

化学物質の面からの過剰肢ガエルの原因究明

門上希和夫, 武石全慈 (北九州市自然史博)
 倉本満, 小野勇一 (北九州市環境ホルモン委)
 柏木昭彦, 吉里勝利 (広島大)
 第4回日本水環境シンポジウム (北九州市)
 平成13年9月

1 はじめに

1995年6月に北九州市の自然公園「山田緑地」において、前肢過剰のカエルが発見されて以来、我々は遺伝及び環境面から原因究明を続けている。本報告では、化学物質を中心に現在までに実施した調査とその結果を紹介する。

2 奇形の特徴と発生率の経年変化

過剰肢には、前肢が完全に分離したものから、肢の途中まで癒合したもの、掌を残して癒合したものなど程度に差があるものの、全てがヤマアカガエル(*Rana ornativentris*)の前肢過剰である。現在までの過剰肢発生調査の結果、全卵塊の約10%から過剰肢が出現し、また卵塊毎の過剰肢発生率は、1%未満から30%まで大きな幅があることが確認されている。即ち、平均すると変態直後のカエルの1~2%が前肢過剰である。なお、福岡県内の他地域でも前肢過剰のヤマアカガエルが見られるが、その出現割合は0.04%と極めて低い。

3 過剰肢発生地

過剰肢ガエルの発生地である山田緑地を含む旧山田弾薬庫跡地は、北九州市のほぼ中央に位置する面積350ha、標高18-188mの森林である。同地の北と東には市街地が存在し、南には採石場、西は森林が続いている。同地は、1934年から旧日本陸軍により、戦後は1972年まで米軍により弾薬庫として使用され、米軍から返還後も立ち入りが禁止されていた地域であり、北九州市などが実施した生態調査において、16種のほ乳類、94種の鳥類、12種の両生類及び646種の植物が確認されている。1995年5月にその一部が自然公園(山田緑地)として開園した。

4 発生地の水質及び土壌中の化学物質

約400成分を対象に山田緑地内の池や河川水の調査を行ったが、水質中濃度は一般環境と同レベルかそれ以下であった。一方、土壌や池底質からは、表1に示す物質が検出された。その中で特徴的な物質は、有機塩素系殺虫剤のDDT類、石油などの不完全燃焼で生成するベンゾ(a)ピレン(B(a)P)、旧日本軍が使用したと考えられる爆薬のトリニトロトルエン(TNT)である。

表1 土壌中の主要検出物質 $\mu\text{g}/\text{kg dry}$

Chemicals	Detected frequency	Max	Min	Mean*
p,p'-DDT	6/15	93	ND	43
o,p'-DDT	2/15	9	ND	9
p,p'-DDE	9/15	154	ND	38
o,p'-DDE	1/15	24	ND	24
p,p'-DDD	6/15	425	ND	84
o,p'-DDD	2/15	122	ND	68
Nonylphenol	2/15	692	ND	683
Benzo(a)pyrene (B(a)P)	15/15	341	25	129
Bisphenol A	2/15	152	ND	103
Di-n-butyl phthalate	1/15	99	ND	99
Di(2-ethylhexyl) phthalate	7/15	1,590	ND	596
Trinitrotoluene (TNT)	5/9	108	ND	33

* 検出値の平均 (以下同様)

5 カエル体内中の化学物質

繁殖のために池などに集まってきた成体のヤマアカガエルとニホンアカガエル(*R. japonica*)のオス・メス各約10個体を捕獲して化学物質分析に供した。なお、メスは卵を持っていたが、卵を除き分析試料とした。その結果を表2に示す。

表2 カエルの主要検出物質 $\mu\text{g}/\text{kg wet}$

Chemicals	Male				Female			
	Detect freq	Max	Min	Mean	Detect freq	Max	Min	Mean
p,p'-DDT	3/10	33	ND	17	2/11	11	ND	7.5
o,p'-DDT	0/10	ND	ND	-	1/11	3	ND	-
p,p'-DDE	5/10	150	ND	50.2	4/11	7	ND	4.5
o,p'-DDE	0/10	ND	ND	-	0/11	ND	ND	-
p,p'-DDD	2/10	19	ND	13	1/11	3	ND	-
o,p'-DDD	0/10	ND	ND	-	0/11	ND	ND	-
Oxychlordan	10/10	8	4	5.8	0/10	ND	ND	-
B(a)P	0/10	ND	ND	-	0/10	ND	ND	-
Fat, %	10/10	1.38	0.84	1.05	11/11	1.72	0.64	1.07

DDT類及びオキシクロルデンが多くの個体から、また表には示していないがHCH及びディルドリンが一部の個体から検出されたが、TNT及び

B(a)P は検出されなかった。また、DDT 類では、DDE>DDT>DDD の順で検出率及び濃度が高かった。DDT 類の検出濃度は、実際の環境に生息するカエルに関する海外の報告値と比べて、やや低いか同程度であった。

オスとメスの検出濃度を比較したところ、オスの濃度が高い傾向が見られた。そこで、測定値を用いて、オス・メスの濃度に有意な差があるか検定した。その結果、ニホンアカガエルでは有意な差はなかったが、ヤマアカガエル及び2種のカエル全体では、オスの濃度がメスに比較して有意 ($p<0.01$) に高濃度であることが分かった (マン・ホイットニーの U 検定)。また、同様にオキシクロルデンについて検定した結果、オスはメスに比較して有意 ($p<0.001$) に高濃度であった。以上から、疎水性の高い有機塩素系化学物質の濃度は、オスがメスに比べ体内濃度が高いことが確認された。

6 母ガエルから卵への物質移動

今回捕獲分析したメスは、卵を除いた全身を分析に供しており、オスとメスの濃度差は、卵への移行によるものと推定された為、比較的高濃度が検出されたメスの卵を分析し、両者の濃度を比較した。その結果を表3に示すが、卵の濃度は体内の30~90%であった。なお、卵の脂肪分は体内の約5倍、重量は体の約半分に達するため、メスの体内に存在する有機塩素系物質の2/3が卵に移行していることが確認された。

表3 卵とメスガエルと濃度*比 (卵/メス)

Chemicals	n	Max	Min	Mean	Geometric mean
PentaCB	1	0.738	0.738	0.738	0.738
HexaCB	1	0.481	0.481	0.481	0.481
pp'-DDT	5	0.636	0.070	0.387	0.309
pp'-DDE	7	0.748	0.055	0.479	0.368
pp'-DDD	1	0.582	0.582	0.582	0.582
All DDTs	7	0.774	0.048	0.453	0.323
Dieldrin	1	0.902	0.902	0.902	0.902
Oxychlorane	1	0.415	0.415	0.415	0.415

*脂肪換算濃度

7 奇形ガエルの交配試験

過剰肢が遺伝的な要因で生じているかを確認するために、1998年に生まれたカエルを2年間飼育して交配試験を行った。その結果、交配試験数は少ないものの、オスが奇形の場合に限りその子に奇形が発生した。また、子の奇形は、過剰肢以外にも種々あり、その程度も大きく異なっており、

変態しない個体も確認された。以上の結果から、複雑な遺伝的な要因により奇形が生じていることが確認された。

8 TNTの変異原性及び染色体異常

過剰肢の原因が遺伝的要因であることを踏まえ、山田緑地内にカエルの遺伝子または染色体に影響を与える物質が存在する(存在した)かどうかの検討を行っている。

検出物質で一般環境中に存在しない物質はTNTであるため、現在はTNTに焦点を絞ってその遺伝毒性を調査している。Ames試験を用いてTNT及びその代謝物2種の、また発光umu試験及び染色体異常試験を用いてTNTの遺伝毒性を試験した。表4にAmes試験結果を示すが、3物質ともS9mixの有無にかかわらず陽性であった。同様にTNTについては、発光umu及び染色体異常試験においても遺伝毒性が確認された。

表4 TNT及びその代謝物のAmes試験結果

Chem	S9 mix	TA 100	TA 1535	WP2 <i>uvrA</i>	TA 98	TA 1537	Spe activ Rev/mg
TNT	+	+	-	+	+	+	2,370 TA100
	-	+	-	+	+	+	6,957 TA100
2ADT	+	+	+	+	+	+	1,853 TA100
	-	+	+	+	+	+	1,591 TA100
4ADT	+	+	-	-	+	-	757 TA100
	-	+	-	-	+	-	496 TA100

2ADT: 2-Amino-4,6-diNT, 4ADT: 4-Amino-2,6-diNT

9 今後の検討内容

過剰肢を発生させる遺伝的な要因が、どのような原因で生じたのかを、環境面、特にTNTを含めた有害物質の面から今後も調査していく予定である。

謝辞

本研究の一部は、環境庁の「内分泌攪乱化学物質による野生生物影響実態調査」の一環として実施したものであり、試料採取及び化学分析は、(株)九州テクノロジー及び(財)日本食品分析センターに委託して行った。記して深謝いたします。

両生類におけるダイオキシン類の動態

門上希和夫, 武石全慈 (北九州市立自然史博物館)
 倉本 満, 小野勇一 (環境ホルモン北九州委員会)
 第17回全国環境研究所交流シンポジウム (つくば市)
 平成14年2月

1 はじめに

1995年6月に福岡県北九州市小倉北区山田町の山田緑地において、過剰前肢を持つヤマアカガエル (*Rana ornativentris*) が発見されて以来、毎年緑地内で過剰肢ガエルが出現している。本調査は、過剰肢ガエルの発生原因調査の一環として、カエルの生息環境、カエル及びその卵中のダイオキシン類を調査し、両生類におけるダイオキシン類の暴露実態と動態を解明することを目的として実施したものである。

2 調査地域及び試料の採取

1998年1月から2月にかけて山田緑地及び対照地2地域(森林地帯及び田園地帯)において、土壌及び2種のカエル(ヤマアカガエル及びニホンアカガエル (*R. japonica*)) を採取・捕獲した。なお、この時期はカエルの繁殖期であり、捕獲したカエルは全て成体で、メスは卵を持っていた。

3 分析法

土壌試料は「ダイオキシン類に係る土壌調査暫定マニュアル」に、カエル及び卵(卵塊)は「ダイオキシン類に係る水生生物調査暫定マニュアル」に従ってそれぞれ分析を行った。

4 調査結果及び考察

(1) 土壌の濃度

3地域の土壌中のダイオキシン類濃度を表1に示す。山田緑地の濃度は、2.5~175.4pg-TEQ/g dryであり、幾何平均値は16.0pg-TEQ/g dryであった。また、濃度は対数正規分布していた。一方、郊外の森林地帯に位置する対照地1の濃度は1.25 pg-TEQ/g dryと低く、水田地帯の対照地2からは比較的高濃度の10.2pg-TEQ/g dryが検出された。なお、毒性等価係数(TEF)は、WHO(1998年)の人の母乳用TEFを用い、検出限界未満は検出限界の1/2としてTEQを計算した。

表1 土壌中のダイオキシン類濃度 (pg-TEQ/g dry)

項目	山田緑地 (n=15)	対照1 (n=2)	対照2 (n=2)
PCDD	7.86	0.51	6.09
PCDF	6.21	0.63	3.46
Co-PCB	0.87	0.11	0.30
Total TEQ	16.0	1.25	10.2
Volatile solids (%)	12.5	4.94	8.31

PCDD/DFの異性体構成比(図1参照)を検討すると、山田緑地及び対照地1のPCDD/DFは東京の土壌の構成比と近似しており、燃焼由来と推定された。一方、対照地2では1,3,6,8-及び1,3,7,9-T4CDDが比較的に高濃度で検出されている事から、除草剤であるクロロニトロフェンの寄与が大きいと推定された。Co-PCBに関して3地域19地点間での組成比の相関を計算した結果、相関係数の平均は0.975と非常に高かった。この高い相関及び比較的低い検出濃度から、3地域のPCB汚染は通常的环境と同レベルと推定された。

表2 カエルのダイオキシン類濃度

(2) カエルの濃度
 山田緑地及び対照地2地域のカエルのダイオキシン類濃度を表2に示すが、同一種のカエルではTEQに大きな差は見られなかった。山

項目	ヤマアカガエル				ニホンアカガエル			
	オス		メス		オス		メス	
	山田 n=10	対照1 n=11	山田 n=10	対照1 n=9	山田 n=10	対照2 n=10	山田 n=10	対照2 n=10
TEQ (pg/g wet)	5.50	5.13	2.88	2.59	6.19	4.99	1.62	1.91
脂肪分 (%)	1.04	1.42	1.07	1.24	1.20	0.88	0.83	0.83
TEQ (pg/g fat)	530	360	269	209	517	570	196	230

田緑地のカエルの PCDD/DF の TEQ は、水生生物の全国平均の約 3.7 倍であった。この高 TEQ は土壌の濃度を反映したものと考えられる。

3 地域でのカエルの PCDD/PCDF 比は、山田緑地のヤマアカガエルが 0.65、ニホンアカガエルが 0.70、対照地 1 が 0.74 と 1 以下であったが、対照地 2 では 4.1 であった。このように対照地 2 においてカエルの PCDD/PCDF 比が高いのは、対照地 2 の土壌の高 PCDD/PCDF 比 (15.2) を反映しているためである。この結果からも、カエル体内の PCDD 及び

PCDF 濃度は、生息地の状況をよく反映していると言える。Co-PCB では Non-ortho Co-PCB の構成比が、魚 (3,3',4,4'-T4CB > 3,3',4,4',5-P5CB > 3,3',4,4',5,5'-H6CB) よりも人間の脂肪内 (3,3',4,4',5-P5CB > 3,3',4,4',5,5'-H6CB > 3,3',4,4'-T4CB) のものと良く似ていた。カエル中の Co-PCB の TEQ が、総ダイオキシン類 TEQ に占める比率は 35%前後で、水生生物の 70%の半分程度であった。多くの陸上動物では総ダイオキシン類の TEQ に占める Co-PCB の比率が低いことが報告されており、本調査でも同様の傾向が見られた。

(3) カエルの性、種及び体重 (体長) による濃度差

山田緑地の 2 種類のカエルの同一性間では PCDD/DF 及び Co-PCB の脂肪換算濃度に差は見られなかった。一方、オスとメス間で脂肪換算濃度を比較した結果、図 2 に示すようにオスがメスに比べて有意に (PCDF(p<0.001), PCDD/DF(p<0.01)及び Co-PCB(p<0.001)) 高濃度であることが確認された。

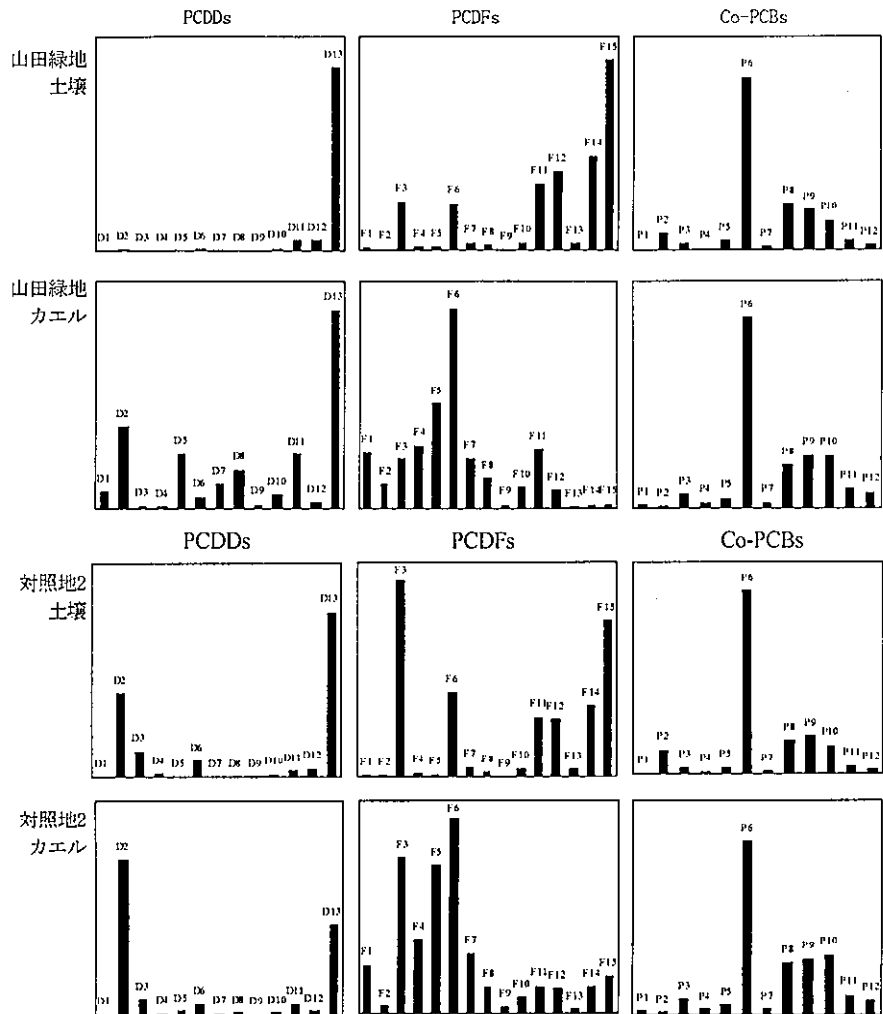


図 1 山田緑地及び対照地 2 の PCDD/PCDF 及び Co-PCB の異性体構成比
 コンジェナール濃度は幾何平均である。土壌は dry ベース、カエルは脂肪ベースで算出。
 D1, 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (T4CDD); D2, 1,3,6,8-T4CDD; D3, 1,3,7,9-T4CDD;
 D4, Other T4CDDs; D5, 1,2,3,7,8-pentachlorodibenzo-p-dioxin (P5CDD); D6, Other P5CDDs;
 D7, 1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzo-p-dioxin (H6CDD); D8, 1,2,3,6,7,8-H6CDD;
 D9, 1,2,3,7,8,9-H6CDD; D10, Other H6CDDs; D11, 1,2,3,4,6,7,8-heptachlorodibenzo-p-dioxin
 (H7CDD); D12, Other H7CDD; D13, octachlorodibenzo-p-dioxin;
 F1, 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran (T4CDF); F2, 1,3,6,8-T4CDF; F3, Other T4CDFs;
 F4, 1,2,3,7,8-pentachlorodibenzofuran (P5CDF); F5, 2,3,4,7,8-P5CDF; F6, Other P5CDFs;
 F7, 1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzofuran (H6CDF); F8, 1,2,3,6,7,8-H6CDF; F9, 1,2,3,7,8,9-H6CDF;
 F10, 2,3,4,6,7,8-H6CDF; F11, Other H6CDFs; F12, 1,2,3,4,6,7,8-heptachlorodibenzofuran
 (H7CDF); F13, 1,2,3,4,7,8,9-H7CDF; F14, Other H7CDFs; F15, octachlorodibenzofuran;
 P1, 3,4,4',5-tetrachlorobiphenyl (T4CB); P2, 3,3',4,4'-T4CB; P3, 3,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl
 (P5CB); P4, 3,3',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl (H6CB); P5, 2,3,4,4',5-P5CB; P6, 2,3',4,4',5-P5CB;
 P7, 2,3,4,4',5-P5CB; P8, 2,3,3',4,4'-P5CB; P9, 2,3',4,4',5,5'-H6CB; P10, 2,3,3',4,4',5-H6CB;
 P11, 2,3,3',4,4',5'-H6CB; P12, 2,3,3',4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl である。

(4) 土壌とカエル間での濃度の関係

ダイオキシン類の生物濃縮については、塩素数やその置換パターンにより異なることが知られている。陸上の両生類では疎水性化学物質は主に経口経路で体内に蓄積されるため、土壌中のダイオキシン類がカエルの体内濃度に直接影響を与える可能性は少ない。しかし、カエルの栄養段階は低く、対象2種は共に昆虫、その幼虫、ミミズやナメクジ等を餌としているため、土壌中のダイオキシン類は間接的ではあるがカエルの体内濃度に強く影響を与えていると考えられる。このことは、カエルと土壌の異性体構成比が類似していることから裏付けられる(図1参照)。

カエルにおけるPCDD/DF及びCo-PCBの摂取と排泄を明らかにするために、山田緑地の土壌とオスガエルのダイオキシン類の濃度比を検討した。その結果、次の3点が明らかとなった。第一に、PCDD/DFの生物濃縮率は、Co-PCBよりもかなり低いことが確認された。カエル中のCo-PCB濃度(脂肪換算)は、土壌(3,3',4,4'-T4CBは除く)に比べて85~330倍あったが、低塩素の2,3,7,8-PCDD/DF濃度は土壌に対し70倍以下であった。PCDD/DFの濃縮率が低い理由としては、PCBに比べて生分解が速いことと、他の水生生物で報告されているようにPCDD/DFの吸収効率が低いためと考えられる。これらの結果から、カエルにおけるPCDD/DFの生物濃縮率は、PCB等の疎水性の塩素化芳香族炭化水素よりもかなり低い事が確認された。第二に、PCDD/DFの生物濃縮率は、塩素数が増すにつれて減少することが分かった。これは高塩素化体ほど分子が大きくなり膜を通過しにくくなるためである。一方、Co-PCBでは、塩素数に比例して生物濃縮率が大きくなり、さらに塩素の置換位置が生物濃縮に強く関与していることが分かった。例えば、3,3',4,4'-P4CBでは、土壌に対するカエルの脂肪換算濃度は10倍以下であり、他のCo-PCBに比べてもかなり低かった。3,3',4,4'-P4CBについては、魚においても生物濃縮率が低い事が報告されており、3,3',4,4'-P4CBは代謝されやすいことが認められた。第三に、他の水生生物と同様に、カエルにおいても、2,3,7,8-体の生物濃縮率が、非2,3,7,8-体と比べて非常に大きいことが認められた。2,3,7,8-体は、非2,3,7,8-体と比べて代謝を受けにくく体内残留性が高いためである。しかし例外もあり、1,3,6,8-T4CDFの生物濃縮率は、2,3,7,8-T4CDFとほぼ同じであった。以上から、カエルにおいてもPCDD/DFの2,3,7,8-体が、選択的に体内に濃縮されると結論できる。この2,3,7,8-体の選択的濃縮は、カエルにとっては大きな問題になると思われる。なぜならば、PCDD/DFでは、2,3,7,8-体だけが毒性のある化合物として分類されるからである。カエルのPCDD/DF濃度(湿重量換算)は、土壌の0.5%しか占めていないが、カエルのTEQ値は土壌に対して36%に達する。

(5) 母体から卵への移行

分析した卵塊の母ガエルからは、湿重量換算でPCDD/DFが平均54pg/g wet, Co-PCBが平均242pg/g wet, 総ダイオキシン類が平均296pg/g wet 検出されている。また、それらの平均脂肪換算濃度は、PCDD/DFが約5,330pg/g fat, Co-PCBが約21,500pg/g fat, 総ダイオキシン類が約26,900pg/g fatである。一方、卵からは、湿重量換算でPCDD/DFが平均158pg/g wet, Co-PCBが平均952pg/g wet, 総ダイオキシン類が、平均1,110pg/g wet 検出されており、母体の約3.8倍であった。また、卵の平均脂肪換算濃度は、PCDD/DFが約2,830pg/g fat, Co-PCBが約17,000pg/g fat, 総ダイオキシン類が約19,900pg/g fatであり、母体の約70%であった。母体と卵のTEQ値を比較したところ、湿重量換算濃度と同様に卵のTEQ値は母体より3.8倍大きかった。このことから、土壌からカエルへの移行で見られた2,3,7,8-体の選択的な濃縮は、母体-卵間では見られないことが確認された。次に、

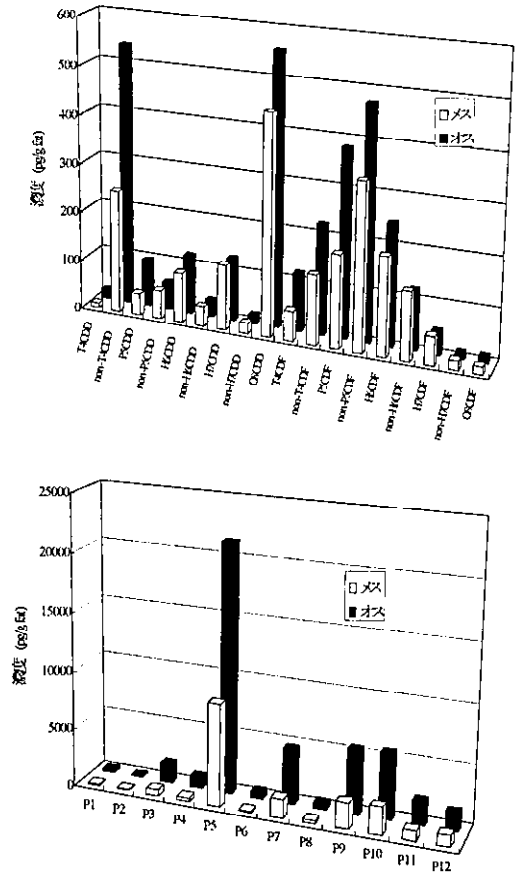


図2 ダイオキシン類濃度の性差
注) 略号は図1参照

母体から卵へのダイオキシン類の絶対量の移行率を求めるところ、母体中のダイオキシン類の約 2.5 倍が卵から検出されており、体内蓄積量の 2/3 が卵に移行することが確認された。さらに、個々のコンジェナーで移行に差があり、図 4 に示すように OCDD など高塩素化体ほど卵へ移行しにくいことが分かった。PCDD/DF の体内への移行に関しては、高塩素化体ほど取り込みにくくなることが多数報告されており、同様な傾向が母体から卵への移行に関しても確認された。

最も試料数の多い山田緑地の試料を用いて、土壌・カエル・卵間のダイオキシン類の動態を検討した。その結果を表 3 に示すが、土壌の TEQ を 1 としたときのオスガエル及び卵の TEQ (湿重量換算) は、それぞれ 0.36 及び 0.75 であった。なお、調査卵塊の母体の TEQ は、山田緑地の全メス (20 個体) の平均 TEQ の 1.39 倍であり、それを考慮すると全メスの卵塊の平均 TEQ は、土壌の 0.53 倍となる。即ち、カエル卵中のダイオキシン類の TEQ 濃度は、生息地の土壌濃度の約半分であることが分かった。現在の土壌環境基準は 1,000pg-TEQ/g であるが、土壌がこの基準を満足してもカエル及び卵塊中のダイオキシン類濃度は、最大 360 及び 530pg-TEQ/g wet (36,000 及び 10,600pg-TEQ/g fat) となり、カエルを保護するには、現在の環境基準値では不十分な可能性がある。

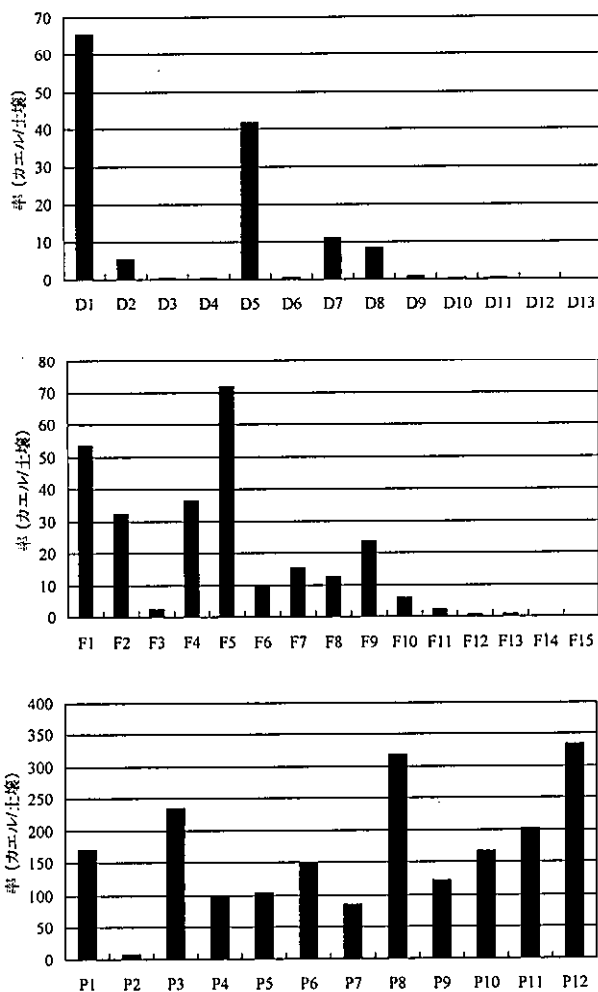


図 3 オスガエルと土壌のダイオキシン濃度比
注) 略号は図 1 参照

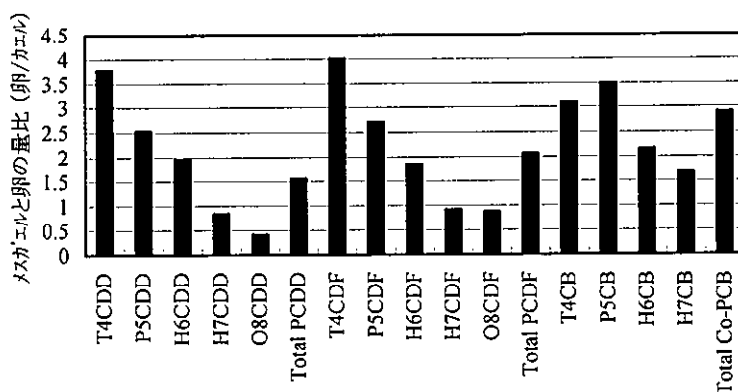


図 4 メスガエルと卵中のダイオキシン量比

表 3 土壌、カエル及び卵の TEQ 比

試料	PCDD/DF	Co-PCB	ダイオキシン類
土壌 (乾重量換算)	1	1	1
カエル(オス) (湿重量換算)	0.25	2.45	0.36
卵 (湿重量換算)	0.57	3.93	0.75

謝辞：本研究は、環境庁の協力を得て実施したものである。記して感謝する。

培養カエル白血球に対するトリニトロトルエンの細胞遺伝学的影響

花田秀樹, 柏木昭彦, 柏木啓子, 吉里勝利 (広島大)

武石全慈 (北九州市自然史博), 倉本満 (福教大)

小野勇一 (九州大), 門上希和夫

日本動物学会第 72 回大会 (福岡市)

平成 13 年 10 月

軍用爆薬として広く用いられるトリニトロトルエン(TNT)は, 突然変異原として知られ, 生物の成長や生存, 生殖に悪影響を及ぼす。TNT がカエルの染色体に異常を誘起するかどうかを調べるために, この物質を 0.001-0.1ppm の各種濃度で 24 時間, 培養カエル白血球に加えた。その結果, すべての濃度で切断, 欠失, 転座などいろいろな染色体異常が現れ, 高濃度になるにつれて異常は顕著になることがわかった。

工業都市における環境媒体中ダイオキシン汚染実態

陣矢大助, 梶原葉子, 門上希和夫

第 28 回環境保全・公害防止研究発表会ミニシンポジウム (仙台市)

平成 13 年 1 1 月

1 はじめに

北九州市では平成 12 年度から環境媒体中及び発生源排出物中のダイオキシン類分析を開始した。本報告では、平成 12 年度に行った海水、河川水、下水処理場放流水、土壌、底質及び水生生物の分析結果と、環境省が平成 11 年に行った調査(以下、環境省調査)¹⁾とを比較し、北九州市の環境中のダイオキシン類汚染実態について考察した。

2 分析方法

水試料は固相抽出(下水処理場放流水は液々抽出)、トルエン・ソックスレー抽出、硫酸処理及びカラムクリーンアップ(シリカゲル、活性炭分散シリカゲル)を行った。土壌、底質及び生物試料については、乾燥後トルエン・ソックスレー抽出、硫酸処理及びカラムクリーンアップ(シリカゲル、アルミナ及び活性炭分散シリカゲル)を行った。測定は HRGC/HRMS を用いた。

3 分析結果及び考察

(1) 媒体毎の実測濃度の特徴 ダイオキシン類(PCDD/DF 全異性体及び Co-PCB12 異性体)の媒体毎の実測濃度及び毒性当量を表 1 に、各試料及び環境省調査(大都市試料の平均値, REF)の PCDD/DFs 及び Co-PCBs 濃度を図 1 に示す。なお環境省調査の媒体毎の平均値は、図 2 の注に示す方法により算出した。【海水】総濃度は環境省調査の結果に近いが、洞海湾試料(SW-2, 4, 5 及び 7)の総濃度に占める Co-PCB の割合(平均 72%)と、他の海域での割合(平均 42%)との間に差がみられた。【河川水】海水と比較すると PCDD/DFs 濃度が高く、総濃度に占める Co-PCBs の割合が低い。この傾向は環境省調査の海水・河川水にも見られた。【下水処理

表 1 実測濃度及び毒性当量平均値

媒体	検体数	実測濃度 * (pg)	毒性当量** (pg-TEQ)
海水	12	8.4-130 (50)	0.24
河川水	15	26-420 (130)	0.34
下水処理場放流水	10	1.1-93 (42)	0.40
土壌	10	11-730 (310)	0.80
底質	6	2600-30000 (12000)	28
水生生物 (カワハギ)	2	73-83 (78)	0.098

*) 水試料: 1L 当り, 土壌・底質: 乾燥重量(g)当り, 生物: 湿重量(g)当り。**) 検出下限値未満の値については検出下限値の 1/2 を用いた。また毒性等価係数は WHO-TEF(1998)を用いた。

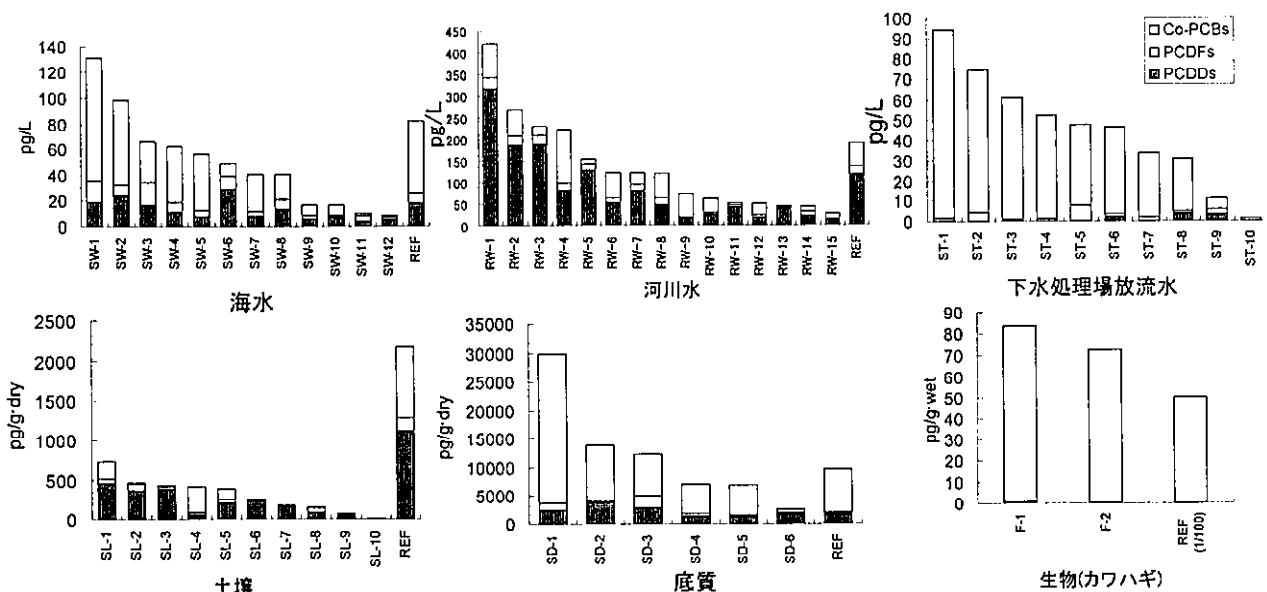


図 1 試料毎の PCDDs, PCDFs 及び Co-PCBs 実測濃度

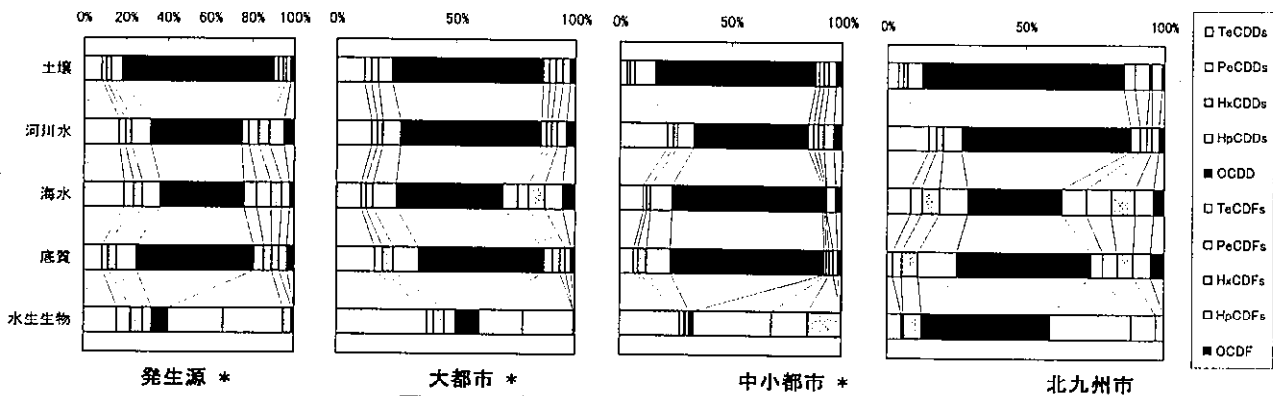


図2 PCDD/DFs 実測濃度における同族体割合

注) *:環境省調査の値。ただし河川水及び海水については、公共用水域の結果のうち河川(312地点)及び海域(49地点)を、底質については公共用水域底質の結果から海域底質の結果(22地点)を、水生生物については海域における魚類試料(20検体)の分析値をそれぞれ抽出し、発生源、大都市等の地域分類毎に算術平均したものをを用いた。

場放流水】PCDD/DFs濃度はCo-PCBsの1/10程度であり、下水処理の過程でPCDD/DFsの大部分が除去されていることが示唆された。**【土壌】**公園、学校校庭の土であるため、環境省調査と比較して特にCo-PCBsが低かった。**【底質】**PCDFs濃度は、環境省調査(大都市約260,発生源約760pg/g·dry)と比較して、特に洞海湾試料(SD-1及び3)が高かった(1,300及び2,000pg/g·dry)。Co-PCBsについては、環境省調査(大都市約7,000,発生源約8,500pg/g·dry)と比べ、洞海湾奥底質(SD-1,約26,000pg/g·dry)が極端に高かった。**【水生生物】**環境省調査でのボラ、スズキ、コノシロ及びヒラメの平均値と比較すると、調査したカワハギのCo-PCBs濃度は約1/10であった。

(2) **同族体、異性体パターンの特徴** 【PCDDs, PCDFs】環境省調査及び本調査におけるPCDD/DFsの同族体割合を図2に示す。図から、他地域と比較して、北九州市の値は海水及び底質におけるPCDFsの割合が大きいことが分かる。このことは本市の海水及び海域底質汚染の起源として農薬等由来よりも燃焼由来の寄与が大きいことを示している。2378位塩素置換異性体についてみると、環境省調査と同様、海水、河川水、土壌及び底質に共通の傾向としてOCDD >> 1234678-HpCDD ≒ 1234678-HpCDD ≒ OCDFが確認された。また環境省調査で水生生物に見られる2378-TeCDF ≒ 23478-PeCDF > OCDDの傾向は、調査したカワハギには見られず、OCDD > 2,3,7,8-TeCDF >> その他であった。

【Co-PCBs】Co-PCBsが比較的高濃度であった洞海湾海水及び底質を含め、#118 > #105 > #77 > #156の傾向が全ての媒体で確認された。また環境省調査での水生生物は、他の媒体と比較して#77が相対的に低い、調査試料においてもこの傾向が確認された。

(3) **毒性当量に対する各異性体の寄与** 総TEQ(検出下限未満の濃度を0として算出)に占める各異性体の寄与率を図3に示す。図から、土壌、河川、海水及び底質では、23478-PeCDF > 12378-PeCDDの順に寄与が大きいことがわかる。Co-PCBsでは#126の寄与が最も大きく、カワハギではTEQの約50%を占めた。河川水、海水、底質及び土壌ではCo-PCBsの寄与は10-18%であった。

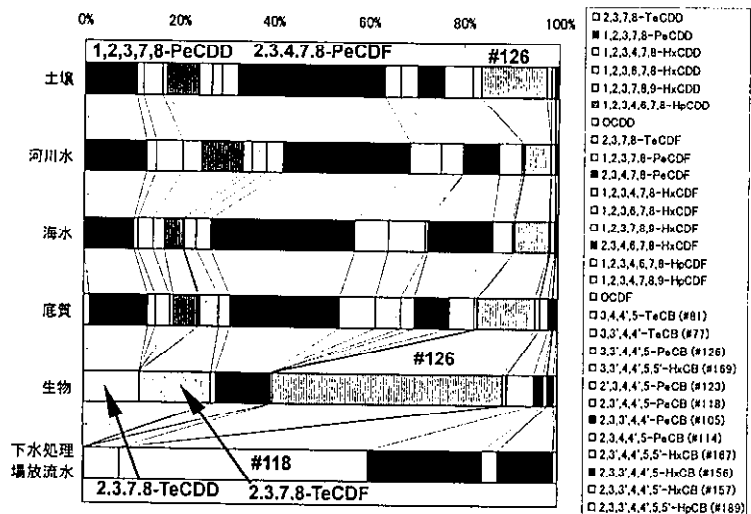


図3 各異性体のTEQ寄与率

(参考文献) 1) ダイオキシン類緊急全国一斉調査(H11.9.24)関連資料, 環境省

洞海湾における生態学的環境修復の試み

—洞海湾の水質環境の現状と生態学的環境修復の概要—

山田真知子、鈴木 學

第4回日本水環境学会シンポジウム（北九州市）

平成13年9月

1 はじめに

北九州市の洞海湾では、かつて有機汚濁と重金属汚染が著しく進行し、魚影がほとんど認められない「死の海」と化した。工場排水の規制等の浄化対策がとられると、数年のうちに環境基準をクリアするほど水質は急激に改善した。そこで、そのような湾の水質改善状況を生物の観点から評価するため、1989年から5ヶ年計画で、植物プランクトン、海藻、動物プランクトン、付着動物、底生動物、干潟生物、魚介類および鳥類など海洋生態系の主要生物群の復帰状況を調査した。その結果、527種の生物の出現を確認し、それら生物の多くは湾内で再生産しており、食物連鎖で関連しあっているなど、水質改善を生物学的に例証した。しかしこれらの生態系調査の過程で、湾内では赤潮および貧酸素水塊の発生が認められたことから、洞海湾では富栄養化という新たな水質問題が発生していることがわかった。また、洞海湾は産業港としての機能を果たしているが故に湾岸のほとんどがコンクリート護岸となっており、海洋生物の生息の場としてはきわめて貧弱な環境にあることも推定された。

そこで洞海湾がさらに健全で豊かな港湾環境となることをめざし、先に実施した一連の生物調査の成果を踏まえ、新しい環境修復技術の研究開発に着手することとした。湾内の優占種の生物機能を活用し、物質循環を促進し、さらにある程度の環境管理をするこの技術を「生態学的環境修復法」と命名し、企業、大学そして行政が共同で研究を実施中である。

2 生態学的環境修復法の概要

生態学的環境修復法は5つの技術を組み合わせたもので、各技術は以下の通りである。

① 濾過食性二枚貝を用いた環境修復

この方法は、海水中に溶存している窒素・リンが植物プランクトンに摂取され、これを付着動物の優占種ムラサキイガイが旺盛に摂食するという食物連鎖に着目した修復法である。共同研究者が、内容について本セッションで詳しく報告する。

② 海藻を用いた環境修復

海藻は、海水中の栄養塩を直接摂取し成育するため、海水中の窒素・リンをストックしておく生物としては効率が良く、水質浄化生物に適している。また、海藻の繁茂した藻場は、多様な海洋生物が出現する海洋ビオトープ的な場としても重要である。

今後は、洞海湾に優占的に出現する海藻の養殖について、筏あるいはロープ等を用いた方法を検討していく計画である。

③ 底生動物イトゴカイを用いた底質環境修復

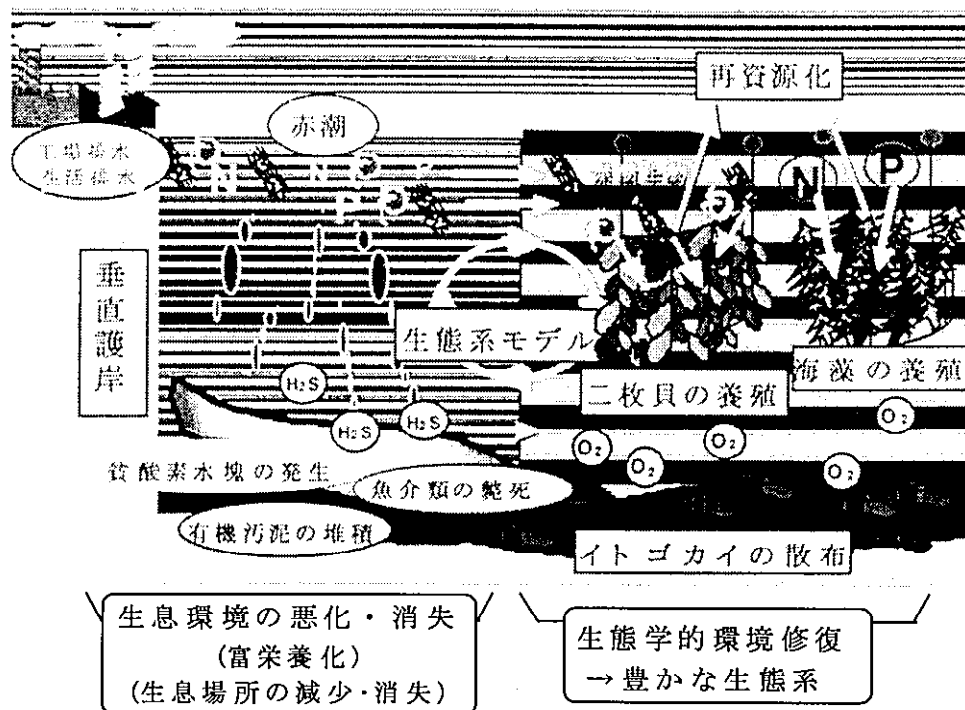
有機汚濁の著しく進行した温帯域の底泥中では、底泥を摂食する多毛類イトゴカイ *Capitella* sp. 1が優占種として出現する。そこで、洞海湾の最も有機汚濁の進行した湾奥部の底泥からイトゴカイを分離し、陸上で大量培養し、湾奥部にこれらを散布する現場浄化実験を毎実施している。詳細な内容は、本セッションにおいて共同研究者が報告する。

④ 数値生態系モデルを用いた海域の窒素・リン濃度の管理

水域の窒素・リン濃度は、「多様な生態系を維持・創出する」、あるいは「豊富な水産資源を持続的に維持・供給する」という観点から、その水域にふさわしい値の選定とそれを維持する管理方策が必要となる。そこで、水域内で複雑な挙動を示す窒素やリンについて、それらの挙動を机上で再現できる数値生態系モデルの作成を試みた。ムラサキイガイを用いた水質浄化のための施設設置に関する計算結果を、本セッションで共同研究者が報告する。

⑤ 海域から回収した海洋生物の再資源化

本水質環境修復法により海域から回収したムラサキイガイや海藻は、廃棄物として処分するのではなく、陸上生態系の資源として有効に還元する必要がある。ムラサキイガイについては、肥料や飼料、および餌料の配合成分としての利用法の研究に着手した。



4 生態学的環境修復法の特徴と利用法

この方法は、3種の生物的環境修復法を組み合わせているので、対象期間は四季を通して、対象水域は水質と底質と水環境の全体にわたって、時間的・空間的に包括的な技術といえる。さらに、湾内の窒素・リンの挙動の管理する他、回収した海洋生物の商品化等も組み合わせられているので、本修復法は総合的な方策を取っていることが特徴的である。これらのことから、本修復法の5つの修復技術はセットで採用する方が、修復効果は著しく向上する。

しかし5つの修復技術の採用は、海域の状況や修復技術を実施する機関の事情によって決定されるので、常時セットで実施する必要はなく、個々の修復技術のみを独立して、あるいは2・3の技術を組み合わせても、現場水域への適用は可能である。例えば、「イトゴカイを用いた底質修復法」は、有機汚泥の堆積した養殖場の底質の修復に用いることが出来、既に養殖場でイトゴカイの散布実験を実施した結果によれば、嫌氣的な底質環境が好氣的になったという成果も得られている。また、「数値生態系モデル」は、陸上の点源からの窒素・リン負荷の削減量算定などの政策的な環境管理に用いることも可能である。さらに対象水域の富栄養化対策が、当面は夏場の赤潮対策のみであるならば、「濾過食性二枚貝を用いた水質環境修復法」と「その商品化」技術のみの採用も可能である。

5 濾過食性二枚貝を用いた環境修復の実証化実験

「濾過食性二枚貝を用いた環境修復法」については、平成11年12月17日、特許「海水又は淡水の浄化方法（特許番号第3013314号）」として登録された。この成果を踏まえ、実用化を目的に、スケールアップした施設での実証化実験を、平成14年2月から取りかかる計画である。

この実験では、ムラサキイガイの養殖筏を洞海湾に設置し、図2に示す項目についてさらに研究を行う予定である。

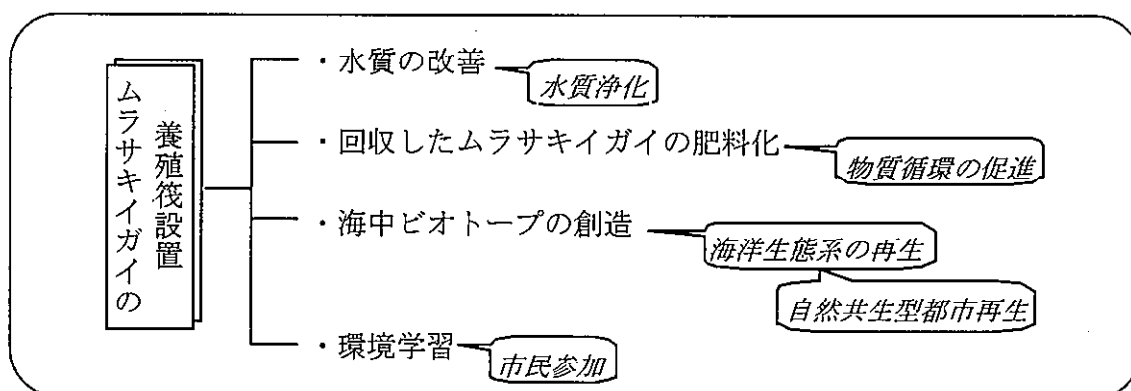


図2 ムラサキイガイを用いた環境修復の実証化実験項目とねらい

我が国沿岸海域に移入した熱帯産珪藻 *Skeletonema tropicum* の生存戦略

山田真知子、上田 直子

土木学会第9回地球環境シンポジウム (北九州市)

平成13年7月

1 はじめに

赤潮の防除対策をとるには、赤潮生物の生活史を検討することが必要となる。珪藻 *Skeletonema tropicum* (写真1) は北緯30度以北には出現しない

(E. M. Hulbert & R. R. L. Guillard, 1968) とさされていたが、近年、函館湾や広島湾、有明海や北九州市の洞海湾など、温帯域に位置する我が国の沿岸海域でその出現が認められるようになり、赤潮形成もみられるようになった。このような *S. tropicum* の我が国沿岸海域での生活史について、洞海湾での調査結果から二、三の知見が得られたので報告する。

2 洞海湾での *S. tropicum* の出現状況

S. tropicum は、図1に示すように洞海湾では、水温が27℃を越える7月から観察されるようになり、8月から10月の3ヶ月間にわたっては単独で赤潮を形成するまでに増殖し、水温が19℃であった11月までは観察されたが、14.5℃以下に下がる12月以降は出現が認められなくなった。

3 洞海湾底質からの *S. tropicum* の発芽状況

洞海湾から採取した底質をPES培養液で希釈し、低照度・23℃の培養条件下で発芽実験を行った結果、図2に示すように *S. tropicum* は、洞海湾内のほぼ全域の底質から10万倍の希釈倍率の濃度で発芽することがわかった。また、表1に示すように、*S. tropicum* は培養温度が23℃では発芽は可能であったが、11℃では発芽はみられなかった。

4 まとめ

S. tropicum が我が国沿岸海域で観察されるのは、毎年暖流にのって移入し、生存に好適な夏季にのみ増殖しているためと推定されていた。しかし洞海湾での調査結果から、水温14℃以下の低水温期には、本種は海水中から消失するものの、底泥中で生理的休眠をし、水温の上昇に向け多量の休眠細胞が待機していることがわかった。このように本種は、温帯沿岸海域においては、生存に不適な冬季には海水中でプランクトン生活をせず、海底泥中で休眠するという生存戦略により定着を可能とさせ、分布域を拡大していることがわかった。

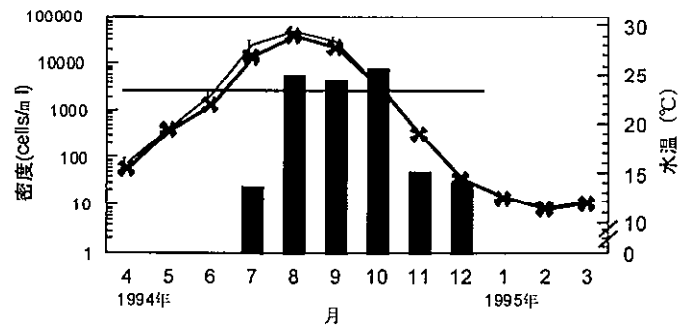
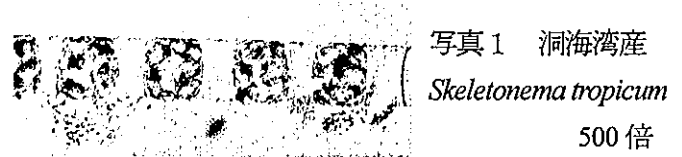


図1 洞海湾環境基準点D6における *S. tropicum* の出現状況と水温の経月変化
 ■, *S. tropicum* ; —, 表層水温 ; —●—, 下層水温 ; —, *S. tropicum* の赤潮形成密度。

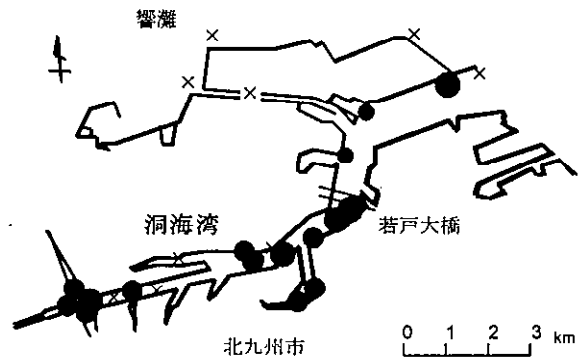


図2 *S. tropicum* の洞海湾および湾口部周辺海域底質からの発芽状況 1989年5月30・31日採泥
 底質の希釈倍率 ●, 100,000倍 ; ●, 10,000倍 ; ●, 1,000倍 ; x, 発芽せず。

表1 2段階の培養温度での *S. tropicum* の洞海湾底質からの発芽状況

培養温度	11℃	23℃
発芽の有無	-	+

循環式準好気性埋立システムにおける化学物質の溶出・分解挙動

石川精一，一田謙一，大庭俊一，福本真紀，坂寄代志夫，門上希和夫，鈴木 學

三井清志，中西淳二，前田信一（ひびき灘開発㈱）

第12回廃棄物学会研究発表会（横浜市）

平成13年11月

1. 研究目的

現在、廃棄物最終処分場では、焼却処理に由来する難分解性のCOD成分や塩類、有害金属、ダイオキシン等の有害化学物質対策の必要性が高まっている。さらに、廃棄物のリサイクルや有害廃棄物の集約的処理に伴う有害物質の濃縮や非意図的な化学物質の生成が懸念され、安全な処分場を維持する上で、一層の対応が迫られている。演者らは、福岡大学が開発した一般廃棄物に対する循環式準好気性埋立システムを産業廃棄物の海面埋立処分に応用し、浸出水中のCOD成分や窒素等の除去に顕著な効果が見られたことを昨年の廃棄物学会研究発表会で発表した。今回、本報告では、モデルプラント浸出水中の化学物質の検索及び挙動調査、ならびに本埋立システムのこれら化学物質除去に対する有効性について検討した結果について報告する。

2. 実験

(1) 埋立実験条件 前回発表した海面埋立モデルプラントを用い、同実験条件¹⁾で行った。埋立実験槽 No. 1 及び 2 は一般廃棄物主体で、埋立実験槽 No. 3 及び 4 は産業廃棄物主体であり、No. 2 と 4 は流出した浸出水を4lml/minで槽上部から再循環させている。

(2) 化学物質の分析 図1に示す分析方法で、浸出水 500ml をジクロロメタンで抽出後、抽出物をpHを変化させて酸性及び中性成分と塩基性成分に分配し、酸性及び中性成分はさらにアルミナ-シリカゲル重層 Sep-Pak によるカラムクロマトグラフィーで分画した。各画分を脱水後、ロータリーエバポレーターで濃縮し、GC/MS で分析した。同定は標準品との比較あるいは GC/MS 付属のライブラリーサーチにより行った。

3. 実験結果

(1) 浸出水中の化学物質の同定 図2にライブラリーサーチにより暫定的に同定した実験槽 No. 1 ~ 4 の初期浸出水中の種類別化学物質数を示した。実験槽 No. 1, 2 の一般廃棄物主体の浸出水から 176 物質（脂肪族 50%、芳香族 27%、環式脂肪族 16%、その他 7%）が、No. 3, 4 の産業廃棄物主体の浸出水からは 130 物質（脂肪族 57%、芳香族 20%、環式脂肪族 18%、その他 5%）が検出され、一般廃棄物

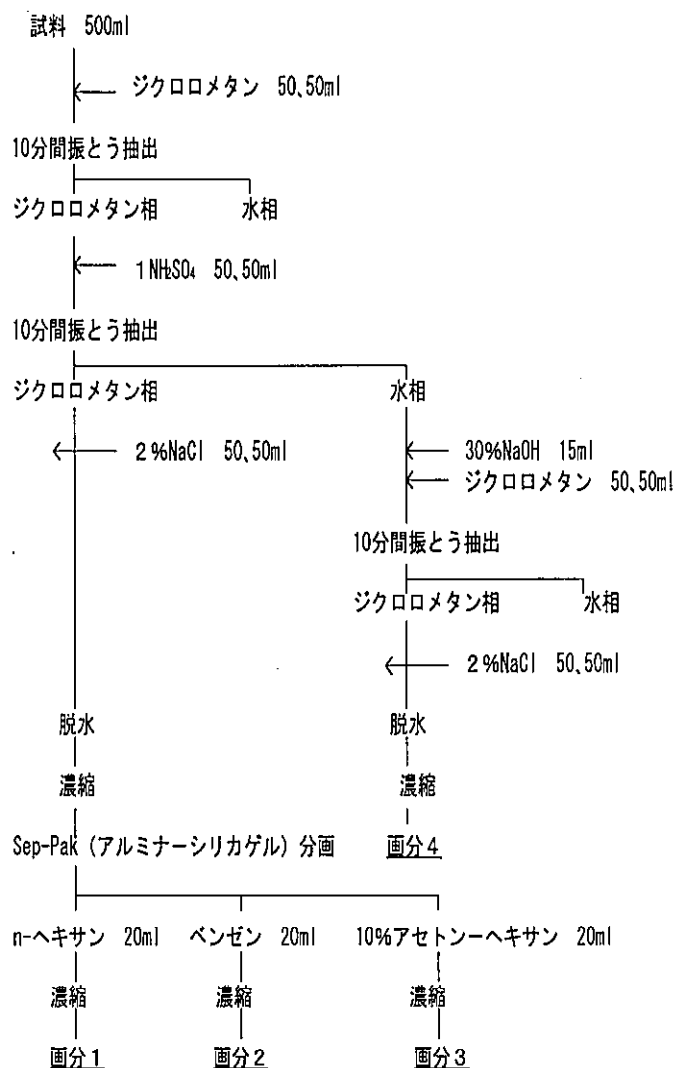


図1 浸出水中の化学物質の分析方法

主体の浸出水の方が多くの化学物質を含んでいた。
 また、種類別では脂肪族化合物が全体の1/2以上を占めていた。両浸出水共、炭化水素や含酸素、含窒素化合物が多く、含イオウ及び含リン化合物は比較的少なかった。実験槽 No. 1 及び 2 は No. 3 及び 4 に比べ、一般廃棄物焼却残渣によると思われる環式脂肪族や芳香族等の環状化合物、含酸素及び含窒素化合物の割合が大きかった。

(2) 浸出水中の化学物質の経時変化 実験期間中の TOC 及び TOX 濃度は、図 3 に示すように、非循環式が増加あるいはあまり変化しないのに対し、循環式は徐々に減少し、15ヶ月後の TOC 及び TOX 濃度は、非循環式に対し、TOC が実験槽 No. 2 及び No. 4 で 4%、35%、TOX がそれぞれ 24%、69% に低下した。また、プラント系外に排除された累積流出量も、図 4 に示すようになり、循環によってそ

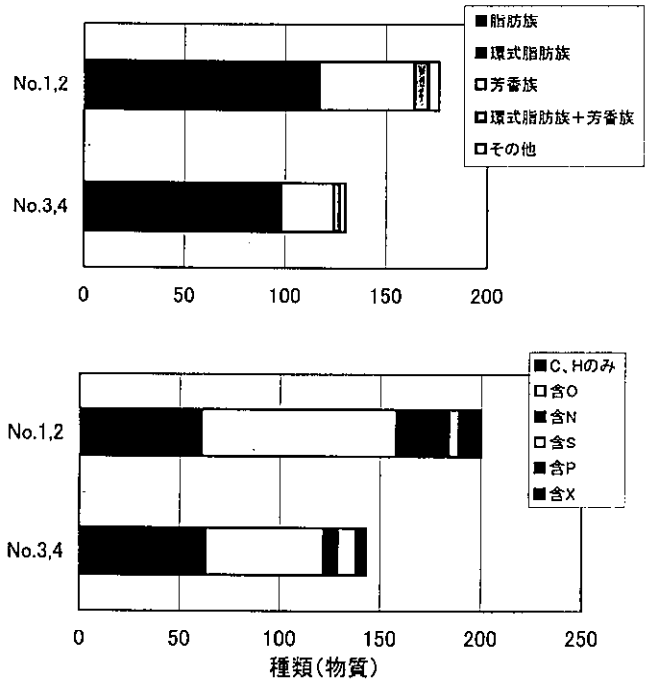


図2 GC/MSにより同定した化学物質数(初期浸出水)

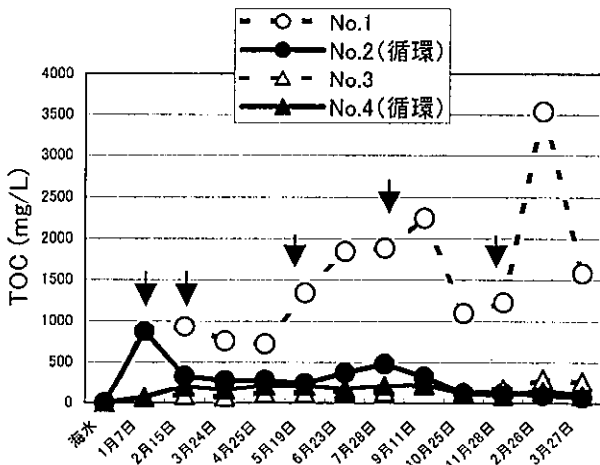


図3 TOC及びTOXの経時変化(矢印:化学物質測定)

れぞれ TOC が 92%、54%、TOX が 70%、49% 削減された。これに伴い、化学物質も図 5 の TIC (Total Ion Chromatogram) の経時変化で見られるように、ほぼ同様な挙動を示している。実験槽 No. 1 及び 2 では、非循環式の No. 1 のピーク数、ピーク高が 7 月 28 日までは徐々に増大している。しかし、11 月 28 日には TOC や TOX の挙動とは異なってピーク数が減少している。循環式の No. 2 では、5 月 19 日まではピーク数が減少しているが、7 月 28 日には新たなピークが現れ、以後減少している。実験槽 No. 3 及び 4 では、1 ヶ月後、非循環式の No. 3 のピ

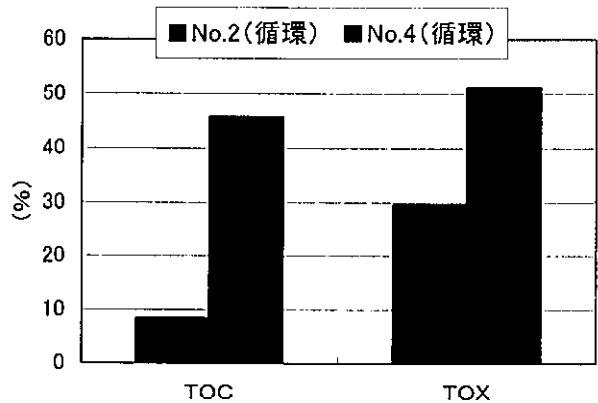
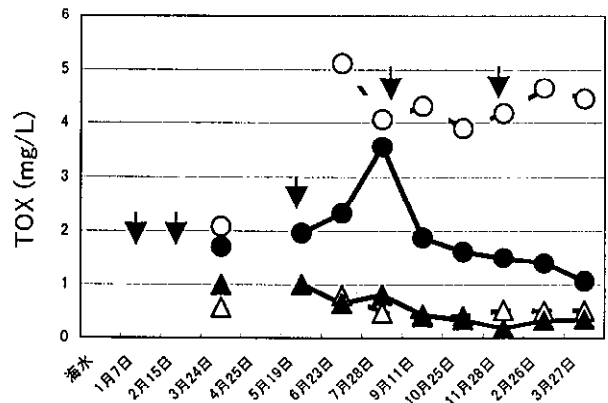


図4 非循環式に対する TOC 及び TOX の累積流出割合(15ヶ月後)

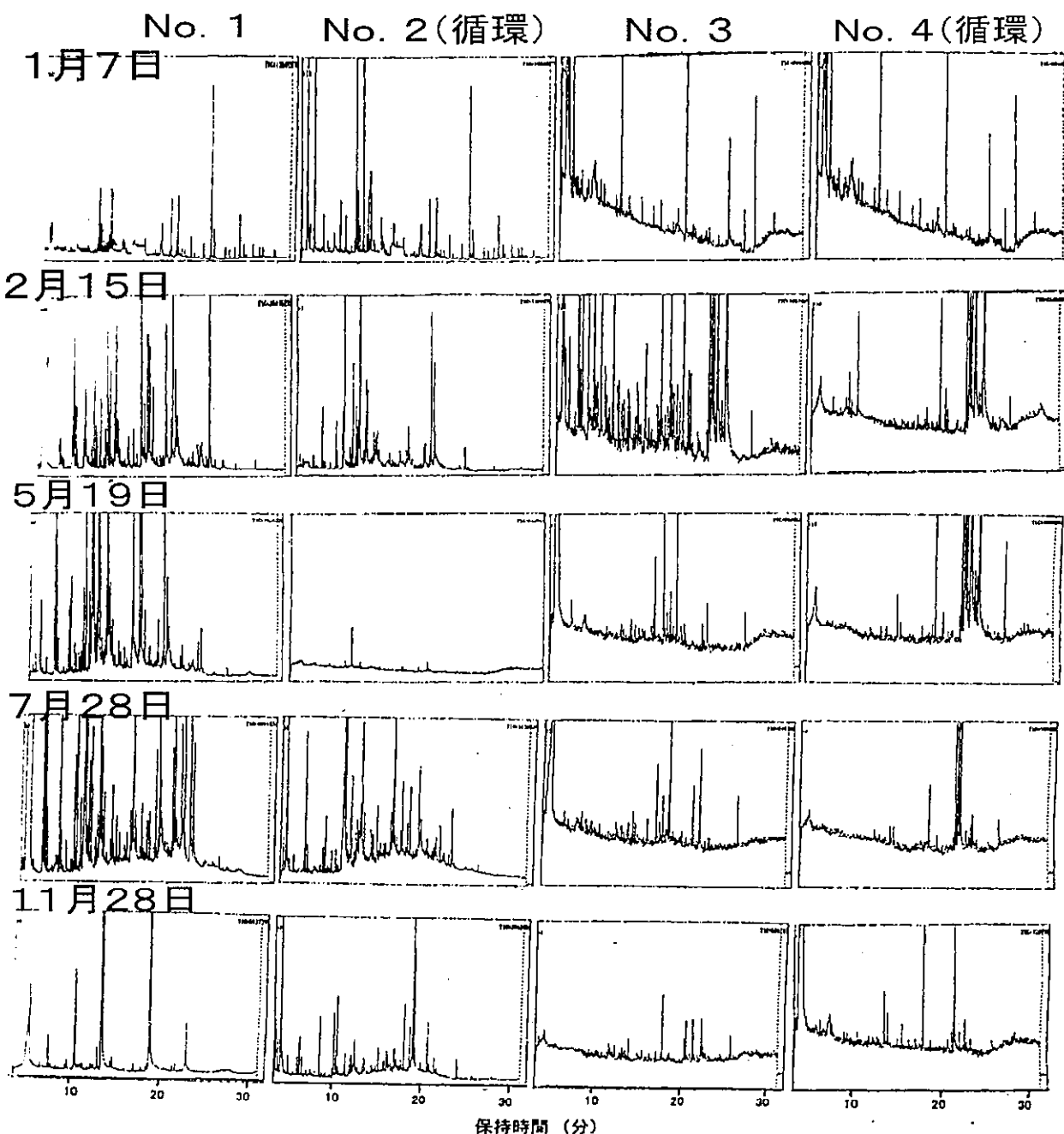


図5 TICの経時変化 (画分1~3、No. 3、4はNo. 1、2に対し5倍拡大)

ーク数、ピーク高が増大し、以後TOCやTOX同様減少している。循環式のNo. 4では、2月15日に減少するピークがある一方、ビスフェノール類等のピークが現れ、以後徐々に減少しているものの非循環式のNo. 3に比べて除去効果は悪い。これらの化学物質は分解性は悪いが溶出性は良いことを示唆している。化学物質の除去においても、TICピークの変化から、循環による効果は全般に認められるが、各ピークの挙動が各化学物質の溶出性の違いによるものか、分解性の違いによるものか、あるいは、新たな分解生成物によるのか不明瞭であり、今後各試料ピークの同定と定量を行い、明らかにする予定である。

参考文献

- 1) 石川精一他：第11回廃棄物学会研究発表会講演論文集Ⅱ， pp.1040-1042 (2000)
- 2) 坂寄代志夫他：第12回廃棄物学会研究発表会講演論文集

循環式準好気性埋立システムにおける浸出水浄化機構

坂寄代志夫, 石川精一, 一田謙一, 大庭俊一, 福本真紀, 鈴木 學

柳瀬龍二, 立藤綾子, 松藤康司(福岡大学工学部)

三井清志, 中西淳二, 前田信一(ひびき灘開発㈱)

第12回廃棄物学会研究発表会(横浜市)

平成13年11月

1. 研究目的

ゼロエミッション社会の構築に向けて、様々な取り組みが各所で行われているが、未だその道のりは非常に長いものである。こうした中で、最終処分場を確保していくことは、廃棄物処理を円滑に進める上で必要不可欠である。しかし、近年、下流域河川や地下水の汚染、不適正処理の横行、周辺住民の反対等で、陸上埋立処分場の確保が非常に困難になっていることから、今後、職住地域から離れ、広大な用地確保が可能な公共関与による海面埋立が、廃棄物処理における切り札となることが予想される。しかし、現在の海面埋立では、浸出水質の悪化や悪臭の発生等の課題を抱えており、その適切な処分方法が求められている。これまで陸上埋立については、福岡大学を始めとして様々な研究が行われてきたが、海面埋立についての研究はほとんど行われていない。演者らは、海面埋立が抱えるこれらの課題解決のため、福岡大学が開発した一般廃棄物の循環式準好気性埋立システムを、産業廃棄物の海面埋立に応用した実証実験を開始し、昨年の本研究発表会で第一報を報告したが、本報では前報を踏まえて、新たな知見について述べる。

2. 実験条件及び調査項目

(1) 埋立プラント及び実験条件：本実験は、1.5m×1.5m×3mの鉄製の埋立実験槽4基を用い、海面埋立における廃棄物層部が海水に滞水した滞水部(1.4m)と陸上部の非滞水部(1.4m)となるように設定した。各埋立実験槽は、2基(No1, 3)が従来の海面埋立構造とし、残りの2基(No2, 4)が浸出水を槽上部から再循環する「循環式準好気性海面埋立プラント(図1)」とした。実験条件は前報と同じで、実験は平成12年1月7日から開始した。

(2) 調査項目：各実験槽の浸出水及び槽内3段階の浸透水(非滞水部の上段、水位面部の中段、滞水部の下段)を毎月採水し、その際あらかじめ一週間前に循環ポンプを止め浸出水を貯留槽に集水し計量した。調査項目は、pH、COD、TOC、全窒素、3態窒素、電気伝導度、酸化還元電位、塩素イオン、硫酸イオン等の分析を行った。

表1 実験条件

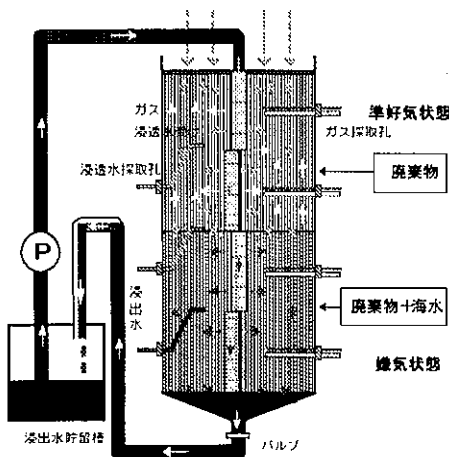


図1 循環式準好気性海面埋立プラント

	埋立実験槽A		埋立実験槽B	
	(嫌気性) No.1	(循環式) No.2	(嫌気性) No.3	(循環式) No.4
廃棄物充填量(t)	8.47		10.3	
覆土(kg)	150		150	
単位体積重量(t/m ³)	1.28		1.55	
充填割合	がれき類	30	40	
	一般廃棄物焼却灰	40	—	
	シュレッダーダスト	15	—	
	産廃汚泥	10	30	
	産廃燃え殻	5	20	
①(M)	—		10	
②(M)	—		10	
③(M)	—		10	
④(M)	—		10	
循環水量(mL/min)	0	41	0	41

3. 実験結果及び考察

(1) 浸出水量：実験開始から1年4ヶ月間の浸出水量は、No1~4で各々1,421、825、1,141、536Lとなり、埋立実験槽Aで非循環式の58%、Bで47%に削減できた。これは、循環による蒸発効果によるもので、その結果、循環によって排水処理施設の負担の軽減が期待される。

(2) 浸出水の水質：主な項目の経時変化を図2に示した。

① pH：埋立実験槽A、B共、埋立初期にアルカリ成分の溶出でpHが上昇したが、4ヶ月経過までアルカリ性から中性付近へと下がり、それ以降は比較的安定であった。

② COD：埋立実験槽Aでは実験開始直後、洗い出し効果によって急激に上昇し、その後、非循環式のNo1は緩やかに減少し、循環式のNo2は1ヶ月で1/3以下に急激に下がり分解が促進され、それ以降夏季にかけて一定で、冬季に減少した。埋立実験槽Bでは当初の洗い出し効果の後、No3では4ヶ月頃までほぼ一定でそれ以降上下し、No4ではさらに約2倍に上昇し、循環によるCOD成分の溶出が促進された。その後、No4はNo2と同様の測定値であった。

③ 窒素化合物：非循環式のNo1、3では、実験開始後から1年2ヵ月後まで窒素化合物の溶出が促進され濃度は上昇を続け、その後、緩やかに減少した。一方、循環式のNo2、4では、実験開始後から、7ヶ月まで非循環式と同様、窒素化合物の溶出が促進され上昇したが、その後、循環による分解の促進効果で、1年3ヵ月後には非循環式の約1/5濃度まで減少した。

④ 塩素イオン：埋立実験槽Aでは、濃度が実験開始直後に一般廃棄物焼却灰からの溶出によって、非常に高い値を示した。その後、非循環式のNo1は、降雨による洗い出し効果で6ヵ月後まで高濃度が持続し、それ以降、希釈効果で減少した。循環式のNo2は、浸出水の循環と蒸発及び廃棄物からの溶出で、濃縮することが予想されたが、逆に濃度の減少が続いた。これは、循環させている浸出水の塩素イオンが高濃度のため、溶出が阻害されているものと考えられる。一方、埋立実験槽Bでは、実験開始直後の廃棄物からの溶出は確認されなかった。非循環式のNo3は、梅雨で一時的に希釈された他は、降雨による洗い出し効果で海水と同程度の濃度が持続した。No4では、No2同様、濃度の減少が実験開始後から続いた。電気伝導度も同様の傾向であった。

⑤ 硫酸イオン：埋立実験槽Aは実験開始後、海水の2,620mg/Lから890mg/Lに急激に濃度減少した。No1は3ヵ月後1,690mg/Lまで上昇し、洗い出しで2ヶ月間その濃度が持続した後1,111mg/Lに減少し、その後

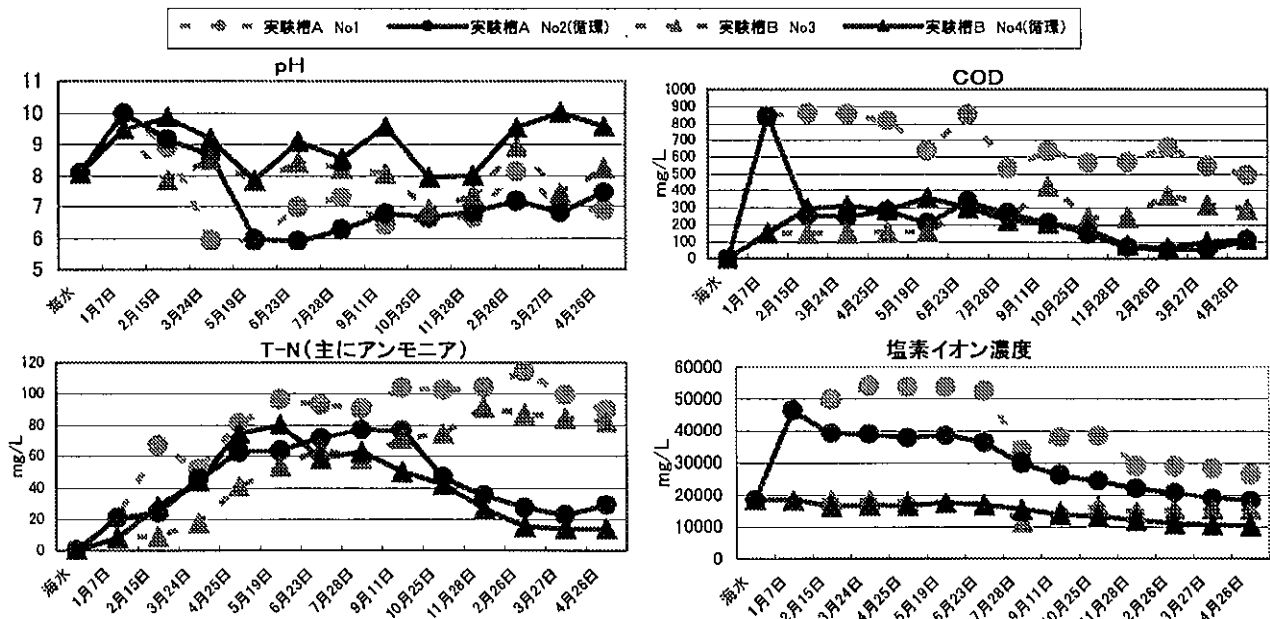


図2 浸出水の各項目の経時変化

ほぼ一定である。No2 は3ヵ月後1,840mg/L まで上昇し、翌月には1,200mg/L に減少し、その後ほぼ一定である。埋立実験槽 B では共に当初の濃度上昇は無く、2ヵ月後までに2割程度減少し、その後共に一定で、循環式の方がやや高濃度だが差はあまり無かった。

(3) 浸出水中 COD 等の系外への流出量：

実験開始後1年4ヶ月後までに、埋立実験槽外に流出した各項目については表2に示す。埋立実験槽 A、B 共に、循環させた場合の方が、全流出量は減少した。特に、COD、TOC、全窒素は、循環させることで流出水量の減少の割合より顕著に削減できた。

表2 各項目の流出量 ()内は非循環との割合%

流出量 (Kg)	埋立実験槽 A		埋立実験槽 B	
	No1	No2	No3	No4
COD	0.894	0.154 (17.2)	0.300	0.095 (31.7)
TOC	2.763	0.218 (7.9)	0.213	0.094 (44.2)
全窒素	0.137	0.043 (31.0)	0.077	0.022 (28.5)
塩素イオン	51.6	23.1 (44.7)	17.1	7.3 (42.7)
硫酸イオン	1.54	1.03 (66.9)	2.31	1.16 (50.3)

(4) 各層における浸透水の水質：塩素イオン濃度は、実験開始当初に上段は低く、下段ほど洗い出し効果で高かった。非循環式ではその後、下段ほど高い傾向のまま降雨による希釈で徐々に濃度は薄くなったが、循環式ではその後、上中下段の濃度差が無くなり、その傾向のまま時間経過と共に濃度は

薄くなった。一方、CODとTOCは、No1、2共に下段ほど洗い出し効果で高くなる傾向が続き、循環式では浸出水の再循環により上段の濃度が非循環式より高くなる傾向があった。CODとTOCは、非循環式の

下段の浸透水と浸出水との間に大きな差はないが、循環式の浸出水で減少した。経時的にCODは、実験開始当初洗い出し効果で高くなり、その後4ヵ月まで減少し、夏季に有機物の分解が促進され上昇した。それ以

降、非循環式のNo1では気温の低下とともに緩やかに減少したが、循環式のNo2では速やかに減少した。全窒素濃度は、実験開始から8ヶ月までNo1、2共に下段ほど高くなった。これは、嫌気性分解で生成したアン

モニア性窒素が洗い出し効果により蓄積されたと考えられる。それ以降、循環式のNo2では、循環で蓄積された微生物によって好気性状態の上段で硝化され、アンモニア性窒素濃度は減少し、それと共に硝酸性窒素濃度が上昇した。硝酸性窒素は、中段から下段の嫌気性の滞水部で速やかに脱窒されるものと考えられる。

なお、埋立実験槽 B でも循環式のNo4で、11ヶ月頃から硝酸イオン濃度の上昇が確認された。

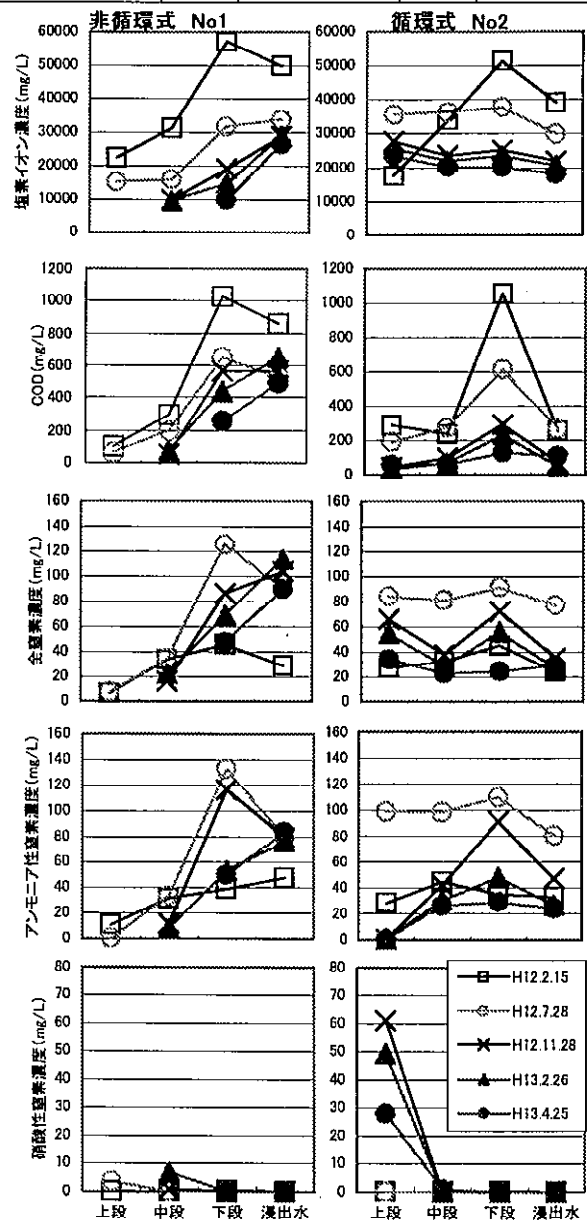


図3 埋立実験槽 A 内部の水質

4. まとめ

浸出水を循環させることで、系外へ排出する浸出水量の削減ばかりでなく、COD や TOC、全窒素、塩素イオン等の濃度並びにこれら流出量の大幅削減が可能となり、また急激な水質の変化も防止することができた。従って、循環式準好気性埋立システムが産業廃棄物の海面埋立にも応用可能で、本システムによる浸出水処理施設の負荷の軽減が期待できる。

また、埋立廃棄物の違いで、循環によるCODやTOC、全窒素等の削減効果に差があることも解った。

参考文献

- 1) 石川精一、坂嵯代志夫、他：第11回廃棄物学会研究発表会講演論文集II，pp.1040-1042(2000)

海面埋立処分場における浸出水の浄化及び地盤の早期安定化に関する研究

石川精一，一田謙一，大庭俊一，福本真紀，坂寄代志夫，門上希和夫，鈴木 學

柳瀬龍二，立藤綾子，松藤康司（福岡大学）

三井清志，中西淳二，前田信一（ひびき灘開発㈱）

第 8 回アクア研究発表会（北九州市）

平成 13 年 8 月

1. はじめに

年々増加する廃棄物に対し、その最終処分場用地を確保することは、次世代に課せられた一大課題である。近年、廃棄物の陸上埋立処分場の立地が地下水の汚染問題や周辺住民の反対等で困難となっており、今後、職住区域から離れた広大な用地の確保が可能な海面埋立へのシフトが予測される。しかし、現状の海面埋立処分場では、①埋立終末期における浸出水質の悪化 ②悪臭の発生 ③処分場跡地の軟弱地盤等の課題を抱えており、その適切な処分技術は確立されていない。これらの課題を解決するために、福岡大学が開発した一般廃棄物の循環式準好気性埋立システムを産業廃棄物の海面埋立処分に応用し、浸出水の浄化や地盤の早期安定化について実証実験を行っている。本報告では、今までに得られた成果について述べる。

2. 実験方法

(1) 埋立実験条件 本研究は、図 1 に示した 1.5m x 1.5m x 3m の鉄製の埋立実験槽 4 基を用い、海面埋立における廃棄物層部が海水に滞水した滞水部 (1.4m) と陸上部の非滞水部 (1.4m) を想定した。4 基の埋立実験槽で、2 基 (No. 1、3) が嫌気性埋立構造とし、残りの 2 基 (No. 2、4) は流出した浸出水 (余剰水) を槽上部から再循環する「循環式海面埋立モデル」とした。

(2) 埋立廃棄物と組成 表 1 に埋立条件を示した。埋立実験槽 A には廃棄物を約 8.5t、B には約 10.3t 充填し、単位体積重量は各々 1.28、1.55t/m³ となっている。廃棄物上部には真砂土を 150kg 覆土した。埋立実験に用いた廃棄物は、将来予想される廃棄物の種類及びその構成割合を想定し、一般廃棄物主体 (埋立実験槽 A) と産業廃棄物主体 (埋立実験槽 B) とし、一般廃棄物焼却残渣やシュレッダーダスト及び建設廃材を多くした。一般廃棄物焼却残渣の組成は、鉄分 27.5%、不燃分 26.1%、可燃分 1%、5mm 以下 45.5% であり、鉄分を含む不燃分が 5 割強を占めていた。シュレッダーダストは自動車等の破碎ごみで、プラスチック・ゴム・皮革・紙等の可燃分が 42.6%、鉄分 4.5%、5mm 以下 52.5% と、可燃分が多い傾向にあった。

表 1 埋立条件

	埋立実験槽 A		埋立実験槽 B	
	(嫌気性)	(循環式)	(嫌気性)	(循環式)
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
廃棄物充填量 (t)	8.47		10.3	
覆土 (kg)	150		150	
単位体積重量 (t/m ³)	1.28		1.55	
充 填 割 合 (%)	建設廃材	30	40	
	一般廃棄物焼却残渣	40		
	シュレッダーダスト	15		
	産廃汚泥	10	30	
	燃え殻	5	20	
	鋳さい		10	
循環水量 (ml/min)	0	41	0	41

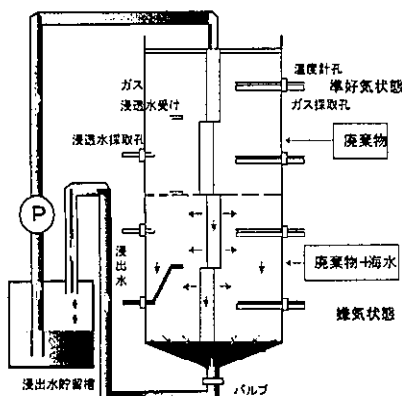


図 1 循環式海面埋立モデル

次に、埋立実験槽は屋外に設置し、自然降雨の条件とした。また、実験開始時に各層共海水（916～946L）を滯水部に満たし、No. 2、4は浸出水を日平均降水量の5倍に相当する41ml/minで連続循環させた。

(3) 調査項目 浸出水及び槽内の浸透水は毎月採水し、浸出水量、pH、COD、TOC、全窒素、3態窒素、電気伝導度、酸化還元電位、塩素イオン、硫酸イオン、硫化物、Cd、Pb、Cr⁶⁺、Cu、Zn、Fe、Mn、T-Cr、T-Hg、As、化学物質、TOX、変異原性、芽胞形成菌数、一般細菌数等の分析を行った。また、槽内から発生するガスについても、検知管及びガスクロを用いて分析を行った。

(4) 化学物質の分析 図2に示すように、浸出水500mlをジクロロメタンで抽出後、抽出物をpHを変化させて酸性及び中性成分と塩基性成分に分配し、酸性及び中性成分はさらにアルミナ-シリカゲル重層 Sep-Pak によるカラムクロマトグラフィーで分画した。各画分を脱水後、ロータリーエバポレーターで濃縮し、GC/MSで分析した。同定は標準品との比較あるいはGC/MS付属のライブラリーサーチにより行った。

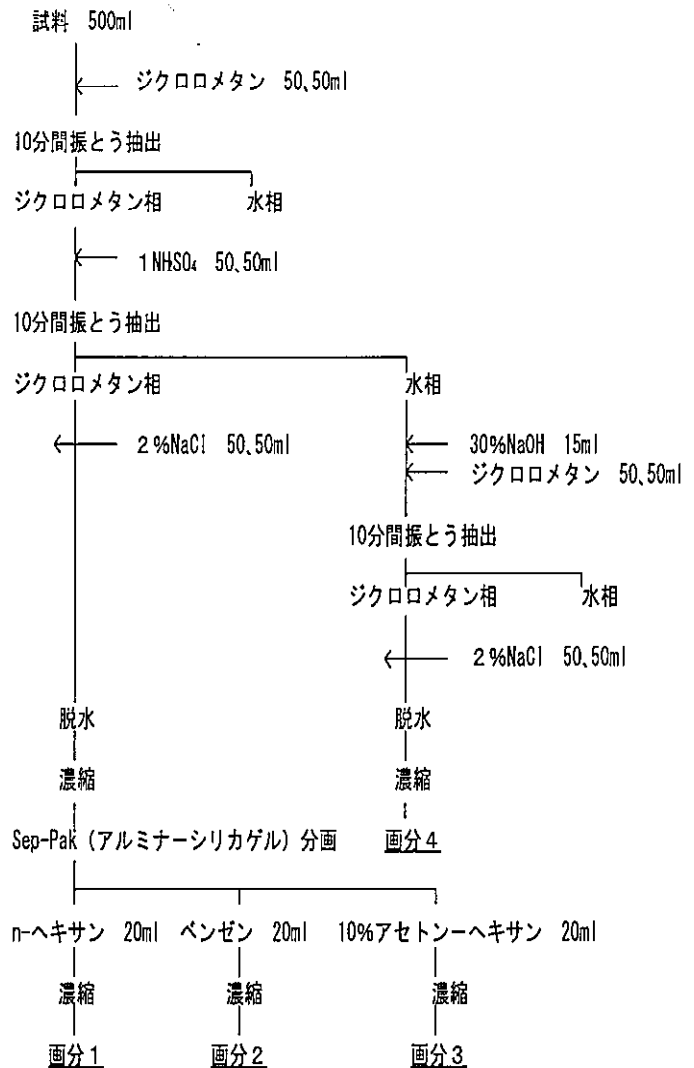


図2 浸出水中の化学物質の分析方法

3. 実験結果

(1) 浸出水量 埋立実験槽から発生する浸出水量において、循環式のNo. 2、4の浸出水量は、3週間循環後に1週間循環停止し、浸出水量を1サイクルとして計測した。その結果、実験開始から1年3ヶ月間に発生した浸出水量は、表2に示すようにNo. 1が1,351L、No. 2が805L、No. 3が1,096L、No. 4が516Lとなり、非循環式よりも浸出水を埋立実験槽Aで40.4%、Bで52.9%削減できている。

(2) 浸出水の水質 主な項目の経時変化を図3に示した。

- ① pH 埋立実験槽A、B共、埋立初期にアルカリ成分の溶出でpHが上昇したが、4ヶ月経過までアルカリ性から中性付近へと下がり、それ以降は比較的安定している。
- ② COD 埋立実験槽Aでは、実験開始直後に洗い出し効果によって急激に上昇した。その後、非循環式のNo. 1は緩やかに減少し、循環式のNo. 2は分解が促進され、1ヶ月で1/3以下に急激に下がり、それ以降夏季にかけ一定で冬季に減少した。埋立実験槽Bでは、当初の洗い出し効果の後、No. 3では4ヶ月頃までほぼ一定でそれ以降上下し、No. 4ではさらに約2倍に上昇し、循環によるCOD成分の溶出が促進された。その後、No. 4はNo. 2とほぼ同じ値になっている。
- ③ 窒素化合物 非循環式のNo. 1、3では、実験開始から1年2ヶ月まで窒素化合物の溶出が促進され、その後緩やかに減少した。一方、循環式のNo. 2、4では、実験開始から、7ヶ月まで非循環式と同様、窒素化合物の溶出が促進

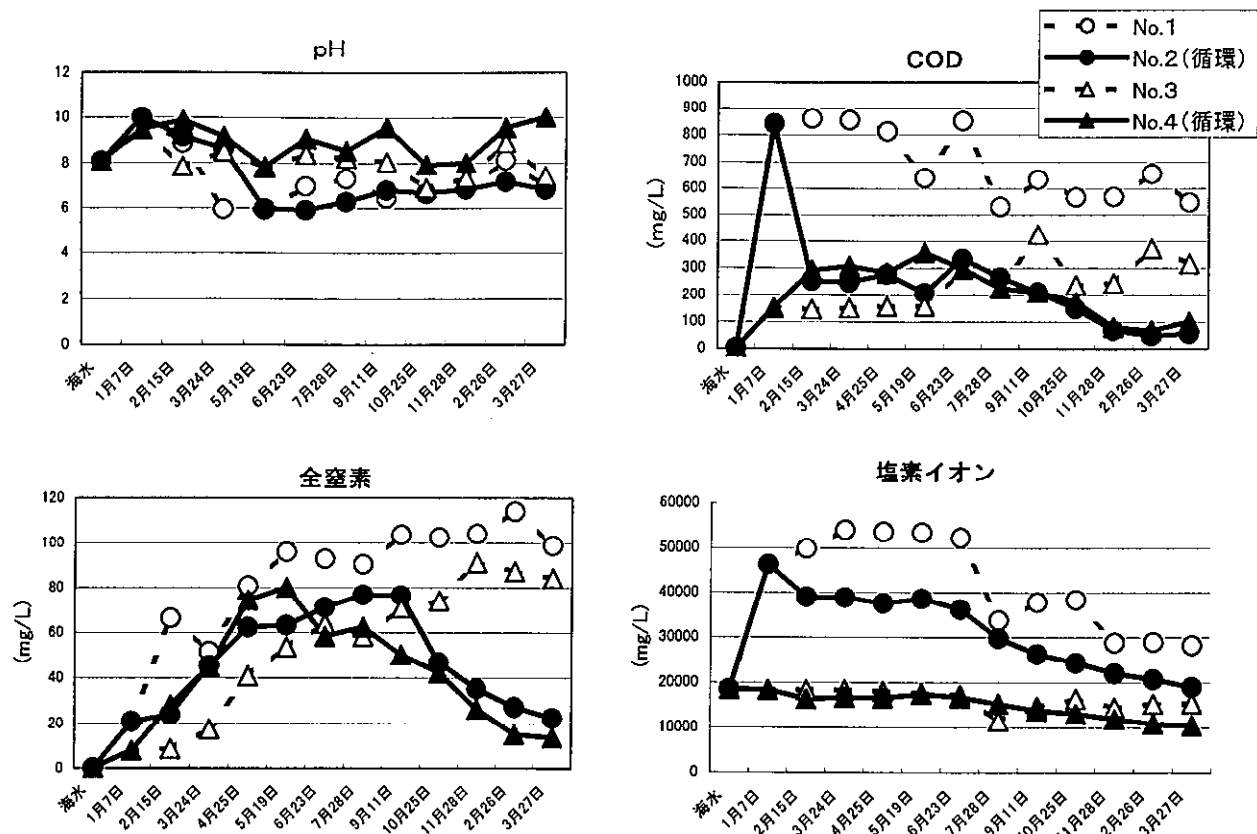


図3 浸出水の各項目の経時変化

され上昇したが、その後循環による分解の促進効果で、1年3ヶ月後には非循環式の約1/5まで減少した。

④ **塩素イオン** 埋立実験槽Aでは、実験開始直後に一般廃棄物焼却灰からの溶出によって、非常に高い値を示した。その後、非循環式のNo. 1は、降雨による洗い出し効果で6ヶ月後まで高濃度が持続し、それ以降希釈効果で減少した。循環式のNo. 2は、浸出水の循環と蒸発及び廃棄物からの溶出で濃縮することが予想されたが、逆に濃度の減少が続いた。これは、循環させている浸出水の塩素イオン濃度が高いため、溶出が阻害されているものと考えられる。一方、埋立実験槽Bでは、実験開始直後の廃棄物からの溶出は確認されなかった。非循環式のNo. 3は、梅雨で一時的に希釈された以外は、降雨による洗い出し効果で海水と同程度の濃度が持続した。No. 4では、No. 2と同様、濃度の減少が実験開始から続いた。電気伝導度も同様の傾向であった。

⑤ **硫酸イオン** 埋立実験槽Aは、実験開始後、海水中濃度の2,620mg/Lから890mg/Lに急激に減少した。No. 1は3ヶ月後1,690mg/Lまで上昇し、洗い出しで2ヶ月間その濃度が持続した後1,111mg/Lに減少し、その後ほぼ一定である。No. 2は3ヶ月後1,840mg/Lまで上昇し、翌月には1,200mg/Lに減少し、その後ほぼ一定である。埋立実験槽Bでは、共に当初の濃度上昇は無く、2ヶ月後までに2割程度減少し、その後一定である。循環式の方がやや高濃度だが差はあまり無かった。

(3) **COD等の系外への流出量** 実験開始1年3ヶ月後までに、埋立実験槽系外に流出した各項目の全量を表2に示す。埋立実験槽A、B共に、循環式の方が全流出量は減少した。特に、COD、TOC、全窒素、TOXは循環させることで、流出水量の減少の割合より顕著に削減することができた。

(4) **各層における浸透水の水質** 塩素イオンは、実験開始当初に上段は低く、下段ほど洗い出し効果で高かった。非循環式では、その後下段ほど高い傾向のまま降雨による希釈で徐々に低くなったが、循環式では、その後上中下段の濃度差が無くなり、その傾向のまま時間経過と共に低くなった。一方、CODとTOCは、No. 1、2共に下段ほど洗い出し効果で高くなる傾向が続き、循環式では浸出水の再循環により上段の濃度が非循環式より高くなる傾向があった。CODと

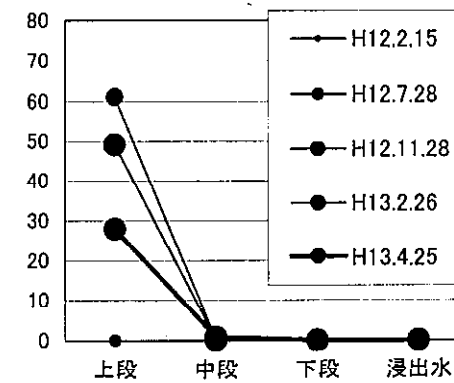
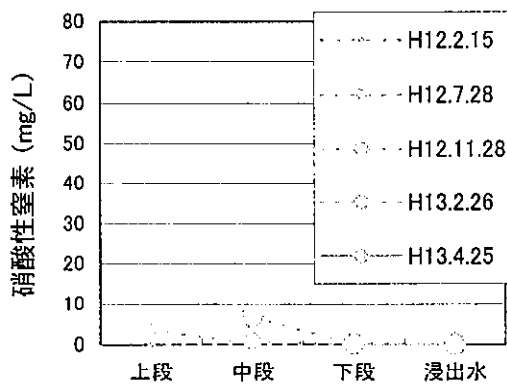
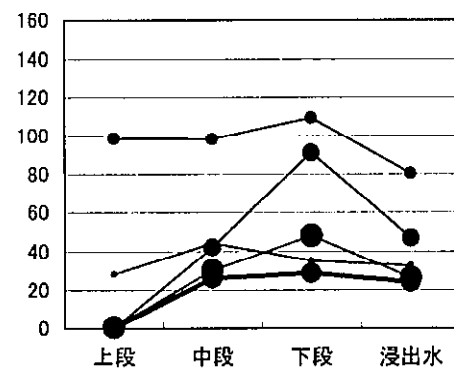
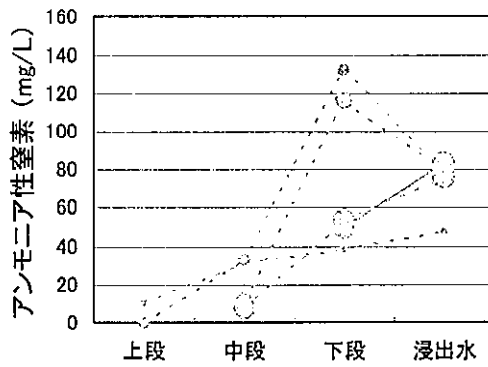
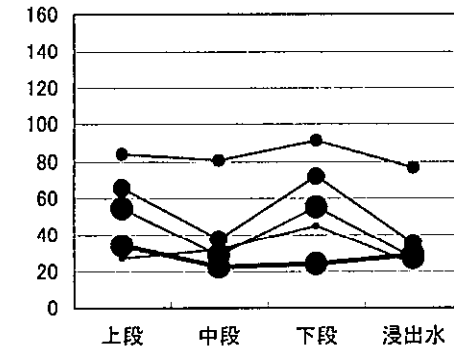
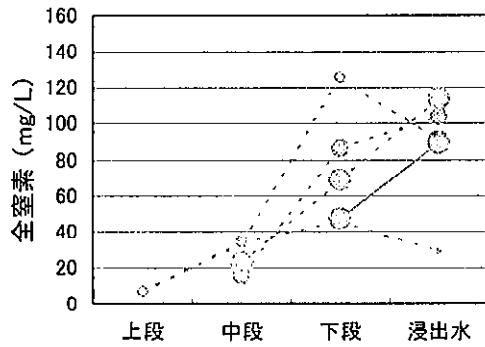
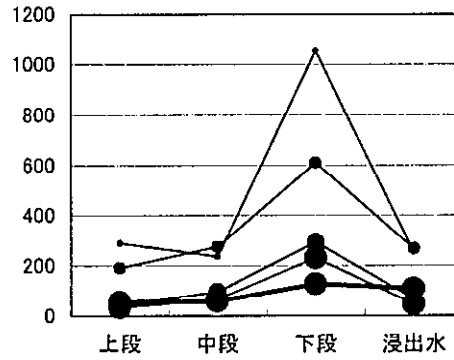
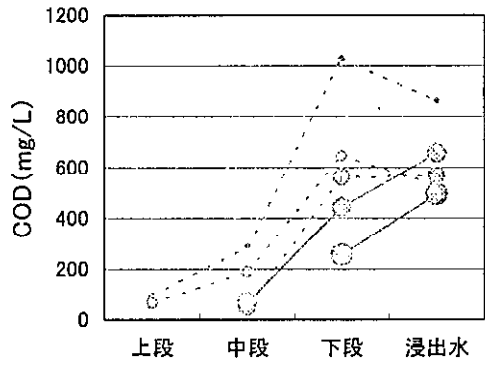
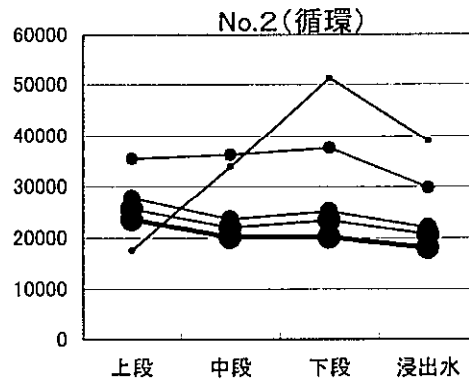
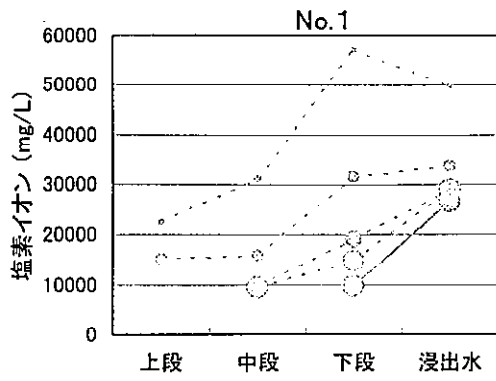


図4 埋立実験槽A内部の水質

TOCにおいて、非循環式の下段の浸透水と浸出水との間に大きな差はないが、循環式の浸出水で減少した。CODは、実験開始当初、洗い出し効果で高くなり、その後4ヶ月まで減少し、夏季に有機物の分解が促進され上昇した。それ以降、非循環式のNo.1では気温の低下と共に緩やかに減少したが、循環式のNo.2では速やかに減少した。全窒素は、実験開始から8ヶ月までNo.1、2共に下段ほど高くなった。これは嫌気性分解で生成したアンモニア性窒素が洗い出し効果により蓄積されたと考えられる。それ以降、循環式のNo.2では、循環で蓄積された微生物によって好気性状態の上段で硝化され、アンモニア性窒素は減少し、それと共に硝酸性窒素が上昇した。硝酸性窒素は、中段から下段の嫌気性の部で速やかに脱窒されるものと考えられる。なお、埋立実験槽Bでも循環式のNo.4で、11ヶ月頃から硝酸イオンの上昇が確認された。

(5) 浸出水中の化学物質の同定 図5にライブラリーサーチにより暫定的に同定した埋立実験槽A及びBの初期浸出水中の種類別化学物質数を示した。埋立実験槽Aでは176物質、Bでは130物質が検出され、脂肪族（A88、B75物質）、芳香族（47、26物質）、環式脂肪族化合物（29、23物質）や炭化水素（61、63物質）、含酸素（97、59物質）、含窒素化合物（26、7物質）の割合が大きかった。埋立実験槽AはBに比べ、一般廃棄物焼却残渣によると思われる環式脂肪族や芳香族等の環状化合物、含酸素及び含窒素化合物の割合が大きかった。

(6) 浸出水中の化学物質の経時変化 実験期間中のTOC及びTOXは、図6に示すように、非循環式が増加あるいはあまり変化しないのに対し、循環式は徐々に減少し、1年2ヶ月後、非循環式に対し、TOCが埋立実験槽No.2及びNo.4で4、35%、TOXがそれぞれ24、69%に低下した。また、プラント系外に排除された累積流出量も、表2に示すように、循環によってそれぞれTOCが92、54%、TOXが70、49%削減された。これに伴い、化学物質も滯水のTIC（Total Ion Chromatogram）の経時変化で見られるように、ほぼ同様な挙動を示している。埋立実験槽Aでは、非循環式のNo.1のピーク数、ピーク高が7ヶ月までは徐々に増大している。しかし、11ヶ月後にはTOCやTOXの挙動とは異なってピーク数が減少している。循環式のNo.2では、5ヶ月まではピーク数が減少しているが、7ヶ月後には新たなピークが現れ、以後減少している。埋立実験槽Bでは、1ヶ月後、非循環式のNo.3のピーク数、ピーク高が増大し、以後TOCやTOX同様減少している。循環式のNo.4では、1ヶ月後に減少するピークがある一方、ビスフェノール類等の

表2 各項目の流出量 ()内は%、水量の単位:L

流出量 (g)	埋立実験槽A		埋立実験槽B	
	No. 1	No. 2 (循環)	No. 3	No. 4 (循環)
水量	1,350(100)	805(59.6)	1,100(100)	516(47.1)
COD	860(100)	152(17.7)	287(100)	92.6(32.3)
TOC	2,580(100)	216(8.4)	199(100)	90.8(45.7)
全窒素	131(100)	42.0(32.0)	73.7(100)	21.7(29.5)
塩素イオン	49,700(100)	22,700(45.6)	16,400(100)	7,110(43.3)
硫酸イオン	1,470(100)	1,010(68.3)	2,230(100)	1,120(50.2)
TOX	5.84(100)	1.73(29.6)	0.62(100)	0.32(51.2)

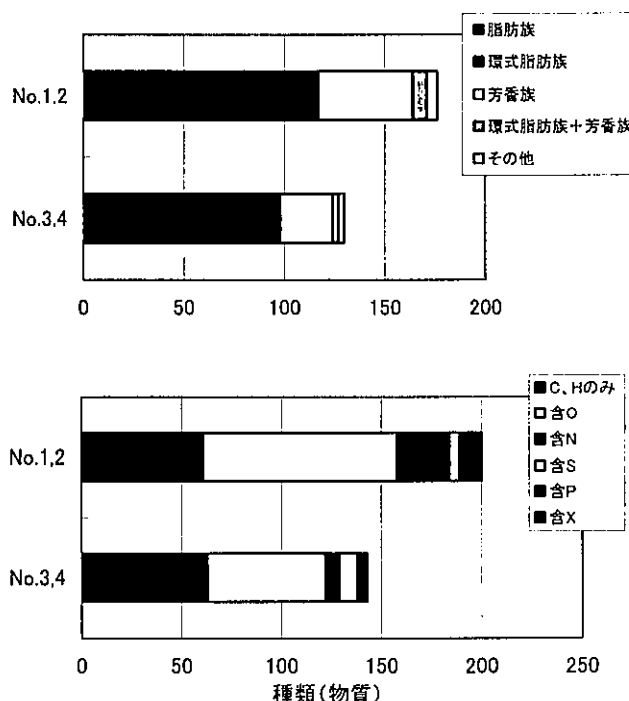


図5 GC/MSにより同定した化学物質数（初期浸出水）

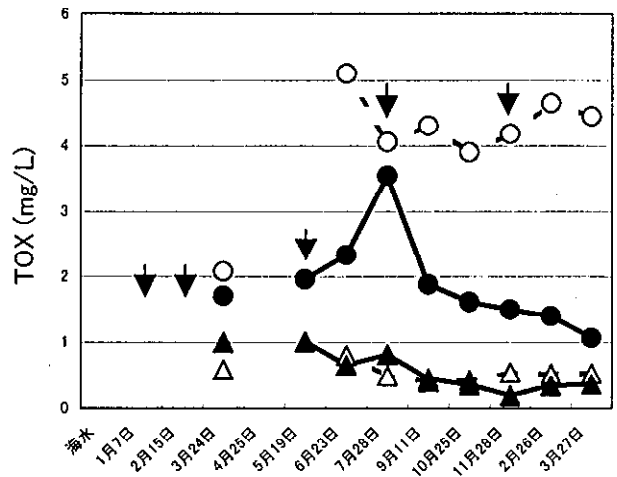
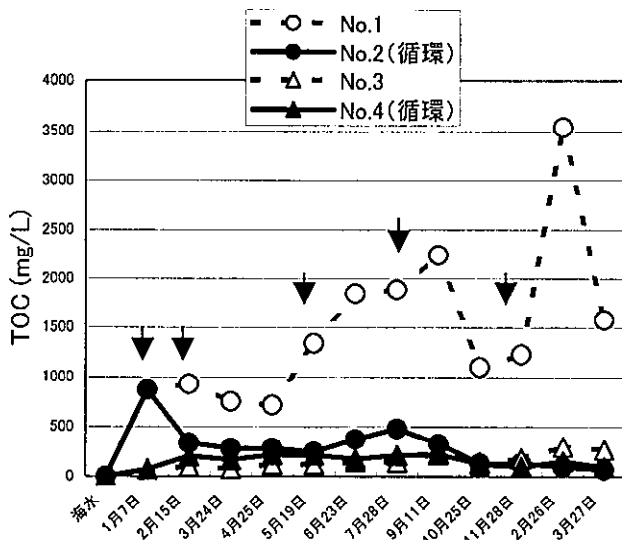


図6 TOC及びTOXの経時変化 (矢印：化学物質測定)

ピークが現れ、以後徐々に減少しているものの非循環式の No. 3 に比べて除去効果は悪い。これらの化学物質は分解性は悪いが溶出性は良いことを示唆している。化学物質の除去においても、TICピークの変化から、循環による効果は全般に認められるが、各ピークの挙動が各化学物質の溶出性の違いによるものか、分解性の違いによるものか、あるいは、新たな分解生成物によるのか不明瞭であり、今後各試料ピークの同定と定量を行い、明らかにする予定である。

4. まとめ

浸出水を循環させることで、系外へ排出する浸出水量の削減ばかりでなく、CODやTOC、全窒素、塩素イオン等の濃度並びにこれら流出量の大幅削減が可能となり、急激な水質の変化も防止することができた。従って、循環式準好気性埋立システムが産業廃棄物の海面埋立にも応用可能で、これにより浸出水処理施設の負荷の軽減等が期待できる。また、本システムは、化学物質やTOXの削減においても効果が認められるようであり、その詳細な溶出及び分解挙動については、今後検討する予定である。