

# 最終処分場における化学物質の浸出特性について

## Leaching Characteristics of Chemical Compounds from Lanfill Disposal Site

久保正弘

山本 務

Masahiro KUBO

Tsutomu YAMAMOTO

### キーワード：

最終処分場，浸出水，農薬，1，4-ジオキサン，環境ホルモン，可塑剤

## I はじめに

近年、廃棄物の資源化・リサイクルが盛んになってきているが、その大部分は最終的に埋め立て処理されているのが現状である。埋立地には汚泥、焼却灰、燃え殻、廃プラスチック、鉱さい、建設廃材、ガラスくず、金属くずなど多種のものが埋め立てられている。そういう処分場から流出する物質については基準値を設定して監視を行っているが、一方、環境ホルモン物質などの未規制物質の検出報告も多くなされている<sup>1)~9)</sup>。また、水道水水質基準などの大幅な見直しが行われ、処分場浸出水、河川水、地下水などからの検出報告の多い<sup>4)8)9)10)</sup>、1，4-ジオキサンが基準項目となり、環境ホルモン類の多くに管理目標値が設定された。そこで、県下の処分場について、農薬、環境ホルモン類などについて調査を行った。調査では、多種の化学物質を効率よく分析できるよう検討し、調査件数は多くないが、分析結果を処分地の形態あるいは廃棄物別に分類し、その傾向を検討したので報告する。

(2) 環境ホルモン類など：1，4-ジオキサン，4-*t*-オクチルフェノール，*n*-ニルフェノール，4-*n*-オクチルフェノール，ビスフェノール-Aフタル酸ジエチル(DEP)，フタル酸ジ-*n*-ブチル(DBP)，フタル酸ブチルベンジル(BBP)，フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP)，クロロ酢酸，ジクロロ酢酸，ブromo酢酸

表1 試薬および標準品

化学物質	規格およびメーカー
農薬13種	残留農薬試験用 関東化学
1,4-ジオキサン	水質試験用 和光
1,4-ジオキサン-d8	水質試験用 和光
4- <i>t</i> -オクチルフェノール	特級 和光
ニルフェノール	異性体混合 和光
4- <i>n</i> -オクチルフェノール	環境分析用 和光
ビスフェノール-A	環境分析用 和光
ビスフェノール-A-d14	環境分析用 和光
DEP	フタル酸エステル試験用 和光
DBP	フタル酸エステル試験用 和光
BBP	フタル酸エステル試験用 和光
DEHP	フタル酸エステル試験用 和光
DEHP-d4	環境分析用 関東化学
クロロ酢酸	水質試験用 和光
ジクロロ酢酸	水質試験用 和光
トリクロロ酢酸	水質試験用 和光
ブromo酢酸	水質試験用 和光
1,2,3-トリクロロブタン(MTBE)	水質試験用 和光
BSTFA	誘導体化試薬 和光
N-メチル-N-ニトロ- <i>n</i> -ニトロソアニリン	ジーエルサイエンス
塩化ナトリウム	残留農薬試験用 和光
硫酸ナトリウム	PCB・フタル酸エステル試験用 和光
硫酸	有害金属測定用 和光
<i>t</i> -ブチルメチルエーテル	残留農薬試験用 和光
ジクロロメタン	残留農薬試験用 和光
アセトン	残留農薬試験用 和光
メタノール	残留農薬試験用 和光
ヘキサン	残留農薬試験用 和光

## II 方法

### 1. 対象処分場

管理型処分場	延べ35ヶ所
安定型処分場	延べ20ヶ所
地下水	延べ54ヶ所

### 2. 対象物質

(1) 農薬類：ジクロロボス，フェノブカルブ，シマジン，プロピザミド，ダイアジノン，クロロタロニル，イプロベンフォス，フェニトロチオン，ベンチオカーブ，イソプロチオラン，イソキサチオン，クロロニトロフェン，EPN

表2 調査での定量下限

化学物質	水道水水質の基準*、目標値	調査での定量下限
ジクロロボス	8	0.5
フェノブカルブ	30	0.5
シマジン	3	0.5
プロピザミド	50	0.5
ダイアジノン	5	0.5
クロロタロニル	50	0.5
イプロベンフォス	8	0.5
フェニトロチオン	3	0.5
ベンチオカーブ	20	0.5
イソプロチオラン	40	0.5
イソキサチオン	8	0.5
クロロニトロフェン	0.1	0.5
EPN	6	0.5
1,4-ジオキサン	50*	0.5
4- <i>t</i> -オクチルフェノール	---	0.05
ニルフェノール	300	0.5
4- <i>n</i> -オクチルフェノール	---	0.05
ビスフェノール-A	100	0.05
DEP	---	5
DBP	200	5
BBP	500	5
DEHP	100	5
クロロ酢酸	20	2
ジクロロ酢酸	40	2
トリクロロ酢酸	20	2
ブromo酢酸	---	2

単位：ppb

### 3. 装置

#### (1) 試料濃縮装置

Waters: Sep-Pak Concentrator

#### (2) ガスクロマトグラフ質量分析計

(株)島津製作所: PTV装置付き QP-5050

### 4. 試験溶液の調製, 及び測定条件

#### (1) 農薬類

##### 分析フロー

コンディショニング  
SepPak plus PS2  
ジクロロメタン5ml  
メタノール5ml  
精製水5ml

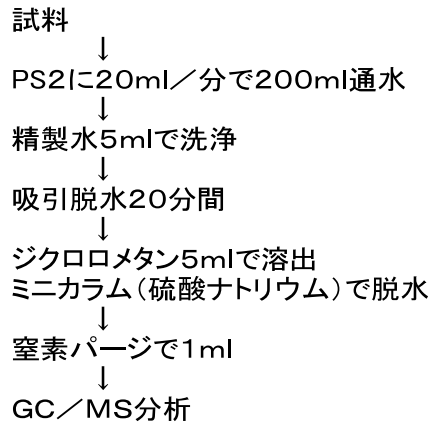


図1 農薬類の前処理フロー

GC/MS 条件

カラム: DB-5MS 30m×0.25mm, 0.25 μm

60°C(2分) - 10°C/分 - 280°C(2分)

PTV: 70°C(0分) - 120°C/分 - 240°C(24分)

インターフェース: 250°C

#### (2) 1,4-ジオキサン

##### 分析フロー

コンディショニング  
SepPak plus AC-2  
ジクロロメタン10ml  
アセトン20ml  
精製水(ミメラル水)30ml  
試料 (d体100ppmを試料500mlに対して10 μl添加)

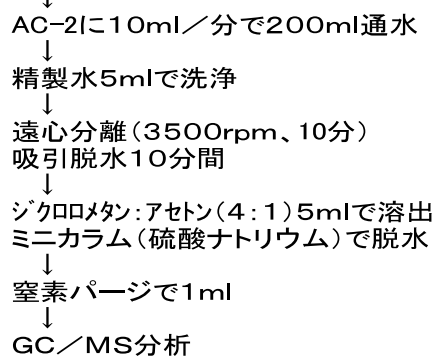


図2 1,4-ジオキサンの前処理フロー

GC/MS 条件

カラム: DB-5MS 30m×0.25mm, 0.25 μm

40°C(2分) - 10°C/分 - 65°C(0分) - 40°C/

分 - 240°C(2分)

PTV: 70°C(0.2分) - 150°C/分 - 150°C(5分)

インターフェース: 240°C

#### (3) フェノール類

##### 分析フロー

コンディショニング  
SepPak plus tC18  
ジクロロメタン10ml  
メタノール5ml  
精製水(ミメラル水)5ml

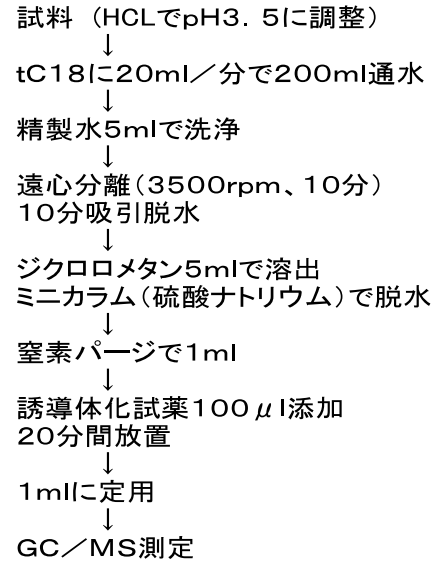


図3 フェノール類の前処理フロー

GC/MS 条件

カラム: DB-5MS 30m×0.25mm, 0.25 μm

60°C(2分) - 15°C/分 - 290°C(2分)

PTV: 70°C(0分) - 250°C/分 - 280°C(15分)

インターフェース: 250°C

#### (4) フタル酸エステル類

##### 分析フロー

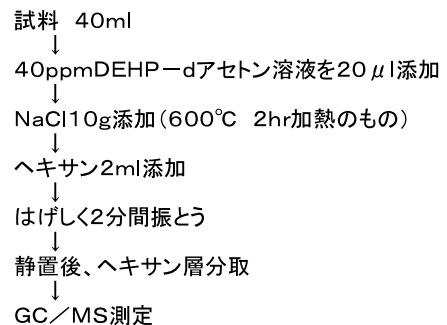


図4 フタル酸エステル類の前処理フロー

GC/MS 条件

カラム: DB-5MS 30m×0.25mm, 0.25 μm

60°C(2分) - 15°C/分 - 280°C(3.5分)

PTV: 70°C(0分) - 250°C/分 - 280°C(15分)

インターフェース: 280°C

#### (5) ハロ酢酸類

分析フロー

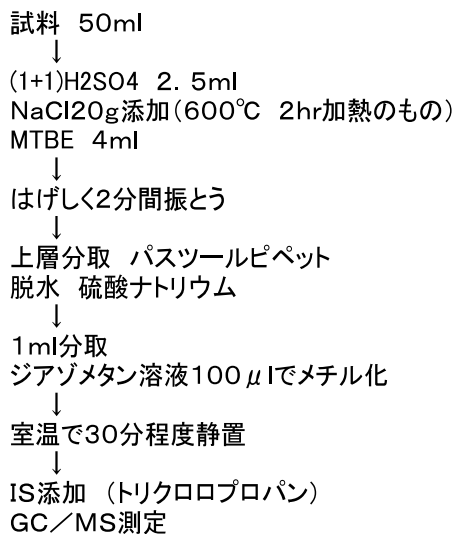


図5 ハロ酢酸類の前処理フロー

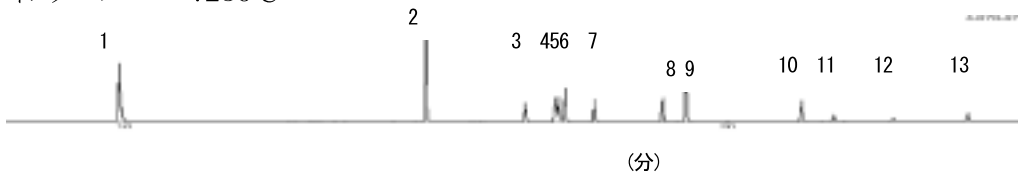
GC/MS 条件

カラム:DB-5MS 30m×0.25mm, 0.25μm

40℃(5分)→20℃/分→200℃(2分)

PTV:70℃(0分)→250℃/分→200(7分)

インターフェース:250℃



- 1 ジメチルス 2 フェノール 3 シメジン 4 プロピザミド 5 ダイアゾノ 6 カロホル 7 イソペンチル
- 8 フェニチオン 9 ベンチカブ 10 イソチオン 11 イチチオン 12 カロチオン 13 EPN

図6 農薬類チャート例

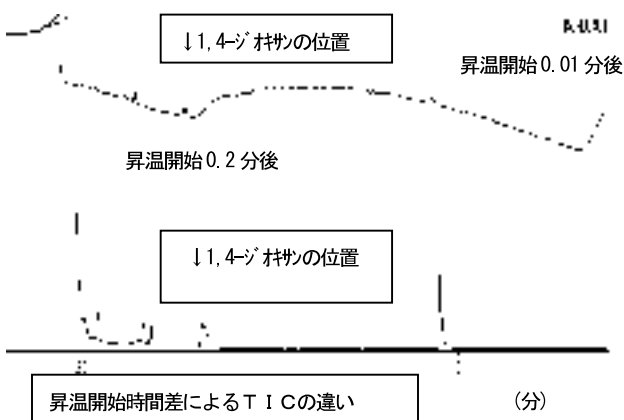


図7-1 PTV装置の効果

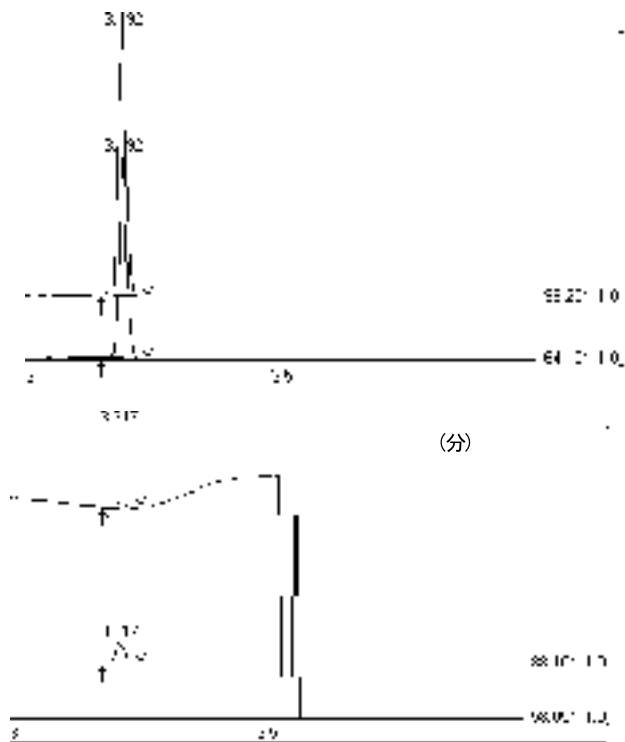


図7-2 昇温開始時間0.01分後の場合

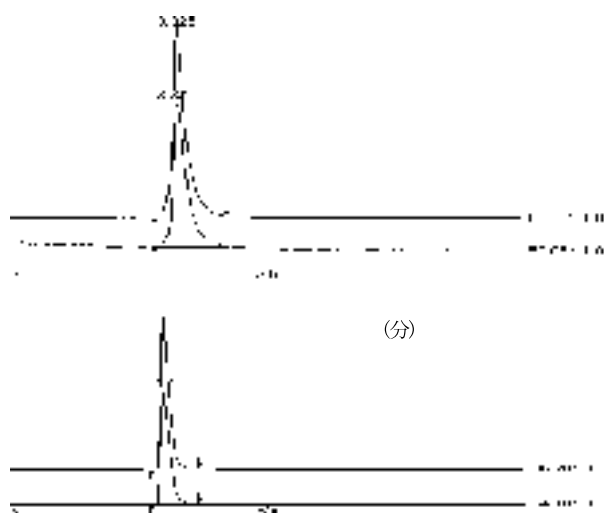
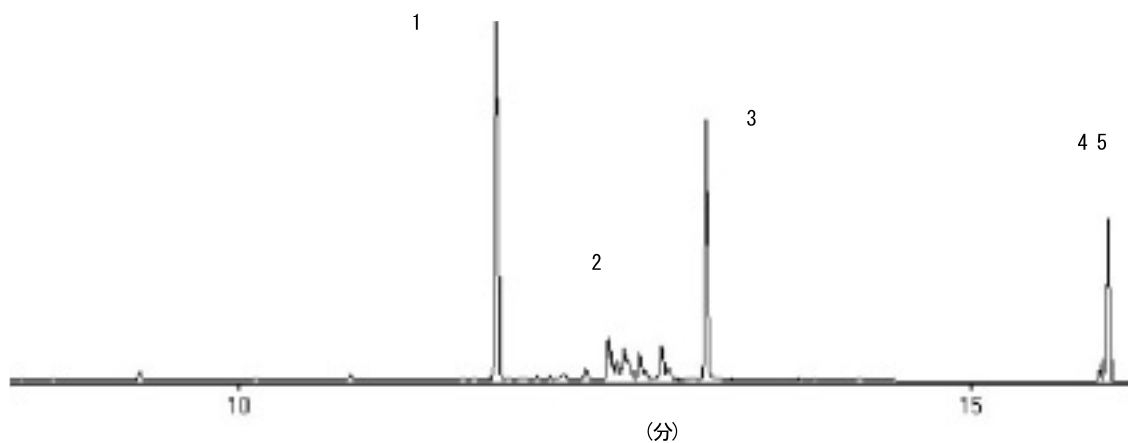
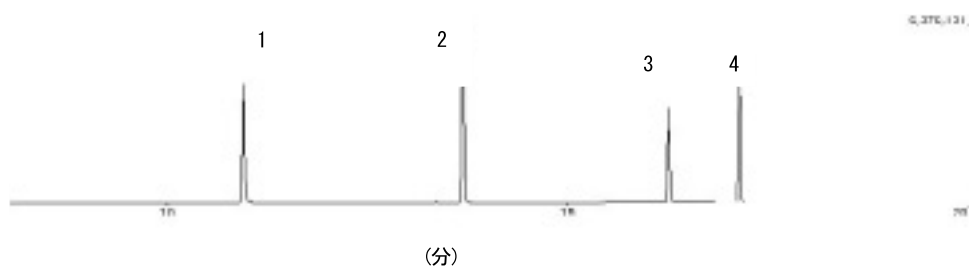


図7-3 昇温開始時間0.2分後の場合



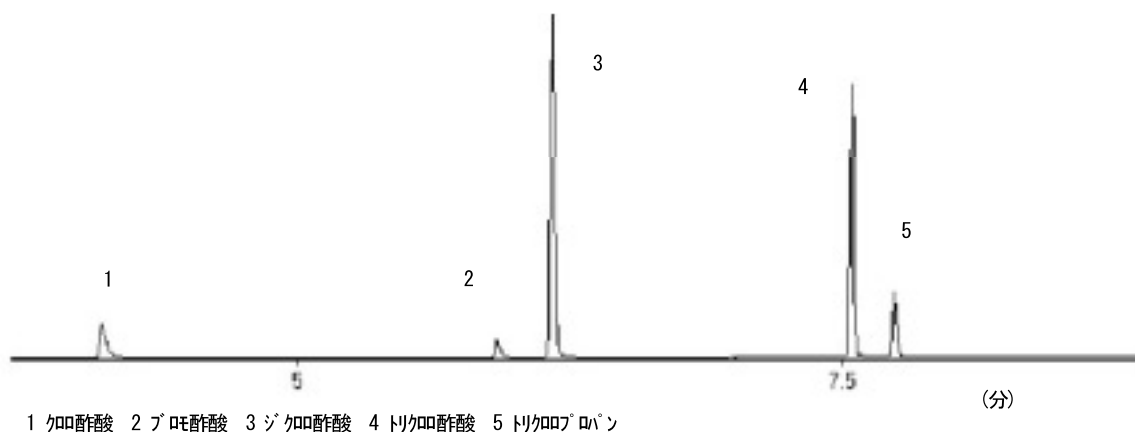
1 4-tert-オクチルフェノール 2 ノニルフェノール 3 4-n-オクチルフェノール 4 ビスフェノール-A-d14 5 ビスフェノール-A

図8 フェノール類チャート例



1 DEP 2 DBP 3 BBP 4 DEHP

図9 フタル酸エステル類チャート例



1 クロ酢酸 2 ブロ酢酸 3 ジクロ酢酸 4 トリクロ酢酸 5 トリクロロロパン

図10 ハロ酢酸類チャート例

表3 回収テスト結果

フェノール類	pH無調整			
	4-tert-オクチルフェノール 回収率(%)	4-ノニルフェノール 回収率(%)	4-n-オクチルフェノール 回収率(%)	ビスフェノール-A 回収率(%)
sa1	103.2	94.0	79.8	122.6
sa2	101.0	89.6	78.6	119.8
sa3	106.4	96.8	82.8	133.4
sa4	102.6	92.6	79.4	125.8
sa5	102.4	91.6	80.4	127.4
平均	103.1	92.9	80.2	125.8
変動係数	1.9	2.9	2.0	4.1
フェノール類	pH3.5に調整			
	4-tert-オクチルフェノール 回収率(%)	4-ノニルフェノール 回収率(%)	4-n-オクチルフェノール 回収率(%)	ビスフェノール-A 回収率(%)
sa1	103.4	92.8	81.0	112.7
sa2	110.9	98.2	84.6	120.7
sa3	106.6	95.2	82.6	122.0
sa4	111.7	98.2	85.6	126.6
sa5	116.0	104.2	91.0	132.4
平均	109.7	97.7	85.0	122.9
変動係数	4.4	4.4	4.5	5.9

表4 廃棄物別分析件数

汚泥	管理型	7
	地下水	6
建設汚泥・廃材	管理型	10
	安定型	3
	地下水	13
廃プラスチック	管理型	3
	安定型	14
	地下水	17
燃え殻	管理型	15
	安定型	3
	地下水	18
合計		109

### Ⅲ 結果及び考察

#### 1. 分析方法について

対象26物質を分析するためには、5系統の分析が必要であり、操作性の良い方法を採用した。各系統の分析法については下記のとおりである。なお、各物質の標準品および定量下限は表1、2のとおりである。

##### (1) 農薬類について

農薬13種については、GC/MS での一斉分析が可能であり、一般的に使われている方法に従って行った

(図1)。標準品チャートを図6に示した。

##### (2) 1, 4-ジオキサンについて

1, 4-ジオキサンの分析法についてはすでに報告<sup>11)</sup>しているが、使用機器の違いから、より良いものへと変更した。今回使用した濃縮装置は窒素パージができないことから、遠心分離、吸引脱水を行っているが、これだけでは、脱水が不十分になりがちである。そこで、溶出溶媒をアセトンからジクロロメタン・アセトン混合(4:1)に変更し、硫酸ナトリウムでの脱水を行うようにした(図2)。さらに、GC 導入部に付加している昇温式試料気化装置(PTV)<sup>12)</sup>について、昇温までの時間などの検討を行い、注入から0.2分後に昇温開始するように設定した。図7に示すように、溶媒の影響が小さくなり、明瞭な目的ピークが得られるようになった。

##### (3) フェノール類について

濃縮用の固相として、佐来ら<sup>13)</sup>の報告を参考に SepPak plus tC18を選定し、図3のフロー<sup>13)</sup>に従って、回収テストを行った。テストでは、河川水に各物質を2.5ppbの濃度になるよう添加したものを試料とした。また、試料のpH調整の必要性についても検討した。その結

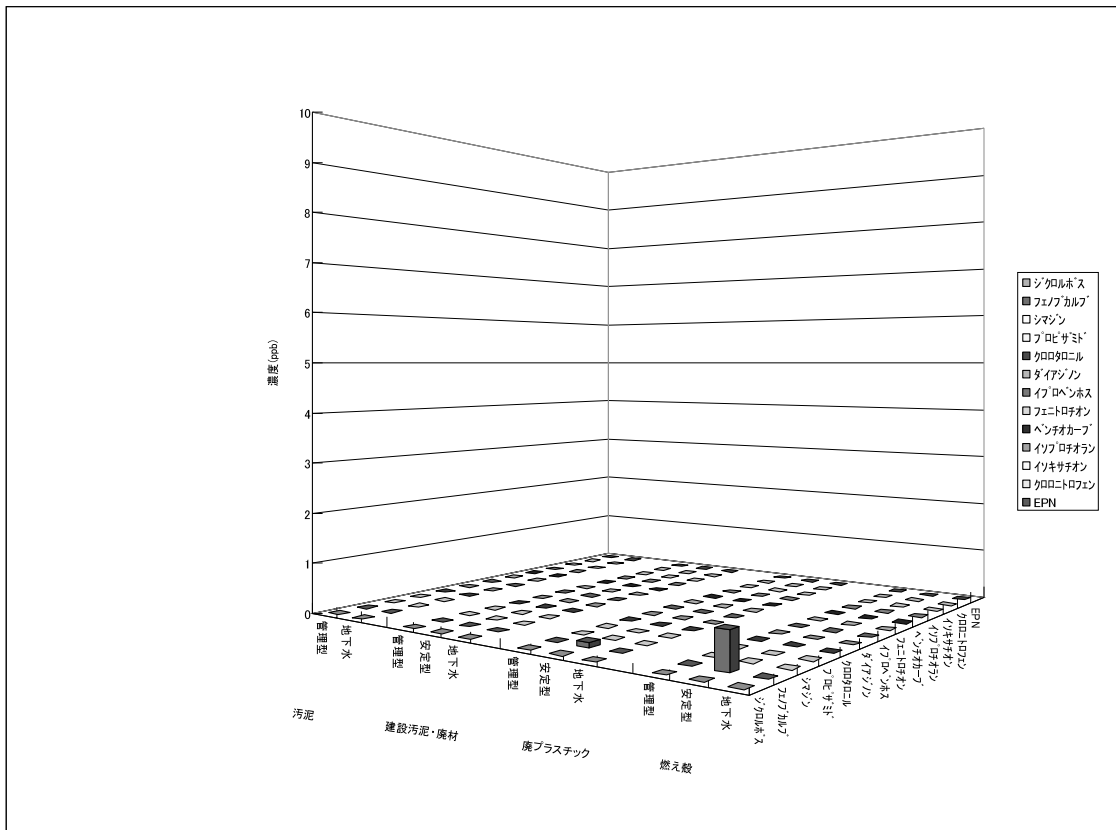


図11 農薬類の濃度分布

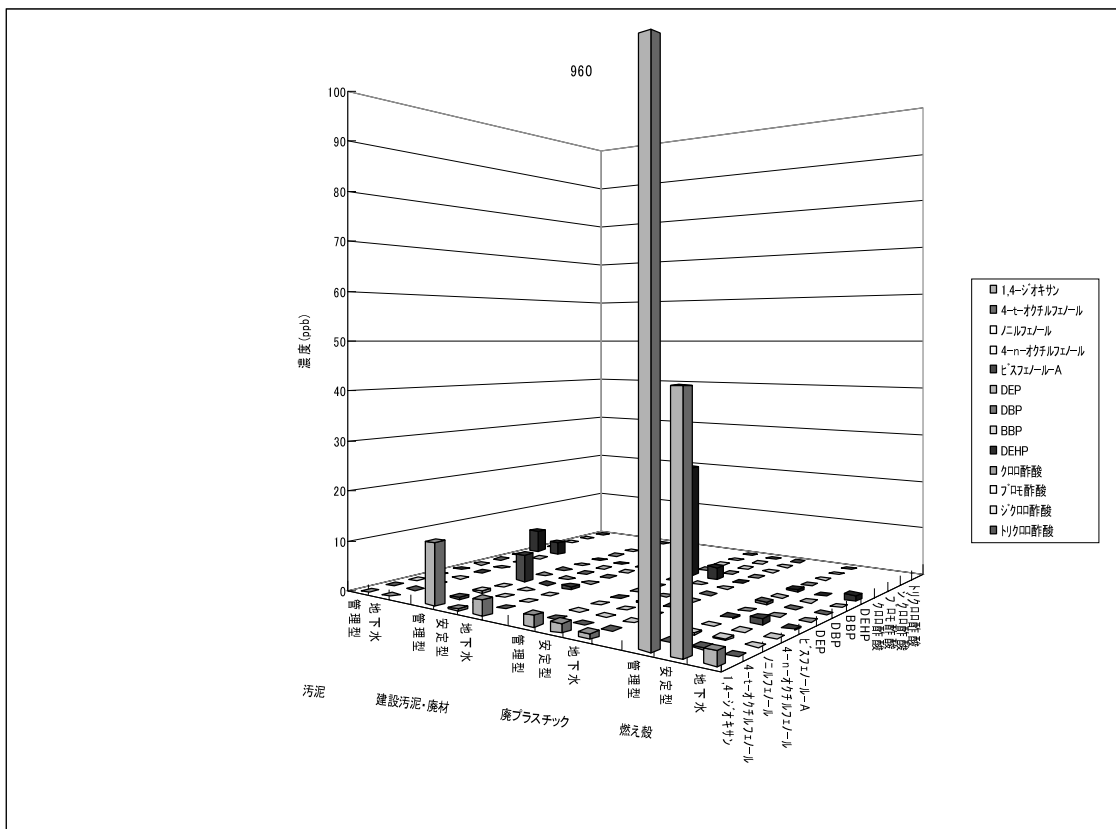


図12 ホルモン類の濃度分布

果を表3に示した。pH調整なしで80～125%、pH調整(3.5)で85～120%の回収率となり、4物質とも良好な回収率であったが、ビスフェノールAは河川水自体の影響か、他の物質比べ、高くなった。pHの影響は、ビスフェノールA以外の物質について少しみられ、pH3.5に調整した場合の回収率が5%程度ではあるがよくなった。今回は、1,4-ジオキサンと同時抽出(固相C18を前段、AC-2を後段にセット)という方法で行ったのでpH調整はせず、内部標準物質として、ビスフェノールA-d14を添加し、通水速度を100ml/分として前処理を行った。標準品チャートを図8に示した。

#### (4) フタル酸エステル類について

上水試験法<sup>14)</sup>に採用されている、簡便で、汚染の影響を受けにくい方法とした(図4)。標準品チャートを図9に示した。

#### (5) ハロ酢酸類について

管理型処分場などでは、処理水の塩素処理を行って放流している場合があり、ハロ酢酸類が生成されている可能性があることから、測定を行った。上水試験方法に従い、図5のフローで行った。標準品チャートを図10に示した。

## 2. 最終処分場について

今回分析を行った最終処分場は、延べ55ヶ所(管理型35、安定型20)であり、各処分場まわりの地下水54ヶ所についても分析を行った。また、処分場を管理型、安定型以外に、処理している廃棄物で分類すると、表4のようになる。これは非常に大まかな分類であるが、これに従って、各濃度の平均値(NDは0として計算)を求め、グラフにしたのが、図11、12である。図11は農薬類の結果であるが、農薬類はほとんど検出されなかった。一方、環境ホルモン類などでは、1,4-ジオキサン、4-tert-オクチルフェノール、ノニルフェノール、ビスフェノールA、DEHPなどが検出された。これらの物質は、放流水、浸透水、地下水について未規制であるが、水道水では、基準値、管理目標値が設定されている(オクチルフェノールを除く)。それらと各物質の検出濃度を比較すると、燃え殻系の廃棄物を埋め立てている管理型処分場のごく一部から高濃度が検出された影響で、1,4-ジオキサンが高い値となった。処分場での1,4-ジオキサンの基準はないが、高濃度で

あった事業所に対しては行政指導を行っている。その他の物質はすべて問題のないレベルであった。

処理廃棄物、処分場形態ごとに浸出状況を見ると、汚泥(水処理汚泥のみ)埋め立ては、管理型のみで、調査物質はすべて未検出であった。建設汚泥・廃材埋め立ては、管理型10、安定型3であり、主な検出物質としては、1,4-ジオキサン、ビスフェノールAが管理型で12ppb、5.5ppb安定型で0.4ppb、0.07ppb、地下水で3.0ppb、0.6ppb検出された。廃プラスチック埋め立ては、管理型3、安定型14であり、主な検出物質は1,4-ジオキサン、ビスフェノールA、DEHPであり、管理型で2.1ppb、ND、23ppb(ただし、DEHPは1件のみの値である)、安定型で1.7ppb、0.21ppb、2.5ppb検出された。地下水は0.9ppb、0.18ppb、NDであった。燃え殻埋め立ては、管理型15、安定型3であり、主な検出物質は1,4-ジオキサン、ビスフェノールAであり、管理型で960ppb、0.16ppb、安定型で43ppb、1.1ppb検出された。地下水からは2.4ppb、0.13ppb検出された。

全体的に検出頻度が高いのは、1,4-ジオキサン、ビスフェノールA、DEHPであった。ビスフェノールA、DEHPについては、分解性が高く<sup>15)</sup>、バッキ処理、凝集沈殿などで容易に除くことができると言われており<sup>5)16)</sup>、環境への影響は少ないと思われる。一方、1,4-ジオキサンについては、難分解性で、除去が難しいとされている。廃プラスチック、燃え殻埋め立て処分場からの検出濃度・頻度などから、廃プラスチックの加熱・圧縮、焼却時などに、生成されているのではないかと指摘もあるが、まだ明確にはされていない<sup>17)</sup>。最終処分場からの1,4-ジオキサンの流出については、高濃度のケースもあり、監視を継続する必要がある。

## まとめ

廃棄物最終処分場の処理水、浸出水、地下水について、農薬、環境ホルモン物質などについて調査を行い次のことがわかった。

- 1 農薬類についてはほとんど検出されなかった。
- 2 環境ホルモン類などでは、1,4-ジオキサン、ビスフェノールA、DEHPの検出頻度が多かった。
- 3 この傾向は、埋め立て廃棄物別にみると、廃プラスチック、燃え殻処分地で認められた。

- 4 1, 4-ジオキサン以外の物質については、水道水水質基準などから考えて、問題のないレベルであった。
- 5 1, 4-ジオキサンについては、ごく一部の処分場ではあるが、高濃度が検出され、今後も監視を継続する必要がある。

## 文献

- 1) 佐来栄治・早川修二・市岡高男・加藤進：河川水中のノニルフェノールおよびビスフェノールAの分析，三重県環境科学センター研究報告，19，13（1999）
- 2) 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，10，293（1999）
- 3) 朝倉宏・田中信壽・松藤敏彦：廃棄物埋立地浸出水中の外因性内分泌かく乱物質に関する研究，第12回廃棄物学会研究発表会講演論文集，1017（2001）
- 4) 行谷義治・鈴木茂・安原昭夫・毛利紫乃・山田正人・井上雄二：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，環境化学，12，817（2002）
- 5) 安原昭夫：最終処分場の内分泌攪乱化学物質の挙動と処理，環境技術，31，635（2002）
- 6) 福井博：最終処分場浸出水による地下水汚染の監視指標について，第13回廃棄物学会研究発表会講演論文集，1006（2002）
- 7) 浦瀬太郎・宮下健一朗：廃棄物処分場浸出水およびその処理過程で検出されるビスフェノール-Aの調査，第13回廃棄物学会研究発表会講演論文集，1023（2002）
- 8) 安原昭夫・鈴木茂・山本貴士・他：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，第13回廃棄物学会研究発表会講演論文集，1025（2002）
- 9) 安原昭夫・鈴木茂・山本貴士・他：廃棄物埋立地浸出水及び処理水中の無機成分及び含酸素化合物と含窒素化合物について(平成14年度調査結果)，第14回廃棄物学会研究発表会公演論文集，1141（2003）
- 10) 西村哲治・安藤正典・他：水道水源水域における1, 4-ジオキサンの実態，第37回日本水環境学会年会講演集，352（2003）
- 11) 西岡信浩・三好益美・久保正弘：固相抽出による1, 4-ジオキサンの分析法について，香川県環境研究センター所報，23，51（1998）
- 12) SHIMADZU APPLICATIONNEWS GC-MS No. M169
- 13) 久保正弘・三好益美・西岡信浩・塚本武・増井武彦：化学物質による汚染の調査手法に関する基礎的研究(第7報)，香川県環境研究センター所報，22，17（1997）
- 14) 日本水道協会編：上水試験方法2001年版，496
- 15) 牧平尚久・鄭眞淑・池道彦・藤田正憲・他：自然環境中におけるフタル酸エステル類の生分解性の評価，第36回日本水環境学会年会講演集，308（2002）
- 16) 朝倉宏・栗田祐希・松藤敏彦・田中信壽：浸出水処理プロセスにおける内分泌かく乱物質の処理特性に関する実験，第14回廃棄物学会研究発表会講演論文集，1105（2003）
- 17) 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」，65（2001）