

## 産業廃棄物処分場における有害物質の

### 適正管理およびリスク削減対策に関する基盤的研究

木口倫<sup>1</sup>，宮田直幸<sup>1</sup>，石川祐一<sup>1</sup>，岡野邦宏<sup>1</sup>，阿部誠<sup>2</sup>，  
金澤伸浩<sup>3</sup>，藤林恵<sup>1</sup>，堀江好文<sup>1</sup>，小林貴司<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 秋田県立大学生物資源科学部生物環境科学科

<sup>2</sup> 秋田県立大学生物資源科学部生物生産科学科

<sup>3</sup> 秋田県立大学システム科学技術学部経営システム工学科

<sup>4</sup> 秋田県健康環境センター

持続可能な循環型社会の構築において、産業廃棄物の適正処分は健全な産業活動を支えるのみならず、地域の生活環境保全と環境リスク削減に極めて重要である。一方で、多種多様な有害物質を含む産業廃棄物の大規模な不適正処分による環境汚染は、周辺の水・土壌環境に重篤な悪影響を及ぼす。ひとたび汚染が拡散すれば、その対策は長期間にわたると同時に、膨大な行政コストを要するため、次代の地域住民に大きな負の遺産となる。本研究では、これらの諸課題に対する産業廃棄物の適正処理及び環境リスク削減対策を支援する現場に適した低コスト・高効率な基礎技術の開発を目的とし、次のサブテーマについて研究を行った結果の概要を報告する。(1) 微生物を利用した難処理性汚染水の高効率処理、(2) 有用金属の再資源化技術の開発、(3) 植物を用いた汚染修復手法の開発、(4) 現場対応型新規計測手法の開発、(5) 効率的な化学物質の影響評価手法の開発

**キーワード：**産業廃棄物処分場，有害化学物質，適正管理，リスク削減対策

持続可能な循環型社会の構築において、産業廃棄物の適正処分は健全な産業活動を支えるのみならず、地域の生活環境保全と環境リスク削減に極めて重要である。一方で、多種多様な有害物質を含む産業廃棄物の大規模な不適正処分による環境汚染は、周辺の水・土壌環境に重篤な悪影響を及ぼす。ひとたび汚染が拡散すれば、その対策は長期間にわたると同時に、膨大な行政コストを要するため、次代の地域住民に大きな負の遺産となる。

国内での産業廃棄物の大規模な不適正処分の事案は、香川県豊島，岩手・青森県境，岐阜市椿洞（川本克也・浦島邦子，2006）や，秋田県では旧能代産業廃棄物処理センター（秋田県 HP）が知られている。いずれの事案も膨大なコストを費やして廃棄物の撤

去・無害化や周辺環境の汚染修復も含めた原状回復措置が行われ、今なお続いている状況の事案もある。しかも、これらのなかには、近年環境基準に追加された 1,4-ジオキサンが検出され、今後も長期間の維持管理が不可欠なところもある。

1,4-ジオキサンは工業用抽出や反応溶剤等として広く用いられており、ヒトへの発がん性の疑いに加え、難分解性で水中残留性が高い有機化合物である（USEPA, 2015）。近年、日本では国内各地の地下水等から高濃度で検出されたことから、環境基準の設定に続き、水質汚濁防止法や廃棄物処理法等で規制されるようになった（環境省 HP，平成 21 年；平成 24 年）。しかしながら、国内で不適正処分された最終処分場や不法投棄された現場の汚染サイトでは、

1,4-ジオキサンのような単一の有害化学物質だけではなく、VOCs や重金属類等の多種多様な有害化学物質による複合汚染のケースは珍しくなく、原状回復までの道のりを困難なものにしている（村本ら，2002；川本ら，2006）。しかも，平成22年4月に施行された土壤汚染対策法の改正によって有害物質の場外処理が規制強化され（環境省 HP），汚染サイトでの原位置処理が益々重要になってきている。また，廃棄物処分場等の浸出水中には多種多様な化学物質が含有されており，処分場内の浸出水が場外に漏出した場合には，いち早く環境への影響を把握・評価する必要がある。しかしながら，従来の手法では環境基準値が設定された化学物質のみの濃度評価に頼らざるを得ず，未知化学物質も含めた環境影響を包括的かつ効率的に評価できる手法の確立も求められている（環境庁国立環境研究所，1999；独立行政法人国立環境研究所，2001）。

本研究では，これらの諸課題に関する産業廃棄物の適正処理及び環境リスク削減対策を支援する現場に適した低コスト・高効率な基礎技術の開発を目的とし，以下のサブテーマについて研究を行った。ここではその結果概要について以下の章ごとに報告する。

- (1) 微生物を利用した難処理性汚染水の高効率処理
- (2) 有用金属の再資源化技術の開発
- (3) 植物を用いた汚染修復手法の開発
- (4) 現場対応型新規計測手法の開発
- (5) 効率的な化学物質の影響評価手法の開発

## 文献

秋田県 HP：「能代産業廃棄物処理センターについて」，  
<http://www.pref.akita.lg.jp/pages/archive/3551>.

USEPA：TSCA Work Plan Chemical Problem Formulation and Initial Assessment, EPA Document#740-R1-5003, April 2015.

環境省 HP 環境省報道発表資料：「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の見直しについて」に係る中央環境審議会答申について，  
<http://www.env.go.jp/press/11567.html>（平成21年9月15日）。

環境省 HP 環境省報道発表資料：水質汚濁防止法施行令の一部を改正する政令の閣議決定について（お知らせ），  
<http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=15238>（平成24年5月18日）。

村本茂樹，大塚和重（2002）。「瀬戸内海の豊島産業廃棄物堆積場の重金属汚染—堆積場の覆土処理前後—」『環境制御』，24，29-34。

川本克也，浦島邦子（2006）。「廃棄物不法投棄による汚染の修復と技術」『科学技術動向』2006，061，9-20。

環境省 HP：参考資料4「土壤汚染対策法の一部を改正する法律の概要」（平成29年法律第33号），  
<http://www.env.go.jp/water/dojo/law/kaisei2009.html>，  
[http://www.env.go.jp/water/dojo/law/rm\\_area0417.pdf](http://www.env.go.jp/water/dojo/law/rm_area0417.pdf)Isaka, K et al, Journal of

Hazardous Materials 304, pp251-258（平成28）。

環境庁国立環境研究所特別研究報告（平成6～9年度）。「廃棄物埋立処分に起因する有害物質暴露量の評価手法に関する研究」，SR-28- '99。

独立行政法人国立環境研究所特別研究報告（平成10～12年度）。「廃棄物埋立処分における有害物質の挙動解明に関する研究（特別研究）」，SR-40-2001。

## (1) 微生物を利用した難処理性汚染水の高効率処理

1,4-ジオキサンは塗料等の安定剤として広く使用されており、化粧品や洗剤の製造工程においても副生成物として排出されている。国際がん研究機関は1,4-ジオキサンをグループ 2B（ヒトに対して発ガンの疑いがある物質）に分類しており、日本では平成 24 年に排水基準 0.5 mg/L が設けられている。生物学的処理は一般的に低コスト、省エネルギーであることから、有害物質除去法として有効であるが、1,4-ジオキサンは生分解性が低いため、効率的な処理技術の開発が課題になっている。1,4-ジオキサンの微生物分解は困難とされるものの、国内での産業廃棄物処分場の水処理施設（以下、水処理施設）のなかには、処分場浸出水の生物処理槽において 2 mg/L 程度含まれる 1,4-ジオキサンが除去されている事例が報告されている（岡野ら, 2016）。こうした水処理施設において、どのような微生物が 1,4-ジオキサン分解に関与するかを明らかにすることによって、生物処理槽の安定かつ効率的な運転管理手法の構築につながるほか、新たな生物処理技術の提案にもつながると期待された。本研究では、現地生物処理槽における 1,4-ジオキサン分解特性を明らかにするとともに、微生物叢の解析を試み、どのような微生物が分解に関与するか調査することとした。

### 材料と方法

#### 水質測定

1,4-ジオキサンの生物処理が良好な水処理施設において、長時間曝気法で浸出水を処理している水処理施設 A より、生物汚泥と水試料を採取した。水質の測定項目は水温、pH、溶存酸素のほか、全窒素、全リン、各種無機窒素・リン化合物を測定した。また、1,4-ジオキサン濃度はヘッドスペース GC-MS 法で測定した。

#### 回分培養試験

300 mL バッフル付き三角フラスコに採取した生物汚泥混合液を 100 mL 入れ、20°C、80 rpm で 1 週

間振とうした。1,4-ジオキサン添加濃度は 1.0~30 mg/L とし、終沈越流水を GF/F でフィルターろ過し、オートクレーブ（121°C、5 分）したものを対照区として試験した。なお、1,4-ジオキサンはヘッドスペース GC/MS 法で分析した。また同様の試験を 1L 容量のリアクター装置を用いて行った。

#### 次世代シーケンサーによる細菌叢解析

水処理施設 A に加えて水処理施設 B（生物膜法）からも生物汚泥を採取し試験に供試した。生物汚泥を希釈した後、1,4-ジオキサンを単一炭素源とする無機塩培地に塗抹して、1,4-ジオキサン分解細菌の探索を行った。

また、生物汚泥混合液から遠心分離で固形分を回収し、ISOIL for Beads Beating（NIPPON GENE）で DNA を抽出した。アダプター配列を連結した真正細菌に特異的なプライマーセットにより 16S rRNA 遺伝子配列の PCR 増幅を行い、本学バイオテクノロジーセンターにて次世代シーケンサー MiSeq（Illumina）により配列を決定した。得られた配列は、Claident v0.2 (<https://www.claident.org>) を用いて分子系統学的に分類した。

### 結果・考察

#### 水処理施設の生物処理槽における分解特性

調査を実施した水処理施設 A の生物処理槽の容積は 340 m<sup>3</sup>、流入水量は 80 m<sup>3</sup>/日であり、水理的滞留時間を計算すると 4.2 日となった。これは一般的な標準活性汚泥法や長時間曝気法と比較しても 4~16 倍長く、低い速度で 1,4-ジオキサンを処理していることになる。

この処理施設への 1,4-ジオキサンの平均流入濃度は 2.15 mg/L、平均流出濃度は 0.15 mg/L で、生物処理槽での平均除去率は 93%であった（表 1）。生物汚泥混合液の浮遊物質濃度（MLSS:2800~3500 mg/L）から、生物処理槽における 1,4-ジオキサン負荷速度は 0.15~0.17 g/kg-MLSS/日と算出された。この調査によって、当該生物処理槽では、低濃度、低負荷条件において 1,4-ジオキサンが高効率で除去されていることが明らかになった。

表 1 水処理施設 A の生物処理槽での 1,4-ジオキサン負荷量, 除去速度及び除去率

項目	5月	6月	7月	8月	9月	10月
流入1,4-ジオキサン濃度(mg /L)	2.37	2.16	2.36	2.13	1.96	1.94
排出1,4-ジオキサン濃度(mg /L)	0.24	0.15	0.14	0.15	0.11	0.12
1,4-ジオキサン除去率(%)	90	93	94	92	94	94
1,4-ジオキサン容積負荷(g/m <sup>3</sup> /d)	0.56	0.51	0.56	0.46	0.46	0.50
1,4-ジオキサン-負荷速度(g/kg-MLSS/日)	0.16	0.15	0.17	0.15	0.16	0.16
1,4-ジオキサン除去速度(g/kg-MLSS/日)	0.15	0.14	0.16	0.14	0.15	0.15

### 回分培養試験における分解特性

フラスコ試験の結果 (図 1) から, ミカエリス-メンテン式を用いて, 微生物の基質に対する親和性を表すミカエリス-メンテン定数 ( $K_m$  値) を算出した. その結果を図 2 に示す. 水処理施設 A の生物汚泥の  $K_m$  値は 0.84 mg/L と算出されたが, この値は既往研究の 1,4-ジオキサン分解菌の  $K_m$  値と比較して, 著しく低い値であった (例 *Afipia* sp. D1 株: 28.3 mg/L (Isaka et al. 2016), 活性汚泥由来集積培養系: 181 mg/L, 森林土壌由来集積培養系: 94 mg/L (Nam et al. 2016)).  $K_m$  値は低いほど基質親和性が高いことを意味するため, 水処理施設 A の生物汚泥は 1,4-ジオキサンへの親和性が非常に高いことが示された. 以上

の結果をまとめると, 水処理施設 A の生物汚泥は, 低濃度・低負荷で流入する 1,4-ジオキサンに対して高い親和性をもち, 高効率で分解しているものと推察された.

### 生物汚泥の 1,4-ジオキサン分解に関与する微生物の解析

1,4-ジオキサンを単一炭素源とする平板培養によって, 図 3 に示す 14 株の細菌株を単離した. 水処理施設 A の生物汚泥からは種々の *Mycobacterium* 属細菌が単離された (図 3, N1\_1~7). 水処理施設 B からも種々の *Mycobacterium* 属細菌が単離されたほか, *Acinetobacter* 属 (N3\_9 株) と *Afipia* 属 (N3\_18 株) の近縁種も単離された.

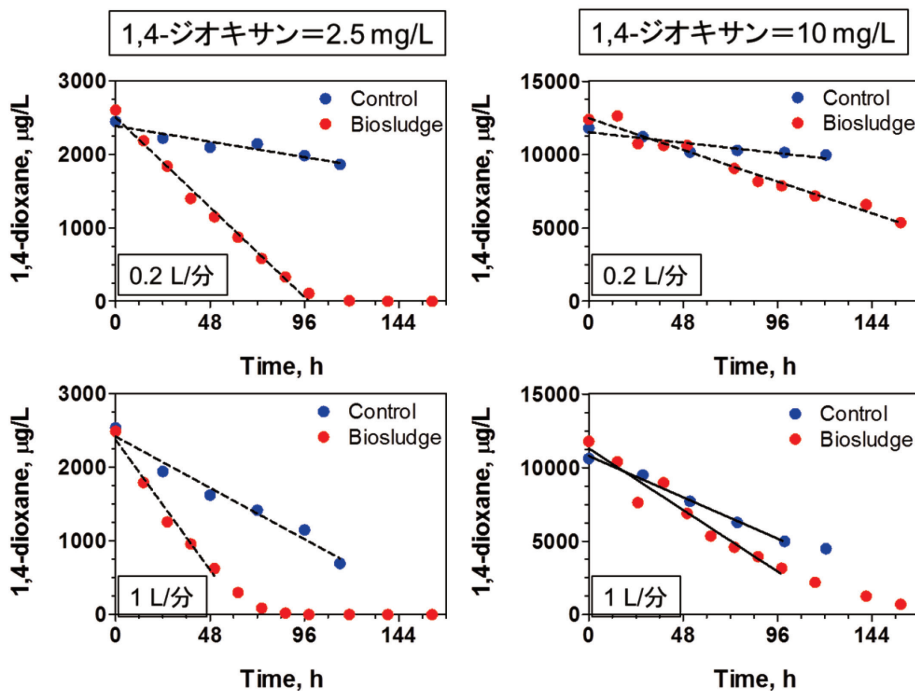


図 1 水処理施設 A の生物汚泥の 1,4-ジオキサン分解に及ぼす 1,4-ジオキサン濃度と曝気量の影響

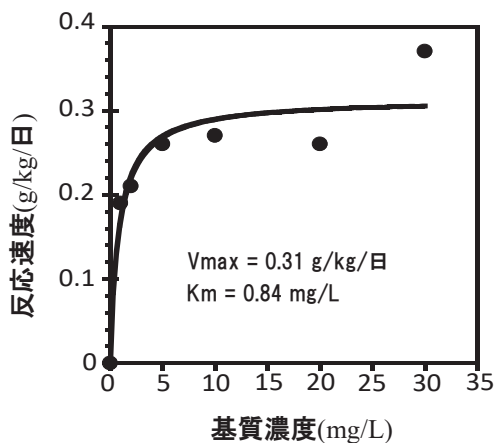


図2 水処理施設 A の生物汚泥による 1,4-ジオキサン分解の動力学 (ミカエリス-メンテン式)

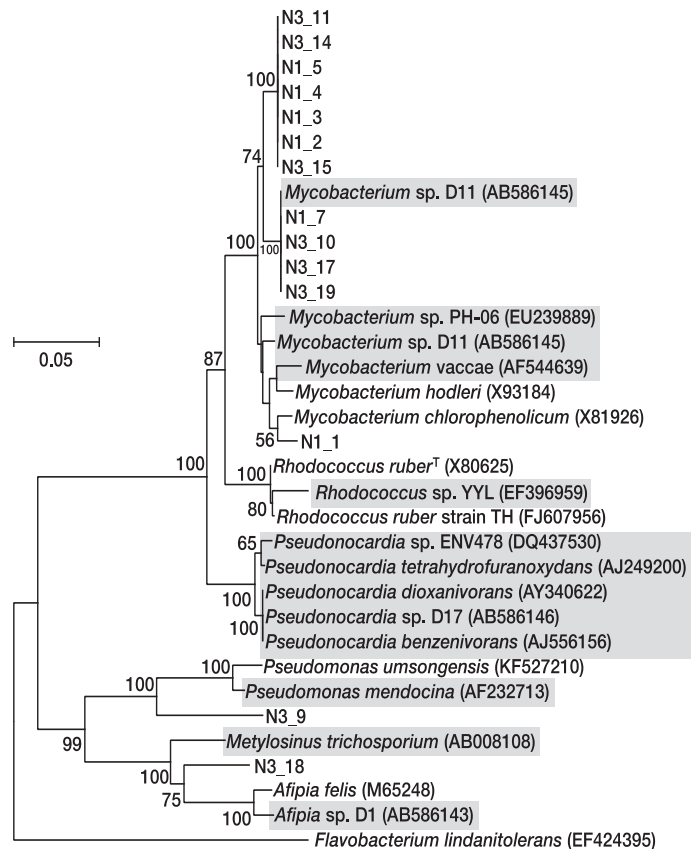


図3 水処理施設 A の生物汚泥から分離された単離株の分子系統樹

近隣結合法により 16S rDNA 遺伝子に基づく系統樹を作成した

N1: 1号水処理施設から単離, N3: 3号水処理施設から単離

既往研究によって *Mycobacterium* 属及び *Afipia* 属の 1,4-ジオキサン分解細菌が報告されており (Kim et al. 2009; Sei et al. 2013; Isaka et al. 2016), 水処理施設 A の生物汚泥においてもこれらの細菌が分解に関与していることが示唆された。

次世代シーケンサーによる菌叢解析の結果, 両施設とも属レベルでは *Acidobacteria* 属と *Nitrospira* 属が優占していたが, 3号水処理施設では *Mycobacterium* 属が最大で 17.9%まで優占していた。しかし, 単離された *Mycobacterium* 属と一致する遺伝子配列は検出されず, 1,4-ジオキサン分解への関与を明確に示すことはできなかった。一方で, 1号水処理施設においては単離された *Mycobacterium* 属に極めて近縁な遺伝子配列が通年で 0.3%以上検出された。このことから少なくとも水処理施設 A では, *Mycobacterium* 属分解菌が一定数存在し, 1,4-ジオキサン分解を担っているものと推察された。

前述の通り, 水処理施設 A の生物汚泥は 1,4-ジオキサンに対する親和性が大きく, 低濃度・低負荷の 1,4-ジオキサンを高効率で分解しているといえる。検出された *Mycobacterium* 属細菌がこのような分解特性をもつかは不明であり, *Mycobacterium* 属以外の分解菌の関与については今後の課題である。現在, 水処理施設 A の生物汚泥に優占する他の細菌種が 1,4-ジオキサン分解に関与することを示唆するデータが得られており, 今後詳細に検討する予定である。

## まとめ

水処理施設 A の浸出水処理槽における 1,4-ジオキサン分解特性を調査解析するとともに, どのような微生物が分解に関与するか検討し, 次の結果を得た。

- 水処理施設 A の生物汚泥 (1号水処理施設) は 1,4-ジオキサンに対する  $K_m$  値が 0.84 mg/L と低く, 1,4-ジオキサンに対する親和性が高いこと

が示された。

- 現場調査及び生物汚泥の培養試験の結果、水処理施設 A の生物処理槽では、低濃度、低負荷条件において高効率で除去されていることが明らかになった。
- 水処理施設 A の生物処理槽の生物汚泥中には、*Mycobacterium* 属細菌が一定量存在し（全細菌に占める割合：約 0.3%）、1,4-ジオキサン分解に関与することが示唆された。

## 文献

- 岡野邦宏, 清水美貴子, 松尾歩, 小林貴司, 藤林恵, 木口倫, 宮田直幸 (2016). 埋立地浸出水の生物処理槽における 1,4-ジオキサン分解細菌の挙動, 第 50 回日本水環境学会年会講演要旨集, pp. 480.
- K. Isaka, M. Udagawaa, K. Sei, M. Ike (2016). Pilot test of biological removal of 1,4-dioxane from a chemical factory wastewater by gel carrier entrapping *Afipia* sp. strain D1, *Journal of Hazardous Materials* 304, 251-258.
- J.-H. Nam, J.-R. S. Ventura, I. T. Yeom, Y. Lee, D. Jahng (2016). Structural and kinetic characteristics of 1,4-dioxane-degrading bacterial consortia containing the phylum TM7, *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 26, 1951-1964.
- Y.-M. Kim, J.-R. Jeon, K. Murugesan, E.-J. Kim, Y.-S. Chang (2009). Biodegradation of 1,4-dioxane and transformation of related cyclic compounds by a newly isolated *Mycobacterium* sp. PH-06. *Biodegradation* 20, 511-519.
- K. Sei, K. Miyagaki, T. Kakinoki, K. Fukugasato, D. Inoue, M. Ike (2013). Isolation and characterization of bacterial strains that have high ability to degrade 1,4-dioxane as a sole carbon and energy source. *Biodegradation*, 24, 665-674.

## (2) 有用金属の再資源化技術の開発

水処理施設 A の浸出水には揮発性有機化合物等の種々の有害物質が含まれるため、長時間曝気法や生物膜法による生物学的水処理施設が設置されている。浸出水中に含まれる金属元素とその含有濃度は明らか

ではないが、一定量含まれていると仮定すると、生物処理槽の生物汚泥中にそれらの金属が濃縮されている可能性がある。特にレアメタルや貴金属類など資源価値の高い元素が濃縮されている場合は、余剰汚泥を有価物として再資源化できると期待される。そこで本研究では、水処理施設 A の生物汚泥中の金属元素の賦存量を明らかにすることを目的として調査を行った。

## 材料と方法

水処理施設 A より生物汚泥を採取し、凍結乾燥試料を調製した。汚泥試料中の金属元素は蛍光 X 線分光分析装置を用いて測定した。

## 結果・考察

マンガン、バリウム、ストロンチウム、コバルトが比較的高い含有量で検出され、生物汚泥中に濃縮していることが示された（図 1）。マンガンは曝気槽内で酸化されて不溶性の酸化物として含まれていると推察された。酸化的環境で生成するマンガン酸化物は陽イオンに対する吸着能力が非常に大きく、種々の金属陽イオンを化学吸着することが知られている（Miyata et al. 2007）検出されたバリウム、ストロンチウム、コバルトはマンガン酸化物に取り込まれている可能性がある。水処理施設 A における各金属の賦存量を表 1 に示す。長時間曝気法で運転し余剰汚泥の発生はかなり限定的であるため、余剰汚泥としての金属の持ち出し量は少ないといえる。より付加価値の高い金属の濃縮状況を明らかにして、その有用性を検証することが必要である。

## まとめ

- 水処理施設 A で生物汚泥の金属含量を測定し、マンガン、バリウム、ストロンチウム、コバルトが比較的高濃度で存在することが示された。
- 生物汚泥の発生量自体がそれほど多くないため、検出された金属の持ち出し量は限定的であると推察された。

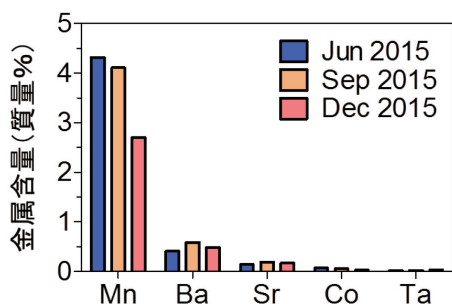


図1 水処理施設 A の生物汚泥の金属元素

## 文献

N. Miyata, Y. Tani, M. Sakata, K. Iwahori (2007). Microbial manganese oxide formation and interaction with toxic metal ions. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 104, 1-8.

### (3) 植物を用いた汚染修復手法の開発

2003年に公布された土壌汚染対策法は第1種特定有害物質(VOC)、第2種特定有害物質(重金属)ならびに第3種特定有害物質(農薬等)を対象としている。このうち、第1・2種特定有害物質に関しては2003~2009年の累計で全措置件数の77.2%が掘削場外への搬出によって措置されていた(環境省水・大気管理局, 2011)。そこで掘削除去の抑制を目的の一つとして2010年に土壌汚染対策法の改正が行われ(北岡ら, 2009)、オンサイト浄化へのシフトが強く求められている。それにも関わらず掘削場外搬出の割合は依然として高い(樋口, 2017)ということは、オンサイト浄化に使える技術の確立がまだまだ不十分であることを示している。また、一般的に廃棄物処理場では多様な汚染物質を扱うために汚染が多岐にわたる複合汚染が生じるため、サイトの特性に合わせた処理の最適化が求められる。

そこで本サブテーマでは、植物による汚染浄化手法を確立することを目標として、VOCおよび重金属を対象とした浄化に適した植物のスクリーニングと除去性能を評価した結果の概要について報告する。

表1 水処理施設 A の生物汚泥の金属元素賦存量

金属	含有量 (g/kg-汚泥)	総量* (kg/1号施設曝気槽)
Mn	27~43	29~47
Ba	4.1~6.8	4.5~7.4
Sr	1.4~1.9	1.5~2.1
Co	0.3~0.7	0.3~0.8

\* 曝気槽容積=340 m<sup>3</sup>、MLSS = 3.2 kg/m<sup>3</sup>

## 材料と方法

### 重金属・1,4-ジオキサン吸収に対するソバの品種間差異の解明

品種不明1を含む6品種のソバ種子(信濃1号, 信州大ソバ, 高嶺ルビー, 栃木在来, 信州在来, 品種不明)を入手した。バックグランドよりやや高いCdを含む県内黒ボク土(Cd 0.298, Zn 2.72mg・kg<sup>-1</sup>含有)に試薬を添加しPb 2.0mg・kg<sup>-1</sup>, 1,4-ジオキサン 25mg・kg<sup>-1</sup>となるように調製した。25°Cインキュベーター内でノイバイエルポット(土500g)にて約1ヶ月栽培後, 収穫した。新鮮重量を測定後, 乾燥・酸分解を行った後に土壌および植物中の重金属含量, ならびに1,4-ジオキサンの含量をそれぞれ誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)および標準添加-HS-GC/MSにより測定した。

### ヤナギによる1,4-ジオキサン吸収と重金属の影響

エゾノキヌヤナギ(*Salix pet-susu*) KKDとHB471(以下, HBと示す), オノエヤナギ(*S.sachalinensis*) SEN, ホソバコウリュウ(*S.pseudolinearis*) FXMの3品種4系統計各5本を1/2Hoagland溶液で水耕栽培した。一部活着しなかったため, KKD5個体, FXM4個体, SEN3個体, HB4個体を試験に供した。水耕液2Lに1,4-ジオキサンを約2ppmとなるよう添加し(0日目), 1,4-ジオキサン添加から3日目に溶液を交換した。この期間を1期間とし, 合計4期間繰り返した。KKD, FXM各2個体には約2ppmに調製したヒ素と鉛を添加した。

水耕液の交換時に, 交換前後の水耕液を回収した。

表 1 ソバの重金属吸収の品種間差異

	乾燥重量		地上部含量				地上部蓄積量			
	地上部(g)		地下部(g)	Cu(mg·kg <sup>-1</sup> )	Zn(mg·kg <sup>-1</sup> )	Cd(mg·kg <sup>-1</sup> )	Pb(mg·kg <sup>-1</sup> )	Cu(mg·plant <sup>-1</sup> )	Zn(mg·plant <sup>-1</sup> )	Cd(mg·plant <sup>-1</sup> )
信濃1号	0.34 ± 0.33	1.14 ± 0.71	11.38 ± 1.70 b	143.11 ± 25.25 b	5.62 ± 0.99 ab	2.02 ± 0.58	4.09 ± 4.48	47.32 ± 47.65	1.93 ± 2.04	0.69 ± 0.75
品種不明	0.18 ± 0.05	1.26 ± 0.12	11.51 ± 2.47 b	149.71 ± 38.95 b	5.96 ± 0.38 ab	2.10 ± 0.81	2.01 ± 0.42	25.95 ± 5.23	1.07 ± 0.28	0.36 ± 0.11
信州大ソバ	0.36 ± 0.15	1.73 ± 0.16	10.26 ± 0.62 b	114.56 ± 5.03 b	3.55 ± 0.16 c	2.04 ± 0.56	3.72 ± 1.50	41.26 ± 15.95	1.28 ± 0.49	0.79 ± 0.47
高嶺ルビー	0.19 ± 0.05	1.14 ± 0.08	17.50 ± 1.65 a	220.38 ± 18.43 a	6.39 ± 0.52 a	5.22 ± 1.89	3.40 ± 0.95	42.79 ± 11.80	1.23 ± 0.31	1.05 ± 0.53
栃木在来	0.30 ± 0.22	1.48 ± 0.20	13.17 ± 1.32 b	143.48 ± 8.22 b	4.07 ± 0.50 c	1.89 ± 0.22	4.11 ± 3.16	44.58 ± 33.88	1.18 ± 0.71	0.61 ± 0.50
信州在来	0.40 ± 0.21	1.54 ± 0.06	12.72 ± 0.72 b	146.47 ± 4.68 b	4.48 ± 0.32 bc	2.11 ± 0.17	5.03 ± 2.42	59.44 ± 31.53	1.84 ± 1.00	0.84 ± 0.42
One-way ANOVA	n.s.	*	***	***	***	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

\*: p<0.05, \*\*\*: p<0.001. 異なるアルファベットは統計的有意差を示す(Tukeyの多重比較検定, p<0.05)

溶液中の 1,4-ジオキサン濃度の測定は、標準添加-HS-GC/MS (Bruker 製) で行った。水耕液交換前後の 1,4-ジオキサン濃度から (式 1) により除去率を算出した。

$$\text{除去率 (\%)} = (C_f - C_i) / C_i \times 100 \quad (\text{式 1})$$

ただし、 $C_f$  : 各期間の水耕液交換直前 (3 日目) の 1,4-ジオキサン濃度、 $C_i$  : 各期間中の水耕液交換直後 (0 日目) の 1,4-ジオキサン濃度である。

### 結果・考察

#### 重金属・1,4-ジオキサン吸収に対するソバの品種間差異の解明

6 品種のソバの乾燥重量および金属 (Cu, Zn, Cd, Pb) の含量および植物体あたりの蓄積量を表 1 に示す。地上部は 0.18~0.40g、地下部は 1.14~1.73g であり、信州在来・信州 1 号で高くなる傾向と品種不明・高嶺ルビーの 2 品種で小さくなる傾向が見られた。地上部含量は Cd, Zn, Cd において高嶺ルビーが有意に高く、Pb においても高嶺ルビーが高くなる傾向が見られた。乾燥重量と地上部含量の積で算出される地上部蓄積量は、品種間に有意な違いは見られなかった。地上部含量と乾燥重量といずれかの優位性を相殺する形となった。また、植物体中の 1,4-ジオキサン濃度は検出限界以下であった。

射撃場跡地のような 1,000~10,500 mg·kg<sup>-1</sup> と高濃度に Pb を含む土壌での植物浄化試験では、他植物と比較してソバの集積が最も高く、その濃度は 23~950mg·kg<sup>-1</sup> となっていた (松古ら, 2007, 井上ら, 2013)。すなわち Pb の植物体中含量はおおよそ土壌中濃度の 11~43 分の 1 になる。本研究では、土壌中濃度が Pb 2.0mg·kg<sup>-1</sup> と非常に低いにも関わらず土

壌中濃度の 1.9~5.6 分の 1 まで植物体中に集積できたことから供試した品種の重金属蓄積能は既往の品種と比較しても遜色ないと推測された。ただ、品種間での明確な差異は見られなかったため、より有効な品種を検索するためには、対象品種をさらに広げて試験を行う必要がある。

#### ヤナギによる 1,4-ジオキサン吸収と重金属の影響

早生ヤナギによる水耕液中からの 1,4-ジオキサン平均除去率 (%/3 日) を表 2 に示した。FXM, KKD は 3 日間で水耕液中の 1,4-ジオキサンをそれぞれ 9.83, 4.94%低下させることができた一方で、SEN, HB は除去率が 0 以下となりむしろ濃縮する結果となった。

1,4-ジオキサンは植物体中にほとんど蓄積されず、大部分は気孔を介して蒸散により揮散すると考えられる (Aitchison, Kelley, Alvarez, and Schnoor, 2000)。1,4-ジオキサンの揮散と比較して蒸散が卓越すると結果として 1,4-ジオキサンの濃縮を引き起こす可能性があり、蒸散との関連を今後明らかにする必要がある。最も濃度低下の著しかった FXM では既報のポプラとほぼ同等の浄化効率を得られた (Aitchison, Kelley, Alvarez, and Schnoor, 2000)。

重金属添加による 1,4-ジオキサン吸収に及ぼす影響は有意な変化は見いだせず、特徴ある傾向も見られなかった (図 1)。Verma & Dubey (2003) はイネ

表 2 ヤナギ 4 系統による 1,4-ジオキサン平均除去率の系統間差異

系統	平均除去率(%/3日間)
KKD	4.94±6.76
FXM	9.83±7.94
SEN	-1.49±9.70
HB	-0.776±5.12



の初期生育において 0.5~1mM の  $Pb^{2+}$  (104~207  $mg \cdot L^{-1}$  に相当) を含む水耕液では根長が 40%減少することを報告している。本実験系ではそこまで高濃度でなかったことから根の身長だけでなく 1,4-ジオキサンの吸収や蒸散への影響もほとんどみられなかったと推測された。

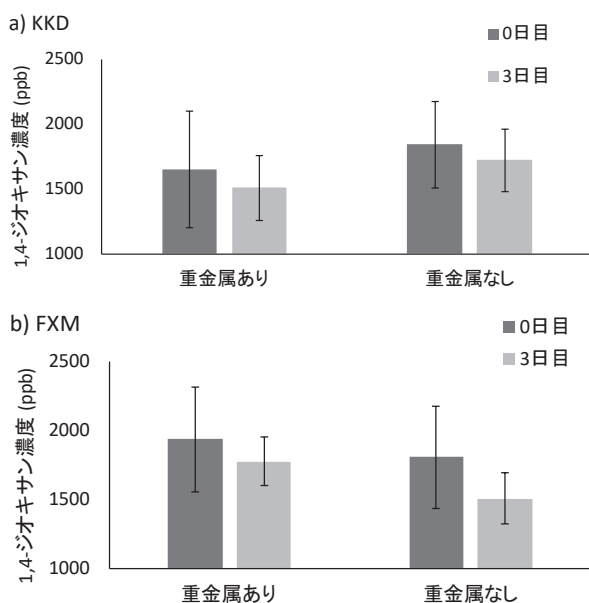


図1 早生ヤナギによる 1,4-ジオキサン吸収に対する重金属添加の影響

## 文献

環境省水・大気管理局, 平成 21 年度土壤汚染対策法の施行状況及び土壤汚染調査・対策事例等に関する調査結果, 2011, <http://www.env.go.jp/water/report/h22-02/index.html> (平成 30 年 5 月 31 日)

北村 幸, 大橋優子 (2009). 「土壤汚染調査手法の現状と課題」『日本不動産学会誌』, 23, 62-66.

樋口雄一 (2017), 「土壤汚染対策法の調査・措置の概要」『平成 29 年度土壤汚染対策セミナー～土壤汚染に関するリスクコミュニケーション～』資料, [http://www.jeas.or.jp/dojo/business/promote/seminar/files/2017c\\_after/mat\\_aichi\\_4.pdf](http://www.jeas.or.jp/dojo/business/promote/seminar/files/2017c_after/mat_aichi_4.pdf) (平成 30 年 5 月 31 日).

村本茂樹, 大塚和重 (2002). 「瀬戸内海の豊島産業廃棄物堆積場の重金属汚染一堆積場の覆土処理前後一」『環境制御』, 24, 29-34.

松古浩樹, 本田宗央, 武藤淳司, 田村英生, 小島淳

一, 佐藤健 (2007). 「現地実証試験における植物による鉛汚染土壌の浄化と拡散防止効果」『土木学会論文集 G』, 63, 51-57.

井上和幸, 岡田真規子, 深山敏明 (2013). 「植物を用いた汚染土壌の環境修復について」『全国環境研究会誌』 38, 134-139.

Aitchison, E. W., Kelley, S. L., Alvarez, P. J. J., Schnoor, J. L., (2000). Phytoremediation of 1,4-dioxane by hybrid poplar trees. *Water Environment Research*, 72, 313-321.

Verma, S., & Dubey, R. S. (2003). Lead toxicity induces lipid peroxidation and alters the activities of antioxidant enzymes in growing rice plants. *Plant Sci.*, 164, 645-655.

## (4) 現場対応型新規計測手法の開発

従来の廃棄物処分場等における VOCs 等の水質モニタリングには, HS-GC/MS 法のような精密な機器分析法が用いられている (例えば, JISK0125). しかしながら, 現場のサンプリングから GC/MS 測定, 解析を経て結果 (濃度レベル) の評価までには数日間を要するため, 1 検体あたりの結果評価に要する時間は長く, 現場へのフィードバックは遅いデメリットがある. また, 排水処理施設での有害化学物質の高効率処理のためには, 汚染原水の濃度変化に追従可能な迅速な処理効率のフィードバックと処理条件の最適化も不可欠である.

本サブテーマでは, VOCs 濃度を ppb~ppm オーダーで検知可能な VOC センサーに着目し, 本法と簡便な前処理法との組み合わせによって現地で手軽にかつ迅速に 1,4-ジオキサン分析が可能な方法の確立を目的に, 基礎検討を行った結果の概要について報告する.

## 材料と方法

検討に用いた VOC センサーは, Ion Science 社製のガス検知器 TIGER を用いた. この VOC センサーの原理は, 紫外光照射 (対象物質ガス固有のイオン化エネルギー) によって検知対象ガスから電子を放出,

陽イオン生成させ、その電流量との検知対象ガスの濃度の比例関係から濃度を測定するものである。ここでは、VOC センサー法に適した方法として、標準添加-HS-VOC 法の有効性を検討するため、その測定精度や試料水量を検討した。また、実際の産業廃棄物処分場 X の水処理施設 A から入手した実試料を用いた HS-GC/MS 法との比較検討も行った。

### 検出レベルと精度

検出レベルと測定精度の検討では、1,4-ジオキサンを規定濃度に調製した試料を用いて、標準添加法により濃度を定量し、それらの評価を行った。実験手順の概略は次のとおりである。まず、ヘッドスペース用ねじ口バイアルビン (20 mL) にガラスビーズ 5g ( $\phi$  2.500~3.500 mm) を入れて密閉した容器に、1,4-ジオキサン希釈水溶液 (100 mg/L, 超純水希釈) と市販のエピアン水を 2 mg/L の濃度になるようにマイクロシリンジを用いて添加した試料 (試料水量 100  $\mu$ L) を調製した (1, 2, 4 mg/L)。また、これらの試料に 1,4-ジオキサンの試料水中濃度が 5, 10, 20 mg/L になるように 1,4-ジオキサン希釈水溶液を標準添加した試料も別に調製した。次に、調製したこれらの試料をアルミブロックヒーターで約 10 min 間、60°C で加温した。その後、バイアルを取り出し、約 0.5 min 間振とう後、再度ブロックヒーターで約 1 min 加温した。最後に VOC センサーを用いてこれらの試料中の 1,4-ジオキサンのシグナル値 (ppm) を計測した。計測した各試料でのシグナル値を調製した試料および標準添加した試料ごとにプロットし、標準添加法により調製試料中の 1,4-ジオキサン濃度を定量した。

### 試料水分量の検討

試料中の水分量が VOC センサーの定量値に及ぼす影響を検討するため、1,4-ジオキサンの濃度を 2 mg/L 一定にし、試料水分量のみを 100, 250, 500  $\mu$ L に可変した試料を調製した。これらの試料の定量は 1-1) と同様な操作で行った。また、調製試料は標準添加-GC/MS 法との比較も行った。

### 実試料を用いた評価

水処理施設 A の流入水①と②および井戸水①を用いて、本法の定量性を検討した。比較には、標準添加-HS-GC/MS 法を用いた。

## 結果・考察

### 検出レベルと精度

検討の結果、1,4-ジオキサンを 1, 2, 4 mg/L の濃度に調製した試料の標準添加法による算出濃度は、それぞれ 0.44, 2.8, 3.5 mg/L であった。調製濃度との差 (%) はそれぞれ 66%, 30%, 17% であり、2 mg/L 以上の濃度では概ね満足できる精度 ( $\leq$  30%) で定量が可能であった。しかしながら、排水基準値 0.5 mg/L の濃度レベルを計測するには精度の確保が課題であり、今後、精度を確保できる濃度域まで試料水を濃縮する操作との組み合わせが不可欠であると考えられる。

### 試料水分量の検討

100, 250, 500  $\mu$ L の試料水分量で調製した試料 2 mg/L の濃度は、本法ではそれぞれ、2.0, 3.0, 1.5 mg/L であり、標準添加-GC/MS 法ではそれぞれ、2.2, 2.3, 2.0 mg/L であった。両者の差 (%) は 10~30% の範囲内であったことから、検討した試料水分量では本法の定量値に及ぼす影響は小さいと考えられる。

### 実試料を用いた評価

水処理施設 A の実試料を用いて、本法と標準添加-HS-GC/MS 法との定量値の比較を行った。標準添加-HS-GC/MS 法で定量された流入水①と②および揚水井戸②の水中の 1,4-ジオキサン濃度は、それぞれ 2.0, 2.7, 34 mg/L であり、本法では、2.2, 0.9, 1.4 mg/L であった。標準添加-HS-GC/MS 法と本法との差はそれぞれ、10, 67, 96% であった。流入水①では満足できる結果 (標準添加-HS-GC/MS 法との差 10%) が得られた一方で、HS-GC/MS 法と本法との差が 67~96% と許容できない結果も得られた。これは、実試料中には 1,4-ジオキサンのイオン化を阻害する成分の存在を示唆する結果であり、さらに実用性を高めるには、これらの影響の要因を探り、その低

減方法を検討する必要があると考えられる。

## 文献

日本工業規格, JISK0125.

### (5) 効率的な化学物質の影響評価手法の開発

廃棄物処分場における環境リスクの評価法は浸出水や地下水の水質分析等の環境モニタリング（化学分析）が主体である。しかしながら、化学分析だけでは全ての化学物質の把握・評価は困難であり、揮発性物質（VOC）、低濃度物質の長期的な影響や複合作用については明らかにできない。そのため、河川や事業所排水の評価・管理においては、水生生物を用いた WET（Whole Effluent Toxicity：生物応答を利用した水環境管理手法）の導入が検討されている。

本サブテーマでは、処分場内の地下水の水質分析と 1,4-ジオキサン水生生物におよぼす影響を魚類で評価することに加え、化学分析による環境モニタリングを補完し、廃棄物処分場での環境リスクを簡便に評価する方法を開発するために、従来用いられてきた水生生物（ミジンコおよび魚類）を用いた評価に加えて、廃棄物処分場でも簡便に実施できる陸生動植物を用いた影響評価試験について検討した。

## 材料と方法

### 水質から見る産業廃棄物処理場の状況

調査対象とした産業廃棄物処理場 X の場内の代表的な井戸から井戸水①、井戸水②、井戸水③、井戸水④を採取した。場内の井戸水をくみ上げ浄化処理した水処理施設 A および水処理施設 B の最終処理水、また周辺への影響を確認するために、処分場外の 2 地点の環境水①と環境水②を採取した（表流水）。

### 1,4-ジオキサンが魚類に与える生態影響

魚類胚・仔魚期毒性試験（OECD TG 212）を用いて、1,4-ジオキサンが魚類に与える影響を検討した。試験生物は秋田県立大学において継代飼育（国立環

境研究所より分譲）している NIES-R 系統のゼブラフィッシュ（*Danio rerio*）を用いた。本試験は受精後 2 時間以内のゼブラフィッシュの受精卵を試験溶液に 8 日間（ふ化日+5 日後）ばく露し、ふ化や生存、発生や形態の異常を調べ、主に致死影響をエンドポイントとして対照区と比較することにより、魚類胚仔魚に対する 1,4-ジオキサンの短期慢性影響を評価した。試験条件は OECD TG212 Fish Short Term Toxicity Test on Embryo and Sac-Fry Stages に準拠した。

本試験の設定濃度は対照区、6, 12, 25, 50, 100 mg/L とし、試験液量は 50mL/容器（80 mL ガラス製カップ）、試験連数は 4 連/濃度区、供試生物数は 15 個体/容器（60 個体/濃度区）、ばく露方式は半止水式（水換え頻度；1 回/2 日）とした。

試験期間終了後、受精後 8 日目（8dpf）の致死影響をエンドポイントとして死亡率を算出した。LC<sub>50</sub> は drc パッケージの Log-logistic 法（2 パラメーター法）によって算出した。

### オオミジンコを用いた急性毒性試験

OECD TG 202 に準拠した。オオミジンコは秋田県立大学において継代飼育（国立環境研究所より分譲）している系統を用いた。

### レタスを用いた発芽阻害試験

OECD TG 208 に準拠した。試験試料として、水処理施設 A の井戸水①および②を用いた。

### トビムシを用いた急性毒性試験

OECD TG 232 で用いられているオオフォルソトビムシ（*Folsomia candida*）成虫（秋田県立大学において累代飼育している系統）を用いた。10mL のガラス製バイアルびんに試験試料 1mL を入れ、そこにトビムシ成虫 5 頭を放し、バイアルびんの蓋をして 24±1°C、16L8D 条件下に 48 時間静置した。試験終了後に供試虫の死亡率を算出した。試験試料として、国内の産業廃棄物処分場 X の井戸水①および②を用いた。

### レタスを用いた揮発性物質の発芽阻害試験

本試験では試験試料として井戸水②を用いた。試

験試料は 1N 塩酸を用いて pH を調整した。直径 9cm のガラス製 4 分割ペトリ皿内に直径 9cm のろ紙を 4 等分して敷き、1 つには試験試料 1mL を加えた。残りの 3 つには蒸留水を 1mL 加え、レタス種子を 10 粒播種した。蓋をした後にパラフィルムで密閉し、 $24 \pm 1^\circ\text{C}$ 、16L8D 条件下に 48 時間静置した。

## 結果・考察

### 水質から見る能代産業廃棄物処理場の状況

採水した井戸水の外観はいずれも濁りや着色があり、溶存酸素は欠乏した状態であった。特に井戸水②は有機物濃度、アンモニウム、塩化物、ナトリウムの各イオン濃度が高かった。井戸水④および井戸水③はベンゼン濃度が高く、井戸水④および井戸水②は 1,4-ジオキサン濃度が高く、排水基準(0.5 mg/L)も超過した。

### 1,4-ジオキサンが魚類に与える生態影響

1,4-ジオキサンの生残率を図 1 に示す。8 dpf における致死率は、全ての濃度区において 10% 以下であった。

次に孵化率の結果を図 2 に示す。全ての濃度区において、対照区と比べてふ化率に有意な変化は認められなかった。

最後に平均孵化日数の結果を図 3 に示す。全ての濃度区において、対照区と比べて平均ふ化日数に有意な変化は認められなかった。

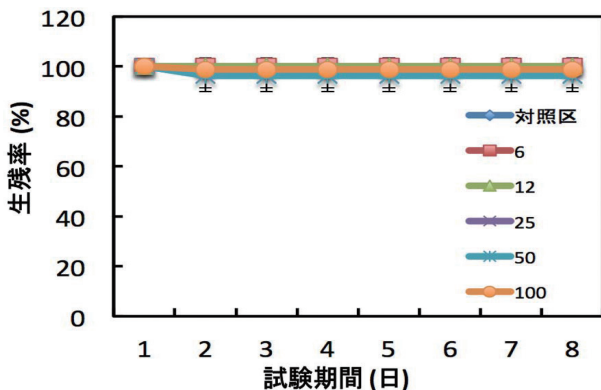


図 1 1,4-ジオキサンが与える致死影響

### オオミジンコを用いた急性毒性試験

井戸水①、②ともにオオミジンコ仔虫に対して致死率が 100% であり、高い毒性が認められた。特に井戸水②では試験開始直後に死亡が認められたことから、井戸水②には高い毒性物質が含まれていると考えられた。

### レタスを用いた発芽阻害試験

井戸水①ではレタスの発芽率は約 90% と高かったが、井戸水②では発芽した個体は認められず、高い発芽阻害作用が認められた。

### トビムシを用いた急性毒性試験

井戸水①では死亡した個体は認められなかったが、井戸水②ではすべての個体が死亡し、高い急性毒性作用が認められた。

### レタスを用いた揮発性物質の発芽阻害試験

井戸水②について pH を変化させて試験を行った結果、pH 5 以下では発芽が認められた (図 4) が、

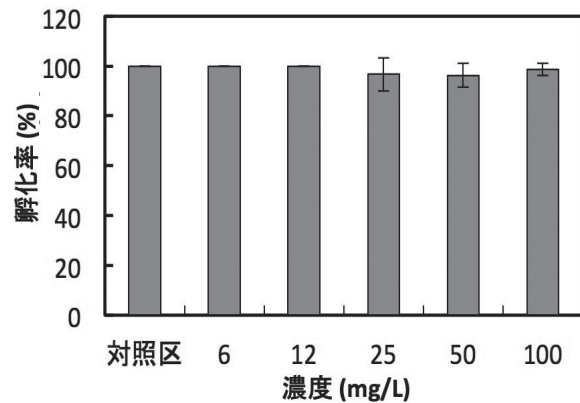


図 2 1,4-ジオキサンが与える孵化率への影響

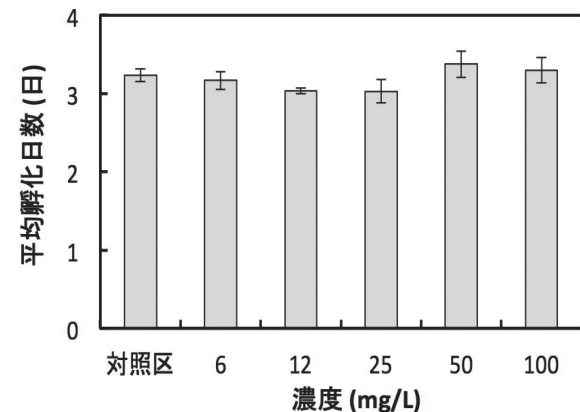


図 3 1,4-ジオキサンが与える孵化日数への影響

pH6 以上では発芽が認められず, pH7 以上になると種子が黒変した (図 5).

井戸水②はアンモニア濃度が高く, 揮発性物質としてはアンモニアの影響が大きいと考えられる. 同様に, 井戸水②におけるオオミジンコおよびトビムシの高い致死率は, 主として高濃度のアンモニアによるものと考えられる.

それぞれの試験結果を比較すると, 1, 4-ジオキサソニンについては, 地下水から検出された濃度では水生生物の魚類におよぼす影響はほとんどないと考えられる. また, 複雑な組成の地下水を生物で評価する場合, 今回実施した試験のなかではオオミジンコの急性毒性試験が最も感度が高かったが, 廃棄物処分場でのモニタリングを考えると, 専用の飼育設備が必要なため実施は困難である. 一方で陸生動植物を用いた試験では, オオミジンコの試験に比べると感度は低いものの, レタスの発芽阻害およびトビムシの急性毒性試験においても井戸水②の毒性は検出可能であった. 以上の結果から, 陸生動植物を用いた試験, 特にレタスの発芽試験は種子の入手と保存が容易で, かつ揮発性物質にも対応できることから, 現場対応可能な簡易環境モニタリング手法として有

用と考えられる.

## 文献

- OECD guideline for testing chemicals 212 (1998) Fish, Short-term toxicity test on embryo and sac-fry stages.  
OECD guideline for testing chemicals 202 (2004) *Daphnia* sp., acute immobilization test.  
OECD guideline for testing chemicals 208 (2006) Terrestrial plant test: Seedling emergence and seedling growth test.  
OECD guideline for testing chemicals 232 (2009) Collembolan reproduction test in soil.

## 謝辞

本研究は, 秋田県立大学平成 27~29 年度 学長重点プロジェクト研究の支援を受けて行った. ここに記して謝意を表します.

〔平成 30 年 6 月 30 日受付〕  
〔平成 30 年 7 月 10 日受理〕

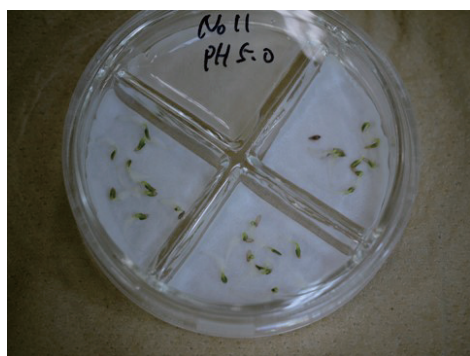


図 4 揮発性物質の発芽阻害効果 (pH 5)



図 5 揮発性物質の発芽阻害効果 (pH 7)

## **Fundamental Investigation of Appropriate Control and Risk Reduction Measures Pertaining to Hazardous Materials from Industrial Waste in Landfills**

Osamu Kiguchi<sup>1</sup>, Naoyuki Miyata<sup>1</sup>, Yuichi Ishikawa<sup>1</sup>, Kunihiro Okano<sup>1</sup>, Makoto Abe<sup>2</sup>, Nobuhiro Kanazawa<sup>3</sup>, Megumu Fujibayashi<sup>1</sup>, Yoshifumi Horie<sup>1</sup>, and Takashi Kobayashi<sup>4</sup>

<sup>1</sup> *Department of Biological Environment, Faculty of Bioresource Sciences, Akita Prefectural University*

<sup>2</sup> *Department of Biological Production, Faculty of Bioresource Sciences, Akita Prefectural University*

<sup>3</sup> *Department of Management Science and engineering, Faculty of Systems Science and Technology, Akita Prefectural University*

<sup>4</sup> *Akita Research Center for Public Health and Environment*

The proper control of industrial wastes is extremely important to the construction of a sustainable, recycling-oriented society. Such measures support the healthy development of industrial activity and also preserve the regional living environment while reducing environmental risk. In contrast, environmental pollution caused by large-scale inappropriate disposal of industrial wastes including various hazardous materials exerts a great negative impact on water and soil environments. Once environmental pollution has spread, it becomes necessary to take long-term restoration measures with regard to the contaminated sites. This restitution requires immense administrative costs and becomes a negative heritage for local communities. The purpose of this study is to suggest the development of a low cost and high efficiency element technology that is suitable on-site and that can be supported with appropriate control and risk reduction measures with regard to hazardous materials resulting from industrial waste. The outline of the study is as follows: (1) high efficiency treatment of persistent waste water pollutants using microorganisms, (2) development of recycling technology for useful metals, (3) development of the method of phytoremediation for hazardous materials, (4) construction of a new measurement method that is compatible on-site, (5) creation of an efficient mode of evaluating the environmental risk from chemical substances.

**Keywords:** industrial waste landfill, hazardous materials, appropriate control, risk reduction measures