

国立環境研究所特別研究報告

Report of Special Research from the National Institute for Environmental Studies, Japan

SR-40-2001

廃棄物埋立処分における有害物質の
挙動解明に関する研究
(特別研究)

Chemical behavior of hazardous substances from waste landfill

平成10~12年度

FY 1998~2000

NIES



独立行政法人 国立環境研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

国立環境研究所特別研究報告

Report of Special Research from the National Institute for Environmental Studies, Japan

SR-40-2001

廃棄物埋立処分における有害物質の
挙動解明に関する研究
(特別研究)

Chemical behavior of hazardous substances from waste landfill

平成10～12年度

FY 1998～2000

独立行政法人 国立環境研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

特別研究「廃棄物埋立処分における有害物質の挙動解明に関する研究」

(期間 平成10～12年度)

特別研究責任者：森田昌敏

特別研究幹事：安原昭夫

報告書編集担当：安原昭夫

序

本報告書は平成10年度から12年度の3年間にわたって実施した特別研究「廃棄物埋立処分における有害物質の挙動解明に関する研究」の成果を取りまとめたものである。

有害物質による環境汚染が人の健康や生態系に及ぼすリスクを削減するために、製造・使用や排出の規制が強化されている。しかし、排ガスや排水の規制が強化されるに従い、人間活動に伴って排出される有害物質は廃棄物に集まり、最終的には埋立処分地に蓄積されることになる。それゆえ、有害物質のリスク管理を行う上で、埋立処分地の適正管理がとくに重要になってくる。このためには、まず埋立処分地から排出される有害物質を把握し、そのリスクを評価することが必要となる。本特別研究は、平成6年度から9年度まで実施した特別研究「廃棄物埋立処分に起因する有害物質暴露量の評価手法に関する研究」の成果を受けて、埋め立てられる廃棄物に含まれている有害物質を検知し、埋立処分地における有害物質の挙動を把握し、埋立処分地からの浸出水による生物影響を評価する手法を提示することを目的として実施したものである。

廃棄物の焼却処理によるダイオキシン類の排出が社会的に大きな関心を集めたこともあり、廃棄物処理における有害物質の挙動にも目が向けられるようになってきた。循環型社会構築に向けて大きな動きができつつある中で、最終処分である埋立処分の役割は依然として重要であり、これからも活発な調査・研究が行われていくものと考えられる。本研究は、このような状況に先がけて埋立処分における有害物質の挙動を研究したもので、いくつかの代表的な有害物質に関する浸出水への排出挙動を把握することができ、これからの調査・研究の推進や埋立処分地の管理方策を検討するために、有用な知見が整理できたものと考えている。本研究の成果についてさまざまな評価と批判をいただき、廃棄物中の有害物質管理に向けての今後の研究に役立てていきたいと考えている。

なお、本研究は地方自治体や大学などから参加いただいた多くの客員研究員の多大な協力のもとに実施したものである。ここに深く感謝申し上げるとともに、独立行政法人として出発した本研究所の研究活動に、今後ともより一層のご支援をお願いする次第である。

平成13年9月

独立行政法人 国立環境研究所
理事長 合志陽一

目 次

1 研究の目的と経緯	1
1.1 研究の目的	1
1.2 研究の構成	1
2 研究の成果	3
2.1 埋立廃棄物中の有害化学物質の簡易分析法の開発に関する研究	3
2.1.1 廃棄物中の揮発性有機物の簡易分析法の開発	3
2.1.2 廃棄物中の中高沸点有機物の簡易分析法の開発	4
2.2 埋立廃棄物に存在する有害化学物質の溶出挙動に関する研究	9
2.2.1 ホウ素に関する研究	9
2.2.2 廃棄物埋立地からの化学物質の溶出挙動に関する研究	22
2.2.3 小型カラム実験による化学物質の溶出挙動に関する研究	40
2.2.4 浸出水の水処理における化学物質の動態	46
2.3 埋立処分に起因する有害化学物質の生物影響の評価に関する研究	48
2.3.1 浸出水及び放流水のサンプリング	49
2.3.2 遺伝毒性のモニタリング	50
2.3.3 環境ホルモン（エストロゲン活性）のモニタリング	51
2.3.4 生物影響評価としての微生物による毒性モニタリングの今後の展望	53
[資料]	
I 研究の組織と研究課題の構成	57
1 研究の組織	57
2 研究課題と担当者	58
II 研究成果発表一覧	59
1 誌上发表	59
2 口頭発表	62

1 研究の目的と経緯

1.1 研究の目的

廃棄物は人間活動の増大・物質文明の発達に伴い、発生量が増大するとともにその性状や含まれている化学物質についても多様な広がりを見せている。また、国際的にも越境移動問題、発展途上国における大都市周辺でのごみの山問題等、今後の人間活動の根幹に係る緊急かつ重大な解決すべき環境問題となっている。

我が国においても廃棄物は経済の成長に伴い、その量は増大し、質的にも多様化している。廃棄物の焼却処理についてはダイオキシン問題など、いくつかの重要な問題点はあるものの、対策技術の進歩により解決の糸口が見えつつある。一方、廃棄物の最終処分である埋立処分については、埋立処分地からの浸出水・漏出水による環境水の汚染や、埋立処分地から大気中に揮散していく有害物質による大気汚染などによって、人の健康あるいは生態系への影響が危惧されている。

国立環境研究所で過去に実施された特別研究の成果によって、埋立処分に起因する有害化学物質の排出状況はかなり明らかになってきたが、埋め立てられる廃棄物中に含まれている有害物質の分析データは皆無に等しい。その原因は廃棄物中の有害物質の有無を迅速かつ簡便に検査する手法がまだ確立されていないことによる。廃棄物は複雑多岐な物質の集合体で、その形態もさまざまである。浸出水から高頻度・高濃度で検出されている物質群はホウ素や1,4-ジオキサンおよび人為起源の有機物、特にプラスチックに関係する物質などである。ホウ素の起源についてはいくつかの諸説があるものの明確な結論には至っていない。水環境基準項目であるホウ素が埋立地からしばしば高濃度で排出されていることは極めて憂慮すべきことであり、水環境保全の点からも埋立処分におけるホウ素の挙動を解明することは緊急の課題である。1,4-ジオキサンやプラスチック関連物質（リン酸エステル類、フェノール類など）が廃棄物中にもともと含まれていたものか、あるいは廃棄物中に含まれていた物質から化学的あるいは微生物的变化によって生成してきたものか、という点については学術的な報告もほとんど無く、不明である。これらの点を解明するためには、廃棄物中に含まれている物質と埋立処分地から排出される物質の因果関係を明らかにする必要がある。これらの

データに基づいて、生物影響評価を行い、さらに埋立処分に伴うリスク評価・リスク管理を行うことが、現在、社会的にも緊急に求められている。また、埋立処分に係る有害物質の挙動を解明することにより、既に埋立が終了した処分地においても今後どのような監視体制が必要かを明らかにできる。

本特別研究では、廃棄物そのものに含まれる有害化学物質の総括的かつ迅速・簡便な検査法を開発して、埋め立てられる廃棄物中の有害物質と埋立地浸出水中に溶出してくる有害物質との因果関係を明らかにすると共に、埋立処分に起因する有害化学物質の排出挙動・生成機構を解明する。さらに排出された有害化学物質による生態影響を調べて、埋立処分に伴うリスク評価・リスク管理についても検討を行う。

1.2 研究の構成

特別研究は、次の各サブテーマに分かれて行われた。

(1) 埋立廃棄物中の有害化学物質の簡易分析法の開発に関する研究

有害化学物質のうち、無機成分については通常使用されるICP分析法やイオンクロマトグラフィーを適用することでスクリーニング的分析が可能である。それに対して、有機成分は対象となる物質だけでも数百種類に上り、通常環境分析で使用される高度な分析法は正確な分析値を得るには最適の方法であるが、試料処理やデータ解析に多大の時間と労力を要するという欠点がある。増大する廃棄物処理に対応するためには、従来の分析法は適用できないため、半定量的ではあるが、迅速・簡便に同定・定量を行う新たな分析手法が必要である。廃棄物試料を加熱して気化した成分を捕集したり、高温での短時間抽出法で化学物質を取り出し、GC/MSで分析する手法を開発する。

(2) 埋立廃棄物に存在する有害化学物質の溶出挙動に関する研究

排水基準や廃棄物最終処分の構造基準などが見直されるなかで、廃棄物埋立地から排出される有害化学物質の挙動を解明することは行政的にも学問的にも極めて大きな貢献となる。現在までに実施されてきた特別研究で明らかとなった高頻度あるいは高濃度で検出される有害化

学物質を中心に研究を進める。

1) 無機系化学物質についての研究

ホウ素に的を絞って、それらの起源を明らかにするとともに、排出・溶出挙動を調べて、排出・溶出に影響する因子を明確にし、今後の廃棄物埋立処分における排出・溶出の防止対策についても検討する。実験はモデル実験を中心にを行い、実際の埋立処分地での測定データも参考にして進める。

2) 有機系化学物質についての研究

リン酸エステルなどのプラスチック添加物、1,4-ジオキサン、ビスフェノール A などのフェノール類を中心に、起源、生成機構、溶出挙動を明らかにし、今後の廃棄物埋立処分における排出・溶出の防止対策についても検討する。実験はモデル埋立実験を中心に行うが、一部については実際の埋立処分地で採取した浸出水を使用し行う。

(3) 埋立処分に起因する有害化学物質の生物影響の評価に関する研究

廃棄物埋立処分場からの浸出水から高濃度で検出されているプラスチック添加物などは有害性の疑われているものもあり、埋立処分場周辺生態系を構成する生物への影響が危惧されている。これらの浸出水中に存在する化学物質の生物影響を評価するために、細胞毒性や遺伝毒性などを中心に早期検出システムの開発を行い、実際の埋立処分場浸出水を使用した調査に応用した。

【謝 辞】

本特別研究を実施するにあたり、埋立処分場における調査や試料の採取が不可欠であり、多くの関係者のご協力やご指導をあおいだ。ここに、深甚なる謝意を表し、関係者各位にお礼を申し上げたい。

2 研究の成果

2.1 埋立廃棄物中の有害化学物質の簡易分析法の開発に関する研究

2.1.1 廃棄物中の揮発性有機物の簡易分析法の開発

廃棄物から水系へ溶出する化合物については前の特別研究で調査が行われ、1,4-ジオキサン、リン酸エステル類、フェノール類等が高頻度・高濃度で検出されている。これらの物質群の多くはプラスチック添加物であることから、プラスチック関連物質の挙動を把握することが重要である。廃プラスチックから揮発する化合物を迅速に測定する手法として、ステンレス管（内径5mm、長さ65mm）に細断した廃プラスチックを充てんし、90℃で10分間加熱、気化する物質をヘリウムガスの気流で炭素系吸着剤に運び、吸着捕集させ、加熱脱着してGC/MSで分析する方法を開発して検証した。

表1に分析対象物質と検出用モニターイオンを示した。廃プラスチック関連製品20試料について、分析を行った結果を表2に示した。予想外に揮発性成分が少なかったが、プラスチック類から多くの揮発性成分が揮散することの方が異常であるため、この結果は妥当である。アルカンが多く検出されているが、自然起源のものも考えられ、毒性もほとんどないと考えられることから、問題

表1 分析対象物質と検出用モニターイオン

分析対象物質	モニターイオン
直鎖アルカン (C ₆ ~C ₂₂)	85, 57
芳香族炭化水素類	
トルエン	92, 91
ジメチルベンゼン	91, 106
エチルベンゼン	91, 106
スチレン	104, 78
メチルエチルベンゼン	105, 120
1,4-ジオキサン	88, 58
アジピン酸ジメチル	114, 143
アジピン酸ジエチル	111, 157
アジピン酸ジビニル	111, 155
アジピン酸ジプロピル	129, 171
アジピン酸ジイソプロピル	129, 171
アジピン酸ジブチル	129, 185
アジピン酸ジイソブチル	129, 185
リン酸トリメチル	110, 109
リン酸トリエチル	99, 155
リン酸トリブチル	99, 155
フタル酸ジメチル	163, 194
フタル酸ジエチル	149, 177
フタル酸ジプロピル	149
フタル酸ジブチル	149
フタル酸ジイソブチル	149

表2 廃プラスチック関連製品から検出された化学物質

No.	廃プラ製品	検出された化学物質
1	ポリエチレン製品1	C10~C18, フタル酸ジブチル(微量)
2	ポリエチレン製品2	C12~C14, ブチルヒドロキシトルエン
3	ポリエチレン製品3	C10~C18(偶数炭素>奇数炭素), フタル酸ジブチル(微量)
4	ポリエチレン製品4	C12, C14, C16, C18, C20, ブチルヒドロキシトルエン
5	ポリエチレンテレフタレート製品	なし
6	ポリプロピレン製品	C14~C18, トルエン, フタル酸ジブチル
7	ポリスチレン製品1	C14, C16~C18, ベンゼン, トルエン, スチレン, キシレン, メチルエチルベンゼン, フタル酸ジブチル, フタル酸ジメチル(微量), フタル酸ジエチル(微量)
8	ポリスチレン製品2	C15~C18, スチエン, トルエン, キシレン, エチルベンゼン, メチルエチルベンゼン, フタル酸ジブチル(微量)
9	ポリスチレン製品3	C15~C18, スチエン, トルエン, キシレン, エチルベンゼン, メチルエチルベンゼン, フタル酸ジメチル(微量), フタル酸ジブチル(微量)
10	ポリスチレン製品4(リサイクル品)	C14~C18, ベンゼン, ブチルヒドロキシトルエン, トルエン(微量), フタル酸ジブチル
11	ポリウレタン製品1	トルエン, スチレン, フタル酸ジブチル
12	ポリウレタン製品2	C17~C21, フタル酸ジブチル, ブチルヒドロキシトルエン, トルエン(微量), フタル酸ジメチル(微量), フタル酸ジエチル(微量)
13	ポリウレタン製品3	C10~C21, フタル酸ジブチル
14	ポリウレタン製品4	C13~C19, フタル酸ジブチル, フタル酸ジメチル(微量)
15	ポリウレタン製品5	C16, C17
16	ポリ塩化ビニル製品1	C15~C20, フタル酸ジブチル, トルエン, リン酸トリブチル(微量), エチルベンゼン(微量), スチレン(微量), キシレン(微量)
17	ポリ塩化ビニル製品2	C11~C18, トルエン(微量)
18	ポリ塩化ビニル製品3	C14~C19, トルエン, キシレン
19	ポリ塩化ビニリデン製品	C14~C20, トルエン(微量)
20	シリコン製品	C10~C18, シロキサン, トルエン(微量)

とならない。ポリスチレン製品からのスチレン、シリコン製品からのシロキサンは樹脂製造の未反応物と考えられる。フタル酸エステル類やブチルヒドロキシトルエンはプラスチック添加物として多用されているもので、検出されても不思議ではない。ベンゼン、トルエン、キシレンなどは一部製造原料に由来したと考えられるが、大気中からプラスチック表面に吸着した部分も含まれると推測される。

この分析法はプラスチックを細断する時間を除けば、1時間以内に必要のデータが得られ、十分実用に使える。ただし、水分を含む試料では加熱によって大量の水蒸気が発生するため、この手法は使えない。水分を含む試料については、以下に述べる迅速分析法を開発した。

ヘッドスペースガス分析用バイアル（内容積20ml）に含水廃棄物（焼却灰など）を1/2～1/3容積まで充てんし、密栓して70℃で15分間加熱し、固相マイクロ抽出用ファイバー表面に揮発してきた有機成分を吸着濃縮し、GC/MSで分析する手法を開発した。この方法の信頼性を高めるために、バイアルの加熱温度、加熱時間を検討した結果、上記の分析条件が最適であることを確かめた。バイアルを高温にしすぎると、試料マトリックスによる有機成分の分解が起こることを確かめた。最適条件での本分析法による回収率の結果を表3に示した。回

収実験は焼却灰を対象にして、サロゲート化合物を用いた内標準法で行った。回収率は一般に高めの値を示し、中には140%のものもある。変動係数は最大でも17%で、満足すべき範囲に入っている。この方法は含水試料だけでなく、プラスチック製品にも適用できることが判明した。

この方法でプラスチック製品12種類、焼却飛灰2種類、焼却残灰3種類を試料として、揮発性有機物を分析した結果を表4に示す。プラスチック製品から検出された物質は表2に記載された物質と大差ないが、今回の方法ではポリスチレン製品からスチレン二量体、三量体であるDPP、DPB、DPCB、PPETが検出された。一方、焼却灰からは、アルカン類や芳香族炭化水素類以外にクロロベンゼン類やテトラクロロエチレン、1,4-ジオキサンが検出されたことが興味を引く。本方法により、含水試料でも短時間に、揮発性有機成分の有無を調べることが可能になった。ただ、定量性については、入手できるサロゲート化合物に限られるため、さらに検討の必要がある。

2.1.2 廃棄物中の中高沸点有機物の簡易分析法の開発

(1) クロロベンゼン類に関する検討

マイクロ波加速抽出法(MAE法)は、試料と溶媒を耐

表3 ヘッドスペース法と固相マイクロ抽出法の組み合わせによる簡易分析法における回収率

化合物名	モニターイオン	回収率(%)	変動係数(%)
1,4-ジオキサン	88, 58	100	10
クロロベンゼン	112, 114	94	9.4
エチルベンゼン	106, 91	120	3.0
m-/p-キシレン	106, 91	94	6.1
スチレン	104, 78	81	4.2
1-ノネン	69, 83	140	14
4-/3-ノネン (E-)	126, 69	110	9.0
ノナン	85, 57	130	12
2-ノネン (E-)	126, 70	100	7.7
シクロオクタン	112, 69	110	7.0
o-クロロトルエン	126, 91	120	5.8
p-クロロトルエン	126, 91	85	14
1,2,4-トリメチルベンゼン	105, 120	140	1.8
m-ジクロロベンゼン	146, 148	96	2.7
p-ジクロロベンゼン	146, 148	91	1.9
o-ジクロロベンゼン	146, 148	100	1.1
テトラヒドロナフタレン	104, 132	120	4.7
1,3,5-トリクロロベンゼン	182, 180	110	3.4
ナフタレン	128, 127	110	2.1
1,2,4-トリクロロベンゼン	182, 180	110	3.3
1,2,3-トリクロロベンゼン	182, 180	100	2.6
シクロノナン	98, 83	85	4.3
ヘキサクロプロタジエン	225, 260	120	8.7
1,8-ジメチルナフタレン	156, 141	94	17
アセナフテン	153, 154	96	12

分析回数：5回

表4 ヘッドスペース法と固相マイクロ抽出法を組み合わせた分析法で検出された揮発性有機成分

No.	試料名	検出された有機成分
1	ポリエチレン製品1	C ₁₀ ~C ₂₀ 、フタル酸ジブチル、エチルベンゼン (微量)、キシレン (微量)
2	ポリエチレン製品2	C ₁₀ 、C ₁₂ 、C ₁₄ 、C ₁₆ 、C ₁₈ 、C ₂₀ 、C ₂₂ 、フタル酸ジブチル、ジブチルヒドロキシトルエン、エチルベンゼン (微量)、キシレン (微量)、スチレン (微量)、ナフタレン (微量)
3	ポリエチレン製品3	C ₁₀ ~C ₁₈ (偶数炭素>奇数炭素)、C ₂₀ 、C ₂₂ 、エチルベンゼン、キシレン、p-ジクロロベンゼン、ナフタレン、フタル酸ジブチル
4	ポリプロピレン製品1	C ₁₂ ~C ₂₀ 、トルエン、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジブチル、エチルベンゼン (微量)、キシレン (微量)、p-ジクロロベンゼン (微量)、ナフタレン (微量)、フタル酸ジエチル (微量)
5	ポリプロピレン製品2	C ₁₀ ~C ₁₈ 、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、p-ジクロロベンゼン、ナフタレン
6	ポリスチレン製品1	トルエン、エチルベンゼン、キシレン、スチレン、p-ジクロロベンゼン、1,3,5-トリクロロベンゼン、ナフタレン、DPP、シス-DPCB、DPB、トランス-DPCB、aa-PPET、ae-PPET、ea-PPET、ee-PPET、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジブチル、C ₁₃ ~C ₁₉ (微量)、ベンゼン (微量)、フタル酸ジメチル (微量)、フタル酸ジエチル (微量)
7	ポリスチレン製品2	C ₁₀ ~C ₂₀ 、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、スチレン、p-ジクロロベンゼン、ナフタレン、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジメチル (微量)、フタル酸ジエチル (微量)
8	ポリスチレン製品3	C ₁₀ ~C ₂₃ 、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、スチレン、p-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、ナフタレン、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジブチル、1,3,5-トリクロロベンゼン (微量)、フタル酸ジメチル (微量)、フタル酸ジエチル (微量)
9	ポリウレタン製品1	C ₁₄ ~C ₁₉ 、フタル酸ジブチル、ジブチルヒドロキシトルエン、トルエン (微量)、エチルベンゼン (微量)、キシレン (微量)、スチレン (微量)
10	ポリウレタン製品2	C ₁₄ ~C ₁₉ 、トルエン、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジブチル、エチルベンゼン (微量)、キシレン (微量)、スチレン (微量)、ナフタレン (微量)、フタル酸ジエチル (微量)
11	ポリ塩化ビニル製品1	C ₁₂ ~C ₁₇ 、トルエン、フタル酸ジブチル、エチルベンゼン (微量)、キシレン (微量)
12	ポリ塩化ビニル製品2	C ₁₂ ~C ₂₁ 、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、スチレン、p-ジクロロベンゼン、ナフタレン、フタル酸ジブチル
13	焼却飛灰1	C ₁₀ ~C ₁₅ (偶数炭素>奇数炭素)、ベンゼントルエン、エチルベンゼン、キシレン、1,4-ジオキサン、テトラクロロエチレン (微量)
14	焼却飛灰2	なし
15	焼却残灰1	C ₉ ~C ₁₉ 、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、スチレン、p-ジクロロベンゼン、ナフタレン、DPP、DPB、トリクロロエチレン (微量)、テトラクロロエチレン (微量)、クロロベンゼン (微量)、1,3,5- & 1,2,4-トリクロロベンゼン (微量)
16	焼却残灰2	C ₉ ~C ₁₉ 、ベンゼン、トルエン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、エチルベンゼン、キシレン、スチレン、o-, m- & p-ジクロロベンゼン、1,3,5- & 1,2,4-トリクロロベンゼン、ナフタレン、DPP、DPB
17	焼却残灰3	C ₉ ~C ₁₅ 、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、スチレン (微量)、p-ジクロロベンゼン (微量)

DPP : 1,3-ジフェニルプロパン
 DPCB : 1,2-ジフェニルシクロブタン
 DPB : 2,4-ジフェニル-1-ブテン
 PPET : 1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン

表5 各抽出法の抽出条件

抽出方法	試料	抽出溶媒	抽出時間
マイクロ波抽出	飛灰(3g)	アセトン/ヘキサン (1:1) 30ml	15+20分
ソックスレー抽出	飛灰(3g)	アセトン/ヘキサン (1:1) 150ml	6時間
超音波抽出	飛灰(3g)	アセトン/ヘキサン (1:1) 30ml	15分

圧容器に封入し、マイクロ波を照射することによって高温・高圧下で抽出を行う方法である。MAE法は標準的なソックスレー抽出が数時間程度の時間を要するのに対し、数十分程度の時間で抽出が行えること、また抽出溶媒が少量で済むことなど分析時間の短縮を図る上で有用な抽出方法と考えられる。今回は飛灰試料中のクロロベンゼン類の抽出について、MAE法、ソックスレー抽出、超音波抽出の比較を行い、有用性について検討した。

抽出方法を表5に示す。MAE法ではマイクロ波出力を600W、抽出温度を130℃に設定した(15分で設定

温度まで昇温し、20分設定温度に保持)。抽出液を脱水・濃縮後、GC/MSでクロロベンゼン類を定量した。

MAE法での各異性体の濃度とソックスレー抽出法、超音波抽出法での濃度との比を図1に示した。全異性体にわたってMAE法がソックスレー抽出法、超音波抽出法よりも高い濃度を示し、飛灰中のクロロベンゼン類の分析においてはMAE法がこれらの抽出法の代替として適用できることが示された。

(2) クロロフェノール類に関する検討

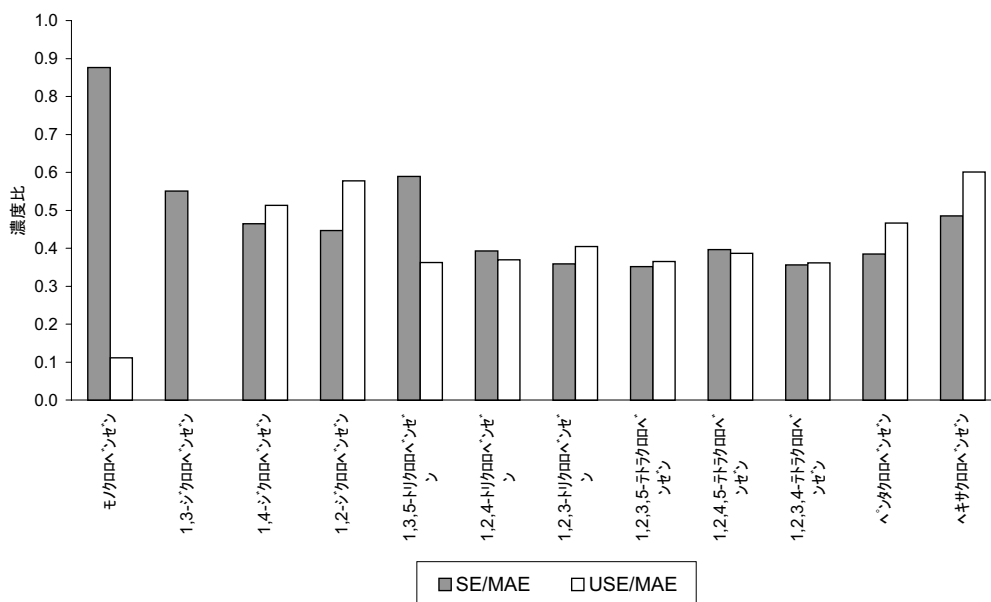


図1 マイクロ波抽出による各異性体の濃度とソックスレー抽出と超音波抽出での濃度との比
MAE;マイクロ波抽出, SE;ソックスレー抽出, USE;超音波抽出

焼却灰中のクロロベンゼン類の迅速抽出にマイクロ波加速抽出法(MAE法)が適用できることは前述の研究で示唆されたが、同様にダイオキシンの前駆物質とされるクロロフェノール類についてもMAE法を適用して、抽出条件を検討した。

クロロベンゼン類(塩素数3~6)及びクロロフェノール類(塩素数1~5,ただし2,3,6-三塩化フェノールと2,3,5,6-四塩化フェノールを除く)について、飛灰3gに各異性体15 μ gを添加し、アセトン/ヘキサン(1:1)30mlでMAE法(130 $^{\circ}$ C,20分)により抽出した場合の回収率を、ソックスレー抽出法(SE法,アセトン/ヘキサン(1:1)120ml,6時間)による回収率と比較した結果を図2に示す。

クロロベンゼン類においてはソックスレー抽出法と同程度の回収率が得られているが、クロロフェノール類ではMAE法の回収率が低く、特に塩素数の多い異性体で回収率の低下が顕著であった。

次に、MAE法で抽出溶媒を変えてクロロフェノール類の回収率を求めた結果を図3に示す。ヘキサン/アセトン(1:1)に加えて、ベンゼン/メタノール(1:1),ベンゼン/メタノール(4:1),ヘキサン/アセトン(1:4),ヘキサン/アセトン(1:4),ヘキサン/ジクロロメタン(1:1)で抽出を行った。それぞれ30mlを使用し、抽出温度と時間は同一条件とした。ヘキサン/アセトンの溶媒系は、アセトンの割合を増やすと回収率が著しく減少した。ヘキ

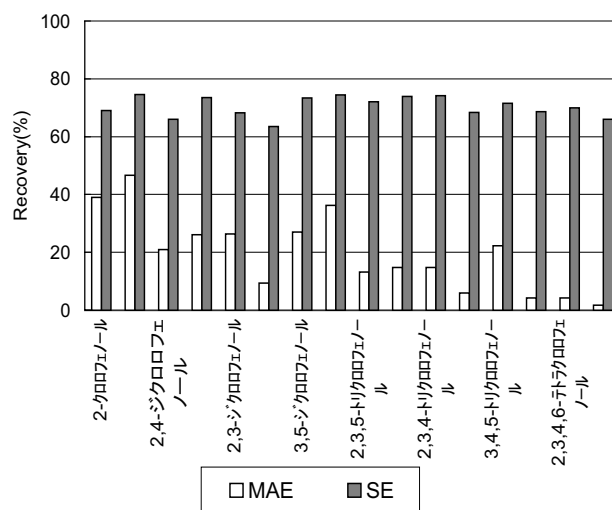
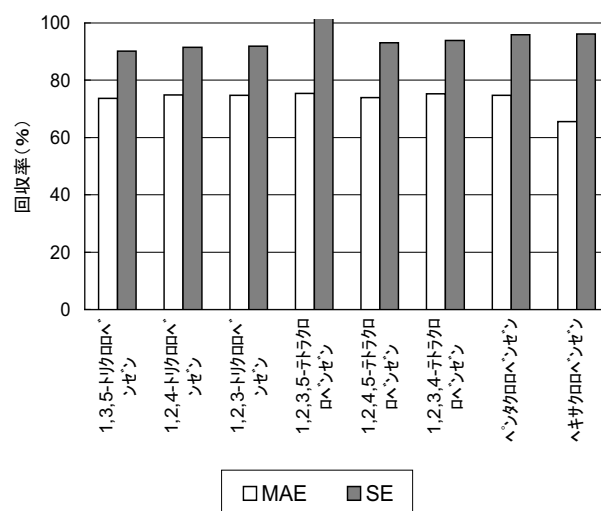


図2 マイクロ波抽出法(MAE法)とソックスレー抽出法(SE法)によるクロロベンゼン類とクロロフェノール類の添加回収率の差違

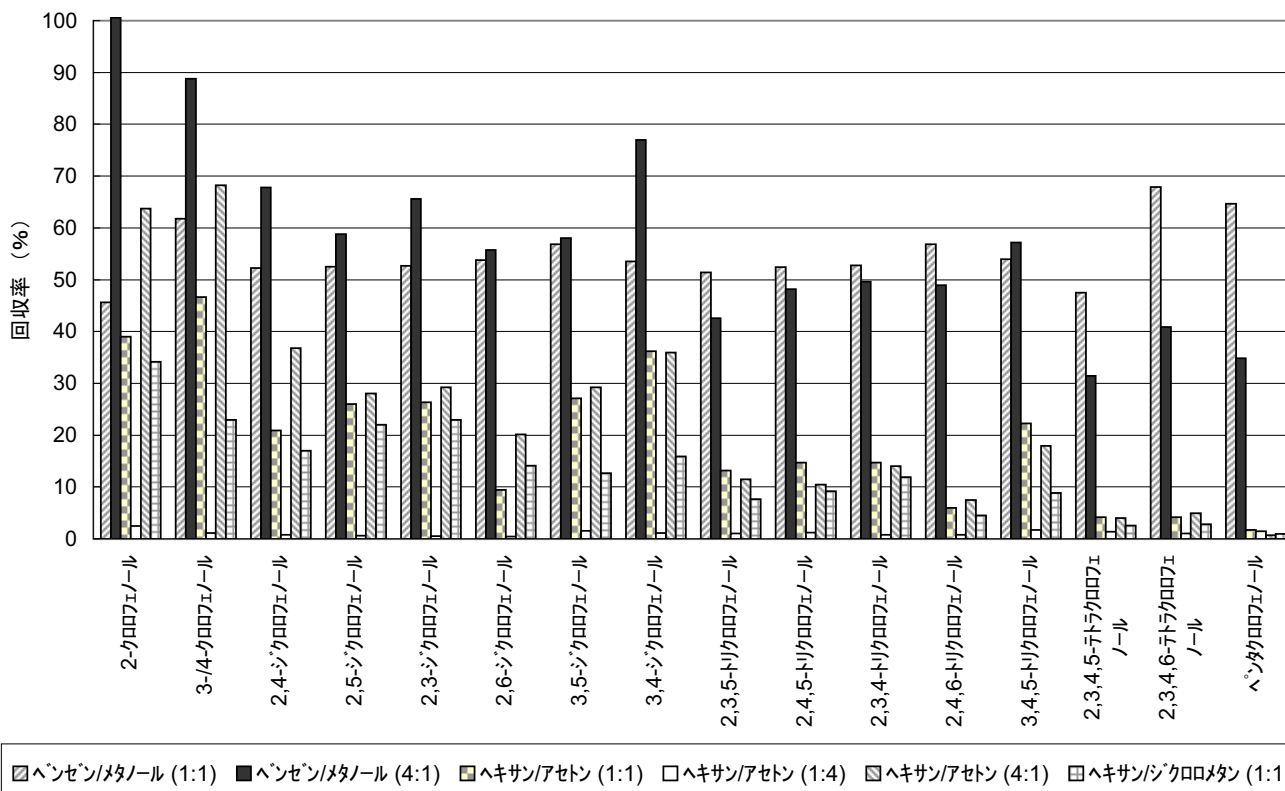


図3 マイクロ波抽出法 (MAE 法) で抽出溶媒を変えたときのクロロフェノール類の添加回収率

サン/ジクロロメタンの溶媒系は回収率が悪かった。最終的に、ベンゼン/メタノールの溶媒系が概ね高い回収率を示した。特に塩素数の多いクロロフェノール類で顕著に回収率が向上した。

抽出温度を 70℃から 150℃まで変えた場合、クロロフェノール類では抽出温度の上昇に伴って回収率が低下する傾向が見られた。クロロベンゼン類ではクロロフェノール類と異なり、抽出温度と回収率の関係は明確ではなかった。

(3) 多環芳香族炭化水素に関する検討

多環芳香族炭化水素 (PAHs) についても、同様に添加回収実験を行い MAE 法の有効性について検討した。

焼却灰試料 3g に PAHs 溶液 150 μ l (ナフタレン, アセナフチレンアセナフチレン, アセナフテン, フルオレン, フェナントレン, アントラセン, フルオランテン, ピレン, ベンゾ[a]アントラセン, クリセン, ベンゾ[b]フルオランテン, ベンゾ[k]フルオランテン, ベンゾ[a]ピレン, ジベンゾ[a,h]アントラセンを各 12 μ g, インデノ[1,2,3-cd]ピレン, ベンゾ[ghi]ペリレンを各 8 μ g 含む) を添加し, アセトン/ヘキサン (1:1) 30 ml で MAE 法 (110℃, 20分) により抽出した場合の回収率を, ソックスレー抽出法 (アセトン/ヘキサン (1:1) 120 ml, 6時間) による回収率と比較した結果を表 6 に示す。

ナフタレンやアセナフチレンなど低分子量の PAHs

表6 マイクロ波抽出法とソックスレー抽出法による多環芳香族炭化水素類の回収率

化合物	ナフタレン	アセナフチレン	アセナフテン	フルオレン	フェナントレン	アントラセン	フルオランテン	ピレン
SE	93.1	78.5	113	113	120	86.7	111	111
MAE	133	102	110	108	111	77.0	95.5	94.7

化合物	ベンゾ[a]アントラセン	クリセン	ベンゾ[b]フルオランテン	ベンゾ[k]フルオランテン	ベンゾ[a]ピレン	インデノ[1,2,3-cd]ピレン	ジベンゾ[a,h]アントラセン	ベンゾ[ghi]ペリレン
SE	109	115	120	105	96.2	96.2	94.1	90.4
MAE	80.1	80.9	76.9	63.2	53.7	51.3	47.4	47.2

SE: ソックスレー抽出法、MAE: マイクロ波抽出法

ではソックスレー抽出法の回収率がやや低く、ベンゾ[ghi]ペリレンなど高分子量のPAHsではMAE法の回収率が低いという結果となった。ソックスレー抽出法で低分子量PAHsの回収率が悪いのは、抽出時間が長いためにこれらのPAHsが揮散したものと考えられる。MAE法では分子量が大きくなるほど回収率の低下が顕著になる傾向がある。これは、PAHsの環数が増えることによって、焼却灰中の未燃炭素へより吸着されやすくなり、結果としてMAE法で回収されなかったためと考えられる。

抽出溶媒を変えた場合の抽出率について検討を行った。使用した溶媒は、アセトン/ヘキサン(1:1)に加え、ベンゼン/メタノール(1:1)、ベンゼン/アセトン(1:1)である。それぞれ30mlを使用し、抽出温度と時間は同条件とした。結果を表7に示す。

アセトン/ヘキサン(1:1)に比べて、ベンゼン/メタノール(1:1)、ベンゼン/アセトン(1:1)で回収率が改善されたことがわかる。特に高分子量のPAHsで抽出率が改善されている。

抽出温度を70℃から130℃と変えた場合で抽出率の変化をみた。抽出溶媒はクロロフェノール類で抽出効率が最もよかったベンゼン/アセトン(1:1)を使用した。結果を表8に示す。

クロロフェノール類の場合と同様、抽出温度が低いほど回収率が高いという結果になった。130℃の試料において、ナフタレン、アセナフチレン、フルオレン、フェナントレンの回収率が異様に高くなる現象が見られた。

以上、焼却灰試料中のクロロベンゼン類、クロロフェノール類、PAHの迅速抽出法としてMAE法を検討した結果、クロロベンゼン類についてはソックスレー抽出法など既存の抽出法と比較して遜色ない回収率を示し、十分代替できることがわかった。クロロフェノール類やPAHsについては、高塩素数のクロロフェノール類や高分子量のPAHsで既存の抽出法よりも回収率が劣る傾向にあることがわかった。しかしながら、抽出溶媒にベンゼンなど芳香族系の溶媒を用いることや抽出温度を低めに設定することなどにより抽出率は改善されるので、こうした手法や適当なサロゲート物質を導入して回収率の補正を図ることで、既存の抽出法を代替できると考えられる。

最後に、MAE法を実試料中のPAHsの分析に適用した例を示す。廃棄物試料(廃プラスチック及びシュレッダーダスト)約1gをMAE法(ベンゼン/アセトン(1:1)30ml, 110℃, 20分)で抽出し、グラスファイバーろ紙でろ過後、脱水・濃縮してGC/MSで定量した。結果を図4に示す。シュレッダーダストに多くのPAHsが含ま

表7 抽出溶媒を変えた場合の多環芳香族炭化水素類の回収率

化合物	ナフタレン	アセナフチレン	アセナフテン	フルオレン	フェナントレン	アントラセン	フルオランテン	ピレン
A/H(1:1)	133	108	111	107	111	77.0	95.5	94.7
B/M(1:1)	120	138	122	124	135	105.6	105.2	104.8
B/A(1:1)	104	107	101	105	129	102.1	108.6	108.1

化合物	ベンゾ[a]アントラセン	クリセン	ベンゾ[b]フルオランテン	ベンゾ[k]フルオランテン	ベンゾ[a]ピレン	インデノ[1,2,3-cd]ピレン	ジベンゾ[a,h]アントラセン	ベンゾ[ghi]ペリレン
A/H(1:1)	80.1	80.9	76.9	63.1	53.7	51.3	47.4	47.2
B/M(1:1)	98.1	91.8	87.6	72.2	77.1	69.4	62.7	56.8
B/A(1:1)	110	98.6	105	82.9	90.7	89.4	77.3	75.1

A/Hはアセトン/ヘキサン、B/Mはベンゼン/メタノール、B/Aはベンゼン/アセトン

表8 抽出温度を変えた場合の多環芳香族炭化水素類の回収率

化合物	ナフタレン	アセナフチレン	アセナフテン	フルオレン	フェナントレン	アントラセン	フルオランテン	ピレン
70℃	103.0	109.9	106.1	111.3	131.7	108.8	112.9	112.4
90℃	100.7	111.9	105.6	111.2	134.7	107.7	111.8	111.3
110℃	106.2	108.5	102.8	107.2	132.0	100.0	103.9	103.3
130℃	316.9	143.6	72.3	143.5	255.5	91.3	107.6	92.4

化合物	ベンゾ[a]アントラセン	クリセン	ベンゾ[b]フルオランテン	ベンゾ[k]フルオランテン	ベンゾ[a]ピレン	インデノ[1,2,3-cd]ピレン	ジベンゾ[a,h]アントラセン	ベンゾ[ghi]ペリレン
70℃	120.2	104.4	115.6	92.9	104.2	107.7	94.1	86.3
90℃	118.0	100.7	112.7	87.1	98.9	104.5	88.8	81.4
110℃	106.8	92.2	102.6	78.6	88.2	92.9	76.4	73.4
130℃	84.7	85.3	87.2	56.1	69.4	82.2	55.7	58.1

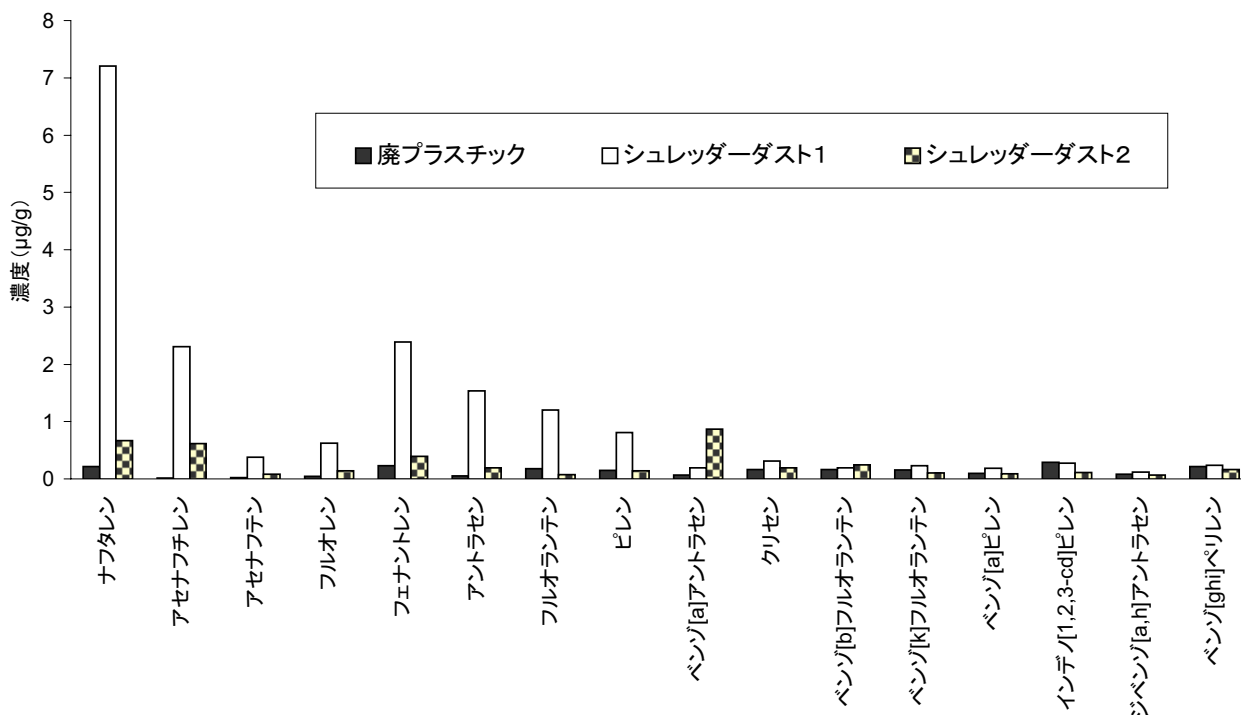


図4 廃棄物試料中の多環芳香族炭化水素類の濃度

まれていたことは意外であった。

2.2 埋立廃棄物に存在する有害化学物質の溶出挙動に関する研究

2.2.1 ホウ素に関する研究

国立環境研究所の特別研究「廃棄物埋立処分に起因する有害物質暴露量の評価手法に関する研究」（1994～1997年）で、地方公害研究所等との共同研究によって行われた日本国内29カ所の廃棄物埋立処分場浸出水原水の化学成分分析で、当時水質環境基準要監視項目指針値であった0.2 mg/lを10倍以上超過するホウ素濃度がしばしば検出された。その結果をうけ、埋立処分場浸出水中ホウ素が何に由来するものなのか、その起源を解明するために研究を行った。起源解明はホウ素の環境負荷低減化に向けた、最も基本的なステップである。この目的のために、①埋立地浸出水をめぐるホウ素の動態 ②統計的手法による浸出水中ホウ素の起源推定 ③各種廃棄物中ホウ素含有量・溶出量の実測 ④ホウ素起源を疑われる廃棄物からのホウ素の溶出挙動 ⑤ホウ素の存在形態の解析の5項目について研究を行った。

(1) 浸出水及び廃棄物中ホウ素に関する調査

埋立地浸出水あるいは廃棄物中ホウ素に関する既存の

情報はきわめて限られている。1970年代には、石炭灰（コールフライアッシュ）廃棄場に由来するホウ素地下水汚染がアメリカで問題となり、石炭灰が高濃度のホウ素を含有すること、石炭灰に含まれるホウ素は溶出性が高いこと、などが明らかにされていた。日本国内においては、高濃度（～150 mg/l）の浸出水中ホウ素による稲への被害例などが散見されていたが、一般廃棄物か産業廃棄物かを問わず、ほとんどすべての埋立地において浸出水が高濃度のホウ素を含有していることは、国立環境研究所の特別研究においてはじめて明らかにされた。この知見が意味するところは、石炭灰のようなある特定の廃棄物ではなく、ほかのより一般的な廃棄物がホウ素源となっていることである。

(2) 廃棄物埋め立て処分場をめぐるホウ素の動態

これまで埋立処分場浸出水中ホウ素濃度に関する情報はある時間におけるさまざまな処分場の調査から得られたものが主であった。そこである特定の埋立処分場を対象として、浸出水中ホウ素濃度を長期間モニターすることで、浸出水中ホウ素をよりよくキャラクタライズし、降雨による処分場へのホウ素のインプットと浸出水によるアウトプットを推計した。

対象としたのは隣接した場所にある、管理型構造を持

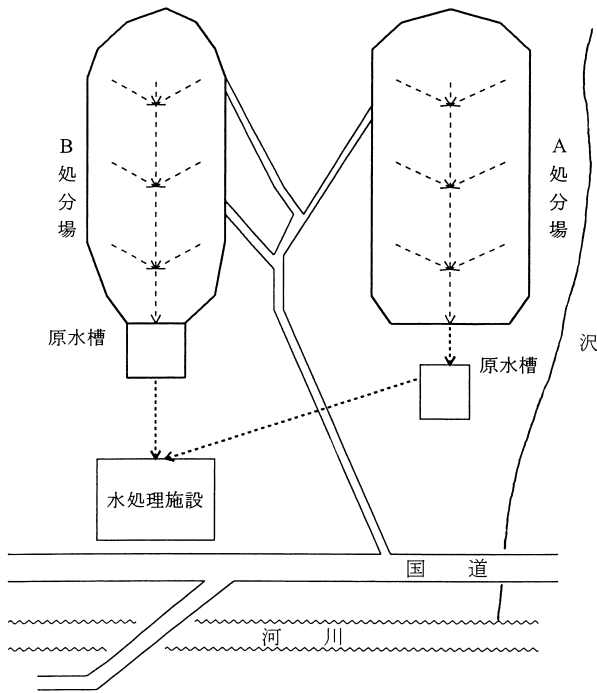


図5 ホウ素の収支を測定した埋立処分場の概略図

つ一般廃棄物埋立処分場AおよびBである(図5)。処分場Aは1979年に埋立てを開始し、1992年に終了している。処分場Bは1992年に埋立てを開始し、現在埋立て中である。埋立てられている廃棄物は焼却灰と不燃物である。両処分場の概要は表9のとおりである。両処分場の浸出水は合流し、1カ所の浸出水処理施設において処理された後は一般河川に放流されている。

これら2つの処分場において、1997年11月から1999年1月までの15カ月間、2カ月に1回、浸出水原水槽

からプラスチック製ボトルに直接サンプリングを行った(1回欠測)。同時に、両処分場直近を流れる沢水および処分場Bの外周にめぐらされた遮水溝の水もサンプリングした。さらに両処分場から5キロメートル離れた5階建て建物の屋上においてダストジャーを用いて通年サンプリングした降水試料も分析に用いた。浸出水、沢水試料は計7セット、遮水溝試料は枯れている場合もあったので、同期間中5試料、降水試料は同期間中5~62日間の累積試料計12試料であった。

浸出水、沢水、遮水溝水、降水試料は、ろ過後、濃度が0.1Mになるよう硝酸を添加し、ICP発光法でホウ素濃度を定量した。試料中ホウ素濃度が同法の定量下限(0.005 mg/l)付近の場合は、より感度の高いICP質量分析法で測定した(検出下限0.0001 mg/l)。精度管理は日本分析化学会が頒布する河川水標準物質を用いて行った。

表10にサンプリングごとの各種水試料中ホウ素濃度(浸出水のみpH、電気伝導度(EC)を併記)、表11にホウ素およびその他元素濃度のサンプリング期間中の中央値および最小-最大値を示した。15ヵ月間7試料の変動幅は、処分場Aでは0.64~1.6 mg/l(変動係数28%)と比較的一定していたのに対し、処分場Bでは0.63~4.4 mg/l(74%)と大きかった(表10)。この大きな変動幅は現在埋立て中である処分場Bにおいてサンプリング前に新たに埋立てられた廃棄物からの初期溶出によるものと考えられる。このために処分場Bではホウ素だけでなく、ナトリウムやカルシウム濃度の変動幅も

表9 対象とした一般廃棄物埋立処分場の概要

	埋立て期間	面積(m ²)	容積(m ³)	埋立て廃棄物
処分場A	1979-1992	130,300	298,370	一廃: 焼却灰, 不燃物
処分場B	1992-(埋立中)	64,241	285,000	一廃: 焼却灰, 不燃物

表10 浸出水等埋立地処分場をめぐる環境水のホウ素濃度

	処分場A浸出水			処分場B浸出水			沢水 B(mg/L)	遮水溝水 B(mg/L)	降水 B(mg/L)
	B(mg/L)	pH	EC(mS/cm)	B(mg/L)	pH	EC(mS/cm)			
Nov-97	1.2	7.8	-	4.4	7.7	-	0.062	-	-
Mar-98	0.91	7.8	7.1	1.8	7.5	27	0.058	0.0044	0.0009-0.0035
May-98	1.3	7.4	8.8	1.1	7.2	19	0.072	0.009	0.0002-0.0009
Jul-98	1.2	7.4	12	1.3	7.4	28	0.095	-	0.0003-0.0019
Sep-98	0.64	7.3	4.6	0.63	7.9	12	0.013	0.0089	-
Nov-98	1.6	8.2	11	1.7	7.5	18	0.082	0.0079	0.0023-0.0053
Jan-99	1.5	8.2	10	0.93	7.3	17	0.059	0.0064	0.0046
平均	1.2	7.7	5.5	1.7	7.5	14	0.063	0.0073	0.0023
標準偏差	0.3	0.4	4.8	1.3	0.2	12	0.026	0.0019	0.0017
変動係数(%)	28	4.9	88	74	3.2	86	41	26	72

表11 浸出水等埋立処分場をめぐる環境水中元素濃度の中央値 (mg/l)

	処分場A	処分場B	沢水	遮水溝水	降水
B	1.3 (0.64-1.6)	1.3 (0.63-4.4)	0.062 (0.013-0.095)	0.0079 (0.0043-0.0090)	0.0021 (0.0002-0.0053)
Na	1400 (1070-1700)	2700 (1470-10040)	120 (14-203)	21 (15-28)	0.18 (0.05-1.3)
Mg	17 (9.7-21)	20 (9.3-37)	2.1 (1.3-2.3)	0.24 (0.19-0.35)	0.054 (0.013-0.37)
Si	26 (22-29)	25 (5.2-32)	24 (9.4-33)	22 (16-38)	0.10 (<0.01-0.25)
K	530 (280-690)	1700 (1000-6300)	30 (5.7-49)	7.1 (2.7-8.5)	0.08 (<0.06-0.30)
Ca	53 (33-60)	390 (260-590)	14 (9.5-26)	16 (12-21)	0.29 (0.07-1.9)
Sr	0.28 (0.17-0.33)	2.7 (1.8-5.7)	0.041 (0.033-0.061)	0.049 (0.021-0.056)	0.002 (<0.0005-0.005)
Ba	0.21 (0.12-0.25)	0.67 (0.43-1.7)	0.014 (0.007-0.022)	0.004 (0.003-0.005)	0.002 (0.001-0.012)

中央値。カッコ内は最小-最大。

表12 対象とする処分場への降雨による年間元素のインプットと浸出水によるアウトプット

	インプット(g/年)	アウトプット(g/年)	O/I比
B	3.5×10^2	6.2×10^4	180
Na	3.0×10^3	9.8×10^7	3300
Mg	9.1×10^3	8.7×10^5	96
Si	1.6×10^4	1.2×10^6	76
K	1.4×10^4	5.2×10^7	3900
Ca	4.9×10^4	1.0×10^7	210
Sr	3.4×10^2	7.1×10^4	210
Ba	3.4×10^2	2.1×10^4	62

大きかったものと考えられる(表11)。浸出水の主要な無機成分であるナトリウム濃度との比にすると、処分場Bのホウ素/ナトリウムの変動係数は17%まで低下した。中央値で比べると、処分場A、Bとも1.3mg/lであり(表11)、全国調査の中央値1.4mg/lに近い値であった。

沢水中ホウ素濃度も変動係数41%と比較的大きな幅を持ち、中央値は0.062mg/lであった。サンプリング直前の降水量などの要因で変動しているものと考えられる。降水中ホウ素濃度は0.0002~0.0053mg/lと、浸出水、沢水に比較して低濃度であった。

サンプリング期間中の代表値を中央値で比較すると、浸出水1.3 > 沢水0.062 > 降水0.0021mg/lとなった。ここで降水は天然のホウ素の供給源、沢水は降水が当該地域の土壌を浸透した水、浸出水は降水が埋立てられている廃棄物および覆土を浸透した水、と考え、土壌を浸透することで約30倍、廃棄物を浸透することでさらに20倍に濃度が上昇すると考えることができる。ただし水の蒸発散量などの問題があるので、単純に濃度だけで比較するのは適当でない。降水量のデータおよび処

分場A,Bの面積と降水中ホウ素濃度(0.0021mg/l)、浸出水量(平成7年度実績)と浸出水中ホウ素濃度(中央値1.3mg/l)からホウ素絶対量ベースで比較した。

表12にその結果を示す。この2つの処分場は管理型構造をもつので、処分場へのインプットは降水のみと仮定することができる。降水によるホウ素のインプットは年間350g、浸出水としてのアウトプットは年間62000gと推計された。インプットとアウトプットとの比(O/I比)は180であった。他の元素についても同様の推計を行ったところ、ナトリウムやカリウムといったアルカリ金属のO/I比は3000以上と高値を示し、ホウ素はアルカリ土類金属であるカルシウム、ストロンチウム、マグネシウムなどと類似した値であった。つまり、廃棄物から浸出水中にホウ素が溶出することは確かであるが、アルカリ金属やアルカリ土類金属と比べると、決して突出して高い溶出を示すわけではないことになる。

- (3) 産業廃棄物埋立処分場浸出水中ホウ素の起源に関する統計学的推定
埋立処分場からの浸出水中ホウ素の起源を解明するた

めの基本的な方法は、ホウ素含有量と溶出量の高い廃棄物を探し出すことである。しかし埋立てられる廃棄物は多種多様であり、あらゆる廃棄物のホウ素含有量・溶出量を測定していくのは現実的ではない。そこで、埋立て廃棄物の種類がある程度把握されている産業廃棄物埋立処分場を対象にして、埋立てられている廃棄物の種類と浸出水中ホウ素濃度との関連を統計学的手法で調べ、ホウ素の起源となりうる廃棄物の絞り込みを行った。

ある県内48カ所の産業廃棄物埋立処分場の浸出水中ホウ素濃度のデータを使用した。48カ所中26カ所は安定型、22カ所は管理型処分場であった。浸出水原水のサンプリングは平成8～10年に行われ、ホウ素濃度はICP発光法により測定した。対象とした処分場に埋立てられた廃棄物の種類は申請書から特定した。

対数変換した浸出水中ホウ素濃度を従属変数、産業廃棄物分類にしたがった埋立て廃棄物の種類ごとに、埋め立てがある場合に1、ない場合には0をダミー変数とする独立変数として重回帰分析を行った。変数選択にはステップワイズ法を用い、重回帰式のF値の有意性を選択の基準とした（選択 $p < 0.05$ 、削除 $p > 0.1$ ）。

48カ所の埋立処分場浸出水原水中ホウ素濃度は $0.01 \sim 26 \text{ mg/l}$ であり、中央値は 0.62 mg/l であった。濃度の分布は典型的な対数正規分布を示した。

表13 安定型処分場と管理型処分場の浸出水中ホウ素濃度(mg/l)

	安定型	管理型	差の検定
幾何平均	0.24	1.14	
幾何標準偏差	7.99	5.35	$p < 0.01^a$
中央値	0.21	1.35	
最小-最大	$< 0.01-15$	$0.01-26$	$p < 0.01^b$

a t検定、b U検定

安定型処分場と管理型処分場で比較すると、管理型処分場は有意に高い浸出水中ホウ素濃度を示した（表13）。この差は埋立てられている廃棄物によるものと考えられた。

そこで廃棄物分類ごとに、埋立てのある処分場とない処分場にわけ、それぞれの浸出水中ホウ素濃度を比較した（表14）。なお、廃酸、廃アルカリ、廃油、動植物性残渣を埋立てている処分場はなかったため、解析には用いなかった。代わりに廃棄物とは分類されていないが複数の処分場で埋め立てられていた残土を変数に加えた。統計的に有意な差を示した廃棄物として、燃えがら、ばいじん、鉍滓があり、どれも埋立てのある処分場が、ない処分場に比べて高いホウ素濃度を示した。この単純な比較は、これら3分類がホウ素の起源である可能性を示している。ただし、処分場により埋立てられている廃棄物の種類に一定の傾向があるために、単純にある廃棄物の埋立てのある・なしだけで処分場を2分して比較するだけでは見落としがある可能性がある。そこで埋立廃棄物の種類が大きく異なる安定型、管理型処分場を対象に分け、それぞれについて、ホウ素濃度の対数値を従属変数、各廃棄物分類の埋立のある・なしを独立変数とする重回帰分析を行った。参考までに全処分場を対象として同様の統計解析を行った結果も合わせ、表15に示した。

安定型処分場（ $n = 26$ ）だけを対象とした場合、プラスチックの埋立のある・なしのみが、有意な正の標準化偏回帰係数で選択された。この結果は、プラスチックを埋立てた処分場のほうが浸出水中ホウ

表14 廃棄物分類の埋立であり・なしによる浸出水中ホウ素濃度の比較(mg/l)

廃棄物分類	埋立であり		埋立でなし		U検定
	n	中央値 (最小-最大)	n	中央値 (最小-最大)	
廃プラスチック	31	0.65(<0.01-15)	17	0.45(<0.01-26)	ns
ゴム	14	1.14(0.05-7.1)	34	0.51(<0.01-26)	ns
金属くず	27	0.65(<0.01-15)	19	0.58(<0.01-26)	ns
ガラス・陶磁器くず	36	0.62(<0.01-15)	12	0.59(<0.01-26)	ns
建築廃材	40	0.57(<0.01-15)	8	2.1(<0.01-26)	ns
燃えがら	20	1.4(0.20-26)	28	0.21(<0.01-15)	$p < 0.01$
汚泥	20	1.3(<0.01-4.8)	28	0.26(<0.01-26)	ns
紙くず	2	2.4(0.48-4.3)	46	0.62(<0.01-26)	ns
木くず	2	2.4(0.48-4.3)	46	0.62(<0.01-26)	ns
繊維くず	4	1.4(0.97-4.3)	44	0.52(<0.01-26)	ns
鉍滓	20	1.4(0.20-26)	28	0.21(<0.01-15)	$p < 0.01$
家畜ふん尿	1	0.58	47	0.65(<0.01-26)	-
ばいじん	17	1.4(0.20-26)	31	0.28(<0.01-15)	$p < 0.01$
その他	1	0.58	47	0.65(<0.01-26)	-
残土	8	0.30(0.03-1.5)	40	0.84(<0.01-26)	ns

ns：統計的有意差なし

表15 浸出水中ホウ素濃度を説明する重回帰式

a 安定型処分場 (n=26)						
モデル ^a	偏回帰係数	標準化 偏回帰係数	t	有意性	調整済R ²	
定数	-2.839		-3.913	<i>p</i> <0.001	0.146	
廃プラスチック	1.951	0.425	2.299	<i>p</i> <0.05		
b 管理型処分場 (n=22)						
モデル ^a	偏回帰係数	標準化 偏回帰係数	t	有意性	調整済R ²	
定数	0.678		0.773	<i>ns</i>	0.588	
汚泥	-4.584	-0.804	-5.128	<i>p</i> <0.001		
鉍滓	3.973	0.697	4.445	<i>p</i> <0.001		
c 全データ (n=48)						
モデル ^a	偏回帰係数	標準化 偏回帰係数	t	有意性	調整済R ²	
定数	-1.483		-4.279	<i>p</i> <0.001	0.190	
燃えがら	1.863	0.455	3.468	<i>p</i> <0.01		

a 廃棄物の埋立てありを1, なしを0とする独立変数を使用。

ns : 統計的有意差なし

素濃度が高いことを示唆している。管理型処分場 (n = 22) だけを対象とした場合、汚泥の埋立てのある・なしが負の、鉍滓が正の係数をもって有意な変数として選択された。鉍滓が埋立てられている処分場の方が浸出水中ホウ素濃度が高く、汚泥が埋立てられている処分場のほうが低いことを示唆している。安定型、管理型をあわせて対象とした場合、選択された有意な変数は燃えがらのみで、埋立てのある処分場のほうが浸出水中ホウ素濃度が高いことを標準化偏回帰係数が示している。鉍滓、燃えがらが浸出水中ホウ素濃度を高くする廃棄物である、というのは表 14 の結果とも整合性がある。ただし、対象とした管理型処分場では、ほとんどの処分場で燃えがら、鉍滓、ばいじんが廃棄されている。そのために、この3つの変数間の内部相関が高くなっており、重回帰分析によっても、これら3つの廃棄物のどれがホウ素濃度に最も寄与があるのか、明らかではない。汚泥が負の寄与をしているのは、汚泥が日本でもっとも多く廃棄されている廃棄物で、しかもホウ素溶出量が少ないと考えられると、ある種の希釈効果をもっていると説明がつく。

以上の結果から、産業廃棄物埋立処分場浸出水中ホウ素の起源として、燃えがら、鉍滓、プラスチックが候補として挙げられた。ただし表 14 および燃えがら、鉍滓との高い内部相関から、ばいじんもその可能性がある。この結果は、前述の(1)にまとめた既往の研究調査において示唆されたホウ素源と一致している。ただし、本検討は、各廃棄物分類の埋立てである・なしだけを利用した質的なデータを基にしているため、量的なデータを用

いることでより明快な結果が出ると考えられる。また浸出水中ホウ素濃度が高いのは、産業廃棄物埋立処分場だけでなく、一般廃棄物埋立処分場でも同様である。したがって一般廃棄物埋立処分場でのホウ素起源も知る必要がある。

(4) 各種廃棄物のホウ素含有量と溶出濃度

前項において、産業廃棄物浸出水中ホウ素濃度と埋立てられている廃棄物の種類とを統計的に解析し、燃えがら、鉍滓、プラスチックおよびばいじんがホウ素源の候補として挙げてきたことを述べた。本項においては、これらの廃棄物を中心として、実際に各種廃棄物のホウ素含有量と溶出濃度を分析し、直接的なデータを蓄積することを目的とした。この種のデータはほとんど発表されていない。

ホウ素含有量と溶出濃度を測定した廃棄物は、国内各地の焼却場、埋立処分場、家庭などでサンプリングした、一般廃棄物 80 試料、産業廃棄物 75 試料および土壌など 4 試料の、あわせて 159 試料である(表 16)。焼却灰(燃えがら、ボトムアッシュ)・飛灰(ばいじん、フライアッシュ)・鉍滓・ガラス陶磁器・汚泥試料は乾燥後、ボールミルあるいは乳鉢で粉碎し、2mm 以下のふるいを通した。プラスチックは乾燥せずに、ハサミでできるだけ細断した。プラスチック試料については、反射赤外線測定によりプラスチックの同定を行った。

ホウ素含有量測定は日本原子力研究所の即発ガンマ線分析装置 (Prompt Gamma-ray Analysis, PGA) を用

表16 ホウ素含有量と溶出濃度を測定した試料

種別	試料	試料数	サンプリング場所など
家庭など	飛灰	18	焼却場
	焼却灰	15	焼却場
	汚泥	24	水処理施設
	ガラス・陶磁器	10	埋立処分場
	廃プラスチック	10	ゴミ捨て場
	その他	3	紙ごみ, 厨芥, その他の可燃物
事業所	ばいじん	9	焼却場
	燃えがら	12	焼却場
	鉍滓	23	事業所など
	汚泥	8	排水処理施設
	廃プラスチック	19	埋立処分場
	建築廃材	4	埋立処分場
	土壌	4	埋立処分場ほか

表17 廃棄物試料のホウ素含有量と溶出濃度

	n	含有量 (mg/kg)	溶出液	
			pH	溶出濃度(mg/L)
燃えがら・焼却灰	27	110(18-1269)	10.4(8.4-12.1)	0.29(<0.05-29.0)
ばいじん・飛灰	27	98(14-1157)	10.7(4.3-12.4)	0.55(<0.05-32.4)
鉍滓	23	119(<6-864)	9.0(5.4-11.4)	0.13(<0.05-12.0)
ガラス・陶磁器くず	10	63(12-38000)	7.8(6.7-11.2)	0.22(<0.05-3.71)
汚泥	32	31(<6-482)	6.9(5.0-11.8)	0.25(<0.05-10.4)
廃プラスチック	29	<6(<6-3919)	6.3(5.8-9.7)	<0.05(<0.05-0.26)
建築廃材	4	21(11-32)	10.8(9.5-12.0)	<0.05(<0.05-0.14)
その他	3	10(5-11)	NA	0.31(0.18-0.70)
土壌	4	13(<6-37)	7.5(6.7-7.5)	<0.05(<0.05-0.12)

中央値。カッコ内は最小-最大。
NA : 測定せず

いる非破壊分析で行った。検出下限は1～6 mg/kg であった。一部の試料は乾式灰化-アルカリ溶融-ICP質量分析法にてホウ素を定量した。この方法による検出下限は1 mg/kg であった。

溶出濃度測定は、環境庁告示46号に準じた試料調製を行い、ICP発光法でホウ素を測定した。検出下限は試料の組成などによって、0.002～0.05 mg/l であった。

ホウ素含有量測定精度管理は土壌、底質などの標準物質を利用して、あるいはPGAとICP法との比較を通して徹底的に行った。

ホウ素含有量、溶出濃度については統計解析の際にすべて対数変換してから行った。

表17に測定した廃棄物分類ごとのホウ素含有量、溶出濃度および溶出後の溶媒のpHの中央値と最小-最大値を示した。

含有量中央値が最も高いのは鉍滓であり、ついで焼却灰、飛灰の順で、ここまでの中央値が100 mg/kg程度以上であった。プラスチックは多くの試料で検出下限に達しなかったが、風呂桶など2000～3000 mg/kgの試料もあった。電子顕微鏡観察などによって、これらは強

化プラスチック(FRP)であることが判明した。FRPはガラス繊維を骨格とするプラスチックであるため、ホウ素含有量が高いものと考えられる。ガラス・陶磁器類ではパイレックスガラス(ホウケイ酸ガラス)の含有量が当然高く、瓦などの陶磁器でも高いものがあった。分類ごとのホウ素測定値を統計的に比較すると、焼却灰、飛灰、鉍滓に比較して、汚泥、プラスチック、建築廃材は有意に低い含有量であった(Dunnettの多重比較)。しかし中央値で比較する限り、廃棄物分類間の含有量に大きな差はないといえる。

溶出濃度は焼却灰、飛灰、鉍滓、汚泥で10 mg/l以上の高い値が散見されたが、中央値でみる限り、含有量よりもさらに分類間の差が小さく、プラスチックが焼却灰、飛灰、鉍滓、汚泥よりも有意に低かった以外には統計的に有意な差はなかった。

pHを5.8～6.3に調整した純水を用いて環境庁46号試験法に準じて溶出試験を行ったが、溶出試験後の水のpHは汚泥、プラスチックを除き、他の廃棄物ではアルカリ側に変っていた。焼却灰、飛灰では、酸化カルシウムが水に溶解したためと考えられる。

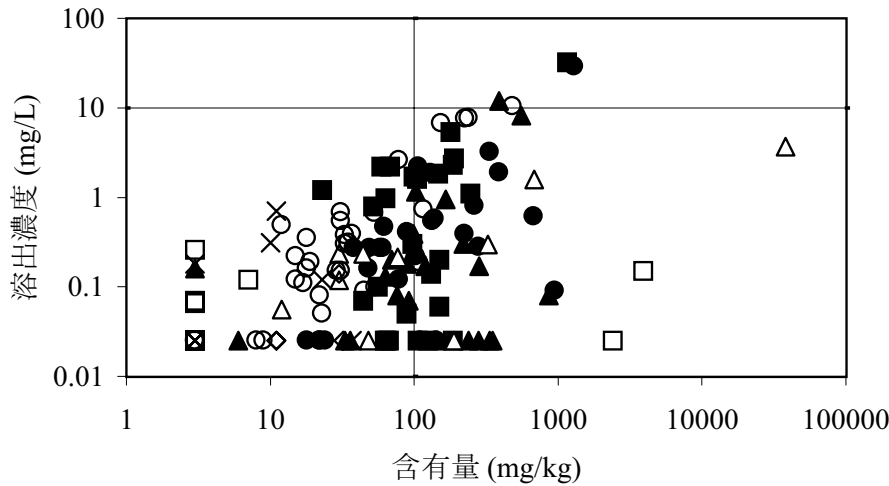


図6 ホウ素含有量と溶出濃度（環境庁告示46号試験法）の散布図
 ● ばいじん・飛灰, ■ 燃えがら・焼却灰, ▲ 鉱滓, ○ 汚泥, □ 廃プラスチック, △ ガラス・陶磁器くず, ◇ 建築廃材, × その他。図内の線は溶出濃度10 mg/l（環境基準値の10倍）と含有量100 mg/kg（液固比10で100%溶出したとき10 mg/lの溶出濃度に相当）の線。

廃棄物のホウ素含有量と溶出濃度の相関を調べると、**図6**のごとくになった。全試料を対象にすると、 $r = 0.516$ ($p < 0.001$) の有意な相関があった。ただし廃棄物分類ごとに両者の相関を調べると、有意な相関は焼却灰、ガラス・陶磁器類、汚泥にのみみられた。一般に廃棄物の溶出試験において、pHが無機成分の溶出量に大きな影響をもつことが知られているので、ホウ素について統計的に解析した。**表18**には、含有量と溶出濃度の間の単純な相関係数（Pearsonの積率相関係数）と、溶出試験後の水のpHを制御した、偏相関係数を比較した。その結果、単純な相関係数にくらべ、偏相関係数のほうが大きくなったのは焼却灰および飛灰のみであり、特に飛灰は単純な相関係数は有意でなかったものが、偏相関係数は有意になっている。これら2つの分類は、pHの中央値が10を超えるアルカリの強い廃棄物であった。この結果から焼却灰、飛灰中ホウ素の溶出濃度は溶媒のpHに影響されることが推察された。

実際の廃棄物埋立処分場浸出水のpHは多くの場合、

表18 廃棄物分類内におけるホウ素含有量と溶出濃度の相関

分類	ピアソンの積率相関係数	偏相関係数 ^a
燃えがら・焼却灰	0.609**	0.648**
ばいじん・飛灰	0.378	0.628***
鉱滓	0.259	0.239
ガラス・陶磁器くず	0.742*	0.712*
汚泥	0.821***	0.797***
廃プラスチック	0.218	0.102

* $p < 0.05$; ** $p < 0.01$; *** $p < 0.001$

a pHを制御変数

中性付近にあることが知られている。したがって焼却灰や飛灰のように、溶出試験における溶媒pHが中性から大きくはなれ、なおかつpHが溶出濃度に影響を与えるような廃棄物について、実際の埋立処分場に近い条件でどれくらいホウ素の溶出濃度が変わるのかを検討した。焼却灰と飛灰について、ホウ素溶出濃度を従属変数とし、含有量とpHを独立変数として、変数強制投入法による重回帰分析を行った。その結果、以下の重回帰式が得られた。

焼却灰：

$$\text{Log (ホウ素溶出濃度)} = 1.005 \times \text{Log (ホウ素含有量)} - 0.169 \times \text{pH} - 0.870 \quad (R^2 = 0.384)$$

飛灰：

$$\text{Log (ホウ素溶出濃度)} = 1.681 \times \text{Log (ホウ素含有量)} - 0.252 \times \text{pH} - 1.30 \quad (R^2 = 0.473)$$

ホウ素含有量とpHだけで、ホウ素溶出濃度の変動の40～50%が説明できることが判明した。これらの式において、pHの偏回帰係数が負であることは、溶媒のpHが高ければ高いほど溶出濃度が低くなることを示している。すなわち環境庁告示46号試験による溶出濃度（ $\text{pH} > 10$ に変化）は、実際の埋立地（pHは7付近）における焼却灰、飛灰のホウ素溶出濃度より低めに評価することになる。一例として、上記の重回帰式を用い、焼却灰、飛灰の含有量（中央値）（表17、それぞれ110、98 mg/kg）、 $\text{pH} = 7$ を代入すると、溶出濃度は、それぞ

表19 ホウ素溶出濃度の pH 依存性試験を行った廃棄物試料

廃棄物試料	ホウ素含有量(mg/kg)	環境庁告示46号溶出試験		サンプリング場所
		ホウ素濃度(mg/L)	pH	
焼却灰A	NA	NA	NA	一般廃棄物焼却場
焼却灰B	78	0.12	10.5	一般廃棄物焼却場
飛灰A	88	0.05	12.3	一般廃棄物焼却場
飛灰B	64	0.02	12.2	一般廃棄物焼却場
瓦A	680	1.6	7.9	産業廃棄物埋立処分場
瓦B	12	0.06	11.2	産業廃棄物埋立処分場
ガラスA	38000	3.7	7.0	一般家庭
ガラスB	189	<0.05	9.5	一般家庭

NA、測定せず

れ1.0 mg/l, 2.0 mg/l と予測された。実際の溶出濃度の中央値はそれぞれ0.29, 0.55 mg/l であり (表17), 溶出試験結果の3~4倍高い溶出濃度になると推計される。

水溶液中でのホウ素の化学形態が pH によって異なることは既に知られている。すなわち, pH > 11 においては, $B(OH)_4^-$ の形で負の電荷をもち, pH < 7 では主に $B(OH)_3$ になる。また $B(OH)_4^-$ は土壤等の粒子表面への吸着が大きいことも土壤学の分野で知られている。焼却灰, 飛灰のように溶出液の pH がアルカリ性になる試料では, 溶出するホウ素が $B(OH)_4^-$ の形になり, 試料表面に吸着するために, 純水を溶媒とした溶出試験ではホウ素溶出濃度が低く, pH が中性になると, $B(OH)_3$ となって粒子表面から脱着するために, 溶出する, と考えることができる。

以上をまとめると,

- ① ホウ素含有量の高い廃棄物には, 焼却灰, 飛灰, 鉍滓, FRP, 陶磁器・ガラスがあった。これらは, 前項において, 統計学的に推定された廃棄物と, 陶磁器・ガラスを除き一致する。
- ② 環境庁告示 46 号によるホウ素溶出濃度の中央値は, ほとんどの分類で < 0.3 mg/l であった。中央値が最も高い飛灰でも 0.55 mg/l であった。
- ③ 焼却灰, 飛灰のみ, 溶出濃度は溶媒の pH に依存し, 実際の埋立処分場浸出水の pH 領域 (中性) では, 中央値として 1~2 mg/l の溶出濃度になると推計された。
- ④ ①-④と (3) の結果をあわせて考えると, 管理型埋立地浸出水中ホウ素の起源としては, 焼却灰 (燃えがら), 飛灰 (ばいじん), 鉍滓が, 安定型埋立地では, FRP やガラス・陶磁器類が, それぞれ主な候補であろうと結論できる。

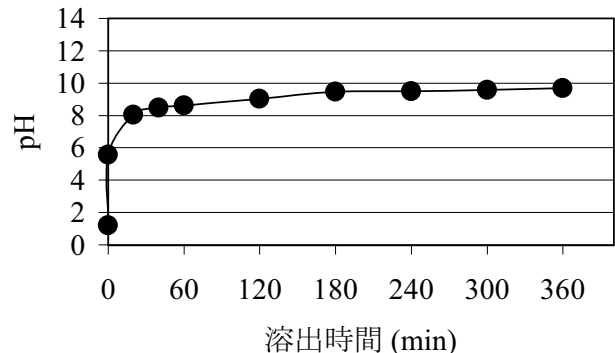


図7 希硝酸 (初期 pH 1.3) と飛灰を混合したときの pH の時間変化
水平振とう, 200回/分。

(5) 廃棄物からのホウ素の溶出特性

前項 (4) において, 各種廃棄物のホウ素含有量と溶出濃度を統計的に解析した結果, 焼却灰, 飛灰の溶出濃度は含有量と溶出溶媒の pH によって全体の変動の 40~50% 説明可能であることが明らかになった。本項においては, 焼却灰, 飛灰, ガラスなどの廃棄物からのホウ素の溶出濃度と pH の関係を実験的に証明した結果を報告する。

溶出濃度の pH 依存性を実験的に調べた廃棄物を表 19 に示した。溶出溶媒として 0 (純水) ~ 1.25 M の硝酸を用いた。溶出溶媒の pH 以外の液固比, 振とう時間, 振とう条件などはすべて環境庁告示 46 号に準じて行った。焼却灰, 飛灰などはアルカリが強いために, 振とう後の溶媒 pH は溶出溶媒の最初の pH から大きく変化する。予備実験において, 希硝酸 (pH 1.3) と飛灰を混合し, 振とうする過程での pH の時間変化を調べ, その結果を図 7 に示した。この図から明らかなように, 試料と希硝酸を混合するとすぐに pH は上昇し, 振とうを開始すると, さらにかすかに上昇した後, 振とう開始 1 時間後~6 時間後まで pH は変化しなかった。つまり, 振とう後に測定した pH (最終 pH) の溶媒で溶出試験をしたものと近似することができる。振とう終了後, 遠心

分離し、溶媒をさらにろ過して pH を測定し、適宜希釈して ICP 発光分析法によりホウ素濃度を測定した。

表 19 の焼却灰 B、飛灰 B については、1 M 硝酸で 6 時間振とう後、適宜アンモニア水を加えて溶媒の pH を変化させ、さらに 6 時間振とうして、遠心分離・ろ過・pH 測定後、ICP 発光法でホウ素を定量した。

焼却灰、飛灰は、最終 pH が低下するにしたがい、ホウ素の溶出濃度が直線的に高くなった ($r > 0.9$, 図 8, 図 9)。最終 pH が 1 付近では、ほぼ 90% の溶出率であった。前項において統計学的に示唆したホウ素溶出濃度の pH 依存性が実験的に明らかになり、焼却灰、飛灰からのホウ素の溶出において pH は大きな影響要因であることが明らかとなった。またこれらの図からわかるように、pH が中性付近におけるホウ素の溶出濃度は、試料によって 1~4 mg/l 程度であり、前項において焼却灰、飛灰のホウ素溶出濃度調査データの統計解析から推計した、pH = 7 における溶出濃度 (1~2 mg/l) とよく一致した。

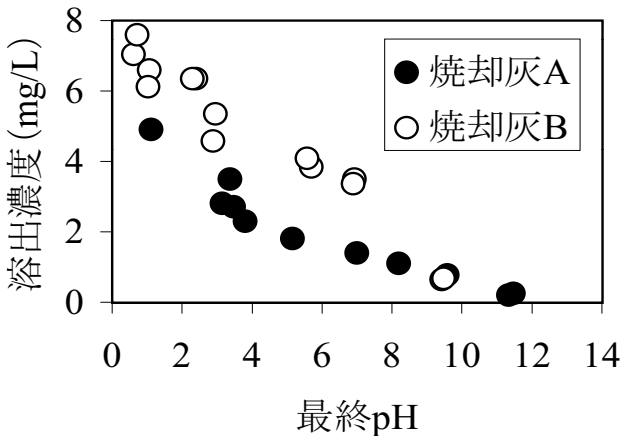


図 8 一般廃棄物焼却灰の溶出試験における溶媒 (0~1.25M 硝酸) の最終 pH とホウ素溶出濃度との関係

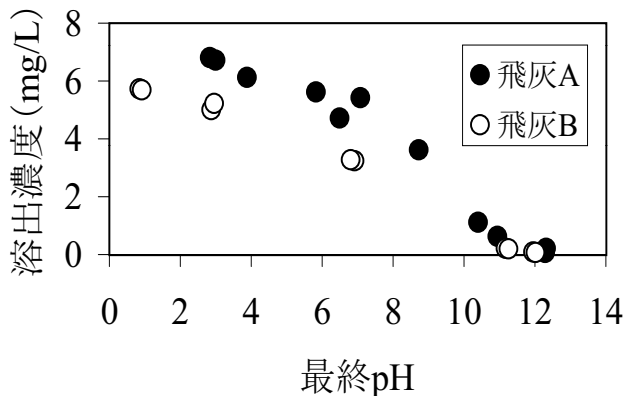


図 9 一般廃棄物飛灰の溶出試験における溶媒 (0~1.25M 硝酸) の最終 pH とホウ素溶出濃度との関係

瓦も pH と負の関連を示した (図 10) が、瓦 B は焼却灰、飛灰ほど回帰直線の傾きは大きくなかった。ガラスはデータポイントが少ないが、pH によらずほぼ一定の溶出濃度を示した (図 10)。

一方、焼却灰 A、飛灰 A について、溶出溶媒として 1.25 M 硝酸を用いてホウ素を溶出させた (最終 pH は約 1) 後、濃アンモニア水 0.2~2 ml を添加して段階的に pH を上げた系列を作成し、再度振とうした実験結果を図 11 a, b に示す。図 11 a, b には同じ灰試料について、硝酸 0~1.25 M で溶出実験した結果を併せて曲線で示

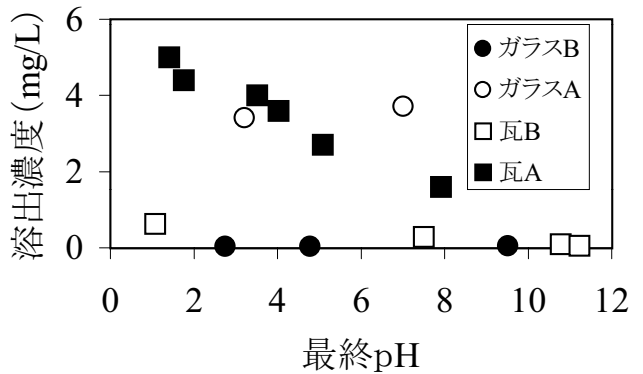


図 10 ガラス・陶磁器くずの溶出試験における溶媒 (0~0.5M 硝酸) の最終 pH とホウ素溶出濃度との関係

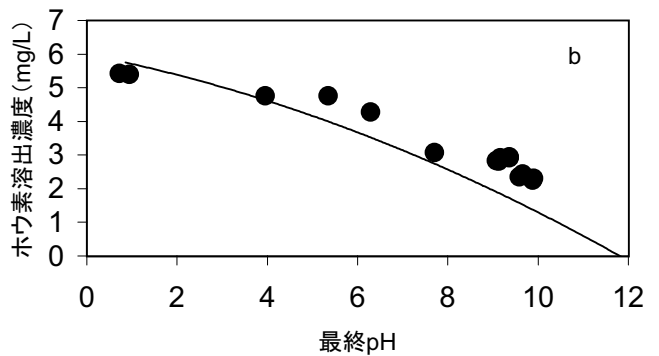
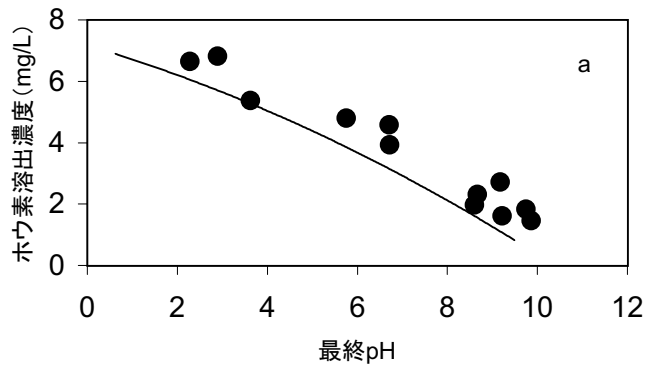


図 11 1 M 硝酸で溶出試験を行った後、液相をアルカリ性にしたときの、最終 pH とホウ素溶出濃度との関係
図内曲線は、図 9, 10 のプロットをトレースしたもの。
a 焼却灰, b 飛灰

した。この図から明らかなように、焼却灰、飛灰とも、最終 pH 約 1 の状態で溶出したホウ素は、再び液性がアルカリ性に戻ると不溶性になること、またその不溶化の pH プロファイル (図 11 a,b 中のプロット) は、酸による溶出プロファイル (図 11 a,b 中の曲線) と重なることが示された。これらのことは、焼却灰、飛灰中ホウ素は灰表面にクーロン力によって吸着しており、その脱着、再吸着は液相の pH (すなわち $B(OH)_4^-$ と $B(OH)_3$ の割合) のみによる、というメカニズムを示唆している。つまり、アルカリ側では $B(OH)_4^-$ として灰表面に吸着しているものが、液性が酸性になると $B(OH)_3$ の割合が増し、液相に溶出してくる。しかし、液相の pH を再度アルカリ側に戻すと、再び $B(OH)_3$ の割合が減少、 $B(OH)_4^-$ が増加し、再度灰表面に吸着する、というメカニズムが仮定できる。

この仮説を検証するために、焼却灰 A、飛灰 A について、1.25 M 硝酸により溶出試験を行った。固相 (灰) と液相を遠心分離した後、液相にアンモニア水を加えてアルカリ性にした。その結果、固相と共存する場合とまったく同じ溶存ホウ素の減少がみられた。アルカリ化にともない生じた白色沈殿を蛍光 X 線分析により定性分析したところ、カルシウム、アルミニウム、鉄などが同定され、この沈殿がこれらの金属の水酸化物 (あるいは炭酸カルシウム) であることを示唆していた。したがって一度溶出したホウ素が液相から失われるのは、アルカリ化に伴うアルミニウム、鉄 (灰由来) などの水酸化物の沈殿との共沈現象であることが判明した。この共沈現象を利用して浸出水からホウ素を除去する可能性については後述する。

(6) 廃棄物中ホウ素の存在形態

廃棄物からのホウ素溶出濃度を予測するにあたり、含有量と pH が二大要因であることを、統計学および実験的に示してきた。変動をよりよく説明する要因として廃棄物中ホウ素の存在形態に着目した。1.25 M 硝酸で処理しても、含有されているホウ素が 100% 溶出するわけではないことから考えて、廃棄物中には溶出しやすい形態と、しにくい形態があると考えられるからである。存在形態の分析法としては、地質試料によく適用される逐次抽出法 (SEM, Sequential Extraction Method) を用いた。SEM によって分画されたホウ素と溶出濃度との関係を検討した。さらに、溶融処理による廃棄物からのホウ素の溶出抑制作用についても考察した。

表 20 に示した 13 試料について SEM によりホウ素の存在形態を調べた。SEM は試料を異なる溶媒で逐次的に処理し、各溶媒に溶出してきた元素量を調べる方法で、地質試料中の元素の存在形態を調べるために用いられてきた。2 mm 以下に粉碎した試料をプラスチック製試験管にとり、表 21 に示した処理を行った。これはオリジナルの Tessier らの方法を一部修正したものである。それぞれの溶媒で処理した後に、遠心分離して固形成分と溶媒にわけた。固形成分は純水で再懸濁・洗浄した後、再度遠心分離して、上澄みをわけ、先の溶媒と合わせてろ過した後、ICP 発光法でホウ素を定量した。最後に残った残渣 (フラクション 5) は、乾燥後、PGA によってホウ素含有量を測定した。

SEM 分析した試料のうち、溶融鉍滓と汚泥を除く 9 試料は、5 g をアルミナ製容器に取り、1300 °C で溶融処理した後、再度 SEM を行い、ホウ素の存在形態の変化を調べた。

表20 逐次抽出法によって分析した廃棄物試料

試料	ホウ素含有量 (mg/kg)	ホウ素溶出濃度 (mg/L)	備考
飛灰C	1157	32	石炭灰
焼却灰A	68	0.12	一般廃棄物焼却灰
焼却灰D	130	1.9	産業廃棄物焼却灰
焼却灰E	62	0.47	一般廃棄物焼却灰
鉍滓A	103	1.15	高炉スラグ
鉍滓B	555	8.13	自動車製造業・研磨剤
鉍滓C	166	0.95	電炉スラグ
ガラスC	77	0.21	硬質ガラス
陶磁器A	44	0.23	皿
汚泥A	12	0.49	下水処理場脱水ケーキ
汚泥B	15	0.22	下水処理場脱水ケーキ
溶融鉍滓A	144	<0.05	不詳
溶融鉍滓B	351	<0.05	不詳

表21 逐次抽出法 (Tessier *et al.* 1979を改変)

画 分	抽出溶媒 ^a	処理温度	処理時間
フラクション1 イオン交換態	0.1M CaCl ₂ 10mL	室温	振とう16hrs
フラクション2 炭酸塩	1M CH ₃ COONH ₄ (pH 5 by CH ₃ COOH) 8mL	室温	振とう5hrs
フラクション3 Fe-Mn結合態	0.04M NH ₂ OH·H ₂ O(pH 2 by CH ₃ COOH) 20mL	96(±3)°C	振とう6hrs
フラクション4 有機物結合態	0.02M HNO ₃ +30%H ₂ O ₂ (pH 2) 8mL	85(±5)°C	振とう5hrs
フラクション5 ケイ酸塩	+3.2M CH ₃ COONH ₄ (in 20%HNO ₃) 5mL	室温	振とう0.5hrs
フラクション5 ケイ酸塩	-	-	-

a 抽出溶媒量は100mg試料に対するもの

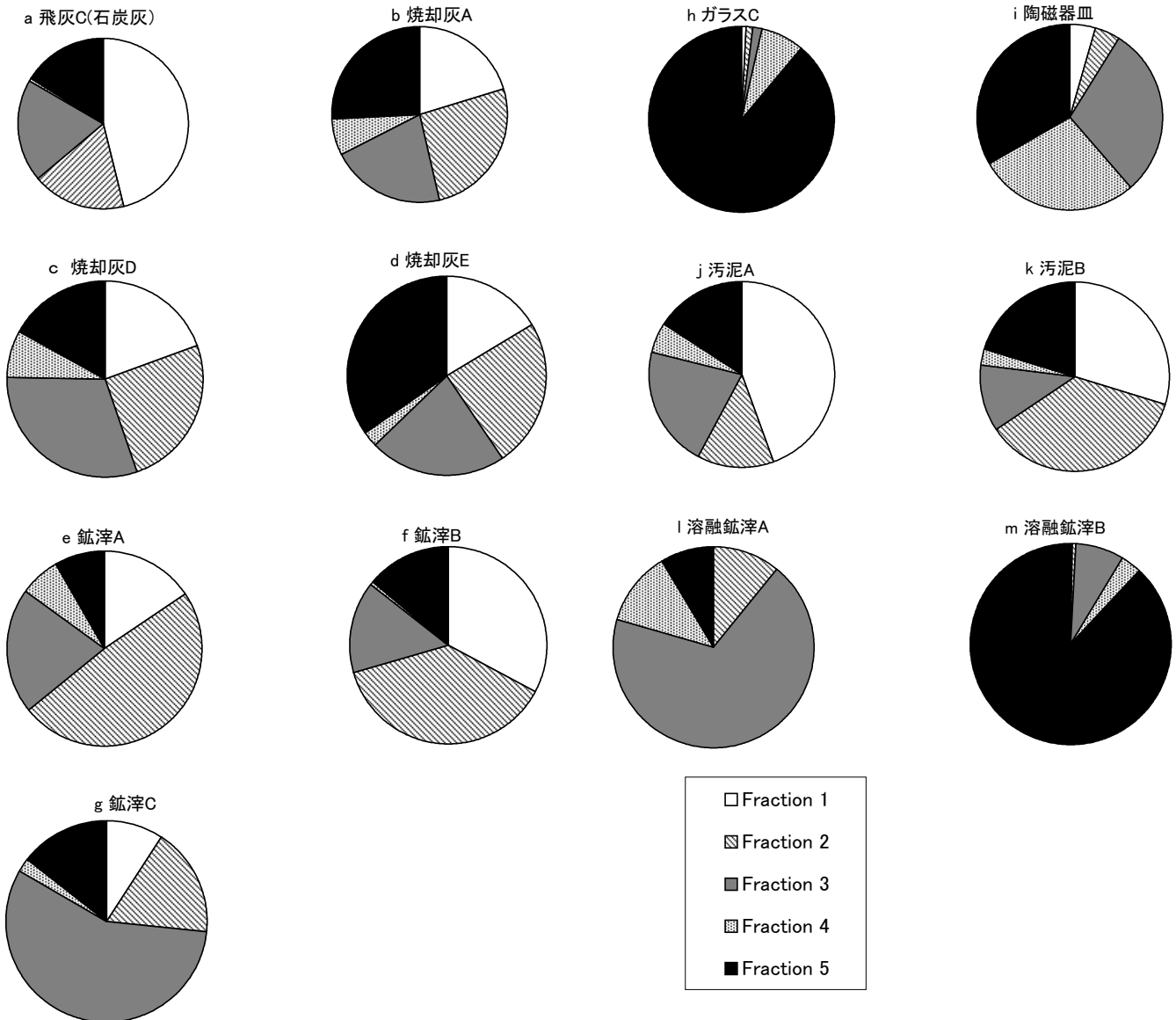


図12 逐次抽出法による廃棄物試料中ホウ素の存在形態

Fraction 1: 易交換態 (イオン交換態), Fraction 2: 炭酸塩結合態, Fraction 3: Fe-Mn 結合態, Fraction 4: 有機物結合態, Fraction 5: ケイ酸塩結合態。表21参照

SEMによる焼却灰、飛灰、ガラス、鉍滓中ホウ素の存在形態を図12に示した。各廃棄物分類に属する試料数が最大でも3なので、一般的な傾向を述べることはできない。フラクシオン1と2に比較的多くのホウ素が分布している廃棄物は、焼却灰、飛灰、鉍滓、汚泥であった。一方ガラスC、熔融鉍滓Bにおいてはほとんどのホウ素はフラクシオン5に存在する。熔融鉍滓AはBとだいぶ異なる分布をしており、含有量や溶出濃度と同様、廃棄物分類内でも試料によって大きく異なる可能性がある。

フラクシオン1はクーロン力で試料表面に吸着しているホウ素を表し、易交換分画(exchangable)といわれる。フラクシオン2は炭酸塩のかたちで存在するホウ素である。フラクシオン3は還元的な環境条件で溶出する画分で、フラクシオン4は酸化的な雰囲気で溶出する可能性がある。フラクシオン5はケイ酸塩に取り込まれているために、いずれの条件でも溶出し難い画分である。埋立処分場という環境を考慮すると、フラクシオン1がもっとも溶出しやすい。すなわちこの画分のホウ素は溶媒のイオン強度が上がると容易に溶出するために、浸出水のようにアルカリ金属、アルカリ土類金属イオンを多く含

む水によって溶出しやすい。フラクシオン2～4も条件によっては溶出すると考えられる。フラクシオン2は弱酸性(pH～5)で容易に溶出するし、埋立処分場の廃棄物層内では酸化的、還元的雰囲気のものもあろうからである。

SEMによって分析した13試料について、易交換分画であるフラクシオン1のホウ素量と、告示46号試験法による溶出濃度との関係を調べた。図13上はPGAによって測定したホウ素含有量と溶出濃度との関係、図13下はフラクシオン1に含まれるホウ素量(試料1g当たり)と溶出濃度との関係である。図より明らかなように、含有量と溶出濃度との間には相関がないが、フラクシオン1と溶出濃度との間には高い正の相関があった($r = 0.877$; $p < 0.001$)。なお溶出濃度とフラクシオン2の間にも有意な正の相関があったが、偏相関分析により、これはフラクシオン1と2の間の内部相関による見かけの相関であることが判明した(フラクシオン1－溶出濃度(フラクシオン2制御): $r = 0.758$, $p < 0.01$; フラクシオン2－溶出濃度(フラクシオン1制御): $r = 0.225$, ns)。フラクシオン3～5のホウ素含量と溶出濃度との間には有意な相関はなかった。このことは、廃棄物からのホウ素溶出濃度を決定する要因として、すでに述べたホウ素含有量、溶出時のpHとならび、廃棄物中のホウ素の存在形態が重要であることを示したものである。

廃棄物中に存在する溶出しやすい形態のホウ素(e.g., フラクシオン1, 2)を溶出しにくい形態(フラクシオン5)に移行させることができれば、廃棄物のホウ素溶出を低減化することが可能になる。その方法として、一般に用いられている熔融処理に模して、1300℃での高温処理が廃棄物中ホウ素の存在形態をどう変えるか、SEMで調べた。図14はその結果である。濃度で表示しているので、全体の濃度が高くなっているのは、高温処理により試料のマスが減じたものであるが、濃度が低くなっている鉍滓B、硬質ガラス、陶磁器Aは、処理の際にホウ素が揮散したことを示している。鉍滓3試料を除くと、最も溶出しやすいフラクシオン1, 2のホウ素がフラクシオン3, 4あるいは5に移行している。特に飛灰C、硬質ガラス、陶磁器Aは処理後にはほぼ全量がフラクシオン5に存在している。図13から考えて、これら試料は処理後はホウ素が溶出しなくなっているものと考えられる。一方焼却灰3試料では、フラクシ

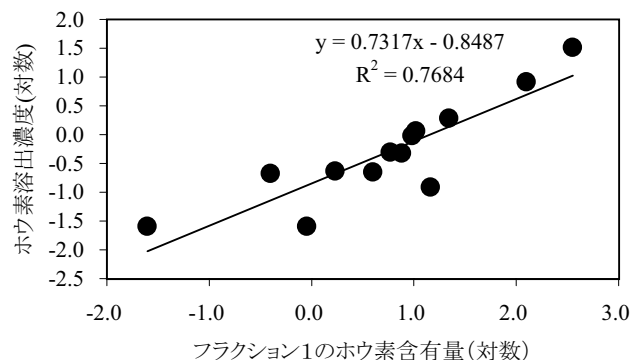
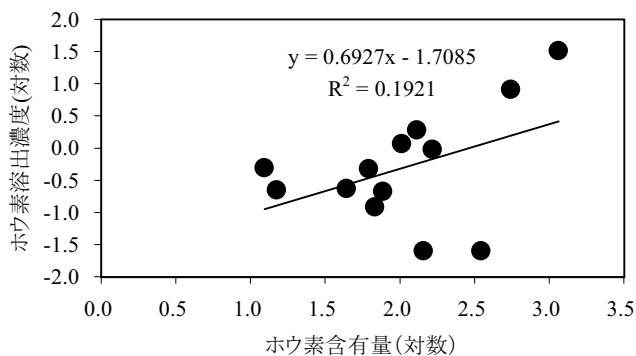


図13 廃棄物13試料における、ホウ素含有量と環境庁告示46号試験法による溶出濃度(上)、逐次抽出法により求めた易交換分画中ホウ素含有量と溶出濃度(下)との関係

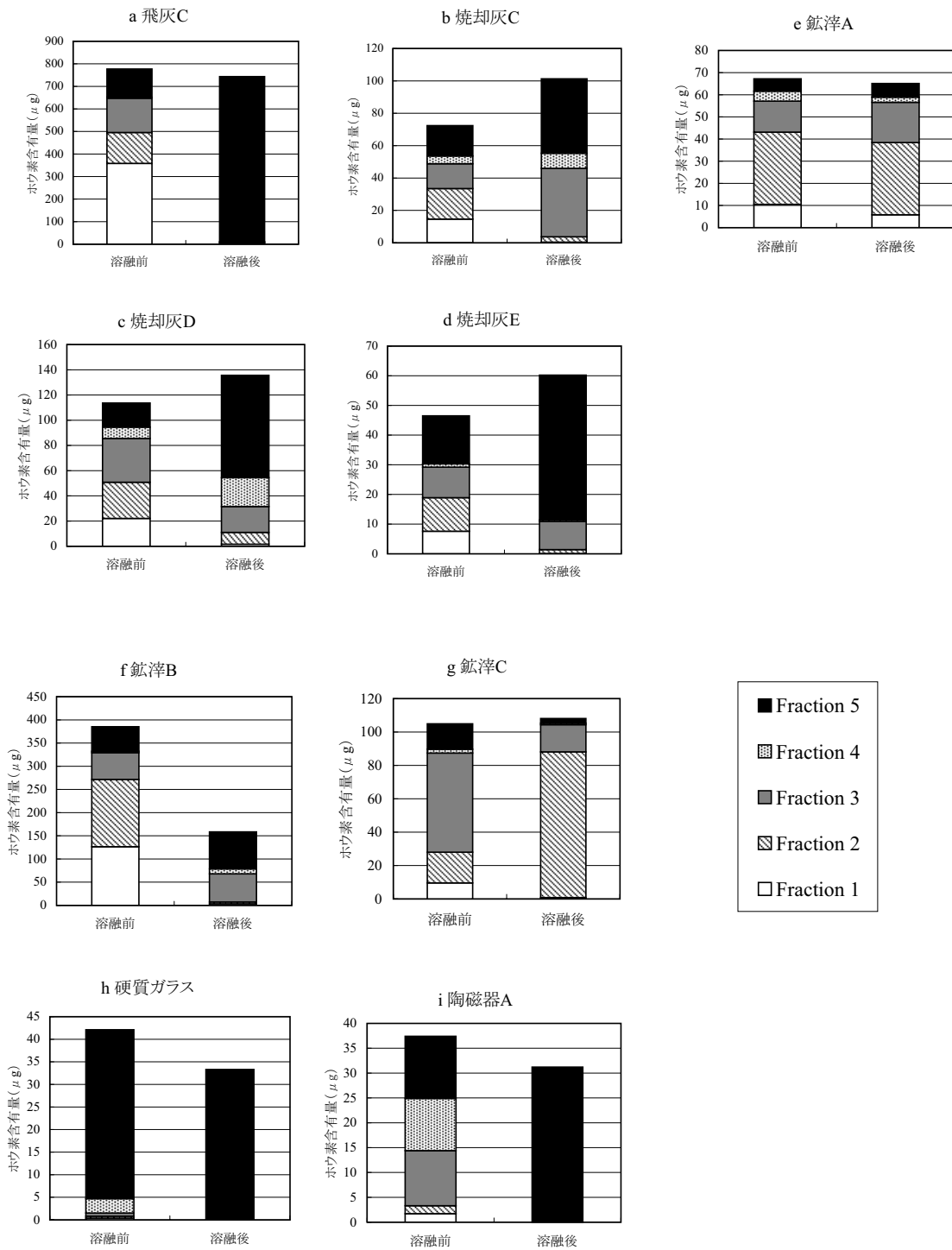


図14 1300℃で高温処理前後の廃棄物中ホウ素の存在形態
各Fractionの説明は図12の脚注及び表21参照

ン3～5への移行割合は異なった。やはり同じ焼却灰でも試料によってその性質が大きく異なることがここでも明らかである。鉍滓3試料には高温処理の効果はまったく現れないばかりか、鉍滓Cではフラクション3～5のホウ素が、より溶出しやすいフラクション2に移行している。鉍滓試料にこのような影響が出た理由は明らかではない。試料の組成、処理温度・時間などさらに検討

する必要がある。

以上、1300℃での高温処理によって、飛灰、焼却灰、ガラス、陶磁器中のホウ素の存在形態が、溶出しにくい形態に移行することが明らかとなった。現在一般に行われている焼却灰や飛灰の熔融処理は、廃棄物の減量化、ダイオキシン・重金属対策として行われているものではあるが、ホウ素の安定化という観点からもその効果があ

ることが示された。

(7) 浸出水処理に関する考察

これまでの報告では、浸出水原水と処理水中ホウ素濃度は差がないこと、すなわち一般的な浸出水処理でホウ素は除去されないこと、が示されている。凝集沈殿は浸出水処理で最も一般に行われている処理プロセスのひとつであるが、凝集沈殿ではホウ素は除去できないという認識であった。前項において、水酸化物との共沈によるホウ素の除去の可能性を示したが、これはおそらく形成された水酸化物の量が過剰であったためであると考えられる。1.25 M 硝酸との振とう（最終 pH ~ 1）によって当該焼却灰、飛灰から溶出するアルミニウム、鉄、カルシウムなどの濃度を測定していないので明確な結論は出せないが、0.1 M 程度の塩化鉄、硫酸アルミニウムを凝集剤とし、5 mg/l のホウ素水溶液を用いて別途行った実験によれば、最大で 80 % 程度のホウ素の除去効果はあった。しかし一般に凝集沈殿で用いられている濃度はこれよりずっと低いために十分な除去効果が得られないものと考えられる。凝集剤濃度をあげるとホウ素の除去はある程度できる可能性はあるが、今度は汚泥発生量とのトレードオフになる。ある程度のコストがかかるにしても、現在稼動しつつあるイオン交換樹脂を使った処理法が最も適していると考えられる。

(8) まとめ

廃棄物埋立処分場浸出水に高濃度、高頻度に検出されるホウ素の起源について、調査、統計解析、実験をとおして解明を試みた。得られた知見は以下のようにまとめることができる。

- ① 浸出水中ホウ素の起源は廃棄物にあり、焼却灰、飛灰、鉍滓、ガラス・陶磁器屑、FRP が浸出水中ホウ素の起源として強く疑われる。
- ② 廃棄物のホウ素溶出濃度にかかわる要因として、ホウ素含有量、とくに易交換分面に存在するホウ素量（高いほど溶出多）と溶出時の pH（低いほど溶出多）が挙げられる。
- ③ 焼却灰、飛灰、ガラス・陶磁器くずについては熔融処理によってホウ素を安定化することができる。

埋立処分場からのホウ素汚染を未然に防止するためには、処分場からの排出抑制と処分場へのホウ素負荷低減の二通りの方法がありうる。排出抑制は、浸出水処理に

代表されるが、これまで適当な処理方法がないとされてきた。しかし、最近になってイオン交換に基づく処理法が提案され、実現化している。

本研究によって、後者の負荷低減に寄与しうる結果が得られた。ホウ素含有量が高い廃棄物は、大きく分けると焼却・高温処理系（焼却灰、飛灰、鉍滓）とガラス系（含 FRP）になる。本研究では焼却灰、飛灰に含まれるホウ素の起源は探っていないが、ホウ素は天然にも存在する元素であるために、一般廃棄物に含まれるホウ素のかなりの割合が天然由来（厨芥、植物など）である可能性がある。そのため、何らかの方法で焼却灰、飛灰のホウ素含有量を下げる方法は現実的ではない。したがって、本研究でも示したように、焼却灰等からのホウ素の溶出を低減できる安定化処理の確立が必要である。鉍滓という分類には多種多様な廃棄物が含まれるため、今後より詳細に分析・解析を進め、ホウ素含有量の多い鉍滓を排出する業種、工程などを明らかにする必要がある。ガラス・陶磁器くず、FRP はホウ素の環境負荷を低減するためには、適切な浸出水処理施設をもった管理型処分場への埋立てが望ましい。

2.2.2 廃棄物埋立地からの化学物質の溶出挙動に関する研究

(1) 模擬埋立実験（1回目）

過去数年間にわたり廃棄物埋立地の浸出水中に含まれる化学成分を分析した結果を要約すると、無機成分としてはホウ素が高濃度・高頻度で検出されており、高濃度・高頻度で検出された有機成分は1,4-ジオキサン、有機リン酸エステル類、フタル酸エステル類、フェノール類、アニリンやメチルアニリンのような含窒素化合物などであった。これら有機物の多くはプラスチックの添加物として使用されているものであることから、廃プラスチックから溶出してきたと推測される。この推測を実証するために、模擬埋立実験（1回目）を行った。

一般廃棄物焼却炉から採取した焼却灰（15℃での比重、2.41）71.6 kg と産業廃棄物処理場で採取した廃プラスチックを細断したもの（計 7741 g）を混合してガラス製円筒（直径 30 cm、高さ 90 cm）に充てんした。焼却灰の溶出試験結果と廃プラスチックの内容を表22と表23に示した。廃プラ E（827 g）は白色ブロック状で、リン酸エステル類、フェノール類を含有していなかった。充てん密度は約 1.39 トン/m³であった。埋立実験のコ

表22 焼却灰の溶出試験結果

pH	TOC	Al	B	Ba	Ca	Cu	K	Mg	Na	Sr	Zn
11.5	32.24	47.70	0.506	ND	201.2	ND	76.84	0.509	187.2	0.341	0.453

(pH以外の単位はppm、NDは検出下限以下)

表23 廃プラスチックの性状と含有されている添加物

廃プラの種類	A	B	C	D	F	G	H	I
色と性状	灰色 ソフトシート	茶色 ソフトシート	灰茶色 ソフトシート	無色 ハードシート	緑色 ブロック	灰色 繊維状	灰色 ブロック	無色 ソフトシート
使用した量 (g)	185	1278	1150	190	2515	238	1331	27
TEP (mg)	4.92	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TCEP (mg)	ND	7.00	9.19	ND	ND	ND	0.03	ND
TCP (mg)	ND	15.6	19.3	ND	ND	ND	ND	ND
TBEP (mg)	6.07	17.9	ND	ND	ND	13.7	ND	1908
フェノール (mg)	2.46	5.56	4.20	0.834	0.065	0.245	0.045	1.91
クレゾール (mg)	0.012	0.063	ND	ND	0.033	0.041	0.003	5.07
DBBQ (mg)	0.313	1.88	3.51	ND	ND	0.041	0.051	ND
BHT (mg)	0.786	1.186	0.934	0.090	ND	ND	ND	ND
ビスフェノールA (mg)	15.9	5.11	4.84	22.8	0.903	ND	0.019	0.792

TEP=リン酸トリエチル, TCEP=リン酸トリス(2-クロロエチル), TCP=リン酸トリス(2-クロロプロピル), TBEP=リン酸トリス(2-ブトキシエチル), DBBQ=2,6-ジ-tert-ブチル-p-ベンゾキノン, BHT=4-メチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール

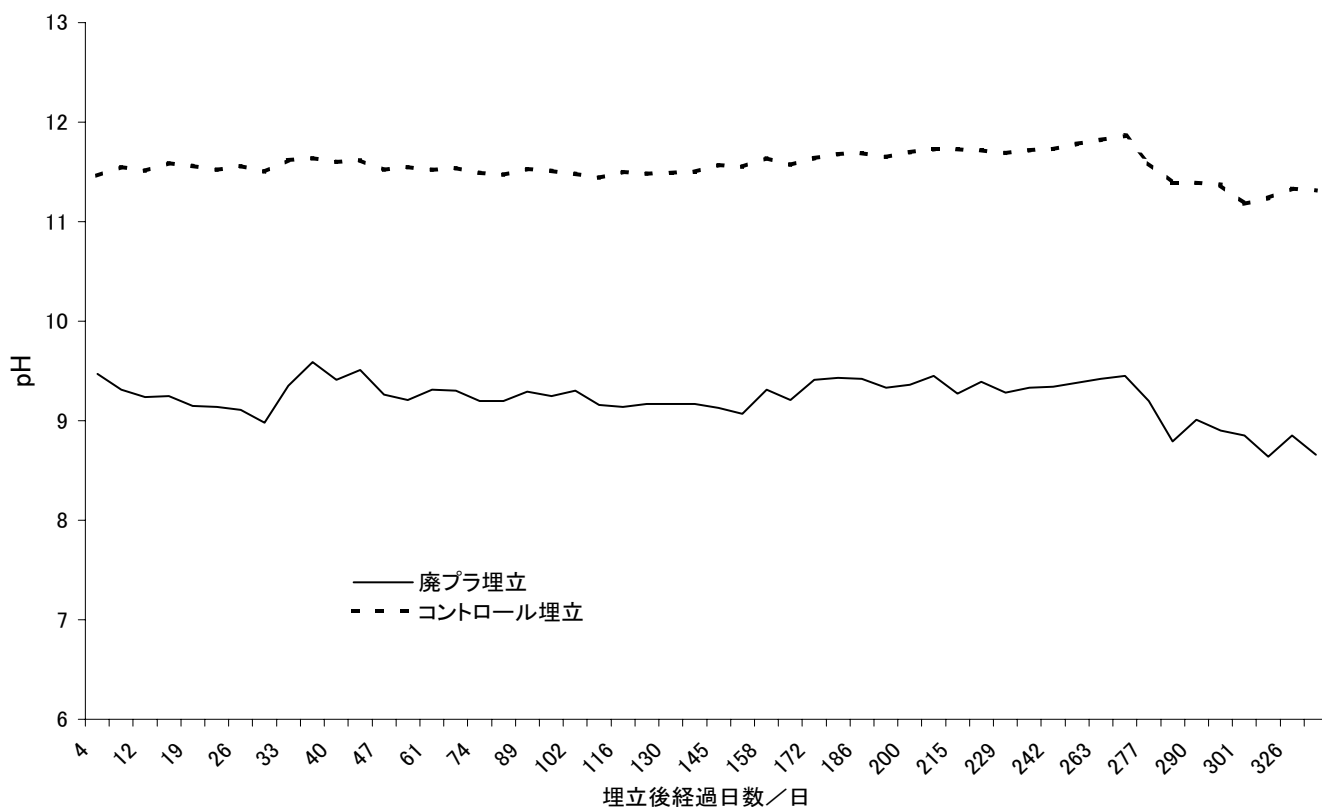


図15 模擬埋立実験（1回目）における浸出水 pH の経時変化

ントロール（対照試験）は前述の焼却灰（74.3 kg）とテフロンチップ（8056 g）を混合して同様のガラス円筒に充てんしたものを用いた（充てん密度は約1.40トン/m³）。以下、廃プラスチックと焼却灰を埋め立てたカラム実験を廃プラ埋立、テフロンチップと焼却灰を埋め

立てたカラム実験をコントロール埋立と呼ぶ。毎週2回、1500 ml の蒸留水をゆっくりと円筒上部に注いだ。円筒の下部から滴下してくる浸出水をガラスビーカーで集め、一般項目と化学成分の測定を行った。

測定項目は埋立円筒の温度、浸出水量、全炭素 (TC)、

無機炭素 (IC), 有機炭素 (TOC), 化学的酸素要求量 (COD), pH, 電気伝導度, 濁度, 陰イオン (Cl, NO₃, SO₄), 陽イオン (NH₄, K, Na, Mg, Ca), 無機元

素 (Al, B, Ba, Ca, Cu, K, Mg, Na, Si, Sr), 有機成分 (有機リン酸エステル類とフェノール類) である。測定方法: 陰イオンと陽イオンはイオンクロマトグ

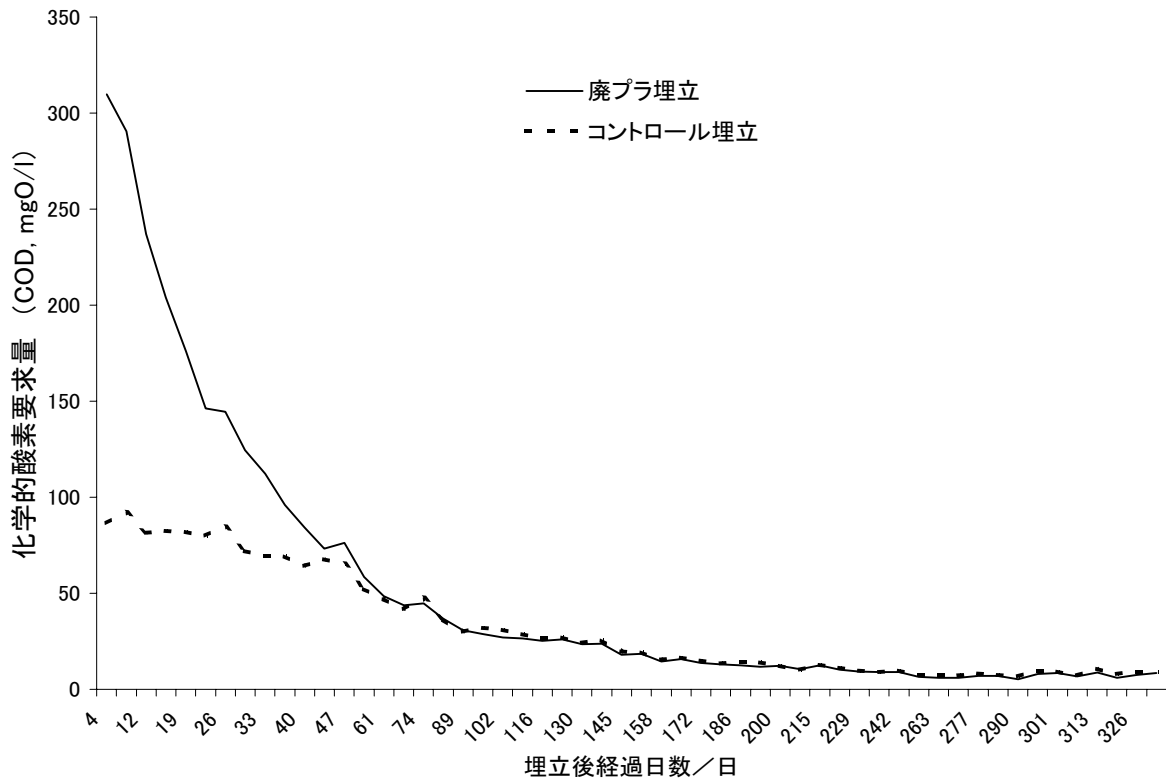


図16 模擬埋立実験 (1回目) における浸出水中 COD の経時変化

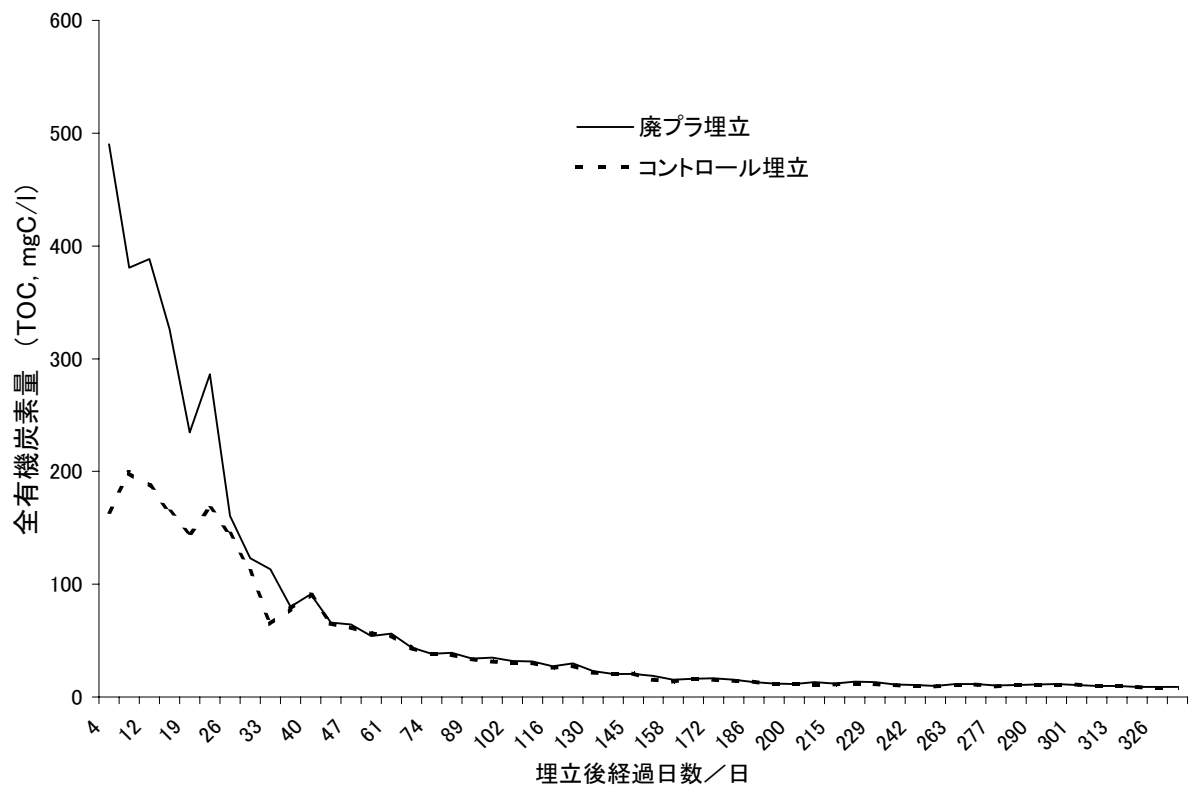


図17 模擬埋立実験 (1回目) における浸出水中 TOC の経時変化

ラフィー、無機元素は ICP 発光分光分析、有機成分は GC-FPD (有機リン酸エステル類) と GC/MS (フェノール類)。

埋立完了から 333 日目まで浸出水の測定を行った。一般項目についての経時変化を調べた結果、いくつかの興味あるデータが得られた。埋立槽内の温度に関しては、ガラス円筒の容積が小さいこともあり、外界の影響を大きく受けて、特徴的な変化をつかむまでには至らなかった。

浸出水の pH (図 15 参照) に関しては、埋立後 250 日目まではほとんど変化が見られなかったが、250 日を過ぎた頃から低下し始めた。廃プラ埋立とコントロール埋立では大きな差が観察された。コントロール埋立での浸出水の pH は焼却灰の溶出液の pH と似た値 (11.5 付近) であったのに対し、廃プラ埋立では pH が 9~10 と低くなっていた。これは廃プラから溶けだした有機物が焼却灰から溶けだしたアルカリ分と反応したためと判断した。このことは COD や TOC の測定結果からも推測される。図 16 に COD の経時変化を示したが、廃プラ埋立とコントロール埋立では埋立後 100 日目位まで大きな差が見られる。化学的に酸化されやすい物質が廃プラ埋立から溶出していることをうかがわせる。TOC (図

17) でも同様の変化が観察された。

電気伝導度に関しては図 18 に示すように、廃プラ埋立、コントロール埋立ともに大差なく、埋立後は単調な減衰曲線を示した。今回実験に用いた焼却灰からは多量のアルカリ、アルカリ土類金属が溶出しており、それらが電気伝導度を支配しているために、両浸出水中で差が出なかったものと考えられる。

無機成分のうちで、特に顕著な挙動を示したのがホウ素である。ホウ素は各地の浸出水中で高濃度を示した元素であるが、今回の実験ではコントロール埋立の浸出水中では常に検出下限以下の値であった。一方、廃プラ埋立では定常的にホウ素が検出されており、その濃度は時間の経過とともにわずかながら増加傾向となっている。

図 19 に廃プラ埋立でのホウ素の溶出濃度と積算溶出量を示した。溶出濃度は浸出水の日変動を反映するために大きく変動しているが、積算溶出量はほとんど直線的に増加している。本実験においては廃プラスチックもホウ素の起源のひとつと考えられ、しかも持続的な溶出が起きていることから、プラスチックとの結合が強固であると推察された。そこで使用した廃プラスチック中のホウ素含有量を前述の即発ガンマ線分析装置で分析した結果、表 23 の試料 F に 2.50 mg/g のホウ素が含まれてい

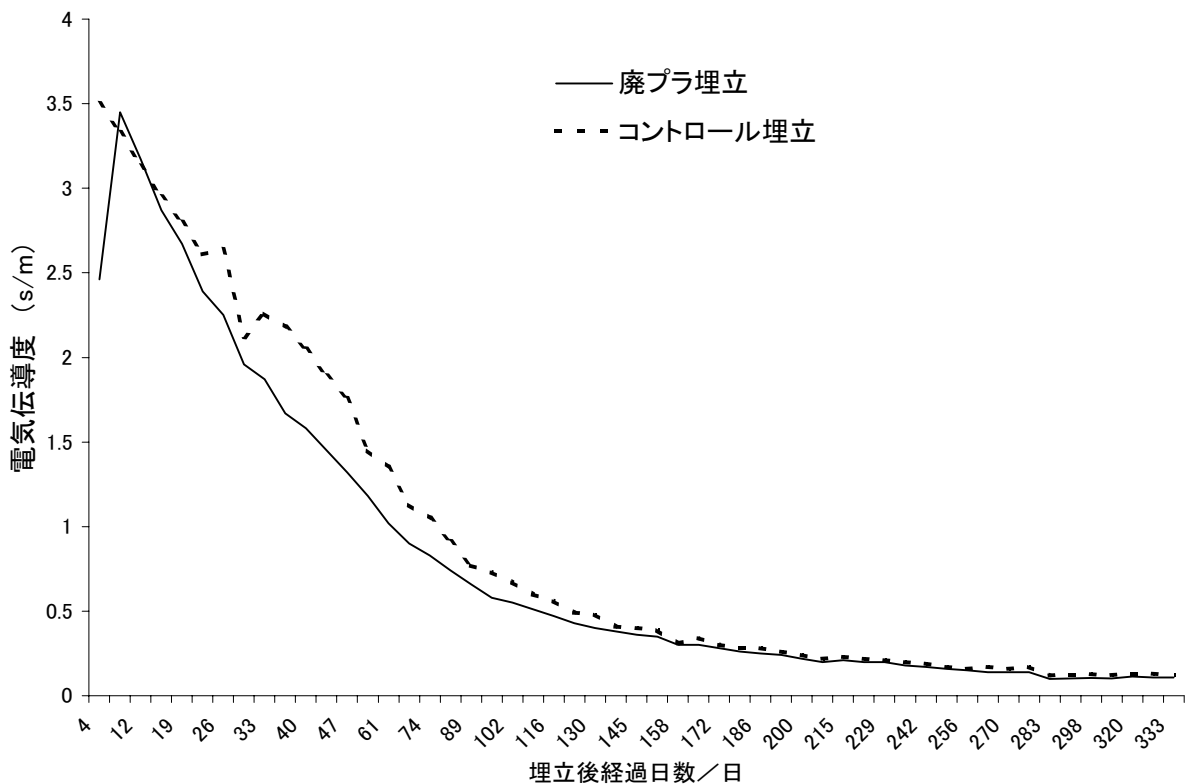


図18 模擬埋立実験 (1回目) における浸出水の電気伝導度の経時変化

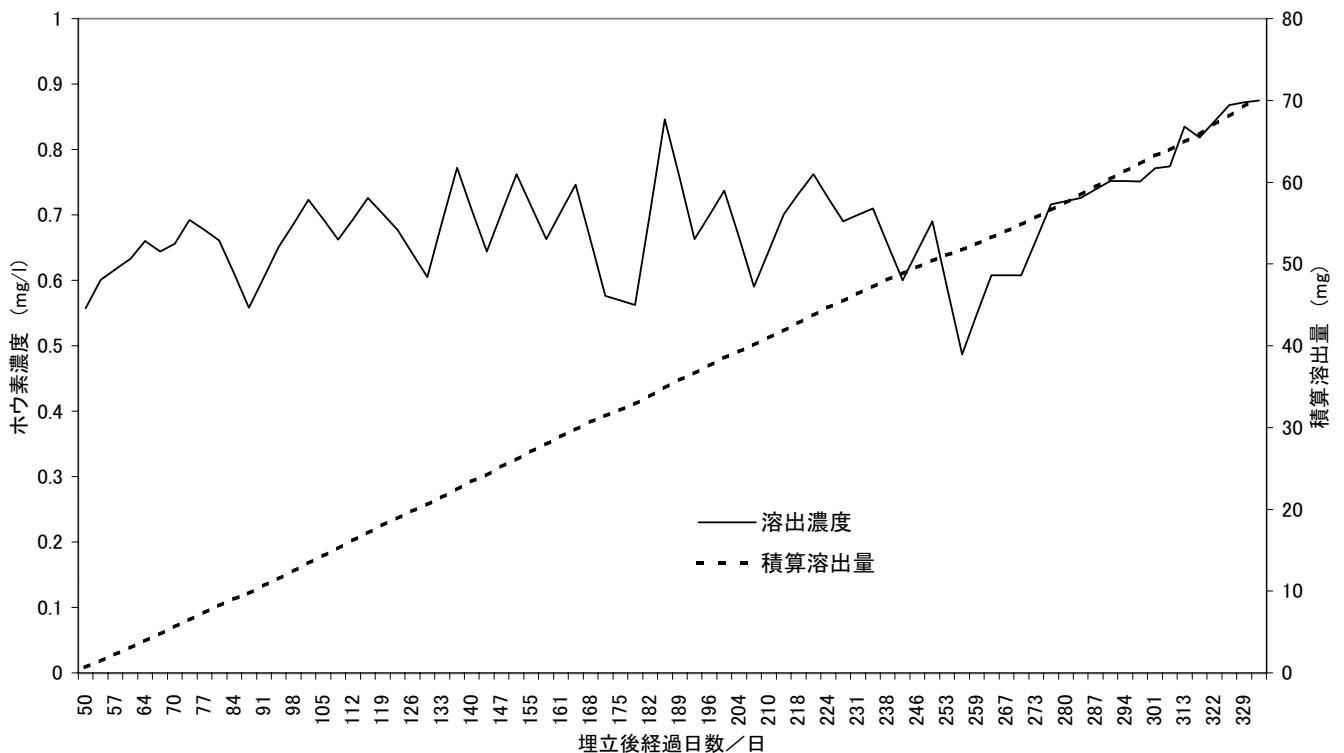


図19 模擬埋立実験（1回目）における浸出水中のホウ素濃度と積算溶出量

表24 ガラス繊維で強化されたプラスチックからのホウ素の水への溶出

実験No.	プラスチック 1 g からのホウ素の溶出量 (ng)	
	未使用プラスチック	埋立実験に使用した後のプラスチック
1	不検出	106
2	不検出	114
3	不検出	132
4	不検出	126
5	不検出	105
6	不検出	137
7	不検出	145
8	不検出	97
平均値		120
標準偏差		17

ることが判明した。このプラスチックを赤外線を利用したプラスチック判別器で調べたところ、ポリエチレンテレフタレート（PET）と判明した。ガラス繊維を含む強化PETであることが判明したので、埋立実験に使用した後のプラスチック（試料F）と未使用のプラスチック（試料F）をそれぞれ45gずつ、純水150mlに1ヵ月間浸して、ホウ素の溶出状況を調べた。結果は表24に示したように、未使用のプラスチックからはホウ素は溶出してこなかったが、埋立実験に使用したプラスチックからは明らかなホウ素の溶出が観察された。溶出量がプラスチック1g当たり120ngとすると、模擬埋立実験

に使用された試料Fのプラスチック量は2515gなので、1ヵ月間のホウ素の溶出量は0.3mgとなるが、模擬埋立実験で観測されたホウ素の溶出量は1ヵ月当たり約10mg程度であり、プラスチックからのホウ素の溶出はわずかであることがわかった。廃プラ埋立で起こったホウ素の溶出は、廃プラから溶出した有機成分によるpHの低下が焼却灰からのホウ素の溶出を引き起こしたためであると判断した。表24はもうひとつの重要なことを示唆している。未使用のプラスチックからはホウ素が溶出しないが、埋め立て実験に使用されたプラスチックからはホウ素の溶出が認められたことである。このプラスチックの素材はポリエチレンテレフタレートであるため、焼却灰のアルカリ分によって分解され、ガラス繊維からのホウ素の溶出が可能になったためと考えられる。アルカリによるエステル系プラスチック（ポリカーボネート）の分解については後述する。

模擬埋立実験の浸出水中のアルミニウムとマグネシウムは対照的な挙動を示した。図20に示したように、アルミニウムは廃プラ埋立よりもコントロール埋立の方から多量の溶出が起きているのに対して、マグネシウムは廃プラ埋立の方から多量の溶出が起きている。しかもマグネシウムの場合はいずれの埋立でも初期には溶出が起こらず、埋立後2ヵ月目くらいから溶出が始まって

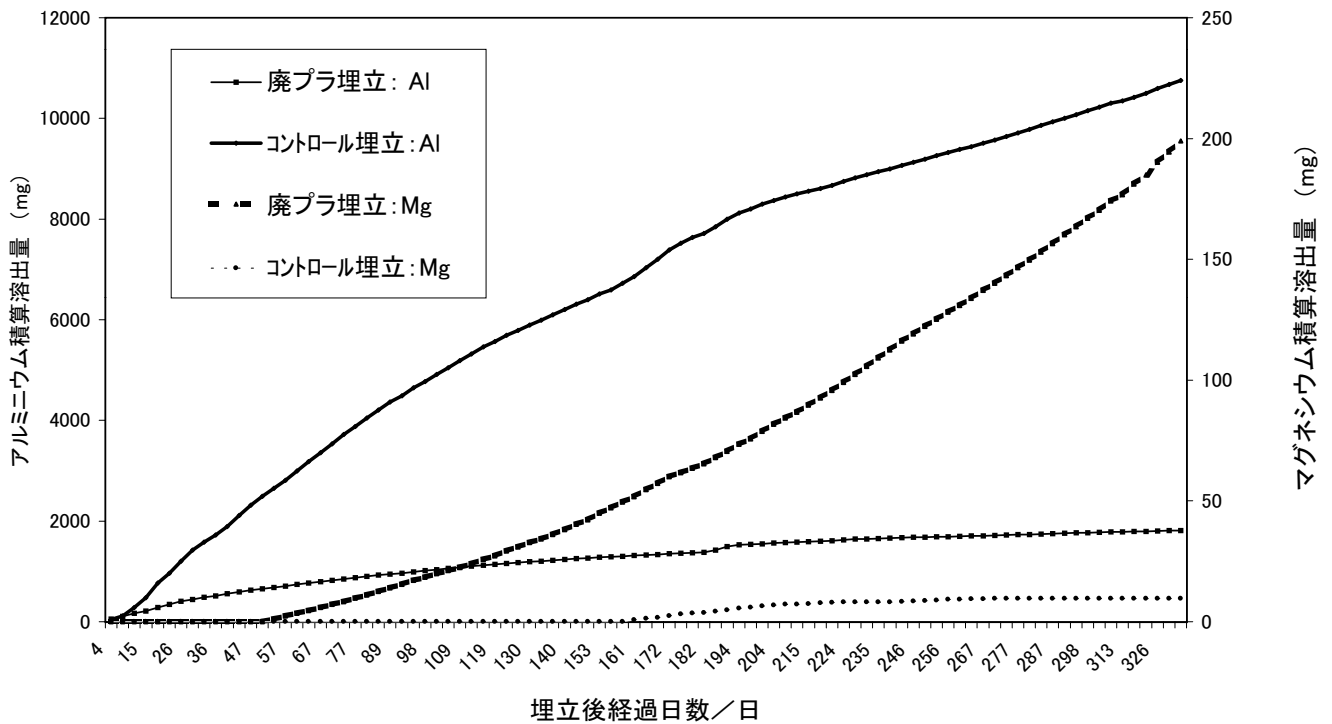


図20 模擬埋立実験（1回目）における浸出水中のアルミニウムとマグネシウムの積算溶出量

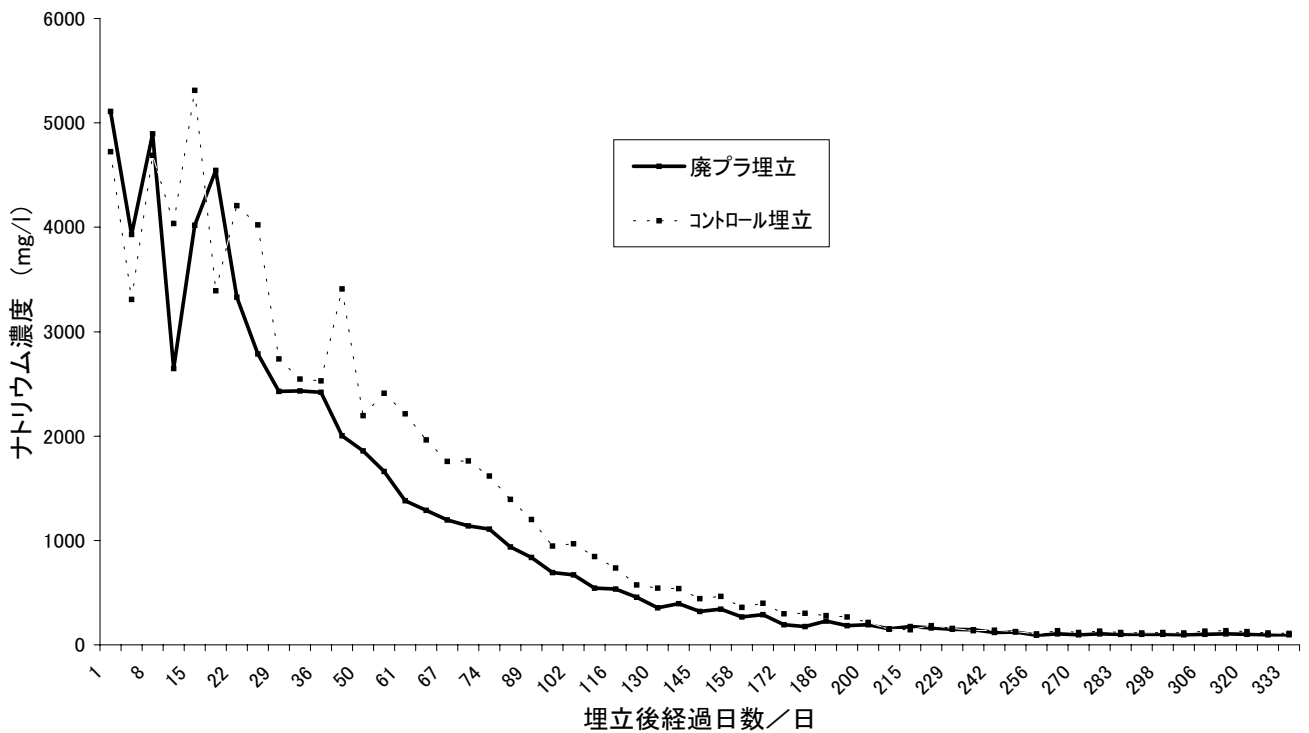


図21 模擬埋立実験（1回目）における浸出水中のナトリウム溶出濃度の推移

いる。これは元素の性質と浸出水の pH によるものと考えられる。アルミニウムは両性元素であり、pH が高いときと低いときに水溶性のイオンになりやすく、中性に近づくにつれて不溶性になるため、pH の高いコントロール埋立で多量の溶出が起こったと考えられる。一方、

マグネシウムは pH が低いほど水溶性のイオンになりやすく、pH が高いと不溶性になるため、埋め立て初期の高 pH 状態では溶出しにくく、また pH が総体的に低い廃プラ埋立での溶出が多くなっていると考えられる。

アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素はいずれも

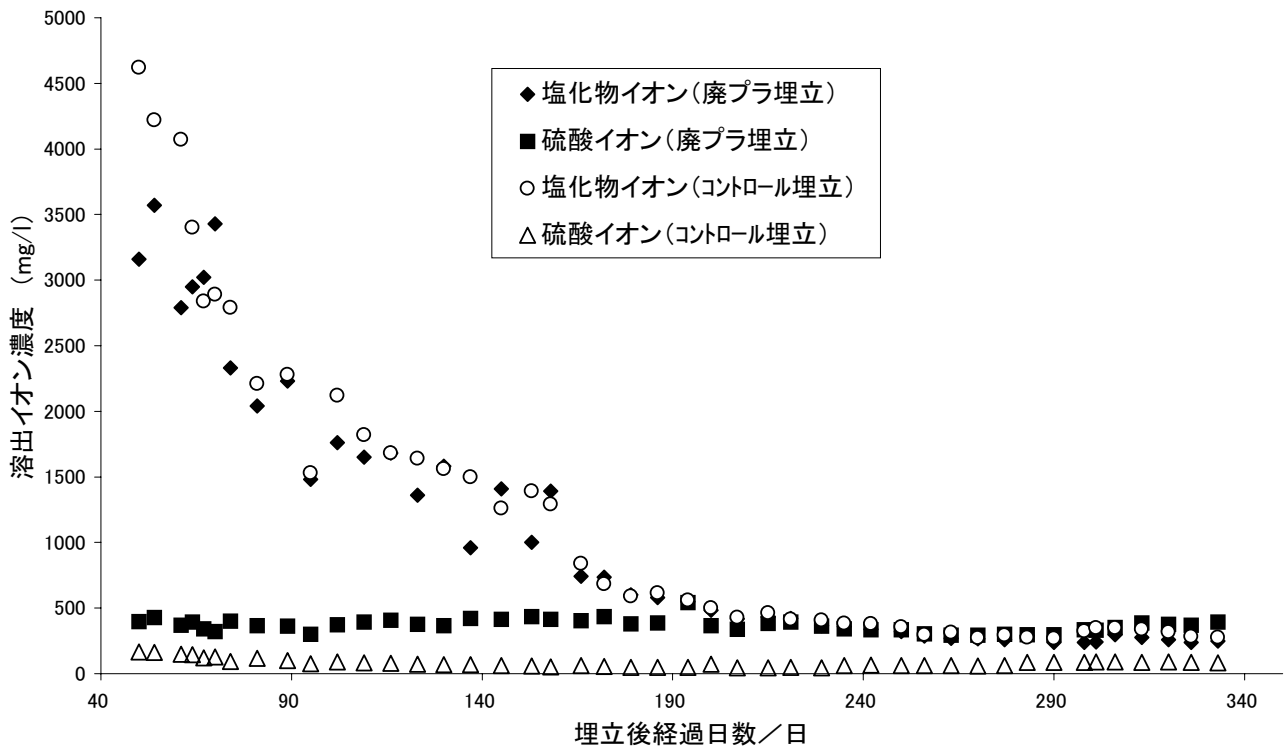


図22 模擬埋立実験（1回目）における陰イオンの溶出挙動

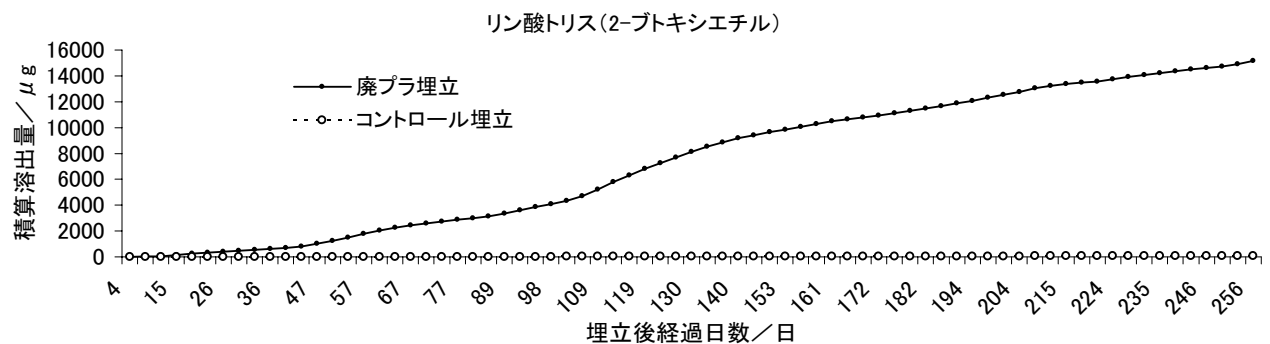
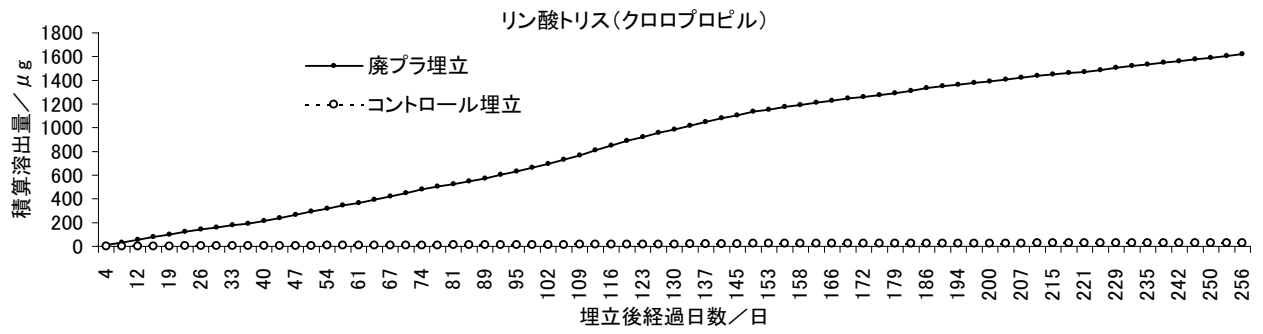


図23 模擬埋立実験（1回目）におけるリン酸エステル類の溶出挙動

類似の溶出挙動を示しており、**図 21** に一例としてナトリウムの溶出濃度の推移を示した。コントロール埋立からより多くのナトリウムイオンが溶出しているが、埋め立て後の時間経過とともに、溶出量が漸次減少傾向を示

している。

陰イオンは塩化物イオンと硫酸イオンが主なイオン種であり、溶出挙動を**図 22** に示した。塩化物イオンについては廃プラ埋立、コントロール埋立ともに時間経過と

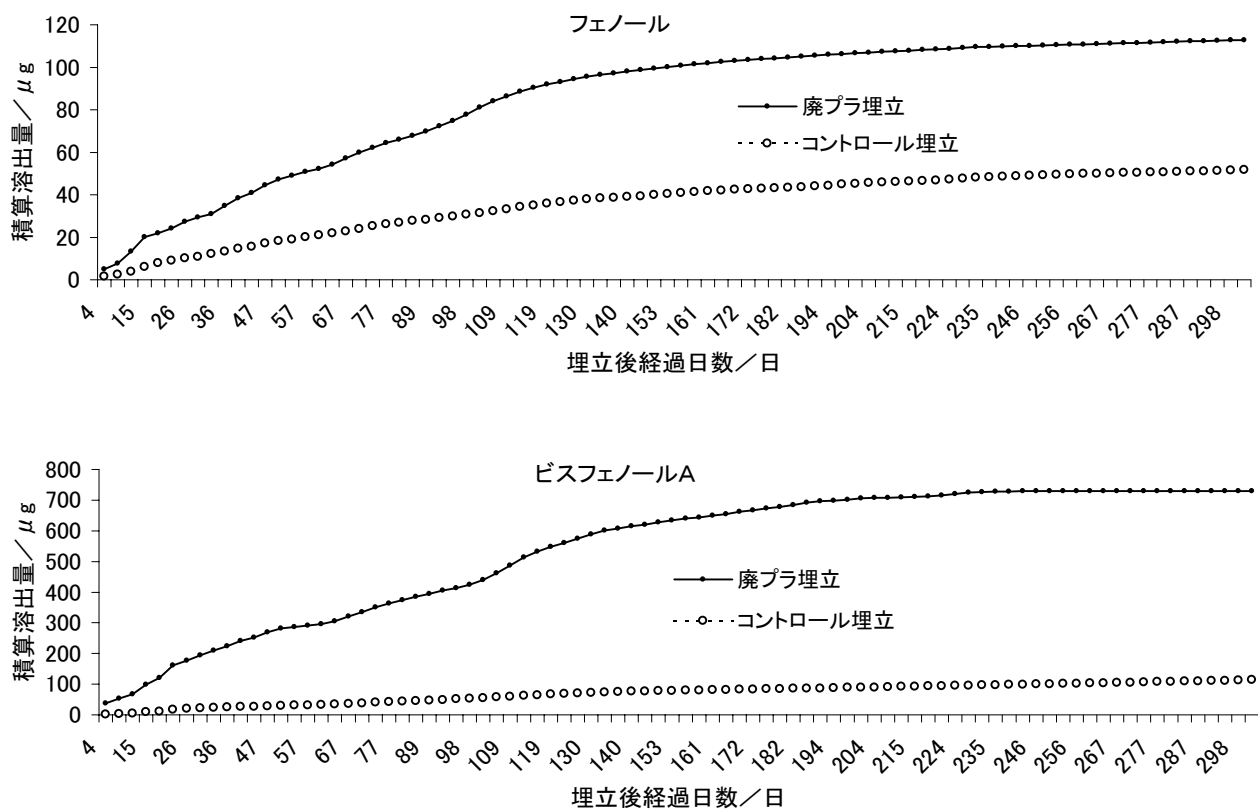


図24 模擬埋立実験（1回目）におけるフェノール類の溶出挙動

表25 模擬埋立実験（2回目）の詳細

カラム記号	軟質塩化ビニルシート (g)	プラスチックシート (g)	電気コード被覆材 (g)	テフロンチップ (g)	焼却灰 (kg)	焼却灰の内容	充填密度 (立米当たりトン)	円筒内直径 (cm)	充填高さ (cm)
A	2633	1303	1073	0	71.28	都市ごみ焼却灰 (石灰添加)	1.40	30	77.0
B	0	0	0	5007	71.28	同上	1.46	30	73.9
C	1160	574	472	0	31.04	紙ごみ焼却灰 (石灰無添加)	1.36	20	77.7
D	0	0	0	2202	31.04	同上	1.49	20	71.1

	廃プラスチックに含有される化学物質の量 (mg/g)		
	軟質塩化ビニルシート	プラスチックシート	電気コード被覆材
リン酸トリス(2-クロロエチル)		nd	0.01
リン酸トリス(2-クロロプロピル)		nd	3.1
リン酸トリス(2-ブトキシエチル)		70	0.01
フェノール	0.005	0.07	nd
クレゾール	nd	0.18	nd
ビスフェノールA	0.15	0.03	0.01

nd: 含有されていない

ともに減少していく類似の挙動が観察されたが、硫酸イオンは時間経過に関係なく、溶出が続く傾向を示した。

有機リン酸エステル類については、リン酸トリス（クロロプロピル）とリン酸トリス（2-ブトキシエチル）がかなり高濃度で溶出してきた。図23にこれらのリン酸

エステルの溶出挙動を示したが、積算溶出量が直線的に近い形で増加しており、長期にわたって溶出する可能性を示唆している。これらの有機リン酸エステル類は埋立地浸出水中から高濃度・高頻度で検出されており、今回の実験結果とよく一致していることから、埋立地浸出水

中の有機リン酸エステルの多くは廃プラスチックから溶けだしてきたものと思われる。

フェノール類ではフェノールとビスフェノールAの溶出が顕著であった。フェノール類の溶出挙動はリン酸エステルのそれとは少し違っており、概ね200日前後で溶出量が低下する傾向を示した。図24にこれらフェノール類の溶出挙動を示した。コントロール埋立からもある程度の溶出が観察された。廃プラスチックに含有されていた2,6-ジ-tert-ブチルベンゾキノンや4-メチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノールは今回の実験では明確な溶出パターンを得るまでには至らなかった。

この模擬埋立実験（1回目）で溶出した物質のマテリアルバランスを調べてみると、埋立実験に使用した廃プラスチックに含まれていたリン酸トリス（2-クロロエチル）、リン酸トリス（クロロプロピル）、リン酸トリス（2-ブトキシエチル）およびビスフェノールAのそれぞれ1.4%、4.6%、0.8%、1.5%が溶出した計算になった。リン酸エステルやビスフェノールAを含有するプラスチックを水に浸すだけで、これらの化学物質はかなりの濃度（～1.73mg/l）で水に溶出してくることから考えると、もっと多量のリン酸エステル類やビスフェノールが溶出しても不思議ではないが、今回の模擬埋立実験では約1年足らずの期間に溶出した積算量がたかだか数%に過ぎないことは注目すべきである。この埋立実験の状

況ではこれらの化学物質が溶出しにくい状態なのか、または溶出したこれらの物質が化学的変化をしたのか、現時点では不明である。

（2）模擬埋立実験（2回目）

1回目の模擬埋立実験は1年足らずのものであったが、2回目の実験は2年間あまりの長期実験を目指した。埋立物などの詳細は表25に示した。今回はプラスチック類の種類を3種類と少なくし、焼却灰はカラムA、Bでは都市ごみ焼却炉（石灰噴霧）で採取した残灰を、カラムC、Dでは事務所から出る紙ごみの焼却炉（石灰噴霧なし）で採取した残灰を使用した。コントロール埋立は前回と同様、焼却灰とテフロンの混合埋立とした。現時点では2回目の埋立実験が継続中であり、本報告書に示すデータは中間段階のものである。

図25に浸出水のpHの経時変化を示した。全部のカラムに共通していることは、埋立初期がほとんど中性であり、通水によって急激にアルカリ側に傾いている点である。1回目の模擬埋立実験の場合はゆっくりと時間をかけて通水を始めたのに対して、2回目の場合は浸出水が出始めるまでは連日水を注いだために、平衡状態に達する前に浸出水が出てくる結果となったためではないかと考えられる。カラムAとBで使用し

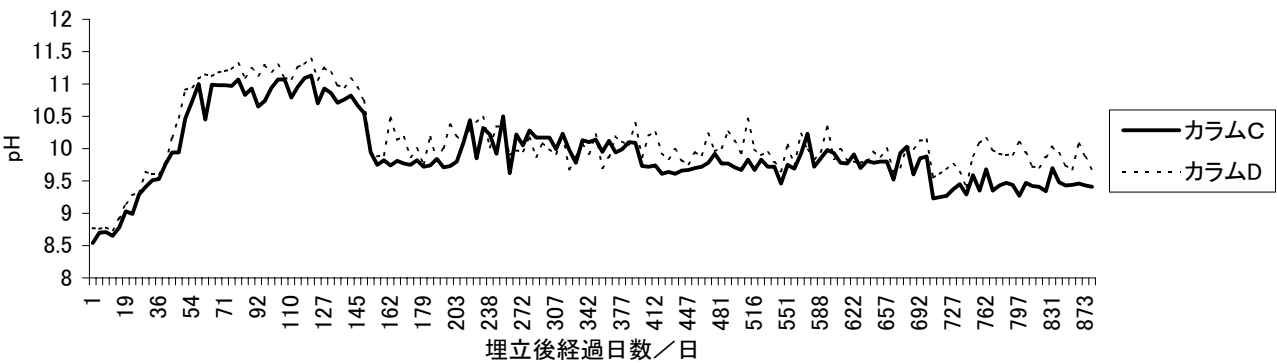
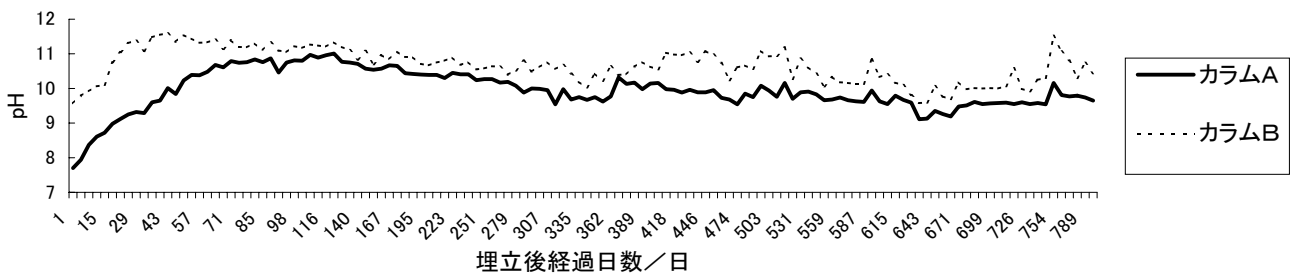


図25 模擬埋立実験（2回目）における浸出水のpHの経時変化
カラムAとCは廃プラ埋立、カラムBとDはコントロール埋立

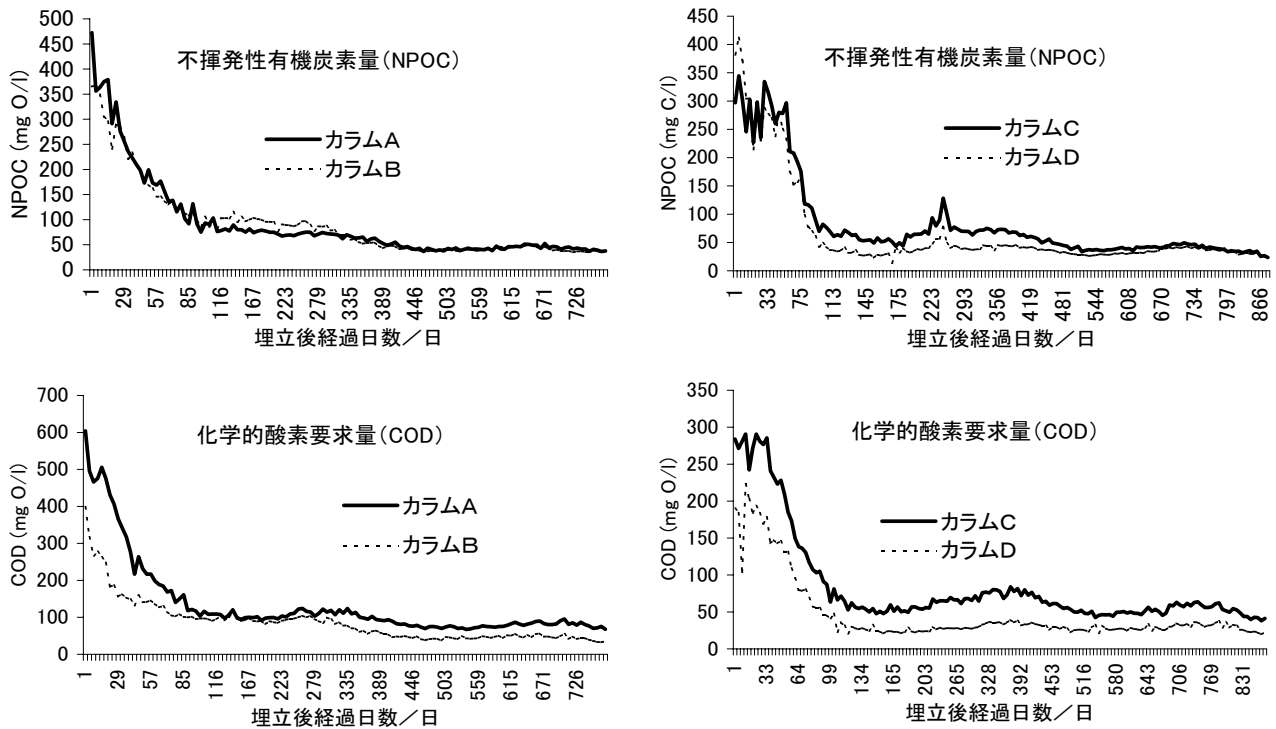


図26 模擬埋立実験（2回目）における浸出水の不揮発性有機炭素量と化学的酸素要求量
 カラムAとCは廃プラ埋立，カラムBとDはコントロール埋立

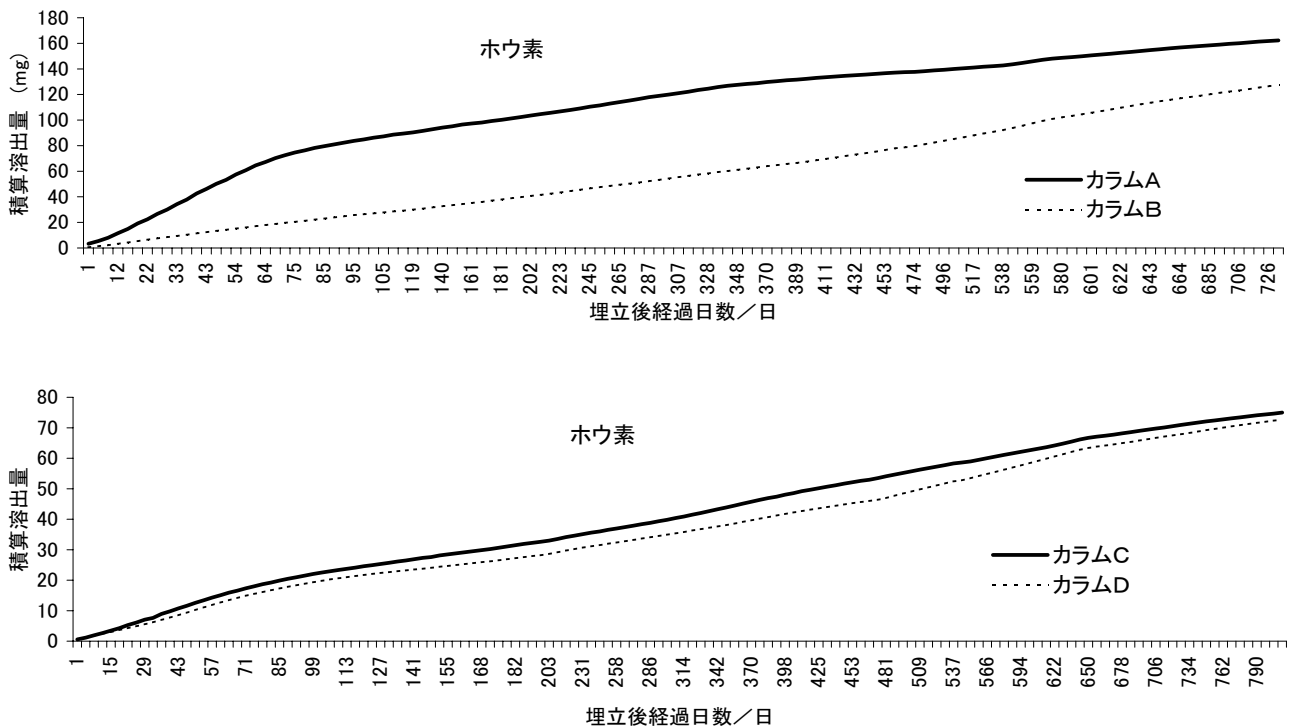


図27 模擬埋立実験（2回目）におけるホウ素の溶出挙動
 カラムAとCは廃プラ埋立，カラムBとDはコントロール埋立

た焼却灰には石灰が含まれているため、アルカリ側に傾いており、カラムAには廃プラスチックが含まれているために、pHが低くなっている現象が1回目と同じように観察されている。カラムCとDでは焼却灰に燃焼時に散布される石灰が含まれていないために、両者のpHに

あまり差がないのかもしれない。

浸出水中の不揮発性有機炭素（NPOC）と化学的酸素要求量（COD）の変化を図26に示した。NPOCでは廃プラ埋立とコントロール埋立の間に明確な差は観察されなかった。一方、CODでは廃プラ埋立からはコント

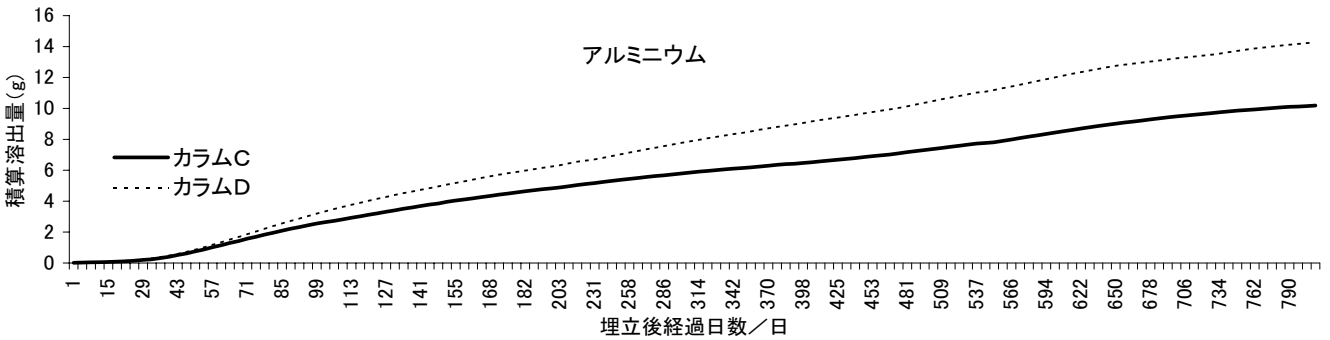
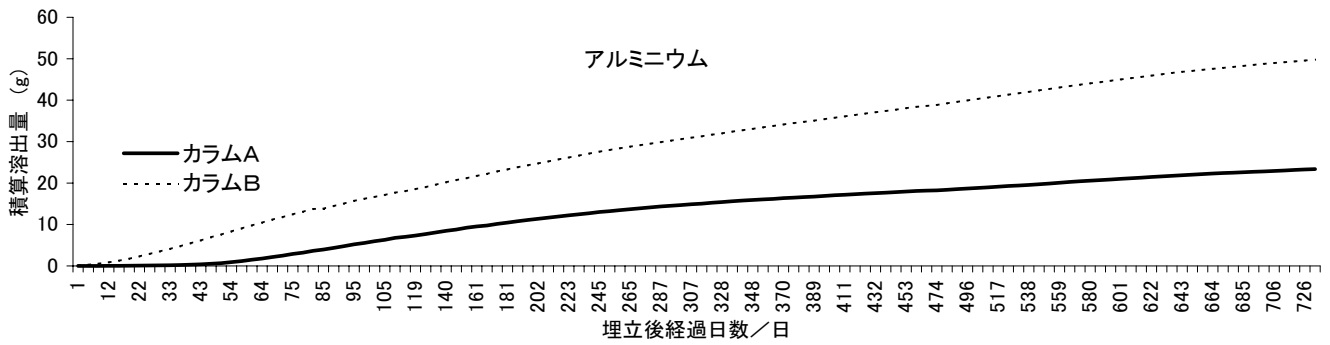


図28 模擬埋立実験（2回目）におけるアルミニウムの溶出挙動
カラムAとCは廃プラ埋立，カラムBとDはコントロール埋立

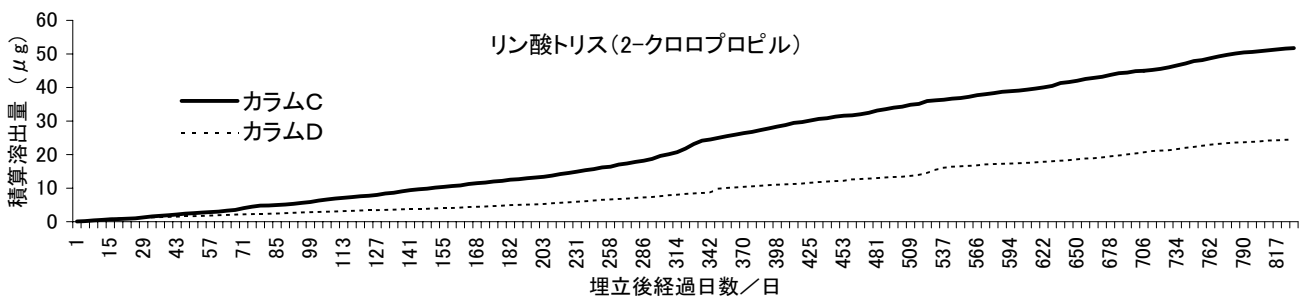
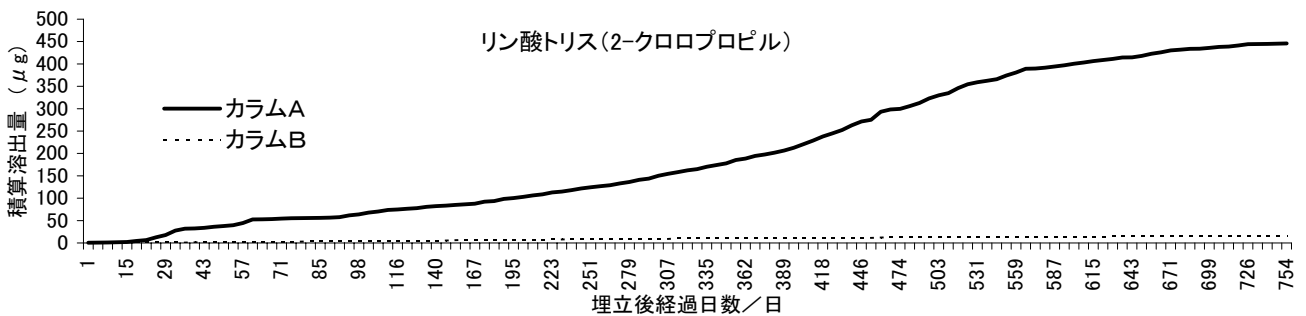


図29 模擬埋立実験（2回目）におけるリン酸トリス（2-クロロプロピル）の溶出挙動
カラムAとCは廃プラ埋立，カラムBとDはコントロール埋立

ロール埋立よりも多くの有機物が溶出していることが観察されており，廃プラスチックからの有機成分の溶出の結果と考えられる。

ホウ素の溶出挙動を図27に示した。カラムAとBではpHの低いカラムAの浸出水中に多くのホウ素が溶出

しており，予想と一致している。カラムCとDではpHにほとんど差がないために，溶出量にも差が見られない。また，都市ごみ中には紙ごみよりも多くのホウ素が含まれていることもわかる。

アルミニウムの溶出挙動を図28に示した。1回目の

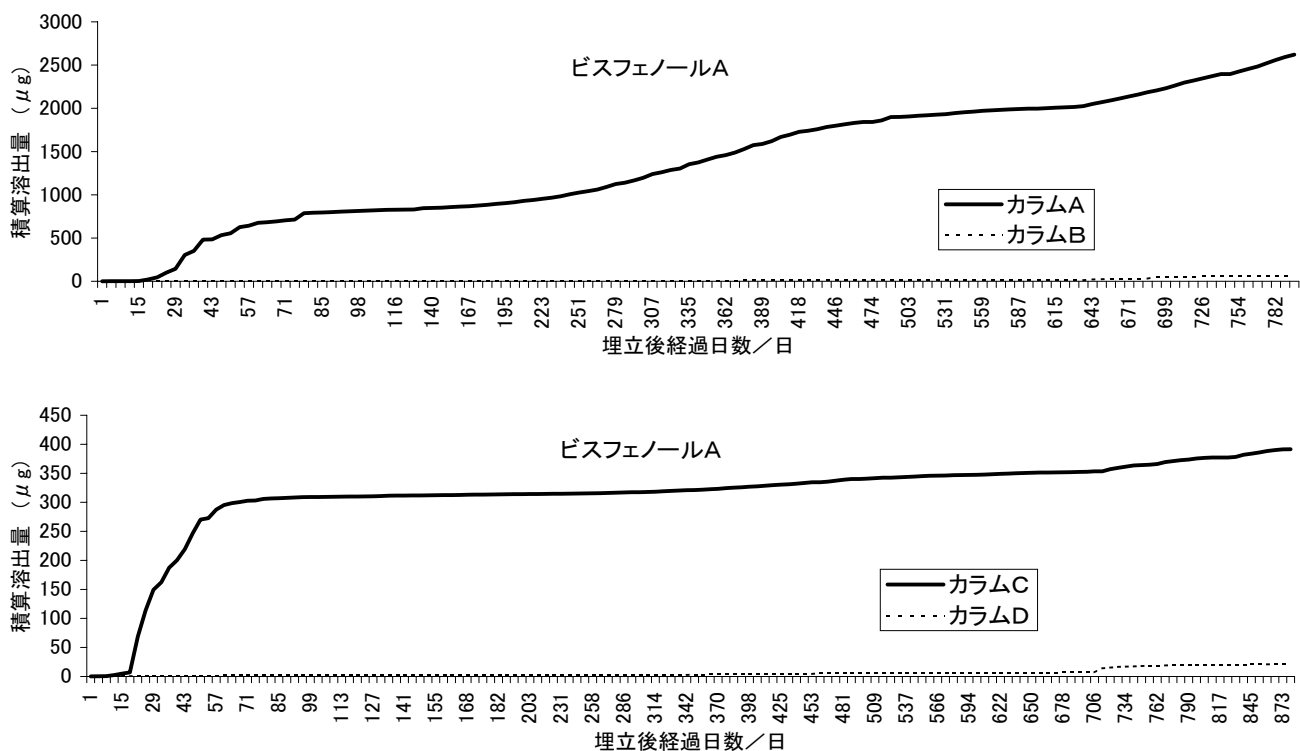


図30 模擬埋立実験（2回目）におけるビスフェノールAの溶出挙動
 カラムAとCは廃プラ埋立，カラムBとDはコントロール埋立

表26 浸出水の採水記録

焼却飛灰	FA-1	FA-2	FA-3	FA-4	FA-5	FA-6
採水日時	1999. 4. 6～ 1999. 5. 6	1999. 5. 7～ 1999. 6. 3	1999. 6. 4～ 1999. 6. 23	2000. 2. 7～ 2000. 3. 16	2000. 3. 21～ 2000. 5. 19	2000. 5. 31～ 2000. 11. 13
採水量 (L)	11. 57	10. 57	9. 57	11. 9	11. 95	12
pH	12. 62	12. 58	12. 67	12. 47	12. 69	12. 76
焼却残灰	BA-1	BA-2	BA-3	BA-4	BA-5	BA-6
採水日時	1999. 4. 6～ 1999. 4. 27	1999. 4. 30～ 1999. 5. 24	1999. 5. 26～ 1999. 6. 21	2000. 2. 7～ 2000. 3. 16	2000. 3. 21～ 2000. 5. 19	2000. 5. 31～ 2000. 11. 13
採水量 (L)	10. 57	10. 57	10. 57	12. 53	12	12
pH	12. 22	12. 06	12. 09	12. 01	11. 99	12

通水開始は1999. 4. 6, FA-1～FA-3及びBA-1～BA-3の分析開始（1999. 12. 22）まで4℃で保存。
 FA-4～FA-6及びBA-4～BA-6の試料は採水後，分析開始（2000. 11. 24）まで4℃で保存。

実験結果から予想されるように、今回も pH の高い埋立
 てから多量のアルミニウムが溶出してきた。

有機リン酸エステル類に関しては、リン酸トリス（2-
 クロロエチル）（TCEP）、リン酸トリス（2-クロロプロ
 ピル）（TCPP）、リン酸トリス（2-ブトキシエチル）
 （TBEP）が検出された。溶出量が一番多い TCPP につ
 いての溶出挙動を 図 29 に示した。同じ廃プラスチック
 を埋め立てたカラム A と C からの溶出量が埋立量の違い
 以上に違っており、その理由については現時点では不明
 である。有機リン酸エステル類は長期間にわたる持続的

な溶出が続くと予想される。

フェノール類に関しては、フェノール、クレゾール、
 ビスフェノール A が検出された。内分泌かく乱化学物質
 としての疑いが持たれているビスフェノール A の溶出挙
 動を 図 30 に示した。埋立終了直後は溶出が少ないが、
 急激に溶出量が増加した後、小さい溶出速度に戻って、
 長期にわたる溶出が持続する傾向が読み取れる。1 回目
 の実験結果とは少し様子が異なっているが、2 回の実験
 結果で本質的に矛盾する部分はない。

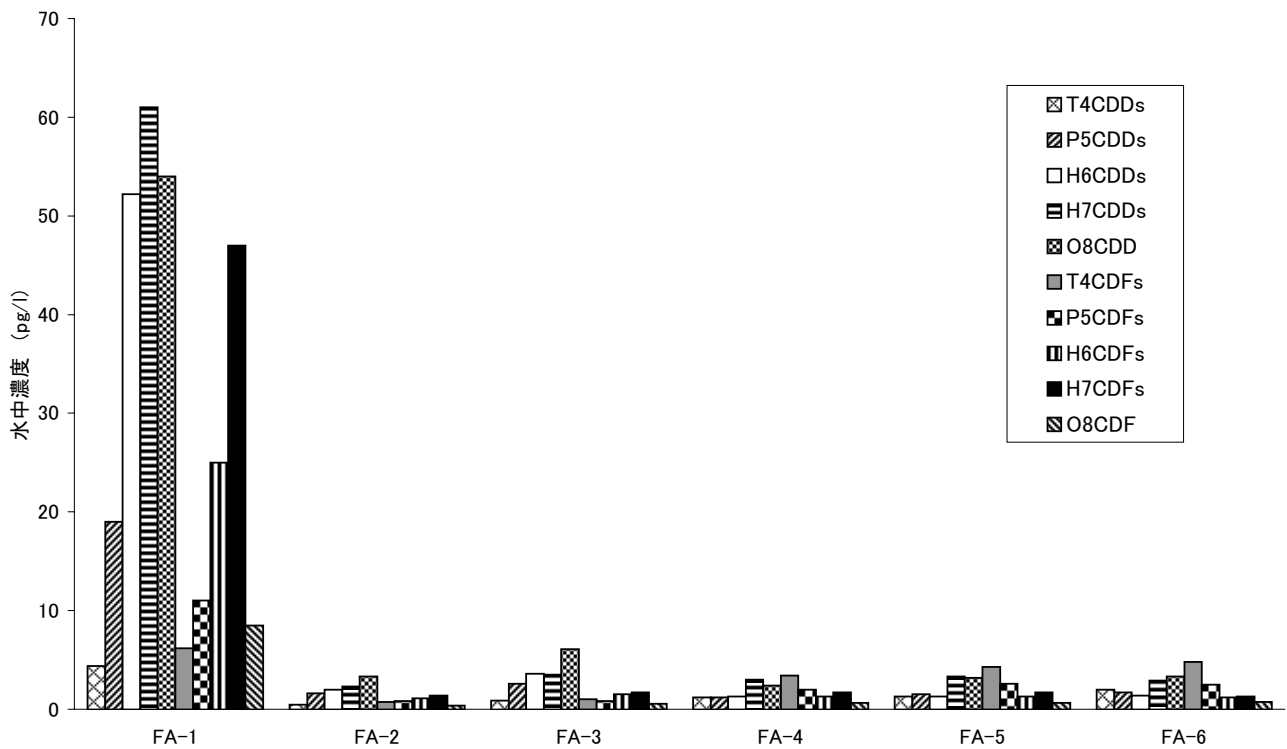


図31 焼却飛灰からの浸出水中のダイオキシン類同族体プロフィール
 T4CDDs：四塩化ジベンゾ-p-ジオキシン， P5CDDs：五塩化ジベンゾ-p-ジオキシン，
 H6CDDs：六塩化ジベンゾ-p-ジオキシン， H7CDDs：七塩化ジベンゾ-p-ジオキシン，
 O8CDD：八塩化ジベンゾ-p-ジオキシン， T4CDFs：四塩化ジベンゾフラン，
 P5CDFs：五塩化ジベンゾフラン， H6CDFs：六塩化ジベンゾフラン，
 H7CDFs：七塩化ジベンゾフラン， O8CDF：八塩化ジベンゾフラン

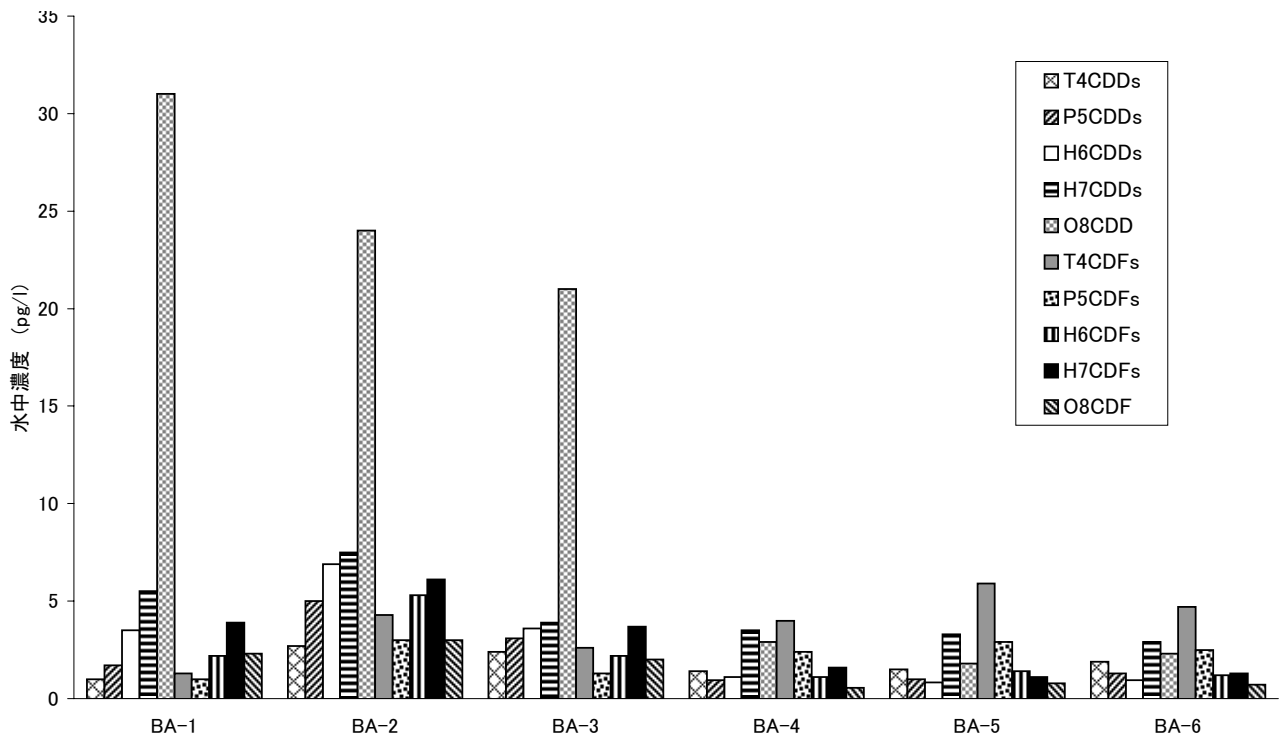


図32 焼却残灰からの浸出水中のダイオキシン類同族体プロフィール
 T4CDDs：四塩化ジベンゾ-p-ジオキシン， P5CDDs：五塩化ジベンゾ-p-ジオキシン，
 H6CDDs：六塩化ジベンゾ-p-ジオキシン， H7CDDs：七塩化ジベンゾ-p-ジオキシン，
 O8CDD：八塩化ジベンゾ-p-ジオキシン， T4CDFs：四塩化ジベンゾフラン，
 P5CDFs：五塩化ジベンゾフラン， H6CDFs：六塩化ジベンゾフラン，
 H7CDFs：七塩化ジベンゾフラン， O8CDF：八塩化ジベンゾフラン

(3) 焼却飛灰、焼却残灰からのダイオキシン類の溶出挙動

都市ごみの焼却灰にダイオキシン類が含まれていることは周知の事実であるが、この焼却灰からのダイオキシン類溶出量はいくつかのデータが発表されているのみであるため、本研究においても溶出挙動を調べた。硬質アクリル樹脂製の円筒（内径 30 cm、高さ 150 cm）2 本に、焼却飛灰（34.65 kg）と焼却残灰（41.52 kg）をそれぞれ湿式充てんし、常に水面下になるようにした。ここで使用した灰試料はダイオキシン類の排出量がかなり多い焼却炉で採取したものである。この円筒にゆっくりと水を通水して浸出水を採取した。表 26 に採取の詳細を示した。1～3 フラクションについては採水後、塩酸で酸性にし、分析時まで冷蔵保管した。4～6 フラクションについては、塩酸添加はしないで分析時まで冷蔵保管した。BA-1、BA-2、BA-3 の浸出水については、採水後すぐに塩酸で酸性にしたために多量の懸濁物質（ケイ酸塩から生成したケイ酸）が生じ、ダイオキシン類の一部がこの懸濁物に吸着された可能性もある。ダイオキシン類として、ここではポリ塩化ジベンゾ-p-ジオキシン類（塩素数 4 以上）とポリ塩化ジベンゾフラン類（塩素数 4 以上）を対象にして、概ね日本工業規格（JIS K0312）に従って分析を行った。

カラム溶出実験での浸出水中に含まれるダイオキシン類の同族体プロフィールの推移を図 31 と図 32 に示した。焼却飛灰についてはフラクション 1 は洗い出しによる飛灰の混入によると思われる異常な濃度が観察されているが、フラクション 2 以降では低レベルの溶出濃度で推移している。同族体パターンについてはジベンゾフラン類の割合が若干増加している傾向が見られた。一方、焼却残灰についてはゆっくりとした減少傾向が観察され

た。同族体パターンについては、試料処理が 1～3 フラクションと 4～6 フラクションで操作が異なっているために、同族体パターンの違いを詳細に議論することは困難である。

同族体パターンでは、個々の異性体の変動が読みとれないために、GC/MS に現れた 109 本のピークを 109 次元ベクトルと考えて、サンプルごとのベクトル間の距離（パターン類似率と呼ばれる）を調べる方法で比較した結果を表 27 に示した。ベクトルが完全に一致した場合は類似率が 1.00 となるので、類似率が 1.00 に近いほど異性体パターンは似ており、1.00 から離れるほど異性体パターンが異なっている。表 27 からわかるように、焼却飛灰からの浸出水については、パターン類似率がいずれも 1.00 に近く、フラクション 1～6 の間で、大きな異性体比率の変動は起こっていないことがわかる。一方、焼却残灰については、フラクション 1～3 とフラクション 4～6 の 2 グループ間で大きな違いが観察されるが、各グループ内ではお互いに 1.00 に近い類似率を示している。このことは、前処理の違いにより、異性体パターンが大きく変わったことを意味しており、懸濁物への不均等な吸着が起こったためであろう。ただし、各グループ内での類似率が高いことは、異性体パターンは溶出時間によってあまり変化しないことを意味している。つまり、焼却灰からのダイオキシン類溶出では異性体による溶出の差異はそれほどないということである。

この実験で溶出してきたダイオキシン類濃度を毒性等量に換算した結果を図 33 に示す。ダイオキシン類の排水基準が 10 pg/l なので、この実験での濃度はすべてこの基準値を下回っている。焼却飛灰のフラクション 1 だけは洗い出しにより、かなり基準値に近づいていることから、急激な通水は危険をもたらす可能性がある。焼却

表27 浸出水中のダイオキシン類異性体（109 ピーク）のパターン類似率

	FA-2	FA-3	FA-4	FA-5	FA-6	BA-1	BA-2	BA-3	BA-4	BA-5	BA-6
FA-1	0.938	0.91	0.932	0.914	0.902	0.761					
FA-2		0.992	0.904	0.914	0.926						
FA-3			0.874	0.894	0.911						
FA-4				0.989	0.98				0.99		
FA-5					0.989						
BA-1						0.979	0.992	0.783	0.596	0.739	
BA-2							0.987	0.853	0.687	0.819	
BA-3								0.797	0.617	0.759	
BA-4									0.948	0.982	
BA-5										0.958	

FAは焼却飛灰を、BAは焼却残灰を意味している

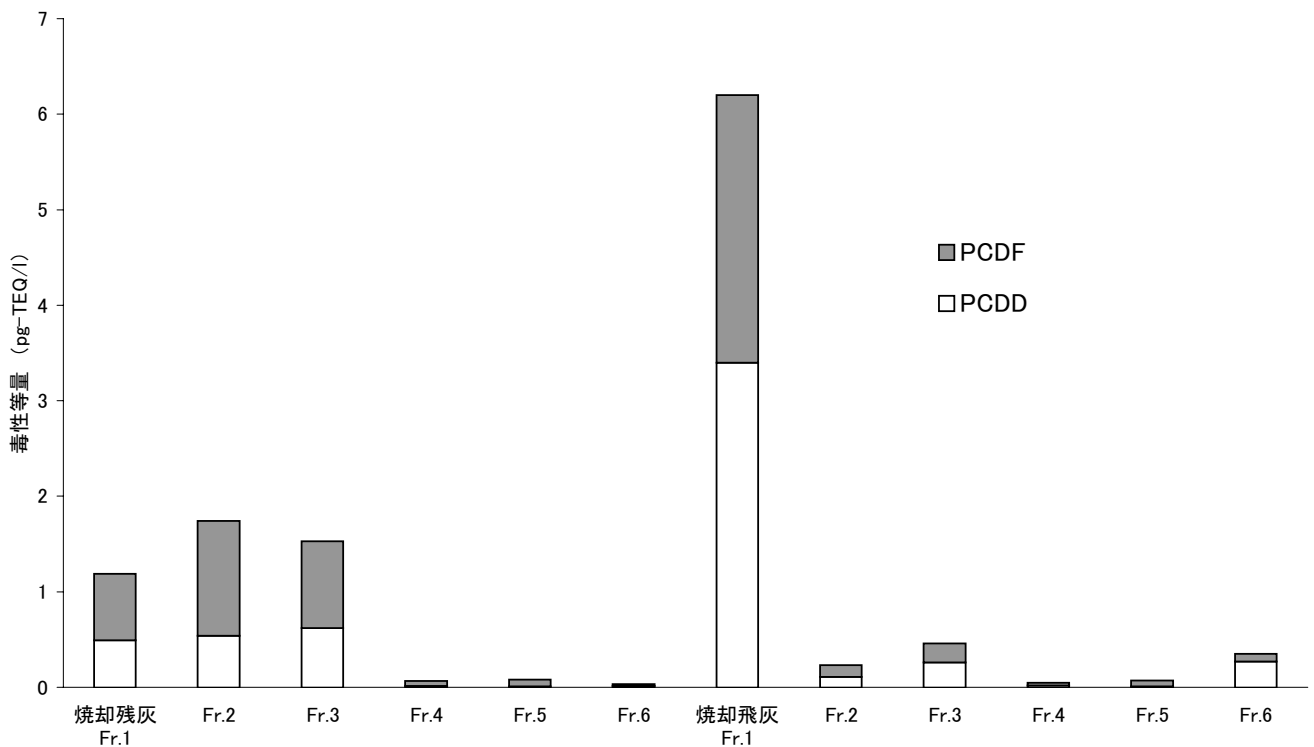


図33 浸出水中の毒性等量の経時変化
PCDF：ポリ塩化ジベンゾフラン，PCDD：ポリ塩化ジベンゾ-p-ジオキシン

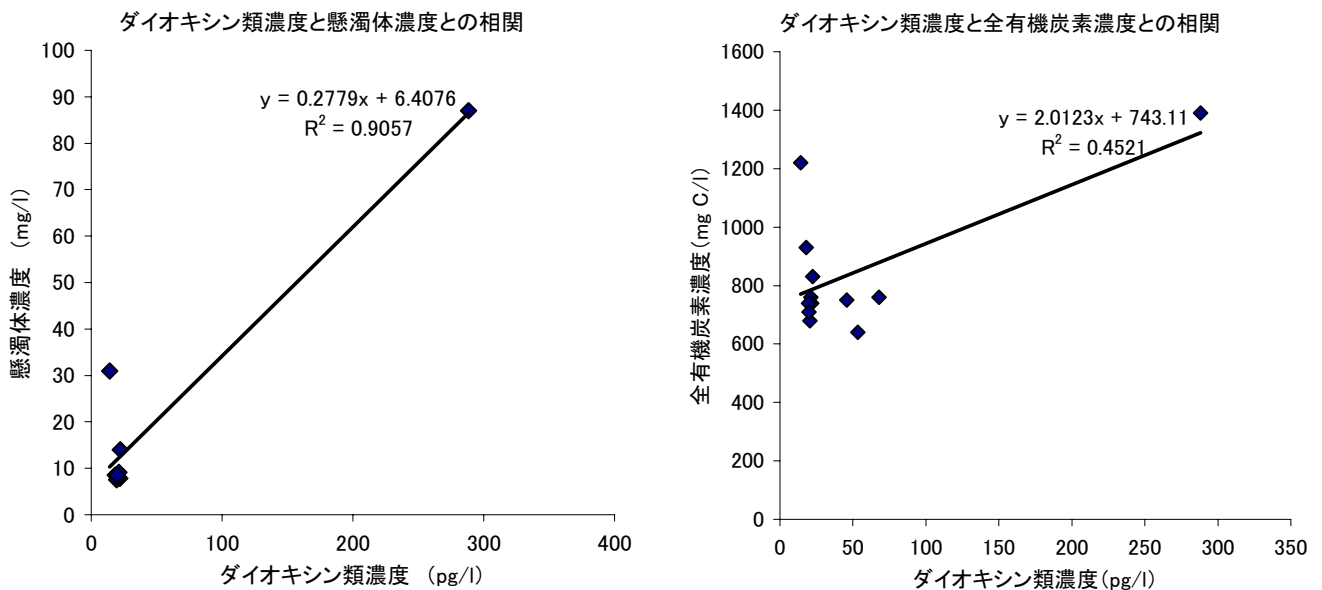


図34 焼却灰の溶出液中のダイオキシン類濃度と懸濁体濃度および全有機炭素濃度との相関

灰中のダイオキシン類の含有量は現在測定中であるため、正確なことは言えないが、焼却灰に含まれるダイオキシン量から考えると、浸出水によって埋立地内のダイオキシン類の量が短時間で減少することは考えにくく、長期的な観点からは、大雨などによる急激な増水に伴うダイオキシン類の流出を避けるために、埋立焼却灰中のダイオキシン量を減らすような対策も必要であろう。

浸出水中のダイオキシン類濃度と懸濁体との関係は試料数が多くないために、正確なことは言えないが、かなり良い相関が見られた(図34)。それに対してダイオキシン類濃度と全有機炭素(TOC)の間には相関はほとんど観察されなかった(図34)。

(4) 埋立処分場からの1,4-ジオキサンの排出と起源

表28 廃棄物埋立処分場浸出水中の1,4-ジオキサン分析結果

採水年月日	2000/7/24	2000/8/24	2000/9/20	2000/10/19	2000/11/21	2000/12/20	2001/1/30	2001/2/20	2001/3/19
A処分場 浸出水原水中濃度	0.556	0.176	0.193	0.159	0.082	0.62	0.159	0.123	0.152
浸出水処理後濃度	0.357	0.213	0.196	0.156	0.194	0.206	0.403	0.503	0.366

採水年月日	2000/7/26	2000/8/29	2000/9/18	2000/10/23	2000/11/20	2000/12/4
B処分場 貯留水中濃度	7.16	7.17	8.6	13.8	7.2	9.87
処理後の濃度	4.78	3.92	4.58	10.6	7.15	9.23

濃度単位：μg/l

表29 埋立試料の溶出試験液中の1,4-ジオキサン濃度 (μg/l)

サンプル名	溶出液中濃度
A処分場焼却飛灰	21.6
A処分場焼却残灰	6.86
B処分場埋立物 No. 1	38
B処分場埋立物 No. 2	9.36
B処分場埋立物 No. 3	13.4
B処分場埋立物 No. 4	14
B処分場廃プラ試料	8.57
C県焼却灰試料	6.58
D県埋立試料 No. 1	10.4
D県埋立試料 No. 2	18.1
D県埋立試料 No. 3	8.69

埋立処分場の浸出水中から1,4-ジオキサンが高頻度、高濃度で検出されることが前の特別研究で明らかにされた。この1,4-ジオキサンがどこから溶出しているのか、という問題が未解決のままである。

2ヵ所の公設の埋立処分場を対象に、浸出水中の1,4-ジオキサンの測定を数ヵ月間にわたって実施した。1ヵ所（A処分場）は既に埋立が終了した処分場で、焼却灰や廃プラスチック、不燃物などを埋め立てたところである。もう1ヵ所（B処分場）は現在埋立中の処分場で、廃プラスチック専用の施設である。B処分場では、廃プラスチックの容積を減らすために、廃プラスチックを細断して、熱処理で圧縮したものを屋内型処分場に堆積し、毎日散水している。散水された水は廃プラスチック層を通して貯留槽に貯められる。この水は曝気処理された後、再び散水に利用され、循環を繰り返している。貯留槽と処理装置出口で採水を行った。

1,4-ジオキサンの分析結果を表28に示した。全試料から1,4-ジオキサンが検出され、季節的な変動は観察されなかった。A処分場は埋立が終了しているために、濃度がかなり低かったのに対して、B処分場では浸出水を水処理しながら循環使用しており、1,4-ジオキサン濃度は数十倍高い値になっている。しかしながら、以前に調査した各地の埋立処分場浸出水中の中央値31.7 μg/lよりは低い濃度である。

1,4-ジオキサンがどの廃棄物から溶出したか、という点を調べた。A処分場ならびにB処分場に埋められた廃

棄物試料と参考のためにC県の焼却灰、D県の埋立試料を採取して、純水を使った溶出試験を行った。表29に結果を示したが、すべての試料から1,4-ジオキサンが検出された。溶出液中の濃度はサンプルによって異なっているが、焼却灰やD県埋立試料（熱処理を加えて圧縮した廃プラスチック類）などにも1,4-ジオキサンが含まれていることから、1,4-ジオキサンが燃焼に由来する可能性とプラスチックに由来する可能性がある。

プラスチック類を小型焼却炉で燃焼させる実験を行い、その排ガスをサンプリングして1,4-ジオキサンの存在を調べたが、検出できなかった。燃焼そのものが1,4-ジオキサンの起源とは結論できない。

各種廃プラスチック類31種類について、純水で溶出試験を行い、1,4-ジオキサンの有無を調べた。結果を表30に示した。31種類のうちの2種類から微量の1,4-ジオキサンが検出されただけであった。それほど汎用されていない1,4-ジオキサンがいろいろなプラスチック類に含まれているとは考えにくく、この結果は納得できるものである。一方、表29に示したように、熱処理されたプラスチック類すべてから1,4-ジオキサンが検出されており、廃プラスチックの一部から熱処理によって1,4-ジオキサンが生成している可能性もある。埋立地浸出水中の1,4-ジオキサンの起源については、なお不明な部分が多く、さらに研究を続ける必要がある。

(5) プラスチック製品からのビスフェノールAの溶出

ビスフェノールAは内分泌かく乱化学物質(いわゆる環境ホルモン)とされ、その環境中濃度や動態には大きな関心が寄せられている。平成7年度に実施された埋立地浸出水の分析調査において、ビスフェノールAは11試料中7試料で検出され、その濃度範囲は6.3～2980 μg/lであった。これは、一般環境試料中の濃度(概ね1 μg/l未満)と比較して非常に高濃度である。浸出水中のビスフェノールAの起源として、一部の遮水シートや埋立処分された廃プラスチックなどが考えられる。このうち、廃プラスチックからのビスフェノールAの

溶出について実験を行ったところ、電源コードの被覆材や合成皮革から高い濃度の溶出が確認された。これらの製品の素材としては、主として塩化ビニル樹脂が用いられている。こうした結果を受けて、日常多用される塩化ビニル樹脂製品について同様の溶出実験を行い、溶出挙動について調べた。

市販の塩化ビニル樹脂製品(表31)を細断してその30gをビーカーに秤り取り、MilliQ精製水300mlを加えた。ビーカー上部をアルミ箔で覆い、室温・暗所に14日間静置して溶出させた。ろ過後の溶出液に塩化ナトリウムを加え、塩酸酸性(pH<3)下ジクロロメタンで抽出後、脱水・濃縮し、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)でビスフェノールAを定量した。

実験結果を表31に示す。ビスフェノールAの重量当

たりの溶出量は、0.03~38.1 $\mu\text{g/g}$ であった。溶出の比較的高かったものは、No.6(玩具, 38.1 $\mu\text{g/g}$), No.8(電源コード被覆(外側), 16.9 $\mu\text{g/g}$), No.9(電源コード被覆(内側), 20.9 $\mu\text{g/g}$)であった。また、溶出量の低かったものは、No.4(波板, 0.04 $\mu\text{g/g}$), No.7(検査用手袋, 0.04 $\mu\text{g/g}$), No.10(丸棒, 0.03 $\mu\text{g/g}$)であった。廃プラスチックを用いて行った溶出実験では、電源コード被覆(1.98 $\mu\text{g/g}$), 合成皮革(9.81, 139 $\mu\text{g/g}$)が高い溶出量を示した。

塩化ビニル製品から高濃度のビスフェノールAの溶出が起きるのは、ビスフェノールAやその誘導体が塩化ビニル製品の安定剤として使用されることや、塩化ビニル製品の可塑剤(フタル酸エステル類)の酸化防止剤として用いられており、これらが比較的容易に溶出する

表30 溶出試験で求められた各種廃プラスチック中に含有される1,4-ジオキサン濃度

サンプル#	プラスチックの形状・色など	サンプル量 水添加量		試料中に含まれる1,4-ジオキサン濃度
		g	ml	ng/g
1	白, ヤクルト様容器	3.01	100	0
2	グレー, 合皮様	2.01	100	0
3	茶, 合皮様, 裏布	2	100	0
4	灰茶, 合皮様, 裏布	5.07	100	0
5	透明, 卵パック様	2.01	100	0
6	白, 硬い	5.66	100	0
7	白, 硬い	9.76	100	0
8	水色, 硬い	9.86	100	0
10	ベージュ, 硬い	10.32	100	0
11	ベージュ, 硬い	10.89	100	0
12	白, 硬い	10.38	100	0
13	青, 硬い	10.28	100	0
14	ベージュ, 硬い	10.16	100	0
15	濃灰, 合皮様, 裏布	5.13	100	0
16	半透明, フィルム状, 柔らかい	1.01	100	0
17	グレー, 繊維状	0.51	100	0
18	透明, 卵パック様	2.04	100	0
19	黒, 板状	4.95	100	0
20	透明シート, 裏白紙	2.97	100	81.9
21	グレー, 硬い	4.67	100	18.4
22	グレー・白硬い, 黒ゴム状混合	9.85	100	0
23	白, 硬い	10.02	100	0
24	黒・白硬い混合	10.14	100	0
30	透明, フィルム状, 柔らかい	2	100	0
31	ガラス破片様 (ポリカーボネート)	5.03	100	0

表31 実験に用いた塩化ビニル製品とビスフェノールAの溶出濃度

No.	品名	濃度($\mu\text{g/g}$)	No.	品名	濃度($\mu\text{g/g}$)
1	排水ホース	3.72	8	電源コード被覆(外側)	16.9
2	台所用手袋	1.79	9	電源コード被覆(内側)	20.9
3	電源コード被覆	4.72	10	丸棒	0.03
4	波板	0.04	11	散水用ホース	4.31
5	ハウス用シート	7.91	12	雨具	0.27
6	玩具(人形)	38.1	13	玩具(人形)	0.89
7	検査用手袋	0.04	14	歯固め	6.64

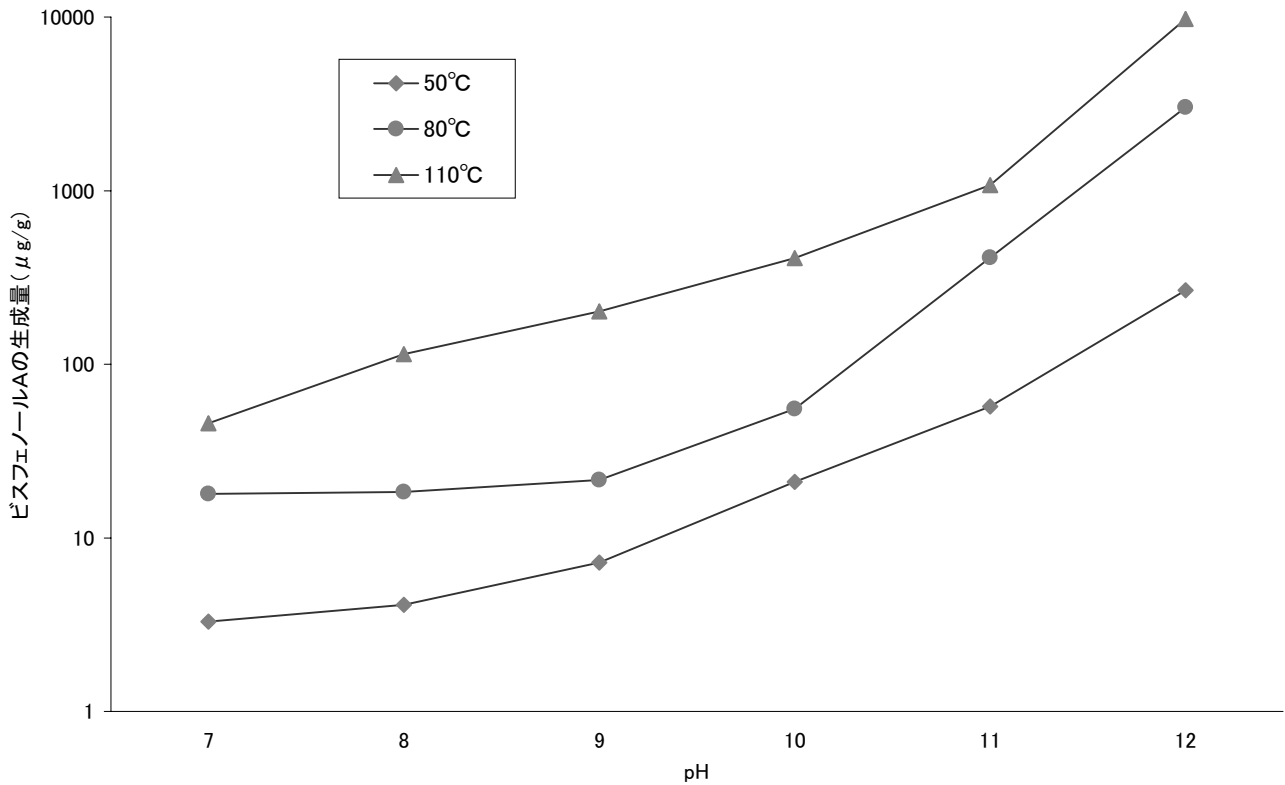


図35 ポリカーボネートの加水分解によるビスフェノールAの生成

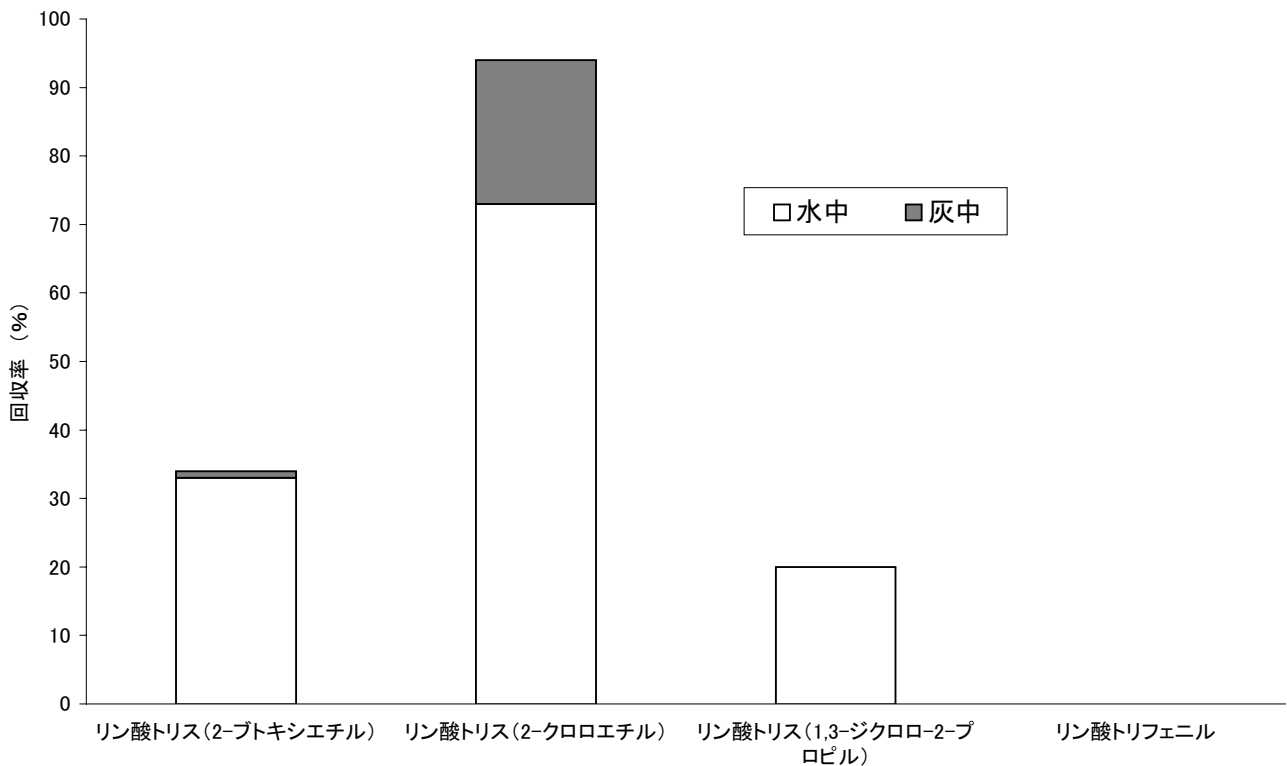


図36 リン酸エステル類の水/焼却灰分配

ことによると考えられる。今回の実験で、No. 6 や No. 8 等の軟質塩化ビニル製品で溶出濃度が高く、No. 4 や No. 10 等の硬質塩化ビニル製品で溶出濃度が低

かったのは、可塑剤の配合量の違いに起因したものと考えられる。

後述するようにビスフェノールAの起源のひとつにポ

リカーボネートがある。ポリカーボネート樹脂の平成8年度の内需が15万2千トンであるのに対し、軟質塩化ビニル樹脂の同年の出荷量は合計で94万9千トン（うち電線被覆は65.6%）である。出荷量が多ければ当然廃棄量も多くなるので、溶出濃度の違いも考慮すると、埋立処分場浸出水中のビスフェノールAの起源としては、廃棄された軟質塩化ビニル製品の寄与が相当大きいものと思われる。

(6) 焼却灰中のアルカリによるポリカーボネートの分解

ポリカーボネートはビスフェノールAと炭酸のポリエステルであり、アルカリによる加水分解でビスフェノールAが生成する可能性がある。ビスフェノールAは上述のように埋立地浸出水からしばしば高濃度で検出されており、その起源のひとつは合成皮革などに使われている添加物のビスフェノールAであるが、もうひとつの可能性がポリカーボネートの加水分解である。

ポリカーボネート（シート状）を細断して、浸出水（高アルカリ性）に希塩酸を添加してpH調整した溶液に浸し、ステンレスボンベ中で50℃、80℃、110℃に6時間加熱した。結果を図35に示した。pHの増加と共に急激にビスフェノールAの生成する様子が観察される。温度も重要な要素であり、温度が高いほどビスフェノールAが多く生成した。

ルAが多く生成した。

この結果より、埋立地に捨てられたポリカーボネートがアルカリ性の焼却灰と一緒にになると、加水分解が起きてビスフェノールAが生成する可能性が高い。

2.2.3 小型カラム実験による化学物質の溶出挙動に関する研究

(1) リン酸エステル類の溶出挙動

浸出水から高頻度で検出された化合物群のひとつにリン酸エステル類がある。この物質はエステルなので、焼却灰のアルカリ分によって加水分解が起こることが予想される。水200mlに数種類のリン酸エステル類（各10mg）を溶かした溶液に焼却灰20gを加えて6時間振とうした後、吸引ろ過を行い、ろ液は塩酸酸性後ジクロロメタンで抽出、GCで分析した。一方、吸引ろ過残渣は塩酸で酸性にした後、メタノールで超音波抽出を行い、濃縮後、水を加えて再度ジクロロメタンで抽出を行い、GCで分析した。このようにして調べたリン酸エステル類の挙動を図36に示した。リン酸トリス（2-クロロエチル）は加水分解もほとんど起こさず、100%近い回収率が得られている。また、リン酸トリス（2-クロロエチル）は大部分が水層に存在し、焼却灰への吸着は多くないことがわかる。その他のリン酸エステル類は回収率が半分以下あるいはまったく回収されなかった。加水分解

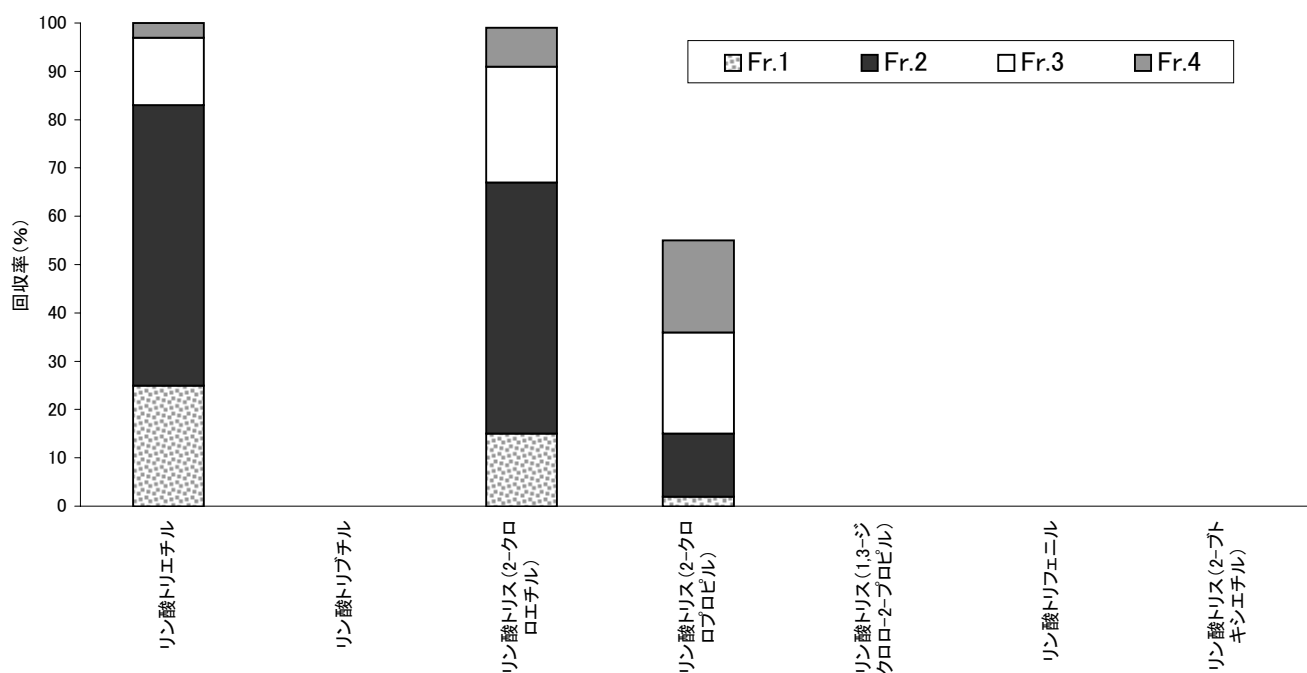


図37 リン酸エステル類のカラム溶出試験

などが起こったのか、焼却灰への物理吸着が起こったのか、現時点では判断できない。次に、焼却灰(200 g)を充てんしたガラスカラム(内径 28.5 mm, 長さ 500 mm)に各種リン酸エステル類を溶かした水溶液(200 ng/ml) 100 ml を 2 ml / 分の速さで通し, 引き続いて純水 400 ml を 2 ml / 分で通液し, 100 ml ずつ分取して, そこに含まれるリン酸エステル類を分析した。図 37 に結果を示した。リン酸トリエチルやリン酸トリス(2-クロロエチル)はほぼ 100 % が溶出しているのに対し, 他のリン酸エステル類は一部が溶出したか, まったく溶出していない。分解したか, 焼却灰への物理吸着が起こったためと考えられる。

(2) 焼却灰中のアルカリによるフタル酸エステル類の分解と溶出挙動

フタル酸エステル類はプラスチックの可塑剤として広く使用されている化学物質で, 埋立処分においても多量の溶出が起きていると考えられたが, 実際の浸出水の調査では, それほど高濃度では検出されなかった。そこでフタル酸エステル類がどのような挙動をするのかを調べた。焼却灰 20 g に各種フタル酸エステルを 1 mg 添加したものに純水 200 ml を加えて 6 時間振とうを行っ

た。以後の操作はリン酸エステル類の場合と同様である。また今回はフタル酸エステルが加水分解して生じるフタル酸を高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で分析した。分析結果を図 38 に示した。フタル酸ジメチルでは全部が, フタル酸ジプロピルとフタル酸ジブチルでは約半量が加水分解してフタル酸になっていた。このフタル酸はすべて水層に存在しており, 焼却灰には吸着されていなかった。分解されないで残ったフタル酸エステルは半分以上が水層に存在していた。

カラム溶出試験でフタル酸エステル類の溶出挙動を調べた結果を図 39 に示した。フタル酸ジメチルは予想通り全部フタル酸に変化して溶出している。フタル酸ジプロピルではフラクション 4 から溶出が始まっていることから, フタル酸ジブチルにおいては, さらに溶出時間が遅くなったために, フラクション 4 までには溶出しなかったものと考えられる。そこでも, フタル酸エステルとしてよりもフタル酸としての溶出が多くなっていると推測される。

以上のことより, アルカリ性焼却灰と一緒に埋め立てられたフタル酸エステル類は多くが加水分解されて, フタル酸となり, 一部はエステルのままでゆっくりと溶出していくと考えられる。

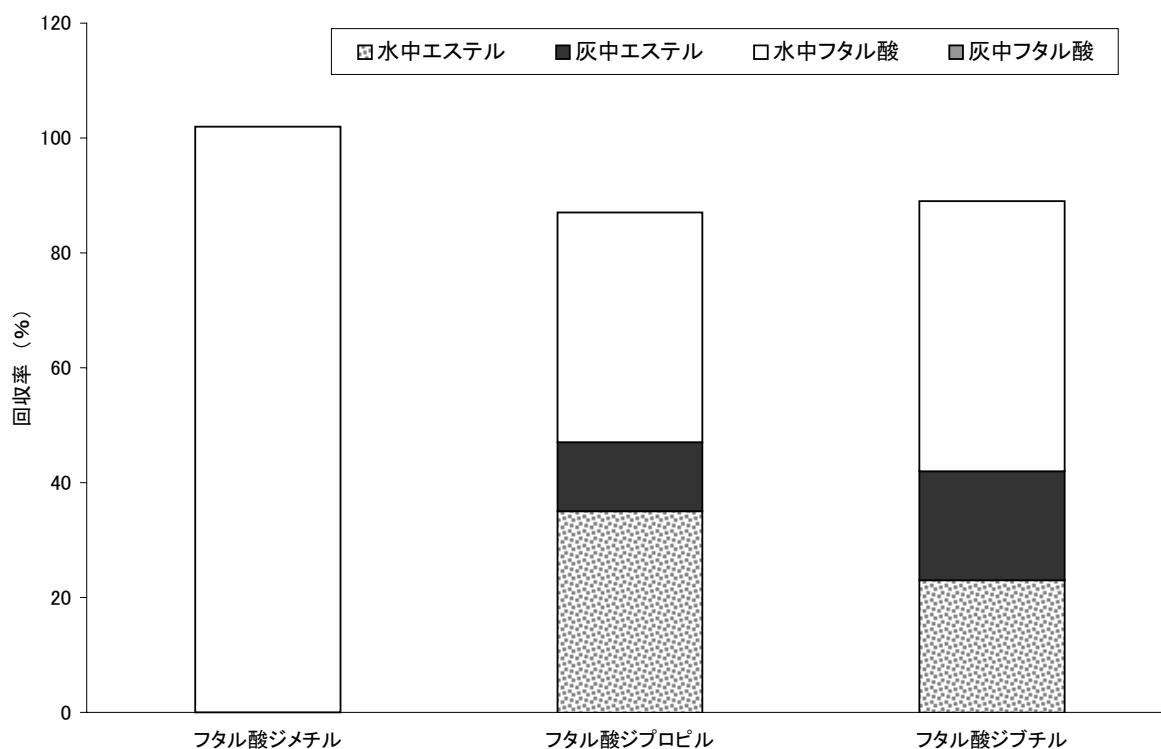


図38 フタル酸エステル類及び加水分解の水/焼却灰分配

(3) フェノール類の溶出挙動

リン酸エステル類と同じ方法で調べてフェノール類の水/焼却灰分配の結果を図40に示した。回収率は化合物によっては低いものもあるが、化学的な分解が起こる

ことは考えにくく、物理的/化学的吸着が起こっている可能性がある。一部を除いて、フェノール類は水層に大部分が存在している。図41にフェノール類のカラム溶出試験の結果を示した。焼却灰への吸着が認められた

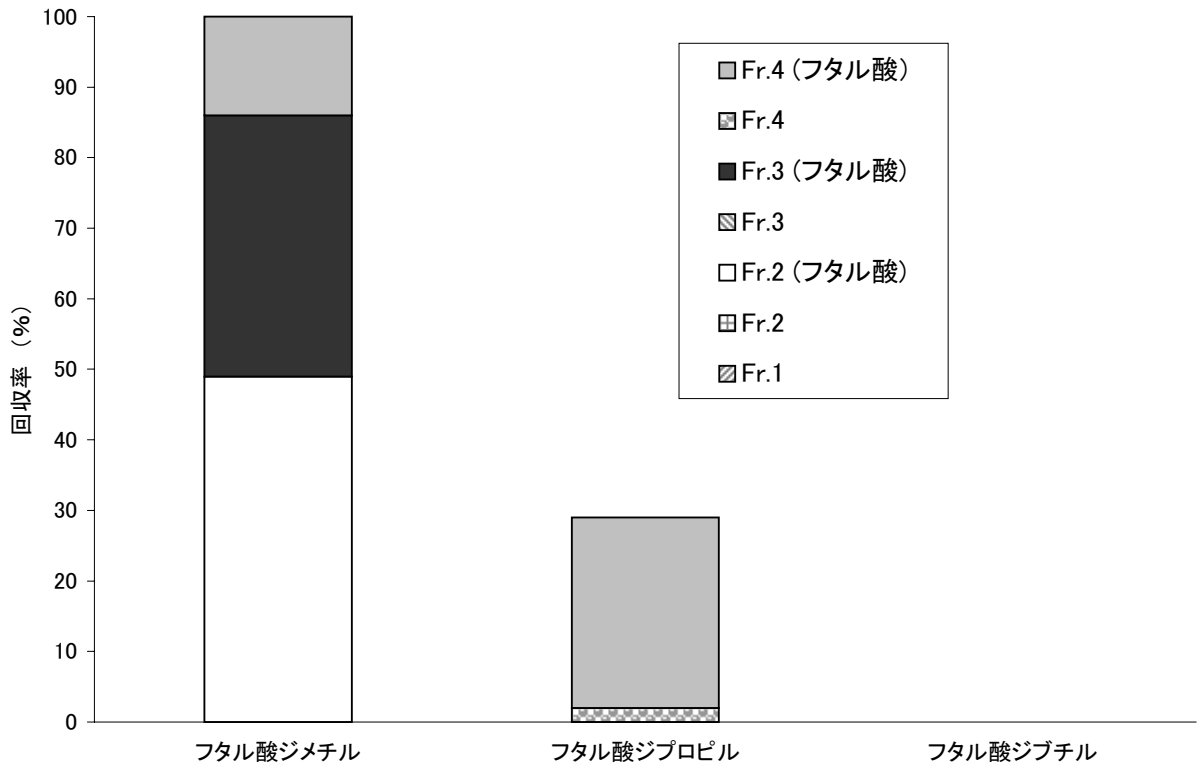


図39 フタル酸エステル類のカラム溶出試験

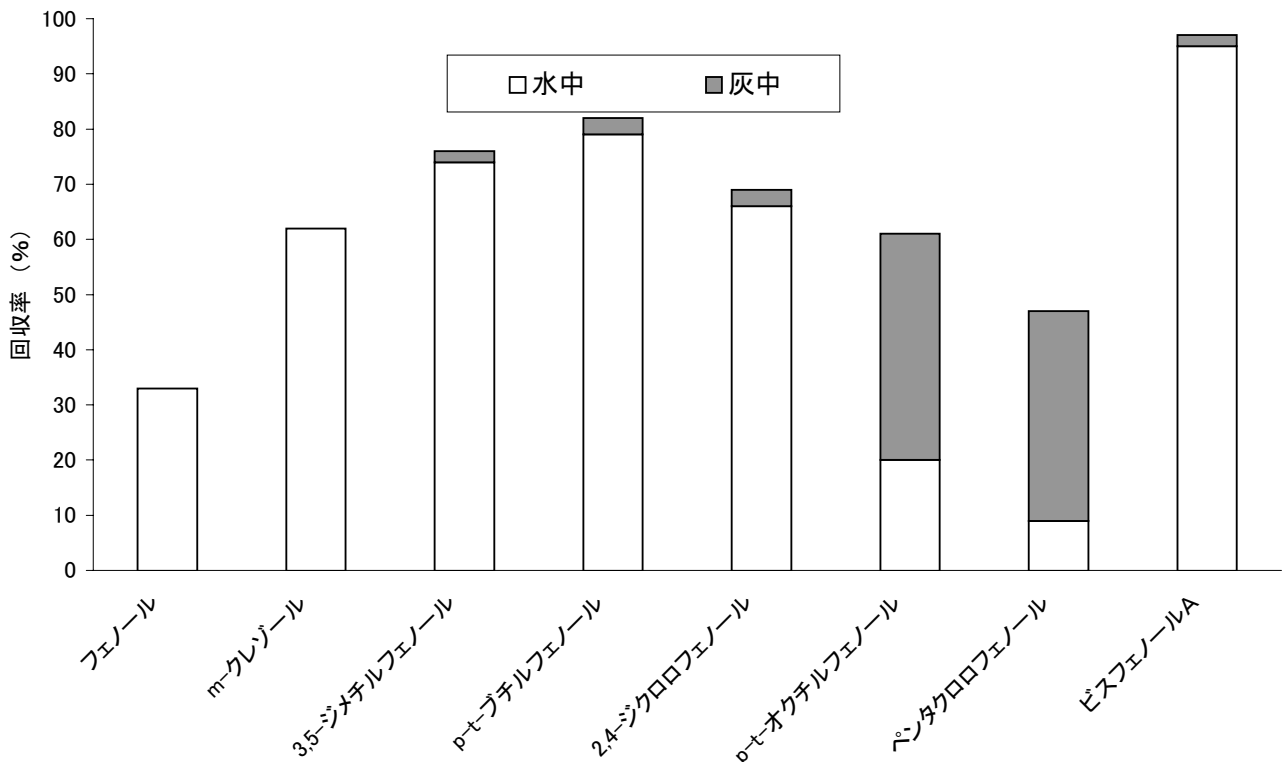


図40 フェノール類の水/焼却灰分配

(図40で) p-t-オクチルフェノールとペンタクロロフェノールが溶出試験で検出されていないことから、溶出が遅れているためと推測される。

(4) ケトン類の溶出挙動

ケトン類の水/焼却灰分配を図42に示した。この図から明らかなように、ケトン類は焼却灰には吸着されず、分解もされずに、ほとんど回収されている。カラム溶出試験の結果を図43に示したが、炭素数が大きいケトンほど溶出に時間を要することが明らかである。ケトンの

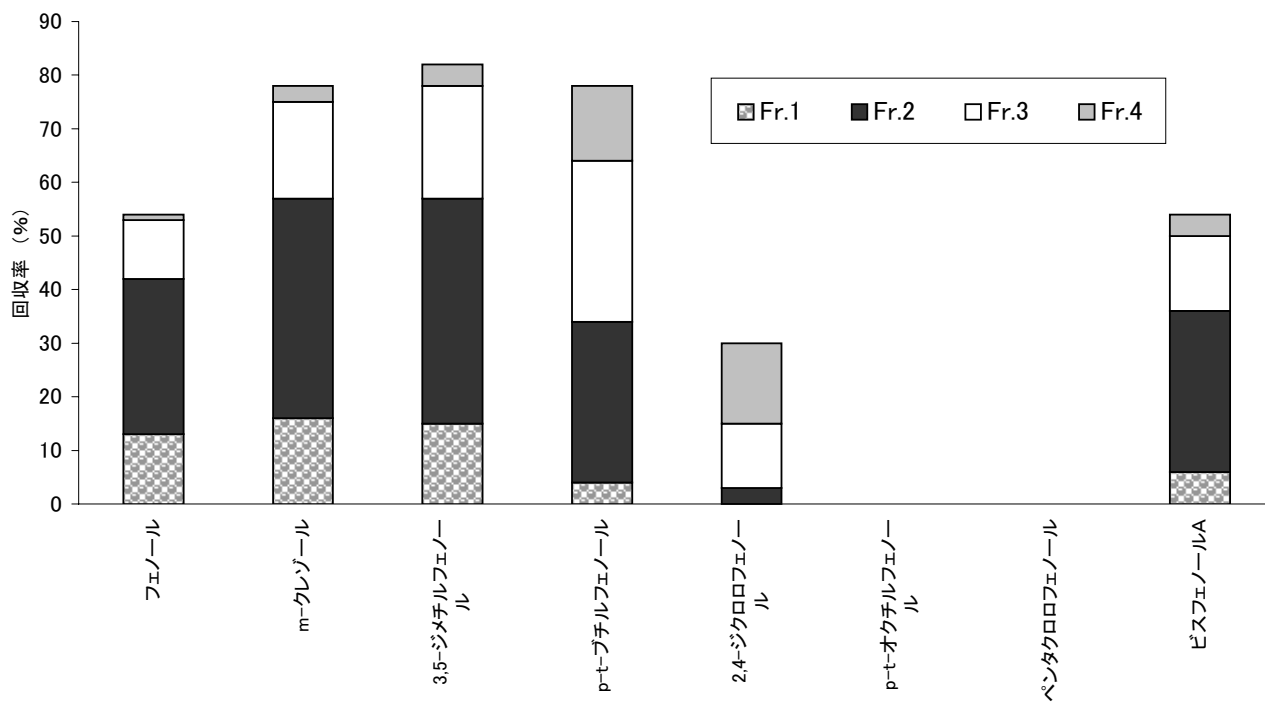


図41 フェノール類のカラム溶出試験

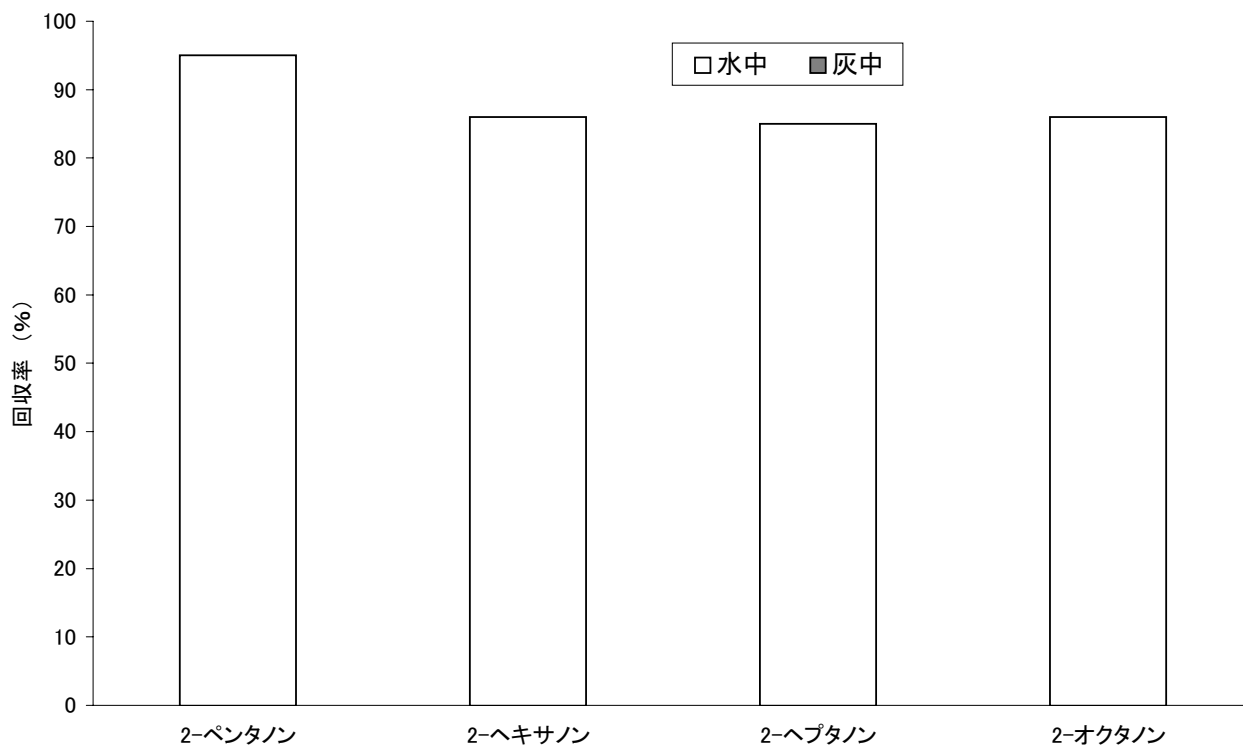


図42 ケトン類の水/焼却灰分配

カルボニル基がエノール型の状態で焼却灰の金属イオンと対になって吸着され、周りを囲む炭素鎖によって溶出液の作用が遮断されると考えられる。

(5) 窒素化合物の溶出挙動

窒素化合物の水／焼却灰分配を図44に示した。実験に使用した化合物数が少ないので断定的な結論は出せな

いが、ニトロ化合物とアニリン類、ピリジン類はまったく違う挙動をすると予想される。図44からわかるように、アニリン類、ピリジン類は共に弱いアルカリ性で、アルカリ性の焼却灰に吸着されにくく、水層中にほぼ100%存在している。一方、ニトロプロパンはニトロ基の強い分極作用で、焼却灰表面と強固な結合をするため、非可逆的吸着が起り、ほとんど回収されなくなる。カ

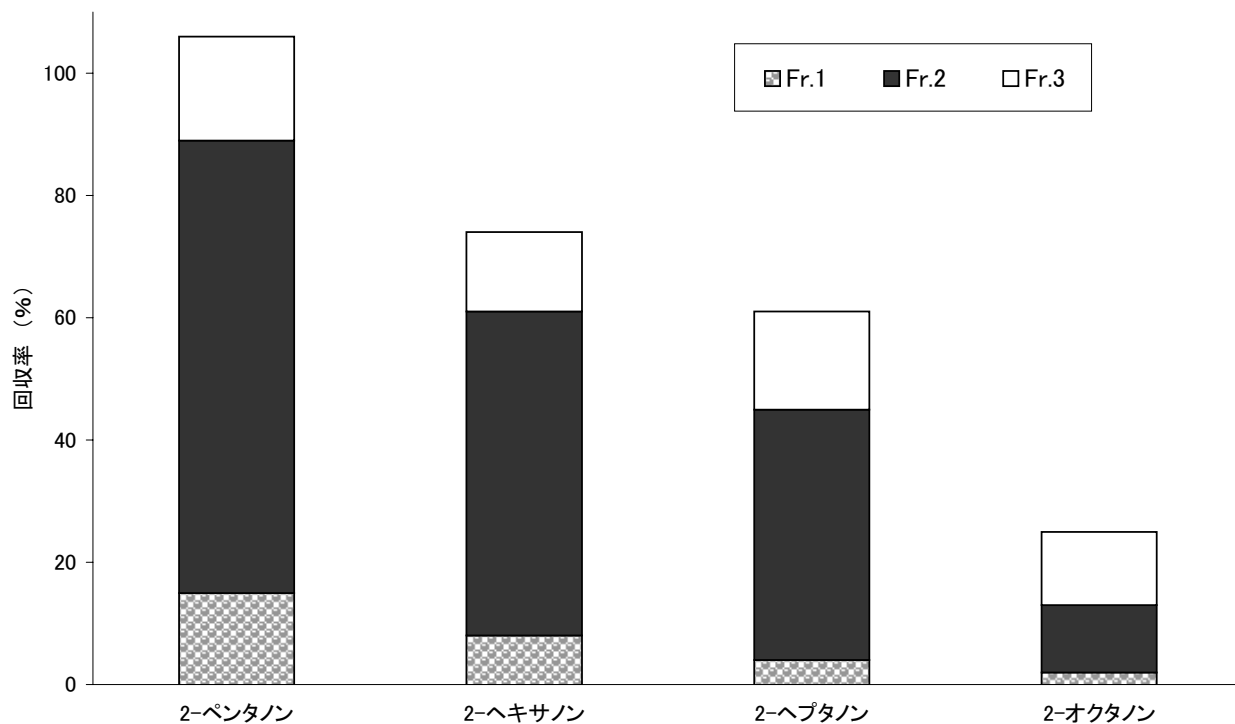


図43 ケトン類のカラム溶出試験

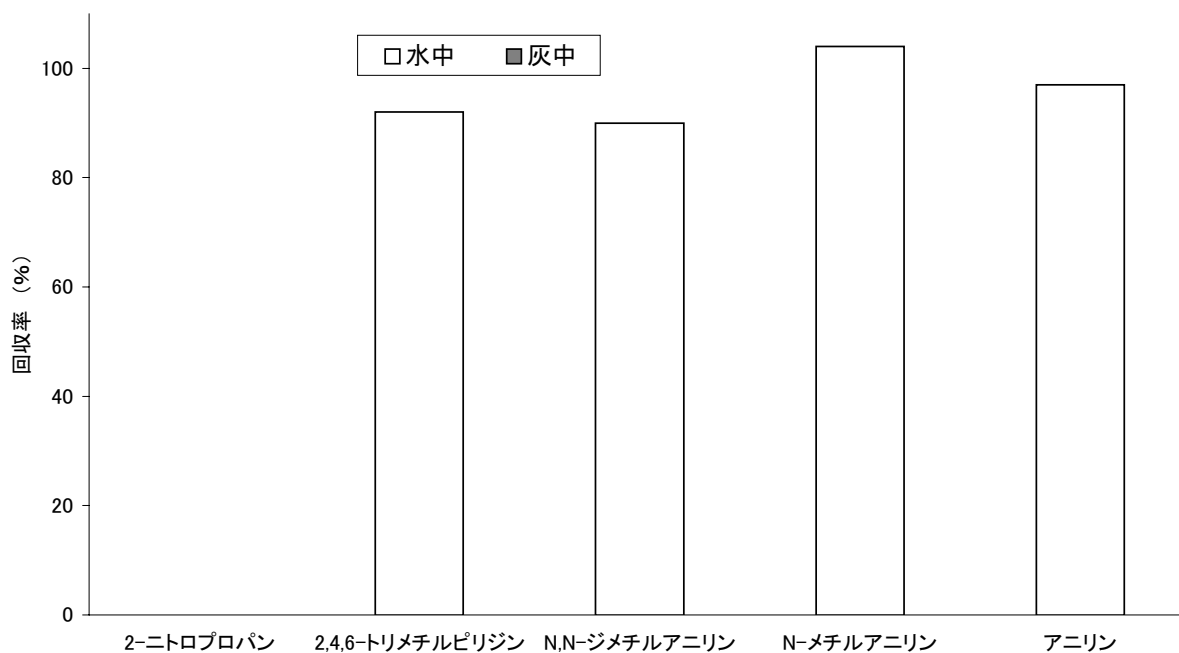


図44 窒素化合物の水／焼却灰分配

ラム溶出試験の結果を図45に示した。この結果でも同様な傾向が現れている。ニトロプロパンは非可逆的吸着のため、カラムからの溶出は起こっていない。アニリン類、ピリジン類はカラムからほぼ100%溶出している。

(6) 有機塩素化合物の溶出挙動

有機塩素化合物の水/焼却灰分配の測定結果を図46に示した。芳香族化合物は検出されたが、脂肪族化合物はまったく検出されなかった。分解されたかどうかは現

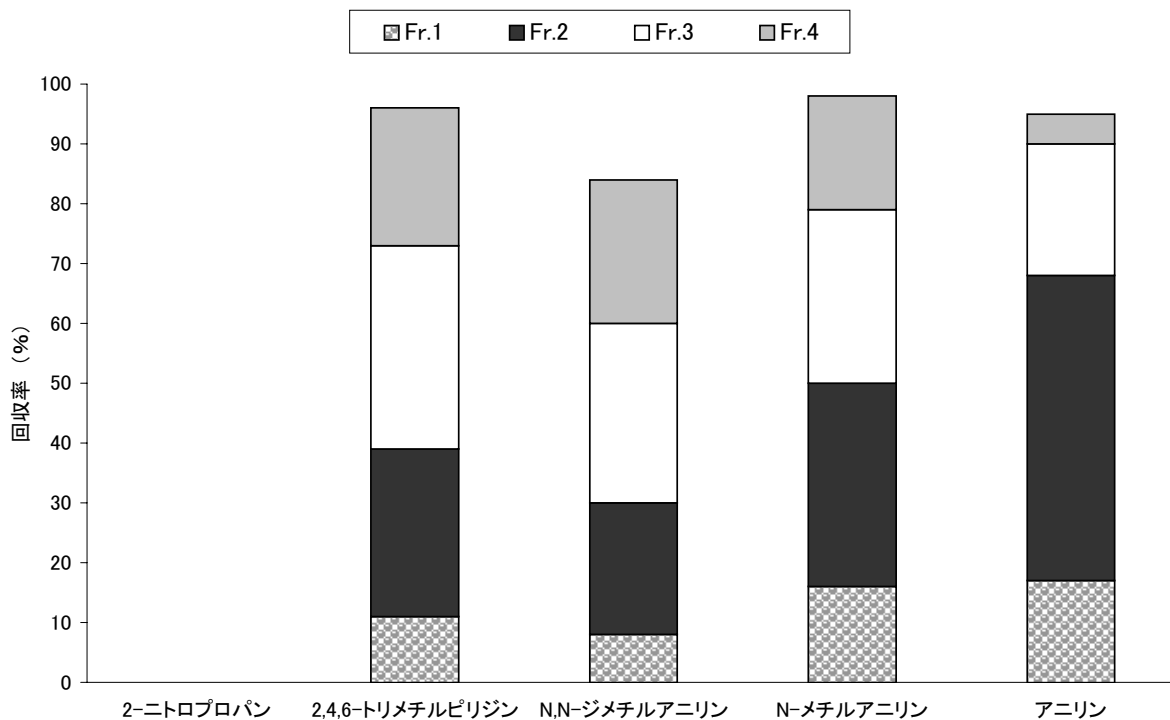


図45 窒素化合物のカラム溶出試験

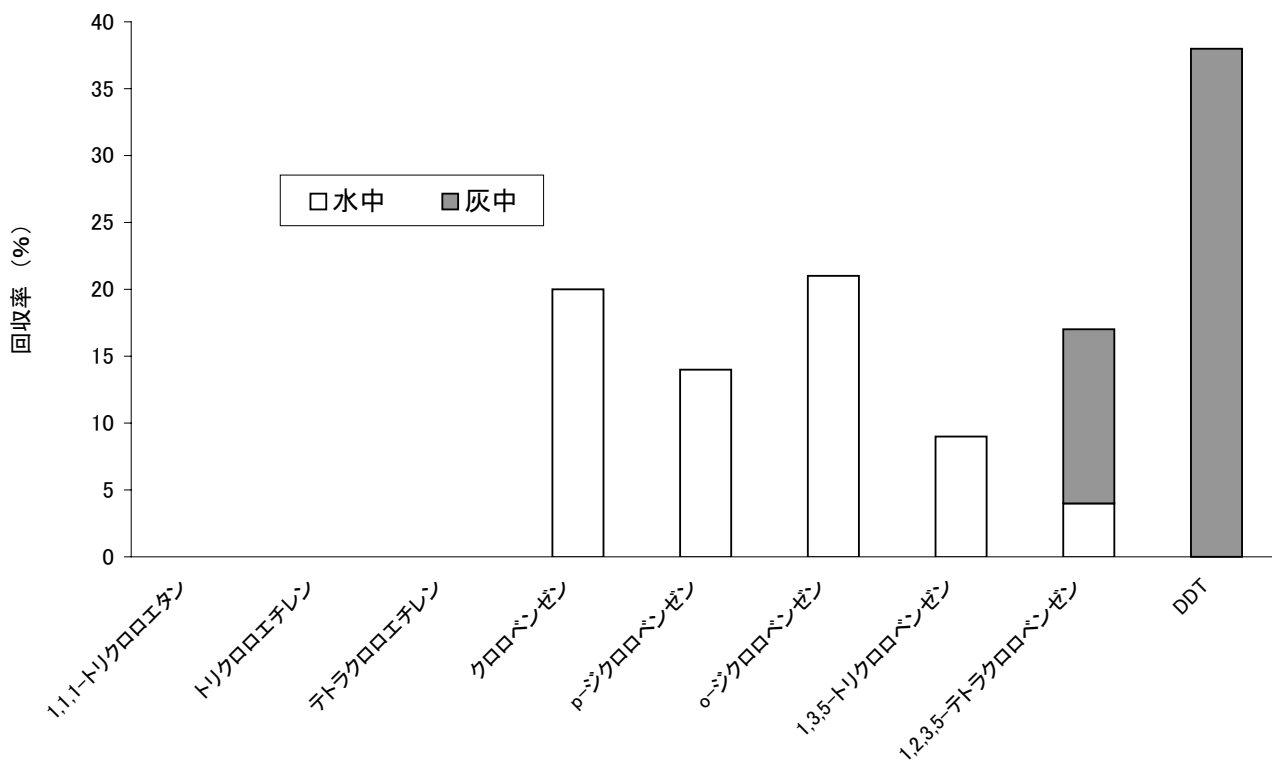


図46 有機塩素化合物の水/焼却灰分配

表32 水処理による浸出水中の有機成分の除去率

化合物名	除去率 (%)	化合物名	除去率 (%)
2,6-ジ- <i>t</i> -ブチル-4-メチルフェノール	24	2,3-キシリジン	100
フタル酸ジブチル	31	ナフタレン	100
1,4-ジオキサン	32	2-メチルナフタレン	100
フタル酸ジ (2-エチルヘキシル)	38	1-メチルナフタレン	100
2,6-ジ- <i>t</i> -ブチル- <i>p</i> -ベンゾキノン	39	ベンゾチアゾール	100
2-メチルベンゾチアゾール	53	スカトール	100
リン酸トリクレジル	58	カルバゾール	100
クロロネブ	60	チオベンカルブ	100
リン酸トリス (2-クロロプロピル)	61	ダイアジノン	100
リン酸トリス (2-クロロエチル)	64	BPMC	100
リン酸トリエチル	66	イソプロチオラン	100
<i>o</i> - & <i>p</i> -トルイジン	68	シマジン	100
リン酸トリブチル	68	シメトリン	100
リン酸トリス (2-ブトキシエチル)	78	アトラジン	100
リン酸トリス (1,3-ジクロロ-2-プロピル)	80	<i>o</i> -クレゾール	100
ベンゾニトリル	90	2-クロロフェノール	100
アクリジン	93	1,3-ジクロロ-2-プロパノール	100
アニリン	94	ベンジルアルコール	100
キノリン	97	ジベンジルエーテル	100
フタル酸ジエチル	98	2,4-ジメチルフェノール	100
2-クロロアニリン	99	<i>m</i> - & <i>p</i> -クレゾール	100
ベンゾフェノン	99	3,5-ジメチルフェノール	100
<i>m</i> - & <i>p</i> -クロロアニリン	100	<i>p</i> - <i>t</i> -ブチルフェノール	100
γ -ピコリン	100	フェノール	100
<i>N</i> -メチルアニリン	100	2,4-ジクロロフェノール	100
2,4-ジクロロアニリン	100	2-ナフトール	100
ジフェニルアミン	100	4- <i>t</i> -オクチルフェノール	100
カフェイン	100	ビスフェノールA	100
<i>m</i> -トルイジン	100	<i>o</i> -フェニルフェノール	100
2-ニトロアニソール	100	アセトフェノン	100
4-アニシジン	100	アントラキノン	100
3,4-キシリジン	100	シクロヘキサノン	100

時点では不明である。芳香族化合物の場合も回収率は50%以下と低い値であった。テトラクロロベンゼンやDDTは水層よりも焼却灰に吸着される量の方が多いため、ことがわかる。

カラム溶出試験では、いずれの化合物もフラクション4までにはまったく溶出してこなかった。焼却灰との吸着が強いため、溶出には長時間がかかると予想される。

(7) まとめ

化学物質のカラム溶出試験の結果を解析するには、化学物質の水/焼却灰の分配データを同時に測定しなければならない。なかには、フタル酸エステル類のようにアルカリ加水分解が起きていることがはっきりしたケースもあるが、多くの場合、回収されなかった化学物質がどうなったかについては、さらなる研究が必要と思われる。本研究からわかったことのひとつは、多くの化学物質はカラムからゆっくりと溶出してくるため、溶出挙動を調べるには長時間にわたる測定が必要なことである。

2.2.4 浸出水の水処理における化学物質の動態

(1) 水処理による化学物質の除去

廃棄物の埋立処分場の浸出水中には多くの化学物質が含まれており、これらの溶出挙動についての一部が明らかにされた。多くの処分場では浸出水を処理してから環境に放流している。この水処理過程で有害化学物質が除去されていれば、環境への影響は大幅に小さくなる。

本研究では、実際の埋立処分場で浸出水原水と処理水を同時に採取して、化学物質の分析を行い、各化学物質の濃度を比較した。浸出水流量と処理水量を調べて計算する必要があるが、詳細なデータが入手できなかったために、ここでは処理水中の濃度を浸出水原水中の濃度で割った値を%表示にしたものを除去率として解析した。分析結果を表32に示した。除去率の小さい物質から記載した。多くの化学物質は100%除去されているが、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、フタル酸エステル、1,4-ジオキサン、リン酸エステルなどは十分には除去されないことがわかる。本報告書の前半で報告したハウ素も水処理で除去されにくい物質のひとつである。これらの物質も除去できるような高度水処理を確立することが

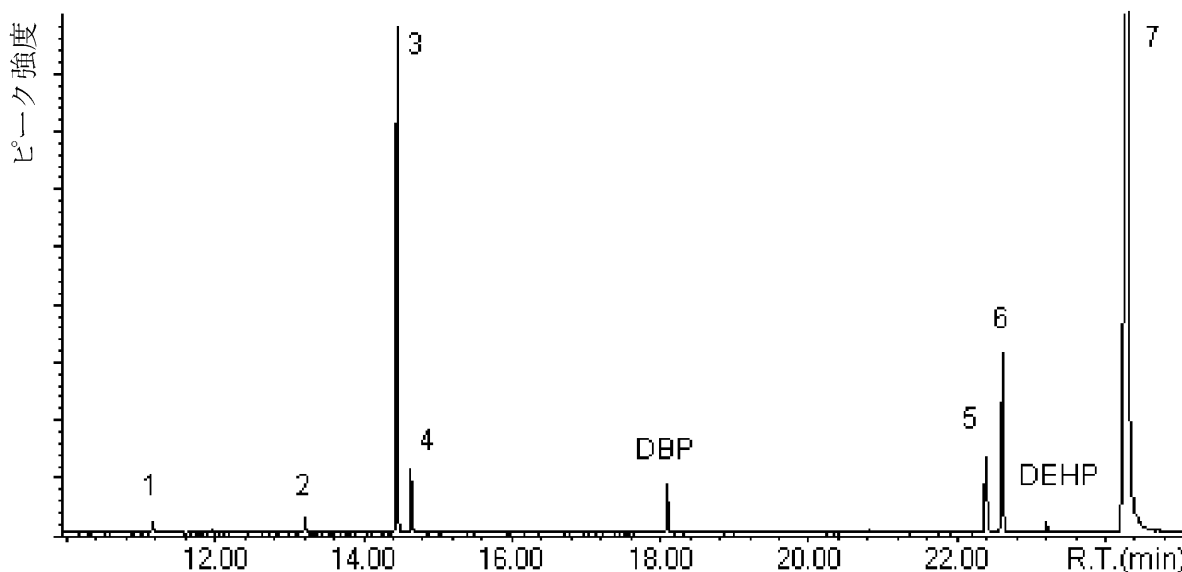


図47 ビスフェノールAを塩素処理した時の生成物のトータルイオンクロマトグラム
 初期塩素濃度 5 mg Cl/l, 反応時間 15 分
 図中の記号: DBP はフタル酸ジブチル, DEHP はフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)
 図中の番号: 1 は2,4,6-トリクロロフェノール, 2 は C₉H₈OCl₂, 3 は C₁₀H₁₂O₂Cl₂,
 4 は C₉H₁₀O₂Cl₂, 5 はジクロロビスフェノールA, 6 はトリクロロビス
 フェノールA, 7 はテトラクロロビスフェノールA

表33 塩素処理条件と主な成分の残存・転換率

残存・転換率(%)	246TCP	BPA	MCBPA	DCBPA-1	DCBPA-2	T3CBPA	T4CBPA
10mgCl/l, 5分	0.16	0.15	0	0	1.6	3.3	28
10mgCl/l, 15分	0.13	0.063	0	0	0.070	0.42	26
10mgCl/l, 30分	0.17	0.030	0	0	0	0.19	17
10mgCl/l, 60分	0.27	0.080	0	0	0	0.16	12
5mgCl/l, 5分	0.14	1.3	2.5	1.1	16	14	20
5mgCl/l, 15分	0.39	0.092	0.85	0.66	2.2	3.3	34
5mgCl/l, 30分	1.1	0	0.37	0.36	2.3	2.5	21
5mgCl/l, 60分	0.95	0	0.24	0.22	0.71	1.0	12
2mgCl/l, 5分	0.09	14	13	4.5	29	14	5.7
2mgCl/l, 15分	0.17	1.6	2.6	1.2	45	32	31
2mgCl/l, 30分	0.27	0.20	0.44	0.24	27	22	38
2mgCl/l, 60分	0.70	0	0.044	0.027	3.4	2.0	17
1mgCl/l, 5分	0.06	67	15	2.0	9.6	2.7	0.19
1mgCl/l, 15分	0.10	28	16	4.2	14	9.9	2.4
1mgCl/l, 30分	0.16	29	16	4.8	15	19	4.6
1mgCl/l, 60分	0.24	9.3	9.0	2.9	8.0	17	6.9

(注) 略号は下記の化合物のこと
 246TCP=2,4,6-トリクロロフェノール, BPA=ビスフェノールA,
 MCBPA=モノクロロビスフェノールA, DCBPA-1=ジクロロビスフェノールA
 (異性体1), DCBPA-2=ジクロロビスフェノールA (異性体2),
 T3CBPA=トリクロロビスフェノールA, T4CBPA=テトラクロロビスフェノールA

今後の課題であろう。

(2) 塩素処理によるビスフェノールAの分解

埋立処分場浸出水原水中からしばしば高濃度・高頻度で検出されるビスフェノールAは水処理工程でほとんど除去されるが、その際に殺菌の目的で塩素処理を施される場合がある。こうした塩素処理によって、ビスフェノールAが有害な別の化学物質に変化する可能性につ

いて調べた。

MilliQ 精製水にビスフェノールAを1 mg/lの濃度になるように添加し、これに次亜塩素酸ナトリウムを1～10 mgCl/lの濃度になるように添加し、5～60分室温、暗所で反応させた。反応後の試料は残留塩素を除去して塩酸性とし、ジクロロメタンで抽出して脱水・濃縮し、GC/MSで分析を行った。

その結果、塩素化されたビスフェノールA(塩素数1

～4), イソプロピリデン鎖が開裂して水酸基の入った化合物(C₉H₁₀O₂Cl₂), これが脱水したものの(C₉H₈OCl₂, GC分析のアーティファクトの可能性もある), C₉H₁₀O₂Cl₂がメチル化されたもの(C₁₀H₁₂O₂Cl₂), 2,4,6-トリクロロフェノール, トリクロロフェノールが酸化された2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノンなどが検出された(図47)。反応経路としては, ①芳香環の塩素化による塩素化されたビスフェノールAの生成 ②イソプロピリデン鎖の開裂 ③②で生成した化合物の分解という過程を経るものと推測される。初期塩素濃度が低い場合には塩素化されたビスフェノールAしか観察されないことから, ①にくらべて②の反応はかなり遅いものと考えられる。残存・転換率を表33に示す。定量対象とした化合物はビスフェノールA, 2,4,6-トリクロロフェノール, 3,3',5,5'-テトラクロロビスフェノールAであり, 他の塩素化されたビスフェノールAは3,3',5,5'-テトラクロロビスフェノールAの検量線を用いて仮定量した。その他の化合物については観察されていても定量していないので, 真の残存・転換率を表してはいないことに注意する必要がある。

塩素水中ではビスフェノールAの濃度は速やかに減少した。初期塩素濃度が5mgCl/l以上の場合, 15分以内に残存率が0.1%以下となった。しかし, 初期塩素濃度が1mgCl/lの場合, 60分後でも約9%のビスフェノールAが残存していた。初期塩素濃度が10mgCl/lの場合, 主要な成分は3,3',5,5'-テトラクロロビスフェノールAであったが, その転換率は12~28%であった。これは②, ③の反応が進行したため, 非定量対象の化合物に変化してしまったためであろう。初期塩素濃度

1mgCl/lの場合, 反応時間が長くなるにつれて塩素数の多い塩素化されたビスフェノールAの比率が高くなるのがわかる。一般に有機塩素化合物は環境残留性が高く, 塩素化されたビスフェノールAはビスフェノールA自身よりも残留性が高くなっている可能性がある。塩素化されたビスフェノールAの内分泌かく乱作用についてはよくわかっていないが, ビスフェノールAを含む水を塩素処理する場合にはこうした化合物の生成に注意する必要がある。

2.3 埋立処分に起因する有害化学物質の生物影響の評価に関する研究

山間部に立地する廃棄物埋立処分場からの浸出水による地下水や水源地の汚染が懸念され, 浸出水の有害性が問題化している。しかしながら, 浸出水の生物やヒトへの影響がどの程度であるのか, という点についてはほとんど不明である。埋立地からの浸出水及び処理水(放流水)が生物にどのような影響を与えるのか, 明らかにするための手法を開発する一環として, 簡便な微生物を用いた毒性試験法を用いて, 多くの既存の埋立処分場で浸出水及び放流水をサンプリングし, 包括的に毒性を評価するモニタリング手法の適用を試みた。

埋立処分場からの浸出水には無機塩類や有機化合物など様々な物質が溶け込んでいる。溶け込んだ化合物やイオンにより浸透圧は高まり, 物理的な要因による作用で生態系のほとんどの生物は生存できない状態にある場合もある。多くの場合, 浸出水は処理され, 河川に放流されるが, 放流後は浸透圧も低くなり, また重金属などによる致死的急性影響もなくなることが予想される。浸出

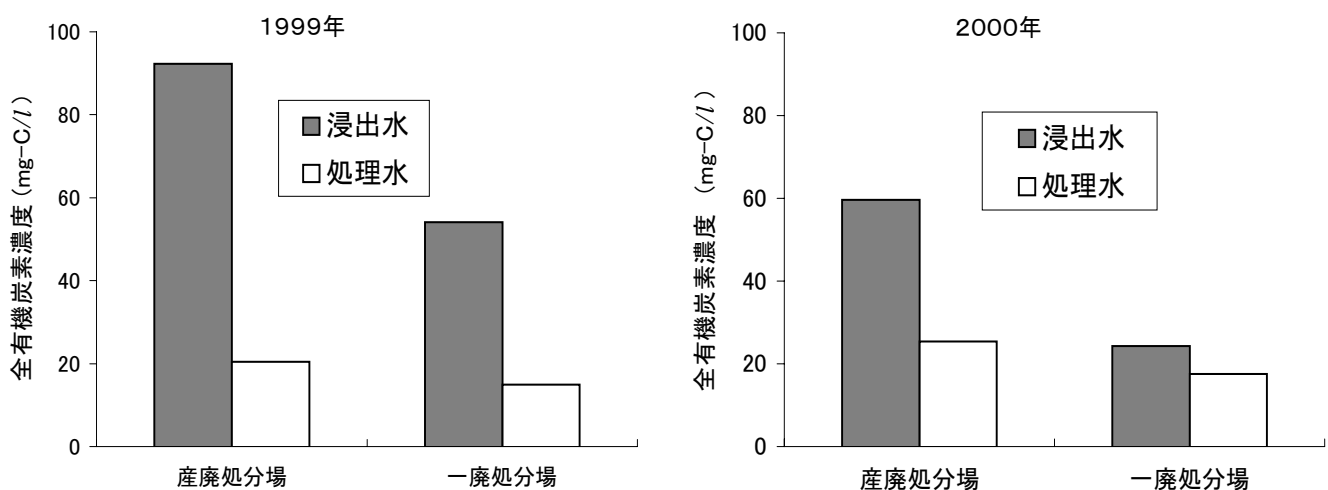


図48 産業廃棄物処分場及び一般廃棄物処分場からの浸出水と処理水の全有機炭素量 (TOC)
産廃：産業廃棄物, 一廃：一般廃棄物

水及びその処理水の有害性は、希釈された後も河川水や地下水に存在する多種多様な微量化学物質が生物に取り込まれ、体内に蓄積されることにより何らかの慢性的影響（毒性）を引き起こすことである。これまで浸出水の有害性を評価するために、浸出水中の特定有害化学物質の分析・定量が試みられてきたが、それらのごく微量である場合が多く、浸出水中に占める化合物種、量としてごく一部にすぎず、既知の有害化学物質の化学分析のみで浸出水の毒性を総合的に評価することは困難である。

本研究では、浸出水中に溶存する物質の中で、分析が困難であり、生物に蓄積される可能性がある有機化学物質を抽出・濃縮することにより、慢性的な毒性影響（発ガン性など）の指標となる遺伝毒性と、近年、生態系の内分泌かく乱が問題となっている環境ホルモン（エストロゲン活性）について、微生物を用いたアッセイにより包括的に毒性のモニタリングを行うことで埋立処分場の浸出水及び処理水の生物影響評価の指標とする試みを1999年及び2000年の2年間行った。

2.3.1 浸出水及び放流水のサンプリング

埋立処分場は、産業廃棄物（産廃）処分場と一般廃棄物（一廃）処分場に大別される。産廃処分場には浸出水の処理を必要としない安定型もあるが、近年、産廃処分場のほとんどが処理を行うようになってきた。今回試料をサンプリングした産廃処分場では浸出水と処理水（放流水）の両試料を得ることができた。しかしながら、一廃処分場については、浸出水はサンプリングできたものの、浸出水をいったん別の処理施設に運搬して処理する

ために処理水を得られない場所もあった。サンプリングは1999年と2000年の7月から9月の夏季に行い、褐色の1 l用試薬ビンに採水を行った。採水後氷冷して、実験室に持ち帰り、凍結によるガラスビンの破壊を防ぐ目的で約0.5%になるように塩化ナトリウムを溶解、-20℃で凍結保存した。試料は後日、融解後、全有機炭素（TOC）量を測定するために少量（5 ml）を使用し、400 ml ずつを固相抽出法で濃縮した。固相抽出は固相抽出用ディスクC18を用いて行い、ジクロロメタンで溶出後、窒素ガス気流下で蒸発乾固した。

サンプリングした処分場は、1999年は産廃処分場が12カ所、一廃処分場が18カ所の計30カ所であり、一廃処分場の処理水は14カ所から得られた。2000年は産廃処分場が11カ所、一廃処分場が11カ所の計22カ所であり、一廃処分場の処理水は6カ所から得られた。

浸出水及び処理水の汚染指標のひとつとして、TOC量を測定した。1999年及び2000年度にサンプリングした浸出水及び処理水のTOC量の平均値を図48に示した。産廃処分場の浸出水のTOC量は、1999年が平均で92 ppm（4.4～517 ppm）、2000年が60 ppm（11～147 ppm）であり、対照（環境水）としている霞ヶ浦湖水の8 ppm程度に比べるとかなりの高濃度であり、多くの有機化学物質が溶存していることがわかった。一方、一廃処分場の浸出水のTOC量は、1999年が平均で54 ppm（0.7～319 ppm）、2000年が24 ppm（10～29 ppm）であった。産廃及び一廃処分場とも処理水のTOC量は20 ppm前後まで減少した。しかしながら、多くの処理水のTOC量は霞ヶ浦湖水に比べて高く、TOC量でみれば処理水は放流した時点では環境水の有機炭素の

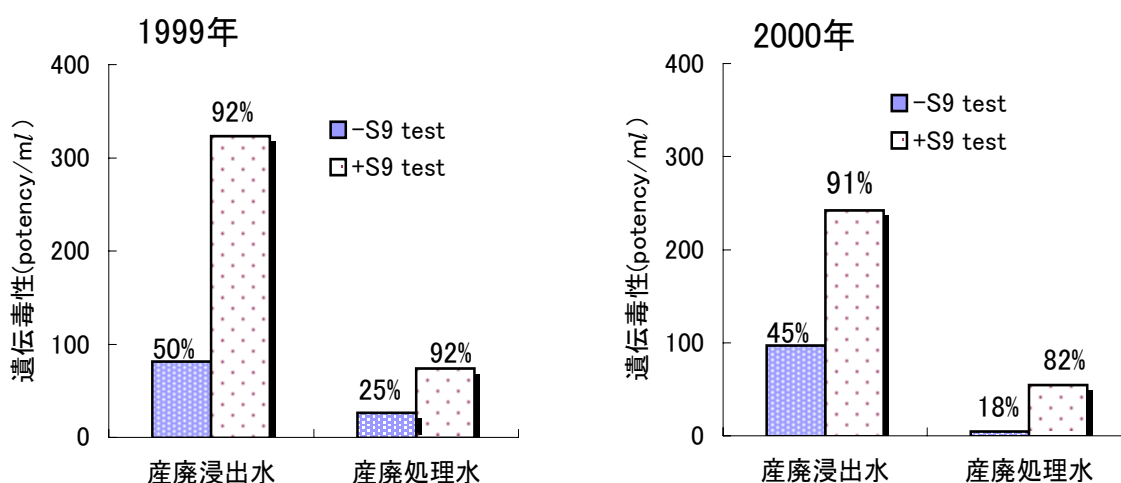


図49 産業廃棄物処分場の浸出水及び処理水の遺伝毒性
産廃：産業廃棄物。図中の％は検出率。

汚染源となっていることが示唆された。

2.3.2 遺伝毒性のモニタリング

浸出水及び処理水の遺伝毒性をモニタリングするために、発光細菌遺伝毒性試験を用いた。発光細菌遺伝毒性試験法は、1980年代に海洋発光細菌の無発光変異株の復帰変異を利用した遺伝毒性試験法として開発され、商品化されて、より簡便なバイオアッセイ法として確立され米国で環境試料のモニタリング等に使われてきた。しかしながら、商品化されたキットは多数のサンプルを測定するには高価であり、また、試験管で1本ずつ測定するマニュアルのために操作の煩雑さは否めなかった。ここでは、培地の開発を行うとともに培養から測定までを96ウェルマイクロプレートで行えるように改良することにより、安価でかつ操作性のすぐれた発光細菌遺伝毒性試験法(MBG test)を開発して、環境水のモニタリングに適用できるようにした。

試験は、固相抽出して乾固した試料をDMSOで溶解し、黒色の96ウェルマイクロプレート(マイクロプレートと略)に分注した培地(-S9 test)及びS9 mixを添加した培地(+S9 test)に添加した。2倍率希釈後、試験菌(無発光変異株)を加えて18時間、及び22時間培養後、プレート用発光測定装置で復帰変異して発光する細菌の発光量を測定した。対照(DMSO)に対する各希釈の発光比を求めて、対照の10倍以上を示す試料を陽性として、濃縮率から浸出水及び処理水のml当たりの遺伝毒性強度(potency/ml)を算定した。

1999年及び2000年にサンプリングした産廃処分場の浸出水と処理水の遺伝毒性を図49に示した。1999年の産

廃浸出水からは-S9 testで50%の処分場から遺伝毒性が検出され、平均81 potency/ml(最高;279 potency/ml)の遺伝毒性強度が、+S9 testで92%から遺伝毒性が検出され、平均323 potency/ml(最高;1600 potency/ml)の遺伝毒性強度が検出された。2000年の産廃浸出水からは-S9 testでは45%から平均97 potency/ml(最高;324 potency/ml)の遺伝毒性強度が、+S9 testでは91%から平均242 potency/ml(最高;736 potency/ml)の遺伝毒性強度が検出された。検出率は1999年も2000年も同様の傾向であったが、直接試験(-S9 test)よりも代謝化試験(+S9 test)の方が検出率も遺伝毒性強度も高い傾向が認められた。これは、生体内に入って代謝されることにより活性を示す脂溶性で蓄積性のある、例えばベンツピレンなど多環芳香族化合物の存在が予想される結果であった。なお、産廃処分場の処理水は両年とも遺伝毒性強度の大幅な減少が-S9 test, +S9 testとも認められた。

1999年及び2000年にサンプリングした一廃処分場の浸出水と処理水の遺伝毒性を図50に示した。1999年の一廃浸出水からは-S9 testで11%の処分場から遺伝毒性が検出され、平均16 potency/ml(最高;27 potency/ml)の遺伝毒性強度が、+S9 testで44%から遺伝毒性が検出され平均141 potency/ml(最高;570 potency/ml)の遺伝毒性強度が検出された。2000年の一廃浸出水からは-S9 testでは遺伝毒性は検出されず、+S9 testでは73%から遺伝毒性が検出され平均50 potency/ml(最高;114 potency/ml)の遺伝毒性強度が検出された。一方、1999年の一廃処理水では、+S9 testで検出率、遺伝毒性強度とも処理による減少はほとんど認められなかったが、

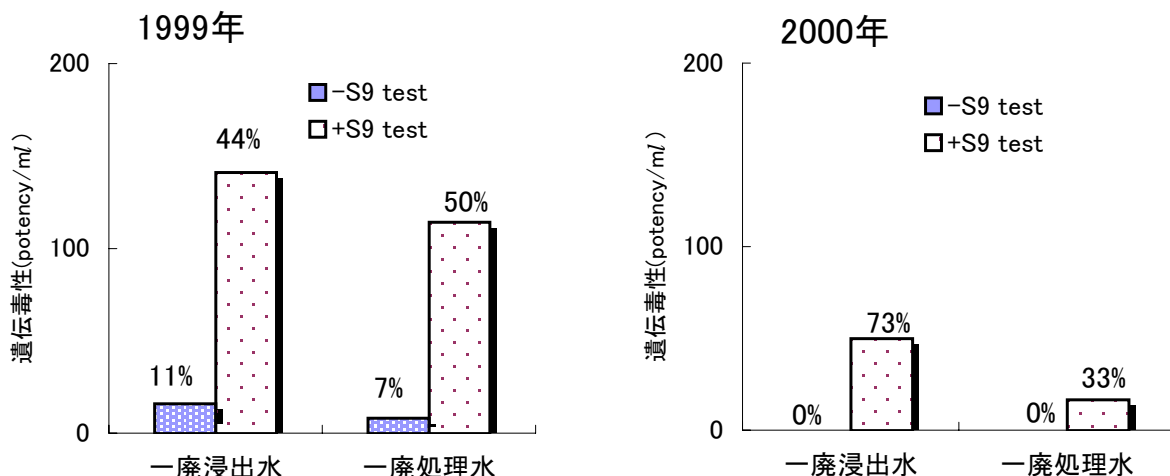


図50 一般廃棄物処分場の浸出水及び処理水の遺伝毒性
一廃：一般廃棄物。図中の%は検出率。

2000年の結果は、検出率が73%から33%に半減し、遺伝毒性強度も50 potency/ml(最高;114 potency/ml)から17 potency/ml(最高;28 potency/ml)と減少した。1999年の一廃処分場処理水の平均遺伝毒性強度が減少しなかった大きな理由として、検出された8カ所のうち、高い遺伝毒性強度が検出された2カ所で処理がうまくいかず、結果として平均値を押し上げたためによるものと推察された。

産廃処分場浸出水の遺伝毒性は一廃処分場浸出水に比べて検出率も遺伝毒性強度も高い傾向が認められた。産廃処分場の多くは安定型と言われているものであり、本来、有害物質を含まない物質を埋立処分していることになっているにもかかわらず、遺伝毒性の観点からモニタリングすると多くの化学物質が浸出水の中に溶け込んでおり、それらの中には遺伝毒性を示す化学物質が多いことが示唆される結果である。安定型と言う名目で埋立処分され、浸出水が処理されずに放流された場合、もっとも生態系への影響が懸念される処分方法と言わざるを得ない。

2.3.3 環境ホルモン(エストロゲン活性)のモニタリング

近年、生態系生物の雌雄比や繁殖異常を引き起こすことが懸念されている化学物質の汚染が問題となってきた。それら化学物質は、日常的に一般社会や工業分野で大量に使われており、これまではそれらの環境濃度では毒性発現を引き起こさないものと考えられてきた。しかしながら、それらは比較的低濃度でホルモンと同様、生体内のホルモン受容体に結合してホルモンと同じ働きをするために生体に悪影響を引き起こすと考えられている。特に、エストロゲン受容体に結合して女性ホルモン様活性を示す、ビスフェノールAやアルキルフェノール類が注目されており、これらは工業生産活動には欠くことのできない化学物質として使用されているため、都市部河川の汚染が問題となっている。一方、産廃処分場や一廃処分場にはプラスチック廃材等が捨てられており、プラスチックの原料や添加剤として使用されているビスフェノールAなどの浸出水への溶出は容易に想像されるところである。

白石らは遺伝子組み換え酵母を用いてエストロゲン活性を簡便に検出する試験系を開発しており、その試験系を処分場の浸出水及び処理水に適用して環境ホルモン

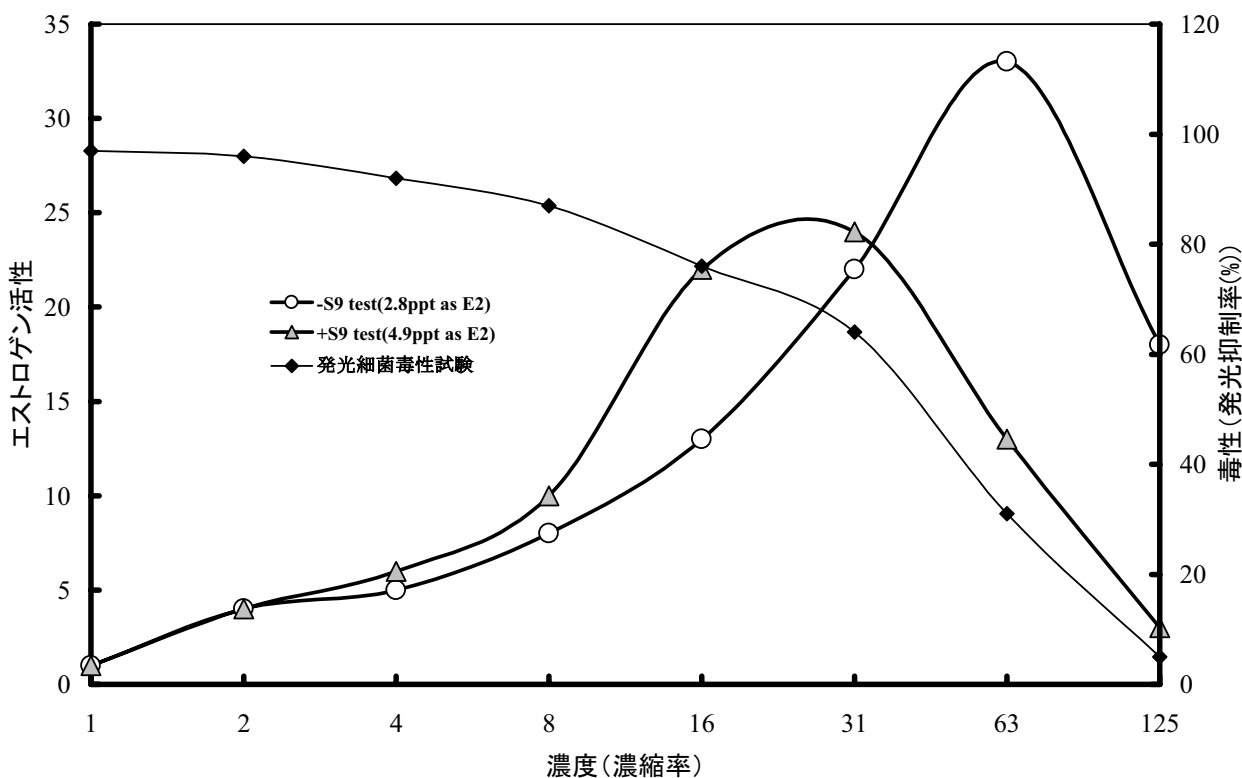


図51 産業廃棄物処分場の処理水のエストロゲン活性測定例

(エストロゲン活性)をモニタリングする試みを行った。酵母エストロゲン試験の原法は、西川らが酵母Two-Hybrid法という手法を用いてエストロゲン受容体(レセプター)、共役因子(コアクチベーター)、及びレポーター遺伝子を組み込んだ遺伝子組み換え酵母を用い、短時間(4時間)の培養でエストロゲン活性を鋭敏に検出できる試験法である。我々は、西川らの従来の試験法を改良して、マイクロプレートによる培養操作と化学発光法を組み合わせることにより、従来法に比べてはるかに簡便で、かつ高感度の試験法に改良して環境試料に適用した。

試験は、遺伝毒性試験と同様、処分場の浸出水及び処理水から固相抽出して、乾固した試料をDMSOで溶解して用いた。-S9 testは培地で希釈後、+S9 testはS9 mix添加培地で試料を37℃で1時間処理した後、マイクロプレートの培地に添加した。2倍率希釈で希釈後、前培養していたエストロゲン試験用酵母を分注して

4時間培養した。培養後、酵母を溶菌して化学発光法でレポーター遺伝子発現の指標であるβ-ガラクトシダーゼを測定することでエストロゲン活性を調べた。活性は、試料を含まないDMSOを対照としたウェルの平均値(空白値)で試料の値を割り、試料の値が空白値の4倍以上を示し、かつ濃度依存的に増加が認められる試料を陽性とし、量-反応直線の回帰式から空白値の10倍を示す濃度(濃縮率)をECx10として試料の比較活性とした。そして、その比較活性は女性ホルモンであるβ-エストラジオール(E2)濃度に換算して、環境試料のエストロゲン活性とした。

産廃処分場の処理水の酵母アッセイによるエストロゲン活性を調べた例を図51に示した。固相抽出で濃縮された処理水は、最終的に濃縮率125倍から倍率希釈されて、試験された。試料は濃縮率2倍以上で-S9 testも+S9 testも濃度に比例したエストロゲン活性の増加が認められ、濃縮率16倍では+S9 testでは活性はブラ

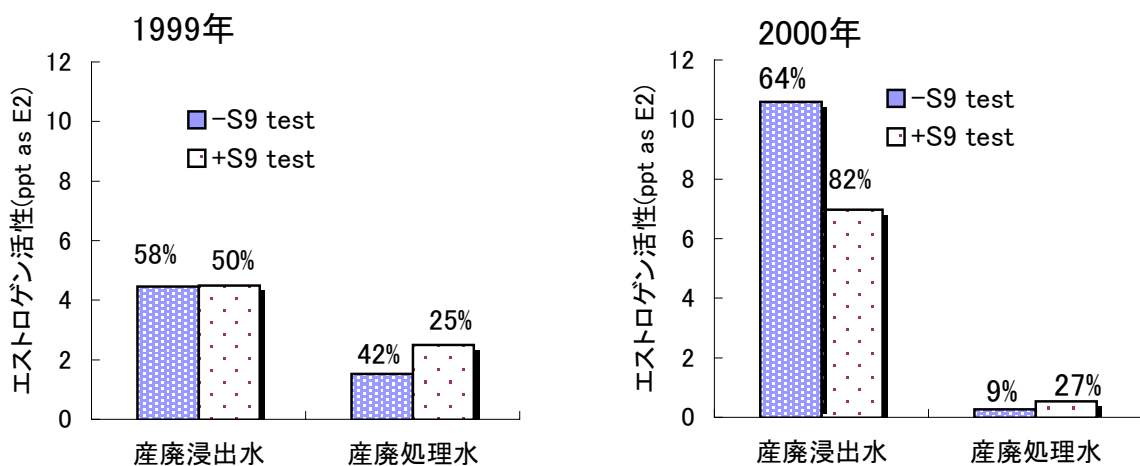


図52 産業廃棄物処分場の浸出水及び処理水のエストロゲン活性
産廃：産業廃棄物。図中の％は検出率。

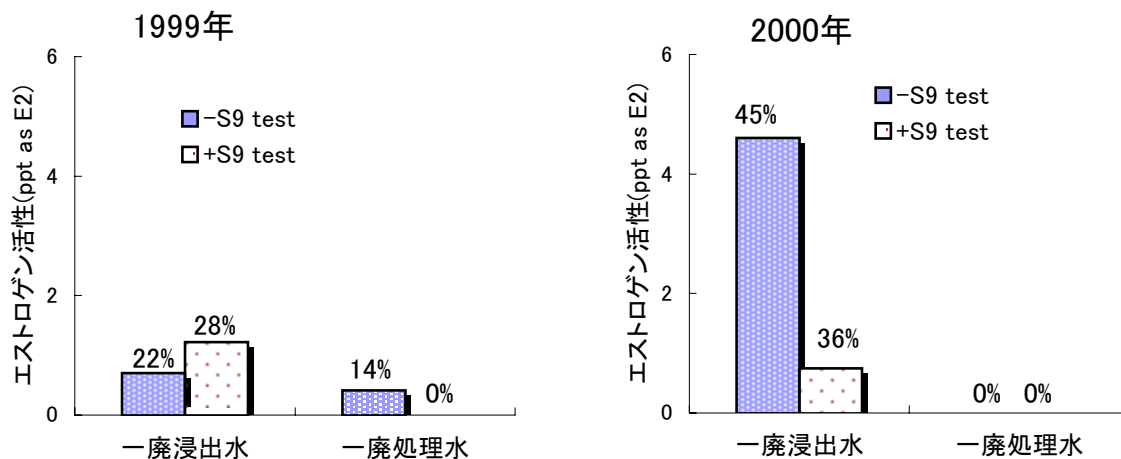


図53 一般廃棄物処分場の浸出水及び処理水のエストロゲン活性
一般：一般廃棄物。図中の％は検出率。

ンク値の20倍以上を、-S9 test では10倍以上を示す。しかしながら、+S9 test では濃縮率31倍以上で、-S9 test では濃縮率125倍でエストロゲン活性を抑制する作用が認められ、一般毒性の指標としている発光細菌毒性試験では濃縮率2倍から濃度に依存して発光抑制作用が認められている。本試料のエストロゲン活性を濃度に依存したエストロゲン活性が認められる領域で回帰直線式から求め、E2濃度に換算すると-S9 test では2.8 ppt であり、-S9 test では4.9 ppt であった。この結果は、本試料中には生体内で代謝化されるとエストロゲン活性を発現する化学物質が混在することを示唆するデータである。

1999年及び2000年にサンプリングした産廃処分場の浸出水と処理水のエストロゲン活性を図52に示した。1999年の産廃浸出水からは-S9 test で58%の処分場からエストロゲン活性が検出され、平均4.5 ppt (最高; 16 ppt) のE2換算濃度が、+S9 test で50%からエストロゲン活性が検出され、平均4.5 ppt (最高; 9.8 ppt) のE2換算濃度が検出された。2000年度の産廃浸出水からは-S9 test では64%から平均11 ppt (最高; 25 ppt) のE2換算濃度が、+S9 test では82%から平均7.0 ppt (最高; 31 ppt) のE2換算濃度が検出された。一方、1999年の産廃処理水からは-S9 test で42%の処分場からエストロゲン活性が検出され、平均1.5 ppt (最高; 2.9 ppt) のE2換算濃度が、+S9 test で25%からエストロゲン活性が検出され、平均2.5 ppt (最高; 4.9 ppt) のE2換算濃度が検出された。2000年の産廃浸出水からは-S9 test では1例から0.26 ppt のE2換算濃度が、+S9 test では27%から平均0.54 ppt (最高; 0.93 ppt) のE2換算濃度が検出された。1999年に比べて2000年の産廃浸出水のエストロゲン活性は検出率も濃度も高い値を示したが、逆に処理水では2000年度の方が、検出率、濃度とも減少していることが示され、処理効果が向上していることが示唆された。

1999年及び2000年にサンプリングした一廃処分場の浸出水と処理水のエストロゲン活性を図53に示した。1999年の一廃浸出水からは-S9 test で22%の処分場からエストロゲン活性が検出され、平均0.70 ppt (最高; 1.1 ppt) のE2換算濃度が、+S9 test で28%か

らエストロゲン活性が検出され、平均1.2 ppt (最高; 4.3 ppt) のE2換算濃度が検出された。2000年度の一廃浸出水からは-S9 test では45%から平均4.6 ppt (最高; 17 ppt) のE2換算濃度が、+S9 test では36%から平均0.75 ppt (最高; 1.6 ppt) のE2換算濃度が検出された。一方、処理水は、1999年の-S9 test で14%から検出され、平均0.42 ppt (最高; 0.50 ppt) のE2換算濃度が検出されただけであった。一廃処分場の浸出水は、1999年に比べて2000年のエストロゲン活性の検出率、濃度とも高い傾向ではあったが、処理により検出限界以下になっており、エストロゲン活性は十分に処理されているものと推察された。

産廃処分場浸出水のエストロゲン活性は一廃処分場浸出水のものに比べて、検出率、活性ともに高い傾向にあった。特に、産廃処分場浸出水では、代謝エストロゲン活性が高率(82%)で観察された。性ホルモン(エストラジオール)は代謝化酵母アッセイで活性を消失することが知られているので、ここで観察された代謝エストロゲン活性は河川水などで問題となっている人畜由来のエストラジオール関連物質ではないことが判明した。おそらくプラスチックやその他の産業廃棄物に起因する化学物質が浸出水中に溶けだし、代謝エストロゲン活性を示したものと考えられる。

2.3.4 生物影響評価としての微生物による毒性モニタリングの今後の展望

処分場の浸出水中で遺伝毒性やエストロゲン活性を示した化学物質は、処理により汚泥に吸着し除去されるために活性を失うのか、あるいは分解して活性を失うのかなど、明らかにするとともに、当然、強い遺伝毒性やエストロゲン活性を示した浸出水については、化学分析と微生物によるバイオアッセイ手法を組み合わせることにより、主たる原因物質を特定することも必要となるであろう。一方、浸出水や処理された放流水については、現実に影響を受けるであろうと思われる何らかの生態系高等生物で影響評価研究を行い、微生物を用いたアッセイシステムとの結果と比較評価ができなければ、微生物による包括的な毒性モニタリング手法による生物影響評価としての役割は果たせないと思われる。

[資 料]

I 研究の組織と研究課題の構成

1 研究の組織（当時）

[A 研究担当者]

地域環境研究グループ

統括研究管

森田昌敏

有害廃棄物対策研究チーム

安原昭夫・吉永 淳*・橋本俊次・

山本貴士

発展途上国環境改善（大気）研究チーム

西川雅高

化学環境部

部長

中杉修身

計測管理研究室

白石寛明・堀口敏宏

化学毒性研究室

白石不二雄

*現在の所属 東京大学

[B 客員研究員]

池口 孝	(国立公衆衛生院)	(平成11～12年度)
井上 雄三	(国立公衆衛生院)	(平成11～12年度)
大迫 政浩	(国立公衆衛生院)	(平成11～12年度)
小口(佐藤) 文子	(長野県衛生公害研究所)	(平成10～12年度)
奥村 為男	(大阪府公害監視センター)	(平成10～11年度)
小野 雄策	(埼玉県公害センター)	(平成10～12年度)
形見 武男	(岐阜県保健環境研究所)	(平成11～12年度)
川越 保徳	(大阪市立環境科学研究所)	(平成10～11年度)
川田 邦明	(新潟県保健環境科学研究所)	(平成10～12年度)
川又 秀一	(長野県衛生公害研究所)	(平成10～12年度)
河村 清史	(国立公衆衛生院)	(平成11年度)
貴田 晶子	(広島県保健環境センター)	(平成10～12年度)
劔持 堅志	(岡山県環境保健センター)	(平成10～12年度)
後藤 純雄	(国立公衆衛生院)	(平成10～12年度)
笹井 春雄	(長野県衛生公害研究所)	(平成10～12年度)
佐々木裕子	(東京都環境科学研究所)	(平成10～12年度)
白子 定治	(東京都清掃研究所)	(平成10年度)
田中 綾子	(福岡大学)	(平成10～12年度)
田中 勝	(国立公衆衛生院)	(平成11～12年度)
田辺 顕子	(新潟県保健環境科学研究所)	(平成10～12年度)
永瀬 誠	(福岡県保健環境研究所)	(平成10～12年度)
中野 武	(兵庫県立公害研究所)	(平成10～12年度)
野馬 幸生	(広島県保健環境センター)	(平成10～12年度)
福井 博	(神奈川県環境科学センター)	(平成10～12年度)
松藤 康司	(福岡大学)	(平成10～12年度)
森田啓次郎	(岡山県環境保健センター)	(平成10～12年度)

安田 憲二	(神奈川県環境科学センター)	(平成10～11年度)
山田 正人	(国立公衆衛生院)	(平成11～12年度)
吉永 淳	(東京大学)	(平成11～12年度)
米沢仲四郎	(日本原子力研究所)	(平成11年度)

2 研究課題と担当者(*客員研究員)

2.1 埋立廃棄物中の有害化学物質の簡易分析法の開発に関する研究

安原昭夫・山本貴士・奥村為男*・川田邦明*・剣持堅志*・佐々木裕子*・田辺顕子*・中野 武*

2.2 埋立廃棄物からの有害化学物質の生成及び溶出挙動に関する研究

安原昭夫・吉永 淳・橋本俊次・山本貴士・西川雅高・中杉修身・池口 孝*・井上雄三*・大迫政浩*・
小野雄策*・形見武男*・川越保徳*・河村清史*・貴田晶子*・白子定治*・田中綾子*・田中 勝*・
永瀬 誠*・野馬幸生*・福井 博*・松藤康司*・森田啓次郎*・安田憲二*・米沢仲四郎*

2.3 埋立処分に起因する有害化学物質の生物影響の評価に関する研究

安原昭夫・白石寛明・白石不二雄・中杉修身・堀口敏宏・小口文子*・川又秀一*・後藤純雄*・
笹井春雄*・佐々木裕子*・山田正人*

Ⅱ 研究成果発表一覧

1 誌上発表

発表者	題目	掲載誌	巻(号)	ページ	刊年
安原昭夫	有害汚染物質（化学物質）の測定法	環境計測学（大浦政弘筆頭著，環境新聞社，258p.）		90-137	1998
安原昭夫	ダイオキシン類の生成メカニズム	ぶんせき	(7)	512-519	1998
安原昭夫	ゴミ処理と有害物質	Health Sci.	14(3)	73-82	1998
Yasuhara A., Kawada K., Shibamoto T.	Gas chromatographicass spectrometric method for analysis of trace carbonyl compounds in foods and beverages	J. Agric. Food Chem.	46	2664-2670	1998
安原昭夫	臭気物質の機器分析法の現状と今後の展開	臭気の研究	29(5)	320-327	1998
安原昭夫	臭気物質の機器分析法の現状と今後の課題	環境と測定技術	25(11)	54-68	1998
安原昭夫	ダイオキシン類の生成機構と物性	エネルギー・資源	20(1)	55-60	1999
安原昭夫	ダイオキシンを生むラジカル反応	化学と教育	47(2)	82-84	1999
Yamamoto T., Yasuhara, A.	Quantities of bisphenol A leached from plastic waste samples	Chemosphere	38(11)	2569-2576	1999
白石不二雄, 佐々木裕子, 白石寛明	発光細菌遺伝毒性試験法の改良と廃棄物埋立地浸出水の遺伝毒性モニタリングへの応用	環境化学	9(2)	329-338	1999
西川雅高, 白石寛明, 柳瀬龍二, 谷田幸次	改良型気中水銀測定用パッシブサンプラーによる埋立処分地上のガス状水銀濃度調査	環境化学	9(3)	681-684	1999
松居正巳, 藤田登美雄, 西川雅高, 中杉修身, 平田健正	ポストカラム HPLC による環境水中の微量ほう素と他の無機陰イオンの同時分析法	環境化学	9(4)	891-897	1999
安原昭夫	有害廃棄物対策の現状と展望	学際研究	12	1114-1123	1999
Yasuhara A., Shiraishi H., Nishikawa M., Yamamoto T., Nakasugi O., Okumura T., Kenmotsu K., Fukui H., Nagase M., Kawagoshi Y.	Organic components in leachates from hazardous waste disposal sites	Waste Manage. Res.	17	186-197	1999

発 表 者	題 目	掲 載 誌	巻(号)	ページ	刊年
安原昭夫	しのびよる化学物質汚染	しのびよる化学物質汚染 (安原昭夫著, 合同出版, 335p.)		1-335	1999
白石寛明, 中杉修身, 橋本俊次, 山本貴士, 安原昭夫, 安田憲二	内分泌攪乱物質と廃棄物	廃棄物学会誌	10(4)	193-305	1999
白石寛明, 安原昭夫, 奥村為男	水質のモニタリング: フェノール類, ビスフェノールA, 有機スズ	環境ホルモンのモニタリング技術 分析・測定法の実際 (森田昌敏監修, シーエムシー, 309p.)		100-114	1999
安原昭夫	土壌・底質のモニタリング: フェノール類, ビスフェノールA	環境ホルモンのモニタリング技術 分析・測定法の実際 (森田昌敏監修, シーエムシー, 309p.)		125-134	1999
Tanabe A., Mitobe H., Kawata, K., Sakai M., Yasuhara A.	New monitoring system for ninety pesticides and related compounds in river water by solid-phase extraction with determination by gas chromatography-mass spectrometry	J. AOAC Int.	83	61-77	2000
安原昭夫	廃棄物処分場の浸出水に含まれる化学成分	土木学会誌	85	77-80	2000
吉永 淳, 安原昭夫, 白石寛明, 薩摩林光, 伊東秀一, 川又秀一	廃棄物埋立処分場におけるホウ素の収支	環境化学	10(1)	19-25	2000
白石不二雄, 白石寛明, 西川淳一, 西原 力, 森田昌敏	酵母 Two-Hybrid System による簡便なエストロゲンアッセイ系の開発	環境化学	10(1)	57-64	2000
西川雅高, 白石寛明, 吉永 淳, 安原昭夫, 中杉修身	最終処分場の埋立土壌のための環境分析試料の作製と応用	廃棄物学会誌	10(1)	80-86	2000
山本貴士, 安原昭夫	塩化ビニル製ホースから溶出するビスフェノール A のガスクロマトグラフィー/質量分析法による定量	分析化学	49	443-447	2000
Katami T., Ohono N., Yasuhara A., Shibamoto T.	Formation of dioxins from sodium chloride-impregnated newspapers by combustion	Bull. Environ. Contam. Toxicol.	64	372-376	2000

発 表 者	題 目	掲 載 誌	巻(号)	ペー ジ	刊年
安原昭夫	廃棄物埋立処分における有害物質の挙動	かんきょう	(4)	40-41	2000
Miyoshi K., Nishio T., Yasuhara A., Morita M.	Dechlorination of hexachlorobiphenyl by using potassium-sodium alloy	Chemosphere	41	819-824	2000
安原昭夫	ダイオキシン類汚染の発生機構	公害防止の技術と法規・ダイオキシン類編 (公害防止の技術と法規 編集委員会編, (社)産業環境管理協会, 427p.)		16-25	2000
Katami T., Nakamura M., Yasuhara A., Shibamoto T.	Migration of organophosphorus insecticides cyanophos and prothiofos residues from impregnated paper bags to Japanese apple-pears (Pyrus pyrifolia Nakai Cv. Nijisseiki)	J. Agric. Food Chem.	48 (6)	2499-2501	2000
安原昭夫	化学物質と環境	生活と環境	45 (10)	10-17	2000
山本貴士	環境物質マスペクトルデータベース	ぶんせき	(8)	470-471	2000
Yamamoto T., Yasuhara A., Shiraishi H., Nakasugi O.	Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates	Chemosphere	42	415-418	2001

2 口頭発表

発表者	題目	学会等名称	開催都市名	年月
安原昭夫	環境試料中の環境ホルモン様物質の挙動と分析	環境ホルモン緊急特別フォーラム	東京	10.5
山本貴士, 安原昭夫	廃プラスチックからのビスフェノールAの溶出	第7回環境化学討論会	京都	10.6
三好久美子, 安原昭夫, 森田昌敏, 西尾建彦	K-Na合金によるヘキサクロロベンゼンの脱塩素化	第7回環境化学討論会	京都	10.6
安原昭夫, 柴本崇行	日本酒中のフルフラールの分析	第7回環境化学討論会	京都	10.6
白石寛明, 橋本俊次, 安田憲二	廃棄物埋立処分場からのダイオキシン類の負荷量調査	第7回環境化学討論会	京都	10.6
白石不二雄, 白石寛明, 佐々木裕子, 安原昭夫	発光細菌遺伝毒性試験法の改良と埋立地浸出水の毒性モニタリングへの応用	第7回環境化学討論会	京都	10.6
山本貴士, 安原昭夫	廃プラスチックからのビスフェノールAの溶出	第7回環境化学討論会	京都	10.6
伊藤裕康, 安原昭夫, 森田昌敏	ダイオキシン類の環境標準試料の作製について	第7回環境化学討論会	京都	10.6
安原昭夫	臭気物質の機器分析法の動向と今後の課題	第11回臭気学会	東京	10.6
安原昭夫	焼却炉, 焼却設備におけるダイオキシン発生メカニズム	1998年度東京理科大学分析科学セミナー「ダイオキシンによる環境汚染問題とその分析法」	東京	10.6
安原昭夫	フェノール類の分析法	第24回日本環境化学会講演会	東京	10.7
安原昭夫	環境と化学	第10回愛知サマーセミナーIN豊橋・環境シンポジウム	豊橋	10.7
安原昭夫	埋立浸出水中の微量有害化学物質の検出状況とその挙動	廃棄物最終処分場における埋立浸出水処理の高度化とダイオキシン類対策に関するセミナー	東京	10.9
山本貴士	プラスチック製品から溶出するビスフェノールA (BPA)とビスフェノールA ジグリシジルエーテル(BADGE)の分析	第1回日本水環境学会シンポジウム	草津	10.9
安原昭夫	現代社会と廃棄物	新しい都市環境管理技術研究会・平成10年度第3回研究会	神戸	10.9

発表者	題目	学会等名称	開催都市名	年月
安原昭夫	フェノール類の抽出及び測定法	第26回日本環境化学会講演会	東京	10.10
安原昭夫, 山本貴士, 西川雅高, 福井 博, 安田憲二, 立藤綾子, 松藤康司	廃棄物埋立処分地における化学物質の挙動解明(第1報) 模擬埋立予備実験におけるホウ素, 有機リン酸エステル類とフェノール類の溶出	第9回廃棄物学会研究発表会	名古屋	10.10
三好久美子, 西尾建彦, 安原昭夫, 森田昌敏	K-Na 合金による六塩化ビフェニルの脱塩素化実験	第9回廃棄物学会研究発表会	名古屋	10.10
安原昭夫	有害廃棄物対策の現状と展望	第119回学際研究シンポジウム「地球環境を守る先端科学技術Ⅳ, 環境有害物質を見据えて」	東京	10.11
安原昭夫	環境ホルモンの分析	1998機器分析東京討論会	東京	10.11
白石不二雄, 白石寛明, 笹井春雄, 川又秀一, 佐藤文子, 後藤純雄, 安原昭夫	発光細菌遺伝毒性試験法を用いた廃棄物埋立地浸出水の遺伝毒性モニタリング手法の検討	日本環境変異原学会第27回大会	大阪	10.11
安原昭夫	廃棄物と環境ホルモン	第27回日本環境化学会講演会	東京	11.4
安原昭夫	環境分析における GC/MS の役割	福井大学機器分析センター記念講演会	福井	11.6
松居正巳, 西川雅高	環境中のほう素の微量分析法	第8回環境化学討論会	北九州	11.7
安原昭夫, 山本貴士	ポリカーボネートからのビスフェノール A の溶出挙動	第8回環境化学討論会	北九州	11.7
三好久美子, 安原昭夫, 森田昌敏, 西尾建彦	K-Na 合金による有機塩素化合物の脱塩素化	第8回環境化学討論会	北九州	11.7
大野典子, 形見武男, 加藤邦夫, 安原昭夫, 宮崎 徹, 奥田俊一	小型焼却炉におけるダイオキシン類の生成実態 —新聞紙, 食塩を含まれた新聞紙, 剪定枝の燃焼—	第8回環境化学討論会	北九州	11.7
田辺顕子, 安原昭夫, 貴船育英	廃棄物中に含まれる揮発性有機化合物のスクリーニング	第8回環境化学討論会	北九州	11.7
白石不二雄, 白石寛明, 山本貴士, 安原昭夫, 笹井春雄, 川又秀一, 佐藤文子, 後藤純雄	発光細菌遺伝毒性試験による廃棄物埋立地浸出水の毒性モニタリング—季節的変動—	第8回環境化学討論会	北九州	11.7
山本貴士, 安原昭夫	ビスフェノール A の塩素水中での挙動	第8回環境化学討論会	北九州	11.7

発 表 者	題 目	学会等名称	開催都市名	年月
田中 敦, 堀口敏宏, 伊藤裕康, 橋本俊次, 安原昭夫, 森田昌敏, 吉永 淳, 岡本研作	化学形態・有機物質に関する環境標準物質の現状と動向	1999年度日本地球化学会年会	つくば	11.9
安原昭夫, 形見武男, 安田 裕, 宮崎 徹, 奥田俊一	小型焼却炉におけるダイオキシンの生成実態	第10回廃棄物学会研究発表会	大 宮	11.10
安原昭夫, 山本貴士, 福井 博, 安田憲二, 立藤綾子, 松藤康司	廃棄物埋立処分地における化学物質の挙動解明 (第2報) 塩基性焼却灰中におけるリン酸エステル類とフタル酸エステル類の挙動	第10回廃棄物学会研究発表会	大 宮	11.10
安原昭夫	焼却・熱分解プロセスでのダイオキシン類の発生要因	環境フォーラム2000「環境保全と有害化学物質」第3回講演会	東 京	12.2
安原昭夫	熱処理過程におけるダイオキシン類の発生	第17回環境科学セミナー	東 京	12.3
安原昭夫	化学物質汚染 —ダイオキシンと環境ホルモン—	平成11年度兵庫県立公害研究所研究発表会	神 戸	12.3
安原昭夫	廃棄物と化学物質	化学物質汚染研究懇談会第10回例会	東 京	12.4
安原昭夫	環境ホルモンの分析	Sep. Science 2000	東 京	12.6
長谷川陽一, 松脇崇晃, 吉永 淳, 柳沢幸雄, 安原昭夫, 中杉修身, 貴田晶子, 米沢仲四郎, 松江秀明	廃棄物のホウ素含量と溶出量	第9回環境化学討論会	札 幌	12.6
安原昭夫, 田中優佳	環境水, 食品, 底質中のホルムアルデヒドの分析	第9回環境化学討論会	札 幌	12.6
形見武男, 安田 裕, 安原昭夫, 奥田俊一, 山本智史	小型焼却炉におけるダイオキシン類の生成実態 (第3報) 食塩を添加した非塩素系プラスチック焼却時のダイオキシン類の生成	第9回環境化学討論会	札 幌	12.6
田辺顕子, 安原昭夫	廃棄物中に含まれる揮発性有機化合物類のスクリーニング (2)	第9回環境化学討論会	札 幌	12.6
白石不二雄, 白石寛明, 笹井春雄, 川又秀一, 小口文子, 西川淳一, 西原 力	遺伝毒性及びエストロゲン活性を指標とした廃棄物埋立地排水のモニタリング手法の検討	第9回環境化学討論会	札 幌	12.6

発 表 者	題 目	学会等名称	開催都市名	年月
山本貴士, 安原昭夫	マイクロ波加速抽出法を用いた焼却灰中の有害物質の分析	第9回環境化学討論会	札 幌	12.6
安原昭夫	廃棄物処理の問題点と今後の課題	平成12年度環境研修セミナー	新 潟	12.7
安原昭夫	焼却によるダイオキシン類の生成	第1回環境化学公開セミナー	新 宿	12.8
安原昭夫, 形見武男, 大野典子	小型焼却炉を使ってダイオキシンの生成条件を調べる	第4回分析化学東京シンポジウム・2000機器分析東京討論会	千 葉	12.9
安原昭夫	廃棄物焼却とダイオキシン類	全国公害研協議会中国四国支部第27回大気部会	高 松	12.10

REPORT OF SPECIAL RESEARCH FROM
THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES, JAPAN

国立環境研究所特別研究報告

SR-40-2001

平成13年9月28日発行

編 集 国立環境研究所 編集委員会

発 行 独立行政法人 国立環境研究所

〒305-8506 茨城県つくば市小野川16番2

電話 0298-50-2343 (ダイヤルイン)

印 刷 有限会社 ア レ ス

〒305-0032 茨城県つくば市竹園2-8-11

Published by the National Institute for Environmental Studies

16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506 Japan

September 2001

