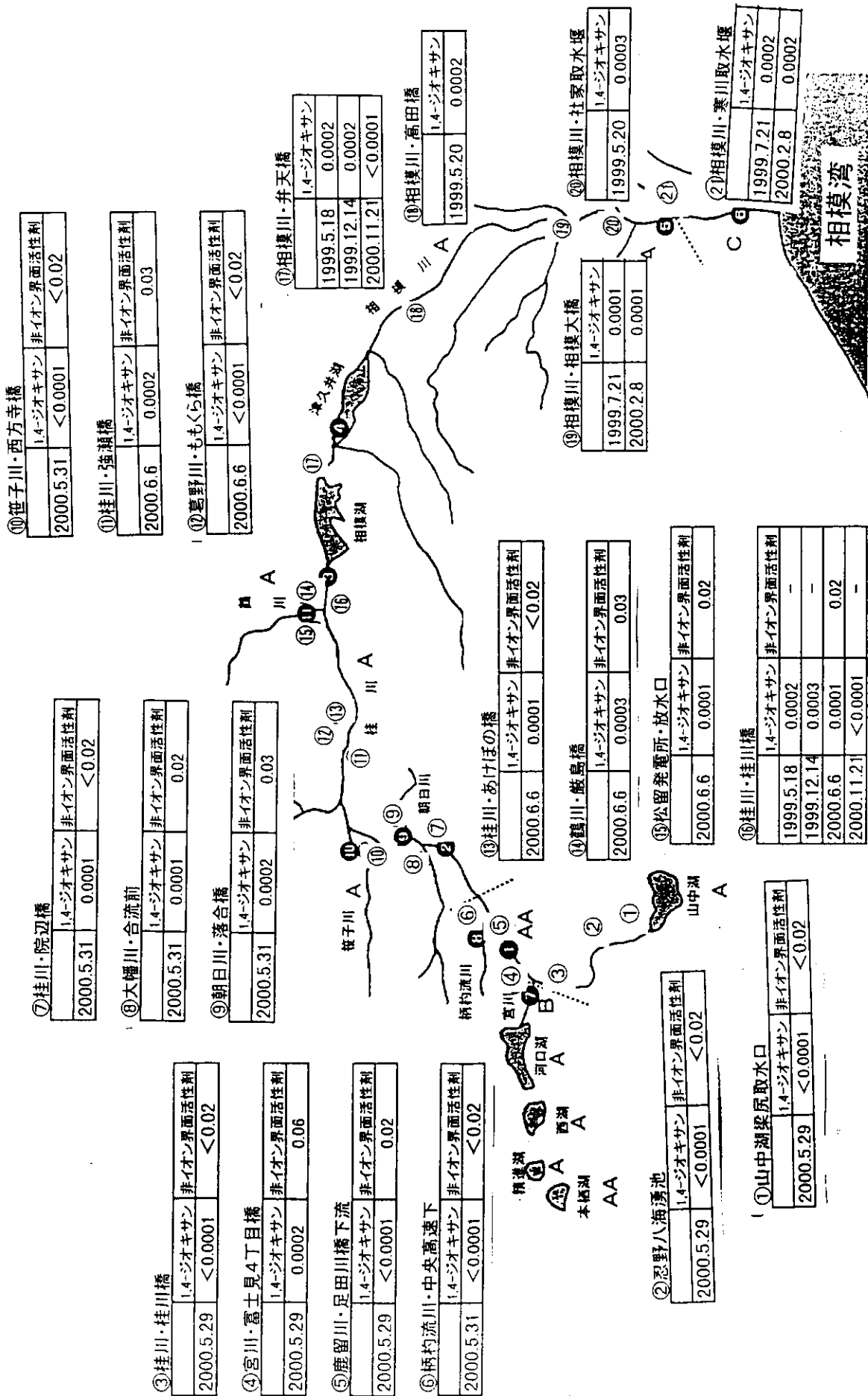


図9 S K河川における採水場所と1,4-ジオキサンの濃度

ジオキサン濃度は0.1以下が7地点、0.1 $\mu\text{g/l}$ が4地点、0.2～0.3 $\mu\text{g/l}$ が4地点であり、極めて低濃度の存在であることを示している。

2. 3. 3. 原水と浄水の比較

上述したように水道水源としての表流水中には1,4-ジオキサンが微量で日常的に存在していることがみられた。そこで、通常の浄水処理における原水中濃度が浄水でどの程度低減しているかを検討した。表流水系浄水場の1,4-ジオキサン濃度を表6に示すように、調査を行った延べ36検体中、1,4-ジオキサンが定量下限値以上で検出されたのは、原水で24検体(67%)、浄水で26検体(72%)であった。濃度範囲は原水で定量下限値(0.1 $\mu\text{g/L}$)未満～0.5 $\mu\text{g/L}$ 、浄水で定量下限値未満～0.6 $\mu\text{g/L}$ であった。浄水中の1,4-ジオキサン濃度が、USEPAの算出した発ガン危険濃度(30 $\mu\text{g/L}$)¹⁾の1/10(3.0 $\mu\text{g/L}$)を超えた箇所はなかった。各浄水場の原水および浄水中の濃度は昨年度と同程度であり、冬期に若干高い傾向が認められた。3大浄水場においても、原水と浄水の間で1,4-ジオキサンの濃度に大きな差は認められなかった。1,4-ジオキサンは通常処理では除去されないが、オゾン処理では50%程度除去されると報告されている¹⁾³⁾。しかし、本調査では高度処理を含む金町、三郷浄水場においても、原水、浄水間で濃度に明確な差は認められなかった。朝霞、三園浄水場では8月に活性炭が5ppm投入されていたが、活性炭による除去も認められなかった。

一方、Z浄水場における浄水では、図10に示すように平成11年3月～12年12月までの測定で、ジオキサンは0.08～0.92 $\mu\text{g/l}$ の範囲にあり、検出率100%、平均0.37 $\mu\text{g/l}$ であった。原水と浄水の値がほぼ同程度であったことは、通常の浄水処理ではジオキサンの低減化は困難であることを示唆していた。

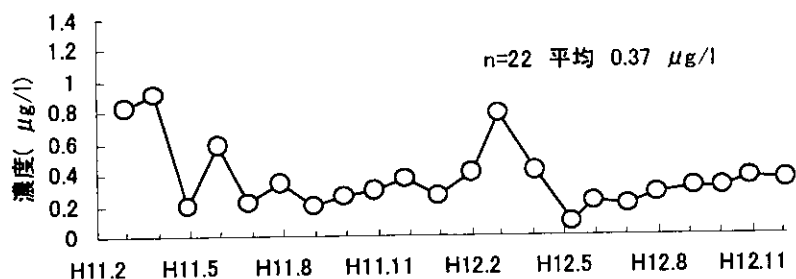


図10 浄水における経月変化

また、原水と浄水の値の間で相関係数を求めると、全データ間では0.556と相関性は悪かった。しかし、平成11年6月と10月の原水データが他に比べて突出しているため、これを除いて考えると図11に示すように相関係数は0.879となり、高い相関関係が得られた。

表6 浄水場原水と浄水における1,4-ジオキサンの濃度

A水道局

	浄水場	原水	浄水
1999.8.26	a	0.1	0.2
1999.8.26	b	0.2	0.2
2000.2.2	c	0.1	0.1
2000.5.24	c	0.2	0.2
2000.7.5	c	0.1	0.1
2000.9.27	c	0.1	0.1
	平均	0.1	0.1

B水道局

	浄水場	原水	浄水
1999.3.3	a	0.6	0.6
1999.8.9	a	0.4	0.4
1999.10.5	a	0.3	0.3
1999.10.27	a	0.5	0.5
1999.11.20	a	1.0	0.9
1999.11.24	a	0.3	0.3
1999.11.29	a	0.8	0.8
1999.12.8	a	0.5	0.5
1999.12.14	a	1.0	0.9
1999.12.19	a	0.8	0.9
2000.1.31	a	1.0	1.1
2000.2.15	a	0.9	0.9
	平均	0.7	0.7

C水道局

	浄水場	原水	浄水
1999.3.1	a第2	9.1	9.0
1999.3.1	a第3	5.2	
1999.12.9	a第2	2.9	3.1
1999.12.9	a第3	5.8	
2000.7.25	a第2	1.7	2.0
2000.7.25	a第3	2.1	
2000.11.16	a第2	1.2	1.4
2000.11.16	a第3	1.4	
1999.3.3	b	0.2	0.2
1999.12.13	b	0.3	0.3
2000.7.25	b	0.0	0.0
1999.3.10	c	0.7	0.9
1999.12.13	c	0.4	0.4
2001.1.15	c	0.3	0.3
	平均	1.7	1.8

a原水は第2と第3の混合水

E水道局

	浄水場	原水	浄水
1999.8.4	a	0.0	0.0
2000.2.2	a	0.0	0.0
2000.5.10	a	0.0	0.0
2000.8.2	a	0.0	0.0
2000.11.8	a	0.0	0.0
2000.2.7	a	0.0	0.0
1999.8.4	b	0.0	0.0
2000.2.2	b	0.0	0.0
2000.5.10	b	0.1	0.1
2000.8.2	b	0.0	0.0
2000.11.8	b	0.0	0.0
2000.2.7	b	0.0	0.0
1999.8.4	c	0.1	0.1
2000.2.2	c	0.2	0.2
2000.5.10	c	0.2	0.3
2000.8.2	c	0.1	0.1
2000.11.8	c	0.2	0.2
2000.2.7	c	0.3	0.1
1999.8.4	d	0.0	0.0
2000.2.2	d	0.4	0.3
2000.5.10	d	0.2	0.2
2000.8.2	d	0.0	0.1
2000.11.8	d	0.0	0.0
2000.2.7	d	0.5	0.4
1999.8.4	e	0.0	0.0
2000.2.2	e	0.5	0.3
2000.5.10	e	0.3	0.2
2000.8.2	e	0.0	0.1
2000.11.8	e	0.0	0.0
2000.2.7	e	0.5	0.4
1999.8.4	f	0.2	0.2
2000.2.2	f	0.5	0.5
2000.5.10	f	0.2	0.3
2000.8.2	f	0.2	0.2
2000.11.8	f	0.3	0.3
2000.2.7	f	0.5	0.6
1999.8.4	g	0.2	0.2
2000.2.2	g	0.4	0.5
2000.5.10	g	0.3	0.2
2000.8.2	g	0.2	0.2
2000.11.8	g	0.3	0.3
2000.2.7	g	0.5	0.6
	平均	0.2	0.2

D水道企業団

	浄水場	原水	浄水
1999.2~	a	<0.01~1.29(n=23)	0.08~0.92(n=22)
2000.12			
	平均	0.42	0.37

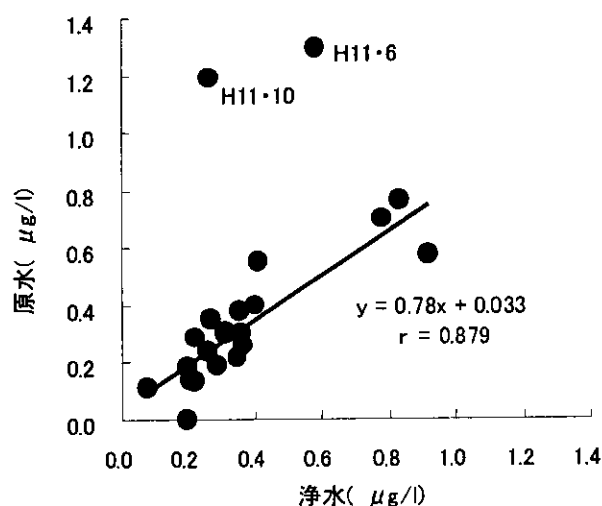


図11 原水と浄水の相対関係

2. 3. 4. 井戸水

T 川水系においては各採水地点及び平成 11 年度に高い値を示した第 2 取水系を含め生田さく井の濃度について検討したところ表 7 に示すように前年に比べてかなり低くなっており、汚染源調査は出来なかった。

2. 3. 5. 1,4-ジオキサン発生源要因調査

2. 3. 5. 1 界面活性剤に含まれる1,4-ジオキサンについて

1,4-ジオキサンは、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₂の製造工程における副生成物として界面活性剤中に存在することが指摘されている。その際に、ジオキサンが大量に (200 ~ 2000ppm) 副生することが言われている。市販の洗剤類に含まれる 1,4-ジオキサン濃度の測定結果を表 8 に示す。

2. 3. 5. 2 1,4-ジオキサンと非イオン界面活性剤との相関

前項に示したように 1,4-ジオキサンが非イオン界面活性剤の不純物として生成されることを前提に、非イオン界面活性剤 (PAR 法) との相関を複数の水系について検討したところ、いずれも明確な相関は見られなかった。

2. 3. 5. 3 1,4-ジオキサンと1,1,1-トリクロロエタンとの相関

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 2%程度添加されているが、過去に 1,1,1-トリクロロエタンに汚染された生田さく井についての相関をみたところ、明確な相関は見られなかった。

2. 4. 結論

1) 平成 10 年度 ~ 12 年度の 3 ヶ年にわたり、水道水源 (原水) 並びに浄水における実態調査及び取水口近傍の小河川や排水を対象とした汚染源調査を行った。

その結果、E 川を水源とする原水ではジオキサンの検出率は 96 % と高く、平均では 0.42

表7 T河川付近のさく井における1,4-ジオキサンの測定結果 ($\mu\text{g/l}$)

試料名		99.3	99.5	99.6	99.7	99.10	99.11	99.12	00.1	00.2	00.7	00.11	
⑫ 生田さく井群	第2原水					0.0036		0.0029			0.0017	0.0012	
	第2取水系	1号				0.0062				0.0024		0.0018	0.0015
		2号	0.0091			0.012				0.0020		0.0015	0.0013
		3号				0.017				0.0020		0.0014	0.0014
		4号				0.019				0.0014		0.0009	0.0009
		5号				0.020				0.0015		0.0012	0.0010
		6号				0.014				0.0018		0.0012	0.0013
		7号				0.0061				0.0025		0.0021	0.0015
	第3原水					0.0053		0.0058			0.0021	0.0014	
	第3取水系	1号	0.0052	0.0083				0.0041			0.0027	0.0027	0.0014
		2号		0.0080				0.0037			0.0027	0.0024	0.0016
		3号		0.0074				0.0020			0.0020	0.0017	0.0014
		5号		0.0083				0.0034			0.0025	0.0022	0.0016
		7号		0.0081									0.0013
		8号		0.0039				0.0015			0.0060	0.0010	0.0008
	第4原水					0.0056		0.0048			0.0022	0.0016	
	第4取水系	1号			0.0076						0.0023	0.0012	0.0012
		2号			0.0075						0.0020	0.0016	0.0012
		3号	0.013		0.0076						0.0023	0.0013	0.0011
		4号			0.0056						0.0017	0.0013	0.0012
		5号			0.0059							0.0015	0.0011
		6号			0.0078						0.0024	0.0019	0.0012
		7号			0.0066						0.0034	0.0020	0.0013
		8号			0.011						0.0033	0.0013	0.0010
		工6号			0.0073						0.0022	0.0023	0.0012
	浄水*		0.0090						0.0031			0.0020	0.0014

* 浄水は第2原水と第3原水の混合されたもの(混合比はその都度変化)。

表-8 市販洗剤類に含まれる1,4-ジオキサン濃度

	メーカー	界面活性剤	表示成分		1,4-ジオキサン (mg/L)
		表示濃度(%)	AE	AES	
シャンプー					
S01	A社	表示なし		○	7.6
S02	A	表示なし		○	13
S03	B	表示なし		○	8.3
S04	B	表示なし		○	14
S05	C	表示なし		○	15
S06	C	表示なし		○	12
S07	D	表示なし		○	2.8
S08	D	表示なし		○	4.9
S09	E	表示なし			0.4
S10	F	表示なし		○	8.8
台所用洗剤					
K11	A	48		○	11
K12	A	42		○	15
K13	B	43		○	56
K14	B	27	○	○	12
K15	C	43	○	○	50
K16	C	20	○		0.2
洗濯用液体洗剤					
D17	A	45	○		0.5
D18	B	55	高級アルコール系		17
D19	C	51	○		17

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)

(シャンプーはポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸塩、その他はアルキルエーテル硫酸エステル塩)

$\mu\text{ g/l}$ であった。しかし、時に $1\ \mu\text{ g/l}$ を超える値を検出した。また、原水のジオキサン濃度とアンモニアや塩素イオンなどの水質項目に相関性が見られ、人為的な汚染源との関係を疑わせるものであった。

2) 一方、浄水ではジオキサンの検出率は 100 % と高く、平均では $0.37\ \mu\text{ g/l}$ であった。原水と浄水のジオキサン濃度は概ね同程度で推移しており、通常の浄水処理ではジオキサンの低減化は困難であることを示唆していた。

3) 取水口近傍で本川に流入する小河川や排水を対象とした汚染源調査では、どの地点からも原水よりも概ね 2 ～ 数倍程度高いジオキサンを検出したが、本川流量との希釈率を考えると原水水質への影響はそれほど大きくなく、E 川におけるジオキサンの汚染源はさらに上流の T 川本川にもあると推定された。

4) 地下水系浄水場の 1,4-ジオキサンの濃度範囲は原水および集水井等で $0.9 \sim 3.6\ \mu\text{ g/L}$ 、杉並を除いた浄水で $1.1 \sim 2.3\ \mu\text{ g/L}$ と、表流水系浄水場よりも 10 倍程度高い値であった。しかし、浄水中の 1,4-ジオキサン濃度が USEPA の算出した発ガン危険濃度の 1/10 を超えた箇所はなかった。砧の原水および混合集水井では減少傾向が認められ、砧下でも同様の傾向があるように思われた。杉並では濃度変化は認められなかった。

5) 事業所の排水の流入する下水道処理場においても $0.03 \sim 0.17\text{mg/l}$ 検出された。1,4-ジオキサンについては、単品の使用は確認されなかったにも関わらず、2 社で $100\ \mu\text{ g/l}$ を超える濃度が検出され、他の事業所からも低濃度ながら検出された。

6) ジオキサンの流入水濃度は、神奈川県に測定依頼中で不明であるが、放流水中には $0.1 \sim 0.58\ \mu\text{ g/l}$ が検出され、ほぼ常時、環境中に放流されていることが明らかとなった。一方、不純物の主剤と考えられる非イオン界面活性剤は、放流水は流入水に比べ 99% 以上減少しており、処理効果が見られる。また、ABS も同時に 99% 以上除去されている。

3. マーケットバスケット方式による 1,4-ジオキサンの一日摂取量調査の予備研究

3. 1. 研究目的

1,4-ジオキサンについて、我が国の食品からの摂取レベルの実態を把握し、ヒトの健康に係る 1,4-ジオキサン許容摂取量に占める水道水と食品の寄与を明らかにするために本調査を行った。

全国的な実態把握には食事毎に全てを一括して測定する陰膳方式による摂取量実態調査を採用することとした。その他、一つの例として東京都を取り上げ、食品群別の 1,4-ジオキサンの一日摂取量を求めるマーケットバスケット方式による摂取量実態調査を行なうこととした。厚生省が行なった食品群別栄養素摂取量調査では、全国が 12 のブロックに区分されており、東京都は関東 I のブロックに区分されている。食品はブロック別に 85 項目に分類され、全食品の項目にわたる摂取量が調査されている。東京都が区分されている関東 I のブロックにおける 85 項目別の食品を、この調査結果にもとづいた摂取量の割合で収集し、12 の群に類別した上で測定した。

3. 2. 研究方法

3. 2. 1. 食品試料の購入

食品群別栄養素摂取量調査による、平成9年度特別集計食品群別栄養素摂取量（地域ブロック別）の結果にもとづき、国民栄養調査食品群別表に従って、国立医薬品食品衛生研究所（東京都世田谷区）の周辺の販売店で平成12年4月から5月にかけて食品を購入した。購入品については、製造（輸入）元、販売元、生産地、賞味期限など得られる情報をできる限り聞き取り調査し、記録にとどめた。実際に購入した食品群、商品名及び一日摂取量を表9に示した。

食品の選定は実験者の好みによるところがかなり大きく影響するため、同意一分類内の食品の何を選ぶかにより調査対象物質の含量が大きく変わることも考えられる。そこで、本調査では偏りをできるだけ最小限にとどめるために、以下の点について注意した。Ⅲ群の「その他の菓子類」、Ⅳ群の「その他の果実」、Ⅶ群の「その他の緑黄野菜」、Ⅷ群の「その他の野菜」、Ⅸ群の「その他の飲料」、Ⅹ群の「その他の魚」はそれぞれ三種以上、Ⅷ群の「海草類」は二種以上を選定した。

3. 2. 2. 食品試料の調製

食品の中で調理を要するものについては、加熱調理を行なった。例えば、米類は炊飯し、野菜類は煮る、肉や魚類は焼くなどの実際の食事を想定して調理した。ただし、調味料の使用は行なわなかった。調理水は、国立医薬品食品衛生研究所の水道水を用いた。調理器具は、一般家庭で用いられるまな板、フライパン、鍋など、木、合成樹脂、アルミニウム、フッ素樹脂加工品等の材質の調理器具を使用し、家庭での使用時と同様に洗浄して用いた。食品群85項目毎にそれぞれの摂取量の6倍量を秤量し、合わせてミキサーで均一化した。混ざりにくいものに対しては、精製水を加えた。調製した食品試料は、群毎にシリコンパッキング付きのガラスビンに入れ、分析時まで-20℃で保存した。

保存試料は、分析時に融解して均一化した後、一定量を分取して抽出用試料とした。

試料調製器具等からの汚染の有無を確認するため、精製水を試料と同様に処理した後分析に供し、ブランク試験とした。

3. 2. 3. 試験方法

1) 試薬

試薬は、1,4-ジオキサン（東京化成工業（株））、1,4-ジオキサン-d8（シグマアルドリチジャパン（株））、エタノール（特級、片山化学工業（株））、アセトニトリル、アセトン（残留農薬・PCB試験用、和光純薬工業（株））、消泡シリコーン TSA730（東芝シリコーン（株））を用いた。分析に使用した水は、Millipore社 PSS20 システム超純水製造装置を用いて作製した。

2) 標準溶液の調製

1,4-ジオキサン約100mgを精密に量り取り、ジクロロメタン100mlに溶かし、標準原液とした。1,4-ジオキサン-d8約1gを量り取り、エタノール100mlに溶かし、標準原液とした。

1,4-ジオキサン標準液は、ジクロロメタンを用いて、200 μg/mlになるように標準原液

表9 購入した食品群と1日摂取量

群	食品群	一日摂取量(g)	商品名	生産地又は製造地	群	食品群	一日摂取量(g)	商品名	生産地	
I	米	149.0	米	茨城	VIII	大根	36.0	大根	千葉	
	米加工品	4.1	ビーフン	神戸市中央区		たまねぎ	27.7	有機農法 たまねぎ	宮崎	
II	大麦	0.2	オートミール	札幌市東区	きやべつ	24.8	きやべつ	神奈川県三浦		
	小麦粉	8.3	薄力粉	鶴見工場	きゅうり	14.7	きゅうり	埼玉		
	パン	36.1	食パン	パスコ湘南工場	はくさい	18.2	はくさい	茨城		
	菓子パン	8.6	あんぱん		その他の野菜	44.5	ごぼう	熊本		
	生めん、ゆでめん	39.2	乱切りうどん	東京都渋谷区			もやしりょくとう	記載なし		
	乾めん、マカロニ	6.5	そば	新潟県十日町市			なす	記載なし		
	即席めん	3.7	即席中華めん		葉類つけもの	6.5	野菜漬	長野県飯田市		
	その他の穀類	2.5	コーンフレーク		たくあん、つけもの	15.5	福神漬	東京都練馬区		
	種実類	2.0	ダイズ	アメリカ原産	きのこ類	12.8	ひらたけ(あじしめじ)	記載なし		
	さつまいも	8.6	金時さつまいも	徳島	海藻類	5.6	あおのり	東京都大田区大森		
	じゃがいも	35.9	一口メーカー	北海道	IX	しょうゆ	19.9	しょうゆ	千葉県銚子市	
	その他のいも	10.4	さといも	千葉県成田市		ソース類	5.4	トマトケチャップ	名古屋市中区	
	いも類加工品	13.5	しらたき	藤沢工場		塩	1.3	食卓塩	神奈川県川崎市	
	III	砂糖	7.6	グラニュー糖		東京都中央区	その他の調味料	11.6	焼肉のたれ	神奈川県横浜市
ジャム類		1.6	いちごジャム	東京都渋谷区		日本酒	15.5	清酒	兵庫県西宮市	
飴類		0.3	キャラメル	東京都港区		ビール	64.2	ビール	東京都中央区	
せんべい類		2.0	醤油せんべい	新潟県中蒲原郡		洋酒その他	12.4	ワイン	ドイツ	
ケーキ類		4.0	カステラ	山形県東田川郡		他の嗜好飲料	69.4	炭酸飲料水	東京都千代田区	
ビスケット類		3.3	ビスケット	東京都中央区				紅茶	東京都中央区	
その他の菓子類		15.0	黒糖かりんとう	東京都豊島区		X	さけ、ます	3.3	さけ	カナダ
IV		バター	1.3	バター	札幌市東区		まぐろ類	8.8	まぐろ	神奈川県三崎
		マーガリン	1.7	マーガリン	東京都渋谷区		たい、かれい類	8.0	かれい	本牧
		植物油	10.4	炒め油	東京都中央区		あじ、いわし類	12.5	まあじ	四国
	動物性油脂	0.2	ラード	札幌市東区	その他の生魚		6.4	あゆ	和歌山	
	マヨネーズ類	5.7	ドレッシング	東京都渋谷区				きす	不明	
	V	味噌	12.8	金山寺みそ	静岡市大和		サヨリ		サヨリ	愛知
		豆腐	35.4	絹ごし豆腐	東京都世田谷区		いか、たこ、かに	13.6	まだこ	モーリタニア
		豆腐加工品	6.0	あぶらあげ	鎌倉市常盤		貝類	4.7	貝柱	北海道 サロマ湖
		その他大豆製品	9.9	凍り豆腐	長野市若里		魚(塩蔵)	8.7	塩たら	北洋
		その他の豆類	2.6	ゆであずき	津市	魚介(生干し、乾物)	9.5	煮干し	名古屋市守山区	
VI		柑橘類	30.6	ネーブルオレンジ	米国、カルフォルニア	魚介かん詰	2.9	かつおフレーク(無味)	東京都千代田区	
	りんご	26.6	ふじ	青森	魚介佃煮	0.7	わかさぎ佃煮	埼玉県越谷市		
	バナナ	7.7	バナナ	フィリピン	魚介練製品	12.2	はんぺん	新潟市津島屋		
	いちご	0.2	とよのか	福岡県博多	魚肉ハム	0.3	魚肉ソーセージ	東京都千代田区		
	その他の果実	49.0	すいか	熊本	XI	牛	21.7	和牛ももカレー用	山形	
			びわ	長崎		豚	31.9	ロース薄切り	愛知県渥美郡	
			うめぼし	和歌山県田辺市		鶏	19.8	鶏ムネ正肉皮なし	福島県伊達郡	
	果汁	17.0	無塩トマトジュース	東京都中央区		鯨	0.0			
	にんじん	24.0	にんじん	新潟県中魚沼		その他の肉	0.9	ラム	オーストラリア	
	ほうれんそう	19.7	減農薬栽培 ほうれんそう	茨城県鹿嶋郡鉾田町		ハム、ソーセージ	11.0	ロースハム(スライス)	大阪市中央区	
ピーマン	4.7	ピーマン	茨城	卵		38.3	鶏卵	岩手県胆沢郡		
トマト	21.7	桃太郎	藤沢市西俣野地区	XII		牛乳	116.4	牛乳	横浜市旭区	
その他の緑黄色野菜	30.8	イタリアンブロッコリー	香川			チーズ	2.8	粉チーズ(プロセス)	横浜市緑区	
		セロリ	愛知			その他の乳製品	21.1	ヨーグルト	東京都中央区	
		オクラ	タイ		その他の食品	5.8	酒かす	神戸市東灘区		