

(49) 埋立廃棄物層内における内分泌かく乱物質の収着と分解

Sorption and Decomposition of Endocrine Disrupting Chemicals in Solid Waste Layer

朝倉 宏^{*}, 中津隆文^{*}, 松藤敏彦^{*}, 田中信壽^{*}

Hiroshi Asakura^{*}, Takafumi Nakatsu^{*}, Toshihiko Matsuto^{*}, Nobutoshi Tanaka^{*}

ABSTRACT: Four types of solid waste were sampled from two municipal solid waste landfill sites (A and B-landfill). By sorption experiment and biodegradation experiment in anaerobic condition, distribution coefficient K_D , leachable amount from waste material X_0 and decomposition rate k were determined for EDCs (endocrine disrupting chemicals). Using the obtained parameters, EDCs concentration in leachate from A and B-landfill was estimated. Consequently, the following results were obtained. (1) Determined parameters are K_D : 10^1 – 10^3 for alkylphenols (APs), 10^0 – 10^1 for bisphenol A (BPA), 10^1 – 10^4 L/kg for phthalic acid esters (PAEs). X_0 : $<10^2$ – 10^3 for APs and BPA, 10^2 – 10^4 $\mu\text{g/kg}$ for PAEs. k : 10^{-4} – 10^{-2} for APs, $<10^{-4}$ – 10^{-3} for BPA, 10^{-2} for DEP, $<10^{-4}$ – 10^{-3} day⁻¹ for DBP, BBP and DEHP. (2) Using K_D , X_0 and k , concentration of EDCs in leachate of A and B-landfill was calculated and compared with the experimental value. The estimated value was influenced by k value. The estimated value approximately agreed with experimental value. Due to high initial concentration of BPA and low decomposition rate of DBP and DEHP, more than several decades will be needed for their concentration in leachate to reduce lower than environmental level.

KEYWORDS: Endocrine Disrupting Chemicals, Solid Waste, Landfill Leachate, Sorption, Decomposition

1. はじめに

内分泌かく乱物質(Endocrine Disrupting Chemicals:以下 EDCs)とは、生物に対し内分泌作用に影響を持ち、生殖機能に影響を及ぼす可能性があることから問題となっている。EDCs は、プラスチック・農薬類・界面活性剤など身の回りで使用している製品に多く含まれている。これらの製品は、廃棄された後に焼却や破碎などの中間処理を受けた後、もしくは直接、最終処分場に集められる。そのため、最終処分場に廃製品中の EDCs が集中し、浸出水を媒体として周辺の水環境に影響を及ぼす危険性がある。一般廃棄物処分場を対象とした筆者らの調査¹⁾によると、浸出原水中に EDCs のひとつであるビスフェノール A(BPA)が 200 $\mu\text{g/L}$ 以上、フタル酸ジエチルヘキシル(DEHP)が 60 $\mu\text{g/L}$ 以上で検出される場合があった。

さらにこの時、埋立区画の年齢によって、浸出原水中の濃度が異なる物質があった。すなわち、BPA は比較的若い埋立区画では高濃度で検出され、古い区画ではより低濃度で検出された。しかし、DEHP は区画の年齢にかかわらず、同レベルの濃度で検出された。このような BPA と DEHP の減少傾向の違いは、山田らの調査²⁾でも見られる。

廃棄物中の EDCs は、降雨浸透水により下方へ輸送される間に廃棄物に収着し、また、廃棄物層内で分解される。したがって、収着と分解による EDCs の廃棄物層中の挙動を解明し、浸出水としてどれだけ流出するか評価することは、最終処分場における EDCs を含む廃棄物の適正管理を考える上で重要である。そこで本研究では、廃棄物層内における EDCs の収着及び分解特性を測定し、得られた結果を用いて浸出水中の EDCs の流出挙動に

^{*}北海道大学大学院工学研究科 環境資源工学専攻

Division of Environment and Resource Eng., Graduate School of Eng., Hokkaido Univ.

表 1. 対象 EDCs とその用途

物質群名	物質名	Cas No.	用途
アルキルフェノール類 (APs)	4-t-Octylphenol (4tOP)	140-66-9	非イオン系界面活性剤、インク原料
	4-n-Octylphenol (4nOP)	1806-26-4	
	Nonylphenol (NP)	25154-52-3	
ビスフェノール A (BPA)	Bisphenol A (BPA)	80-05-7	ポリカーボネートおよびエポキシ樹脂の構成物、PVCの酸化防止剤および安定剤
	Diethylphthalate (DEP)	84-66-2	
フタル酸エステル類(PAEs)	Dibutylphthalate (DBP)	84-74-2	プラスチックの可塑剤
	Butylbenzylphthalate (BBP)	85-68-7	
	Diethylhexylphthalate (DEHP)	117-81-7	

について検討することを目的とした。なお、EDCs の廃棄物への収着および、廃棄物中での分解を扱った研究はまだない。

なお、EDCs 等の非イオン性有機化合物の固体への取り込みは、吸着だけでなく吸収現象も考えられるので、ここでは吸着と吸収をあわせた意味で「収着」と呼んでいる。

2. 対象 EDCs と埋立物試料

浸出水中、下水中もしくは環境水中に高濃度・高頻度で検出される EDCs として、表 1 に示すアルキルフェノール類(APs)、BPA およびフタル酸エステル類(PAEs)の 3 物質群を対象とした(以下、対象 EDCs を単に EDCs と呼ぶ)。また、これらは、オクチルフェノールを除いて、政府のミレニアムプロジェクト(1999 年)において、内分泌かく乱作用を有すると疑われている化学物質のうち、対応すべき重要性が特に高い化学物質とされているものである。

収着および分解実験で使用する試料は、一般廃棄物処分場(A、B)に埋め立てられていたものを採取して調製した。すなわち、ごみ試料 A、ごみ試料 B、焼却灰および覆土の 4 埋立物試料である。ごみ試料 A は、A 処分場が行ったごみ組成調査をもとに、紙類 48 %、プラスチック 23 %、木・草・土 8 %、布類 7 %、金属 5.5 %、ガラス 5.3 %、ゴム・皮革 1.2 %の湿重量割合に調製した。ごみ試料 B は、B 処分場の埋立物を模擬しており、B 処分場が行ったごみ組成調査をもとに、がれき 33 %、ガラス・金属 20 %、焼却灰 20 %、土 20 %、プラスチック 4 %、紙・木・布 3 %に調製した。また、焼却灰は B 処分場、覆土は A 処分場から採取した。覆土は、赤茶色の火山灰土である。ごみ試料 A および B は、破碎、せん断して 1 cm 角以下に調製した。焼却灰と覆土は 2 mm ふるい下のものを使用した。4 試料の含水率および強熱減量(IL)を表 2 に、焼却灰と覆土の粒度分布を図 1 に示す。

表 2. 埋立物試料の含水率と強熱減量

	含水率 %	強熱減量 %
ごみ試料 A	13	78
ごみ試料 B	11	15
焼却灰	25	7.7
覆土	15	6.0

3. 試料水中 EDCs 抽出・測定方法

試料水からの EDCs の抽出・測定方法は、環境庁(現環境省)水質保全局水質管理課作成の外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(1998 年、以下マニュアルと呼ぶ)にはば準じた。マニュアルでは水試料中の APs と BPA を測定する際、それぞれ独立して抽出・測定するが、BPA に誘導体化処理が加わる以外、APs と BPA の抽出手順は同じである。そこで、APs 測定のための抽出を省略し、BPA 測定のための抽出液に含まれる APs(BPA と共に誘導体化されている)を BPA と同時に測定した。PAEs の抽出・測定法に変更点はない。本実験における水試料中の EDCs の定量下限値は 0.1 $\mu\text{g/L}$ であった。APs、BPA および PAEs の抽出測定手順を以下に示す。

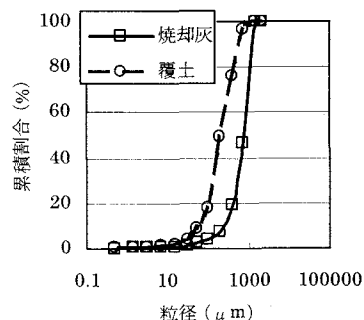


図 1. 焼却灰および覆土の粒度分布

APs・BPA: 試料水(100–300 mL)を1 M 塩酸で pH 3 前後に調整し, NaCl を試料水 100 mL に対して 3 g, およびサロゲート物質(BPA-d₁₄)を加える。これにジクロロメタンを 10 mL 程度加え, 10 分間振とう抽出する。この抽出を 2 回行う。ジクロロメタン層を無水硫酸ナトリウムで脱水し, ロータリーエバポレーターと窒素吹き付けで濃縮する。N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide を加えて誘導体化する。この抽出液を GC/MS で測定する。

PAEs: 試料水 100 mL 程度に NaCl を 15 g および PAEs の 4 種のサロゲート物質を加え, これにヘキサンを 3 mL 程度加え, かく拌抽出する。ヘキサン層を窒素吹き付けで濃縮し, 無水硫酸ナトリウムで脱水し, GC/MS で測定する。

表 3. 収着実験における埋立物試料の乾燥重量と, 初期 EDCs 作成濃度

	乾燥重量 g	初期 EDCs 濃度 C_0	
		g	$\mu\text{g/L}$
ごみ試料 A	17.4	APs・BPA	0, 5, 50, 100, 300, 500
		PAEs	0, 5, 50, 100, 300, 500
ごみ試料 B	17.7	APs・BPA	0, 5, 20, 50, 200, 500
		PAEs	0, 30, 50, 100, 200, 500
焼却灰	3.7	APs・BPA	0, 20, 50, 80, 300, 500
		PAEs	0, 50, 200, 400, 500, 1000
覆土	17.0	APs・BPA	0, 5, 20, 50, 200, 500
		PAEs	0, 20, 40, 50, 200, 500

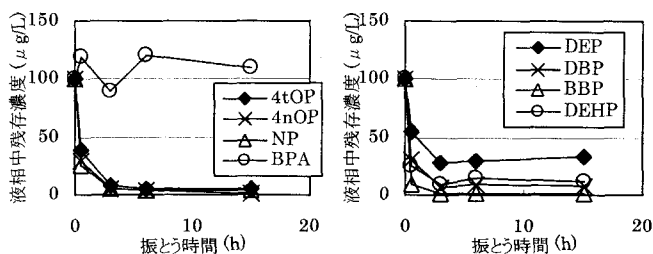


図 2. 収着実験における振とう時間に対する液相中 EDCs 残存濃度の変化(ごみ試料 A)

4. 収着実験

4. 1 収着平衡時間を求める予備実験

収着実験を行うに先立ち, 液相中の EDCs が固体に収着され, 液相中 EDCs 残存濃度が平衡に達するのに必要な振とう時間を決定した。

1 L 共栓付三角フラスコに埋立物試料を湿重量で 5–20 g (乾燥重量は, 表 3 に示す)と精製水 500 mL を加え, さらに EDCs アセトン溶液を初期濃度を 100 $\mu\text{g/L}$ となるように添加した。恒温振とう器を用いて 40 $^{\circ}\text{C}$, 180 rpm で 0.5, 3, 6, 15 時間振とうし, 埋立物試料に EDCs を収着させる。振とう後の懸濁液を, ガラスろ紙(孔径 1 μm)でろ過し, ろ液を得た。このとき, ろ紙上の残さの洗い込みは行わなかった。ろ液に残留した EDCs を 3 に従って抽出・測定する。また, それぞれの埋立物試料に対して 2 回ずつ実験を行い, その平衡濃度の変動係数は 30% 以内であった。

振とう時間に対する液相中残存 EDCs 濃度を図 2 に示す。ただし, 代表してごみ試料 A の結果のみを示した。6 時間でほぼすべての EDCs が平衡に達している(すべて定量下限値以上であった)。他の試料については, ごみ試料 B はごみ試料 A と同じ傾向であり, 焼却灰と覆土はごみ試料 A, B に比べて平衡に達するのが早く, 3 時間で濃度が一定になった。これは焼却灰と覆土の粒径がごみ試料 A および B のそれに比べて小さいためであると考えられる。以上から, 6 時間で 4 埋立物試料は収着平衡に達したが, 安全側に考え必要な振とう時間を 15 時間と決定した。

4. 2 収着実験方法

実験手順は 4. 1 と同様である。EDCs アセトン溶液の添加量を変化させ, 6 段階の初期濃度 C_0 ($\mu\text{g/L}$)を設定した。含水率から求めた埋立物試料の乾燥重量および初期濃度 C_0 を表 3 に示す。各設定初期濃度で 2 回ずつ実験を行い, それぞれの抽出液を 2 回ずつ GC/MS で測定した。

4. 3 結果と考察

得られた結果に, ヘンリー型の収着等温線の適用を試みた。実験結果を, 図 3 に示す。代表してごみ試料 A の結果を示した。プロットの◆印は 2 実験×2 測定 = 4 測定値の中央値であり, ×印は最大および最小値である。横軸は, 収着平衡後の液相(ろ液)中残存 EDCs 濃度 C ($\mu\text{g/L}$)である。縦軸は, 埋立物試料乾燥重量あたりの収着

量 X' ($\mu\text{g/kg}$ —埋立物試料(乾燥))であり、埋立物試料からの溶出を考慮していないので見かけ収着量と呼ぶ。 X' は式(1)による。

$$X' = (C_0 - C) V_W / W \quad (1)$$

ここで、

V_W : 精製水量 (L)

W : 埋立物試料乾燥重量 (kg)

図 3 から、 C と X' にはほとんどの EDCs で線形性が認められるため、ヘンリー型の収着等温式の適用が妥当である。しかし、直線は原点を通らず、切片がマイナスになる場合が多い。これは、埋立物試料からの EDCs の溶出があるためである。そこで、この溶出量を次のように考えた。

収着実験前後の液相中および埋立物試料 EDCs 収着量を以下のように表す。

・収着実験前

EDCs 添加量: $C_0 V_W (\mu\text{g})$

埋立物試料中含有量: $X_0 W (\mu\text{g})$

・収着平衡後

液相中存在量: $C V_W (\mu\text{g})$

埋立物試料中平衡収着量: $X W (\mu\text{g})$

したがって、

$$C_0 V_W + X_0 W = C V_W + X W \quad (2)$$

ここで、

X_0 : 埋立物試料からの EDCs 溶出量
($\mu\text{g/kg}$ —埋立物試料)

X : 収着平衡後の EDCs 収着量
($\mu\text{g/kg}$ —埋立物試料)

ところで、 X_0 は定数ではないと考えられる。例えば、プラスチック構成物の BPA は、ポリマーからモノマーへ分解された後に溶出するものもあるし、また、プラスチック添加剤である PAEs のうち、固体内部に存在するものは拡散して固体表面まで移動した後溶出するものもある。したがって、 X_0 は時間と共に増加するのでさらに進んだ考慮が必要であるが、簡便のため本研究では X_0 を一定とした。

ここで、ヘンリー型の収着等温式を用い、EDCs の埋立物試料への分配係数を $K_P (\text{L/kg})$ とすると、式(3)が成立する。

$$X = K_P C \quad (3)$$

K_P は非イオン性有機化合物の、固体(環境中の土壌や底質)に対する収着特性を表す代表的な表現方法である。式(1)~(3)から、

$$X' = K_P C - X_0 \quad (4)$$

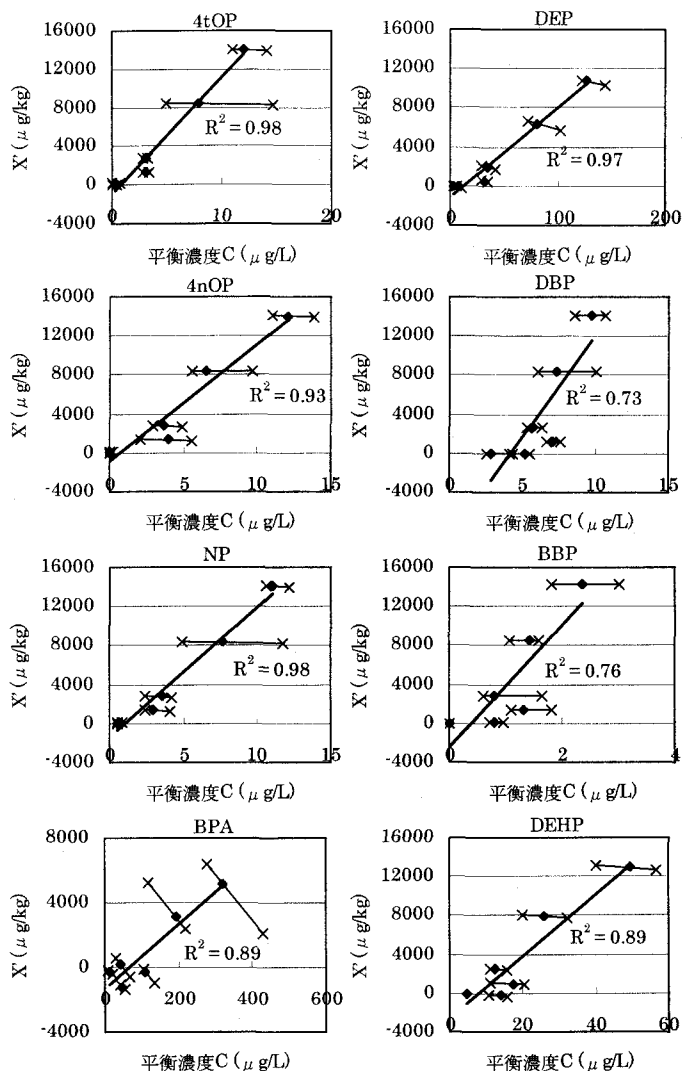


図 3. ごみ試料 A への EDCs 収着平衡濃度 C と見かけ収着量 X'

表 4. 収着実験から得られた K_P と X_0 および X' 対 C の回帰直線の r

埋立物試料	IL(%)			APs			PAEs				
				4tOP	4nOP	NP	BPA	DEP	DBP	BBP	DEHP
ごみ試料A	78	K_P	L/kg	1.2E+03	1.2E+03	1.3E+03	2.0E+01	9.1E+01	2.1E+03	6.3E+03	3.2E+02
		X_0	μ g/kg	8.5E+02	8.1E+02	1.5E+03	1.3E+03	1.1E+03	8.9E+03	2.5E+03	2.5E+03
		r	—	0.99	0.96	0.99	0.94	0.99	0.85	0.87	0.94
ごみ試料B	15	K_P	L/kg	1.2E+02	8.9E+02	2.9E+03	2.2E+00	1.4E+02	3.0E+02	8.2E+02	8.1E+02
		X_0	μ g/kg	<1.0E+02	<1.0E+02	<1.0E+02	6.1E+01	1.9E+02	1.5E+03	1.7E+02	6.4E+03
		r	—	1.00	0.99	1.00	1.00	0.95	0.99	0.96	0.95
焼却灰	7.7	K_P	L/kg	1.1E+02	6.3E+02	2.4E+03	5.0E+00	1.4E+04	8.5E+03	2.7E+04	4.8E+03
		X_0	μ g/kg	<1.0E+02	2.7E-02	4.3E+02	1.1E+03	1.7E+03	2.6E+04	2.9E+02	1.9E+04
		r	—	0.98	1.00	0.99	0.61	1.00	0.99	0.99	1.00
覆土	6.0	K_P	L/kg	1.4E+01	4.6E+01	1.2E+02	3.3E+00	1.3E+01	3.7E+01	6.6E+01	2.1E+02
		X_0	μ g/kg	1.1E+02	<1.0E+02	1.5E+02	<1.0E+02	2.9E+02	6.2E+02	6.0E+02	6.8E+02
		r	—	0.97	0.99	0.99	0.98	0.97	0.97	0.96	1.00
log P_{OW}		—	3.70-4.12 ^(3,11)	4.12 ⁽⁵⁾	3.28-4.48 ^(3,5,6)	3.32 ^(6,7)	2.21-3.00 ⁽⁸⁾	3.74-5.15 ⁽⁸⁾	3.57-4.91 ⁽⁸⁾	5.11-8.35 ⁽⁸⁾	

式(4)を図3に適用すると、最小2乗法により、 K_P と X_0 を得ることができる。ただし、3つのEDCsで原点上にプロットされた実測値があるが、これは対象EDCsがほとんど含まれておらず、無添加の時に平衡濃度が定量下限値(0.1 μ g/L)以下となったものである。4tOPと4nOPでは、得られた X_0 がほぼゼロであり妥当であるが、BBPでは測定のばらつきであると考えられる。平衡濃度が定量下限値のときの X_0 は、 1.0×10^2 μ g/kg—埋立物試料(乾燥)程度であり、これを X_0 の最小値とした。得られた K_P と X_0 を表4に示し、併せて X' 対 C の相関係数 r を示す。また、埋立物試料の強熱減量(IL)と、EDCsのオクタノール水分分配係数(文献値³⁻⁸⁾、以下log P_{OW})も併記した。

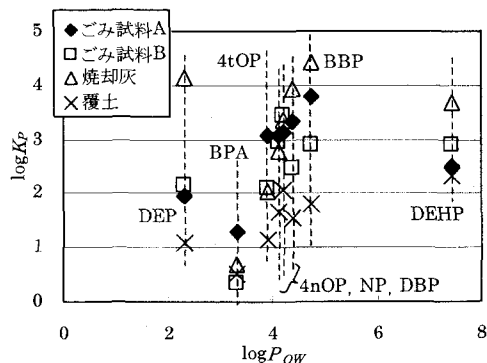
K_P は、APsで 10^1 – 10^3 、BPAで 10^0 – 10^1 、PAEsで 10^1 – 10^4 L/kgであった。BPAは廃棄物層から洗い出されやすく、PAEsは収着して残留しやすい性質がうかがわれる。また、覆土における K_P は、他の埋立物試料に比べて小さかった。

X_0 は、APs、BPAで $<10^2$ – 10^3 、PAEsで 10^2 – 10^4 μ g/kgであった。特に、APsは、ごみ試料B、焼却灰および覆土に含まれる量が少なく、最高で 10^2 μ g/kg程度であった。BPAとPAEsは、覆土に含まれる量が少なく最高で 10^2 μ g/kg程度であり、ごみ試料Aと焼却灰に多く含まれ 10^2 – 10^4 μ g/kg程度であった。

4.4 K_P とオクタノール水分分配係数および強熱減量との相関

本実験で得られた K_P の妥当性を確認するために、各EDCsのlog P_{OW} との比較を行った。結果を図4に示す。埋立物試料別に見ると、DEPおよびDEHPを除いてlog K_P とlog P_{OW} との間に正の相関が見られる。DEPのlog K_P は正の相関の傾向から予想されるよりすべて高く、逆にDEHPのlog K_P はすべて低かった。DEHPに関しては、微粒子などの共存物質と、log P_{OW} 文献値の選び方が原因であると考えられる。つまり、log P_{OW} が高いDEHPは、懸濁液中の微粒子に収着されて存在する割合が高いが¹⁾、本実験では孔径1 μ mのガラスろ紙でろ過したろ液中のEDCsを液相残留EDCsとみなしているの、フィルターを通り抜ける細かな微粒子が多いとき、この液相残留EDCsを多く見積もる事になるので、 K_P を小さく評価してしまう。また、図4で用いたlog P_{OW} は、複数の文献値の中央値であるが、DEHPのlog P_{OW} 文献値⁸⁾には、表4にあるとおり大きな幅(5.11 – 8.35)がある。

土壌や底質の研究では、 K_P は固体(収着剤)の有機物含有率に比例するといわれているため、埋立物試料のILと K_P との比較を図5に示した。しかし、明確な相関は見られなかった。また、PAEsでは、焼却灰(IL = 7.7%)に対する K_P がごみ試料A(IL = 78%)およびB(IL = 15%)のそれを超えていた。焼却灰に対するトリクロロエチレンの K_P が比較的高いことは、次に示す李⁹⁾の研究で報告されている。

図4. EDCsのlog P_{OW} と、収着実験から得られたlog K_P

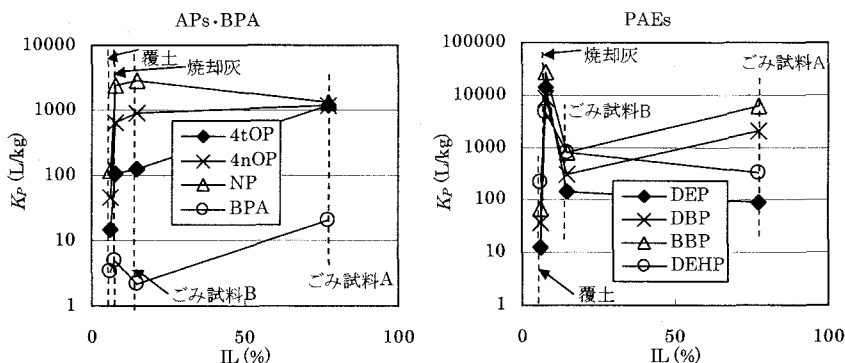


図5. 埋立物試料のILとEDCsの K_p

李は、水-固形廃棄物間のトリクロロエチレンの K_p を測定した。この結果によると、11.6–20.5 (焼却灰), 0.2–0.9 (覆土), 4.3–11.4 (紙), 7.3 (木)および86.6–237 L/kg (プラスチック)であった。プラスチックの K_p が比較して非常に大きく、焼却灰の K_p も大きかった。しかし、紙や木などのセルロースは、ILが大きくても有機化合物を収着しにくいようである。このように、焼却灰に対する K_p が大きいことが、トリクロロエチレンでも認められる。その理由としては、焼却灰に含まれるプラスチックの燃え残りや、すす状物質の収着能力が大きいためと考えられる。

5. 嫌氣的雰囲気分解実験

5.1 実験方法

200 mLのガラス製DO測定用酸素びんに、植種精製水約100 mLと埋立物試料50 g(湿重量)を入れ、EDCsアセトン溶液を添加する。ふたをして激しく振とうし、さらに植種精製水を追加して満水にし、密栓した。分解実験の初期条件を表5に示す。この酸素びんを恒温槽で40℃に保つ。3, 7日後, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 16ヶ月後に開封してガラスろ紙(孔径1 μ m)でろ過し、液相中残存EDCsを3に従って抽出・測定する。作成したサンプル数は、埋立物試料4種×設定日数9とおりに各2サンプル=72である。覆土および廃棄物層中の微生物を得るために、植種液はB処分場の浸出水処理施設の回転円板処理後流出水と土壌上澄み水を混合して用い、精製水1 Lに対して10 mLの植種液を添加して植種精製水を作成した。予備調査によると植種液中EDCsはすべて50 μ g/L以下であったので、この希釈倍率で植種生成水中のEDCsは1 μ g/L以下になる。分解実験のEDCs初期濃度はすべて100 μ g/L以上であるので、植種によるEDCs初期量の増加は無視できる。EDCs初期濃度は、収着実験で得られた K_p 、 X_0 をもとに、収着平衡濃度が定量下限値の10倍(1 μ g/L)以上となるように1 mLアセトン溶液のEDCs濃度を決定した。

表5. 分解実験の初期条件

	乾燥重量 g	植種精製水量 mL	EDCs初期濃度(μ g/L)		
			APs	BPA	PAEs
ごみ試料A	43	126–134	20000	5000	100–5000
ごみ試料B	44–46	150–178	1000	100	1000–5000
焼却灰	37–41	153–187	1000	1000	5000–15000
覆土	42–46	158–179	100	100	100–500

5.2 結果

液相のTOCおよびpHの変化を図6と図7に示す。図6から、TOCが初期に増加し、その後減少している。これから、埋立物試料からの有機物の溶出が初期にあり、その後

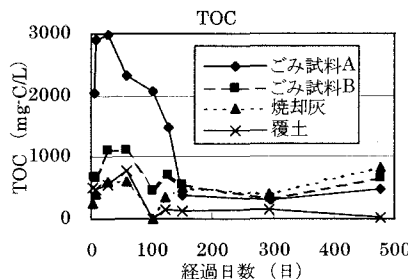


図6. 分解実験におけるTOCの変化

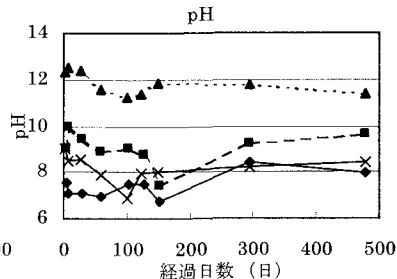


図7. 分解実験におけるpHの変化

分解が3日-1ヶ月後から始まり、3-5ヶ月後まで続いていると考えられる。pHは、ほぼ一定であった。

EDCsの変化を図8に示す。図中の破線は、各EDCsの埋立物試料への収着平衡後の液相中残存濃度の予想計算値(以後、平衡濃度)であり、 K_p 、 X_0 および C_0 の値を用いて式(4)から算出した。太い実線で結んだプロットは、4測定値(設定日数において埋立物試料ごとに2サンプル×各2測定)の中央値である。細い破線は、4測定値の最大および最小値である。

濃度変化の傾向は、初期で速やかに減少し、平衡濃度付近で減少速度が遅くなり、その後緩やかに減少する例が多くみられた(図8では、4tOP、BPA、DBPおよびBBP)。今回の分解実験のような静置状態での収着速度は測定していないが、収着速度 $\gg$ 分解速度であると考え、濃度変化の傾向のうち、前者の速やかな減少は埋立物試料への収着過程、後者は分解過程が支配的であると考えられる。しかし、DEHPは3日目から16ヶ月後まで濃度測定値が上下するだけで、十分な濃度低下を観測できなかった。

5.3 分解速度定数

分解実験の結果から分解速度定数を計算した。分解は固体において生じ、その速度は次式のように固体内濃度 X に関して1次であると仮定する。

$$\text{分解速度 } (\mu\text{g}/(\text{kg}-\text{埋立物試料} \cdot \text{日})) \\ = -kX$$

ここで、 k は分解速度定数(1/日)である。

EDCsの分解速度が収着速度に比べて遅いと仮定すると、

$$V \frac{dC}{dt} + W \frac{dX}{dt} = -kXW \quad (6)$$

ここで、 t は経過日数(日)である。

式(3)を代入して

$$\therefore \frac{dC}{dt} = \frac{-K_p}{V/W + K_p} kC \quad (7)$$

ここで、 $\alpha = \frac{K_p}{V/W + K_p}$ とし、収着過程が終

わった時間 $t = t_d$ において、 $C = C^d$ とすると、

$$C = C^d \exp\{-\alpha k(t - t_d)\} \\ \therefore \ln C = -\alpha k t + (\alpha k t_d + \ln C^d) \quad (8)$$

α は既知であるので、 $\ln C$ 対 t の関係をプロットすると、勾配から k が求まる。また、 k から半減期 $t_{1/2} = (\ln 2) / k$ を得る。

式(8)を、図8の分解過程に適用し、最小2乗法により k を計算した。各埋立物試料におけるEDCsにおいて、分解過程であるとみなした設

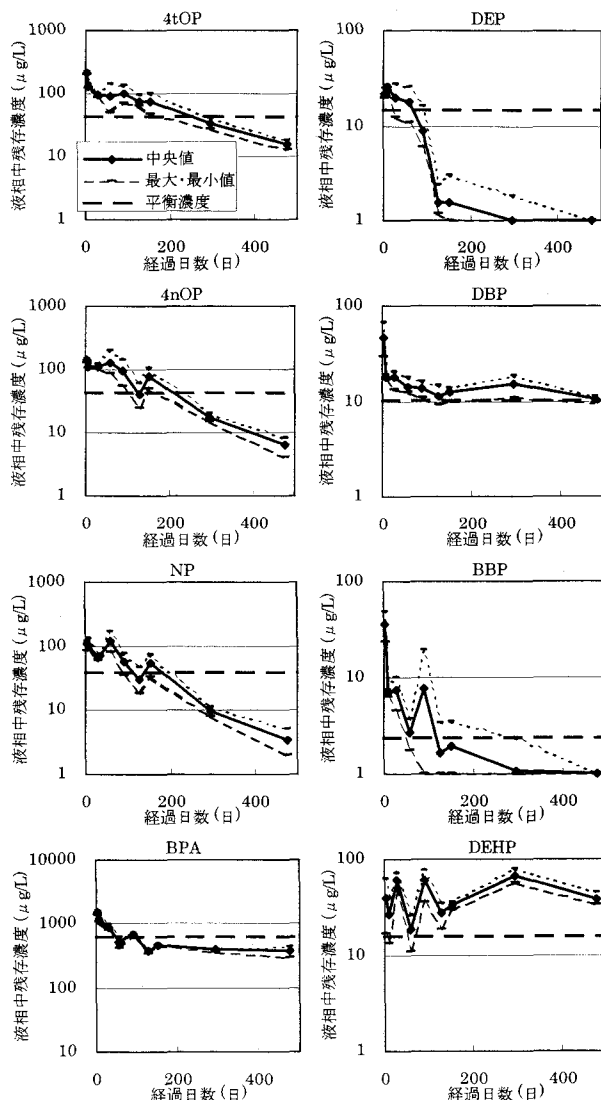


図8. ごみ試料Aにおける分解実験によるEDCsの濃度変化

表 6. 分解過程とみなした設定日数

単位: 日

	4tOP	APs 4nOP	NP	BPA	DEP	PAEs DBP BBP			DEHP
ごみ試料A	90-478	90-478	90-478	90-478	59-151	102-478	59-295		4-478
ごみ試料B	90-478	90-478	90-478	90-478	29-127	102-478	29-127		4-478
焼却灰	90-477	91-477	92-477	93-477	29-123	29-477	7-150		7-477
覆土	90-477	7-90	28-123	90-477	101-297	101-477	28-101		4-477

表 7. 埋立物試料中における EDCs の分解速度定数 k

単位: 1/日

	4tOP	APs 4nOP	NP	BPA	DEP	PAEs DBP BBP			DEHP
ごみ試料A	4.7E-03	6.6E-03	7.2E-03	1.2E-03	3.3E-02	3.4E-04	4.0E-03		<3.0E-04
ごみ試料B	8.4E-04	4.4E-04	7.8E-04	<3.0E-04	1.7E-02	<3.0E-04	8.7E-03		<3.0E-04
焼却灰	3.4E-03	5.0E-03	6.1E-03	2.1E-03	2.0E-02	5.9E-04	8.9E-03		1.5E-03
覆土	8.1E-03	2.5E-02	1.7E-02	8.7E-03	2.6E-02	3.4E-03	4.0E-03		<3.0E-04

表 8. 埋立物試料中における EDCs の半減期 $t_{1/2}$

単位: 日

	4tOP	APs 4nOP	NP	BPA	DEP	PAEs DBP BBP			DEHP
ごみ試料A	1.5E+02	1.1E+02	9.6E+01	6.6E+02	2.2E+01	>2.0E+03	1.8E+02		>2.0E+03
ごみ試料B	8.5E+02	1.6E+03	8.9E+02	>2.0E+03	2.3E+01	>2.0E+03	8.0E+01		>2.0E+03
焼却灰	2.1E+02	1.4E+02	1.2E+02	6.1E+02	3.4E+01	1.2E+03	7.8E+01		4.6E+02
覆土	1.1E+02	3.0E+01	4.2E+01	1.7E+02	3.5E+01	2.2E+02	1.8E+02		>2.0E+03

定日数を表 6 に、得られた k を表 7 に、 $t_{1/2}$ を表 8 に示す。濃度減少がみられず、実測値から k が得られないケースについては、他の EDCs の k などを参考にして、 k は 3.0×10^{-4} 1/日以下、 $t_{1/2}$ は 2.0×10^3 日以上であることを表記した。

k は、APs で 10^{-4} – 10^{-2} , BPA で $<10^{-4}$ – 10^{-3} , PAEs は DEP は 10^{-2} , DBP, BBP および DEHP で $<10^{-4}$ – 10^{-3} 1/日程度であった。BPA, DBP および DEHP の k が小さく、DEP と BBP の k は大きかった。APs と BPA は覆土での k が大きく、ごみ試料 B での k が小さかった。BBP および DEHP は焼却灰中での k が大きかった。DEHP は、強アルカリ下で加水分解する性質があるため¹⁰⁾、アルカリ性を示す焼却灰中で分解しやすいと考えられる。

APs の $t_{1/2}$ は 10^1 – 10^3 , BPA は 10^1 – 10^3 日以上であった。嫌氣的雰囲気での分解実験を行った文献は見当たらないが、環境水中では、Dorn⁷⁾らによると、河川水中の BPA の $t_{1/2}$ は 3 日であった。

PAEs では DEP の分解性が高く、 $t_{1/2}$ が 10^1 日程度であった。しかし、DBP や BBP は 4 つの埋立物試料ではすべて DEP よりも $t_{1/2}$ が長い。また、DEHP は半減期が非常に長く、最も速い焼却灰中で 10^2 日程度であるが、ごみ試料 A, B および覆土では 10^3 日以上であった。フタル酸エステルは、フタル酸とエステル結合しているアルキル鎖が長いほど分解されにくいことが知られている¹¹⁾。Wang¹²⁾らは消化汚泥を用いて、嫌氣的雰囲気中でフタル酸ジメチル、DBP およびフタル酸ジオクチルの分解実験を行い、半減期をそれぞれ 23.9, 32.1, 513.4 日と得ている¹²⁾。また同様に、Hariklia¹³⁾らが行った汚泥による分解実験によると、DEP, DBP および DEHP の半減期は 8.6–10.9, 5.1–6.2 および 173–198 日であった¹³⁾。また、PAEs は好気性で分解されやすい傾向がある。Yuan¹⁴⁾らが行った河川の底質を用いた DEP, DBP, BBP および DEHP の分解実験により求めた半減期は、好氣的雰囲気ではそれぞれ 0.5–8.8, 0.5–10.1, 0.5–10.5 および 7.3–27.5 日であったが、嫌氣的雰囲気では 24.7–49.3, 11.7–18.9, 9.9–25.5 および 29.9–39.1 日であった。Howard¹⁵⁾らが行った同様の実験でも、好氣的雰囲気では 3–56, 1–23, 1–7 および 5–23 日であったが、嫌氣的雰囲気では 28–224, 2–23, 30–180, 24–392 日であった。嫌氣的雰囲気に関しては、本実験では DEP と BBP の半減期が文献値に近い。しかし、DBP や DEHP の半減期が文献値に比べて非常に長かった。これは、文献では消化汚泥や河川の底質を用いているが、本実験では浸出水と土壌上澄み水を植種として用いたために微生物が異なることや、栄養条件が違うことが原因であると考えられる。

6. 埋立廃棄物層からの EDCs 流出濃度予測と実測値比較

A, B 処分場の埋立が完了したブロックの浸出原水中 EDCs 濃度変化を計算によって予測した。収着および分解実験で得られたデータにはばらつきがあるので、計算値と実測値とのオーダーの比較を行う。

6.1 予測式の理論

埋立廃棄物層内の反応に完全混合モデルを適用する。予測計算には、収着実験から得られた K_p および X_0 、分解実験から得られた k を用いた。

今回は一次近似として、以下のように仮定した。

- ・ 廃棄物層全体を均一な反応場として考える。
- ・ EDCs の流入源は、廃棄物中に含有されているもののみを考え、雨水には含まれないとする。
- ・ 収着反応は瞬時に平衡に達する。

この廃棄物層を、面積 $S \times$ 高さ $H =$ 容積 V_T 、乾燥重量 W_T 、みかけ密度 ρ_s とする。この廃棄物層には、廃棄物が保持できる最大の水量 V_W が満たされているとする。廃棄物層の限界保水容量を σ とすると、 $V_W = \sigma W_T$ である。ブロックの埋立作業が完了し、廃棄物層上部に覆土が被せられ、ここに降水が I あり、雨水の 50 % が最終覆土表面で排除されるとする。A, B 処分場の 1 ブロックの規模、および埋立物の物理組成から計算¹⁶⁾したパラメータを表 9 に示す。

表 9. A, B 処分場のパラメータ

			A 処分場	B 処分場
埋立容積	V_T	m^3	$3.0E+05$	$6.0E+05$
埋立面積	S	m^2	$3.0E+04$	$6.0E+04$
廃棄物層の高さ	H	m	10	10
廃棄物層みかけ密度	ρ	t/m^3	0.7	1.4
廃棄物層重量	W_T	t	$2.1E+05$	$8.3E+05$
容水量	V_W	m^3	$1.0E+05$	$9.8E+04$
限界保水容量	σ	m^3/m^3	0.34	0.16
降水量	I	$mm/日$	4.11	4.11

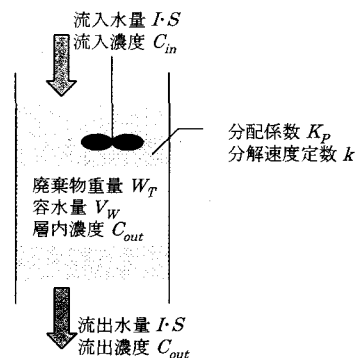


図 9. 廃棄物層内の反応のモデル

雨水に含まれる EDCs 濃度を C_{in} 、廃棄物層からの流出水に含まれる EDCs 濃度を C_{out} とする。完全混合を仮定したため、層内濃度と流出濃度は等しい。この反応の様子を、図 9 に示す。物質収支から、式(9)を得る。

$$\frac{dC_{out}}{dt} = \beta C_{in} - (\beta + \gamma) C_{out} \quad (9)$$

ここで、

$$\beta = \frac{0.5I}{K_p \rho_s + \sigma} \left(\frac{1}{H} \right) 1/日, \quad \gamma = \frac{k}{1 + \{ \sigma / (K_p \rho_s) \}} 1/日 \quad (10)$$

雨水には EDCs が含まれないと仮定するので $C_{in} = 0$ とし、ブロックの埋立が完了した時を $t = 0$ 、そのときの浸出原水中 EDCs 流出濃度を C_{out1} として、 t を $0 \rightarrow t$ 、 C_{out} を $C_{out1} \rightarrow C_{out2}$ まで積分すると、

$$C_{out2} = C_{out1} \exp\{-(\beta + \gamma)t\} \quad (11)$$

β と γ は既知である。 β は洗い出しによる濃度減少、 γ は分解による濃度減少の寄与を表している。

6.2 初期 EDCs 流出濃度

式(11)において C_{out2} を計算するためには、 $t = 0$ における初期流出濃度 C_{out1} を予め計算しておく必要がある。そこで以下のような仮定のもとに算出した。EDCs 溶出量 X_0 である乾燥した廃棄物層 W_T に、雨水 V_W が満たされ、廃棄物と雨水の間で EDCs が平衡に達し、浸出水中 EDCs 濃

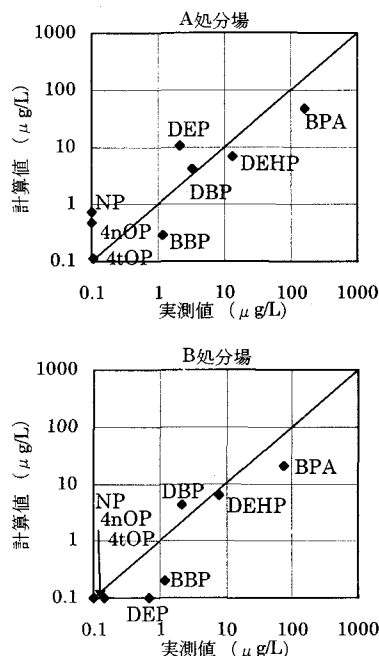


図 10. $t = 0$ における初期流出濃度 C_{out1} の実測値と計算値の比較

度が C になるとする。この C を、収着実験から得られた K_P , X_0 および表 9 の V_W および W_T を用いて式(4)から計算し、 C_{out1} とした。この初期濃度の計算値を、実測値 γ と比較した結果

表 10. 流出および分解にかかわるパラメータ β , γ

ごみ試料		APs		NP	BPA	DEP	PAEs			
		4tOP	4nOP				DBP	BBP	DEHP	
β	A	2.4E-07	2.4E-07	2.2E-07	1.4E-05	3.2E-06	1.4E-07	4.6E-08	9.1E-07	
	B	1.2E-06	1.7E-07	5.2E-08	6.5E-05	1.1E-06	4.9E-07	1.8E-07	1.8E-07	
γ	A	4.7E-03	6.6E-03	7.2E-03	1.2E-03	3.2E-02	3.4E-04	4.0E-03	3.0E-04	
	B	8.4E-04	4.4E-04	7.8E-04	2.8E-04	1.7E-02	3.0E-04	8.7E-03	3.0E-04	
γ/β	A	2.0E+04	2.7E+04	3.3E+04	8.2E+01	1.0E+04	2.5E+03	8.6E+04	3.3E+02	
	B	7.1E+02	2.6E+03	1.5E+04	4.4E+00	1.6E+04	6.1E+02	4.8E+04	1.6E+03	
k/γ	A	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	B	1.0	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0	

を図 10 に示す。ただし、実測値は埋立作業中のブロックからの浸出水中 EDCs 濃度である。また、浸出水中 EDCs 濃度の定量下限値が 0.1 $\mu\text{g/L}$ なので、それ以下の実測値および計算値は、0.1 $\mu\text{g/L}$ として表記した。図 10 から、実測値と計算値の整合性が良かった BPA, DBP および DEHP が高濃度で浸出水中に含まれる事がわかる。DEP は、B 処分場では実測値および計算値が 1 $\mu\text{g/L}$ 以下であるが、A 処分場で計算値が 10 $\mu\text{g/L}$ であった。以上の 4 成分が浸出水中に高濃度で含まれ周辺に環境影響を与える可能性のある物質とみなし、6. 4 で経過日数による濃度変化を計算した。APs は、実測値および計算値とも 1 $\mu\text{g/L}$ 以下であった。これは、APs は主に非イオン系界面活性剤に用いられ、使用後は下水に流されるので、廃棄物として最終処分場に流入する量が少ないためであると考えられる。

6. 3 予測式のパラメータの評価

EDCs の β および γ を、 K_P , k および表 9 の数値を用いて計算した結果を表 10 に示す。 β は 10^{-7} – 10^{-5} , γ は 10^{-4} – 10^{-2} 1/日の範囲であった。

γ/β をみると、BPA を除いて 10^2 以上になり、式(11)中の $\beta + \gamma$ は、 γ が支配的であることが分かった。 β が小さいのは、 I が小さく K_P が大きいために洗い出しが進まないためである。式(10)から β は H に反比例するので、 H を減少させることによる $\beta + \gamma$ の増加(C_{out2} の早期低下)が期待できるが、 $\beta \ll \gamma$ であるので効果は小さい。

さらに、 k/γ をみると、ほぼ 1 であるので、 $\gamma \approx k$ としてよいことがわかる。

以上から、A, B 処分場における対象 EDCs に関しては、式(11)は C_{out1} と k のみ支配され、EDCs の濃度低下は、分解によるものが大部分であるといえる。このとき、式(11)は、次式ようになる。

$$C_{out2} = C_{out1} \exp(-kt) \quad (12)$$

6. 4 経過日数による浸出水中 EDCs 濃度変化

A, B 処分場において、BPA, DEP, DBP および DEHP の C_{out2} を、式(11)を用いて $t = 7300$ 日 (20 年)まで計算した結果を図 11 に示す。B 処分場 BPA および DBP, また A, B 処分場 DEHP は k が求められなかったため、以下の計算では表 7 にあるように k の最小値 3.0×10^{-4} 1/日 (以下 k_{min}) とゼロを用いた。図には、筆者らが A, B 処分場で実際に測定した浸出原水中 EDCs (ろ液中) 濃度 γ が併記されている。実測値の経過日数とは、複数の埋立ブロックの埋立作業終了後からの経過日数である。経過日数 0 では、埋立作業中のブロックとした。さらに、環境庁(現環境省)が平成 10 年に行った全国 405 地点の環境水中の BPA, DEP, DBP および DEHP の測定結果 γ の中央値を、破線で示した。

BPA は、実測値がばらついていて比較しにくい、濃度減少速度のオーダーはだいたい整合しているといえる。半減期は A 処分場で 2 年程度、B 処分場では 7 年程度以上であるが、初期流出濃度が高いので環境水レベルまで低下するには時間がかかり、A 処分場で 20 年程度、B 処分場で 60 年程度以上である。

DEP は、実測値では 1–10 $\mu\text{g/L}$ であり、濃度の低下は見られない。しかし計算値では、A 処分場では半減期が 20 日程度、環境水レベルに低下するのは 100 日程度であった。B 処分場では、初期流出濃度が 0.1 $\mu\text{g/L}$ に

なり、計算できなかった。

DBP と DEHP では濃度減少がみられない。したがって、収着実験で得られたように K_P が非常に大きく、また分解速度定数 k が、 k_{min} 以下であり、非常に分解しにくいことがわかる。半減期は A, B 処分場とも 6 年程度以上であり、初期流出濃度は環境水レベルの 10 倍程度であるが、環境水レベルに低下するのに A, B 処分場とも 20 年程度以上必要であった。

以上から、BPA は初期流出濃度が高く、また DBP と DEHP は、初期流出濃度は環境水レベルの 10 倍程度であるが濃度低下速度が遅いので、環境水レベルに達するのに数十年程度以上必要であることがわかった。

7. 結論

一般廃棄物処分場である A, B 処分場の埋立物をもとに 4 種類の埋立物試料(ごみ試料 A, B, 焼却灰および覆土)を作成し、これらを用いて EDCs の収着実験および分解実験をおこない、分配係数 K_P 、溶出量 X_0 、分解速度定数 k を得た。この結果をもとに、A, B 処分場の埋立が完了したブロックの浸出原水中 EDCs 濃度変化を予測した。また、この結果を実測値と比較した。その結果、次のような結論が得られた。

- 1) 収着実験の結果、ヘンリー型の収着等温式が適用できることがわかった。また、収着実験をおこなって K_P および X_0 を測定する方法を提案できた。 K_P は、APs で $10^1 - 10^3$ 、BPA で $10^0 - 10^1$ 、PAEs で $10^1 - 10^4$ L/kg であった。BPA は廃棄物層から洗い出されやすく、PAEs は収着して残留しやすい性質がうかがわれた。 X_0 は、APs、BPA で $<10^2 - 10^3$ 、PAEs で $10^2 - 10^4$ $\mu\text{g/kg}$ であった。 $\log K_P$ とオクタノール水分配係数 ($\log P_{ow}$) との比較では、DEP および DEHP を除くと、 $\log K_P$ は $\log P_{ow}$ と正の相関を示す傾向が見られた。また、埋立物試料の強熱減量(IL)と、 K_P には相関が見られなかった。PAEs では、焼却灰に対する K_P が他の埋立物試料よりも大きかった。
- 2) 嫌氣的雰囲気における分解実験から、分解速度定数 k を求める事ができた。APs で $10^{-4} - 10^{-2}$ 、BPA で $<10^{-4} - 10^{-3}$ 、PAEs は DEP は 10^{-2} 、DBP、BBP および DEHP で $<10^{-4} - 10^{-3}$ 1/日程度であった。
- 3) 埋立廃棄物層内の反応に完全混合モデルを適用し、A, B 処分場の浸出原水中 EDCs 濃度を予測する方法を

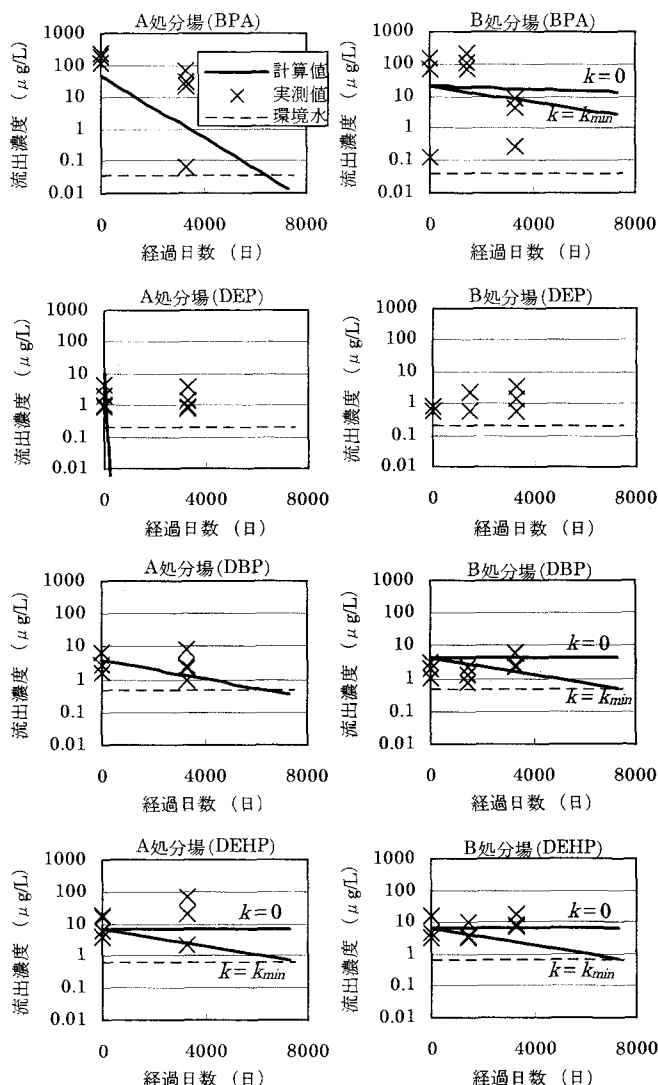


図11. 浸出水中BPA, DEP, DBPおよびDEHP濃度変化の計算結果
 k_{min} は 3.0×10^{-4} 1/日である。

提案できた。その結果, BPA, DEP, DBP および DEHP が浸出原水中に高濃度で含まれることがわかった。濃度予測式のパラメータを評価し, 洗い出しによる濃度低下は小さく, 分解による濃度低下が卓越することがわかった。計算値と実測値を比較し, オーダーでだいたい整合することがわかった。計算値から, BPA は初期流出濃度が高く, また DBP と DEHP は, 初期流出濃度は環境水レベルの 10 倍程度であるが濃度低下速度が遅いため, 環境水レベルに達するのに数十年程度以上必要であることがわかった。

参考文献

- 1) Asakura, H., Tanaka, N., and Matsuto, T.: Endocrine Disrupters in leachate from Two MSW Landfills of Different Waste Compositions in Japan, *Proceedings of The 2nd Asian Pacific Landfill Symposium*, pp.728–737 (2002)
- 2) 山田和哉, 浦瀬太郎, 松尾友矩他: 異なる形式の廃棄物処分場の浸出水中の微量有機成分の計測とその浸出水処理過程での挙動, *水環境学会誌*, Vol.22, No.1, pp.40–45 (1999)
- 3) McLeese, D.W., V. Zitko, D.B. Sargeant, L. Burridge and C.D. Metcalfe.: Lethality and accumulation of alkylphenols in aquatic fauna, *Chemosphere*, Vol.10, pp.723–730 (1981)
- 4) Worthing, C.R. and Phil, D., eds.: *The Pesticide Manual, A World Compendium*, 8th ed., Croyden, British Crop Protection Council, U.K. (1987)
- 5) Ahel, M. and W. Giger: Partitioning of Alkylphenols and Alkylphenol Polyethoxylates between Water and Organic–Solvents, *Chemosphere*, Vol.26, pp.1471–1478 (1993)
- 6) IPCS (International Programme on Chemical Safety): *International Chemical Safety Cards* (1989)
- 7) Dorn P.B., C.S. Chou, and J.J. Getembo.: Degradation of Bisphenol A in Natural Waters, *Chemosphere* 16(7), pp.1501–1507 (1987)
- 8) Ian, C., Donald, M.: Correlating the physical–chemical properties of phthalate esters using the 'three solubility' approach, *Chemosphere*, Vol. 41, pp.1389–1399 (2000)
- 9) 李 東勲, 田中信壽, 神山桂一: 埋立処分場廃棄物へのトリクロロエチレンの収着特性について, *衛生工学研究論文集*, 第 25 巻, pp.15–20 (1989)
- 10) 経済産業省製造産業局化学物質管理課, 既存化学物質安全性(ハザード)評価シート (2002)
- 11) Wolfe, N.L., Steen, W.C. and Burns, L.A.: Phthalate ester hydrolysis: linear free energy relationships, *Chemosphere*, Vol.9, pp.403–408 (1980)
- 12) Wang, J., Chen, L., Shi, H., Qian, Y.: Microbial degradation of phthalic acid esters under anaerobic digestion of sludge, *Chemosphere*, Vol.41, pp.1245–1248 (2000)
- 13) Hariklia, N.G., Felipe, A.M., Reza, I., Birgitte, K.A.: Biodegradation of phthalate esters during the mesophilic anaerobic digestion of sludge, *Chemosphere*, in printing (2003)
- 14) Yuan, S.Y., Liu, C., Liao, C.S., Chang, B.V.: Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments, *Chemosphere*, Vol.49, pp.1295–1299 (2002)
- 15) Howard, P.H., Boethling, R.S., Jarvis, W.F., Meylan, W.M., Michalenko, E.M.: *Handbook of Environmental Biodegradation Rates*. Lewis Publishers, MI. (1991)
- 16) 田中信壽: 環境安全な廃棄物埋立処分場の建設と管理, 技報堂 (2000)
- 17) 環境庁水質保全局, 水質管理課水環境中の内分泌攪乱化学物質(いわゆる環境ホルモン)実態調査 (1999)