

(64) 廃棄物固相と溶出DOCが共存する系での 多環芳香族炭化水素の分配特性

佐藤 昌宏¹・東條 安匡^{1*}・松尾 孝之¹・松藤 敏彦¹

¹北海道大学大学院工学研究院環境創生工学部門 (〒060-8628札幌市北区北13条西8丁目)

* E-mail: tojo@eng.hokudai.ac.jp

埋立層内において廃棄物から溶出する有機炭素が多環芳香族炭化水素(PAH)の挙動に及ぼす影響を明らかにするために、異なる3つの実験系(無添加, 溶出液, 固相共存)を設定してPAHの添加回収試験を固相マイクロ抽出法(SPME)を用いて行った。無添加系とDOC添加系から得たSPMEの応答を基にDOCへの分配係数を決定し、さらに固相共存系の解析に用いることでKd, Kocを決定した。実験から得た各分配係数を基に簡単な数値計算を実施し、初期の高い濃度のTOCがPAHの放出に及ぼす影響を検討した結果、DOCが溶出している期間は液相中PAHのほとんどがDOC吸着態であり、その濃度は溶存態の100倍程度にまで上昇した。但し、含有量に占めるDOC吸着態の放出への寄与は50%にも満たなかった。

Key Words : PAH, Landfill, Distribution Coefficient, DOC, Solid phase micro extraction

1. 背景と目的

多環芳香族炭化水素(以下, PAHs)とはベンゼン環が2つ以上縮合した炭化水素であり、Benzo(a)pyreneのような明白に発がん物質として指定されているもののほかにも、発がん性が疑われているものが複数存在する。その由来は様々であるが、主に有機物の不完全燃焼で生じ、化石燃料の燃焼、ごみ焼却等が代表的な排出源とされる。また、クレオソート、アスファルト、さらにはゴム・プラスチックの添加剤として使用されているものもある。したがって、我が国での埋立物で最大量を占める焼却灰、および不燃ごみ破碎残渣等の廃棄物によって、PAHsが埋立地に持ち込まれている可能性は多分にある。既往の研究においても、例えばDavies¹⁾は、焼却灰のPAHs含有量が高く、埋立処分後の環境影響が懸念されるとしているほか、Reijnders²⁾は木くずの焼却灰が数mg/kgオーダーのPAHsを含有し、様々なバイオマス燃料の灰は更に一桁高くなると指摘しており、さらに、Ahef³⁾、Mulder⁴⁾、Johansson⁵⁾、Wheatley⁶⁾、Zhao⁷⁾らも医療廃棄物等の専焼灰の灰が高濃度のPAHsを含むことを報告している。著者ら⁸⁾も10種の焼却灰を対象に18種類のPAHを分析した結果、Naphthalene, Acenaphthylene, Phenanthrene, Fluorantheneは全ての灰において濃度が高く、その濃度範囲は10 ~ 1000 µg/kgであった。

PAHsの特徴は、環数の多いPAHsほど揮発性に乏しく、疎水性が高く、固体(特に固体中の有機炭素)に吸着される傾向が強くなることである。小野ら⁹⁾は、焼却底灰と飛灰に対するPAHsの添加回収試験から、PAHsは固相へ吸着しやすく、埋立浸出水に出てくることはほとんど無いと結論づけている。一方で、Chiou¹⁰⁾、金¹¹⁾、Kim¹²⁾、Tanaka¹³⁾らは、農薬やダイオキシン等の疎水性有機化学物質の溶解度が、液相中の溶存有機炭素(DOC)により増加し、移動性を増すことを報告している。こうした研究は特にフミン酸等の高分子有機物を対象としたものが多いが、処分場浸出水中のDOC濃度は天然水系と比べて著しく高く、また埋立開始から閉鎖、さらには廃止までの期間においてDOCの特性は大きく変化するという特徴を有している。有機物の多い埋立地では、初期に比較的低分子の有機酸等が支配的で、中期から長期で腐植等の高分子有機物が増えることは広く知られているところであるが、焼却灰等の中間処理残渣でも、埋立初期において数100mg/Lを越えるTOC濃度が確認されている¹⁴⁾。これは埋立層では液固比が小さいため、易溶出性の有機物が存在した場合には高濃度化しやすいことが原因と考えられる。すなわち、疎水性有機物質であるPAHsの埋立地における動態を検討するためには、高いDOCの寄与に配慮する必要がある。

具体的には、PAHsは処分場内において、①廃棄物固相

へ分配（以降、固相収着態と称する）、②溶存有機物への分配（以降、DOC収着態）、そして③それ自身の溶存態（以降、溶存態）という3つの存在形態を持ちうる（なお、本稿ではPAHの各相への結合が吸着であるのか吸収であるのか不明なため、収着という表現を用いる）。これらの分配を解明する手段として、最も古くは土壌や底質を対象に、a)固-液の二相間の分配について、固液共存系に疎水性有機物を添加して平衡後の液相濃度を測定するといった手法が採用された^{15,16)}。次いで、b)液相中での溶存有機物と溶存態の分配に関する検討が、フミン酸などを添加した液相に疎水性有機物を添加し、平衡後の液相中の全濃度もしくは溶存態濃度を測定するといった手法でなされてきた。b)の場合、i)溶解度以上の濃度で添加して溶解度の上昇を追跡する^{18,19)}、ii)平衡後にpHを変化させ、DOC収着態を沈殿させてから液相濃度を測定する¹⁷⁾、iii)逆相カラムやXAD樹脂を用いて分離した後に測定する等、様々な方法が採用されてきた。しかし、上記のa)、b)いずれにおいても、二相間分配を対象としたものであり、三相が共存する系で、固相収着態、液相DOC収着態、溶存態の3つへの分配を同時に扱った研究は著者らの調べた限りでは見つからなかった。

本研究では、これら3つへの分配を把握するために固相マイクロ抽出法（SPME）を採用する。SPMEは、固相抽出法の一つで、シリンジ針中に収納されているファイバーを固定相として測定試料を抽出する手法であり、液相溶存態のみを測定することができる。そのため、ダイオキシンと溶存腐植物質の分配係数決定¹⁸⁾、疎水性有機物とフミン酸の分配¹⁹⁾、そしてPAHsの溶存腐植物質への分配にも適用されている²⁰⁾。但し、いずれもが液相中でのDOC収着態と溶存態との分配の決定に関するものである。

そこで本研究では、数種の廃棄物を対象に、廃棄物固相、廃棄物からの溶出DOC、液相の3相が共存する系において、7)PAHsの各分配係数をSPMEを採用して簡便に決定する方法を試み、1)それぞれの分配係数を求め、2)廃棄物圏内におけるPAHsの分配について考察し、3)特に廃棄物から初期に溶出する高いDOC濃度がPAHsの動態に与える影響について考察することを目的とした。

2. 方法

(1) 固体-DOC-液相共存系での分配係数の決定方法

以降の説明において、PAHの溶存態濃度を C_f [$\mu\text{g/L}$]、DOC収着態を C_b [$\mu\text{g/L}$]、固相収着態を C_s [$\mu\text{g/kg}$]とする。本研究では、分配係数を検討するために実験系を系1～系3の3つに分けて行った。

(a) 【系1】SPMEは、液相の溶存態のみを選択的に抽

出するため、DOCの存在しない蒸留水に溶解度未満のPAHを添加し、SPMEで抽出した場合、SPMEの抽出量はPAH添加量に比例する（SPMEをガスクロマトグラフィーのインジェクターに挿入して抽出試料を脱着、GCカラムで分離し、検出器で定量されたピーク面積がPAH添加量に比例する）。この比例関係から溶存態の濃度を決定する検量線が作成できる【検量線1】。

(b) 【系2】：一方、DOCが共存する系に疎水性有機物質を添加した場合、 C_f と C_b の間にはHenry型の分配式が採用可能なことが報告されている^{12,18)}。

$$C_b = K_{DOC} C_{DOC} C_f \quad (1)$$

ここで、 K_{DOC} ：液相DOCへの分配係数 [$\text{L/kg}\cdot\text{C}$]、 C_{DOC} ：DOC濃度 [$\text{kg}\cdot\text{CL}$]。

すなわち、DOCが一定の条件であれば、 C_b は C_f と線形関係にあるといえる。したがって、式(1)に基づけば、系内のPAH総量を C_t [$\mu\text{g/L}$]とすると、

$$\begin{aligned} C_t &= C_f + C_b = C_f + K_{DOC} C_{DOC} C_f \\ &= C_f (1 + K_{DOC} C_{DOC}) \end{aligned} \quad (2)$$

ここでも、SPMEで抽出・定量されたガスクロマトグラフィーのピーク面積は C_f に対応する。しかし、同時にDOC濃度が一定であれば、式(2)は C_f と C_t が線形関係にあることから、得られたピーク面積は C_t にも一意に対応する。したがってこれも検量線と同様の意味を有するものと見なし得る【検量線2】。

(c) 【系3】：次に、固相共存系を考えると、本系に添加したPAHは、固相、固相から溶出したDOC、溶存態の3者に分配することから、添加した総PAHを T_{PAH} [μg]とすると、

$$T_{PAH} = C_f V_L + C_b V_L + C_s M_s \quad (3)$$

ここで、 V_L ：液量[L]、 M_s ：固相質量[kg]。

もし、ここで、DOC濃度とDOC性状が上記の系2と同じであったならば、液相だけについては、系2と同じ条件であると見なせる。したがって、SPMEによって抽出・定量されるピーク面積は系2で得られた関係が適用可能となり、 C_f を求めることが可能となる。当然、系内の C_f を選択的に抽出しているという観点から、系1の検量線1による溶存態濃度への換算も可能なはずである。すなわち、式(3)における右辺第3項は、添加PAH総量である T_{PAH} より、右辺1、2項を差し引くことで算出される。

但し、前記したとおり、この議論が成立するのは、系2と系3の液相の状態（DOC濃度、性状）が全く同一の時のみである。したがって、本研究では、後述するように、系2と系3の液相が同一となるように工夫した。

表-1 研究の対象としたPAHの特性

	分子量 ^a (g/mol)	溶解度 ^{a,c} (μg/L)	LogK _{ow} ^{a,c}	LogK _{oc} ^{a,c,k}
Acenaphthene	154.2	4240	3.92	3.59~5.38
Phenanthrene	178.2	1200	4.45	3.9~6.12
Fluoranthene	202.3	206	5.12	4.0~6.38

a)ATSDR, Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs),
c)US EPA, Superfund Soil Screening Guidance, Attachment C: Chemical
Properties for SSL Development, i) IPCS, Environmental Health Criteria, k)
Kim, 2003, c) Cornelissen, 2009

詳細は本節(3)に記述する。

(2)対象としたPAHと廃棄物試料

研究対象のPAHは、焼却残渣中の含有量⁸⁾が高かったものを中心に、化学的特性の違いなどを考慮して、Acenaphthene, Phenanthrene, Fluorantheneの3種を選択した。各PAHの特性を表-1に示した。3種のうち、Acenaphtheneの溶解度が高く、疎水性を表すオクタノール分配係数 (Log K_{ow}) , 有機炭素分配係数(Log K_{oc})も小さい。Fluorantheneはその逆に、より強い疎水性を呈する。

試験に供するために、それぞれのPAHを1500, 750, 2000μg/mLとなるようにPAH混合標準液をアセトンで調製しStock Solutionとし、試験時に設定濃度になるように適宜希釈して用いた。なお、アセトンの影響に関してはPawliszyn²¹⁾が1%以下のアルコールまたは塩濃度であれば分配係数の相対標準偏差は5%を越えないと述べており、本研究での使用においても影響は小さいと考えた。また、SPME抽出に関してアセトン濃度を0.005~0.1%(v/v)に変化させた確認実験を行ったが、ピーク面積に違いはなかった。

固相への分配および溶出DOCへのPAHの分配を検討するために、表-2に示す3種の廃棄物を用いた。焼却灰(以降Ash)は一般廃棄物焼却炉の底灰を、破碎残渣 (以降SR)は不燃粗大ごみ破碎選別施設の篩下残渣を施設にて採取し、埋立地掘削物 (以降LW)は一般廃棄物処分場に

表-2 実験に用いた廃棄物のTOCとPAH含有量

	焼却灰 ASH	破碎残渣 SR	埋立地掘削物 LW
固相TOC (wt%)	3.00	8.82	2.23
PAH含有量 (μg/kg)			
Acenaphthene	22	<200	<200
Phenanthrene	305	<200	<200
Fluoranthene	76	<200	<200

TOC分析: SHIMADU TOC-V(SSM-5000A),
PAH含有量: SR, LW試料はトルエンによる超音波抽出後GCMS分析, 焼却灰はトルエン・メタノールによるソックスレー抽出後, GCMS分析

てボーリングを行い、その採取コアを対象とした。Ashについては、採取試料を粒径2mm以下まで破碎して検体とした。SRとLW試料については、乾燥後、1mmメッシュの篩いにかけ、篩下の試料を実験に供した。固体サンプルの特性を表-2に示す。固体TOCはShimadzu TOC-VのSSM-5000Aにより測定した。表中に示すPAH含有量は、Ashについては既報⁸⁾で報告したものであるが、SRとLWは依頼分析による分析値である。但し、SRとLWについてはいずれのPAHも検出限界以下であった。分析方法の概要は表中に記載した。

(3) 実験方法

本節(1)に記述したとおり、本研究では、DOCを含まない純粋な液相のみにPAHを添加してSPMEの検量線を作成する「系1」、DOCを含む液相にPAHを添加し、液相内全濃度の検量線を作成する「系2」、及び、固相を添加して、固相と溶出DOCが共存する系で固相収着態、DOC収着態、溶存態の3者の分配を決定する「系3」の3つの系での実験を同時に行った。実験のイメージを図-1に示した。前記したとおり、この実験の要は、系2と系3で液相の状態を同一にする点にある。そのため、図-1に示すように、系2では、先に液相に固相(廃棄物試料)を添加してDOCを溶出させ、固液分離したDOC溶液にPAHを添加して、DOCへの分配平衡を実現した。

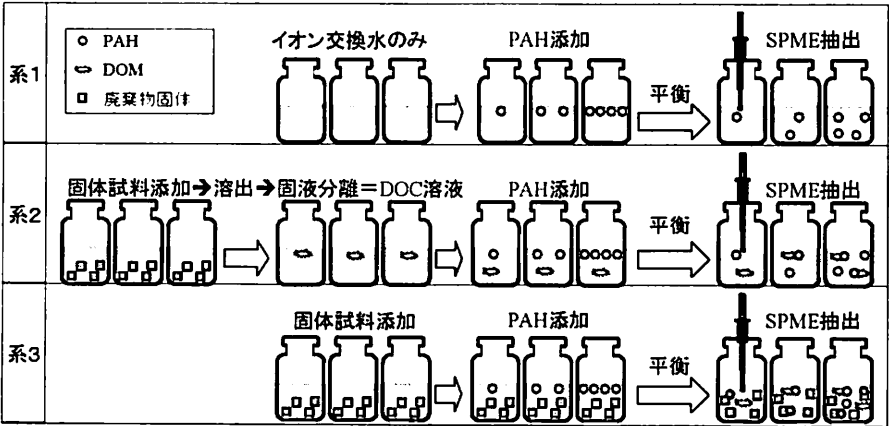


図-1 実施した3系での実験のイメージ

表-3 各系での実験条件

試料	焼却灰			破碎残渣			埋地掘削物		
系	系1	系2	系3	系1	系2	系3	系1	系2	系3
固体(g)	-	-	0.1	-	-	0.1	-	-	0.1
液量(mL)	-	30	30	-	30	30	-	30	30
液相TOC(mgC/L)	0	3.97	3.12±0.23	0	11.1	10.4±1.5	0	1.65	1.96±0.08
PAH初期液相濃度 (μg/L)									
Acenaphthene	(0.3), [7.5], 15, 75, 150			(0.3), 1.5*, 15, 18.75**, 30*, 37.5**, 75, 150			(0.3), 7.5**, 15, 30*, 37.5**, [75], (150)		
Phenanthrene	(0.15), [3.75], 7.5, 37.5, 75			(0.15), 0.75*, 7.5, 9.375**, 15*, 18.75**, [37.5], 75, 150**			(0.15), 3.75**, 7.5, 15*, 18.75**, [37.5], (75)		
Fluoranthene	(0.4), [10], 20, 100, 200			(0.4), 2*, 20, 25**, 40*, 50*, 100, 200			(0.4), 10**, 20, 40*, 50**, [100], (200)		

PAH初期濃度の()は系1, 2のみ, []は系2, 3のみ, *は系2のみ, **は系3のみ, 無印は全系共通で使用した濃度
系3においては全ての濃度で2系列作成して実施

系3のTOC濃度は, PAH無添加でのブランク試験における平均値±標準偏差(n=5)

具体的な実験条件を表-3に示した。

系1：イオン交換水でPAH混合標準液を希釈し、表-3に示す添加濃度となるように調製した。調製したPAH溶液をSPME用褐色バイアルに入れた後、SPMEで抽出した。

系2：三角フラスコに、固体試料をイオン交換水に液固比LS=300となるように添加し、1000rpmで30分間スーターで攪拌した。その後1日静置し、メンブレンフィルター（0.45μm）でろ過して固体試料由来のDOC溶液とした。系1と同様に、このDOC溶液でPAH混合標準液を希釈し、表-3に示す添加濃度となるように調製した。調製したPAH-DOC溶液をSPME用褐色バイアルに入れ、室温で1日間放置した後、SPMEで抽出した。

系3：イオン交換水でPAH混合標準液を希釈し、表-3に示す添加濃度となるように調製した。系2で作成したDOC溶液と同様のマトリクスになるように、この調製液30mLと固体試料0.1gをSPME用褐色バイアルに入れ、室温で1日放置した後、抽出した。本系に関しては、全ての濃度について2系列で実施した。

なお、PAH添加後の平衡に達するまでの保持時間に関しては、予め予備実験を実施し、1日で平衡に達することを確認した。

SPMEによる抽出操作は、いずれの系においても次のように設定した；液量：30mL、温度：室温、攪拌速度：650rpm、抽出時間：30分。SPME抽出用バイアルには、テフロンコーティングブチルゴムとスクリュウキャップ付きの褐色バイアル（約32mL）とテフロン製攪拌子を用いた。SPMEには、Rianawatiら²⁰を参考に、膜厚100μmのPDMSファイバーを使用した。PAHの定量にはGC-FID（Shimadzu GC-14A）を用いた。キャピラリーカラムはDB-5ms（30m×25mm×0.25μm）を用い、注入口280℃、FID300℃、5分間スプリットレスでファイバーを

挿入した。カラム温度は50℃で5分間保持後、10℃/分で250℃まで昇温し、次いで20℃/分で300℃まで昇温し、10分保持した。

SPMEを用いて溶存態を分析するには、系2、3において溶存態-DOC/固相間の平衡を保つために、抽出による溶存態の減少を無視できる必要がある²⁹。そのため予備実験において抽出量は小さいことを確認した。

SPMEの抽出効率（抽出量/溶存態）は3つの系で一致する必要がある。抽出効率は、抽出時間、攪拌条件、イオン強度、pH等で変化する^{2, 20}。系1と系2、3では、溶出した無機イオンによってイオン強度に違いが生ずると懸念されるが、例えば、Fernández-González²⁰はNaClの添加量0～0.16g/mLの範囲では低分子量のPAHのピーク面積に変化がないことを報告しており、またKing²⁰も塩濃度の影響は小さいと述べている。本研究において系2、3における陽イオン濃度は、Na⁺で7×10⁸～3×10⁵g/mL、K⁺で4×10⁷～9×10³g/mL、Mg²⁺で1×10⁴～2×10⁴g/mLであり、Fernández-Gonzálezの濃度範囲よりも極めて低い。そのため、イオン強度のSPME抽出効率への影響は無視できると考えた。

また、溶存有機物が抽出効率（速度）に影響を及ぼすとの報告もあり^{23, 20}、廃棄物由来の溶存有機炭素が影響を及ぼすかの検討は重要であるが、系2、3でのTOC濃度が低い場合、本稿では抽出効率への影響は無視できると考えた。

3. 結果と考察

(1) DOC無添加（系1）とDOC添加（系2）におけるPAH添加濃度に対するSPMEの応答

図-2にイオン交換水のみPAHを添加した系1でのSPMEのピーク面積と、破碎残渣のDOC溶液を用いた系

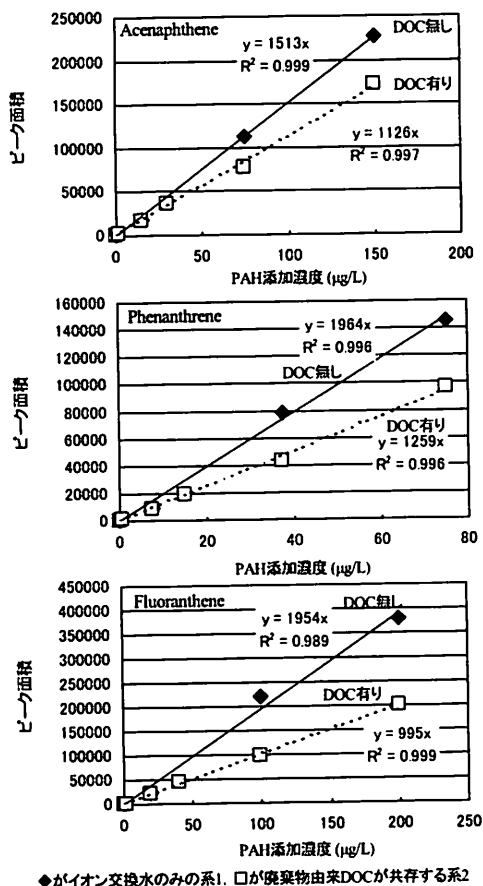


図-2 系1と系2でのPAH添加濃度に対するSPME抽出でのピーク面積 (SR)

2でのピーク面積を例として示した。添加しているPAHsの濃度は溶解度未満のため、系1においてはPAHsは全てが溶存態として存在していると考えられ、溶存態のみを抽出するSPMEでのピーク面積は、添加濃度に比例した直線となる。

一方、溶出DOCが存在する系では、添加したPAHの一部はDOC収着態となっているために、SPMEの抽出対象とはならず、結果的に添加濃度に対するピーク面積は減少し、図-2に示すとおり勾配が系1に比べて低下している。但し、添加濃度に対するピーク面積の線形性は高く、式(2)で示した溶存態濃度 C_f 、液相中全濃度 C_t との間の比例関係は成立していると思われる。PAHsの特性から考察すると、疎水性が強くなるほど(K_{ow} が大きくなるほど)、系2の傾きが系1の傾きから離れる傾向が認められる。これは式(2)の関係から同一のDOC濃度においては K_{doc} が大きいくほど、DOC収着態となる割合が増大し、溶存態が減少するために、SPMEで抽出される量が少なくなるからである。

研究対象とした3種の廃棄物に関して、系1と系2での回帰直線の傾きと決定係数を表-4に示した。いずれの

表-4 系1と系2で得られた回帰直線の傾きと決定係数

		Ash		SR		LW	
		傾き a	R^2	傾き a	R^2	傾き a	R^2
AT	系1	1512	0.999	1513	0.999	1211	0.996
	系2	1307	0.997	1126	0.997	887	0.939
PH	系1	1964	0.996	1964	0.996	1148	0.994
	系2	1260	0.944	1259	0.996	953	0.910
FT	系1	1954	0.989	1954	0.989	927	0.992
	系2	1036	0.854	995	0.999	465	0.948

AT:Acenaphthene, PH:Phenanthrene, FT:Fluoranthene

表-5 溶存有機炭素に対する分配係数

	Log K_{doc} [L/kg]		
	Ash	SR	LW
Acenaphthene	4.60	4.49	5.35
Phenanthrene	5.15	4.70	5.32
Fluoranthene	5.35	4.94	5.78

廃棄物を用いた場合でも、上記した事項 ①高い線形性、②系1の傾きに対する系2の傾きの低下、③疎水性が高いほど系2の傾きの低下傾向が大きいは概ね同様であった。ただし、後述するとおり、焼却灰に関しては、系2でのpHが11.8であり、系1と系2での乖離が大きい。そのため、SPMEでの抽出効率に差があったとも考えられる。従って、Ashの結果についてはDOCの存在によって面積が低下したと単純に考えることはできない。

系1から決定される回帰直線を $C_f = (1/\alpha_1)A$ とし、系2での直線を $C_t = (1/\alpha_2)A$ とすれば(α は回帰直線の傾き)、系2においては、SPMEで定量されるピーク面積 A から C_t と C_f の両者を決定するため(共通の A)、式(2)より

$$C_t/C_f = (1 + K_{doc}C_{doc}) = \alpha_1/\alpha_2 \quad (4)$$

となる。 C_{doc} が一定であることから、系1と系2から得られた傾きの比から K_{doc} を算出できる。こうして得られた K_{doc} 値を表-5に示した。

(2) 固相共存時(系3)での固相、DOC、液相へのPAHsの分配

図-3に固相を共存させた系3での平衡時の各形態別濃度を示した。図中の点は2系列で実施した実験の結果の平均値である。添加量に対応した各相への分配を明確にするために、固相収着態については液相濃度に換算した。固相収着態の算出には初期含有量の影響も考慮したが、添加量に比して小さいため影響は極めて小さかった。初期添加濃度に対する割合を判断するために、図中には初期添加量に対して100%となる直線を描いた。なお、溶液pHは、系2および系3共にAshで11.8、SRで7.0、LWで7.3であり、分配特性はpHによって変化することから、本研究の結果は、各廃棄物によって得られた特定のpHにおける結果となる。今後、より広範なpH範囲での分配特性の検討が必要である。

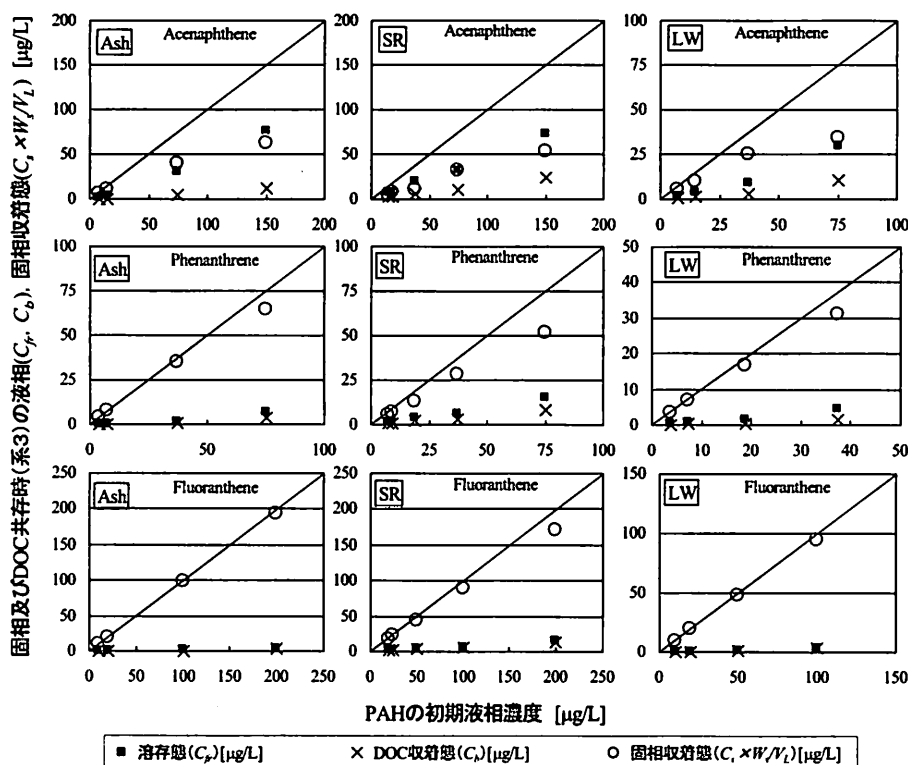


図-3 固相共存系（系3）における溶存態，DOC収着態，固相収着態の濃度（固相は液相濃度換算）

図-3より，疎水性が強い（Acenaphthene→Fluoranthene）ほど，白抜きの○で示した固相収着態が添加量の大半を占めるようになることがいずれの廃棄物試料においても確認できる。PAH別では，Acenaphtheneについては，AshとSRで溶存態と固相収着態への分配が拮抗し，DOC収着態も少なくはない。一方，PhenanthreneとFluorantheneでは，70%以上が固相収着態となり，溶存態とDOC収着態は両者を併せても30%以下，特にFluorantheneでは10%以下であった。

もし，固相収着態と液相全濃度の間の分配に線形性があるとするならば，添加濃度の上昇に対して各相の分配割合は変わらないはずである。すなわち，図-3において添加濃度の上昇に伴い3者が同じ傾向で増大して行くはずである。しかしながら，例えば，図-3左上のAshのAcenaphtheneでは，固相収着態である○と溶存態の■とが途中で逆転しており，また右上のLW（Acenaphthene）でも固相収着態の上昇傾向が添加濃度の増大に伴い鈍っていることが確認できる。これらについては，固相濃度と液相全濃度との間に単純なHenry型の分配係数が設定できないことを意味している。今後，より詳細な検討が必要である。

図-4には液相全濃度と固相濃度の関係（収着等温線）

を示した。上記したとおり，Ashの各PAHおよびLWのAcenaphtheneに関してはHenry型の収着等温線への適合は良くない。そのため，図中にはFreundlich型の収着等温式も示した。石炭燃焼飛灰へのPAHsの吸着を検討したGary²⁷⁾も，Freundlich型での適合が良好であった事を報告している。

金ら¹¹⁾は，DOCが存在するときの固液間の総括の分配係数（ K_p^* ）を以下の式で表している。

$$K_p^* = \frac{K_p}{1 + K_{doc}C_{doc}} \quad (5)$$

ここで， K_p はDOCが存在しない時の分配係数である。本式は，DOC濃度の増大により固液間の分配係数が小さくなり，液相濃度が増大する事を示している。今回の実験では， C_{doc} は一定であり， K_{doc} は表-5のとおりであるので，図-4中に記載した勾配（ K_p^* に相当する）から K_p を算出可能である。さらに，Means¹⁵⁾，Karickhoff¹⁶⁾が報告している通り， K_p が固相有機炭素濃度に比例することは広く知られるところである。そこで，図-4の勾配から K_p を求め，溶出TOC分を差し引いた固相残存有機炭素で除して有機炭素当たりの分配係数 K_{oc} を算出した。結果を表-6に示す。表中の値は，図-4のHenry型の分配係

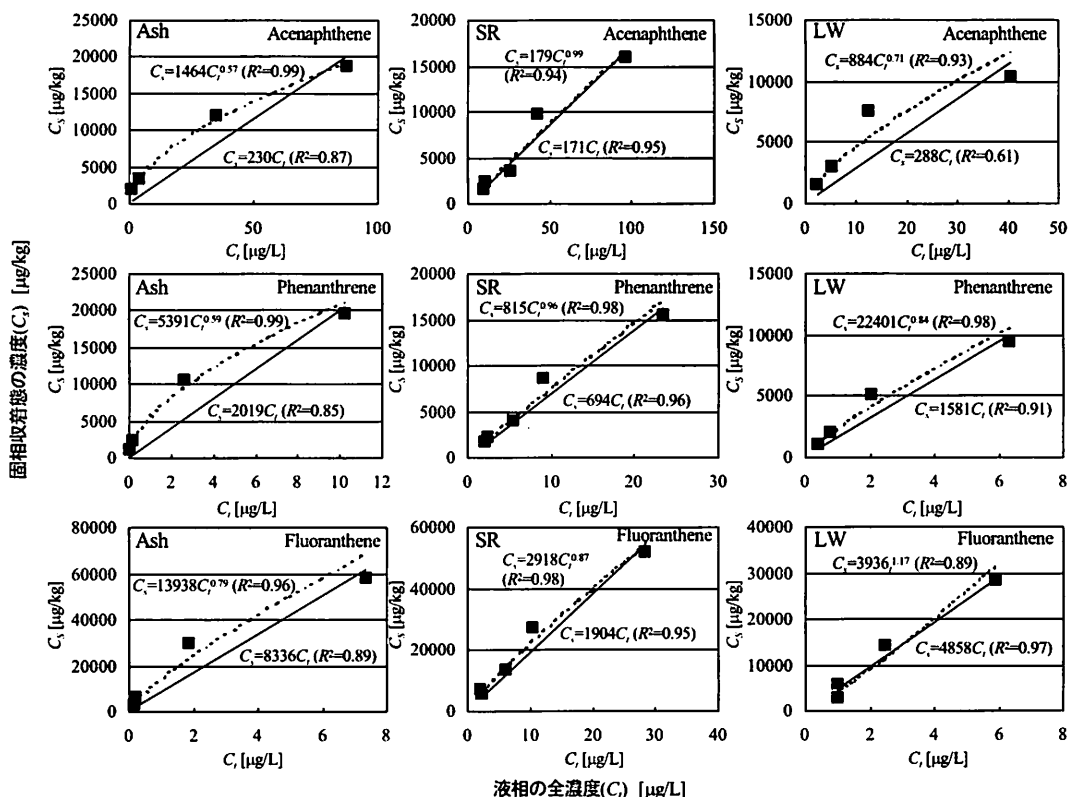


図4 対象とした3種の廃棄物に関する収着等温線（液相全濃度 C_l と固相濃度 C_s の関係）

数を基に算出したため、Ashなど、Henry型への適合性が良くないものについては参考値として括弧付きで記載した。Log K_{oc} については、表-1に示した範囲の値が様々な機関²⁸⁻³⁰、研究者^{31, 32})によって公開されている。今回得られた値は、括弧付きした参考値を除けば、概ね報告されている範囲内の値であった。しかし、本研究で得られた K_{doc} 、 K_{oc} はいずれも既往の報告値の範囲で大きい部類に属し、また K_{doc} が K_{oc} よりも大きな値が得られている。廃棄物から溶出した溶存有機物の特性が影響していると想定されることから、今後、溶存有機物の分子量や疎水性等に関して検討が必要である。

(3) 廃棄物から初期に溶出する高いDOC濃度がPAHsの動態に与える影響

冒頭で述べたとおり、廃棄物埋立地の特殊性は、固相、液相共に有機炭素の存在量が時間的に大きく変化することにある。固相は、長期的には廃棄物の安定化に伴い有機炭素は減少して行く。一方で液相では初期に急激な濃度上昇が起こり、それが時間と共に減衰して行く。環境影響という観点からは、 α 初期の高い濃度のTOCによってどれだけPAHが埋立地から放出されるのか、 β 最大の濃度はどの程度か、 γ 現実的な管理期間内に放出は収束

するか、といった情報が安全安心のためには必要と思われる。そこで、本研究では、前項までで得られた固相、液相およびDOCの3者間での分配係数を基に、簡単な数値計算を行い、これら3つの課題について検討した。

計算対象として図-5に示すような場を対象とした。固相と空隙からなる体積 V [m³]の場を想定し、空隙率 ϵ を与えて固相体積 V_s [m³]、空隙体積 V_v [m³]を割り振った。また、固相密度 γ_s [kg/m³]と V_s から固相質量 W_s [kg]を決定した。液相に関しては、上部から流入する dV_L [m³]の水量により、空隙内の液相体積 V_L [m³]が増大し、空隙率に達すると飽和状態となり、下部から流入量と等量の水量が流出するとした。本検討では、計算は時間ではなく、液固比(LS)をパラメータとした。これは後述する有機炭素の溶出曲線を実験でのTOC溶出量から決定したためで

表-6 固相有機炭素で換算したPAHsの分配係数

	Log K_{oc} [L/kg]		
	Ash	SR	LW
Acenaphthene	(3.97)	3.43	(4.26)
Phenanthrene	(5.04)	4.11	5.00
Fluoranthene	(5.74)	4.65	5.65

Henry型の収着等温線への適合が良くなかったものについては、()で括弧参考値として示した。



図-5 計算対象として設定した場合

ある。有機炭素は、固相のTOCを M_{TOC} [mg-C/kg]、液相のTOCを C_{DOC} [mg/L]とし、固相からの溶出量 q_{TOC} [mg-C/kg]を次に示すとおりLSの関数とした。

Beleviら³³⁾は、廃棄物からの汚濁物質の溶出が一次の減衰曲線で近似できるとして下式を提案している。

$$C = C_0 e^{-k \frac{\Delta L}{M_s} t} = C_0 e^{-k \frac{L}{M_s}} \quad (6)$$

ここで、 C : ある時点 t [y]での汚濁物質の濃度 [mg/L]、 C_0 : 汚濁物質の初期濃度[mg/L]、 k : 定数、 ΔL : 1年間に廃棄物に接触する水量[L/y]、 M_s : 廃棄物の質量[kg]である。 $\Delta L \times t$ はその時点までの総接触水量を表すから、式(6)の最右辺のように、ある時点の濃度は、液固比LSの関数となる ($M_s = S$ である)。溶出操作におけるTOCの濃度は、その液固比(LS)に至るまでの溶出量の積分値を液量(L)で平均化したものと見なすことができることから、実験での液固比を $(LS)_{exp}$ とすると、溶出濃度が式(6)により実現されたものと仮定すれば、実験での (溶出濃度×液量) は下式と等しくなる。

$$\int_0^{(LS)_{exp}} C d(L/S) = \left[-\frac{C_0}{k} e^{-k \frac{L}{M_s}} \right]_0^{(LS)_{exp}} = \frac{C_0}{k} \left(1 - e^{-k (LS)_{exp}} \right) \quad (7)$$

したがって、溶出操作によって得られた溶出量とLSが2点以上与えられればパラメータ C_0 と k を決定することができる。そこで、本研究で実施した系2および系3における液固比LS=300での溶出量と、別途同一試料で行った液固比LS=2の溶出試験の溶出量を用いて C_0 と k を決定した。得られたTOCの溶出曲線を図-6に示す。中山³⁴⁾も焼却灰からのTOC溶出をLSで表現しており、報告されているTOC値をもとに著者が曲線近似した結果、 $C_0=195$ 、 $k=-0.21$ となり、図中に示すTOC溶出曲線のパラメータ値は現実的と見なしても良いと思われる。

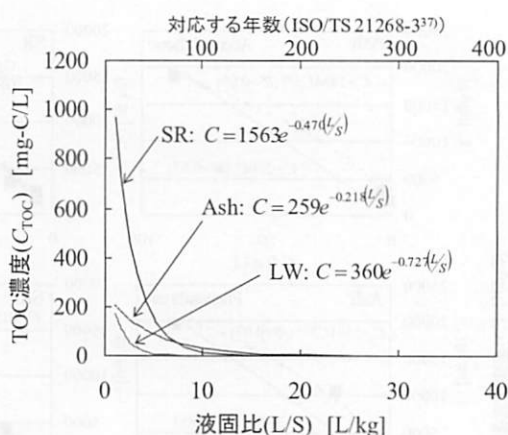


図-6 TOCの溶出曲線

決定した C_0 、 k を用いて固相から溶出するTOCを算出し、その溶出量と液相容積からTOC濃度(C_{DOC})を算出するとともに、固相TOCも溶出に伴って減少するとした。液相と固相それぞれの有機炭素が決定することで、系内に存在するPAHの総量 T_{PAH} を分配させることができる。まず、式(3)に式(2)を代入し、さらに固相濃度 C_s と液相全濃度 C_l の関係 ($C_s = K_p C_l$)を用いると、 T_{PAH} は以下となる。

$$\begin{aligned} T_{PAH} &= C_s M_s + C_{fr} V_L + C_b V_L \\ &= K_p^* C_l M_s + C_{fr} (1 + K_{DOC} C_{DOC}) V_L \\ &= C_{fr} (1 + K_{DOC} C_{DOC}) (K_p^* M_s + V_L) \end{aligned} \quad (8)$$

ここで、 K_p^* は式(5)で算出し、その際 K_p を表-6の K_{α} と固相有機炭素割合 f_{α} から求める。結局、下式となる。

$$T_{PAH} = C_{fr} (K_{OC} f_{OC} M_s + (1 + K_{DOC} C_{DOC}) V_L) \quad (9)$$

式(9)で T_{PAH} 、各分配係数、固相、液相の有機炭素が与えられるので、 C_{fr} が決定し、それを基に C_b と C_l が算出できる。液相に分配されたPAHの C_{fr} と C_b に関しては、流出があるときは流出水に伴って系外に放出されるとした。

計算対象は $V=1$ [m³]とし、廃棄物層はHenry型の収着等温線で適合性の良かったSRとした。物性値は著者らの既往の研究³⁵⁾より、 $\varepsilon=0.5$ 、 $\gamma_s=2000$ [kg/m³]とした。固相TOCの初期値は $M_{TOC}=88200$ [mg-C/kg] (=8.82%)、PAHの初期含有量は表-2に示すとおり検出限界以下であったため、定量下限値である200 [μg/kg]とした。

図-7に、LS=30までのAcenaphthene, Phenanthrene, Fluorantheneの溶存態、DOC収着態、固相収着態の濃度についての計算結果を示した。図に示すとおり、液相中のPAHは、初期の高いTOCによってDOC収着態の濃度が高くなり、溶存態の40倍(Acenaphthene)から110倍(Phenanthrene)にまで上昇する。比較対象とする基準は極めて少ないが、例えば、カナダのBritish Columbia州で公表されている自然環境中の水生生物に関するクライテリ

ア³⁰では、Acenaphtheneで6 $\mu\text{g/L}$ 、Phenanthreneで0.3 $\mu\text{g/L}$ 、Fluorantheneで4 $\mu\text{g/L}$ であり、これらに比べれば高い。

また、放出される量に関しては、例えば、溶出試験法を検討しているISO/TS 21268-3³⁷では、 $L/S=10$ を100年相当とみなしているが、本計算例では、 $L/S=10$ の時点でAcenaphtheneで37%、Phenanthreneで16%、Fluorantheneで8%が系外へと放出された。放出は、DOC収着態がほとんどであるため、TOCの減衰曲線の設定次第で大きく変わり得るが、100年分の水分と接触しても半分以上が固相に残存する結果となった。設定したTOCの溶出曲線ではTOC濃度は $L/S=10$ 以降で極めて小さくなり、溶存態がDOC収着態を上回るのがAcenaphtheneで $L/S=8.8$ 、Phenanthreneで9.9、Fluorantheneで11.0の時であった。すなわち、以降の放出は溶存態支配となり、低濃度で緩慢に放出が進行していく事になる。

本検討は、埋立地において初期に高いTOCが観測されることに着目し、その影響を議論するために実施した。そのため、DOCについては単に物理的に溶出する成分のみを考慮していること、また、溶出試験から得られた溶出量に基づくため、初期に固相に存在するTOCのうち約5%のみしか溶出に関与していないことなど多くの仮定と省略がある。また、単に分配によるマスバランス計算のみであり、本来起こるはずの分解等を考慮していない。今後、これらを加味した検討を行う必要がある。

4. 結論

廃棄物自身から溶出するDOCの影響を加味したPAHsの分配係数を把握するために、DOCの無い系1、溶出液のみとした系2、廃棄物固相を添加した系3の3つを作成し、SPMEを採用することで、液相、DOC、固相のそれぞれに分配する量を把握する方法を提案した。得られた結果は次の通りである。

- 系1と系2から得られたSPMEの回帰直線は高い線形性を有し、DOCへの分配係数 K_{DOC} を決定することが可能であった。
- 系1と系2から得られた検量線を利用して固相添加系の液相総濃度と固相濃度を求め、収着等温線を描いた結果、破碎残渣については全てのPAH、埋立地掘削物では2種類のPAHについてHenry式への適合性が認められたが、焼却灰に関しては3種のPAH共にHenry式への適合性は良好ではなく、Freundlich型への適合の方が良好であった。
- 3種のPAHに関して得られた K_{DOC} 、 K_p を用いて K_a の値を算出した結果、本研究で採用した方法によっても既往の報告の範囲内の値が得られることを確認した。

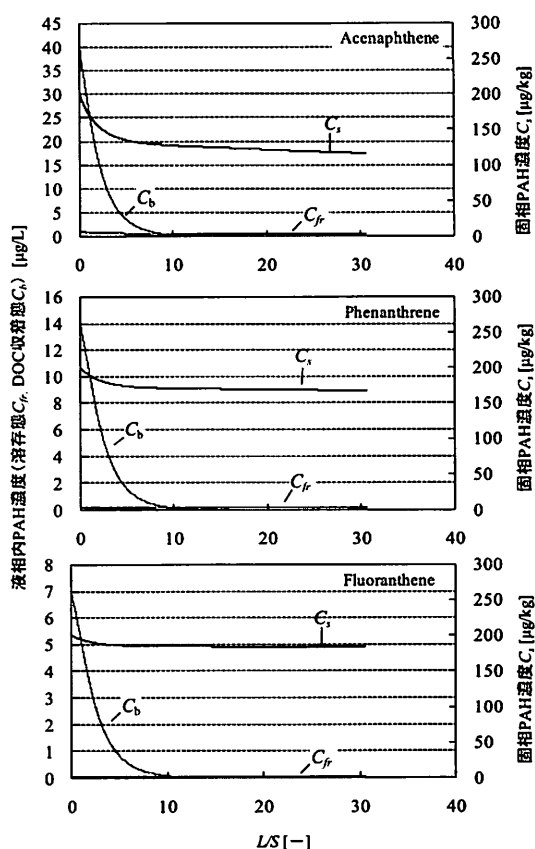


図7 SRからのDOC溶出を考慮した場合の $L/S=30$ までの溶存態、DOC収着態、固相収着態の濃度変化

- 埋立初期の高いTOCがPAHの放出に与える影響を議論するために、得られた分配係数を基に簡単な予測計算を実施した。その結果、TOCによってDOC収着態の濃度は溶存態の40倍から100倍となり、初期の放出に与える影響は大きかった。しかし、DOCによって系外に放出される割合は、系内存在量の半分にも至らず、残存する量は溶存態によって緩慢に放出されるという結果となった。

謝辞：本研究の一部は、循環型社会形成推進科学研究費補助金「完了を迎えた廃棄物処分場の安全保障のための有害物質長期動態シミュレーターの開発（代表：島岡隆行）」のもと実施した。関係各位に感謝を表する。

参考文献

- Davies, I. W., Harrison, R. M., Perry, R., Ratnayaka, D., Wellings, R. A.: Municipal Incinerator as Source of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Environment, Environmental Science & Technology, Vol.10, 5, pp.451-

- 453, 1976.
- 2) Reijnders, L. : Disposal, uses and treatments of combustion ashes: a review, *Resources Conservation & Recycling*, 43, pp.313-336, 2005.
- 3) Ahel, M., Topic, N. : Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Municipal Solid Waste Landfill and Underlying Soil, *Bull. Environmental Contamination and Toxicology*, 65, pp.236-243, 2000.
- 4) Mulder, E., Brouwer, J.P., Blaakmeer, J., Freaney, J.W. : Immobilisation of PAH in waste materials, *Waste Management*, 21, pp.247-253, 2001.
- 5) Johansson, L., van Bavel, B. : Levels and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons in incineration ashes, *The Science of the Total Environment*, 311, pp.221-231, 2003.
- 6) Wheatley, A. D., Sadhra, S. : Polycyclic aromatic hydrocarbons in solid residues from waste incineration, *Chemosphere*, 55, pp.743-749, 2004.
- 7) Zhao, L., Zhang, F.-S., Hao, Z., Wang, H. : Levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in different types of hospital waste incinerator ashes, *Science of the Total Environment*, 397, pp.24-30, 2008.
- 8) Sato, M., Tojo, Y., Matsuo, T., Matsuto, T. : Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) content in several incineration residues and simple estimation of their fate in landfill, 1st International Conference on Final Sinks, CD-ROM, 2010.
- 9) 小野芳朗, 加納佐江子, 朗持堅志, 岡村秀雄 : 埋立処分地の多環芳香族炭化水素類と MCF7 細胞増殖活性による安全性評価に関する研究, 廃棄物学会論文誌, Vol. 13, No.6, pp.370-378, 2002.
- 10) Chiou, C., Malcolm, R. L., Brinton, T. L., Kile, D. E. : Water Solubility Enhancement of Some Organic Pollutants and Pesticides by Dissolved Humic and Fulvic Acids, *Environmental Science and Technology*, 20, pp.502-508, 1986.
- 11) 金 容珍, 大迫政浩, 李 東勲 : 溶存性フミン物質の共存下における PCDDs/DFs の水溶解度に関する考察, 廃棄物学会論文誌, Vol.10, No.4, pp.214-223, 1999.
- 12) Kim, Y.-J., Lee, D.-H., Osako, M. : Effect of Dissolved humic matters on the leachability of PCDD/F from fly ash -Laboratory experiment using Aldrich humic acid, *Chemosphere*, 47, pp.599-605, 2002.
- 13) Tanaka, F., Fukushima, M., Kikuchi, A., Yabuta, H., Ichikawa, H., Tatsumi, K. : Influence of chemical characteristics of humic substances on the partition coefficient of a chlorinated dioxin, *Chemosphere*, 58, pp.1319-1326, 2004.
- 14) 長森正尚, 小野雄策, 河村清史, 山田正人, 小野芳朗 : 浸出水質による一般廃棄物最終処分場の評価-その類型化と EC 測定の実用性-, 廃棄物学会論文誌, Vol.18, No.5, pp.325-334, 2007.
- 15) Means, J., Wood, S., Hassett, J., Banwart, L. : Sorption of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Sediments and Soils, *Environmental Science & Technology*, Vol.14, 12, pp.1524-1528, 1980.
- 16) Karickhoff, S., Brown, D., Scott, T. : Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments, *Water Research*, Vol.13, pp.241-248, 1979.
- 17) Sabbah, I., Rehrhnb, M., Gerstl, Z. : An independent prediction of the effect of dissolved organic matter on the transport of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal of Contaminant Hydrology*, 75, pp.55-70, 2004.
- 18) Yabuta, H., Fukushima, M., Tanaka, F., Ichikawa, H., Tatsumi, K. : Solid-Phase Microextraction for the Evaluation of Partition Coefficients of Chlorinated Dioxin and Hexachlorobenzene into Humic Substances, *Analytical Sciences*, Vol.20, pp.787-791, 2004.
- 19) Ramos, E., Meijer, S., Vaes, W., Verhaar, H., Hermens, J. : Using Solid-Phase Microextraction to determine Partition Coefficients to Humic Acids and Bioavailable Concentrations of Hydrophobic Chemicals, *Environmental Science and Technology*, 32, (21), pp.3430-3435, 1998.
- 20) Kopinke, F.-D., Georgi, A., Mackenzie, K. : Sorption and Chemical Reactions of PAHs with Dissolved Humic Substances and Related Model Polymers, *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, Vol.28, 7, pp.385-399, 2000.
- 21) Pawliszyn, J. : Applications of Solid Phase Microextraction (RSC Chromatography Monographs), chapter 1, pp.3-21, Royal Society of Chemistry, 1999.
- 22) Rianawati, E., Balasubramanian, R. : Optimization and validation of solid phase micro-extraction (SPME) method for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in rainwater and stormwater, *Physics and Chemistry of the Earth*, 34, pp.857-865, 2009.
- 23) Heringa, M. B., Hermens, J. L. M. : Measurement of free concentrations using negligible depletion-solid phase microextraction (nd-SPME), *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 22, No. 10, pp.575-587, 2003.
- 24) Fernández-González, V., Concha-Graña, E., Muniategui-Lorenzo, S., López-Mahía, P. and Prada-Rodríguez, D. : Solid-phase microextraction-gas chromatography-tandem mass spectrometric analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons: Towards the European Union water directive 2006/0129 EC, *Journal of Chromatography A*, Vol.1176, 1-2, pp.48-56, 2007.
- 25) King, A. J., Readman, J. W. and Zhou, J.L. : Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, Vol.523, 2, pp.259-267, 2004.
- 26) Hafka, J. J. H., Parsons, J. R., Govers, H. A. J., Ortega-Calvo, J.-J. : Enhanced kinetics of solid-phase microextraction and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of dissolved organic matter, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 27, No. 7, pp.1526-1532, 2008.
- 27) Gary, K. C. Low and Graeme E. Batley, Use of liquid chromatography for the measurement of adsorption isotherm for polycyclic aromatic hydrocarbons on coal fly ashes. *Journal of Chromatography*, 355, 177-191, 1986.
- 28) ATSDR, Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/index.asp>
- 29) US EPA, Superfund Soil Screening Guidance, Attachment C: Chemical Properties for SSL Development,

- <http://www.epa.gov/superfund/health/commmedia/soil/index>
- 30) WHO IPCS, Environmental Health Criteria 202, <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc202.htm>
- 31) Kim, Y-J., Osako, M. : Leaching characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from spiked sandy soil, *Chemosphere*, 51, pp.387-395, 2003.
- 32) Cornelissen, G., Okkenhaug, G., Breedveld, G., Sorlie, J. : Transport of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in a landfill: A novel equilibrium passive sampler to determine free and total dissolved concentrations in leachate water, *Journal of Hydrology*, 369, pp.253-259, 2009.
- 33) Belevi, H. and Baccini, P. : Long-Term Behavior of Municipal Solid Waste, *Waste Management and Research*, Vol.7, pp.43-56, 1989.
- 34) 中山裕文：ライフサイクル環境負荷評価を完結させるための最終処分場環境会計に関する研究，廃棄物処理等科学研究費補助金総合研究報告書概要版，http://www.env.go.jp/recycle/waste_tech/kagaku/h20kagaku/data/K2038.pdf
- 35) 東條安国, 田中信寿, 松藤敏彦, 松尾孝之: 数種の廃棄物層内における不飽和水分移動に関する実験的研究, 土木学会論文集, VII-26, No.727, pp.113-118, 2003.
- 36) Ministry of Environment, Lands and Parks, Ambient Water Quality Criteria for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Overview Report, <http://www.env.gov.bc.ca/wat/wq/BCguidelines/pahs/>
- 37) ISO/TS 21268-3 : Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials Part 3: Up-flow percolation test, 2007.
- (2011.5.30 受付)

Distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons with the presense of solid waste and the dissolved organic carbon

Masahiro SATO¹, Yasumasa TOJO¹, Takayuki MATSUO¹ and Toshihiko MATSUTO¹

¹Division of Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University

To investigate the effect of organic carbon leached from waste on the behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), three different test series (with nothing, with dissolved organic carbon leached from waste, and with waste) were configured. Three kinds of PAH were spiked and recovered by solid phase micro-extraction (SPME) in them. Responses to SPME obtained by two test series were used to determine K_{DOC} . Then, they were also used to analyze results obtained by test in which waste co-exists and finally K_p and K_{oc} were determined. Simple calculation was performed to discuss the influence of high TOC commonly observed at early stage of landfill. Results indicated that most PAHs are the DOC-associated form and it increases total concentration of PAH in liquid by nearly 100 times. However, the contribution of it to the emission of PAHs was less than 50% within initial content.