

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-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

Methodology for exposure assessment of hazardous
chemicals from waste landfill

平成6～9年度
FY 1994～1997

NIES



NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

環境庁 国立環境研究所

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-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

Methodology for exposure assessment of hazardous
chemicals from waste landfill

平成6～9年度

FY 1994～1997

NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

環境庁 国立環境研究所

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」
(期間 平成6～9年度)

特別研究責任者：森田昌敏
特別研究幹事：白石寛明
報告書編集担当：白石寛明

序

本報告書は平成6年度から9年度の4年間にわたって実施した特別研究「廃棄物埋立処分に起因する有害物質暴露の評価方法に関する研究」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となってくる。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2年度から4年度まで実施した特別研究「有害廃棄物のモニタリングに関する研究」の成果を受けて、廃棄物の埋立処分に伴う有害物質の環境に対する負荷を明らかにし、そのリスク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。

ダイオキシンによる環境汚染が社会的に大きな関心を集めたこともあり、廃棄物処理に起因する有害物質に関する研究が活発に行われるようになってきた。しかし、ダイオキシンの発生源である焼却処理の研究が中心で、埋立処分についてはようやく研究者の目が向けられるようになってきたところで、これから活発な調査・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起因する有害物質のリスクについて検討したもので、わが国の埋立処分地に係る有害物質リスクの概要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法を検討するために、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様々な評価と批判をいただき、有害廃棄物のリスク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、地方自治体の多くの研究者の参加を得てプロジェクトチームを作って実施したものである。試料のサンプリングから多様な方法を用いた分析までをそれぞれ分担していただき、多大な労力をおかけした。また、大学から参加いただいた客員研究員にも、研究の推進にあたってご協力やご助言をいただいた。ここに深く感謝申し上げるとともに、今後とも本研究所の研究活動に、より一層のご支援をお願いする次第である。

平成11年3月

国立環境研究所

所長 大井 玄

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	埋立地に由来する汚染物質の検出法及び特定法の高度化	3
2.1.1	浸出水中の汚染物質等の検出法・同定率の向上	3
2.1.2	廃棄物埋立処分地から発生する揮発性物質に関する研究	10
2.1.3	廃棄物汚染の指標となる物質群に関する研究	18
2.2	埋立処分に係わる有害物質暴露量評価手法に関する研究	20
2.2.1	溶出試験による暴露量評価手法に関する研究	20
2.2.2	毒性物質の検索手法の開発	25
2.2.3	有害物質放出量評価に関する研究	28
2.3	モニタリング手法に関する開発	35
2.3.1	廃棄物埋立地浸出水の毒性評価手法に関する研究	35
2.3.2	環境分析試料「埋立地汚染土壌」の作製と応用	40
[資 料]		
I	研究の組織と研究課題の構成	49
1	研究の組織	49
2	研究課題と担当者	50
II	研究成果発表一覧	51
1	誌上発表	51
2	口頭発表	53

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、国際的にも越境汚染問題、発展途上国における大都市周辺のごみの山問題等、今後の人間活動の根幹にかかわ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、質的には多様化している。廃棄物の焼却処理については、高効率燃焼・排ガス対策などによる汚染対策に加え、ゴミ発電や熱電併給システムの導入などエネルギー源としての見直しがなされつつあるなど、焼却処理に伴う環境問題には解決の糸口が見えつつある。一方、焼却施設からの焼却残渣やプラスチック廃棄物(図1)など、焼却による減量化、プラスチック容器などのリサイクル率の向上などの努力にもかかわらず生じてくる廃棄物は、最終的には埋立処分せざるを得ない状況が存在する。しかし、埋立処分場から発生する浸出水・漏出水による周辺の水質汚染や、そこに含まれる有害物質による人や生態系への影響が懸念されるなど、埋立処分場をめぐる、様々な社会的な混乱が生じている。

。上水道の水質基準や水質、土壌や大気にかかわる環境基準の改訂に伴い、化学物質による環境汚染についての対策がとられ始めたが、埋立処分場の浸出水中に含まれる化合物の実体やその毒性については、ほとんど調査研究がなされていない。同様に、埋立処分場から発生する

有害な揮発性成分による大気を経由した環境汚染に関しても、情報がほとんど欠如しているのが実状である。また、過去の埋立地の再開発・再利用に伴う人や環境への影響についても未解明な状態である。このため、廃棄物の埋立処分に伴う有害物質の環境に対する負荷を明らかにし、そのリスクを評価するための新たな知見を提示する必要があると考えられる。

本特別研究では、有害物質の人や環境に対する影響を評価する上で不可欠な化学物質の環境濃度を測定するために、物理・化学的分離分析法の開発や適応の拡大をはかり、埋立処分場からの浸出水等の水を経由した環境への負荷、有害性のある揮発性成分の大気を経由した環境に対する負荷及びその影響を評価するための調査研究を行った。また、化学物質の個別分析では見過ごしている有害物質をモニタリングするために、簡便なバイオアッセイ法を開発を行った。

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) 埋立地に由来する汚染物質の検出法及び特定法の高度化

1) 浸出水中の汚染物質などの捕そく・同定率の向上
浸出水は含まれている有害化学物質として、廃棄物に含まれる化学物質だけではなく、埋立処理に伴い生成する物質などを対象とした。このため、できるだけ多くの物質が測定できるように、新たな測定法の実現を行う

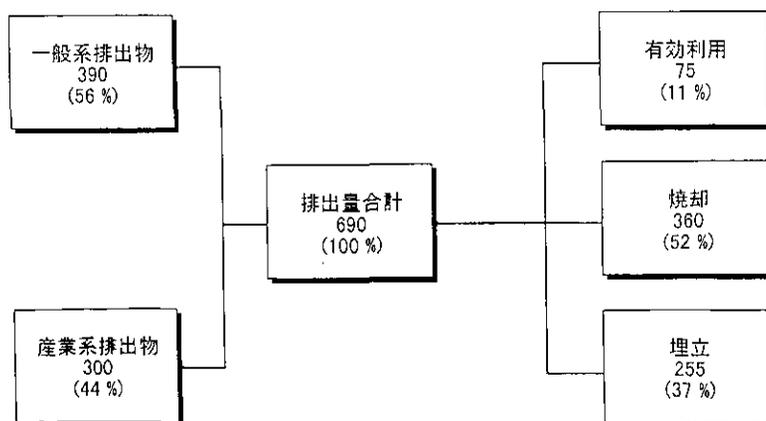


図1 プラスチック廃棄物の処理の状況
(単位：万トン/年1993年)

とともに、実際の浸出水の分析にこれを応用し、埋立処分場の浸出水中に含まれる成分の特徴を検討した。

2) 埋立地から発生する揮発性物質に関する研究

処分場から発生するガス中の揮発性物質のうち、揮発性有機化合物 (VOC) および水銀の測定法を開発し、実際の分析に応用することにより埋立処分場から発生する揮発成分の特徴を検討した。

3) 廃棄物汚染の指標となる物質群に関する研究

埋立処分場の浸出水中に存在する汚染物質は、一般環境中でも存在することがあるために、これらによる汚染がどこに由来するかを区別することは容易でない。このため、埋立処分に起因する汚染のマーカーにできる物質があるかどうかについて、浸出水中の濃度が高かったホウ素とジオキサンを対象に、実測値の統計的解析からその起源の検討を行った。

(2) 埋立処分ににかかわる有害物質暴露量評価手法に関する研究

1) 溶出試験による暴露量評価手法に関する研究

ビスフェノールAや無機塩類が、どのような廃棄物からどのような条件で溶出するのかについて溶出試験によって検討した。

2) 毒性物質の検索手法に関する研究

新たに開発した遺伝毒性試験法と機器分析法を用いた毒性物質の検索スキームを作成し、強い遺伝毒性を発現する浸出水へ適用し、この試験法がどの程度毒性物質の検索に適用可能なのか検討した。

3) 暴露量評価手法に関する研究

数種類の形態の異なる埋立処分地を対象として、ダイオキシン類の埋立処分場における実体の調査を行い、浸出水経由及び大気経由の放出量を評価した。また、廃棄物埋立処分場の浸出水の分析を行い、埋立処分に起因するダイオキシン類の特徴について考察した。

(3) モニタリング手法の開発

個別分析では対応できない有害物質をモニタリングする手法としてバイオアッセイ法の開発を行い、新たなモニタリング手法の開発を行った。精度管理された正確なデータ取得ができるように、埋立処分場に関する標準試料の作成を試みた。

(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おおいだ。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 埋立地に由来する汚染物質の検出法及び特定法の高度化

2.1.1 浸出水中の汚染物質等の検出法・同定率の向上

(1) 浸出水中の有機成分に関する研究

廃棄物埋立地浸出水中の有機成分による環境影響、健康影響を明らかにするためには、浸出水中に含まれている有機成分の全容を明らかにすることが必要である。しかしながら、我が国においては現在までこのような研究はあまりされておらず、わずかな部分の報告がされているのみである。そこで本特別研究では各地の廃棄物埋立地浸出水を幅広く採取し、地方自治体研究機関の分析化学者の協力で共同分析を実施した。

1994年度から1996年度に採取した浸出水中の有機成分をガスクロマトグラフィー質量分析計で分析を行った結果、埋立地の状況にあまり依存せず、共通的な化合物の存在することが明らかになってきた。

分析法としては微量の有機化合物を精度よく同定・定量するために、ガスクロマトグラフィー質量分析法（選択イオン検出法）を用いた。あらかじめ測定対象物質を約400成分選び出して分析を行ったが、半分以上の成分は検出されなかった。検出された物質は多環芳香族炭化水素、塩素化炭化水素（脂肪族及び芳香族）、カルボン酸エステル、高級アルデヒド、芳香族アルデヒド、高級アルコール、グリコール類、芳香族エーテル類、クロロアニソール類、ニトロ化合物、アルキルアニリン類、含窒素複素環化合物、酸アミド類、カルバメート系農薬、その他の農薬類であった。一方、検出限界付近で検出されたが、定量ができなかった物質群はアルキルフェノールなどであった。

ガスクロマトグラム上に強く現れるピークについて、その質量スペクトルを検索にかけたり、フラグメンテーション解析を行うなどして、同定することを試みたが、十分な成果を得るには至らなかった。

検出・定量された物質については、1994年度（採取場所：8カ所）と1995年度（採取場所：11カ所）の試料について十分な量のデータが得られたので、それらの結果について以下に述べる。検出された物質は1994年度が約190成分、1995年度が約140成分であった。いずれかの年度で、検出率（試料総数に対する検出された試料数の

割合）が50%以上で、かつ中央濃度値が50 ng/l以上の物質を表1に示した。

有機リン酸エステル類は難燃剤としてプラスチック製品に添加されており、水にも微量ながら溶けることから、浸出水中では高頻度、高濃度で検出されている。生体を構成しているリン酸エステル類と類似した構造を有していることから、毒性についてはあまりないと推測されている。

1,4-ジオキサンは化審法（化学物質審査及び製造等の規制に関する法律）で指定化学物質にリストされている物質で、浸出水からは高頻度かつ高濃度で検出されている。この物質は難分解性であるため、生物処理では除去されないと考えられる。日本の一般河川の水質・底質中からもジオキサンが検出されているが、この起源のひとつが浸出水である可能性は否定できない。このジオキサンがなぜ浸出水中から高頻度・高濃度で検出されるのか、という問題は不明のままである。工業的には溶剤として使用されることが多く、またトリクロロエタンの安定剤として使用されているが、これらの物質が各地の埋立地に捨てられているとは考えにくく、何らかの前駆体から化学的反応あるいは生物的代謝過程を経て生成したと考えるのが妥当である。

様々のフタル酸エステルが検出されているが、これらはプラスチックの可塑剤として昔から幅広く使用されてきた物質であり、埋立地の廃プラスチックから溶出してきたと考えられる。検出率や濃度については、分析の難しさのために、必ずしも分析精度はよくない。

ビスフェノールAとp-t-ブチルフェノールは酸化防止剤あるいは安定剤としてプラスチック類に添加されている物質で、高頻度・高濃度で検出されている。また、ビスフェノールAはポリカーボネートやエポキシ樹脂などの原料でもあり、未反応の原体が溶出したり、これらのプラスチック製品が加水分解してビスフェノールAが遊離される可能性がある。

いくつかの農薬が検出されているが、高濃度・高頻度で検出された農薬はBPMC（メチルカルバミン酸2-s-ブチルフェニル）だけである。この農薬は水稻の殺虫剤として広く使用されている。米国では多くの農薬が高濃度・高頻度で検出されており、日本の状況とはかなり異

表1 1994年度及び1995年度に採取した浸出水中で、検出頻度と中央濃度値が高かった有機成分

化合物名	1994年度		1995年度		プラスチック添加物
	検出率 (%)	中央濃度値 (ng/l)	検出率 (%)	中央濃度値 (ng/l)	
アニリン	100	113	90.9	1150	
トルイジン	87.5	124	90.9	696	
N-メチルアニリン	75	6	63.6	141	
N-エチルアニリン	37.5	14	72.7	106	
ジフェニルアミン	37.5	10	54.5	433	
2-クロロアニリン	100	38	72.7	747	
3-, 4-クロロアニリン		ND	54.5	298	
リン酸トリエチル	87.5	42	90.9	930	○
リン酸トリス(2-クロロエチル)	100	343	100	240	○
リン酸トリス(2-クロロプロピル)	87.5	603	100	3940	○
リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)	100	99	81.8	600	○
リン酸トリブチル	50	86	90.9	245	○
リン酸トリス(2-ブトキシエチル)	100	260	90.9	1100	○
リン酸トリフェニル	75	2	54.5	69	○
リン酸トリクレジル		ND	63.6	500	○
ナフタレン	87.5	33	81.8	300	
1-メチルナフタレン	100	61.3	72.7	65	
2-メチルナフタレン	100	101	36.4	6	
アセナフテン	87.5	3	54.5	60	
ベンゾチアゾール	100	83.6	81.8	152	○
1,4-ジオキサン	87.5	3900	90.9	31700	
カフェイン	87.5	517	45.5	307	
p-ジクロロベンゼン	62.5	51.5	81.8	40	
フェノール	75	140	72.7	82	
o-クレゾール	75	69.6		ND	
m-, p-クレゾール	62.5	430		ND	
p-t-ブチルフェノール	100	69.5	81.8	1800	○
ビスフェノールA	62.5	350	63.6	61400	○
2,6-ジ-t-ブチル-1,4-ベンゾキノン	87.5	216	72.7	1310	
シクロヘキサノン	37.5	259	81.8	369	
アセトフェノン	75	123	72.7	376	
ベンゾフェノン	75	24	90.9	243	
BPMC (農業)	75	53	63.6	170	
フタル酸ジメチル	50	120	45.5	300	○
フタル酸ジエチル	62.5	230	27.3	1600	○
フタル酸ジブチル	50	920	18.2	1800	○
フタル酸ジヘプチル	75	<1	81.8	200	○
フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)	12.5	2510	72.7	1350	○

(注) ND: 不検出。1994年度は8試料, 1995年度は11試料。
プラスチック添加物は該当欄に○印を付けている。

なっている。

米国の埋立地浸出水から高濃度・高頻度で見つかっているアニリンとそのアルキル置換体が日本の埋立地浸出水からも高濃度・高頻度で検出された。生体関連物質には含窒素化合物が多く含まれており、それらが埋立地の中で分解される過程でアニリン類が作られたかもしれない。

浸出水中から高濃度・高頻度で検出された成分のうち

の約4割が廃プラスチックの添加物であった。プラスチックは環境汚染とは無縁と考えられてきたが、この調査結果からは、プラスチック廃棄物が必ずしも環境汚染に無縁とはいえない状況が判明した。

外因性内分泌攪乱化学物質と言われている物質のいくつかは浸出水中から検出されている。外因性内分泌攪乱化学物質のリストがいくつかの機関から発表されているが、それらの間には一致していない部分がある。ここで

表2 浸出水中から検出された外因性内分泌攪乱化学物質

化合物名	1994年度		1995年度		備考
	検出率 (%)	中央濃度値 (ng/l) ^{*3}	検出率 (%)	中央濃度値 (ng/l)	
フェノール	75	140	72.7	82	2
p-t-ブチルフェノール	100	69.5	81.8	1800	1, 2
p-t-オクチルフェノール	37.5	0.4			1, 2
ビスフェノールA	62.5	350	63.6	61400	1, 2
ビフェニル-4-オール	50	24.8	63.6	21.0	2
1-ナフトール	37.5	223	36.4	64	2
2-ナフトール	37.5	222	36.4	33	2
2,4-ジクロロフェノール	62.5	43.9	81.8	16.0	1, 2
ベンゾフェノン	75	24	90.9	243	1, 2
アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)	27.3	100			1, 2
フタル酸ジメチル	50	120	45.5	300	2
フタル酸ジエチル	62.5	230	27.3	1600	1, 2
フタル酸ジブチル	50	920	18.2	1800	1, 2
フタル酸ジヘプチル	75	0.4	81.8	200	2
フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)	12.5	2510	72.7	1350	1, 2
ヘキサクロロベンゼン			81.8	0.030	1, 2
ベンゾ(a)ピレン	25	6.5			1
シマジン	37.5	1000	27.3	75	1
モリネート	37.5	34.0	36.4	47	2
アトラジン	25	89.6			1, 2
trans-クロルデン	25	0.8	90.9	0.108	1, 2
trans-ノナクロル			90.9	0.025	1, 2
ヘブタクロル			18.2	0.019	1, 2
ヘブタクロルエポキシド			9.1	0.16	1, 2
α-ヘキサクロロシクロヘキサン			81.8	0.13	1
β-ヘキサクロロシクロヘキサン			63.6	2.1	1, 2
γ-ヘキサクロロシクロヘキサン			54.5	0.074	1
δ-ヘキサクロロシクロヘキサン			63.6	0.069	1
p,p'-DDT			45.5	0.093	1, 2
o,p'-DDT			36.4	0.183	1, 2
p,p'-DDD			36.4	0.023	1, 2
o,p'-DDD			36.4	0.062	1, 2
p,p'-DDE			27.3	0.035	1, 2
o,p'-DDE			18.2	0.072	1, 2

(注) データの空白部分是不検出。1994年度は8試料, 1995年度は11試料。

備考欄: 1 環境庁の「環境ホルモン戦略計画 SPEED '98」で内分泌攪乱作用を有すると疑われる化学物質として記載してあるもの。但し、アルキルフェノールについてはC₄~C₉を該当物質としている。

2 日本化学工業協会及び日本化学物質安全・情報センター発行の「内分泌(エンドクリン)系に作用する化学物質に関する調査研究」で、内分泌攪乱物質の候補として記載してあるもの。

*3 検出されたサンプルについての中央値

は環境庁が公表している外因性内分泌攪乱化学物質リストと日本化学工業協会などがまとめた内分泌攪乱関連物質リストに記載された化合物について、浸出水中に検出されている状況を表2に示した。内分泌攪乱作用の強さがはっきりしていないので、濃度の大小は現時点ではリスク評価の資料としては役立たない。ビスフェノールAの内分泌攪乱作用はエストロジオールの約1万分の1程度ということなので、今すぐ危険な状態というわけではないと思われる。検出頻度が高い物質については、それ

が埋立処分にかかる普遍的な物質なのか、あるいはたまたま混入されたために検出されたものか、という判断が必要である。この観点から表2を眺めてみると、フェノール類、フタル酸エステル類、アジピン酸エステル、ベンゾフェノンはプラスチック添加物などに由来すると考えられ、埋立処分された廃プラスチックが主たる原因と推測される。一方、農薬類については、埋め立てられた解体により生じた木材などに含まれていたものが溶出してきたと考えられ、一般環境汚染による部分が大きいと思

われる。

浸出水中から検出・定量された有機成分を化合物群ごとにまとめてみると、浸出水の出所にはあまり関係なく、次のような共通のパターンを示すことがわかった。①炭化水素系化合物（ハロゲン化物も含めて）は非常に少ない。おそらく水溶解度が小さいために、固相への吸着が起こっているためであろう。②脂肪酸類、フェノール類の含有比率（80%以上）が極めて高い。③1,4-ジオキサンが高い含有率（数%）を示す。④各種の窒素化合物が合計で数%を占めており、これらは生物分解などでアニリン類になると思われる。⑤有機リン化合物が数%の含有率を示しており、プラスチック添加物の有機リン酸エステルが原因の大半を占めている。

いろいろな有機成分が浸出水中に含まれていることが明らかになったが、排水処理を行った場合にどの程度除去されるのか、という点については今後の課題として残されている。

全有機炭素計で浸出水中の炭素含有量を測定することができ、またガスクロマトグラフィーの水素炎イオン化検出器でガス化できる有機物の総量を測定した。この結果とガスクロマトグラフィー質量分析法で同定・定量した成分の合計量との関係を調べた結果を図2に示した。有機物量（炭素換算値）は浸出水の数～数百ppmであり、全有機炭素のせいぜい数%が同定されているに過ぎないことがわかった。この結果は米国で報告されている

ものほとんど同じ状況であった。また、有機炭素の大部分が不揮発性化合物として存在しているため、ガスクロマトグラフィー質量分析計では測定できない。このことは浸出水中の有機成分については大部分が不明の状態であることを意味している。

1995年度の試料について有機ハロゲン化合物の存在状態やグループ別含有比率を調べた。まず浸出水中のハロゲン（塩素）化合物の存在状態を図3に示した。全有機ハロゲン（AOX）と揮発性ハロゲン（POX）の間に相関は認められなかった。埋立地の状況によって、ハロゲン化合物の内容は様々であることがわかる。また、POXはAOXのごく一部にすぎないことから、有機ハロゲンについても、その大部分は不揮発性であることがわかる。このことはAOXの数%がガスクロマトグラフィーで分析できるという結果と一致している。同定・定量できた有機ハロゲンは大きく有機リン化合物、含窒素化合物、フェノール類、芳香族炭化水素に分けられる。それぞれの存在比率を図4に示した。浸出水の性格によってそれぞれ違いはあるが、平均的には有機リン化合物が大半を占めている。フェノール類は予想外に少なかった。

(2) 浸出水中の無機成分に関する研究

廃棄物埋立地には、様々な廃棄物が埋立処分されている。廃棄物の種類や投与比率、廃棄物の化学的、物理的性状だけでなく、埋立状況等が個々の埋立地によって千

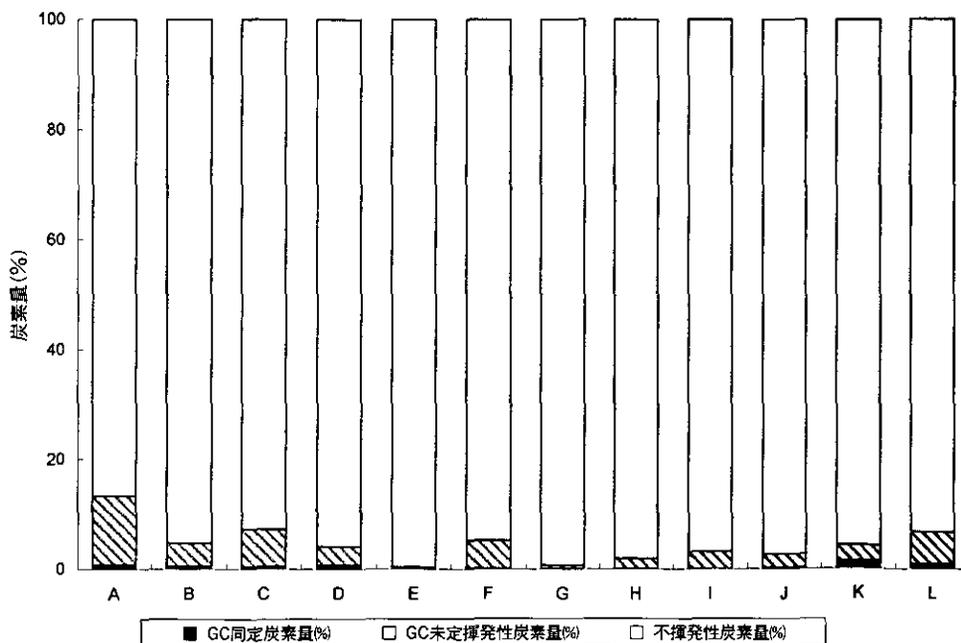


図2 TOC中の有機成分の種類

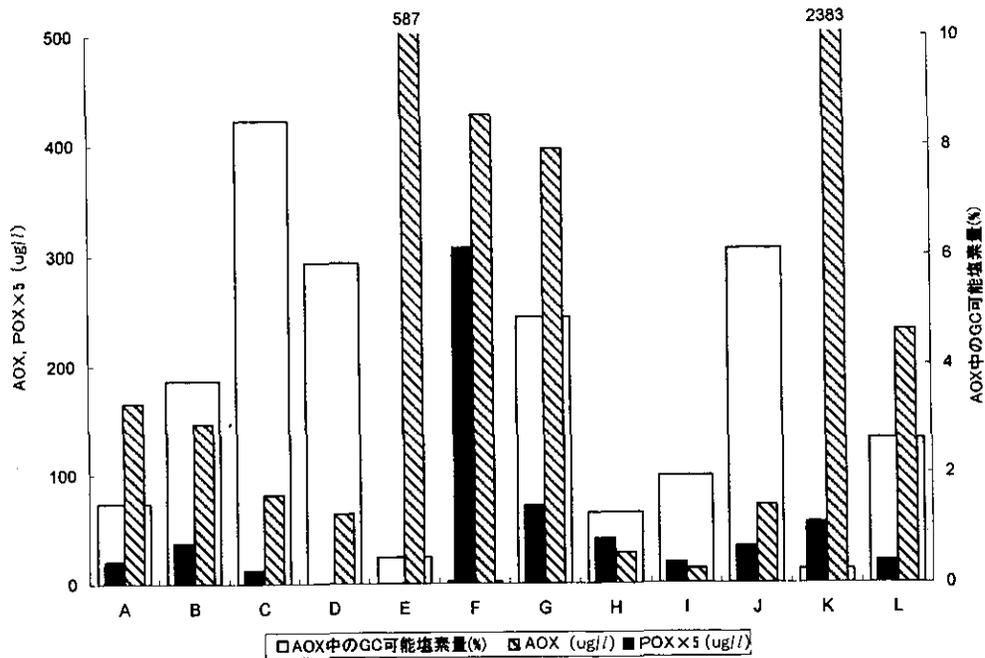


図3 浸出水中の塩素化合物の存在状態

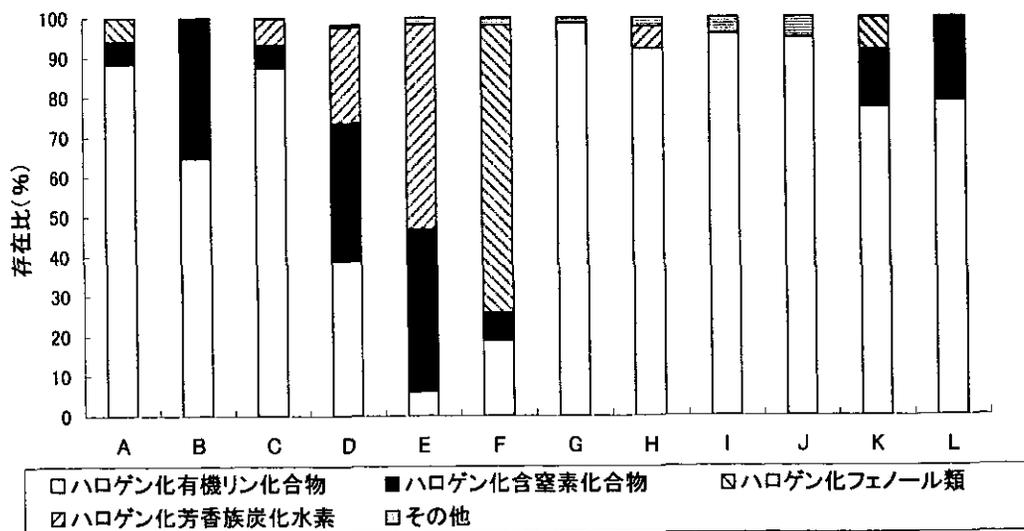


図4 ハロゲン化有機物のグループ別存在比率

差万別であり、埋立地浸出水中の化学成分組成もそのような状態を反映している。埋立処分された無機成分のうち、硝酸、アンモニア態、リン酸態等の化合物は浸出液中で生物活動に関与し消費されるが、その他の無機金属元素については、浸出水の化学性状に対応して、溶存状態で存在するか不溶性粒子態で存在する。浸出水中の無機イオン成分の総和と導電率 (EC) は密接な関係にあり、浸出水のおおまかな組成変動を素早く監視できるため、浸出水の管理に pH と導電率の常時モニタリングが利用

されており、それらに関する報告は、埋立地を実際に管理・管轄している地方自治体から時々公表されている。したがって、本節では、pH や EC よりも無機系元素に焦点をあてて述べることにする。また、前述したように、埋立地や投入廃棄物の性状を本プロジェクトで対象とした個々の埋立地について詳細に調査報告することは不可能に近いので、調査した年度ごとの平均値から典型的な埋立地像を描くことを目的としてまとめた。

対象となる浸出水は、有機成分の分析に使われたもの

と同じ試料で、1994～1996年の3年間にわたり採取した28例(同一埋立地の試料でも年度が異なる場合は別の試料とした)である。試料採取後、冷温状態にて輸送した試料を、5℃冷暗所に保存した。保存期間は、最長でも1カ月を超えないようにした。各試料については、保存冷暗所で60 l入る水槽に入れ均一混合後2 lずつポリプロピレン製試料ビンに分取した。分取した試料は、無機分析を担当する複数の分析機関にそれぞれ冷温状態で送られた。国立環境研究所では、孔径0.45 μm(1994年度)および0.2 μm(1995, 1996年度)のメンブランフィルター(UltiporeN 66, 米国 Pall 社製)を用いてろ過後、浸出水中の溶存態成分をイオンクロマトグラフィー(DIONEX 社製, Model 100)およびICP 発光分析装置(Thermo-Jarrell 社製, Plasmatrace 61 E)およびICP 質量分析装置(Yokogawa 社製, HP 4500)を用いて分析をした。ろ紙上に捕そくした不溶性成分については、混酸(HNO₃+HClO₄+HF)分解後、ICP 発光分析法によって分析した。

1994～1996年の3年間にわたる埋立地浸出水の分析結果をまとめたのが表3～7である。ただし、表は1994

表4 溶存性成分の平均値(1995年度共通試料)

(単位: mg/l)

	濃度範囲		検出数 n	平均値 ¹⁾ mg/l
	MAX	MIN		
Cl	10400	9.1	11	2840
NO ₃	91.6	< 0.5	7	34.1
PO ₄	< 0.1	< 0.1	0	< 0.1
SO ₄	1410	12.8	11	320
Al	< 0.05	< 0.05	0	< 0.05
As	0.0025	< 0.001	5	0.0015
B	83.9	0.13	11	10.0
Ba	4.38	0.05	11	1.22
Ca	892	0.15	11	178
Cd	< 0.005	< 0.005	0	< 0.005
Co	< 0.003	< 0.003	0	< 0.003
Cr	< 0.005	< 0.005	0	< 0.005
Cu	< 0.005	< 0.005	0	< 0.005
Fe	5.70	< 0.005	5	1.52
K	566	5.50	11	185
Mg	88.5	3.80	11	41.4
Mn	4.43	< 0.005	8	2.09
Mo	< 0.01	< 0.01	0	< 0.01
Na	5900	66	11	1760
Ni	0.96	< 0.005	3	0.504
P	1.40	< 0.1	1	1.40
Pb	< 0.02	< 0.02	0	< 0.02
Sc	< 0.003	< 0.003	0	< 0.003
Sr	3.21	0.430	11	1.37
Ti	< 0.002	< 0.002	0	< 0.002
V	< 0.005	< 0.005	0	< 0.005
Zn	0.03	< 0.003	2	0.030

注¹⁾ 検出できたものの平均

表3 溶存性成分の平均値(1994年度共通試料)

(単位: mg/l)

	濃度範囲		検出数 n	平均値 ¹⁾ mg/l
	MAX	MIN		
Cl	10800	49.6	7	3810
NO ₃	51.5	< 0.5	3	27.1
PO ₄	0.048	0.002	7	0.0157
SO ₄	1460	< 0.5	6	597
Al	6.2	0.2	7	1.40
As	0.027	< 0.001	3	0.01
B	30	0.63	7	6.05
Ba	3.7	0.14	7	1.36
Ca	1500	68	7	578
Cd	< 0.005	< 0.005	0	< 0.005
Co	< 0.003	< 0.003	0	< 0.003
Cr	< 0.005	< 0.005	0	< 0.005
Cu	0.1	< 0.005	3	0.0767
Fe	0.43	< 0.005	6	0.193
K	1900	8	7	577
Mg	120	0.4	7	52.6
Mn	11	0.01	7	2.57
Mo	3.3	< 0.01	2	2.3
Na	4700	59	7	1830
Ni	< 0.005	< 0.005	0	< 0.005
P	< 0.1	< 0.1	0	< 0.1
Pb	< 0.02	< 0.02	0	< 0.02
Sc	< 0.003	< 0.003	0	< 0.003
Sr	16	0.35	7	4.24
Ti	< 0.002	< 0.002	0	< 0.002
V	0.8	< 0.005	3	0.4
Zn	0.1	< 0.003	1	0.1

注¹⁾ 検出できたものの平均

表5 不溶性成分の平均値(1995年度共通試料)

(単位: mg/l)

	濃度範囲		検出数 n	平均値 ¹⁾ mg/l
	MAX	MIN		
Al	1.98	0.0122	11	0.258
As	0.020	0.0018	11	0.007
Ba	0.247	0.0030	11	0.038
Ca	3.54	0.109	11	0.909
Cd	< 0.0003	< 0.0003	0	< 0.0003
Co	0.001	< 0.0001	1	0.001
Cr	0.005	< 0.0003	8	0.001
Cu	0.055	0.0005	11	0.008
Fe	16.1	0.116	11	3.57
K	0.629	0.003	11	0.138
Mg	0.127	0.0131	11	0.061
Mn	0.334	0.0019	11	0.106
Mo	0.0007	< 0.0003	1	0.001
Na	1.35	0.016	11	0.366
Ni	0.0007	< 0.0001	2	0.001
P	0.287	0.0121	11	0.081
Pb	0.017	< 0.0003	5	0.005
Sc	0.0002	< 0.0001	1	0.0002
Sr	0.029	0.0012	11	0.007
Ti	0.049	0.0014	11	0.008
V	0.0104	0.0003	11	0.002
Zn	0.455	0.0019	11	0.061

注¹⁾ 検出できたものの平均

表6 溶存性成分の平均値 (1996年度の共通試験)

(単位: mg/l)

	濃度範囲		検出数 n	平均 ¹⁾ mg/l
	MAX	MIN		
Cl	8610	25.4	10	2750
NO ₃	129	2.19	10	33.1
PO ₄	< 0.1	< 0.1	0	< 0.1
SO ₄ ²⁻	1070	11.0	10	227
Al	0.059	< 0.05	1	0.059
As	0.028	< 0.001	8	0.011
B	26.1	0.21	10	6.00
Ba	1.11	0.024	10	0.434
Ca	1310	38.5	10	312
Cd	< 0.005	< 0.005	0	< 0.005
Co	0.007	< 0.003	4	0.006
Cr	0.253	< 0.005	4	0.075
Cu	0.065	< 0.005	7	0.022
Fe	2.09	< 0.005	9	0.306
K	1670	4.73	10	383
Mg	96.4	3.77	10	48.8
Mn	3.67	0.004	10	0.817
Mo	2.63	< 0.01	4	0.884
Na	3540	< 33.4	10	1410
Ni	0.103	< 0.005	7	0.041
P	1.82	< 0.1	2	1.06
Pb	< 0.02	< 0.02	0	< 0.02
Sc	< 0.003	< 0.003	0	< 0.003
Sr	17.8	0.324	10	2.81
Ti	0.15	< 0.002	2	0.078
V	0.119	< 0.005	2	0.106
Zn	0.134	0.004	10	0.044

注¹⁾検出できたものの平均

表7 不溶性成分の平均値 (1996年度の共通試験)

(単位: mg/l)

	濃度範囲		検出数 n	平均値 ¹⁾ mg/l
	MAX	MIN		
Al	0.878	0.009	10	0.125
As	0.0803	0.0007	10	0.01
Ba	0.111	0.0013	10	0.0382
Ca	2.20	0.144	10	0.785
Cd	0.0019	< 0.0001	2	0.0013
Co	0.001	< 0.0001	2	0.0008
Cr	0.0378	< 0.0002	6	0.0095
Cu	0.0937	0.0004	10	0.0201
Fe	9.12	0.238	10	2.99
K	0.233	0.0044	10	0.0725
Mg	0.148	0.0103	10	0.0671
Mn	0.05	0.0042	10	0.0168
Mo	0.0061	< 0.0004	1	0.0061
Na	1.075	0.0006	10	0.226
Ni	0.0088	< 0.0001	2	0.0062
P	0.676	0.0118	10	0.201
Pb	0.0082	< 0.0007	9	0.0027
Sc	< 0.0001	< 0.0001	0	< 0.0001
Sr	0.0221	0.0007	10	0.0081
Ti	0.0229	0.0005	10	0.0065
V	0.0040	0.0001	10	0.0012
Zn	0.0920	0.0026	10	0.0236

注¹⁾検出できたものの平均

年7試料(管理型6カ所,安定型1カ所),1995年11試料(管理型9カ所,安定型2カ所),1996年10試料(管理型9カ所,安定型1カ所)であったが,管理型と安定型を区別せず,埋立地浸出水を大括りする形でまとめたものである。

各年度の溶存性成分については,表3,4,6にまとめた。年度ごとに調査した埋立地浸出水の無機成分について,最大値濃度と最小値濃度,検出(定量)できたものの数および検出データの平均値をそれぞれまとめた。3年にわたるどの年度の試料でも,4種類の陰イオン成分(Cl⁻,NO₃⁻,PO₄³⁻,SO₄²⁻)の平均濃度は,Cl>SO₄>NO₃>PO₄の順であった。最大値と最小値の範囲を見ると,どの年度においても,PO₄を除き,Cl,SO₄,NO₃が2~3桁の範囲にあった。検出率では,ClとSO₄(1994年の1例除く)がどの年度でも検出されているのに対し,NO₃は,1994,1995年度とも5割であった。これらの結果から,埋立地浸出水中の主要陰イオン成分は,Cl,SO₄,NO₃であり,埋立地によってその濃度が著しく異なることがわかった。特に注目すべきは,ClとSO₄の平均濃度があまり変わらず,埋立地によってはSO₄濃度がCl濃度を上回ることもあった。これは通常の河川水や地下水では見られない大きな特徴である。

アルカリ,アルカリ土類元素は,すべての浸出水で検出されており,濃度範囲は,2~3桁にわたっていた。どの年度の平均値でも,Na濃度が最も高く,ついで,Ca,K,Mg濃度の順となる。通常の河川水や地下水では,NaとCa濃度が同程度で,Mg,K濃度が,それら2元素よりも半桁~1桁低く,海水では,Na>Mg>Ca,Kの順である。このような環境水と比べると,浸出水は,K濃度が他のアルカリ,アルカリ土類元素に比較して濃度が高い特徴が認められた。

AlからZnまでの元素では,B,Ba,SrおよびMnが,どの年度においても検出率100%であった。また,Feも100%近い検出率であった。これら元素の濃度は2~3桁の範囲で変動しており,平均値はいずれも0.1~1ppm範囲であった。その他の微量元素についても,平均値は,年度ごとに1桁以上の変動を示し,濃度変動が大きいことは,埋立地の特徴と思われた。また,濃度の最大値が高濃度を示す場合もあった。

本特別研究で調査した埋立地浸出水は,場所,天候など採取条件が異なるうえ,全国に数多くある埋立処分場のパーセント以下の調査に過ぎないため,一般化するに

は不確実な要素が多い。しかし、溶存性無機成分の平均値から見ると、硫酸イオン濃度とカリウムイオン濃度が他の主要成分濃度に対して高いというおおまかな特徴が認められた。これら全成分は有害な成分ではないが、埋立処分場浸出水のトレーサーとして利用可能かも知れない。

浸出水中の不溶性成分についての分析結果が、表5、7である。なお、1994年度については、ろ紙孔径が異なるため解析から除いた。不溶性成分のうち、最も濃度が高かったのは、Feであった。1995年度と1996年度の不溶性成分の色を写真1、2に示したが、ほとんどが酸化鉄様の茶系色であり、この分析結果を裏付けている。同年度の各元素の溶存濃度と比較すると、As, Cr, Cu, Pb, Zn等、多くの微量成分で不溶性濃度の方が高く、浸出水中での懸濁粒子態で存在する量が無視できないことがわかった。Feの粒子化過程においてAs等多種類の微量成分が抱き込まれた(共沈)結果と思われる。これら粒子態は、浸出水中の濃度が低いけれども底泥中に徐々に堆積するので、浸出水のpH等の変化によっては溶存性濃度に思わぬ影響を与える可能性もあり、今後の研究課題の一つであろう。

2.1.2 廃棄物埋立処分地から発生する揮発性物質に関する研究

(1) 埋立処分場の発生ガス中の揮発性有機化合物に関する研究

埋立地においては、埋め立てられる廃棄物の種類及び埋立地の物理・化学的形態により、好氣的酸化状態から嫌氣的還元状態まで様々な状態で分解が起こり、二酸化炭素やメタン等の気体の発生が見られることは良く知られている。また、分解による発熱に伴い廃棄物に含まれる可能性のあるトリクレン・パークレンなどの低沸点有機溶剤等が揮発することが考えられる。埋立処分場ガス中の揮発性有機化合物(VOC)をガス抜き坑より真空ビン(キャニスター)で捕集し、米国EPAのTO-14法に記載されている物質のうち、フロン11などの低沸点化合物を除く32成分の測定を行い、埋立処分場において発生ガス中の揮発性有機化合物の特徴について検討した。

発生ガスの採取は、水飽和の高純度窒素を150 Kpa程度に加圧後、ターボポンプによる真空引きという洗浄操作を3回繰り返したステンレス製キャニスター(Summa処理、6 l)を用いた。キャニスターはサンプ

リングの前日に真空引きしておき、キャニスターに接続したテフロンチューブ(外形1/4インチ)を埋立処分場のガス抜き坑にさし込み、キャニスターの真空バルブを開くことで坑内のガスを大気圧まで吸引するという方法を採用した。発生ガス温度や湿度が高い地点では、過塩素酸マグネシウムを充てんしたガラス製のU字管により水分を除去する必要があった。

VOCの濃縮には、TO-14法に従い、Autosampler付低温濃縮装置(3550 A Cryogenic Concentrator, Nutech; USA)を用いた。キャニスターに採取された発生ガスは吸引ポンプとマスフローコントローラーにより40 ml/minに流量調節され、ナフィオン(イオン交換基性ポリマー)管で乾燥後、液体窒素により-180°Cに冷却したガラスビーズを充てんしたニッケル製のトラップ管を通過させた。トラップ管中に濃縮された発生ガス中のVOCは、150°Cで加熱脱着し、165°Cの冷却したCryofocusに再濃縮した後、190°Cまで急速加熱した。キャリアガス流量は1.5 ml/min、インターフェース温度は280°Cとした。キャピラリーカラムにはTC-AQUATIC(内径0.25 mm、長さ60 m、膜厚1 µm、GL Science)を用いた。カラム槽温度は、40°Cで3分間保持、4°C/minで200°Cまで上昇後、200°Cで1分間保持した。二酸化炭素含量が高い発生ガスの分析においては、この方法では、低沸点成分が二酸化炭素の妨害を受けて測定できない場合があり、定量対象とした成分は、米国EPAのTO-14法に記載されている物質のうち、フロン11などの低沸点化合物を除く32成分とした。

表8に調査した処分場とガスの温度、流量を示した。

表8 発生ガス調査地点の一覧

番号	埋立物	埋立状況	流量(m/sec)	温度	採取日
1	一廃(管理型)	埋立中	0.7	31	1997/5/13
			2	40	
			0.7	31	
2	一廃(管理型)	埋立中	3	70	1997/9/29
			2.8	27	
3	一廃(管理型)	93年終了	0.19	23	1997/11/6
4	一廃(管理型)	90年終了	0.1	13	1997/2/4
			0.15	10	
5	産廃(管理型)	埋立中	1	27	1997/11/6
			0.4	23	
6	産廃(管理型)	93年終了	0.2	12	1997/2/4
			0.5	14	
7	産廃(安定型)	90年終了	0.2	28	1996/5/23
			0.25	29	
			0.4	44	
			0.31	43	1997/2/4
			0.63	17	
			0.6	31	
			0.3	35	



95-1
管理型



95-3
管理型



95-4
管理型



95-5
管理型



95-6
管理型



95-7
管理型



95-8
安定型



95-9
管理型



95-10
安定型



95-11
管理型



95-12
管理型



95-13
管理型

写真1 埋立地浸出水中の粒子状物質（1995年度共通試料）



96-1
安定型



96-2
管理型



96-3
管理型



96-4
管理型



96-5
管理型



96-6
管理型



96-7
管理型



96-8
管理型



96-9
管理型



96-10
管理型



写真2 埋立地浸出水中の粒子状物質 (1996年度共通試料)

調査地点の発生ガスは、口径 100~200 mm の小口径のパイプから放出されており、流速も少なく、ガスの発生量は大きくなかった。GC/MS により測定されたクロマトグラムの例を図 5 に示す。クロマトグラムは、測定地点によって大きく異なり、廃棄物処分場に共通のパターンは見いだせなかったが、発生ガスの温度が高い場合に高濃度で検出されることが多く、埋立終了後で、ガスの発生が少ない地点では、周辺大気濃度にほとんど同じであった。測定した 32 成分中に高濃度で検出された物質は、脂肪族塩素化合物では、1,1-ジクロロエタン ($615 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、クロロホルム ($620 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、1,2-ジクロロエチレン ($427 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、1,2-ジクロロエタン ($243 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、トリクロロエチレン ($676 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、テトラクロロエチレン ($198 \mu\text{g}/\text{m}^3$) などであった。アルキルベンゼン類では、ベンゼン ($12300 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、トルエン ($14400 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、エチルベンゼン ($11500 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、キシレン (m, p- ; $3590 \mu\text{g}/\text{m}^3$, o- ; $3020 \mu\text{g}/\text{m}^3$) などであり、周辺大気と比較して 2~3 桁ほど高濃度の発生ガスが見受けられた。クロロベンゼン類では、クロロベンゼン ($431 \mu\text{g}/\text{m}^3$) の濃度が高い傾向にあった (表 9)。

図 6 に塩化ベンゼン類の埋立処分場発生ガスと室内空气中 (つくば市周辺での一般家庭平均値) の濃度を示した。塩化ベンゼン類は、室内空气中では殺虫剤のジクロロベンゼンが高い濃度で検出されるが、埋立処分場発生

ガスではクロロベンゼンの濃度が他と比べて高い傾向があり、焼却灰との関連が示唆された。図 7 に塩化アルカン類の埋立処分場発生ガス中の濃度と室内空气中の濃度を示した。ガスの発生が認められる地点の四塩化炭素は周辺大気より低濃度であった。これは、ガスの発生に伴う希釈の効果と思われる。また、ジクロロエタンなど炭素数が 2 の化合物の濃度が高い傾向が見られた。同様に、アルキルベンゼン類の室内空気との比較では、埋立処分場発生ガスのエチルベンゼンが相対的に高い傾向があった (図 8)。エチルベンゼンは改質系キシレン (化学原料に使われる) に比べ分解系キシレン (シンナー溶剤など溶剤に使用される) に相対的に多く含まれるといわれ、溶剤系の廃棄物に由来しているのかもしれない。

大気環境基準のあるトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンおよびベンゼンで観測された最高濃度は、それぞれ、 $676 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (大気環境基準値 : $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、 $198 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($200 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、および、 $12300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) であり、ベンゼン濃度が高い場合があった。しかし、表 10 に示すように、環境への負荷量は、ガスの発生量が少ないため、高濃度のガスであったとしても、トリクロロエチレン (1.3 kg/年・処分場)、テトラクロロエチレン (0.4 kg/年・処分場)、ベンゼン (20 kg/年・処分場) 程度にしかならず、埋立処分場からの発生量は、他の発生源と比較して非常に少ないことがわかった。

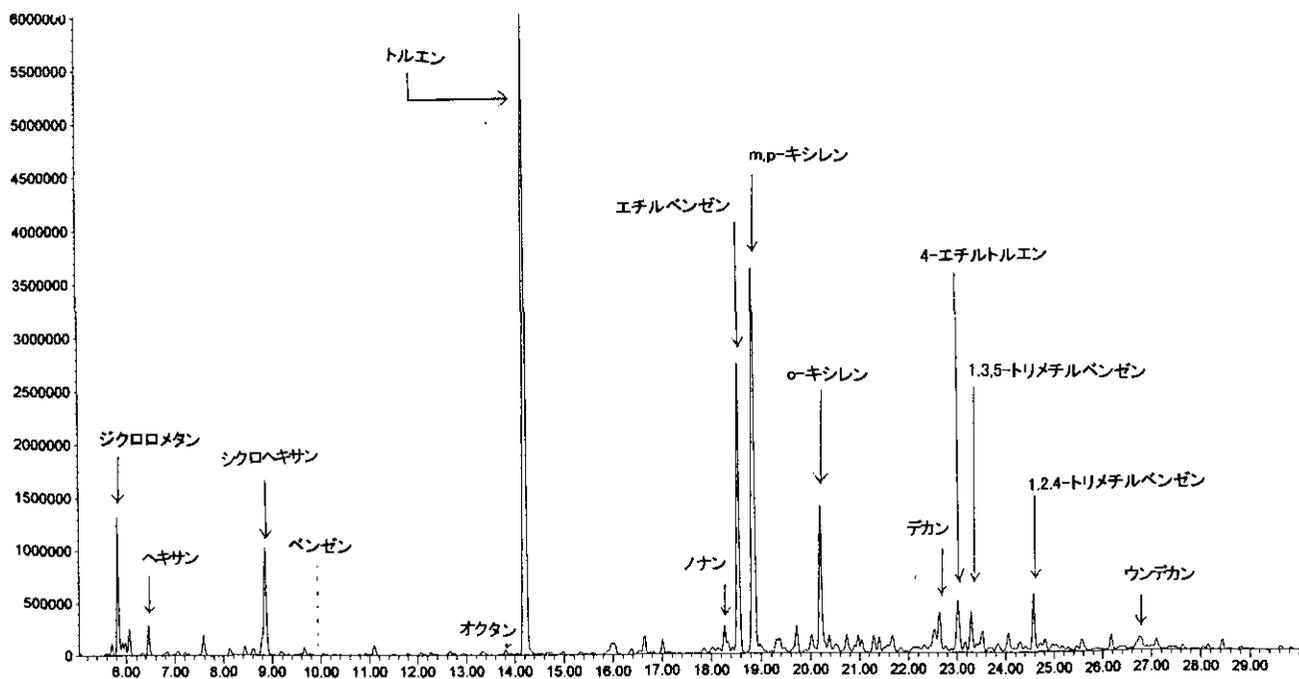


図 5 埋立処分場発生ガスのGC/MSクロマトグラム例

表9 埋立処分場発生ガス中の揮発性有機化合物濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

処分場	1	1*	2	3	4	5	6	7
処分場の種類	一廃	一廃	一廃	一廃	一廃	産廃(管)	産廃(管)	産廃(安)
ガス温度($^{\circ}\text{C}$)	31	40	70	30	12	30	12	43
ジクロロメタン	1120	0.4	369	0.6	0.2	1.6	0.7	-
1,1-ジクロロエタン	16	-	79	0.4	0.3	3.2	-	615
クロホルム	33	-	620	3.0	2.2	4.6	1.0	-
1,1,1-トリクロロエタン	1.8	-	57	2.5	0.2	1.8	0.4	0
四塩化炭素	-	-	20	0.9	0.1	0.8	0.3	-
1,2-ジクロロプロパン	-	-	27	0.5	-	0.3	-	1
1,1-ジクロロエチレン	-	6.2	-	0.3	-	0.4	-	12
1,2-ジクロロエチレン	-	427	4	0.4	0.5	1.5	-	131
1,2-ジクロロエタン	4.5	-	243	0.4	-	0.4	-	15
トリクロロエチレン (200)	-	676	83	3.2	0.6	4.9	0.2	8.2
テトラクロロエチレン (200)	10	198	62	13	0.9	9.0	1.2	6.8
ベンゼン (3)	7.1	2.5	12300	0.5	26	1.3	0.7	798
トルエン	2220	35	14400	1.1	3.7	3.9	1.5	70
エチルベンゼン	772	15	11500	0.7	21	1.0	1.6	2770
m,p-キシレン	1450	17	3590	1.0	14	1.1	1.4	1380
o-キシレン	419	9.6	3020	0.5	4.6	0.4	0.5	241
スチレン	4.4	-	127	3.1	0.3	0.2	0.1	6.0
4-エチルトルエン	192	13	2110	0.06	5.2	-	0.3	409
1,3,5-トリメチルベンゼン	125	6.5	1070	0.5	5.2	0.3	0.4	183
1,2,4-トリメチルベンゼン	199	22	2390	0.5	13	0.3	0.7	832
クロロベンゼン	-	3.1	431	0.4	43	0.3	0.1	90
m-ジクロロベンゼン	-	-	267	0.5	0.6	0.3	-	3.6
p-ジクロロベンゼン	3.7	3.6	1410	1.1	71	0.3	0.4	37
o-ジクロロベンゼン	-	0.5	1620	0.4	1.5	0.3	-	13
1,2,4-トリクロロベンゼン	-	-	477	0.1	0.8	0.1	-	2.4

()内は、大気環境基準 (管)：管理型、(安)：安全型

*：調査のために埋立地の深部より採取したガスで、排出はされていない。

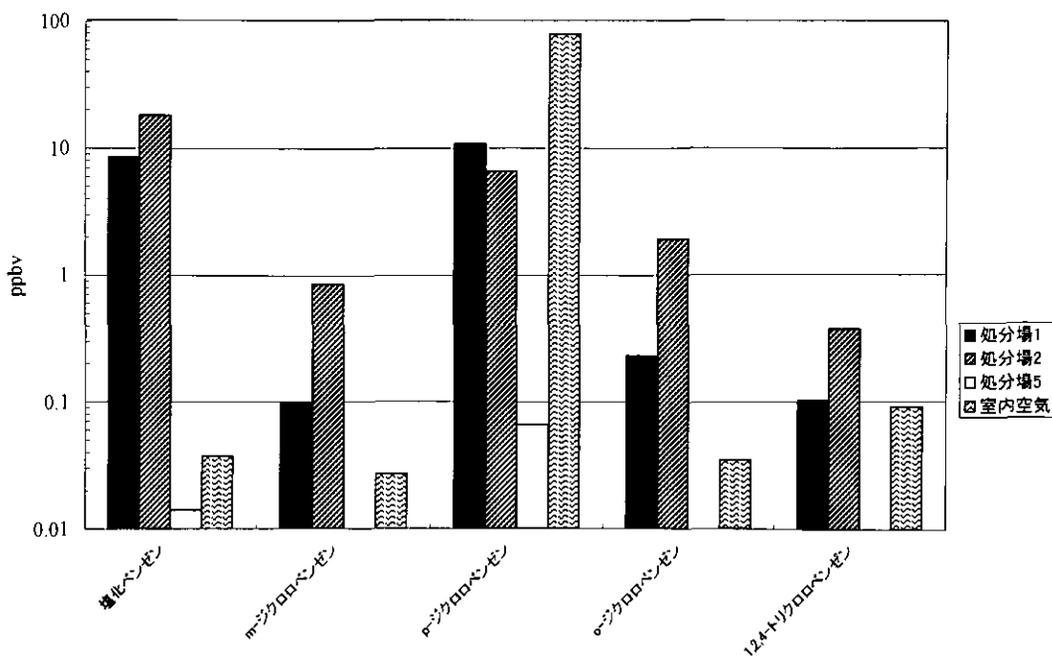


図6 埋立処分場発生ガスと室内空気中の塩化ベンゼン

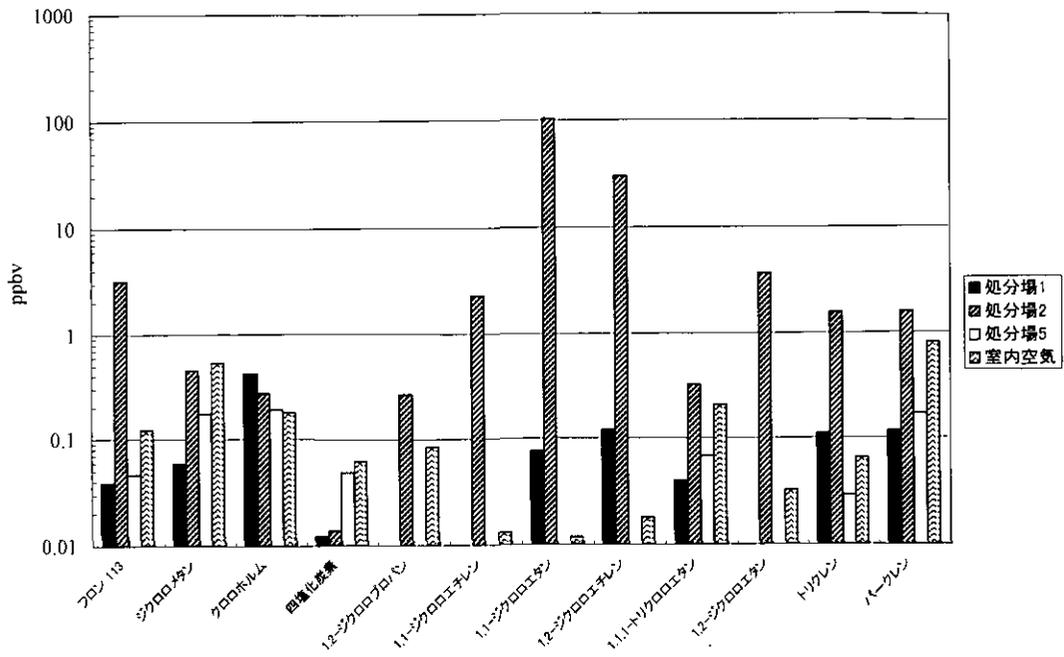


図7 埋立処分場発生ガスと室内空気中の塩素系化合物

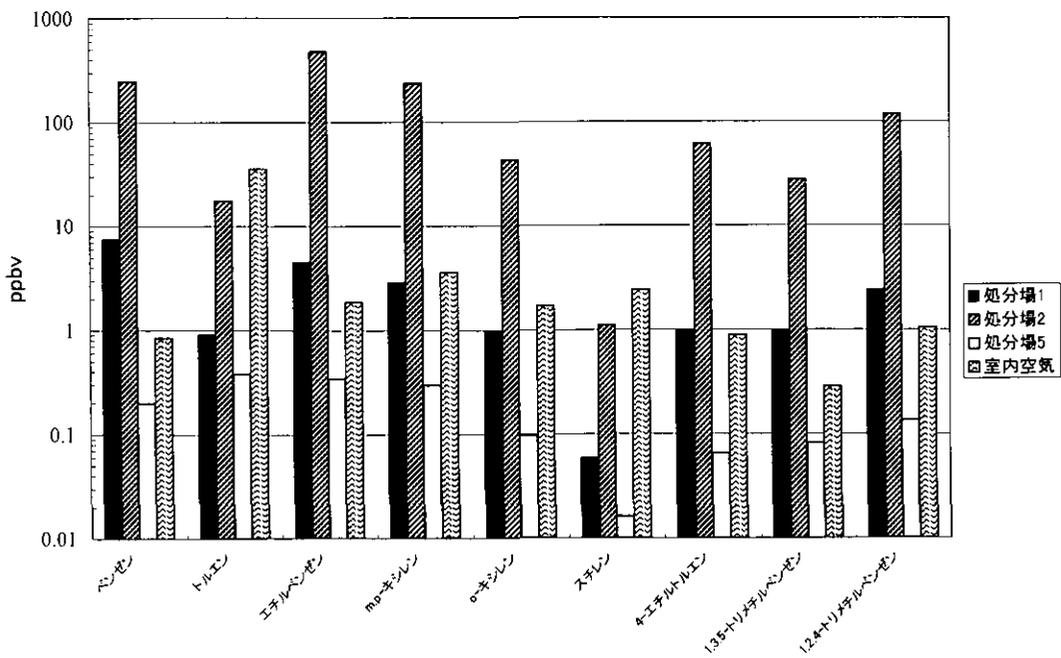


図8 埋立処分場発生ガスと室内空気中の芳香族化合物

表10 ガス抜き坑から発生する揮発性有機化合物量 (g/年)

処分場コード	1	2	3	4	5	6	7
処分場の種類	一廃	一廃	一廃	一廃	産廃(管理)	産廃(管理)	産廃(安定)
埋立中	○	○			○		
ジクロロメタン	800	600	5	0.01	10	0.1	1
クロロホルム	20	1000	20	0.1	6	0.1	1
1,1,1-トリクロロエタン	1	90	20	0.01	1	0.03	1
四塩化炭素	-	30	7	0.01	1	0.03	0
1,2-ジクロロエタン	3	400	3	-	5	-	5
1,2-ジクロロプロパン	-	50	4	-	3	-	0
1,1-ジクロロエチレン	11	-	3	-	1	-	3
1,1-ジクロロエタン	10	130	3	0.02	7	-	100
1,2-ジクロロエチレン	700	6	3	0.03	3	-	50
トリクロロエチレン	900	140	20	0.04	20	0.01	3
テトラクロロエチレン	200	100	100	0.05	7	0.1	4
ベンゼン	12	21000	4	2	8	0.1	300
トルエン	1500	24000	8	0.2	300	0.1	30
エチルベンゼン	500	19000	5	1	20	0.1	800
m,p-キシレン	800	6000	8	1	10	0.1	400
o-キシレン	200	5000	4	0.3	4	0.04	70
スチレン	2	200	4	0.02	-	0.01	2
4-エチルトルエン	100	3500	0.4	0.3	-	0.03	100
1,3,5-トリメチルベンゼン	70	2000	4	0.3	-	0.04	50
1,2,4-トリメチルベンゼン	100	4000	4	1	-	0.1	200
クロロベンゼン	5	700	3.4	3	-	0.01	30
m-ジクロロベンゼン	-	400	3.4	0.04	-	-	2
p-ジクロロベンゼン	6	24000	8.1	4	0.2	0.04	15
o-ジクロロベンゼン	1	3000	3.4	0.09	-	-	4
1,2,4-トリクロロベンゼン	-	800	0.7	0.05	-	-	1

(2) 気中水銀測定用パッシブサンプラーの開発と応用
 一般大気中の水銀濃度は数 ng/m³であるが、地熱地帯や廃棄物処分場では土壌面近くにおけるガス状水銀濃度がそれよりも1桁以上高いことが知られている。これらガス状水銀は、大部分が無機金属状態であるが、有機金属状態での存在も知られているとおり、環境中で形態が変化しやすい元素と言われている。水銀は、毒性の強い元素の一つであり、その大気環境中での放出から除去過程を調査することは、非常に重要である。ところが、様々な発生源からのガス状水銀を測定しようとするとき、スペースや電源の制約があり、広範囲にわたる調査が難しいことが多い。特に埋立地は、人里離れた場所にあることが多く、電源を必要とするような装置を持ち込むことが難しい。また、廃棄物処分に従事する人々の暴露量調査を目的とするときも、作業に支障のない程度の軽量短小型（たとえば、万年筆のようなもの）のサンプラーが有用である。そのような異なる目的に対応できるようなパッシブサンプラーの改良/開発を目的として基礎データを収集し、新型パッシブサンプラーの性能を明らかにした。また、この新型パッシブサンプラーを用いて実埋立処分地上の水銀濃度の測定をした。

改良型パッシブサンプラーの概略を図9に示す。捕集

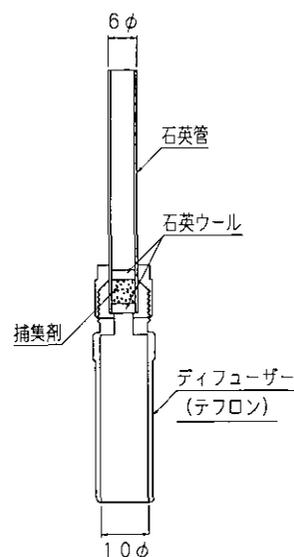


図9 新型パッシブサンプラーの概略図

剤として金コーティングしたクロモソルブを充てんした内径4mm、長さ65mmのパイレックス製捕集管部に、長さを調節できる内径10mmのパイレックス製ディフューザーを取り付けてある。フィールドでの暴露試験後、捕集部のみを分離運搬/保存し、水銀分析装置(日本インストルメント、SP-3D-2)に、そのまま直接装着し測定することができるようにした。全体が長さ10cm程

度のペン型である。

図 10, 11 は、パッシブサンプラーのディフューザー部の開口径およびスペーサー長さとの捕集水銀量との関係を表したものである。同一暴露条件下では、ディフューザーの開口径が 6 mm (0.283 cm²), 10 mm (0.785 cm²),

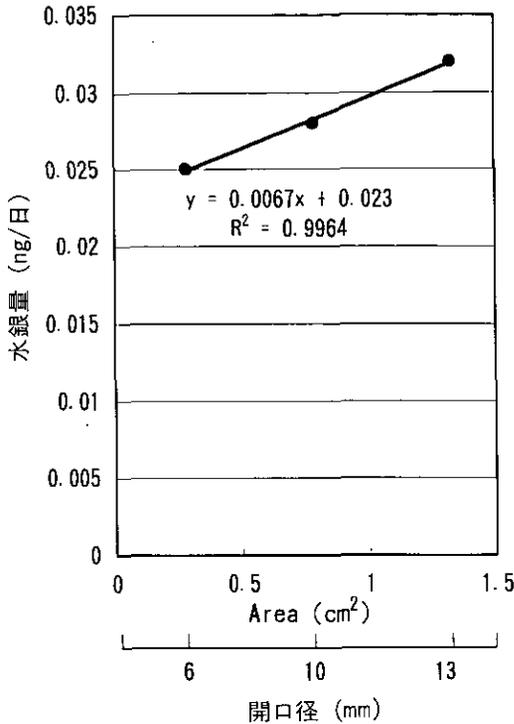


図10 ディフューザーの開口径と水銀量

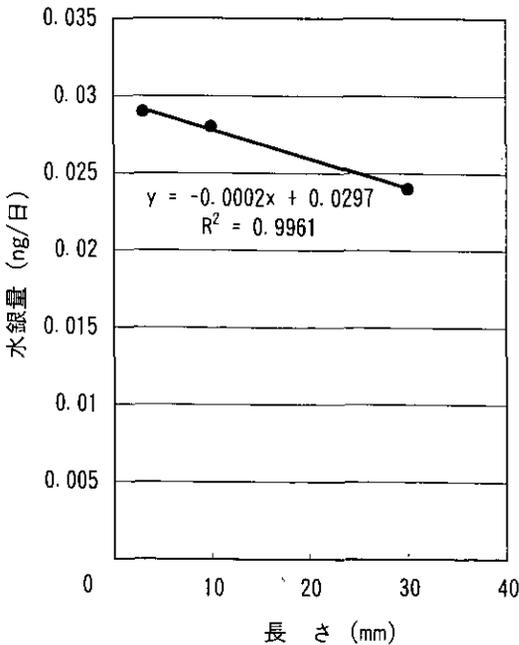


図11 ディフューザーの長さ和水銀量

13 mm (1.33 cm²) と広くなると水銀捕集量が 0.025, 0.028, 0.032 ng/日と直線的に増え、長さが 3 mm, 10 mm, 30 mm と長くなると水銀捕集量が 0.029, 0.028, 0.024 ng/日と直線的に減少する関係にあることがわかった。捕集量のばらつきは、開口径 10 mm, 長さ 10 mm のものが最も小さく、開口径 (スペーサー長) がそれより狭くても (短くても) 広くても (長くても) ばらつきが大きかった。風向風速などの外的因子と捕集効率と捕集量に関する装置の因子の両方があいまってばらつきに影響を及ぼし、本装置の場合、ディフューザーの開口径および長さとも 10 mm のものが最適条件であることがわかった。パッシブサンプラーの場合、暴露時間による水銀捕集速度が一定であることが重要である。表 11 は、長期暴露したときの 1 日当たりの水銀捕集速度を比べたものである。11 日間暴露も 126 日間暴露も同じ捕集速度となり、0.01 から 1 ng レベルまでの水銀捕集量に対応できることがわかった。このような性能を有すパッシブサンプラーについて、実際の大气中濃度に対する応答性を比べたのが図 12 である。大气中バックグラウン

表11 パッシブサンプラーにおけるディフューザー長さの影響
(ディフューザーの有効開口径: 10mm)

有効長 暴露時間	3 mm	30 mm
11 日間	0.303 ng (0.028 ng/d) CV=2.5%	0.236 ng (0.022 ng/d) CV=4.2%
126 日間	3.42 ng (0.027 ng/d) CV=4.9%	2.68 ng (0.021 ng/d) CV=9.3%

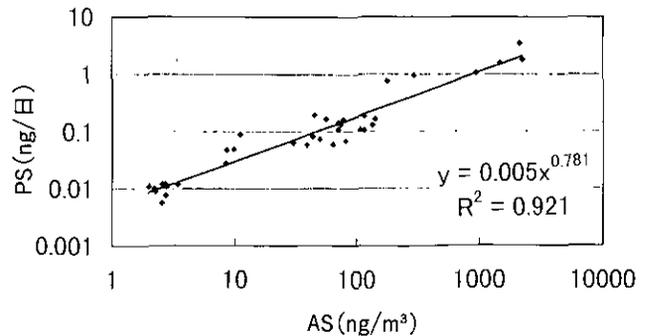


図12 アクティブサンプラー (AS) とパッシブサンプラー (PS) の相関関係

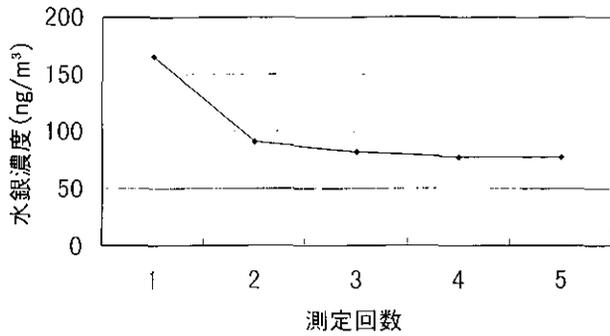


図13 埋立地上の気中水銀濃度

ドレベル (数 ng/m³) から高濃度排出源 (1000 ng/m³) 近傍まで広い範囲にわたって応答性が良いことがわかった。気中水銀濃度を直接測定できるアクティブサンプラーと本パッシブサンプラー間の相関係数が0.92と非常に良好な関係が得られた。気中濃度に換算するときの換算式 (図中の直線) は、 $Y=0.005 \times 0.78$ で表された。この新型パッシブサンプラーを用いて埋立地上の気中水銀濃度を測定したのが図13である。周辺大気中濃度が数 ng/m³であったことと比較すると、埋立地から発生する水銀濃度は1桁高いことがわかった。

2.1.3 廃棄物汚染の指標となる物質群に関する研究

(1) ホウ素に関する検討

廃棄物埋立処分場からの浸出水に多くの化学成分が含まれることが明らかとなったが、無機成分に着目すると、ホウ素が高頻度で検出されることが特に注目されている。平成5年の水質汚濁に係る環境基準の改正時に、基準項目ではないものの、今後環境水中での検出レベルを監視していく「要監視項目」がリストアップされた。ホウ素はその項目の一つであり、指針値は0.2 mg/lと定められた。日本各地の処分場から1994~1996年に採取された29検体の浸出水のうち、ホウ素濃度が指針値以下であったのは1検体に過ぎなかった。浸出水に含まれるホウ素が、埋立てられた廃棄物のうち何に由来するのか、焼却灰、プラスチック、陶器くずなどいくつか原因物質が想定されているものの、現在のところ明らかではない。日本全国どここの埋立て処分場の浸出水でホウ素含量が高いということは、どこの処分場にも埋立てられている廃棄物に由来するものであろう、ということだけは確かである。

環境試料に含まれるある成分の由来を解明するために、共存成分との相関関係を統計的に調べる方法がしば

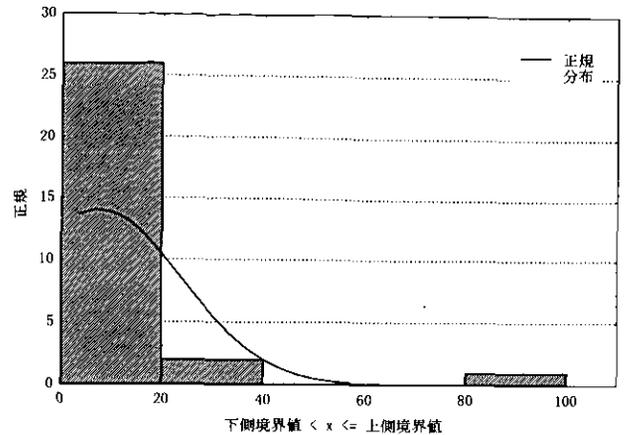


図14 浸出水中ホウ素濃度のヒストグラム

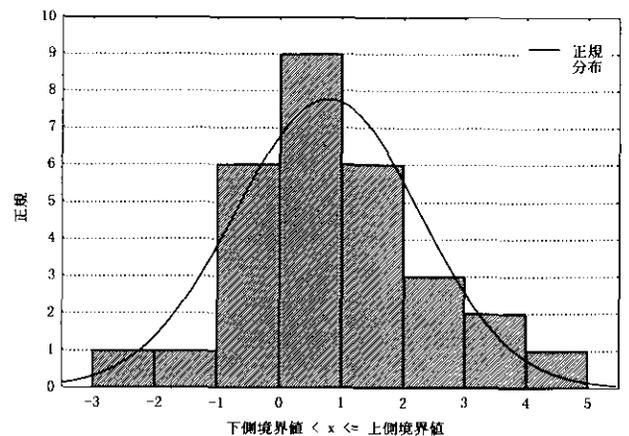


図15 浸出水中ホウ素濃度のヒストグラム (対数変換後)

しば有効であることが示されてきた。そこで1994~1996年に日本各地で採取された29検体の浸出水中ホウ素と、無機成分を中心とした他成分との統計的関連性を解析した。統計解析に取り上げた浸出水の成分は、ホウ素のほか、pH、電気伝導度、TOC、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、鉄、マンガン、ストロンチウム、バリウム濃度、そして塩素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン濃度である。

浸出水中の成分濃度は変動幅が大きいという特徴がある。ホウ素を例にとると、0.13~84 mg/lで、その幅は高濃度側に大きくすそをひく分布であった(図14)。ホウ素濃度を対数変換すると、その分布は正規分布に近似でき(図15)、浸出水中ホウ素濃度は対数正規分布に従うと考えられた。同様のことは他の成分についてもほぼ当てはまった。こうした成分濃度の分布のゆがみを考慮に入れて以下の統計解析を行った。

相関分析(スピアマンの順位相関)の結果、ホウ素と有意な相関を示したのは、マンガン(スピアマンR=-

0.425, $p < 0.05$)とストロンチウム ($R = 0.453, p < 0.05$)の2成分のみであった。他の成分同士の相関関係を考慮に入れるために、浸出水中ホウ素濃度を従属変数、他の成分を独立変数とする変数選択(前進ステップワイズ法, $F_{in} = 1.00$)重回帰分析を行った。このとき各成分濃度は対数変換したものをを用いた。その結果マンガンのみが負の β (-0.522)で重回帰式に選択された ($F = 1.12$)が、有意ではなかった ($p > 0.05$)。これらの結果は浸出水中ホウ素濃度の変動は他の成分によって説明できないことを示しており、ホウ素は他の成分と関連を持たずに独自に挙動していることが示唆された。そのほかには重回帰分析の結果から明らかになったことはなかった。

次に処分場に埋立てられている廃棄物の種類と浸出水中ホウ素との関連を調べた。浸出水サンプルを採取した処分場に埋立てられている廃棄物を不燃物、焼却灰、石炭灰・鉍滓、産業廃棄物の4つに分類した(表12)。埋立てられている廃棄物の種類に関する情報は、処分場ごとにその細かさが異なったため、各処分場からの情報をもとに、適宜統合して分類し直したものである(例:プラスチック、金属、ガラス→不燃物)。表13にはそれぞれの廃棄物埋立の「ある」「なし」による浸出水中ホウ素濃度の差を示した。各廃棄物の埋立での「ある」「なし」にかかわらず、中央値としてはどれもホウ素の指針値 (0.2 mg/l)を超えている。浸出水中ホウ素濃度は、焼却灰を埋立てた処分場で有意に低く、石炭灰・鉍滓を埋立てた処分場で有意に高かった。不燃物、産業廃棄物については有意な差は見られなかった。焼却灰を埋立てた処分場からの浸出水の方がホウ素濃度が低い、というのは、「焼却灰がホウ素源」という説もあることを考えると

意外な結果であった。

埋立てられた廃棄物の種類の内部相関を考慮して、ホウ素濃度を従属変数、各廃棄物の埋立のある・なしを独立変数とした重回帰分析を行った。ホウ素濃度は対数変換したものをを用い、廃棄物の埋立での「ある」「なし」は、ダミー変数としてそれぞれ1, 0を与えて計算に用いた。重回帰分析の手法は前進ステップワイズ法であった。以下、得られた重回帰式を示す。

$$\ln(\text{ホウ素濃度}) = 0.891 \times (\text{石炭灰} \cdot \text{鉍滓}) + 0.212 \times (\text{焼却灰}) - 0.166 \quad R^2 = 0.664$$

(*は有意な係数であることを示す)

ここで焼却灰の係数が正であることが注目される。つまり石炭灰・鉍滓の影響を取り除くと、やはり焼却灰を埋立てた処分場からの浸出水の方が高いホウ素濃度になるということを示している。

この統計分析の結果、浸出水中のホウ素濃度に最も大きな影響を持つのは石炭灰・鉍滓が埋立てられているか否かであるが、焼却灰の有無もホウ素濃度の変動に寄与する要因であることが判明した。焼却灰は日本全国の処分場に埋立てられる主要な廃棄物であるため、浸出水中のホウ素を増加させる要因としては、石炭灰・鉍滓よりむしろ焼却灰の方を重視するべきではないかと考えられる。

(2) ジオキサンに関する検討

ホウ素と同じ統計を用いてジオキサンについても検討した。表14は各廃棄物のある・なしによるジオキサンの中央値とマンウィットニーU-testの結果である。なお検

表12 埋立てられた廃棄物の種類別浸出水サンプル数

	不燃物	焼却灰	石炭灰・鉍滓	産業廃棄物
埋立てあり	26	13	6	3
埋立てなし	3	16	23	26
計	29	29	29	29

表13 埋立てられた廃棄物の種類別浸出水ホウ素濃度 (中央値, mg/l)

	不燃物	焼却灰	石炭灰・鉍滓	産業廃棄物
埋立てあり	1.3	1.4	19.5	2.9
埋立てなし	7.9	2.5	1.2	1.4
U-test	NS	$P < 0.05$	$P < 0.001$	NS

NS: 有意差なし

表14 埋立てられた廃棄物の種類別浸出水ジオキサン濃度 (中央値, ng/l)

	不燃物	焼却灰	石炭灰・鉱滓	産業廃棄物
埋立てあり	19800	5500	57250	223000
埋立てなし	<200	53350	14300	11200
U-test	P<0.05	NS	NS	P<0.05

NS:有意差なし

出下限以下 (<200 ng/l) の2試料では、仮に検出下限の1/2の100 ng/lを代入して統計解析を行った。ホウ素とは全く逆に、不燃物、産業廃棄物が埋立てられている処分場は、埋立てられていない処分場に比べて浸出水中ジオキサン濃度が有意に高かった。一方、焼却灰、石炭灰の有無は有意な差を示さなかった。各廃棄物のある・なしを独立変数、浸出水中ジオキサン濃度の対数値を従属変数とする重回帰分析の結果は以下のとおりであった。

$$\ln(\text{ジオキサン濃度}) = 0.513 \times (\text{不燃物}) + 0.423 \times (\text{産業廃棄物}) - 0.248 \times (\text{焼却灰}) + 6.221$$

$$R^2 = 0.454$$

(*は有意な係数であることを示す)

有意な変数として不燃物、産業廃棄物のある・なしが、正の係数で選択された。つまりこれらの廃棄物が埋立てられていると浸出水中のジオキサン濃度が高くなることを示している。また焼却灰のある・なしにも、前2者とは逆に影響する可能性があるが、この係数は有意ではなかった。この重回帰式によって、浸出水中ジオキサン濃度の変動の45%が説明できる。この結果から、浸出水中ジオキサンの起源は、不燃物あるいは産業廃棄物にあることが示唆された。ただしここでの分類の「不燃物」にはプラスチックから金属、ゴムくず、陶器屑など種々雑多な廃棄物が含まれていて、「産業廃棄物」という分類の内容は定かではない。ジオキサンの起源をさらに絞り込むためには、より詳細に廃棄物を分類したうえでのサンプリングと分析が必要になる。

2.2 埋立処分に係わる有害物質暴露評価手法に関する研究

2.2.1 溶出試験による暴露量評価手法に関する研究

(1) 廃プラスチックからのフェノール類の溶出に関する研究

1994年度から1996年度の浸出水中の有機成分の分析

で、フェノール類がかなりの頻度と濃度で検出されることがわかってきた。フェノール類は様々な用途で使用されるが、プラスチック製品等の安定剤や酸化防止剤として使用される場合も多く、これらを含むプラスチックが埋立処分された場合に、浸出水へと移行することが懸念される。こうした溶出の挙動を把握することは、浸出水が環境に与える影響を評価する上で有用なことと考えられる。したがって、廃棄物埋立処分場で採取した廃プラスチックを用いて、フェノール類の溶出実験を行うこととした。

分析対象としたフェノール類は、1996年度の調査で比較的検出頻度の高かった次の物質である。フェノール(P)、クレゾール(C)、4-t-ブチルフェノール(4-tBP)、2,6-ジ-t-ブチル-1,4-ベンゾキノン(BQ)、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)、ビスフェノールA(BPA)。廃プラスチックは、1996年4月に廃棄物埋立処分場で採取したもので、その性状等を表15に示した。また、比較のために市販のプラスチック製品も実験に使用した。

廃プラスチックを1 cm角程度の大きさに裁断・破砕し、ビーカーに測り取った。その重量は廃プラスチックにより異なるが、体積は約100 mlとした。これに精製水300 mlを加え、ビーカー上部をアルミ箔で覆い、暗所・室温で静置した。約2週間後、プラスチックをろ別した水試料を酸性とし、ジクロロメタンで抽出した。これを濃縮し、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)で測定した。フェノール類の検出下限は、0.002 µg/gであった。

また、廃プラスチック中のフェノール類の含有量を求めた。細かくした廃プラスチック試料1 gをガラス容器にとり、クロロホルム20 mlを加えて振とうした。2~3時間放置して可溶部分を溶かした後、メタノール50 mlを加えてポリマーを沈殿させた。上澄みの一部を採り、GC/MSで定量した。フェノール類の検出下限は、Pで2 µg/g、BPAで20 µg/g、その他の化合物で5 µg/g

表15 実験に供したプラスチック一覧

	性状	材質	重量 (g)
1*	食品保存容器, 透明	ポリカーボネート	102.7
2	フィルム, 黒色	不明	52.9
3	電気配線プラグ, 灰色	不明	136.1
4*	電気コード, 灰色	塩化ビニル	106.0
5	シート, 白色	不明	28.6
6	電気配線プラグ, 白色	不明	73.0
7	合成皮革, 灰色	不明	68.8
8	電気配線プラグ, 青色	不明	128.4
9	化繊, 灰色	不明	8.9
10	シート, 半透明	不明	47.1
11	フィルム, 半透明	不明	20.2
12	電気配線プラグ, 黒色	不明	71.8
13	合成皮革, 灰色	不明	25.9
14	電気配線プラグ, 緑色	不明	123.1
15*	プリント基板	フェノール樹脂	45.6
16*	CD-ROM	ポリカーボネート	80.6
17*	パイプ, 灰色	塩化ビニル	81.1

* 購入したプラスチック製品。

表16 廃プラスチックからのフェノール類の溶出量 ($\mu\text{g/g}$)

	P*	2-C	3&4-C	4-tBP	BQ	BHT	BPA
1	N.D.**	N.D.	N.D.	N.D.	0.005	N.D.	0.004
2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.009	N.D.	0.009
3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.003
4	0.017	N.D.	0.004	N.D.	N.D.	N.D.	1.98
5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.022	0.01	N.D.
6	0.033	N.D.	0.006	0.003	0.033	N.D.	N.D.
7	0.013	N.D.	N.D.	N.D.	0.009	N.D.	9.81
8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.028	0.022	N.D.
10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.002	N.D.	0.017
11	6.49	N.D.	5.83	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
12	N.D.	N.D.	0.004	N.D.	0.005	N.D.	0.008
13	1.54	0.007	0.059	0.011	0.008	0.012	139
14	N.D.	N.D.	0.004	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
15	0.039	N.D.	0.005	N.D.	N.D.	N.D.	0.068
16	0.142	N.D.	0.003	0.005	0.004	N.D.	0.023
17	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.003	N.D.	0.011

* P=フェノール, C=クレゾール, 4-tBP=4-t-ブチルフェノール, BQ=2,6-ジ-t-ブチル-1,4-ベンゾキノン, BHT=2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール, BPA=ビスフェノールA。

であった。

溶出実験の結果を表16に示す。Pについては非検出 $\sim 6.5 \mu\text{g/g}$ であったが、 $1 \mu\text{g/g}$ を超えたのはNo.11とNo.13であった。2-Cについては、No.13のみで検出された。3-C&4-C(今回のGC/MSの測定条件ではこれらは分離しない)は、非検出 $\sim 5.8 \mu\text{g/g}$ であった。4-tBPについては、非検出 $\sim 0.011 \mu\text{g/g}$ であった。BQについて

は、非検出 $\sim 0.033 \mu\text{g/g}$ であった。BHTについては、非検出 $\sim 0.022 \mu\text{g/g}$ であった。BPAは非検出 $\sim 139 \mu\text{g/g}$ であった。試料No.13のSIMクロマトグラムを図16に示す。

BPAは水生生物に対して弱い毒性があることが知られており、またエストロゲン活性が認められていることから、その環境中の挙動に関しては重大な関心が払われている。今回溶出実験に用いた廃プラスチックのうち、高濃度の溶出が見られたものは、No.13($139 \mu\text{g/g}$)、No.7($9.8 \mu\text{g/g}$)、No.4($1.98 \mu\text{g/g}$)であった。No.13とNo.7はいずれも合成皮革であり、No.4は電源コードの被覆である。電源コードの被覆には通常塩化ビニルが使用されている。合成皮革については材質を確認したわけではないが、Beilstein反応からハロゲンを含む樹脂であることがわかっており、また抽出物のスキャン測定のクロマトグラムが電源コード被覆のものとよく似ていることから(図17)、塩化ビニルであると推測される。BPAは塩化ビニル製品の安定剤や酸化防止剤として使用されることがあり、そうした用途で使用されたものが溶出したものと考えられる。ただし、硬質塩化ビニル製パイプ(No.17)では、BPAの溶出量は少なかった。BPAはまた、ポリカーボネート樹脂やフェノール樹脂の原料としても使用されるが、ポリカーボネート製品である食品保存容器(No.1)やCD-ROM(No.16)、フェノール樹脂製品であるプリント基板(No.15)では、溶出量は比較的低かった。これは、BPAが高分子の中で結合した状態であり、室温・中性pHの条件下では、高分子の分解による溶出はほとんどないためと考えられる。

廃プラスチック中の各種フェノール類の含有量を表17に示す。BPAについては、ポリカーボネート製品や塩化ビニル製品、合成皮革で含有量が多かった。また、4-tBPの含有量はポリカーボネート製品が多かった。これは、4-tBPが同製品の重合調節剤として使用されるためであろう。そのほかに、一部の試料でPやBHTが確認された。BPAの溶出率を含有量と溶出量から求めたところ、ポリカーボネート製品では約 $10^{-3}\%$ だったが、軟質塩化ビニル製品と合成皮革で $2.1\sim 11\%$ であった。この溶出率の差は、先に述べたとおり、BPAが添加剤として加えられたか、モノマーとして用いられたかに起因するものと考えられる。また、硬質塩化ビニル製品では、溶出率は $9.7 \times 10^{-3}\%$ とポリカーボネート製品と大差ない値であった(表18)。

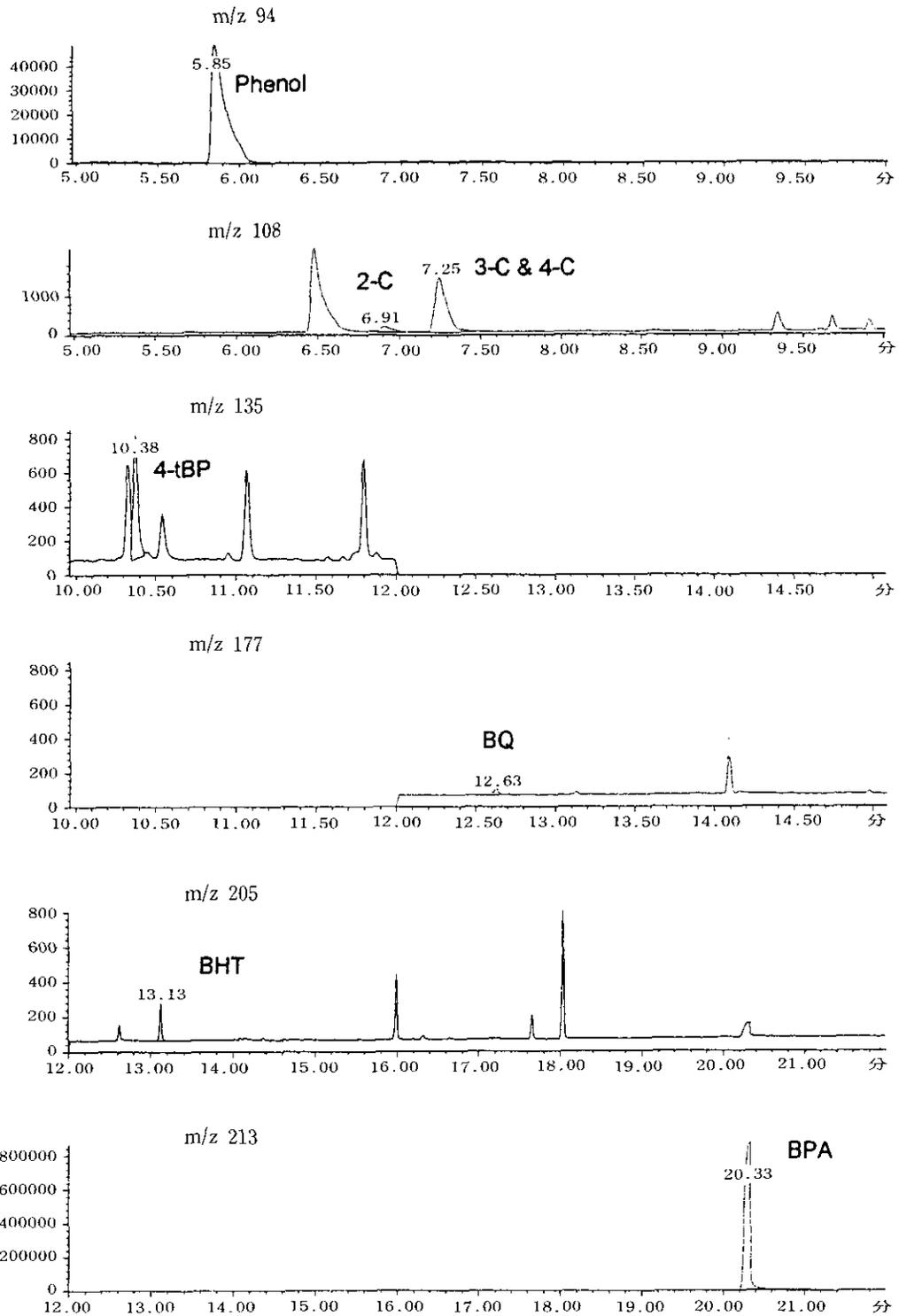


図16 廃プラスチック溶出液抽出物のSIMクロマトグラム (No. 13)

上段から、フェノール、クレゾール、4-t-ブチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-1,4-ベンゾキノン、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、ビスフェノールA

溶出期間の影響を見るため、No. 7 の試料について、1日から28日まで溶出期間を変えてBPAの溶出量を調べた結果を図18に示す。これによると、BPAの水中濃度は1日で $550 \mu\text{g/l}$ 、2日目で $700 \mu\text{g/l}$ に達した。その

後、いったん減少傾向を示すものの、概ね $600 \mu\text{g/l}$ 前後で推移した。このことから、BPAは比較的速やかに溶出し、ある程度溶出すると平衡状態に達するものと考えられた。一方、Pの水中濃度は1日目で $42.1 \mu\text{g/l}$ に達した

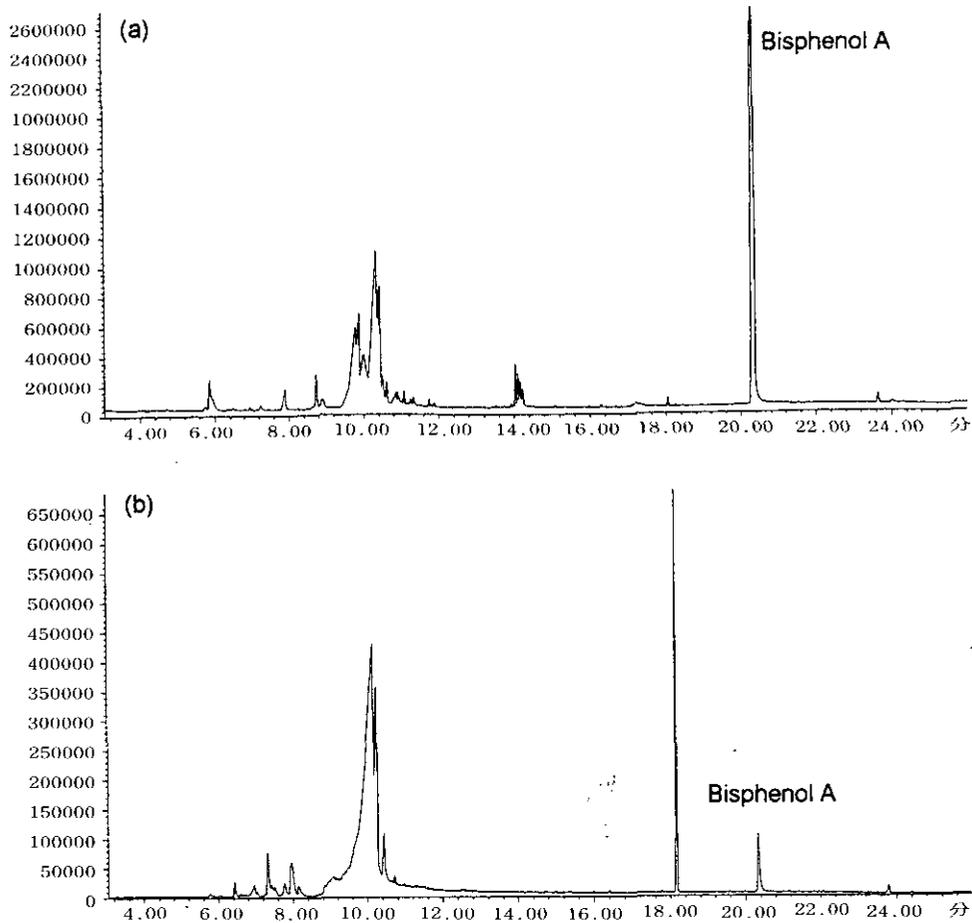


図17 廃プラスチック溶出液抽出物の全イオンクロマトグラム
(a) No.13, (b) No.4

表17 廃プラスチック中のフェノール類の含有量 (μg/g)

	P	2-C	3&4-C	4-tBP	BQ	BHT	BPA
1	2.5	N.D.	N.D.	545	N.D.	N.D.	347
2	2.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	71
6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
7	9.0	N.D.	N.D.	8.8	N.D.	13	467
8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	942
12	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
13	21	N.D.	N.D.	49	N.D.	18	1280
14	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
16	2.5	N.D.	N.D.	1607	7.1	18	1020
17	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	110

表18 廃プラスチックからのフェノール類の溶出率 (%)

	P	2-C	3&4-C	4-tBP	BQ	BHT	BPA
1	-	-	-	-	-	-	1.2×10^{-3}
2	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-	2.8
6	-	-	-	-	-	-	-
7	0.14	-	-	-	-	-	2.1
8	-	-	-	-	-	-	-
10	-	-	-	-	-	-	1.8×10^{-5}
12	-	-	-	-	-	-	-
13	7.3	-	-	2.2×10^{-2}	-	6.7×10^{-2}	11,
14	-	-	-	-	-	-	-
16	5.7	-	-	3.1×10^{-4}	5.6×10^{-2}	-	2.3×10^{-3}
17	-	-	-	-	-	-	1.0×10^{-2}

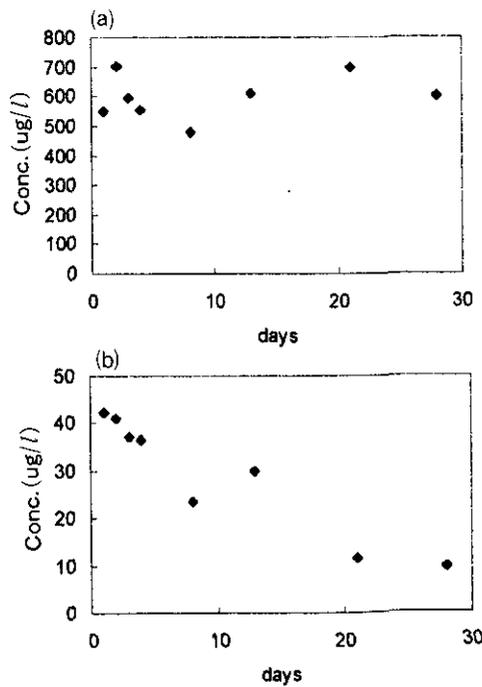


図18 溶出時間とフェノール類の水中濃度との関係
(a) ビスフェノールA, (b) フェノール

後、徐々に減少して28日目には9.4 µg/lとなった。Pは沸点が低いと揮散したか、水酸基が酸化されるなどの反応により濃度が減少したと思われる。

(2) ガラス廃棄物からの溶出試験

埋立地浸出水中のホウ素は、ときとして環境基準値を超え ppm 前後の高濃度で存在することがある。もちろん、海水中には ppm レベルのホウ素が存在し、海面埋立地の浸出水中には、投与廃棄物由来ではなく、海水由来である可能性も高い。一方、石炭殻、廃鉱石等など、投与廃棄物由来が主な原因と見られる場合もある。ここでは、安定型処分場に埋立処分されている、日常、周辺にありふれているガラス廃棄物について溶出試験を行い、ホウ素のガラス廃棄物からの溶出量を検討した。溶出に用いる水には、日本の降水の平均的な pH に調整した希塩酸と蒸留水で行い比較した。

類似の製品においてすべてのメーカーが同じ組成のガラスを材料として用いているわけではないため、ガラス片の化学組成はことなると予想されるが、溶出試験には、

青板並ガラス、硬質1級および2級ガラス(透明)、硬質褐色ビン、鉛ガラス、蛍光灯、自動車フロントガラス、日本酒ビン、ビールビン、ホウ珪酸ガラス、パソコンディスプレイをガラス材料としてを用いた。

この11種類のガラスを細く砕いた後、1 mm 目の篩を通過したものを分析試料とした。溶出試験に用いる溶媒は、蒸留水と希塩酸 (pH 4.8) の2種類を用いた。試料 (1 g) と溶媒 (10 g) を 50 ml ポリビンに入れ、6時間横振り振とうした。振とう後の試料を孔径 0.45 µm のメンブランフィルターでろ過し、ろ液中の溶出成分を ICP 発光分光法で測定した。

各種ガラスからの溶出結果をまとめたのが表 19 である。全体として、日本の降水中の平均的酸性度に調整した希塩酸と蒸留水では、どの元素についても溶出量の大きな差は見られなかった。青板並ガラス、フロントガラス、日本酒ビン、ビールビン、ディスプレイからのホウ素の溶出は、10 ppb 以下と非常に少なかったが、硬質ガラス類、鉛ガラス、ホウ珪酸ガラス、蛍光灯ガラスからは、0.1 ppm レベルのホウ素の溶出が認められた。濃度

表19 ガラス材からの溶出元素濃度 (mg/l)

	硬質褐色ビン		硬質1級		硬質2級		鉛ガラス		ホウ珪酸ガラス		フロントガラス	
	蒸留水	希HCl	蒸留水	希HCl	蒸留水	希HCl	蒸留水	希HCl	蒸留水	希HCl	蒸留水	希HCl
Al	nd	nd	nd	nd	nd	0.06	nd	nd	0.05	0.08	nd	nd
B	0.40	0.49	0.29	0.38	0.22	0.27	0.34	0.40	0.23	0.28	nd	nd
Ba	nd	nd	nd	nd	0.02	0.03	nd	nd	0.03	0.05	nd	nd
Ca	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.12	0.16	3.1	3.1
Fe	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Mg	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.54	0.56
Na	0.6	0.8	0.5	0.5	0.6	0.8	0.6	0.8	0.6	0.8	7.8	8.2
Si	1	1.2	0.9	1.1	0.6	0.8	0.9	1	0.8	1	9.3	9.6
Sr	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Zn	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.014	0.025	nd	nd
K	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

	蛍光灯		ディスプレイ		日本酒ビン		ビールビン		並ガラス	
	蒸留水	希HCl	蒸留水	希HCl	蒸留水	希HCl	蒸留水	希HCl	蒸留水	希HCl
Al	1.8	2.3	0.7	0.7	0.07	0.08	0.1	0.1	nd	nd
B	0.1	0.1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ba	0.03	0.04	1.0	0.98	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ca	1.1	1.3	1.1	0.8	4.3	4.4	3.3	3.5	1.3	1.3
Fe	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	nd	nd	nd	nd
Mg	0.27	0.34	0.01	0.01	0.06	0.06	0.04	0.04	0.33	0.39
Na	13	13	4.1	4.2	15	13	12	12.6	4.2	4.6
Si	5.6	6.2	1.5	1.4	10	9.8	6.8	7.3	4.9	5.6
Sr	nd	nd	0.026	0.024	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Zn	nd	nd	0.010	0.010	nd	nd	nd	nd	nd	nd
K	nd	nd	3.3	3.2	nd	nd	nd	nd	nd	nd

に差があるが、どの種類のガラスからもケイ素、Na、Caの溶出が認められた。なお、その他の特徴的な溶出元素は、蛍光灯でAl、Mg、Na、フロントガラスでCa、Mg、Na、Si、ディスプレイでAl、Ba、Sr、Znであった。ガラス片からのホウ素の溶出は0.1 ppm程度であり、ガラス廃棄物からの溶出のみでは埋立地浸出水中に高濃度で検出されるホウ素の起源を説明できないと思われる。

2.2.2 毒性物質の検索手法の開発

現在、数万ともいわれる化学物質が商業的に生産、使用されている。これらの物質は、使用、廃棄の過程で生物学的変化や物理化学的变化を受け、さらに形を変えて多様な運命をたどる。埋立処分場においても、これらの多種多様な物質が搬入される可能性がある。未知の有害な化学物質に対する不安は、既知化合物を対象とする浸出水の化学分析によっては十分にぬぐい去ることはできない。浸出水の安全性を確保するには、浸出水そのものの毒性を何らかの指標で評価する必要があると考えられる。

このため、本特別研究では、2.3.1で詳しく述べるように、埋立処分場からの浸出水を用いて、エームス試験及び姉妹染色分体交換（SCE）分析法による遺伝毒性（変異原性を含む）試験、マイクロトックス試験による急性毒性試験を行い、これらのバイオアッセイが浸出水の毒性モニタリングに適用可能かどうか検討した。さらに、それらの結果を踏まえて、発光細菌の無発光変異株を用いる復帰変異試験を改良した。簡便かつ高感度な、遺伝毒性試験（GABB）法を開発した。このGABBは、固相抽出法により濃縮した試料を用いることができ、18～22時間の培養で試験結果が得られ、無菌操作を必要とせず、しかもマイクロプレート法であるため試料は微量（浸出水中に換算すると15 ml程度）でよいという利点があり、エームス試験による遺伝毒性試験などと比べ格段に生産性が高まった。浸出水中の毒性物質の検索にはこのGABBが適していると考えられ、GABBを毒性試験に用いた毒性物質の検索手法を開発し、これが実際に適用が可能かどうかについて実証を試みることにした。

浸出水に強い変異原性が見られた安定型埋立処分場を実証試験のための地点として選定した。この処分場で1996年8月に採取した浸出水には、他の浸出水と比較してかなり強い遺伝毒性がエームス試験で認められ、SCE分析法でも同様に強い作用を示したが、一般毒性の指標

として用いるマイクロトックス試験では相対的に弱い毒性を示し、GC/MSによる化学測定でも化学物質の濃度は相対的に低いという特徴があった。したがって、この浸出水には、強い遺伝毒性をもつ物質（群）が含まれていると推定された。また、試料を長時間窒素でパージして乾燥しても毒性は変化しないことからこの物質（群）は、極性の官能基をもった揮発しにくい性質を持っていると考えられた。

この浸出水15 lを固相抽出法により濃縮し、ジクロロメタン溶出の後、酸・アルカリ分配により酸性、塩基性、中性画分の3画分に分画した。この3画分の中では、塩基性画分がGABBで特に強い遺伝毒性を示した。塩基性画分にGABBによる遺伝毒性が検出されたことは、エームス試験において芳香族アミンに高感受性の菌株（YG 1024株）で通常株よりも高い遺伝毒性を示したこととよく符合した。次に、逆相系（Sep-Pak PS-2）の固相カラムを用い塩基性画分をメタノール：水（1：1）で溶出する画分（B-1）とメタノールで溶出する画分（B-2）に分離したところ、GABBによる遺伝毒性はB-2画分に見られた。このB-2画分をメタノール：水（80：20）を移動相としたODSカラムを用いる逆相系的高速液体クロマトグラフィによりピークごとに分取し、B 2-1からB 2-6までの6フラクションに分画した。マイクロトックス試験による急性毒性試験では、どのフラクションにも毒性は検知できなかったが、GABBでは、B 2-4フラクションにのみ遺伝毒性が検出された。分画の

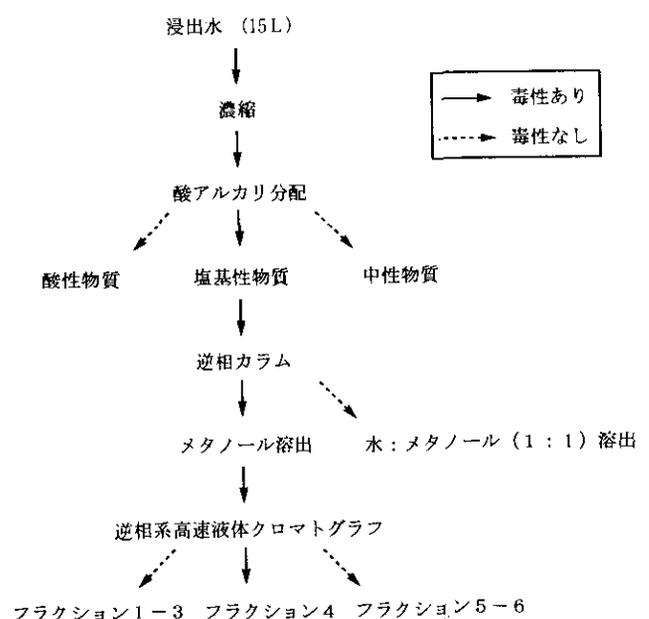


図19 埋立処分場浸出水中の遺伝毒性物質の分画法

表20 HPLC分画 (B2-1~B2-6) と陽性対象のGABBでの試験成績 (遺伝毒性強度/l)

	B2-1	B2-2	B2-3	B2-4	B2-5	B2-6	Phenol ¹⁾	BaP ¹⁾
GABB (-S9)	n. p. ²⁾	n. p.	n. p.	220	n. p.	n. p.	10	n. p.
GABB (+S9)	n. p.	n. p.	n. p.	n. p.	n. p.	n. p.	n. p.	112

1) 陽性対象物質 (Phenol: フェノール, BaP: ベンズ a ピレン, 単位: 遺伝毒性強度/μg)

2) n. p.: 遺伝毒性強度なし

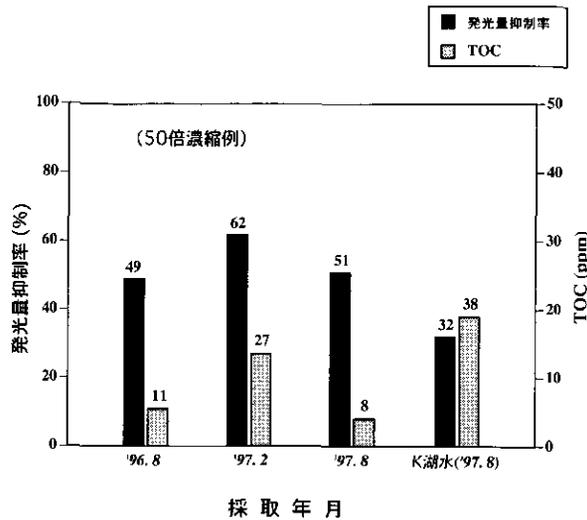


図20 埋立処分場浸出水のマイクロトックス試験における発光抑制率の経年変化 (K湖水は、霞ヶ浦の湖水を示す)

フローを図19に、高速液体クロマトグラフィで分画したB2-1からB2-6までGABBの試験成績を表20に示した。B2-4画分は、プロトン核磁気共鳴(H-NMR)スペクトルの測定から、炭化水素類に由来すると思われる不純物があるものの、ほぼ単一の化合物からなる可能性が高いと思われた。

この物質が、埋立処分場に普遍的な化合物であるならば、汚染防止対策を講じる上でその化学構造を決定することは意味のあることと思われた。そこで、この処分場浸出水の遺伝毒性の追跡調査を行うこととした。1997年2月に採取した浸出水の一般毒性は、培養細胞による増殖抑制試験及び、マイクロトックス試験では1996年8月と同程度か若干増加(図20)していた。図21に年間を通じた浸出水のGABBの試験結果を示したが、浸出水のGABBによる遺伝毒性試験の結果では、1997年2月の浸出水では薬物代謝酵素処理をしないGABBの直接(-S9)試験による遺伝毒性強度は約1/10になり、他の処分場の浸出水と同レベルまでに減少した。一方、薬物代謝酵素処理を行うGABBの代謝活性化(+S9)試験に

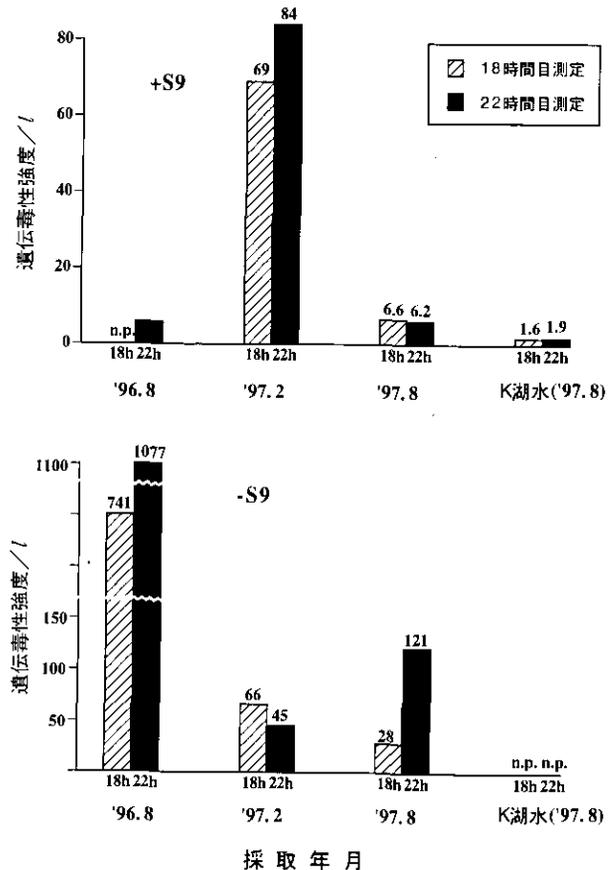


図21 埋立処分場浸出水の遺伝毒性の経年変化 (K湖水は、霞ヶ浦の湖水を示す)

よると遺伝毒性強度は弱いものの増加する傾向にあり、浸出水の特性が1996年8月と大きく異なっていることがわかった。YG1024株を用いたエームス試験でも同様で、変異原性は1/10に減じていた。一年後の夏の浸出水でも強い遺伝毒性は発現せず、目的とする化合物は、一過性の出来事に由来する物質である可能性が高いことがわかった。

未知の物質の構造を決定するには、多くの労力と時間および費用を必要とするため、あらかじめ検索のためのスキームを作成しておく必要がある。今回採用した毒性試験と質量分析法を主体とした機器分析との併用による毒性物質の検索スキームを図22に示した。参考のため、

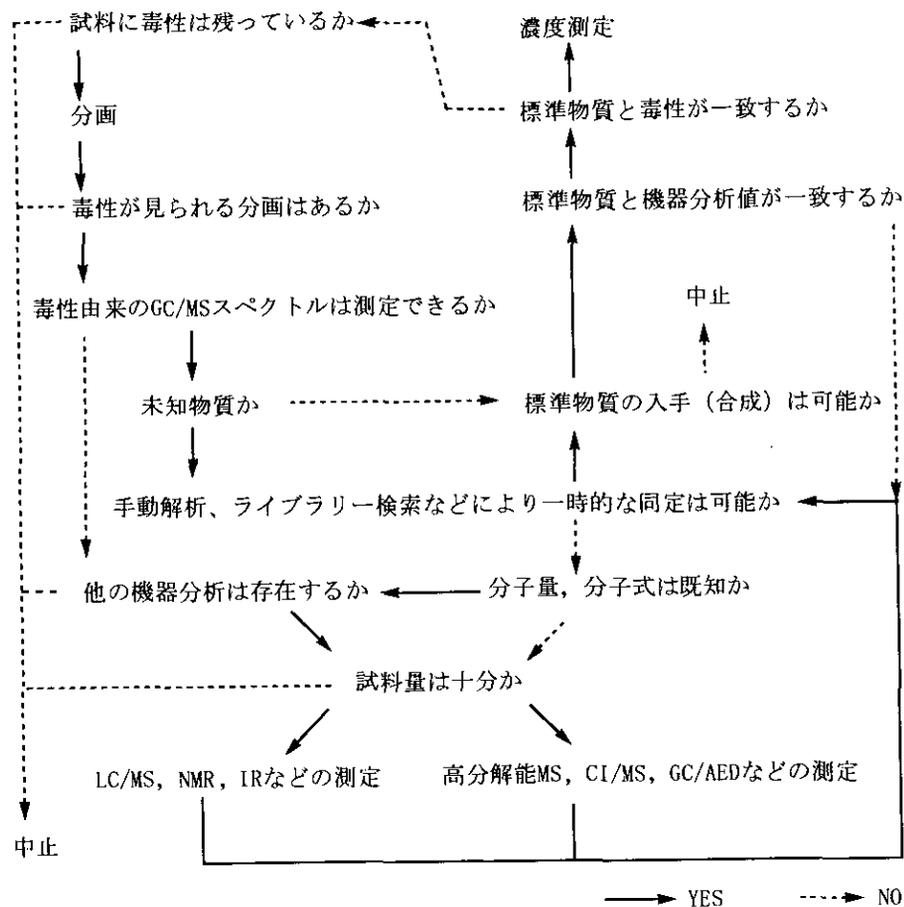


図22 化合物同定のための検索スキーム

この検索スキーム下で行った本物質の化学的な同定の試みを紹介する。その経緯は以下のとおりである。毒性を示した画分からは、通常のGC/MSを用いる一括分析では測定していない高沸点領域（カラム温度 300°C以上）で、 m/z 297 (100%, M), m/z 270 (30%, M-HCN) からなる単純なGC/MSスペクトルが得られ、これが毒性物質に由来すると考えられた。このスペクトルは、質量スペクトルライブラリーには存在しない未知のスペクトルであった。化学イオン化法より m/z 297 が親イオンであることがわかり、高分解能質量スペクトルからその分子量は 297.0997 と測定されたが、フッ素の有無が明確でなく分子式を確定するまでには至らなかった。また、化学イオン化法で負イオンが生成し、還元を受けたと思われる m/z 299 が m/z 277 と同強度で生成し、本物質は、還元を受けやすい構造を持った塩基性芳香族化合物であると推定された。エレクトロスプレーイオン化質量分析法による高分解能質量スペクトルでは、 m/z 298.1095 (M+H) および m/z 271.1013 (M+H-HCN) にイオンが観

測され、上記の結果と矛盾しなかった。分子式を確定できないため、次のステップにはガスクロマトグラフ/原子発光検出器 (GC/AED) による元素組成の測定が有効であると考えられたが、目的物質が一過性の汚染に由来する物質であることに加え、今後の同定作業に必要な物質量を確保することが困難と思われたため、検索スキームに従い、これ以降の同定作業は中断した。

今回は、毒性物質の化学的な構造決定を中断する結果となったが、GABB と機器分析を併用した遺伝毒性物質の検索手法が浸出水に対して有効であることが上記の検討から実証されたと思われる。なお、本スキームは、毒性物質を検索、同定するための技術的な側面からのみ構築されており、浸出水の持つ「毒性」の原因をどこまで特定する必要があるのかについての判断基準は示していない。この判断基準には、バイオアッセイで示される毒性と環境リスクとの関連、調査にかかる費用と効果などを考慮する必要があり、今後の検討が必要であると思われる。

2.2.3 有害物質放出量評価に関する研究

埋立処分場におけるダイオキシン類濃度の実測例は極めて少なく、浸出水中のダイオキシン類の濃度、ダイオキシン類の処分場内での挙動に関する知見はほとんどない。このため、ダイオキシン類に大きな社会的な関心の高まりを配慮して、廃棄物埋立処分場からの有害物質放出量を検討するための物質としてダイオキシン類を選び、埋立処分場での浸出水、処理水および発生ガス中のダイオキシン類濃度を調査し、その実態を把握することとした。ダイオキシン類は、75種の異性体が存在するポリ塩化ジベンゾジオキシン(PCDDs：ダイオキシン)と、135種の異性体が存在するポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs：ジベンゾフラン)の総称であり、廃棄物の焼却などによって2次的に生成される有機塩素化合物の一種である(図23)。その毒性は異性体の種類により大きく異なるため、それぞれの異性体の毒性に基づいた換算を

行いダイオキシン類の濃度(毒性等価換算値, TEQ: Toxicity Equivalency Quantity)を算出している。換算に用いる相対毒性係数(TEF: Toxicity Equivalency Factor)は、最も毒性の強い2,3,7,8-テトラクロロジベンゾジオキシン(2,3,7,8-TCDD)を1とした表21が用いられている。

(1) 埋立処分とダイオキシン類

我が国でも、ダイオキシンは都市ごみ焼却施設の飛灰から検出されたのを契機として、社会的関心が高まり、ダイオキシン類発生防止ガイドライン(平成2年)および新ガイドライン(平成9年)により、ごみ焼却施設から大気中へのダイオキシン類の発生を防止する対策が取られるようになってきた。都市ごみ焼却炉から排出されているダイオキシン類は、排ガスのほかに、飛灰、主灰に含まれている。飛灰とは、焼却炉の燃焼排ガスに含まれるばいじん、集じん設備により排ガスから除去、集じんされたばいじんである。東京都清掃工場の飛灰中のダイオキシン類濃度は、最大値で8.2 ng-TEQ/g、最小値で0.24 ng-TEQ/g、平均値で2.73 ng-TEQ/g(19カ所、平成9年度)と報告されている。主灰とは、焼却炉で燃え残った灰(焼却残渣)であり、主灰と重金属類の安定化処理した飛灰を混合したもの(焼却灰)のダイオキシン類濃度は、東京都の清掃工場の調査では、平均値で0.56 ng-TEQ/g(19カ所、平成9年度)と報告されている。また、厚生省の調査では、焼却残渣と飛灰中のダイオキシン類の平均濃度は旧ガイドライン非適用施設で、それぞれ0.333 ng-TEQ/g、および14.8 ng-TEQ/g、適用施設では、それぞれ0.053 ng-TEQ/g および2.5 ng-TEQ/gと報告されている。一般廃棄物に由来する焼却

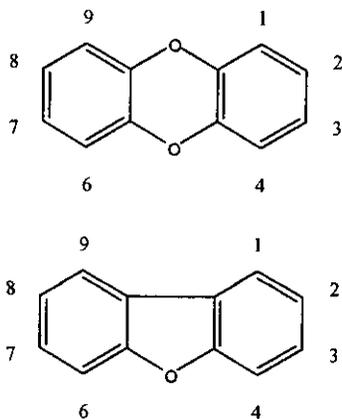


図23 ダイオキシン類の構造式
(上がジベンゾジオキシン、下がジベンゾフランの骨格で、これらの1~9の位置に塩素が結合した化合物)

表21 ダイオキシン類の毒性等価係数(TEF)

ダイオキシンの異性体	毒性等価係数	ジベンゾフランの異性体	毒性等価係数
2,3,7,8-T4CDD	1	2,3,7,8-T4CDF	0.1
1,2,3,7,8-P5CDD	0.5	1,2,3,7,8-P5CDF	0.05
		2,3,4,7,8-P5CDF	0.5
1,2,3,4,7,8-H6CDD	0.1	1,2,3,4,7,8-H6CDF	0.1
1,2,3,6,7,8-H6CDD	0.1	1,2,3,6,7,8-H6CDF	0.1
1,2,3,7,8,9-H6CDD	0.1	1,2,3,7,8,9-H6CDF	0.1
		2,3,4,6,7,8-H6CDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	0.01	1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	0.01
		1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	0.01
1,2,3,4,6,7,8,9-O8CDD	0.001	1,2,3,4,6,7,8,9-O8CDF	0.001
その他のダイオキシン	0	その他のジベンゾフラン	0

(異性体の欄の数字は塩素が置換している位置を示す)

灰の年間埋立量は、約600万トンと量的に多く、焼却灰中のダイオキシン類の含有量を東京都の0.56 ng-TEQ/gと仮定すると、年間約3.4 kgのダイオキシン類が焼却灰とともに埋立てられていると計算される。これは、平成8年度における一般廃棄物焼却施設から発生するダイオキシン類の推定年間排出量である4.3 kgと同レベルの数値である。通常、焼却灰は管理型埋立処分場において埋立処分されているため、浸出水は水処理後、放流されている。

(2) ダイオキシン類の埋立処分場から大気への移動

ガス抜き坑からのダイオキシン類の採取は、ポリエチレン製の蛇管が先端に取り付けられるように改造したハイ

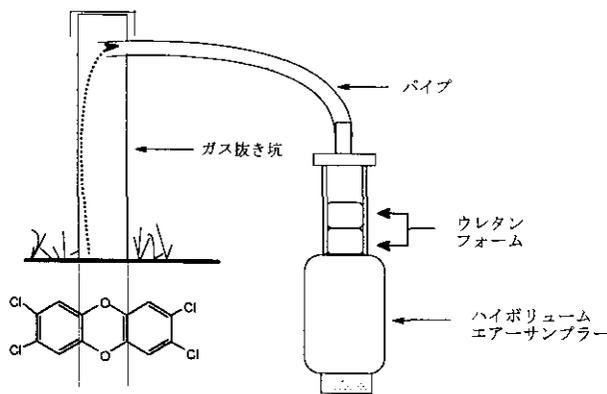


図24 発生ガス中のダイオキシン類のサンプリング法

ボリュームエアサンプラー (図24) を用い、あらかじめアセトン洗浄したポリウレタンフォーム上に捕集した。ポリエチレン製の蛇管をガス抜き坑に挿入し、ガス抜き坑の開口部はできる限りシールし気密性を保った。ガスは24時間採取し、採取量は約500 m³とした。ダイオキシン類はポリウレタンフォームからはアセトンにより抽出を行った。抽出液は、ロータリーエバポレータにより濃縮後、溶媒をヘキサンに置換し、安定同位体標識したダイオキシン類を各50 pg添加したのち、濃硫酸処理、シリカゲルクロマトグラフィ、活性炭埋蔵シリカゲルクロマトグラフィによる精製を行い、最終液量を50 μlとし、高分解能ガスクロマトグラフ-質量分析法(高分解能GC/MS:分解能10000)により定量した。キャピラリーカラムは、8塩素化体には、DB-5 (J & W, 内径0.25 mm, 長さ30 m)を用い、他の異性体に対しては、SP-2331 (スペルコ, 内径0.25 mm, 長さ30 m)を用いた。測定例として、図25に浸出水から抽出されたダイオキシン類のうち TCDD と TCDF の高分解能GC/MSによるクロマトグラム例を示した。ほとんどの測定で同様のクロマトグラムが得られた。数多くの異性体が見られるが、クロマトグラムは焼却由来に類似した形状(燃焼パターン)を示しており、ダイオキシンの起源が焼却灰であることを強く示唆している。

表22に、都市域にある比較的良好に管理された一般廃棄

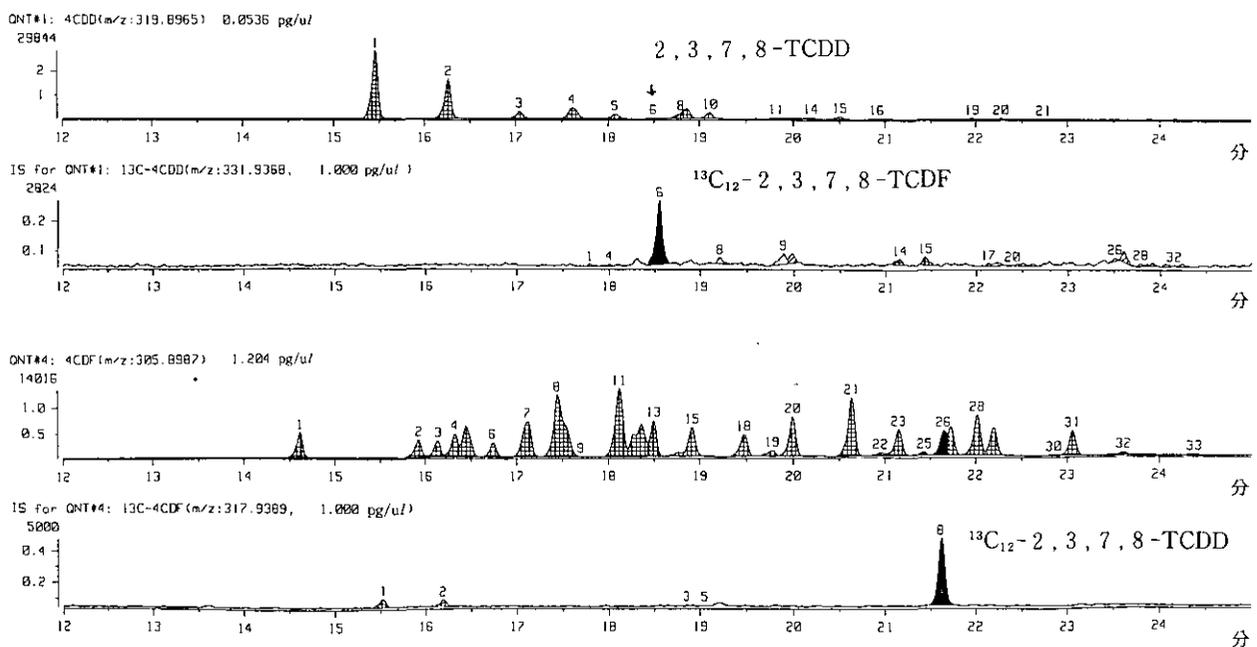


図25 埋立処分場浸出水中のTCDD及びTCDFの高分解能マスプロマトグラム例

表22 埋立処分場でのダイオキシン類の濃度

処分場1	一廃	pg/l		pgTEQ/l	
		以上	以下	以上	以下
焼却灰、不燃物 (埋立終了)	浸出水	22.9	30.0	0.25	0.47
	処理水1)	9.1	17.1	0.06	0.33
	除去率	60%	43%	74%	28%
	発生ガス	pg/m ³		pgTEQ/m ³	
		1.4	1.5	0.018	0.019

処分場2	産廃	pg/l		pgTEL/l	
		以上	以下	以上	以下
廃プラ、汚泥、鋳 滓、建築廃材、ガ ラス、紙くず、木 くず等 (埋立中)	浸出水	15.8	25.5	0.015	0.30
	処理水2)	5.8	15.1	0.025	0.30
	除去率	63%	41%	-	1%
	発生ガス	pg/m ³		pgTEQ/m ³	
		13.1	13.1	0.12	0.12

- 1) 回転円盤-凝集沈殿-砂ろ過-活性炭
- 2) 活性汚泥-凝集沈殿-砂ろ過-活性炭-塩素滅菌

物処分場（処分場1，埋立物：焼却灰，不燃物）および産業廃棄物処分場（処分場2，埋立物：廃プラ，汚泥，鋳滓，建築廃材，ガラス，紙くず，木くず等）の2地点の埋立処分場で測定された浸出水，処理水および発生ガス中の濃度を示した。ダイオキシン類の濃度が低くすべての異性体を検出できなかったため，検出された異性体の合計値を「以上」の欄に，これに検出されなかった異性体の検出限界値を和したものを「以下」の欄に示した。

ガス抜き坑よりウレタンフォーム上に捕集した発生ガス中のダイオキシン類の濃度は，処分場1および処分場2で，それぞれ，0.018 pgTEQ/m³ (1.4 pg/m³)，および，0.12 pgTEQ/m³ (13.1 pg/m³)であった。この濃度は，この地域での周辺大気中濃度のダイオキシン濃度 (0.5~1 pgTEQ/m³) や環境庁の「未規制大気汚染物質モニタリング調査」の大都市域や中小都市の大気中ダイオキシン濃度 (平成6年度：0.01~0.6 pgTEQ/m³) より低いといえる。焼却灰を埋立している処分場1の濃度が処分場2より低いのは，処分場1では埋立が終了しており発生ガス量が少ないことと発生ガスの温度が低いと思われる。塩素同族体別に濃度分布 (図26) をみると，発生ガス中のダイオキシンは，処分場1および処分場2とともに，塩素置換数の少ない同族体の濃度が高かった。この傾向は，8塩素体が多い大気降下物中のダイオキシン組成とは逆の傾向である。蒸気圧が高い塩素数が少ないダイオキシンの方がガス状になりやすい傾向と一致し，発生ガス中ではガス状で存在していることを示している。発生ガス中のダイオキシン濃度が低いのは，大気の場合と異なり，発生ガス中に焼却灰などに由来する粒子状物質が少ないためとも考えられる。

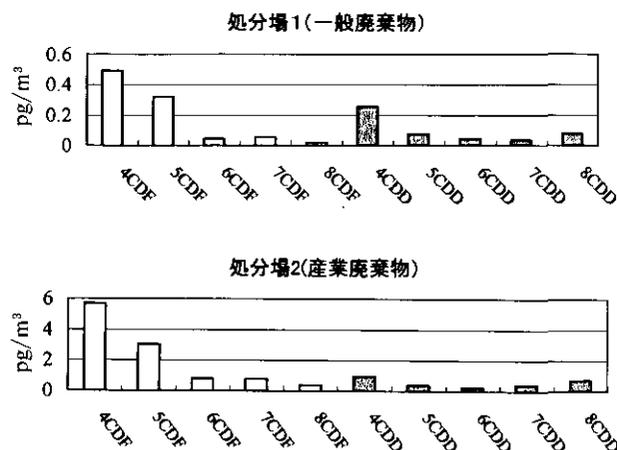


図26 発生ガス中ダイオキシン類の塩素数別の分布
□ ジベンゾフラン類 ■ ダイオキシン類

一般的に埋立処分場のガス抜き坑からの発生ガスの排出量は，焼却場の排ガス発生量と比べ無視できる程度に少ない。また，今回の調査から，ガス抜き坑中のダイオキシン濃度も大気レベルがそれ以下と推定されたため，埋立処分場から新たに負荷される発生ガス経由でのダイオキシン類の暴露は極めて少ないと思われた。

(3) ダイオキシン類の埋立処分場から水系への移動

水系での挙動を把握する目的で，発生ガス調査と同じ処分場で，浸出水及び処理水中のダイオキシン類の測定を行った。テフロンシールのねじ口ガラス製ガロン瓶に採取し，このうち10 lをジクロロメタンによりダイオキシン類を抽出し，発生ガスの測定と同様な前処理の後，高分解能ガスクロマトグラフ-質量分析法により測定を行った。

浸出水中の濃度(表 22)は、処分場 1 および処分場 2 で、それぞれ、0.25 pgTEQ/l(22.9 pg/l)、および 0.015 pgTEQ/l(15.8 pg/l)であった。この濃度は、この地域での周辺都市で採取された雨水中のダイオキシン濃度(15 pgTEQ/l)や他の地域での測定値(松江市 0.45~8.6 pgTEQ/l、平成 7~8 年)と同等か、または、低いレベルであり、埋立処分場の浸出水中のダイオキシン類濃度は低いという予測を追認する結果となった。焼却灰を埋立てた一般廃棄物処分場の方が廃プラ、汚泥、鉛、建築廃材などを処分している産業廃棄物処分場よりもダイオキシン濃度が高かった。焼却灰の埋立終了後も、低濃度ながらダイオキシン類の溶出が続いていると思われた。埋立処分場の放流水である水処理(処分場 1: 回転円盤一凝集沈殿一砂ろ過一活性炭、処分場 2: 活性汚泥一凝集沈殿一砂ろ過一活性炭一塩素滅菌)後のダイオキシン類の濃度は、処分場 1 および処分場 2 で、それぞれ 0.06 pgTEQ/l(9.1 pg/l)、および 0.025 pgTEQ/l(5.8 pg/l)であった。処理水中の濃度は、平成 8 年に実施された東京湾、伊勢湾、瀬戸内海等の海域におけるダイオキシン類の調査結果である 0~0.3 pgTEQ/l の範囲に入っている。浸出水や処理水中のダイオキシン濃度が極めて低いため、ダイオキシン類のすべての異性体が検出されておらず、水処理によってダイオキシン類がどの程度除去されるかを正確に算出することは困難であるが、浸出水と処理水中の実測されたダイオキシン類濃度から除去率を計算すると、このような低濃度の浸出水からもダイオキシン類の約 60%程度は除去されていると推定された。

ダイオキシン類に限定していえば、これらの埋立処分場では、雨水と同レベルかそれより低濃度のダイオキシン類を含有する浸出水を海水レベル程度に水処理し放流していると考えられた。このため、焼却施設からの直接的な負荷量と比較して、埋立処分場からの大気、水経路でのダイオキシン類の負荷量は、現時点では、非常に小さいと考えられた。

(4) 埋立処分場の浸出水中ダイオキシン類の比較

埋立処分場には、都市ごみ焼却灰や産業廃棄物などダイオキシン類を含有すると思われる廃棄物が埋立てられているが、最終処分場における浸出水や処理水に溶出してくるダイオキシンについての報告はほとんどなされておらず、実態が不明である。そこで、全国の埋立処分場

表 23 調査した埋立処分場の構造と埋立物の種類

番号	型	埋立物
1	管理	焼却物、不燃物
2	管理	廃プラ、汚泥、鉛、建築廃材、ガラス、紙くず、木くず等
3	管理	廃プラ、ゴム主体、(燃えがら、金属くず)
4	管理	廃プラ、ゴム主体、燃えがら、陶磁器、繊維系、建廃、ガラス、汚泥等産廃
5	管理	廃プラ、ゴム、紙、ガラス、陶磁器、金属、建廃、汚泥等、産廃
6	管理	一廃(70%以上ゴミ、不燃物、焼却灰等)、産廃(10~20%)
7	管理	一般焼却残渣、混入物、草木、不燃性廃棄物
8	管理	石炭灰等産廃
9	安定	ガラス、金属等
10	管理	一廃(不燃物、焼却灰、固化プラスチック)
11	管理	廃プラ、紙、木、繊維、ゴム、金属、鉛、建廃、燃えがら、無機汚泥
12	安定	廃プラ、建廃、ガラス、ゴム、金属等
13	安定	廃プラ、建廃、ゴムくず、金属くず、ガラスくず等
14	管理	焼却灰、廃プラ、汚泥、建廃
15	管理	石炭灰、鉛
16	管理	一般、焼却灰
17	安定	廃プラ、ゴムくず、金属屑、ガラス、陶、建廃
18	管理	石炭灰、鉛、汚泥、建廃
19	管理	一廃(70%以上ゴミ、不燃物、焼却灰等)、産廃(10~20%)

の浸出水や処理水の濃度を測定し、その特徴を明らかにすることを検討した。浸出水や処理水の試料には、「埋立地浸出水共同分析プログラム」で過去に採取後、凍結保存しておいた浸出水を用いた(表 23)。

表 24 に焼却灰などを埋立てている 6 カ所の一般廃棄物処分場から採取した浸出水中のダイオキシン類の濃度を示した。11 試料の濃度範囲は、0.084~14.9 pgTEQ/l(4.~1281 pg/l)であり、中央値は 0.23 pgTEQ/lであった。3 カ所の処分場で 1 pgTEQ/l を越えた濃度が検出された。懸濁物質(SS)と全有機炭素(TOC)の濃度も示したが、ダイオキシン濃度との相関は見られなかった。

ダイオキシン濃度が高い浸出水は、埋立中の処分場から採水したものであることが共通していた。また、これらの処分場では、懸濁物質や全有機炭素濃度が高い傾向があった。たとえば、経年的に観測した No. 1 の処分場では、埋立初期の測定で 3.0 pgTEQ/lであったものが、埋立終了後の測定では 0.15~0.11 pgTEQ/lと減少していた。同様のことが、ほぼ同一の構造、埋立条件を持った処分場である埋立中の No. 19 と埋立終了し

表24 一般廃棄物処分場の浸出水中のダイオキシン類 (DXNs) の濃度

処分場 番号	試料 番号	終了後 経過年数	実測値 (pg/l)			毒性等価換算値 (pgTEQ/l)			SS (mg/l)	TOC (mg/l)
			PCDDs	PCDFs	DXNs	PCDDs	PCDFs	DXNs		
1	94-1	0	122	100	222	0.77	2.3	3.07	250	154
1	95-1	0.3	7	5.3	12.4	0.102	0.046	0.148	42	34
1	96-4	1.3	7.7	6.9	14.5	0.004	0.11	0.114	4	39
6	95-5	8.5	54.6	8.7	63.4	0.29	0.049	0.339	8.7	190
6	96-10	9.5	26.2	5.2	31.4	0.114	0.093	0.207	24.3	107
7	95-7	0	10.6	8.3	18.9	0.122	0.11	0.232	10.3	50
10	94-8	0	5.7	2.1	7.8	0.076	0.037	0.113	153	57.4
10	95-6	0	7.9	5.4	13.3	0.223	0.073	0.296	39.7	96
10	96-2	0	4.9	2.5	7.4	0.023	0.061	0.084	3.8	33.5
16	94-5	0	177	136	313	0.39	1.67	2.06	6.3	20.3
19	96-9	0	1281	515	1796	4.9	10	14.9	37.3	104

PCDDs: 塩化ダイオキシン, PCDFs: 塩化ジベンゾフラン, DXNs: ダイオキシン類

た No. 6 の処分場の間でもみられた。埋立終了後 8 年以上過ぎた No. 6 は、懸濁物質 (SS) や全有機炭素 (TOC) の濃度は No. 19 に類似しているが、ダイオキシン濃度は No. 19 の 14.9 pgTEQ/l に比較して 1 桁以上少ない 0.21~0.34 pgTEQ/l であった。ただし、懸濁物質や全有機炭素が少ない浸出水にもかかわらず、2 pgTEQ/l 以上を示した No. 16 のような埋立中の処分場もある一方で、No. 16 と同規模で同様の構造をしている No. 10 では、数年にわたってダイオキシン濃度が低いなどの例があり、埋立中の処分場の浸出水が必ずしもダイオキシン濃度が高いわけではなかった。埋立の進行に伴い処分場が安定化してくると、処分場内での保持能力が高まることやダイオキシン類の分解もある程度進むことから浸出水中の濃度が低下してくるものと思われる。

図 27 に一般廃棄物処分場の浸出水中ダイオキシン類の塩素数別分布を示した。発生ガス中のダイオキシンの場合と同様に多くの浸出水で低塩素同族体の濃度が高い傾向にあった。特に、懸濁物質濃度の低い場合に顕著であり、ダイオキシン濃度が高かった No. 16 が特徴的である。これは、低塩素化合物ほど水溶解度が高く土壌などに高塩素化合物より相対的に吸着しにくい性質があることに対応しており、ダイオキシン類が溶存状態で主に存在していることを示している。一般にダイオキシン類は懸濁態に多く存在すると考えられており、No. 16 のように浸出水中の溶解性ダイオキシン濃度が高くなる要因については不明である。考えうる要因には、処分場内にダイオキシン濃度が高い廃棄物が埋設されている。埋立処分場の安定化が遅くダイオキシンを吸着する有機質の土壌などが少ない、雨量が少なく長期間処分場内で焼却灰と接触していた水が浸出水となったなどが考えられたが、処分場内でのダイオキシン類の挙動に関しては、今後の検討

が必要である。

表 25 に、産業廃棄物処分場の浸出水に含まれるダイオキシン類の濃度を示した。適正な管理がなされなかったと思われる安定型処分場 No. 17 で、処分場内から汲み上げた浸出水中に高いダイオキシン濃度 3.0 pgTEQ/l (260 pg/l) がみられたほかは、ダイオキシン濃度が、1 pgTEQ/l を超える処分場はなかった。石炭灰を処分している産業廃棄物処分場で埋立中の No. 14 と No. 18 の処分場からの浸出水中のダイオキシン濃度が、それぞれ、0.32 および 0.51 pgTEQ/l と廃プラスチックなどの他の廃棄物を埋立てている処分場よりも若干高い傾向にあった。一般廃棄物処分場と同様に、石炭灰を埋立てた処分場でも、埋立終了後の処分場の浸出水中濃度は高くなかった。懸濁物質濃度とダイオキシン濃度には一見相関がみられるが、両者の濃度が高い No. 17 の影響で見かけ上の相関であると思われる。図 28 に産業廃棄物処分場の浸出水中ダイオキシン類の塩素数別分布を示した。一般廃棄物と同様の傾向を示している。

表 26 に、処理水中の濃度を示した。測定例が少ないが、すべて 0.2 pgTEQ/l 以下であり、一般環境水レベルであると考えられた。

(5) 埋立処分場からのダイオキシン類の環境への負荷量

埋立処分場からのダイオキシン類の環境への負荷の最大値を大まかに推定するために、調査した中で処分場の規模が最も大きいうえ、浸出水中のダイオキシン類が最高濃度を示した No. 19 の処分場をモデルに推定を試みた。この処分場での焼却灰の埋立量を 40 万トンおよび 1 日当たりの処理水量を 5,000 m³ と仮定するとすると、ダイオキシン類の年間埋立量は 220 gTEQ 程度、ダイオキシ

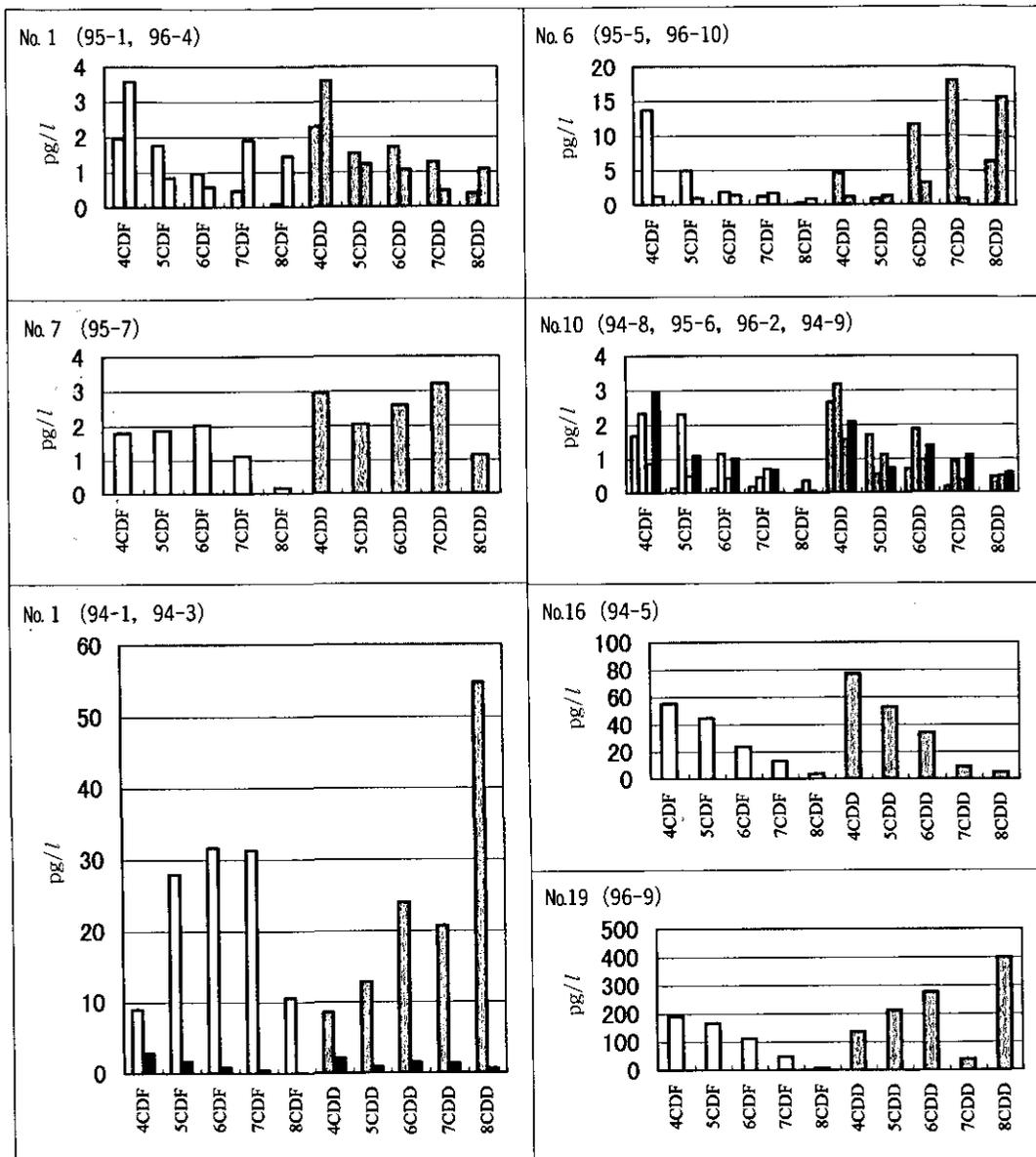


図27 一般廃棄物処分場浸出水中のダイオキシン類の塩素数別の分布

□ ジベンゾフラン類 ▨ ダイオキシン類 ■ 処理水

表25 産業廃棄物処分場の浸出水中のダイオキシン類 (DXNs) の濃度

処分場 番号	試料 番号	終了後 経過年数	実測値 (pg/l)			毒性等価換算値 (pgTEQ/l)			SS (mg/l)	TOC (mg/l)
			PCDDs	PCDFs	DXNs	PCDDs	PCDFs	DXNs		
9*	95-8	0	12.9	4.5	17.3	0.108	0.047	0.155	19.9	8
12*	95-10	0	11.5	4.8	16.4	0.041	0.047	0.088	5.6	21
17*	94-7	4	157	110	267	0.76	2.24	3	418	28.5
2	96-5	0	5.5	3.2	8.7	0.092	0.077	0.169	24.3	132
3	94-6	0	4.7	2.4	7.1	0.005	0.053	0.058	50.6	210
3	96-8	0	7.7	3	10.8	0.009	0.06	0.069	3.5	10.3
4	95-3	11.7	7.6	4.1	11.7	0.038	0.011	0.049	13	22
4	96-6	12.7	5	1.7	6.6	0.005	0.024	0.029	23.7	16.5
5	95-4	15.7	9.2	5.2	14.4	0.26	0.086	0.346	36	23
8	95-9	10.6	8.7	5.5	14.2	0.056	0.042	0.098	4.2	6
11	96-7	3.4	3.1	3.1	6.2	0.002	0.04	0.042	18	25.3
14	94-11	0	21.4	20.6	42	0.057	0.26	0.317	13.6	25.5
15	94-13	5.7	7	4.2	11.2	0.018	0.16	0.178	5.1	1.04
18	96-3	0	51.5	20.2	71.7	0.134	0.38	0.514	69.1	11.8

*: 安定型処分場, PCDDs: 塩化ダイオキシン, PCDFs: 塩化ジベンゾフラン, DXNs: ダイオキシン類

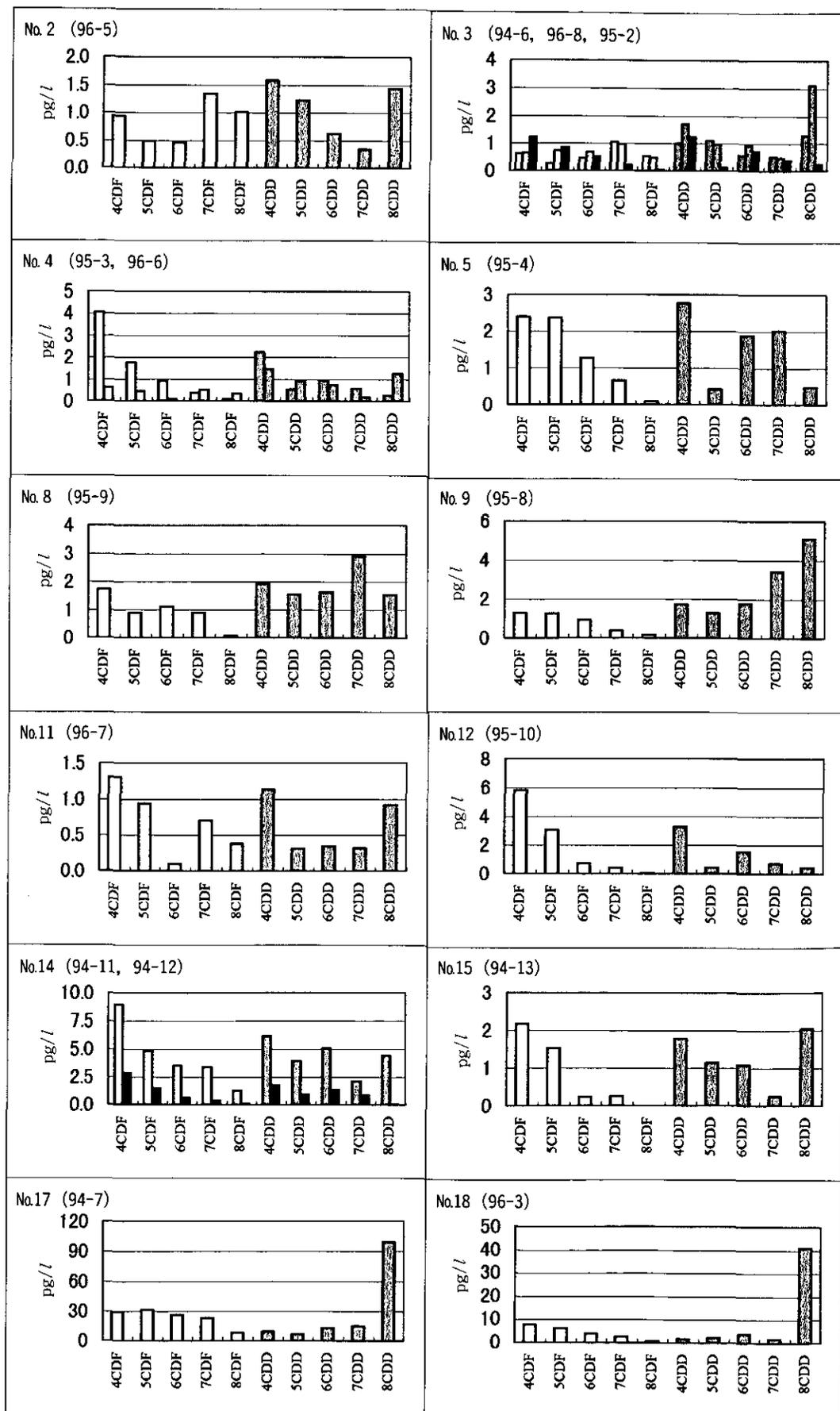


図28 産業廃棄物処分場浸出水中のダイオキシン類の塩素数別の分布
 □ ジベンゾフラン類 ▨ ダイオキシン類 ■ 処理水

表26 埋立処分場の処理水中のダイオキシン類 (DXNs) の濃度

処分場 番号	試料 番号	終了後 経過年数	実測値 (pg/l)			毒性等価換算値 (pgTEQ/l)			SS (mg/l)	TOC (mg/l)
			PCDDs	PCDFs	DXNs	PCDDs	PCDFs	DXNs		
1	94-3	0	8.0	4.4	12.5	0.08	0.08	0.16	4.3	3.23
3	95-2	0	3.5	2.2	5.6	0.04	0.01	0.06	2.0	10.0
10	94-9	0	7.1	4.5	11.7	0.05	0.07	0.12	6.3	3.3
14	94-12	0	6.6	3.8	10.5	0.09	0.06	0.15	28.1	59.8

PCDDs: 塩化ダイオキシン, PCDFs: 塩化ジベンゾフラン, DXNs: ダイオキシン類

ンの浸出水への年間負荷量は、約 30 mgTEQ/年と推定される。また、放流水では、水処理によりダイオキシン類が除去されたため約 10 mgTEQ/年になると推定できる。浸出水のもととなる雨水中に存在するダイオキシン類を考慮していないので多めに見積もられることになるが、ダイオキシン類の焼却灰からの溶出率を単純に割り算で求めると、約 0.01%、焼却灰の重量当たりの原単位では、0.07 pgTEQ/g となる。日本全体を対象にする年間埋立量は 600 万トンであるので、浸出水への溶出量は 0.4 gTEQ/年、処理水では 60%削減するとして 0.16 gTEQ/年と推定できる。実測濃度の最大値を用いて推定した値であるが、ダイオキシン類の一般廃棄物処分場から水系への負荷量約 0.16 gTEQ/年という負荷量は、自動車排ガス (0.07 gTEQ/年) からの負荷よりは多く、晒クラフトパルプ漂白工程 (0.7 gTEQ/年) からの負荷よりは少ない程度と思われる。

このように、埋立処分場からのダイオキシン類の流出による二次的な汚染は、焼却排ガスに由来する大気汚染に比較して非常に微量であると考えられた。しかし、ダイオキシン類は自然環境では難分解性であると考えられており、埋立処分場でもダイオキシン類の分解性は高くないと考えられる。埋立処分場から大気への拡散も考えにくく、埋立処分場からの流出が少なく、また、埋立処分場内での分解も遅いとすると、ダイオキシン類は埋立処分後も長く埋立処分場内にとどまることになる。今後、ダイオキシン発生を抑制するための対策の効果が現れ、大気汚染状況が改善されてくると、埋立処分場がダイオキシン類の負荷源として相対的に比重を増す可能性は残されている。長期的に見れば、事故による埋立物の流出、掘り返しなどが無い限り、埋立処分場からのダイオキシン類の水系への負荷は、処分場の安定化に伴って埋立終了時より減少しつつ、低レベルながらも十年の単位で続くと思われる。

2.3 モニタリング手法に関する研究

2.3.1 廃棄物埋立地浸出水の毒性評価手法に関する研究

山間部に設置された廃棄物埋立地では、雨水などの浸透により廃棄物から化学物質が溶出し、外部へ浸出してくる。浸出水は管理型では処理施設で浄化され処理水として、安定型では多くの場合、無処理のまま河川に放流されているが、放流される浸出水や処理水に含まれる化学物質について有害性を十分に把握しているとは言えず、生態系への影響、さらにはヒトへの健康影響が危惧されている。

浸出水の環境への影響 (毒性) を評価する手法として、浸出水中の有害化学物質を化学分析・定量する手法が試みられているが、浸出水中の化学物質は多種多様であり、その中の特定有害化学物質を分析・定量できたとしても微量である場合が多く、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。そこで浸出水の毒性を生物検定 (バイオアッセイ) 法を用いて総合的に把握・評価することにより、毒性をモニタリングすることは、廃棄物埋立地浸出水の処理、対策にとって重要な課題と考えられる。

本研究では廃棄物埋立処分場 10 カ所から採取された浸出水の毒性を評価するために一般毒性 (細胞毒性) 及び遺伝毒性 (変異原性を含む) を微生物及び培養細胞の複数のバイオアッセイ系を用いることにより検討を行った。一般毒性については、比較的簡便で魚毒性との相関性が高いとされている発光細菌の発光量抑制を指標としたマイクロトックス試験及びほ乳類由来培養細胞の増殖抑制作用を指標とした細胞毒性試験により検討を試みた。遺伝毒性については、微生物によるバイオアッセイ法として世界中で汎用され、代表的な遺伝毒性 (変異原性) 検出系であるエームス試験と、近年、環境試料の遺伝毒性モニタリング手法としてエームス試験の代替法として注目されている発光細菌遺伝毒性試験法を改良して、両試験法により検討を試みた。また、ほ乳類由来培

養細胞によるバイオアッセイとしては、遺伝毒性を染色体異常試験より感度良く検出できる姉妹染色分体交換 (SCE) 頻度の誘発を指標とする SCE 試験により検討を試みた。

(1) 浸出水中に含まれる有害化学物質の固相抽出による試料化

浸出水中には廃棄物から遊離してくる無機、有機成分の多種多様な化学物質が含まれている。無機化合物の中で毒性が懸念されるものとしては主に有害重金属であるが、重金属の多くは分析により同定・定量が可能である。また多くの浸出水中での有害重金属の存在は微量であり、それらの毒性への寄与率は特殊な浸出水を除いて低いと考えられる。一方、浸出水中に含まれる有害有機化合物すべてを化学分析で同定・定量することは不可能である。埋立地の廃棄物から遊離あるいは生成し、浸出水中に含まれる比較的高分子の有機化合物の中には発がん性を有する既知あるいは未知の物質が混在していることが予想され、それら化合物が浸出水中の毒性を反映しているものと考えられ、比較的高分子の有機化合物の遺伝毒性を包括的に評価することが浸出水全体の毒性評価につながるかと予測される。本研究では固相抽出法により抽出される有機化合物を浸出水中の毒性評価対象の有機化合物として、毒性試験に供した。浸出水中の有機化合物の抽出及び濃縮は以下の手順で行い試料とした。浸出水中の数ミクロン以上の浮遊物質をフィルターでろ過除去した後、コンデショニング (活性化) を行った固相抽出用カラム (Sep-Pak Plus PS-2) に浸出水 (500 ml) をポンプで通水する。純水でカラムの付着無機塩類等を洗い落とし、窒素ガスの通気で乾燥後、ジクロロメタンを用いてカラムから有機成分の抽出を行う。ジクロロメタンで抽出した有機成分はねじ蓋付き試験管で冷蔵保存する。ジクロロメタンを窒素ガスで気化させ、有機成分を固化、濃縮する。試験管の濃縮試料 (有機成分) は試験系に応じて、DMSO あるいはアセトンで溶解して試料原液とした。固相抽出法による有機化学物質の抽出・濃縮は、ジクロロメタンなどによる液々抽出法に比べ、薬品溶媒を大量に消費しないこと、抽出が大掛かりでなく短時間に行え、経済的であるなど、埋立地浸出水など環境水の多サンプルをモニタリングする場合には適していることが示唆された。

(2) マイクロトックス試験による浸出水中の毒性評価手法の検討

マイクロトックス試験は、海洋発光細菌が呼吸代謝に伴って発光する現象を利用したもので、なんらかの毒性物質が作用すると呼吸代謝が阻害を受け、発光量が抑制されることを指標とした毒性試験法で菌株と培地が凍結乾燥品のキットとして商品化もされている。マイクロトックス試験の特徴は、あらかじめ冷凍保存していた菌をそのまま用いることで菌を前培養したり、無菌操作するなどの煩雑な操作が必要でなく、30分以内に結果が得られるなど迅速かつ簡易であり、再現性にすぐれた毒性試験系である。これまでに除草剤や産業廃棄物および河川水や工場排水などの急性毒性の評価に使用されている。本研究では、96孔のマイクロプレートによる発光測定装置を使用することにより、より簡便に測定できる手法の検討を行った。

試験法の改良点は、市販のマイクロトックス試験用菌株を培地で増殖を行い、菌液をフリージングチューブに多本数、分注して -80°C で凍結保存し、試験用培地で希釈することで浸出水試料の多少に関わらず適用できるようにした。さらに96孔のマイクロプレートとマルチチャンネルピペットを用いて試料を希釈操作してプレート用発光測定装置により自動測定することで、大幅に処理操作の簡便化が可能となった。

試験は1996年夏季に採取した全国10カ所の廃棄物埋立地浸出水を上記(1)の抽出・濃縮法で試料として、発光細菌遺伝毒性試験と共用して行った。浸出水試料はアセトンで溶解され、5,000倍の試料原液に調整し、試験用培地で倍率希釈することにより、浸出水を0.2~50倍濃縮した試料についての毒性結果を得た。表27に浸出水中のマイクロトックス試験による毒性 (急性毒性) の結果を発光細菌遺伝毒性試験による遺伝毒性の結果と一緒に示した。毒性の強度は浸出水各試料の濃縮倍率 (Concentrated ratio) における発光量を対照としたアセトンによる発光量の比として求め、濃度に依存した発光抑制率が認められる濃度範囲での量-反応直線を回帰式で求め、発光を50%抑制する濃度 (濃縮倍率)、すなわち IC_{50} により示した。10例の浸出水のうち、 IC_{50} が試験濃度の最高濃縮率である50倍以上を示した比較的毒性の弱い浸出水は2例であり、濃縮率が1倍以下、すなわち浸出水を希釈しても発光量を半分以上抑制するような比較的毒性の強い浸出水が2例認められた。

表27 浸出水の発光細菌による急性毒性（マイクロトックス試験）及び遺伝毒性（GABB）

試料	急性毒性	遺伝毒性	
	マイクロトックス試験	GABB	
	IC50 (濃縮率)	強度/リットル	
		-S9	+S9
96-1	28	5400	35
96-2	> 50	84	9
96-3	> 50	0.4	4.6
96-4	26	20	10
96-5	< 0.4	1200	140
96-6	3	600	30
96-7	26	1.2	14
96-8	42	1300	38
96-9	< 0.2	2200	480
96-10	4	1700	78

マイクロトックス試験による毒性評価は様々な算出法で報告されているが、いずれにしても IC₅₀ が浸出水原水（濃縮率：1）を下まわるような毒性結果の浸出水がそのまま、自然系に放流された場合、生態系への影響がみられることが懸念される。96 孔プレートを用いる改良したマイクロトックス試験はきわめて簡便な毒性試験法であり、浸出水など環境水の急性毒性のモニタリングに適していることが示唆された。

(3) ほ乳類由来培養細胞による浸出水の細胞毒性評価 手法の検討

浸出水の *in vitro* (試験管内) 試験法による急性毒性を評価する際、微生物（細菌）を用いるか、ほ乳類由来培養細胞を用いるかは、毒性評価を左右する重要な選択肢となるかもしれない。細菌を用いた場合、培養細胞を用いた場合に比べその取り扱いやすさに加えて、比較的短時間に結果が得られ、経済的にもすぐれていることが指摘できる。しかしながら、浸出水の毒性を真核細胞を持つ生命体への影響と特定した場合、毒性機構においてある種の化学物質は細菌と真核細胞への感受性に大きな差がみられる場合がある。たとえば、抗生物質のような作用を示す化合物などは低濃度で細菌にダメージを与えるが、真核細胞へのダメージは少ない。ハロゲン化合物は浸出水にも多種類含まれるが殺菌作用が強い傾向がみられることが指摘されている。そこで真核細胞の代表としてほ乳類由来の培養細胞を用いて増殖抑制効果を指標として浸出水の細胞毒性評価を検討した。

培養細胞としては、チャイニーズ・ハムスターの胎児肺から樹立された線維芽細胞株（CHL 細胞）を用いた。

表28 浸出水の培養細胞による細胞毒性（増殖抑制試験）及び遺伝毒性（SCE試験）

試料	細胞毒性	遺伝毒性	
	増殖抑制試験	SCE分析	
	IC20 (濃縮率)	誘発SCE比	
		-S9	+S9
96-1	7.1	1.51**	1.16**
96-2	14.5	1.08	1.08
96-3	15.9	1.03	1.05
96-4	14.5	1.10	1.09
96-5	0.94	1.11	1.14**
96-6	6.9	1.12	1.14**
96-7	18.5	1.13*	1.05
96-8	11.9	1.08	1.08
96-9	0.72	1.31*	1.18**
96-10	5.6	1.34**	1.10

*、**、統計的に有意差あり

CHL 細胞は増殖能にすぐれ、比較的培養が容易な細胞で、我が国において化学物質の染色体異常試験による遺伝毒性スクリーニングに広く使用されている。細胞毒性は SCE 分析法を用いた遺伝毒性試験と同時に同一の浸出水試料について培養細胞の増殖抑制効果により検討した。細胞増殖抑制試験は、直径 30 mm のシャーレで前培養した CHL 細胞に上記 (1) で抽出・濃縮した浸出水試料を DMSO で溶解し、リン酸緩衝液で調整し、最終濃縮率 5~20 倍になるように培養液に添加した。細胞は 24 時間培養後の増殖細胞数をコールターカウンターで計測した。増殖抑制効果を対照の平均細胞数に対する浸出水試料を添加した平均細胞数の比で求め、濃度に依存した増殖抑制率が認められる実験濃度での回帰直線式から 20% 細胞増殖を抑制する濃度（濃縮率）、すなわち IC₂₀ を求めて浸出水の細胞毒性の強さの指標とした。表 28 に 10 カ所の浸出水について IC₂₀ を指標とした細胞毒性強度を遺伝毒性の成績と併記して示した。浸出水 10 例はすべて試験濃度の最高濃縮率である 20 倍以下の IC₂₀ 値を示し、細胞毒性があった。そして、IC₂₀ が 1 以下、すなわち濃縮率が 1 倍（原水）以下と比較的低い濃度で細胞毒性を示す浸出水試料 2 例が認められた。培養細胞の増殖抑制試験とマイクロトックス試験による毒性評価を比較すると浸出水試料 96-3 を除く 9 例でマイクロトックス試験が感受性の高いことが示され、両試験の毒性評価はおおむね相関することが示唆された。なお、培養細胞の増殖抑制作用を指標とした細胞毒性試験は、IC₂₀ を示す濃度付近での SCE 試験がもっとも遺伝毒性強度が強く検出されることから、SCE 試験を行うための補佐的試験でもある。

(4) エームス試験による浸出水の遺伝毒性評価手法の検討

エームス試験は世界中で最も汎用されている遺伝毒性(変異原性)試験であり、近年、河川水など環境水の遺伝毒性モニタリングにも利用されている。本研究では試験菌株として、通常用いられている、タイプの異なる変異原を検出する TA 100, TA 98 株の 2 菌株とニトロアレーン、芳香族アミン類に対して高感受性を示す TA 98 派生株である YG 1021, YG 1024, YG 1026, および YG 1029 の 4 菌株を加えて計 6 菌株を使用した。試験用試料はエームス試験でその殺菌作用が傷害となるイオウ化合物を除去するためあらかじめ還元銅粉末のカラムを通過させ、その後浸出水を(1)で記した方法で有機成分を抽出・濃縮し、試験に供した。試験は抽出・濃縮した試料を DMSO で溶解し、ろ過滅菌後、直接(-S9)あるいはラット肝 S9 mix を用いた薬物代謝酵素処理(+S9)による 2 つの試験系についてプレインキュベーション法により行った。変異原性(遺伝毒性)の有無は、48 時間培養後の復帰変異コロニー数と自然復帰コロニー数を計測して、復帰変異コロニー数が 2 倍以上であり濃度-反応関係が認められる場合を陽性とした。表 29 に浸出水のエームス試験による遺伝毒性の強度を浸出水のリットル当たりに換算した誘発変異コロニー数で示した。通常、エームス試験の検索システムで用いられている TA 100, TA 98 株だけで遺伝毒性を評価した場合、浸出水 10 例中、5 例が陽性を示すが、高感受性株を用いることにより、9 例が陽性となった。特に浸出水試料 96-1 は S9 の存在下で強力な遺伝毒性を示すことが認められた。そして、ほとんどの浸出水試料は S9 による代謝活性化により遺伝毒性を示す化学物質が存在することをエームス試験の結果は示唆した。

(5) 培養細胞の SCE 試験による浸出水の遺伝毒性評価手法の検討

ほ乳類由来培養細胞を用いる遺伝毒性評価は、微生物を用いる遺伝毒性評価に比べて、化学物質の影響を動物、さらにはヒトへと外挿するのに同じ真核細胞であるということから理解しやすいと言えるかもしれない。SCE 分析は同じく細胞の染色体を観察する染色体異常試験に比べて、一般に遺伝毒性物質に対する感受性にすぐれ、高度な観察技術を必要としないなどの利点を有する。試験は、直径 30 mm のシャーレで前培養した CHL 細胞に上記(1)で抽出・濃縮した浸出水試料を DMSO で溶解し、リン酸緩衝液で調整して最終濃縮率 5~20 倍になるように培養液(-S9)あるいはラット肝 S9 mix 溶液(+S9)に添加した。-S9 による試験は試料添加後、24 時間培養し、+S9 による試験は試料添加 4 時間後に通常の培養液に交換してさらに 24 時間培養した。培養した細胞は増殖抑制率を求めるとともに定法に従い染色体標本作製して、光学顕微鏡で SCE 頻度を測定した。浸出水試料に処理された細胞の平均 SCE 頻度を無処理の細胞の平均 SCE 頻度で割ったものを誘発 SCE 比として求め、統計的に有意な誘発が認められたものを陽性とした。表 2 に示した誘発 SCE 比は試験を行った濃度 5, 10 及び 20 倍濃縮率の三段階のうち、最も高い誘発比を示した濃度の値を示した。*, ** 印の付いた試料は対照の SCE 頻度と統計的に有意な誘発が認められた試料を示す。浸出水 10 例中 6 例に有意な誘発が認められ、陽性と判定した。試料 96-1 は -S9 による試験で比較的強い誘発率を示したが、他の陽性試料は統計的に有意ではあっても顕著な誘発率とは言えず、SCE 試験は微生物の試験法に比べて時間も労力も掛かることなどから、簡便さが要求される浸出水の遺伝毒性モニタリングには適さない

表29 浸出水のエームス・テストによる遺伝毒性

試料	誘発復帰変異コロニー数(×100)/リットル											
	TA100		TA98		YG1021		YG1024		YG1026		YG1029	
	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9
96-1	14	106	18	590	31	940	-	3500	23	188	-	299
96-2	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	31
96-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
96-4	-	-	-	-	-	-	-	24	-	-	-	-
96-5	-	19	-	20	-	27	-	91	-	32	-	67
96-6	-	32	-	15	-	17	-	61	-	23	-	177
96-7	-	-	-	-	-	-	-	30	-	28	26	30
96-8	-	18	-	14	-	15	-	56	-	21	-	131
96-9	-	-	-	29	-	23	-	140	-	34	-	126
96-10	-	-	-	-	-	10	-	25	-	31	-	53

- : 陰性

ことが示唆された。

(6) 発光細菌を用いた遺伝毒性試験法の改良と浸出水の遺伝毒性評価法の検討

海産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が1980年代に開発された。この試験法の特徴は、一つの試験菌株でさまざまな遺伝毒性因子を検出できる点である。そして試験法をさらに簡便化するために試験菌や希釈液(培地)を凍結乾燥したキットとして商品化された。商品化により、無菌操作を必要としないなど、より簡便なバイオアッセイ法として確立され、環境試料の遺伝毒性についてエームス試験などと比較検討がなされてきた。

しかしながら、商品化された試験システムは、たとえば多数の浸出水試料の遺伝毒性をモニタリングするには、希釈や測定に特殊な試験管を使うなど、操作が煩雑であり、さらにキットでは試料処理数が限定され、コスト的にも割高感はいなめない。今回、多数の浸出水試料の遺伝毒性を同時に、そして簡便にかつ低コストで行える試験系として発光細菌遺伝毒性試験の改良を行い、GABB (Genotoxicity assay by bioluminescence bacteria)と名付けた。改良の着目点は、試験管を用いて希釈、測定していた操作を96孔のマイクロプレート(黒色)とマルチチャンネルピペットを用いることにより同時に多試料の希釈を行えるようにし、さらにプレートのままで

20時間前後の培養が行え、データ処理までの操作を自動化できるようにすることである。培地組成の改良やプレートを加湿デシケーター内で培養することにより、18時間から22時間の培養時間で遺伝毒性物質の顕著な応答を観測できるようになった。表30に各種化学物質のGABBによる遺伝毒性の経時変化を化学物質のマイクログラム当たりの遺伝毒性強度(Potency/ μg)で示した。ほとんどの化学物質は培養18時間目から22時間目の測定で遺伝毒性強度のピークが得られることを示す。このようにプレートを用いる方法で大幅な簡便化が可能となり、凍結菌液を希釈するだけで試験に供することのできる方法は他の遺伝毒性のバイオアッセイ法に比べ無菌操作の設備を必要としないなど、遺伝毒性試験としてはきわめて有効な簡易試験法であることが示唆された。

浸出水試料の試験は、上記(1)で抽出・濃縮した試料をアセトンで溶解して、試験用培地で調整した。試験用培地(-S9)あるいはS9 mix 添加試験用培地(+S9)を分注した96孔プレートに試料を添加して、マルチチャンネルピペットで倍率希釈を行った。そして試験菌を添加・混合して、-S9試験はそのまま27°Cの加湿デシケーター内に、+S9試験は1時間37°Cの加湿デシケーター内で培養後、27°Cの加湿デシケーターで再培養した。18時間及び22時間培養後に発光測定装置で各孔の発光量を測定して、溶媒対照として同時に試験したアセトンに対する発光比を算出した。試験した濃度(濃縮率)のい

表30 各種化学物質のGABBによる遺伝毒性強度の経時変化

化学物質	試験方法	遺伝毒性強度(Potency/ μg)					
		14時間	16時間	18時間	20時間	22時間	24時間
4NQO	-S9	280	1200	750	530	280	170
	+S9	—	—	—	—	—	—
Furylfuramide(AF2)	-S9	1400	1700	1700	2600	920	700
Phenol	-S9	30	79	190	110	78	32
Chlorocresol	-S9	550	1300	870	460	260	160
Benzo(a)pyrene	+S9	5	5	32	45	61	58
2-Aminoanthracene	+S9	14	14	15	25	85	40
Trp-P-2	+S9	6	34	66	69	78	44
1-Nitropyrene	-S9	—	—	—	—	—	—
	+S9	4	4	11	12	24	15
Bisphenol A	-S9	—	0.38	0.46	0.54	0.48	0.24
	+S9	—	3	6	19	19	15

— : 陰性

いずれかで発光比が 10 倍以上を示した試料を陽性として、もっとも高い発光比と濃縮率から浸出水 1 リットル当たりの遺伝毒性強度 (Potency/l) を求めた。表 1 に浸出水試料の GABB による結果をマイクロトックス試験の結果と併記して示した。Potency/l の値が 5 以上を示すものを浸出水試料の遺伝毒性陽性と評価した場合、浸出水 10 例中 9 例が陽性と判定された。

(7) 各種毒性試験法による浸出水の毒性評価の比較

本研究では浸出水の一般毒性 (細胞毒性) 及び遺伝毒性を評価する目的で発光細菌を用いたマイクロトックス試験、培養細胞の増殖抑制試験、エームス試験、発光細菌遺伝毒性試験 (GABB)、及び CHL 細胞による SCE 試験の各種試験法で試みた。各種毒性試験法による浸出水の毒性評価を比較すると、一般毒性に関しては、浸出水のマイクロトックス試験による IC₅₀ 値と培養細胞増殖抑制試験による IC₂₀ 値はおおむね相関するが、感度はマイクロトックス試験が高いことが明らかとなった。遺伝毒性は、エームス試験では通常用いる菌株 TA 100 と TA 98 の両菌株での判定では浸出水 10 例中 5 例が陽性であり、ニトロ化合物や芳香族アミン類に感受性が高いとされる YG 株 4 株を用いた場合には、10 例中 8 例が陽性であった。SCE 試験では浸出水 10 例中 6 例が陽性と判定され、発光細菌遺伝毒性試験 (GABB) では 10 例中 9 例が陽性と判定された。エームス試験の -S9 試験において 1 例だけが陽性結果であったのは、浸出水中の殺菌作用物質を除去するために浸出水を抽出・濃縮操作する前に還元銅で処理したことが、-S9 試験による遺伝毒性を弱める方に作用したと推察される。三種類の試験

法による遺伝毒性評価は比較的強い遺伝毒性を示す浸出水試料 4 例については三種類の試験法とも同じ陽性結果であったが、エームス試験と SCE 試験で逆の判定結果を示す浸出水試料も認められた (表 31)。今回、用いた浸出水試料においては、もっとも感受性の高い遺伝毒性試験法は GABB であり、エームス試験の TA 100 と TA 98 の両菌株のみによる試験結果と SCE 分析法による試験結果は同程度であると言える。なお、一般毒性と遺伝毒性の間には強い相関は認められず、浸出水の毒性評価は両試験系を併用することが重要であることが示唆された。試験手法の簡便さ、コスト等を考慮すると浸出水など環境水の毒性モニタリングには、マイクロトックス試験と GABB の両試験法を用いることが有効であることが示唆された。

2.3.2 環境分析試料「埋立地汚染土壌」の作製と応用

最終処分場に搬入される廃棄物は廃棄物の種類に応じて、安定型、管理型あるいは遮断型のいずれかの処分場に搬入されるよう区別されている。しかし、種類の同じ廃棄物でも、化学組成という観点から見ると大きな違いがある。例えば、一般廃棄物の焼却灰にしても、焼却施設に持ち込まれる一般廃棄物や焼却施設そのものに地域差があり決して一様ではない。最終処分場は、廃棄物の長期安全管理と無害化を目指すものであるが、処分場は、その構造、地勢、搬入する廃棄物の組成の違い、埋立方法の違い等千差万別であり、個々の処分場の状況を正確に監視することは困難と言わざるを得ない。しかしながら、埋立処分場へ搬入される廃棄物中にはダイオキシン、重金属類等が含まれているものもあるため、埋立処分場

表31 三種類の遺伝毒性試験法による浸出水の評価

試料	エームス試験 (TA100,TA98菌株)			SCE試験			GABB		
	-S9	+S9	総合評価	-S9	+S9	総合評価	-S9	+S9	総合評価
96-1	+	+	+	+	+	+	+	+	+
96-2	-	-	-	-	-	-	+	+	+
96-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
96-4	-	-	-	-	-	-	+	+	+
96-5	-	+	+	-	+	+	+	+	+
96-6	-	+	+	-	+	+	+	+	+
96-7	-	-	-	+	-	+	-	+	+
96-8	-	+	+	-	-	-	+	+	+
96-9	-	+	+	+	+	+	+	+	+
96-10	-	-	-	+	-	+	+	+	+
陽性率	1/10	5/10	5/10	4/10	4/10	6/10	8/10	9/10	9/10

+:陽性, -:陰性

への持ち込み、埋立方法、浸出水や発生ガスの処理などについて、その安全管理が厳しく問われることが多い。ゆえに、個々の埋立地処分場について、浸出水、ガス、覆土等の信頼性の高い化学分析に基づいたモニタリングを継続することが重要であると考えられる。

埋立処分場の廃棄物覆土や浸出水底泥は、廃棄物との接触により、覆土といえども一般土壌と著しく組成が異なると考えられる。それら汚れた覆土や汚泥の分析データの信頼性は、組成が明らかな標準試料を同時分析することによって確保することが望ましい。現在、土壌に関する環境標準試料は、NIST(米国)、BCR(欧州共同体)、IAEA(世界原子力機構)、NIES(日本、国立環境研究所)NRC(カナダ)等で作製されている。埋立地土壌に類する物は、CRM 143 R (BCR, Sewage Sludge amended soil)があるだけであったが、すでに在庫がない状況である。そこで、埋立処分場の覆土や底泥の分析に適用できる環境分析試料「埋立地汚染土壌」を作製し、実際の埋立処分地土壌(底泥)との比較結果を行った。

作製に当たって、実際の埋立地覆土や廃棄物との混合層土壌等を用いて、環境分析試料を作製することを試みた。「埋立地汚染土壌」No.1は、3種類の異なる覆土を混合したものを原材料とした。1種類は、一般焼却灰・残渣を主とした管理型埋立地土壌で、廃棄物との接触面近傍の腐敗臭がある覆土を10kg採取したものである。2種類目は、廃プラスチックやゴム片が主である管理型埋立地で廃棄物との混合土壌部分10kgを採取したものである。3種類目は、酸・アルカリ処理汚泥や一般焼却灰の混合廃棄物が主である管理型埋立地の覆土10kgを採取したものである。それら3種類の土壌を2mm目の粗篩いを通過したものを1日風乾後、さらに105°C2日間の通気乾燥を行った。以上の工程で得られた7.6kgの試料について、鋼製ボールミルによる粉碎後、180 μ mの篩分を行い、次にブレンダーによる均一混合を8時間行った。最終混合試料を茶色試料ビンに50gずつ分量し、120本の環境分析試料「埋立地汚染土壌」No.1を作製した。No.2については、一般焼却灰や不燃物が主な対象廃棄物である管理型埋立地の中間覆土層から浸出水で湿潤していた腐敗臭のある覆土を約300kg採取し、2昼夜天日乾燥(最高気温35°C)したものを原料とした。天日乾燥後約220kgの試料について、5mm目、2mm目の粗篩いを順次行った。篩い通過重量は、それぞれ93kg、74kgであった。粗篩い原料から180 μ mの篩分操作

によって20kgの微粒状の原料を得た。さらに、ブレンダーによる均一混合(8時間)したものを20gずつ茶色試料ビンに分量し、976本の環境分析試料「埋立地汚染土壌」No.2を作製した。

そのようにして作製した環境分析試料について、次のような分析を行った。測定値の決定に用いた分析方法や分析機器は、高周波誘導結合プラズマ発光分析(ICPA/AES)法、蛍光X線分析(XRF)法、荷電粒子誘起X線分析(RIXE)法、中性子放射化分析(INAA)法、元素分析(E.A.)計、水銀分析(M.A.)計である。このうち、ICPA/AES法による分析のみ、試料を溶液化するための前処理操作が行われた。用いた前処理方法は、以下の2方法を採用した。一つは、測り取った試料0.2gをテフロンビーカーに入れ、硝酸+過塩素酸+フッ酸:7ml+1ml+2mlの混酸による湿式全分解法である。他は、測り取った試料0.2gを1gのメタホウ酸リチウムと白金ルツボ内で混ぜ、高温バーナーで溶融化した後、塩酸溶解するアルカリ溶融法を用いた。

環境分析試料「埋立地汚染土壌」No.1の機関別分析結果をまとめたのが表32である。No.1は、調製試料数が120本と少ないことから、ランダムに抜き取った10本の試料を少量ずつ分けた後、各分析機関に配布し分析試料とした。110°C4時間の乾燥方法で求めた試料の含水率が、範囲1.6~2.9%、平均値2.1%と低かったことから、表32の分析結果の値は、すべて含水率補正なしの値で表示した。また、分析機器後のかっこ内の数字は、分析機関や分析手法が異なることを意味している。各測定結果は、個々の抜き取り試料の測定平均値を求め、その分析した試料(n)間の平均値と誤差範囲(±標準偏差)を表している。個々の値について、Grubbs法による棄却検定(JIS Z 8402)を行ったときの上限値と下限値を表33に示す。表33の限界値を基に表32の個々の値を検定した結果、PIXE法のCaとINAAのSrの値が棄却対象となった。棄却後の各元素の値と誤差範囲から、以下の条件で参照値と参考値を求めた。

- 1) Grubbs検定後の異なる3種類方法による値の元素だけを対象とする。
- 2) 個々の値(A)から計算した平均値(B)の標準偏差について、(B)値の5%以下のものを参照値、5~10%のものを参考値、10%を超える元素は対象外とする。
- 3) 参照値、参考値に示した誤差範囲は、±標準偏差の2倍とする。

表32 埋立地汚染土壌 (No. 1) の分析結果

Samples	ICP/AES(1) (n=6)	ICP/AES(2) (n=5)	ICP/AES(3) (n=5)	XRF(1) (n=10)	XRF(2) (n=5)	PIXE (n=5)	INAA (n=10)	E. A. (n=10)	M. A. (n=3)
(%)									
T-C									
T-N								1.85 ± 0.14 (0.1)	
Al	10.7 ± 0.26	10.3 ± 0.1	10.5 ± 0.04	8.93 ± 0.12	11.04 ± 0.01	10.9 ± 0.14	9.51 ± 0.27		
Ca	2.34 ± 0.04	2.30 ± 0.04	2.31 ± 0.03	2.62 ± 0.03	2.45 ± 0.02	1.66 ± 0.02	2.39 ± 0.17		
Cl						0.488 ± 0.012	0.45 ± 0.03		
Fe	5.93 ± 0.08	5.70 ± 0.2	5.70 ± 0.05	6.32 ± 0.04	5.79 ± 0.12	5.45 ± 0.07	5.95 ± 0.08		
K	1.00 ± 0.03	0.91 ± 0.01	9.30 ± 0.01	1.08 ± 0.02		0.858 ± 0.022			
Mg	1.23 ± 0.04	1.11 ± 0.06	1.10 ± 0.03	1.28 ± 0.03					
Na	1.80 ± 0.02	1.82 ± 0.02	1.63 ± 0.01	1.50 ± 0.02		1.64 ± 0.03			
S				0.179 ± 0.004		0.11 ± 0.01			
Si			20.6 ± 0.06	19.1 ± 0.2	21.5 ± 0.05	19.4 ± 0.27			
Ti	0.621 ± 0.005	0.597 ± 0.057	0.598 ± 0.003	0.66 ± 0.009	0.599 ± 0.003	0.590 ± 0.014	0.63 ± 0.07		
(μg/g)									
As	5.4 ± 0.1						8.6 ± 0.6		
Ba	360 ± 5.4	337 ± 2.3	334 ± 6				370 ± 70		
Br						54.6 ± 1.3	45.5 ± 1.1		
Cd	(1)								
Co		24.5 ± 1.3					22.5 ± 0.4		
Cr	64.8 ± 10	55 ± 5		59 ± 1.7	63 ± 3.7	69.3 ± 8.6	67 ± 5		
Cu	138 ± 1.9	133 ± 5.4	140 ± 6.8	124 ± 5.0		134 ± 9.8			
Mn	1220 ± 18	1220 ± 32	1170 ± 5	1250 ± 14	1300 ± 11	1200 ± 40	1230 ± 30		
Ni				16 ± 0.8	23.4 ± 0.97				
Pb	33.4 ± 4.3			45 ± 0.5					
Rb				61 ± 0.9			75 ± 14		
Sb							55.6 ± 1.3		
Sc	24.6 ± 1.0	23.5 ± 2.7	23.1 ± 0.08				20.7 ± 0.6		
Sr	180 ± 3.8	178 ± 2.0	168 ± 1.4		180 ± 1.1		128 ± 15		
Th							7.8 ± 0.5		
U							3.0 ± 0.5		
V	205 ± 2.6	187 ± 6.4	195 ± 2.5				196 ± 16		
Zn	268 ± 4.6	253 ± 3.5	253 ± 0.5		287 ± 3.2				
Hg									0.27 ± 0.005

*すべて、試験調製時に110°C-2 昼夜の乾燥を行ったので、分析直前の強熱乾燥をしていない。

表33 Grubbs検定による棄却上限値と下限値

	n	下限値	上限値
Al	7	8.77	11.77 (%)
Ca	7	1.72	2.88
Fe	7	5.30	6.36
K	5	0.812	1.10
Mg	4	1.05	1.31
Na	5	1.46	1.90
Si	4	18.53	21.77
Ti	7	0.565	0.663
Ba	4	324	376 (μg/g)
Cr	6	53.4	72.6
Cu	5	123	144
Mn	7	1150	1310
Sc	4	20.6	25.4
Sr	5	130	202
V	4	185	207
Zn	4	241	288

表34 参照値と参考値

(参照値)	
Ca	2.40 ± 0.22 (%)
Fe	5.83 ± 0.51
Si	20.2 ± 2.0
Ti	0.614 ± 0.047
Ba	350 ± 31 (μg/g)
Cu	134 ± 12
Mn	1230 ± 76
Sr	176 ± 10
V	196 ± 13
.....	
(参考値)	
Al	10.3 ± 1.5 (%)
K	0.956 ± 0.155
Mg	1.18 ± 0.16
Na	1.68 ± 0.24
Cr	63.0 ± 9.7 (μg/g)
Sc	23.0 ± 2.9
Zn	265 ± 28

これらの条件によって決定した参照値と参考値を表34にまとめた。なお、表34以外の元素について、T-C, Th, U, Hgの値は、分析方法の確からしさから考えると、参考値と同等以上の信頼性があるが、1分析方法により得られた値ということで表34に含めなかった。その他の

元素については、個々の値の信頼性が確保されない等の理由により対象外としたが、概算比較や目安として十分利用可能と考える。

環境分析試料「埋立地汚染土壌」No. 2についても、No.

1と同様に、表35に個々の測定値を、表36にGrubbs棄却検定範囲を、そして参照値と参考値を表37に表した。
No.2は、作製本数が976本と多いため、ランダムに抜

き取った30本から、分析機関に5本ずつ配布し分析対象試料とした。ただし、XRF(1)とINAA(1)は、同一機関のため、同じ配付試料の分析結果である。No.2の

表35 埋立地汚染土壌 (No.2) の分析結果

Samples	ICP/AES(1) (n=5)	ICP/AES(2) (n=5)	XRF(1) (n=5)	XRF(2) (n=5)	PIXE (n=5)	INAA(1) (n=5)	INAA(2) (n=3)	E. A. (n=10)	M. A. (n=3)
(%)								0.474±0.024	
T-C								<0.1	
T-N									
Al	7.12±0.2	7.51±0.07		7.95±0.04	7.99±0.12	7.03±0.15	7.39±0.08		
Ca	0.573±0.005	0.588±0.007	0.616±0.007	0.595±0.004			0.581±0.031		
Cl					0.248±0.022	0.155±0.008	0.142±0.004		
Fe	1.87±0.04	1.86±0.018	1.95±0.01	2.07±0.02		1.86±0.02	1.86±0.07		
K	2.85±0.05	2.93±0.04	3.29±0.03	3.20±0.01	3.30±0.07		3.11±0.18		
Mg	0.307±0.003	0.298±0.003		0.308±0.003					
Na	1.62±0.03	1.49±0.03		1.67±0.03	1.57±0.09	1.45±0.02	1.50±0.04		
S			0.129±0.003						
Si		29.9±0.2		32.7±0.05	29.2±0.22				
Ti	0.24±0.001	0.224±0.004	0.226±0.004		0.297±0.008		0.193±0.015		
(μg/g)									
As			5.6±0.8			5.4±1.3	6.1±0.4		
Ba	633±30					668±42	685±19		
Br						3.6±1.2	3.65±0.15		
Cd	(0.6)						<0.78		
Co	(7)					5.09±0.12	5.3±0.3		
Cr	20.6±2.8		13.9±2.8			20.0±1.6	23±2.1		
Cu	73.6±2.5	83.7±5.0	72.0±2.3						
Mn	323±5	310±5	313±5			316±9	336±7		
Ni	(10)		4.02±1.26				11.6±1.0		
Pb	50.1±3.3		51.0±2.4						
Rb			165±1			178±11	168±10		
Sb						2.7±0.3	2.8±0.3		
Sc	6.6±0.3	(6)				6.25±0.13	7.7±0.4		
Sr	97.4±5.5	95.3±0.7	94.5±1.3						
Th						16.0±0.2	15.3±0.6		
U						3.8±0.6	3.7±0.2		
V	37.8±1.4	44.2±1.0				42±7	40±2		
Zn	168±9.3	169±6	163±3			183±18	165±10		
Hg								0.28±0.007	

*すべての結果は、110°C 4時間の強熱乾燥をしていない値である。

表36 Grubbs検定による棄却下限値と上限値

	n	下限値	上限値
Al	6	6.76	8.24 (%)
Ca	5	0.564	0.618
Cl	3	0.115	0.248
Fe	6	1.80	2.12
K	6	2.77	3.45
Mg	3	0.298	0.310
Na	6	1.40	1.70
Si	3	28.5	32.7
Ti	5	0.172	0.300
As	3	5.28	6.12 (μg/g)
Ba	3	631	693
Cr	4	13.8	25.1
Cu	3	69.1	83.7
Mn	5	303	337
Rb	3	163	178
Sc	3	5.98	7.72
Sr	3	94.0	97.4
V	4	37.0	45.0
Zn	5	157	183

表37 参照値と参考値

(参照値)	
Al	7.50 ± 0.74 (%)
Ca	0.591 ± 0.030
Fe	1.90 ± 0.16
Mg	0.304 ± 0.010
Na	1.55 ± 0.155
Ba	662 ± 44 (μg/g)
Mn	320 ± 19
Rb	170 ± 12
Sr	95.7 ± 2.6
Zn	170 ± 14
.....	
(参考値)	
K	3.11 ± 0.36 (%)
Si	30.6 ± 3.1
As	5.7 ± 0.6 (μg/g)
Cu	76.4 ± 10.4
Sc	6.9 ± 1.3
V	41 ± 4.8

含水率が、範囲 0.4~1.2%, 平均 0.83% と低いことから、表 35~37 の値は、すべて含水率補正なしの値である。また、参照値と参考値の条件は、No. 1 と同じである。この No. 2 の特徴は、強熱乾燥せずに天日乾燥だけを行ったこと、原料土壌を粉碎せずに篩いのみで細粒子を得たことである。したがって、低揮発性/難分解性の有機化合物の分析にも適用できるかもしれない。

以上のようにして作製した環境分析試料を用いて実試料の分析と評価に応用した。安定型と管理型埋立地各 2 カ所ずつ、浸出水と埋立地底部の汚染土壌（底泥様）を採取した。その浸出水の水溶性と不溶性の化学成分についてまとめたのが表 38 である。対象とした管理型 (A, B) と安定型 (C, D) 埋立地の場合、P, As, Cu, Pb, Zn 等で不溶性形態の割合が無視できないことがわかった。その不溶性成分で最も濃度が高いのは、4 例とも Fe であり、SS 量に対し 5~50% を占めていた。それに対応する、それぞれの埋立地底部から採取した汚染土壌の化学組成を、表 39 に示した。浸出水中の粒子の場合、Fe 濃度が最も高かったが、底泥では Fe よりも Al 濃度が高い等、粒子状物質と底泥には明らかな相違点がいくつか見られた。しかし、両者において Fe 相対濃度比が近似する

重金属類も多く存在し、Fe イオンの粒子化過程で As, Cu 等の重金属類が吸着・沈殿除去され、底泥の化学組成に反映したことを示唆している。浸出水中に存在する重金属類の濃縮過程を考える時、粒子状物質に関する今後の研究が待たれる。

これら固体の分析において、分析結果の確からしさと汚染程度を同時に調査するために、比較試料の同時分析が重要である。図 29 は、埋立地 (A, B, C, D) 底泥と「埋立地汚染土壌」No. 1 を同時に分析し、No. 1 中の Al 含有量基準の相対濃度比で各底泥を相互比較した結果である。もし、No. 1 と同程度の Al に対する元素濃縮率を示せば比が 1 になる。安定型 (C, D) に比べ、管理型底泥 (A, B) の重金属類の濃縮率が高く、埋立地汚染土壌 No. 1 よりも汚染度が高いことが明らかである。これら埋立地底泥中の化学組成変動をモニタリングするとき、このように埋立地汚染土壌 No. 1 と比較することによって、「データの信頼性」と「汚染程度評価」が容易になると考えられる。なお、環境分析試料「埋立地汚染土壌」No. 1, No. 2 は、国立環境研究所有害廃棄物対策研究チームより入手が可能である。

表38 各埋立地における浸出水中の形態別元素組成

	A (管理型)			B (管理型)			C (安定型)			D (安定型)		
	Soluble	Particle	Total	Soluble	Particle	Total	Soluble	Particle	Total	Soluble	Particle	Total
	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
SS		42	42		7.17	7.17		20	20		3.11	3.11
Al	< 0.05	0.0889	< 0.139	< 0.05	0.0251	< 0.0751	< 0.05	1.98	2.03	< 0.05	0.0455	0.0955
As	0.0025	0.0200	0.0225	< 0.001	0.0018	< 0.0028	< 0.001	0.0040	0.0050	0.002	0.0078	0.0098
Ba	1.02	0.0421	1.06	2.06	0.0529	2.11	0.18	0.0066	0.187	0.19	0.0041	0.194
Ca	244	1.12	245	56.1	0.146	56	82	0.182	82	75.2	0.143	75
Cd	< 0.005	< 0.00033	< 0.0053	< 0.005	< 0.0001	< 0.0051	< 0.005	< 0.0001	< 0.0051	< 0.005	< 0.0001	< 0.0051
Co	< 0.003	0.0012	< 0.0042	< 0.003	< 0.0001	< 0.0031	< 0.003	< 0.0001	< 0.0031	< 0.003	< 0.0001	< 0.0031
Cr	< 0.005	< 0.0007	< 0.0057	< 0.005	0.0003	< 0.0053	< 0.005	0.0008	< 0.0058	< 0.005	0.0004	< 0.0054
Cu	< 0.005	0.0218	< 0.0268	< 0.005	0.0017	< 0.0067	< 0.005	0.0018	< 0.0068	< 0.005	0.0013	< 0.0063
Fe	5.70	5.64	11.3	< 0.005	1.63	< 1.63	< 0.005	1.36	< 1.37	< 0.005	1.63	< 1.63
K	566	0.268	566	20.5	0.0074	21	5.5	0.356	5.86	10.8	0.0159	11
Mg	30.5	0.0595	31	63.1	0.0244	63	13	0.120	13	10.5	0.0151	11
Mn	3.33	0.0755	3.41	1.35	0.0256	1.38	4.43	0.0241	4.45	3.08	0.0538	3.13
Mo	< 0.01	< 0.0013	< 0.0113	< 0.01	< 0.0003	< 0.0103	< 0.01	< 0.0004	0.0104	< 0.01	< 0.0004	< 0.0104
Na	2200	0.794	2201	96	0.0227	96	157	0.2928	157	75.5	0.0162	76
Ni	< 0.005	< 0.0003	< 0.0053	< 0.005	< 0.0001	< 0.0051	< 0.005	0.0005	< 0.0055	< 0.005	< 0.0001	< 0.0051
P	< 0.10	0.287	< 0.387	< 0.1	0.0133	< 0.113	< 0.1	0.0129	< 0.113	< 0.1	0.0667	< 0.167
Pb	< 0.02	0.0167	< 0.0367	< 0.02	< 0.0003	< 0.0203	< 0.02	0.0019	< 0.0219	< 0.02	0.0012	< 0.0212
Sc	< 0.003	< 0.0002	< 0.0032	< 0.003	< 0.0001	< 0.0031	< 0.003	0.0002	< 0.0032	< 0.003	< 0.0001	< 0.0031
Sr	1.70	0.0103	1.71	1.05	0.0029	1.05	0.43	0.0017	0.432	0.43	0.0012	0.431
Ti	< 0.002	0.0042	< 0.0062	< 0.002	0.0025	< 0.0045	< 0.002	0.0488	< 0.0508	< 0.002	0.0025	< 0.0045
V	< 0.005	0.0034	< 0.0084	< 0.005	0.0003	< 0.0053	< 0.005	0.0010	< 0.0060	< 0.005	0.0004	< 0.0054
Zn	0.030	0.455	0.485	< 0.003	0.0019	< 0.0049	< 0.003	0.0051	< 0.0081	< 0.003	0.0022	< 0.0052

表39 埋立地底泥の化学組成 (w/w %)

	A (管理型)	B (管理型)	C (安定型)	D (安定型)
Na	1.4	0.56	1.71	0.99
Mg	0.83	0.92	0.52	1.65
Al	10.4	8.55	11.6	11.8
Si	22.7	14.2	24.6	24.2
K	2.89	0.3	1.97	2.12
Ca	4.51	1.88	0.801	0.708
Ti	0.286	0.58	0.208	0.523
Fe	6.55	8.79	3.21	5.56
Mn	0.174	0.102	0.123	0.132
Cu	0.0137	0.0149	0.00307	0.00534
Zn	0.0685	0.0405	0.016	0.0205
Pb	0.0102	0.00267	0.00458	0.00363

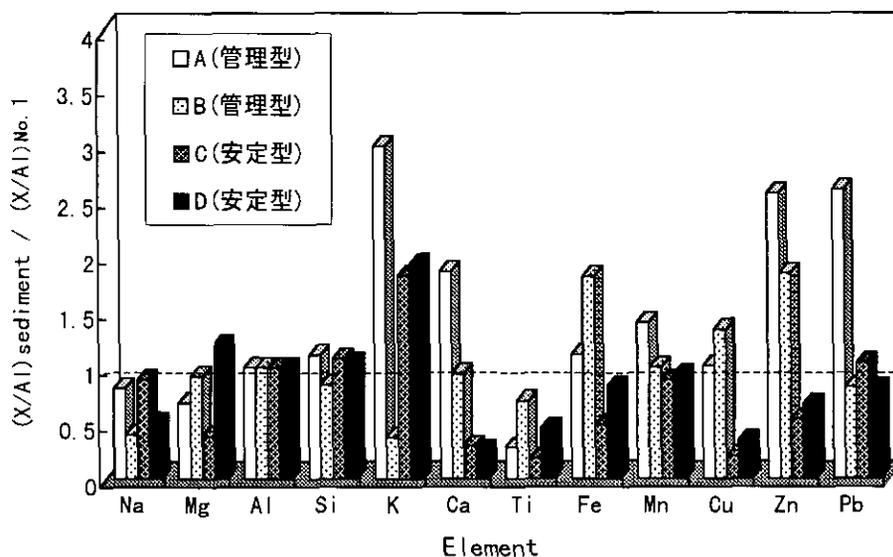


図29 埋め立て地底泥に含まれる元素の濃縮係数
 (「埋め立て地汚染土壌」No.1 基準)

[資 料]

I 研究の組織と研究課題の構成

1 研究の組織

[A 研究担当者]

地域環境研究グループ

統括研究官	森田 昌敏
有害廃棄物対策研究チーム	白石 寛明・堀口 敏宏・吉永 淳
発展途上国環境改善（大気）研究チーム	西川 雅高
水改善手法研究チーム	平田 健正*

化学環境部

部長	中杉 修身
計測管理研究室	安原 昭夫・山本 貴士
化学毒性研究室	白石不二雄

国際室

国際共同研究官	植弘 崇嗣
---------	-------

*現在の所属 和歌山大学

[B 客員研究員]

占部 武生	(東京都清掃研究所)	(平成6～9年度)
大野 勝之	(新潟県衛生公害研究所)	(平成7年度)
奥村 為男	(大阪府公害監視センター)	(平成6～9年度)
小野 雄策	(埼玉県公害センター)	(平成6～9年度)
川越 保徳	(大阪市立環境科学研究所)	(平成6～9年度)
川田 邦明	(新潟県保健環境研究所)	(平成9年度)
貴田 晶子	(広島県保健環境センター)	(平成6～9年度)
劔持 堅志	(岡山県環境保健センター)	(平成6～9年度)
近藤 紘之	(福岡県保健環境研究所)	(平成6～9年度)
佐々木裕子	(東京都環境科学研究所)	(平成6～9年度)
薩摩林 光	(長野県衛生公害研究所)	(平成9年度)
白子 定治	(東京都清掃研究所)	(平成6～9年度)
神 和夫	(北海道立衛生研究所)	(平成6年度)
中野 武	(兵庫県立公害研究所)	(平成6～9年度)
永瀬 誠	(福岡県保健環境研究所)	(平成6～9年度)
野馬 幸生	(広島県保健環境センター)	(平成6～9年度)
馬場 謙三	(北九州市環境科学研究所アクア研究センター)	(平成6～9年度)
平田 健正	(和歌山大学)	(平成8～9年度)
福井 博	(神奈川県環境科学センター)	(平成6～9年度)
福嶋 実	(大阪市立環境科学研究所)	(平成6～8年度)
松藤 康司	(福岡大学)	(平成6～9年度)
森田啓次郎	(岡山県環境保健センター)	(平成7～9年度)
安田 憲二	(神奈川県環境科学センター)	(平成7～9年度)
大和 康博	(北九州市環境科学研究所アクア研究センター)	(平成7～9年度)

2 研究課題と担当者（*客員研究員）

（1）埋立地に由来する汚染物質の検出法及び特定法の高度化

白石寛明・西川雅高・安原昭夫・山本貴士・白石不二雄・吉永 淳・中杉修身・植弘崇嗣・占部武生*・大野勝之*・奥村為男*・小野雄策*・川越保徳*・川田邦明*・貴田晶子*・劔持堅志*・近藤紘之*・佐々木裕子*・薩摩林光*・白子定治*・神 和夫*・中野 武*・永瀬 誠*・野馬幸生*・馬場謙三*・福井 博*・福嶋 実*・松藤康司*・森田啓次郎*・安田憲二*・大和康博*

（2）埋立処分に係わる有害物質暴露量評価手法に関する研究

白石寛明・西川雅高・山本貴士・白石不二雄・中杉修身・安原昭夫・奥村為男*・劔持堅志*・近藤紘之*・佐々木裕子*・永瀬 誠*・安田憲二*

（3）モニタリング手法の開発

白石寛明・白石不二雄・西川雅高・中杉修身・安原昭夫・佐々木裕子*

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
西川雅高, 熊田玲子, 高野美代子	水環境試料の分析のためのICP発光分析 法—超音波ネブライザーについて	環境化学	4(3)	683-688	1994
安原昭夫	廃棄物埋立地浸出水の特性	環境と測定技術	21(4)	65-93	1994
安原昭夫	有害廃棄物による環境汚染	水環境学会誌	17	299-303	1994
安原昭夫	浸出水中の未規制化学物質の挙動	最終処分場の設計と新 技術(工業技術会, 359 p.)		227-261	1994
A. Yasuhara	Determination of tris (2-chloroethyl) phosphate in leachates from landfills by capillary gas chromatography using flame photometric detection	J. Chromatogr. A	684	366-369	1994
A. Yasuhara	Chemical components in leachates from hazardous wastes landfills in Japan	Toxicol. Environ. Chem.	51	113-120	1995
安原昭夫	環境と化学物質	ペストコントロール ニュース	66	1-5	1995
安原昭夫	廃棄物埋立地由来の地下水汚染	土壌・地下水汚染と対 策(平田健正編著, 日 本環境測定分析協会, 304p.)		21-30	1996
山本貴士, 伊藤裕康, 米元純三	有機ハロゲン化合物の分析	ぶんせき	1995(9)	730-736	1995
飯田芳男, 白石寛明	水圏環境における有機物質の計測	季刊化学総説地球環境 と計測化学(不破敬一 郎他, 学会出版セン ター, 191p.)		58-72	1996
森田昌敏	有害化学物質を含む廃棄物の溶出試験 とその評価基準	廃棄物学会誌	7(5)	403-409	1996
中杉修身	廃棄物処理と環境問題	環境科学会誌	9(2)	263-266	1996
中杉修身	「廃棄物及びその排出, 処理, 再資源 化の現状」「廃棄物及びその排出・処 理・再資源化における環境汚染性」「廃 棄物処理に伴う環境汚染性評価の現 状」	廃棄物の排出, 処理, および再資源化におけ る安全に関する研究 (セコム科学技術振興 財団, 403p)		7-29, 52-61, 215-216	1996
中杉修身	わが国における有害物質の実態とその 規制動向	特別管理廃棄物の高度 処理と未規制物質の安 全性評価手法に関する 研究成果報告書(福岡 大, 154p)		12-32	1996

発 表 者	題 目	掲 載 誌	巻(号)	ページ	刊年
中杉修身	廃棄物モニタリング	廃棄物ハンドブック (オーム社, 1199p)		946-954	1996
中杉修身	有機リン酸トリエステルの種類・使用 状況と水環境への流出課程	水環境学会誌	19(9)	2-7	1996
花島正孝, 高月 紘, 中杉修身	廃棄物の不法投棄による環境汚染	廃棄物学会誌	7(3)	208-219	1996
安原昭夫	廃プラスチック類に含まれるリン酸ト リス (2-クロロエチル) の水への溶出	環境化学	6	43-47	1996
安原昭夫, 中杉修身	焼却残渣の化学的性状	埋立地における高塩類 問題と技術的対応 (花 嶋正孝編, 廃棄物学会 研究委員会, 206p.)		55-62	1996
松居正巳, 後藤 武, 石橋 亨, 西川雅高	HPLCによる環境中のアンモニア, 亜 硝酸及び硝酸体窒素の同時分析法	環境化学	7(1)	23-30	1997
西川雅高	エアゾル	最新の分離・精製・検 出法—原理から応用ま で—(梅澤喜夫, 澤田嗣 郎, 中村洋監修, (株)エ ヌ・ティー・エス, 1039 p.)		1018-1031	1997
中杉修身	廃棄物処理における環境汚染問題	ケミカル・エンジニア リング	42(8)	6-11	1997
中杉修身	有害化学物質汚染の特性とその対策	化学と教育	45(9)	498-501	1997
中杉修身	土壌・地下水汚染の現状とその対策	化学と教育	45(9)	502-505	1997
中杉修身	廃棄物処理と環境問題	化学と教育	45(9)	506-509	1997
中杉修身	未規制物質を対象とした土壌・地下水 汚染問題の課題	用水と排水	39(10)	28-33	1997
A. Yasuhara, H. Shiraishi, M. Nishikawa, T. Yamamoto, T. Uehiro, O. Nakasugi, T. Okumura, K. Kenmotsu, M. Nagase, et al.	Determination of organic com- pounds in leachates from hazardous waste disposal sites in Japan by gas chromatography-mass	J. chromatogr. A	774	321-332	1997
安原昭夫	廃棄物埋立地の浸出水	土の環境圏(岩田進午, 喜田大三代表著, フ ジ・テクノシステム, 1388p.)		1181-1196	1997

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, 中杉修身	プラスチック廃棄物からのリン酸トリス(2-クロロエチル)の水中への溶出	第3回環境化学討論会	大 阪	6.6
白石寛明	Environmental Monitoring of Agriculture Chemicals	Environ. Governance & Anal. Tech.: Food Pollut. & Ind. Wastes	東 京	8.2
中杉修身	環境浄化技術の現状	第6回廃棄物学会研究発表会	神 戸	7.10
西川雅高	汚染物質の法規制と分析	第56回分析化学討論会	大 阪	7.5
西川雅高, 植弘崇嗣, 平田健正, 安原昭夫, 中杉修身	浸出水中の無機成分	第4回環境化学討論会	つくば	7.6
安原昭夫	廃棄物焼却過程における環境汚染—特にダイオキシンについて	資源・素材学会, 資源リサイクル部門講演会	東 京	7.5
松居正巳, 石橋 亨, 安原昭夫, 森田昌敏	ゴム及びプラスチック廃棄物のN-ニトロソ化合物の生成	第4回環境化学討論会	つくば	7.6
安原昭夫	土壌汚染に係る分析方法	第39回全国環境衛生大会	金 沢	7.11
山本貴士, 本間ひろ子, 安原昭夫, 阿部 隆	低沸点フッ素化合物の熱分解反応	第4回環境化学討論会	つくば	7.6
山本貴士, 浅野妙子, 安原昭夫	AOX測定における問題点について	第4回環境化学討論会	つくば	7.6
H. Shiraishi, M. Nishikawa	Analysis of organic compounds in leachates from landfill sites by GC/AED	5th. Int. Conf. Environ. Chem. Hawaii	Honolulu	8.6
西川雅高, 白石寛明, 中杉修身	埋立地土壌の評価のための参照試料	第7回廃棄物学会研究発表会	福 岡	8.10
F. Shiraishi, M. Nishikawa, K. Inaba, T. Sano, K. Kaya	Investigation of methods for evaluating of cytotoxicity and genotoxicity to the seepage water in the landfill using mammalian cell culture system	5th. Int. Conf. Environ. Chem. Hawaii	Honolulu	8.6
中杉修身	廃棄物処理における環境汚染問題	第6回化学安全セミナー「廃棄物安全の課題と将来展望」	東 京	9.1
西川雅高, 白石寛明, 植弘崇嗣, 中杉修身	廃棄物埋立地浸出水と底泥中の無機成分	5th. Int. Conf. Environ. Chem. Hawaii	Honolulu	8.6
中杉修身	溶出試験方法の問題点と検討の方向性	第7回廃棄物学会研究発表会	福 岡	8.10

発 表 者	題 目	学会等名称	開催都市名	年 月
安原昭夫, 白石寛明, 西川雅高, 植弘崇嗣, 中杉修身, 奥村為男, 劔持堅志, 福井 博	廃棄物埋立地浸出水から検出された有機成分	第7回廃棄物学会研究発表会	福 岡	8.10
白石寛明, 安田憲二, 中杉修身	廃棄物埋立処分場から発生するガス中の有機成分	第6回環境化学討論会	多 摩	9.6
牧岡慎吾, 橘和丘陽, 石谷英司, 福本真治, 白石寛明, 森田昌敏	GC/MSによる有機スズ(TBT, TPT)の分析法の検討	第6回環境化学討論会	多 摩	9.6
白石寛明	化学物質の多成分一斉分析と水質評価	第24回環境保全・公害防止研究発表会	那 覇	9.11
松居正巳, 西川雅高, 石橋 亨	環境中の全窒素及び形態別窒素の分析法	第6回環境化学討論会	多 摩	9.6
西川雅高, 中杉修身, 沼尻雅代, 平田健正	地下水中のヒ素の形態分析	第5回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会	東 京	9.6
白石不二雄, 佐々木裕子, 白石寛明, 安原昭夫	埋立地浸出水の細菌及び哺乳動物培養細胞による毒性評価法の比較検討	第6回環境化学討論会	多 摩	9.6
安原昭夫, 白石寛明, 西川雅高, 山本貴士, 中杉修身, 奥村為男, 川越保徳, 劔持堅志, 永瀬 誠, 中野 武	廃棄物埋立地浸出水中の有機成分の特性	第8回廃棄物学会研究発表会	川 口	9.10

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-28-'99

平成11年3月31日

編 集 国立環境研究所 編集委員会

発 行 環境庁 国立環境研究所

〒305-0053 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 前田印刷株式会社筑波支店

〒305-0033 茨城県つくば市東新井14-3

Published by the National Institute for Environmental Studies

16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-0053 Japan

March 1999

本報告書は再生紙を使用しています。