

原著

最終処分場掘削試料からの1,4-ジオキサンの溶出

藤川和浩・安武大輔・鳥羽峰樹・中村和宏・古賀敬興・板垣成泰・石橋融子

安定型最終処分場内の廃棄物からの1,4-ジオキサンの溶出原因を推定するため、安定型最終処分場の掘削廃棄物を用いて1,4-ジオキサンの溶出試験及び組成分析を行った。その結果、一部のプラスチックから1,4-ジオキサンの溶出が確認され、溶出水温が30℃では1,4-ジオキサンの溶出は見られず、45、60℃と高くなるにつれて1,4-ジオキサンの溶出濃度が高くなる傾向が見られた。

安定型最終処分場の浸透水中の1,4-ジオキサンは、一部のプラスチックから溶出したものと考えられ、処分場内部の埋立物の温度上昇を抑えることで、1,4-ジオキサンの溶出を抑制できることが示唆された。

[キーワード：1,4-ジオキサン、掘削調査試料、ガスクロマトグラフ質量分析計（GCMS）]

1 はじめに

2013年に最終処分場の浸透水等の基準に、1,4-ジオキサンが追加された。1,4-ジオキサンは、ヒトに対する刺激性があり、脳・腎臓・肝臓へ障害が起きる可能性があると考えられている¹⁾。また、国際がん研究機関（IARC）によってグループ2B（ヒトに対する発癌性が疑われる）に分類されている物質である。

安原ら²⁻⁴⁾は、国内の管理型最終処分場の浸出水等において、1,4-ジオキサンが0.000014～0.0109 mg/Lの範囲で検出されたことを報告しているが、1,4-ジオキサンの起源については明らかになっていない。

福岡県では、安定型最終処分場（以下、処分場）の浸透水や管理型最終処分場の浸出水や放流水等について、2013年度から1,4-ジオキサンの実態調査を行っており、処分場の浸透水においては、基準値0.05 mg/L以下ではあるが、報告下限値（0.005 mg/L）以上の濃度が計測される処分場が数か所確認されている。志水ら⁵⁾は、処分場における浸透水中の1,4-ジオキサン濃度を調査し、建設廃棄物を主体とする処分場では降雨の影響が示唆されたこと、廃プラスチックを主体とする処分場では年間を通じて検出されたことを報告している。これらのことから、1,4-ジオキサンが何らかの廃棄物に含まれていると推定している。

著者らは、県内のいくつかの処分場について、埋立処分された廃棄物の掘削調査で得られた試料を用い、環境庁告示第46号⁶⁾に準じて溶出試験を行ったが、それら掘削試料から1,4-ジオキサンの溶出は確認できなかった。また、処分場のボーリングの孔内温度は、50℃を超える場合⁷⁾があることや、ガス温度が60～70℃の場合⁸⁾があること

から、環境庁告示第46号に示される方法は、常温（概ね20℃）での溶出であるため、温度について処分場内の環境を反映できていないと考えた。そこで本稿では、掘削試料を分類し異なる温度で浸漬する溶出試験及び組成分析を行い、処分場内の廃棄物からの1,4-ジオキサンの溶出原因を推定したので報告する。

2 方法

2・1 試験対象掘削試料

掘削調査を行った処分場は3か所（Ⅰ、Ⅱ及びⅢ）で、いずれも1,4-ジオキサンが浸透水において僅かに検出されている。掘削調査を行った時期は、Ⅱは2019年7月と2021年10月、Ⅰ及びⅢは2020年8月であった。

処分場Ⅰ～Ⅲで採取した掘削試料を、安定5品目（「廃プラスチック類」、「ゴムくず」、「金属くず」、「ガラスくず・コンクリートくず及び陶磁器くず」、「がれき類」）及び「それ以外（木、紙類、5 mm以下の雑物（土壌含む）等）」で分類をした。このうち、1,4-ジオキサンは有機物であることから、「金属くず」には含まれていないと考えられること、「ガラスくず・コンクリートくず及び陶磁器くず」、「がれき類」のみを埋め立てている県内の処分場の浸透水において1,4-ジオキサンが検出されていないこと、「それ以外」については物質が不明で評価が困難であることから、掘削試料の「廃プラスチック類」（物性（せん断、ねじれ、曲げなど）、形状、色で細分類した236検体）及び「ゴムくず」（物性（伸縮性、弾性、柔軟性）、形状、色で細分類した24検体）を試料対象とし、試料は大きさをそろえるため、はさみ等で切断を行った。

2・2 1,4-ジオキサンの分析

2・2・1 試薬

1,4-ジオキサンの標準試薬は、関東化学製の1,4-ジオキサン標準原液(1000 mg/Lメタノール溶液)を用いた。また、内標準試薬として、富士フイルム和光純薬製の1,4-ジオキサン-d8標準液(1000 mg/Lメタノール溶液)を用いた。メタノールは、富士フイルム和光純薬製の残留農薬・PCB 試験用を用いた。塩化ナトリウムは、富士フイルム和光純薬製の水質分析用を用いた。

2・2・2 標準液の調製

1,4-ジオキサン標準液(2, 10, 40 mg/L)は、1,4-ジオキサン標準原液をメタノールで希釈して調製した。1,4-ジオキサン-d8内標準液(20 mg/L)は、1,4-ジオキサン-d8標準液をメタノールで希釈して調製した。

2・2・3 検量線作成用試料及び検体試料の調製

検量線作成用試料は、20 mLガラスバイアルに塩化ナトリウム3 gを量りとり、精製水10 mLを加えた後、1,4-ジオキサン標準液(2, 10, 40 mg/L)を5または10 µL添加し、1,4-ジオキサン濃度が1, 2, 5, 10, 20 µg/Lとなる溶液を調製した。検体試料は、20 mLガラスバイアルに塩化ナトリウム3 gを量りとり、溶出液(2・3で後述)10 mLを分取した。それらの溶液に1,4-ジオキサン-d8 内標準液(20 mg/L)を10 µLずつ添加し、1,4-ジオキサン-d8濃度が20 µg/Lとなるように調製した。

2・2・4 分析条件

分析には、島津製作所製のヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析計(HS-GCMS)のGCMS-TQ 8040 NXを用いた。HS-GCMS分析は、公定法⁹⁾に準じて行った。その条件を表1に示す。定量は、検出されたピークが内標準の保持時間と一致し、検量線作成時の保持時間に対して±0.5秒以内に出現し、かつ、定量イオンと確認イオンの強度比が検量線作成時の強度比の±20%以内の条件で行った。

表1 HS-GCMS分析条件

装置	島津製作所	HS-GCMS-TQ8040 NX
HS	モード	トラップ (TenaxTA)
	オープン温度	70 °C
	サンプリングライン温度	150 °C
	トランスファーライン温度	150 °C
	バイアル攪拌加圧ガス圧力	120 kPa
	バイアル保温時間	30 min
GC	カラム	SH Rxi-624Sil MS (GL-Science製)
	注入モード	スプリット比 (1 : 10)
	カラムオープン温度	40 °C(2.5 min) → 35 °C/min → 200 °C (0.5 min)
	気化室温度、注入量	230 °C、1 µL
MS	イオン源温度	200 °C
	インターフェース温度	230 °C
	測定モード	SIM
	モニタリーオン	1,4-ジオキサン 定量(88) 確認(58) 1,4-ジオキサン-d8 定量(96) 確認(64)

2・2・5 1,4-ジオキサンの定量下限値

化学物質環境実態調査実施の手引き¹⁰⁾に従い、1,4-ジオキサン 0.0005 mg/L 標準溶液を10 検体(n=10) 調製及び測定して結果の標準偏差(σ)を算出し、この10 倍(10σ)を定量下限値(MQL)とした。

本分析条件における1,4-ジオキサンのMQLを表2に示す。1,4-ジオキサンのMQLは、0.000082 mg/Lであった。

表2 1,4-ジオキサン分析のMQL算出

試料量	0.01 L
試料濃度	0.0005 mg/L
内標準濃度	0.02 mg/L
平均値	0.000503 mg/L
標準偏差	0.000008 mg/L
変動係数 CV	1.63 %
MQL	0.000082 mg/L

2・3 溶出試験

2・3・1 環境庁告示第46号に準じた溶出試験

処分場の掘削試料について、土壤環境基準に係る調査の公定法(環境庁告示第46号の付表の2)に準じて溶出を行った。攪拌子を入れた500 mLねじ口付三角フラスコに掘削試料(分類なしの5mm以下のもの)と精製水が重量体積比10%の割合になるように加え、速やかに密栓した。常温で、4時間連続して攪拌し、その上澄み液を溶出液とした。また、1,4-ジオキサンの溶出量が少なく検出できないことも考慮し、掘削試料と精製水が重量体積比20%の割合の条件で同様に試験した。

2・3・2 溶出温度60℃における溶出試験

精製水10mL中に溶出試験試料0.25~5.5 gを加え、60 °Cの恒温器で保温しながら、3日間、浸漬した上澄み液を溶出液とした。浸漬容器は、ガラスビーカーを用い、浸漬時に水の蒸発を防ぐためにパラフィルムで口を覆い行った。

2・3・3 溶出温度と溶出量の関係

溶出温度60 °Cでの溶出試験の結果、1,4-ジオキサンが溶出した試験試料について、浸漬時の温度が与える1,4-ジオキサン溶出量への影響を確認するため、溶出試験に使用していない別試料で、溶出温度30 °C及び45 °Cで2・3・2と同様の方法で試験し、上澄み液を溶出液とした。

2・3・4 浸漬回数と溶出量の関係

浸漬回数と1,4-ジオキサンの溶出量との関係を確認するため、溶出温度60 °Cで1,4-ジオキサンが溶出された試験試料を精製水に加え、2・3・2と同様に60 °Cに保温しながら3日間浸漬した後、溶出液から溶出試験試料のみを

取り出し、新たな精製水を入れ、溶出温度 60 °C で 3 日間浸漬するという溶出操作を 3 回繰り返した。これらの浸漬水の上澄み液をそれぞれ、2 回目、3 回目、4 回目の溶出液とした。

2・4 廃プラスチック類の組成分析

1,4-ジオキサンが溶出した溶出試験試料について、組成を特定するため、日本分光製のフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) Jasco FT/IR 4600 で分析した。

3 結果

3・1 溶出試験

3・1・1 環境庁告示第46号に準じた溶出試験

いずれの条件でも、すべての掘削試料で1,4-ジオキサンは検出されなかった。

3・1・2 溶出温度60°Cにおける溶出試験

結果を表3に示す。ゴムくずでは1,4-ジオキサンは検出されなかったが、廃プラスチック類では14検体 (図1) で検出された。

1,4-ジオキサンが検出された廃プラスチック類から溶出した溶出液中の 1,4-ジオキサン濃度は、0.00012～0.0064 mg/L、廃プラスチック重量当たりから溶出した 1,4-ジオキサン量は 0.00038 µg/g～0.021 µg/g であった。

表3 溶出温度 60°C 時の 1,4-ジオキサンの濃度及び溶出量

検体名	検体数	検出数	最小値	最大値	平均値
ゴムくず	24	0	—	—	—
廃プラスチック類	236	14	溶出液中の1,4-ジオキサン濃度 (mg/L)		
			0.00012	0.0064	0.0014
			検体からの1,4-ジオキサン溶出量 (µg/g)		
			0.00038	0.021	0.0062

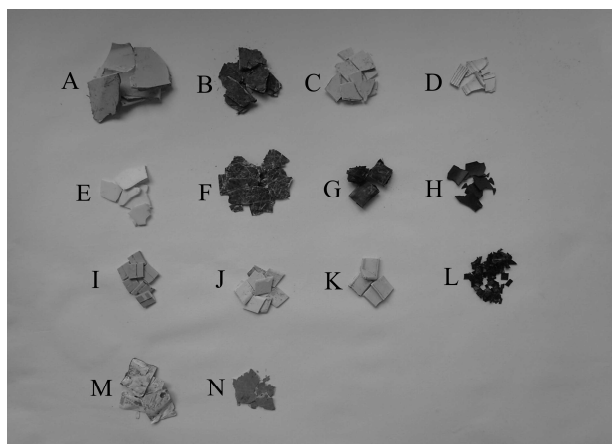


図1 1,4-ジオキサンが溶出した廃プラスチック類

3・1・3 溶出温度と溶出量の関係

結果を図2に示す。溶出温度 60 °C で1,4-ジオキサンが溶

出した廃プラスチック類について、溶出温度30 °Cでは1,4-ジオキサンは検出されなかったが、溶出温度45 °Cでは一部で僅かな溶出が見られ、温度が高くなるにつれて1,4-ジオキサンの溶出量の増加が確認された。ただし、MQL未満は、0 mg/Lとして溶出量を算出した。

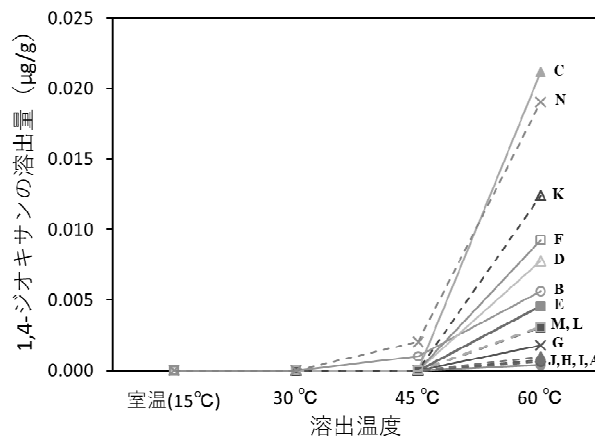


図2 溶出温度による1,4-ジオキサンの溶出量の変化

3・1・4 浸漬回数と溶出量の関係

結果を図3に示す。浸漬を繰り返すことによって、廃プラスチック類からの1,4-ジオキサンの溶出量は1回目からすべて減少したが、その後、横ばい、微増傾向も複数見られた。また、4回目 (合計12日間の浸漬) でも溶出している検体が半数で見られた (7試料: B, C, D, F, K, M, N)。ただし、MQL未満は、0 mg/Lとして溶出量を算出した。

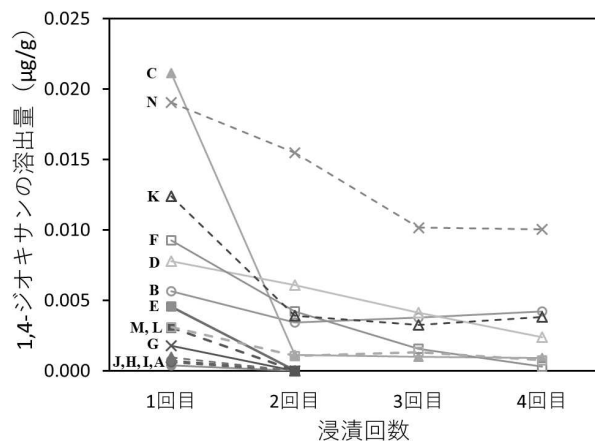


図3 浸漬回数と1,4-ジオキサンの溶出量の関係

3・2 廃プラスチック類の組成分析

1,4-ジオキサンが溶出した廃プラスチック類を FT-IR により測定したところ、データベースと一致しないスペクトルや複合素材を示すスペクトルが観測され、すべての試料で正確な同定はできなかった。

4 考察

溶出温度の上昇に伴い、掘削試料のうち廃プラスチック類の一部から1,4-ジオキサンが溶出したことから、処分場内部が高温になったことで、一部の廃プラスチック類から1,4-ジオキサンが溶出し、浸透水で検出されたと示唆された。さらに一部の廃プラスチック類からは、1,4-ジオキサンの継続的な溶出が見られ、浸透水において1,4-ジオキサンが長期間検出される一因であると考えられた。

処分場内部の高温化は様々な要因¹¹⁾が関連しているが、安定5品目埋め立ての徹底及び腐敗や分解につながる異物の混入・付着防止対策を講じる等、処分場を適正に管理することにより高温となることを防ぐことで、処分場における廃棄物からの1,4-ジオキサンの溶出を抑制できることが示唆された。

また、プラスチック類の組成分析 (FT-IR) の結果については、プラスチックの劣化に加え、強度や柔軟性といった機能性を付加させるために色々な素材を混ぜ合わせたことに起因すると推測された。

5 まとめ

処分場の掘削試料のうち、ゴムくずと廃プラスチック類を、溶出温度60℃で溶出試験を行った結果、廃プラスチック類236検体中14検体で、1,4-ジオキサンが検出された。

溶出温度60℃で1,4-ジオキサンが溶出した廃プラスチック類について、溶出温度30℃では1,4-ジオキサンは検出されなかったが、45、60℃では1,4-ジオキサンが検出されたことから、処分場内の温度が高くなるにつれ溶出量が増

加すると考えられた。

溶出温度60℃で溶出試験を繰り返した結果、1,4-ジオキサンの溶出量は減少するが、一部の廃プラスチック類について、継続的な溶出が見られたことから、処分場内が高温の場合、1,4-ジオキサンが長期間検出される一因であると考えられた。

文献

- 1) CERI有害性評価書：1,4-ジオキサン，CAS 登録番号，123-91-1，化学物質評価研究機構，平成18年3月1日．
- 2) A.Yasuhara *et al.*: *J.Chromatogr.A.*, 774, 321-332, 1997.
- 3) A.Yasuhara *et al.*: *Waste Manage.Res.*, 17, 186-197, 1999.
- 4) 行谷義治ら：環境化学，12，817-827，2002.
- 5) 志水信弘ら：福岡県保健環境研究所年報第41号，73-77，2014.
- 6) 土壌の汚染に係る環境基準について：平成3年8月23日環境庁告示第46号付表，1991.
- 7) RD 最終処分場問題対策委員会委員会報告（答申）：滋賀県 RD 最終処分場問題対策委員会，2008.
- 8) 吉原直樹ら：長崎県衛生公害研究所報，47，資料，2001.
- 9) 水質汚濁に係る環境基準について：昭和46年12月28日環境庁告示第59号付表8，2021.
- 10) 化学物質環境実態調査実施の手引き（令和2年度版）：環境省大臣官房環境保健部環境安全課，令和3年3月．
- 11) 柳瀬龍二ら：廃棄物資源循環学会論文誌，Vol. 33, 94-105, 2022.

(英文要旨)

Elution of 1,4-dioxane from excavation samples collected at final disposal sites

Kazuhiro FUJIKAWA, Daisuke YASUTAKE, Mineki TOBA, Kazuhiro NAKAMURA, Takaoki KOGA, Naruyasu ITAGAKI and Yuko ISHIBASHI

*Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences,
Mukaizano 39, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan*

To estimate the cause of 1,4-dioxane elution from waste within a stable final disposal site, elution tests for 1,4-dioxane were conducted on excavated waste collected from one such site.

Our findings confirmed the elution of 1,4-dioxane from some plastics. Interestingly, water temperature affected the elution of 1,4-dioxane, with no elution detected at 30°C, and an increased elution concentration at higher temperatures (45°C and 60°C).

The elution of 1,4-dioxane from seepage water at a stable final disposal site is thought to result from leaching from some plastics. Our findings indicate that the elution of 1,4-dioxane may be reduced by suppressing the temperature rise of the landfill materials inside the disposal site.

[Keywords; 1,4-dioxane, excavation samples, gas chromatography mass spectrometry (GCMS)]