

## 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

### 1. 調査の目的

水質汚濁に係る環境基準改正に伴い、1,4-ジオキサンの廃棄物処理法施行令第 2 条の 4 に定める特別管理産業廃棄物への追加を視野に入れ、以下①～③の事項について検討した。

- ① 特別管理産業廃棄物の判定基準及び発生施設の規定（特別管理産業廃棄物の項目に係る規定）
- ② 有害な特別管理産業廃棄物の埋立処分に係る基準（遮断型最終処分場へ埋立する産業廃棄物の判定基準）
- ③ 上記①及び②の基準に係る産業廃棄物の検定方法  
各項目に係る規定は次表のとおり。

検討事項		法令・告示における規定		
① 特別管理産業廃棄物の項目 (令第2条の4第5号の特定有害産業廃棄物)	判定基準 (規則第1条の2)	廃酸・廃アルカリ (処理物含む)	施行規則	別表第1
		鉍さい	判定基準省令*	別表第1
		燃え殻・ばいじん・汚泥 処理物		別表第5
	発生施設	-	施行令	別表第6
② 有害な特別管理産業廃棄物の埋立処分に 係る基準 (令第6条の5第3号)	判定基準	鉍さい	判定基準省令*	別表第3,(5) <sup>注1)</sup>
		燃え殻・ばいじん・汚泥 処理物		別表第1
		処理物		別表第5
	発生施設	-	施行令	別表第6
③ 上記①及び②の判定基準に係る 廃棄物の検定方法 <sup>注2)</sup>		廃酸・廃アルカリ	金属等検定方法	含有量試験
		燃え殻・ばいじん・汚泥	告示**	溶出試験

\*金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準を定める省令（昭和 48 年総理府令第 5 号）

\*\*産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法（S48 環告示 13 号）

注 1) 廃酸・廃アルカリ・汚泥については、別表第 3 が別表第 5 を引用している。

注 2) ①に係る検定方法は、規則第 1 条の 2 により「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」（H4 厚生省告示第 192 号）と規定されているが、当該告示は、特定有害産業廃棄物の検定方法として金属等検定方法告示を引用している。また、②に係る検定方法は、金属等検定方法告示と規定されている。

## 2. 廃棄物中の1,4-ジオキサンに関する文献調査

### 1) 廃棄物中の1,4-ジオキサンの存在を示唆するもの

1,4-ジオキサンは化学工業、医薬品製造業等の事業所において、溶剤の安定剤や抽出・反応溶剤として使用されているほか、界面活性剤等の製造時に副生成されるとされており、これら事業所から排出される廃棄物中に1,4-ジオキサンが含まれている可能性がある。

また、帯電防止剤入りの塩化ビニルやその他プラスチック製品、その加熱圧縮・破碎物、さらには焼却残さである燃え殻やばいじんにも1,4-ジオキサンが含まれる可能性が示唆されている。

### 2) 廃棄物中の1,4-ジオキサンの挙動及び分解特性

一般的に廃棄物の処理に用いられており、VOCの処理については非常に有効である焼却処理過程における1,4-ジオキサンの特性について調査を行った。その結果、燃え殻や脱水汚泥、処理排水等から1,4-ジオキサンはほとんど検出されず、燃焼により1,4-ジオキサンの大部分が分解されていると考えられるが、その一方でばいじんへの吸着が起こりうること及び低濃度ではあるが一部燃え殻からも1,4-ジオキサンが検出されている状況が明らかとなった。

### 3. 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

アンケートで回答のあった 56 事業所について、廃棄物の種類ごとの排出量を表 2 に、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(kg/日)

業種	廃油	廃酸	廃アルカリ	汚泥	廃プラスチック	金属くず	合計
化学工業	60,950 (47)	637 (4)	188,245 (9)	40,161 (11)	3 (1)	0.01 (1)	289,997 (73)
医薬品製造業	158 (7)	56 (1)	46 (2)	1,200 (2)	—	—	1,460 (12)
金属製品製造業	0.9 (1)	—	—	0.4 (1)	0.9 (1)	—	2.2 (3)
酒類製造業	83 (2)	—	—	—	—	—	83 (2)
電気機械器具製造業	18 (1)	—	—	—	—	—	18 (1)
プラスチック製品製造業	1,361 (2)	—	—	—	—	—	1,361 (2)
繊維工業	—	—	1 (1)	—	—	—	1 (1)
合計	62,570 (60)	694 (5)	188,293 (12)	41,362 (14)	4 (2)	0.01 (1)	292,922 (94)

※ 括弧内は事業所数を表す。

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	34(5)	—	25(—)	—	3	62
廃酸	3(—)	1(—)	1(—)	—	—	5
廃アルカリ	12(2)	1(—)	1(1)	—	—	14
汚泥	7(—)	—	4(—)	5(—)	—	16
廃プラスチック	1(—)	—	1(—)	—	—	2
金属くず	—	—	1(—)	—	—	1
合計	57(7)	2(—)	33(1)	5(—)	3	100

※ 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 2 の事業所数合計とは一致しない。

#### 4. 濃度測定に供する廃棄物の選定

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)に対し行った排出実態調査(アンケート調査)の結果を踏まえ、濃度測定に供する廃棄物を選定した。

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、熔融施設、廃プラスチック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測定の対象とした。

濃度測定を行った廃棄物を表4に示す。

表4 濃度測定に供する廃棄物の選定

発生施設		廃棄物の種類	選定根拠	検体数	
1,4-ジオキサンを排出する事業所	廃棄物		実態調査結果	27	
	上記処理物	自社処理		燃え殻、ばいじん(廃油の処理物)	3
外部委託		燃え殻、ばいじん、汚泥(廃油、廃アルカリ、汚泥の処理物)		11	
中間処理場	焼却施設			燃え殻、ばいじん、汚泥	58
	熔融施設			鉍さい	10
	破碎・圧縮施設	廃プラスチックの処理物		第1回指摘事項	8
建設廃棄物の処理物		4			
下水の終末処理場		汚泥、汚泥の処理物	PRTR	15	
1,4-ジオキサンを含む化学製品の製造施設		汚泥	文献調査	18	
界面活性剤製造施設		廃酸、廃アルカリ、汚泥			

## 5. 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も考慮し、汎用性のある検定方法を開発した。
- ・ 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) に準じて評価した。

### 2) 検定方法の開発

- ・ 検液の作成方法は、13 号告示法の揮発性有機化合物の作成方法に準じた。
- ・ 分析方法は、パージトラップ法、ヘッドスペース法、固相抽出法の 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」に準じて制度評価を行った。その結果、精度管理規格内に入る良好な結果が得られた。

表 5 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

## ○ 検定方法の概要

### <パージトラップ法>

パージトラップ法は、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法より感度が良い。

このため、気液分配のバランスを補正することのみに留意し、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。

### <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法では感度が低く、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るとともに、サロゲート物質を使用し、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。

### <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り、固相での破過容量が小さい。

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るとともに、検液に大量に含まれる可能性がある妨害物質の影響を軽減した。また、検液にサロゲート物質を添加し、その回収率を確認することとした。

## 3) 他の揮発性有機化合物との同時分析

パージトラップ法とヘッドスペース法について、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した結果、いずれの方法においても良好な結果が得られ、一斉分析も可能であることが確認できた。

## 6. 廃棄物等に含まれる 1,4-ジオキサン濃度の測定結果

4. で示した廃棄物及びその処理物に含まれる 1,4-ジオキサン濃度について、  
 <資料 4 参考 2-2>で示す方法により測定を行った。廃棄物の種類ごとの測定結果を表 6 に示す。

汚泥、廃酸、廃アルカリについては検出頻度も高く、また高濃度で検出された。一方、燃え殻についてはそのほとんどで定量下限値未満であり、検出されたものについても比較的low濃度であった。また、鉍さいはそのすべてで定量下限値未満であった。しかしながら、ばいじんについては 35 検体中 7 検体で検出されており、環境基準の 10 倍値を超える濃度で検出されたものもあった。

廃プラスチックや建設廃棄物の破砕・圧縮等処理物についても測定を行ったが、すべての検体で定量下限値未満であった。

なお、1,4-ジオキサンが検出された廃プラスチック 2 検体は、エチレングリコールの蒸留残さと塗料が固化したものであり、それぞれ助燃剤として使用及び焼却処理されている。

表 6 廃棄物等に含まれる 1,4-ジオキサン濃度測定結果

廃棄物の種類	検出頻度	濃度範囲(mg/L)	備考
汚泥	14 / 32	<0.05 ~ 6,500	最高濃度のものはすべて同一事業者からの廃棄物
廃酸	3 / 4	<0.05 ~ 77,000	
廃アルカリ	9 / 9	0.47 ~ 180,000	
燃え殻	2 / 36	<0.05 ~ 0.09	
ばいじん	7 / 35	<0.05 ~ 0.56	ばいじん処理物含む
鉍さい	0 / 11	<0.05	
廃プラスチック	2 / 2	1.1 ~ 2.8	
下水汚泥	1 / 11	<0.05 ~ 0.14	
廃プラスチック類処理物	0 / 8	<0.05	
建設廃棄物処理物	0 / 4	<0.05	