

TREATMENT OF LEACHATE AND STABILIZATION BY USE OF WASTES

Takao koezuka, Toshikazu Oba, Yoshio Sakazaki, Hiroshi Inuyama,
Takashi Yamada, 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 early improvement of inland-landfill leachate quality. After experimentally verifying the applicability of this technique to coastal landfills, we constructed an experimental "leachate aeration-recirculation-infiltration" type stabilization-promoting plant that applied this technique at an actual coastal landfill site, in an attempt to verify its effectiveness in leachate purification. Waste concrete and slag were used as the main construction materials of this experimental plant; from among various candidate construction materials subjected to the testing of long-term recirculation of leachate taken from the coastal landfill site, these materials were selected as the most suitable materials that would not aggravate leachate quality and were expected to reduce the total nitrogen concentration in leachate.

The leachate pond of this coastal landfill contains a high concentration of salt, due to the salt content of residual seawater and the salt elution from domestic waste incineration ash which is the main waste in this landfill. As an experiment, the salty leachate (containing contaminated residual seawater) from this leachate pond was aerated and recirculated in the experimental plant. As a result, oxygen was supplied to the leachate. In addition, a biofilm formed on the filter bed of the plant at around four months into the experiment, beginning to decompose organic components, despite the high salt concentration of the leachate. Furthermore, the total sulfide, which normally is produced in a hypoxic leachate pond during summer decreased, and the dark red leachate was decolored.

These results show that the technique can effectively purify the landfill leachate, due to the self-purification capability of the waste fill itself, as well as the decomposition action of bacteria generated in the landfill.

INTRODUCTION

In Kitakyushu city and other densely populated urban

cities in Japan, it is difficult to secure inland landfill sites. For this reason, construction of coastal landfills has been increasing. The coastal landfill sites now operated by Kitakyushu city are 573,800 m² in total area, and 7,150,000 m³ in total burial capacity.

A coastal landfill differs in the following four points from an inland landfill:

- (1) It is virtually impossible to completely remove residual seawater from the landfill site before installing leachate collection/drainage pipes in the landfill bottom.
- (2) It is impossible to smoothen and compact the waste surface under the sea, and provision of proper cover soil is also difficult.
- (3) Since the waste is under the sea where the environment is anaerobic, chemical oxygen demand (COD) and total nitrogen (T-N) linger at high concentrations in the waste, resulting in slow stabilization of the waste.
- (4) Near the end of landfill life, offensive-smelling substances, such as hydrogen sulfide and methylmercaptan, tend to be generated in the leachate pond.

Because of these problems, coastal landfills require special landfilling technique and maintenance methods. Various techniques have been proposed, but none of them have succeeded in solving the above problems. The immediate task required is to develop a method of increasing the aerobic area in the above-water waste fill layer (Japan Waste Management Association, 1989).

The leachate recirculation semi-aerobic landfill technique has been verified to be effective in early purification of leachate from inland landfills (Shimaoka et al., 1993). In this technique, leachate from a semi-aerobic landfill site is returned to the landfill. Utilizing the self-purification capability of waste fill, this technique improves the leachate quality within the landfill and stabilizes the waste. We constructed a large-scale model of a coastal landfill, to carry out an experiment on the applicability of the leachate recirculation semi-aerobic landfill technique

to coastal landfills. The experiment revealed that this technique is effective in removing organic, nitrogen and other polluting components from coastal-landfill leachate as from inland-landfill leachate (Ishikawa, Sakazaki et al., 2001; Inoue, Oba et al., 2003).

Based on this result, we constructed an experimental "leachate aeration-recirculation-infiltration" stabilization-promoting plant (hereinafter referred to simply as the "aeration-recirculation-infiltration plant") at an actual coastal landfill site. This plant is designed to improve the leachate quality by aerating leachate to increase the dissolved oxygen content and by returning the leachate to the waste fill for recirculation and infiltration. The ultimate objective is to promote waste stabilization in the landfill. Low construction and operation costs and easy maintenance are essential requirements for practical operation of this plant. To meet these requirements, we had decided to use waste materials as main construction materials. After testing various possible construction materials regarding their leachate quality improving features, such as adsorption and filtration, waste concrete and slag were found to be the most suitable construction materials.

The plant thus constructed using these waste materials was operated continuously for 323 days, during which we measured the time-dependent change in the quality of leachate sampled from the leachate pond, to evaluate the leachate purification performance of the plant.

EXPERIMENTAL

Overview of the Seaside Landfill Site: Figure 1 shows the coastal landfill site at which our experiments were conducted. This landfill site is controlled type, and is situated in the northern waterfront area of Wakamatsu-ward, Kitakyushu city. Domestic wastes mainly in the form of incineration ash from municipal garbage incinerators, and industrial wastes, such as solidified shredder dust, burnt residue and sludge, are disposed of by burial in this site. Our test field is located in this landfill site. At this landfill site, we experimentally studied the stabilization promoting capability of the leachate pond (approximately 230,000 m³ in capacity) and the waste fill in the back of the pond.

Structure of Aeration-Recirculation-Infiltration Plant: Figures 2 and 3 show the main facilities of our experimental aeration-recirculation-filtration plant. This plant is constructed mainly of slag ballast and waste concrete cobble stone obtained by crushing the breakwater that had been removed before constructing the landfill site. The plant scale is 10 m in width, 30 m in flow length, and 300 m² in filter bed area. In

the waste fill layer under the plant, three 1.2 deep, 15 m long trenches are excavated at right angles to the flow direction. Two pumps are installed each in the leachate pond and in the driving channel. Each pump is connected with a perforated PVC pipe (20 cm I.D.) with closed end, so that pumped leachate is sprayed through the perforations. The sprayed leachate is aerated and fed with dissolved oxygen. Two infiltration pipes each connected with three perforated vertical PVC pipes (20 cm I.D.) are installed in the underground, enabling aerated leachate to flow downward, under the potential energy (hydraulic head), into two of the three underground trenches. As a result, leachate can penetrate into the waste fill thereby increasing the aerobic area. This will enhance the microbial activity in the waste fill. Perforated collecting pipe (20 cm I.D.) also made of PVC is installed in the remaining underground trench. All these underground infiltration/collecting pipes have an open end, enabling leachate passing through these pipes to flow into the driving channel that leads to a water treatment facility.

Plant Operating Condition and Leachate Sampling:

Figure 4 shows the plant operating condition and leachate sampling points. Using No. 1 lift pump installed at a depth of approximately 3 m in the leachate pond, leachate was pumped at a rate of about 5 m³/min (7,200 m³/day), and sprayed through No. 1 perforated PVC pipe, for aeration. Part of the pumped leachate was then allowed to flow down naturally along the gradual slope on which waste concrete cobble stone is laid. The rest of the leachate was passed through the underground infiltration pipes to fall onto the driving channel. Leachate was aerated during this natural falling process as well. Then, using No. 2 lift pump installed in the driving channel, leachate was pumped at a rate of about 5 m³/min (7,200 m³/day), and sprayed through No. 2 perforated PVC pipe, for aeration and recirculation. During this operation process, some leachate was returned directly to the leachate pond, some flowing through the underground infiltration pipes and collecting pipe to the driving channel, some flowing through the driving channel back to the leachate pond, some flowing to the water treatment facility. The plant is designed so that leachate cannot flow directly from the leachate pond to the driving channel. The flow rate of each of the above leachate lines is shown in Figure 4.

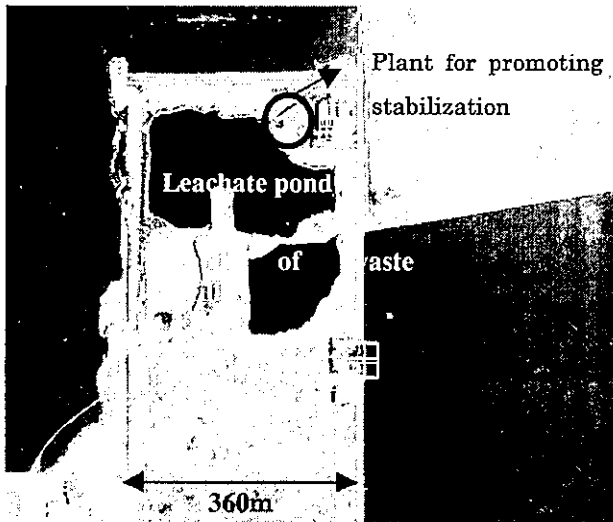


FIG.1 Landfill Site of Kitakyushu City

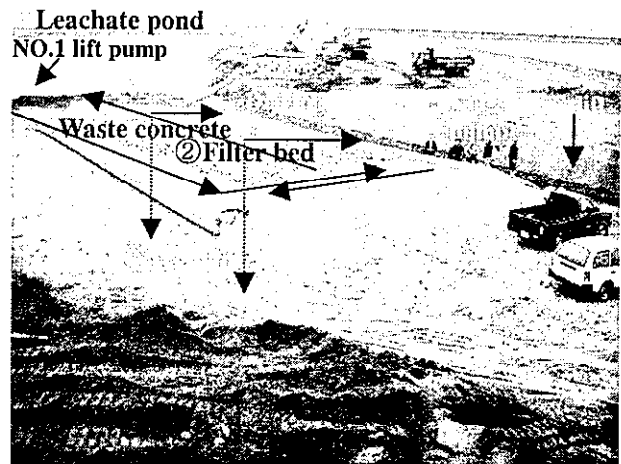


FIG.2 Stabilization Promoting Pilot Plant



FIG.3 Structure of Aeration System, Filter Bed and Trench

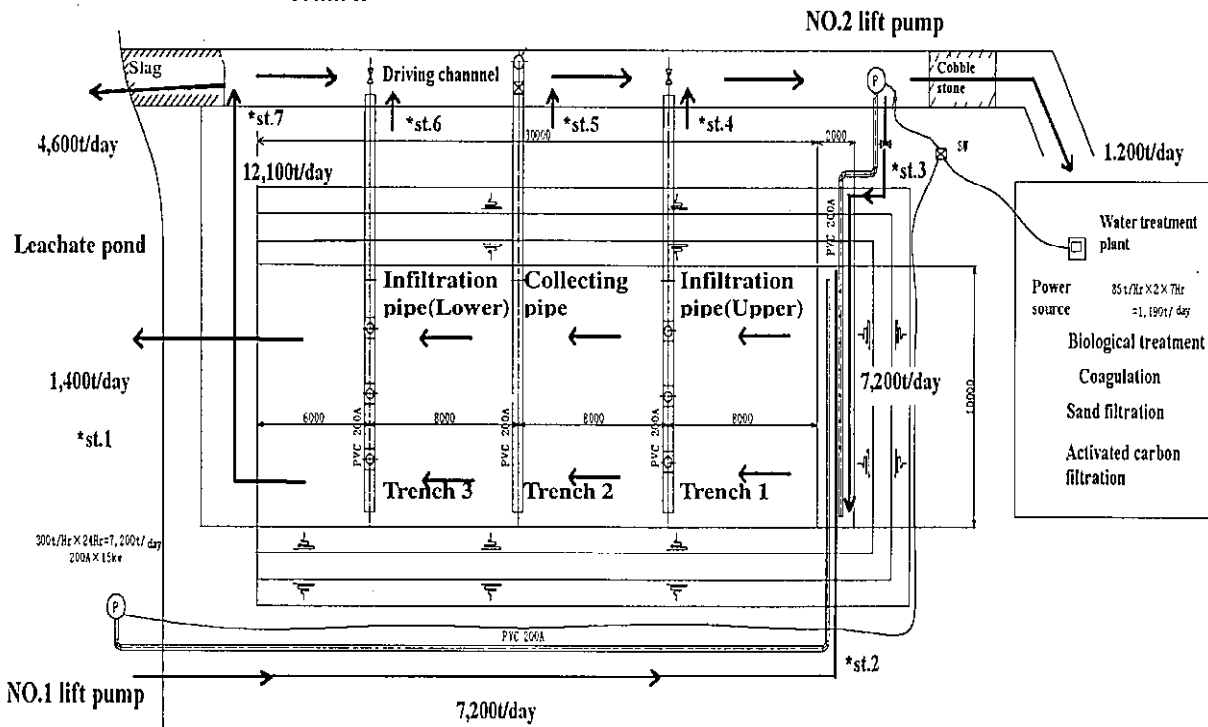


FIG.4 Operation condition and sampling point

This experimental plant was operated continuously for 323 days, from January 15, 2003 until December 2, 2003. Leachate was sampled at seven points (St. 1 to St. 7) shown in Figure 4. Each leachate sample was analyzed for pH, COD, total organic carbon (TOC), oxidation-reduction potential, dissolved oxygen, electric conductivity, total nitrogen (T-N), NH₄-N, NO₂+NO₃-N, total phosphate (T-P), chloride ion, sulfate ion, heavy metals etc., to determine change in leachate quality. The analysis was carried out by the method in accordance with the JIS testing methods for industrial wastewater (JIS K 0102). Leachate pumped with No. 1 lift pump from the leachate pond was used as a control.

RESULTS AND DISCUSSION

Leachate Purification Capability of Aeration-Recirculation-Infiltration Plant

Time-dependent Change in Filter Bed Surface Condition and Biota: Figure 5 shows the filter bed surface condition and biota on the bed surface, observed at different times during the experimental plant operation period. In mid-May 2003, at four months into the plant operation, a green biofilm was observed on the waste-concrete-made filter bed surface. Microscopic examination of the biofilm showed the presence of various microorganisms, such as bacteria, Diatom, Ciliate (Gymnostomatida and Hypotrichida), Nematoda, large ameba, and Cyanophyta. There was a large amount of rainfall during the period between mid-June and mid-July in 2003, and leachate pumped from the leachate pond was colored dark red from early July until late July. Microscopic examination of the leachate suggested that the proliferation of *Thiocapsa Reseopersicina* might be the cause of this coloration. In this period, there was a tendency that the green biofilm turned white. There was another noteworthy phenomenon observed during the same period; while the leachate pumped from the leachate pond was dark red, the leachate pumped from the driving channel and sprayed through No. 2 perforated PVC pipe was not, as shown in Figure 6. After this, both the leachate pumped from the leachate pump and the biofilm turned back to green in mid-August to mid-September, the period during which the leachate temperature and biological activity were assumed to be the highest in the year. As an evidence to support this assumption, *Vorticella* (Ciliate Peritrichida) which is reported to be observed when microbial decomposition is active (Chigusa, 1996; Sudo and Inamori, 1983) was observed in the biofilm and the leachate. The growth of water mold fouling was also conspicuous. Then in early October when the leachate temperature began to decrease, the

leachate pumped from the leachate pond was colored dark red again. Presumably, as the leachate pond temperature lowered, the pond shifted from the stratification period to the circulation period, so that sulfides formed in the anoxic lower layer moved up to the upper layer of the pond. When the plant operation was stopped temporarily in December, a yellowish white film was formed on the filter bed. This film was dried and subjected to energy dispersive X-ray spectrometry, which revealed the presence of Al, Si, S, K, Ca, Ti and Fe, as shown in Figure 7.

During the summer season, following the heavy rain in July, the leachate pumped from the leachate pump became dark red, as mentioned earlier, due to proliferation of *Thiocapsa Reseopersicina* which oxidized hydrogen sulfide in the oxidation-reduction boundary in the pond. Presumably, rainwater with low salt content stayed on the pond surface, so that the total sulfide concentration increased in the anoxic lower layer, causing the growth of *Thiocapsa Reseopersicina*. However, the dark red leachate was decolorized as a result of treatment by this plant. We consider that as dissolved oxygen was supplied to the leachate during aeration, growth of anaerobic *Thiocapsa Reseopersicina* was suppressed, causing the leachate to be decolorized.

Leachate color turns dark red when its total-sulfide content has been decomposed to sulfur through oxidation by *Thiocapsa Reseopersicina*. Such severely colored leachate may not be allowed to be discharged into public waters. However, if the abovementioned function of the plant is used, the leachate can be decolorized through the aeration process and discharged into public waters.

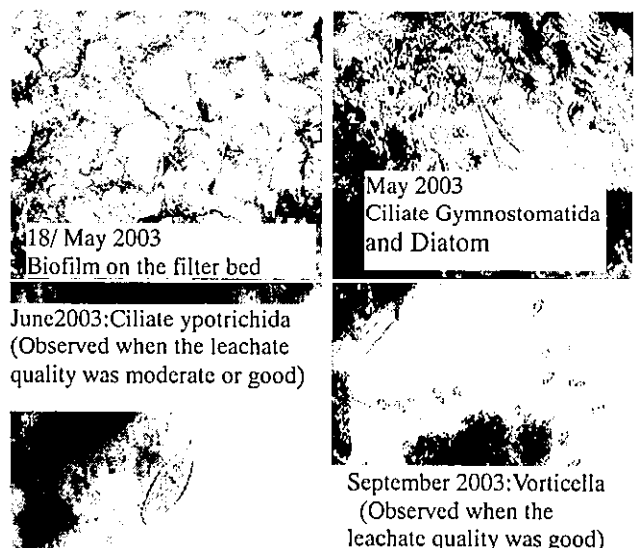


Fig. 5 Microorganisms Observed on the Filter Bed

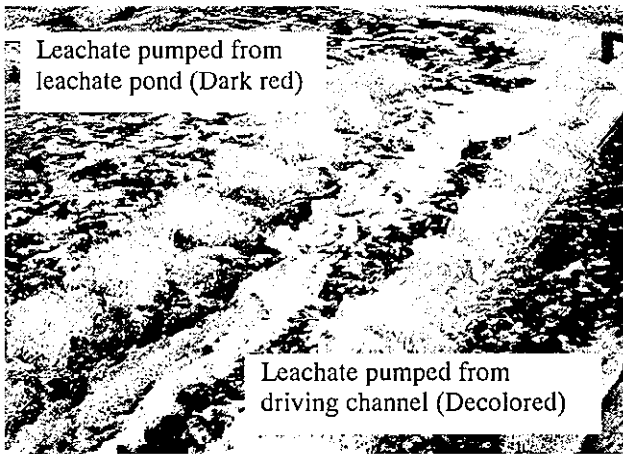


Fig. 6 Coloring and Decoloring by *Thiocapsa Reseopersicina*

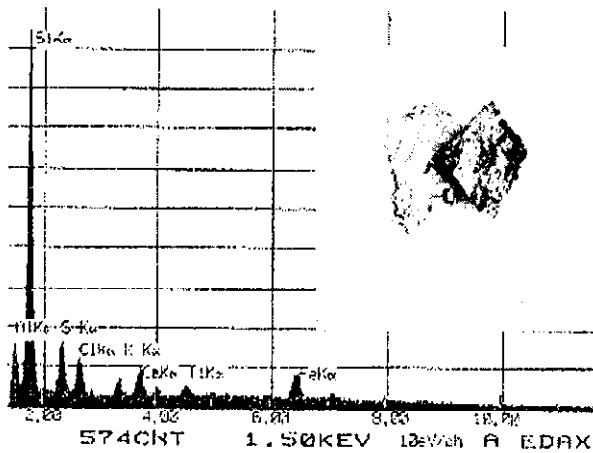


Fig. 7 Energy Dispersive X-ray Spectrometry of Film Formed on the Filter Bed

Supply of Dissolved Oxygen by Aeration: Figure 8 shows the time-dependent change in the dissolved oxygen supplied by aeration. The dissolved oxygen concentration of the control leachate was 7 mg/L in January when the experiment was started. The concentration kept on decreasing to below 0.2 mg/L, a virtually anoxic level, by June. However, by spraying this control leachate through the two perforated PVC pipes and allowing the leachate to fall down to the driving channel under the hydraulic head, the plant was able to aerate the leachate and supply about 1.5 to 5 mg/L of dissolved oxygen to it. Figure 9 shows the time-dependent change in oxidation-reduction potential.

Behavior of Organic Components: Figures 10 and 11 show the time-dependent change in COD and TOD concentrations. In July until November, the COD concentration of the leachate pumped from the driving channel was about 10 mg/L lower than that of the control leachate. The TOC concentration of the leachate pumped from the driving channel began to

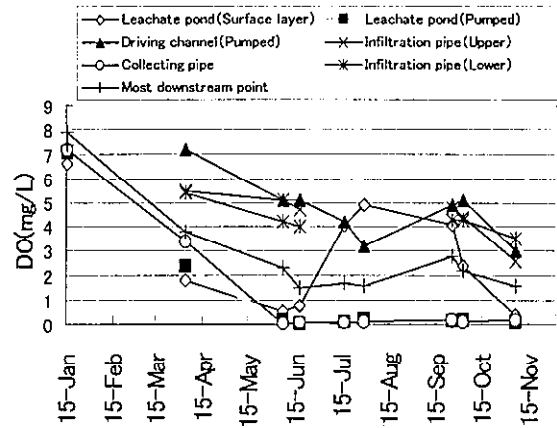


FIG. 8 Dissolved oxygen

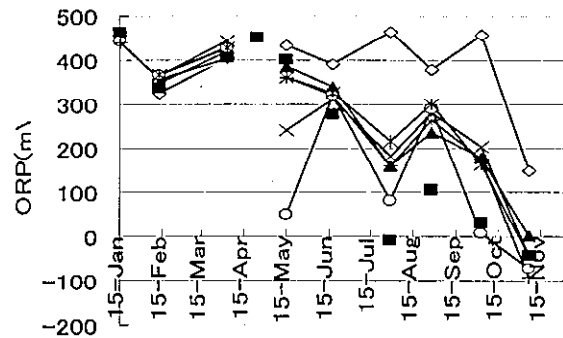


FIG. 9 Oxidation-reduction potential

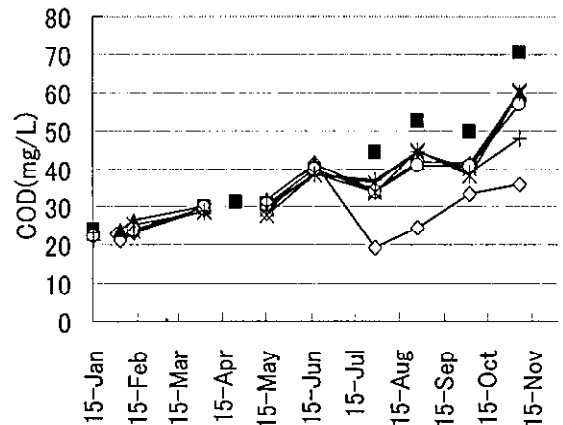


FIG. 10 COD

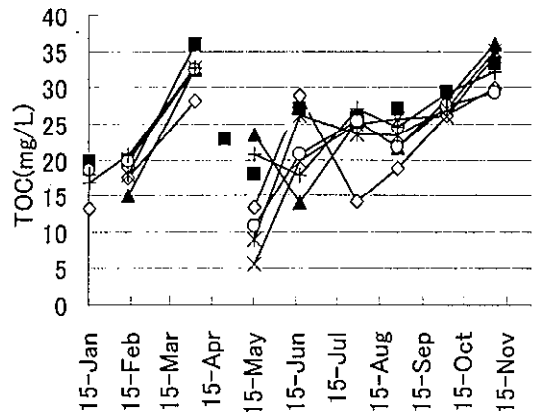


FIG. 11 TOC

decrease in February, two months into the plant operation. In May and June when a biofilm was observed on the waste-concrete-cobble-laid filter bed, the TOC concentration of this leachate was lower by about 10 mg/L than that of the control leachate.

Obviously, microbial decomposition of organic components began in the early stage of the plant operation. The daily organic-component-decomposition capability of the plant during the period from late July to early November was 240 g/m², when calculated based on the COD concentration as an indicator and on the daily leachate pumping quantity of 7,200 m³, as follows:

$$7,200 \times 10^6 (\text{g}) \times 10 \times 10^{-6} \div 300 (\text{m}^2) = 240 (\text{g}/\text{m}^2)$$

Behavior of Total Sulfide: Table 4 gives the time-dependent change in total sulfide concentration of the leachate after July when hydrogen sulfide odor was detected around the stabilization promoting plant. Although the total sulfide concentration of the control leachate was high, that of the leachate taken from the plant after aeration and recirculation was lower than the detectable limit (1.6 mg/L).

Table 4 Total Sulfide Concentration

St. NO.	2003. 7. 29	2003. 10. 2	2003. 11. 6
1	ND	ND	ND
2	5. 3mg/L	7. 1mg/L	5. 8mg/L
3	ND	ND	ND
4	ND	ND	ND
5	ND	ND	ND
6	ND	ND	ND
7	ND	ND	ND

This substantial reduction implies that the total sulfide was evaporated and oxidized due to aeration, oxidized by aerobic filamentous sulfur bacteria, such as *Beggiatoa*, generated on the filter bed, and fixed through reaction with iron ion etc. Along with the decomposition by anaerobic *Thiocapsa Reseopersicina* in the leachate pond, these processes in the plant could decrease the total sulfide content of the leachate. This suggests the effectiveness of the aeration-recirculation-infiltration plant in suppressing the hydrogen sulfide odor of leachate.

Behavior of Nitrogen Components: Figure 12 shows the time-dependent change in total nitrogen concentration as the indicator of nitrogen behavior. The concentration decreased slightly in June through September.

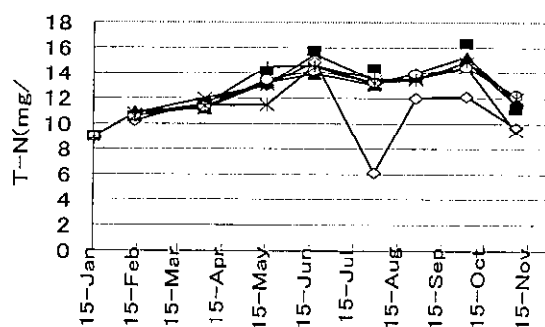


FIG. 12 Total nitrogen

Chloride Ion, Electric Conductivity, and SO₄²⁻, Ca²⁺, K⁺ and Na⁺ Ions: Figure 13 shows the time-dependent change in chloride ion concentration. The chloride ion concentration showed a substantial decrease in June and July, due to the influence of large amount of rainfall, and thereafter showed gradual increase. The electric conductivity and the SO₄²⁻, Ca²⁺, K⁺ and Na⁺ ion concentrations changed in the same pattern as the chloride ion concentration change.

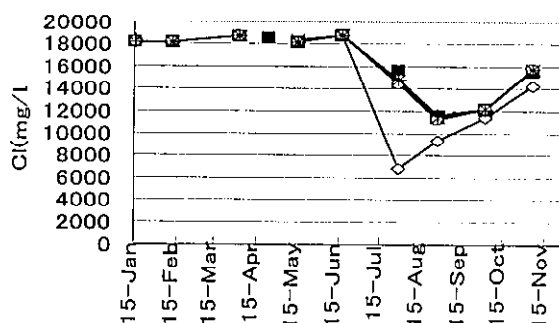


FIG. 13 Chloride ion

pH: Figure 17 shows the time-dependent change in pH of the leachate. Until early April, three months into the plant operation, the pH value of the leachate remained at around 9, slightly higher than the typical seawater pH value (about 7.5 to 8.4). After this, it fluctuated between 7.0 and 8.0. Although the leachate taken from the collecting pipe (anaerobic environment) sometimes showed higher pH value than the control leachate, the pH value of leachate taken at other sampling points was at all times slightly lower than that of the control leachate.

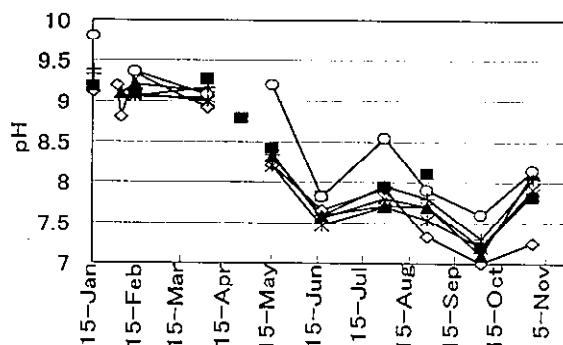


FIG. 14 Hydrogen ion concentration

Heavy Metals: T-Cr and Cd were hardly detected at any sampling point. The Pb and Zn (amphoteric metals) concentrations varied depending on the pH value. At all sampling points, their concentrations tended to be lower than those of the control leachate, implying that these metals worked to fix sulfides in the plant. The Cu and Fe concentrations showed a similar tendency. The Fe and Mn concentrations varied depending on the oxidation-reduction potential.

Costs etc.: We estimated the costs of a full-scale stabilization promoting plant. The initial cost of constructing the main facilities of the plant is estimated at 4,500,000 yen. The monthly running cost is estimated at 190,000 yen, which will be the electricity cost of two lift pumps (11 kW/h each). The construction period to completion is expected to be short at around seven days. If heavy equipment installed at the landfill site is available for the plant construction, it will be possible to lower the initial construction cost further. In addition, operation/maintenance and removal work will be easy. It is certain, therefore, that the plant will be capable of treating the leachate from the coastal landfill easily and at low costs.

CONCLUSION

The present experimental study has revealed that the leachate aeration/recirculation/infiltration technique is effective in improving the quality of leachate itself. In future, we will conduct additional experimental studies of this technique, regarding the effectiveness in changing the landfill waste quality, and the applicable processing scale. This technique is potentially applicable to the filtration system for various wastes other than landfill wastes. The trench structure has room for further improvement, to enable multistage treatment of leachate. We are sure that this technique is satisfactorily applicable to leachate treatment and waste stabilization at coastal landfill sites.

ACKNOWLEDGMENT

Part of the present study was conducted jointly with the National Institute for Environmental Studies, Fukuoka University, Osaka University, and Hibikinada Development Co., Ltd, as the fiscal 2002 and 2003 scientific research project for waste treatment etc. We would like to express our gratitude to the staff of these organizations who gave their cooperation to our study.

REFERENCES

Yuzo Inoue, Toshikazu Oba et al., (2003) "Demonstration Model Experiment of Leachate Recirculation Stabilization Promoting Technology for Application to Coastal Landfill Sites," Fiscal 2002 Scientific Research Report on Waste Treatment etc.,

pp. 49-80

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

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

Takayuki Shimaoka et al., (1993) "Model Analysis of Leachate Purification Mechanism of Waste in a Recirculation Semi-aerobic Landfill," Engineering Journal of Fukuoka University No. 50, pp. 49-61

Takaichi Sudo and Shuhei Inamori, "Determination of Treatment Function from the Viewpoint of Biota," Industrial Water Investigation Committee, pp. 255-256

Kaoru Chigusa, "Illustrated Description of Microbial Water Quality Control," Industrial Water Investigation Committee, pp. 132

Japan Waste Management Association, "Description of the Guideline for Final Waste Disposal Sites," Edited by the Water Supply and Environmental Sanitation Department, the Ministry of Health and Welfare, pp. 42, 217-218

イケチョウガイによる貯水池の水質改善について

飯田義和, 奥村裕司, 一田謙一, 門上希和夫, 鈴木 學

金子朝俊, 箕 秀美, 衛藤修一 (北九州市水道局)

第 5 5 回全国水道研究発表会 (京都市)

平成 1 6 年 6 月

1 はじめに

近年、アサリやシジミ等の濾過食性の二枚貝は、植物プランクトンを餌として取り込むことから、水域の水質浄化に大きく寄与していると報告されている。そこで、琵琶湖・淀川水系に固有の大型貝で淡水真珠の母貝として知られているイケチョウガイを用いて、富栄養化の著しい頓田貯水池の水質改善が図れないか、その可能性について検討した。

2 養殖実験

頓田貯水池にイケチョウガイを垂下し、貝が成育・成長できるか調査した。

(1) 調査方法

貝を養殖するために、貯水池の流入部及び取水塔付近の 2 地点に写真のように孟宗竹で制作したイカダ (1.5m×2m) をアンカーで固定・係留した。

2 地点は、藻類だけでなく遠賀川からの有機性懸濁質、即ち、餌が豊富であると考えられる流入点付近及び対照的に懸濁物質は少なく、生物活性の高い藻類のみが多い取水塔付近である。真珠母貝漁業組合から購入した養殖 4 年目の貝を養殖用のパールネットに入れ、水深 0.5~1m に垂下した。殻長、殻高及び重量を毎月測定し、個体ごとの成長度を調査した。

(2) 調査結果

平成 14 年 11 月から養殖実験を開始した。

その結果を図 1 に示す。開始直後は輸送によるダメージと水温低下により殆ど成長しなかったが、水温が 10℃ を超えた 4 月頃から殻のサイズや重量も増加し、貝の成長は水温に大きく依存していた。また、流入点と取水塔では成長度が大きく異なり、主として藻類プランクトンのみが有機性の懸濁質である取水塔付近に比べ、藻類以外の有機性懸濁質も豊富な流入点でよく成長し、流入点が成育に適していた。

3 ろ過能力試験

イケチョウガイの貯水池における藻類等の除去能力を推定するために、室内実験でろ過能力を測定した。

(1) 実験方法

恒温室内に設置した容量 60L の魚類飼育槽に貯水池水を満たし、予め 1 昼夜以上ポンプで循環した後、実験に供した。貝をピーカー上に置き、貝が出す擬糞等の排泄物をピーカー下部に集め、循環水と擬糞を分離する。貝を投入後、暗条件で培養し、経時的に水質 (濁度、色度、クロロフィル a、生物数) を測定した。

貝がろ過した懸濁物は、餌として貝に取り込まれるか擬糞としてピーカー内に沈降することから、循環水からは 100% 除去されるものとして、見かけ上のろ過速度 (L/h) を算定した。

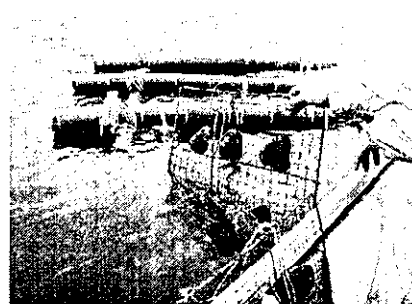


写真 貝養殖用イカダ

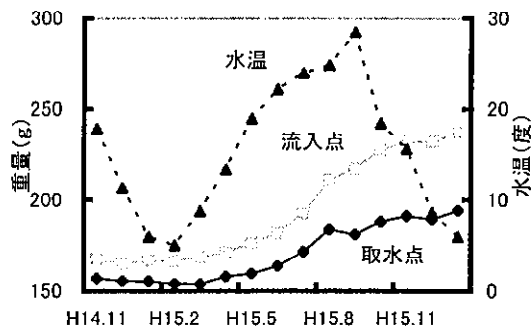


図 1 イケチョウガイの重量変化

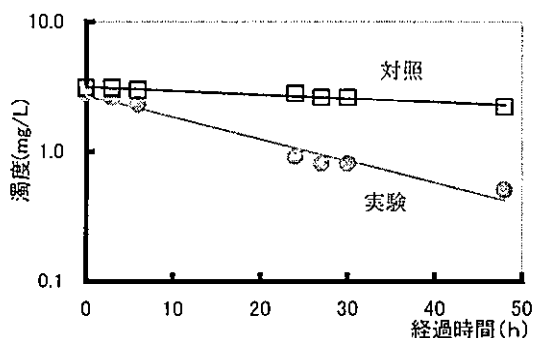


図 2 濁度の経時変化

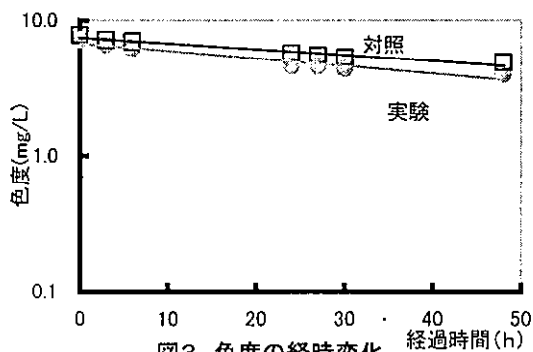


図 3 色度の経時変化

(2) 実験結果

水中に懸濁した物質はイケチョウガイによってろ過され、濁度(図 2)、藻類及びクロロフィル a は時間の経過とともに対数的な減少を示した。しかし、色度は他の水質項目に比べ極僅かしか減少していない。さらに、実験水槽と対照水槽で同様の減少傾向を示したことから、色度成分の殆どが溶存性の有機物であるために、イケチョウガイによるろ過の影響を受けなかったと考えられた。

イケチョウガイのろ過速度は、24 時間経過後の濁度を指標に算出すると 1 個体当たり約 1.5L/h であり、単位重量あたりのろ過速度で見ると他の淡水二枚貝とほぼ同程度であった。ろ過実験の供試水には珪藻類 *Stephanodiscus sp* が優先的に繁殖し、総生物数は 4,000 個体/ml であった。擬糞には優占種の *Stephanodiscus sp* の他に大型緑藻類の *Closterium aciculare* も見られた。

4 まとめ

- (1) 約 1 年が経過したが、すべての貝が生存し、程度の差はあれ成長していることから、頓田貯水池でイケチョウガイを養殖することは可能と考えられた。
- (2) イケチョウガイのろ過能力は高く、懸濁質は短時間に粘液質の擬糞に取り込まれ沈降したが、溶存性の有機物は除去されなかった。
- (3) 擬糞には小型の珪藻だけでなく、長さが 700 μm 以上ある大型緑藻も含まれ、貝の高い藻類除去能を示した。

日本におけるギンブナ中のダイオキシン類蓄積量調査

梶原葉子、田中英俊、門上希和夫
環境ホルモン学会第7回研究発表会
平成16年12月

【目的】ダイオキシン類によるリスクを評価するには水環境及び水生生物の汚染実態を把握することが重要であるが、水生生物のダイオキシン類蓄積量は地域の発生源の種類やその寄与割合により異なると考えられる。そこで、日本の淡水魚の汚染実態を解明するために、代表的な地域においてギンブナ中のダイオキシン類蓄積量を調査したので報告する。

【方法】調査地点は、燃焼の影響が大きいと考えられる大都市、農業由来のダイオキシン類の影響が大きいと考えられる農業地域、その中間として中小都市及びリモート地の4分類で各地域2地点を選定した。各地点で秋期に30個体のギンブナ(琵琶湖はニゴロブナ)を採取し、筋肉部を等量混合後1試料としてダイオキシン類の分析を行った。

【結果及び考察】ギンブナのダイオキシン類のTEQ濃度は0.18~0.93pg-TEQ/g-wetで、平均蓄積量は0.58pg-TEQ/g-wetであった。リモート地2地点のTEQ濃度は他の地点の4分の1程度であった。TEQ濃度が高かった地点は、農業地域に位置する八郎潟や筑後川、大都市の大和川及び中小都市に分類した琵琶湖であった。PCDD、PCDFの同族体組成、異性体組成から、調査地点は4つのパターンに分類された。第1は八郎潟と琵琶湖でありCNPの影響を強く受けている地域である。第2は大都市河川の多摩川と大和川であり燃焼由来の汚染を受けていると考えられる地点である。四万十川、筑後川及び紫川は両者の中間でありCNPと燃焼の影響を共に受けている地域を表していると思われた。ジュンサイ沼はそれら3分類とは異なる同族体、異性体組成を示していた。Co-PCBの異性体組成は、大きな地域差が認められなかったが、寒冷地のリモート地では他地点と異性体組成が異なる傾向が見られた。ギンブナの異性体組成はPCB製品の組成に類似していることから、製品由来のPCB汚染が全国的に広がっていることが示唆された。

謝辞:本調査は、環境省が実施する「内分泌攪乱物質に関する日韓共同研究」の一環として国立環境研究所及び釜山大学と共同で行ったものである。

Amount of dioxin accumulation in crucian in Japan

Yoko Kajiwara, Hidetoshi Tanaka, Kiwao Kadokami
Kitakyushu City Institute of Environmental Sciences

To determine the contamination of dioxins in freshwater fish, we examine the dioxin concentration in crucian at sites throughout Japan.

We conducted a study covering two sites in each of four area types: large cities, small towns, agricultural area, and remote areas. We collected 30 specimens of crucian at each site in the autumn and mixed equal amount of their muscle to create one sample for analysis.

The accumulation of dioxins in crucian at the eight sites were ranged in 0.18~0.93 pg-TEQ/g wet wt (0.58 pg-TEQ/g wet wt in average). Accumulation at remote area sites was about one-fourth that of other sites. Areas with high-concentration accumulations were Yamato River in the large cities, Hatirogata-lake, Tikugo River, which were in agricultural areas, Lake Biwa in small town. Our investigation of the homologue composition and isomer distribution of PCDDs and PCDFs found four types: the herbicide type, the combustion type, the type falling between herbicide and combustion, and remote area. The isomer distribution of Co-PCBs coincided very closely except for the cold remote area site, suggesting PCBs are from commercial products.

This study was one of programs of Japan -Korea co-operative joint research on endocrine disrupting Chemicals performed by ministry of the environment co-operating with national institute for environmental studies and Pusan university.

日本におけるギンブナ中のダイオキシン類蓄積量調査

梶原葉子, 田中英俊, 門上希和夫
 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

本市では国立環境研究所及び釜山大学と共同で「内分泌攪乱物質に関する日韓共同研究」を実施している。研究の目的は両国の水生生物中のダイオキシン類濃度を比較することであり、本市の担当している内容は日本に生息するギンブナのダイオキシン類蓄積量の把握である。環境中のダイオキシン類の発生源としては燃焼だけではなく、過去に使用された農薬などが報告されている。そのため、発生源の種類やその寄与割合により、地域のダイオキシン類濃度や異性体組成に差があり、水生生物においてもダイオキシン類の汚染状況は地域により異なると考えられる。そこで、日本のギンブナの汚染実態を解明するために、代表的な地域においてギンブナ中のダイオキシン類蓄積量を調査したので報告する。

2 方法

(1) 魚類の採取

調査魚種ギンブナ *Crucian (Carassius auratus (gibelio) langsdorffii)* は、河川下流の淀みや支流の合流点に近い水域、平地の低湿地帯や沼地に生息し、食性は雑食性である。

調査地点は、燃焼の影響が大きいと考えられる大都市、農薬由来のダイオキシン類の影響が大きいと考えられる農業地域、その中間として中小都市及びリモート地の 4 分類を想定した。具体的には図 1 に示す 8 地点、大都市として多摩川(東京都)、大和川(大阪府)、中小都市として琵琶湖(滋賀県)、紫川(北九州市)、農業地域として八郎潟(秋田県)、筑後川(福岡県)及びリモート地として四万十川(高知県)、ジュンサイ沼(北海道)を調査地点とした。各地点で秋期に 30 個体のギンブナ(琵琶湖はニゴロブナ)を採取し、筋肉部を等量混合後 1 試料として分析した。

(2) 分析方法

ダイオキシン類の分析法は「食品中のダイオキシン類およびコプラナーPCBsの測定法暫定ガイドライン(厚生省 1999)」に準拠して行った。ホモジナイズした試料 100g を 1MKOH-エタノール溶液でアルカリ分解後、クリーンアップスパイクを添加し、ヘキサンで抽出した。抽出液を硫酸洗浄した後、多層シリカゲルアルミナ及び活性炭分散シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、シリンジスパイクを添加して高分解能 GC/MS で測定した。

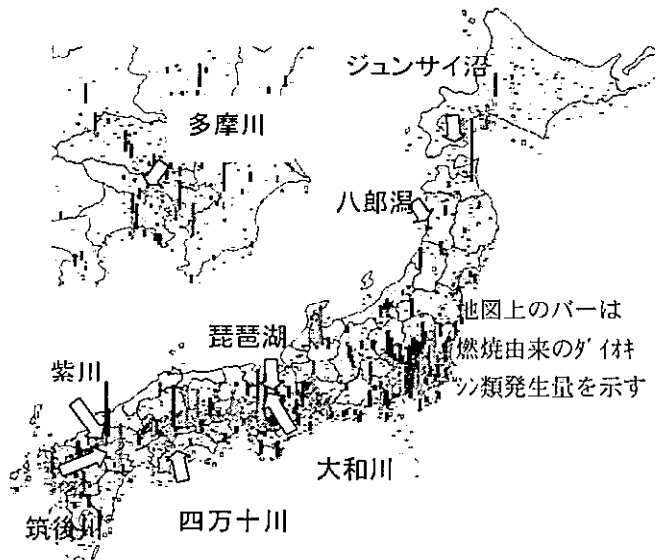


図 1 調査地点(国立環境研究所 鈴木規之博士提供)

表 1 調査地点毎の TEQ 濃度

地域	地点	TEQ pg/g wet wt			
		PCDD	PCDF	Co-PCB	Total
大都市	多摩川	0.098	0.067	0.375	0.540
	大和川	0.184	0.112	0.489	0.785
農業地域	八郎潟	0.450	0.116	0.289	0.855
	筑後川	0.215	0.081	0.444	0.740
リモート地	ジュンサイ沼	0.043	0.037	0.095	0.175
	四万十川	0.053	0.015	0.072	0.140
中小都市	琵琶湖	0.381	0.145	0.407	0.934
	紫川	0.059	0.037	0.383	0.479

3 結果及び考察

(1) 調査地点毎の TEQ 濃度

ほ乳類の毒性等価係数を用いて計算した調査地点毎の TEQ 濃度を表 1 に示す。フナのダイオキシン類の TEQ 濃度は 0.14~0.93pg-TEQ/g-wet で、平均蓄積量は 0.58pg-TEQ/g-wet であった。この濃度は環境省のコイの調査結果 2.98pg-TEQ/g-wet と比較して低い値であるが、これは魚種の違いと調査地域の違いが影響していると考えられる。

TEQ 濃度が高かった地点は、農業地域に位置する八郎潟や筑後川、大都市の大和川及び中小都市に分類した琵琶湖であり、琵琶湖の TEQ 濃度が最も高かった。リモート地の 2 地点の TEQ 濃度は共にこれら 4 地点の高い TEQ 濃度の 20%程度であった。

(2) PCDD, PCDF の同族体組成

地点毎の PCDD, PCDF の同族体組成を図 2 に示す。八郎潟と琵琶湖では、T4CDD が 70%以上を占め多摩川と大和川では P5CDF の割合が高くなっていった。四万十川、筑後川及び紫川は両者の中間的傾向があり、ジュンサイ沼は他の地点とは異なる同族体組成を示していた。T4CDD 中の異性体組成は CNP の不純物として含まれていた 1368-TCDD が、大都市 2 地点とジュンサイ沼を除く 5 地点で 80%以上を占めていた。特に、TCDD の割合の高かった八郎潟と琵琶湖では 95%以上と CNP の影響を強く受けていることが示唆された。しかし、1368-TCDD と共に CNP に含まれていることが報告されている 1379-TCDD の比率は全地点で非常に小さかった。同様な傾向は東京湾のスズキについても報告されており、代謝能の差によることが考えられる。

調査地点は大きく分けて予想された 4 つのパターンに分類された。第 1 は八郎潟と琵琶湖であり CNP の影響を強く受けている地域である。第 2 は大都市河川の多摩川と大和川であり燃烧由来の汚染を受けていると考えられる地点である。四万十川、筑後川及び紫川は両者の間であり、CNP と燃烧の影響を共に受けている地域を表していると思われた。ジュンサイ沼はそれら 3 分類とは異なる同族体組成を示している。

(3) Co-PCB の異性体組成

Co-PCB の異性体組成は PCDD や PCDF と異なり、図 3 に示すように大きな地域差が認められなかった。ギンブナの異性体組成は PCB 製品の組成に類似していることから、異性体の選択的な蓄積は認められず、製品由来の PCB 汚染が全国的に広がっていることが示唆された。濃度レベルもリモート地に分類した四万十川とジュンサイ沼が他地域と比べ低かったものの、大都市、中小都市、農業地域間には大きな差が認められなかった。四万十川とジュンサイ沼の濃度はほぼ同一であったが異性体組成では四万十川が他の地点と類似しているが、ジュンサイ沼では PCDD 同様に他地点と異性体組成が異なる傾向が見られた。

このようにジュンサイ沼が、PCDD, PCDF 及び Co-PCB において他の調査地点と異なる傾向を示したが、その原因については今年度の調査で検討する予定である。

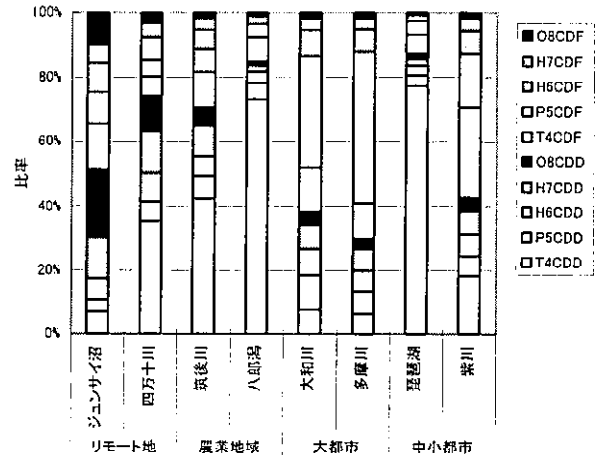


図 2 PCDD, PCDF の同族体組成

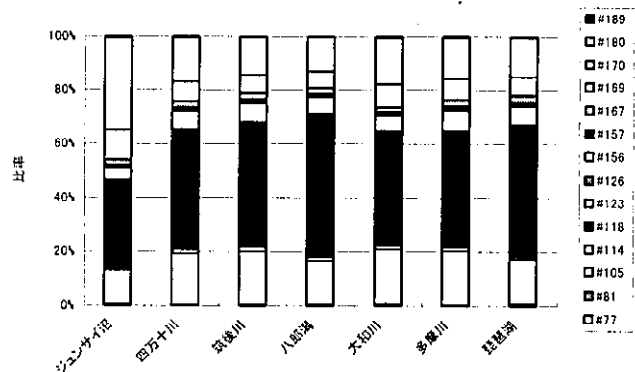


図 3 Co-PCB の異性体組成

酸化チタンを用いたカビ臭物質の分解

奥村裕司, 飯田義和, 一田謙一, 門上希和夫, 鈴木 學
 岡山安幸, 原口公子, 橋本昭雄 (北九州市水道局)
 第 5 5 回全国水道研究発表会 (京都市)
 平成 1 6 年 6 月

奥村裕司, 飯田義和, 石川精一, 門上希和夫
 岡山安幸, 原口公子, 橋本昭雄 (北九州市水道局)
 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

1 はじめに

近年、酸化チタンは紫外線存在下において、トリハロメタン、環境ホルモン物質などの水中の微量化学物質の分解能力があることが明らかになってきている。とりわけ微量でも悪臭の原因となる臭気物質の処理への利用に適している。

しかし浄水処理に適用するには、反応速度が遅いので反応時間を長くする必要があり、また、強い酸化力のため分解・生成物についてその安全性の検討が必要であると考えられる。

低濃度におけるカビ臭除去実験について前回発表したが、今回の発表では、高濃度のカビ臭物質 (2-MIB、Geosmin) を対象とし、内部照射型分解装置をもちいて酸化チタンに紫外線を照射する光触媒処理をおこない、カビ臭物質の分解及び生成物について検討したので報告する。

2 実験方法

2-1 酸化チタン実験装置及び試料

実験装置として、図 1 に示す内部照射型分解装置を用いた。本装置は流水型殺菌灯を内蔵し、外周の酸化チタン充填容量は 85ml、酸化チタン層厚は約 5 mm で構成されている。酸化チタンは、粒径 1.7-4mm のシリカゲルにゾルゲル法でチタン酸化物を担持させ調製したもので、担持率 25%、DNP 分解速度定数 0.033min^{-1} である。純水 (比抵抗 $18.3\text{M}\Omega$) に Geosmin、2-Methylisoborneol (2-MIB) を各 100ppb 添加したものを調製し供試水とした。

2-2 酸化チタン実験条件等

酸化チタン実験条件を表 1 に示した。分解装置にローラーチューブポンプで供試水を流速 $\text{SV}=2/\text{h}$ (反応時間 30 分) となるよう上向流で注入した。分析用試料として純水 (ブランク)、純水にカビ臭物質を添加したものの (供試水)、供試水を UV 照射したもの (UV 照射)、供試水を TiO_2 処理したもの (TiO_2)、供試水を TiO_2 処理及び UV 照射したもの (TiO_2 +UV 照射) の 5 種類とした。カビ臭物質の分析は、試料をポリメチルシロキサンに吸着させた後、ファイバから脱着させる SPME-GC/MS により分析をおこなった。

3 結果及び考察

3-1 Geosmin 分解実験結果

Geosmin の分解実験における全イオンクロマトグラム (以下 TIC と略す) を図 2 に示す。なお純水 (ブランク) にはピークが全く検出されなかったため図から除外した。Geosmin の分解は、UV 照射 62%、 TiO_2 69%、 TiO_2 +UV 照射ではさらに 75% まで分解し、第 54 回発表の低濃度実験時と同様な傾向を示した。しかし分解生成物は TIC で検出されなかった。一般的に酸化チタン処理では中間体は生成されにくいとされ、SPME 法で検出されなかったことから親水性の高い物質に変わったものと考えられた。

3-2 2-MIB 分解実験結果

2-MIB の分解実験における TIC を図 3 に示す。2-MIB は UV 照射で 36%、 TiO_2 で 41% 分解したが、 TiO_2 +UV 照射では 42% とほとんど増加しておらず、Geosmin より分解しにくいものと考えられた。分解生成物は TiO_2 及び TiO_2 +UV 照射において TIC で検出された。担体であるシリカゲルのみの場合、このピークは全く生じていないことを確認しており、酸化チタンによる分解物であると判断した。そのピークのマススペクトルを図 4 に示す。フラグメントイオン $m/z=92, 121, 152$ 、2-MIB の分子量 168 であることから、OH 基、 CH_3 基が解離し分解にいたったものと推察されるが、さらに詳細な検討を加えていきたい。

阿部 1) らのシート状の酸化チタンによる Geosmin と 2-MIB の分解実験では、分解生成物として 2-メチルボルネオールが検出

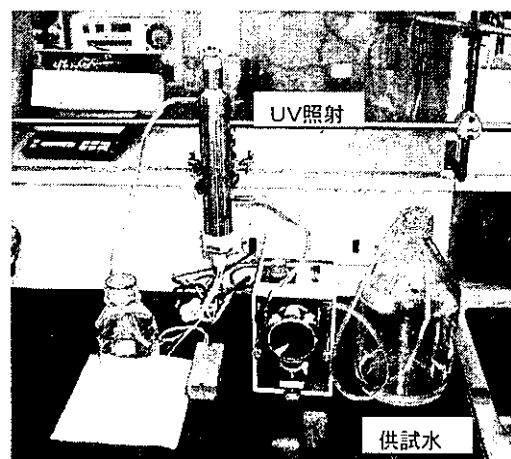


図 1 内部照射型分解装置

表 1 酸化チタン実験条件

項目	実験条件
供試水量	3 L
反応時間	30 min
カビ臭物質濃度	2-MIB 100ppb Geosmin 100ppb
UV ランプ	6 W
UV 照度	1.0 mW/cm ²
UV 波長	253.7 nm

されたとしているが、今回の実験では検出されなかった。

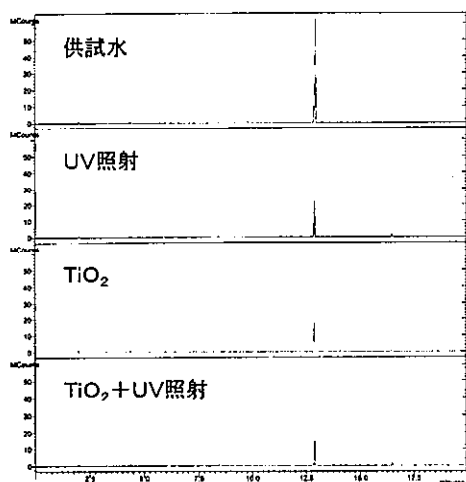


図2 GeosminのTICクロマトグラム

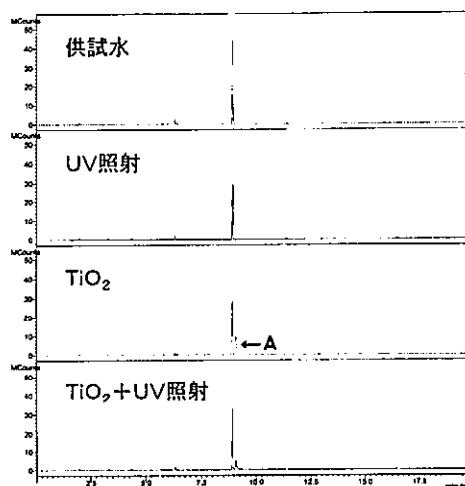


図3 2-MIBのTICクロマトグラム

4 まとめ

酸化チタンを充填した内部照射型分解装置を用い Geosmin 及び 2-MIB 分解を行った。Geosmin は TiO_2 +UV 照射では 75%まで分解し、低濃度実験時と同様な傾向を示した。2-MIB では TiO_2 及び TiO_2 +UV 照射で分解生成物が検出され、OH 基、 CH_3 基が解離し分解にいたったものと推察された。

[参考文献]

- 1) 阿部俊彦ら：光触媒反応を用いた水中カビ臭原因物質の分解，第 50 回全国水道研究発表会講演集，548～549，(1999)

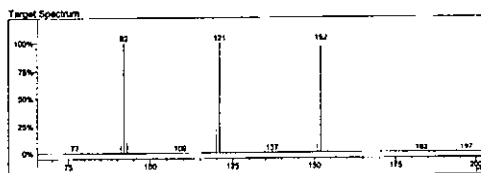


図4 ピークAのマススペクトル

酸化チタンによる光分解法の研究

奥村裕司, 飯田義和, 一田謙一, 門上希和夫, 鈴木 學
岡山安幸, 原口公子, 橋本昭雄 (北九州市水道局)

第8回福岡大学資源循環・環境制御システム研究所グループ成果発表会 (北九州市)

平成16年4月

1 はじめに

近年、酸化チタンは紫外線存在下において、トリハロメタン、環境ホルモン物質などの水中の微量化学物質の分解能力があることが明らかとなってきている¹⁻⁴⁾。当センターでは平成8年度より、水道水の浄水処理への酸化チタンの光分解を応用する研究を開始し、前報⁵⁾では、大口径カラム (内径 25mm) による処理実験、太陽光発電・蓄電システムを組み込んだブラックライトによる処理実験及び使用済み酸化チタンの再生方法の検討を行い報告した。今年度は、次の実験・調査を行い、以下にその結果を報告する。

- (1) 酸化チタン処理がより効率よくできるように、小口径カラム (内径 12mm) を用いた酸化チタン通水実験をおこなった。
- (2) 夜間や昼間でも天候が曇りや雨で紫外線量が不足した場合を想定し、ブラックライトを用いて終日試験を行い、上水中の有機物等の除去効果を調査した。
- (3) 酸化チタン処理を行うと臭気が低減されるという結果から、水道水で市民からの苦情が多いカビ臭物質について、内部照射型分解装置を用いた室内実験をおこなった。

2 実験方法

2-1 酸化チタン通水実験

(1) 実験装置

実験施設として、ガラス管に調製した酸化チタンを充填したカラム (内径 12mm、長さ 1m) を4本直列に連結した装置を本市本城浄水場内に設置 (図1) した。ブランクにはシリカゲルビーズを充填した。酸化チタンは、粒径 1.7-4mm のシリカゲル (富士シリシア化学㈱製 CARiACT Q-30) にゾルゲル法でチタン酸化物を担持させ調製したもので、担持率 25%、DNP 分解速度定数 0.033min^{-1} である。なお、この酸化チタンは、前回実験で使用していたものを再生処理して用いた。ブラックライトは、40W×2本とし実験装置下面に設置した。さらに防水のためガラス製保護管をかぶせて二重管とした。ブランクも同様とした。なお、蓄電量が不足するときは買電により照射した。

(2) 通水実験

実験は平成14年5月13日から7月24日までの72日間実施した。通水速度は $SV=5\text{h}$ (接触時間として12分) とし、原水として浄水場内上水を装置に通水した。酸化チタンによる除去効果を検討する目的で、試料として原水 (上水)、酸化チタンカラム出口及びブランクの3箇所 (図2) より採水し、TOC、 E_{260} について分析した。

2-2 酸化チタン終日実験

(1) 実験装置

紫外線量がほとんどない夜間や、曇天・雨天など紫外線量が不足する場合を補完し、終日を通して安定した酸化チタン処理を可能にするため、太陽光発電・蓄電装置により処理が可能なシステムを製作した。具体的には、太陽光の蓄電池の電力を利用し、酸化チタンカラム下部よりブラックライトを照射することが可能で、夜間や昼間でも紫外線量が不足する際にブラックライトを併用し通水実験を行った。図3にカラム下部に設置したブラックライトの位置を断面図に示した。

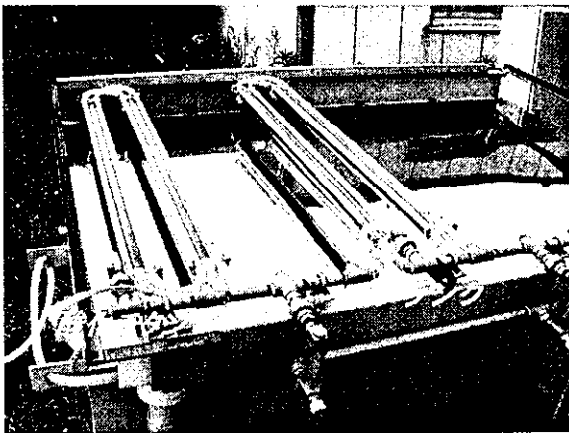


図1 酸化チタン通水実験装置

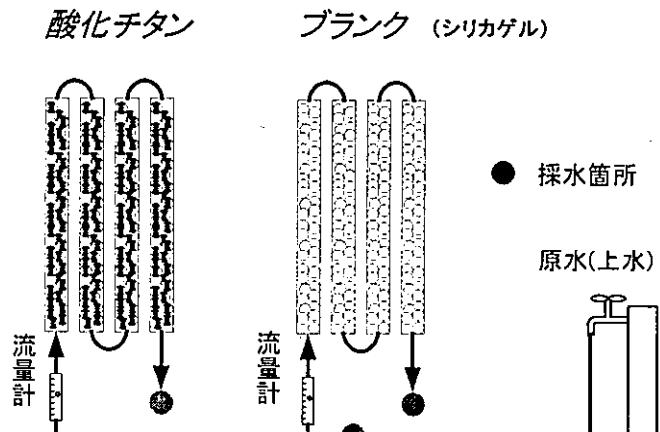


図2 試料採水箇所

(2) 通水実験

通水速度は、実験 2-1 と同様に SV=5 とした。実験は平成 14 年 8 月 12 日及び 28 日の 2 回実施した。試料採取は通常 2 時間毎としたが、日の出及び日没時は、実験データの精密性を確保する目的で 1 時間毎におこなった。ブラックライトは 18 時採水後点灯し、12 時間後の翌 6 時採水後に消灯した。2-3 内部照射型分解装置によるカビ臭物質除去実験

(1) 実験装置

今回使用した分解装置の模式図を図 4、酸化チタン反応管の写真を図 5 に示した。反応管はナショナル製流水型殺菌灯 (6 w) を内蔵し、ランプ外周に充填した酸化チタン担体量は 8.5 ml で、酸化チタン層厚は約 5 mm である。

(2) 実験及び分析方法

本実験に用いた水道水は、研究所の給水栓水に、2-Methylisoborneol(2-MIB)及び Geosmin を各 100ppt 添加したものを調製し、除去試験試料とした。供試水は製マイクロチューブポンプで上向流により分解装置に注入し、流速は SV=2,3,5,10 /h (反応時間では 30,20,12,6 分) となるよう調製した。また、ブランク (殺菌灯照射をしていないもの) も同様におこなった。まず Supelco 社製ホルダーにポリジメチルシロキサンファイバーを装着し、水試料中のカビ臭物質をファイバーに吸着させた後、ファイバーから脱着し GC/MS に導入することにより分析をおこなった。その分析条件を表 1 に示す。さらに水道水の安全性を確認するため、2-MIB 及びジェオスミンの分解生成物についても検討を加えた。

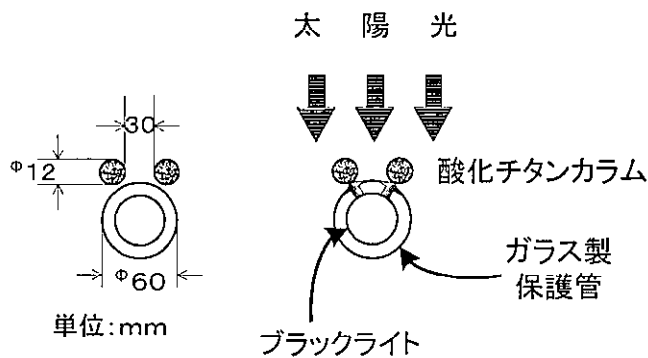


図 3 ブラックライト設置断面図

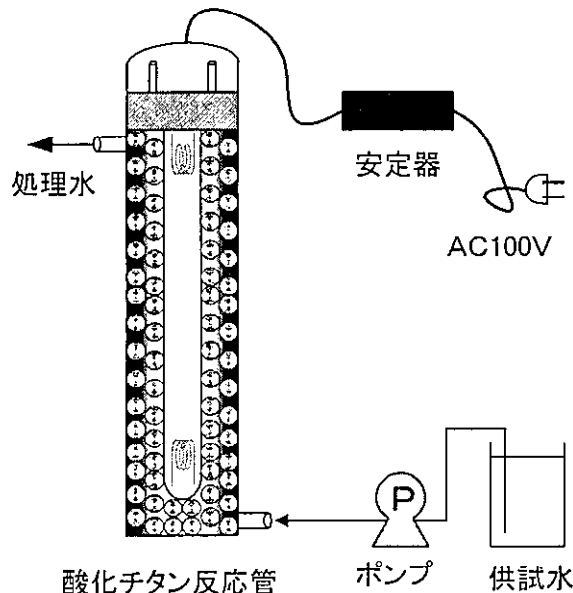


図 4 内部照射型分解装置

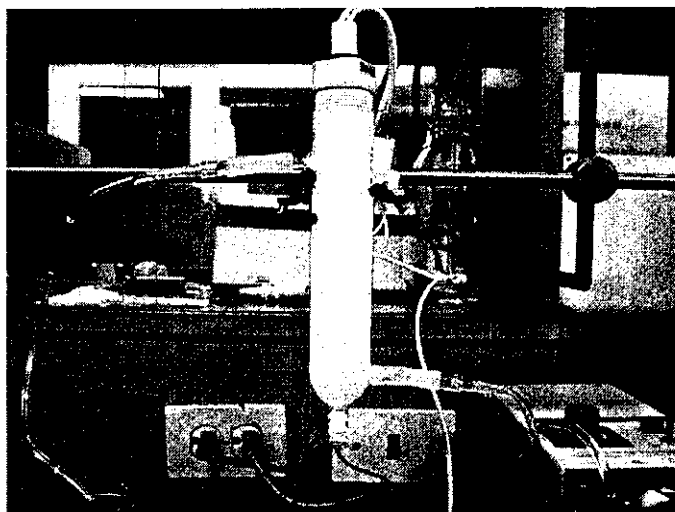


図 5 酸化チタン反応管拡大図

表 1 GC/MS 分析条件

GC/MS	GC: SATURN 2000 MS: GC/MS/MS 2000
分離カラム	70ンティ7・ラボ (株) 製, Ultra ALLOY id : 0.25mm, od : 0.47mm, L:30m, 膜厚 : 0.25µm
カラム液相	5% diphenyl 95% dimethylpolysiloxane
カラム温度	50°C(1min) 10°C/min 120°C 5°C/min 170°C 25°C/min 250°C(3min)
注入口温度	250°C
キャリアーガス	He, 2ml/min
イオン化法	EI法
定量イオン(m/z)	2-MIB:95, Geosmin:112
SPMEファイバー	Supelco 製, 吸着 : 45min, 脱着 : 10min

3 結果及び考察

3-1 酸化チタン通水試験結果

通水試験におけるTOC及びE₂₆₀除去率の試験期間中の推移を図6、7に示した。除去率は、(原水-酸化チタン処理水)/原水×100により算出した。TOCの除去率は、実験期間中20%前後で推移した。E₂₆₀については、通水当初40%以上あったが、徐々に低下し、除去率30%あたりで落ち着き推移していた。除去率が徐々に低下しているのは、前報の実験でも見られたように、鉄等の汚れが酸化チタン表面を覆っているものと考えられ、この汚れも塩酸処理で再活性化をはかることが出来ると考えられた。

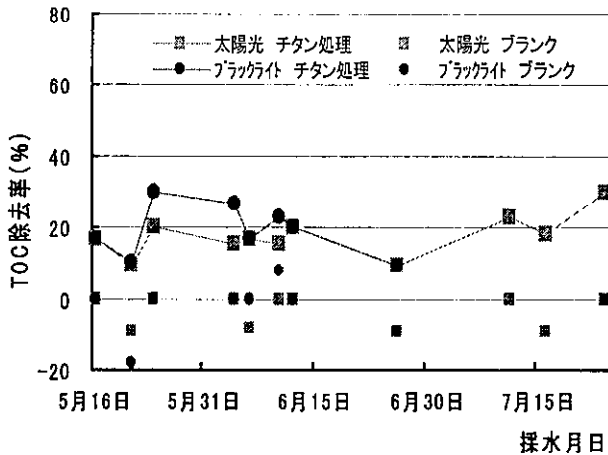


図6 TOC除去率の推移

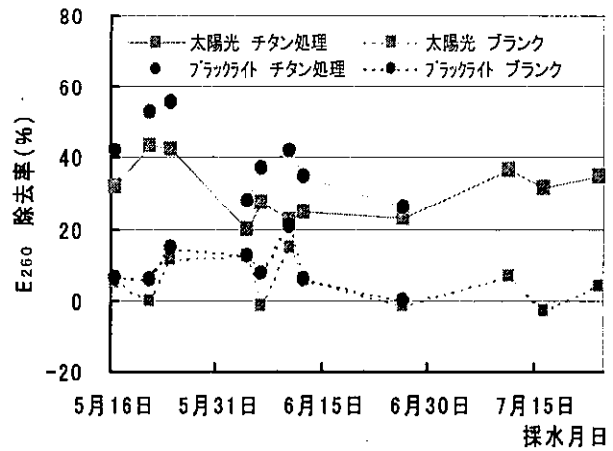


図7 E₂₆₀除去率の推移

酸化チタン処理によるTOC及びE₂₆₀除去率の平均値を図8、9に示した。太陽光のみの酸化チタン処理より、酸化チタン処理効率が向上することが期待されたため、太陽光にブラックライトを付加(太陽光+ブラックライト)した場合も検討した。TOC除去率は太陽光18%、太陽光+ブラックライト19%であった。E₂₆₀除去率の平均値は、太陽光31%、太陽光+ブラックライト40%であった。これは以前検討した、内径25mmカラムによる太陽光での実験結果(E₂₆₀除去率18%、TOC除去率なし)に比較して除去率は向上しており、内径を約半分とし、紫外線の照射効率をあげた結果であると考えられる。なお、blankについては、TOCは太陽光+ブラックライトでも全く除去されず、E₂₆₀除去率は太陽光5%、太陽光+ブラックライト9%であった。太陽光の場合に比較し太陽光+ブラックライトの場合は、酸化チタン処理によるTOC除去率及びE₂₆₀除去率は上昇した。

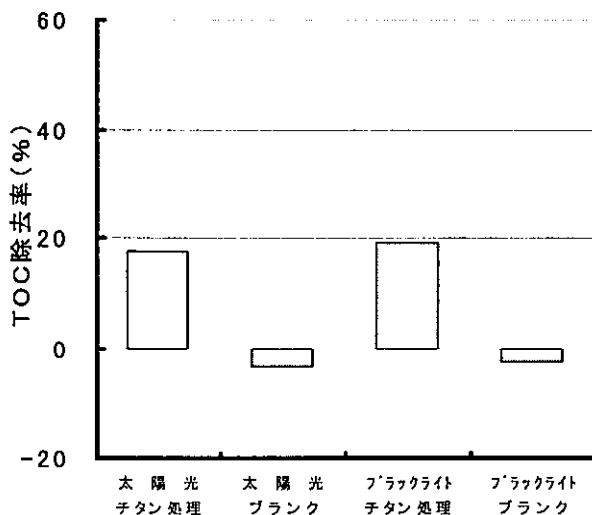


図8 TOC除去率の平均値

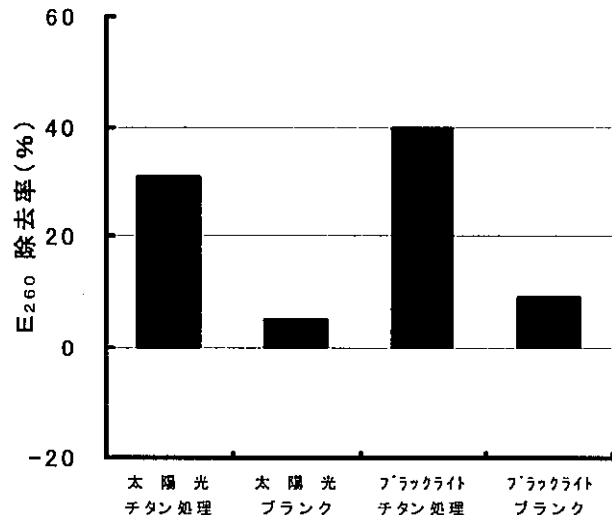


図9 E₂₆₀除去率の平均値

次に、紫外線量とTOC除去率及びE₂₆₀除去率との相関を図10、11に示した。しかし、紫外線量は太陽光の2.1J/cm²と比較し、太陽光+ブラックライトでは4.0 J/cm²と倍増したが、紫外線量と各々の除去率の間には明確な相関は見られなかった。このことから、本実験装置によるTOC除去率及びE₂₆₀除去率に関しては、ある一定量以上の紫外線が存在すれば、酸化チタン処理によるTOC除去率及びE₂₆₀除去率にあまり影響を及ぼさなくなることが推察された。

通水試験終了後、酸化チタン及びblankをカラムより取り出し、劣化状況を調べ図12、13に示した。この酸化チタンは、通水速度SV=5/h、通算通水日数166日経過しているものである。blankはシリカが溶解し中空状となって

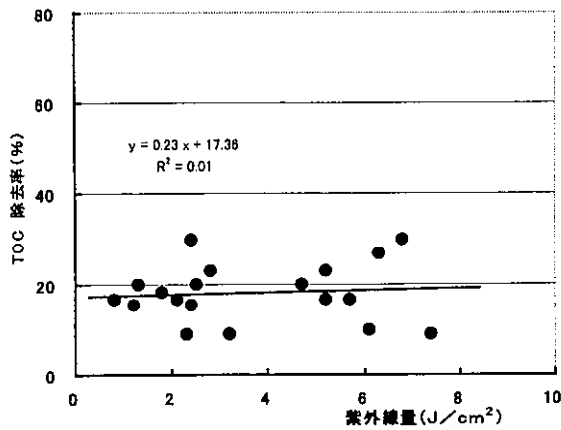


図10 TOC除去率と紫外線量との相関

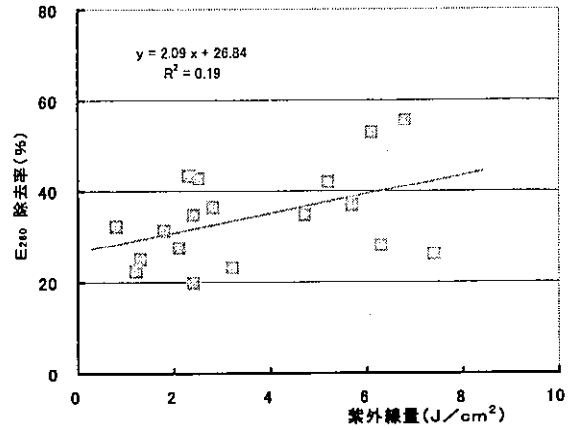


図11 E₂₆₀除去率と紫外線量との相関

おり、酸化チタンは形状は保ってはいるもののブランク同様もろくなっていた。担体として使用したシリカゲルは、水中での溶解度⁷⁾が160ppm(25)あり、長期間の通水により徐々に水に溶解し、もろくなったものと考えられた。酸化チタンの活性は、酸洗浄で回復し繰り返し使用が可能であるが、更に長期間使用するには、担体の強度について検討を加える必要があると思われる。

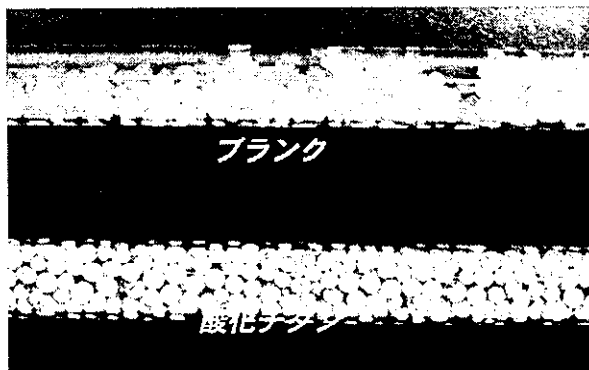


図12 酸化チタン及びブランクの劣化状況

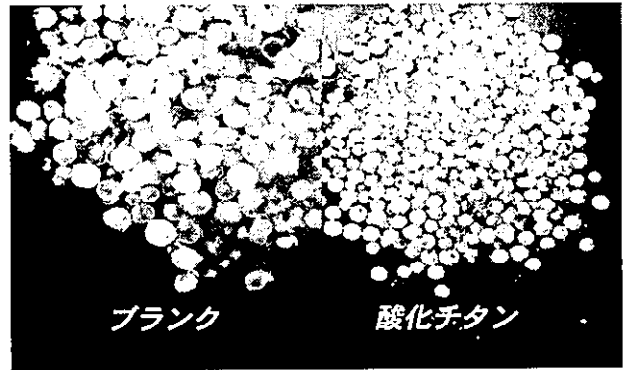


図13 劣化状況拡大写真

3-2 酸化チタン終日試験結果

終日試験におけるTOC及びE₂₆₀除去率の推移を図14、15に示した。太陽光の場合のTOC除去率は、昼間20%を維持したが、日照の弱まる日没前後から低下し夜間は数%であった。その後、日の出とともに再度上昇した。E₂₆₀除去率も同様なパターンを描いた。また、日没以後ブラックライトを点灯することにより、TOC除去率の平均値は21%、

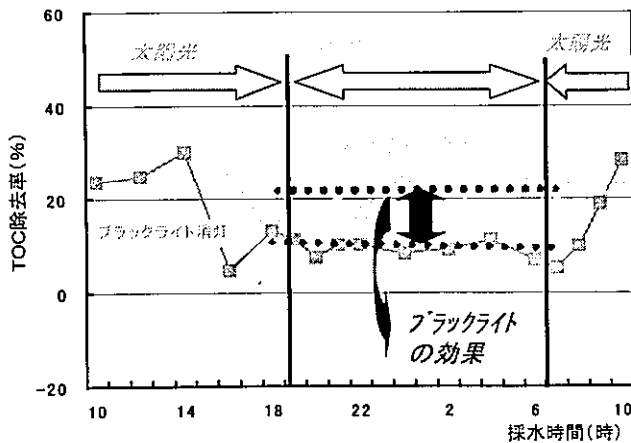


図14 通日試験におけるTOC除去率の推移

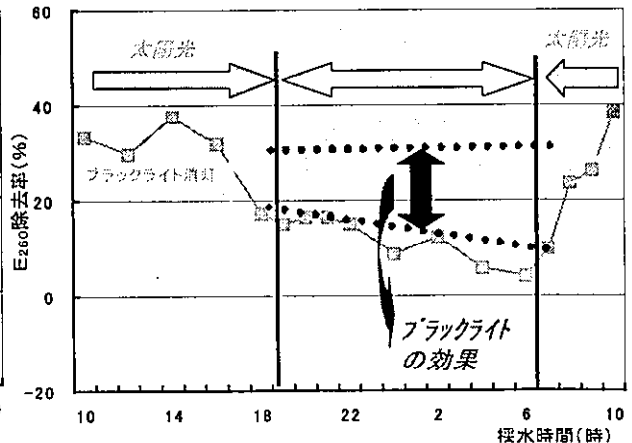


図15 通日試験におけるE₂₆₀除去率の推移

E₂₆₀ 除去率の平均値 30% を持続できた。酸化チタン通水試験の結果から、太陽光による TOC 除去率が 18%、E₂₆₀ 除去率が 31% であると考え、夜間にブラックライトを点灯することにより、昼間(太陽光)レベルの照射強度が維持されていることも判明した。

3-3 カビ臭物質除去実験結果

水道水で市民から苦情の多いカビ臭の原因物質である 2-MIB 及びジェオスミンの分解除去装置による実験結果を図 16 に示した。実験系と同様の、紫外線照射をしていないブランクも除去効果が見られるため、除去率は酸化チタン処理のデータからブランクを差し引いて算出した。結果から反応時間が長くなるに従い各除去率は上昇し、反応時間 30 分では、2-MIB で除去率 79%、ジェオスミンで除去率 74% であった。また、ジェオスミンの除去率のほうが 2-MIB のそれより若干高かったが、反応性については大差ないと考えられた。2-MIB 及びジェオスミンの分解速度を図 17 に示す。2-MIB 及びジェオスミン分解速度は直線となり、酸化チタンの分解速度を求める際に用いたジニトロフェノール同様に、1 次反応に従うものと考えられた。

次に水道水の安全性を確認するため、紫外線による 2-MIB 及びジェオスミンの分解生成物について検討を加えた。分解除去装置による処理水の TIC クロマトグラムについて、MS ライブラリーにより検索をおこなった。しかし、TIC クロマトグラム上には、明確な分解生成物のピークは認められなかった。阿部⁶⁾らの研究によると、ブラックライトを光源とした、2-MIB 及びジェオスミンの薄膜状固定化光触媒装置による中間生成物について、エチルヘキサノールの可能性が高いとしている。しかし、阿部らの実験では、添加濃度は 2-MIB 281 g/l、ジェオスミン 321 g/l であるのに対して、今回の実験では 2-MIB 及びジェオスミンの添加濃度は 100 ng/L と約 1/300 と低いため、分解生成物が検出されなかったものと考えられた。SPME 法では親水性の分解生成物は検出困難なことから、親水性の高い分解生成物については LC/MS 等で検討を加える必要がある。

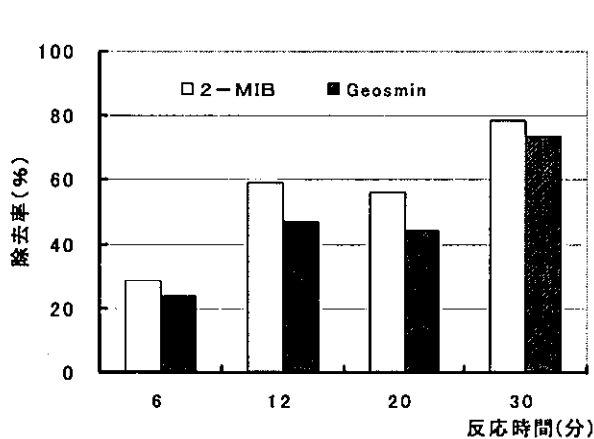


図 16 反応時間とカビ臭物質の除去率

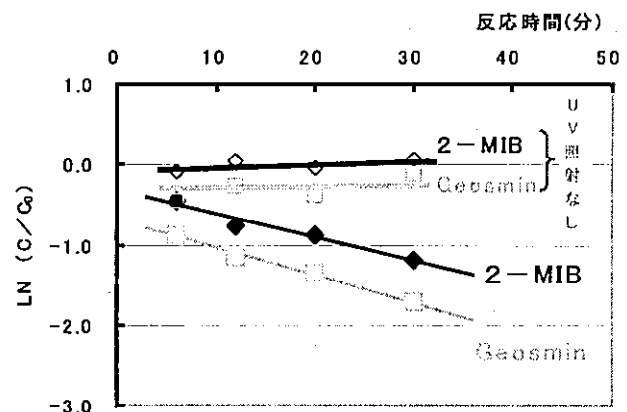


図 17 カビ臭物質の分解速度

4 まとめ

- (1) 今回調製した内径 12mm のカラムでの太陽光を利用した酸化チタン処理では、TOC 除去率 18%、E₂₆₀ 除去率 31% であったが、太陽光にブラックライトを付加したシステムでは、TOC 除去率 19%、E₂₆₀ 除去率 40% となり、終日処理の可能性が示唆された。
- (2) 酸化チタン終日試験における太陽光照射の TOC 除去率は、昼間 20% 台を維持したが、日没前後から低下し夜間は数%、日の出とともに再度上昇した。E₂₆₀ 除去率も同様なパターンを描いた。
- (3) 夜間にブラックライトを点灯し紫外線量を確保すると、TOC 除去率及び E₂₆₀ 除去率はそれぞれ 21%、31% となり、昼間(太陽光)レベルに維持され、ブラックライトにより 1 日を通して処理が可能であることがわかった。
- (4) 水道水に 2-MIB 及びジェオスミンを添加し、内部照射型分解装置をもちいた分解実験をおこなった結果、反応時間 30 分で 2-MIB 除去率が 79%、ジェオスミンの除去率が 74% であった

参考文献

- 1) F. Shiraisi, et al., Photolytic and photocatalytic treatment of an aqueous solution containing microbial cells and organic compounds in an annular-flow reactor; Chemical Engineering Science 54, 1547-1552(1999)
- 2) 渡邊建治; 酸化チタン膜の光触媒性抗微生物活性、第 6 回アクア研究センター研究発表会要旨集、29-34(1999)
- 3) 谷崎定二; 酸化チタンを用いた化学物質の光分解、建設設備と配管工事、14-18(1998)
- 4) 谷崎定二他; 光触媒を用いた環境ホルモン等有害化学物質の分解、繊維機械学会誌、Vol.52、207-212(1999)
- 5) 北九州市環境科学研究所、平成 13 年度水道局受託事業報告書、(2001)
- 6) 阿部俊彦他; 光触媒反応を用いた水中カビ臭原因物質の分解、第 50 回全国水道研究発表会、548-549(2000)
- 7) 日本化学会; 化学便覧基礎編、丸善、649(1966)

有害化学物質一斉分析用ガスクロマトグラフィー/質量分析法データベースの開発

門上 希和夫, 棚田 京子, 種田克行, 中川勝博

第11回アクア研究センター研究発表会 (北九州市)

平成16年8月

1 はじめに

微量化学物質による環境や食品汚染への関心の高まりを受け、分析対象物質数が急増している。改正された水道水水質基準では、水質管理目標設定項目に101農薬が指定され、食品の残留農薬分析では、2005年までに600種以上の農薬が対象になると言われている。また、大規模火災や地震等では、有害な化学物質の流出の恐れがあり、迅速な環境の安全性評価が求められる。さらに、魚の斃死などの環境汚染事故では、早期の原因究明が必要である。この様に、環境や食品の安全性を評価するには、基準の有無に拘わらずできるだけ多数の化学物質を測定することが望まれている。

有害化学物質の分析には、ガスクロマトグラフィー/質量分析法(GC/MS)が現在最も多く利用されているが、対象物質を定めた定量分析では、標準物質の測定が不可欠である。その主な理由として、測定時のGC/MSの状態により、保持時間や応答値が異なるため、試料測定前に対象物質を測定し、保持時間及び注入量と応答値の関係(検量線)を確認しなければならないことが挙げられる。このことは逆に、GC/MSの状態を常に一定にすれば、試料測定時に標準物質を測定しなくても対象物質の同定・定量が可能であることを示している。我々は、GC/MSの性能評価と対象物質の保持時間を予測するための手法を検討し、その結果を基に標準物質を使用せずに600種以上の化学物質を一斉に同定・定量できるデータベースを開発した。本報告では開発したデータベース、保持時間の予測法及びGC/MSの性能評価と性能維持法を報告する。

2 実 験

2.1 試薬

データベース登録物質及びGC/MS性能評価物質は、市販の試薬及び混合標準液を用いた。対象物質の検量線は、0.01, 0.1, 1.0及び10 μ gの対象物質を含むヘキサン溶液に内標準混合液(10 μ g/mlヘキサン溶液)を100 μ l加え、ヘキサンで1mlとした。GC/MS性能評価標準液も同様な方法で1 μ g/mlヘキサン溶液を調製した。

2.2 装置及び分析条件

GC/MSの測定条件をTable 1に示す。

2.3 データベースの構築

GC/MSをTable 1の測定条件(基準測定条件)に設定した後、米国環境保護庁が半揮発性物質の分析法(EPA Method 625)に採用しているデカフロトリフェニルフォスフィン(DFTPP)のフラグメントパターンを満足する方法でMSをチューニングした。次に、

GC/MS 性能評価標準液を測定して n-アルカンの保持時間及び GC/MS の性能を確認した後、登録対象物質の検量線用標準液を測定した。データベースへ登録した情報は、保持時間、マススペクトル、内標準法による検量線、及び n-アルカンの保持時間である。

Table 1 GC/MS conditions for simultaneous analyses

GC/MS instrument: Shimadzu GCMS-QP 2010

Column: J&W DB-5 ms (5% phenyl/95% methylsilicone) fused-silica capillary column, 30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm film

Temperature – Column: temperature programmed as 2 min at 40 °C, 8 °C min⁻¹ to 310 °C, 5 min at 310 °C; *Injector:* 250 °C; *Transfer line:* 300 °C; *Ion source:* 200 °C

Injection method: splitless, 1 min for purge-off time

Carrier gas: He; linear velocity: 40 cm s⁻¹, constant-flow mode

Other operating conditions – Ionization method: EI; *Tuning method:* target tuning for US EPA Method 625; *Scan range:* 33 amu to 600 amu; *Scan rate:* 0.3 s/scan

2.4 試料の測定及び同定・定量法

GC/MS を Table 1 の基準測定条件に設定し、データベース作成時と同一の MS チューニングを行った後、GC/MS 性能評価標準液を測定して n-アルカンの保持時間及び GC/MS の性能を確認した。次に、試料を前処理して得られた最終試料液に内標準混合溶液を 100 µl 加えて 1ml として測定した。試料測定時の対象物質の予測保持時間は、試料測定時の n-アルカンの保持時間とデータベースに登録した対象物質と n-アルカンの保持時間から次式により計算した。

$$RT_T = RT_{C_n} + (RT_T - RT_{C_n}) \times (RT_{C_{n+1}} - RT_{C_n}) / (RT_{C_{n+1}} - RT_{C_n}) \quad \dots \text{式 1}$$

ここで、 RT_T 、 RT_{C_n} 及び $RT_{C_{n+1}}$ は、データベースに登録した対象物質 T 及び T の前後に出現する n-アルカン C_n と C_{n+1} の保持時間である。また、 RT_T 、 RT_{C_n} 及び $RT_{C_{n+1}}$ は、試料測定時の対象物質 T 及び n-アルカン C_n と C_{n+1} の保持時間である。対象物質の同定は、予測保持時間を含む一定時間範囲に対象物質の定量イオンのピークが存在し、もし存在する場合は、そのピークのマスペクトルに登録マスペクトルが含まれるかリバースサーチで類似度を計算し、一定以上の類似度が得られた場合に対象物質が存在すると判定した。存在が確認された物質については、内標準とのピーク面積比を求め、データベースに登録された検量線から検出量を計算した。

3 結果と考察

本データベースが成功するには、2 つの条件を満足する必要がある。第一の条件は、測定試料液中に含まれるデータベース登録物質を確実に検出し、同時に試料に含まれていない登録物質を間違えて検出しないことである。即ち、誤検出(false positive)を少なくしつつ、誤不検出(false negative)を絶対に発生させないことである。この矛盾する条件を満足

するためには、ピーク出現保持時間を正確に予測し、その保持時間に対象物質のマススペクトルが存在することをおある信頼度をもって判定する必要がある。第2の条件は、同定された化学物質の定量値の信頼性が高いことである。対象物質の存在の有無だけなら、既存のマススペクトルデータベースなどでもある程度可能である。この2つの条件を満足すれば、実試料分析時に対象物質標準の測定を行わなくても、データベース登録物質の同定・定量ができ、有害物質の使用量削減、分析時間の短縮、分析費用の削減が実現できる。

3.1 GC/MS 性能評価標準物質による装置性能の評価と維持

GC/MS で信頼できる測定値を得るには、装置を一定以上の性能に保つ必要がある。GC/MS 測定において同定及び定量性能に影響する要因としては、MS のチューニング、キャピラリーカラムの性能（汚れ、劣化など）、注入口の不活性度・汚れ、イオン源の状態（汚れ）、測定試料中のマトリックスの影響がある。それらの中で、測定者が管理できる要因は、キャピラリーカラムの性能、注入口の汚れ及び MS のチューニングである為、これらを対象にして米国環境保護庁の判定基準や昇温分析でのキャピラリーカラムの性能評価法などが公表されている。本データベースでは、多種多様な物理化学的な性質（低沸点から高沸点、低極性から高極性）を持つ多数の化学物質を測定対象としているため、それら全てが確実に同定・定量できるように、試料測定時に GC/MS 性能評価標準物質を測定して装置の性能を評価し、一定以上の性能を維持することとした。GC/MS 性能評価標準物質の選定や評価法は、公表法や我々の一斉分析での経験を基に検討開発した。考案した GC/MS 性能評価標準物質、判定内容及び判定基準は発表時に示す。

多量のマトリックスを含む試料を多数回測定したカラムを用いて GC/MS 性能評価標準を測定した場合、高極性物質の保持時間が予測値より大きくなり、ペンタクロロフェノール、2,4-ジニトロアニリン及び 4,4'-DDT のピークが出現しなかった。そこで、カラムの先端と末端をそれぞれ 1m と 0.5m 切断し、インサートを交換して再測定した結果、全物質の保持時間が予測値と一致し、不検出であった 3 物質のピークも出現した。このように、考案した GC/MS 性能評価標準を用いることにより、効率的に装置性能の評価及びその性能の回復や維持を図ることが可能であった。

3.2 保持時間の予測精度

昇温 GC では、n-アルカンを用いた相対保持指標(PTRI)が開発され、一部のマススペクトルデータベースでは、同定時のプレスクリーニングなどに利用されている。また、注入口圧と特定の化合物の保持時間の関係から保持時間を固定する方法（リテンションタイムロッキング）も実用化されている。我々が開発した方法は、相対保持指標に類似した方法である。即ち、ある GC 条件で n-アルカン系列と対象物質を測定し、対象物質の保持時間とそれを挟む 2 つの n-アルカンの保持時間をデータベースと一緒に登録する。実際の試料測定時には、n-アルカン系列を測定し、その保持時間から式 1 により対象物質の保持時間を予測する。

キャピラリーGC 分析において保持時間に影響する GC 要因には、カラム条件とキャリアーガス条件があるが、Table 1 の基準 GC 条件では、カラム長以外が管理可能である。また、試料注入法として環境や食品分析で最も使用されているスプリットレス注入法を採用

したため、注入溶媒の種類も保持時間に影響を与える可能性がある。そこで GC/MS 測定時に変更可能なカラム長と注入溶媒を対象に、保持時間の予測精度への影響を検討した。

保持時間の予測精度の検討は、次の 3 種の条件を用いて GC/MS 性能評価標準を測定して行った。第一の実験では、同一機器で異なる 3 本のカラムを用いた。第二の試験は、同一カラムを 5 台の GC/MS に装着して行った。第三の試験は、他のメーカーの GC/MS を用いて行った。

まず、カラムを変えて実施した時の保持時間の予測精度であるが、性能評価標準物質の予測保持時間は、全物質 ± 3 秒以内で実保持時間と一致した。また、カラム長を短くしても、キャリアーガスの線速度を変えなければ、予測精度は ± 3 秒以内であった。第二の実験でも 5 台全てで保持時間は、 ± 3 秒以内で実保持時間と一致した。さらに、他メーカーの機器を使用した第三の実験でも、保持時間の予測精度は ± 3 秒以内であった。以上の結果から、Table 1 の基本 GC 条件を使用する限り、保持時間を正確に予測することが可能であり、マススペクトルと組み合わせることにより、誤不検出を確実に防ぐことができることが確認された。

一方、注入溶媒の種類が、保持時間に影響を与えた。採用 GC 条件では、スプリットレス注入法を用い、データベース作成時にはヘキサソル溶液を測定している。その為、ヘキサソルより沸点が高い溶媒を注入した場合、その溶媒効果により保持時間が短い物質では、予測値より実保持時間が大きくなった。但し、このような場合も、試料と同一の溶媒で調製した GC/MS 性能評価標準を測定する事により保持時間を正確に予測できた。同様な機構による保持時間の変化が、極端にマトリックスが多い試料についても見られた。ゲル浸透クロマトグラフィーだけで精製した食品試料では、ほうれん草などマトリックスが多い場合、特定の対象物質の保持時間が予測値より遅くなることが確認された。このような場合、誤不検出を防止するため、サーチ範囲を広げる必要がある。サーチ範囲の決定は、通常の検量線法でのサーチ範囲推定法と全く同一である。

3.3 同定精度

同定の精度を向上させるには、保持時間の精度に加えてマススペクトルの質がある。即ち、強度が非常に小さいピークではバックグラウンドの影響を受け、また大きなピークが重なった場合はそのスペクトルの影響を受ける。また、MS のチューニング条件がデータベース測定時と大きく違っていれば、スペクトル自体が異なったものとなる。

これらについて検討した結果、以下のことが確認された。試料測定時の MS のチューニング条件がデータベース作成時と大きく違っていれば、測定マススペクトルがデータベース登録スペクトルと異なり、時として類似度が大きく低下して不検出となった。その為、試料測定時の MS のチューニングは、データベース作成時と同一条件で行う必要があることが確認された。

また、検索アルゴリズムのフォワードサーチとリバースサーチの同定精度を比較した結果、ピーク強度が小さい場合や妨害ピークが存在する場合などマススペクトルの質が悪い時は、リバースサーチの同定精度が高いことが確認された。

3.4 定量値の精確さ

定量精度の検討も、保持時間の予測精度の検討と同様の3種の実験で行った。但し、第二の実験では、GC/MSの性能評価を行わずに測定を実施した。その結果をFig. 1に示すが、異なる3本のカラムを用いた第一の実験では、カラム等に不可逆的に吸着しやすいペンタクロロフェノールやベンジジン、及びイ

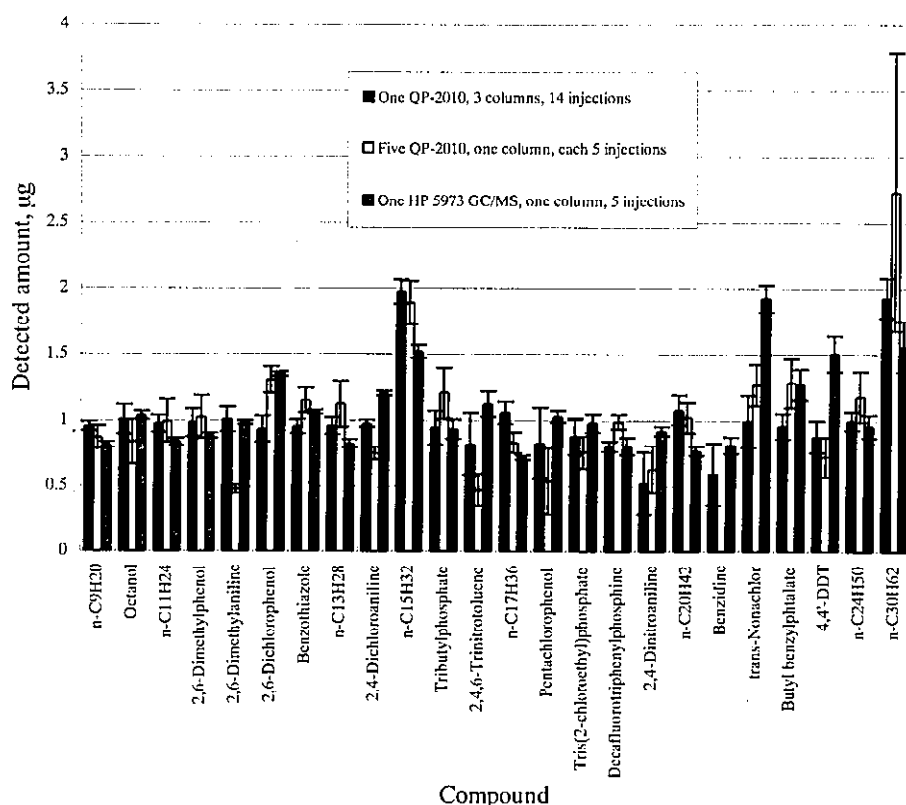


Fig. 1 Accuracy and precision of quantification by using the database, mean \pm SD

オン化効率が悪くピーク強度が非常に小さいトリニト

ロトルエンや 2,4-ジニトロアニリンなどの一部の物質を除くと、測定値の相対標準偏差は20%未満であった。しかし、第二の実験では、ベンジジンのピークが全く出現せず、高炭素数の n-アルカンの定量値が大きくばらついた。この実験では、GC/MS 性能評価を行っていないため、このような結果が得られたものと考えられ、GC/MS 性能評価の重要性が改めて確認された。一方、他のメーカーの GC/MS で測定した結果でも、ほぼ同程度の精確さが得られた。これは、両機器が同一のクライテリアを満足する MS チューニングを行ったことによるものと考えられる。

以上から、同一の MS チューニング及び適正な GC/MS 性能評価を実施すれば、本データベースの定量精度は、事前に検量性を作成する従来法に比べて若干劣るものの、スクリーニングなどの使用目的によっては充分であることが確認された。さらに、他のメーカーの GC/MS でも良好な結果が得られたことから、今後機器の性能向上が進めば、真の標準物質フリーの分析も可能となるかもしれない。

3.5 検出限界

本データベース登録物質の検量線は、注入量として 10pg から 10ng まで4段階の濃度を設定して作成した。その結果、大半の物質において 10pg まで検量線を作成することができた。この値は、ダイオキシン類など超微量分析が必要な一部の化学物質を除けば、充分低い検出下限である。

3.6 実試料での同定及び定量性能

3 種の実試料（オレンジ、土壌及びゴルフ場周辺水）を用いて本データベースの性能を確認した。オレンジをゲル浸透クロマトグラフィー処理して得られた最終試料液に、土壌は緊急時における化学物質調査マニュアルに従って前処理した最終試料液に異性体を含む 56 種の農薬各 $1\mu\text{g}$ をそれぞれ添加して測定後、同定及び定量性能を評価した。その結果を Table 2 に示すが、マトリックス量が少ない土壌抽出液では、十分に精確な測定ができた。しかし、オレンジでは、添加量より相当大きな定量値の物質が存在し、分析精度も悪かった。原因としてマトリックスの多さが考えられ、精確な値を得るには、さらに精製操作が必要であることが確認された。

ゴルフ場周辺水は、固相抽出後、得られた試料液を直接測定し、他の GC/MS での測定結果と比較した。その結果、他の GC/MS で検出された基準農薬以外に未規制農薬も数物質検出され、多数の有害物質を一斉に測定できる本データベースの有効性が確認された。

以上から、本データベースを用いることにより、標準物質を測定することなしに登録 600 物質を迅速にスクリーニングすることができ、測定値も充分信頼できるレベルであることが確認された。

Table 2 Analytical results of spiked samples^a

Analytical result, μg	Number of chemicals	
	Orange ^b	Soil ^c
0.5 – 1.0	3	19
1.0 – 1.5	29	34
1.5 – 2.0	12	2
2.0 – 2.5	5	0
2.5 – 3.0	3	0
Minimum result, μg	0.85	0.74
Maximum result, μg	2.77	1.53
Mean result, μg	1.50	1.12
RSD, %	30.1	17.8

RSD: relative standard deviation;

a: Each $1\mu\text{g}$ of 56 pesticides including isomers was added to the final concentrates of two samples in which the pesticides were not found;

b: Four chemicals were excluded from the calculation because their quantification ions were clearly affected by matrix;

c: One chemical was excluded from the calculation because its quantification ion was clearly affected by matrix.

現在、本システムでは、1 種類のカラムについて約 600 種の化学物質を登録したデータベースを構築しているだけであるが、登録物質数を増やすと共に他のカラムについても同様なデータベースを構築することにより、一層汎用的かつに網羅的に GC/MS で測定可能な有害化学物質を測定することが可能である。