

第 2 調 査 研 究 業 績 (講演発表・論文・報告書)

1. 講 演 発 表

光触媒の大気環境浄化への応用
—トルエン及びベンゼンの共存による酸化チタン光分解作用への影響—

○谷崎定二

福岡大学資源循環・環境制御システム研究所成果報告会（北九州市）

平成16年4月

【はじめに】

酸化チタン光分解反応は、酸化チタン表面（界面）における酸化還元反応であり、バルク中に存在する化学物質が界面に到達した時に、界面近傍に存在する強力な酸化種によって攻撃を受ける機構が広く知られている。このため、酸化チタン光分解反応は、水中反応あるいは気相反応においても、①界面への化学物質の吸着、②界面内での酸化還元反応、③界面からの脱離、の3段階で進行すると思われる。この反応機構は、おおむね全ての化学種に対して公平に作用し、化学物質の界面への吸着能や酸化種との結合のし易さなどが化学物質の反応速度を決定すると考えられている。

従って、界面において酸化種と非常に結合し易い化学物質あるいは他の化学物質の吸着を阻害するような化学物質は、酸化チタン光分解反応を阻害すると考えられ、これらが例えば系中に大過剰に存在する場合や、大過剰とまで行かなくても共存する場合、他の化学物質に対する反応速度に影響すると予想される。水中においては、代表的な酸化種であるOHラジカルのスカベンジャとして働く無機イオンなどがこのような阻害原因物質として知られるが、我々は最近、気相中においてトルエンやベンゼンが他の化学物質の酸化チタン光分解反応の反応速度に影響を与える場合があることを見いだした。今回、この現象について若干の知見を得たので報告する。

【実験】

(1) 今回分析の対象とした物質は、アセトアルデヒド、硫化メチル、ベンゼン及びトルエンについてである。装置の概念図をFig.1に、操作条件をTable1に示す。これらの化学物質について、トルエンやベンゼンを共存させる実験条件と、そうでない実験条件下で、それぞれ光分解試験を行った。光分解試験は、チャンバ内に静置した光触媒に紫外線を照射して、定期的にチャンバから試料ガスをサンプリングし、試料ガス中の化学物質濃度を定量した。

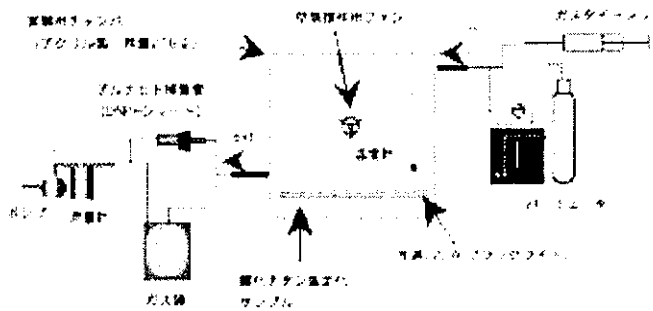
(2) 酸化チタン光分解の進行中、表面で生じる副生物を確認するため、反応途中において、光触媒をチャンバから取り出し、直ちにヘキサンに浸漬して超音波抽出を行い、濃縮後GC/MS（スキャンモード）で測定した。

Table 1 操作及び装置条件の一覧

| 対象物質 | 試料量 | 初期濃度 (uL/L) | 前処理条件 | 測定装置 | 測定条件 |
|--------------|-------------|-------------|----------------------------|----------------|--|
| アセトアルデヒド | 3L | 0.5 | DNPH 捕集管で吸着・誘導体化後、CH3CNで溶出 | HPLC/UV | SymmetryC18 (250mm) CH3CN:H2O (60:40) UV360nm |
| 硫化メチル | 1.0ml-2.0ml | 0.02 | | 冷却濃縮管付き GC/FPD | 25% β , β' -ODPN (3mm ϕ , 3m) -183 °C -125 °C /min-70°C (3mins) |
| ベンゼン | | | | | DB-5MS 0.25 ϕ , 1.0um, 60m |
| トルエン | 1.0ml | | 特になし | | 100 °C (1min)-10 °C |
| スチレン | -2.0ml | 3.0 | | GC/MS | /min-200°C (1min) |
| o, m, p キシレン | | | | | スキャンモード (m/z : 50-200) |

【結果と考察】

Fig. 2 に、ベンゼンの光分解時において、トルエンが共存した場合と共存しない場合の光分解



アセトアルデヒド、ベンゼンおよびトルエンの光分解実験装置

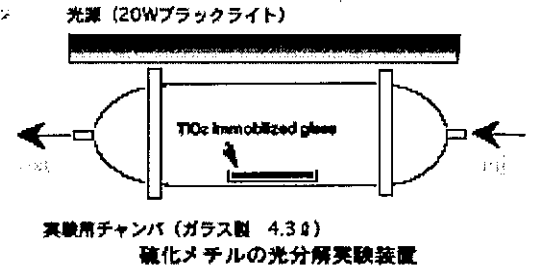


Fig1 実験装置の模式図

実験の結果を示す。ベンゼン及びトルエンは、それぞれ単独では、比較的急速に光分解され、2～3時間で初期濃度の10%程度まで濃度が低減することが分かったが、両者が共存すると非

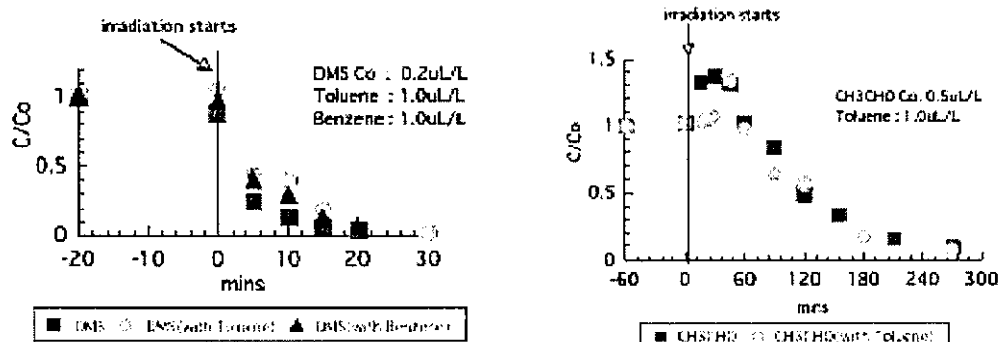


Fig2. ベンゼン及びトルエンの光分解実験結果 (それぞれ単独の場合と共存した場合)

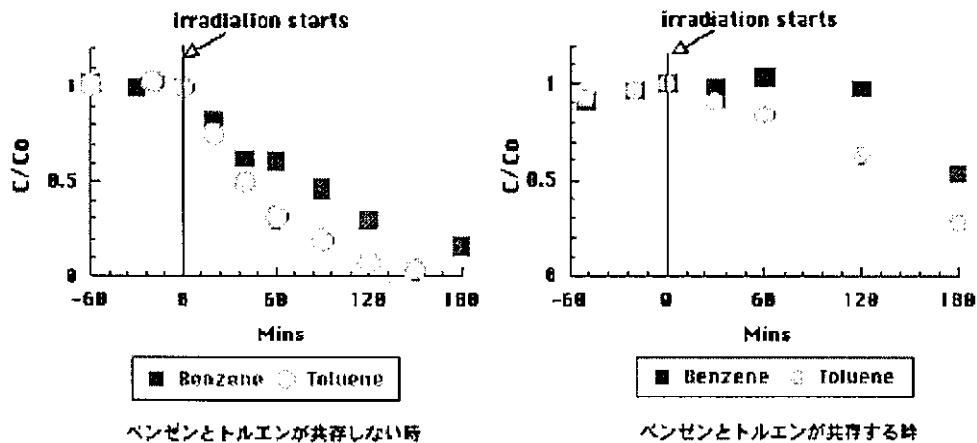


Fig. 3 硫化メチル及びアセトアルデヒドに対する検討結果 (ベンゼン及びトルエン共存)

常に安定になり、特にベンゼンについては2時間以上濃度変化が見られなかった。一方、Fig. 3 に、硫化メチル及びアセトアルデヒドについて検討した結果を示すが、硫化メチルについては、ベンゼン及びトルエンが共存すると、若干であるが分解速度が低下する傾向が見られた。これに対して、アセトアルデヒドについては、特に分解速度に変化は見られなかった。以上のことから、ベンゼンやトルエンなどの芳香族化合物が共存すると酸化チタン光分解反応の反応速度を低下させることが分かったが、その度合いは分解対象物質によって異なり、特に芳香族同士が共存すると、反応速度の低下が著しいことが分かった。

加熱脱着法を応用した排ガス中ダイオキシン類の迅速定量法の実証試験結果について

○谷崎定二、花田喜文、斉藤忠臣¹⁾、黒岩猛¹⁾

¹⁾(株)九州テクノロジー

第13回 環境化学討論会(静岡市)

平成16年7月

【はじめに】

現在、ダイオキシン類特別措置法によって、焼却炉等の排ガス中ダイオキシン類濃度は低減化がすすめられており、最も厳しいもので $0.1\text{ng}\cdot\text{TEQ}/\text{m}^3$ の規制基準が設定されている。

排ガス中ダイオキシン類濃度は、焼却炉等の燃焼条件によって変化することが知られており、これを最適化しながら焼却炉等を運転する、いわゆる燃焼管理は、排ガス中のダイオキシン類濃度を低減化する有効な手法の一つである。この場合、可能な限りリアルタイムでダイオキシン類濃度をモニタしつつ、燃焼条件を変更・最適化することが望ましい。

一方、公定法を用いた排ガス中ダイオキシン類の分析には、通常長期間を要するため、燃焼管理のモニタ手法として耐えうるような、迅速かつ高精度な分析手法が求められているところである。

以上のような社会的要請を受けて、我々は加熱脱着GC/MS法を用いて、排ガス中のダイオキシン類のTEQを、試料採取から一日以内で出力可能な手法を開発した。これについては、平成13年度の環境化学討論会でその一部を報告している¹⁾。

今回、本法を実証する目的で、主に北九州市内の複数の事業所の排ガス中ダイオキシン類について、公定法及び迅速分析法を用いて同時測定を実施した結果について報告する。

【実験】

(1) 装置

迅速分析法の分析には、Gerstel社製 TDS2 加熱脱着装置と、Agilent社製 5973N 型質量分析計付き 6890N 型ガスクロマトグラフを用いた。分析条件を Table1 に示す。

Table 1 Analytical conditions

| | |
|--------------------|--|
| Drypurge condition | He, 40°C 10mins |
| Deorb temp. | 40°C (1.5min)—60°C/min—300°C (5min) |
| Desorb gas | He, 40ml/min |
| Cryo-focussing1 | Trap temp. -150°C, desorb temp. 300°C (10min) |
| Cryo-focussing2 | Trap temp. 0°C, desorb temp. 300°C (10min) |
| column | HP-5ms, 0.25um film thickness, 0.25mm i.d., 30m length |
| Oven temp. | 100°C (14min)—40°C/min—220°C—2°C/min—245°C (1min)—40°C/min—310°C (3min) |
| Carrier gas | He, 1.2ml/min |
| Ion source temp. | 250°C |
| Monitoring mode | SIM mode, dwell time 120ms/ch |
| Monitoring ion | M/z 340, 342 (for 1, 2, 4, 6, 8/1, 3, 4, 6, 8-PeCDF) 352, 354 (for 13C-1, 3, 4, 6, 8 PeCDF) |

(2) 試薬

内標準として用いた ¹³C-1,3,4,6,8-PeCDF 及び、定量対象異性体の検量線作成には、Wellington Laboratories 社製の試薬を用いた。

有機溶媒には、ノナン以外については関東化学社製のダイオキシン類分析用溶媒を、ノナンについては、東京化成の特級試薬を用いた。

試料採取管には、スペルコ社製の Tenax-TA ガラスチューブを窒素ガス気流下で8時間(300°C)加熱し、活性炭入りデシケータ中で保存したものをを用いた。

(3) 操作

〈試料採取〉 2.2のTenax-TA管に、13C-1,3,4,6,8-PeCDFを50pg添加しドライパージしたのち、スペルコ社製TDS³保存容器に入れて、試料採取現場に持ち込んだ。図1に示すように、Tenax-TA管をサンプリングプローブ及び吸引ポンプ等と接続し、0.5L/min～1.0L/minの流速で煙道から排ガスを採取した。Table2に試料採取を行った事業場及び試料の採取量を示す。

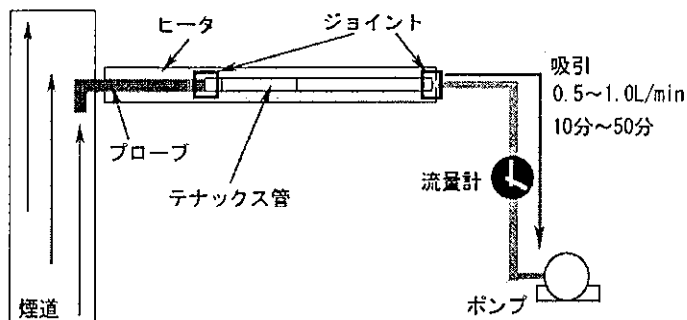


図1 試料採取のイメージ

〈定量及びTEQ換算〉 2.3.1のTenax-TA管を分析室に持ち帰り、Table1の分析条件に従い、排ガス中の1,2,4,6,8/1,3,4,6,8-PeCDF濃度を定量した。TEQへの換算はこの濃度に0.9871²⁾を乗ずることによって行った。

(4) 公定法による測定

JISK0311に示す方法で、Table2の事業場排ガス中のダイオキシン類濃度を測定した。

【結果と考察】

図2に、公定法と迅速法によって得られたTEQの測定結果についての相関を示す。

TEQの測定結果については、1.0ng-TEQ/m³以下の範囲で高い相関(R=0.9773)が見られた。誤差については、低濃度(0.02ng-TEQ/m³以下)でかなり大きくなるが、今回検討した焼却炉について平均すると28.6%であった。参考までに、排ガス中のダイオキシン類のJISの二重測定のクライテリアは30%であり、今回の結果はこれを十分満足できるものである。また、加熱脱着法を用いる測定であることから、排ガス中のマトリクスによるリテンションタイムの変化やピーク面積への影響などが懸念されたが、今回検討した範囲では、特に影響は認められなかった。

【まとめ】

今回の実証試験結果から、本分析法は、既設・新設を問わず、多くの焼却炉排ガスの迅速測定に、実用レベルで応用できることが明らかになった。

Table2 sampled incinerator

| 事業場 | 炉 | 採取日 | 煤塵濃度 (g/m ³) | 排ガス採取量 /L |
|-----|---|--------|--------------------------|-----------|
| A | 1 | 15.6.1 | 0.0031 | 26 |
| A | 2 | 6.1 | 0.012 | 26 |
| B | 1 | 6.27 | 0.0016 | 24 |
| B | 2 | 6.27 | <0.0012 | 24 |
| B | 3 | 6.28 | <0.0015 | 22 |
| C | 1 | 6.19 | <0.0014 | 23 |
| C | 2 | 6.21 | 0.0013 | 22 |
| C | 3 | 6.25 | <0.0013 | 24 |
| D | 1 | 10.23 | 0.013 | 20 |
| A | 1 | 6.5 | 0.0269 | 14 |
| A | 1 | 6.6 | 0.0173 | 18 |
| A | 2 | 6.5 | 0.0305 | 12 |
| A | 2 | 6.6 | 0.0531 | 14 |

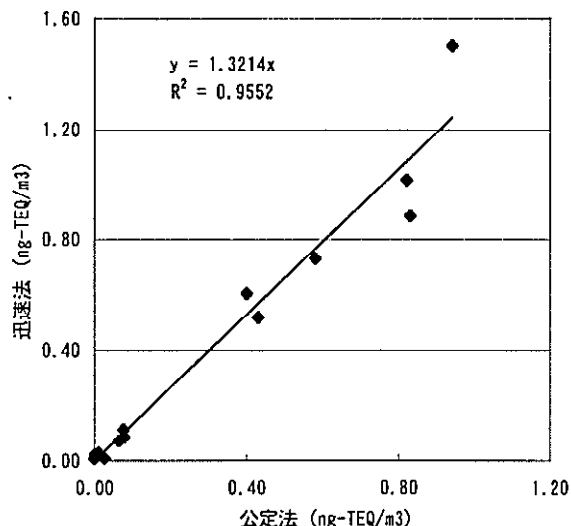


図2 公定法との比較

参考文献)

- 1)谷崎ほか：第11回環境化学討論会講演要旨集(2002)654-655
- 2)平成14年地域新生コンソーシアム研究開発事業「ダイオキシンのオンライン・リアルタイム計測装置の開発」成果報告書：(財)北九州産業学術推進機構(平成15年3月)

LC/MS による化学物質分析法の基礎的検討(20)

○樋口雅之、谷崎定二、花田喜文、田原るり子¹⁾、佐々木和明²⁾、吉田敏裕²⁾、小沢慶一²⁾、齋藤憲光²⁾、長谷川敦子³⁾、川田邦明⁴⁾、田辺顕子⁵⁾、茨木剛⁵⁾、上堀美知子⁶⁾、今村清⁶⁾、古武家善成⁷⁾、中野武⁷⁾、劔持堅志⁸⁾、林隆義⁸⁾、浦木陽子⁹⁾、菊地美加⁹⁾、森脇洋¹⁰⁾、鈴木茂¹¹⁾

¹⁾北海道環境科学研究センター、²⁾岩手県環境保健研究センター、³⁾神奈川県環境科学センター、⁴⁾新潟薬科大学、⁵⁾新潟県保健環境科学研究所、⁶⁾大阪府環境情報センター、⁷⁾兵庫県立健康環境科学研究所、⁸⁾岡山県環境保健センター、⁹⁾川崎市公害研究所、¹⁰⁾大阪市立環境科学研究所、¹¹⁾国立環境研究所

第 13 回 環境化学討論会 (静岡市)
平成 16 年 7 月

【目的】 GC/MS では測定が困難な環境中化学物質について、LC/MS の適応可能性を検討した。本報は、平成 15 年度環境省委託化学物質分析法開発調査(LC/MS)における検討で得られた主な知見を取りまとめたものである。

【結果及び考察】 (1) 食品衛生法では、現在 229 種類の農薬について規格基準が定められている。このため、高効率かつ高選択性をもつ同時分析法が求められている所であるが、今回、特に分析操作が煩雑かつ測定が困難である N-メチルカーバメート系及び、尿素系農薬 14 物質について、LC/MS による同時分析法を検討した。Table1 に測定条件を、Table2 に、玄米、キャベツ、ニンジン及びレモンに対して添加回収試験を行った結果を示すが、回収率は概ね 70%以上、標準偏差は 10%以内と、比較的良好な結果を得た。

Table 1. Operating Conditions for LC/MS

| LC conditions (Alliance 2690) | |
|-------------------------------|--|
| Column | Inertsil ODS-80A (1.5mm i.d.×250mm) |
| Mobile phase | A: methanol/water (15/85) B: methanol/water (100/0) |
| Gradient | 100% A (liner gradient 25min -100% B (15min)) |
| Flow rate | 0.15mL/min |
| Oven temp. | 40°C |
| Injection volume | 2µL |
| MS conditions (ZMD4000) | |
| Desolvation gas | Nitrogen, 400L/h |
| Desolvation temp | 350°C |
| Capillary voltage | 4.0kV |
| Cone voltage | 20V |
| Ion source temp. | 130°C |
| Ionization mode | Electrospray ionization |

Table2. Recoveries of 14 Pesticides Added to Agricultural Products

| Pesticide | Recovery (%) ¹⁾ | | | |
|--------------------|----------------------------|------------|------------|------------|
| | Rice | Cabbage | Carrot | Lemon |
| Oxamyl | 108.0 ±1.3 ²⁾ | 101.0 ±3.2 | 103.0 ±8.4 | 89.4 ±4.4 |
| Aldicarb | 111.3 ±6.2 | 98.1 ±5.2 | 97.6 ±5.5 | 100.9 ±2.9 |
| Bendiocarb | 101.3 ±7.7 | 90.7 ±7.5 | 84.0 ±4.8 | 45.4 ±3.9 |
| Carbaryl | 108.8 ±9.0 | 95.9 ±7.2 | 86.5 ±2.0 | 88.6 ±15.7 |
| Ethiofencarb | 83.5 ±6.6 | 36.5 ±10.8 | 90.4 ±11.5 | 59.3 ±16.4 |
| Pirimicarb | 112.5 ±11.2 | 81.8 ±7.9 | 96.1 ±16.3 | 87.9 ±4.0 |
| Methabenzthiazuron | 98.4 ±1.2 | 48.5 ±9.8 | 69.0 ±6.5 | 46.5 ±14.3 |
| Fenobucarb | 81.8 ±4.1 | 72.6 ±10.4 | 42.6 ±14.7 | 55.3 ±10.4 |
| Diflubenzuron | 78.8 ±4.4 | 91.7 ±10.3 | 83.5 ±13.6 | 83.9 ±2.2 |
| Tebufenozide | 104.4 ±15.6 | 86.2 ±17.7 | 65.8 ±19.2 | 88.9 ±0.5 |
| Pencycuron | 90.1 ±9.8 | 64.4 ±27.0 | 84.6 ±14.2 | 95.6 ±18.5 |
| Hexaflumuron | 87.7 ±2.3 | 90.2 ±3.1 | 90.5 ±2.8 | 60.6 ±5.9 |
| Flufenoxuron | 73.3 ±11.4 | 52.5 ±13.2 | 83.1 ±26.4 | 59.0 ±5.0 |
| Chlorfluazuron | 45.4 ±48.1 | 54.8 ±9.1 | 52.5 ±32.4 | 40.9 ±13.2 |

¹⁾ Sample was spiked at 0.1µg/g of each pesticide

²⁾ Mean±R.S.D., n=3

(2) 陰イオン系界面活性剤の代表的な種類である直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LAS) は、通常 C₁₀~C₁₄LAS の 5 同族体を含み、難分解性ではないが、多量の生産・使用量を反映して水環境中で広く検出される。LAS の微量分析については、これまで LC/MS による検討を行ってきたが、クロロフィルやフミン質が多く含まれる水環境試料の場合、固相抽出のみでは妨害除去が不十分となりバックグラウンドの上昇がみられた。そこで、LC/MS/MS 法を導入して同定能を向上させ S/N 比を改善するとともに、試料量を 100mL にしてマトリックスの影響を押さえ、簡単な前処理による高感度分析を確立した。分析法は、水質試料 100mL から固相カートリッジ (Sep-Pak Plus tC18)

で固相抽出し、メタノール 8mL 溶出、濃縮・乾固、メタノール再溶解後、最終液量 1mL として LC/MS/MS-SIM で測定した。使用した装置は Thermoelectron 製 LCQ で、測定イオンは、 $[M-Na]^-$ をプレカーサーイオン ($C_{10}LAS: 297, C_{11}LAS: 311, C_{12}LAS: 325, C_{13}LAS: 339, C_{14}LAS: 353$) とし、モニターイオンとしては共通に m/z 184 を用いた。分析カラムは Cadenza CD-C18 (インタクト社), $3\mu m, 4.6 \times 250mm$ を用いた。

標準としては 5 同族体混合標準液 (和光純薬製) が市販されているが、スルホン酸基の結合位置が洗剤中の LAS と異なり最大強度のフラグメントイオンも異なった。そこで、結合位置が同じ ABS 測定用 $C_{12}LAS$ 単体 (和光純薬製) を標準とし、他の同族体濃度 (同定には東京化成製 LAS を使用) は $C_{12}LAS$ 換算値として求めた。また、固相カートリッジには微量の LAS が含まれていたことから、通常のアセトン-水にメタノールを加えたコンディショニング法を用いた。この系において、IDL: $0.77\mu g/L$, 100 倍濃縮時における検出限界: $0.049\mu g/L$, 定量限界: $0.15\mu g/L$ であった。また、河川水への添加回収試験では、回収率 90%前後と良好な結果が得られた。

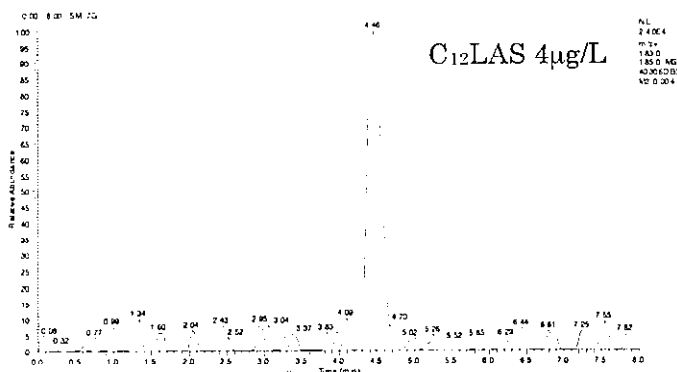


Fig.1 Chromatogram of $C_{12}LAS$ ($4\mu g/L$) by

(3) 短鎖塩素化パラフィン類 (CPs) の分析法については以下の条件で行った。MS: 77 ライトバ イシステムズ社 API3000, HPLC: HP-1100, カラム: GL ODS-3 ($2.0mm I.D. \times 50mm, 3\mu m$), 移動相 A: 水, B: アセトニトリル, 50%B (2min) \rightarrow 100%B (2~10min) \rightarrow 100% (30min), 流量: $0.2 mL/min$, 測定条件: APCI-Negative, NEB: 10.0, CUR: 10, NC: 2.0, APCI probe: $400^\circ C$, DF: 20.0 FF: 200.0 EF: 10.0, 標準品: Promochem 社, モニターイオン: C_{11} ($C_{10}H_{18}C_{14}O_2$): m/z 312.0, C_{11} ($C_{11}H_{19}C_{15}O_2$): m/z 360.0, C_{12} ($C_{12}H_{21}C_{15}O_2$): m/z 374.0, C_{13} ($C_{13}H_{23}C_{15}O_2$): m/z 388.0

当初検討した LC/MS 装置 (Quattro Ultima) では、含水アセトニトリルを移動相に使用した場合は、イオン強度が非常に弱く、マススペクトルのパターンが測定条件によって変わるなどの現象が生じた。この現象は、移動相を純アセトニトリルにし、ネフライザーガスも純窒素にすることで解決した。一方、API3000 では、含水移動相を用いても安定したスペクトルが得られ、MS 機種間の差が顕著に見られた。短鎖 CPs は、長鎖 CPs に比較して若干極性が弱い傾向を示したが、既開発の長鎖 CPs の分析法 (図 1) を若干変更することで、同時分析可能と考えられた。本分析法を用いて、東京湾底質を分析した例を示したが、 C_{12} を中心とする短鎖 CPs が検出された (図 2)。

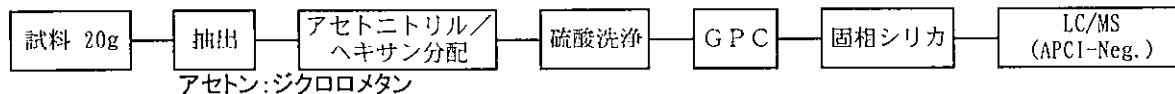


図 1 CPs の分析法 (底質及び生物)

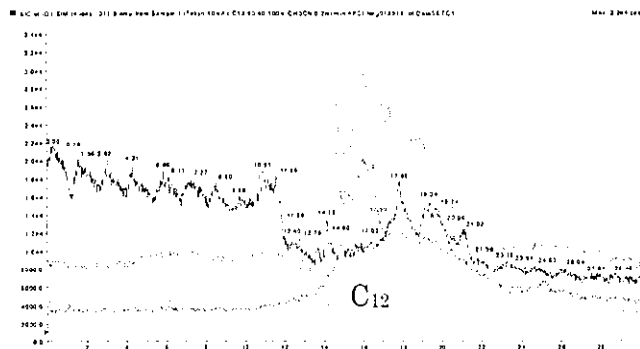


図 2 東京湾底質の測定例

【参考文献】

樋口雅之ほか: LC/MS による農産物中の N-メチルカルバメート系及び尿素系農薬の一斉分析法, 食衛誌, 44(5), 263-267 (2003)
平成 14 年度化学物質分析法開発調査報告書 (環境省環境安全課): 長鎖塩素化パラフィン類 (CPs) の分析法, 172-201 (2003)

蛍光検出器付高速液体クロマトグラフィーによる大気中多環芳香族の同時分析の検討

○末富良次、谷崎定二、津村周作、西 保信、崎野 始
 第 3 0 回 九州衛生環境技術協議会（熊本市）
 平成 1 6 年 1 0 月

【はじめに】

当研究所では、環境大気中の有害大気汚染物質である粉じん中の多環芳香族炭化水素 (PAH) については、石英繊維ろ紙に捕集した後、超音波抽出後、GC/MS 法で測定している。しかしながら、前処理が煩雑であり、ベンゾピレン類、ベンゾフルオランテン類などの異性体分離が困難などの問題があるため、蛍光検出器付高速液体クロマトグラフィーでの分析(以下 HPLC)への転換が求められている。有害大気汚染物質測定方法マニュアル⁽¹⁾には HPLC でのベンゾ[a]ピレンの分析法が記載してあるが、これはベンゾ[a]ピレンのみを対象とした分析法であり、そのままでは同時分析に適用し難い。

ここでは、HPLC 条件(グラジェント等)や励起・蛍光条件を検討することにより、以下に示す PAH の同時分析法を開発し、良好な結果を得たので報告する。

【測定対象とした PAH】

| 名称 | 略号 |
|-----------------------|----------------|
| 1 ベンゾ[a]ピレン | B(a)P |
| 2 ジベンズ[a, h]アントラセン | D(ah)A |
| 3 ベンゾ[b]フルオランテン | B(b)F |
| 4 ベンゾ[j]フルオランテン | B(j)F |
| 5 ベンゾ[k]フルオランテン | B(k)F |
| 6 ベンゾ[e]ピレン | B(e)P |
| 7 ベンゾ[ghi]ペリレン | B(ghi)Perylene |
| 8 インデノ[1, 2, 3-cd]ピレン | I(123cd)P |

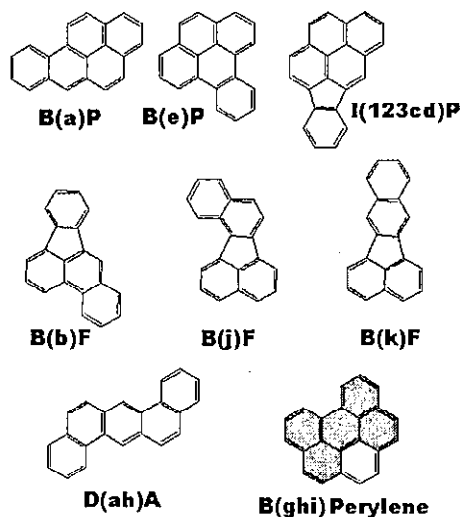


図 1 測定対象の PAH

【試薬・装置等】

- (1) 試薬 水:ミリ Q 水、ジクロロメタン・トルエン(残留農薬試験用)
メタノール・アセトニトリル(HPLC 用)
標準試薬 AccuStandard 社製 PAHs セット(単体)・AccuStandard 社製 PAHs 混合液
- (2) 装置:日本分光製 HPLC システム+蛍光検出器 FP-920S+データ処理装置
- (3) カラム:Wakosil-PAHs (長さ 25cm×内径 4.6mm i.d., 和光純薬工業)

【実験】

まず、参考文献⁽²⁾の方法にそって混合液を測定してみたところ、このチャートにない BeP 及び BjF は BbF の前にピークが見られたが、BeP と BjF のピークが重なり分離することが非常に困難であった。また、このチャートはピーク高さが適当となるように各対象物質の濃度を調整したものであった。

HPLC による BeP と BjF の分離は非常に困難であるので、大阪府環境情報センターの山内氏より教示していただいた、励起・蛍光条件の違いを利用して別に測定する方法を用いた。

参考文献(3)(4)によるとBePの吸収ピークは302nm、蛍光のピークは450nm、BjFの吸収ピークは319nm、蛍光のピークは504nm程度である。これと、蛍光検出器の波長切り替えに伴うベースラインの変動をできるだけ避けることも考慮し、次の2グループに分けて測定した。

グループ A・・・BeP、BbF、BkF、BaP、DahA、BgHiP

グループ B・・・BjF、I123cdP

グループ A とグループ B それぞれに、送液・励起・蛍光プログラムを作成し測定した。グループ A の送液・励起・蛍光プログラムでグループ B の標準液を、グループ B の送液・励起・蛍光プログラムでグループ A の標準液を測定しても妨害となるピークは測定されなかったため、この方法が利用できると思われる。

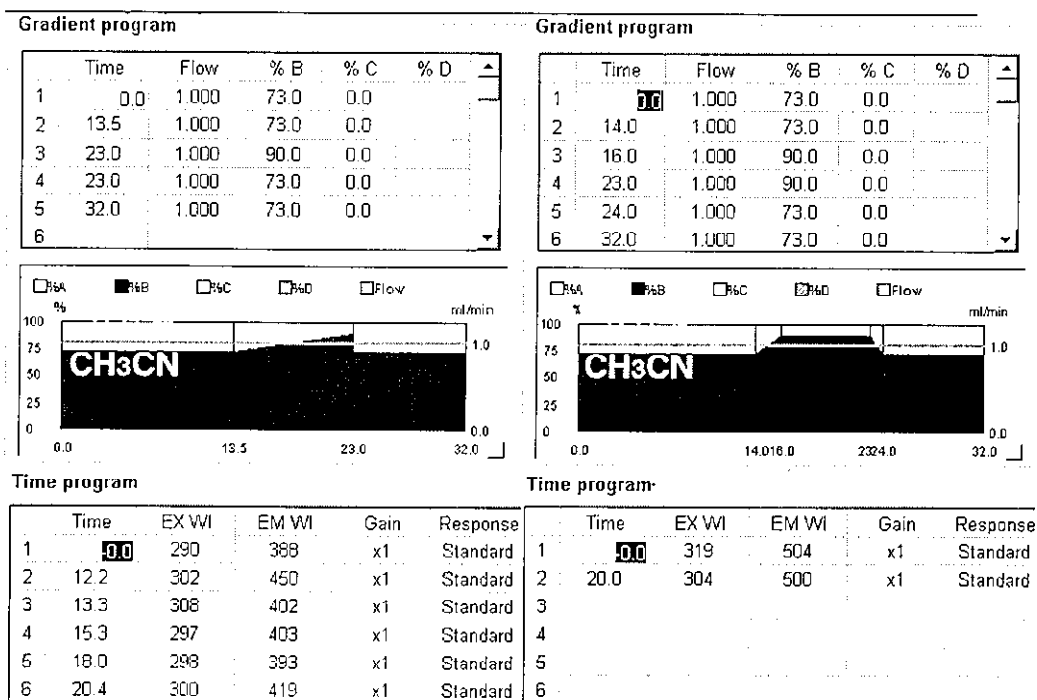


図2 送液・励起・蛍光プログラム(左:グループ A、右:グループ B)

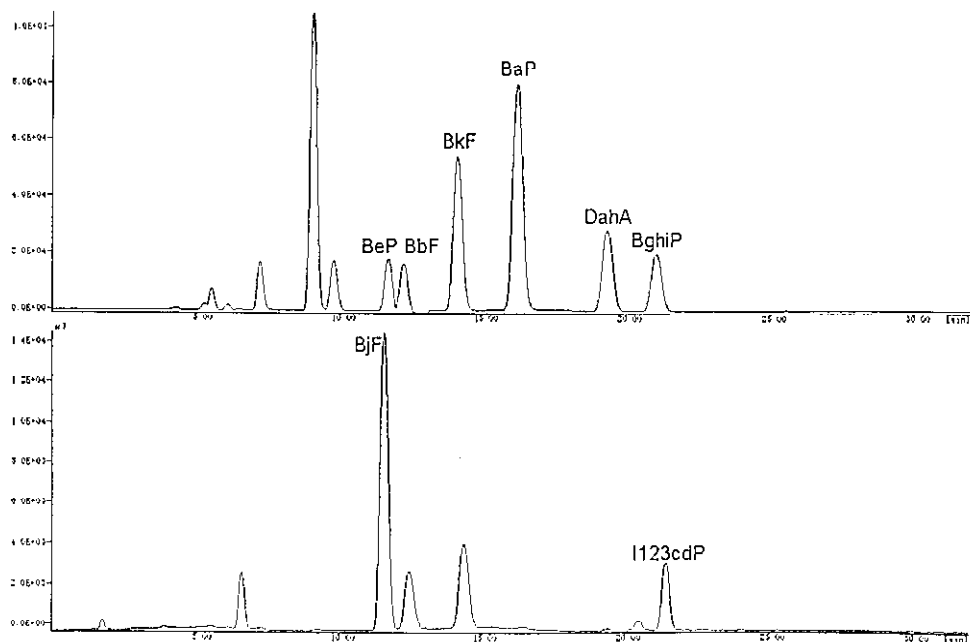


図3 クロマトグラム(上:グループ A、下:グループ B)

サンプル濃度 BjF: 10 $\mu\text{g/ml}$ 、その他: 1 $\mu\text{g/ml}$

【 検出下限値及び定量下限 】

定量下限値付近の低濃度の標準溶液(BjF:0.2 µg/ml、その他:0.02 µg/ml)を 5 回程度測定し、検出・定量下限を算出した。ここで試料捕集量は 20℃、101.3kPa において 1440m³とし、捕集したフィルタ面積 S のうち、その 1/4 を試験に用いて抽出操作を行い、抽出液の一部を分取し、最終液量は 1ml、HPLC への注入液量は 20 µl と設定した。標準溶液の測定結果より標準偏差 σ を求め、3 σ を検出下限、10 σ を定量下限値とした。検出・定量下限の値は以下のとおりである。

表1 多環芳香族の検出・定量下限

| | | 検出下限値 | | 定量下限値 | |
|--------|---------|-------------|--------------------------|-------------|--------------------------|
| | | 標準液(i g/ml) | 大気換算(ng/m ³) | 標準液(i g/ml) | 大気換算(ng/m ³) |
| グループ A | BeP | 0.013 | 0.15 | 0.042 | 0.49 |
| | BbF | 0.012 | 0.14 | 0.041 | 0.47 |
| | BkF | 0.00089 | 0.010 | 0.0030 | 0.034 |
| | BaP | 0.0023 | 0.026 | 0.0076 | 0.088 |
| | DahA | 0.0032 | 0.038 | 0.011 | 0.13 |
| | BghiP | 0.0018 | 0.021 | 0.0061 | 0.071 |
| グループ B | BjF | 0.025 | 0.29 | 0.084 | 1.0 |
| | I123cdP | 0.0058 | 0.067 | 0.019 | 0.22 |

【 考 察 】

この方法で測定すると、同一サンプルを2度測定することになるため、測定時間と移動相が2倍必要となる。蛍光検出器を2台直列に接続すればこの問題を避けられるが、蛍光検出器やデータ処理装置がもう1セット必要であり、現実には困難である。

また、対象物質の保持時間がずれると、励起・蛍光がうまくいかず、適切なクロマトグラムが得られないことがあった。実際の環境サンプルの測定に際しては、対象物質の保持時間と励起・蛍光プログラムが整合しているかどうかの確認がかならず必要である。

今後、さらに多種類の多環芳香族を監視してゆく必要性もかんがみ、より分離能の良い HPLC カラムの開発や、さらなる移動相の検討・励起・蛍光プログラムの選定が重要であると思われる。

【参考文献・Web ページ等】

- (1) 有害大気汚染物質測定方法マニュアル(水銀・ベンゾ[a]ピレン), 環境庁大気保全局大気規制課.
- (2) 和光純薬(株)HPLC アプリケーション, 多環芳香族炭化水素の分析(蛍光検出波長切換), http://www.wako-chem.co.jp/siyaku/info/chromato/pdf_app/57.pdf
- (3) 多環芳香族炭化水素(PAHs)データベース, 豊橋技術科学大学第 5 工学系神野研究室, http://chrom.tutms.tut.ac.jp/JINNO/DATABASE_J/00database_j.html
- (4) A Compilation of Physical, Spectroscopic and Photophysical Properties of PAH., Invited Review: Photochemistry and Photobiology, Vol. 70, Iss. 1, July 1999
- (5) 「分子の形と性質」学習帳, http://www2d.biglobe.ne.jp/~chem_env/chem2/mol_db00.html.

光触媒による空気中の揮発性物質(VOC)の分解

谷崎定二

平成16年度 チタニア応用研究会特別講演会(北九州市)

平成16年10月

酸化チタンは、適当な紫外光をその表面に照射した際、強力な酸化種を生じ、バルクから拡散してインターフェースに到達した化学物質を分解し、炭酸ガスなどの無機物質に変化させる性質が知られている。酸化チタン光分解と呼ばれるこの反応は気相中での反応が特に顕著であり、多くの応用製品が開発されている。近年では様々な手法によって、紫外光のみではなく可視光にも応答するタイプや反応効率を上げた高性能型の酸化チタンなどに関する研究も進められている。しかしながら、酸化チタン光分解の実証研究においては殆どの場合、実際の化学物質の環境濃度レベル(ppb以下)とは程遠いppm以上の濃度レベルでの実験など、実用化の評価を行う際に支障をきたすものが多い。

ここでは、対象化学物質の濃度をppb以下まで低減化させ、紫外線量などについても実際の環境状態を再現した実験条件下での反応データを示す。また、このほかに各社の試作品を入手して、我々が行った最新の酸化チタン製品による揮発性有機化合物(VOC)除去能力の測定結果についても報告する。

VOCの除去能力試験では、いくつかの試作品については、活性炭吸着剤を上回るVOC除去性能を持つことや、可視光照射条件でもVOC除去能力があることも実証されている。

市販接着剤中の有機スズ類のスクリーニング調査

苗床江理、山口理香、樋口雅之、大和康博、高橋正規

第41回全国衛生化学技術協議会年会（甲府市）

平成16年11月

1. はじめに

トリブチルスズ化合物（TBT）やトリフェニルスズ化合物（TPT）は、塗料や接着剤には、酢酸ビニル系などの水を基材とするものを中心に抗菌剤として従来使用されており、その有毒性から家庭用品として基準が設定されている。

一方、未規制であるジブチルスズ化合物（DBT）が、様々な製品製造時にシリコンやポリ塩化ビニルなどの樹脂に安定剤や重合触媒として多量添加されている。ジブチルスズ化合物（DBT）の不純物として微量のトリブチルスズ化合物（TBT）やモノブチルスズ化合物（MBT）も製品に混入する可能性がある。実際にプラスチック製品等での検出が数例報告されている。近年、接着剤においても、シリコン樹脂系のものが製品化されている。そこで今回、多種の市販接着剤について5種有機スズ化合物スクリーニング調査を試みたので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料 北九州市内の販売店から購入した接着剤14検体。（表2右欄参照）

2.2 試薬

有機スズ標準混液：MBT、DBT、TBT、ジフェニルスズ（DPT）、トリフェニルスズ（TPT）の各塩化物をヘキサンで10 μ g/mlに混合調製。 サロゲート混液：MBT-d₉、DBT-d₁₈、TBT-d₂₇、DPT-d₁₀、TPT-d₁₅の各同位体塩化物をヘキサンで10 μ g/mlに混合調製。

内部標準液：テトラブチルスズ（TeBT）をヘキサンで10 μ g/mlに調製。 テトラエチルホウ酸ナトリウム（NaBET₄）水溶液：NaBET₄を精製水で10%溶液とし、調製後直ちに用いた。

酢酸—酢酸ナトリウム緩衝液（pH5.0）：2mol/L酢酸と2mol/L酢酸ナトリウム水溶液を5.9:14.1の割合で混合後、pH5.0に調整。

2.3 分析操作

2.3.1 前処理

アセトン15mlに塩酸0.4mlが既に入っている50ml遠心分離管に、接着剤約2gを精秤し、5分間振とう混和。更に、サロゲート混液5mlとヘキサン30mlを添加し、30分間振とう、5分間遠心分離を行った。これをNo.5Cろ紙でろ過し、残渣はアセトンヘキサン3:7の溶液で再度5分間振とうし、これもろ過に加えた。このろ液をロータリーエバポレーターで数mlまで濃縮し、窒素で更に溶媒を除去した後、10mlのヘキサン加え、混和後遠心分離を行った。

2.3.2 エチル誘導体化

酢酸—酢酸ナトリウム緩衝液5mlを入れた10ml遠心分離管に上澄み2mlと10%NaBET₄1mlを加え、直ちに激しく30分間振とうさせて誘導体化を行った。

2.3.3 GC/MS測定

遠心分離した上澄みヘキサン層1mlに内部標準液20 μ l添加したものについてGC/MS測定を行った。定量は内部標準液法で行い、GC/MS条件は表1参照。なお、多種の化学種が存在する接着剤では、対象有機スズのエチル体も共存の可能性もあるため、前処理の上澄みヘキサン層を敢えて誘導化せずと同様に測定し確認した。

表1 GC/MS条件

| |
|--|
| GC/MS: HP 5890 JEOL AUTOMASS II |
| Column: DB-5MS 30m * 0.25mm ϕ * 0.50 μ m |
| Flow: He 1.5ml/min |
| Temperature |
| Oven: 50°C(1min) - Δ 10°C/min - 300°C(5min) |
| Inj.: 280°C Interface: 250°C Ion Source: 210°C |
| Injection Methods: 1 μ l Splitless |
| Ionization Methods: EI |
| Quantitation Ions: |
| MBT(235,233),DBT(261,263),TBT(263,261) |
| DPT(303,301),TPT(351,349),MBT-d(244,242) |
| DBT-d(279,281),TBT-d(318,316) |
| DPT-d(313,311),TPT-d(366,364), |
| IS BT(318,316) |

表2 検出濃度と接着剤成分 (単位 検出濃度: $\mu\text{g/g}$ 回収率: %)

| 試料 番号 | MBT 検出濃度(回収率) | DBT 検出濃度(回収率) | TBT 検出濃度(回収率) | DPT 検出濃度(回収率) | TPT 検出濃度(回収率) | 表示 種類 | 成分 |
|----------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------|---|
| No. 1 | 10.4 (5.9) | 4,690 (46.9) | 77.1 (69.2) | n. d. (12.7) | n. d. (58.2) | 化学 反応形 | 特殊シリコン変成ホリマー (70%)、無機物(30%) |
| No. 2 | 7.1 (30.1) | 228 (64.6) | n. d. (77.3) | n. d. (50.3) | n. d. (74.1) | 化学 反応形 | シリコン変成ホリマー(30%)、 無機物 |
| No. 3 | n. d. (3.0) | n. d. (36.8) | n. d. (86.1) | n. d. (10.7) | n. d. (0.8) | 化学 反応形 | シアクリレート(100%) |
| No. 4 | n. d. (n. d.) | n. d. (38.7) | n. d. (75.0) | n. d. (13.5) | n. d. (12.8) | 化学 反応形 | シアクリレート(100%) |
| No. 5 | n. d. (9.1) | 0.6 (50.2) | n. d. (83.5) | n. d. (28.3) | n. d. (4.9) | 化学 反応形 | シアクリレート(100%) |
| No. 6 | n. d. (121) | n. d. (95.9) | n. d. (96.3) | n. d. (105) | n. d. (21.3) | スチロール 樹脂系 | 合成樹脂(14%)、スチロール 樹脂、有機溶剤(86%) |
| No. 7 | n. d. (10.8) | n. d. (44.6) | n. d. (52.8) | n. d. (23.1) | n. d. (10.3) | 溶剤形 | 合成ゴム(20%)、ニトリルゴ ム、合成樹脂(20%)、フェノ ール樹脂、有機溶剤(60%) |
| No. 8 | n. d. (67.6) | n. d. (45.8) | n. d. (49.7) | n. d. (52.5) | n. d. (3.8) | 溶剤形 | スチレンフイタジインゴム (41%)、有機溶剤(59%) |
| No. 9 | n. d. (128) | 0.7 (76.7) | n. d. (78.9) | n. d. (88.5) | n. d. (11.1) | 溶剤形 | 酢酸ビニル樹脂(65%)、有 機溶剤(35%) |
| No. 10 | n. d. (56.7) | n. d. (98.8) | n. d. (93.2) | n. d. (60.7) | n. d. (94.3) | 溶剤形 | 塩化ビニル樹脂(25%)、有 機溶剤(75%) |
| No. 11 | 0.3 (17.1) | 2.9 (68.2) | n. d. (64.7) | n. d. (34.3) | n. d. (49.6) | 溶剤形 | 塩化ビニル樹脂(32%)、有 機溶剤(68%) |
| No. 12 | n. d. (5.7) | n. d. (83.9) | n. d. (84.4) | n. d. (79.6) | n. d. (82.4) | 溶剤形 | 合成樹脂(29%)、塩化ビ ニル樹脂、合成ゴム(8%)、 ホリウレタンゴム、有機溶剤 (63%) |
| No. 13 | n. d. (83.8) | n. d. (99.7) | n. d. (99.0) | n. d. (68.1) | n. d. (87.8) | 塩化ビニル 樹脂系 | 合成樹脂(16%)、塩化ビ ニル樹脂、有機溶剤(84%) |
| No. 14 | n. d. (10.4) | 0.4 (88.5) | n. d. (88.5) | n. d. (27.3) | n. d. (79.4) | 水性形 | 反応型シリル化ウレタン (45%)、水(55%) |

3. 結果と考察

3.1 サロゲート回収結果

サロゲート回収率を表2に示す。TBTの回収率は49.7%~99.0%と14検体中12検体が60%以上を示した。その他で回収率が60%以上を示したものは、DBTで8検体、TPTで5検体、MBT、DPTでは4検体のみであった。

これら回収率は不十分ではあるが、この改善策として、誘導体化時に内部標準液を添加すると、回収率が数%~50%改善されることを別途確認している。このように多様な化学種が共存している接着剤の分析法としては、改良すべき点はある今後検討する必要があると考える。

3.2 検出結果

検出濃度を表2に示す。DBTが6検体に検出された。特にシリコン含有の検体については、DBTが228 $\mu\text{g/g}$ 、4,690 $\mu\text{g/g}$ と高濃度に検出された。DBTの濃度に比例して、その不純物であるMBT、TBTも同時検出される傾向があった。DPT、TPTは検出されなかった。

なお、検出されたTBT濃度をスズあたり濃度に換算すると、No.1は28.1ppmとなり、1ppmを超えた。

めん類中のアレルギー物質（そば）の検出について

眞鍋静子、大和康博、高橋正規
第41回全国衛生化学技術協議会年会〔甲府市〕
平成16年11月

〔はじめに〕

近年、国民の3人に1人が何らかのアレルギー症状があるといわれている。食品を原因とするアレルギーも増加している現状から、健康危害の発生を未然に防止するため、平成13年4月から食品衛生法等が改正され、アレルギーを誘発することが知られている物質（アレルギー物質）を含む食品について、省令で定める特定原材料5品目（卵、乳、小麦、そば、落花生）の表示が義務づけられ、平成14年11月に検査法（食発第1106001号）が通知された（通知法）。

特定原材料5品目のうち、アレルギー症状が重篤な「そば」について、通知法としてのELISA法（複合抗原認識抗体キット法および精製抗原認識抗体キット法）の確認、および製造工程において、「そば」が混入する可能性のあるめん類について、実態調査を行なったので報告する。

〔方法〕

検査は、通知法に従った。

1. 調査期間：2002年12月～2003年10月
2. ELISA法

複合抗原認識抗体キット法は、日本ハム社製のキット（FASTKIT そば）（N法）を用い、精製抗原認識抗体キット法は、森永生科学研究所社製のキット（モリナガそば）（M法）を用いた。標準品および検体測定は、3ウェルの平均値を用いた。測定波長は、それぞれ405、450nm、副波長は、620、630nmで、定量解析は、4係数Logistic解析により測定した。

3. 加熱処理による影響についての検討

生そばおよび「そば」が検出された生うどんを沸騰水で5分ゆで、生の状態と加熱後の状態とを比較した。また、生そばをゆでた汁でうどんをゆで、「そば」のタンパク質が移行するか検討した。

4. 実態調査

北九州市内で製造または市販されているめん類（うどん、ちゃんぽん、ラーメン）について、

そばの原材料表示のない容器包装されたものおよび包装されていないものそれぞれ20検体について、実態調査を行った。

〔結果および考察〕

1. ELISA法（N法およびM法）による確認検査の結果

測定には3ウェルの平均をとったが、標準品の測定値のCV%は、0.3～4.6（N法）、0.06～11.8（M法）で、検量線の相関係数は、両法とも、0.9995～1.0000と良好であった。

2. 加熱処理によるタンパク質の変性による影響について検討した結果、加熱後は、M法、N法とも測定値が生の状態の44～51%に減少した。（表1）

また「そば」が検出された生うどんについても、34%に減少し、同様の結果を示した。

そばをゆでた汁でゆでたうどんから、3～4μg/gの「そば」が検出され、ゆで汁からの移行が確認された。

表1 加熱処理による影響

| | M法 | N法 |
|------|-----|-----|
| 生そば | 100 | 100 |
| ゆでそば | 51 | 44 |
| ゆで汁 | 1.7 | 0.3 |

各試料中のそばタンパクの総量（生そば100に対して）

3. 実態調査の結果

めん類への微量そばタンパク混入を調べるため、市内流通のめん類の実態調査を行った。

その結果を表2に示す。

通知法によれば、食品重量1gあたりの特定原材料由来のタンパク質含量が10μg以上のものについては、特定原材料の混入の可能性があると判断（陽性）するとある。

容器包装されためん類 20 検体は、全て陰性（10 $\mu\text{g/g}$ 未満）であった。

包装されていないめん類のうち 2 検体が、陽性（10 $\mu\text{g/g}$ 以上）であった。（M法で 23~37 $\mu\text{g/g}$ 、N法で 11~16 $\mu\text{g/g}$ ）

陰性であるが、微量（1~7 $\mu\text{g/g}$ ）検出されたものが 3 検体あったが、1 検体については、N法では、1 $\mu\text{g/g}$ 未満であった。

今回の検査結果では、N法の測定値が、低めに出る傾向があった。（表 3）

表 3 M法とN法の検査結果の比較

| | M法 | N法 | 包装の有無 |
|-----------|--------------------|--------------------|-------|
| うどん(生めん) | 37 $\mu\text{g/g}$ | 16 $\mu\text{g/g}$ | 無 |
| ちゃんぽん | 23 $\mu\text{g/g}$ | 11 $\mu\text{g/g}$ | " |
| うどん(生めん) | 7 $\mu\text{g/g}$ | 6 $\mu\text{g/g}$ | " |
| うどん(生めん) | 2 $\mu\text{g/g}$ | 2 $\mu\text{g/g}$ | " |
| うどん(ゆでめん) | 1 $\mu\text{g/g}$ | ND | 有 |

ND : 1 $\mu\text{g/g}$ 未満

これらの情報を提供し、健康危害の防止に役立てたい。

[まとめ]

1. 特定原材料の ELISA 法による測定は、加熱処理により、測定値が減少する。

加熱等によるタンパクの変性により、ELISA 法による測定値と実際の含有量とは必ずしも正確に一致するとはかぎらない。

2. そばをゆでた汁でうどんをゆでると、「そば」タンパク質が移行する。

3. 実態調査の結果、めん類製造工程において、意図せずに「そば」が混入（コンタミネーション）される可能性があることがわかった。

表 2 めん類中のアレルギー物質（そば）の検査結果

| No. | 品名 | 検査結果 | | | | 包装の有無 |
|-----|-----------|-----------------|----|-----------------|----|-------|
| | | M法 | | N法 | | |
| | | $\mu\text{g/g}$ | 判定 | $\mu\text{g/g}$ | 判定 | |
| 1 | ちゃんぽん | ND | 陰性 | ND | 陰性 | 有 |
| 2 | ちゃんぽん | ND | " | ND | " | " |
| 3 | ちゃんぽん | ND | " | ND | " | " |
| 4 | うどん | ND | " | ND | " | " |
| 5 | うどん | ND | " | ND | " | " |
| 6 | うどん | ND | " | ND | " | " |
| 7 | うどん | ND | " | ND | " | " |
| 8 | うどん | ND | " | ND | " | " |
| 9 | うどん | ND | " | ND | " | " |
| 10 | うどん | 1 | " | ND | " | " |
| 11 | 中華めん | ND | " | ND | " | 無 |
| 12 | 中華めん | ND | " | ND | " | " |
| 13 | ラーメン(生麺) | ND | " | ND | " | " |
| 14 | ラーメン(乾麺) | ND | " | ND | " | " |
| 15 | うどん | ND | " | ND | " | " |
| 16 | うどん | ND | " | ND | " | " |
| 17 | うどん(生麺) | 2 | " | 2 | " | " |
| 18 | うどん(生麺) | 7 | " | 6 | " | " |
| 19 | うどん(生麺) | 37 | 陽性 | 16 | 陽性 | " |
| 20 | ちゃんぽん(生麺) | 23 | " | 11 | " | " |

ND : 1 $\mu\text{g/g}$ 未満

港湾環境における生態学的環境修復技術について（その2）

北九州市環境研 ○田中和彦、吉川ひろみ、山田真知子、北九州市農事セ 木村尚志
九工大院・生命工 北山英希、河村親和、北大院水産 門谷 茂、九大応力研 柳 哲雄
第30回 九州衛生環境技術協議会（熊本市） 平成16年10月

1 はじめに

濾過食性の二枚貝ムラサキイガイ（以下、イガイ）を生分解性ロープに付着させて養殖する筏型の環境修復実証施設（以下、施設）を北九州市洞海湾に設置し、平成14年度は予備実験（昨年報告）を実施した。これを踏まえ、平成15年度はより詳細な調査として、本市港湾局及び国土交通省九州地方整備局と共に、港湾環境の環境修復技術開発を目的とした「水質調査」、「蛸集魚類調査」、「イガイの堆肥化実験」等を実施したので報告する。

2 方法

2-1 水質調査

平成15年8月4日の赤潮発生時において、施設下の1地点及び対照2地点（施設から東西10m）、計3定点で調査を行った。施設下で6時から18時まで1時間毎に、水深50cm毎の水温、塩分等を多項目水質計（YSI社6600）で計測した。また、3地点の水深0.5、1.2、2.0mで2時間毎に採水し、全窒素(TN)、懸濁態有機窒素(PON)、無機三態窒素(DIN)、全リン(TP)、懸濁態有機リン(PP)、リン酸態リン(PO₄-P)、懸濁態有機炭素(POC)、COD、浮遊物質(SS)、ケイ酸態ケイ素(Si(OH)₄-Si)、クロロフィルa(Chl.a)を測定、植物プランクトン組成も調査した。なお、施設下の12時の採水はナルトビエイが施設侵入したため、12時30分に施設内の別の地点行った。

2-2 蛸集魚類調査

平成15年4月から平成16年2月まで毎月1回、施設下及び対照地点（施設西側約17m）の2地点で、水中ビデオ観察、潜士による目視観察（ラインセンサス法等）、魚類採捕調査（アンドン籠、投網等）を行い、魚類の種組成や摂餌行動等を調査した。採捕した魚類は速やかに体長、体重を計測し、解剖して消化管を取り出し、ホルマリンで固定後、胃内容物を顕微鏡観察した。

2-3 イガイの堆肥化実験

平成15年8月11日に施設から陸上に回収したイガイ（殻長3cm程度）約25kgと街路樹等の剪定枝チップ約0.2m³を混合し、屋外に設置したプラスチック製浴槽内に堆積して堆肥化を行った。実験区は「水洗イガイ堆肥」「イガイ堆肥」「硫安堆肥」「チップ堆肥」の計4区とした。平成14年の予備実験で「イガイ堆肥」に塩分の残存が確認されたため、今回は脱塩のため水洗処理したイガイと水洗未処理のイガイとをそれぞれ用いた。対照区としてイガイの含有する窒素相当量の硫酸アンモニウム1.37kgを混合した「硫安堆肥」区、チップのみで堆肥化を行う「チップ堆肥」区を設けた。堆肥化は慣行法に習って行い、期間中に繰り返し、給水を計4回実施、定期的に外気温、堆肥内温度を計測した。得られた堆肥については肥料成分、重金属類の有害成分について成分分析を行うと共に、コマツナの栽培試験を実施した。

3 結果と考察

3-1 水質調査

調査日の潮汐は7時40分が干潮、14時が満潮であり、施設下では8時を中心に高水温、低塩分が観測され、干潮時に湾奥部から海水が流入する状況であった。対照地点の水深0.5、1.0m層ではChl.aが20.1~70.1μg/lと高く常時赤潮状態であり赤潮生物は、*Skeletonema costatum*等の珪藻類であった。全採水試料のPOC/PON比を見ると平均6.4であり懸濁態有機物の大半はプランクトンと推測

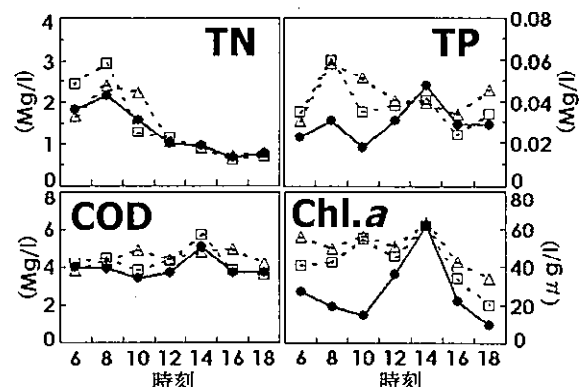


図1 施設下及び対照地点の水深0.5mにおける水質の経時変化

●、施設下； □、対照1； △、対照2

された。施設下及び対照2地点の水深0.5m層では8時にTN、DIN及びSi(OH)₄-Siが高く、3地点間の測定値に顕著な差は見られなかった。一方で、図1に示すTP、COD、Chl.aに加えてPO₄-P、SS、POC、PON等は施設下が対照の2地点と比較して低く、Chl.aなどの項目の低下は施設下のイガイが植物プランクトンを摂食したことによるものと考えられる。なお、施設下Chl.aの14時における上昇は施設内にナルトビエイが侵入し、イガイを捕食しつつ暴れたため、イガイが殻を閉じて摂食を停止し、施設の付着物(珪藻等)が巻き上げられたためと推測される。なお、このとき施設に垂下したイガイ付着ロープ及び施設本体の付着生物のうち95%以上がイガイであった。

3-2 蛸集魚類調査

ラインセンサス潜水観察の結果、施設下、対照地点、護岸下の3地点における月毎の平均出現魚種数を比較すると、それぞれ、3.7種、2.8種、3.9種と顕著な差は無かった。一方で、月毎の平均出現魚個体数を見ると、施設下で74.7尾であり、対照地点3.1尾、護岸下17.3尾に比べて著しい魚類の蛸集が確認できた。水中ビデオ観察及び魚類採捕の結果では、施設下蛸集魚の優占種はウミタナゴとメバルであり、この2種で81~93%を占めていた。月毎の出現魚種を見ると、ウミタナゴとメバルが通年で出現し、冬季にクジメ、アイナメ、ニジギンボ、夏期にクロダイ、スズキ、マアジ、ナルトビエイ、サヨリが出現し、合計で25種の魚種が確認された。図2は採捕したウミタナゴとメバルの全長を計測した結果であるが、今回、平成15年の調査では当歳魚に加え、1歳魚も見られた。また、2系群のグループが確認でき、施設蛸集魚の成長、大型化も示唆された。ウミタナゴの胃内容物を調べた結果、ヨコエビ類、ワレカラ類や稚貝が主であり、冬季には空胃の個体も蛸集していたことから、施設はウミタナゴの摂餌場所、生息場所となっていることが分かった。

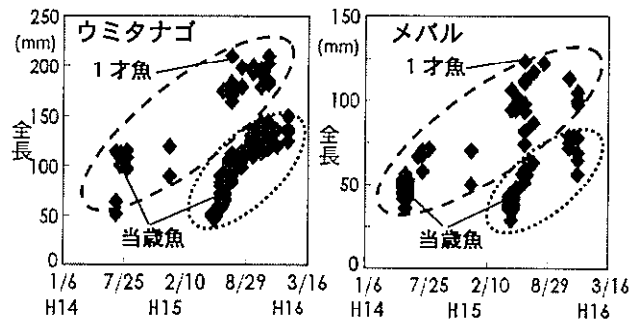


図2 ウミタナゴとメバルの全長の変化

図2は採捕したウミタナゴとメバルの全長を計測した結果であるが、今回、平成15年の調査では当歳魚に加え、1歳魚も見られた。また、2系群のグループが確認でき、施設蛸集魚の成長、大型化も示唆された。ウミタナゴの胃内容物を調べた結果、ヨコエビ類、ワレカラ類や稚貝が主であり、冬季には空胃の個体も蛸集していたことから、施設はウミタナゴの摂餌場所、生息場所となっていることが分かった。

3-3 イガイの堆肥化実験

堆肥製作は約80日を要した。この間の堆肥内温度の推移を見ると、水洗イガイ堆肥では堆肥化3日目に最高温度65℃をピークとして記録し、80日目まで徐々に低下した。イガイ堆肥、硫安堆肥もほぼ同様の温度推移を示したが、チップ堆肥は最高温度45℃と低く、堆肥化に時間を要した。完成した堆肥の成分分析の結果は水洗イガイ堆肥、イガイ堆肥でナトリウム等に顕著な差は無かったが、ナトリウム、カルシウムは通常の硫安堆肥と比べて10倍程度高い値であった。また、ヒ素、カドミウム等の肥料の公定規格も満たしていた。コマツナ栽培試験の結果、今回は平成14年の予備実験で見られた生長初期の塩分の影響も見られず、「水洗イガイ堆肥」、「イガイ堆肥」、「硫安堆肥」、「チップ堆肥」で栽培したコマツナの評価時生体重(g/個体)はそれぞれ、8.7g、6.9g、5.2g、2.5gであり、イガイの堆肥が生育良好であり、肥料効果も高いことが確認できた。

表1 堆肥の肥料成分及び重金属類の分析結果

| 分析項目 | 単位 | 水洗イガイ堆肥 | イガイ堆肥 | 硫安堆肥 | チップ堆肥 | 公定規格* |
|--------|----------|---------|-------|-------|-------|-------|
| 窒素全量 | % | 0.72 | 0.64 | 0.85 | 0.40 | |
| リン酸 | % | 0.06 | 0.06 | 0.07 | 0.04 | |
| 加里 | % | 0.24 | 0.25 | 0.26 | 0.23 | |
| 炭素窒素比 | - | 17 | 20 | 18 | 38 | |
| 石灰全量 | % | 9.4 | 6.4 | 0.76 | 0.79 | |
| 水分含有量 | % | 54.0 | 58.9 | 61.9 | 65.0 | |
| 腐植酸 | % | 4.7 | 3.0 | 3.1 | 2.1 | |
| ヒ素 | μg/g-dry | 1.0 | 1.5 | 0.2 | 0.5 | 50 |
| カドミウム | μg/g-dry | 0.5 | 0.5 | 0.4 | 0.5 | 5 |
| 鉛 | μg/g-dry | 6.4 | 9.3 | 6.3 | 7.2 | 100 |
| 水銀 | μg/g-dry | 0.030 | 0.024 | 0.032 | 0.042 | 2 |
| ナトリウム | % | 0.22 | 0.25 | 0.021 | 0.027 | |
| カルシウム | % | 14 | 10 | 1.4 | 1.8 | |
| カリウム | % | 0.51 | 0.66 | 0.68 | 0.74 | |
| マグネシウム | % | 0.24 | 0.27 | 0.15 | 0.22 | |

*有害成分公定規格・肥料取締法(H12.2.28施行)

4 まとめ

施設は赤潮発生海域において、特にクロロフィルa等の懸濁態物質の除去に有効であること。魚類等の生物の生息環境となり、新たな生物の食物連鎖が構築可能なこと。回収イガイは堆肥化することで、物質循環の促進が実現した。今後、施設の課題として、イガイの脱落による底質汚染、イガイ回収時期の把握、イガイやイガイ堆肥の活用方法等も、さらに検討する計画である。

APPLICATION OF LEACHATE RECIRCULATION LANDFILL TECHNIQUE TO COASTAL LANDFILLS

Yoshio Sakazaki, Hiroshi Inuyama, Takashi Yamada, Toshikazu Oba,
Seichi Ishikawa, Kiwao Kadokami, and Manabu Suzuki

アジア・太平洋埋立会議 (APLAS) (北九州市)
平成16年10月

ABSTRACT

The leachate recirculation semi-aerobic landfill technique is proven to be effective in leachate purification and early stabilization of waste in inland landfills. This technique was experimentally applied to a coastal landfill to evaluate its effectiveness. For use in the experiment, a mini pilot plant was constructed that comprised four lysimeters (1.5W × 1.5D × 3.0H (m)). Two of them (L1 and L2) were packed mainly with domestic waste incineration ash, the other two (L3 and L4) mainly with industrial waste. Seawater was injected in each lysimeter to half the depth of the waste fill, resembling an actual coastal landfill. Lysimeters L2 and L4 were equipped each with a vertical circulation pipe at their mid-height so as to recirculate leachate at the rate of 41 mL/min (five times the daily average precipitation). The experiment was carried out for 34 months, to compare the leachate purification/stabilization performance between the recirculation and non-recirculation lysimeters. The result showed that the total COD, TOC and T-N of leachates from recirculation lysimeter L2 were 20%, 8% and 26%, respectively, of those from non-recirculation lysimeter L1. The same result was obtained for L4 and L3 which were filled mainly with industrial waste.

This result verifies the effectiveness of the leachate recirculation semi-aerobic landfill technique in purifying coastal landfill leachate as well. Based on this result, we have constructed a medium-scale stabilization promoting pilot plant at a coastal landfill final disposal site of Kitakyushu city, aimed at putting this technique to practical use.

INTRODUCTION

Recently, it has been very difficult to secure new sites for inland landfills, due to increasing complaints of surrounding residents about water pollution, inadequate processing etc. Against this background, coastal landfills have come to be the focus of attention. Coastal landfills are situated away from human habitation, and vast sites can be found easily. In addition, since effluent is discharged in the sea,

there is no need for concern about the salt damages of effluent to downstream area. Due to these advantages, it is very likely that coastal landfills constructed by projects with public intervention will become dominant final disposal sites of wastes in future.

At a coastal landfill, however, seawater remains in the landfill, so that the waste fill will become wet, resulting in the following problems: (1) deterioration of landfill leachate quality; (2) slow stabilization of waste; (3) generation of offensive odor substances, such as hydrogen sulfide.

The leachate recirculation semi-aerobic landfill technique⁽¹⁾, developed by Fukuoka University, has a record of overcoming the above problems at inland landfills. With the aim of applying this technique to coastal landfills, we experimentally evaluated the waste stabilization performance of this technique using a mini pilot plant resembling a coastal landfill.

EXPERIMENTAL

Mini Pilot Plant

The mini pilot plant was constructed outdoors on an actual seaside landfill site so that the plant is exposed to natural precipitation (Figures 1 through 3).

The plant was composed of four steel-made lysimeters (1.5W × 1.5D × 3.0H (m)), each provided with a leachate-collecting section in the bottom where cobble stone was laid. Actual waste brought to the coastal landfill was packed in each lysimeter to the height of 2.8 m from the bottom. The top of the waste fill was covered with a 20 cm thick granite soil layer.

Each lysimeter was filled with 900 liters of seawater, to reproduce the anaerobic underwater zone (1.4 m deep) and semi-aerobic above-water zone (1.4 m high) of an actual seaside landfill.

A leachate drainage tube was connected between the bottom of each lysimeter and a 400 L leachate tank. This tube was equipped with a siphon to regulate the leachate water level at 1.4 m in the lysimeter.

A meandering pipe (10 cm I.D.) was installed vertically in the center of each lysimeter, through the waste fill, to serve as gas vent and leachate circulation

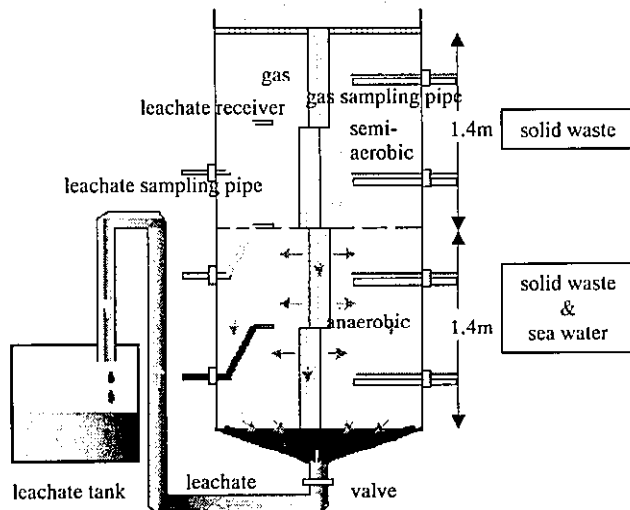


Fig.1 Conventional Landfill Method (L1, L3)

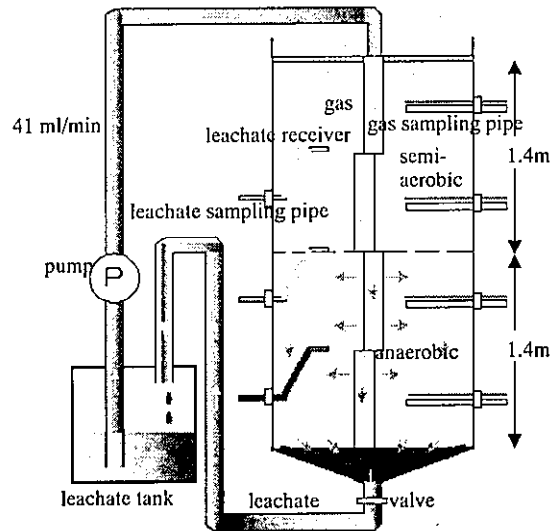


Fig.2 Leachate Recirculation Landfill Method (L2, L4)

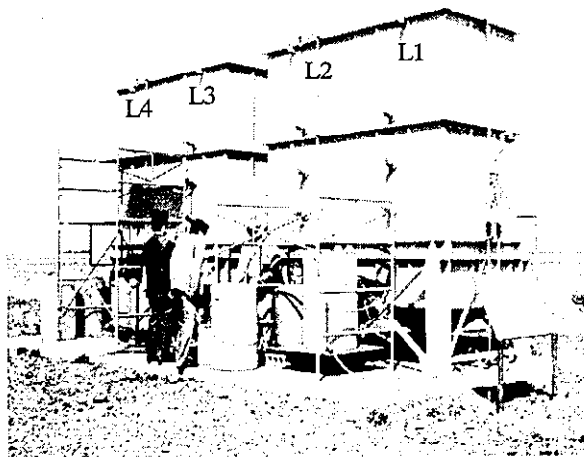


Fig. 3 Mini Pilot Plant

passage. The objective of this meandering structure was to enable sufficient leachate permeation.

Of the four lysimeters, L1 and L3 had the same structure as the conventional coastal landfill system, as shown in Figure 1. L2 and L4 had the same structure as a leachate recirculation landfill system, as shown in Figure 2. That is, leachate discharged from the lysimeter bottom into the leachate tank was pumped and led to the top of the lysimeter, and then allowed to flow downward through the meandering passage, for continuous recirculation. Leachate was circulated at the rate of 41 mL/min (five times the daily average precipitation). Leakage and gas sampling pipes were installed separately at the heights of 60 cm (bottom layer), 140 cm (intermediate layer) and 220 cm (top layer) from the bottom of each lysimeter.

Packed Waste: Table 1 shows the conditions of the waste packed in each lysimeter. To identify the stabilization performance difference depending on the type of packed waste, lysimeters L1 and L2 were packed mainly with domestic waste incineration ash, and L3 and L4 mainly with industrial waste. The components and their percentages in packed waste were the same as those of waste expected to be delivered to actual coastal landfill sites of Kitakyushu city in the future.

Injected Seawater: Table 2 specifies the quality of seawater injected in the lysimeters.

Leachate: Leachate recirculation was stopped one week before sampling leachate. After the amount of leachate collected in the tank was measured, leachate was sampled from the tank, as well as from the bottom (underwater zone), intermediate (zone around the water surface) and top (above-water zone) layers of each lysimeter, through the respective sampling pipes. To study the leachate quality, each sample leachate was analyzed for pH, chemical oxygen demand (COD), total organic carbon (TOC), total nitrogen (T-N), three forms of inorganic nitrogen, chloride ion, sulfate ion, sulfides, total organic halide (TOX), electric conductivity, oxidation-reduction potential, and heavy metals. In addition, qualitative analysis of chemical substances extracted with dichloromethane was carried out using gas chromatography/mass spectroscopy (GC/MS) equipment. These analyses were conducted by the methods in compliance with the JIS testing methods for industrial wastewater (JIS K 0102), the Sewerage Law, and the Japan Ministry of the Environment's notification.

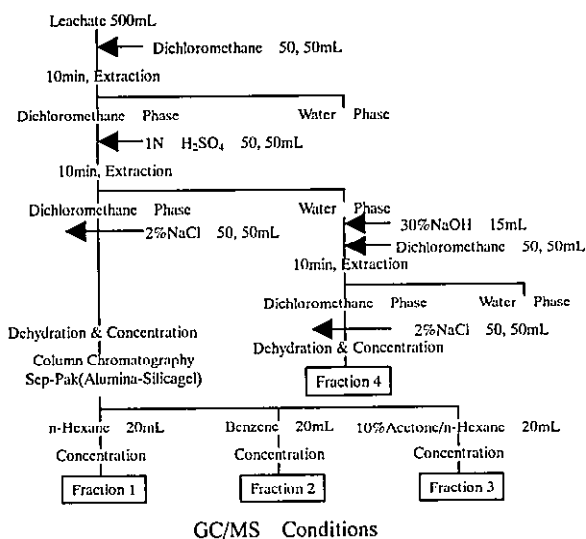
Table.1 Packed Waste Conditions for the M ini Pilot Plant

| | Domestic and industrial waste lysimeter | | Industrial waste lysimeter | |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| | Conventional L1 | Recirculation L2 | Conventional L3 | Recirculation L4 |
| Packed waste weight (t) | 8.47 | | 10.3 | |
| Cover soil (kg) | 150 | | 150 | |
| Weight of unit volume (t/m ³) | 1.28 | | 1.55 | |
| Packed percentage (wt%) | Debris | 30 | 40 | |
| | Domestic waste ashes | 40 | ----- | |
| | Shredded incombustibles | 15 | ----- | |
| | Industrial sludge | 10 | 30 | |
| | Industrial waste ashes | 5 | 20 | |
| | slag | ----- | 10 | |
| Quantity of recirculation leachate (mL/min) | 0 | 41 | 0 | 41 |

Table.2 Quality of Seawater Injected in Lysimeters

| | pH | SS | COD _{Mn} | TOC | T-N | NH ₄ ⁺ -N | NO ₂ ⁻ -N | NO ₃ ⁻ -N | EC | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ |
|-------|------|-----|-------------------|-----|------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------|-----------------|-------------------------------|
| Conc. | 8.09 | 4.2 | 1.9 | 1.4 | 0.27 | 0.01 | 0.04 | 0.12 | 49,000 | 18,500 | 2,620 |

* Unit : EC = μ s/cm, pH = no unit , others = mg/L



| | |
|-------------------|-----------------------------------|
| GC/MS : | HEWLETT 5890 II / JEOL Automass |
| Column : | J&W DB-5MS 0.25mm × 30m × 0.25 μm |
| Column eTemp. : | 40°C(3min)-10°C/min-280°C(5min) |
| Injection Temp. : | 260°C |
| Carrier Gas : | He |
| Source Temp. : | 250°C |
| Interface Temp. : | 260°C |

Fig.4 Process Flow for Chemical Substance Analysis

Figure 4 shows the specific flow for the qualitative

analysis of chemical substances in leachate. Dichloromethane was added to 500 mL of sample leachate to obtain extracts, which were controlled in pH for division into acid, neutral and basic components. The acid and neutral components were then fractionated by a Sep-Pack column chromatograph that uses alumina and silica gel as adsorbents. Each fraction was dehydrated and concentrated using a rotary evaporator, and then subjected to GC/MS analysis. The library search system installed in the GC/MS equipment was used to identify chemical substances.

Generated Gas: Gas generated in each lysimeter was analyzed monthly. A detector tube was used to identify hydrogen sulfide, ammonia, acetaldehyde, trimethylamine and hydrogen. A gas chromatograph-thermal conductivity detector (GC-TCD) was used to identify oxygen, nitrogen, methane, and carbon dioxide.

Dissolution Test: At 39 months after the start of the experiment, the waste fill was bored to perform dissolution testing and to measure the moisture content and the ignition loss. In dissolution testing, the waste was analyzed for pH, COD, TOC, T-N,

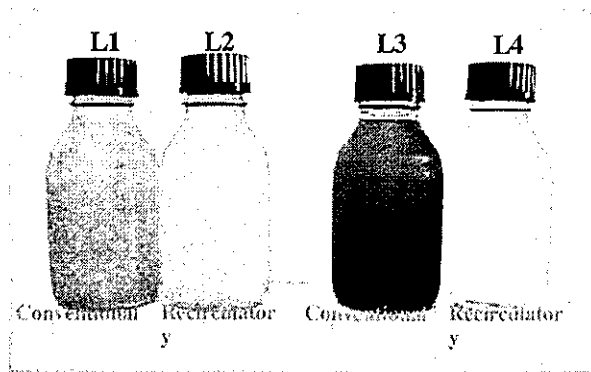


Fig. 5 Leachate (8 Months)

three forms of inorganic nitrogen, chloride ion, sulfate ion, electric conductivity, oxidation-reduction potential, and heavy metals.

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of Leachate Recirculation Landfill Technique on Leachate Quality

Leachate Appearance, Dissolved Quantity of Each Component, and Cumulative Leachate Quantity:

Figures 5 and 6 show the appearance of leachate sampled from each of the four lysimeters, at 8 months and 25 months, respectively, into the experiment. The leachate from the recirculation lysimeters was less colored and more transparent than that from the non-recirculation lysimeters.

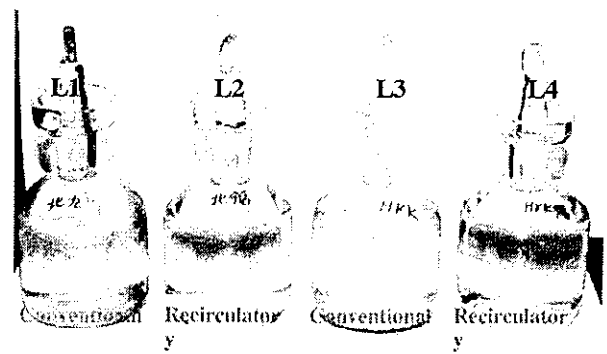


Fig. 6 Leachate (25 Months)

Table 3 shows the cumulative dissolved quantity of each leachate component, calculated from the cumulative quantity of leachate from each lysimeter and the component concentration in the leachate at 34 months into the experiment. The cumulative quantities of leachates from the recirculation lysimeters were 22.5% (for domestic waste lysimeter) and 8.3% (for industrial waste lysimeter) of those from the non-recirculation lysimeters, due to evaporation in wind and sunshine. The concentrations of leachate components, such as COD, TOC and T-N, were also far lower for the recirculation lysimeters than for the non-recirculation lysimeters; the cumulative dissolved quantities of components were about 52% to 92% of those for the non-recirculation lysimeters.

Table.3 Concentration and Cumulative Dissolved Quantity of Each Component in Leachate at 34 Months into the Experiment

| | Domestic and industrial waste lysimeter | | Decrease Percentage (%) | Industrial waste lysimeter | | Decrease Percentage (%) |
|---------------------------------|---|-------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------|-------------------------|
| | L1 | L2 | | L3 | L4 | |
| COD | 1,334 (231) | 263 (38.4) | 80.3 | 606 (165) | 171 (24.1) | 71.8 |
| TOC | 4,185 (182.5) | 349 (59.2) | 91.7 | 425 (81.8) | 203 (31.3) | 52.2 |
| T-N | 234 (30.0) | 60 (8.5) | 74.4 | 162 (22.2) | 38 (5.5) | 76.5 |
| NH ₄ ⁺ -N | 173 (7.92) | 52 (1.17) | 69.9 | 98 (0.42) | 15 (1.36) | 84.7 |
| Cl ⁻ | 67,191 (1,476) | 44,599 (6,494) | 33.6 | 28,408 (1,238) | 19,124 (3,432) | 32.7 |
| SO ₄ ²⁻ | 5,487 (2,090) | 4,788 (1,371) | 18.2 | 8,964 (1,679) | 9,633 (2,643) | -7.5 |
| TOX | 9.4 (0.562) | 3.4 (0.478) | 63.8 | 1.4 (0.567) | 1.1 (0.697) | 21.4 |
| Cumulative Leachate Quantity | 3,798 L | 2,945 L | 22.5 | 2,715 L | 2,489 L | 8.3 |

The upper bold numeral in each box denotes the cumulative dissolved quantity of component in grams; the lower parenthesized numeral denotes the concentration of each component in mg/L. Each decrease percentage value assumes the dissolved quantity and leachate quantity from the non-recirculation lysimeters to be 100.

These results indicate that the leachate recirculation landfill technique has multiplier effects of substantial decrease in the concentration of each leachate component, and decrease in the total leachate quantity, compared with the conventional non-recirculation technique. It is expected therefore that the application of this recirculation technique to an actual seaside landfill will reduce the load on a leachate treatment facility. The abovementioned results also imply the effectiveness of this technique in removing organic and nitrogen components from seaside landfills as from inland landfills, enabling early purification of leachate.

Decomposition Behavior of Organic Components:

The time-dependent change in the COD and TOC concentrations of leachate is shown in Figure 7, for each lysimeter.

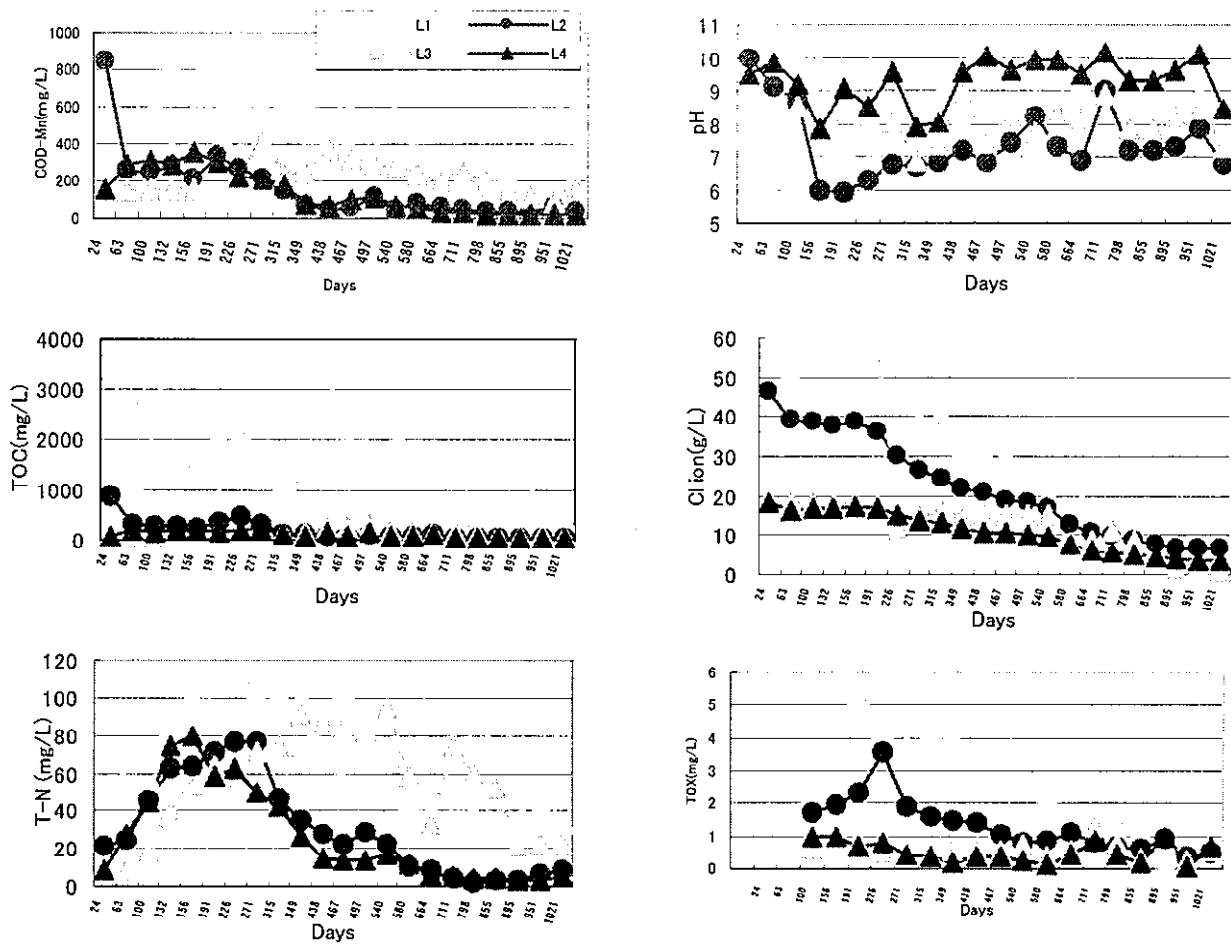


Fig.7 Time-dependent Change in Leachate Quality

Comparison is made first with focus on lysimeters L1 and L2. For lysimeter L2 (recirculation), the COD concentration decreased sharply from 842 to 254 mg/L, and the TOC concentration from 870 to 332 mg/L, over a short period of approximately 60 days of the experiment. This sharp reduction in the COD and TOC concentrations during the early stage is the most important characteristic of the recirculation lysimeter. After this initial rapid decrease, these concentrations continued to decrease until the end of the experiment. For lysimeter L1 (conventional non-recirculation), on the other hand, the COD concentration, which was high at the beginning due to initial scrubbing, remained high for a long period of time, followed by gradual decrease. The TOC concentration decreased in summer, after 271 days of the experiment, then increased toward winter, and showed a decreasing trend until the end of the experiment.

What about the COD and TOC concentrations for lysimeters L3 and L4? Until 226 days into the experiment, both COD and TOC concentrations were higher for lysimeter L4 (recirculation) than for L3

(non-recirculation). After that, however, these concentrations decreased faster and become lower for L4 than for L3.

We examined the COD and TOC concentrations of leachates from the top, intermediate and bottom layers of each lysimeter. For all lysimeters, the leachate COD and TOC concentrations were higher in the order of bottom, intermediate and top layers. That is, COD and TOC components scrubbed from upper layers were accumulated in lower layers. For the recirculation lysimeters, the difference in COD and TOC concentrations between the top and bottom layer leachates was small, indicating that leachate recirculation is effective in making leachate COD and TOC concentrations uniform at all depths of the waste fill. This characteristic is expected to help minimize dissolution of various polluting components from the waste fill and to suppress fluctuation of physiochemical and microbial environments, thereby ensuring stable and uniform microbial activity for waste decomposition and stabilization.

Decomposition Behavior of Nitrogen Components:

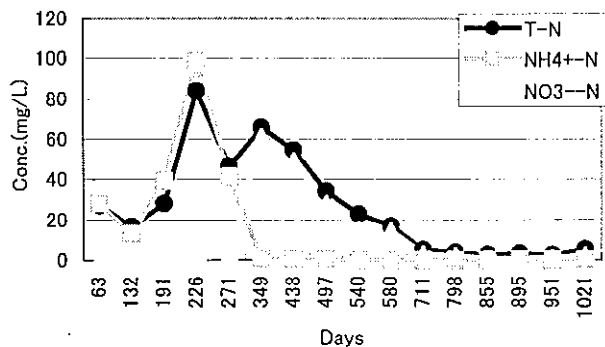


Fig.8 Time-dependent Change in Nitrogen Concentrations of Leachate from L2 Top Layer

Ammonium nitrogen ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) was the main form of inorganic nitrogen present in the leachate from each lysimeter. For recirculation lysimeters L2 and L4, the $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration increased gradually during the early stage of the experiment, due to the scrubbing. For lysimeter L2, the concentration decreased sharply in summer, after 271 days of the experiment, when microbial activity is high. For lysimeter L4, after dilution by precipitation during the rainy season, which began at 191 days into the experiment, the $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration showed a similar sharp drop trend as for L2. After this sudden decrease, the $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration decreased gradually for both L2 and L4.

For the non-recirculation lysimeters L1 and L3, the ammonium nitrogen concentration remained high at 90 to 100 mg/L for about 540 days into the experiment. It began to decrease during the second summer, increased during the second winter, and then continued decreasing until the end of the experiment.

For recirculation lysimeters, while the COD and TOC concentrations decreased sharply in about 60 days as mentioned earlier, the T-N concentration began to decrease at 191 to 271 days into the experiment. This is presumably due to the difference in the proliferation rate of nitrogen-decomposing bacteria; organic-carbon-oxidizing bacteria proliferate faster than nitrifying bacteria. Like COD and TOC, the leachate T-N and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentrations were higher in the order of bottom, intermediate and top layers, for all lysimeters. The difference in these nitrogen component concentrations between the top and bottom layer leachates was also small for the recirculation lysimeters, verifying the effectiveness of leachate recirculation in making the nitrogen concentrations uniform at all depths of the waste fill.

Figure 8 shows the time-dependent change in T-N, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{NO}_3^-\text{-N}$ concentrations of the leachate from the top layer of recirculation lysimeter L2. The $\text{NH}_4^+\text{-N}$ component accounted for virtually all T-N in

the top-layer leachate until 271 days into the experiment. After this, however, as the $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration decreased suddenly, $\text{NH}_3^-\text{-N}$ became the main nitrogen component of leachate. This is presumably due to the following mechanism. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ is dissolved from the waste decomposed in the lysimeter. In recirculation flow, the dissolved $\text{NH}_4^+\text{-N}$ component enters the semi-aerobic top layer, where it is nitrified by the nitrifying bacteria to become $\text{NH}_3^-\text{-N}$, which flows downward into lower layers where it is denitrified by anaerobic bacteria. The top-layer leachate of recirculation lysimeter L4 also showed a similar trend of nitrogen decomposition behavior.

Chemical Substances in Leachate: The number of chemical substances detected in early leachate from L1 and L2 was 176, and that from L3 and L4 was 130. Tentative chemical-substance identification using the library search system installed in the GC/MS equipment revealed the following.

(1) Of the chemical substances in the leachate from L1 and L2, 50% were aliphatic, 27% were aromatic, 16% were cyclic aliphatic, and 7% were other substances.

(2) Of the chemical substances in the leachate from L3 and L4, 57% were aliphatic, 20% were aromatic, 18% were cyclic aliphatic, and 5% were other substances.

Cyclic compounds, such as cyclic aliphatic and aromatic substances, and oxygen- and nitrogen-containing compounds, which are thought to have come from the domestic waste incineration ash, were contained in larger percents in the leachate from L1 and L2 than in the leachate from L3 and L4.

For non-recirculation lysimeters L1 and L3, the leachate TOC and TOX concentrations showed an increasing or plateau trend throughout the experiment period, as indicated in Figure 7. In contrast, those for recirculation lysimeters L2 and L4 showed a gradual decrease. At 15 months into the experiment, the leachate TOC concentrations for L2 and L4 were 4% and 35%, respectively, of those for L1 and L3, the leachate TOX concentrations for L2 and L4 being 24% and 69%, respectively, of those for L1 and L3. Change in chemical substance concentrations mostly complied with this trend, as indicated by the time-dependent change in total ion chromatogram (TIC) (see Figure 9). For L1, the number of TIC peaks and their height gradually increased until 226 days into the experiment. At 349 days into the experiment, however, the number of peaks decreased unlike the TOC and TOX concentration trend. For L2, on the other hand, the number of TIC peaks decreased until 156 days into the experiment. Although new peaks appeared after 226 days of the experiment, they also decreased gradually thereafter.

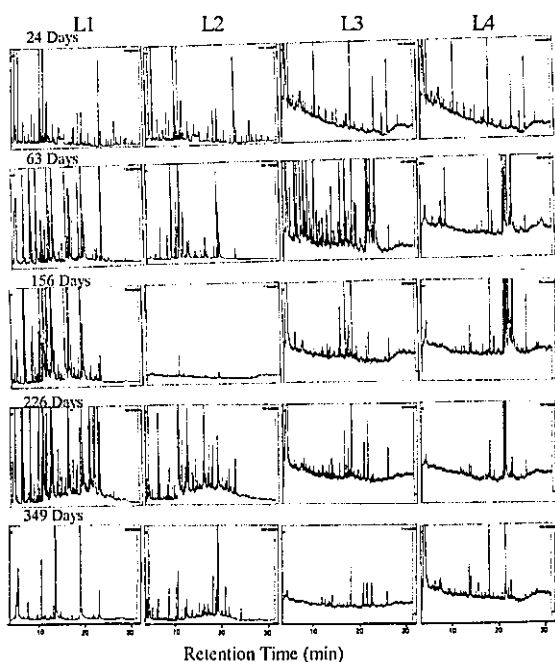


Fig.9 Time-dependent Change in Total Ion Chromatogram(TIC)

For L3, the number of peaks and their height increased until 63 days into the experiment, but showed a gradual decrease thereafter like the TOC and TOX concentration trend. For L4, some peaks disappeared at 63 days into the experiment, but some new peaks appeared, including those for bisphenol etc. The number of peaks decreased gradually thereafter, though at a slower rate than for L3. This phenomenon suggests that bisphenol and other chemical substances whose peaks appeared in the later stage are slow in decomposition but fast in dissolution.

The abovementioned change in TIC peaks verifies the effectiveness of the recirculation lysimeters in removing chemical substances as well from the leachate. However, it is not clear whether the difference in the TIC peak behavior among these lysimeters is attributable to the difference in dissolution rate or decomposition rate of each chemical substance or to newly generated decomposition products. Identification and quantification of each peak are necessary to determine the cause.

Heavy Metals: Pb and Zn (amphoteric metals) were detected in the high-pH leachate during the early stage of the experiment, and in the leachate after 664 to 711 days of the experiment when pH value was high.

Fe and Mn are known to be dissolved in the form of divalent cation in a reducing atmosphere. The dissolved quantities of these metals peaked twice:

immediately after start of the experiment and during the first summer when microbial decomposition is presumed to be active. Presumably, the atmosphere in each lysimeter during these periods was a reducing atmosphere, with a low oxidation-reduction potential.

Chloride Ion

Figure 7 also shows the time-dependent change in the leachate chloride ion concentration for each lysimeter. For L1 and L3, the chloride ion concentration increased rapidly immediately after start of the experiment, due to dissolution from the waste, and decreased sharply during the rainy season and subsequent summer, due to dilution by precipitation. For L2 and L4, in contrast, the leachate chloride ion concentration constantly showed a gradual decrease, verifying the "buffering effect" of the recirculation lysimeters.

The changing pattern of electric conductivity closely resembled that of chloride ion concentration, indicating that the electric conductivity varies depending on the chloride ion behavior.

Measurement of Gases Generated from Waste

Gases generated in each lysimeter were measured using a detector tube. Ammonia, acetaldehyde and trimethylamine were detected in the quantities ranging from several to a hundred and several tens of ppm, in the intermediate and bottom layers of L3 until 315 days into the experiment, and in the intermediate layer of L4 until 156 days into the experiment. Hydrogen sulfide was identified in the intermediate and bottom layers of L2 after 951 days of the experiment, and in the bottom layer of L3 after 798 to 951 days of the experiment.

GC-TCD analysis was carried out to measure gases in each lysimeter. The analysis revealed 1% or lower methane in the top, intermediate and bottom layers of all lysimeters. The oxygen concentration in the recirculation lysimeters remained 15% or higher even in the bottom layer when measured after one year of the experiment, compared with less than 15% in the non-recirculation lysimeters. This indicates that landfill leachate can be fed with oxygen while it is circulated through the waste fill.

Dissolution Test of Waste Fill

Dissolution test was carried out in all four lysimeters at 39 months after start of the experiment, to compare the purification/stabilization performance between recirculation and non-recirculation lysimeters. The results were as follows.

(1) The chloride ion concentration in the recirculation lysimeters ranged from 40 to 300 mg/L, compared with 10 to 60 mg/L in the non-recirculation lysimeters.

(2) In all lysimeters, the COD concentration in the

bottom layer was nearly four times that in the top layer, indicating the tendency of COD accumulating in lower layers.

(3) In the non-recirculation lysimeters, the NO_3^- -N concentration in the top and intermediate layers was around 0.5 mg/L, nearly six times that in the bottom layer, implying that nitrification occurred in the top and intermediate layers.

No other substantial difference was observed between the recirculation and non-recirculation lysimeters.

CONCLUSIONS

The leachate recirculation semi-aerobic landfill technique is proven to be effective in leachate purification and waste stabilization for inland landfills. To study the applicability of this technique to seaside landfills, we carried out experiment using a demonstration-scale mini pilot plant. The experiment revealed the following.

1. This technique can decompose and remove organic and nitrogen components, thereby purifying the leachate early.
2. This technique can maintain uniform and stable physiochemical and microbial environments in landfill waste.

These findings have led us to conclude that the leachate recirculation semi-aerobic landfill technique is effectively applicable to coastal landfills.

We have constructed a medium-scale stabilization promoting pilot plant adopting this technique, at a coastal landfill site of Kitakyushu city, in an attempt to putting this technique to practical use. For the detail of this plant, refer to our report entitled "Treatment of Leachate and Stabilization by Use of Wastes."

ACKNOWLEDGMENT

The present study was conducted jointly with Hibikinada Development Co., Ltd., and the Hydraulic and Sanitary Engineering Laboratory, Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering of Fukuoka University. We would like to express our deep gratitude to the staff of these organizations who gave their cooperation to our study.

REFERENCES

- (1) Takayuki Shimaoka et al., (1996) "Numerical Simulation of Self-purification Capacity in a Recirculatory Semi-aerobic Landfill Layer with Solid Waste," Journal of the Japan Society of Waste Management Experts, vol. 7, No. 5, pp. 234-243
- (2) Yuzo Inoue, Toshikazu Oba et al., (2003) "Demonstration Model Experiment of Leachate Recirculation Stabilization Promoting Technology for Application to Seaside Landfill Sites," Fiscal 2002 Scientific Research Report on Waste Treatment etc.,

pp. 49-80

(3) Seiichi Ishikawa et al., (2001) "Dissolution and Decomposition Behavior of Chemical Substances in Recirculation Semi-aerobic Landfill System," Proceedings of the 12th Annual Conference of the Japan Society of Waste Management Experts II, pp. 1005-1007

(4) Yoshio Sakazaki et al., (2001) "Leachate Purification Mechanism of Recirculation Semi-aerobic Coastal Landfill System," Proceedings of the 12th Annual Conference of the Japan Society of Waste Management Experts II, pp. 1002-1004