低負荷微生物反応器型埋立地に関する研究

島岡隆行),田中信壽,堀井安雄,石井一英

1. はじめに

埋立地は廃棄物の生物物理化学的な安定化機構を有するが、その安定化の速度は極めて遅い。しかも、深さ 方向の全領域にわたる埋立廃棄物の安定化を、廃棄物を排出した人々が生存する世代に到達させることはできない。ここでは、埋立て完了後、30年間程度で廃止できる、人類の負の遺産とならない埋立地を模索した。

短期間で埋立地を廃止させる手立ての一つとして、埋立前処理があげられる。機械選別、焼却処理、洗浄処理、 バイオマスの堆肥化などがそれにあたる。まず始めに、ドイツでは埋立前処理を強化しているとの情報を得た。そこ で、ドイツを訪問し、埋立前処理の強化の背景、目的、MBP(Mechanical Biological Pretreatment)と言われる 埋立前処理技術の実施状況などの実態を調査したので報告する。また、我が国では焼却処理が推し進められ、焼 却率は70%に達し、可燃性廃棄物のほぼ全量が焼却されていると言っても過言ではない状況にある。埋立廃棄 物の半数を焼却残渣で占められている埋立地であっても、埋立完了後直ちに廃止には至らない。1970年代に有 機物主体の埋立地を対象とした開発された準好気性埋立が、30年以上を経過した現在の焼却残渣を主体として 埋立地の有機物安定化にも機能するのかを明らかにするための実験に着手した。つまり、準好気性埋立の低負荷 微生物反応器として有効性を明らかにするため、埋立地よりボーリングコアサンプルを採取し、腐食物質の生成お よびその性質を調査し、得られた知見を報告する。

2. ヨーロッパにおける埋立前処理としてのMBPの現状

埋立てられた廃棄物中の有機物含有量が高いと、廃棄物が安定化するまでに長期間を要する。この間、浸出水 処理等の管理費用が継続的に必要になる問題や、跡地利用に移行しにくい等の問題が発生する。そのため、廃 棄物中の有機物含有量を低減させることが重要である。このような問題に対して、ヨーロッパでは、焼去処理あるい は MBP(Mechanical Biological Pretreatment)によって埋立て廃棄物中の有機物含有量を低減させようとして いる。

MBP は機械選別(破砕、分級、選別等)と生物処理(好気性分解、嫌気性分解)を組み合わせた手法であり、 焼却施設と比較して構造的にシンプルであることや、処理費用が比較的低コストであること等の理由から近年注目 されている。MBP 施設はヨーロッパにおいて堅実に増加しており、現在稼動中の施設数は、オーストリアで11 ヶ 所、ドイツで35ヶ所、イタリアで41ヶ所となっている。ドイツでは近い将来さらに20ヶ所の MBP 施設が建設され る予定である(表1)

以上のように、ヨーロッパでは MBP は今 後の廃棄物処理において重要な役割を果 たすべき技術である。ここでは、まずヨーロ ッパの中でも MBP による廃棄物処理が進 んでいるドイツの動向について紹介する。ま た、ドイツのノルトラインヴェストファーレン州

表1 ドイツ、オーストリア、イタリアにおける MBP 施設数と年間処理量1)

国名		既存施設	建設中	計画中	
ドイツ	施設数(箇所)	35	1	19	
	年間処理量(100万t)	2.15	0.16	1.37	
オーストリア	施設数(箇所)	11		NI / A	
	年間処理量(100万t)	0.1	N/A	N/A	
イタリア	施設数(箇所)	41			
	年間処理量(100万t)	3.7	N/A	IN/A	

2.1 廃棄物の焼助処理と MBP

現在、ドイツでは年間約 1,400 万トンの廃棄物が焼却されてい る。2005 年には、これを 1,760 万トンまで増強する予定である。 一方、MBP の年間処理量は 215 万トンであるが、さらに 153 万 トンを処理できる施設が建設中、あるいは計画段階にある。

図1は ドイツにおける MBP 施設の分布状況を地図上に示したものである。これを見ると、MPB 施設はドイツ西部の州に多く位置していることがわかる。

2.2 MBPによって処理された廃棄物の埋立基準

ドイツでは、廃棄物に関する技術 指針(TA Siedlungsabfall、1993) において、2005年からは廃棄物を 埋立てる前に前処理を行い、廃棄物 の熱しゃく減量を5%以下とすること が定められた。MBPではこの基準を 満足させることは技術的に困難であ り、廃棄物を焼却処理する以外に方 法はないと考えられた。しかしながら、

2005 年までにすべての廃棄物を焼却できる施設を建設することは、時間的にもコスト的にも不可能であった。さらに、埋立地においては、基準を満足できない廃棄物を受け入れられなくなった場合、その最終処分場は収入源がなくなるために経営がなりたたず、計画された使 表 2 廃棄物の埋立基準(Abfallablagerungsverordnung AbfAblV) 用年限を待たずして閉鎖せざるをえない。図 2 に示すように、現在ドイツには 450 以上の最終 処分場が存在するが、そのうち使用年限が

以上のような問題に対応するため、2001年 に「環境に適合できる廃棄物貯留に関する法令 (Abfallablagerungsverordnung AbfAblV)」 が制定された。この法令において、MBPによっ て処理がなされた廃棄物に関する埋立基準が 新たに設けられ、熱しゃく減量5%という要求を 満足していなくても埋立地に受け入れることが 可能となった。この法令により制定された埋立廃 棄物の基準²を表2に示す。これを見ると、MBP

2005年を越える最終処分場は170以上もある。



図1 ドイツの MBP 施設分布状況



図2 ドイツの最終処分場分布状況(1997-2003 年の調査結果) 出所: Rethmann 社

百日		MBP処理ごみの	その他のごる	りの埋立基準	
境口		埋立基準	埋 <u>立</u> 地クラス ⁴⁾	<u>埋立</u> 地クラス 4	
有機物含有量1)					
熱しゃく減量	%	-	<=3	<=5	
TOC	%	<=18	<=1	<=3	
有機物からの油脂類抽出物	%	<=0.8	<=0.4	<=0.8	
生物分解性有機物 ^{?)}					
生物分解性有機物含有量	mg/g	<=5	-	-	
ガス発生率 ³⁾	l/kg	<=20	-	-	
高位発熱量	kJ/kq	<=6.000	-	-	
溶出基準					
рН	-	5.5-13.0	5.5-13.0	5.5-13.0	
電気伝導度	mS/cm	<=50.000	<=10.000	<=50.000	
TOC	mg/l	<=250	<=20	<=100	
フェノール	mg/l	<=50	<=0.2	<=50	
砒素	mg/l	<=0.5	<=0.2	<=0.5	
鉛	mg/l	<=1	<=0.2	<=1	
カドミウム	mg/l	<=0.1	<=0.05	<=0.1	
六価クロム	mg/l	<=0.1	<=0.05	<=0.1	
銅	mg/l	<=5	<=1	<=5	
ニッケル	mg/l	<=1	<=0.2	<=1	
水銀	mg/l	<=0.02	<=0.005	<=0.02	
亜鉛	mg/l	<=5	<=2	<=5	
フッ素	mg/l	<=25	<=5	<=25	
アンモニア性窒素	mg/l	<=200	<=4	<=200	
シアン及びその化合物	mg/l	<=0.5	<=0.1	<=0.5	
有機塩素化合物	mg/l	<=1.5	<=0.3	<=1.5	
蒸発残留物	%	<=6	<=3	<=6	

1), 2) 乾ベース 3) Gärtest試験法 (GB21) に基づく。

埋立地のクラスにより、遮水工の構造等が異なる。

MBP 以外の廃棄物については、有機物含有量が 3%以下(埋立地クラス) 5%以下(埋立地クラス) TOC が 1%以下(埋立地クラス) 3%以下(埋立地クラス) となっているのに対し、MBP によって処理された廃棄物につ いては、有機物含有量に関する基準がなく、TOC は 18%以下と相対的に低い基準になっている。一方、MBP に よって処理された廃棄物は、生物分解性有機物と高位発熱量に関する基準が定められている。この基準によると、 MBP 処理された廃棄物は生物分解性有機物含有量が 5mg/g 以下、ガス発生率が 201/kg 以下、高位発熱量は 6,000kJ/kg 以下であることが要求されている。この基準を満足していれば、有機物含有量が 5%を超えていても埋 立てが可能であることを意味している。

2.3 MBA ゲッシャー

2003 年 10 月、著者らはドイツの西部のノルトラインヴェストファーレン州(以下、NW州と呼ぶ)のボルケン郡ゲ ッシャー町を訪れ、MBA ゲッシャーを視察した。MBA とは、MBP をドイツ語(Mechanisch - Biologischen Abfallbehandlungsanlage)で表記したものである。

MBA ゲッシャーでは、ボルケン郡全域から発生する家庭系・事業系都市廃棄物、粗大廃棄物を受け入れてお

り、さらに、一部の廃棄物は、オランダからも運ばれ てくる。収集人口は約 36 万人、年間の受け入れ量 は約 8 万 5 千トンである。搬入された廃棄物は、機 械選別や生物処理を経て最終的には 4 万 2 千 5 百トン(受け入れ量の 50%)まで減量化された後に 埋立処分される。MBA ゲッシャーにおける廃棄物 の処理フローおよび施設の平面図を図 3 図 4 に 示す。

2.4 廃棄物処理における MBP の位置付け

ここでは、ドイツの廃棄物処理・処分の現状につ いて概観したのち、MBA ゲッシャー施設の視察結 果を報告した。焼却中心のわが国に対し、ドイツで



図 3 グッシャー MBP における処理ノロー 出所:EGW 社

は、焼却と MBP を組み合わせることで、環境負荷を低減させようと努力している。焼ま処理と MBP を比較した場

合、有機物含有量の低減化という点では MBP は焼却処理にはるかに及ばないが、 MBP は焼却処理と比較して低コストでか つ単純な構造であり、施設の操作や維持 管理も容易である。2001 年に定められた MBP 廃棄物の埋立基準は、ドイツにおけ る MBP の普及をさらに促進させると考え られる。

近年、すべての廃棄物を焼却することの是 非について、盛んに議論が行われている。 著者がドイツでお会いしたブッパタール大 学の Ehrig 教授は、有効な廃棄物処理技



3. 埋立前処理(焼却処理)された廃棄物(焼却残渣)中有機物の分解

3.1 廃棄物に関する過去の研究

ー般廃棄物埋立地からの浸出水中の腐植物質に関する過去の知見については、Christensen J. B. et al. (1996)³⁰は、埋立地浸出水(デンマーク)で汚染された地下水における DOC と Cd, Ni, Zn との錯体形成につい て調べた。金属の分配計数(Kd)を求め、それから金属の移送速度を計算した結果、DOC の存在に伴い、その速 度が高まっている。 Christensen J. B. et al. (1998)⁴⁰は、浸出水で汚染された地下水における腐植物質のつい て調査を行い、DOC 中のフミン酸が 10%、フルボ酸が 60%、親水性分画が 30%となっていることを示した。 Christensen J. B. et al. (1999)⁵⁰は、浸出水で汚染された地下水中の DOC 成分が銅と鉛との錯体を形成する ことに着目し、イオン交換を基づいて平衡計算を行った。Nanny M. A. Et al. (2002)⁶⁰は 3 ヶ所の埋立地浸出 水(アメリカ)から酸沈殿分画と酸溶解分画を分離した結果、それぞれ 6~15%、51~66%(浸出水中非揮発性有 機炭素-NPOC-基準)が含まれている。その結果、分離された成分は脂肪族であり、陸上および水環境の腐植物 質より酸化されてないことが示唆された。Kang K.-H. et al (2002)⁷⁰は、埋立経歴の異なる 3 ヶ所の埋立地浸出 水(韓国)から腐植物質を分離、その化学的・分光学的性質(元素組成、FTIR スペクト)k⁻¹H および¹³C NMR ス ペクトル、分子量分布など)を調査し、標準腐植物質(IHSS 提供)との比較を行った。

また、焼却灰を対象とした腐植物質に関する現在の研究動向は下記のようである。Van Zomeren et al. (2003) ⁸⁾ は、焼却灰(オランダ)の腐植物質は、DOC 成分の 20%であり、フルボ酸が大部分を占めている。Zhang S. et al. (2004)⁹⁾は、清掃工場の焼却灰(ドイツ)とその5ヶ月保管試料における DOC および生分解性有機物(amino acids, hexosamines, carbohydrates)の挙動を調べ、総有機物質の 1.2%が生分解性有機物であり、その 35%が 5 ヶ 月保管によって分解されることを確認した。Kim Y.-J. et al. (2004)¹⁰⁾は、ライシメータに 6-8 年間充填された焼却 灰(日本)から腐植物質を抽出し、腐植化を調べ、表層部(表面から 30-70cm まで)からの腐植物質が他より多く抽 出されたことが分かった。また、バッチ溶出試験から、腐植化が進むにつれてダイオキシンの溶出濃度が高くなっ た。

ごみ埋立地における有害重金属やダイオキシン類等の疎水性有害物質、さらにビスフェノールA等の内分泌撹 乱化学物質の長期的な溶出挙動を解明することは、埋立地周辺の環境影響を評価する上で極めて重要である。こ れらの有害物質は、有機物の微生物分解によって生成した難分解性有機物である腐植物質と、錯体を形成して移 動していることが知られている。生ごみが直接埋立されていた頃の埋立地はもとより、埋立ごみの主体が焼却残渣 となった現在においても、焼却過程における未燃有機物が腐植化し、有害物質の挙動に影響を与えていると考え られるが、腐植物質の生成メカニズムについては不明な点が多い。

ここでは、埋立地における腐植物質の生成と、その性質を明らかにすることを目的として、既埋立地においてボ ーリング調査を実施した。深さ方向のボーリングコアサンプルから腐植物質を抽出し、その生成過程、化学・分光学 的性質、およびフルボ酸の酸解離特性を検討した。

3.2 試料および実験方法

(1)謎料

ボーリング調査は、F市一般廃棄物最終処分場(供用開始: 1988 年、閉鎖予定: 2018 年) で 2002 年 7 月に実施した。採取したボーリング試料は、埋立された年代毎に分割し、採取深さ 3~5m、13~22m、および 26~30m

の試料(以後、2-1、2-3、2-5 とする)から腐植物質を抽出した。それぞれの試料のうち、焼却残渣(粒径 5mm 以

下)は72,68,56%を占めていた。

(2)分析項目

埋立廃棄物の基礎的性状を把握するため、まず、 含水率、強熱減量の測定、および溶出試験(JLT46) を行った。次に、腐植物質の生成と、その性質を明ら かにするため、風乾後の試料 200g を用いて腐植物 質(フミン酸、フルボ酸、フミン、および非腐植物質)を 抽出した。抽出方法は、国際腐植物質学会の標準方 法¹¹⁾に準拠した。抽出フローを図5に示す。

抽出したフミン酸、フルボ酸の主要構成元素を調 べるため、CHN コーダ(MT-5、柳本製作所製)によ って C、H、N および灰分を分析した。また、腐植物 質の化学構造を調べるため、フーリエ変換赤外分光 分析(FT/IR-620、日本分光製)を行った。分析条件



図5 国際腐植物質学会の標準的な腐植物質抽出法¹¹⁾

は、波数 400-4000cm⁻¹、分解能 4cm⁻¹、積算回数 32 回とした。また、抽出したフルボ酸(試料 2-3)を用いて電位 差滴定による酸解離定数およびその分布 fi の測定を行った。試料 2-3 から抽出したフルボ酸 0.0010g を 0.1M または 1.0M の硝酸ナトリウム溶液 20ml(FA50mg/l) に溶解させた後、0.01M の NaOH と 0.1M または 1.0M の硝酸ナトリウム混合溶液をオートピストンビュレット(京都電子、APB-510B)を用いて滴下し、平衡電位をイオンメ ーター(Orion 720A+)に接続した pH 電極(Orion 9101)と比較電極(Orion 9002)で測定した。

3.3 結果および考察

(1) 腐植物質抽出結果

焼却残渣 200g(0.25mm)から腐植物質を抽出した結果、試料 2-1、2-3、2-5 からそれぞれ 0.22、0.13、0.04wt%が抽出された。この抽出率は、土壌に含まれている腐植物質の含量 1~20%¹²⁾よりはるかに下回っている。深さおよび埋立経過時間による腐植物質の抽出傾向は、埋立層の浅い方(2-1)からの腐植物質が他より多く抽出された。また、フミン酸とフルボ酸の抽出比率である HA/FA は、試料 2-1、2-3、2-5 についてそれぞれ 0.62、0.74、0.24 であった。抽出率を強熱減量から計算すると、試料 2-1、2-3、2-5 についてそれぞれ 3.6%、1.0%、0.4%であった。一般に、腐植物質の生成は、生物遺体の微生物による分解産物であるリグニン、ポリペノール、アミノ酸、糖類などの縮・重合反応が関与している。しかし、埋立地における腐植物質の生成は、有機物の由来が多岐に渡っていること、高塩類、高 pH 等の条件下で進行することから、一般腐植物質の生成メカニズムとは大きく異なっていると考えられ、さらなる検討が必要である。

(2) 腐植物質の化学結合構造

元素分析結果を表3に示す。埋立焼却残渣から抽出した腐植物質の元素組成は、炭素含量がフルボ酸よりフミン酸に多く含まれており、酸素含量はフミン酸よりフルボ酸に多く含まれている。これは、国際腐植物質学会から提供されている腐植物質の元素組成¹²とは違わない。また、焼却灰を充填したライシメーターから得られたフミン酸の元素組成¹³を比較すると、各元素はそれぞれ類似している。試料の深さ別の元素組成をみると、酸素含量は浅い方が高く、水素含量は深い方が高い。このことは、埋立地の深さ方向の酸素濃度分布、すなわち埋立深さが深

いほど好気性条件から嫌気性条件に転換となるため生成する腐植物質の酸素含量が減少したと考えられる。埋立

地における埋立経過 後の酸素条件の変化 は、生成する腐な

表3 焼却残渣から抽出したフミン酸およびフルボ酸の元素組成

及切取系示什の交化		Humic acid			Fulvic acid							
は、生成する腐植物	Depth(m)	3-5	13-22	26-30	A	IHSS	Lysimeter	3-5	13-22	26-30	A	IHSS
質の元素組成に影響	Sample name	2-1	2-3	2-5	Avg.	standard	sample	2-1	2-3	2-5	Avg.	standard
を与えていると言える	С	54.9	56.1	56.8	55.9	53.8-58.7	54.4 -55.6	47.1	49.4	52.8	49.8	40.7 - 50.6
	0	32.7	31.4	29.5	31.2	32.8-38.3	33.2 -33.6	44.5	43.0	39.2	42.2	39.7 -49.8
	Н	6.2	6.4	7.0	6.5	3.2-6.2	4.6 -4.7	5.5	5.3	6.0	5.6	3.8-7.0
試料 2-1 と 2-3 か	Ν	6.2	6.1	6.6	6.3	0.8-4.6	6.5 -7.7	2.9	2.3	1.9	2.4	0.9-3.3

ら抽出した腐植物質

(2-1HA 2-1FA 2-3HA 2-3FA)の赤外分光光度分析結果を図 6 に示す。FTIR スペクトルは対象物質の有機物結合状態に関する情 報を提供する。図から検出されたピークは、3400cm⁻¹付近の水素結 合した O-H 伸縮振動、2600cm⁻¹ 付近の脂肪族 C-H の伸縮振動、 1700cm⁻¹付近の C=O の伸縮振動、1600cm⁻¹付近の C-C 伸縮振 動 1450cm⁻¹付近の脂肪族 C-Hの変角振動および O-Hの伸縮振 動 1200cm⁻¹ 付近の C-O の伸縮振動によるピークと推定される。こ のような試料のスペクトルは、土壌の腐植物質の赤外吸収スペクトル と類似している。図 6 より、フミン酸とフルボ酸の赤外吸収スペクトル を比較すると、2-1、2-3とも、フルボ酸の 1700cm⁻¹ 付近の C=O の 伸縮振動を表すピークが、フミン酸のそれより強いことが分かる。この ことは、フルボ酸に結合しているカルボキシル基が、フミン酸より多く

存在していることを示している。

(3) フルボ酸の酸解離定数

電位差滴定によるフルボ酸の酸 解離定数を求めた結果を図 7 に示 す。図より、解離度の増加に伴い見 かけの酸解離定数(pKapp)は増加 する。また、フルボ酸の解離は溶液 中の塩濃度の影響を受けていること からフルボ酸の高分子電解質として

100 100 Humic acid Humic acid 80 80 % Transmittance Transmittance 60 Fulvic acid Fulvic acid 60 40 40 20 20 (a) 2-1 (b) 2-3 0 0 3400 2400 1400 400 3400 2400 1400 400 Wavenumber (cm⁻¹) Wavenumber (cm⁻¹)



の性質を確認できた¹⁴。また、フルボ酸の多種のカルボキシル基 はそれぞれ異なる酸解離定数を持っていることから、得られた pKapp を分割することにより含有している様々なカルボキシル基 の pKa およびその分布 fi の計算を行った(表 4),得られた pKaと fiによって、フルボ酸の分子構造を推定することが可能となる。

3-discrete site model で計算された 表 4 見かけ酸解離平衡定数 (試料2-3のフルボ酸)

Site (i)	pK _{a,i}	$f_{ m i}$		
	2.84	43.8%		
	4.02	34.0%		
	4.97	22.1%		

unit: %(w/w) of a dry, ash -free sample



図 7 試料2-3のフルボ酸における解離度 と見かけ酸解離平衡定数の関係

3.4 まとめ

本研究では、焼却残渣主体の埋立地において腐植物質が生成していることを確認した。抽出量については、い ずれの試料からも少量の腐植物質が抽出された。抽出した腐植物質の元素分析結果については、標準腐植物質 の元素分析値との差異は認められなかった。また、深さ別の元素組成については、酸素条件が腐植物質の酸素含 有量に影響を与えていると推測された。フーリエ変換赤外分光分析結果からは、腐植物質の各種化学結合状態が 推定でき、さらにフルボ酸にはカルボキシル基のピークが強く検出された。フルボ酸の酸解離定数について調べた 結果、フルボ酸の高分子電解質性が認められ、含有する各カルボキシル基の酸解離定数 pKa およびその分布 fi を得た。

[参考文献]

1) J. Stockinger and H. Doedens : Air Management and Emission Control at Mechanical Biological Waste Treatment Plants(MBT), Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Waste Management and Landfill Symposium, October 2003

2) Abfallablagerungsverordnung: Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen (Abfallablagerungsverordnung AbfAblV), 2001

3) J. B. Christensen, D. L. Jensen and T. H. Christensen : Effect of Dissolved Organic Carbon on the Mobility of Cadmium, Nickel and Zink in Leachate Polluted Groundwater, Water Research, Vol.30, No.12, 3037-3049, 1996
4) J. B. Christensen, D. L. Jensen, C. Grøn, Z. Filip and T. H. Christensen : Characterization of the Dissolved Organic Carbon in Landfill Leachate polluted Groundwater, Water Research, Vol.32, No.1, 125-135, 1998

5) J. B. Christensen, J. J. Botma and T. H. Christensen : Complexation of Cu and Pb by DOC in Polluted Groundwater: a Comparison of Experimental Data and Predictions by Computer Speciation Models (WHAM and MINTEQA2), Water Research, Vol.33, No.15, 3231-3238, 1999

6) M. A. Nanny and N. Ratasuk : Characterization and Comparison of Hydrophobic Neutral and Hydrophobic Acid Dissolved Organic Carbon Isolated from Three Municipal Landfill Leachates, Water Research 36, 1572-1584, 2002
7) K.-H. Kang, H. S. Shin and H. Park : Characterization of Humic Substances Present in Landfill Leachates with Different Landfill Ages and its Implications, Water Research 36, 4023-4032, 2002

8) A. van Zomeren and R. N. J. Comans : Speciation and Characterisation of Organic Carbon in Municipal Solid Waste Incinerator (MSWI) Bottom Ash, Proceedings of the Fifth International Conference on the Environmental and Technical Implications of Construction with Alternative Materials (WASCON), 657-666, 2003

9) S. Zhang, J.-D. Herbell and B. Haake : Biodegradable Organic Matter in Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash, Waste Management 24, 673-679, 2004

10) Y.-J. Kim and M. Osako: Investigation on the Humification of Municipal Solid Waste Incineration Residue and its Effect on the Leaching Behavior of Dioxins, Waste Management 24, 815-823, 2004

11) IHSS (International Humic Substances Society): http://www.ihss.gatech.edu/

12) Stevensen, F.J.: Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, 2nd ed., John Wiley and Sons Inc., 1994

13) 国立環境研究所報告書: 廃棄物最終処分場における微量汚染物質の長期的挙動とその制御方策に関する研究, 2002
14) 宮島 徹,森 めぐみ: 腐植物質の溶液内平衡,分析化学, Vol.45, No.5, pp. 369-399, 1996