

最終処分場浸出水中のPAHsについての考察

田原るり子 尾原 裕昌 中嶋 敏秋

要 約

北海道内の5つの管理型処分場における浸出水及び処理水に含まれる多環芳香族炭化水素（以後「PAHs」と略す。）の分析を行った。一部の浸出水からは高濃度のPAHsが検出されたが、排水処理によって処理水に含まれるPAHsの濃度は大きく低減した。対象とした5施設のうち4施設の浸出水からは廃油に由来すると思われるPAHsが主に検出された。また、他の1施設における浸出水は廃油だけではなく、焼却や内燃機関等の不完全燃焼の影響を受けている廃棄物の影響を受けていると考えられた。

Key words: 管理型処分場 浸出水 多環芳香族炭化水素 (PAHs)

1 はじめに

最終処分場からの放流水は、「一般廃棄物の最終処分場及び産業廃棄物の最終処分場に係る技術上の基準を定める命令」（昭和52年3月総理府・厚生省令第一号 最終改正：平成18年7月環境省令第二三号）により定期的な水質検査が義務付けられているが、検査項目とされていない物質が周辺水域や地下水を汚染している可能性が指摘されている。また、政令では放流水の水質検査のみを義務付けているが、浸出水からプラスチック関連物質を含め、多種類の化学物質が検出されていることから^{1)~4)}、浸出水の水質検査も併せて行うことで、水処理の適正化や効率の確認が可能となるとともに、浸出水の漏洩が起こった場合の対応策を予め立てることができる。ここでは、最終処分場のうち、管理型処分場における浸出水及び排水処理施設による処理水に含まれる、発ガン性や変異原性が指摘されながらも検査項目とされていない多環芳香族炭化水素（以下「PAHs」と略す。）について、分析を行った。

2 調査方法

北海道内に設置されている管理型処分場のうち5施設の浸出水及び処理水に含まれるPAHsを定量した。また、比較対照として使用済みエンジンオイル、アスファルト、廃棄物焼却炉において採取した燃え殻及びばいじん、トンネル内で採取した道路粉塵についても同様に測定した。対象とした管理型処分場の概要を表1に示す。

水質試料分析には固相抽出法を用いた⁵⁾。すなわち、試料水（3.45 L）をガラス繊維ろ紙Whatman GF/C及び3M

Empore Disk C18 FFを用い、ろ過・抽出を行った。この際、懸濁物質（以下「SS」と略す。）が多い場合には3M Filter Aidを用いた。通水後のろ紙及び捕集剤を、自動ソックスレー装置（Büchi B-811）を用いHot Extractionモードでアセトンを用いて抽出した。抽出後の試料は、濃縮、転溶及び脱水後に5%含水シリカゲルカラムを用いて精製し、GC/MS（Hewlett-Packard 5890 Series II plus, Hewlett-Packard 5972）を用いて分析した。アスファルト及び使用済みエンジンオイルについてはシリカゲルカートリッジVarian Bond Elut Si 5g / 20ccを用いて精製後にGC/MSで分析を行った。燃え殻及びばいじんは「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」（平成4年7月 厚生省告示一九二号）に基づき抽出した試料液をヘキサンに転溶後、精製しGC/MSで分析した。道路粉塵については、トンネル内の粉塵をハイポリウムエアサンプラーで石英繊維ろ紙上に集め、高圧流体抽出装置によりトルエンを用いて溶出し、ヘキサンに転溶、精製後にGC/MSで分析した。測定対象としたPAHsを表2に示す。

3 結果と考察

3.1 結果の概要

管理型処分場浸出水及び処理水から検出されたPAHsの濃度を表3に示した。C及びEの処理前の浸出水からは多量のPAHsが検出され、また、アルキル置換基のついたPAHsも多量検出された。しかしながら、排水処理によりPAHs濃度は低減し、ほとんどの施設の処理水からは高濃度のPAHsは検出されなかった（検出下限値140 ng /L）。

表1 管理型処分場の概要

	A		B		C		D		E		
埋立済み容積 及び内訳 ^a	15,000m ³		100,000m ³		240,000m ³		180,000m ³		69,000m ³		
	汚泥	46%	汚泥	36%	汚泥	70%	シュレッターダスト	57%	汚泥	49%	
	燃え殻	34%	廃プラ	26%	燃え殻	20%	無機汚泥	20%	管理型混合物	27%	
	廃プラ	4.8%	シュレッターダスト	16%			有機汚泥	15%	ガラス・陶磁器くず	6.3%	
廃油・燃え 殻・ばいじん 埋立量	燃え殻	4,900 t	燃え殻	3,700 t	燃え殻	47,000 t	燃え殻	720 t	燃え殻	3,100 t	
	ばいじん	110 t	ばいじん	3.2 t					廃油	0.5 t	
水処理方式	凝集沈殿 生物脱窒 砂ろ過 活性炭吸着		中和 標準活性汚泥 接触酸化処理		活性汚泥 凝集沈殿		活性汚泥 凝集沈殿 活性炭吸着		加圧浮上 活性汚泥 沈殿処理		
添加薬剤	水酸化ナトリウム		炭酸ガス		塩化第二鉄溶液		メタノール LPA-A		消石灰		
	浸出水	処理水	浸出水	処理水	浸出水	処理水	浸出水	処理水	浸出水	処理水	
	SS ^c	7.8	1.6	30	54	11	0.7	2	8.8	120	93
	PAHs ^d	99	N.D.	350	82	140,000	N.D.	840	190	1,600	320

a 上位3品目、b 主要薬剤のみ記載、c 単位はmg/L、d 単位はng/L

PAHsは水への溶解性が非常に低いため、凝集沈殿などの水処理により、容易に水から取り除かれたと考えられ、特にSS分の低いA及びCではPAHsは検出されなかった。以後、浸出水について考察を行った。

3.2 埋立実績との関連

表1に示すとおり、各施設の埋立量はAで15,000m³、Bで100,000m³、Cで240,000m³、Dで180,000m³、Eで69,000m³であった。産業廃棄物のうち、PAHsが溶出すると考えられる廃油（タールピッチ）、燃え殻及びばいじんは、いずれの処分場においても最大量の埋立物ではなかったものの、燃え殻はAで4,900 t（34%）、Bで3,800 t（5.0%）、Cで47,000 t（20%）、Dで720 t（0.48%）、Eで3,100 t（4.4%）、ばいじんはA及びBでそれぞれ110 t（0.75%）及び3.2 t（0%）、タールピッチはEで0.5 t（0%）の埋立実績があった。PAHsの溶出元になり得る廃棄物の埋立量と浸出水中の総PAHs濃度については、47,000 tの燃え殻が埋立られているCの浸出水中で一番高い総PAHs（140,000 ng/L）を示した。また、Aは燃え殻の埋立量（4,900 t）がD（720 t）よりも多いものの、浸出水中の総PAHs（99 ng/L）がD（840 ng/L）よりも少なかった。このことから、燃え殻などPAHsの流出元になり得る廃棄物の埋立量と浸出水中の総PAHs濃度の間に直線性の相関は得られなかった。ばいじんやタールピッチとの関係については、これらが埋立られている施設の数が少なかったため、これらの埋立量と水中のPAHs濃度の関係は不明である。一方、PAHsは水溶解度が低く、水中ではSSとともに存在していると考えられるが、総PAHs濃度が最も高かったCのSS濃度（11 mg/L）は総PAHs濃度がCよりも80分の1程度であったEのSS濃度（120 mg/L）よりも低かった。PAHsと同

様に水溶解性が低いダイオキシンについて、SSが低いにもかかわらずダイオキシン濃度が高いときには、油分や溶存性高分子に伴って存在している可能性が言及されており³⁾、CにおけるPAHsの存在形態についても同様のことが考えられる。浸出水中のPAHs濃度については、埋立物の量だけではなく、SS等の共存物質や処分場内における埋立物の分布状態や処分場内での浸出水の挙動に影響されることが考えられ、埋立物から浸出水中のPAHsの濃度を推定することは困難だった。

3.3 PAHsの流出元の推定

一般的に環境中のPAHsの排出原因は、不完全燃焼と油漏れが原因といわれており⁷⁾、その組成から環境中のPAHsの排出元を推定する報告が数多く存在する⁸⁾⁻¹⁰⁾。本調査で対象とした5つの処分場の浸出水から検出されたPAHsについても、どのようなものに由来するかを推定するために、比較対照として使用済み潤滑油（使用済みエンジンオイル；オイル、バス使用済みディーゼルエンジンオイル；バスオイル、小型漁船使用済み；船オイル）、アスファルト、トンネル内で採取した粉塵（RD1及びRD2）、廃棄物焼却炉からの燃え殻（BA）及びばいじん（FA1~3）の分析も行った。

PAHsの発生元の推定にはPAHsの組成比が使われており⁷⁾、ここでも浸出水中のPAHsの組成比から発生元の推定を行う。各試料におけるPAHsの組成比を図1に比較対照試料の組成比を図2に示す。

図2に示されるように、ばいじん、燃え殻、道路粉塵は4員環或いはそれ以上の比較的大きなPAHsで構成されており、不完全燃焼条件下において発生するPAHs組成の一般的な傾向と一致していた^{7) 11) 12)}。バス使用済みエンジン

表2 測定対象物質

2員環	Naphthalene (Na), Biphenyl (BiP)
3員環	Acenaphthylene (Acl), Acenaphthene (Act), Fluorene (Fl), Phenanthrene (Ph), Anthracene (An)
4員環	Fluoranthene (Flt), Pyrene (Py), 11-Benzo(b)fluorene (11B(b)F), Benzo(c)phenanthrene (B(c)P), Benz(a)anthracene (B(a)A), Chrysene + Triphenylene (Ch + TrP)
5員環以上	Benzo(b)fluoranthene + Benzo(j)fluoranthene + Benzo(k)fluoranthene (BF), Benzo(a)pyrene (B(a)P), Benzo(e)pyrene (B(e)P), Perylene (Per), Indeno(1,2,3-cd)pyrene (InP), Benzo(ghi)perylene (BPer), Dibenzo(a,h)anthracene (DBA), Dibenzo(a,h)pyrene + Dibenzo(a,i)pyrene + Dibenzo(a,l)pyrene (DBP)
アルキル化ナフタレン	1-Methylnaphthalene (1MNa), 2-Methylnaphthalene (2MNa), 1,5-Dimethylnaphthalene (1,5DMNa), 1,7-Dimethylnaphthalene (1,7DMNa), 2,3-Dimethylnaphthalene (2,3DMNa), 2,6-Dimethylnaphthalene (2,6DMNa), 2,7-Dimethylnaphthalene (2,7DMNa), 2-Ethylnaphthalene (2ENa)
アルキル化PAHs	1-Methylphenanthrene (1MPh), 3,6-Dimethylphenanthrene (3,6DMPh), 1-Methylanthracene (1MA), 2,3-Dimethylanthracene (2,3DMA), Retene (Ret), 1-Methylpyrene (1MPy), 7,12-Dimethylbenz(a)anthracene (7,12DMB(a)A), 3-Methylcholanthrene (3MCh)

()内は略称

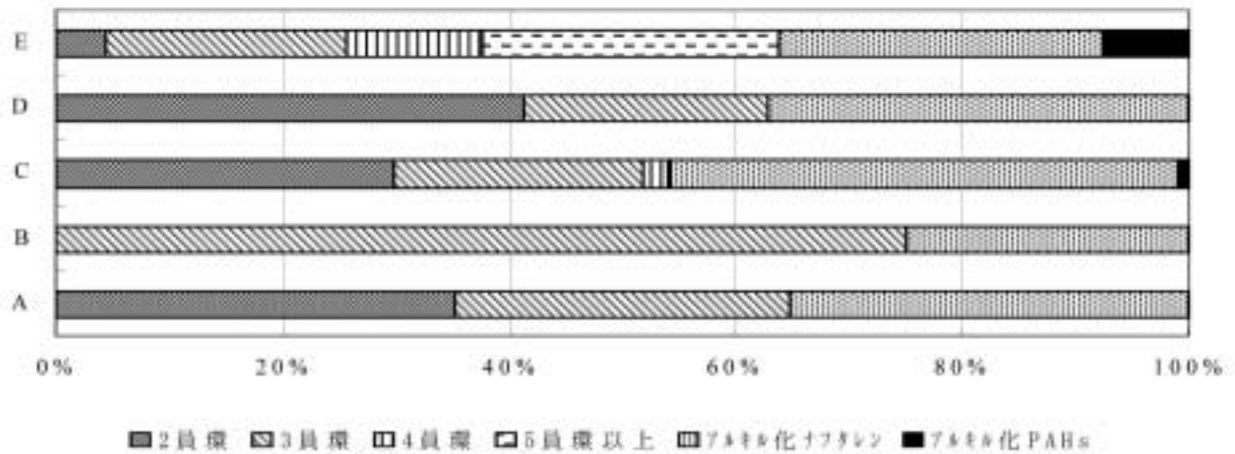


図1 浸出水中のPAHs組成

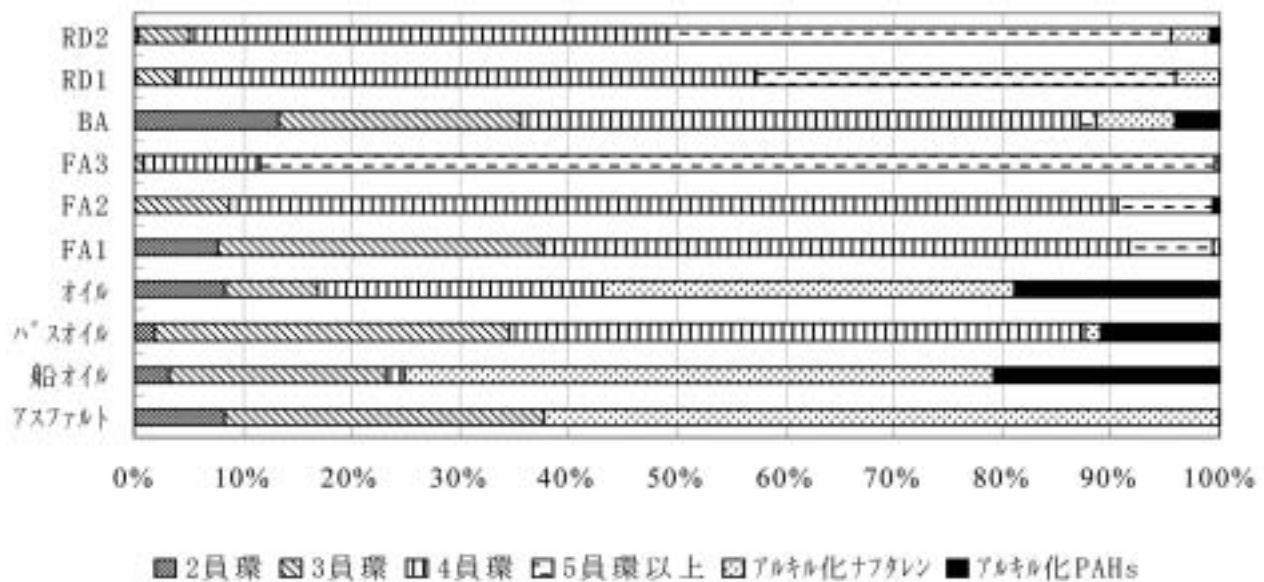


図2 廃棄物中のPAHs組成

オイルを除く使用済みの潤滑油からは、燃料に含まれるPAHs組成の一般的な傾向⁷⁾と同様に分子量の小さいアルキル置換体が主要なPAHsであった。未使用のエンジンオ

イルからは本来PAHsは検出されないものの使用に伴い燃料がエンジンオイルに混入することが知られていることから^{13), 14)}、これらの使用済みエンジンオイルから検出された

PAHsはエンジンオイルに混入した燃料由来のものと考えられた。一方、バス使用済みオイルについては、分子量の大きいPAHsが高い比率で検出された。エンジンオイルは、使用当初においては、分子量が小さいアルキル置換体が主に検出されるが、使用に伴って不完全燃焼由来の分子量の大きいPAHsが検出されるようになることから¹³⁾、ここでのバス使用済みオイルについても長距離の使用により分子量の大きいPAHsがエンジンオイルに混入したものと考えられる。以上のことから、使用済みエンジンオイルについては、使用状況により燃料由来と燃焼由来のいずれのPAHsも検出される。

浸出水試料については、A～Dについては、分子量の小さいPAHsやアルキル基のついたPAHsの組成比が高いが、Eについては分子量の大きいPAHsの組成比も高くなっている。

A～Dについては、使用済み潤滑油中に含まれるPAHs組成と似ていることから、潤滑油に混入した燃料が主なPAHs溶出元と考えられる。これらの施設では廃油の埋立て実績はないものの、PAHsの検出濃度が低いAを除いた3施設では、PAHsの検出が確認されたシュレッダーダスト⁶⁾の埋立て実績があり、これらに残存した廃油中の燃料が溶出元と考えられる。SSが11 mg/Lと他の施設と比べ極めて高いとはいえないにも関わらず、140,000 ng/Lと極めて高い濃度のPAHsが検出されたCについては、浸出水中の油分あるいは溶存性高分子の濃度が高く、埋立物に混入した燃料油由来のPAHsが高濃度で検出されたと考えられる。Cについては、検出されたPAHsの物質数は多いものの、ほとんどが燃料由来と思われるものだった。一方、Eにおいては、他の4施設と同様に汚泥及び燃え殻の埋立実績があるほか、タールピッチも埋立てられ、燃料由来のPAHsだけではなく、燃焼由来のPAHsも検出された。EにおけるSSは120 mg/Lで、他の4施設よりも非常に高く、このSSに付着して多種類のPAHsがこの施設における浸出水から検出されたと考えられるものの、不完全燃焼由来のPAHsの溶出元として、一般的にいわれているばいじんや燃え殻だけではなく、長距離運転を行った使用済みエンジンオイルも挙げられ、PAHs組成に主に寄与している埋立物の特定は困難であった。

4 結論

今回対象とした管理型処分場では、浸出水から高濃度のPAHsが検出された施設があったが、排水処理により、放流水中に含まれるPAHsの濃度は低減した。また、浸出水中に含まれるPAHsの組成から、廃油の埋立を行っていない処分場A～Dにおいても、廃油が混入している可能性が示唆された。

参考文献

- 1) Asakura H., Matsuo T. and Tanaka N.; Behavior of endocrine-disrupting chemicals in leachate from MSW landfill sites in Japan, *Waste Manag.*, 24, pp 613-612, 2004
- 2) 庄司良, 酒井康行, 迫田章義, 山田正人, 毛利紫乃, 安原昭夫, 井上雄三; バイオアッセイを活用する廃棄物最終処分場浸出水の毒性原因物質の推定, *水環境学会誌*, Vol. 26, pp 643-648, 2003
- 3) 川越保徳; 廃棄物処分場浸出水で検出される環境ホルモン物質とエストロゲン様活性, *用水と廃水*, Vol. 44, pp 61-67, 2002
- 4) 山田和哉, 浦瀬太郎, 松尾友矩, 浦木規之; 異なる形式の廃棄物処分場の浸出水中の微量有機成分の計測とその浸出処理過程での挙動, *水環境学会誌*, Vol. 22, p 40-45, 1999
- 5) 環境庁環境保健部環境安全課, 「化学と環境 平成10年度 化学物質分析法開発調査報告書 (その2)」 pp 1-70, 平成12年1月
- 6) 独立行政法人国立環境研究所, 「国立環境研究所特別研究報告 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 (特別研究) 平成10～12年度」 pp 8, 平成13年9月
- 7) Irwin R. J. and National Park Service; ENVIRONMENTAL CONTAMINANTS ENCYCLOPEDIA PAHS ENTRY, National Park Service, Colorado, 1997 <http://www.nature.nps.gov/hazardssafety/toxic/pahs.pdf>
- 8) Mai B. X., Fu J. M., Sheng G. Y., Kang Y. H., Lin Z., Zhang G., Min Y. S. and Zeng E. Y.; Chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta, China, *Environ. Pollut.*, 117, pp 457-474, 2002, Mai B., Qi S., Zeng E. Y., Yang Q., Zhang G., Peng P. and Wang Z.; Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Coastal Region off Macao, China: Assessment of Input Sources and Transport Pathways Using Compositional Analysis, *Environ. Sci. Technol.*, 37, pp 4855-4863, 2003
- 9) Harrison R. M., Smith D. J. T. and Luhana L.; Source Apportionment of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Collected from an Urban Location in Birmingham, U.K., *Environ. Sci. Technol.*, 30, pp 825-832, 1996
- 10) Ohura, T., Amagai, T., Fusaya M. and Matsushita H.; Spatial Distributions and Profiles of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Two Industrial

- Cites in Japan, Environ. Sci. Technol., 38, pp 49-55, 2004
- 11) Lee W. J., Liow M. C., Tsai P. J. and Hsieh L.T.; Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from medical waste incinerators, Atmos. Environ., 36, pp 781-790, 2002
 - 12) 小田淳子；トンネル大気中の多環芳香族炭化水素類から推定される移動発生源の寄与，吉備国際大学政策マネジメント学部研究紀要，創刊号，pp 49-57, 2005
 - 13) Pruell R.I. and Quinn J.G.; Accumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Crankcase Oil, Environ. Pollut., 49, pp 89-97, 1988
 - 14) Agency for Toxic Substances and Disease Registry; Toxicological Profile for Used Mineral-Based Crankcase oil, 1997, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp102-c1.pdf>

Discussion on PAHs in Leachates

Ruriko Tahara, Hiroaki Ohara, Toshiaki Nakajima

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in leachates that were collected before and after wastewater treatment at five controlled landfill sites in Hokkaido were determined. As the result, the followings became clear; (1) PAHs concentrations decreased significantly after water treatment, (2) Dominant PAHs in four leachates before treatment were thought as ones from fuel oil, (3) PAHs in the other lechate before treatment would come from both oil and combustion product emitted from such as incinerators and vehicles.

表3 各地点におけるPAHs濃度

単位；ng/L

	A		B		C		D		E	
	浸出水	処理水	浸出水	処理水	浸出水	処理水	浸出水	処理水	浸出水	処理水
Na	35	N.D.	N.D.	N.D.	38000	N.D.	350	35	23	41
BiP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4300	N.D.	N.D.	N.D.	46	N.D.
2員環合計	35	0	0	0	42000	0	350	35	69	41
Acl	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	23	N.D.
Act	N.D.	N.D.	64	N.D.	25000	N.D.	29	N.D.	41	81
Fl	N.D.	N.D.	93	N.D.	1900	N.D.	70	46	70	N.D.
Ph	29	N.D.	70	41	4100	N.D.	81	29	170	200
An	N.D.	N.D.	35	N.D.	700	N.D.	N.D.	N.D.	35	N.D.
3員環合計	29	0	260	41	32000	0	180	75	340	280
Flt	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1000	N.D.	N.D.	N.D.	35	N.D.
Py	N.D.	N.D.	N.D.	41	810	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
11B(b)F	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	49	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
B(c)P	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	58	N.D.	N.D.	N.D.	64	N.D.
B(a)A	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	430	N.D.	N.D.	N.D.	70	N.D.
Ch+TrP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	520	N.D.	N.D.	N.D.	23	N.D.
4員環合計	0	0	0	41	2900	0	0	0	190	0
BF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	170	N.D.	N.D.	N.D.	29	N.D.
B(e)P	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	29	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
B(a)P	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	99	N.D.	N.D.	N.D.	58	N.D.
Per	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
InP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	81	N.D.
Bper	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	81	N.D.
DBA	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	70	N.D.
DBP	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	99	N.D.
5員環以上合計	0	0	0	0	300	0	0	0	420	0
1MNa	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	11000	N.D.	61	N.D.	46	N.D.
2MNa	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	15000	N.D.	72	N.D.	67	N.D.
1,5DMNa	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1400	N.D.	N.D.	N.D.	29	N.D.
1,7DMNa	N.D.	N.D.	35	N.D.	5800	N.D.	35	N.D.	100	N.D.
1,8DMNa	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	67	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3DMNa	N.D.	N.D.	23	N.D.	2600	N.D.	N.D.	N.D.	46	N.D.
2,6DMNa	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4300	N.D.	N.D.	N.D.	35	N.D.
2,7DMNa	N.D.	N.D.	29	N.D.	4900	N.D.	N.D.	N.D.	75	N.D.
2ENa	35	N.D.	N.D.	N.D.	18000	N.D.	140	52	52	N.D.
アルキル化ナフタレン合計	35	0	87	0	63000	0	310	52	450	0
1MPh	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	350	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3,6DMPh	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	120	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1MAn	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	750	N.D.	N.D.	N.D.	23	N.D.
2,3DMAAn	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	87	N.D.	N.D.	26	N.D.	N.D.
Ret	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1MPy	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	150	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3MCho	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	99	N.D.
アルキル化PAHs合計	0	0	0	0	1500	0	0	26	120	0
全濃度	99	0	350	82	140000	0	840	190	1600	320