

## ダム貯水池内での鉛直方向の1,4-ジオキサンの挙動解析

## Mechanism Analysis of 1,4-Dioxane Running in a Vertical Direction in a Dam Reservoir

高尾 仁士

高畑 優子\*

Hitoshi TAKAO

Yuko TAKABATAKE

## 要 旨

平成24年2月、綾川水系の長柄ダム貯水池等から環境基準値及び水道水質基準値(0.05mg/l)を上回る1,4-ジオキサンが検出された。発生源は、長柄ダム貯水池上流に位置する産業廃棄物処理場であった。その後、発生源対策により、同年7月にこの水質汚濁事故は終息した。

この間、綾川水系水質監視計画に基づき実施した調査結果から、ダム貯水池内の1,4-ジオキサンの挙動を解析したところ、水平方向の1,4-ジオキサン濃度分布は一様であった。一方、鉛直方向の1,4-ジオキサン濃度分布は、水深とともに増加する傾向が見られ、初めは表層付近も高濃度に汚染されていたが、次第に上層部分から改善された。途中、下層及び底層において、1,4-ジオキサン濃度の増減幅が大きく特異的な現象が見られ、その原因として、1,4-ジオキサンの濁質成分への吸着を予想したが、濁質成分から1,4-ジオキサンは検出されなかった。

キーワード：1,4-ジオキサン ダム

## I はじめに

1,4-ジオキサンは、環状エーテル構造をしており、沸点は101.1℃と比較的低く、水と無制限に混和し、難分解性の物質である<sup>1)</sup>。

用途は、化学工業、医薬品製造業、繊維工業、一般機械器具製造業などの業種で、主として有機合成反応溶剤として使用されており、過去には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<sup>2)</sup>。

工業用途以外での1,4-ジオキサン排出源は、化学反応(エチレンオキド重合反応)、界面活性剤生成の際の副生成、廃棄物からの浸出、家庭排水などがある<sup>2)</sup>。

環境中への排出量も多いことから、平成21年11月30日に水質汚濁にかかる環境基準及び地下水の水質汚濁に係る環境基準に新たに追加され、また、平成24年5月23日に排水基準が追加された。

このような中、平成24年2月、綾川水系の長柄ダム貯水池等から環境基準を若干上回る1,4-ジオキサンが検出された。発生源は、長柄ダム貯水池上流に位置する産業廃棄物処理場であった。

県では、平成24年2月に綾川水系水質監視計画を策定し、綾川水系における水質監視を強化した。水質汚濁事故が終息した7月以降も、水質監視は継続しているが、

終息までの間に長柄ダム貯水池の詳細調査を行ったので、その結果を報告する。

## II 方法

## 1 調査地点

長柄ダム貯水池(地点1～地点4)

調査地点を図1に示す。

## 2 調査項目等

調査項目：1,4-ジオキサン

調査頻度：1回/1～2週

測定方法：固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法

## III 長柄ダム貯水池の概要

長柄ダム貯水池は、讃岐山脈に源を発した後、香川県中央部を還流し、瀬戸内海に注ぐ二級河川綾川の上流部、香川県綾歌郡綾川町に建設されたダムで、綾川の治水安全度の向上及び流域のかんがい用水の補給等を目的としている。長柄ダム貯水池の概要を表1に示す。

\* 香川県環境森林部環境管理課

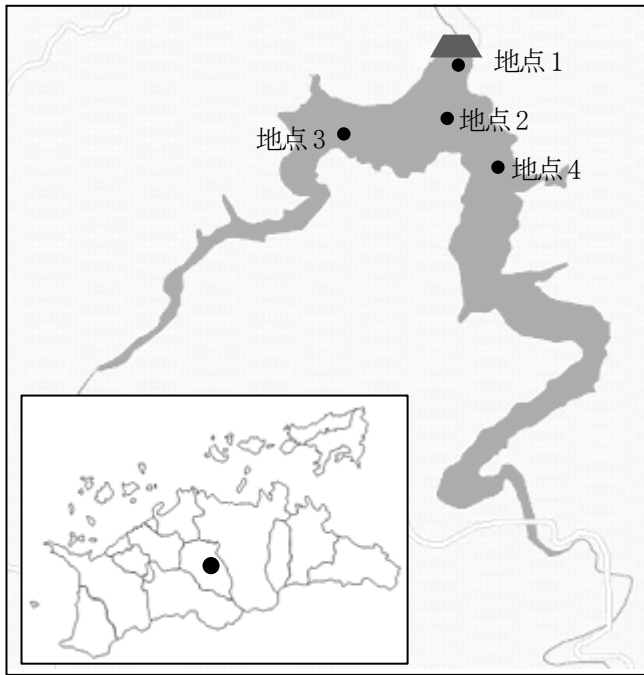


図1 長柄ダム貯水池調査地点

水温が下がらない状態が確認できた。また、4月から6月中旬にかけて、湖底付近で水温が高くなる現象が確認できた。

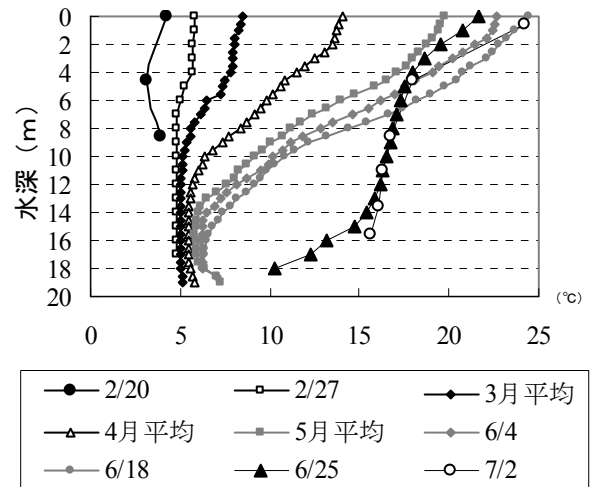


図2 地点1における水温分布

表1 長柄ダム貯水池概要

河川名	綾川水系綾川
所在地	香川県綾歌郡綾川町東分
型式	重力式コンクリートダム
堤高	30m
堤頂長	124m
総貯水量	421万m <sup>3</sup>
有効貯水量	411万m <sup>3</sup>
洪水調節容量(非洪水期)	31万m <sup>3</sup>
利水容量(非洪水期)	380万m <sup>3</sup>
集水面積	32km <sup>2</sup>

2 水平方向の1,4-ジオキサンの挙動

調査地点(1~4)の温度成層は、表2に示すように2月の全循環期、7月の温度成層異常期においてもほぼ一定であったため、2月から7月上旬にかけての水平方向の水温変化はダム貯水池の流入端からダム貯水池の堰堤までの全流域にわたり、一定であると推定した。

表2 各調査地点の温度変化

平成24年2月27日 単位:°C

水深(m)	地点1	地点2	地点3	地点4
1	5.8	5.9	6.0	5.9
5	5.3	5.4	5.4	5.4
9	4.8	4.8	4.9	4.8
10	4.8	4.7	4.9	4.9
13	4.8	4.8		4.9
16	4.8	4.9		

平成24年7月2日 単位:°C

水深(m)	地点1	地点2	地点3	地点4
0.5	24.2	24.6	24.2	24.5
4.5	18	18.2	18.4	18.2
8.5	16.7	16.9	16.9	16.9
11	16.3	16.4	16.6	16.5
13.5	16.1	16.1		16.5
15.5	15.6	16		

IV 結果及び考察

1 温度躍層

2月から7月上旬の地点1における鉛直方向の水温分布を図2に示す。2月末には、表層水温が5.8°C、湖底水温が4.8°Cとなり、表層と湖底で1.0°Cの差があり、全循環期がほぼ終わったことを示している。3月は4mから10mに、4月は2mから12mに温度躍層が確認できこの区間での最大温度勾配は、それぞれ1.8°C/m、2.7°C/mであった。5月から6月は表層から徐々に湖底まで温度が下がり、この期間での最大温度勾配は、3.5°C/mであった。6月25日と7月2日の水温分布は、この期間に、降水量が多く、ダム貯水池内がかき混ぜられた結果、5mから13mに温度が一定となる層ができ、また、下層の

また、図3に示すように、水平方向の1,4-ジオキサン濃度も、いずれの採水深においても、調査地点にかかわらず、ほぼ一定であった。しかし、採水深8.5mでは、調査時期により多少変動が見られた。

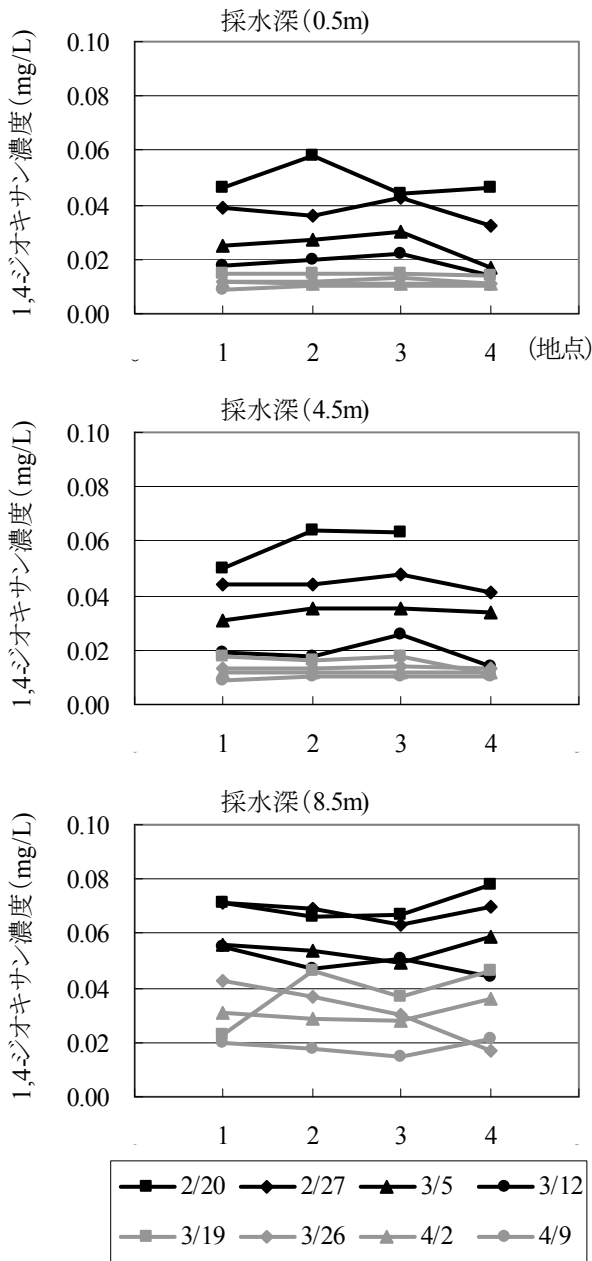


図3 各調査地点における1,4-ジオキサン濃度

### 3 鉛直方向の1,4-ジオキサンの挙動

図4に地点1における1,4-ジオキサン濃度の経時変化を示す。3月19日から4月23日にかけての1,4-ジオキサン濃度は下層ほど高濃度であり、採水深14mから18mではほぼ一定濃度で推移していた。また、採水深8.5mでは、時間経過とともに低濃度側にシフトする傾向があった。これより、この付近に温度躍層ができていたため、上下層の急激な拡散は抑えられ、緩やかに拡散していることが確認できた。

5月7日から6月18日にかけての1,4-ジオキサン濃度は、採水深13.5m以下において増減の変動幅が大きく

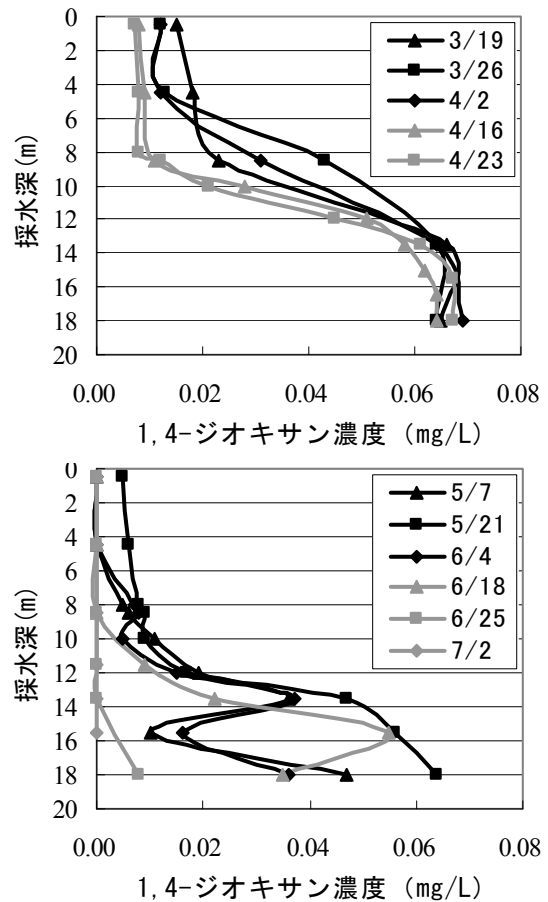


図4 地点1における1,4-ジオキサン濃度の経時変化

特異的な挙動を示した。

下層(採水深13.5m, 15.5m)から底層(採水深18.0m)にかけては、採水時に底泥を巻き上げた場合、その巻き上げた底層中の濁質成分に1,4-ジオキサンが吸着し、その濃度が減少した可能性が考えられる。

そこで、まず、濁質成分(底泥を含まない)に対する1,4-ジオキサンの影響を見るために、1,4-ジオキサンを溶解態と懸濁態に分けて分析を行うこととした。

ガラス繊維濾紙を取り付けたろ過フィルタを用いて、長柄ダム貯水池の下層及び底層の水(底泥を含まない)をろ過し、水中の濁質成分をガラス繊維濾紙にトラップさせた。ろ過したガラス繊維濾紙をジクロロメタン:アセトン=4:1で10分間超音波抽出し、ミニカラム(硫酸ナトリウム)で脱水した試料中の1,4-ジオキサン濃度を測定した<sup>3)</sup>。その結果、懸濁態には、1,4-ジオキサンは確認できなかったことから、長柄ダム貯水池の下層及び底層(底泥を含まない)において、1,4-ジオキサンは全て溶解態であることが確認できた。

次に、濁質成分(底泥を含む)に対する1,4-ジオキサ

ンの影響を見るために、長柄ダム貯水池の底層の水（底泥を含む）をろ過し、ろ紙上に残った残渣中の1,4-ジオキサン濃度を測定した。測定方法は、試料にサロゲートを規定量添加し、蒸留水を加え、超音波抽出を行い（3回）<sup>4)</sup>、得られた抽出試料を水試料と同様の前処理を行い測定した。その結果、その残渣からは、1,4-ジオキサンは検出されなかった（サロゲート回収率89%）。

これらのことから、採水時に底泥を巻き上げたとしても、その巻き上げた底層中の濁質成分に、1,4-ジオキサンが吸着された可能性は低く、前述の1,4-ジオキサン濃度の増減の原因については不明であった。この解明には、もう少し調査区間を密に行う必要があると考えられる。

次に、水平方向の1,4-ジオキサン濃度は、ほぼ一定であることから、貯水池を水平方向に層別に分割したモデルで1,4-ジオキサンの現存量を推計することとした。永淵ら<sup>5)</sup>が用いた鉛直一次元モデルでは、ダム貯水池内を鉛直方向に1m間隔で輪切りにしたモデルで現存量等の推計を行っているが、鉛直方向の調査地点が少ないため、表3の5つの層別に貯留容量と各層の1,4-ジオキサン濃度の積から現存量を推計した。なお、長柄ダム貯水池内における1,4-ジオキサンの流出入負荷量は、無視した。また、分解量も1,4-ジオキサンは分解し難いため無視した。

表3 各層別の貯留容量

	採水深	貯留容量 (m <sup>3</sup> )
第1層	0～ 4.5m	140万2千
第2層	4.5～ 8.5m	95万4千
第3層	8.5～ 13.5m	78万9千
第4層	13.5～ 18.0m	36万8千
第5層	18.0m以上	16万3千

※ ただし、採水深0mは、EL. 123.1m

推計した結果を図5に示す。調査初期の3月から4月上旬にかけての1,4-ジオキサンの現存量は、第1, 2層に全体の約1/3以上を占め、約120kgがダム湖内に現存していた。その後、全体量は、徐々に減少し、終期には、第3層から5層に占める割合が多くなり、最後には消失した。長柄ダム貯水池は、治水ダムであるため、台風等の出水に備え、一定の洪水調節容量を確保しておく必要があるほか、下流河道に維持流量を供給している。その

ため、常時、基準値以下の貯留水が放流され、また、期間中に出水もあったことから、結果として1,4-ジオキサン全体量は減少した。

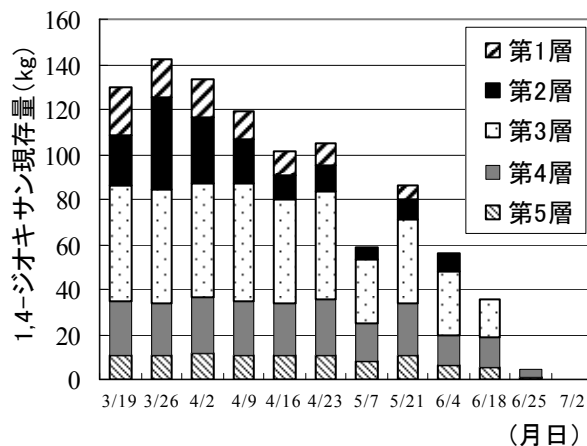


図5 1,4-ジオキサン現存量の経時変化

## V まとめ

水平方向の1,4-ジオキサン濃度分布は、一様であった。一方、鉛直方向のジオキサン濃度分布は、初めは下層のみならず表層付近も高濃度に汚染されていたが、次第に上層部分から改善された。途中、1,4-ジオキサン濃度が、採水深13.5m以下の下層及び底層において増減の変動幅が大きかったことについては、その原因として濁質成分（底泥を含まない）への吸着を予想し、溶解態と懸濁態を個別に分析を行ったが、懸濁態で1,4-ジオキサンは検出されなかった。また、濁質成分（泥を含む）からも、1,4-ジオキサンは検出されなかった。

## 文献

- 1) 新エネルギー・産業技術総合開発機構：化学物質の初期リスク評価書, ver1.0, No.13, (2005)
- 2) 中央環境審議会水環境部会環境基準健康項目専門委員会（第9回）配布資料 3-1：1,4-ジオキサンに係る課題の整理, (2008)
- 3) 久保正弘, 山本務：最終処分場における化学物質の浸出特性について, 香川県環境保健研究センター所報, 4, 172-179, (2005)
- 4) 環境庁環境保健部保健調査室：化学物質分析法開発調査報告書（平成元年度）, 105-114, (1990)
- 5) 永淵修, 浮田正夫, 他：ダム貯水池内に流入した水田散布農薬の濃度鉛直分布からの定量評価, 土木学会論文集, No. 587/VII-6, 97-107, (1998)