

# 廃木材木炭による廃棄物埋立処分地浸出余水の変異原性および有機物除去特性\*

芳 倉 太 郎\*\*・藤 原 康 博\*\*・西 尾 孝 之\*\*  
鶴 保 謙 四 郎\*\*・福 山 丈 二\*\*

キーワード ①埋立処分地浸出水 ②廃木材木炭 ③変異原性 ④ *S. typhimurium* YG1024菌株  
⑤アミノアレーン

## 要 旨

海面埋立廃棄物処分地浸出余水の変異原性および有機物の特徴と、廃木材木炭による除去機能について検討した。海面埋立廃棄物処分地では *S. typhimurium* YG1024菌株に対し、S9mix+の条件下で変異原性が見られた。このことから、海面埋立廃棄物処分地浸出余水中には、アミノアレーン等の変異原性物質の存在が示唆された。処分地浸出余水の変異原性は、廃木材を用いて製造された木炭の吸着処理により低減し、このような変異原性物質の吸着処理に廃木材木炭の有効性が示された。HPLCにより分画された低分子画分の有機物は廃木材木炭により吸着除去され、その除去率は80%以上であった。PAHsも埋立処分地余水中に認められたが、廃木材木炭により吸着除去された。

## 1. はじめに

埋立処分地浸出水処理を行う場合、高度処理法として生物膜法、生物学的硝化脱窒法、活性炭処理法、オゾン処理法等が行われている。しかし、これらの浸出水処理施設の建設等に当たっては、建設費、施設維持管理費等が莫大な費用を要することも考慮しなくてはならない。できる限り安価な費用で、環境への汚染物質の排出負荷削減にも配慮し、廃棄物等の資源循環をも含めた浸出水処理方法をめざすことも重要な課題である。このような視点から、埋立処分地で製造された廃木材木炭を用いた浸出余水処理法の検討を行ってきた<sup>1)</sup>。最終処分場に搬入された廃木材を用い、埋立処分地内で発生するメタンガス等を熱源として木炭を

製造し、この木炭を浸出水処理用の生物膜法の充填担体として利用する可能性を検討してきた<sup>2)</sup>。廃棄物由来の廃木材やメタンガス等の有用資源の利用に配慮した水処理方法である<sup>1-4)</sup>。

埋立処分場から周辺海域への汚濁物質負荷削減対策として、CODや窒素化合物の制御が重要な課題であるが<sup>5)</sup>、環境中に残留する難分解性有害な物質についても考慮しなくてはならない。そのような物質中には、変異原性有機物が存在する。変異原性物質中にはヒトに対して発ガン性を有する物質を含むため、これらの物質の制御、監視が重要である<sup>6-10)</sup>。

本報告では、海面埋立廃棄物処分地浸出余水の変異原性や有機物の特徴を検討し、次に廃棄物

\*Removal of Mutagenicities and Organics in Landfill Leachate by Waste Wood-derived Activated Chacoal at Sea-based Solid Waste Disposal Site

\*\*Taro YOSHIKURA, Yasuhiro FUJIWARA, Takayuki NISHIO, Kenshirou TURUHO, Jyouji FUKUYAMA (大阪市立環境科学研究所) Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences

埋立処分地で製造された廃木材木炭を用いた吸着処理法による処分地浸出余水の変異原性の低減効果や、有機物処理効果を明らかにしようとした。

## 2. 実験方法

### 2.1 変異原性物質の抽出方法と変異原性試験方法

水試料からの変異原性物質の抽出は固相抽出法によった。図1に試料調製方法の概略を示した。試料水を Sep-PakC18ENV 固相抽出カラムに通水し、変異原性物質を吸着させた後、極性の異なる有機溶媒(n-ヘキサン、ジクロロメタン、メタノール)で抽出した。これらの試料は、それぞれn-ヘキサン抽出画分、ジクロロメタン抽出画分、メタノール抽出画分とした。各画分の有機溶媒を

揮散後、DMSO 1 ml に溶解し、変異原性試験を行うまで、冷暗所(5℃)に保存した。このDMSO溶液をそれぞれ変異原性試験に供した。A 試料水およびB 試料水は海面埋立廃棄物処分地より採取した。

### 2.2 変異原性試験方法

変異原性試験方法は、Ames らの方法に準じ、ニトロピレン、アミノピレンに高感受性を示す YG1024 菌株を使用した<sup>11)</sup>。変異原性試験方法の概略を図2に示した。

変異原性試験はすべて2枚のプレートを用いて行い、プレート上の復帰変異コロニー数を計数し、その平均値を測定値とした。変異原性陽性の判定は、

- Sep-Pak プラス ENVC18カラムの洗浄
- ヘキサン10ml, ジクロロメタン10ml, メタノール10ml, 蒸留水10ml で洗浄
- Sep-Pak プラス ENVC18カラムを4本準備
- 通水量 11~ 21/1 カラム
- 各カラムを蒸留水100ml で洗浄
- 3500rpm, 10分間遠沈
- カラムをヘキサン10ml, ジクロロメタン10ml, メタノール10ml で抽出, それぞれの抽出液を合計する
- ヘキサン40ml, ジクロロメタン40ml, メタノール40ml
- 30℃~40℃で溶媒揮散, 濃縮, それぞれヘキサン抽出物, ジクロロメタン抽出物, メタノール抽出物, 冷暗所保存
- エタノール2ml に溶解, 1ml ずつ分取(化学分析用, バイオアッセイ用)
- 変異原性試験用試料
- 多環芳香族炭化水素等の分析

図1 試料調製方法の概略

前培養(YG1024菌, 親株 TA98株, ニトロピレン, アミノピレンに高感受性を示す) プレインキュベーション(37℃, 20分間)			
直接変異原(direct mutagen)		間接変異原(pro-mutagen)	
S9mix 無添加(S9mix-)		S9mix 添加(S9mix+)	
検体	0.1ml	検体	0.1ml
一夜培養菌	0.1ml	一夜培養菌	0.1ml
リン酸緩衝液	0.5ml	S9mix	0.5ml
ソフトアガーと混合			
最小グルコース寒天平板へ播種			
培養(37℃, 48時間培養)			
復帰変異コロニー数(His+)の計数			
変異原性陽性の有無を判定			

図2 変異原性試験方法の概略

a. 自然復帰変異コロニー数(溶媒対照試験にて生じる自然復帰変異コロニー数)の2倍以上の復帰変異コロニー数が認められ、かつ、

b. 試料投与濃度と復帰変異コロニー数との間に正の用量反応関係が認められた場合に変異原性陽性とした。

変異原性試験は薬物代謝酵素(S9mix)を試験系に添加する場合を(S9mix+)とし、試験系に薬物代謝酵素を添加しない場合を(S9mix-)として行った。

### 2.3 廃木材木炭による水中の変異原性物質の除去

B 試料水中の変異原性物質の除去に対して廃木材木炭処理の有効性を明らかにしようとした。

廃木材木炭(賦活処理済みの活性炭であり、物理化学的性状は比表面積;642m<sup>2</sup>/g, 細孔容積;0.32ml/g, 揮発分;21.2%, 灰分;1.3%, メチレンブルー吸着性能;60ml/g, よう素吸着性能;60ml/gである。)をJIS-K-1474(1991)に準じて粉末状に調製した木炭5gをB試料水5lに入れた。マグネチックスターラーで18時間攪拌し、廃木材木炭に有機物および変異原性物質を吸着した。試料水をNo.5Cろ紙(東洋ろ紙)でろ過後、ろ液中の有機物質および変異原性物質をSep-PakC18 ENV カラムを用いて固相抽出を行った。木炭吸着処理前と処理後のろ液中の有機物質および変異原性を比較することにより、廃木材木炭の有機物吸着能および変異原性物質吸着能を明らかにしようとした。

### 2.4 廃木材木炭による多環芳香族炭化水素(PAHs)の除去

廃木材木炭による水試料中のPAHsの除去特性を調べた。変異原性を測定したB試料水について、固相抽出法によるn-ヘキサン抽出画分中のPAHs(ナフタレン, アセナフチレン, アセナフテン, フルオレン, フェナントレン, アントラセン, フルオランテン, ピレン, ベンズ(a)アントラセン, ベンズ(b)フルオランテン, ベンズ(e)ピレン, ベンズ(a)ピレン, ペリレン)をGC-MS法により測定した。PAHsの分析はイオントラップ型GC-MS(ITS40, Finigan MAT k. k. MAGNUM)を用いて行った。GCはキャピラリーカラムDB-5(0.25mm ID, 30m Length, Film Thickness 0.25 μm; J&W SCIENTIFIC), カラムの昇温は60℃～

290℃/5℃/minで行い、SIM法により定量した。

### 2.5 HPLC-蛍光分析法からみた有機物除去特性

水中の有機物質の分子量分布等の特性を示すものとして、HPLC-蛍光分析法等により有機物の測定が行われている<sup>12,13)</sup>。本法に準じ、試料水を木炭で吸着処理を行った場合の有機物の分子量分布の変化、水処理効率との関係を明らかにしようとした。試料水および木炭処理水は変異原性有機物の吸着除去試験を行ったB試料水を用いた。

HPLCは東ソーのTSK-GEL G2500PWXLカラム(7.8mm ID, 30cm Length)を用いた。B試料水および木炭処理水)をろ紙No.5C(東洋ろ紙)でろ過し、原水ろ液、木炭処理水ろ液の200μlをマイクロシリンジでHPLCに注入しクロマトグラムを測定した。HPLCカラムの移動相は蒸留水を用い、流量1.0ml/minで展開した。有機物の測定として励起波長345nm, 蛍光波長425nm(検出器: Shimadzu RF-550-A)の蛍光強度と、紫外部245nm(検出器: Shimadzu SPD10AV)の吸光度の2波長同時測定を行った<sup>12)</sup>。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 浸出水の変異原性と廃木材木炭による処理

表1にA試料水, B試料水の水質の性状を示した。B試料水の有機物濃度が高く, また, 窒素化合物濃度も高い。

S9mix-の場合には, A試料水, B試料水は変異原性を示さなかった。また, B試料水の木炭処理の場合にも変異原性を示さず, 木炭に由来する変異原性物質の増加等は認められなかった。

A試料水, B試料水, B試料水の木炭処理水のS9mix+の場合の, 変異原性結果を図3に示した。

S9mix+の場合には, A試料水のジクロロメタン

表1 浸出水A, Bの水質

水質項目	A試料水	B試料水
COD	31.2	116.1
TOC	26	115
SS	18	5
BOD	1.3	46.3
Cl <sup>-</sup>	10200	6300
T-N	66.6	172.3
NH <sub>4</sub> -N	56.4	169.1

単位はmg/l

抽出画分，メタノール抽出画分でいずれも変異原性が認められた。B 試料の場合にはメタノール抽出画分で高い変異原性が見られたが，ジクロルメタン抽出画分では試験菌の増殖阻害がみられた。

変異原性が見られた A 試料水，B 試料水の変異原性を比較するために，復帰変異コロニー数と試料投与量との関係から一回帰式を求め，試料水 1 l 当たりの復帰変異コロニー数を計算した。

A 試料水のジクロルメタン抽出画分では520コ

ロニー数/plate，メタノール抽出画分では458コロニー数/plateであった。一方，B 試料水のメタノール抽出画分では，5420コロニー数/plateであり，約10倍程度の変異原性活性が見られた。

このようなことから，埋立処分地浸出余水中には，*S. typhimurium* YG1024菌株に，S9mix+の条件下で高感受性を示すアミノアレーン等の変異原性物質の存在が示唆された<sup>11,14-16</sup>。B 試料水の木炭処理水では，n-ヘキサン画分，ジクロルメタン画分，メタノール画分のいずれも変異原性が見られず，木炭の吸着処理によりこれらの物質が吸着除去され，木炭処理はこのような変異原性物質の吸着除去に有効であることがわかった。

3.2 廃木材木炭による PAHs の除去

埋立処分地浸出水中の PAHs の測定結果及び木炭処理結果を表 2 に示した。

埋立処分地浸出水中には PAHs(ナフタレン，アセナフチレン，アセナフテン，フルオレン，フェナントレン，アントラセン，フルオランテン，ピレン，ベンゾ(a)アントラセン，ベンゾ(b)フルオランテン，ベンゾ(e)ピレン，ベンゾ(a)ピレン，ベリレン)が認められた。これらの PAHs は，木炭処理によりその濃度は減少し，木炭により吸着除去されることがわかった。

3.3 HPLC-蛍光分析からみた有機物除去

埋立処分地中には高濃度の COD が存在し，これらは水中に長期間残存する難分解性 COD である。その生分解性は悪く，これらの COD 物質の

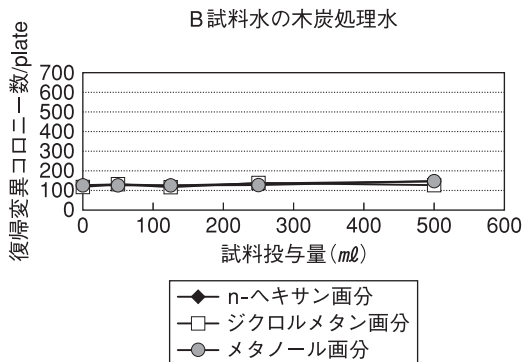
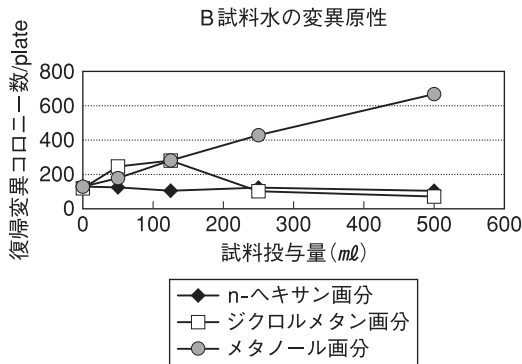
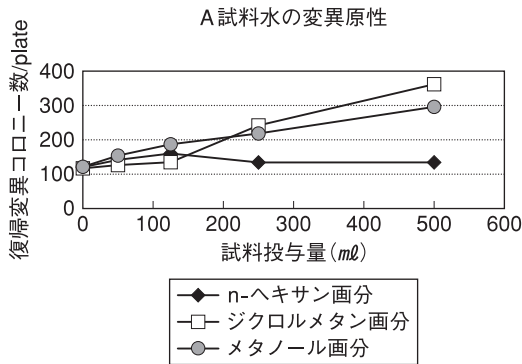


図 3 各試料水の変異原性と木炭処理効果

表 2 木炭処理による多環芳香族炭化水素の除去

多環芳香族炭化水素	A 試料水	B 試料水	B 試料水の 木炭処理水
ナフタレン	—	0.494	0.129
アセナフチレン	—	0.014	0.001
アセナフテン	0.001	0.012	—
フルオレン	—	0.008	—
フェナントレン	0.002	0.041	0.012
アントラセン	—	0.011	—
フルオランテン	0.003	0.007	0.004
ピレン	0.002	0.011	0.004
ベンゾ(a)アントラセン	0.003	0.005	—
ベンゾ(b)フルオランテン	0.006	0.013	0.003
ベンゾ(e)ピレン	0.003	0.003	0.004
ベンゾ(a)ピレン	0.003	0.016	0.001
ベリレン	0.004	0.014	0.003

単位：μg/50ml

—は検出せず

除去が水処理対策の課題でもある。このようなCOD物質は腐植物質やフミン酸等の一部であり、水中の微量有機物の存在状態や溶解度等にも大きな影響を与える<sup>17)</sup>。また、塩素処理やオゾン処理等の物理化学的水処理過程で有害物質に変化することもある<sup>18)</sup>。

B試料水を木炭で吸着処理を行った場合、有機物の分子量分布がどのように変動するのか。また、分子量分布の変動と水処理効果はどのように関連するのかを、HPLC-蛍光分析法等<sup>12)</sup>により明らかにしようとした。

B試料水及び木炭処理水の蛍光強度の測定結果のクロマトグラムを図4に示した。蛍光強度の示すピークは、ピークの溶出順に高分子画分(Fr.1)、中分子画分(Fr.2)、低分子画分(Fr.3)である。蛍光強度のピーク面積、ピークの保持時間の変動はわずかで蛍光強度は精度よく定量できた。各画分の蛍光強度の定量結果を図5に示した。全蛍光強度の中で、B試料水のFr.1画分、Fr.2画分、Fr.3画分の蛍光強度の割合はそれぞれ28.7%、37.5%、33.8%である。木炭処理を行うと、その割合は44.7%、45.2%、10.1%となった。

木炭処理による各フラクションの減少率(%)を図6に示した。木炭処理による全蛍光強度の減

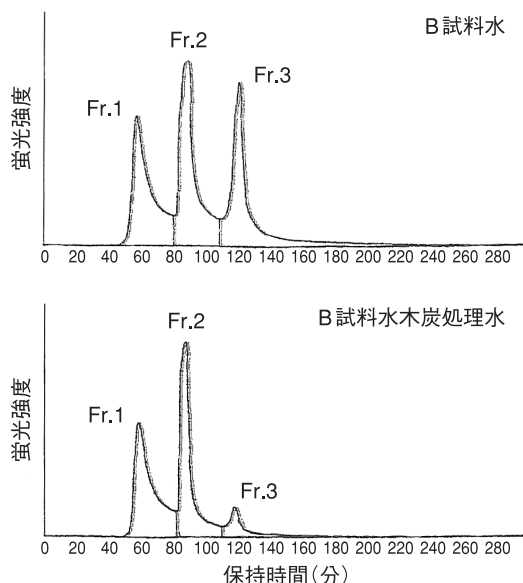


図4 B試料水ろ液と木炭処理水ろ液の蛍光クロマトグラム

少率は43.6%で、Fr.3画分の蛍光強度の減少率は83.1%で、最も減少度が大きかった。減少率の最も小さいのはFr.1画分で、この画分の有機物は木炭処理等では除去が困難な有機物であった。即ち、B試料水の木炭処理では、Fr.3の低分子有機物がよく除去され、Fr.1の高分子有機物が残存した。このような事から、高分子画分を吸着除去しうる他の物理化学的処理法を併用すれば、より高度な処理が行えるものと思われる。

#### 4. ま と め

海面埋立廃棄物処分地浸出余水の変異原性および有機物の特徴<sup>14-16)</sup>と、廃木材木炭による除去機能<sup>2,3)</sup>について検討した。

海面埋立廃棄物処分地では*S. typhimurium* YG 1024菌株に対し、S9mix+の条件下で変異原性が見られた。このことから、海面埋立廃棄物処分地浸出余水中には、アミノアレーン等の変異原性物質の存在が示唆された<sup>19)</sup>。処分地浸出余水の変異原性は、廃木材を用いて製造された木炭の吸着処

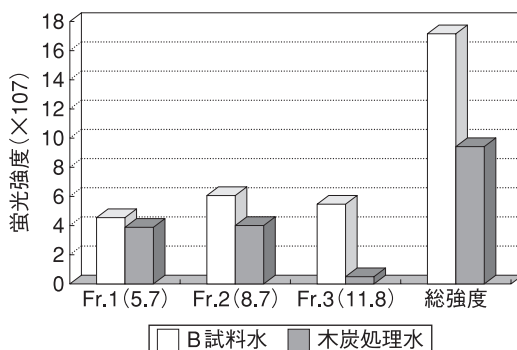


図5 B試料水、B試料水の木炭処理水の蛍光強度

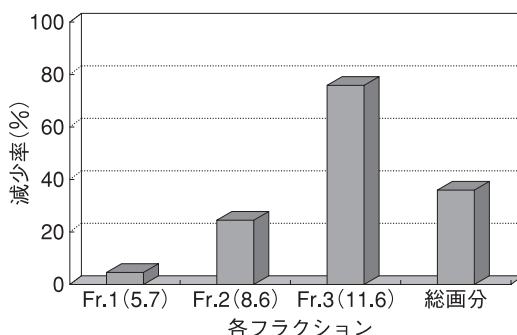


図6 B試料水、木炭処理水の蛍光強度の減少率(%)

理により低減し、廃木材木炭の有効性が示された。

HPLCにより分画された低分子画分の有機物は廃木材木炭により吸着除去され、その除去率は80%以上であった。変異原性と関連するとされるPAHsも埋立処分地余水中に認められたが、廃木材木炭により吸着除去された。しかし、これらの多環芳香族炭化水素の埋立処分地余水の変異原性に対する寄与率<sup>16)</sup>は小さいものと考えられる。

## 謝 辞

本報告には大阪市環境事業局のご協力を賜りました。厚く御礼申し上げます。

## —参考文献—

- 1) 澤地 實, 上田 博, 芳倉太郎: 最終処分場から発生するメタンガスの活用による活性木炭の製造並びに廃水処理対策についての調査研究, 都市清掃, 51(223), 117-119, 1998
- 2) 芳倉太郎, 藤原康博, 福永 勲, 伊藤尚夫, 上田博, 澤地 實, 安部郁夫: 廃木材利用木炭の埋立処分地浸出水処理への応用, 全国公害研会誌, 23(2), 101-104, 1998
- 3) Yoshikura T., Fujiwara Y., Nishio T., Fukunaga I., Itoh H., Ueda H., Sawachi M., Abe I.: Landfill leachate treatment for the removal of nitrogen and COD in a water channel packed with waste wood-derived activated charcoal. Modern Landfill Technology and Management, Proceedings of the Asian Pacific Landfill Symposium Fukuoka 2000. Edited by Hanashima, M., JSWME., 125-131, 2000
- 4) Sawachi M., Hiraga R., Yoshikura T., Abe, I., Ueda H., Fujikawa T., Mori Y., Hayahi H., Anai J., Sato N.: Production of charcoal and activated carbon using methane gas at the San Mateo Landfill site, the Philippines, and its application to leachate treatment: 第11回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.1313-1316, 2000
- 5) 西尾孝之, 芳倉太郎, 山本 攻, 福永 勲: 海面埋立廃棄物処分場酸化池内水中BOD及び窒素濃度の変動解析, 廃棄物学会誌, 16(2), 108-118, 2005
- 6) 小野芳朗, 山田正人, 宗宮 功, 小田美光: 焼却廃棄物中の窒素化合物による遺伝毒性, 廃棄物学会誌, 9(4), 115-122, 1998
- 7) 吉野秀吉, 浦野紘平: 一般廃棄物焼却灰の変異原性の実態と特性, 廃棄物学会誌, 5(1), 11-18, 1994
- 8) 花嶋正孝, 立藤綾子: 変異原性試験による廃棄物埋立地の安全性評価, 廃棄物学会誌, 9(5), 394-403, 1998
- 9) 染谷 孝, 立藤綾子, 松藤康司, 鯉川寿美子, 花嶋正孝: 廃棄物最終処分場の浸出水処理過程における変異原活性の消長, 水環境学会誌, 15(5), 321-326, 1992
- 10) Yoshikura T., Kitano M., Nishio T., Fukunaga I., Masumoto K., Inoue S., Kuroda K. and Inoue Z.: Biological and chemical characterization of organic substances in water purification pond at sea-based solid waste disposal site, *Wat. Sci. Tech.*, 25(11), 425-432, 1992
- 11) 能美健彦: 微生物を用いる変異原性試験; 環境モニタリングへの応用と改良, 水環境学会誌, 19(10), 764-769, 1996
- 12) 海賀信好, 中野壮一郎, 手塚美彦, 石井忠浩: 高速液体クロマトグラフィーによる水道水の評価, 水環境学会誌, 22(1), 61-66, 1999
- 13) 高橋基之, 海賀信好, 川村清史: 蛍光分析法による環境水中溶存有機物の計測, 水環境学会誌, 27(11), 721-726, 2004
- 14) 芳倉太郎: 最終処分場の変異原性物質の挙動とその対策, 環境技術, 31(8), 639-643, 2002
- 15) 芳倉太郎: 埋立処分地浸出水, 負の遺産にしない埋立処分場, pp.66-69, 政策総合研究所, 東京, 2002
- 16) 芳倉太郎, 西尾孝之, 福永勲: 海面埋立廃棄物処分場浸出水余水の変異原性の特性, 水処理技術, 35(6), 161-172, 1994
- 17) 金谷珍, 大迫政浩, 李東勲: 溶存性フミン物質の共存下におけるPCDDs/DFsの水溶解度に関する考察, 廃棄物学会論文誌, 10(4), 214-223, 1999
- 18) 伊藤偵彦, 仲野敦士, 荒木俊昭: 塩素処理水の染色体異常誘発性・形質転換誘発性の変化過程と強変異原性物質MXの指標性, 水環境学会誌, 26(8), 499-505, 2003
- 19) Moriwaki H., Harino H., Hashimoto H., Arakawa R., Ohe T., Yoshikura T.: Determination of aromatic amine mutagens, PBTA-1 and PBTA-2, in river water by solid-phase extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of CHROMATOGRAPHY A*. 995, 239-243, 2003