

## 第2 調査研究業績 (講演発表・論文・報告書)

### 講演発表

# 北九州市における非メタン系揮発性有機化合物 (NMVOC) の実態調査

○ 末富良次、一田亜希子、福本真紀、花田喜文

第31回九州衛生環境技術協議会

平成17年10月6日

## 【はじめに】

光化学オキシダントに係る大気汚染の状況はいまだ深刻な問題である。光化学オキシダントの原因と考えられている物質のうち、自動車より排出される揮発性有機化合物に対しては、昭和48年規制(1973)当時から対象物質として含まれており、数次にわたり排出規制が強化されてきた。

この度、大気汚染防止法の一部を改正する法律(平成16年5月改正)により、固定発生源に対しても新たな揮発性有機化合物(VOC)の排出抑制が開始される。

この法律に基づいたVOCの排出規制は平成18年4月1日より開始されるが、それに先立ち、北九州市における非メタン系揮発性有機化合物(NMVOC)の実態調査を行ったので報告する。

## 【調査方法】

(1) 対象物質 NMVOC 54物質(表1)

(2) 調査期間 夏季(2004/7/26~2004/8/4) 冬季(2005/2/7~2/14)

それぞれについてキャニスターを用いて24時間連続サンプリングを一週間で計7回行った。

(3) 調査地点

北九州観測局(一般環境)、西本町測定所(沿道)。

(4) 試料採取、分析方法

キャニスター試料捕集-GC/MS法。

## 【測定結果】

以下の表1のとおり。結果は一週間の平均値である。

表1 北九州市の非メタン系揮発性有機化合物の測定結果(2地点・夏季・冬季) 単位:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

No	平均値		西本町		北九州		No	平均値		西本町		北九州			
	西本町	北九州	夏季	冬季	夏季	冬季		西本町	北九州	夏季	冬季	夏季	冬季		
1	propene	2.7	1.3	2.2	3.3	1.0	1.6	28	2,2,4-trimethylpentane	0.4	0.2	0.4	0.4	0.2	0.1
2	propane	7.6	5.5	4.2	11.1	4.0	7.0	29	heptane	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8
3	iso-butane	9.3	3.9	3.0	15.5	2.0	5.7	30	methylcyclohexane	0.4	0.3	0.4	0.4	0.3	0.3
4	1-butene	3.1	1.3	3.6	2.6	1.3	1.3	31	2,3,4-trimethylpentane	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.0
5	butane	9.2	4.2	6.9	11.5	3.8	4.6	32	toluene	13.3	7.3	15.3	11.3	7.6	7.0
6	trans-2-butene	1.0	0.4	1.0	0.9	0.4	0.3	33	2-methylheptane	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2
7	cis-2-butene	0.7	0.3	0.8	0.7	0.3	0.2	34	3-methylheptane	0.4	0.2	0.4	0.3	0.2	0.1
8	iso-pentane	7.6	3.0	8.5	6.8	3.5	2.6	35	octane	0.4	0.3	0.4	0.3	0.3	0.2
9	1-pentene	0.5	0.3	0.6	0.4	0.4	0.2	36	ethylbenzene	2.1	1.5	2.2	2.0	1.5	1.5
10	pentane	3.3	1.5	3.6	3.0	1.6	1.5	37	m/p-xylene	2.0	1.1	1.9	2.0	1.0	1.1
11	2-methyl-1,3-butadiene	0.8	0.5	1.4	0.2	1.0	0.1	38	styrene	0.3	0.2	0.4	0.3	0.2	0.2
12	trans-2-pentene	0.6	0.3	0.7	0.6	0.3	0.2	39	o-xylene	1.4	0.8	1.4	1.5	0.8	0.8
13	cis-2-pentene	0.3	0.2	0.4	0.3	0.3	0.1	40	nonane	0.6	0.4	0.5	0.6	0.4	0.4
14	2,2-dimethylbutane	0.5	0.3	0.6	0.4	0.4	0.3	41	isopropylbenzene	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1
15	cyclopentane	0.3	0.2	0.4	0.3	0.2	0.1	42	alpha-pinene	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2
16	2,3-dimethylbutane	0.7	0.4	0.8	0.6	0.4	0.4	43	propylbenzene	0.3	0.1	0.4	0.3	0.1	0.2
17	2-methylpentane	6.7	6.4	5.4	7.9	3.3	9.5	44	3-ethyltoluene	1.5	0.7	2.0	1.1	0.8	0.5
18	3-methylpentane	2.5	1.2	3.2	1.8	1.2	1.1	45	4-ethyltoluene	0.6	0.3	0.7	0.4	0.3	0.3
19	2-methyl-1-pentene	0.3	0.2	0.4	0.3	0.2	0.1	46	1,3,5-trimethylbenzene	0.6	0.2	0.7	0.4	0.3	0.2
20	hexane	2.0	1.2	2.2	1.7	1.4	1.0	47	2-ethyltoluene	0.6	0.3	0.8	0.5	0.4	0.2
21	methylcyclopentane	0.8	0.4	0.9	0.7	0.4	0.3	48	beta-pinene	0.1	0.1	0.2	0.0	0.2	0.0
22	2,4-dimethylpentane	0.4	0.2	0.7	0.2	0.3	0.1	49	1,2,4-trimethylbenzene	2.0	0.8	2.6	1.5	1.0	0.6
23	benzene	3.0	2.3	2.7	3.3	2.7	1.9	50	decane	0.8	0.8	0.9	0.7	0.9	0.6
24	cyclohexane	1.2	0.9	1.2	1.1	0.9	0.9	51	1,2,3-trimethylbenzene	0.4	0.2	0.5	0.4	0.2	0.2
25	2-methylhexane	3.3	2.0	2.4	4.2	1.3	2.7	52	m-diethylbenzene	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
26	2,3-dimethylpentane	0.8	0.2	1.3	0.3	0.4	0.1	53	p-diethylbenzene	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2
27	3-methylhexane	1.6	0.5	2.0	1.2	0.6	0.5	54	undecane	0.6	0.4	0.7	0.6	0.4	0.4

## 【 考 察 】

この測定結果に対し、北九州市内の三荻野測定局において自動測定器でモニタリングしている非メタン炭化水素の結果と比較した。自動測定器より得られる測定値は ppmC であるので、表 1 の結果を ppmC に換算した。この結果より、沿道測定局の自動測定器で測定される非メタン炭化水素のうち、60%以上の組成が明らかとなった。

表 2 西本町における NMVOC の実測値と自動測定装置での測定との比較 (単位 : ppmC)

夏季	西本町	冬季	西本町
総NMVOC	0.17	総NMVOC	0.18
自動測定装置結果	0.23	自動測定装置結果	0.28
占有率(%)	71.8	占有率(%)	65.6

北九州観測局の自動測定装置結果は冬季 (2005.2.7~2005.2.14) の期間、測定器故障のため欠測。

さらに光化学オキシダント生成能に対してどの物質の寄与が大きいかを調べるため、MIR (最大増加反応量) を用いて、光化学オキシダント増加量を算定した。MIR の値については、中央環境審議会大気環境部会 揮発性有機化合物測定方法専門委員会 配布試料 3-1 より引用した。

西本町・夏季における算定結果について図 1 のグラフに示す。上位 10 物質でオキシダント増加量の寄与率のうち 75%程度を占めることがわかった。

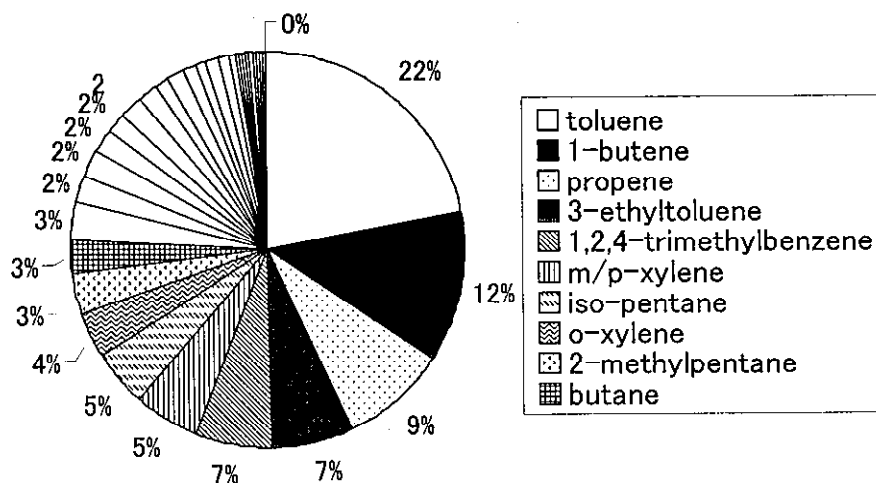


図 1 西本町 夏季における VOC 種類別光化学オキシダント増加量寄与率 (%)

## 【 参考文献・Web ページ等 】

(1) 揮発性有機化合物 (VOC) 対策 (環境省ホームページ内)

<http://www.env.go.jp/air/osen/voc/voc.html>

(2) 中央環境審議会大気環境部会 揮発性有機化合物測定方法専門委員会 配布試料 3-1

<http://www.env.go.jp/council/07air/y075-04/mat03-1.pdf>

# LC/MSによるテトラメチルチウラムジスルフィド（チウラム）の高感度分析法の開発

○ 一田亜希子、花田喜文

平成17年度化学物質環境実態調査分析法開発実務者会議（東京）

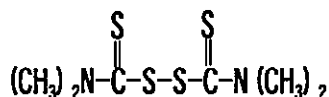
平成17年10月20日

## 【はじめに】

国内で、常用的に使用されている殺菌剤であるチウラムについて、LC/MSを用いた高感度分析法の開発を行う。

なお、本分析法開発は環境省環境安全課からの受託事業の一環として実施するものであり、まだ、公表前のものであるが、環境省と協議したうえで、了解を得たものである。

## 【対象物質及び構造式】



tetramethylthiram disulfide

CAS 番号 137-26-8

## 【物性】

分子量	融点(°C)	沸点(°C)	蒸気圧(mmHg)	水溶解度(mg/L)	LogPow	比重
240.4	155~156	129 (20mmHg)	$1.725 \times 10^{-5}$ (25°C)	30 (25°C)	1.73	1.29 (20°C)

## 【毒性、用途等】

毒性：ラット経LD50 560mg/kg、マウス経口LD50 1,250mg/kg

ラット吸入LC50 500mg/m<sup>3</sup>/4h

用途：殺菌剤、加硫促進剤、H12年度国内生産量は原体342.5トン、水和剤52.4トン

## 【分析法のプラン、概略等】

試料を固相捕集し、溶出・濃縮後、LC/MS-SIMで分析する方法を考えている。固相捕集剤は一般のスチレンジビニルベンゼンポリマー系の樹脂、溶出溶媒はアセトニトリル、LC/MSはESIポジティブモードで分析する。

## 【予想される問題点、疑問点等】

- ・分解し易い(活性塩素や鉄などの微量金属、還元剤で分解。分解を防ぐにはどうしたらよいのか。
- ・LC/MSの感度が十分に得られないと考えられる(目標定量下限0.0003μg/L)。

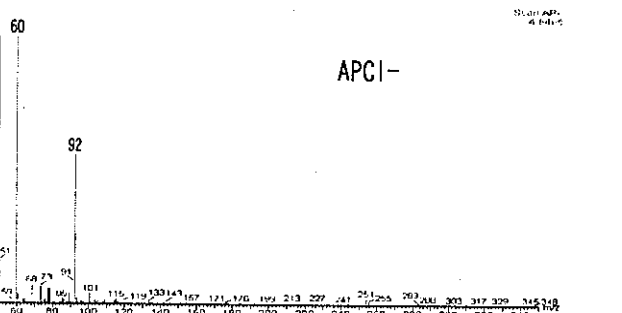
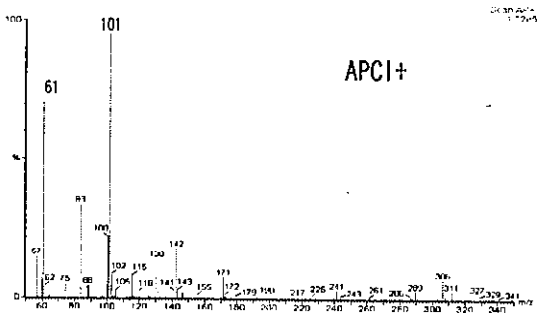
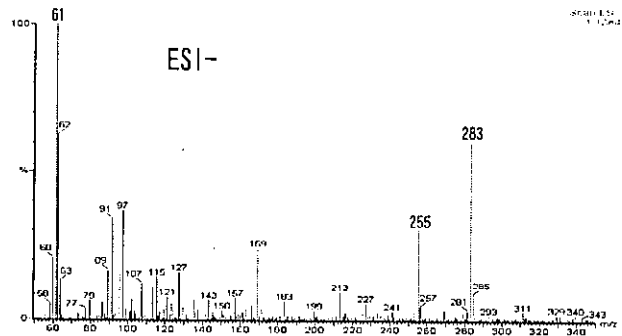
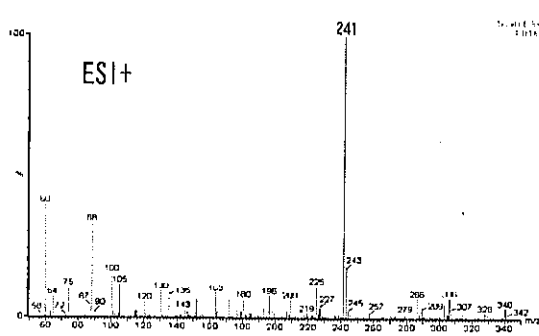
※現在LC/MS条件の最適化を検討中であるが500pg(0.1μg/ml)を5μl注入、カラム:Inertsil ODS-80Aを使用までしか検出できていない。

- ・低濃度でも高い捕集効率の得られる固相捕集剤の選定。

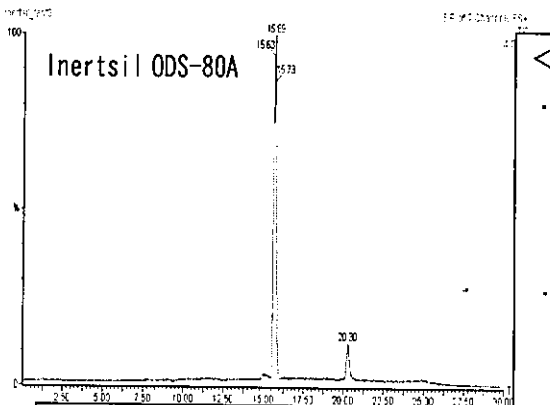
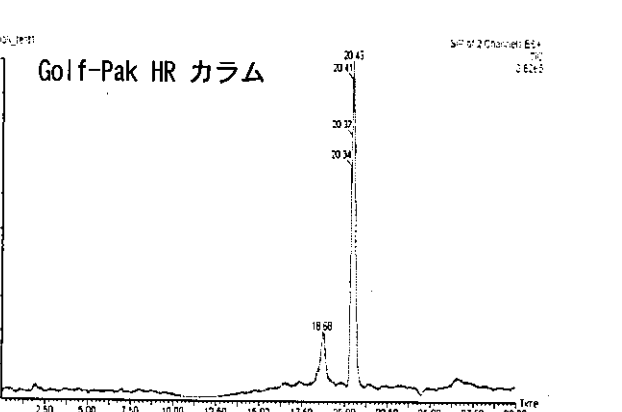
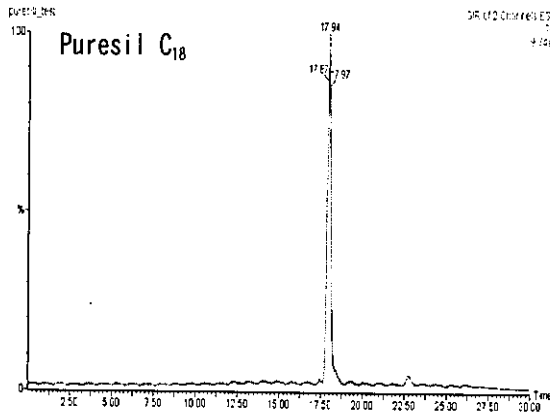
参考文献)・1984年分析法開発 広島県(検出限界0.88μg/l,定量下限2.9μg/l)、HPLC-UV

・昭和46・12・28環境省告示59

## 【イオン化法の検討】



## 【カラムの検討】



### ＜検討カラム＞

- ・ Puresil C<sub>18</sub> (5 μm, 2.1mm×150mm)
- ・ Golf-Pak HR カラム (3 μm, 2.0mm×150mm)
- ・ Inertsil ODS-80A (5 μm, 1.5mm×250mm)

＜測定条件＞機種 Waters PlatformLCZ/ZMD

- ・ LC 溶離液: A:水, B:アセトニトリル  
gradient: 90%A-(liner gradient 20min)-100%B (20min)
- 流速: 0.2ml/min
- 注入量: .1 μl
- ・ MS イオン化モード: ESI+
- desolvation gas: 窒素, 450l/h
- desolvation temp: 80°C
- capillary voltage: 1.5V
- cone voltage: 20V
- イオン源温度: 80°C
- SIM モニターイオン: m/z=241, 243

# 北九州市における非メタン系揮発性有機化合物 (NMVOC) の実態調査 (第2報)

○ 末富良次、一田亜希子、福本真紀、花田喜文  
 第32回環境保全・公害防止研究発表会  
 平成17年11月10日 (発表予定)

## 【はじめに】

光化学オキシダントに係る大気汚染の状況はいまだ深刻な問題である。非メタン炭化水素については、古くから光化学オキシダントの原因と考えられ、自動車排ガス規制などの対策がとられてきた。この度、大気汚染防止法の改正により、平成18年度から固定発生源に対しても新たな揮発性有機化合物(VOC)の排出抑制が開始される。

我々は、前報<sup>(1)</sup>において、54種の NMVOC を測定し、①光化学オキシダント寄与率の高い VOC 成分の洗い出しと、②高寄与率 VOC 成分の発生源の推定を行った。

今回、その結果に加え、多環芳香族炭化水素についても調査したので合わせて報告する。

## 【調査方法】

(1) 対象物質 NMVOC 54 物質 (表1)・多環芳香族(8物質)

(2) 調査期間 夏季(2004/7/26~2004/8/4) 冬季(2005/2/7~2/14)

VOC については、キャニスターを用いて 24 時間連続サンプリングを一週間で計 7 回。

多環芳香族炭化水素については、同時期に24時間サンプリングを1回行った。

(3) 調査地点

北九州観測局(一般環境)、西本町測定所(沿道)。

(4) 分析方法

NMVOC:キャニスター試料捕集-GC/MS法。

多環芳香族 ハイボリュウムエアサンプラろ紙捕集-蛍光検出器付 HPLC 法

## 【前報までの測定結果】

表1 北九州市の非メタン系揮発性有機化合物の測定結果<sup>(1)</sup>

単位:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

No		平均值		西本町		北九州		No		平均值		西本町	
		西本町	北九州	夏季	冬季	夏季	冬季			西本町	北九州	夏季	冬季
1	propene	2.7	1.3	2.2	3.3	1.0	1.6	28	2,2,4-trimethylpentane	0.4	0.2	0.4	0.4
2	propane	7.6	5.5	4.2	11.1	4.0	7.0	29	heptane	0.7	0.8	0.7	0.7
3	iso-butane	9.3	3.9	3.0	15.5	2.0	5.7	30	methylcyclohexane	0.4	0.3	0.4	0.4
4	1-butene	3.1	1.3	3.6	2.6	1.3	1.3	31	2,3,4-trimethylpentane	0.2	0.1	0.2	0.1
5	butane	9.2	4.2	6.9	11.5	3.8	4.6	32	toluene	13.3	7.3	15.3	11.3
6	trans-2-butene	1.0	0.4	1.0	0.9	0.4	0.3	33	2-methylheptane	0.3	0.2	0.3	0.3
7	cis-2-butene	0.7	0.3	0.8	0.7	0.3	0.2	34	3-methylheptane	0.4	0.2	0.4	0.3
8	iso-pentane	7.6	3.0	8.5	6.8	3.5	2.6	35	octane	0.4	0.3	0.4	0.3
9	1-pentene	0.5	0.3	0.6	0.4	0.4	0.2	36	ethylbenzene	2.1	1.5	2.2	2.0
10	pentane	3.3	1.5	3.6	3.0	1.6	1.5	37	m/p-xylene	2.0	1.1	1.9	2.0
11	2-methyl-1,3-butadiene	0.8	0.5	1.4	0.2	1.0	0.1	38	styrene	0.3	0.2	0.4	0.3
12	trans-2-pentene	0.6	0.3	0.7	0.6	0.3	0.2	39	o-xylene	1.4	0.8	1.4	1.5
13	cis-2-pentene	0.3	0.2	0.4	0.3	0.3	0.1	40	nonane	0.6	0.4	0.5	0.6
14	2,2-dimethylbutane	0.5	0.3	0.6	0.4	0.4	0.3	41	isopropylbenzene	0.1	0.1	0.2	0.1
15	cyclopentane	0.3	0.2	0.4	0.3	0.2	0.1	42	alpha-pinene	0.3	0.2	0.3	0.2
16	2,3-dimethylbutane	0.7	0.4	0.8	0.6	0.4	0.4	43	propylbenzene	0.3	0.1	0.4	0.3
17	2-methylpentane	6.7	6.4	5.4	7.9	3.3	9.5	44	3-ethyltoluene	1.5	0.7	2.0	1.1
18	3-methylpentane	2.5	1.2	3.2	1.8	1.2	1.1	45	4-ethyltoluene	0.6	0.3	0.7	0.4
19	2-methyl-1-pentene	0.3	0.2	0.4	0.3	0.2	0.1	46	1,3,5-trimethylbenzene	0.6	0.2	0.7	0.4
20	hexane	2.0	1.2	2.2	1.7	1.4	1.0	47	2-ethyltoluene	0.6	0.3	0.8	0.5
21	methylcyclopentane	0.8	0.4	0.9	0.7	0.4	0.3	48	beta-pinene	0.1	0.1	0.2	0.0
22	2,4-dimethylpentane	0.4	0.2	0.7	0.2	0.3	0.1	49	1,2,4-trimethylbenzene	2.0	0.8	2.6	1.5
23	benzene	3.0	2.3	2.7	3.3	2.7	1.9	50	decane	0.8	0.8	0.9	0.7
24	cyclohexane	1.2	0.9	1.2	1.1	0.9	0.9	51	1,2,3-trimethylbenzene	0.4	0.2	0.5	0.4
25	2-methylhexane	3.3	2.0	2.4	4.2	1.3	2.7	52	m-diethylbenzene	0.1	0.1	0.1	0.1
26	2,3-dimethylpentane	0.8	0.2	1.3	0.3	0.4	0.1	53	p-diethylbenzene	0.2	0.1	0.1	0.2
27	3-methylhexane	1.6	0.5	2.0	1.2	0.6	0.5	54	undecane	0.6	0.4	0.7	0.6

## 【考察】

前報<sup>(1)</sup>において、我々は自動測定器の測定結果と比較し、対象 NMVOC が非メタン炭化水素のうち、60%以上の組成が明らかとなったことを報告した。

また、光化学オキシダント生成能に対してどの物質の寄与が大きいかを調べるため、MIR (最大増加反応量) を用いて、光化学オキシダント増加量を算定した結果を報告している。MIR の値については、中央環境審議会大気環境部会 揮発性有機化合物測定方法専門委員会 配布試料 3-1<sup>(2)</sup>より引用した。前報における MIR の算定結果を図1のグラフに示す。上位10物質でオキシダント増加量の寄与率のうち68%程度を占めている。

今回、新たに測定した多環芳香族炭化水素の結果を図2に示す。

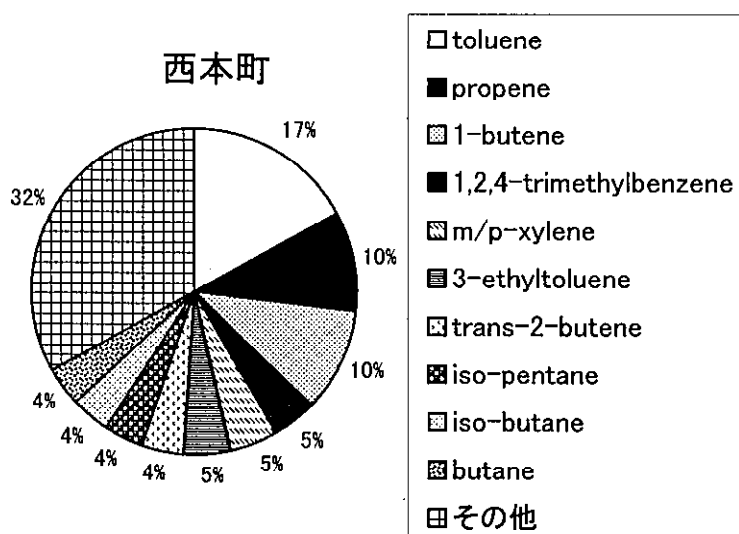


図1 NMVOC 種類別光化学オキシダント増加量寄与率<sup>(1)</sup>

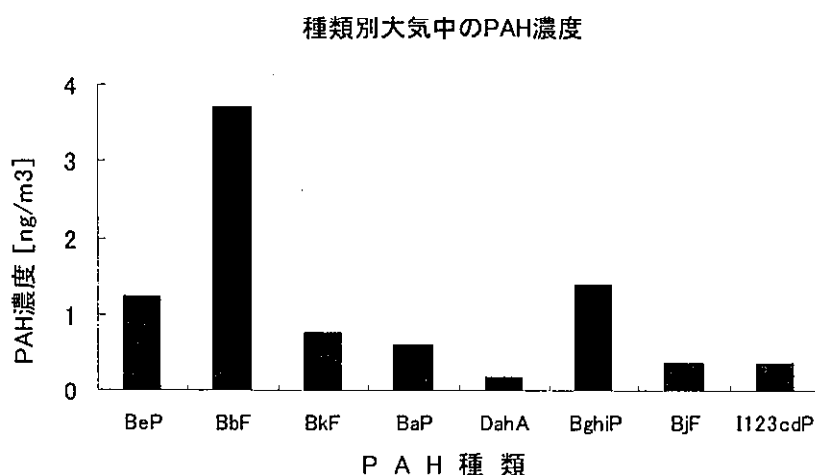


図2 西本町における多環芳香族種類別濃度 (ng/m³)

## 【引用文献・Web ページ等】

(1) 第31回 九州衛生環境技術協議会 講演要旨集, pp. 22-23 (2005).

(2) 中央環境審議会大気環境部会 揮発性有機化合物測定方法専門委員会 配布試料 3-1

<http://www.env.go.jp/council/07air/y075-04/mat03-1.pdf>

# 海面埋立廃棄物最終処分場における浸出水循環式実証モデル実験

肥塚 隆男、山田 傑、門上 希和夫（北九州市環境科学研究所）

松藤 康司、田中 綾子（福岡大学）

井上 雄三、Inanc Bulent（国立環境研究所）

三井 清志（ひびき瀬開発 ㈱）

第 16 回廃棄物学会研究発表会（仙台市）

平成 17 年 10 月

## 1. はじめに

北九州市では、沿岸に整備した海面埋立最終処分場において廃棄物を埋立処分している。しかし、海面埋立最終処分場は、余水池の水質悪化や硫化水素の発生、あるいは、安定化の遅延等さまざまな問題を抱えている。そこで、これらの問題を解決するため、我々は、平成 12 年から 14 年に海面埋立最終処分場を想定したモデル実験槽を用いて、「浸出水循環式準好気性埋立」による浸出水の浄化及び安定化促進効果を調査した。この結果、浸出水の塩分濃度が高い海面埋立においても、陸上埋立と同様に有機物や窒素成分が除去され、廃棄物層の安定化も促進されることが確認された<sup>1)2)3)</sup>。この結果をもとに、実際の海面埋立処分場に「浸出水ばっ気循環浸透式」の実験プラントを建設し、浸出水の浄化や廃棄物層の早期安定化について調査したので、その結果について報告する。

## 2. 海面処分場の概要

実験プラントを設置した海面埋立最終処分場は、北九州市北部海岸に位置する管理型の処分場で、平成 10 年 10 月から受入れを開始している。その規模は、埋め立て面積 573,000m<sup>2</sup>、埋立容量 7,150,000m<sup>3</sup> であり、市内のごみ焼却場から排出される焼却灰を主体とした一般廃棄物及び産業廃棄物を埋め立て継続中である。

## 3. 実験方法

### 3.1 「浸出水ばっ気循環浸透式」プラントの概要

本実験プラントは、水面上部に集水管を埋設し、浸出水をばっ気循環することにより、水面より上部の廃棄物層の好气的領域を拡大する構造である。なお、余水池の容量（実験開始時約 230,000m<sup>3</sup>）が、プラントの規模に比べ大きいため、循環による改善効果を導水溝水質にて調査した（図 1）。主要な建設資材には、鉱さい等の廃棄物を用い、ろ床には廃コンクリートを用いて、建設コストの低減化を図った。プラント内の水の流れは、余水池の水深 3m の位置に設置した第 1 揚水ポンプと導水溝に設置した第 2 揚水ポンプを用いて揚水し（各 7200m<sup>3</sup>/日）、一端が閉じた塩化ビニル製有孔管から噴出させてばっ気した。その後、揚水の約 9 割（13000m<sup>3</sup>/日）は、廃コンクリートを敷いた緩傾斜面を自然流下し、水処理施設への導水溝に落下させた。また、一部は廃棄物層内を浸透して地表面から深さ 1.5m に埋設した集水管を通じて導水溝に落下させた。この際に自然落下によるばっ気が行われる構造とし、できるだけ多くの溶存酸素を供給した。この導水

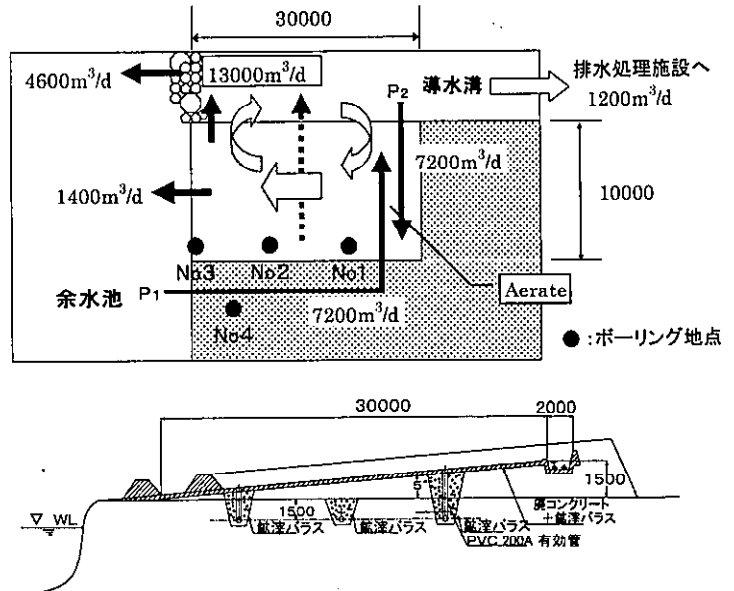


図 1 実験プラントの平面図及び断面図



溝に流入された処理水は、オーバーフロー水として余水池（4600m<sup>3</sup>/日）へ戻り、残りは水処理施設（1200m<sup>3</sup>/日）に導入した。

### 3.2 ポーリング調査

実験プラントの稼働後、約一年後に、施設内3地点とその対照として施設外1地点の計4地点のポーリングを行い、地表面から0.5-1.0m層の試料を採取した。ポーリング地点を図1中に示す。その採取した試料について溶出試験により、水面上部の廃棄物層の性状について調査した。

### 3.3 調査期間及び項目

平成14年1月から15年2月までの約1年間の調査で得られた結果について報告する。また、分析項目は、pH値、酸化還元電位、溶存酸素、電気伝導度、COD、TOC、全窒素、NH<sub>3</sub>-N、NO<sub>2</sub>+NO<sub>3</sub>-N、塩化物イオン、硫酸イオン、重金属類等について調査した。

## 4. 実験結果及び考察

### 4.1 循環による効果

#### (1) 循環水の浄化

実験プラントにおける有機物及び全窒素濃度の経時変化を図2示す。運転開始約4ヵ月後の5月中旬にはろ床の廃コンクリート表面に生物膜が発生した。これと同時期に、導水溝水質のTOC及びT-N濃度の低下が見られ、循環による除去効果が確認された。これは、水温上昇により生物活性が向上し、埋立廃棄物層からの溶出量よりも、実験プラント内での微生物による浄化量が上回ったためと考えられた。よって、循環を継続することにより、更なる水質改善効果が期待できることが示された。一方、導水溝のCOD濃度は、7月～11月にかけて約10mg/lの低減化効果が確認された。しかし、TOCの除去された期間と一致しないことから、有機物成分が除去されたのではなく、硫化水素等のCOD成分が、ばっ気により酸化されたためだと推測された。

#### (2) 廃棄物層の安定化

実験プラント内のポーリング試料の溶出試験結果を図2に示す。4地点についてポーリング調査を行ったが、浸出水池に接するNo3地点は、余水池の影響を受けていることから、実験プラント施設内のNo1、No2試料と施設外のNo4試料をコントロールとして比較した。

この結果から、浸出水の浸透するNo1（施設内上流）とNo2（施設内下流）地点の試料は、コントロールとした雨水のみの浸透しかないNo4地点よりも、それぞれCODは9.6%、21.1%、TOCは28.5%、46.1%、T-Nについては37.5%、29.1%の低減化が確認された。よって、浸出水を廃棄物層内に浸透・

循環させることにより廃棄物層の安定化促進効果が示された。

また、No2（施設内下流）の方が、No1（施設内上流）より有機物の除去効果が高かった。これは、実験プラント内を流下する速度が、下流部のほうが緩やかになり、廃棄物層への浸透効率が高められ、層内での生物浄化や洗い出し効果が促進されたことによるものと思われた。

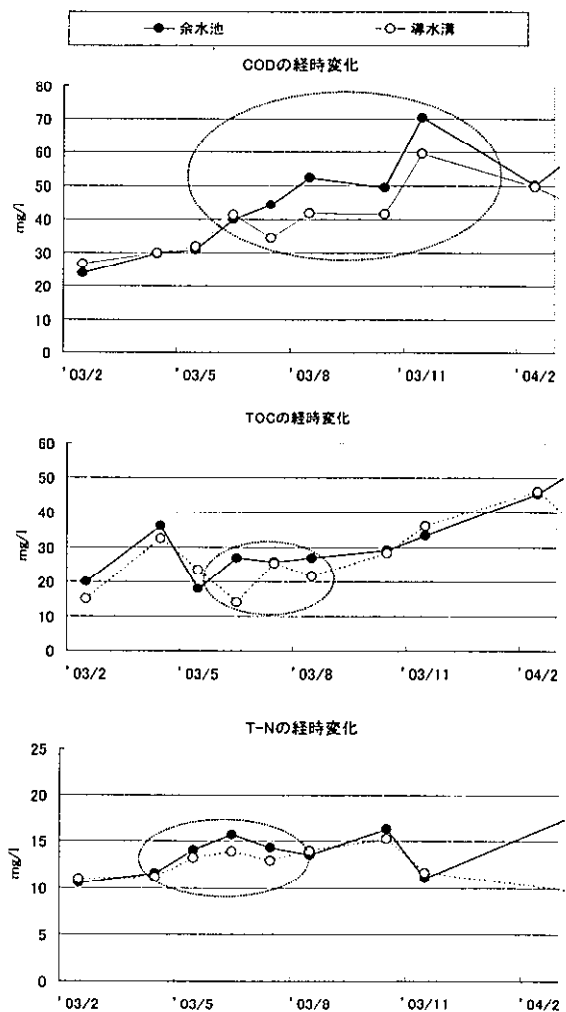


図2 有機物及び硝酸性窒素の経時変化

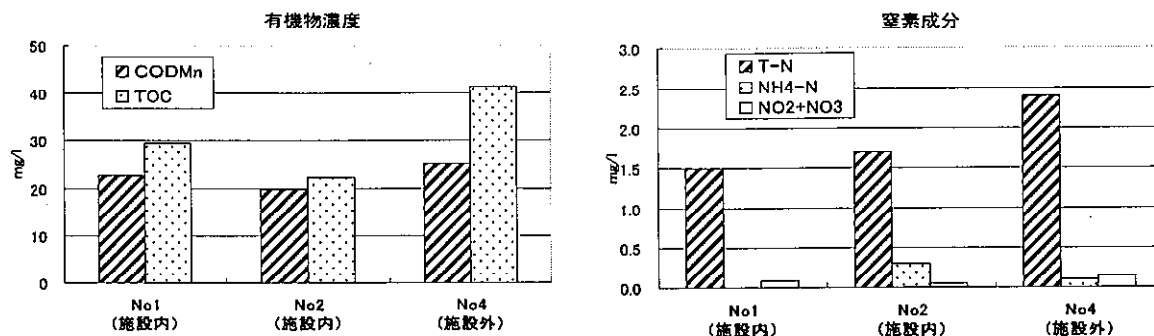


図3 ポーリング試料溶出試験結果 (0.5~1.0m)

#### 4.2 硫化水素抑制効果

溶存酸素濃度の経時変化を図3に示す。生物活性が高まる夏季には、余水池の溶存酸素は消費され無酸素状態になった。しかし、余水池及び導水溝からの揚水時に噴出ばっ気や導水溝流下時に落差を利用してばっ気する本プラントが持つ溶存酸素供給能力によって、導水溝水質は好気的な状態が維持された。このため、硫化水素発生の原因菌である硫酸塩還元菌の活性は抑制することが可能である。よって、本施設は硫化水素発生の抑制効果にも有効であることが示された。この効果は、余水池で検出された全硫化物〔5.3mg/l (7/29)、7.1mg/l (10/2)、5.8mg/l (11/6)〕が、導水溝水質では不検出となった分析結果からも実証された。

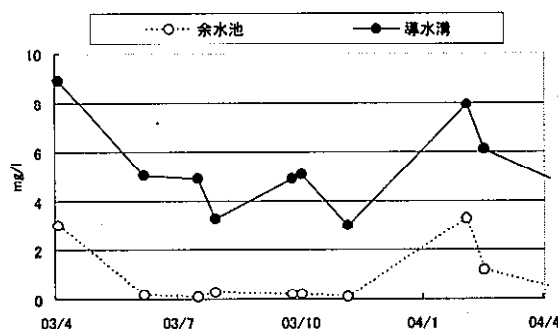


図4 溶存酸素濃度の経時変化

#### 5. まとめ

- 導水溝水質は、夏季に有機物及び全窒素の低下が見られ、浸出水の循環による浄化効果が確認された。これは、水温上昇により生物活性が向上し、埋立廃棄物層からの溶出量を上回る、微生物浄化が起こったためと考えられた。
- 実験開始から約1年後の実験プラント内の廃棄物層は、雨水しか浸透しない施設外の廃棄物層に比べ、有機物成分や窒素成分が低減化されることが示された。
- 本プラントの溶存酸素供給能力によって、導水溝水質は好気的な状況へと変化し、硫化水素の発生抑制にも有効な施設であることが示された。
- 主要な建設資材に廃棄物を用いることで建設コストを削減することが可能で、ランニングコストも揚水ポンプの電力使用量のみである。
- 以上の結果から、浸出水を循環する「浸出水ばっ気循環浸透式」の本プラントは、表層の廃棄物層の安定化促進に有効であり、浸出水の浄化や硫化水素発生抑制の実用化施設としても、効果が十分期待できる施設である。

#### 謝辞

本研究の一部は、平成14年度～16年度廃棄物処理等科学研究における国立環境研究所、福岡大学、大阪大学及びびびき灘開発(株)との共同研究として行なわれた。ここに記して謝意を表します。

#### 参考文献

- 石川精一他：第11回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.1040-1042(2000)
- 坂崎代志夫他：第12回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.1002-1004(2001)
- 石川精一他：第12回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.1005-1007(2001)

# 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<sup>1)</sup>, 門上希和夫

<sup>1)</sup> 北九州市建設局水環境課

第12回アクア研究センター研究発表会(北九州市)

平成17年11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、日韓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、両国に生息するギンブナを対象魚としてダイオキシン類蓄積量を把握しているところである。日本におけるダイオキシン類の発生源としては燃烧だけではなく、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蓄積状況が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 *Carassius auratus (gibelio) langsdorfii* 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、燃烧のダイオキシン類の影響が大きいと考えられる大都市、農薬由来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。各地点で平成15年の9月～10月に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。

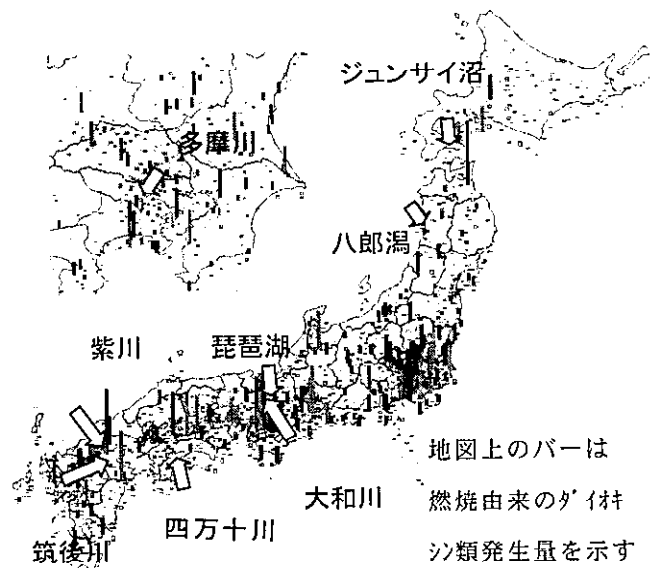


図1 調査地点

(国立環境研究所 鈴木規之博士提供)

さらに産卵期の性差及び卵への移行の検討をするために、北九州市の紫川において、ギンブナの産卵期である平成 15 年 4 月にオス 10 検体と産卵前のメス 20 検体を採取し、それぞれの筋肉混合試料及び卵混合試料を分析した。

## (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。

表 1 調査地点毎の TEQ 濃度

## 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

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

あった。この濃度は環境省が平成 10 年に実施したコイの調査結果 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、これら 4 地点の TEQ 濃度の 20%程度であった。

### (2) PCDD, PCDF の同族体, 異性体組成

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、過去に除草剤として使用された 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、T4CDD 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焼由来の汚染を受けていると考えられる地点である。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。また、四万十川も濃度は低いものの、筑後川、紫川と同様の異性体組成を示した。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。

### (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ず、PCB 製品の組成に類似していた。このことから、ギンブナにおいては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。濃度レベルは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が、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。一方、四万十川とジュンサイ沼の濃度はほぼ同一であったものの、異性体組成は両者で異なり、四万十川は他の地点と類似していたが、ジュンサイ沼では PCDD 同様に他地点と異性体組成が異なっていた。

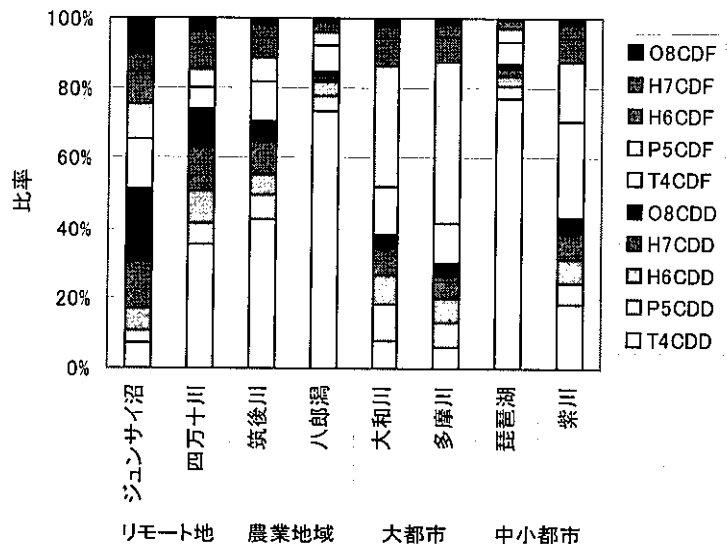


図 2 PCDD, PCDF の同族体組成

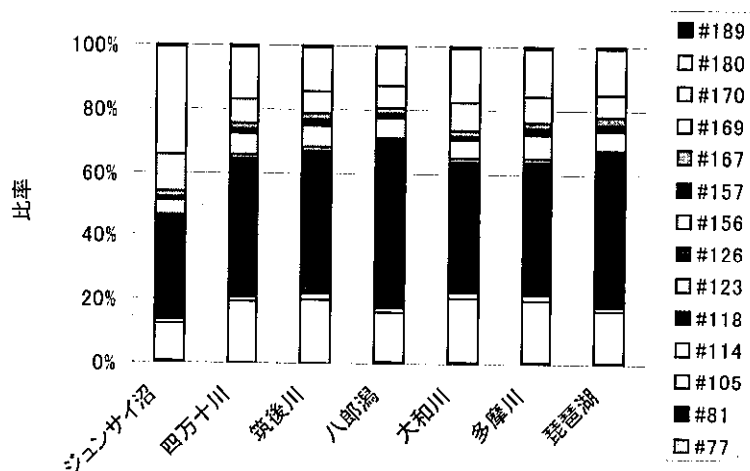


図 3 Co-PCB の異性体組成

このようにジュンサイ沼は、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。

(4) ダイオキシン類濃度の性差及び卵への移行

繁殖期のオス、メス及びその卵のダイオキシン類濃度を表 2 に示す。表に示したようにオスの体内濃度はメスに比べて高く、他の卵生動物と同様に母体から卵へのダイオキシン類の移行が原因で性差が生じていると考えられた。また、分析した筋肉部の濃度が体全体の濃度と仮定して、産卵によるダイオキシン類の移行を検討した結果、母体中の 21% が 1 回の産卵で卵に移行していると考えられた。

表 2 繁殖期のダイオキシン類濃度の性差

性	TEQ pg/g wet wt	TEQ pg/g lipid wt	TEQ pg/ 個体
オス	1.21	83.7	257
メス	0.77	68.0	187
卵	1.95	40.1	50.7

4 まとめ

- (1) ギンブナのダイオキシン類の平均蓄積量は、0.58pg-TEQ/g (湿重量換算)、44.8pg-TEQ/g (脂肪換算) であった。
- (2) リモート地の蓄積量は他の地点の 1 / 5 程度で、それ以外の 6 地点の蓄積量には大きな差はなかった。
- (3) 調査地点は、PCDD と PCDF の同族体組成及び異性体組成から、除草剤由来型、燃焼由来型、両者の中間型及びリモート地型に 4 分類された。
- (4) Co-PCB の異性体組成は、寒冷地のリモート地を除くと非常によく一致しており、製品由来と考えられた。
- (5) フナでは 1,3,6,8-TCDD に比べ、1,3,7,9-TCDD が代謝されやすいと考えられた。
- (6) 繁殖期には母体蓄積量の約 20% が卵へ移行し、体内濃度に性差 (オス>メス) が認められた。

謝辞

本調査は環境省による「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、釜山大学と共同で行った。調査地点の選定に関しては北海道大学後藤晃教授、北海道環境科学センター岩田理樹氏、秋田県環境センター斉藤勝美氏、東京都環境科学研究所佐々木裕子氏、大阪市立環境科学研究所福島実氏、川井信子氏、高知県環境研究センター門田治幸氏、福岡県保健環境研究所馬場義輝氏にご助言をいただいた。関係各位に謝意を表します。

# 酸化チタンを用いた農薬の分解

奥村裕司、飯田義和、石川精一、門上希和夫

第 56 回全国水道研究発表会（米子市）

平成 17 年 5 月

## 1. はじめに

近年、トリハロメタンや環境ホルモン物質などの水中微量化学物質の紫外線 (UV) 反応下において、酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) の分解促進効果が明らかにされている<sup>1-4)</sup>。TiO<sub>2</sub>を用いた UV 分解は、とりわけ、微量でも水道水の悪臭原因となる臭気物質の処理に適しており、当センターでは、平成 8 年度より、浄水処理へ応用を検討してきた。

前報<sup>5)</sup>では、内部照射型分解装置を用いて、高濃度のカビ臭物質の TiO<sub>2</sub>+UV 照射処理を行い、分

解挙動や生成物について報告した<sup>5)</sup>。その中で、Geosmin は-OH 基、-CH<sub>3</sub>基の解離が起り、他のかび臭物質も容易に分解されたが、TiO<sub>2</sub>の担体に用いたシリカゲルの劣化が指摘された<sup>6)</sup>。

今年度は担体の強度を確保するため、アルミナ系の担体に TiO<sub>2</sub>を担持させたものを作成し、その効果を確認するとともに、水道原水中への混入が予測される農薬類について分解除去効果を検討したので報告する。

## 2. 実験方法

### 2. 1 アルミナ担体 TiO<sub>2</sub>の作成

住友化学工業(株)製の粒径 2-4mm のアルミナ担体 2 種類 (NKHO24、NK124) に、ゾルゲル法で酸化物を担持させた。アルミナ担体の物性を表 1、作成したアルミナ担体 TiO<sub>2</sub>を図 1 に示した。

### 2. 2 試料及び実験装置

表 1 アルミナ担体の物性

項目	NK124	NKHO24
粒径(mm)	2-4	2-4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	99.9	99.7
細孔容積(cm <sup>3</sup> /g)	0.77	0.58
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	130	160
圧縮強度(kg)	2	6
担持率(%)	20	17

表 2 河川水の水質

項目	分析値
pH	7.6
EC(μS/cm)	264
SS(mg/L)	6
KMnO <sub>4</sub> 消費量(mg/L)	5.8
BOD(mg/L)	3.5
T-N(mg/L)	1.52
T-P(mg/L)	0.08

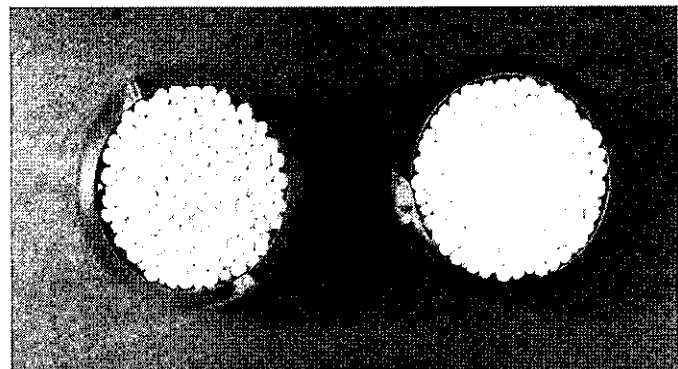


図 1 アルミナ担体 TiO<sub>2</sub>

左: NK124 右: NKHO24

遠賀川河川水(伊佐座)の水質を表2に示した。実験には、これを孔径0.45 $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過したものに、農薬類(殺菌剤2種類:Pencycuron、Chlorthalonil、除草剤3種類:Trifluralin、Cafenstrole、Thiobencarb)を各1mg/L添加したものを調製し供試水とした。なお、これらの農薬類は、GC/MSで測定可能であり、遠賀川流域で使用量が多く、水質目標値のあるものを選定した。表3に平成15年度の遠賀川流域の農薬出荷量(原体換算で100kg以上のもの)と水質目標値<sup>7)</sup>を示した。

表3 平成15年度遠賀川流域の農薬出荷量及び水質目標値

農薬名	用途	出荷量(kg)	目標値(mg/L)
Trifluralin	除草剤	5238	0.06
Dymron	除草剤	3856	0.8
Cafenstrole	除草剤	1946	0.008
Glufosinate	除草剤	1404	—
Cyhalofopbutyl	除草剤	1334	—
Thiophanatemethyl	殺菌剤	712	0.3
Pencycuron	殺菌剤	686	0.04
Bensulfuronmethyl	除草剤	445	0.4
Hydroxyisoxazole	殺菌剤	409	—
Pyrazolynate	除草剤	338	—
Bromobutide	除草剤	337	0.04
Clomeprop	除草剤	208	—
Chlorthalonil	殺菌剤	185	0.05
Thiobencarb	除草剤	155	0.02
Benzofenap	除草剤	154	—
Thiuram	殺菌剤	154	0.02
Benomyl	殺菌剤	149	0.02
Pyroquilon	殺菌剤	113	0.04
Ipconazole	殺菌剤	111	—
合計		17934	

実験装置として、図2に示す内部照射型分解装置を用いた。本装置は流水型UVランプを内蔵し、外周のTiO<sub>2</sub>充填容量は85mL、TiO<sub>2</sub>層厚は約5mmである。

### 2.3 実験条件等

実験条件を表4に示した。TiO<sub>2</sub>を充填した分解装置に、ローラーチューブポンプで供試水を循環させ平衡状態に達した後、UVランプを点灯し、流速SV=2, 5, 10, 20/h(反応時間30, 12, 6, 3min)となるよう上向流で連続的に注入した。

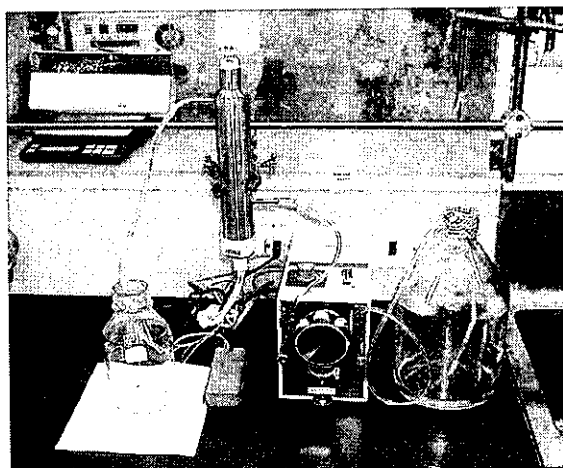


図2 内部照射型分解装置



TiO<sub>2</sub> を充填せずに照射のみを行ったものについても同様に行った。なお、農薬を添加した供試水は、実験中スターラーで攪拌し続け、アルミホイルで遮光した。

分析用試料として、供試水、UV 照射のみ行っ

表4 実験条件

供試水量	3 L
反応時間	30 min
農薬類添加濃度	1 mg/L
低圧 UV ランプ	6 W
UV 照度	1.0 mW/cm <sup>2</sup>
UV 波長	253.7 nm

表5 GC/MS測定条件

GC/MS	GC:HEWLETT PACKARD 5890 Series? MS:JEOL Automass System?
分離カラム	J&W 製、DB-5MS 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	60? (1min)? 30? /min? 130? ? 5? /min? 240? ? 10? /min? 300? (10min)
注入口温度	250?
キャリアーガス	He、1.5ml/min
イオン化法	E I 法

たもの (UV 照射) 及び TiO<sub>2</sub> 存在下 UV 照射したものの (TiO<sub>2</sub>+UV 照射) を用いた。

農薬類の分析は、試料 40mL に NaCl を加え塩析し、ジクロロメタン 4 mL で抽出し脱水後 GC/MS により測定を行った。GC/MS 測定条件を表5に示す。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 ジニトロフェノール(DNP)分解速度

アルミナ担体として、圧縮強度及び比表面積が大きい NKHO24 と細孔容積が大きい NK124 を用いて検討した。それぞれの DNP 分解速度を図3に示した。

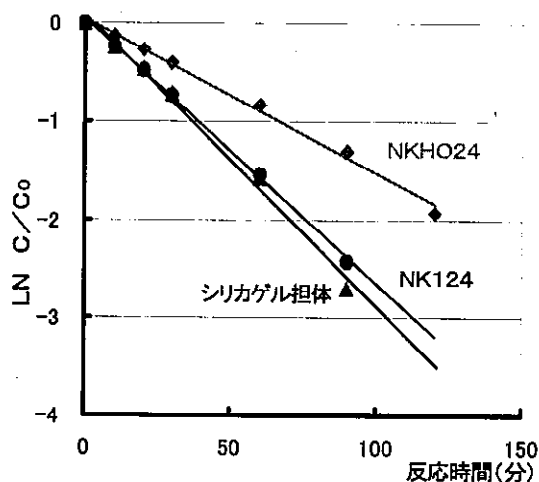


図3 DNP 分解速度

従来のシリカゲル担体の DNP 分解速度定数

0.030/min と比較すると、NKHO24 は 0.016/min と半分程度しかなかったが、NK124 は 0.027/min とシリカゲル担体に近い値を示した。よって農薬類の分解実験には NK124 を使用した。

#### 3.2 河川水中における殺菌剤の分解

殺菌剤<sup>8)</sup> は、農作物等を害する細菌やカビ等の病原体を防除するもので、ジチオカーバメート系、有機塩素系、有機リン系、ベンゾイミダゾール系、ジカルボキシイミド系など多種類に分類される。主に、水稲、野菜、果樹等に散布される他、土壌処理や種子消毒等に使用され、その生理作用は、病原体のタンパクの合成、細胞膜合成、エネルギー代謝の阻害、-SH 基や-NH<sub>2</sub> 基への作用などである。

ジカルボキシイミド系の Pencycuron、有機塩素系の Chlorthalonil の河川水中における分解実験結果を図 4 に示した。今回の実験条件では、Pencycuron は 6 分照射で除去率 67%、30 分照射後には 94% と高い除去効果が認められた。Chlorthalonil は UV 照射の初期段階（6 分照射）で 94% と高い除去率を示した。

### 3. 3 河川水中における除草剤の分解

除草剤<sup>8)</sup> は、フェノキシ酸系やジフェニルエーテル系、カーバメート系、酸アミド系、尿素系、トリアジン系など多くの種類に分類され、その生理作用は、植物体への光合成や、タンパク合成及びエネルギー代謝の阻害、成長ホルモン作用への関与である。

ジニトロアニリン系の Trifluralin、トリアジン系の Cafenstrole、カーバメート系の Thiobencarb の河川水中における分解実験結果を図 5 に示した。

今回の実験条件では、Trifluralin 及び Thiobencarb は UV 照射時間とともに分解率が高くなり、30 分照射後には各々 94% と高い除去効果が認められた。Cafenstrole は UV 照射 6 分ですでに 95% と高い除去率を示していた。また、対照の UV 照射のみでも、TiO<sub>2</sub> + UV 照射の場合と同様な効果が認められた。これは、UV ランプからの層厚が約 5 mm と薄く、UV 照度が高かったため、TiO<sub>2</sub> + UV 照射

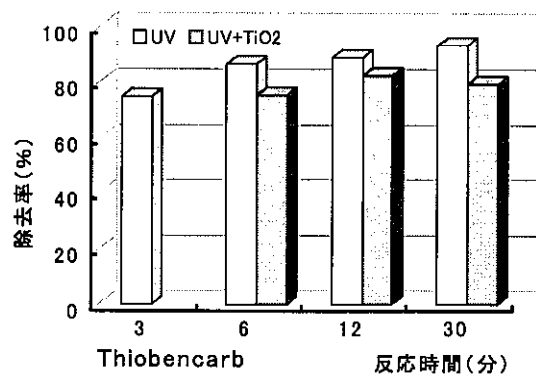


図5 除草剤の分解除去率

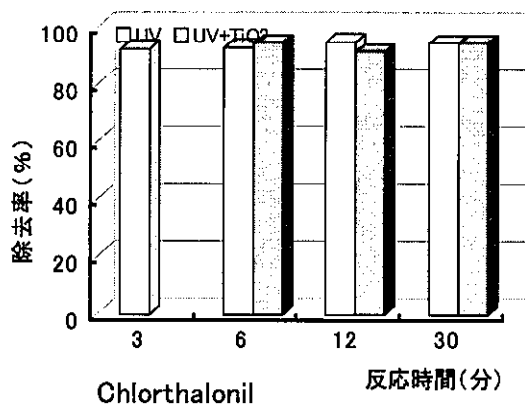
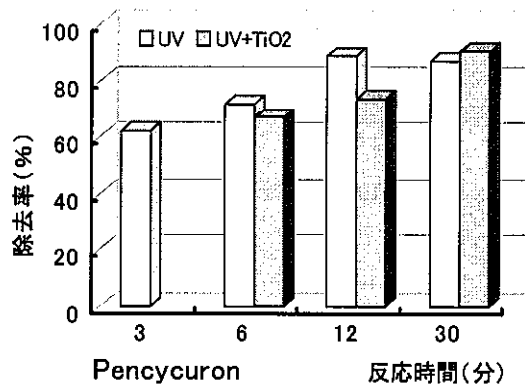
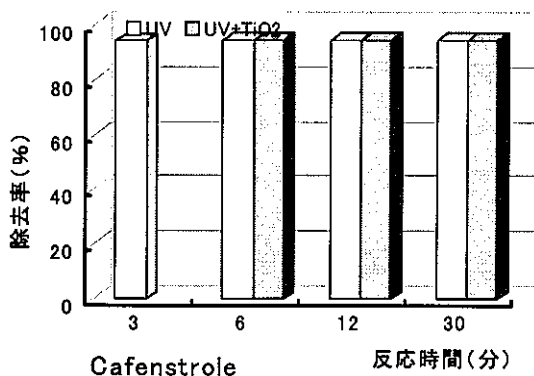
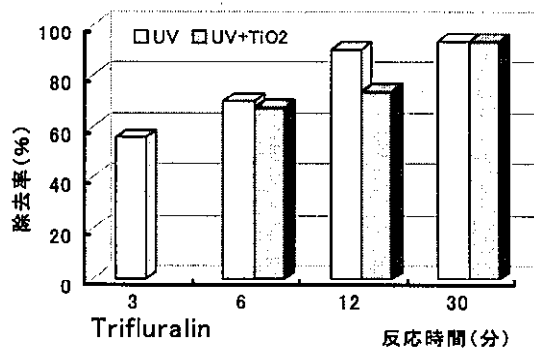


図4 殺菌剤の分解除去率



との差がほとんど表れなかったものと考えられた。

### 3. 4 農薬類の分解機構

分解実験に供した農薬類の構造式を図6に示した。

農薬類の光分解生成物についての報告は少なく、今後検討する必要があるが、有機塩素化合物やニトロ化合物、アミン類、芳香族化合物等について行った光分解挙動結果<sup>9-10)</sup>から、C-ClやC-NO<sub>2</sub>、C-NR<sub>2</sub>、S-CO結合等の切断が比較的速やかに起こり、もとの農薬の減少に繋がっているものと考えられる。

### 4. まとめ

アルミナ系のNK124を担体として用いることにより、従来シリカゲル担体に近いDNP分解速度定数を確保し、担体の強度を増すことができた。アルミナ担体にTiO<sub>2</sub>を担持させたものを用いて、5種類の農薬類についてUV照射実験を行い、いずれも高い分解除去効果が得られた。しかし、今回の実験条件では、UV照度が高かったため、アルミナ担体TiO<sub>2</sub>の効果が表われなかった。今後は、実験条件を検討するとともに、水道水質基準関連の農薬類の分解性や分解生成物等についても調べていきたい。

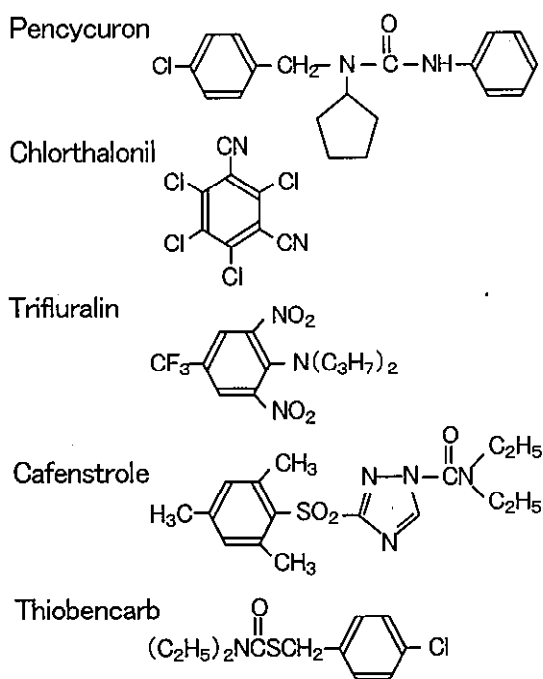


図6 農薬類の構造式

### [参考文献]

- 1) F. Shiraishi, 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14年度水道局受託事業報告書. (2002)
- 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) (社)日本水道協会: 上水試験方法. (2001)
- 8) 「今日の農業」編集室: 改定3版農薬登録保留基準ハンドブック. 化学工業日報社, (1998)
- 9) 石川精一他: 環境化学分解における光化学分解の利用. *環境科学*, Vol.3, No.2, 295-304 (1993)
- 10) S. Ishikawa: Utilization of photochemical reaction in environmental chemistry. *KITAKYUSHU ENVIRONMENTOPIA*, Vol.11, No.1, 2-5 (1996)

# 上水汚泥からの凝集剤の回収及びその凝集沈殿効果

石川精一、奥村裕司、飯田義和、門上希和夫

第 56 回全国水道研究発表会（米子市）

平成 17 年 5 月

## 1. はじめに

凝集沈殿処理は浄水処理においては基本的な処理工程であり、毎年、多量の硫酸バンドや PAC が使用されている。凝集沈殿処理で発生した上水汚泥は、現在、土壌改良剤等として再利用されているが、比較的清浄な環境水を処理対象としているため、発生汚泥中の汚濁成分や有害成分は少なく、それ故、使用した凝集剤の回収、再利用が期待される。そこで、今回、上水汚泥からの凝集剤の回収を試み、得られた凝集剤の汚濁成分除去効果等について検討したので報告する。

## 2. 実験装置および方法

**2.1 試料** 凝集剤回収用の上水汚泥は、本市浄水場の脱水汚泥（水分 69.3%、灼熱減量 27.7%）を使用した。当浄水場では、通常、硫酸バンドと PAC を用いて処理を行っている。凝集沈殿処理用の試料水は、海面埋立廃棄物処分場内水（pH 7.5、COD 17.0～23.5 mg/L、T-N 5.7～7.2 mg/L、T-P 0.11 mg/L）及び下水処理場流入水（pH 7.5、COD 44.0～79.6 mg/L、T-N 31.4～33.0 mg/L、T-P 2.70～3.29 mg/L）を使用した。

**2.2 調査項目** pH、COD、T-N 及び T-P は JIS K 0102 の方法で測定した。汚泥沈降速度は、上水汚泥 10 g（湿）に精製水 50～80 mL を加え汚泥を分散させ、硫酸で pH 3.3 とした後 100 mL 共栓付メスシリンダーに移し、精製水で全量を 100 mL とした後、15 回強振続いて 15 回弱振し、静置して界面位置の経時変化を調べた。また、静置 1 時間後に上澄液 30～62 mL（限界量）を取り除き、水酸化ナトリウムで pH 7.0 に調整後精製水で全量を 100 mL とした後、15 回強振続いて 15 回弱振し、同様に沈降速度を調べた。ろ過速度は、沈降速度試験後の汚泥分散液を PYREX 60 ロート（上部径 10 cm、高さ 9 cm、管の長さ 10 cm、8 溝付）に No.5A ろ紙（径 18.5 cm）を敷いてろ過し、ろ過液量の経時変化を調べた。

**2.3 上水汚泥からの凝集剤の回収方法** 上水汚泥約 2～10 g（湿）を精製水 50 mL に分散させ、1.8 N 硫酸で滴定して pH の変化から最適凝集剤回収条件を定めた。凝集沈殿処理試験用の回収凝集剤は、上水汚泥 100 g（湿）を精製水 200 mL に分散させ、硫酸で pH 3.3 とした後 No.5A ろ紙でろ過し、精製水で全量を 300 mL とした溶液（pH 3.3、Al 5800 mg/L、COD 974 mg/L、T-N 60.0 mg/L、T-P 146 mg/L）を用いた。

**2.4 凝集沈殿処理** 試料水 1 L を 1 L ビーカーに取り、各条件で、ジャーテスターを用いて、150 rpm で 1 分間攪拌→50 rpm で 10 分間攪拌→15 分間静置した後 1 μm GFP でろ過したろ液について、各項目を測定した。なお、廃棄物処分場内水を用いた試験結果から pH は 6.0 に設定した。

## 3. 結果及び考察

**3.1 上水汚泥からの凝集剤の回収** 上水汚泥約 2～10 g（湿）と変えて 1.8 N 硫酸で滴定した時の pH 変化を調べた。

滴定硫酸量の増加に対し、pH 3.0~4.0 でほぼ一定値を示した。硫酸バンド及びPACのpH規格は各々3.0以上、3.5~5.0なので、凝集剤回収のpHはこの範囲とした。

**3.2 凝集沈殿処理** ① 凝集沈殿処理効果 廃棄物処分場内水及び下水処理場流入水を用いて回収凝集剤の凝集沈殿除去効果を調べ、硫酸バンド及びPACとの比較を行った。図-1に下水処理場流入水を用いた場合の除去効果を、表-1に最大除去率を示した。回収凝集剤では、5 mL/Lで最大除去率COD 66.8%、T-N 29.9%、T-P 98.9%を示し、硫酸バンド及びPACの最大除去率を上回った。なお、回収凝集剤自体COD、T-N及びT-P成分を含んでいるので、見かけ上の除去率を示している。回収凝集剤に含まれる不溶性の有機物質等の作用も加わって除去効果が増したものと考えられる。廃棄物処分場内水を用いた場合も同様に回収凝集剤の除去効果が優った。

② 薬剤費用及び発生汚泥量の比較 硫酸バンド及びPACによる各項目の目標除去率を得るに必要な回収凝集剤量、使用硫酸バンド及びPAC費用と使用硫酸費用の比較、汚泥増加量を求めた。ほとんどの場合、硫酸バンド及びPACによる通常の除去率を得るのに回収凝集剤は0.1 mL/L、硫酸費用も硫酸バンド及びPAC費用の半分以下で済んだ。発生汚泥量は硫酸バンドやPACに比べ増加するものの、前の浄水処理をも含めて総合的にみれば変わらない。

**3.3 pH調製槽を用いた場合の凝集剤回収後の汚泥分離性及び汚泥脱水液の水質** 上水汚泥を硫酸酸性として凝集剤をろ過回収する場合、汚泥分離性が悪くなり、また、ろ過

機を傷める可能性がある。そこで、実際には、浄水処理での汚泥脱水前にpH調製槽を設け、硫酸酸性上澄液（回収凝集剤）抽出→中和→汚泥脱水を行う工程を考え、その場合の汚泥分離性及び汚泥脱水液の水質を調べた。硫酸酸性上澄液を30~62 mL取り除き中和した後の沈降速度は、元の浄水汚泥や硫酸酸性状態よりもはるかに遅くなり、除去量が少ないほど遅くなった。しかし、ろ過速度は硫酸酸性状態でろ過するよりも速くなった。汚泥脱水液の水質は、除去量が多いほど良くなるが、それでも上水汚泥を精製水で分散させた場合のCODが3.4~7.2倍、T-N1.1~1.9倍、T-P2.6~3.3倍であった。

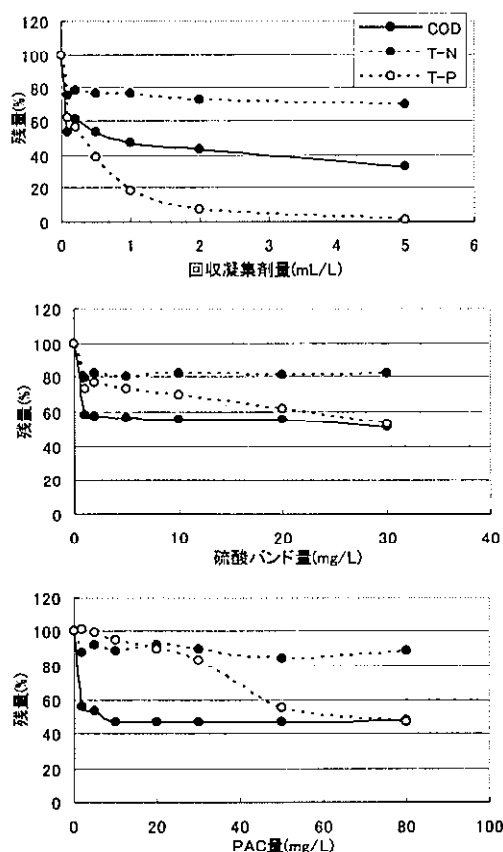


図-1 凝集沈殿処理効果

表-1 最大除去率の比較

項目	最大除去率(%)		
	回収凝集剤	硫酸バンド	PAC
COD	66.8	48.7	52.7
T-N	29.9	20.3	12.4
T-P	98.9	47.3	52.1

## 上水汚泥からの凝集剤の回収及びその凝集沈殿効果

石川精一

第 12 回アクア研究センター研究発表会（北九州市）

平成 17 年 8 月

## 上水汚泥から回収した凝集剤の農薬等に対する凝集沈殿効果

石川精一、奥村裕司、飯田義和、門上希和夫

第 16 回廃棄物学会研究発表会（仙台市）

平成 17 年 11 月

### 1. 研究目的

凝集沈殿処理は浄水処理においては基本的な処理工程であり、毎年、多量の硫酸バンドや PAC が使用されている。凝集沈殿処理で発生した上水汚泥は、現在、土壌改良剤等として再利用されているが、比較的清浄な環境水を処理対象としているため、発生汚泥中の汚濁成分や有害成分は少なく、それ故、使用した凝集剤の回収、再利用が期待される。

水道水質基準の改正で、農薬 101 種類について水質管理目標値が設定され、平成 16 年 4 月 1 日より施行されることになり、農薬についても浄水処理対策を検討する必要がある。また、水道水質基準の改正は環境水質基準や事業場排水基準の改正にも繋がり、今後、農薬を含めた化学物質の用・廃水処理工程における挙動についてもデータの集積が重要である。今回、水道法水質管理目標値設定農薬及び頻繁に使用されている農薬<sup>1)</sup>を含めた農薬と農薬の分解物及び無機元素について、回収凝集剤を用いた凝集沈殿処理効果を調べるとともに硫酸バンド及び PAC との比較を行った。

表 1 回収凝集剤の成分

項目	濃度(mg/L)	項目	濃度(mg/L)
pH	3.3	B	<1
COD	974	Mn	99
T-N	60.0	Ni	2
T-P	146	Cu	3
Al	5, 800	Zn	4

### 2. 実験方法

(1) 試料 回収凝集剤は、本市浄水場（硫酸バンドと PAC を使用）の脱水汚泥（水分 69.3%、灼熱減量 27.7%）100 g を精製水 200 mL に分散させ、硫酸で pH 3.3 とした後 No.5A ろ紙でろ過し、精製水で全量を 300 mL とした溶液（表 1 の成分）を用いた。凝集沈殿処理用の試料水は、下水処理場流入水（pH 7.5、COD 44.0

～79.6 mg/L、T-N 31.4～33.0 mg/L、T-P 2.70～3.29 mg/L）を使用した。

(2) 対象農薬及び無機元素等 農薬等は、有機塩素系農薬 12 種類、有機リン系農薬 21 種類、カルバメート系農薬 9 種類、含窒素系農薬 56 種類、ピレスロイド系農薬 9 種類、その他の農薬

5種類及び農薬の分解物5種類の計117種類を対象とした。無機元素は、B、Mg、Al、Si、Ca、T-Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Mo、Cd、Sb及びPbの計14種類を対象とした。

(3) 試薬 硫酸バンドは市販特級品を、PACは本市浄水場で使用しているもの(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として12.0%)を用いた。農薬等標準品は、市販農薬分析用標準品等を用いた。それぞれの農薬はアセトン、トルエンまたはメチルアルコールで溶解して1,000 mg/Lの標準原液を作製し、この標準原液をアセトンまたはメタノールで適宜希釈し混合標準液を調製した。無機元素標準品は、市販の各100 mg/L Certi Prep ICP 汎用混合標準液 XSTC-22を0.1 N硝酸で適宜希釈して用いた。有機溶媒は、市販残留農薬分析用を用いた。塩化ナトリウム及び無水硫酸ナトリウムは、市販特級品を700℃で6時間加熱処理したものを用いた。その他の試薬は市販特級品を用いた。精製水は、Milli-Q SP 超純水装置による精製水を用いた。

(4) 装置 ジャーテスターは宮本理研工業(株)製 Water Cohesion Reaction Tester JT-6Dを用いた。GC/MS装置はヒューレット・パッカード社製 5890 Series Plus /日本電子(株)製 Automass system をICP/MS装置はアジレント・テクノロジー社製 Agilent 7500aを用いた。

(5) 分析方法 農薬等は、検水200 mLを取り、塩化ナトリウム80 gを加えジクロロメタン50 mLで2回抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水、濃縮後メチルアルコールで全量を2 mLとして山口らの方法<sup>2)</sup>に準じてGC/MS法で測定した。無機元素は、検水を0.1 N硝酸で適度に希釈し、ICP/MS法で測定した。

(6) 凝集沈殿処理 試料水1 Lを1 Lビーカーに取り、各条件で、ジャーテスターを用いて、150 rpmで1分間攪拌、50 rpmで10分間攪拌、15分間静置した後1 μm GFPでろ過したろ液について、各項目を測定した。

農薬等については、5 Lの共栓付三角フラスコに各5 mg/Lの混合標準液40 mLを入れ、有機溶媒を除去した後下水処理場流入水4 Lを加え十分攪拌したものを試料水(各0.05 mg/L添加)とした。無機元素については、5 Lの共栓付三角フラスコに各100 mg/Lの混合標準液40 mLを入れ、下水処理場流入水4 Lを加え十分攪拌したものを試料水(各1 mg/L添加)とした。硫酸バンドやPACとの処理効果の比較試験では、pHを6.0に設定し、回収凝集剤量0.1及び2 mL/L、硫酸バンド量5及び50 mg/L、PAC量5及び50 mg/Lで行った。

### 3. 結果および考察

#### (1) 農薬等

十分な除去率が得られると考えられる回収凝集剤量2 mL/L、硫酸バンド量50 mg/L及びPAC

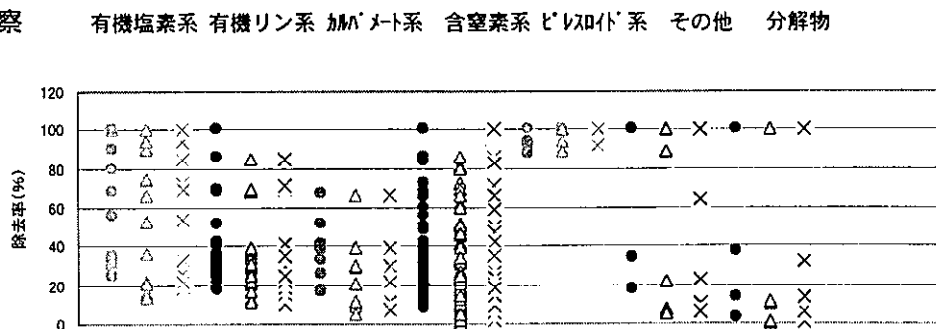


図1 農薬等の除去率 (●回収凝集剤、△硫酸バンド、×PAC)

量 50 mg/L のときの農薬の種類別及び農薬分解物の処理効果を図 1 に示した。有機塩素系農薬 12 種類の除去率は 13.1~100% で、*o*、*p'*-DDD (89.3~90.4%)、*p*、*p'*-DDE (94.2~100%)、エンドリン (52.9~55.7%)、アルドリン (100%)、ディルドリン (72.4~79.3%)、ヘプタクロル (84.6~100%) 及びヘプタクロルオキシド (66.6~68.8%) の 7 種類が除去率 50% 以上と比較的除去され易い農薬が多かった。有機リン系農薬 21 種類の除去率は 10.8~100% で、除去率が高かったのは EPN (68.3~69.2%)、クロルピリホス (69.1~71.3%) 及びプロチオホス (84.8~86.1%) の 3 種類、また、カルバメート系農薬 9 種類の除去率は 5.1~67.7% で、除去率が高かったのはピリプチカルブ (65.9~67.7%) の 1 種類、含窒素系農薬 56 種類の除去率は 0~100% で、除去率が高かったのはクロルフェナピル (71.3~72.7%)、シハロホップブチル (61.3~64.8%)、ジフェノコナゾール (69.6~100%)、トリフルラリン (80.3~84.2%)、ピテルタノール (51.2~55.7%)、ピリダベン (85.8~86.3%)、ピリプロキシフェン (66.4~67.8%)、ペンシクロン (80.1~85.0%) 及びペントキサゾン (58.5~59.7%) の 9 種類に過ぎず、これらの農薬は凝集沈殿処理で除去されにくい。一方、ピレトリンを除くピレスロイド系農薬 8 種類の除去率は 88.4~100% と高かった。その他の農薬 5 種類及び農薬分解物 5 種類の除去率はそれぞれ 5.5~100%、0~100% で、除去率が高かったのはハルフェンプロックス (89.0~100%)、メトプレン (64.3~100%) 及びクロルスルフロン分解物 (100%) であった。

回収凝集剤の除去率が硫酸バンド

表 2 硫酸バンド及び PAC 除去率との比較

や PAC よりも高かったのは、有機塩素系農薬では 12 種類中 9 種類 (0~17.7% 高い)、有機リン系農薬では 21 種類中 13 種類 (0.8~78.1% 高い)、カルバメート系農薬では 9 種類中 9 種類 (1.3~21.5% 高い)、含窒素系農薬では 56 種類中 45 種類 (0~67.0% 高い)、ピレスロイド系農薬では 9 種類中 2 種類 (0~10.8% 高い)、その他の農薬では 5 種類中 5 種類 (0~35.7% 高い)、農薬分解物では 5 種類中 4 種類 (0.2~41.9% 高い) と COD や T-N、T-P と同様に多くの農薬等で除去効

種 類	硫酸バンド及び PAC の除去率を上回った農薬数		
	該当数/総数	割合 (%)	除去率の差 (%)
有機塩素系	9/12	75.0	0 ~17.7
有機リン系	13/21	61.9	0.8~78.1
カルバメート系	9/9	100	1.3~21.5
含窒素系	45/56	80.4	0 ~67.0
ピレスロイド系	2/8	22.2	0 ~10.8
その他	5/5	100	0 ~35.7
農薬の分解物	4/5	80.0	0.2~41.9
合 計	87/117	74.4	0 ~78.1

果が増した。これは、凝集剤回収時に同時に抽出される有機物質の作用によるものと思われる。

農薬の残量と水溶解度及びオクタノール/水分配係数 (LogPow) との関係を図 2 に示した。全体的には残量すなわち除去率と水溶解度及び LogPow との相関性は見られるものの、カルバメート系やピレスロイド系農薬では、相関性は見られなかった。



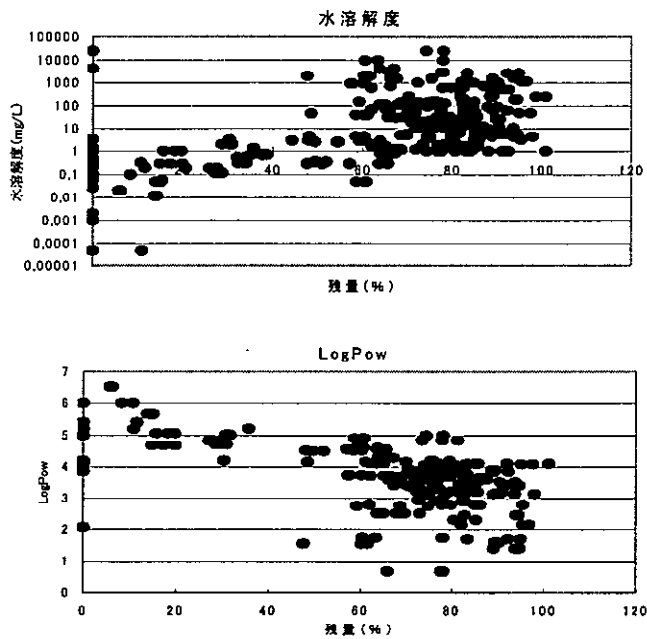


図2 水溶解度及び分配係数と残量の関係

(2) 無機元素 回収凝集剤量 2 mL/L、硫酸バンド量 50 mg/L 及び PAC 量 50 mg/L のときの処理効果を図 3 に示した。無機元素 14 種類の除去率は 0~100% で、除去率が高かったのは T-Cr (98.9~100%)、Cu (77.8~78.9%)、Zn (29.0~45.0%) 及び Pb (100%) の 4 種類であった。無機元素の化学形態は pH の影響が強く働くので、これらの無機元素は、今回の農業等の除去目的に合わせた pH 6.0 の条件では大部分が不溶性の化学形態をとり、沈殿除去されたためと考えられる。回収凝集剤は Al や Mn を始めとする無機元素を含んでいるため、残量が 100% を越すものが 14 種類中 7 種類あり、また、10 種類が農業等とは逆に硫酸バンドや PAC よりも多い残量 (1.1~100% 多い) を示した。

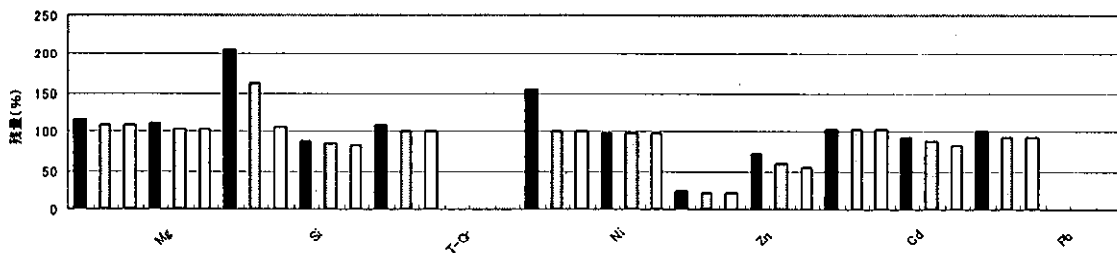


図3 無機元素の除去効果 (■回収凝集剤、■硫酸バンド、□PAC)

#### 4. まとめ

本研究で得られた結果をまとめると、次のようになる。

- ① 農業等については、除去率が 50% 以上示したのは 117 種類中 31 種類で、有機塩素系農薬 (12 種類中 7 種類が 52.9~100%) 及びピレスロイド系農薬 (9 種類中 8 種類が 88.4~100%) にお

いて除去率の高い農薬が多かった。

- ② 117 種類中 87 種類の農薬等で、回収凝集剤の除去率が硫酸バンドや PAC よりも高く (0~78.1%)、農薬等についても回収凝集剤中の有機物質等の作用が働いている。
- ③ 無機元素 14 種類中 pH 6.0 で除去率が高かったのは、T-Cr(98.9~100%)、Cu(77.8~78.9%)、Zn(29.0~45.0%) 及び Pb(100%) の 4 種類であった。
- ④ 回収凝集剤は Al や Mn を始めとする無機元素を含んでいるため、pH 6.0 の条件で残量が 100%を越すものが 14 種類中 7 種類あり、また、10 種類が農薬等とは逆に硫酸バンドや PAC よりも多い残量を示した。

#### 参考文献

- 1) 石川精一、苗床江理、川村誠二、山口理香、樋口雅之、小嶋勉、大和康博、高橋正規：北九州市域に流通する食品中の残留農薬調査、食品衛生学雑誌、第 45 巻、第 2 号、pp. 87-94 (2004)
- 2) 山口新一、衛藤修一、江口征夫、城戸浩三、久松由東、中澤裕之：スキャンモードを用いるガスクロマトグラフィー／質量分析法による農産物中残留農薬の一斉分析、分析化学、第 46 巻、第 11 号、pp. 905-914 (1997)

## 廃タイヤ活性炭からの化学物質の溶出試験

石川精一、谷崎定二、江口芳夫、梨田 実

平成 17 年度廃棄物研究発表会（東京都）

平成 18 年 2 月

### 1. 研究目的

有機性廃棄物の資源化として、廃木材や廃プラスチック等を炭化し、活性炭として利用することが試みられている。廃タイヤは全国で 1 億 100 万本/年程度生成しており、一部は更正タイヤや再生ゴム等として再利用されているものの、大部分が粉碎廃棄や焼却処分されたり、野積み状態で放置されている。

近年、この廃タイヤから活性炭を製造し、種々の脱臭や排ガス対策、水質浄化等に使用されつつあるが、こうした廃棄物から製造された活性炭については、その性能を調べると共に有害性についても常にチェックする必要がある。緒方らは、賦活条件の異なる 4 種類の廃タイヤ活性炭について、水および 1N 塩酸による無機元素の溶出を調べ、亜鉛の 835mg/L を最高として、カルシウム、鉄、アルミニウム、鉛等 23 種類の無機元素の溶出を報告している。しかし、有害性について論ずる場合、石油ゴムや天然ゴム等の有機物質を原料としている廃タイヤ活性炭については、化学物質の溶出性についても調査する必要がある。今回、著者らは、廃タイヤから製造した活性炭の水および有機溶剤による化学物質溶出試験を行い、市販の試薬活性炭や原料の廃タイヤと比較したので報告する。

### 2. 実験方法

(1) 試料 廃タイヤ活性炭は、A 社の粉末状（図 1）のものを使用した。この活性炭は、油分除去と排ガス洗浄ができる直火方式の 1 次炉、2 次炉を有する乾留炭化装置で廃タイヤを炭化し、水蒸気賦活後粉碎し、鉄くずを除いたもので、表 1 のような成分および性能を持ち、表 2 に示すような用途で使用されている。また、比較のために、市販の B 社顆粒状試薬活性炭（図 2）および顆粒状廃タイヤ（図 3）についても調べた。

表 1 廃タイヤ活性炭の成分および性能試験結果

項 目	測定値 <sup>2)</sup>	日本水道協会規格 <sup>3)</sup>
pH	7.6 (24℃)	4~11
強熱残分 (%)	13.6	—
鉄 (%)	0.60	—
塩化物 (%)	0.012	<0.5
ヨウ素吸着性能 (mg/g)	160	>1000
メチレンブルー吸着性能 (mL/g)	21	>150
カラメル脱色力 (%)	34.0 (pH6.8)	—



図1 廃タイヤ活性炭

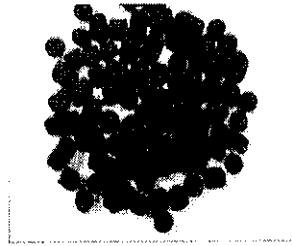


図2 B社顆粒状試薬活性炭

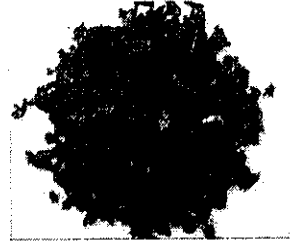


図3 顆粒状廃タイヤ

(2) 溶出試験<sup>4)</sup> 水およびアセトンによる溶出性を調べた。

水溶出は、1L 共栓付ガラス瓶に試料 15g を取り、ミリポア水 500 mL を加え 6 時間振とう後、1 $\mu$ mGFP でろ過し試験液とした。アセトン溶出は、50mL 共栓付遠沈管に試料 5g を取り、アセトン 20mL を加え 30 分間振とう後、1 $\mu$ mGFP でろ過する。再度、20mL のアセトンで溶出させ、ろ過液を合わせて試験液とした。

また、水溶出の際の総溶出有機物の指標として、TOC<sup>5)</sup>を測定した。

(3) 化学物質の分析 水溶出試験液は、400mL をジクロロメタン 50mL で 2 回、各々 10 分間振とう抽出し、抽出液を合わせて無水硫酸ナトリウムで脱水後 2mL に濃縮し、GC/MS で測定した。アセトン溶出試験液については、2mL (廃タイヤについては 10mL) に濃縮し、GC/MS で測定した。物質の同定は標準品との比較あるいはライブラリーサーチによった。GC/MS 測定条件を表 3 に示した。

表 2 廃タイヤ活性炭の用途

室内、トイレ、冷蔵庫、車内の脱臭
家の床下の脱湿、脱臭、防虫
畜舎の脱臭
バキューム車の脱臭
コンポストの脱臭
水槽の浄化
河川、湖沼の浄化
化学物質の除去等

表 3 GC/MS 測定条件

### 3. 結果および考察

(1) 水溶出試験 図 4 に水溶出試験液の TIM クロマトグラムを示した。廃タイヤ活性炭から、ケイ素化合物、C<sub>2</sub>~C<sub>3</sub>-ベンゼン、フタル酸エステル類、アルカン類およびアルケン類が検出されたが、水ブランクや試薬活性炭と比べて同程度か少ない量であった。これらの化合物は、溶出および分析操作過

GC/MS	: HEWLETT5890 SERIES II / JEOL Automass
カラム	: DB-17 0.25mm×30m×0.15 $\mu$ m
カラム温度	: 40 $^{\circ}$ C (3 分) - 10 $^{\circ}$ C/分 - 280 $^{\circ}$ C (5 分)
注入口温度	: 260 $^{\circ}$ C
試料注入量	: 2 $\mu$ L (スプリットレス)
キャリアーガス	: He
イオン源温度	: 250 $^{\circ}$ C
インターフェイス温度	: 260 $^{\circ}$ C

程のコンタミンや GC カラムからの流出物であろう。また、試薬活性炭の TOC が 2.4mg/L であるのに対し、廃タイヤ活性炭の TOC は 1.0mg/L とジクロロメタン抽出あるいは GC/MS で検出されない他の有機物も少ない。一方、原料の廃タイヤからは、スチレン、フェノール類、ビスフェノール類、ケトン類、アミン類、アミド類、イソシアネート類、ピリジン類、キノリン類、ピリミジン類、インドール類、トリアジン類、ベンゾチアゾール類、カプロラクタム、有機酸類、ケイ素化合物、フタル酸エステル類 (913~1200ng/L)、

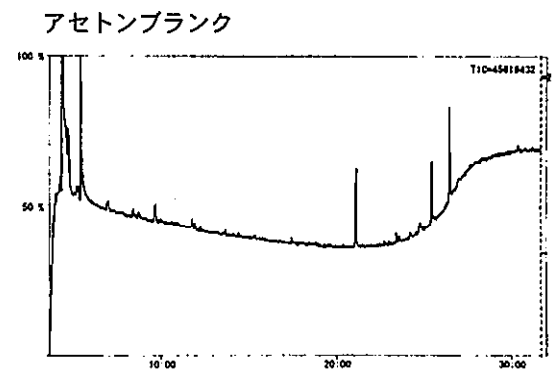
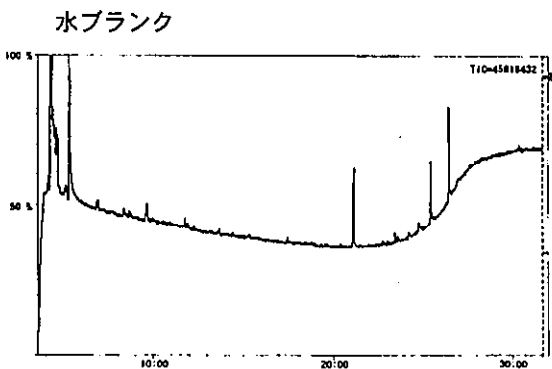
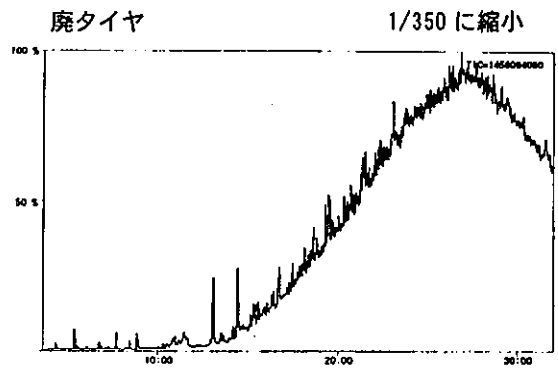
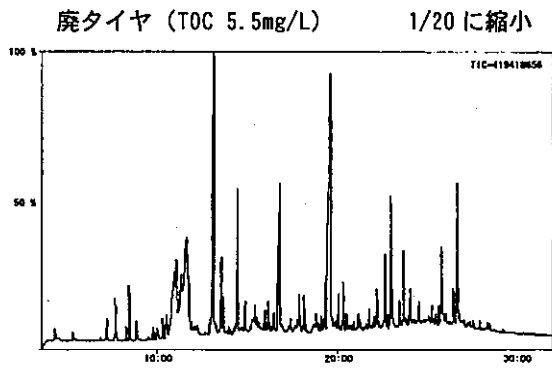
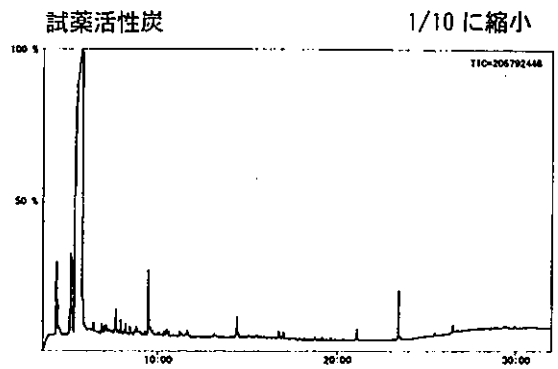
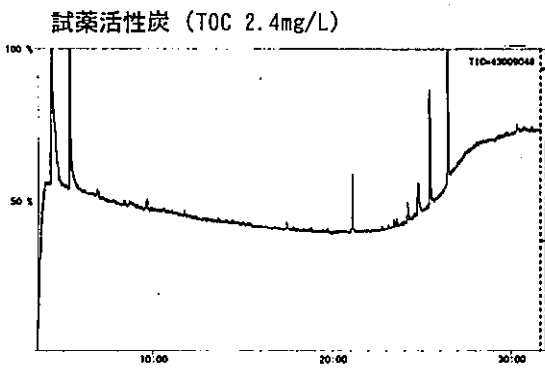
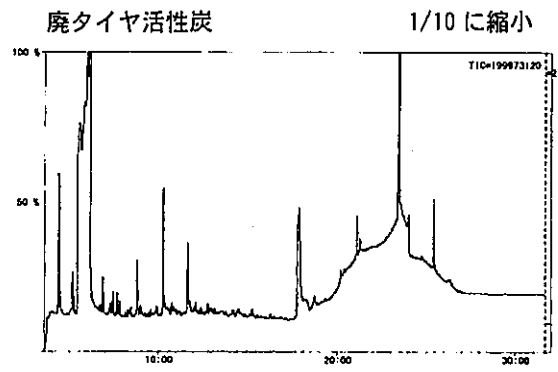
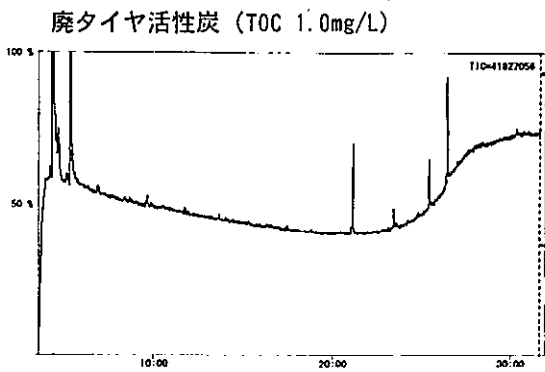


図4 水溶出試験液のTIMクロマトグラム

図5 アセトン溶出試験液のTIMクロマトグラム

アルカン類 (290~10100ng/L) およびアルケン類等の物質が高濃度に溶出している。

(2) アセトン溶出試験 図5にアセトン溶出試験液のTIMクロマトグラムを示した。廃タイヤ活性炭から、C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>-ベンゼン (0.0468~6.10mg/kg)、フタル酸エステル類 (0.0372~3.18mg/kg)、アルカン類 (0.076~7.64mg/kg) およびアルケン類等が検出された。試薬活性炭に比べて、ピークが多く高いが、極端に高くはなかった。しかし、保持時間18~27分に廃タイヤでも見られる溶出成分が認められた。原料の廃タイヤからは、アルカン類およびアルケン類をはじめとする多くの物質が高濃度に溶出した。

有機物の熱分解では種々の化学物質<sup>6)</sup>が生成するが、本乾留炭化装置および水蒸気賦活によって、廃タイヤからかなりの有機物が熱分解・除去されており、このことが水溶出量を少なくしている。

#### 4. まとめ

本廃タイヤ活性炭は、製造過程でかなりの有機物が熱分解・除去されているが、有機溶剤等の過酷な条件下では、化学物質の溶出が見られる。安全性を考慮して、脱臭や排ガス対策、廃水処理等に使用することが好ましいが、環境水の浄化に使用する場合においても、活性炭の吸着能力が保たれている期間程度であれば、重大な化学物質汚染をもたらすことはないと考えられる。

#### 謝辞

本研究を実施するに当たり、廃タイヤ活性炭および資料を提供して頂いたA社に深謝いたします。

#### 参考文献

- 3) 緒方敏夫、佐山惣吾、山口宗宏、井上英彦、岡嘉之、岩本欣也：種々の廃タイヤから製造した活性炭の溶出試験、水処理技術、37 (8)、399-405 (1996)
- 4) 日本規格協会：JIS K 1474、日本規格協会 (1991)
- 5) 日本水道協会：JWWA K 113、日本水道協会 (1984)
- 6) 廃棄物法制研究会：平成15年版廃棄物六法、中央法規出版、東京、360-378 (2002)
- 7) 日本規格協会：JIS K 0102、日本規格協会 (1998)
- 8) S. Ishikawa, Y. Sakazaki, Y. Eguchi, R. Suetomi, E. Nakamura: Identification of Chemical Substances in Industrial Wastes and Their Pyrolytic Decomposition Products, *Chemosphere*, 59 (9), 1343-1353 (2005)