

最終処分場浸出水及び埋立廃棄物の HBCD 及び BUVs の実態調査

栗原正憲 大石 修 藤村葉子*
(*元千葉県環境研究センター)

1 はじめに

ヘキサブロモシクロデカン (HBCD) は建築材料や室内製品、自動車材料等、多種の製品の難燃加工に用いられてきた物質である。また、ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤 (BUVs) は、プラスチック製品等の劣化防止に用いられてきた。しかし、HBCD および BUVs の一種である UV-320 は、難分解性、蓄積性および毒性を有することが明らかとなり、化審法の第一種特定化学物質に指定され使用・製造が規制されることとなった。規制後の使用量は減少しており、規制の効果がみられるが、これらの化学物質が使用された製品の廃棄は今後も継続すると考えられる。HBCD や BUVs を含有する製品は多岐にわたることから、シュレッダーダスト等として最終処分場に埋め立てられていると推測され、廃棄物や浸出水中の HBCD および BUVs について実態を把握しておく必要があると考えられる。

今回、千葉県内の産業廃棄物および一般廃棄物の最終処分場の浸出水中の HBCD および BUVs を調査した。HBCD については水処理工程での濃度変化を調査した。また、最終処分場の埋立地を掘削し、採取した埋立廃棄物の含有量を調査したので報告する。

2 方法

2・1 調査対象処分場

最終処分場の概要を表 1 に示した。調査対象としたのは産業廃棄物最終処分場 3 施設(A, B, C)及び一般廃棄物の最終処分場 1 施設(D)である。処分場 A,B,D は場内に複数の埋立地があり、処分場 A は A1,A2,A3 の 3 つ、処分場 B は B1,B2 の 2 つ、処分場 D は D1,D2,D3 の 3 つの埋立地がある。それぞれの埋立地の浸出水を採取して HBCD 濃度を測定した。また、処分場 A(A1,A2,A3)の浸出水中の BUVs 濃度を測定した。

なお、処分場 A は 2014 年 8 月と 2015 年 1 月,11 月

の 3 回調査した。

2・2 水処理工程の調査

A1, A2, A3 の 3 施設からの浸出水中は、合流して混合され処理原水として水処理施設へ送られている。水処理施設では、①活性汚泥法による微生物処理、②塩化第二鉄による凝集沈殿処理、③塩化第一鉄、過酸化水素による化学処理、④活性炭処理の順で処理が行われている。2014 年 8 月(1 回目調査)に、処理原水及び①～④の処理後の地点で水処理工程水を採水し、HBCD 濃度を測定した。

また、2015 年 11 月(3 回目調査)に処理原水及び④の処理後の地点で採水し、BUVs 濃度を測定した。

表 1 最終処分場概要

埋立地	種別	採取日	埋立開始	埋立終了
A1	産廃	2014/8	1985/4	1992/8
A2		2015/1	1992/9	2006/8
A3		2015/11	2008/10	埋立中
B1	産廃	2014/9	2004/4	埋立中
B2			2013/1	埋立中
C	産廃	2014/7	1986	埋立中
D1	一廃	2014/12	1980/5	1986/8
D2			1986/9	1995/1
D3			1995/2	埋立中

2・3 埋立廃棄物の調査

A2, B1, D1, D2 及び D3 において、埋立地を無水ボーリングもしくはハンマーグラブ掘削機で掘削し、埋立廃棄物を採取した。採取した埋立廃棄物の概要を表 2 に示す。D2 は埋立地の 3 地点で、D3 は 4 地点でボーリングを行った。

埋立廃棄物は覆土等の廃棄物以外の深度部分は除いて風乾し、金属塊や小石等を除いた。5mm 目のふるいを通じ、5mm より大きなものは粉碎機(大阪化学製

ワンダーミル)で 5mm 以下に粉碎した。分析に供した試料の写真を図 1 に示す。いずれの試料も焼却灰、不燃ごみ及び汚泥等の混合物であるが、W-A2 及び W-B1 は不燃ごみの破砕物に由来する樹脂片の割合が多く、その他の試料は焼却灰や汚泥と思われる粉末状物質の割合が多い。なお、試料の採取は 2008～2011 年に行い、分析するまでに 4～7 年 (遮光・室温保存) が経過している。

2・4 分析方法

浸出水及び水処理工程水の採水時に電気伝導率、pH を測定した。JIS K0102 に基づき SS を測定した。SS 測定で生じたる液の TOC を測定して溶存有機炭素

(DOC)とした。

図 2 の方法で HBCD 測定用試料を、図 3 の方法で BUVs(UV-320, 326, 327, 328)測定用試料を前処理し、表 3 の LC/MS/MS 条件で測定した。

表 2 埋立廃棄物概要

試料名	埋立地	採取日	採取深度
W-A2	A2	2011/3	0～13m
W-B1	B1	2011/2	0～約 15m
W-D1	D1	2010/3	4～10m
W-D2-1	D2	2008/2	0～10m
W-D2-2		2008/2	0～10m
W-D2-3		2008/2	0～6m
W-D3-1	D3	2008/10	0～5m
W-D3-2		2008/10	0～5m
W-D3-3		2008/10	0～5m
W-D3-4		2008/10	0～5m

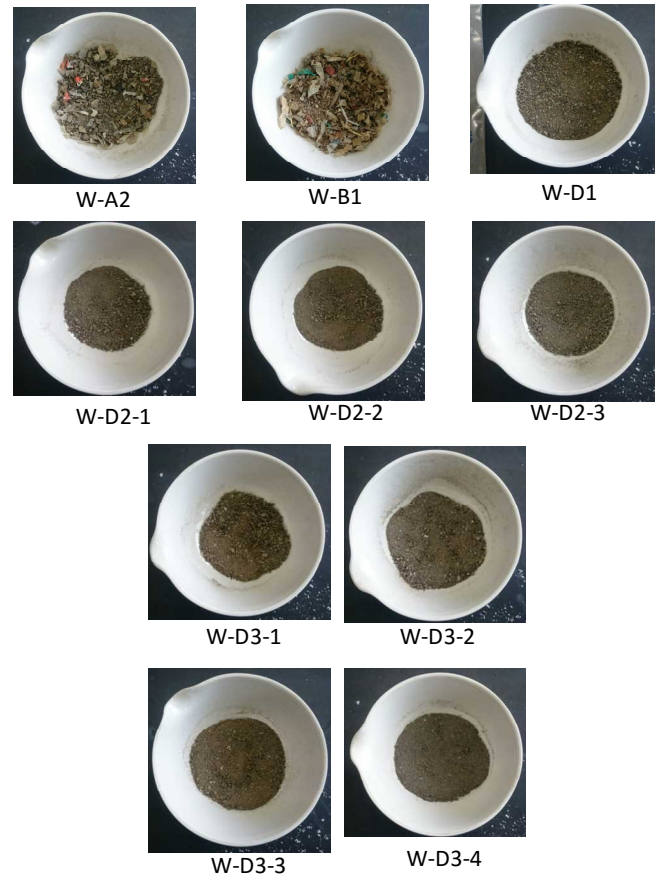


図 1 分析試料写真(埋立廃棄物)

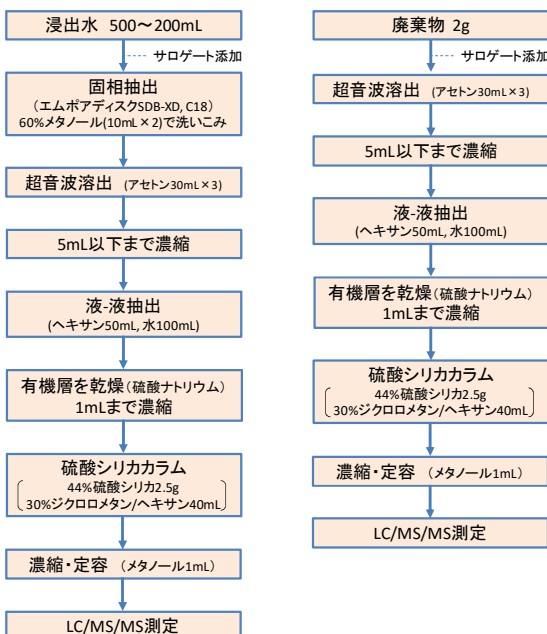


図 2 HBCD の分析フロー

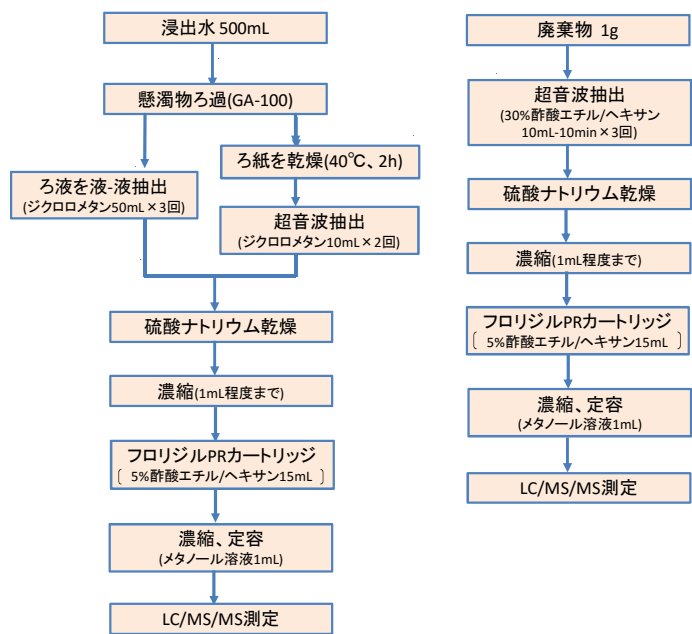


図 3 BUVs の分析フロー

表 3 LC/MS/MS 測定条件

BUVs測定条件		HBCD測定条件	
LC/MS機種名: Waters Alliance 2695/Quattro micro API			
(LC条件) カラム: Inertsil C8-3(2.1mm×150mm×3μm) 流量: 0.25mL/min カラム温度: 40°C 注入量: 5μL グラジエント条件: A: 0.01%ギ酸+0.5mMギ酸アンモニウム B: メタノール 0min A: B = 25: 75 0 → 5min B: 75 → 85 linear gradient 5 → 30min B: 75 → 92 linear gradient 30 → 40min B: 100 40 → 50min A: B = 25: 75		(LC条件) カラム: Waters atlantis T3(2.1mm×150mm×3μm) 流量: 0.2mL/min カラム温度: 40°C 注入量: 10μL グラジエント条件: A: 水 B: メタノール C: アセトニトリル 0 → 30min A: B: C = 30: 63: 7 30 → 35min B: 63→75.6 C: 7→8.4 linear gradient 35 → 40min A: B: C = 1: 90: 9 40 → 55min A: B: C = 30: 63: 7	
(MS条件) イオン化法: ESI(+) SRM キャピラリー電圧: 3.0kV ソース温度: 110°C デソルベーション温度: 450°C コーンガス流量 50L/hr デソルベーションガス流量 800L/hr		(MS条件) イオン化法: ESI(-) SRM キャピラリー電圧: 3.0kV ソース温度: 110°C デソルベーション温度: 450°C コーンガス流量 50L/hr デソルベーションガス流量 700L/hr	
	モニターイオン	コーン電圧	コリジョンエネルギー
UV-320	324.2 > 268.2	40V	20eV
UV-326	316.3 > 260.0	45V	23eV
UV-327	358.2 > 302.1	45V	24eV
UV-328	352.3 > 282.1	45V	23eV
	モニターイオン	コーン電圧	コリジョンエネルギー
HBCD	640.7 > 78.7	18V	15eV
確認イオン	640.7 > 80.7	18V	15eV
¹³ C HBCD	652.7 > 78.7	18V	15eV

表 4 浸出水中の HBCD 及び BUVs 濃度

試料名	測定回数	αHBCD (ng/L)	βHBCD (ng/L)	γHBCD (ng/L)	UV-320 (ng/L)	UV-326 (ng/L)	UV-327 (ng/L)	UV-328 (ng/L)	電気伝導率 (m S/m)	pH	SS (mg/L)	DOC (mg/L)	
A-1	1回目調査	1	0.9	<0.2	3.1	—	—	—	780	7.3	17	38	
A-2		1	3.3	0.9	3.4	—	—	—	1,300	7.8	270	130	
A-3		1	2.7	<0.2	4.6	—	—	—	8,700	8.7	1,300	1,200	
A-1	2回目調査	2	0.4	<0.4	<0.4	—	—	—	560	7.8	12	33	
A-2		2	<0.4	<0.4	<0.4	—	—	—	780	8.0	7.5	72	
A-3		2	0.8	<0.4	<0.4	—	—	—	8,100	8.8	2,700	1,100	
A-1	3回目調査	1	<0.4	<0.4	<0.4	<0.2	1.1	<0.4	<0.2	510	7.3	23	—
A-2		1	<0.4	<0.4	<0.4	<0.2	24	<0.4	0.3	630	7.8	49	—
A-3		1	<0.4	<0.4	<0.4	<0.2	1.2	<0.4	<0.2	7,900	8.9	80	—
B-1	2	0.3	<0.2	0.3	—	—	—	—	2,300	7.0	75	370	
B-2	2	0.3	<0.2	<0.2	—	—	—	—	790	8.0	16	110	
C	1	0.3	<0.2	<0.2	—	—	—	—	6,700	9.1	64	1,100	
D-1	1	<0.2	<0.2	<0.2	—	—	—	—	110	8.1	6.7	4.5	
D-2	1	0.5	<0.2	0.2	—	—	—	—	230	7.6	5.0	5.4	
D-3	1	0.5	<0.2	0.3	—	—	—	—	1,100	10.0	10	31	

3 結果

3・1 浸出水調査結果

浸出水の分析結果の一覧を表 4 に示した。処分場 A(A1,A2,A3)の HBCD 濃度は第 1 回調査において、α体が 0.9~3.3ng/L、β体が 0.2ng/L 未満~0.9ng/L、γ体が 3.1~4.6ng/L であった。第 2 回調査では、第 1 回調査より濃度が低く、α体が 0.4ng/L 未満~0.8ng/L であり、β体及びγ体は 0.4ng/L 未満であった。第 3 回調査ではいずれの異性体も 0.4ng/L 未満であった。各調査回ごとに SS 濃度は大きな差があり、HBCD は疎水性が強く SS に付着しやすい性質を持つため、HBCD 濃度には SS 濃度が影響していることが考えられた。処分場 B, C, D の浸出水は、α体が 0.2ng/L 未

満~0.5ng/L、β体はすべて 0.2ng/L 未満、γ体が 0.2ng/L 未満~0.3ng/L であった。

BUVs は処分場 A の浸出水のみ調査したが、UV-320, UV-327, UV-328 はいずれも 0.4ng/L 未満と低濃度であった。UV-326 は A-2 の浸出水で 24ng/L で検出されたが、A-1,及び A-2 の浸出水は 1ng/L 程度の濃度であった。

3・2 水処理工程水の調査結果

水処理工程水の分析結果を表 5、水処理工程での濃度変化を図 4 に示す。DOC は水処理の進行により低下していた。SS は凝集沈殿後に大きく下がったが、化学処理後ではやや上昇していた。電気伝導率は 1,800~2,100mS/m の範囲であり変化は少なかった。

表5 水処理工程水の分析結果（処分場A：第1回調査より）

試料名	αHBCD (ng/L)	βHBCD (ng/L)	γHBCD (ng/L)	電気伝導率 (m S/m)	pH	SS (mg/L)	DOC (mg/L)
処理原水	0.8	<0.2	2.3	2,100	7.5	66	160
生物処理後	1.8	0.2	0.3	1,800	7.4	110	78
凝集沈殿後	0.8	<0.2	<0.2	1,900	4.9	1.7	40
化学処理後	1.6	0.3	0.3	1,900	7.3	13	26
活性炭処理後	0.6	<0.2	<0.2	1,900	7.5	9.7	12

表6 処理原水及び活性炭処理後の BUVs 濃度 (ng/L)（処分場A：第3回調査より）

試料名	UV-320	UV-326	UV-327	UV-328
処理原水	<0.2	4.0	<0.4	<0.2
活性炭処理後	<0.2	0.6	<0.4	<0.2

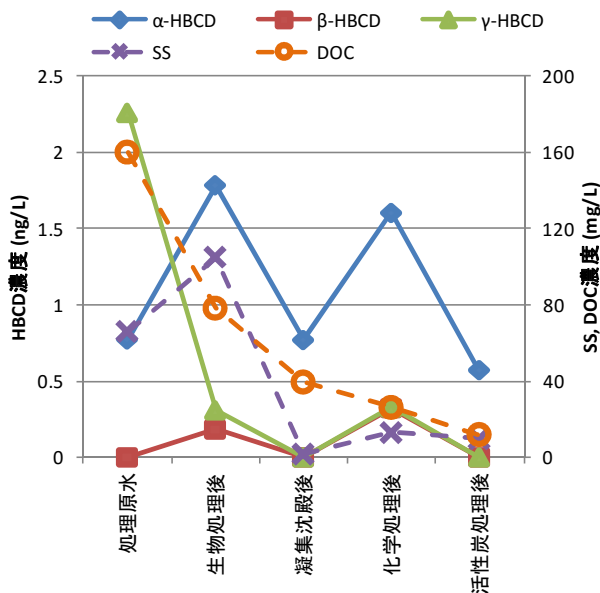


図4 水処理工程での濃度変化

処理原水の HBCD 濃度は α 体 0.8ng/L, γ 体 2.3ng/L であったが、生物処理後では α 体 1.8ng/L, γ 体 0.3ng/L であり、γ 体の濃度が低下し α 体の濃度が上昇していた。凝集沈殿後では α 体 0.8ng/L, γ 体は 0.2ng/L 未満であった。α 体濃度は化学処理後にも上昇が見られ、α 体の濃度は水処理工程中で変動を繰り返していた。α 体の生物濃縮係数は β 体及び γ 体に比べて高く SS 成分に取り込まれやすいと考えられ、SS 成分の混入の影響を受けやすいと考えられる。SS 濃度が前工程よりも高い生物処理後および化学処理後で

α 体の濃度が上がる傾向が見られることから、SS 成分の混入が α-HBCD 濃度に影響したと推察された。

また、第3回調査での処理原水及び活性炭処理後の BUVs 濃度を表6に示した。処理原水の BUVs 濃度は UV-326 が 4.0ng/L であったが、UV-320 及び UV-328 は 0.2ng/L 未満、UV-327 は 0.4ng/L 未満であった。活性炭処理後は UV-326 が 0.6ng/L, UV-320 及び UV-328 は 0.2ng/L 未満、UV-327 は 0.4ng/L 未満と濃度が低下しており、UV-326 に関して水処理による除去効果が見られた。

3・3 廃棄物調査結果

埋立廃棄物の分析結果を表7に示した。HBCD 含有量は、α 体 11~890 ng/g, β 体 1.6~190 ng/g, γ 体 1.6~2,800ng/g であった。W-B1 の γ-HBCD の含有量は 2,800ng/g と極めて高い濃度であった。BUVs は UV-320 が最大で 38ng/g, UV-326, UV-327 及び UV-328 は 1,000ng/g を超える濃度の廃棄物が見られた。UV-320 及び 326 は W-B1 が最も濃度が高かった。B1 にはプラスチック製品等の破砕物が多く埋め立てられており、W-B1 は他の廃棄物よりもプラスチック片が多く含まれている。これらの破砕物には HBCD 及び BUVs が使用された製品に由来するものも混じっていると考えられ、HBCD 及び BUVs が高濃度で検出されたと推察された。

今回測定した埋立廃棄物のすべてから、分析対象とした HBCD の各異性体及び 4 種類の BUVs のすべて

表 7 埋立廃棄物の分析結果 (ng/g)

試料名	埋立地	埋立終了からの経過年数	α HBCD	β HBCD	γ HBCD	UV-320	UV-326	UV-327	UV-328
W-A2	A-2	5年	80	20	62	14	1,200	500	1,800
W-B1	B-1	埋立中	890	190	2,800	38	1,400	1,100	810
W-D1	D-1	23年	11	2.3	1.6	0.27	18	100	1.4
W-D2-1	D-2	13年	67	12	11	28	100	35	6.9
W-D2-2			13	1.6	5.1	5.2	100	1,300	21
W-D2-3			42	10	26	2.9	23	12	4.3
W-D3-1	D-3	埋立中	40	8.4	18	13	68	31	15
W-D3-2			73	15	13	5.2	66	64	37
W-D3-3			91	16	13	3.9	190	55	10
W-D3-4			18	3.6	4.2	2.1	28	45	14

が検出された。W-D1 は埋立終了から 24 年、W-D2-1、W-D2-2 及び W-D2-3 は埋立終了から 13 年が経過して採取した廃棄物であるが、比較的高濃度で検出された項目が見られ、W-D2-2 の UV-327 は全試料中で最高濃度の 1,300ng/g であった。

4 埋立地からの化学物質溶出

今回調査した最終処分場の浸出水は 1ng/L 前後の濃度のものが多くおおむね低濃度であった。一方で、埋立廃棄物の濃度は高い傾向にあり、埋立終了後年月が経過している廃棄物からも高濃度で検出され、13 年が経過している埋立地 D-2 の廃棄物からは UV-327 が 1,300ng/g と極めて高濃度で検出された。

過去に、当センターでは埋立廃棄物(W-A2 及び W-B1 の 2 種類)を充填したカラムを用いて、廃棄物からの有機フッ素化合物(PFCs)の溶出の特徴を調査した¹²⁾。図 5 に、カラムの溶出液の濃度がピークを迎えてから半減するまでに通水した水量「L/S：廃棄物重量(kg)あたりの通水量(L)」を示す。オクタノール/水分配係数(log Pow)が大きい PFCs は濃度低下するのに指数関数的に大きな通水量が必要であった。図 6 に PFCs の log Pow とカラム溶出における最大溶出濃度/初期含有量の関係を示す。2 試料の PFCs の初期含有量は異なるが同様の傾向を示しており、初期含有量と最大溶出濃度は比例関係にあり、埋立地内の化学物質濃度は浸出水濃度に反映することを示唆していた。また、最大溶出濃度/初期含有量は log Pow と負の相関関係があり、log Pow が小さい易水溶性の化学物質ほど

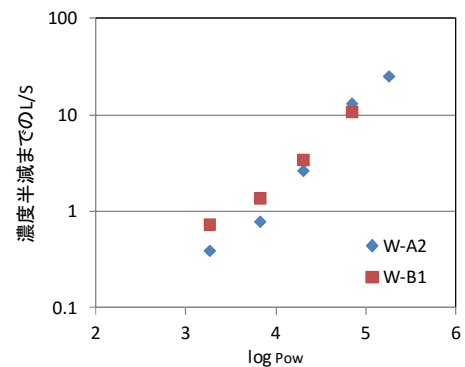


図 5 濃度半減までの通水量 (L/S)

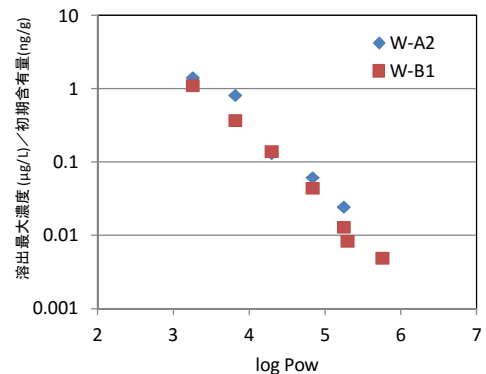


図 6 最大溶出濃度/初期含有量と log Pow の関係

溶出濃度が高くなり、log Pow の大きい難水溶性の化学物質は溶出濃度が低くなる傾向にあった。

今回調査した埋立廃棄物は HBCD 及び BUVs の含有量が比較的高かったが、浸出水濃度は低い結果となった。HBCD の log Pow は 5.6、BUVs が 7 以上と、いずれも高い log Pow を持つことから、図 5 及び 6 の傾向から推測すると、浸出水濃度は低い、濃度低下

するのに多くの通水量を要すると考えられた。過去に千葉県内の管理型廃棄物処分場4施設において行った当センターの調査³⁾では、1年間の水処理量は埋立物体積の0.07~0.11倍であった。これをL/Sの参考値とすると図5の傾向から、log Powが5の化学物質は廃棄物重量比で10倍程度の水量が浸出水濃度の半減に必要であり、100年前後の時間が必要と推察された。難水溶性の化学物質は溶出濃度が低いものの極めて長い年月にかけて溶出が継続し、また埋立地に残存する可能性が考えられた。

埋立地内の化学物質は洗い出しと生物的・化学的分解により低減すると想定できるが、洗い出しの進行が遅い化学物質については埋立地内での分解が速やかに進むことが必要である。事前に埋立地内での分解速度を検討し、埋め立て後の一定期間で濃度が十分低くなることを見込んでおく必要があると考えられ、分解が停滞した場合には埋立地が化学物質によるリスクを長期間抱える可能性が推察された。

5 まとめ

- ・浸出水について廃棄物埋立地9箇所ではHBCD濃度を調査したところ、最大で α 体 3.3ng/L、 β 体 0.9ng/L、 γ 体 4.6ng/Lであったが、ほとんどが1ng/L未満であった。また、廃棄物埋立地3箇所ではBUVs濃度を調査したところ、UV-326が最大24ng/Lで検出されたが、UV-320、327及び328は0.4ng/L未満であった。
- ・水処理により浸出水の γ -HBCD濃度は下がっていたが、 α -HBCD濃度は水処理工程全体を通じて変動していた。生物蓄積性の高い α -HBCDが活性汚泥等のSS成分に付着し影響したと推察された。
- ・埋立廃棄物のHBCD及びBUVsの含有量は高濃度であり、最大で α -HBCD 890ng/g、 β -HBCD 190ng/g、 γ -HBCD 2,800ng/g、UV-320 38ng/g、UV-326 1,400ng/g、UV-327 1,300ng/g、UV-328 1,800ng/gが検出された。
- ・難水溶性化学物質の埋立地からの溶出は極めて緩やかであり、長期間埋立地に残存する可能性があるため、埋め立てにあたり埋立地内での分解速度を検討するべきと考えられた。

引用文献

- 1) 栗原正憲, 植村匡詞: 廃棄物処分場における有機フッ素化合物の実態調査調査. 千葉県環境研究センター年報, (2014).
- 2) 栗原正憲, 吉澤正: カラム溶出による廃棄物中の有機フッ素化合物の溶出挙動. 千葉県環境研究センター年報, (2013).
- 3) 栗原正憲, 大石修: 浸出水観察と比抵抗探査による最終処分場埋立地の安定化モニタリング. 千葉県環境研究センター年報, (2012).

Investigation of HBCD and BUVs in final disposalsite

Masanori KURIHARA, Osamu OISHI, Yoko FUJIMURA

千葉県内の最終処分場において、浸出水及び埋立廃棄物のヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)濃度及びベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤(BUVs)濃度を調査した。廃棄物埋立地9箇所では浸出水のHBCD濃度を調査したところ、最大で α 体 3.3ng/L、 β 体 0.9ng/L、 γ 体 4.6ng/Lであり、ほとんどが1ng/L未満であった。また、廃棄物埋立地3箇所ではBUVs濃度を調査したところ、UV-326が最大24ng/Lで検出されたが、UV-320、327及び328は0.4ng/L未満であった。浸出水は水処理工程の進行により、 γ -HBCD濃度は下がっていたが、 α -HBCD濃度は水処理工程全体を通じて変動しており、生物蓄積性の高い α -HBCDが活性汚泥等のSS成分に付着し影響した可能性が推察された。

埋立廃棄物のHBCD及びBUVsの含有量は高濃度であり、最大で α -HBCDが890ng/g、 β -HBCDが190ng/g、 γ -HBCDが2,800ng/g、UV-320が38ng/g、UV-326が1,400ng/g、UV-327が1,300ng/g、UV-328が1,800ng/gで検出された。

埋立地からの難水溶性化学物質の溶出は極めて緩やかであり、長期間継続することが予想された。そのため埋立地に長期間残存する可能性があり、埋め立てにあたり事前に難水溶性化学物質の埋立地内での分解速度等を検討し、埋め立て後の一定期間で濃度が十分低くなることを確認しておく必要があると考えられた。

キーワード：ヘキサブロモシクロドデカン、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤
最終処分場、浸出水、埋立廃棄物