廃棄物埋立地浸出水および処理水中の 無機成分, ジオキサン, フェノール類および フタル酸エステル類の濃度

行谷 義治, 鈴木 茂*, 安原 昭夫*, 毛利 紫乃*, 山田 正人*, 井上 雄三*

日本環境株式会社 (〒230-0051 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央3-12-31)

*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16-2)

[平成14年7月1日受理]

Concentrations of Inorganic Components, 1,4-Dioxane, Phenols, and Phthalates in Leachates from Waste Landfills and Their Treated Waters

Yoshiharu NAMEGAYA¹⁾, Shigeru SUZUKI²⁾, Akio YASUHARA²⁾,
Shino MOHRI²⁾, Masato YAMADA²⁾, and Yuzo INOUE²⁾

¹⁾Nippon Kankyo Co. Ltd.

(12-31 Tsurumi-Chuo 3, Tsurumi-ku, Yokohama, Kanagawa 230-0051)

²⁾National Institute for Environmental Studies

(16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506)

[Received July 1, 2002]

Summary

The concentrations of inorganic components, 1,4-dioxane, phenols, and phthalic esters were determined on 5 leachates and 3 treated waters collected at 3 supervisory landfill sites for wastes. Ten inorganic elements such as sodium and potassium were always detected. According to abundance ratio of their molar concentrations, main component was sodium and subcomponent was potassium and calcium/magnesium. The abundance ratio was very much alike between leachate and its treated water in identical disposal site, but it was shown to differ between disposal sites. Chloride ion was always detected in high concentration and ammonium ion was frequently detected in high concentration. According to the ionic balance, cation and anion were balanced in the samples from 2 disposal sites, but cation was more than anion in the samples from 1 disposal site. All samples contained 1,4-dioxane and the origin is uncertain. Bisphenol A was frequently detected in leachates, but it was easily removed by water treatment process. Phthalic esters were not almost detected in leachates.

Key words: waste disposal site, leachate, treated water, inorganic element, ion balance, 1,4-dioxane, bisphenol A, phthalic ester

1. はじめに

廃棄物にはさまざまな化学物質が含まれており、埋立地ではこれらの成分の一部が浸出水の中に溶出する。複雑多岐な廃棄物を細かく分析することは不可能なことであるため、埋立地から環境中に排出される化学物質による環境影響を調べる方法のひとつは、浸出水中の化学物質を分析することである。国立環境研究所の特別研究で多くの化学物質が検出されており、その結果はすでに公表¹⁻³⁾されている。その時の研究では無機成分については十分な精度管理のもとで分析が行われたが、有機化学物質については検出の有無に重点をおいたために、定量値の精度は犠牲にされた。今回は、①無機元素の構成比及び無機イオンのイオンバランス、②水処理でも分解されにくい1,4-ジオキサン⁴⁾の正確な濃度範囲、③内分泌かく乱化学物質の疑いがもたれているフェノール類とフタル酸エステル類の正確な濃度範囲、に重点をおいて分析を行った。

2. 分析方法

2. 1 試料を採取した処分場と試料採取の概要

3ヶ所の廃棄物埋立処分場（管理型）で浸出水原水と処理水を試料とした。各処分場の概要と試料の内容をTable 1に示した。処分場AとBには産業廃棄物が、処分場Cには一般廃棄物主体に産業廃棄物も埋められている。試料採取容器は無機成分についてはプラスチック容器を、有機成分については原則として密栓付きガラスびんを使用した。しかし、一部試料ではプラスチック容器で採取したもので1,4-ジオキサンを測定した。フェノール類とフタル酸エステル類については、すべて環境庁制定の内分泌かく乱化学物質分析マニュアル⁴⁾で推奨

された容器を使用した。採取された試料は10℃以下の低温遮光状態で輸送され、分析時まで5℃の冷蔵庫で保管された。ただし、無機元素測定用試料は到着後すぐ攪拌して、ポアサイズ0.45 μ mのメンブランフィルターで濾過し、濃塩酸を0.01ml/mlの割合で添加した。可能な限り迅速に試料を分析した。

2. 2 水銀および一般水質項目の測定

還元気化原子吸光法による水銀の測定および一般水質項目である全有機炭素、溶存態炭素、全リンの測定はJIS制定の方法で行った。

2. 3 無機元素の測定

2.1で調製された試料水15mlを適宜水（純水に濃塩酸を0.01ml/mlの割合で添加したもの）で希釈して、ジャレルアッシュ社製誘導結合プラズマ発光分光分析装置（モデルICAP-750）で測定した。操作条件は次の通りである。励起周波数、27.12MHz；Rf出力、1.1kW；プラズマガス（Ar）流量、16 l/min；キャリアガス流速、0.5 l/min；コイル上部の測定位置、15mm；サンプル吸引速度、2.0ml/min；積分時間、5秒。測定元素はAl, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sc, Se, Si, Sr, Ti, V, Y, Znである。検量線用の標準液はNa及びK用とその他の元素用に別個調製した。Si標準溶液に含まれる微量のフッ化水素酸は分析の妨害にならないことを確認した。

2. 4 無機イオンの測定

日本ダイオネクス社製のイオンクロマト装置を使用して、Table 2で示した条件で測定した。試料水を0.45 μ mのメンブランフィルターでろ過した後、測定値が検量線の範

Table 1 Details of waste landfill sites and their leachates

Site	Details of waste and landfill	Sample symbol & collection date	Details of sample
A	Wastes buried were industrial wastes such as plaster board, cinders, construction sludge, incineration ash of wood, paper, and fiber, and heat insulator. This site is under reclamation now	A-1, Oct. 5, 2001	Original leachate
		A-2, Oct. 11, 2001	Water dealt with leachate treatment facility where there are pH adjustment tank, aeration tank, contact oxidation tank, coagulation-sedimentation tank, neutralization tank, and sand filtration process.
B	Wastes buried were industrial wastes such as sludge, slag, and waste plastics. Reclamation period was from 1982 to 2001.	B-1, Nov. 8, 2001	Original leachate
		B-2, Nov. 8, 2001	Water from original leachate through treatment facility before sterilization.
C	Wastes buried were industrial and domestic wastes, which were mainly composed of waste plastics, incineration ash, and sludge. This site is divided at several blocks. Reclamation at several blocks has already been accomplished. Some blocks are now under reclamation.	C-1, Jan. 21, 2002	Original leachate sampled at storage reservoir collected from all blocks.
		C-2, Jan. 21, 2002	Water after treatment of C-1 leachate, which is composed of biological denitrification, coagulation-sedimentation, sand filtration, and adsorption with activated carbon.
		C-3, Jan. 21, 2002	Original leachate from the block where reclamation has been accomplished 14 years ago.
		C-4, Jan. 21, 2002	Original leachate from the block where reclamation is in progress.

固に入るように希釈して測定した。装置の測定範囲は塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンが0.5~30mg/ℓで、アンモニウムイオンが0.1~2mg/ℓであった。

2. 5 1,4-ジオキサンの測定

試料水300mℓに全重水素化1,4-ジオキサンのメタノール溶液(1000mg/ℓ) 15μℓを添加し、よく混合した後、残留農薬分析用塩化ナトリウム9gを溶かした。あらかじめジクロロメタン10mℓ、アセトン20mℓ、純水40mℓの順でコンディショニングしたSep-Pak PS-2カートリッジとSep-Pak AC-2カートリッジを直列につなぎ(AC-2カートリッジが後になるように配置)、上記の溶液をWaters社製濃縮装置で5mℓ/minの速度で通水した。通水終了後、1,4-ジオキサンが吸着されているSep-Pak AC-2カートリッジだけを取り出し、注射器で空気を通気して残留している水を取り除いた。次に酢酸メチル3mℓを注射器でSep-Pak AC-2カートリッジにゆっくりと流し、1,4-ジオキサンを溶出して、受器に受けた。この溶出液に含まれている水(二層分離している)を除去するために、受器に残留農薬分析用の無水硫酸ナトリウムを水層がかくれる程度に加えた。30分以上おいてから、ガスクロマトグラフ質量分析計を用い、選択イオン検出法で定量した。操作条件は以下の通りである:GCカラム、カドレックス社製FFAPキャピラリーカラム(内径0.25mm、膜厚0.30μm、長さ30m);カラム温度、35℃で4分間保持した後30℃/分で200℃まで昇温し、10分間200℃で保持;注入方式、スプリットレス(1分後にスプリット方式);注入口温度、250℃;キャリアガス流速、1.8mℓ/分(線速度は49cm/秒);モニターイオン、1,4-ジオキサンではm/z88(定量用)とm/z58(確認用)、重水素化1,4-ジオキサンではm/z96(定量用)とm/z64(確認用);イオン源温度、230℃。定量は重水素化ジオキサンを内標準としたピーク面積比による検量線で行った。

2. 6 フェノール類の測定

試料水1000mℓにビスフェノールA-d₁₀のアセトン溶液(10mg/ℓ) 10μℓを添加し、よく混合した。あらかじめアセトン30mℓ、純水30mℓの順でコンディショニングしたSep-Pak PS-2に上記の溶液をWaters社製濃縮装置に10mℓ/minの速度で通水した。通水終了後、Sep-Pak PS-2カートリッジに注射器を接続し、空気を通気して残留している水を取り除いた。次に酢酸メチル4mℓを注射器でSep-Pak PS-2カートリッジにゆっくりと流し、フェノール類を溶出して、受器に受けた。この溶出液に窒素ガスを緩やかに吹付け、水相の上にわずかに酢酸エチル層が残るまで濃縮し、ヘキサン5mℓを加え、振り混ぜて抽出した。次にヘキサン層を無水硫酸ナトリウムを充填したカラムに通し、10mℓスピッツ管に受けた後、ヘキサン溶液に窒素ガスを吹付け乾固直前まで濃縮した。濃縮した試料に1M KOHエタノール溶液0.5mℓ、ジエチル硫酸0.2mℓを加え、室温で10分間放置後、1M KOHエタノール溶液を5mℓの標線まで加え、栓をして70℃で1時間放置した。1時間放置後、室温に戻し、スピッツ管の8mℓ標線まで水を加え、よく振り混ぜ溶解させた。これにヘキサン1mℓを加え激しく振り混ぜて静置後、パスツールピペットを用いてヘキサンを取り出し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後、窒素を吹付け乾固し、4v/v%エーテル/ヘキサン1mℓに溶解させた。この溶液をあらかじめ4v/v%エーテル/ヘキサン10mℓで洗浄したSep-Pak Vac Florisil 500mgに負荷し、4v/v%エーテル/ヘキサンで展開し、最初からの溶出液10mℓを分取した後、窒素ガスを吹付け乾固直前まで濃縮し、フェナンスレン-d₁₀及びフルオランテン-d₁₀のヘキサン溶液(100mg/ℓ) 1μℓを加え、ヘキサンで0.5mℓに定容後、Table 3に示した条件でガスクロマトグラフ質量分析計を操作し、選択イオン検出モードで測定した。定量は内標準との面積比による検量線で行ない。ビスフェノールAの内標準にはビスフェノールA-d₁₀を用い、アルキルフェノール類の内標準には、フェナンスレン-d₁₀を用いた。

Table 2 Operational conditions of ion chromatograph

	Measurement for NH ₄ ⁺	Measurement for Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , and SO ₄ ²⁻
System name	DX-120	DX-320 (LC-25/IC-20)
Guard column	Ion Pac CG12A	Ion Pac AG12A
Column	Ion Pac CS12A	Ion Pac AS12A
Mobile phase	20 mmol/L methanesulfonic acid aqueous solution	2.7 mmol/L Na ₂ CO ₃ + 0.3 mmol/L NaHCO ₃ aqueous solution
Flow rate	1.0 mL/min	1.3 mL/min
Suppressor	CSRS	ASRS
Mode	Recycle mode, electric current 100 mA	Recycle mode, electric current 50 mA
Sample injection volume	25 μL	25 μL
Detector	Electric conductivity detector	Electric conductivity detector

2. 7 フタル酸エステル類の測定

試料水100mℓをメスフラスコ100mℓにとり、重水素化フタル酸エステルのアセトン溶液 (10mg/ℓ) 20μℓ 及び塩化ナトリウム15gを添加し、よく混合した後、ヘキサン 2 mℓ を加え10分間振とう抽出した。この抽出液をスピッツ管にとり、少量の無水硫酸ナトリウムで脱水後、抽出液 1 mℓ をバイアル瓶に分取し、フェナンスレン-d₁₀のヘキサン溶液 (100mg/ℓ) 1 μℓ を加え、Table 4 で示した条件でガスクロマトグラフ質量分析計を操作し、選択イオン検出モードで定量した。定量は測定対象物の重水素化フタル酸エステル類 (フタル酸骨格のベンゼン核の水素 4 個が重水素に置換されたもの) を内標準としたピーク面積比による検量線で行った。

3. 結果と考察

本研究で対象とした廃棄物埋処分場は 3 カ所と少なく、平均的な結果を得ることは困難であるため、著者らが過去に行った調査結果^{2,3)}も参考にしながら、考察を行った。本調査の対象とした埋処分場は埋立物、浸出水処理工程がそれぞれ異なっており、各処理ユニットでの処理効率や添加凝集剤などの影響も含めた評価を行うだけのデータは得られていない。

3. 1 一般項目

一般項目の分析結果を Table 5に示した。試料 A-1と A-2は欠測であるが、TOC と DOC が100mg/ℓ 以上を示した試料は B-1, C-1, C-4であり、かなり多量の有機性汚濁物質を含んでいた。処理水は原水より有機性汚濁物質濃度が少なくなっているが、C-2では TOC がまだ 100mg/ℓ を越えているが、下水道に放流するので問題はない。

3. 2 無機元素

無機元素の分析結果を Table 6に示した。ICP 発光分光分析ではほぼ常時検出された無機元素はホウ素、バリウム、カルシウム、カリウム、マグネシウム、マンガン、ナトリウム、硫黄、ケイ素、ストロンチウムである。時々検出される元素はアルミニウム、鉄、リンであり、全試料で不検出の元素はヒ素、ベリリウム、カドミウム、コバルト、クロム、銅、ランタン、モリブデン、ニッケル、鉛、スカンジウム、セレン、チタン、バナジウム、イットリウム、亜鉛であった。ICP 発光分光分析では検出不能であるが、強い毒性のために厳しい水環境基準や排水基準が定められている水銀については、2 検体 (試料 B-1と B-2) について還元気化原子吸光度法

Table 3 Operational conditions for determination phenols

GC	Perkin Elmer AutosystemXL	
Column	J&W DB-5MS (30m×0.25mm×0.25 μ m)	
Oven	50℃(1min)－10℃/min－280℃ (1 min)	
Carrier gas	He 1mL/min	
Injection	Splitless (purge on time 1.0min) ,1 μ L	
MS	Perkin Elmer TurboMass	
Ionization method	Electron impact	
Ionization energy	70eV	
Ionization current	200 μA	
Interface temperature	280℃	
Ion source temperature	250℃	
SIM monitoring ion	Primary ion	Secondary ion
4-t-Butylphenol	163	178
4-n-Pentylphenol	192	135
4-n-Hexylphenol	206	135
4-t-Octylphenol	163	135
4-n-Octylphenol	234	135
Nonylphenol	177	163
Bisphenol A	269	284
Bisphenol A-d ₁₆	298	
Phenanthrene-d ₁₀	188	
Fluoranthene-d ₁₀	212	

で測定した結果、いずれも不検出であったために、他の試料についての測定は省略した。

Figure 1に今回検出された無機元素のモル濃度での存在比率を示した。主たる元素はナトリウムであることがわかった。カリウムとカルシウム・マグネシウムは副成分である。これらの存在比率の類似性を見ると、試料A群、試料B群、試料C群はそれぞれ違った種類の試料であることが明確に区別できる。一方、同一処分場での試料はそれぞれひじょうに類似したパターンであることがわかる。浸出水原水とその処理水である事実および多くの浸出水処理工程では無機元素を除去する工程にはなっていない点を考慮すると、パターンの類似性が説明できる。

過去のデータ³⁾と比較すると、今回は鉄がほとんど不検出であり、マンガンも低濃度であった。

排水基準あるいは最終処分場の技術上の基準省令で規制対象となっている化学成分については、試料A群と試料B群でホウ素が排水基準値(10mg/ℓ)を越えているが、基準省令の暫定値(50mg/ℓ)は越えていないので、当面の問題ではない。また排水処理施設でのホウ素除去は通常行われていないので、浸出水と処理水の濃度は同レベルであった。これは過去の調査結果^{2,3)}とも一致している。今回の測定で得られたイオウを硫酸イオンと考えて計算した結果を3.3で示すが、イオンクロマトグラフィーの測定値とかなりの一致度を示したので、イオウ

Table 4 Operational conditions for determination of phthalate esters

GC	Perkin Elmer AutosystemXL	
Column	J&W DB-5MS (30m×0.25mm×0.25 μ m)	
Oven	50°C(1min)－10°C/min－260°C (4min)	
Carrier gas	He 1mL/min	
Injection	Splitless (purge on time 1.0min) ,1 μ L	
MS	Perkin Elmer TurboMass	
Ionization method	Electron impact	
Ionization energy	70eV	
Ionization current	200 μA	
Interface temperature	280°C	
Ion source temperature	250°C	
SIM monitoring ion	Primary ion	Secondary ion
Diethyl phthalate	149	177
Dipropyl phthalate	149	209
Diisobutyl phthalate	149	223
Dibutyl phthalate	149	223
Dipentyl phthalate	149	237
Dihexyl phthalate	149	251
Di(2-ethylhexyl) phthalate	149	167
Dicyclohexyl phthalate	149	167
Butylbenzyl phthalate	149	206
D ₄ Labeled Phthalate esters	153	
Phenanthrene-d ₁₀	188	

Table 5 Contamination level of samples with organic materials and phosphorus

Item	unit	B-1	B-2	C-1	C-2	C-3	C-4
TOC	mg/L	137	28.3	329	102	97	440
DOC	mg/L	125	28.1	322	78.3	82.9	431
Total P	mg/L	0.409	0.047	1.49	0.026	0.687	1.61

Samples, A-1 and A-2, were not measured.

は大半が硫酸イオンと考えられる。

3. 3 陰イオンおよびアンモニウムイオン

陰イオンおよびアンモニウムイオンの測定結果を Table 7に示した。塩化物イオンは常に高濃度で検出されており、浸出水の漏水モニターとしてすでに利用されている。高頻度で検出されるイオンはアンモニウムイオンで、酸化条件では速やかに硝酸イオンに変化することが知られている。しかしながら、今回の分析試料では、硝酸イオンはまれにしか検出されず、アンモニウムイオンが高頻度で検出されていることから、本分析試料を採取した処分場は内部が嫌気的狀態であると推測される。ICP 発光分光分析で測定したイオンを硫酸イオンに換算した結果は、A-1で426mg/ℓ、A-2で432mg/ℓ、B-1で89mg/ℓ、B-2で98mg/ℓ、C-1で75mg/ℓ、C-2で1000mg/ℓ、C-3で27mg/ℓ、C-4で64mg/ℓであった。1割程度の誤差

はあるが、Table 7の結果と合っている。C 処分場の浸出水原水中の硫酸イオンは定量下限以下あるいは検出下限以下の濃度であるが、処理水の硫酸イオンが高濃度になっているのは、硫酸アルミニウムによる凝集沈殿処理を行ったためである。また、浸出水原水中に含まれていた高濃度のアンモニアは単体投入型生物脱窒素処理で窒素ガスに変換されたと考えられる。

3. 4 イオンバランスについて

無機元素ならびに無機イオンの分析結果から、陰イオンと陽イオンのバランスを調べた。陽イオン当量（ Σ cation）及び陰イオン当量（ Σ anion）はイオン価数を考慮した次式で求めた。

$$\Sigma \text{ cation} = C_{\text{Na}} + C_{\text{K}} + 2 \times C_{\text{Ca}} + 2 \times C_{\text{Mg}} + C_{\text{NH}_4}$$

$$\Sigma \text{ anion} = C_{\text{Cl}} + C_{\text{NO}_3} + 2 \times C_{\text{SO}_4}$$

Table 6 Concentrations (mg/ℓ) of inorganic elements detected in samples

Element	Lower quantification limit (mg/L)	A-1	A-2	B-1	B-2	C-1	C-2	C-3	C-4
Al	0.200	ND	ND	(0.07)	ND	ND	ND	ND	ND
B	0.300	11.2	9.71	31.7	27.7	6.29	5.55	2.82	7.46
Ba	0.100	0.32	0.26	1.20	0.64	0.31	0.25	0.54	0.30
Ca	0.300	733	636	170	172	66.9	68.0	124	48.0
Fe	0.100	ND	ND	(0.13)	ND	ND	ND	ND	ND
K	5.00	237	233	314	298	409	375	200	439
Mg	0.100	45.3	42.5	92.4	88.4	45.0	43.9	82.0	32.7
Mn	0.100	1.15	ND	0.41	(0.03)	0.18	0.82	0.33	0.15
Na	1.00	510	599	1400	1540	1980	2160	1030	2190
P	3.00	ND	ND	(2.68)	(0.57)	ND	ND	ND	ND
S	2.00	142	144	29.8	32.7	24.9	334	8.94	21.2
Si	0.500	19.4	6.65	32.5	8.70	30.0	20.5	22.4	33.8
Sr	0.100	7.13	6.68	1.56	1.45	0.52	0.53	0.80	0.41

ND; under detection limit. Elements not detected in any samples were As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, La, Mo, Ni, Pb, Sc, Se, Ti, V, Y, and Zn. Values in parentheses were under the lower quantification limit.

Table 7 Concentrations (mg/ℓ) of inorganic anions and ammonium ion in samples

	A-1	A-2	B-1	B-2	C-1	C-2	C-3	C-4
Chloride ion	1880	2120	2740	3000	2900	3140	1330	3140
Nitrate ion	(10)	50	<10	339	<20	(60)	<30	<30
Sulfate ion	393	405	79	98	(70)	928	<30	<60
Ammonium ion	50	33	181	<10	475	60	293	558

Lower detection limit and quantification limit depend on the dilution factor in real sample.

The values with a symbol of the sign of inequality refer to the lower detection limit. The values in parentheses are under the lower quantification limit, 3 times of the lower detection limit.

Fig. 1 Abundance ratio of inorganic elements in molar concentrations on leachates from waste disposal sites

ここで C_x は、イオン X の濃度 (mmol/l) である。イオンバランスの結果を Figure 2 に示した。試料 A-1, A-2, B-1, B-2, C-2 においては、陰イオンと陽イオンの当量値がほぼ合っているが、試料 C-1, C-3, C-4 においては、陽イオンが多くなっている。今回測定対象としなかった陰イオンが含まれていることが考えられ、有機物の分解産物である酢酸などの脂肪酸類及びフミン酸などではないかと思われる。この点については今後、明らかにしていく。また、浸出水処理プロセスにおけるイオンバランスの変化については、現時点で十分なデータが得られていないために、考察を行っていない。

3. 5 1,4-ジオキサン

1,4-ジオキサンは化学物質審査規制法の指定化学物質であり、その毒性と難分解性の観点から挙動が注目さ

れている物質である。産業界では溶媒や安定剤として広く使用されているが、廃棄物処分場に混入することは考えにくい物質であるにもかかわらず、廃棄物埋立地浸出水中からしばしば高濃度で検出されている^{2,3)}。この物質の起源についてはまだ明確ではない⁵⁾。今回の試料中での含有量を Table 8 に示した。

いずれの試料からも 1,4-ジオキサンが検出されたことは、廃棄物中に 1,4-ジオキサンが含まれていることを意味しており、廃棄物そのものに含有されていたのか、埋立処分の過程で新たに生成してきたのか、という点についてはさらに研究をしなければならない。分析精度の点から、過去の調査結果^{2,3)}と厳密な比較はできないが、最高濃度は今回調査の値がかなり高い傾向にあった。原水と処理水の関係でみると、現在の水処理法は 1,4-ジオキサンの除去に有効とは思われない。

Fig. 2 Ion balance of anions and cations in leachates from waste disposal sites
Cation; Na, K, Ca, Mg, NH_4^+ . Anion; Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}

Table 8 Concentrations ($\mu\text{g}/\ell$) of 1,4-Dioxane in samples

Sample	Concentration	Sample	Concentration
A-1	26.0	C-1	235
A-2	19.6	C-2	69.2
B-1	775	C-3	172
B-2	287	C-4	335

3. 6 フェノール類とフタル酸エステル類

フェノール類とフタル酸エステル類は内分泌かく乱化学物質の疑いがもたれている化学物質群に属しており、フェノール類については過去の廃棄物埋立地浸出水中からもしばしば高濃度で検出されていた^{2,3,6)}。フタル酸エステル類は広域汚染に起因するブランクが存在するため、今まで正確な分析値はあまり報告されていなかった。Table 9 に分析結果を示した。表中でブランク値が 0 となっているのは、ピークが検出されなかった場合及び検出されたピーク面積で検量線から求めた検出量がマイナスになった場合である。

フェノール類では、ビスフェノール A が B 処分場と C 処分場の浸出水原水から高濃度で検出されていることが目を引く。ただし、水処理によってほぼ完全に除去されているので、環境への影響は少ないと考えられる。

フタル酸エステル類はほとんど検出されていない。廃プラスチック製品の一部にはフタル酸エステル類がかなりの量含まれていること⁷⁾は広く知られており、今回の分析結果はフタル酸エステル類が埋立地の中で消失する可能性を示している。

3. 7 環境への影響

本調査で得られた結果について環境への影響を考察した。今回測定した項目の中で、排水基準値を超えた物質はホウ素のみであった。ホウ素については、基準値を超

えた場合にどの程度の環境影響があるか、という点については現在、環境省で多くの調査を行っている状態であり、本論文での考察は差し控える。無機成分のうちのアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、ホウ素、塩化物イオン、硫酸イオンは通常の水処理工程では除去できないために、浸出水処理水があまり希釈されない状態で田畑に入り込んだ場合、塩類による生育阻害が発生する。

有機性物質については、測定物質の種類が限られているため、断片的な考察しかできないが、いくつかの重要な観点を述べる。1,4-ジオキサンは毒性（発ガン性）を有する物質で、今回の調査でも全検体から検出されており、極めて高濃度の試料もあった。しかしながら生態毒性試験データがほとんど報告されておらず、法律的には規制対象にはなっていないために、今後、生態影響や起源などについてさらなる研究が必要である。また、1,4-ジオキサンは水処理では分解されにくい化学物質のひとつであり、紫外線照射とオゾン酸化を併用するなどの処理が必要となっている。ビスフェノール A は浸出水中からしばしば高濃度で検出されているが、通常の生物処理で簡単に低減化できるために、適切に水処理がなされる限り、環境への影響は考えなくてよい。フタル酸エステル類は内分泌攪乱化学物質の疑いが持たれている物質群のひとつであり、廃プラスチック中から容易に溶出してくると想像されるが、多くの埋立処分場では廃プラス

Table 9 Concentrations ($\mu\text{g}/\ell$) of phenols and phthalic esters in samples

化合物名	Blank	A-1	A-2	Blank	B-1	B-2
4-ter-butylphenol	0	1.0	0.21	0	67	0.01
4-n-pentylphenol	0	0.25	ND	0	0.13	ND
4-n-hexylphenol	0	0.17	0.0062	0	0.097	ND
4-heptylphenol	0	ND	ND	0	0.014	ND
4-tert-octylphenol	0	0.16	0.038	0	0.94	ND
4-n-octylphenol	0	0.017	ND	0	ND	ND
nonylphenol	0.0059	0.75	0.65	0.0059	4.8	0.0068
bisphenol A	0.0053	0.0082	0.038	0.0053	3500	0.069
diethyl phthalate	0	ND	ND	0.0098	ND	ND
dipropyl phthalate	0	ND	ND	0	ND	ND
diisopropyl phthalate	0.086	ND	ND	0	ND	ND
dibutyl phthalate	0	ND	0.28	0	ND	ND
dipentyl phthalate	0	ND	ND	0	ND	ND
dihexyl phthalate	0	ND	ND	0	ND	ND
di(2-ethylhexyl) phthalate	0.057	ND	0.39	0	0.58	8.1
dicyclohexyl phthalate	0	ND	ND	0	ND	ND
butyl benzyl phthalate	0	ND	ND	0.027	ND	ND

Table 9 (Continued)

化合物名	Blank	C-1	C-2	C-3	C-4
4-ter-butylphenol	0.0016	120	0.088	7.4	170
4-n-pentylphenol	0	0.048	0.0088	0.045	0.079
4-n-hexylphenol	0	0.011	0.0066	0.013	0.023
4-heptylphenol	0	ND	ND	ND	ND
4-tert-octylphenol	0	0.39	ND	0.35	0.87
4-n-octylphenol	0	ND	ND	ND	ND
nonylphenol	0.0095	4.3	0.056	3.3	5.3
bisphenol A	0.0044	9300	0.071	780	13000
diethyl phthalate	0.15	ND	ND	ND	ND
dipropyl phthalate	0	ND	ND	ND	ND
diisopropyl phthalate	0.087	ND	ND	ND	ND
dibutyl phthalate	0	ND	ND	ND	ND
dipentyl phthalate	0	ND	ND	ND	ND
dihexyl phthalate	0	ND	ND	ND	ND
di(2-ethylhexyl) phthalate	0.18	0.32	ND	ND	0.42
dicyclohexyl phthalate	0	ND	ND	ND	ND
butyl benzyl phthalate	0	ND	ND	ND	ND

ND: not detected.

チック類を焼却灰と一緒に埋め立てており、焼却灰中のアルカリ分で加水分解されるために、フタル酸エステル類による環境汚染の可能性は低い。ただし、加水分解で生じるフタル酸がどのような挙動をし、生態系にどのように影響するか、は今後調べていかねばならない。

要 約

国内3カ所の管理型産業廃棄物埋立処分場から採取した浸出水原水5試料とその処理水3試料について、無機成分、1,4-ジオキサン、フェノール類、フタル酸エステル類の濃度を測定した。常時検出された無機元素はナトリウム、カリウムなど10元素であった。モル濃度での存在比率を調べると、主成分はナトリウムで、副成分はカリウムとカルシウム・マグネシウムであり、これら3群の存在比率は浸出水原水・処理水の別なく、同一処分場ではひじょうに類似しているが、処分場間では異なっていることが示された。無機イオンでは塩化物イオンが高濃度で、アンモニアイオンが高頻度で検出された。イオンバランスを調べた結果、2カ所の処分場からの試料では陰イオンと陽イオンのバランスが合っていたが、1カ所の処分場の試料では陽イオンが多くなっていた。1,4-ジオキサンは全試料から検出され、1試料ではmg/lの

濃度レベルにも達していた。起源については不明である。フェノール類では、浸出水原水中からビスフェノールAが高濃度で検出された場合もあるが、処理水では除去されていた。フタル酸エステル類は浸出水からはほとんど検出されず、検出されても低濃度であった。

謝 辞

本研究の遂行に当たり、試料採取に協力いただきました地方自治体職員の皆様ならびに分析を手伝っていただきました下記の方々に深謝します：池田善郎氏（国土環境株式会社）、西川雅高氏、熊田玲子氏、天野憂子氏、畠田悦子氏（以上、独立行政法人国立環境研究所）。

本研究は環境省廃棄物処理等科学研究費補助金により行われたものである。

文 献

- 1) 国立環境研究所特別研究報告 SR-28-'99, 「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」, pp54 (1999)
- 2) Yasuhara, A., Shiraishi, H., Nishikawa, M., Yamamoto, T., Uehiro, T., Nakasugi, O., Okumura, T., Kenmotsu, K., Fukui, H., Nagase, M., Ono, Y.,

- Kawagoshi, Y., Baba, K. and Noma, Y.: Determination of organic components in leachates from hazardous waste disposal sites in Japan by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, **774**, 321-332 (1997)
- 3) Yasuhara, A., Shiraishi, H., Nishikawa, M., Yamamoto, T., Nakasugi, O., Okumura, T., Kenmotsu, K., Fukui, H., Nagase, M., and Kawagoshi, Y.: Organic components in leachates from hazardous waste disposal sites. *Waste Manage. Res.*, **17**, 186-197 (1999)
- 4) 環境庁水質保全局水質管理課, 「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル (水質, 底質, 水生生物)」, pp150 (1998)
- 5) 国立環境研究所特別研究報告 SR-4-2001, 「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」, pp65 (2001)
- 6) Yamamoto, T., Yasuhara, A., Shiraishi, H., and Nakasugi, O.: Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. *Chemosphere*, **42**, 415-418 (2001)
- 7) (社)日本合成樹脂技術協会監修, “やさしいプラスチック配合剤”, 三光出版社 (東京), pp245, 162-181 (1996)