

## 22 . 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

担当機関 環境省 独立行政法人国立環境研究所循環型社会形成推進・廃棄物研究センター 大迫政浩

重点強化事項 循環型

研究期間 平成 12 年度～平成 14 年度

研究予算総額 68,322 千円

### 研究の背景と目的

廃棄物最終処分場の安全性に対する住民不安から施設整備が進まない現状の中で、処分場に存在する微量汚染物質の長期的挙動の把握とその制御方策の確立が喫緊の課題として要請されている。最終処分場(埋立処分場)内に存在する重金属類や難分解性の有機汚染物質は、数百年、数千年後にはどのような状態で存在しているのか、その間に環境汚染の可能性はないのか、どの程度の期間、どのような管理を行っていくべきなのか、最終的に土壤環境と同等レベルまでリスクが低減し土壤環境として還元可能なのか、など、廃棄物処分場-土壤環境系における長期的な技術的・政策的管理のあり方が問われている。そこで本研究では、重金属類などの無機汚染物質とダイオキシン類などの疎水性有機汚染物質(hydrophobic organic pollutants, HOPs)の埋立層内における長期的挙動モデルを構築し、埋立前の無害化・安定化処理による長期的な制御方策を提案し、その効果について評価することを目的とする。

### 研究の成果

#### 1 . 疎水性有機汚染物質(HOPs)の溶出挙動と腐植物質との相互作用

##### 1) HOPsの溶出メカニズムの検討

HOPsのモデル物質として phenanthrene と pyrene を用いて人工汚染土壌を調製し、各種の条件(溶出時間、液固比、pH、イオン強度、温度、共存物質)を変化させたバッチ溶出試験を実施した。人工汚染土壌からの両物質の溶出濃度は、溶出時間との関係では初期に急激に増加し、時間の経過とともに増加の程度は小さくなった。初期の易溶性フラクションの溶出から、溶解度あるいは吸着平衡支配への移行、あるいは内部拡散支配への移行が考えられる。液固比との関係では、液固比に対して溶出量は直線的に増加したことから、内部拡散支配の可能性は低くなった。既往の研究では、含有量によって溶出濃度が異なっていることが報告されており、十分な時間経過の後には、溶出濃度は吸着平衡に依存する可能性が高い。pHの影響はほとんど認められず、イオン強度の影響は若干認められ、溶出濃度のイオン強度に対する変化が Davies 式で説明できることがわかった。溶出濃度の温度依存性が明らかとなり、溶出エンタルピーの推定から吸熱反応であることがわかった。共存物質として難分解性 COD 成分である溶存性フミン物質(DHM)を添加すると急激に溶出濃度が上昇し、POPsを収着した DHM は POPs-DHM 複合体としてコロイド状で存在し、溶出するものと推定された。そのときの溶出システムを図-1のようにモデル化した。

##### 2) 焼却灰の腐植化進行とダイオキシン類の溶出挙動

焼却灰を充填したライシメータから5～7年経過後の試料を採取し、有機質(コンポスト)の混合の有無による腐植化の進行を腐植物質の特性化(紫外/可視光吸光度測定、HPLCによる分子量分布測定、FTIR分析など)を行うことによって把握し、溶出試験により DXNs の溶出挙動との関係を考察した。

焼却灰からの DXNs の溶出挙動は、共存する腐植物質(溶存フミン物質:DHM)の影響を受けることから、焼却灰中での腐植物質の生成とその特性化を試みた。採取した試料からフミン酸を抽出し、光吸収特性を測定した結果からは、標準フミン酸や土壤抽出性フミン酸ほどの腐植化の進行は認められなかった。

腐植化は表層ほど進んでおり、深層では進んでいなかった。溶出試験の結果からは、溶存性有機炭素(DOC)の溶出に依存してDXNsの溶出濃度が高かった。溶存性腐植物質(DHM)と複合体(DXNs-DHM)をつくり、コロイド状で溶出している可能性が示唆された。DXNs含有量は表層に比較して下層で低く、同族体パターンをみると下層ほど高塩素化体の含有量の割合が高く、溶出濃度についてはその傾向がさらに顕著に強まった。高塩素化体と親和性の高いDHMがDXNs-DHM複合体として高塩素化体を選択的に溶出・下方移動させた結果、溶出しやすいDXNs-DHMが下層に集積し溶出率を高め、溶出したDXNsに占める高塩素化体の割合も高くなったとの推測(図-2)と、温度あるいは酸素濃度などの影響で下層における生物学的なDXNsの分解が生じ、しかも低塩素化体に相対的に作用し、下層での含有量低下と高塩素化体の割合の上昇をもたらしたとの推測が可能であった。

## 2. 重金属類の溶出挙動における腐植物質との相互作用

有害な重金属類とDHMとの相互作用に焦点をあてて、ライシメータ充填試料と、実際の産業廃棄物埋立地におけるポーリングコア試料を対象として各種の分析を行い、腐植化によって生成されるDHMが重金属類の埋立層内挙動に与える影響について考察した。

溶出試験によって検出された主な重金属類の溶出挙動について、まず無機イオン間の溶解度平衡を仮定して理論溶解度曲線を作成し、今回の溶出試験結果をプロットした結果、ほとんどが理論溶解度よりも高くなっており、水酸化物塩や炭酸塩などの無機鉱物の溶解度以上に、溶解度を高めている要因の存在が示唆される。そこで、溶出液の分析項目間の相関分析を行った結果、Cuなどの重金属類濃度とCODとの間に正の相関関係が認められ(図-3)、腐植化の進行を表すE465/E665とAl以外の金属類の相関も比較的高かった。すなわち、腐植の進行によって生成する難分解性の溶存性腐植物質の影響が示唆される結果となった。ライシメータ実験において、浸出水のpHやTOC、および各種の金属元素の濃度間の相関分析を行った結果を表-1に示す。各金属元素の変化は、pHよりもTOC濃度の変化との相関性が高く、特にCuについてはその傾向が強いことから、重金属類、特にCuは、埋立物の腐植化によって生成されたDHMとの錯結合により錯体を形成し、コロイド状で溶解することによって浸出濃度が高まるものと考えられる。

## 3. 微量汚染物質の長期的制御のための埋立前処理法の開発

### 3.1 促進エージング法

焼却施設における排ガス中の二酸化炭素ガスを強制的に接触させることによる促進エージング法について検討した。実験室規模で製作した促進エージング試験装置を用いて、二酸化炭素濃度と含水率を変化させて、経過時間毎の処理効果について検討した。Pb溶出濃度の経時変化を図-4に示す。CO<sub>2</sub>ガス濃度5%の時は、最も早く不溶化が進み、3時間後には土壤汚染に係る環境基準である0.01mg/l以下となった。この際、溶出液のpHは実験前に比較して低下していた。一方、CO<sub>2</sub>濃度が15%の場合は溶出濃度にばらつきが見られ、7時間経過しても土壤環境基準を達成できなかった。以上より、今回実験したCO<sub>2</sub>ガス濃度が5%から15%の範囲では濃度が低いほうがPbの不溶化が早く進行した。これは、焼却灰粒子の内部が多孔質な構造になっているため、CO<sub>2</sub>ガス濃度が高くなるほど、先に焼却灰粒子表面に炭酸塩化合物が蓄積し、粒子内部に十分かつ均一にCO<sub>2</sub>ガスが行き渡らなかったためであると思われる。含水率を変化させた場合には、pHについては含水率の差異によってpHの低下に有意な差が生じていたにもかかわらず、Pbの不溶化への影響は特に認められなかった。したがって、炭酸化によるPbの不溶化には、pHの低下と同時に、その他の要因、例えば共存する無機塩化合物にも影響されることが示唆される。

### 3.2 ボイラー蒸気を用いた水熱反応法

より低エネルギー型の焼却灰安定化システムの開発を目的として、汎用的に使用されているボイラー蒸気を利用した焼却灰の水熱処理について検討を行った。実験装置は図 - 5 に示すように、ボイラーから発生した蒸気を所定の圧力（温度）に調整後、焼却灰充填部に導入する仕組みとなっている。

0.7Mpa（169）で処理した場合の Pb および Cr（ ）の溶出特性を図 - 6 に示した。未処理の場合、Pb の溶出濃度は 0.34mg/L であったものが、処理時間 30 分で定量下限値（0.005mg/L）以下となることが明らかとなった。Cr（ ）についても、水熱処理することにより溶出抑制できる傾向が得られた。なお、Hg、Cd、As、Se についても測定を行ったが、すべて定量下限値以下であった。Ca の溶出濃度も処理時間とともに同時に低下していることから、Ca と Si の反応によるトモボライト等の安定な鉱物の形成と Pb 等の重金属の捕捉、および Ca 溶出低下による pH の低下による不溶化の効果が推測される。また、圧力を 0.3Mpa（147）にしても十分な効果が得られたことから、さらに省エネルギー化も可能である。

#### 4．数千年単位の長期的挙動モデルの開発

埋立地内における各種反応現象を定式化し、数値計算プログラムを作成し、重金属の挙動、DXN 類の挙動、腐植質の生成を取り込み、さらに、1cell から、1 次元の鉛直層モデルへと発展させてシミュレーションを実施した。基礎的な有機物の分解反応、及びそれによって決定されるガス発生、浸出水濃度、層内環境については、概ね従来得られている知見通りの結果が模擬できた。重金属濃度、DXN 濃度の計算については、理論溶解度で瞬時平衡として扱うと実際に観測される濃度よりもはるかに高い濃度で溶出、移動が生ずる結果となったため、固相マトリクスの影響による溶出現象の動的な表現や、吸着現象の取り込みなどにより、ある程度妥当な挙動を予測結果得ることができた（図 - 7）。

埋立物の前処理が金属溶出に与える影響について検討した結果、洗浄処理は環境条件によって酸生成などを引き起こす有機物などを削減できる、炭酸塩化については、IC が絶対的に不足する環境になれば 100% が炭酸塩となっても溶脱が起こる、IC が豊富に供給されるならば焼却灰のカルシウム含有量の 1/10 程度が炭酸カルシウムであれば溶脱は回避できる、鉱物化により固相表面からの溶出速度が低下することは、pH 変動にも強く、長期的に低濃度の溶出となる、という結果を得た（図 - 8）。現段階では、基本的なプロトタイプとして本モデルは位置づけられると考えられ、これをベースに発展させていくことにより、超長期的な埋立地での物質挙動に関する議論を可能にする情報を提供できると考えられる。

#### 研究のまとめ

本研究では、廃棄物埋立処分場における微量汚染物質の超長期的挙動モデルと制御技術の開発を目的とした。前者については、主に疎水性有機汚染物質としてのダイオキシン類と無機汚染物質として重金属類を対象にして、これまでほとんど議論されてこなかった腐植物質との相互作用に着目して検討を行った。その結果、腐植物質存在下での挙動をラボスケールおよび実埋立地のスケールで明らかにすることができた。それらの成果を踏まえて超長期的挙動モデルを開発し、数千年単位のシミュレーションを実施した結果、短期的には妥当な結果を得るとともに、超長期的な挙動を理解するための視点を獲得することができた。また、後者の制御技術については、埋立前処理としての促進エージング法とボイラー蒸気を用いた水熱反応処理について主に検討し、ラボスケールでは十分な処理効果を確認できた。そこで、その初期的な処理効果が超長期的にはどのような意味をもつかを前者のモデルに当てはめてシミュレーションにより評価した。その結果、初期の炭酸化による中和は長期的には Pb 等の不溶化の維持には効果を及ぼさないが、鉱物学的安定化は長期的に効果を維持する可能性が示唆されるとともに、有機物の洗浄も長期的には安定化に有利に作用することがわかった。

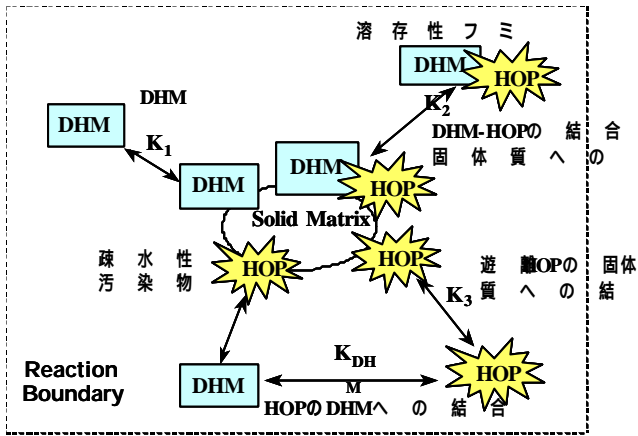


図 - 1 DHM 共存下における HOPs の溶出モデル

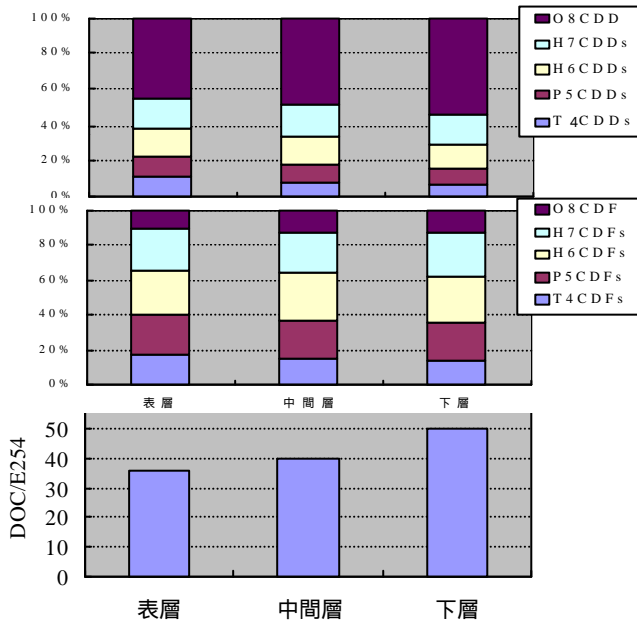


図 - 2 焼却灰の腐植化の進行とダイオキシン類の溶出特性の鉛直方向変化

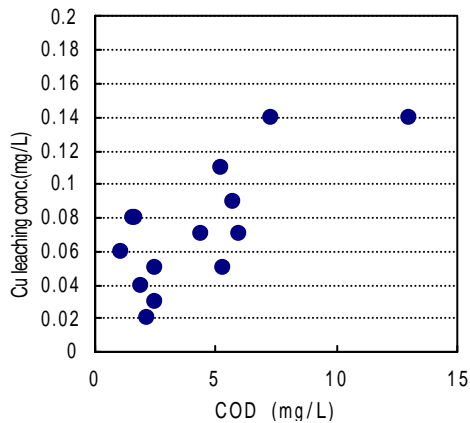


図 - 3 ライシメータにおける溶出試験容液の COD と銅濃度の関係

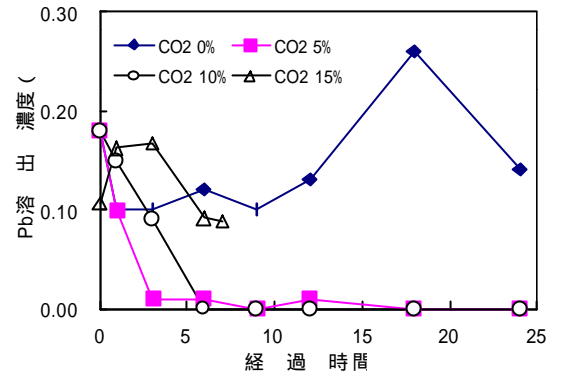


図 - 4 Pb の溶出濃度の経時変化

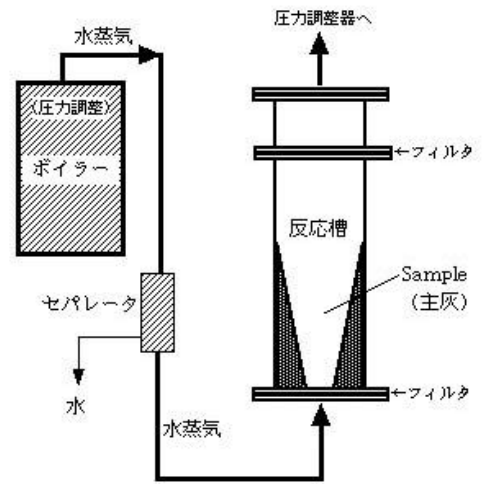


図 - 5 水熱実験装置のフロー図

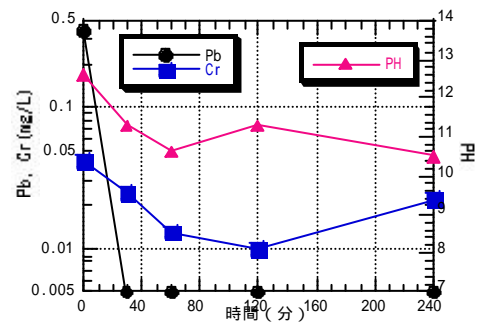


図 - 6 0.7Mpa (169 ) で処理時間と Pb, Cr 濃度の関係

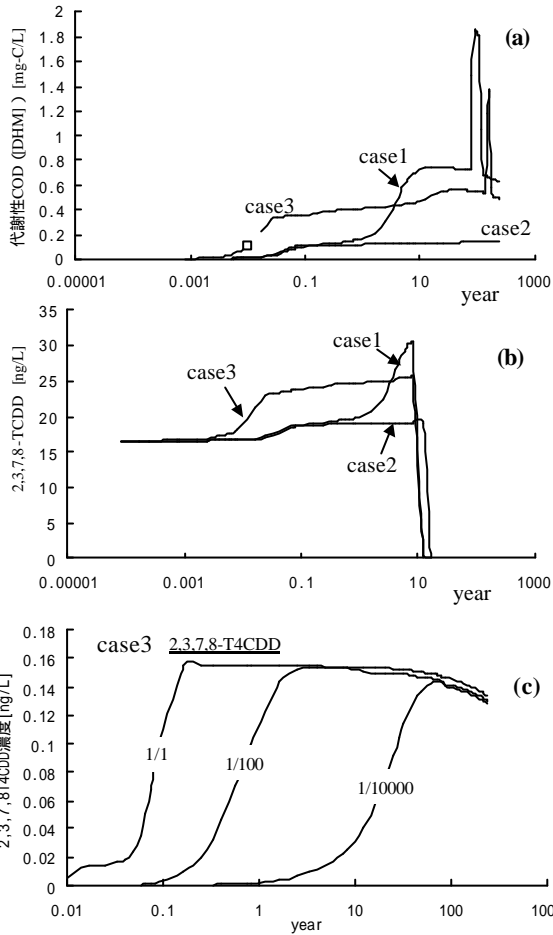


図 - 7 DHM の固体への吸着を考慮した場合の DHM(a)と 2,3,7,8-TCDD(b) および吸着速度を導入した場合の 2,3,7,8-TCDD(c)

表 - 1 ライシメータの浸出水水質項目間の相関分析結果

Lysimeter A	pH	TOC	Pb	Cu	Fe	Zn	Cd
pH							
TOC	0.781						
Pb	0.433	0.376					
Cu	0.698	0.903	0.028				
Fe	-0.347	-0.230	-0.223	-0.069			
Zn	0.418	0.166	0.043	0.214	0.929		
Cd	-0.206	-0.061	-0.089	-0.085	0.702	0.873	

Lysimeter B	pH	TOC	Pb	Cu	Fe	Zn	Cd
pH							
TOC	-0.144						
Pb	-0.082	0.412					
Cu	0.096	0.727	-0.014				
Fe	-0.345	0.517	0.280	0.466			
Zn	-0.569	0.603	-0.017	0.445	0.776		
Cd	-0.265	0.619	0.091	0.610	0.608	0.667	

Lysimeter C	pH	TOC	Pb	Cu	Fe	Zn	Cd
pH							
TOC	-0.342						
Pb	-0.153	0.422					
Cu	-0.002	0.581	0.362				
Fe	-0.571	0.354	0.165	0.526			
Zn	-0.565	0.373	0.408	0.273	0.517		
Cd	-0.368	0.679	0.524	0.603	0.523	0.688	

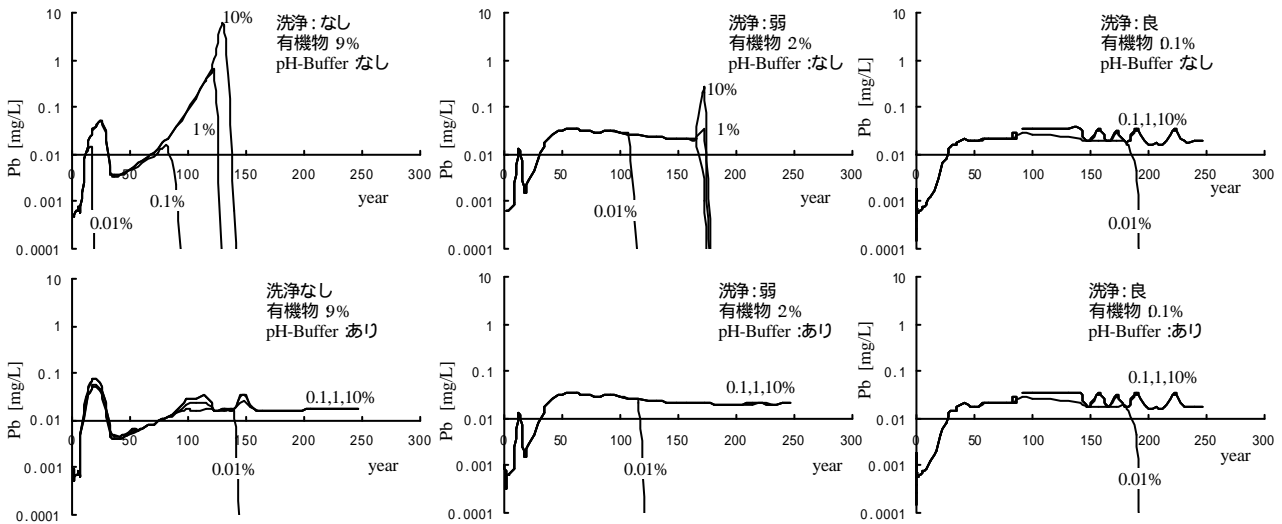


図 - 8 埋立物の前処理が金属溶出に与える影響(例: 洗浄処理による Pb 長期的溶出挙動)

## 研究発表

発表題名	掲載法 / 学会等	発表年月	発表者
(誌上発表) ・最終処分場における難分解性有機汚染物質の挙動 - ダイオキシン類を中心にして - ・Removal of hydrophobic organic pollutants by coagulation-precipitation process with dissolved humic matter ・Effect of dissolved humic matters on the leachability of PCDD/F from fly ash -Laboratory experiment using Aldrich humic acid- ・A study on the appearance of persistent organic pollutants (POPs) in leachate treatment processes ・A pilot and field investigation on mobility of PCDDs/PCDFs in landfill site with municipal solid waste incineration residue ・疎水性有機汚染物質の溶出試験の現状と展望 ・Leaching characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from spiked sandy soil  (口頭発表) ・A case investigation on the soilification of incineration residue  ・Leaching behavior of dioxins from raw and treated fly ash generated at MSW incineration plant under the condition of coexistence of surface-active agents ・Investigation on the carbonation-humification of incineration residue and its effect on the leaching behavior of pollutants ・Accelerated mineralization technology of MSW incineration residue for landfill site renewal	安全工学、Vol. 40、No. 6	2001	大迫、金
	Waste Management and Research, Vol. 20, No. 4	2002	Kim, Osako, Lee
	Chemosphere, Vol.47, No.6	2002	Kim, Lee, Osako
		2002.	Kim, Osako
	Waste Management & Research, Vol.20, No.3,	2002	Osako, Kim, Lee
	Chemosphere, Vol.48, No.8	2002	金、大迫
	廃棄物学会誌 (展望論文) Vol. 13, No. 6	2003	Kim, Osako
	Chemosphere, Vol. 51, No. 5	2002.9	Kim and Osako
	The 2nd Asian Pacific Landfill Symposium (Seoul)	2002.9	Osako and Kim
	The 2nd Asian Pacific Landfill Symposium (Seoul)	2002.10	Kim and Osako
The 2nd Intercontinental Landfill Research Symposium (USA)	2002.10	Osako and Kim	
The 2nd Intercontinental Landfill Research Symposium (USA)			

## 工業所有権

特になし

