

廃棄物中の 1,4-ジオキサン濃度等に係る実態調査結果について(中間報告)

1 . 1,4-ジオキサンを含む廃棄物の排出実態調査(アンケート調査)について

1) 調査方法概要

平成 20 年度の PRTR 報告において、1,4-ジオキサンの事業所外への移動量(廃棄物としての移動量)の届出があった事業者(62 事業者)に対し、1,4-ジオキサンを含む廃棄物に関する排出実態調査を実施し、排出状況、廃棄物の種類(廃油、廃酸、廃アルカリ、汚泥等)、処理状況及び 1,4-ジオキサン濃度の測定結果等を調査した。

2) 調査結果

排出事業所の概要

本調査の対象とする事業者(62 事業者)について、業種別の事業所数及び 1,4-ジオキサンの事業所外への移動量(廃棄物としての移動量)を表 1 にまとめた。1,4-ジオキサンの移動量は、化学工業が大部分を占め、次いで医薬品製造業、金属製品製造業であった。

表 1 平成 20 年度の PRTR 報告において 1,4-ジオキサンの事業所外への移動量の届出がある事業所数及び 1,4-ジオキサンの移動量(業種別)

業 種	事業所数	比 率	移動量 (kg/年)	比 率
化学工業	48	77.4%	1,212,027	97.6%
医薬品製造業	7	11.3%	23,300	1.9%
金属製品製造業	2	3.2%	3,170	0.3%
酒類製造業	1	1.6%	1,600	0.1%
電気機械器具製造業	1	1.6%	1,100	0.1%
プラスチック製品製造業	2	3.2%	540	0.04%
繊維工業	1	1.6%	220	0.02%
合計	62	100.0%	1,241,957	100.0%

出典:H20 年度 PRTR 結果、環境省

廃棄物の排出量及び処理状況

廃棄物の種類ごとの排出量を表 2、廃棄物の種類ごとの処理方法を表 3 にまとめた。廃棄物の種類としては、廃油、廃アルカリ、汚泥の排出量が多く、処理方法は、廃油については焼却と再資源化（燃料化等）、廃酸及び廃アルカリについては大部分が焼却（一部中和等）、汚泥については焼却、埋立、再資源化等であった。

表 2 廃棄物の排出量(廃棄物の種類別)

廃棄物の種類	事業所数	排出量 (kg/日)	排出量 (m ³ /日)
廃油	60	52,000	15
廃酸	5	528	0.1
廃アルカリ	10	13,256	153
汚泥	14	8,362	30
廃プラスチック	2	4	-
金属くず	1	0.01	-
合計	92	74,150	198

複数回答(廃棄物の種類)があるため、事業所数は表 1 の事業所数とは一致しない。

表 3 廃棄物の処理方法(廃棄物の種類別)

廃棄物の種類	焼却	中和	資源化	埋立	その他 未回答	計
廃油	35(6)	-	23(-)	-	3	61
廃酸	3(-)	1(-)	1(-)	-	-	5
廃アルカリ	12(2)	1(-)	1(1)	-	-	14
汚泥	7(-)	-	3(-)	5(-)	1	16
廃プラスチック	1(-)	-	1(-)	-	-	2
金属くず	-	-	1(-)	-	-	1
合計	58(8)	2(-)	30(1)	5(-)	4	99

括弧内は自社処理の数を表す。

複数回答(自社処理および外部委託)があるため、回答数合計は表 1 の事業所数合計とは一致しない。

1,4-ジオキサン濃度の測定結果

廃棄物中の 1,4-ジオキサン濃度の測定を行っている場合の測定結果及び測定方法（含有または溶出）を表 4 にまとめた。過去に廃棄物中の 1,4-ジオキサン濃度を測定したことがあると回答した事業所は 20 施設であり、廃油、廃酸、廃アルカリでは、高濃度で検出されている。

表 4 廃棄物中の 1,4-ジオキサン濃度の測定結果(測定している場合のみ)

廃棄物の種類	濃度	測定方法	業種
廃油	7%	含有	化学工業
	50%	含有	化学工業
	1%以下	含有	化学工業
	50%	含有	化学工業
	12%	含有	化学工業
	95%	含有	化学工業
	89%	含有	化学工業
	0.6%	含有	化学工業
	11%	含有	化学工業
廃酸	9%	含有	医薬品製造業
廃アルカリ	5%	含有	化学工業
	14%	含有	化学工業
	32%	含有	医薬品製造業
	0.3%	含有	化学工業
汚泥	0.075%	含有	化学工業
	0.1%以下	含有	化学工業
	0.054ppm	含有	化学工業
	0.0067%	含有	医薬品製造業
	0.042%	溶出	化学工業
廃プラスチック	0.189%	含有	化学工業

測定結果ではなく理論値を示す。

2. 濃度測定に供する廃棄物の選定案

1) 濃度測定の概要

平成20年度のPRTR報告において、1,4-ジオキサンの事業所外への移動量(廃棄物としての移動量)の届出があった事業者(62事業者)に対し、排出実態調査(アンケート調査)の結果を踏まえ、廃棄物検体の提供を依頼し、濃度の分析を行う。

また、処理過程における1,4-ジオキサン生成の懸念がないとも言い切れないことから、廃棄物の中間処理施設(焼却施設、溶融施設、廃プラスチック類及び建設系産業廃棄物の破碎・圧縮施設)における処理物(燃え殻、ばいじん、鉍さい等)を調査の対象とするとともに、下水の終末処理場における汚泥、廃棄物最終処分場の放流水等に係る実態調査において1,4-ジオキサンが比較的高濃度で検出された最終処分場の埋立物及び文献調査等から必要と考えられる施設からの廃棄物についても濃度の分析を行う。

2) 濃度測定に供する廃棄物の選定案(概要)

濃度測定に供する廃棄物の選定案を表5に示す。

表5 濃度測定に供する廃棄物の選定案(概要)

発生施設		廃棄物の種類	選定根拠	候補施設数	検体数	
排出事業所	廃棄物	廃酸、廃アルカリ、汚泥、金属くず	PRTR	60程度	25程度	
	上記処理物 (自社処理)	廃油、廃アルカリの処理物	実態調査 結果	100程度	2程度	
中間処理場	上記処理物 (外部委託)	廃油、廃酸、廃アルカリ、汚泥、廃 プラ、金属くずの処理物			25程度	
中間処理場	焼却施設 (自社処理含む)	燃え殻、ばいじん			第1回 指摘事項	100程度
	溶融施設	鉍さい				
	破碎・圧縮施設	廃プラの処理物 建廃の処理物				
下水の終末処理場		汚泥、汚泥の処理物	PRTR	6程度	23	
1,4-ジオキサンが比較的高濃度で 検出された最終処分場		埋立物	第1回 指摘事項	5程度	10程度	
1,4-ジオキサンを含む 化学製品の製造施設		汚泥、廃アルカリ、廃酸など	文献調査	10程度	10程度	
界面活性剤製造施設		汚泥、廃アルカリ、廃酸など				

3. 産業廃棄物に含まれる 1,4-ジオキサンの検定方法

1) 基本的方針

1,4-ジオキサンについて、その物性を踏まえ精度を確保するため、以下のものを基本方針として検定法の開発を行った。

- ・ 「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」(S48 環告 13 号)(以下「13号告示法」という。)に基づき、同様の物性であると考えられる他の揮発性有機化合物の検定方法を基に検討する。ただし、1,4-ジオキサンの水溶性に配慮し、汎用性のある検定方法を開発する。
- ・ 開発された検定方法の精度評価方法として、環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 20 年度版)に準じて評価し確立する。

2) 検定方法の開発

- ・ 検液の作成方法は、13 号告示法の他の揮発性有機化合物の作成方法に準じた。
- ・ 分析方法は、固相抽出法、ヘッドスペース法、パージトラップ法の 3 法について、事業所から提供された廃棄物を用いて「化学物質環境実態調査実施の手引き」に準じて評価し、現在下記の規格内に入る良好な結果が得られており、13 号告示法の検定方法として採用できることが確認できている。

表 6 各分析法における精度管理

精度管理項目	精度管理規格	パージトラップ法	ヘッドスペース法	固相抽出法
装置検出下限値(mg/L)	0.02 以下	0.009	0.005	0.004
分析法検出下限値(mg/L)	0.02 以下	0.004	0.011	0.004
分析法定量下限値(mg/L)	0.05 以下	0.009	0.028	0.011
添加回収率(%)	70 ~ 120	104	107	100
サロゲート回収率(%)	50 ~ 120	108	92.2	80

今後、提供された実試料を検定して行く中で、代表的な廃棄物種について、3 法の評価を行う(固相抽出法による廃酸、廃アルカリの検定については、後述の理由により検討しない。)と共に、特殊なマトリクスを持つ廃棄物があった場合、検定法の課題を抽出し、標準検定法を検討修正していく。また、事前のスクリーニング法についても検討する。

1,4-ジオキサンの水溶性に起因する分析上の問題点とその対策

< 固相抽出法 >

1,4-ジオキサンは揮発性物質且つ水溶性であるため、固相でのブレイクスルー

ボリュームが小さい。

これについて、目標下限値に合わせ、出来るだけ少量の検液使用量とすることで回収率の向上を図った。

<ヘッドスペース法>

1,4-ジオキサンは水溶性であるため、気液分配で気相側へ移行する 1,4-ジオキサンの割合が少ない。

このため、気相側を分析するヘッドスペースでは感度が低く、試料間のマトリクスの違いにより、気液分配平衡のバランスが大きく異なる可能性があり、これが原因で測定誤差を招く恐れがある。

これについて、検液に塩化ナトリウムを加え、塩析効果を利用することで感度向上を図り、1,4-ジオキサンとほぼ同様の物理化学的性質を持つサロゲート物質（1,4-ジオキサン - d 8）を使用し、同位体希釈法で分析することによって、試料間で起こる可能性のある測定誤差を補正する。

<パージトラップ法>

パージトラップ法はヘッドスペース分析法の一種であるが、強制的に水相から 1,4-ジオキサンを追い出すためヘッドスペースより感度が良い。

このため、パージトラップ法では、気液分配のバランスを補正することのみに留意し、サロゲート物質（1,4-ジオキサン - d 8）を検液に加え、同位体希釈法で分析することによって、試料間で起こる可能性のある測定誤差を補正し分析する事とした。

3) 今後の方針

他の揮発性有機化合物との同時分析

ヘッドスペース法とパージトラップ法について、13号告示法の他の揮発性有機化合物との同時分析の可否を検討する。

廃酸、廃アルカリの分析

廃酸、廃アルカリは高濃度の酸または塩基を含む溶液である。

このため、ヘッドスペース法とパージトラップ法では、含まれる酸または塩基がガス化しやすいものであった場合、装置の保守のための対策が必要となる場合があることから、今後、実試料を分析する中で検討していく。

また、固相抽出法については、この高濃度の酸または塩基が、固相の吸着サイトにダメージを与え、測定値に影響する可能性があるため、廃酸と廃アルカリの分析法としての適用可否について検討する。

4. 廃棄物に含まれる 1,4-ジオキサン濃度の測定結果

今回の検定は、パージトラップ法に比べ、装置が汚染を受け難く、固相抽出法に比べ、固相の目詰まりや、高沸点物の妨害が無いヘッドスペース法で分析を行った。

1,4-ジオキサンの水溶性に配慮して、検液にサロゲート物質(1,4-ジオキサン-d8)を添加し、試料間の気液分配平衡のバランスを補正すると共に、標準品のサロゲート物質に対して、試料のサロゲート物質回収率が50~120%の範囲内となったものをデータとして採用した。

含有量試験の概要(廃酸、廃アルカリ)

有姿のまま採取した試料を検液とし、塩化ナトリウムとサロゲート物質を所定量加えてヘッドスペース法で分析し、塩析効果による1,4-ジオキサンの感度向上と、試料間の気液分配平衡の補正を図った。

溶出試験の概要(汚泥、ばいじん)

小石等の異物を除き、有姿のまま採取した試料を、攪拌子入り三角フラスコに入れ、pH5.8~6.3に調製した水と廃棄物の割合が10:1となるようにしたものを4時間攪拌し、その上澄液を、加圧ろ過したものを検液とした。この液に、塩化ナトリウムとサロゲート物質を所定量加えてヘッドスペース法で分析し、塩析効果による1,4-ジオキサンの感度向上と、試料間の気液分配平衡の補正を図った。

参考 廃棄物に含まれる 1,4-ジオキサン濃度測定結果(平成21年12月9日時点)

廃棄物の種類	濃度(mg/L)	業種	備考
汚泥	6,500	医薬品製造業	
	25	化学工業	
	<0.05	化学工業	排水処理汚泥
廃酸	77,000	医薬品製造業	
廃アルカリ	53,000	化学工業	
	5,000	化学工業	
ばいじん	<0.05	化学工業	廃油焼却残渣