

<報文>

最終処分場における1,4-ジオキサンの 挙動調査と活性炭による除去効果の検討*

野口邦雅**・吉田秀一**・川畑陵介***・石本 聖**・岡田真規子**・柿本 均**

キーワード ①1,4-ジオキサン ②最終処分場 ③浸出液及び放流水 ④活性炭 ⑤吸着等温線

要 旨

県内の3か所の最終処分場における1,4-ジオキサンの挙動を調査した結果、浸出液中の1,4-ジオキサンと降水量の関係は処分場ごとに大きく異なっていた。一部の処分場の浸出液では、1,4-ジオキサンと相関が高い項目が見られた。調査した処分場の放流水において、1,4-ジオキサンの濃度が大きく減少する事象が見られ、活性炭吸着塔の活性炭の交換による影響と考えられた。市販の活性炭を用いて放流水中における1,4-ジオキサンの吸着等温線を求め、活性炭による1,4-ジオキサンの除去効果について検討した結果、一時的ではあるが活性炭により1,4-ジオキサンの除去が可能であることが確認できたが、除去効果の持続は短かった。

1. はじめに

1,4-ジオキサンは「一般廃棄物の最終処分場及び産業廃棄物の最終処分場に係る技術上の基準を定める省令（昭和五十二年総理府・厚生省令第一号）」の一部改正（平成25年2月21日公布、同年6月1日施行）により、最終処分場の放流水、浸透水等の基準項目に追加された。最終処分場からの1,4-ジオキサンの排出を抑制するためには、最終処分場における1,4-ジオキサンの挙動等を詳細に把握し、効率的な除去方法を検討することが不可欠である。しかし、未だ浸出液中の1,4-ジオキサン濃度やその変動など科学的知見が少ないのが現状である。また、1,4-ジオキサンは、親水性が高く沸点も水に近いことから、一般的に行われている加圧浮上、凝集沈殿のような物理化学的処理や、活性汚泥法のような生物処理による除去が困難とされてきた^{1,2)}。

当センターでは、2016～2018年度の3年間において、最終処分場における1,4-ジオキサンの挙動等を詳細に把握し、効率的な除去方法を検討する目的で、調査研究「埋立処分場における1,4-ジオキサンの挙動調査と効率的な除去方法に関する検討」を実施した。

今回、県内3か所の最終処分場を調査対象とし、降雨な

ど気象変動に伴う浸出液中、放流水中の濃度変化や、1,4-ジオキサンと可溶性イオン等についての関連を調査したので、その結果を報告する。また、前述の調査の結果、一時的ではあるが1,4-ジオキサンが活性炭吸着塔の活性炭により除去されていると考えられたことから、市販の活性炭を用いて1,4-ジオキサンの吸着等温線を求め、吸着性能を評価し、活性炭による1,4-ジオキサンの除去効果について検討したので報告する。

2. 調査方法及び試験方法

2.1 最終処分場の調査方法

2.1.1 調査対象及び調査項目

県内3か所の最終処分場を調査対象とした。以降、3か所の最終処分場をA処分場、B処分場及びC処分場と記載する。浸出液及び放流水を調査対象とした。

1,4-ジオキサン、pH、電気伝導率(EC)、全有機態炭素(TOC)、溶存酸素(DO)、浮遊粒子状物質(SS)、ナトリウムイオン(Na⁺)、カリウムイオン(K⁺)、マグネシウムイオン(Mg²⁺)、カルシウムイオン(Ca²⁺)、塩化物イオン(Cl⁻)、硫酸イオン(SO₄²⁻)及び炭酸水素イオン(HCO₃⁻)を調査項目とした。

*Behavior of 1,4-Dioxane in Leachate and Discharge Samples of the Landfills and the Effectiveness of Activated Carbone Adsorption for Reduction of 1,4-Dioxane Concentration

**Kunimasa NOGUCHI, Shuuichi YOSHIDA, Takashi ISHIMOTO, Makiko OKADA, Hitoshi KAKIMOTO (石川県保健環境センター) Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science

***Ryosuke KAWABATA(石川県消費生活支援センター) Ishikawa Prefectural Consumer Living Support Center

2.1.2 調査頻度及び調査期間

調査頻度は月1回とした。各最終処分場の調査期間は次のとおりである。なお、A処分場については活性炭による1,4-ジオキサンの除去状況を詳細に把握するため、B及びC処分場より12か月長く調査を実施した。

A処分場：2016年6月～2018年11月（30か月）

B処分場：2017年4月～2018年9月（18か月）

C処分場：2016年6月～2017年11月（18か月）

2.2 1,4-ジオキサンの測定

2.2.1 測定方法

1,4-ジオキサンの測定は「水質汚濁に係る環境基準について（昭和四十六年環境省告示第五十九号）」の附表7に示す活性炭抽出ーガスクロマトグラフ質量分析法に準じて実施した。なお、今回の測定では定量下限値及び検出下限値を低くするため、試料水を200mLから400mLに変更し、活性炭カートリッジからのアセトン溶出の量を5mLから1mLに変更し、以降の窒素気流下での濃縮操作を省いた³⁾。測定フローを図1に示す。

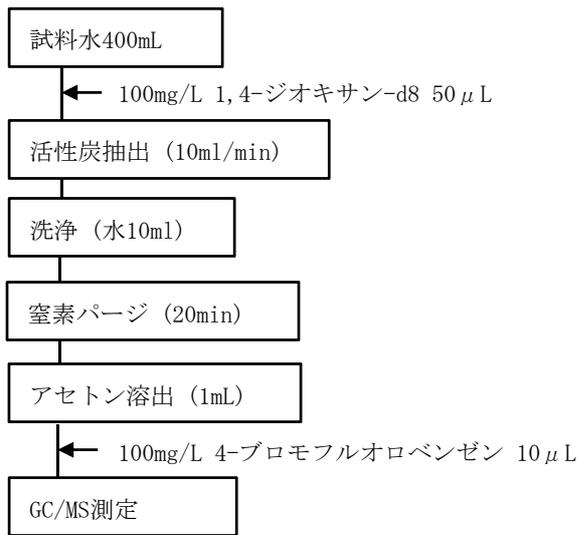


図1 測定フロー図

2.2.2 測定機器

Thermo Fisher Scientific社製のガスクロマトグラフ質量分析装置を使用した。ガスクロマトグラフ部はTRACE GC ULTRA、質量分析部はPOLARIS Qである。

2.2.3 定量下限値及び検出下限値

1,4-ジオキサンの定量下限値及び検出下限値は「化学物質環境実態調査実施の手引き（平成27年度版）⁴⁾」に従って求めた。定量下限値は0.0002mg/L、検出下限値は0.00005mg/Lであった。

2.3 活性炭の吸着性能試験方法

活性炭の吸着性能試験は、活性炭試験方法(JIS K 1474)に従って実施した。

2.3.1 活性炭及び試料水

活性炭は市販の4種類(a～d)を使用した。活性炭の性状を表1に示す。活性炭aは放流水中における1,4-ジオキサンの除去効果を検討するために用いた。活性炭b～dは活性炭の性状の違い(pH[塩基性基質の量]及びよう素吸着量[活性炭の比表面積]の違い)による1,4-ジオキサンの除去効果を比較するために用いた。

試料水は蒸留水及びA処分場の放流水を用い、試料水1L当たり1,4-ジオキサンを10μL添加し、1,4-ジオキサンの濃度が約10mg/Lになるよう調製した。

表1 活性炭の性状

活性炭	粒径	pH	よう素吸着量 (mg/g)
a	6 μm	10.8	1364
b	20～50mesh	8.3	1155
c	4～8mesh	9.8	1134
d	4mm	9.8	1487

備考：表中の値はメーカーの試験成績書によるものである。
meshはふるいの目開きの大きさを示す(25.4mm間にある目開きの数)。

2.3.2 活性炭の調製

JIS Z 8801-1に規定する網ふるい45μm(ふるいの寸法は内径75mm)を90%以上通過するまで、めのうすり鉢で活性炭を粉砕し、網ふるいを通過したものを115±5℃で3時間乾燥し、デシケーター内で放冷した。

2.3.3 試験溶液の調製

8つの200mL共栓付三角フラスコに試料水100mLを入れ、調製した活性炭を0g, 0.05g, 0.1g, 0.25g, 0.5g, 0.75g, 1.0g, 2.5gと段階的に添加し、振とう機により3時間振とうした。振とう条件は、振幅が水平方向40～50mm、1分間に200回往復とした。振とう後、遠心分離(3000rpm, 20分)し、上澄み液を孔径45μmのメンブランフィルターでろ過し、試験溶液を調製した。

2.3.4 吸着等温線

試験溶液の1,4-ジオキサン残留濃度を測定し、両対数グラフ上に、1,4-ジオキサン残留濃度(C)を横軸に、活性炭単位質量当たりの1,4-ジオキサン吸着量(A)を縦軸にプロットして吸着等温線を作成し、Freundlichの吸着式から吸着定数(K, 1/n)を求めた。

$$A = KC^{1/n} \quad (\text{Freundlichの吸着式})$$

A:活性炭単位質量当たりの1,4-ジオキサン吸着量(mg/g)
 C:1,4-ジオキサン残留濃度(mg/L)
 K, 1/n:吸着定数

吸着定数1/nは活性炭と吸着質との親和力を、Kは親和力のほかに吸着容量を含んでいるといわれている⁵⁾。1/n及びKの値が大きいほど相対的に活性炭への吸着量が多くなることから⁶⁾、1/n及びK値を比較することで活性炭の吸着性能を評価した。

なお、A及びCの常用対数(log₁₀A, log₁₀C)から次式の一次直線が得られ、その傾きから1/nが、切片からlog₁₀Kが求まることから、本報では横軸log₁₀C、縦軸log₁₀Aとしたグラフで吸着等温線を示す。

$$\log_{10}A = (1/n)\log_{10}C + \log_{10}K$$

3. 結果と考察

3.1 浸出液と放流水中の1,4-ジオキサン濃度推移

調査した3か所の最終処分場における浸出液及び放流水中の1,4-ジオキサン濃度の推移と降水量を図2に示す。降水量は採取前の3日間、1週間及び2週間分の積算降水量を示した。なお、降水量は最終処分場から最も近傍にある気象台、測候所及びアメダス観測所のデータを使用した⁷⁾。

1,4-ジオキサン濃度については、A処分場は浸出液及び放流水とも概ね0.002~0.004mg/Lの範囲で推移していた。特異な事象として、2017年1月の放流水中の1,4-ジオキサン濃度が大きく低下していた(0.00043mg/L)。浸出液と放流水の1,4-ジオキサン濃度を比較すると、浸出液より放流水のほうが若干低い傾向であり、これまでの報告例^{2,8)}のとおり生物処理により除去されたものと考えられる。B処分場の1,4-ジオキサン濃度は、浸出液は0.00016~0.0018mg/L、放流水は<0.00005~0.00074mg/Lで推移しており、放流水と比較して浸出水の濃度変動が大きかった。A処分場と同様にB処分場も浸出液より放流水のほうが1,4-ジオキサン濃度が低く、生物処理により除去されたものと考えられる。C処分場の1,4-ジオキサン濃度は、浸出液が<0.00005~0.00013mg/L、放流水が<0.00005~0.00012mg/Lで推移し、非常に低い濃度レベルであった。浸出液及び放流水はほぼ同様な濃度レベルで推移し、A及びB処分場のような浸出液と放流水の濃度差はみられなかった。なお、3か所の最終処分場とも季節的な濃度変動は見られなかった。

1,4-ジオキサン濃度と降水量の関係については、A処分場は採取前1週間降水量が150mmを超えたときに(2016年9月, 2017年7月及び2018年9月)浸出液の1,4-ジオキサン濃度が0.002mg/L前後まで低下する傾向がみられ、降水量が一定量を超えると浸出液の1,4-ジオキサン濃度が低下することが明らかとなった。これは、降水量の増加に

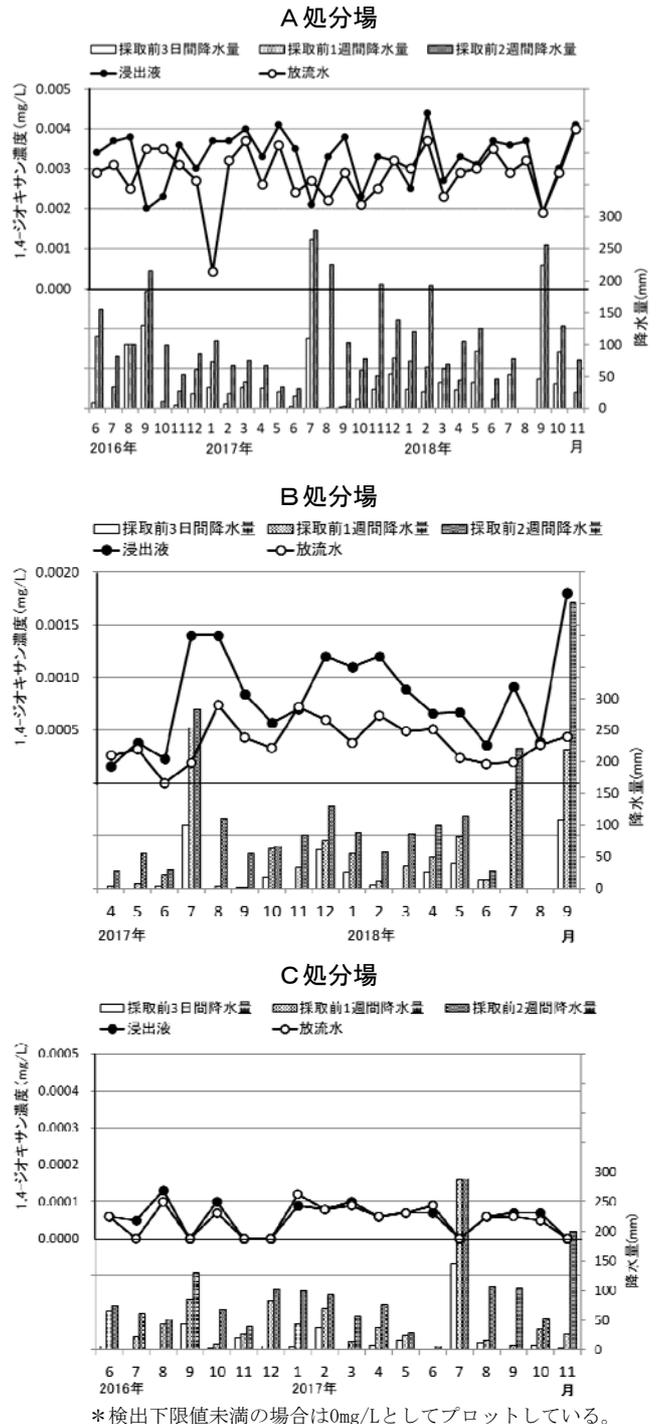


図2 1,4-ジオキサン濃度の推移と降水量

よる希釈の効果と考えられた。一方、B処分場は採取前1週間降水量が150mmを超えたときに(2017年7月及び2018年9月)1,4-ジオキサン濃度の上昇が見られ、A処分場とは逆の傾向であり、埋め立てられた廃棄物からの1,4-ジオキサンの溶出量が大きくなるものと考えられた。C処分場は1,4-ジオキサン濃度と降水量の関係は見られなかった。これらのことから、浸出液中の1,4-ジオキサン濃度と降水量との関係は処分場ごとに大きく異なっており、

その原因としては埋め立てられている廃棄物の種類や量等に依存して浸出特性が異なることによるものと考えられた。浸出液の監視には処分場ごとによる1,4-ジオキサンの浸出特性の違いを把握しておく必要がある⁹⁾。

3.2 1,4-ジオキサンとその他項目の相関等

1,4-ジオキサンとEC、TOC及び可溶性イオン (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻) との相関を表2に示す。

A処分場の浸出液では、1,4-ジオキサンと相関が高い項目 (相関係数が0.7以上)⁹⁾はEC、TOC、Na⁺、K⁺、Mg²⁺及びCl⁻であり、相関係数が0.5以上の項目はCa²⁺及びHCO₃⁻であった。A処分場の放流水では1,4-ジオキサンとの相関係数が0.7以上の項目はなく、相関係数0.5以上の項目はEC、Na⁺、Ca²⁺及びCl⁻であった。B処分場の浸出液では、1,4-ジオキサンとの相関係数が0.7以上の項目はTOC、Mg²⁺及びCa²⁺であり、相関係数が0.5以上の項目はECであった。B処分場の放流水では1,4-ジオキサンとの相関係数が

0.7以上の項目はなく、相関係数0.5以上の項目はTOC及びCa²⁺であった。C処分場の浸出液及び放流水では、1,4-ジオキサンとの相関係数が0.5以上の項目はなかった。

A及びB処分場の浸出液では1,4-ジオキサンと相関が高い項目が見られ、これら項目を1,4-ジオキサンのモニタリング代替項目として利用できるものと考えられる。なお、1,4-ジオキサンと相関が高い項目は処分場ごとによって異なることから、事前に1,4-ジオキサンと相関が高い項目を把握しておく必要がある。

A処分場の1,4-ジオキサンとその他項目の推移を図3に示す。浸出液については1,4-ジオキサンとその他の項目はほぼ同様な変動が見られており、1,4-ジオキサンとその他の項目の相関が高かった結果と一致している。放流水については、2017年1月に1,4-ジオキサン濃度が大きく低下していたが、他の項目と比較すると、ECや可溶性イオンは濃度低下が見られないことから、希釈による濃

表2 1,4-ジオキサンとその他項目の相関

		相関係数								
		EC	TOC	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
A処分場 (n=30)	浸出液	0.79	0.75	0.83	0.72	0.88	0.66	0.78	0.16	0.51
	放流水	0.61	0.43	0.54	0.46	0.44	0.61	0.52	0.17	0.14
B処分場 (n=18)	浸出液	0.53	0.91	-0.21	0.40	0.74	0.89	0.30	0.45	0.37
	放流水	0.32	0.54	-0.31	0.04	0.41	0.57	0.08	0.18	-0.37
C処分場 (n=18)	浸出液	-0.25	0.14	0.18	-0.54	0.17	-0.49	0.44	0.19	-0.45
	放流水	-0.38	-0.04	0.13	-0.71	0.29	-0.38	0.30	0.34	-0.45

相関係数が0.7以上

相関係数が0.5以上

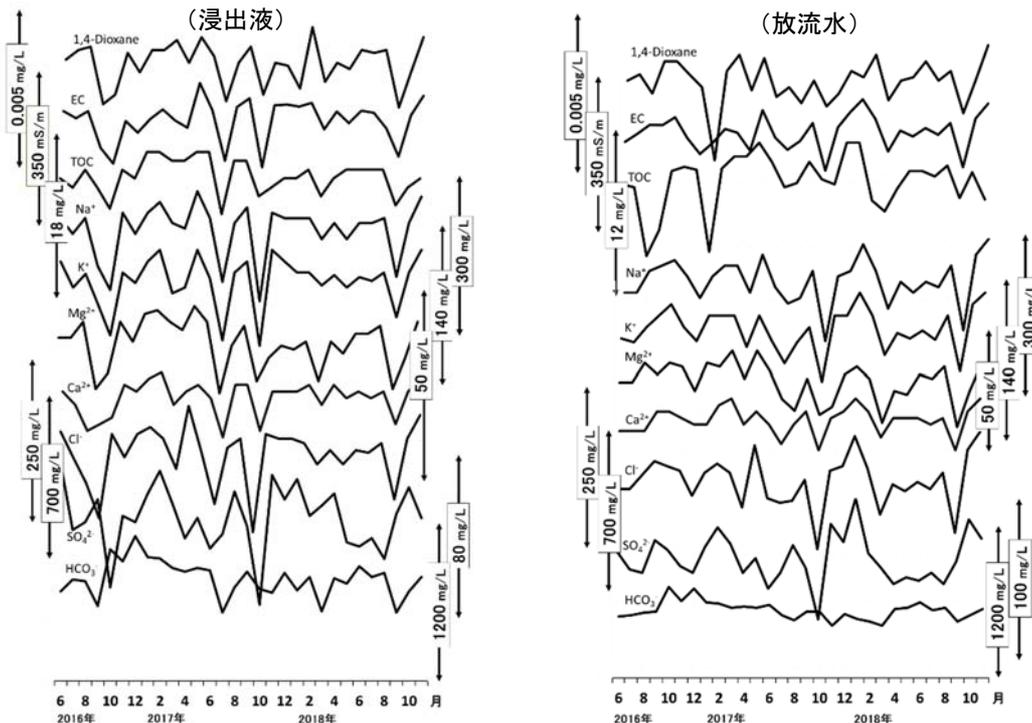


図3 A処分場の1,4-ジオキサンとその他項目の推移

度低下ではないと考えられる。一方、TOCは1,4-ジオキサンと同様に大きく濃度が低下していた。1,4-ジオキサンとTOCが同時に濃度減少した事象は2016年8月にも見られた。調査期間におけるA処分場の水処理状況を調査したところ、2017年1月については採水2日前に、2016年8月については採水23日前に活性炭吸着塔の活性炭の交換を実施したことが判明した。調査期間において活性炭の交換を実施したのは前述の2回と2018年10月の合計3回であった。そこで2018年10月の活性炭交換に合わせて詳細調査を実施した。その結果を図4に示す。活性炭交換の4日後では放流水中の1,4-ジオキサンの濃度が0.0016mg/Lと通常の2分の1程度に低下していた。11日後以降は放流水中の1,4-ジオキサンの濃度低下は見られず、1,4-ジオキサンの濃度低下は一時的であった。これらのことから、活性炭の交換が1,4-ジオキサンとTOCの濃度低下の原因と考えられた。

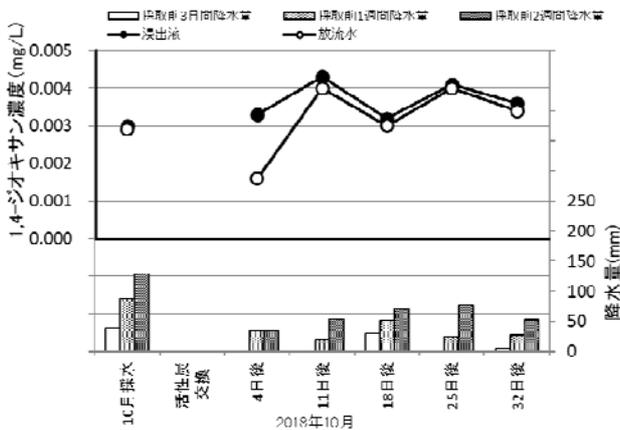


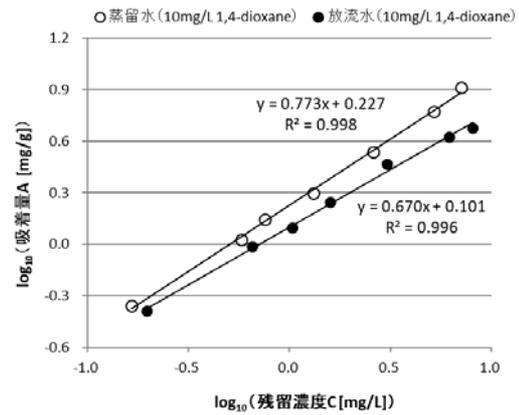
図4 活性炭交換に係る詳細調査結果

3.3 活性炭による1,4-ジオキサンの除去効果

3.3.1 放流水中における除去効果

最終処分場における調査の結果、活性炭吸着塔の活性炭が放流水中の1,4-ジオキサン濃度に影響していると考えられること、また、1,4-ジオキサンの除去に活性炭が有効であるとの報告例^{8,10)}があることから、市販の活性炭を用いて放流水中における1,4-ジオキサンの吸着等温線を求め、活性炭による1,4-ジオキサンの除去効果について検討した。

蒸留水中及びA処分場の放流水中における1,4-ジオキサンの吸着等温線を図5に示す。蒸留水中の吸着定数Kは1.69、1/nが0.773、放流水中の吸着定数Kは1.26、1/nが0.670と、蒸留水中と比較して放流水中は吸着定数K及び1/nは小さかった。この結果から、蒸留水中と比較して放流水中では1,4-ジオキサンの活性炭吸着量は少ないといえる。この原因は、放流水中には生物処理では除去されない有機物が含まれており (TOC=8.0mg/L)、これらの影



	1/n	log ₁₀ K	K	R ²
蒸留水 (10mg/L 1,4-dioxane)	0.773	0.227	1.69	0.998
放流水 (10mg/L 1,4-dioxane)	0.670	0.101	1.26	0.996

図5 1,4-ジオキサンの吸着等温線 (活性炭a)

響により放流水中の1,4-ジオキサンの活性炭吸着量が減少するものと考えられた。

蒸留水中及び放流水中における1,4-ジオキサンの吸着等温線から、活性炭による1,4-ジオキサンの処理日数(活性炭吸着塔における破過時間(日)¹¹⁾)を評価した。評価

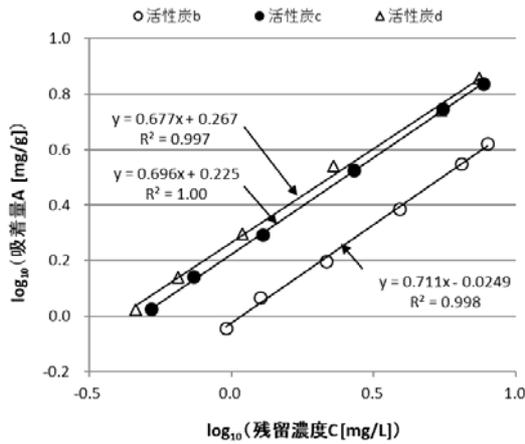
$$tb = (x/m)b \times Mc / Q / (Ci - Cb/2) \dots^{11)}$$

(tb: 破過時間(日), (x/m)b: 吸着塔の破過点吸着能力(g/g), Mc: 吸着塔内活性炭量(g), Q: 処理水量(m³/日), Ci: 流入水中の有機物濃度(mg/L), Cb: 破過有機物濃度(mg/L))

の条件は、処理水量及び活性炭量はA処分場の現状の値を、1,4-ジオキサン濃度を10mg/Lから0.5mg/Lに除去(除去率95%)することとした。評価の結果、処理日数は放流水が1.5日、蒸留水が1.8日であった。放流水と比較して処理日数は増加しているが、大きな増加ではなかった。これらの結果より、活性炭による1,4-ジオキサンの除去については、一時的に可能であるが、その効果の持続が短いことが明らかとなった。また、この結果は、A処分場の一時的な1,4-ジオキサンの濃度低下が比較的短い日数で終了している結果と一致するものであった。

3.3.2 性状が異なる活性炭の除去効果の比較

活性炭の性状の違いによる1,4-ジオキサンの除去効果を比較するため、活性炭b、c及びdを用いて放流水中における1,4-ジオキサンの吸着等温線を求めた。福原ら¹²⁾によれば、活性炭の比表面積の違いについては1,4-ジオキサンの吸着量に特徴的な差は見られず、活性炭表面の塩基性基質が多い場合1,4-ジオキサンの吸着量が増大すると報告している。そこで、活性炭のpH(塩基性基質の量)が異なる活性炭bとc、また、よう素吸着量(活性炭の比表面積に近似することができる⁵⁾)が異なる活性炭c



活性炭	pH	よう素吸着量 (mg/g)	1/n	log ₁₀ K	K	R ²
b	8.3	1155	0.711	-0.0249	0.944	0.998
c	9.8	1134	0.696	0.225	1.68	1.00
d	9.8	1487	0.677	0.267	1.85	0.997

備考：pHとよう素吸着量については表1記載の値を再掲

図6 活性炭の性状による1,4-ジオキサンの吸着等温線の違い（活性炭b～d）

とdを比較することで塩基性基質の量及び活性炭の比表面積の違いによる除去効果を比較した。

結果を図6に示す。吸着定数Kは活性炭bが0.944、活性炭cが1.68、活性炭dは1.85であった。活性炭b～dの吸着定数1/nは0.677～0.711と大きな差はなかった。活性炭bと活性炭cの比較では、吸着定数Kは活性炭cが大きく、塩基性基質の量が多い活性炭のほうが1,4-ジオキサンを多く吸着しており、これまでの報告¹²⁾と同様の結果であった。最終処分場の放流水においても、塩基性基質を多く含む活性炭を用いれば、より効率的に1,4-ジオキサンを除去できると考えられる。活性炭cと活性炭dの比較では、吸着定数Kは活性炭dのほうが若干大きい、ほとんど差はないものと考えられ、これも従来の報告¹²⁾のとおり活性炭の比表面積の違いによる吸着状況の差はないと考えられる。

塩基性基質を多く含む活性炭が1,4-ジオキサンを多く吸着する原因としては、プラスの電荷を持つ塩基性基質と1,4-ジオキサンの酸素原子とが相互作用することにより、吸着平衡が変化（吸着速度が増加し、脱離速度が減少）するためと考えられる。

4. まとめ

- (1) 県内3か所の最終処分場における1,4-ジオキサンの挙動調査の結果、浸出液中の1,4-ジオキサンと降水量の関係は処分場ごとに大きく異なっていた。
- (2) 一部の処分場の浸出液では、1,4-ジオキサンと相関が高い項目（EC, TOC, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺及びCl⁻）が見

られ、1,4-ジオキサンのモニタリング代替項目として利用できると考えられる。

- (3) A処分場の放流水において、1,4-ジオキサンの濃度が大きく減少する事象が見られたが、この原因は活性炭吸着塔の活性炭の交換による影響と考えられた。
- (4) 市販の活性炭を用いて放流水中における1,4-ジオキサンの吸着等温線を求め、活性炭による1,4-ジオキサンの除去効果について検討した結果、一時的ではあるが活性炭により1,4-ジオキサンの除去が可能であることが確認できた。しかし、除去効果の持続は短かった。
- (5) 塩基性基質を多く含む活性炭は1,4-ジオキサンを多く吸着することから、最終処分場の放流水においても、より効率的に1,4-ジオキサンを除去できるものと考えられる。

5. 引用文献

- 1) 中央環境審議会水環境部会 排水規制等専門委員会（第4回）（2010.8.17）：資料7
- 2) 庄司成敬, 安部明美：1,4-ジオキサンおよび界面活性剤の事業所からの排出実態. 用水と廃水, **43**(12), 18-24, 2001
- 3) 井上和幸, 柿澤隆一：1,4-ジオキサンの効率的な前処理方法の検討について. 石川県保健環境センター研究報告書, **48**, 19-24, 2011
- 4) 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27年度版）, 75-77
- 5) 安部郁夫：活性炭の性能評価法. 炭素TANSO, **204**, 200-208, 2002
- 6) 安部郁夫：活性炭吸着の基礎. 環境技術, **20**, 27-32, 1991
- 7) 気象庁：過去の気象データ検索. <http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>（2019.3.29アクセス）
- 8) 三好益美, 藤田久雄：1,4-ジオキサンの生物化学的処理特性（第1報）. 香川県環境保健研究センター所報, **8**, 138-141, 2009
- 9) 志水信弘, 平川周作, 鳥羽峰樹, 池浦太荘, 桜木建治, 大久保彰人：最終処分場浸出水中の1,4-ジオキサンの挙動. 福岡県保健環境研究所年報, **41**, 73-77, 2014
- 10) 倉田泰人：一般廃棄物最終処分場浸出水中の1,4-ジオキサンに関する考察. 第21回廃棄物資源循環学会研究発表会講演集, P2-D4-6, 2010
- 11) 芳倉太郎：活性炭法による水処理. 生活衛生, **41**(5), 161-173, 1997
- 12) 福原知子, 高阪 勉, 石原和宏, 藤井清一, 藤原 学, 安部郁夫：水中1,4-ジオキサンの活性炭吸着特性. 第39回水環境学会年会講演集, 578, 2005