

〔原 著〕

最終処分場におけるダイオキシン類の挙動

Existence of PCDDs and PCDFs in landfill
soil and leachate仲山 伸次¹⁾ 伊藤 恵治¹⁾ 矢込 堅太郎²⁾
田中 勝³⁾ 平岡 正勝⁴⁾Shinji NAKAYAMA, Keiji ITO, Kentaro YAGOME,
Masaru TANAKA and Masakatsu HIRAOKA.

1. 緒 言

1977年にOlieら¹⁾がごみ焼却場の排ガス、飛灰からPCDDs, PCDFsを検出し、我国においても、1983年に立川らが焼却灰等からPCDDsを検出したとの報道がなされて以来、ごみ焼却施設より発生するダイオキシン等については、発生実態、発生条件等多くの報告がなされてきた。ごみ焼却の過程で生じる飛灰、焼却残渣中には、PCDDs, PCDFsが含まれている。殆どこれらは埋立処分されている。埋立処分場におけるダイオキシン等の挙動についての報告は少ないが、土壤中における挙動についてはいくつか報告がなされている^{3), 4), 5)}。一般にダイオキシンは、土壤中生物分解に対して安定であり、土壤中の2, 3, 7, 8-TCDDは1年以上も変化しなかったとの報告がある。また、実験室モデルではPalansky⁶⁾らが、蒸散による損失以外には、TCDDの減少が認められず、降水条件のアセトン/水溶液を用いた実験では、

TCDDの移動はわずかであったとの報告がされている。

本報告は、既に埋立が完了した廃棄物埋立処分場において、ボーリング調査を実施し、廃棄物中のダイオキシンの挙動を経年的に調査することにより、埋立処分場におけるダイオキシンの挙動を把握することを目的としたものである。

2. 調査対象施設概要

調査対象の埋立処分場は、川に沿った低湿地帯(田地)に位置し、底盤は主として推積厚さ約10mの青灰色粘土層の不透水性地盤となっている。面積は約26万m²で、周囲を逆T式コンクリート擁壁で包み、底部には500mmφの有孔ヒューム管を埋設し排水を集水している管理型処分場である。埋立方法は、ブロック区分ごとにサンドイッチ工法に準じて実施し、各ブロックにつき一層2~3m程度に埋立て(即日覆土0.1m)、1層目が終ると次に2層目に移り、最終覆土は1.5m程度となっている。廃棄物としては、焼却残渣、不燃物が主体であり、廃棄物と覆土の割合は約6:1、廃棄物中焼却残渣と不燃物の割合は約5:1であった。

3. 試料採取方法

3.1 試料採取地点

No.1地点 (埋立期間 昭和51年~53年)

No.2地点 (埋立期間 昭和53年~58年)

の2地点とした。

3.2 掘削方法

ロータリ式コアボーリング機械によって、掘削孔径86mm

1) (財)日本環境衛生センター公害部

Department of Environmental Pollution, Japan
Environmental Sanitation Center.

2) (財)日本環境衛生センター衛生工学部

Department of Sanitary Engineering, Japan Environmental Sanitation Center.

3) 国立公衆衛生院衛生工学部

Department of Sanitary Engineering, The Institute of Public Health.

4) 京都大学工学部

Department of Environmental & Sanitary Engineering, Kyoto University.

φで各10mまで掘削してコアを採取し、地層を確認するとともに分析試料とした。なお、本調査は昭和61年12月に実施した。

3.3 試料

1.5mごとに区分し、その各50cmを試料とした。なお、最上部覆土及び下部粘土層は試料より除いた。試料は、10 meshふるい下を分析に供した。分析画分は次の通りである。なお()内の数字は、最上部覆土からの深さを示す。

- No.1 地点 試料1 (5 m~5.5 m画分)
 試料2 (3.5 m~4 m画分)
 試料3 (2 m~2.5 m画分)
- No.2 地点 試料4 (8.5 m~9 m画分)
 試料5 (7 m~7.5 m画分)
 試料6 (5.5 m~6 m画分)
 試料7 (4 m~4.5 m画分)
 試料8 (2.5 m~3 m画分)

試料の埋立年は明確ではないが、昭和51年から昭和58年にかけて、試料1から古い順になっている。

3.4 浸出水

処分場浸出水処理施設の浸出水採取口よりガラスびんに直接採取し、保存した。

4. 分析方法

4.1 試薬・装置

- 標準物質：1,2,3,4-T₄CDD, 2,3,7,8-T₄CDD,
 1,2,3,4,7-P₅CDD, 1,2,3,7,8-P₅CDD,
 1,2,3,4,7,8-H₆CDD, 1,2,3,6,7,8-H₆CDD,
 1,2,3,7,8,9-H₆CDD, 1,2,3,4,6,7,8-
 H₇CDD,
 2,3,7,8-T₄CDF, 1,2,3,7,8-P₅CDF,
 2,3,4,7,8-P₅CDF, 1,2,3,4,7,8-H₆CDF,
 1,2,3,7,8,9-H₆CDF, 1,2,3,6,7,8-H₆CDF,
 2,3,4,6,7,8-H₆CDF, 1,2,3,4,6,7,8-
 H₇CDF,
 1,2,3,4,7,8,9-H₇CDF (以上ケンブリッジ
 アイソトープラボラトリーズ)
- O₈CDD, O₈CDF (以上ガスクロ工業)
- 内部標準物質：¹³C₆-1,2,3,4-T₄CDD, ¹³C-O₈CDD
 (ケンブリッジアイソトープラボラトリーズ)
- アルミナ：メルク社製活性アルミナ
 (中性、活性度I)
- n-ヘキサン、ベンゼン、ジクロロメタン、アセトン、メ
 タノール：残留農薬分析用 (和光純薬)

- 硫酸、塩酸、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、
 無水硫酸ナトリウム：試薬特級 (和光純薬)
- ガスクロマトグラフ質量分析計：日本電子製 DX-303型
- クロマト管：内径10mm, 高さ20cm, 下部にコックを有す
 るもの。

4.2 前処理方法

分析に供した土壌試料は25gとした。試料を2N-塩酸100ml中に入れ、振とう後沸騰水浴中で1時間加熱する。試料をろ過し、ろ液はベンゼン10mlで2回抽出を行う。残渣は風乾後、ベンゼンを用いて24時間ソックスレー抽出を行う。ベンゼン抽出液をすべて合わせ、内部標準物質10ngを添加し、アルカリ洗浄 (0.1N水酸化ナトリウム)と酸処理 (濃硫酸)を行う。水洗、脱水後、濃縮を行い、n-ヘキサンに転溶し、5mlとした後カラムクリンアップに供する。カラムクロマト管に、活性化した (130°C, 12時間) 活性アルミナ7gを充てんする。これにn-ヘキサン抽出液を負荷させ、n-ヘキサン100mlを通す。次いでn-ヘキサン、ジクロロメタン混液 (1:1) 100mlを流し、PCDDs, PCDFs 画分を得る。溶出液は100μlまで濃縮し、分析に供する。

水試料は、2ℓを分析に供した。試料水は、ろ紙を用いてろ過を行う。ろ液は、ベンゼン100mlで2回抽出を行う。ろ過残渣は風乾後、ベンゼンを用いて24時間ソックスレー抽出を行う。ベンゼン抽出液をすべて合わせ、内部標準物質10ngを添加し、以下土壌試料と同様の操作を行う。

4.3 GC/MS 分析条件

分析はGC/MSのSIM法により実施した。以下に使用したモニターイオン、分析条件を示す。

(1) モニターイオン

PCDDs

T ₄ CDD	: 320, 322
P ₅ CDD	: 356, 358
H ₆ CDD	: 390, 392
H ₇ CDD	: 424, 426
O ₈ CDD	: 458, 460

PCDFs

T ₄ CDF	: 304, 306
P ₅ CDF	: 338, 340
H ₆ CDF	: 372, 374
H ₇ CDF	: 408, 410
O ₈ CDF	: 442, 444

内部標準

¹³ C ₆ -T ₄ CDD	: 326, 328
¹³ C-O ₈ CDD	: 470, 472

(2) 分析条件

カラム : $Cl_4 \sim Cl_6$ SP-2331, 0.25mm i.d. \times 30m
 膜厚 0.2 μ m
 Cl_7, Cl_8 ULTRA #1 (メチルシリコン)
 0.2mm i.d. \times 10m
 膜厚 0.11 μ m
 カラム温度 : $Cl_4 \sim Cl_6$
 60 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{12^{\circ}$ C/min} 180 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{4^{\circ}$ C/min} 250 $^{\circ}$ C
 Cl_7, Cl_8
 60 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{20^{\circ}$ C/min} 220 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{3^{\circ}$ C/min} 270 $^{\circ}$ C
 注入口温度 : 270 $^{\circ}$ C
 イオン源温度 : 270 $^{\circ}$ C
 イオン化電圧 : 70eV
 イオン化電流 : 300 μ A
 キャリヤーガス : ヘリウム
 試料導入方法 : スプリットレス
 試料注入量 : 2 μ l

5. 分析結果

5.1 ボーリング結果

ボーリングの実施により明らかとなった処分場の地盤構成は、2地点ともほぼ同じような地層状況にあり、上部より埋立層、沖積粘性土層となる。各層の概略は、以下のとおりである。

埋立層：全体に礫混じり砂質粘土を主体とするものであるが、コンクリート片、ブロック片、木片、ガラス片、針金、鉄板、アキカン、ビニール、紙等を多量に混入する不均質なものである。分布状況は、No.1地点は5.9mの厚さであり、No.2地点は9.2mの厚さとなっている。色調は全体に黒灰を呈する。含水は全体に少ないものであるが、部分的に宙水状の水が分布している。なお、最上部(20cm程度)には、暗褐色の砂礫が分布している。

沖積粘性土層：埋立層下部に分布する原地盤である。全体に有機質を含む軟質なものであり、粘性は強い。色調は青色～淡青灰を呈する。

5.2 PCDDs, PCDFs 分析結果

最終処分場における埋立土壌及び浸出水中の PCDDs, PCDFs の分析結果を表-1(a), (b)に示す。PCDDs, PCDFs ともに全ての試料より検出されている。土壌中の PCDDs の検出値は、0.67~49.3ng/g、平均21.5ng/g であり、PCDFs の検出値は、2.92~70.5 ng/g、平均36.7ng/g であった。浸出液は、塩素数7, 8の異性体のみ検出され、PCDDs 5.3ng/l, PCDFs 10.6ng/l であった。

Table 1 (a) Levels of PCDDs in landfill soil (ng/g) and leachate (ng/l)

Sample	T ₄ CDD	P ₅ CDD	H ₆ CDD	H ₇ CDD	O ₈ CDD	PCDDs
Sample-1	N.D.	N.D.	N.D.	0.23 (0.15)	0.44	0.67
Sample-2	N.D.	N.D.	0.48	2.7 (1.6)	4.6	7.78
Sample-3	0.03	0.06	0.05	6.0 (3.2)	11	17.1
Sample-4	0.18	0.24 (0.01)	0.64 (0.14)	13 (7.3)	25	39.1
Sample-5	0.92 (0.01)	1.3 (0.07)	2.1 (0.17)	16 (8.5)	29	49.3
Sample-6	1.7 (0.02)	2.5 (0.11)	4.6 (0.50)	7.2 (4.2)	13	29.0
Sample-7	1.6 (0.02)	1.7 (0.06)	2.9 (0.28)	5.0 (2.9)	6.4	17.6
Sample-8	1.2 (0.004)	1.4 (0.02)	3.2 (0.29)	4.0 (2.1)	2.0	11.8
leachate	N.D.	N.D.	N.D.	1.7 (0.89)	3.6	5.3

() : 2, 3, 7, 8-Isomers

(b) Levels of PCDFs in landfill soil (ng/g) and leachate (ng/l)

Samples	T ₄ CDF	P ₅ CDF	H ₆ CDF	H ₇ CDF	O ₈ CDF	PCDFs
Sample-1	1.0	1.5	0.10	0.24	0.084	2.92
Sample-2	1.2	0.85	0.10	1.5	1.4	5.05
Sample-3	2.2	2.3	N.D.	3.4	2.0	9.9
Sample-4	21	23	6.4	5.5	5.9	61.8
Sample-5	28	17	2.8	7.0	6.7	61.5
Sample-6	33	27	4.1	2.8	3.6	70.5
Sample-7	14	15	3.8	2.7	1.8	37.3
Sample-8	30	3.9	8	1.6	1.2	44.7
leachate	N.D.	N.D.	N.D.	3.0	7.6	10.6

※ Sample 1~Sample 3 : Boring point No.1

Landfill period 1976~1978

Sample 4~Sample 8 : Boring point No.2

Landfill period 1978~1983

6. 考察

ごみ焼却場より発生する、飛灰及び焼却残渣を含む廃棄物の埋立処分場において、ボーリング調査を実施し、土壌中の PCDDs, PCDFs の分析を行った。また同時に、埋立処分場からの浸出水についても実施した。結果については表-1に示した。土壌試料は、No.1地点とNo.2地点の2箇所のボーリングにより採取した。試料1から試料8の各試

料の埋立時期を明確に特定することは、できなかった。しかし、昭和51年から昭和58年にかけて、順次埋立てが実施されたことおよび埋立経過(方法)から考えて、試料1から古い年代順に埋立てられたものと想定し、それを前提に以下の考察を行った。図-1(a), (b)に、各土壌試料ごと

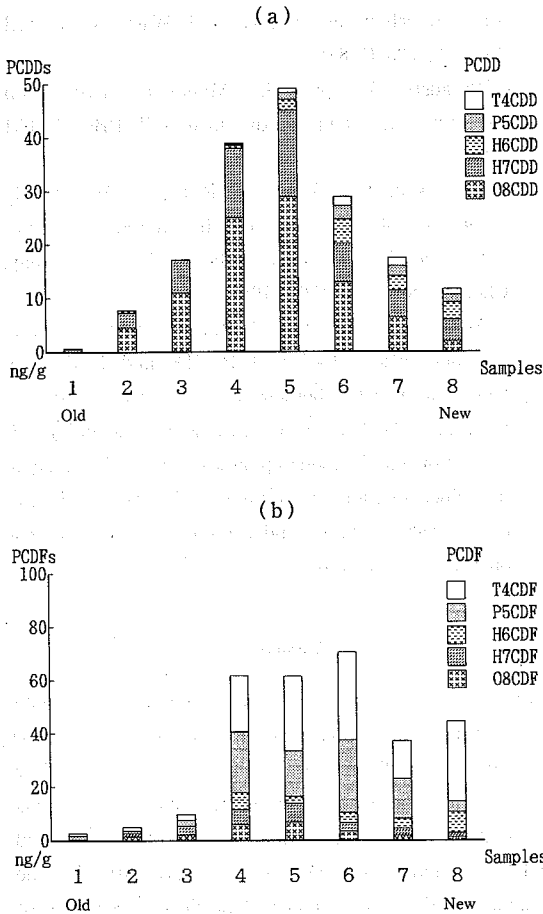


Fig 1 PCDDs, PCDFs concentration in landfill soil

の経年変化を、積上げグラフに示した。PCDDsは、試料5を最大値として山なりの傾向を示している。一方、PCDFsはNo.1地点とNo.2地点の試料との間で大きく濃度が異なっており、試料6が最も高い濃度を示している。PCDDsとPCDFsは、土壌中における経年の挙動が一致していない。図-2(a), (b)に塩素数ごとの構成比の変化のグラフを示す。これによると、PCDDsはT₄CDD, P₅CDD, H₆CDDの低塩素化物の構成比が年代が古くなるに従って減少し、O₈CDDの構成比の増加がみられる。H₇CDDについては、

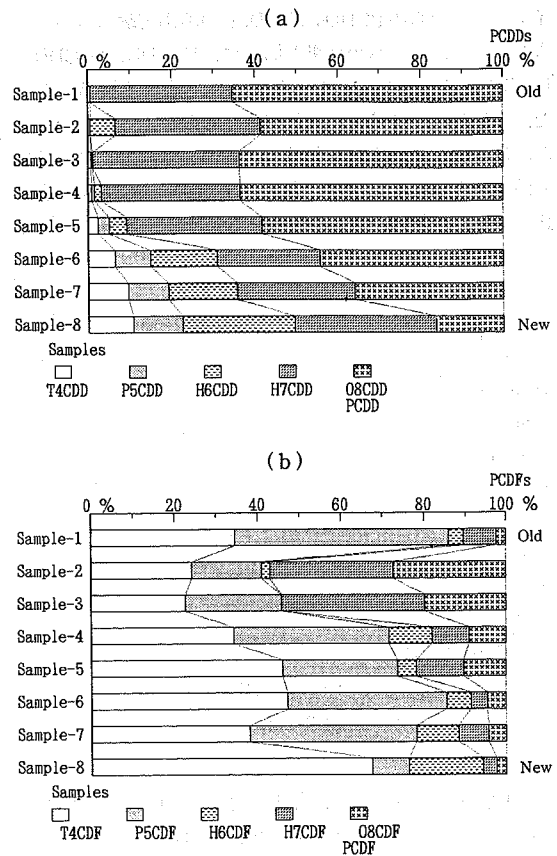


Fig 2 PCDDs, PCDFs congener ratio of landfill soil

25~35%の構成比であり、変化は認められなかった。この理由として、2つのことが考えられる。1つは、降水等により、低塩素化物の方がより多く流出され、高塩素化物が残留したためと考えられる。このことは、Friesen⁷⁾らの溶解度の測定結果として報告されているように、PCDDsの溶解度は、塩素数が多いほど低くなることと符号している。もう1つの理由は、土壌中における生物分解速度が、塩素数が少いほど速い為と考えられる。生物による作用の1つの例として、Kuehl⁸⁾は、PCDDs等を含むコイの代謝について報告を行っており、この中で低い塩素数の化合物ほど生体内分解が進んでいることを示している。この2つの理由のうち前者については、表-1の結果にも示してあるように、浸出水中に、H₇CDD, O₈CDDしか検出されていないことと矛盾することになる。また、Palaunsty⁶⁾らのシャワーによる土壌中からのT₄CDDの溶出実験の報告の中で、土壌中では、T₄CDDが溶出されにくいとの結果も同様に、前者の考えに反していると考えられる。なお、Carsch⁹⁾らは、フラ

イアッシュからのPCDDsとPCDFsの溶出実験について報告しており、浸出水の結果と同様に、H₇CDD, O₈CDD, H₆CDF, H₇CDF, O₈CDFを検出し、他は不検出であった。PCDFsは、PCDDsほど明確な傾向がみられなかったが、O₈CDF, H₇CDFの構成比の増加、T₄CDFの構成比の減少がみられた。次に、試料中PCDDs/PCDFsの濃度比について、求めたグラフを図-3に示す。試料1を除き、

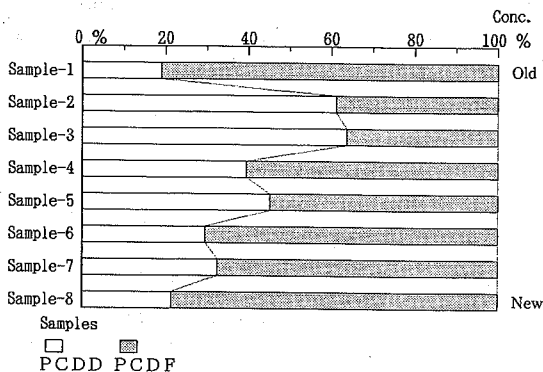


Fig 3 PCDDs/PCDFs ratio in landfill soil

古い土壌ほどPCDDsの含有比が増加していることが認められる。焼却灰中におけるPCDDs/PCDFsの濃度比は、ほぼ一定であるとの報告もあり、土壌中における生物分解の速度が、PCDFsの方が速い為と考えられる。

なお、本調査は(社)全国都市清掃会議、廃棄物処理技術開発センター内(現(財)廃棄物研究財団)に設けられた「廃棄物処理におけるダイオキシン等の発生メカニズム等に関する研究委員会」の²⁾研究の一環として実施したものである。関係各位に厚く御礼申し上げます。

引用文献

- 1) K. Olie, P.L. Vermeulen, O. Hutzinger: Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofuran are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in Netherlands, *Chemosphere*, 6, 454 (1977)
- 2) 田中勝, 渡辺征夫: ダイオキシン等の発生メカニズム・分解等に関する研究, 昭和62年度環境庁総合研究プロジェクト別環境保全研究成果集, (9-1)-(9-19), 1988
- 3) C. Rappe et. al.: Sources and relative importance of PCDD and PCDF emissions, *Waste Management & Research*, 5, 225 (1987)

- 4) C. Rappe, L. O. Kjeller: PCDDs and PCDFs in environmental samples air, particulates, sediments and soil, *Chemosphere*, 16, 1775 (1987)
- 5) L.J. Thibodeaux: A fate and transport model for 2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in fly ash on soil and urban surfaces, *Hazard. Waste & Hazard. Mat.*, 2, 225 (1985)
- 6) J. Palausty, S. Kapila, S.E. Manahan: Disposition of tetrachlorodibenzo-p-dioxin in soil, PB87-207031 (1985)
- 7) K.J. Friesen, L.P. Sarna, G.R. Barrie Webster: Aqueous solubility of polychlorinated-p-dioxins determined by high pressure liquid chromatography, *Chemosphere*, 14, 1267 (1985)
- 8) D.W. Kuehl, P.M. Cook, A.R. Batterman: Uptake and depuration studies of PCDDs and PCDFs in fresh water fish, *Chemosphere*, 15, 2023 (1986)
- 9) S. Carsch, H. Thoma, O. Hutzinger: Leaching of Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated dibenzofurans from municipal waste incinerator fly ash by water and organic solvents, *Chemosphere*, 15, 1927 (1986)

Summary

Fly ash and bottom ash from the municipal waste incinerator include polychloro dibenzo-p-dioxin (PCDDs) and polychloro dibenzofuran (PCDFs). In Japan, they are generally buried in landfill treatment sites. This paper describes the analytical results of PCDDs and PCDFs in landfill soil and leach, and evaluation of the behavior of these materials in landfill soil. Samples of soil were obtained by the procedure of boring at disposal site and separating 8 parts of its core. And each parts were analysed by GC/MS method of dioxins. The changes of PCDDs and PCDFs congener ratio were seen according to sample's depth.