

環境研究総合推進費補助金

総合研究報告書

完了を迎えた廃棄物処分場の安全保障のための有害物質
長期動態シミュレーターの開発

(K2138、K22078、K2357)

平成 24 年 4 月

研究代表者	九州大学	島岡 隆行
	北海道大学	東條 安匡
	室蘭工業大学	吉田 英樹
	九州大学	高橋 史武
	九州大学	小宮 哲平

補助事業名	環境研究総合推進費補助金 研究事業
所 管	環境省
国庫補助	27,866,000 円
研究課題名	完了を迎えた廃棄物処分場の安全保障のための有害物質長期動態シミュレーターの開発
研究期間	平成 21 年 4 月 1 日～平成 24 年 3 月 31 日
代表研究者名	島岡 隆行 (国立大学法人 九州大学)
共同研究者名	東條 安匡 (国立大学法人 北海道大学) 吉田 英樹 (国立大学法人 室蘭工業大学) 高橋 史武 (国立大学法人 九州大学) 小宮 哲平 (国立大学法人 九州大学)

平成 21～23 年度循環環境研究総合推進費補助金 研究事業
完了を迎えた廃棄物処分場の安全保障のための有害物質長期動態シミュレーターの開発

目次

第 1 章	研究成果報告書概要版	1
第 2 章	埋立焼却灰の物理的・化学的性状	12
	研究代表者 島岡 隆行 国立大学法人 九州大学	
	分担研究者 高橋 史武 国立大学法人 九州大学	
	分担研究者 小宮 哲平 国立大学法人 九州大学	
第 3 章	コンパートメントモデルの高度化	41
3-1	重金属と腐植物質の錯体形成	41
	研究代表者 島岡 隆行 国立大学法人 九州大学	
	分担研究者 高橋 史武 国立大学法人 九州大学	
3-2	重金属－腐植物質錯体の埋立層内鉱物への吸着挙動	57
	研究代表者 島岡 隆行 国立大学法人 九州大学	
	分担研究者 高橋 史武 国立大学法人 九州大学	
3-3	PAHs と溶存有機物の分配挙動	72
	分担研究者 東條 安匡 国立大学法人 北海道大学	
3-4	PAHs の微生物分解と埋立層内 PAHs 挙動の長期予測	88
	分担研究者 東條 安匡 国立大学法人 北海道大学	
第 4 章	埋立地シミュレーターへの地球化学モデルの結合と重金属類の長期挙動予測	121
	分担研究者 東條 安匡 国立大学法人 北海道大学	
第 5 章	閉鎖後の形質変更が埋立層内のガス流動や安定化に与える影響	162
	分担研究者 東條 安匡 国立大学法人 北海道大学	
第 6 章	構造が異なる埋立地での埋立ガス成分及び温度の現場モニタリング	188
	分担研究者 吉田 英樹 国立大学法人 室蘭工業大学	
第 7 章	完了を迎えた廃棄物処分場の現場調査およびヒアリング	208
	分担研究者 吉田 英樹 国立大学法人 室蘭工業大学	

第8章 成果のまとめと期待される効果……………233

研究代表者 島岡 隆行 国立大学法人 九州大学
分担研究者 東條 安匡 国立大学法人 北海道大学
分担研究者 吉田 英樹 国立大学法人 室蘭工業大学
分担研究者 高橋 史武 国立大学法人 九州大学
分担研究者 小宮 哲平 国立大学法人 九州大学

- ・ 研究課題名 = 完了を迎えた廃棄物処分場の安全保障のための有害物質長期動態シミュレーター
の開発
- ・ 研究番号 = (K2138)、K22078、K2357

- ・ 国庫補助金精算所要額 (円) = 27,866,000

- ・ 研究期間 (西暦) = 2009~2011

- ・ 代表研究者名 = 島岡 隆行 (国立大学法人 九州大学)

- ・ 共同研究者名 = 東條 安匡 (国立大学法人 北海道大学)、吉田 英樹 (国立大学法人 室蘭工業
大学)、高橋 史武 (国立大学法人 九州大学)、小宮 哲平 (国立大学法人 九州
大学)

- ・ 研究目的 (400字程度) =
埋立完了後の最終処分場については、処分場内に存在する各種物質が、埋立完了後から完
全な安定化 (土壌化) までの移行期間においてどのような消長を辿るのか不明である。特
に、有害化学物質と重金属に関しては、埋立完了後も埋立廃棄物中に残存し続け、その長
期的動態が科学的根拠を持って説明できず、最終処分場の安全・安心を担保する上での大
きな障害となっている。そこで本研究では、これまで申請者らが開発してきた処分場の数
値計算モデルを高度化し、特に有害化学物質と重金属の挙動に焦点を当て、それらの長
期的動態を予測する。本年度ではコンパートメントモデルの高度化を完了し、コンパート
メントモデルの統合化、シナリオベースによる埋立地内での有害性物質の長期挙動シミュ
レーションを実施する。

- ・ 研究方法 (800字程度) =
(1) コンパートメントモデルの高度化
腐食物質—重金属の錯体形成、錯体物の粘土鉱物や鉄酸化物への吸着挙動をモデル化し、
錯体形成に伴う埋立地内での挙動を記述する。腐食物質への多環芳香族炭化水素 (以下、
PAHs) の分配挙動については各相分配のパラメータをバッチ実験によって取得し、廃
棄物層内における PAHs の生物分解特性についても実験より分解速度定数を決定する。
これをもとに、より現実的な設定のもとに PAHs の長期動態を予測する

- (2) コンパートメントモデルの統合化とシナリオ設定解析
各コンパートメントモデルの統合化、特に重金属の長期動態予測に不可欠な液相化学種
と固相化学種の平衡関係を記述するには大規模な非線形連立方程式を練成、解析する必

要がある。地球化学モデル PHREEQC のライブラリ iPhreeqc を本埋立シミュレーターに連結することで、より一般的で信頼性のある埋立層内での重金属の長期予測を実現する。

(3) 閉鎖後の形質変更が埋立層内のガス流動や安定化に与える影響に関するシミュレーション

開発した現在の埋立地シミュレーターは1セルの Box モデルであり、埋立地内の一部と見なすことができる。したがって閉鎖後の埋立地における形質変更等の攪乱は、本セルの外部条件の変化等によって考慮することができる。そこで軸対象の2次元埋立層を対象に、埋立層の掘削等の形質変更が層内のガスの流れにどのような変化を与え、埋立地の有機物の安定化にどのような影響を及ぼすのか汎用有限要素法ソフトウェアを用いて予測し、検討する。

(4) 現場モニタリングの実施

準好気性埋立構造での環境条件における空間分布把握のため、埋立地のガス抜き管において深度別にガス成分およびガス温度分布をモニタリングし、埋立地内部での好氣的・嫌氣的反応の時空間的変動を検討する。また、跡地管理者へのヒアリング調査、跡地管理における有害物質の動態把握の必要性に関するヒアリングを実施し、本研究で開発中のシミュレーターの有効性を確認する。

・結果と考察（400字程度）＝

(1) コンパートメントモデルの高度化

腐食物質—重金属錯体の錯体形成、錯体物の粘土鉱物や鉄酸化物への吸着挙動、PAHsの分配定数などモデル化に必要なパラメータを実験的に得た（図-1～3）。特に PAHs の動態について 250 年間の予測計算したところ、シナリオによって埋立層内残存量に大きな差が現れた（図-4）。

(2) コンパートメントモデルの統合化とシナリオ設定解析

地球化学モデル PHREEQC のライブラリ iPhreeqc を本埋立シミュレーターに連結し、1セル型の統合化シミュレーターを作成した（図-5、6）。埋立物を焼却灰（底灰）のみとし、対象金属元素を Al、Cd、Cu、Fe、Mn、Pb、Zn、Ca、K、Mg、Na、Si として微生物反応等の有機化合物の動態を含めて 100 年間の長期動態を計算したところ、pH の低下による微生物活動の活発化によって酸発酵からメタン発酵へと推移し（図-7）、生成した CO₂ によって金属元素は酸化物もしくは水酸化物から炭酸塩に変化した（図-8）。以上より、埋立層内での有機物分解挙動と併せて無機系の元素の挙動も再現することに成功した。

(3) 閉鎖後の形質変更が埋立層内のガス流動や安定化に与える影響に関するシミュレーション

埋立地のガス流動を中心に、熱移動や有機物分解等の諸現象を定式化し、埋立層の一部が鉛直方向に掘削された場合等の攪乱が層内に与える影響を検討した（図-9）。掘削前は全層にわたって嫌気性雰囲気（酸素分圧 0%）であったものが、鉛直掘削を行うことによりガス流動が変化し、鉛直掘削の無い場合と比較して内部への酸素侵入がより早く進行していることが示唆された（図-10）。中央部に鉛直掘削をしても時間経過に伴う層内雰囲気の変化は顕著に現れず、埋立層の構造によって掘削等の形質変更の影響が大きく異なることを示している。

(4) 準好気性構造等の廃棄物埋立地における埋立ガス成分及び温度の現場モニタリング

現場モニタリングによって、準好気性構造を持つ埋立地や海面埋立地ではガス組成が複雑な時空間的变化を持つことを明らかにした（図-11～12）。このモニタリング結果によって、環境条件の空間分布がきわめて大きいとするシミュレーション結果と同様の傾向を確認できた。

・結論（400字程度）＝

コンパートメントモデルを高度化し、地球化学モデル PHREEQC のライブラリ iPhreeqc を埋立シミュレーターに連結することで重金属等の地球化学的形態変化、微生物反応および有機化合物の長期動態変化を統合的にシミュレーションすることが出来た。層内の有機物分解の期間に発生する CO_2 により酸化物態もしくは水酸化物態から炭酸塩態へと変化してゆく過程を再現でき、より一般的で信頼性のある埋立層内での重金属の長期予測を実現することに成功した。上記の埋立シミュレーターの与条件となる埋立層内雰囲気の長期的な変遷シナリオを検討し、形質変更が及ぼす影響は埋立地の層構造に強く依存すること、ガス流動を加速させるような構造であれば形質変更の影響が強く現れることを示した。また、現場モニタリングから環境条件の空間分布がきわめて大きいとするシミュレーション結果と同様の傾向を確認できた。以上より、埋立シミュレーターにおけるより現実的な長期シナリオ設定および長期動態シミュレーションが可能となった。廃棄物処分場の安全安心について周辺住民へのヒアリング結果から、本研究でのボーリング調査やシミュレーターが住民理解に一定の役割を果たせることを確認でき、本研究の成果が今後の廃棄物管理に有効に活用できることが期待される。

添付図表

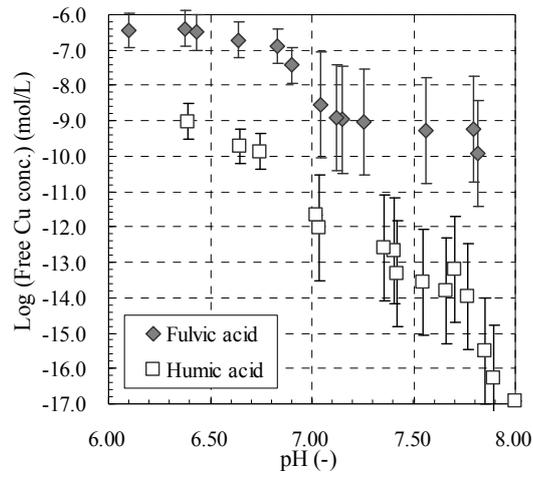


図-1 焼却灰由来腐食物質（フルボ酸、フミン酸）と銅の錯体形成能

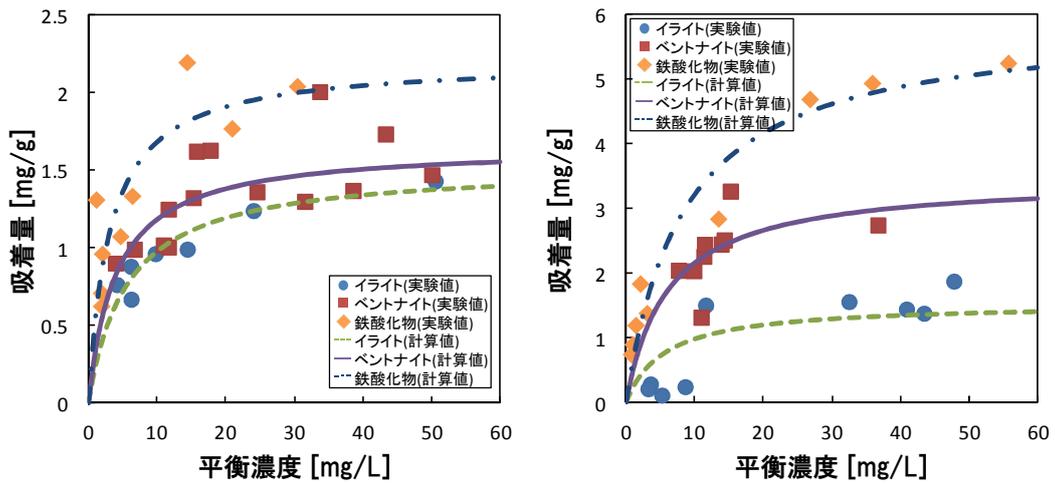


図-2 焼却灰由来フルボ酸の吸着挙動（左：フルボ酸のみ、右：フルボ酸と銅）

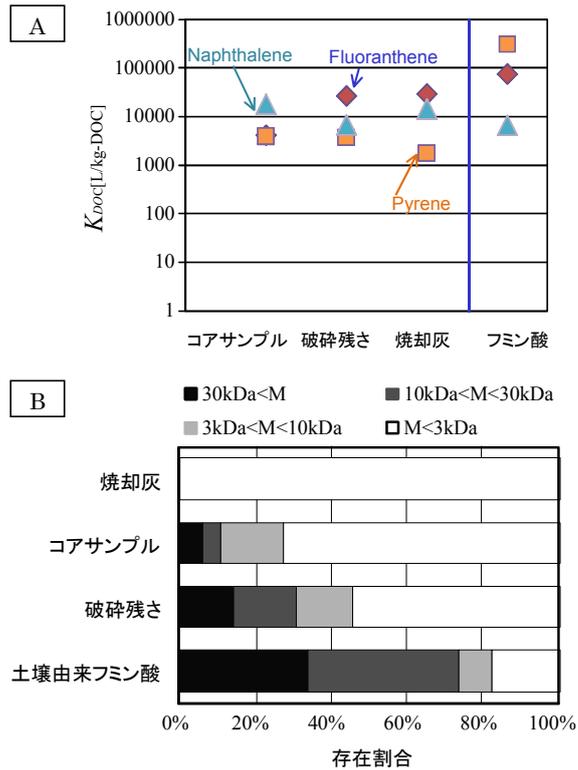


図-3 溶存有機物質 (DOC) の特性 (A : DOC への Naphthalene, Fluoranthene, Pyrene の分配係数、B : DOC の分子量画分)

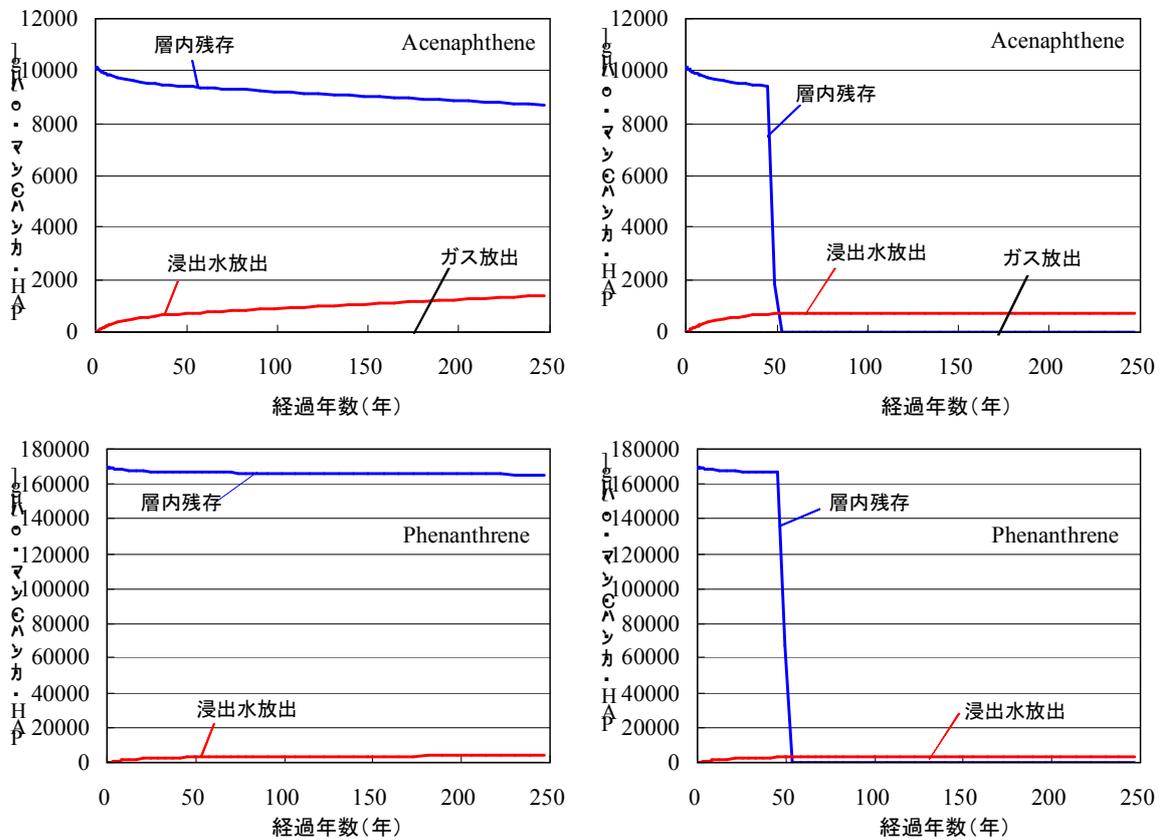


図-4 Acenaphthene、Phenanthrene の埋立層における残存量と放出量(250年間)

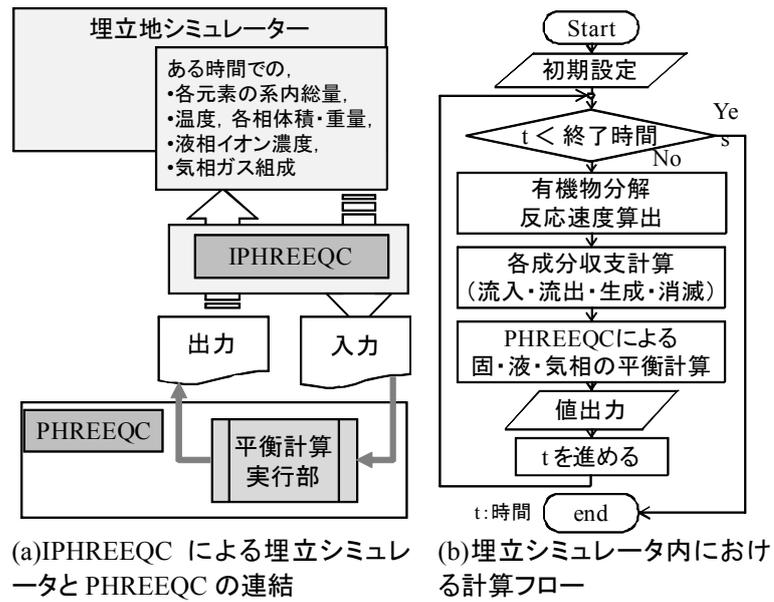


図-5 Geochemical model と埋立シミュレーターの連結と埋立シミュレーター内における計算の流れ

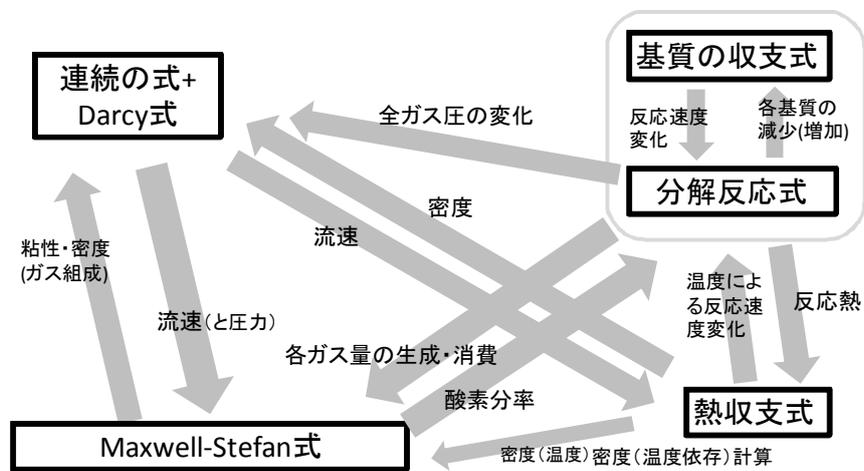


図-6 シミュレーションで考慮した式のつながり

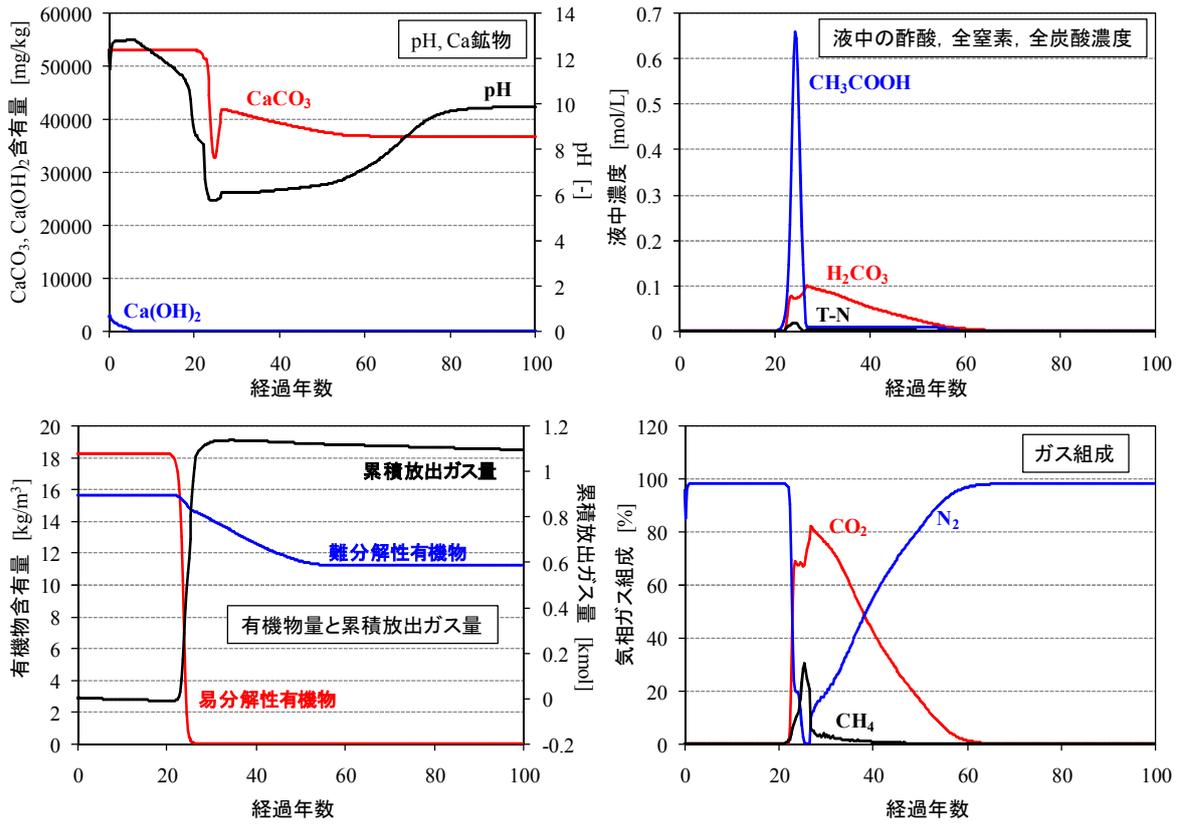


図-7 埋立地における pH, 液相成分, 固相有機物, ガス組成の経時変化 (100 年間)

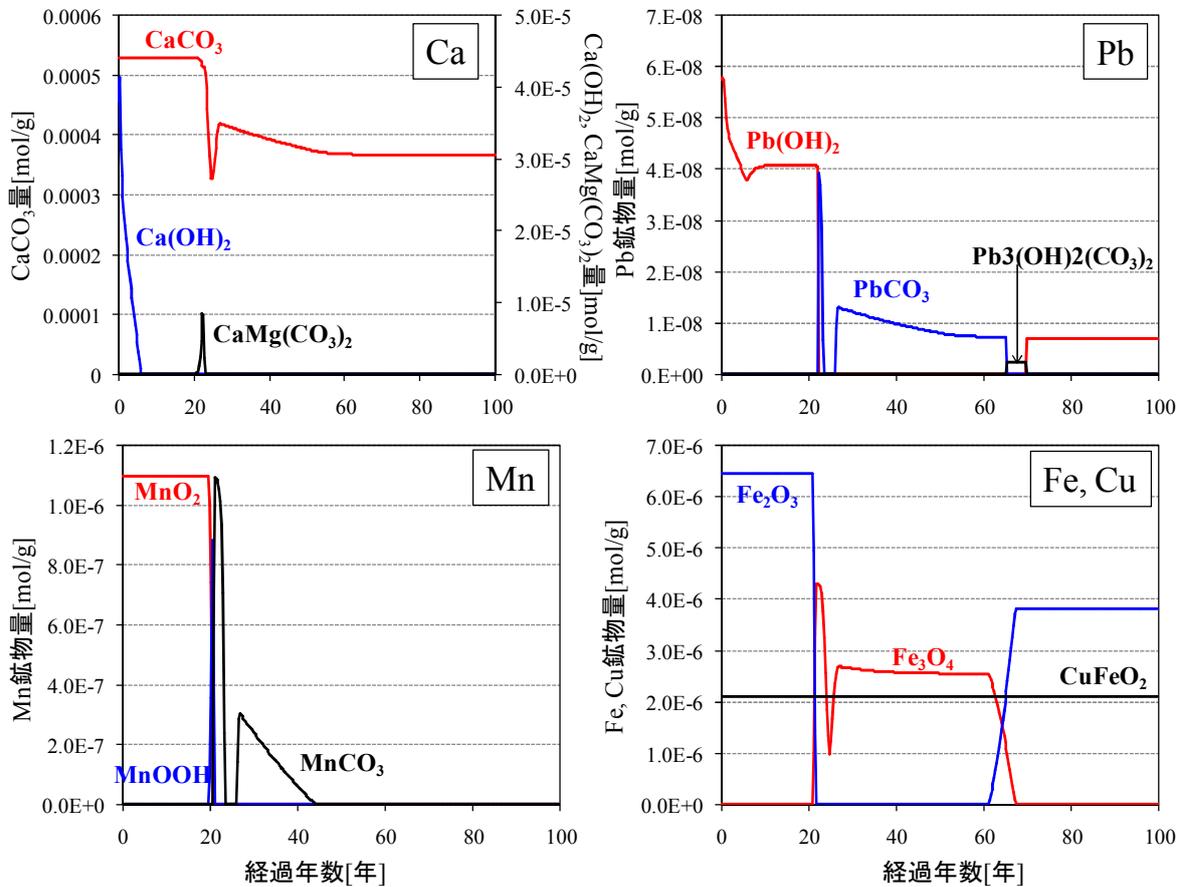


図-8 IPHREEQC と連結した埋立シミュレータでの金属類の化合形態の変化

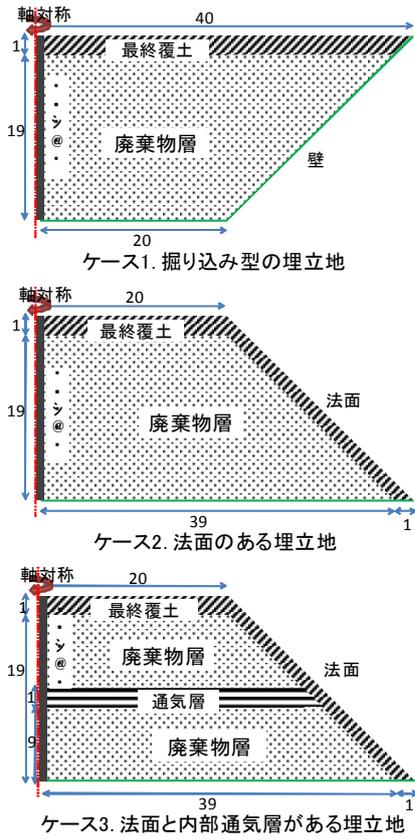


図-9 埋立地構造の設定

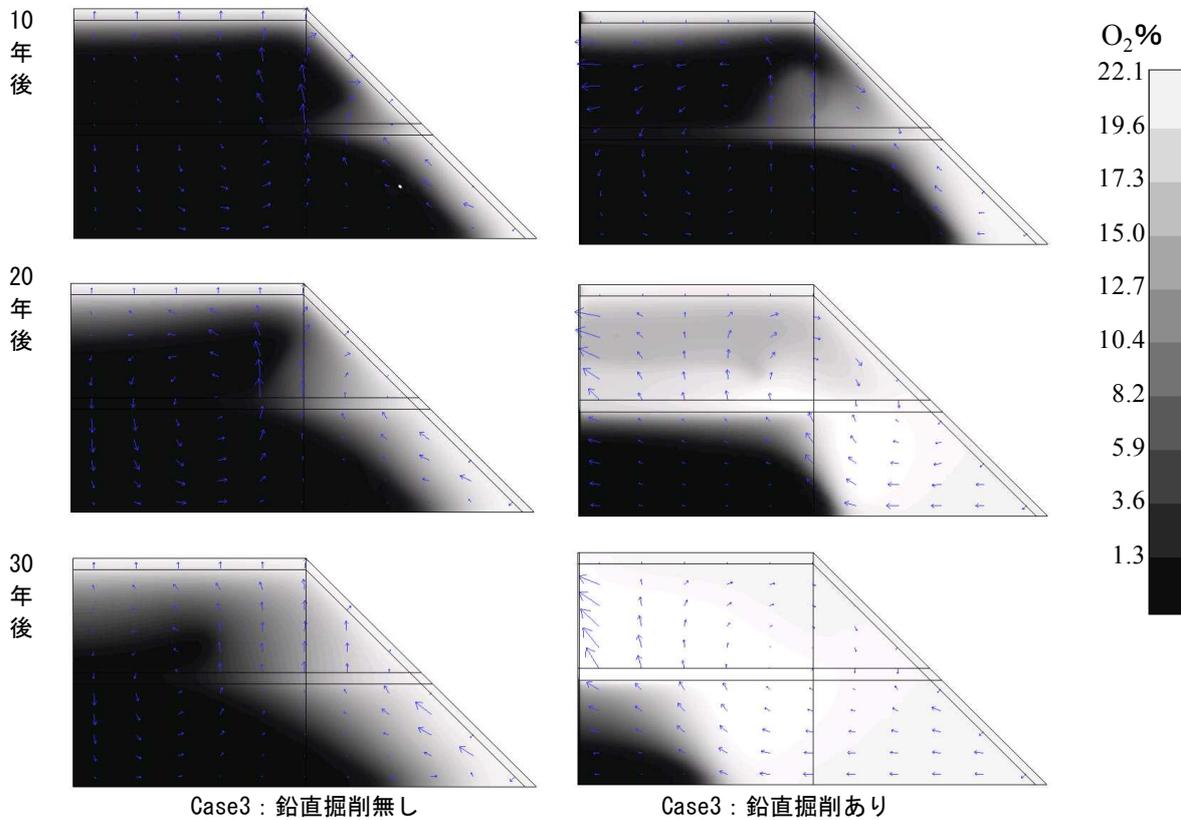


図-10 法面と内部通気層がある場合での層内雰囲気の変化（酸素濃度と酸素流速）

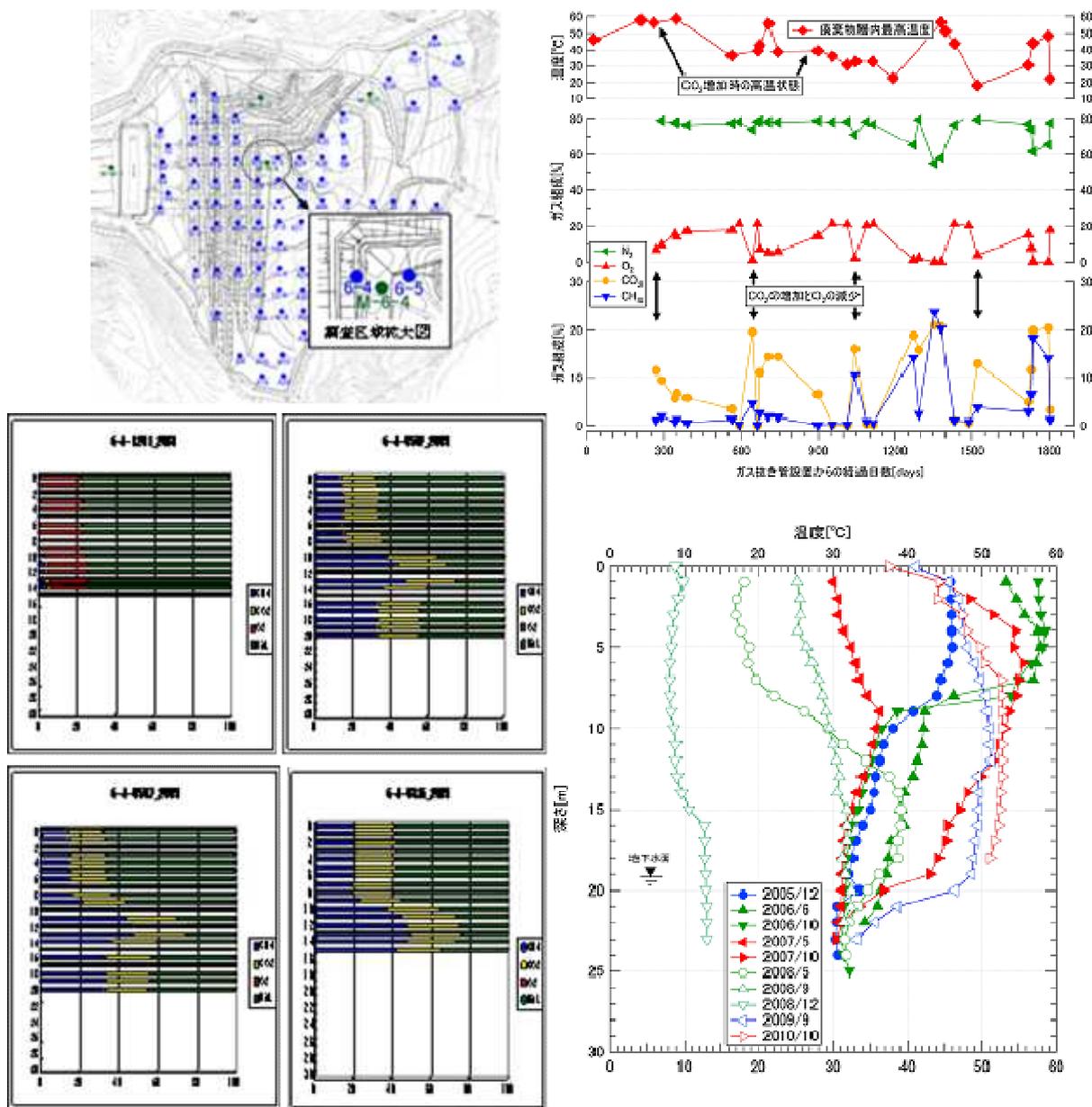


図-11 現場モニタリング①ー埋立が完了した埋立地のガス成分組成およびガス温度分布

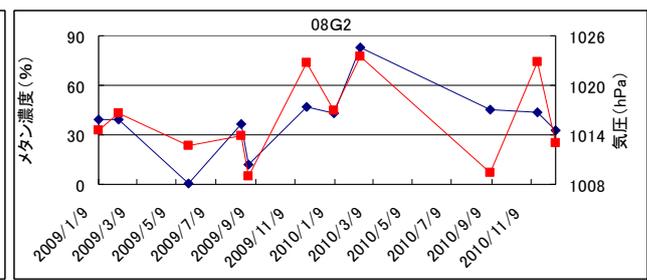
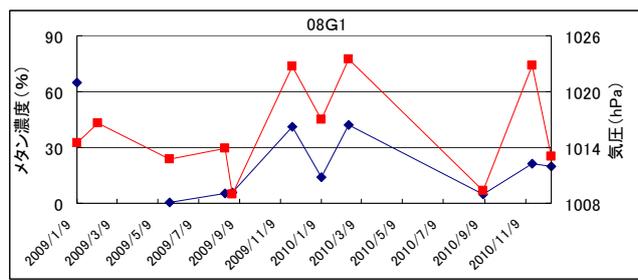
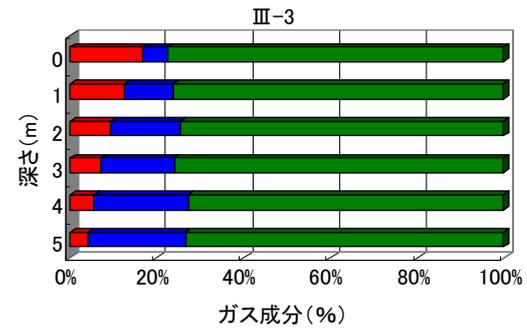
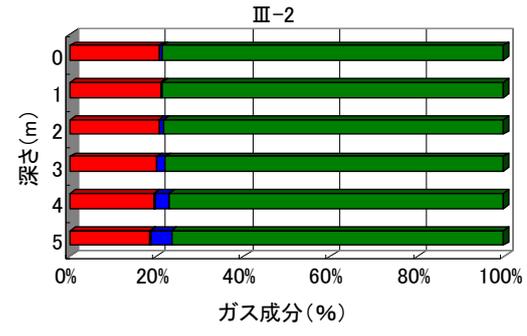
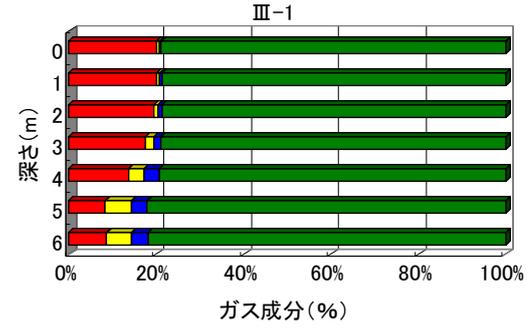
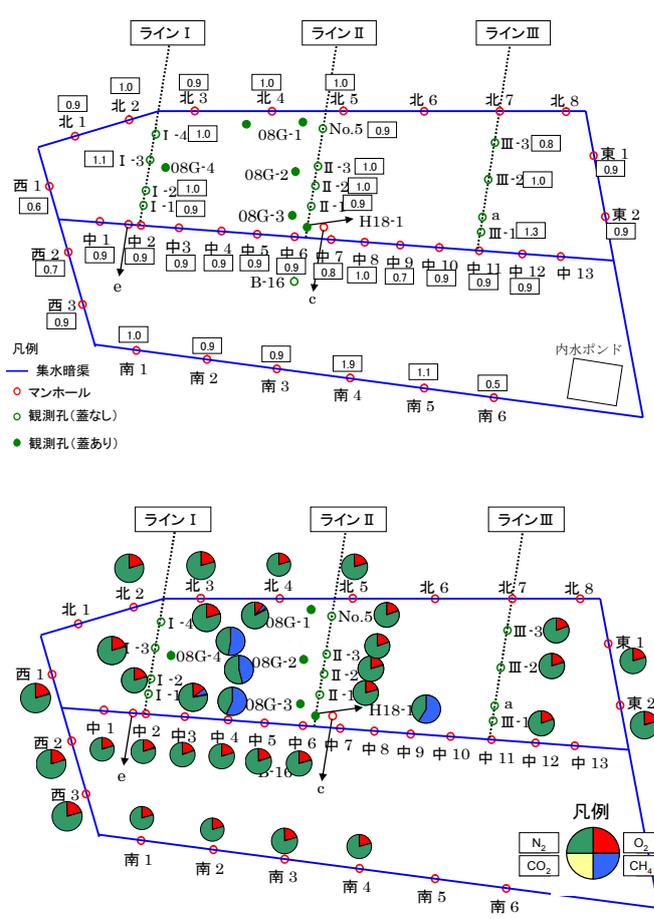


図-12 現場モニタリング②—海面埋立地のガス成分組成

英語概要

- 研究課題名

A simulator for long-term behaviors of toxic pollutants to assess environmental stability and safety of a wastes landfill site in the post-service phase

- 研究代表者名及び所属

代表研究者 = Takayuki Shimaoka (Kyushu University)

共同研究者 = Yasumasa Tojo (Hokkaido University), Hideki Yoshida (Muroran Institute of Technology), Fumitake Takahashi (Kyushu University), Teppei Komiya (Kyushu University)

- 要旨 (200 語程度)

To develop a simulator for long-term behaviors of toxic pollutants in order to assess environmental stability and safety of a wastes landfill site in the post-service phase, three compartment models were developed on the basis of experimental results: heavy metal complexation by humic substances, long-term behaviors of PAHs involving equilibrium distribution to residual organic matters, and gas and heat transportation in a landfill site. In addition, on-site monitoring of gas composition and gas temperature distribution were conducted in some landfill sites. Geochemical simulation model was incorporated into a one-cell type gas/liquid/heat transfer model. Scenario events were analyzed based on the results of 2-D gas/heat/water transfer model simulation. Long-term behavior simulation of toxic substances in a landfill body was simulated using the developed model based on some scenarios. Hearing to citizens about the environmental safety of a landfill site indicated the necessity of scientific explanation about landfill safety, which can be supported by the simulator developed in this study.

- キーワード (5 語以内)

Landfill site, Pollutant, Environmental stability, Long-term, Simulation

第2章 埋立焼却灰の物理的・化学的性状

研究代表者 島岡 隆行 (九州大学)

分担研究者 高橋 史武 (九州大学)

分担研究者 小宮 哲平 (九州大学)

2.1 背景および目的

埋め立てられた廃棄物は様々な物理的、化学的、生物学的、鉱物学的反応を経て、その性状を変化させていく。よって埋立地内部では炭素、窒素、酸素、カルシウムと言った主要元素のみならず重金属や有害性有機化合物も様々な反応を受け、その挙動は極めて複雑である。それゆえに本研究ではこれらの複雑な挙動をモデル化することで、埋立地内部の有害性物質（重金属および有害性有機物）の長期挙動を明らかにするとともに、埋立地の安定化を科学的根拠に基づいて評価することを狙っている。

本研究で開発するシミュレーターは様々なモデルを高度化、統合化したものであり、極めて多くのパラメータを不可避免的に使わざるを得ない。これらのパラメータの信頼性評価には実測、分析によって得られたデータが不可欠である。そこで本章では埋め立てられた焼却灰を対象にその物理的、化学的性状を分析し、統合化モデルのキャリブレーションのためのデータベースを提供することを目的とする。

2.2 F市埋立地の概要

ボーリング調査を実施したF市埋立地に関する概要を以下に記す。

- ・総面積：380,000 m²
- ・埋立面積：180,000 m²
- ・埋立容量：2,380,000 t
- ・埋立開始：平成8年4月

F市埋立地は管理型の一般廃棄物最終処分場であり、埋立容量が大きく埋立が長期に渡るため、全体を4区間に分けて下流側から順次埋立を行っている。埋立対象廃棄物は焼却残渣及び破碎不燃物が主体である。破碎不燃物に関しては不燃性一般廃棄物と一部持込による産業廃棄物がある。底部には栗石により巻き立てられた有孔管の幹線及び支線を設置し、また鉛直方向及び法面にも栗石で巻き立てた有孔管を設置し、準好気性埋立構造をとっている。ごみ



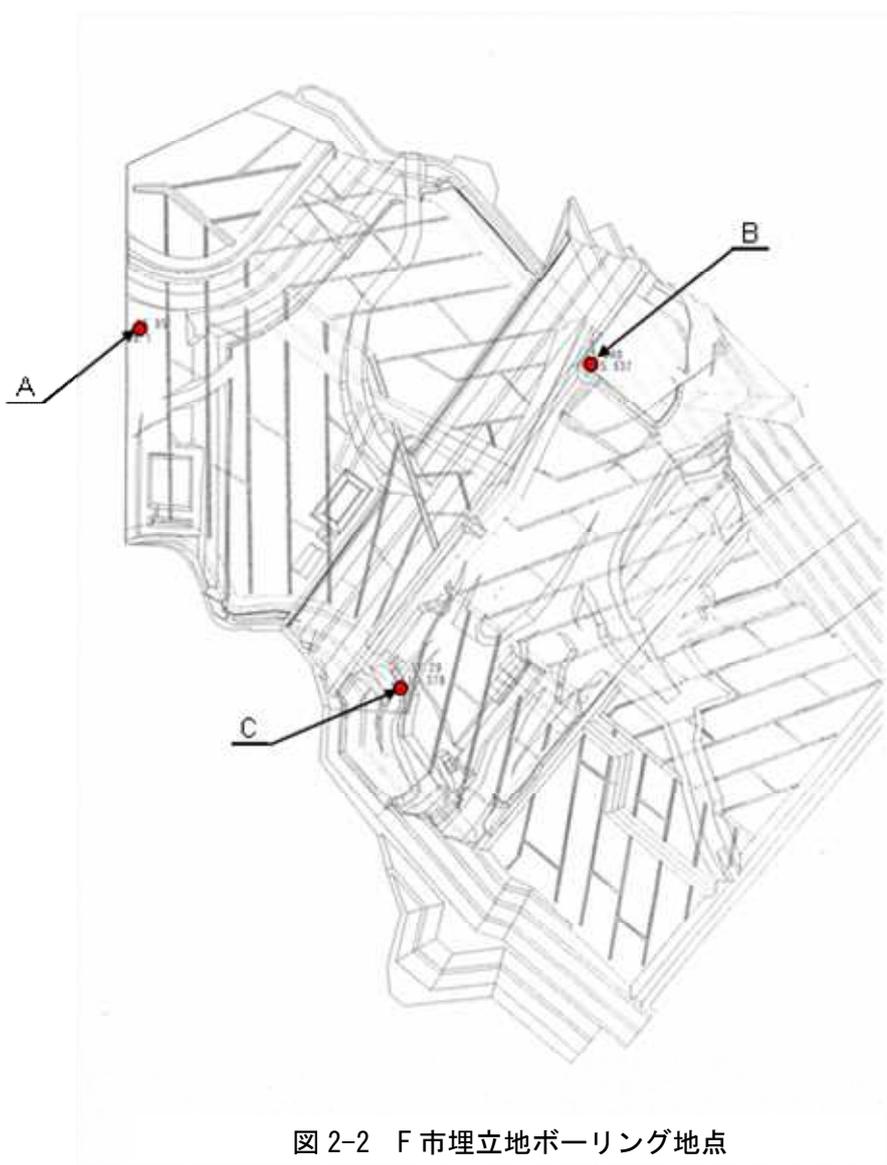
図 2-1 F 市埋立地の外観

の飛散や悪臭防止のため、即日覆土を実施し、埋立完了後の区画には2mの最終覆土を実施している。

2.3 ボーリング調査の概要

2.3.1 ボーリング地点

F市埋立地におけるボーリングは、主に焼却残渣が埋め立てられている地点を選出し、3地点（A、B、C地点）で実施した。F市埋立地におけるボーリング地点を図2-2に示す。



2.3.2 柱状図

A、B、C 地点に関してボーリング調査によって採取されたコアサンプルの柱状図作成を実施した。以下に各地点の柱状図を示す。

【A 地点】

A 地点はボーリング調査を表層から 7m 地点まで実施した。採取されたコアサンプルの写真を図 2-3 に示し、それをもとに作成した柱状図を表 2-1 に示す。



図 2-3 A 地点ボーリングコアサンプル

表 3-1 A 地点柱状図

試料深さ(m)	試料重さ(kg)	臭気強度	臭気	廃棄物組成	表面の特徴	含水状態	その他観察
0-1					no data(最終覆度)		
1-2					no data(最終覆度)		
2-3	未記入	未記入	灰臭	廃棄物	未記入	未記入	一部覆土有り
3-4	13.8	0	なし	焼却灰	深緑→黄土→黄緑	高い(水分多い)	一部覆土有り
4-5	13.15	1	灰臭	焼却灰	灰色(一部緑や青)	高い(水分多い)	なし
5-6	11.3	未記入	不燃物臭	焼却灰	灰色	高い(水分多い)	不燃物有り
6-7	12.05	未記入	不燃物臭	焼却灰	灰(一部緑から濃灰)	中程度	不燃物有り

【B地点】

B地点はボーリング調査を表層から17m地点まで実施した。採取されたコアサンプルの写真を図2-4に示し、それをもとに作成した柱状図を表2-2に示す。

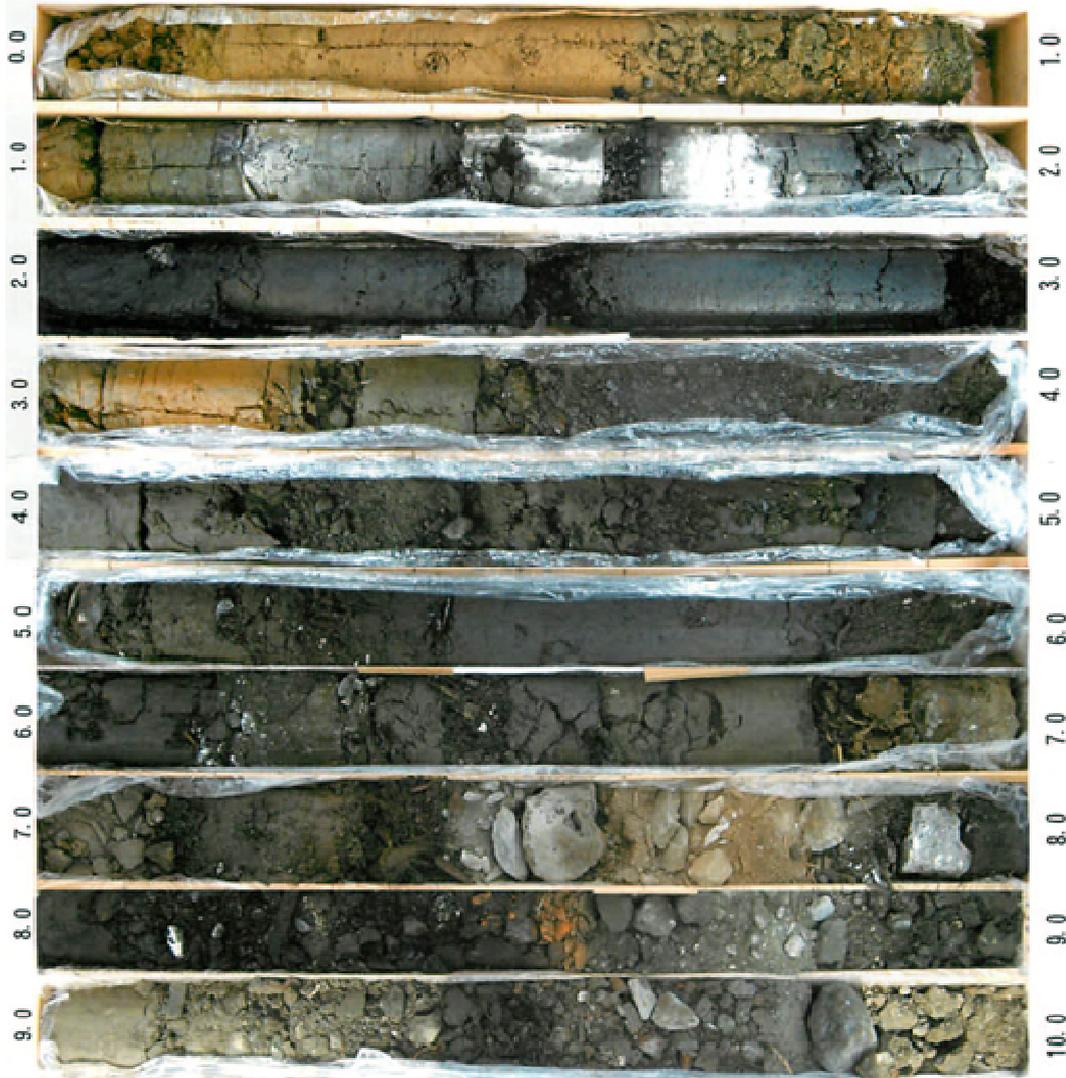


図2-4 B地点ボーリングコアサンプル

表3-2 地点柱状図

試料深さ(m)	試料重さ(kg)	臭気強度	臭気	廃棄物組成	表面の特徴	含水状態	その他観察
0-1					no data(最終覆度)		
1-2	未記入	未記入	硫黄臭	焼却灰	黄黒→黒、一部石灰色	高い	飛灰が散見
2-3	未記入	未記入	硫黄臭	焼却灰	黒、一部石灰色	高い	飛灰が散見
3-4	未記入	未記入	3→不燃物	焼却灰	様々な層が混在、黒→茶→緑	高い	一部覆土
4-5	未記入	未記入	不燃物	焼却灰	緑色(クロム?)	中程度	不燃破砕物多、単純層
5-6	未記入	未記入	不燃物	焼却灰	茶→灰	中程度	不燃破砕物多、単純層
6-7	14.55	未記入	未記入	焼却灰	大部分茶色	高め	不燃破砕物多、単純層
7-8	10.85	未記入	不燃物	焼却灰主体	目視で4つの層を確認、灰色主体	低→高→低	混合層、含水状態に差
8-9	14.95	未記入	不燃物	焼却灰主体	目視で2つの層を確認、濃灰→灰	中程度→低	混合層、含水状態に差
9-10	14.95	未記入	未記入	焼却灰主体	灰→濃灰→灰	やや高い	混合層、含水状態は一定
10-11	14.6	未記入	どぶ臭→焼臭	焼却灰主体	目視で5つの層、濃灰→灰→白→灰	中程度→低	多数、途中飛灰?
11-12	15.05	未記入	焼臭	焼却灰主体	目視で4つの層、灰色	やや低い	一部覆土、不燃物が多い
12-13	12.65	未記入	未記入	不燃+焼却灰	目視で4つの層、黒→灰	高→中程度	刺激臭や汚泥臭を確認
13-14	12.1	未記入	不燃物	焼却灰主体	目視で5つの層、	中程度→高→中程度	不燃物が多い
14-15	13.3	未記入	腐乱集	焼却灰主体	灰→黄土→灰	中程度	一部覆度
15-16	12.95	未記入	未記入	焼却、不燃等	様々な総が混在、目視で区別つかず	高→低→中程度	判別不可能
16-17	未記入	未記入	未記入	未記入	未記入	未記入	未記入

【C 地点】

C 地点はボーリング調査を表層から 9m 地点まで実施した。採取されたコアサンプルの写真を図 2-5 に示し、それをもとに作成した柱状図を表 2-3 に示す。



図 2-5 C 地点ボーリングコアサンプル

表 3-3 地点柱状図

試料深さ(m)	試料重さ(kg)	臭気強度	臭気	廃棄物組成	表面の特徴	含水状態	その他観察
0-1					no data(最終覆土)		
1-2	10.6	0	未記入	2	未記入	乾燥	覆土→焼却灰層
2-3	8.35	0	未記入	未記入	黒い	高い(飛灰)	木屑、一部覆土
3-4	7.7	未記入	未記入	未記入	なし	乾燥	焼却灰の塊(固化)、破砕物
4-5	14.6	3	3	2	なし	中程度	覆土と焼却灰が混合
5-6	11.9	3	汚泥臭	2	やや緑がかっている	高い	非常に硬い灰が混在
6-7	11.45	3	臭気→無臭	未記入	未記入	湿潤	即日覆土有り
7-8	16.7	未記入	未記入	未記入	未記入	未記入	未記入
8-9	7.25	未記入	未記入	未記入	未記入	未記入	未記入

2.3.3 試料名の一覧

A、B、C 地点それぞれのサンプリングしてきたコアサンプルの観察から深度方向に分類を行い、名前をつけた。分類した試料の一覧表を表 2-4 に示す。以降の分析では、分類を行った試料ごとに行った。

表 3-4 試料名一覧

No.	サンプル名称	採取ポイント(m)	埋立年度	経過年数 (H21/03現在)	備考
1	NKT-A-1	2.45m - 3.30m	H10/04	10年11ヶ月	H21/03/05 採取
2	NKT-A-2	3.60 - 4.50	H9/12	11年3ヶ月	
3	NKT-A-3	4.50 - 5.36	H9/05	11年10ヶ月	
4	NKT-A-4	5.36 - 6.29	H9/05	11年10ヶ月	H21/03/06 採取
5	NKT-A-5	6.29 - 6.84	H9/05	11年10ヶ月	
6	NKT-B-1	0.80m - 2.00m	H19/09	1年6ヶ月	H21/03/06 採取
7	NKT-B-2	2.00 - 3.05	H19/09	1年6ヶ月	
8	NKT-B-3	3.30 - 4.25	H19/05	1年10ヶ月	H21/03/07 採取
9	NKT-B-4	4.25 - 5.90	H19/04	1年11ヶ月	
10	NKT-B-5	5.90 - 7.45	H18/04	2年11ヶ月	H21/03/09 採取
11	NKT-B-6	7.45 - 8.50	H18/01	3年2ヶ月	
12	NKT-B-7	8.60 - 9.50	H18/01	3年2ヶ月	
13	NKT-B-8	9.50 - 11.4	H16/09	4年6ヶ月	H21/03/10 採取
14	NKT-B-9	11.4 - 12.3	H16/03	5年	H21/03/11 採取
15	NKT-B-10	12.3 - 12.8	H16/01	5年2ヶ月	
16	NKT-B-11	12.8 - 14.2	H15/09	5年6ヶ月	
17	NKT-B-12	14.2 - 15.3	H15/01	6年2ヶ月	
18	NKT-B-13	15.3 - 17.0	H15/01	6年2ヶ月	
19	NKT-C-1	0m - 0.69m	H20/09	6ヶ月	H21/03/04 採取
20	NKT-C-2	0.69 - 2.00	H20/09	6ヶ月	
21	NKT-C-3	2.00 - 3.00	H20/09	6ヶ月	
22	NKT-C-4	3.00 - 3.56	H20/09	6ヶ月	
23	NKT-C-5	3.76 - 5.00	H19/01	2年2ヶ月	
24	NKT-C-6	5.00 - 6.00	H17/07	3年8ヶ月	H21/03/05 採取
25	NKT-C-7	6.00 - 7.00	H16/04	4年11ヶ月	
26	NKT-C-8	7.00 - 8.18	H16/04	4年11ヶ月	
27	NKT-C-9	8.18 - 9.00	H15/12	5年3ヶ月	

2.4 各サンプリング地点における試料の初期性状

2.4.1 見かけ密度

ボーリング調査により採取されたコアサンプルは、直径 10cm の円柱状の形で採取した。採取したコアサンプルは 1m ごとに質量を測定し、各サンプリング地点でのみかけ密度を算出した。見かけ密度の測定結果を図 2-6 に示す。この結果より、埋立地内のみかけ密度は $1 \text{ g/cm}^3 \sim 2 \text{ g/cm}^3$ 程度であることが確認された。いずれの地点においても、深さ方向に目立った傾向は見られなかった。見かけ密度のばらつきは、埋立廃棄物の性状の違いによるものと考えられる。

2.4.2 含水率

ボーリング調査で得られた各サンプルは、埋立地から搬送後に直ちに含水率を測定した。測定結果を図 2-7 に示す。測定結果より埋立地内のごみの含水率は 10%~25% と幅を持つことが確認された。深度方向について含水率変化を見たところ、深度方向で含水率の明確な傾向は確認されなかった。含水率のばらつきは見かけ密度と同様に深度による影響よりも、埋立廃棄物の性状による違いが大きいと考えられる。見かけ密度と、含水率の深さ方向で形状が似ていた（特に C 地点）ことから、みかけ密度は含水率に影響されることが示唆された。

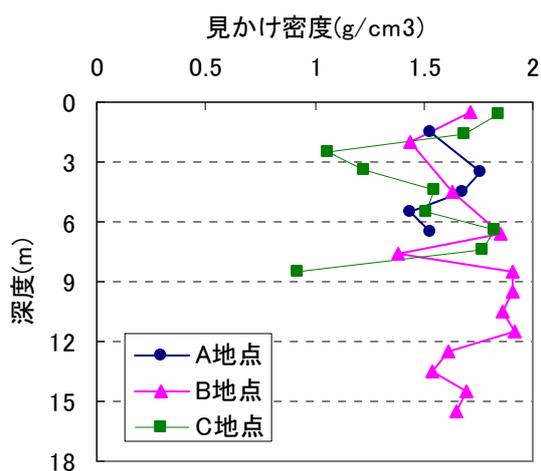


図 2-6 見かけ密度の深度別変化

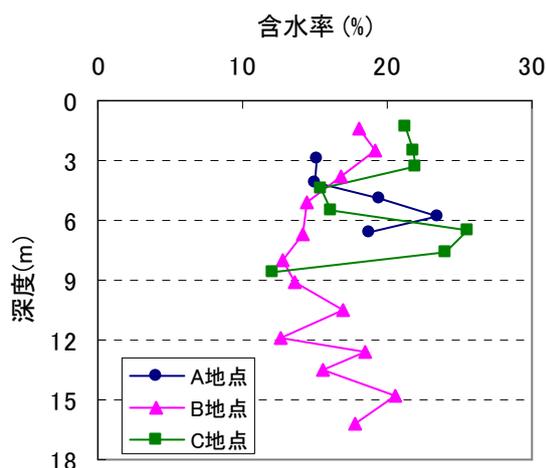


図 2-7 含水率の深度別変化

2.4.3 強熱減量

強熱減量とは、主にサンプル中に含まれる有機物の量を指す。強熱減量の測定方法は、乾燥試料を磁皿に入れて、マッフル炉に投入し 800°C で二時間加熱し、過熱後の質量の減少量から算出する。各試料の強熱減量の測定結果を図 2-8 に記す。強熱減量は、概ね 10% 以下の値を示していることが分かる。A 地点に関しては、埋立地の深度方向が深くなるほど強熱減量の値は増加する傾向を示した。一方で C 地点に関しては、埋立地の深度方向が深くなるほど強熱減量の値は減少するという傾向を示した。B 地点では深さ方向で一定の傾向は確認されなかった。

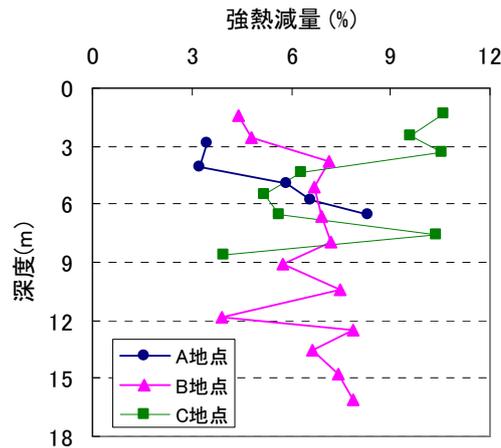


図 2-8 強熱減量の深度別変化

2.4.4 蛍光 X 線分析 (XRF) による元素含有量測定

2.4.4.1 試料準備

埋立地から採取してきたサンプルは凍結乾燥機を用いて水分を除去した。乾燥後のサンプルを振動ミルに 10 分掛けることにより粉砕させ、サンプルを粉末状にした。振動ミルで粉砕したサンプルを塩化ビニル製のリングに一様に入れた後、加圧成型して分析用のタブレット試料を作成した。

2.4.4.2 XRF 測定結果

各サンプルの XRF 測定結果を表 2-5~3-7 に示し、深度方向の各成分の分布を示したものを図 2-9~3-15 に示す。主要元素は Si、Al、Ca、Fe であり、全体の 75~85%を占めている。特に Si の含有量がいずれのサンプルに関しても最も多く、45~60%近く存在している。A 地点においては、Si、Al は深度が深くなるにつれて減少し、Ca、Fe は増加する傾向が見られた。その他の B 地点、C 地点における主要元素に関しては、いずれもばらつきが大きく、深度方向に顕著な傾向は見られなかった。

Cl に関しては、A 地点において深度が大きくなるにつれて、塩素含有量が増加する傾向が確認された。よって A 地点では塩素の洗い流しが埋立地表層から進行していることが示唆された。A 地点において、この傾向が顕著に現れた要因としては、B 地点、C 地点に比べて埋立経過年数が長いことによって、雨水浸透による溶出が進行したことが原因に挙げられる。その他には、A 地点の埋立が短期間（1 年間程度）で行われているのに対して、B 地点、C 地点では、埋立期間が長期間（5 年間、6 年間程度）になっている。さらに埋立期間中に埋立をされていない期間が 2 年近くあることもあり、たとえ深度の大きい地点の焼却灰でも、雨水浸透による溶出が進みやすい時期が長く存在している。これより B 地点、C 地点では深度方向で明確な塩素含有量の分布が見られなかったと考えられる。その他の可溶成分である Na、K はばらつきが大きく、顕著な傾向は見られなかった。

表 3-5 A 地点の蛍光 X 線分析結果

	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
SiO ₂ (%)	59.21	59.28	54.10	48.33	45.33
Al ₂ O ₃	16.15	16.57	16.69	13.22	11.98
CaO	5.33	4.69	6.87	10.18	16.17
Fe ₂ O ₃	5.17	5.57	5.91	6.30	9.24
TiO ₂	0.81	0.81	0.93	0.90	1.16
MgO	3.00	3.22	3.35	3.03	3.07
Na ₂ O	2.49	2.39	2.14	3.28	3.54
K ₂ O	3.42	3.38	2.81	2.00	1.33
P ₂ O ₅	0.36	0.32	0.49	7.01	1.21
S	0.12	0.04	0.14	0.33	0.27
Zn	0.10	0.04	0.11	0.30	0.23
MnO	0.09	0.11	0.13	0.12	0.14
Pb	0.37	0.03	0.13	0.21	0.23
Cu	0.05	0.08	0.05	0.18	0.30
H ₂ O	3.45	3.25	5.88	6.57	8.29
Cl (ppm)	328	337	798	1517	2895
Ba	597	693	665	716	1219
V	115	115	116	76	58
Sn	88	57	95	276	202
Cr	86	69	140	221	420
Ni	31	28	47	56	153
Sb	34	25	35	111	89
Cd	9	2	5	25	8

表 3-6 B 地点の蛍光 X 線分析結果

	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8
SiO ₂ (%)	52.09	56.36	47.24	52.59	57.28	54.88	56.16	47.54
Al ₂ O ₃	11.16	12.71	12.79	11.87	11.35	12.12	11.95	11.73
CaO	13.29	8.92	15.05	11.76	10.15	12.03	10.57	15.47
FeO	4.49	4.74	5.39	4.74	4.33	3.48	4.6	6
TiO ₂	0.62	0.68	1.2	0.95	0.74	0.54	0.62	1.04
MgO	2.55	2.73	2.98	2.77	2.36	1.84	3.42	2.95
Na ₂ O	2.19	2.3	2.72	3.37	2.59	1.81	1.95	2.23
K ₂ O	2.95	3.27	2.48	2.6	2.44	2.8	2.86	2.34
P ₂ O ₅	0.2	0.25	0.89	0.61	0.32	0.18	0.22	0.79
S	5.65	2.78	0.54	0.48	0.66	2.68	1.32	1.28
Zn	0.04	0.06	0.25	0.32	0.13	0.03	0.06	0.18
MnO	0.13	0.11	0.13	0.31	0.13	0.08	0.10	0.12
Pb	0.02	0.02	0.25	0.12	0.08	0.02	0.02	0.05
Cu	0.01	0.01	0.12	0.08	0.06	0.02	0.04	0.11
H ₂ O	4.42	4.81	7.13	6.71	6.94	7.21	5.76	7.46
Cl (ppm)	162	674	5813	4828	2415	1372	1671	5052
Ba	606	588	758	824	640	592	613	704
V	108	113	96	87	79	64	82	86
Sn	0	32	115	203	47	7	25	100
Cr	45	66	331	176	132	39	104	233
Ni	29	28	89	75	167	31	75	71
Sb	25	28	94	101	46	3	24	60
Cd	0	1	10	4	4	0	1	6

	B-9	B-10	B-11	B-12	B-13
SiO ₂ (%)	58.74	61.46	52.46	44.79	44.37
Al ₂ O ₃	13.32	7.67	11.59	11.85	12.5
CaO	6.45	8.06	11.82	16.11	15.23
Fe ₂ O ₃	4.94	2.73	5.68	6.27	6.32
TiO ₂	0.75	0.29	0.85	1.22	1.17
MgO	3.2	1.4	2.58	2.74	2.86
Na ₂ O	3.34	6.42	3.83	3.69	3.62
K ₂ O	3.87	2.05	2.39	2.16	2.56
P ₂ O ₅	0.3	0.12	0.82	1.16	1.22
S	0.24	0.18	0.13	0.38	0.30
Zn	0.06	0.46	0.26	0.37	0.25
MnO	0.12	0.37	0.21	0.25	0.31
Pb	0.06	0.21	0.10	0.13	0.10
Cu	0.04	0.05	0.15	0.31	0.14
H ₂ O	3.89	7.86	6.66	7.44	7.85
Cl (ppm)	4906	3921	2598	8400	9531
Ba	659	1108	713	980	984
V	123	37	79	79	86
Sn	115	167	150	259	177
Cr	84	143	162	446	240
Ni	44	70	75	104	116
Sb	19	108	86	166	88
Cd	2	9	0	18	9

表 2-7 C 地点の蛍光 X 線分析結果

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
SiO ₂ (%)	40.25	43.21	39.68	52.97	50.19	50.50	35.62	56.62
Al ₂ O ₃	12.22	12.16	12.13	12.64	14.61	14.23	12.79	13.92
CaO	19.91	17.35	18.39	11.93	12.07	11.39	21.41	7.98
Fe ₂ O ₃	4.20	4.66	4.37	4.24	5.30	4.55	6.43	5.48
TiO ₂	1.50	1.23	1.39	0.92	1.10	1.03	1.71	0.93
MgO	2.98	3.27	2.97	2.99	3.24	3.19	3.19	2.95
Na ₂ O	2.91	3.31	3.74	2.83	2.79	3.48	2.48	3.04
K ₂ O	2.06	2.12	2.73	2.67	3.00	3.00	1.68	3.31
P ₂ O ₅	1.21	1.09	1.15	0.56	0.76	0.67	1.13	0.49
S	0.33	0.26	0.45	0.54	0.47	0.62	0.7047	0.2161
Zn	0.31	0.31	0.36	0.25	0.28	0.38	0.5824	0.182
MnO	0.14	0.12	0.11	0.33	0.15	0.13	0.16	0.15
Pb	0.10	0.14	0.13	0.09	0.07	0.09	0.1792	0.0839
Cu	0.25	0.26	0.20	0.12	0.10	0.07	0.2955	0.1394
H ₂ O	10.58	9.59	10.56	6.29	5.20	5.64	10.4	3.98
Cl (ppm)	7640	6694	14959	4238	4551	8024	9581	2984
Ba	850	699	887	672	780	798	783	764
V	73	83	79	84	105	98	86	115
Sn	368	190	258	127	142	181	275	204
Cr	377	398	485	174	207	156	400	145
Ni	154	135	135	56	47	137	125	56
Sb	98	83	128	68	101	144	234	90
Cd	8	5	17	11	17	30	38	7

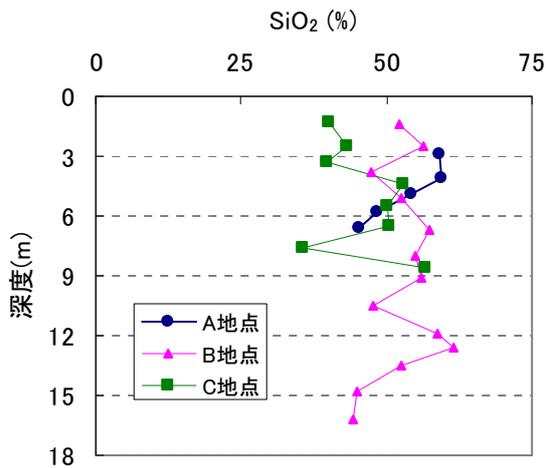


図 2-9 Si 含有量の深度別変化

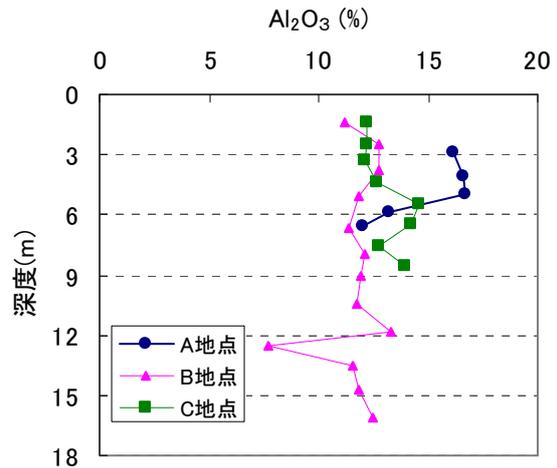


図 2-10 Al 含有量の深度別変化

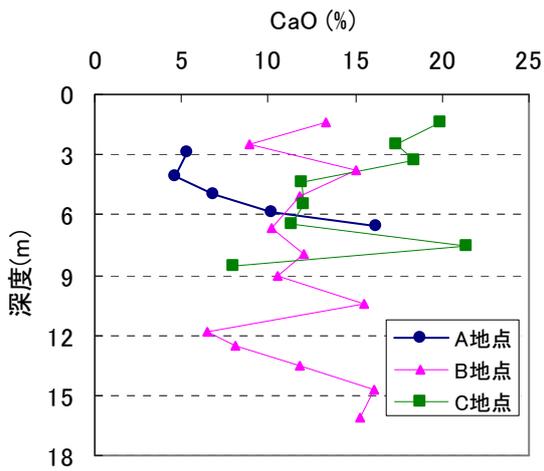


図 2-11 Ca 含有量の深度別変化

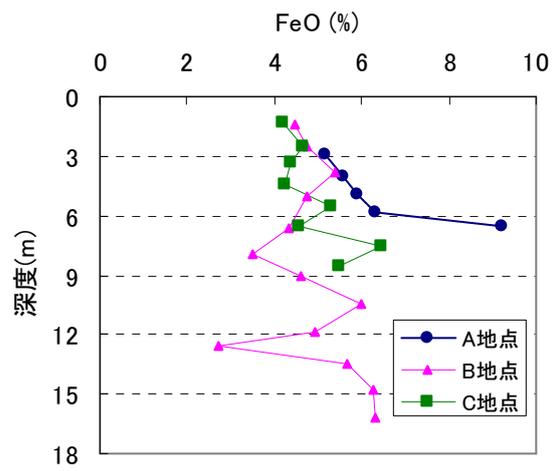


図 2-12 Fe 含有量の深度別変化

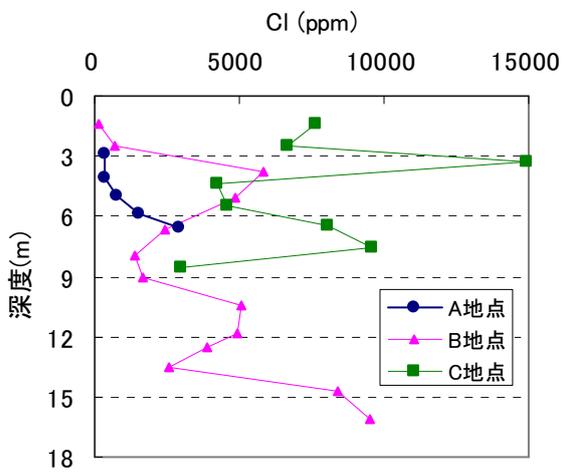


図 2-13 Cl 含有量の深度別変化

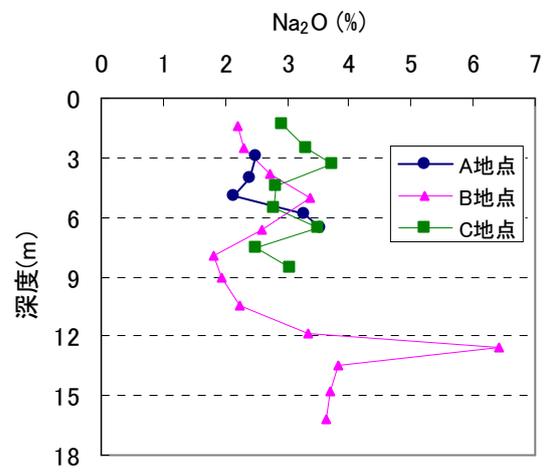


図 2-14 Na 含有量の深度別変化

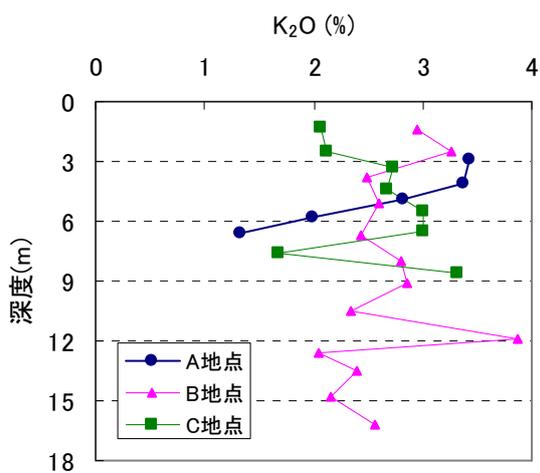


図 2-15 K 含有量の深度別変化

2.4.5 炭酸含有量

2.4.5.1 測定方法

サンプル中に含まれている炭酸含有量の測定方法は水酸化バリウム吸収法を用いて行った。

【試験手順】

- ①100mL の蒸留水が入った 300mL の三角フラスコに試料を 3g 程度入れ、約 1M の硫酸 25mL をガラス製のシリンジを用いて加えた後、注入口に取り付けたシリコンチューブをピンチコックで閉じて加熱し、発生した二酸化炭素を 0.047M の水酸化バリウム溶液を 80mL ずつ入れた 100mL の比色管 2 本を用いて吸収させる。加熱時間は沸騰してから 4 分とする。実験装置図を **図 2-16** に示す。
- ②2 本の比色管の吸収液をコニカルビーカーに合わせて移し、フェノールフタレイン指示薬を変色試薬として、0.2M 硫酸で滴定する。滴定する際に色の戻りが見られるため、最初に赤色が消えた時点を終点とする。硫酸の消費量を A とする。
- ③吸収を行っていない 0.047M の水酸化バリウム 40mL を測り、フェノールフタレイン指示薬を変色試薬として、0.2M の硫酸で滴定する。赤色が消えた時点を終点とする。硫酸の消費量を B とし、吸収を行っていない水酸化バリウム 160mL の硫酸消費量は 4B である。CO₂ 吸収を行う前と後に 0.047M の水酸化バリウム 160mL を滴定に消費する 0.2M 硫酸の量の差は (4B-A) である。
- ④標準検量線を作る。105 °C に設定した電気乾燥機で約 30 分間乾燥させた炭酸ナトリウム (Na₂CO₃) を標準試薬とする。計算により、炭酸ナトリウムは 9.43mmol-CO₂/g の炭酸を含有していることがわかるため、**表 2-8** に示す Na₂CO₃ の量を用いて①、②の実験を行い、検量線の X 軸の値を求める。
- ⑤検量線を用いて、④で得られた値から、焼却灰の炭酸含有量を算出する。この算出値から、通気前の焼却灰における炭酸含有量を引くことにより、炭酸化処理に伴う焼却灰の炭酸ガス吸収量が得られる。

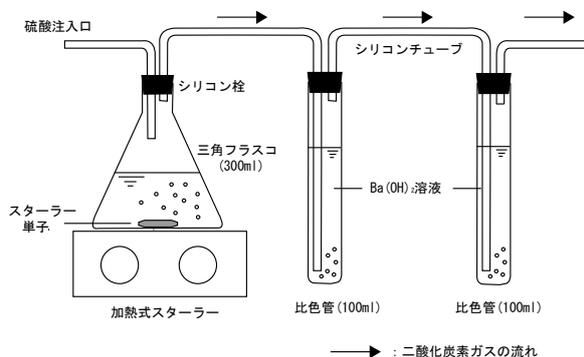


図 2-16 炭酸ガス吸収量測定装置の概略

表 2-8 使用した炭酸ナトリウム量

炭酸含有量 (mmol-CO ₂)	Na ₂ CO ₃ 量 (g)
0	0
1	0.106
2	0.212
3	0.318

2.4.5.2 測定結果

炭酸含有量を測定するために用いた検量線を図 2-17 に示す。決定係数 (R^2) は 0.9971 となり、良い直線性を得られた。埋立地から採取したサンプルの炭酸含有量の測定結果を図 2-18 に示す。C 地点は表層ほど炭酸含有量が大きく、深度が大きくなるにつれて炭酸含有量が小さくなる傾向を示した。この要因としては、表層からの大気中の二酸化炭素が侵入し、表層から二酸化炭素を吸収するためであると考えられる。B 地点に関しては、中層で最も炭酸含有量が高くなる傾向が見られた。B 地点同様に A 地点においても表層の炭酸含有量は他の深度と比較して小さい傾向を示した。

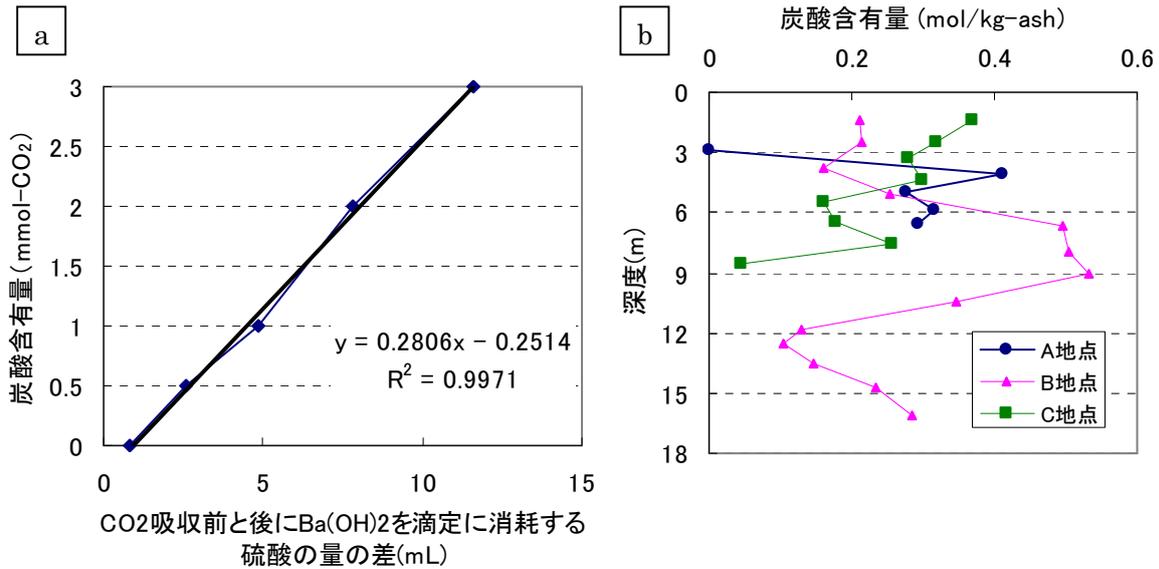


図 2-17 炭酸含有量測定での検量線(a)および炭酸含有量の深度別変化(b)

2.4.6 塩素含有量

ボーリング試料中の全塩素、可溶性塩素、難溶性塩素の測定を行った。塩素の分析は、硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法 (JIS A 1154) に準拠した。塩化物イオンはイオンクロマトグラフィーを用いて測定し、試料中の全塩素量および可溶性塩素量を求めた。また、難溶性塩素量は全塩素量から可溶性塩素量を差し引くことで算出した。

A~C 地点における採取試料中の塩素含有量を図 2-18 に示す。A 地点では表層の全塩素含有量が低く、底層で高くなる傾向が見られる。また、表層では可溶性塩素量が少なく、降雨により洗い出しを受けていると考えられる。底層で塩素量が大きくなっているが、これは上部から溶出、移動した塩素が原因であると考えられる。

一方、B および C 地点においては、深さ方向に対して塩素含有量にばらつきが見られた。これは、埋立方法に主に起因していると考えられる。A 地点は短期間で埋め立てられており、長い年月の間降雨に晒されていたのに対し、B および C 地点では埋立の間隔が長く、埋立完了後は時間があまり経過していない。よって、A 地点のように深さ方向に傾向が現れることがなかったと考えられる。

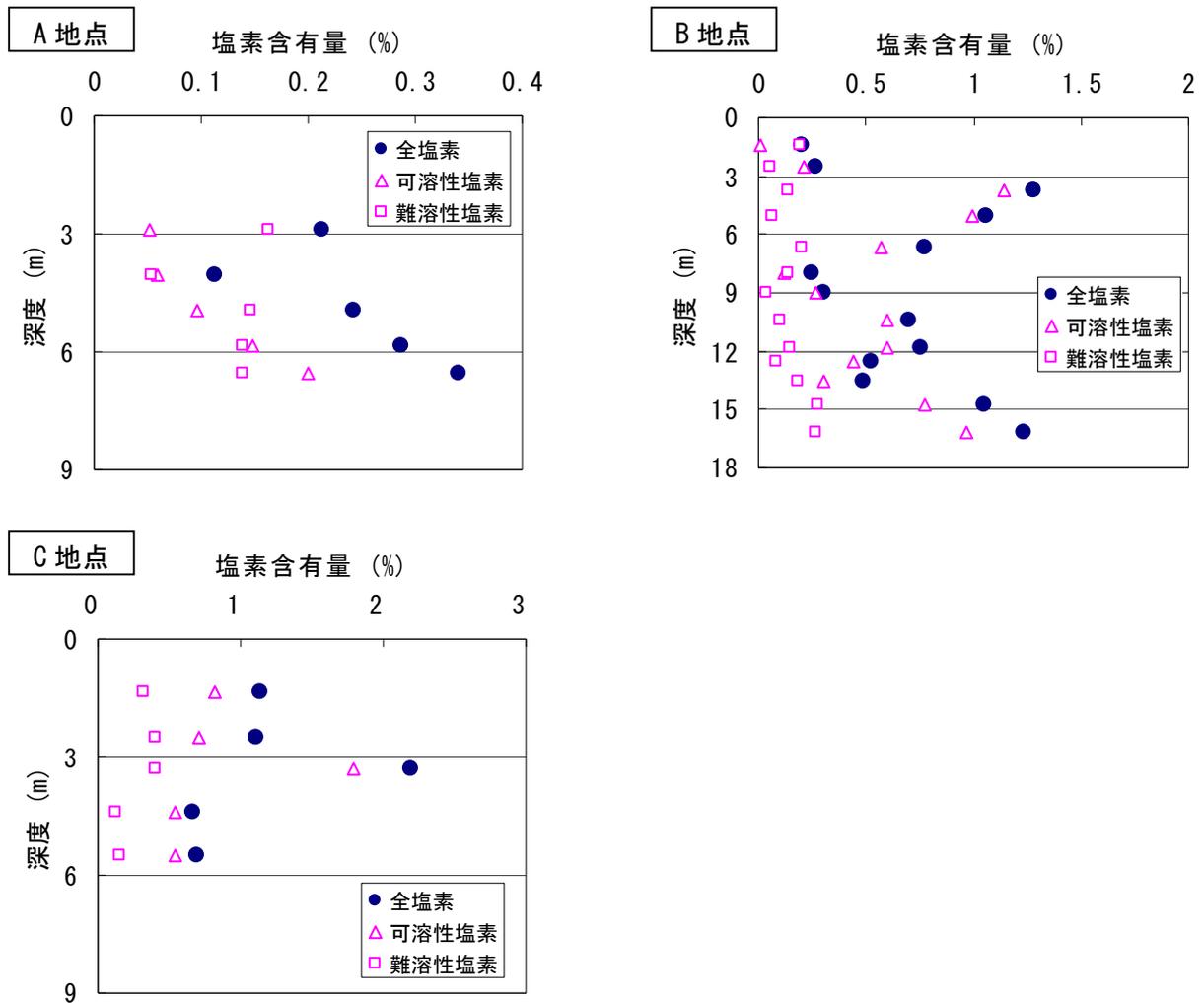


図 2-18 塩素含有量の深度別変化

2.4.7 CHN 含有量

2.4.7.1 分析方法

採取試料中の炭素(C)、水素(H)、窒素(N)の含有量は CHN コーダを用いて分析を行った。

2.4.7.2 分析結果

サンプリング A~C 地点の採取試料における CHN 含有量の測定結果を図 2-19 に示す。A 地点では表層ほど炭素の含有量が少なく、底層ほど含有量が大きくなる傾向が見られる。A 地点の表層付近では、有機炭素の分解が促進されたため炭酸含有量が他の深度より低くなったと考えられる。B、C 地点においては塩素含有量で述べたように、埋立完了後からの経過時間が短い。よって、深さ方向において CHN 含有量に明確な傾向は見られなかった。

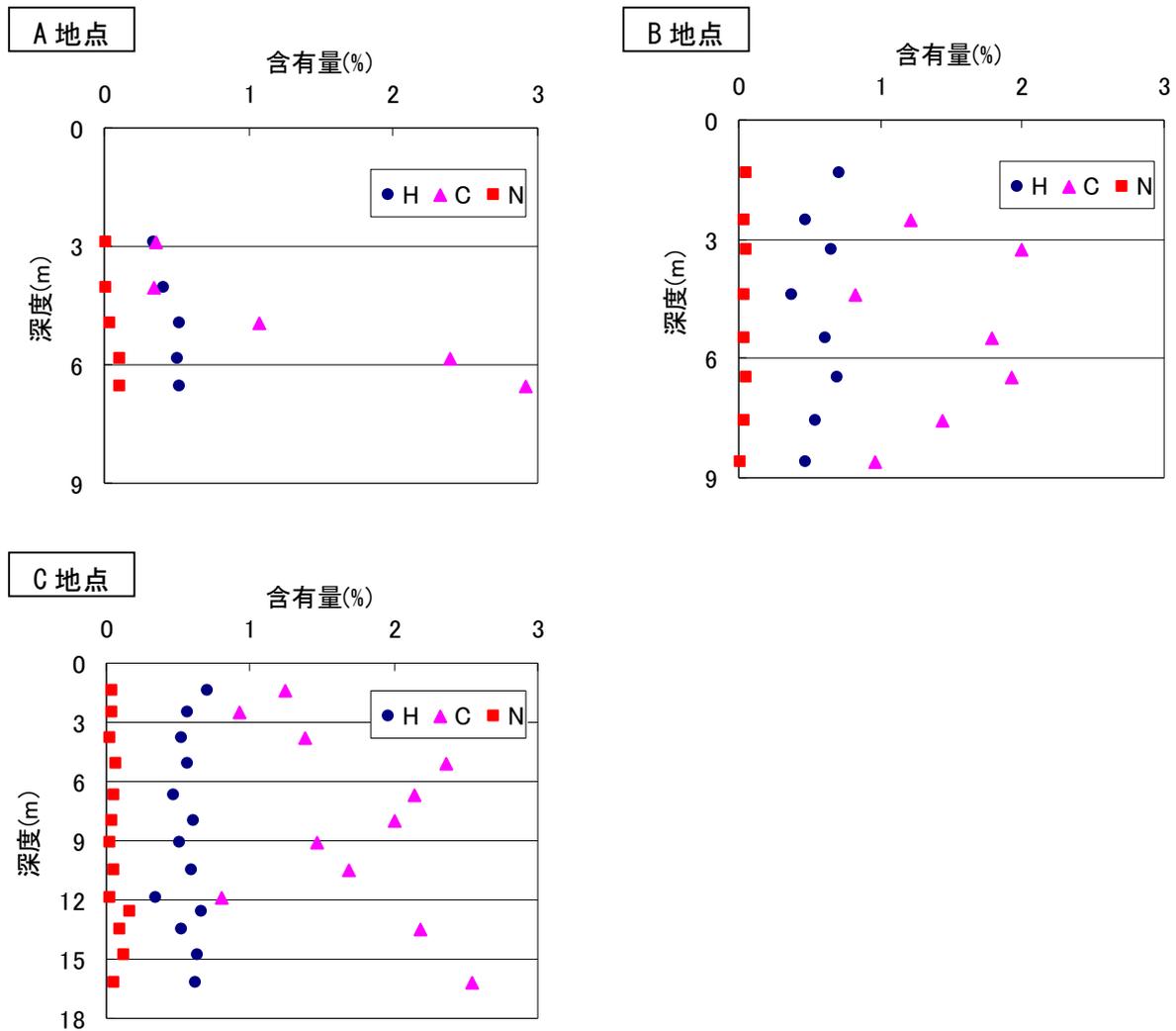


図 2-19 CHN 含有量の深度別変化

2.5 B 地点における溶出特性

2.5.1 現場溶出試験

2.5.1.1 現場溶出試験の手順

本調査での現場溶出試験の手順は、土壌物理学試験で行われる試験方法に準拠した。ボーリングコアから試料を 50g 採取してポリ容器に入れ、純水を 125ml 加えて蓋をする。その後、ポリ容器を 1 分間激しく浸透させた後、60 分間静置した。静置後、自然ろ過によりろ液を採取し、pH、EC、ORP を測定した。

2.5.1.2 水温、pH、EC、ORP の変化

現場溶出試験で得られた検液の水温、pH、EC、ORP の測定値の一覧を表 2-9 に示す。ORP に関しては、基準電極(標準水素電極)と今回用いた電極との関係式から Eh (mV) に換算した。また、水温、pH、EC (電気伝導度)、Eh (酸化還元電位) の変化を示したグラフを図 2-20 に示す。

pH の深度別変化を見ると、多少のばらつきは見られるものの、全体として深度方向と pH で負

の相関が見られる。つまり、深度が深くなればなる程 pH は高くなり、逆に表層ほど pH が低くなることを確認された。この要因として、表層では二酸化炭素とより接触する環境にあるため、炭酸化による pH の低下が進行したと示唆される。

次に EC の変化を見ると、先の pH と同様に深度方向と pH で負の相関が見られる。EC は一般的に塩素イオン濃度との相関が高いため、塩素イオン濃度測定 of 代替となることが知られている。このことから、表層に比べて中層・下層の EC 値が高いことは、表層では脱塩が進行し、表層から溶脱した塩素が中層・下層で停滞していることが示唆される。

最後に Eh の変化を見ると、pH、EC とは異なり、表層ほど Eh の値が高く、深度が深くなるほど Eh の値が低くなることを確認された。つまり、表層ほど酸素の侵入により酸化的雰囲気な環境であり、深度が深くなるにつれて酸素の供給が弱くなり、より還元的な環境になっていることが示唆された。

表 2-9 pH, EC, ORP, Eh 測定値

試料深さ(m)	水温(°C)	pH(-)	EC(mS/cm)	ORP(mV)	Eh(mV)
0-1	no date(覆土)				
1-2	18	9.1	2.30	-104	107
2-3	11.1	7.0	3.18	-100	116
3-4	11.3	12.2	5.37	-194	22
4-5	11.4	9.3	2.62	-119	97
5-6	11.4	12.2	7.81	-224	-8
6-7	16.9	9.2	2.69	-176	36
7-8	16.7	9.0	3.65	-210	2
8-9	14.4	7.8	4.41	-169	44
9-10	14.5	11.0	5.18	-227	-14
10-11	14.6	8.8	8.54	-139	74
11-12	14.6	10.2	4.85	-221	-8
12-13	14.6	11.8	2.40	-196	17
13-14	15	10.9	4.85	-227	-14
14-15	16.1	11.3	6.38	-176	36
15-16	17.2	11.3	5.19	-176	35
16-17	17.3	11.8	8.98	-196	15

※ $Eh = E + 206 - 0.7(t-25) \text{ mV}$ $t = 0 \sim 60^\circ\text{C}$

Eh : 標準水素電極を比較電極とした ORP 測定値

E : 3.33mol/L KCl-Ag/AgCl を比較電極とした ORP 測定値

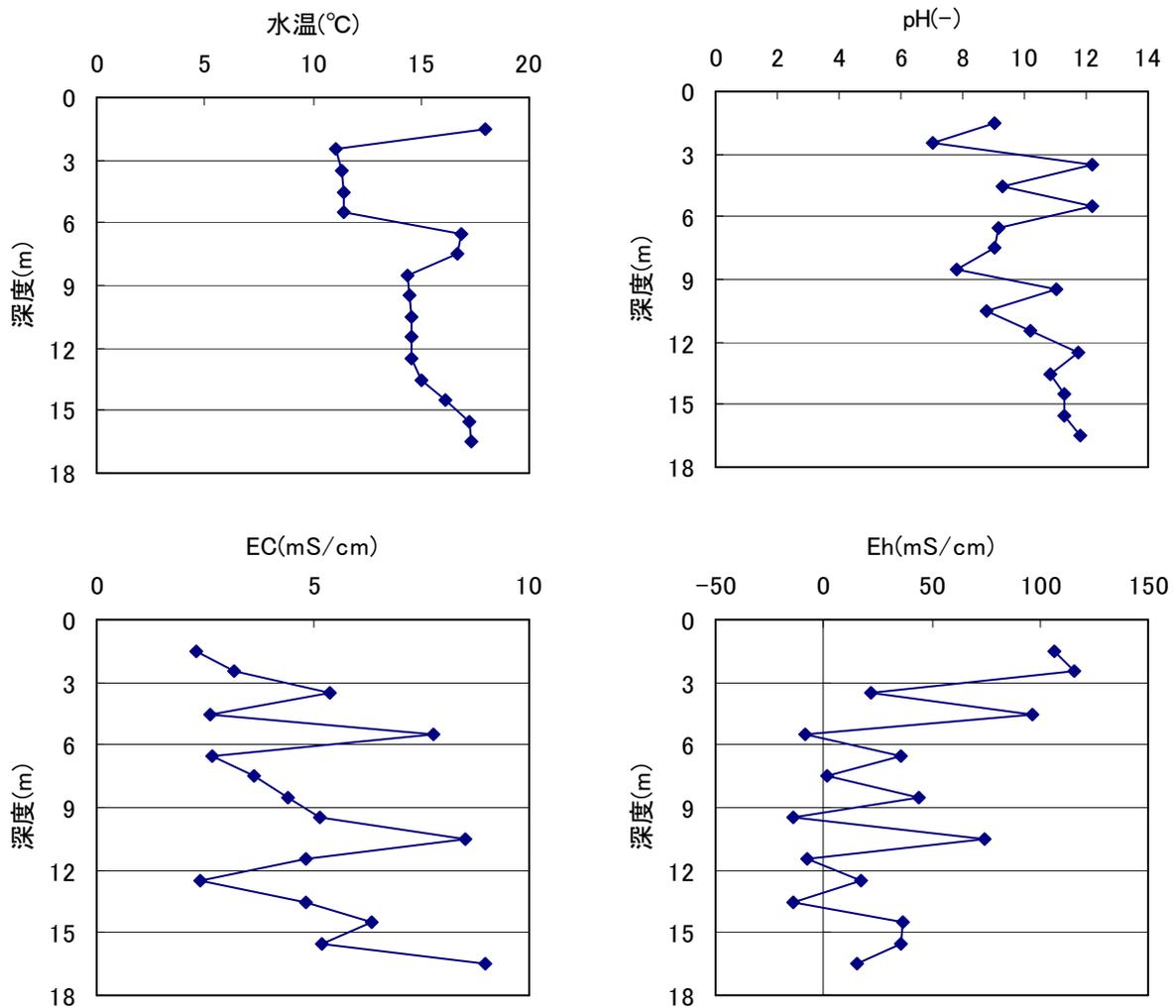


図 2-20 水温, pH, EC, Eh の深度別変化

2.5.2 環境庁告示第 46 号溶出試験

2.5.2.1 環境庁告示第 46 号溶出試験の手順

本研究での溶出試験は、環境庁告示第 46 号溶出試験 (JLT46) に準拠した。JLT46 に使用した試料は粒系 2mm 以下、試料の重量は 50g である。これに超純水 500ml を加え、水平振とうで幅 4~5cm、200rpm の条件で振とうする。振とう時間は 6 時間である。振とう終了後、10 分から 30 分静置し、孔径 0.45 μ m のメンブレンフィルターでろ過し、そのろ液を検液とした。

2.5.2.2 pH、EC、ORP の変化

溶出試験 (JLT46) で得られた溶出液の pH、EC、ORP、Eh の測定値の一覧を表 2-10 に示す。また、JLT46 および現場溶出試験での pH、EC、Eh の変化を示したグラフを図 2-21 に示す。

pH、EC、Eh とともに、多少の値のばらつきは有るものの、全体的に JLT46 の結果と現場溶出試験の結果は同様の傾向を示した。その中でも Eh は最も深度別変化が大きかった。これは、試料が埋立地から大気中に暴露されることで、Eh の値が徐々に上昇することが原因だと考えられる。このことから、試料を掘り起こしてすぐに測定を行った現場溶出試験と、試料を掘り起こして実験室まで搬入し、そこで測定を行った JLT46 では値が変化していると示唆された。

表 2-10 pH, EC, ORP, Eh 測定値

試料	試料深さ(m)	埋立年度	経過時間	pH(-)	EC(mS/cm)	ORP(mV)	Eh(mV)
B-1	0.80 - 2.00	H19/09	1年8ヶ月	7.1	2.36	-112	109.05
B-2	2.00 - 3.05	H19/09	1年8ヶ月	7.2	2.52	-78	142.7
B-3	3.30 - 4.25	H19/05	2年	10.6	3.29	-133	87.84
B-4	4.25 - 5.90	H19/04	2年1ヶ月	10.7	2.62	-133	87.14
B-5	5.90 - 7.45	H18/04	3年1ヶ月	9	2.56	-111	109.21
B-6	7.45 - 8.50	H18/01	3年2ヶ月	9	2.67	-116	104.56
B-7	8.60 - 9.50	H18/01	3年3ヶ月	9.1	2.72	-118	102.91
B-8	9.50 - 11.4	H16/09	4年8ヶ月	10.2	3.64	-139	81.49
B-9	11.4 - 12.3	H16/03	5年2ヶ月	9	2.52	-111	107.88
B-10	12.3 - 12.8	H16/01	5年3ヶ月	7.9	2.41	-84	134.95
B-11	12.8 - 14.2	H15/09	5年4ヶ月	11.3	1.40	-167	53.56
B-12	14.2 - 15.3	H15/01	6年4ヶ月	10	3.20	-135	85.49
B-13	15.3 - 17.0	H15/01	6年5ヶ月	10.6	3.97	-146	73.93

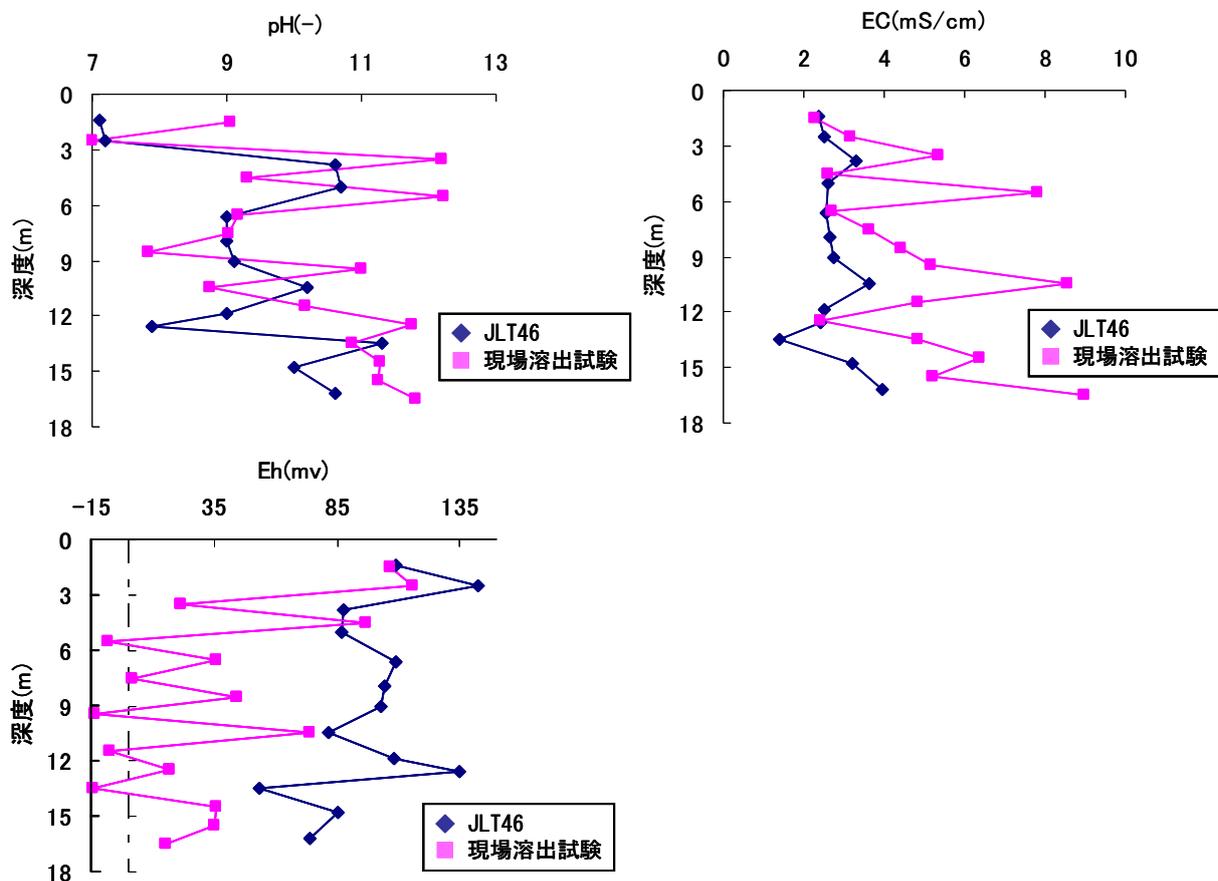


図 2-21 pH, EC, Eh の深度別変化

2.5.2.3 TOC、TN の変化

溶出試験 (JLT46) で得られた検液の TOC、TN 測定値の一覧を表 2-11 に示す。また、TOC、TN の変化を示したグラフを図 2-22 に示す。TOC の変化としては、表層と中層で比較的低い濃度を示し、他の深度では比較的 TOC の値が大きくなる傾向を示した。次に TN の変化としては、全体的に TOC の分布と類似した傾向を示した。TOC 同様に深度方向に対しては明確な相関は確認されなかつ

た。特に D 地点のサンプルについては、D1~D13 の試料では約 6 年をかけて層毎に埋め立てたものであり、その間の雨水浸透や埋立焼却灰そのものの違いもあって深度方向に分布が出づらくなっている。ゆえに試料の性状の違いなどが、TOC や TN の深度方向に対する弱い相関に寄与して居ると考えられる。

表 2-11 TOC, TN の測定結果

試料名	平均深さ(m)	経過時間(年)	TC(ppm)	IC(ppm)	TOC(ppm)	TN(ppm)
B-1	1.40	1.67	17.29	5.74	11.55	1.10
B-2	2.53	1.67	17.31	5.74	11.57	0.80
B-3	3.78	2.00	45.97	0.85	45.12	1.78
B-4	5.08	2.08	55.71	1.85	53.86	2.15
B-5	6.68	3.08	39.31	12.39	26.92	2.19
B-6	7.98	3.08	26.93	9.68	17.25	1.46
B-7	9.05	3.08	14.43	4.54	9.89	0.81
B-8	10.45	4.67	33.35	5.40	27.94	2.97
B-9	11.85	5.17	13.84	6.74	7.11	1.08
B-10	12.55	5.17	63.43	15.51	47.92	1.97
B-11	13.50	5.17	60.25	2.18	58.06	1.48
B-12	14.75	6.33	44.51	1.44	43.07	1.00
B-13	16.15	6.33	45.80	0.94	44.86	1.15

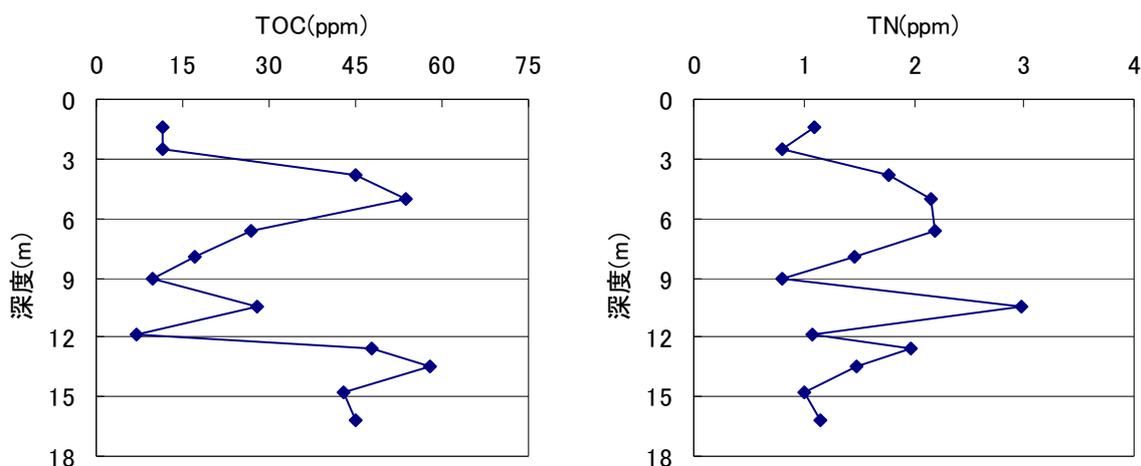


図 2-22 TOC, TN の深度別変化

2.5.2.4 金属イオン溶出濃度の変化

溶出試験 (JLT46) で得られた溶出液の重金属濃度を ICP 発光分析をで求めた。各試料の溶出液における重金属濃度の一覧を表 2-12 に示す。また、各元素濃度を深さ方向に示したグラフを図 2-23 に示す。各元素濃度と深さ方向では、一定の関係は見られなかった。そこで、深さ方向における元素の溶出挙動が類似するものをいくつかのグループに分類した。

(i) グループ 1 : Al, Cu, P

元素の溶出濃度を深さ方向で見た際に、試料の B-3、B-8、B11 で元素の溶出濃度が高い傾向が確認された。その他の試料では上記の 3 点に比べて溶出濃度が小さい。しかし、P に関しては、Al、Cu ほど試料別の溶出濃度の差が明確ではない。

(ii) グループ 2 : Cr、 K、 Mo、 Na、 Sb

元素の溶出濃度を深さ方向で見た際に、全体的な溶出濃度の傾向はグループ 1 と類似している。しかし、グループ 1 と異なる点として、試料 B-11 の溶出濃度が低く、B-12 の溶出濃度が高くなっている点を確認された。

(iii) グループ 3 : Ba、 Mn、 Ni、 Zn

元素の溶出濃度を深さ方向で見た際に、どの試料においても元素の溶出濃度は低いが、試料 B-10 の溶出濃度のみ突出して高い傾向が確認された。

(iv) グループ 4 : Fe、 Mg

元素の溶出濃度を深さ方向で見た際に、一番表層に近い B-1 の溶出濃度のみ突出して高い傾向が確認された。

表 2-12 重金属濃度の測定結果

試料名	試料深さ(m)	Al (mg/L)	Ba (mg/L)	Ca (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)
B-1	0.80-2.00	0.078	0.043	660	<0.005	<0.005	0.011	0.71	3	26	0.48
B-3	3.30-4.25	67	0.057	370	<0.005	0.014	0.35	0.005	130	0.27	<0.005
B-6	7.45-8.50	0.066	0.022	690	<0.005	<0.005	0.015	0.005	19	8.8	0.044
B-8	9.50-11.4	26	0.056	730	<0.005	<0.005	0.21	0.005	88	0.96	<0.005
B-9	11.4-12.3	1.1	0.051	130	<0.005	<0.005	0.022	0.005	220	1.1	0.032
B-10	12.3-12.8	0.16	0.16	180	<0.005	<0.005	0.048	0.005	150	8.3	2.2
B-11	12.8-14.2	72	0.03	180	<0.005	0.005	0.16	0.06	20	0.06	0.005
B-12	14.2-15.3	65	0.081	310	<0.005	0.007	0.13	0.27	170	0.38	<0.005
定量下限値	-	0.005	0.005	0.2	0.005	0.005	0.005	0.01	0.4	0.02	0.005

試料名	試料深さ(m)	Mo (mg/L)	Na (mg/L)	Ni (mg/L)	P (mg/L)	Pb (mg/L)	Sb (mg/L)	Ti (mg/L)	V (mg/L)	Zn (mg/L)
B-1	0.80-2.00	0.034	21	0.007	0.05	<0.005	0.006	<0.005	<0.005	0.036
B-3	3.30-4.25	0.34	290	0.013	0.12	<0.005	0.09	<0.005	<0.005	0.009
B-6	7.45-8.50	0.14	82	0.007	0.054	<0.005	0.007	0.008	<0.005	0.012
B-8	9.50-11.4	0.52	180	0.009	0.046	<0.005	0.026	<0.005	<0.005	0.009
B-9	11.4-12.3	0.15	260	<0.005	0.037	<0.005	0.05	<0.005	0.006	0.011
B-10	12.3-12.8	0.13	240	0.017	0.029	<0.005	0.01	<0.005	<0.005	0.18
B-11	12.8-14.2	0.13	120	0.008	0.069	<0.005	0.057	<0.005	0.007	0.036
B-12	14.2-15.3	0.2	270	<0.005	0.047	<0.005	0.1	<0.005	<0.005	0.006
定量下限値	-	0.005	0.3	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005

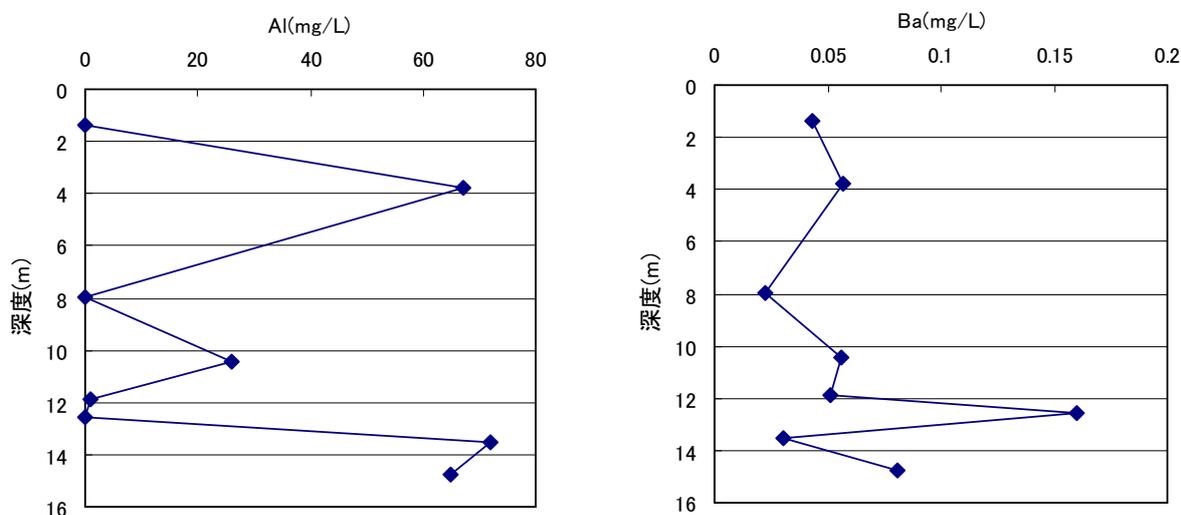


図 2-23 重金属濃度の深度別変化

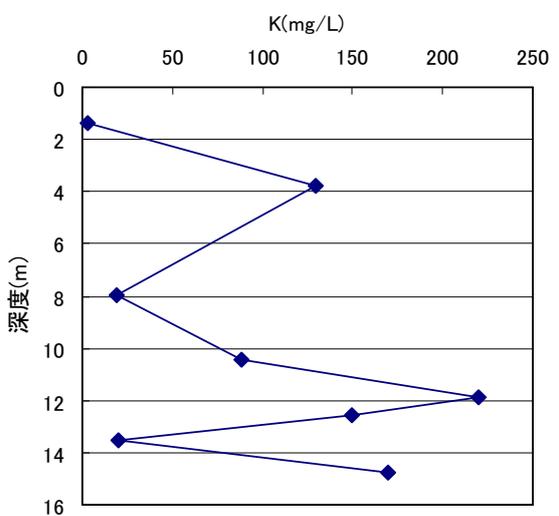
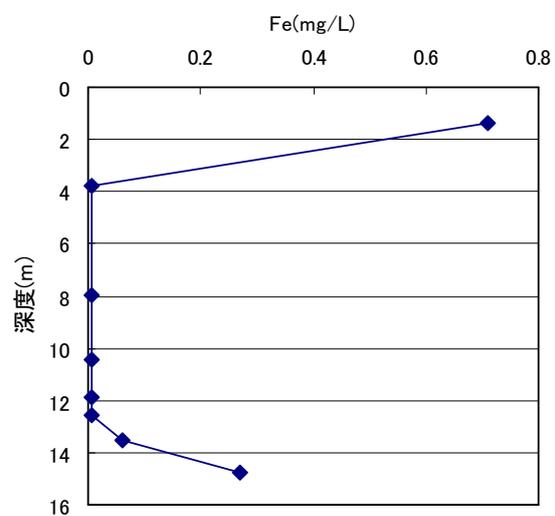
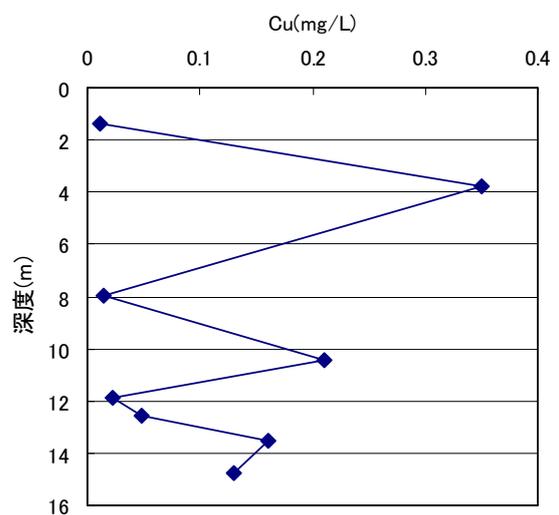
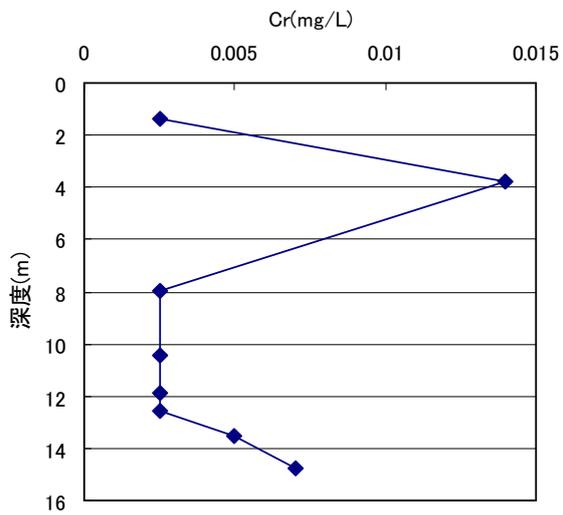
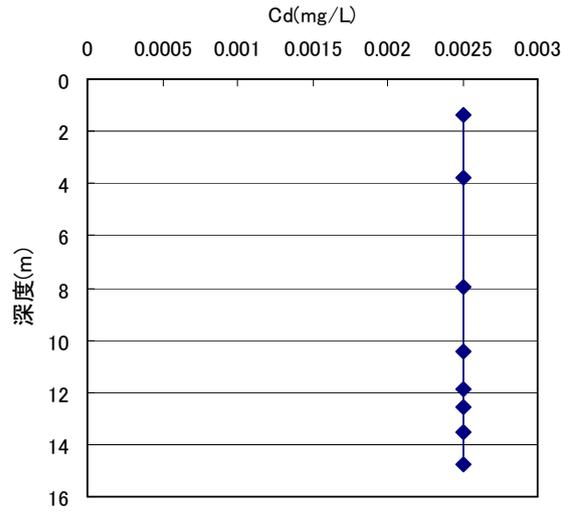
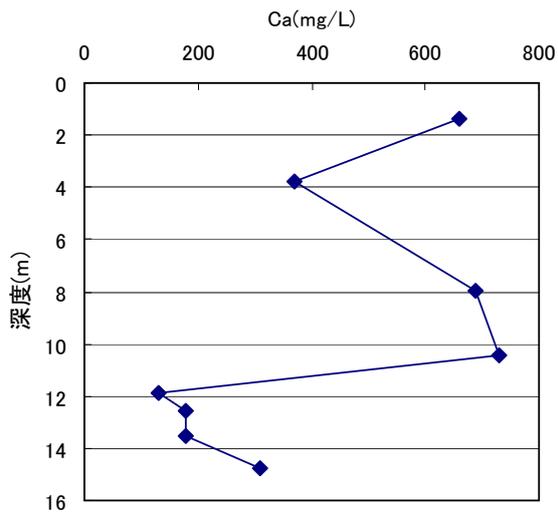


図 2-23 重金属濃度の深度別変化 (続き)

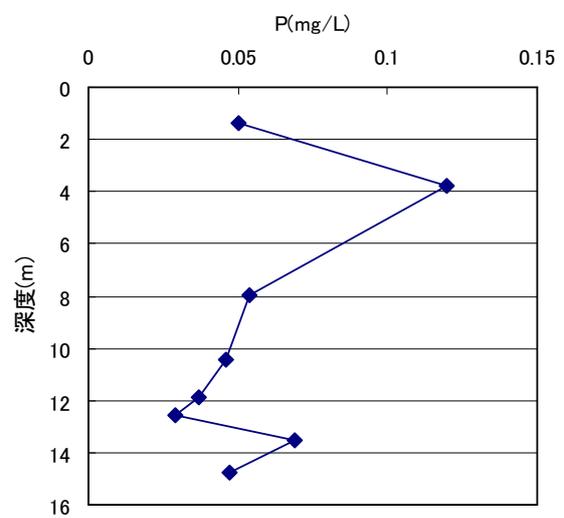
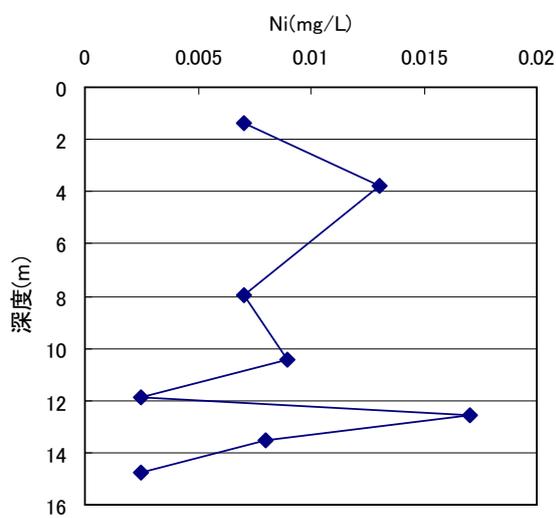
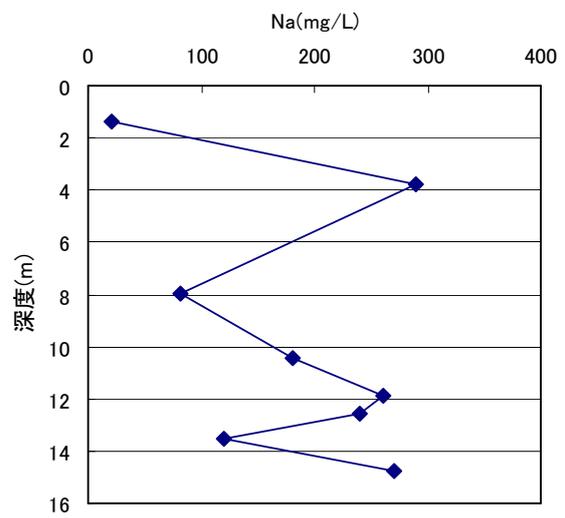
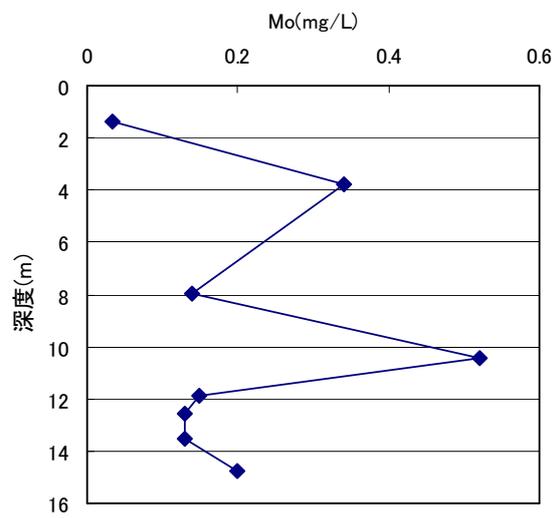
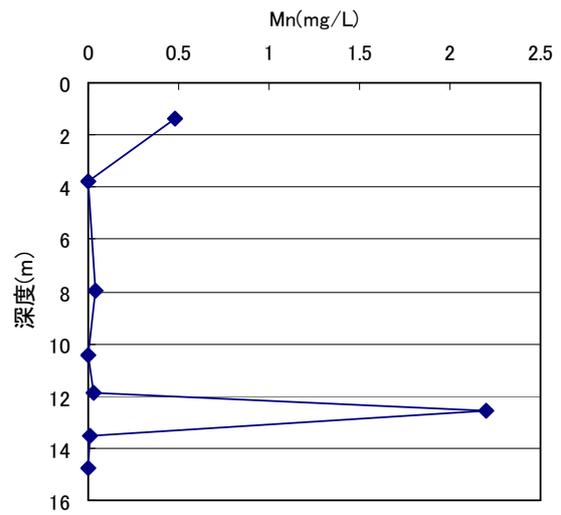
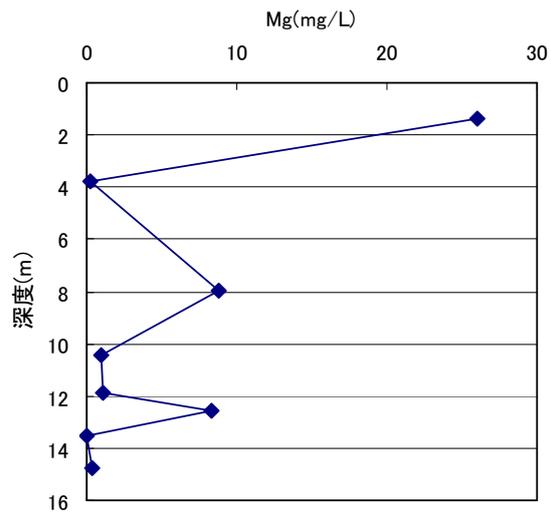


図 2-23 重金属濃度の深度別変化 (続き)

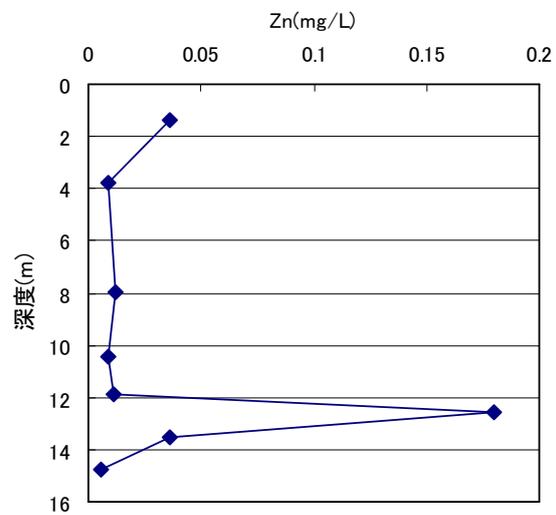
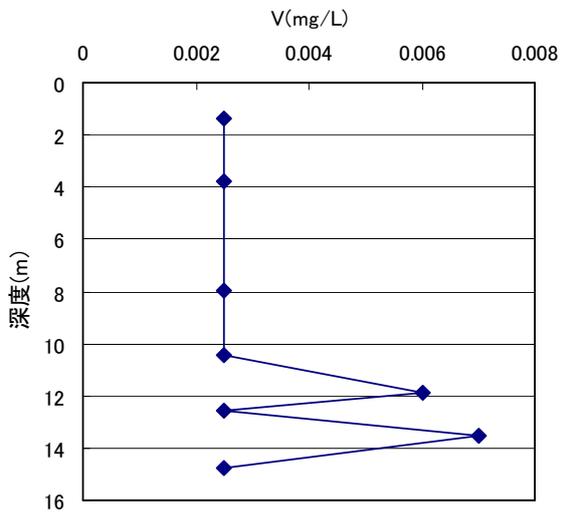
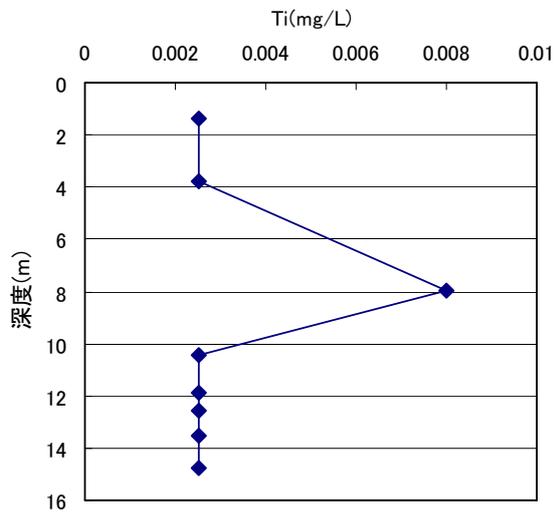
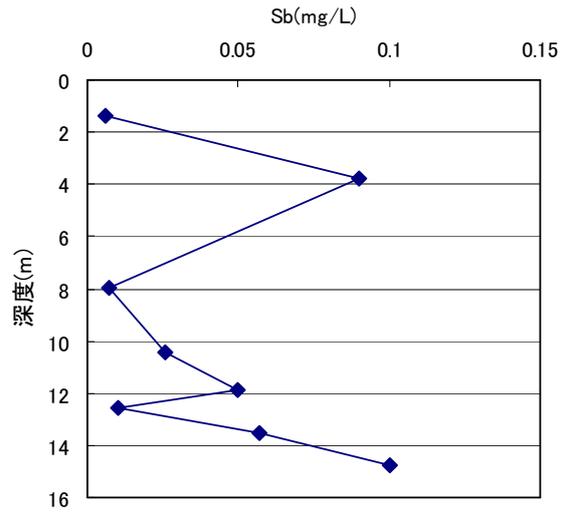
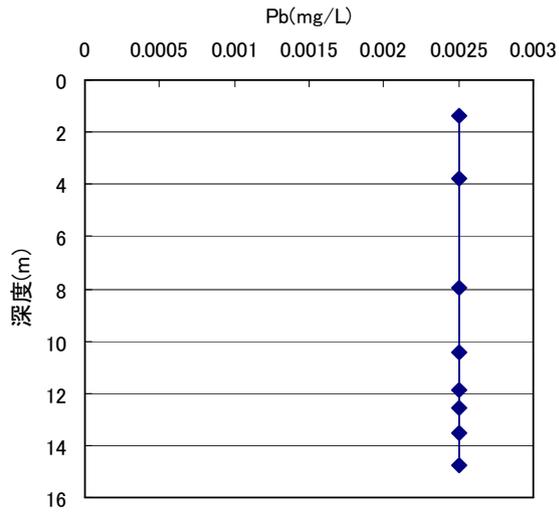


図 2-23 重金属濃度の深度別変化 (続き)

2.6 埋立地におけるセンサーによるモニタリング

2.6.1 土壌センサーの概要

B地点のボーリング孔に図2-24に示すような土壌水分センサー（Decagon社 ECH₂O-TE）を埋設し、埋立廃棄物層内の体積含水率、電気伝導度（EC）、温度のモニタリングを行った。また、土壌水分センサーのデータはデータロガー（Em50）に保存し、解析を行った。土壌水分センサーは円筒管（塩化ビニル製）に外部から内部へセンサー端子を挿入し、管内にはボーリングの際に採取した深さ毎の試料を埋め戻した。センサーの管への取り付け時の写真を図2-25に示す。また、B地点ボーリング孔への埋設完成図を図2-26に示す。



図 2-24 土壌水分センサー (ECH₂O-TE)



図 2-25 センサーの管への設置

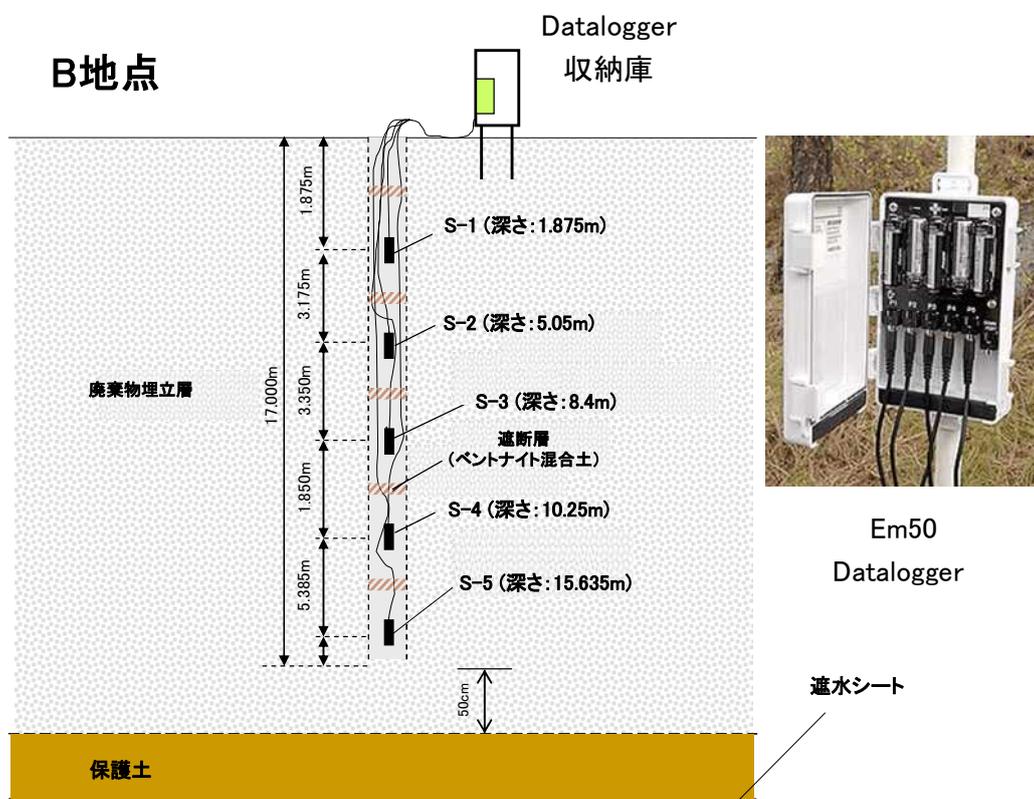


図 2-26 B地点における土壌水分センサーの設置概要

2.6.2 モニタリングの結果

埋立地の5つの深度(1.88m、5.05m、8.40m、10.25m、15.64m)における電気伝導度[dS/m]、体積含水率[%]、温度[°C]を測定した。センサーのモニタリング結果を以下に示す。

A) 体積含水率

体積含水率の結果を図 2-27 に示す。体積含水率のセンサー値は、深い地点ほど高い値を示した。底層ほど含水率が高くなる傾向は、既往研究におけるライシメータ試験でも確認されている。

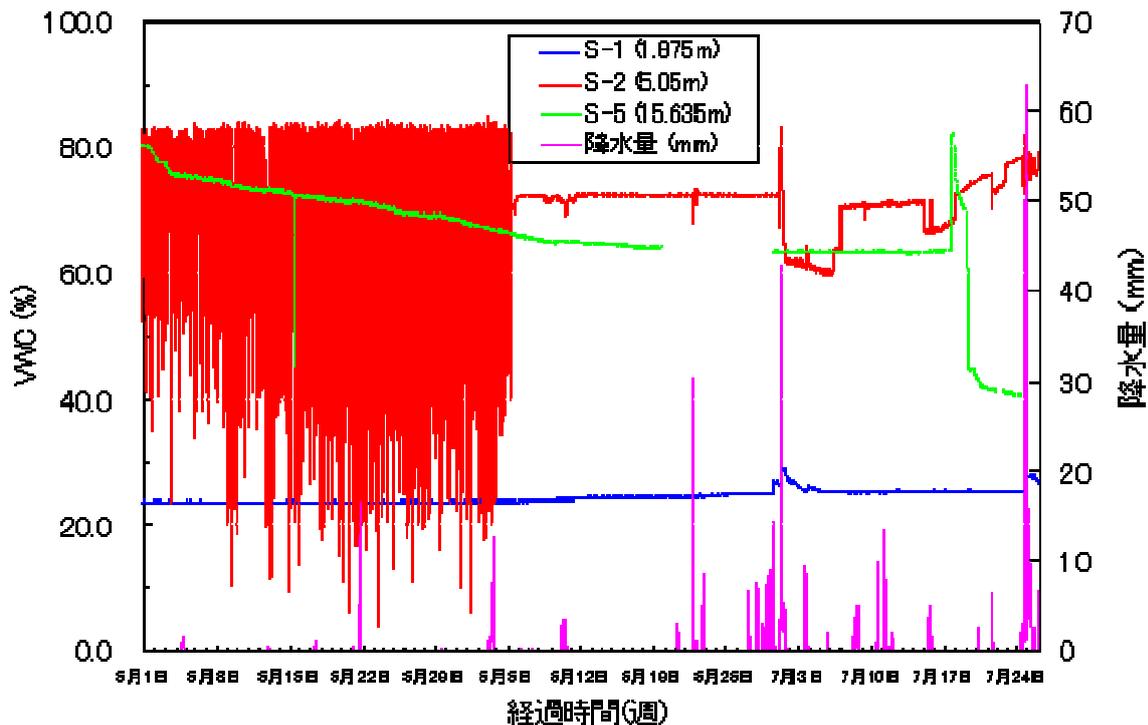


図 2-27 体積含水率のモニタリング結果

B) 電気伝導度

電気伝導度の結果を図 2-28 に示す。大型ライシメータの実験では、表層、中層、底層の順に EC 値が大きくなる傾向が見られている。また、EC 値は塩素イオン濃度との相関が高いことを見出している。土壌センサーによるモニタリング結果では、表層および中層においては深くなるほど EC が高くなる傾向が見受けられるが、底層 15m では低い値を示した。

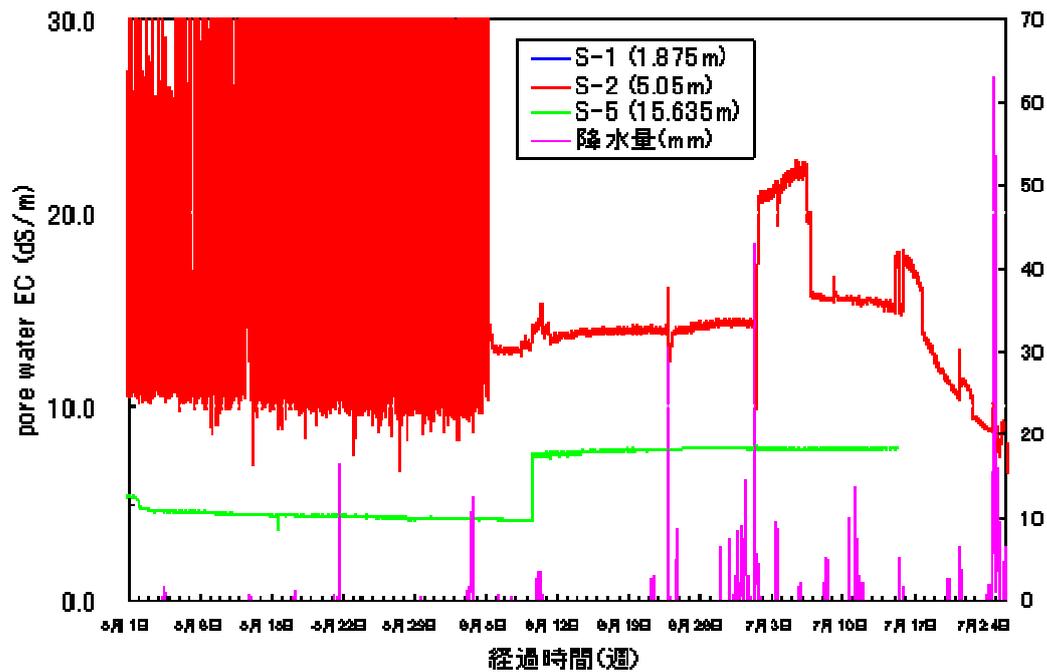


図 2-28 電気伝導度のモニタリング結果

C) 温度

温度のモニタリング結果を図 2-29 に示す。表層および底層では、中層に比べて表層および底層の温度が低い傾向を示した。中層において温度が高いのは、微生物の有機物分解に伴う熱の発生によるものと考えられる。

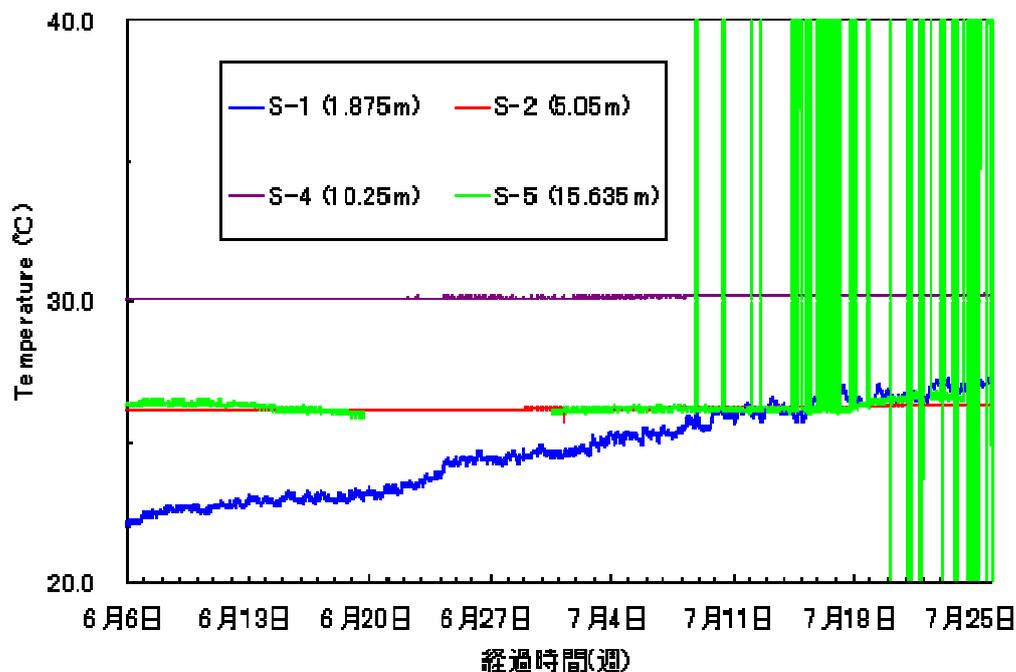


図 2-29 温度のモニタリング結果

2.6.3 埋立地内のガス組成

B地点ボーリング孔に土壤センサーを取り付けた際、挿入した円筒形管のセンサー設置位置にガス採取用チューブを併せて取り付け、センサー測定深度における廃棄物層内のガス組成を測定できるようにした。また、チューブの先端は図 2-30 のようメッシュで保護し、チューブが廃棄物で詰まらないようにした。また、チューブを保護用の管に通し、チューブが破損しないようにした。ガス採取チューブの設置写真を図 2-31 に示す。また、各深度（1.88 m、5.05 m、8.40 m、10.25 m、15.64 m）におけるガスの測定値を表 2-13 に示す。

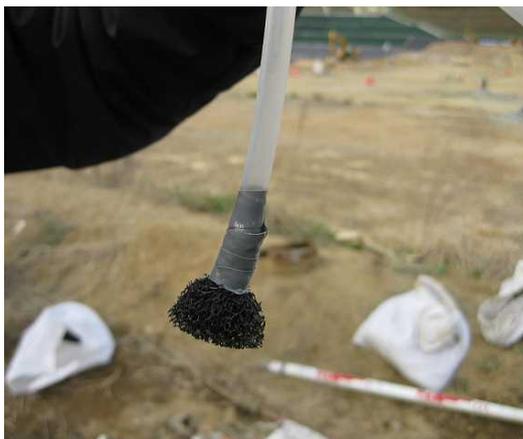


図 2-30 ガス採取用チューブの先端



図 2-31 ガス採取チューブの設置状況

表 2-13 B 地点の廃棄物層内のガス組成

ボーリング地点	深さ (m)	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)
NKT-B	1.9	16.32	0.18	1.47
	5.1	18.71	0.06	0
	8.4	17.59	0.06	0
	10.3	16.32	0.21	1.11
	15.6	14.71	0.64	2.38

酸素濃度は底層でやや低く、酸素が微生物等によって消費されている傾向が見られる。表層でも酸素濃度が低い、二酸化炭素濃度が大気に比べて高いことから、活発な微生物活動による酸素消費に起因していると考えられる。底層においても同様に二酸化炭素濃度が高く、微生物により酸素が消費され二酸化炭素が発生していると考えられる。また、メタンも検出されており部分的に嫌気性分解も起こっていると考えられる。

2.7 成果のまとめ

日本 F 市の埋立地（焼却灰を主体に不燃破碎残渣、一部の産業廃棄物も同時に埋め立て）からボーリング採取し、埋立焼却灰の物理的、化学的性状を分析した。これらのデータは、統合化モデルにおけるパラメータ値のキャリブレーション等に使用する予定である。

土壌センサーによるモニタリング（体積含水率、電気伝導度、温度）は、一部に変動幅が極めて大きなデータが記録されており、モニタリングに何かしらの不具合が生じていた可能性が強く示唆される。モニタリング結果の不確実性を考慮しなければならないが、深度方向に対する定性的関係は十分に把握することが出来たので、モデルによるシミュレーション結果を深度別に比較することで定性的な検定を行うことが出来る。一定の有用な成果は得られたと考えられる。

第3章 コンパートメントモデルの高度化

3-1 重金属と腐植物質の錯体形成

研究代表者 島岡 隆行 (九州大学)

分担研究者 高橋 史武 (九州大学)

3-1.1 背景

日本における一般廃棄物の総排出量は平成 20 年度において 4811 万トンとなっており、国民一人一日当たりの廃棄物排出量は 1033 g となっている¹⁾。一般廃棄物の処理方法としては、直接焼却が 74.3% (中間処理残渣の焼却は含まず)、資源化等の中間処理が 13.0%、直接資源化が 4.9%、直接最終処分が 1.7%となっており、一般廃棄物の 77.4%が焼却残渣として処分されている。新規の最終処分場の確保が困難な状況に変化はないが、ごみ排出量が平成 11 年の 5145 万トンから平成 20 年の 4811 万トンへと減少傾向にあること、リサイクル率も平成 11 年の 13.1%から平成 20 年の 20.3%へ増加傾向であることから、一人一日当たりの廃棄物最終処分量は減少傾向にある (平成 20 年で 119 g/人・日)。これに従って一般廃棄物の残余年数も平成 11 年の 11.9 年から平成 20 年の 18.0 年へと増加傾向にあり、過去と比較すると逼迫状況が緩和化しつつある。一般廃棄物の最終処分については一定の成果 (残余年数の増加) が得られつつあることから、今後は埋立が完了した処分地を如何に跡地利用していくかについて、新たな課題として検討が求められていくと考えられる。

一般廃棄物焼却灰主体の埋立地では、重金属や有害化学物質が埋立完了後も埋立廃棄物中に残存し続けている。埋立地中における重金属の挙動としては主に①炭酸化などによる風化、②硫化物イオンや炭酸イオンとの反応による沈殿生成、③有機物 (腐植物質など) への吸着、などが物理的・化学的要因として挙げられる。①, ②に関しては溶存する重金属が不溶化・固定化されるので、埋立地内での重金属の移動性を減少させる方向に働く。一方、③においては、重金属が有機物 (腐植物質など) と結合することにより、移動性が様々に変化する。例えば重金属と結合した有機物がさらにコロイド粒子と結合した場合、コロイドの移動に伴って重金属の移動が促進される場合もあれば、コロイドの付着・沈降に伴って移動が抑制される場合もある。つまり有機物と結合した重金属は埋立地内の環境条件に依存して複雑な挙動を示すと考えられ、このことが埋立地内における重金属の長期的動態を科学的根拠にもとづいて明らかにすることを困難にさせている。埋立完了後の最終処分地の利用を進めていく場合、埋立地中に残存している重金属の挙動が不明であるために、処分地の跡地利用について安全・安心を保障することが現状では出来ない。埋立完了後の跡地利用を進めるためには、重金属の長期挙動を明らかにした上で、適切なリスク管理を行うことが求められる。

3-1.2 研究の目的

重金属は有機物の腐朽過程で生成される腐植物質と錯体を形成することにより、埋立地内部を移動するなど複雑な挙動をすると考えられている。図 3-1-1 に焼却残渣と下水汚泥等の有機物が混合されて埋め立てられた処分場からの浸出水中に含まれている重金属類の形態別存在率 (腐植物質結合態 : Hydrophobic, 遊離態 : Hydrophilic) を示す²⁾。多くの重金属が少なくない割合で

腐植物質と結合しており、重金属と腐食物質の相互作用を明らかにすることは埋立地内での重金属の長期的動態を解明する上で必要である。したがって本研究では、焼却灰主体の埋立地における腐植物質と重金属の錯体形成を定量的に検討することを第一の目的とする。

具体的には、風化過程にある焼却灰主体埋立物から抽出した腐植物質（フルボ酸）と重金属について、それらの相互作用を検討する。錯体形成実験を行い、NICA-Donnan モデルでもって実験結果を定量的に説明できるか検討を行う。また、焼却灰由来の腐植物質と自然環境由来の腐植物質について、重金属との錯体形成能に違いが現れるかについても検討した。図 3-1-1 より他の重金属と比べて銅（Cu）と鉛（Pb）は腐植物質との結合態の割合が高いことから、本研究では銅とフルボ酸、フミン酸の錯体形成能について検討を行うこととした。

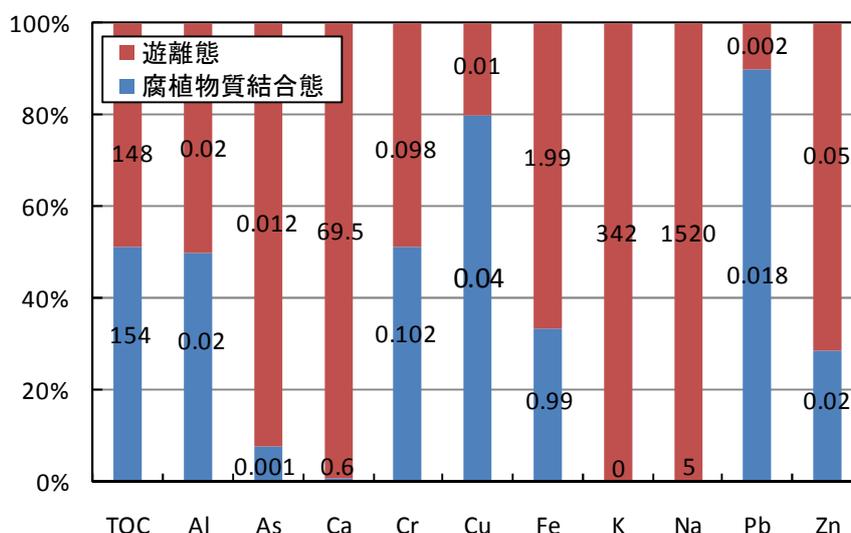


図 3-1-1 浸出水中の金属類の形態別割合²⁾

3-1.3 腐食物質

3-1.3.1 腐食物質の定義

腐植物質とは、生物の死後に生物体有機物が微生物的・化学的作用を受けて崩壊して生じた「化学構造が特定されない有機物(非生物有機物)」の総称である³⁾。また、土壌や堆積物からの腐植物質は一般に、アルカリおよび酸に対する溶解性に基づいて腐植酸（またはフミン酸：アルカリ可溶で酸不可溶成分）、フルボ酸（アルカリ可溶かつ酸可溶成分）、ヒューミン（アルカリ不可溶かつ酸不可溶成分）と定義されている（表 3-1-1）。これより腐植物質は基本的に、フミン酸、フルボ酸およびヒューミンのいずれかに分類される。

腐植物質は起源物質や生成される環境が変わると、その性質が大きく異なる。例えば土壌環境における腐植物質の場合、植物や微生物の死骸が主な起源となる。そうした起源物質の組成は気候や植生、地形などによって異なり、そのため土壌の無機成分も異なるため、起源物質がそれらと反応して腐植物質が生成される過程も異なってくる。つまり、褐色森林土や泥炭土、同じ黒ボク土でも草地と森林の場合では腐植物質の特性は異なることになる。そのため、腐植物質を用いる研究では少なくとも研究目的に添った腐植物質試料を用意して研究を進める必要がある。分離精製法が異なれば、得られる腐植物質の性質が大きく異なる。抽出回数や処理方法の

違いなどによって抽出量やその成分の性質が異なってしまうため、国際腐植物質学会 (International Humic Substances Society) では国際腐植物質学会法 (IHSS 法) を定め、抽出手法の統一化を図っている。本研究では一般廃棄物焼却灰を対象に、国際腐植物質学会法 (IHSS 法) を用いて腐植物質を抽出して、実験に供した。

表 3-1-1 腐植物質の分類

	酸	アルカリ
フミン酸	不溶	可溶
フルボ酸	可溶	可溶
ヒューミン	不溶	不溶

3-1.3.2 腐食物質の化学的特性

腐植物質は一種の高分子ポリマーであると考えられている。フミン酸とフルボ酸の違いは、分子量や官能基（カルボキシル基、フェノール基など）の数、重合の範囲の違いに起因していると考えられている⁴⁾。フミン酸およびフルボ酸の化学構造の一例を図 3-1-2 に示す。低分子量であるフルボ酸は高分子量であるフミン酸よりも酸素を多く含有する一方、炭素はフミン酸よりも少ない傾向にある。フルボ酸はカルボキシル基（COOH）といった酸性の官能基を多く有することが多い。フルボ酸の総酸性度（900~1400 meq/100g）は、フミン酸の総酸性度（400~870 meq/100g）よりもかなり高い値を示すことが多く、その他の重要な相違点としては、フルボ酸中の酸素は大部分が主要な官能基（COOH, OH, C=O）として存在しているが、フミン酸中の酸素は環の構成成分として大きな割合を占めていることが挙げられる。フミン酸はアミノ酸や、アミノ糖、ペプチドや芳香族の連携を含んだ脂肪族化合物といった芳香族高分子と錯体形成をされると考えられている。

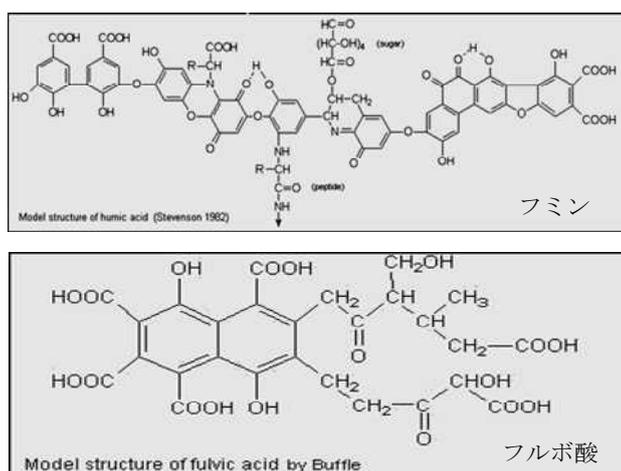


図 3-1-2 フミン酸とフルボ酸の構造式の一例

土壌中の腐植物質は広範囲に、そして流動的に存在する。腐植物質の特性や量は以下に挙げる要因によって影響を受ける。

- (1)生物環境域によって与えられた土壌中に含まれている腐植物質の量と質
- (2)有機物の腐植過程の速度
- (3)土壌中に含まれる腐植物質が鉱物化する速度

(4)化学的, 物理化学的, 物理学的土壌特性

(5)土壌中に含まれる鉱物化合物の量と質

腐植物質の元素組成の一例を表 3-1-2 に示す。フミン酸の場合、炭素が 52~62%、酸素が 44~49% 程度である。フルボ酸の場合は炭素で 44~49%、酸素で 44~49%と、フミン酸の方が高い炭素含有率と低い酸素含有率を示す傾向にある。表層土におけるフミン酸とフルボ酸の割合は、土壌の種類による特定の環境に依存する。

表 3-1-2 腐植物質の元素組成例⁵⁾

HS	% dry ash-free basis			
	C	H	O	N
FA	44-49	3.5-5.0	44-49	2.0-4.0
HA	52-62	3.0-5.5	30-33	3.5-5.0

表 3-1-3 表層土におけるフミン酸とフルボ酸の割合⁵⁾

Soil	HA/FA ratio	Soil	HA/FA ratio
Chernozem ordinary	2.0-2.5	Gray forest	1.0
Chernozem deep	1.7	Sod podzolic	0.8
Chestnut dark	1.5-1.7	Tundra	0.3

3-1.3.3 腐植物質と重金属の相互作用

フミン酸とフルボ酸は多数の官能基を有しており、特にカルボキシル基とフェノール基が金属イオンとの錯体形成に大きく関与している。一般的に、フミン酸は土壌などへ吸着しやすく蓄積性が高い反面、フルボ酸は移動性が高い。よって、環境水中の腐植物質の多くがフルボ酸である。このような性質の違いにより、重金属と腐植物質との相互作用においては両者を別々に考慮する必要がある。

3-1.4 NICA-Donnan モデル

3-1.4.1 NICA-Donnan モデルの概略⁶⁻¹⁰⁾

NICA-Donnan モデルは、化学反応による金属イオンと腐植物質の特異結合を表す NICA モデルと、腐植物質の有する負の電位による金属イオンとの静電相互作用を表す Donnan モデルを結合させたものである。NICA モデルでは、金属イオンと結合する腐食物質表面の官能基に関して連続的な分布を想定し、実験条件によらない親和定数を導入することでその分布を考慮している。また、腐植物質の吸着サイト (=官能基) に対して、プロトンと重金属の競合的な錯体形成を想定している。一方、Donnan モデルでは、腐植物質を負の電荷を持ったゲル状の物質として扱い、仮想的な体積である Donnan 体積を用いることで重金属との静電相互作用の効果を考慮している。

NICA-Donnan モデルは Ca(II), Mg(II), Cd(II), Cu(II), Pb(II)などの 2 価の金属イオンと腐植物質との結合を説明する際に用いられており、他の提案されている金属イオンと腐植物質と

の結合モデルと比較して、幅広い条件（金属濃度、pH、イオン強度）に対して良好に実験結果を説明できることが報告されている。NICA-Donnan モデルでは腐食物質表面の官能基と重金属の結合に対して親和力を定義し、その分布を考慮することで腐植物質表面の不均質性を記述している。これより、腐植物質の持つ官能基分布を正確に表現していると考えられ、金属イオンと腐植物質の錯体形成モデルとして良く用いられている。

3-1.4.2 NICA-Donnan モデルの導出

3-1.4.2-1 NICA モデル

腐植物質上に存在する 1 つのサイトに対する化学種 i の結合は、局所等温式として式 3-1-1 のように表わされる。

$$\theta_{i,L} = \frac{(K_i c_i)^{n_i}}{1 + (K_i c_i)^{n_i}} \quad (\text{式 3-1-1})$$

なお、この局所等温式は Henderson-Hasselbalch 方程式と呼ばれる。ここで、 $\theta_{i,L}$ は化学種 i による吸着サイトの割合であり、 C_i は未反応の化学種 i の濃度、 K_i は化学種 i に対する吸着サイト L の固有親和定数、 n は結合の化学量論比の逆数を示すパラメータである。

また、異なる化学種 $i(i=1,2,\dots,j)$ が存在する場合を考え、その化学種が吸着サイトに対して競合結合することを考えると、式 3-1-2 が導出される。

$$\begin{aligned} \theta_{i,L} &= \frac{(K_i c_i)^{n_i}}{1 + \sum (K_i c_i)^{n_i}} \\ &= \frac{(K_i c_i)^{n_i}}{\sum (K_i c_i)^{n_i}} \times \frac{\sum (K_i c_i)^{n_i}}{1 + \sum (K_i c_i)^{n_i}} \end{aligned} \quad (\text{式 3-1-2})$$

腐植物質は不均一に分布したカルボキシル基、フェノール基など異なる多数の官能基を有するため、金属イオンに対しての結合力に分布が生じる。ここで、結合力の分布はイオンへの親和定数の分布として考慮する。吸着サイトへ化学種 i が結合するケースを考える場合、吸着サイトに対する親和定数の分布関数に式 3-1-2 の局所等温式を導入し、それを積分することで腐植物質表面の全吸着サイトに対する結合等温式が得られる。NICA モデルはこの積分を解析的に行うために親和定数の分布関数として Shipp 分布を用いる。これより、結合等温式は式 3-1-3 となる。

$$\theta_{i,t} = \frac{(\tilde{K}_i c_i)^{n_i}}{\sum (\tilde{K}_i c_i)^{n_i}} \times \frac{\left\{ \sum (\tilde{K}_i c_i)^{n_i} \right\}^{p_i}}{1 + \left\{ \sum (\tilde{K}_i c_i)^{n_i} \right\}^{p_i}} \quad (\text{式 3-1-3})$$

ここで、 $\theta_{i,t}$ は全吸着サイトに占める化学種 i が吸着したサイトの割合であり、 \tilde{K}_i は化学種 i に対する親和定数の中央値、 p_i は分布の幅、つまり腐植物質表面の官能基の不均一性を表す。また、化学種 i の吸着量 Q_i は、最大吸着量を意味する吸着サイト密度 Q_{\max} を用いて式 3-1-4 で表わされる。

$$Q_i = n_i \times \theta_{i,t} \times Q_{\max} \quad (\text{式 3-1-4})$$

ここで熱力学的な一貫性を表すために、式 3-1-4 をプロトンの最大吸着サイト密度 $Q_{\max,H}$ を用いて変形すると、式 3-5 が導出される。

$$Q_i = Q_{\max,H} \times \frac{n_i}{n_H} \times \theta_{i,t} \quad (\text{式 3-1-5})$$

既存研究による実験結果より、腐植物質に対するプロトンや重金属の吸着には 2 つの大きな親和定数の分布によって成り立つことが報告されている。この 2 つの分布はカルボキシル基 (type1) とフェノール基 (type2) に起因するものであると考えられている。これより、腐植物質への金属イオンの結合等温式は 2 つの NICA 方程式の線形和で表され、式 3-6 が導出される。

$$Q_{i,t} = Q_{\max 1,H} \times \frac{n_{i1}}{n_{H1}} \times \frac{(\tilde{K}_{i1} c_i)^{n_{i1}}}{\sum (\tilde{K}_{i1} c_i)^{n_{i1}}} \times \frac{\left\{ \sum (\tilde{K}_{i1} c_i)^{n_{i1}} \right\}^{p_1}}{1 + \left\{ \sum (\tilde{K}_{i1} c_i)^{n_{i1}} \right\}^{p_1}} + Q_{\max 2,H} \times \frac{n_{i2}}{n_{H2}} \times \frac{(\tilde{K}_{i2} c_i)^{n_{i2}}}{\sum (\tilde{K}_{i2} c_i)^{n_{i2}}} \times \frac{\left\{ \sum (\tilde{K}_{i2} c_i)^{n_{i2}} \right\}^{p_2}}{1 + \left\{ \sum (\tilde{K}_{i2} c_i)^{n_{i2}} \right\}^{p_2}} \quad (\text{式 3-1-6})$$

3-1.4.2-2 Donnan モデル

Donnan モデルでは、腐植物質は一様な電位を持つ電氣的に中性なゲル状の物質であると想定している。Donnan フェーズにおけるプロトンや重金属の濃度 $C_{i,D}$ は、Donnan フェーズにおける一様な電位に依存するボルツマン因子を用いて式 3-7 で表現される。

$$c_{i,D} = c_i \exp\left(\frac{-z_i F \psi_D}{RT}\right) \quad (\text{式 3-1-7})$$

ここで、 Z_i は化学種 i の価数、 F はファラデー定数、 Ψ は Donnan ポテンシャル、 R は気体定数、 T は絶対温度を表す。また、Donnan モデルでは腐植物質の官能基近傍の電位を計算するために、腐植物質の有する負の電位が仮想的な Donnan 体積 V_D 内に存在する対イオンによって電氣的に中和されると想定する。腐植物質内部に形成されるポテンシャルを一定値の Donnan ポテンシャル Ψ とし、電荷バランスとして式 3-1-8 が導かれる。

$$\frac{Q}{V_D} + \sum (c_{i,D} - c_i) = 0 \quad (\text{式 3-1-8})$$

ここで、Benedetti ら¹⁰⁾は Donnan 体積 V_D とイオン強度との関係について、式 3-1-9 で表される経験式を報告している。

$$\log V_D = b(1 - \log I) - 1 \quad (\text{式 3-1-9})$$

ここで、 I はイオン強度を、 b は腐植物質分子の大きさ（分子量）とイオン強度による Donnan 体積 V_D との差によって実験的に導かれた定数である。実験的な定数である b は多くの場合正の値を持ち、イオン強度の減少による Donnan 体積の増加を表している。

3-1.5 実験方法

3-1.5.1 焼却灰試料からの腐植物質の抽出実験

焼却灰主体の埋立地からの抽出量を定量的に評価するため、焼却灰から国際腐植物質学会法（IHSS 法）に基づいて腐植物質を抽出した。なお、ここではフミン酸を HA、フルボ酸を FA と表記する。本研究では日本 F 市の焼却灰主体埋立地において採取した焼却灰（埋立後約 12 年経過）を試料とし、0.25 mm 以下のふるいを通過した風乾試料 120 g を使用した。腐食物質の抽出の際は、試料 120 g の内 80 g を乳鉢で磨砕したものを使用した。

腐食物質の抽出方法（IHSS 法準拠）の行程を図 3-1-3 に示す。この方法は以下に示す主な 3 つの条件に従っている。

- ① HCl や NaOH による固体試料からの有機物の分離・抽出
- ② HA の酸不溶という性質を利用した HA と FA の分離と、疎水性有機物（FA）を選択的に吸着する樹脂（Supelite DAX-8）を用いた FA の分離
- ③ 粘土鉱物、灰分、イオンを除去・洗浄することによる HA の精製、無機塩類の除去と陽イオン交換による FA の精製

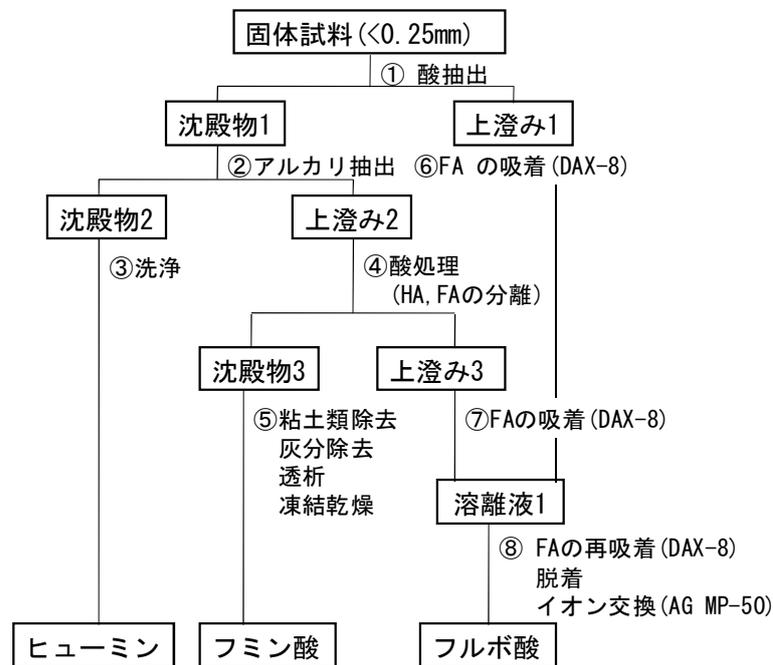


図 3-1-3 固体試料からの腐植物質の抽出方法

1) 操作①（酸抽出）

- ① 固体試料を風乾し、ふるいにかける(0.25 mm)。今回は試料を乳鉢で粉砕し、総量を 120 g とした。

- ②遠心瓶に試料を 15 g ずつ分取する。
- ③0.1M HCl 水溶液をメスシリンダーで既知量加え、液固比が 10、pH が 1~2 となるよう調整する。
- ④室温・大気中で 1 時間振とうする。
- ⑤振とう後に遠心分離 (3000 rpm×20 分)、および自然ろ過する。
- ⑥得られた上澄み 1 は三角フラスコ、沈殿物 1 は遠心瓶に入れたまま冷蔵庫に保管する。

注 1)この操作で得られた上澄み 1 には、HA は含まれていないと考えられる。溶液の pH を 1 ~2 に調整しており、この pH 領域において HA は沈殿している。すなわち、沈殿物 1 に含まれていると考えられるためである。

2) 操作② (アルカリ抽出)

- ①沈殿物 1 に 1M NaOH を加え、pH7 となるよう調整する。
- ②0.1M NaOH を液固比が 10 となるように加え、窒素ガスを 5 分間吹き込む。
- ③フタをして、4 時間振とうを行う。
- ④冷蔵庫内で 24 時間静置する。
- ⑤遠心分離 (3000 rpm×20 分)、および吸引ろ過を行い、上澄み 2 と沈殿物 2 に分ける。

注 1)②においては、NaOH の量に注意する。攪拌した後の溶液が黄色である時は沈殿からの HA の溶出が十分ではない。十分に溶出したものは黒色を呈している。

3) 操作③ (洗浄)

- ①テフロン攪拌棒で沈殿物 2 を溶かしながら、沈殿物 2 の 10 倍相当のイオン交換水を加える。
- ②1 時間振とうする。
- ③遠心分離 (3000 rpm×20 分)、および吸引ろ過を行う。
- ④これを 3 回行う。(上澄みは廃棄する)
- ⑤沈殿物 (ヒューミン) を凍結乾燥し、冷凍保存する。

4) 操作④ (酸処理)

- ①上澄み 2 について、6M HCl で pH1~2 に調整する。
- ②4 時間振とうする。
- ③冷蔵庫内で 15 時間静置する。
- ④遠心分離 (3000 rpm×20 分)、および吸引ろ過を行う。
- ⑤上澄み 3 と沈殿物 3 とに分離する。

5) 操作⑤ (粘土類除去・灰分除去・透析・凍結乾燥)

5-1) 粘土類除去

- ①沈殿物 3 に窒素ガスを吹き込みながら、0.1M KOH + 0.3M KCl をできるだけ少量加えて

- 沈殿を溶かす (pH7)。
- ②遠心分離 (3500 rpm×30分)、および吸引ろ過し、上澄みを新たな遠心瓶にほぼ同量ずつ分取する。
 - ③6M HCl を加えて pH1~2 に調整し、冷蔵庫に 15 時間静置する。
 - ④遠心分離 (3000 rpm×20分)、および吸引ろ過を行い、沈殿を得る。
 - ⑤以上の操作を 2 回行う。

注 1)②、③で現れた沈殿は粘土鉱物なので後に廃棄する。ただし、④で HA 沈殿が現れない場合に備えて④終了後までは冷蔵保存しておく。

5-2) 灰分除去

- ①沈殿 3 に 0.1M HCl + 0.3M HF (Cl : HF=1 : 1 の混合溶液) を沈殿の 10 倍量加え、24 時間振とうする。
- ②遠心分離 (3000 rpm×20分 で 2 回) し、沈殿物 5 を得る。上澄み (ほとんど無色透明) はそのまま廃棄する。
- ③以上の操作を 3 回行う。

5-3) 透析

- ①Visking 透析チューブをイオン交換水に 1 時間以上浸し、透析膜に添加されている防腐剤やゴミを除去する。
- ②沈殿物 3 をイオン交換水で溶かし、透析膜に充填する。そして、1000 mL ビーカーに満たしたイオン交換水中に浸漬させる。
- ③スターラーで攪拌しながら 3 日~7 日間透析する。途中、1 日に 1 回イオン交換水を交換する (図 3-1-4)。
- ④透析終了後、凍結乾燥してから冷蔵保存する。

注 1)イオン交換水交換時にビーカー中のイオン交換水を少量取り、0.1M AgNO₃ 水溶液を 2~3 滴加え、白い沈殿 (白濁) の生成を確認する。生成がなければ、透析を終了する。



図 3-1-4 透析の様子

6) 操作⑥ (FA の吸着 : DAX-8)

6-1) FA 吸着用カラムの準備

- ①前処理を行った DAX-8 をガラスカラムに詰め、50 BV*のイオン交換水、次に 2~3 BV の 0.1M HCl (pH1~2) を流通させる。

6-2) FA 吸着

- ②上澄み 1 を 15 BV/h の流速 (1 滴/2~3 秒程度) で流し、FA を DAX-8 に吸着させる。
- ③2~3 BV の 0.1M HCl で洗浄し、次に 0.65 BV のイオン交換水 で洗浄する。

6-3) FA 溶離

- ④2~3 BV の 0.1M NaOH で、DAX-8 に吸着した FA を溶離させる。また、イオン交換水を 2 BV 流し、樹脂間隙の FA を溶出させる。
- ⑤溶離液に 6M HCl を加えて pH1~2 に調整し、HF 濃度が 0.3M となるように 46% HF 溶液を加える。

注 1)BV (Bed Volume) とは、カラムに充填されている樹脂の容量 (mL) のことである。

注 2)②、③の溶出液は、ガラス容器に受けて冷蔵保存しておく。後に凍結乾燥し、非腐植物質としての物性を調べる。

注 3)⑤の溶離液は PP 製もしくはテフロン製の容器に受ける。

7) 操作⑦ (FA の吸着 : DAX-8)

6) 操作⑥と同様である。

8) 操作⑧ (FA の再吸着・溶離・イオン交換)

8-1) FA の再吸着

- ①上澄み 3 を、15 BV/h の流速 (1 滴/2~3 秒程度) で流して、FA を DAX-8 に再吸着させる (図 3-1-5)。
- ②2~3 BV の 0.1M HCl で洗浄し、次に 0.65 BV のイオン交換水で洗浄する。



図 3-1-5 DAX-8 通過前後の様子

8-2) FA の溶離

③6-3) FA 溶離と同様である。

8-3) 陽イオン交換樹脂による H⁺型フルボ酸への変換

- ④カラムに陽イオン交換樹脂 (AG MP-50 BIORAD) を、操作 8 で流した Na⁺イオンの 3 倍等量となる容量分だけ充填する。
- ⑤50 BV のイオン交換水、次に 30 BV の 1.0M HCl、そして 50 BV のイオン交換水を流して、陽イオン型とする (pH7)。溶出液を少量分取し、0.1M AgNO₃ 水溶液を加え白濁しなくなったら洗浄を完了する。
- ⑥溶離液 2 をカラムに通す (図 3-1-6)。
- ⑦0.5 BV のイオン交換水を流し、樹脂間隙間の FA を溶出させる。
- ⑧溶出液を凍結乾燥し、冷凍保存する。

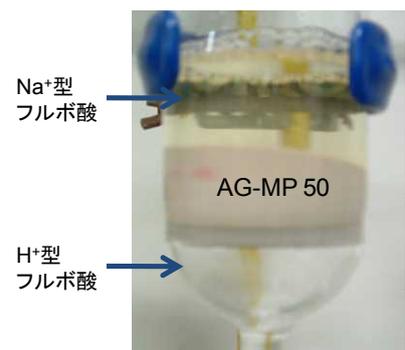


図 3-1-6 フルボ酸のイオン交換樹脂 (AG-MP 50) 通過前後の変化

9) DAX-8・陽イオン交換樹脂の前処理

9-1) DAX-8 の前処理

購入した DAX-8 は使用前に洗浄する必要がある³⁾。DAX-8 を 0.1M NaOH に 5 日間浸漬させる。この時、溶媒は毎日交換する。浸漬後に水洗して乾燥させ、メタノール、ジエチルエーテル、アセトニトリル、メタノールの順で各々24 時間ソックスレー抽出を行う。温度は各溶媒の沸点を少し上回る程度に設定するとよい (表 3-1-4)。その後、イオン交換水で洗浄してカラムに充填し、さらに 50 BV のイオン交換水、次に 2~3 BV の 0.1M HCl を流して洗浄する (図 3-1-7)。

フルボ酸分画時に DAX-8 から着色物質を完全に脱着することは困難であるが、アルカリと酸による置換操作によって樹脂の繰り返し利用は可能である。着色が消えない場合はメタノールで洗浄 (室温で攪拌あるいはソックスレー抽出) するとよい。

表 3-1-4 各溶媒の性質

		メタノール	ジエチルエーテル	アセトニトリル
化学式		CH ₃ OH	(C ₂ H ₅) ₂ O	C ₂ H ₃ N
比重	液体	0.793	0.719	0.786
	気体	1.11	2.56	-
沸点(°C)		64.65	34.5	82
融点(°C)		-97.78	-116	-45

9-2) 陽イオン交換樹脂の前処理

8-3) 陽イオン交換樹脂による H⁺型フルボ酸への変換の④、⑤の通りである (図 3-1-7)。

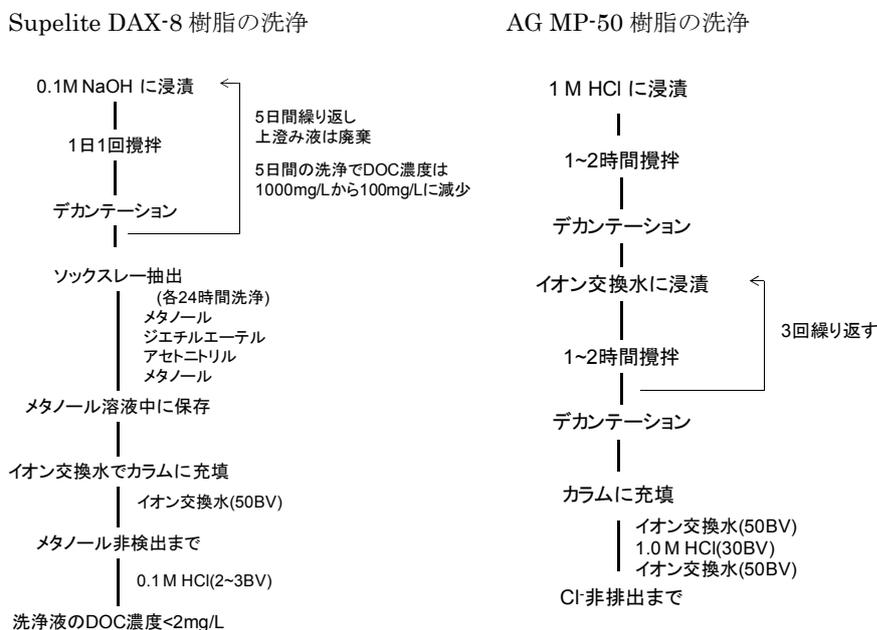


図 3-1-7 各樹脂の前処理方法

3-1.5.2 銅と腐食物質 (フルボ酸、フミン酸) の錯体形成実験

3-1.5.2.1 目的

日本 F 市の埋立焼却灰より抽出された FA 溶液を用いて、銅との錯体形成実験を行う。各 pH

条件における銅と FA、HA の錯体形成量を定量的に評価し、NICA-Donnan モデルを用いて実験結果を説明できるか検討することを目的とする。

3-1.5.2.2 試料

フルボ酸（フミン酸）溶液 40 mL に銅イオン濃度が 1.0×10^{-7} M, 1.0×10^{-8} M, 1.0×10^{-9} M となるように $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 10 mL を加え、全容量を 50 mL とする。また、振とう中の pH の変動を抑えるため、緩衝液として 10 mM エチレンジアミンを添加した。

3-1.5.2.3 実験概要

HNO_3 または NaOH を用いて、溶液の pH を 6、7、8、および 9 となるように調整し、24 時間振とうした。pH 測定後、溶存する未反応の銅イオン濃度を銅イオン電極（8006-C HORIBA）でもって測定した。実験結果は Visual MINTEQ より計算した結果（フリーの銅イオン濃度）と比較検討した。

3-1.6 結果と考察

3-1.6.1 フルボ酸、フミン酸と銅の錯体形成

3-1.6.1.1 自然環境由来のフルボ酸、フミン酸と銅との錯体形成

自然環境由来のフルボ酸、フミン酸と銅との錯体形成については、金属化学種や溶解度平衡などの計算のための化学平衡モデルである Visual MINTEQ を用いて行った。NICA-Donnan モデルにおける各パラメータの値は、自然由来フルボ酸の代表的な値を用いた（表 3-1-5）。なお、銅イオンと水酸化物イオンが結合した銅イオン種（ CuOH^+ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ ）はフリーの銅イオンとして扱った。また、イオン強度は $I=0.005$ 、温度は $T=20$ °C、フルボ酸およびフミン酸濃度を 47.61 mg/L として計算を行った。結果は図 3-1-8~10 に示す。

表 3-1-5 NICA-Donnan モデルのパラメータ¹²⁾

	自然環境由来のフルボ酸	焼却灰由来のフルボ酸
Acid-base parameters		
$Q_{\text{max}1}$	5.88	5.95
$Q_{\text{max}2}$	1.86	0.89
$\text{Log}K_{\text{H}1}$	2.34	2.34
$\text{Log}K_{\text{H}2}$	8.6	8.6
$n_{\text{H},1}$	0.66	0.79
$n_{\text{H},2}$	0.76	0.76
b	0.57	0.57
P_1	0.59	0.59
P_2	0.7	0.7
Cu complexation		
$\text{Log}K_{\text{Cu},1}$	0.26	0.34
$\text{Log}K_{\text{Cu},2}$	8.26	7.27
$n_{\text{Cu},1}$	0.53	0.57
$n_{\text{Cu},2}$	0.36	0.36

3-1.6.1.2 埋立焼却灰由来のフルボ酸、フミン酸と銅との錯体形成

焼却灰から抽出したフルボ酸と銅との錯体形成について、NICA-Donnan モデルで良く説明できたことを Ollson ら（2007）¹²⁾ は報告している。Ollson ら¹²⁾ はスウェーデンの一般廃棄物焼却灰を室温で養生し、養生した焼却灰から抽出したフルボ酸（と溶存性有機物）を実験に供している。本研究では、F 市の埋立焼却灰（約 12 年が経過したもの）から抽出したフルボ酸およびフミン酸を錯体形成実験に用いているため、焼却灰由来のフルボ酸およびフミン酸ではあるが、本研究と Ollson らのフルボ酸ではその生成環境が大きく異なることに注意を要する。

Ollson ら¹²⁾ によって報告されている、NICA-Donnan モデルのパラメータ値（表 3-1-5）をそ

のまま用いて、本研究での実験結果を説明できるか検討を行った。図 3-1-8~10 に、初期銅イオン濃度が 1.0×10^{-7} M、 1.0×10^{-8} M、 1.0×10^{-9} M の場合における実験結果を示す。

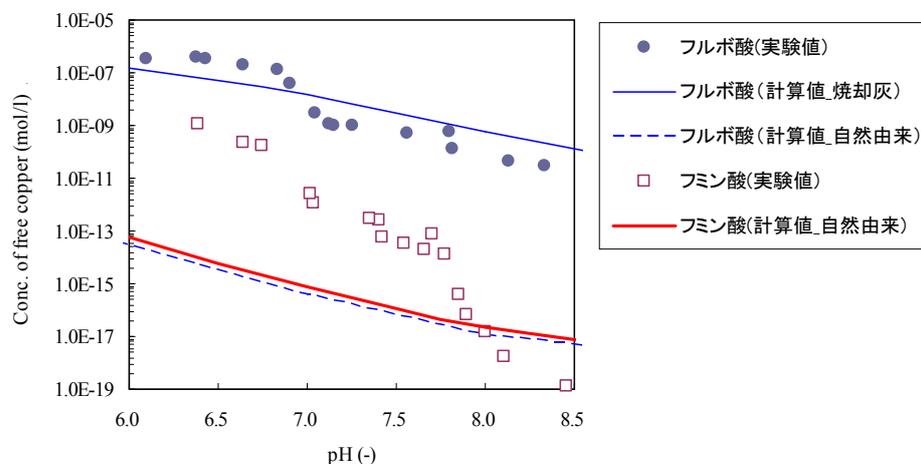


図 3-1-8 各 pH におけるフリー銅イオン濃度に関する実験値と NICA-Donnan モデルによる計算値の比較 (銅の初期濃度: 1.0×10^{-7} M)

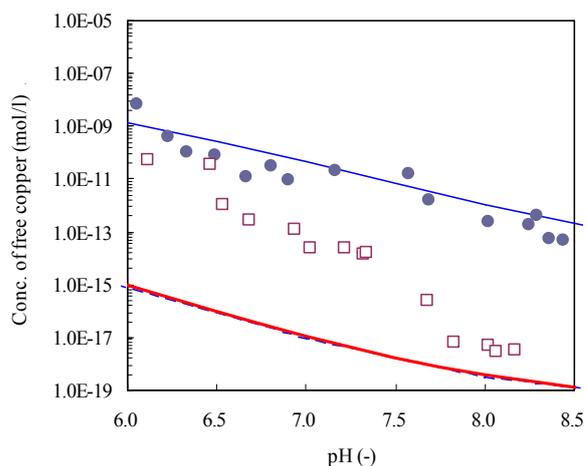


図 3-1-9 各 pH におけるフリー銅イオン濃度に関する実験値と NICA-Donnan モデルによる計算値の比較 (銅の初期濃度: 1.0×10^{-8} M)

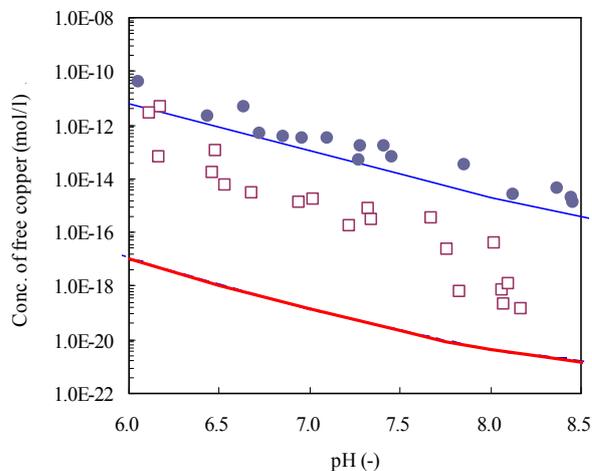


図 3-1-10 各 pH におけるフリー銅イオン濃度に関する実験値と NICA-Donnan モデルによる計算値の比較 (銅の初期濃度: 1.0×10^{-9} M)

3-1.6.1.3 実験結果の考察

図 3-1-8~10 において、銅の初期濃度に関わらず pH が高くなるに従って、溶存するフリーの銅イオン濃度が減少していた。これは、アルカリ条件ではフルボ酸およびフミン酸の所有するカルボキシル基だけでなくフェノール基も錯体形成に強く関与してくるためと考えられるが、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が生成するため銅イオン濃度が著しく減少することも大きな要因として考えられる。

実験値と計算値を比較すると、どの初期濃度においても自然環境由来のフルボ酸よりも Ollson ら¹²⁾ によって報告されている焼却灰由来のフルボ酸の場合と実験値は良い一致を示した。Ollson ら¹²⁾ は一般廃棄物焼却灰を室温で 4 カ月間保持したのから抽出したフルボ酸であり、本研究では日本 F 市の焼却灰主体埋立地において約 12 年保持されたものから抽出されたフルボ酸である。焼却灰中でフルボ酸が生成されるまでの環境が大きく異なっているにもかかわらず、フルボ酸の銅との錯体形成能は概ね近い値を示していた。この結果は、フルボ酸の生成源となる有機物について一つの考察を与える。これについては後述する。

図 3-1-8~10 のすべてのケースにおいて、焼却灰由来（日本、スウェーデン）のフルボ酸は自然環境由来のフルボ酸よりも銅との錯体形成能が小さい。フルボ酸と銅との錯体形成にはフルボ酸表面に分布しているカルボキシル基およびフェノール基が主に関与していると考えられている。ゆえに焼却灰由来のフルボ酸は、自然環境由来のフルボ酸とは異なった性状（物理構造やカルボキシル基・フェノール基の分布・数など）を有することが示唆される。

前述したとおり、焼却灰由来のフルボ酸は自然由来のフルボ酸と異なった性状を有するものの、焼却灰由来のフルボ酸同士は、焼却灰中で生成される環境が大きく異なるにも拘らず銅との錯体形成能については同様の性質を示した。焼却灰中で生成されるフルボ酸の生成源としては、「焼却灰中に残存する未燃有機物」と「焼却灰中で増殖・死滅した微生物菌体」が考えられる。残存未燃物は一般廃棄物の物理的・化学的性状、焼却条件などによってその性状が大きく異なると考えられる。一方、微生物菌体由来の有機物（タンパク質など）はある程度似た性状を示すと考えられる。異なる環境で生成したフルボ酸が銅との錯体形成については似た性状を示したことから、焼却灰中で生成したフルボ酸は残存未燃有機物由来ではなく、微生物菌体由来が主である可能性が示唆される。この考察については、今後のさらなる検討を必要とする。

一方、フミン酸と銅の錯体形成能はフルボ酸よりも 2 桁程度大きなものとなった。埋立地内でのフルボ酸とフミン酸の量的関係に依存するが、フミン酸と銅との錯体形成はフルボ酸以上に銅の溶出挙動に与える影響が大きい可能性がある。フルボ酸同様にフミン酸の場合においても、自然環境由来のフミン酸の方が焼却灰由来のフミン酸よりも銅との錯体形成能は大きいことが見出された。

3-1.7 成果のまとめ

焼却灰由来のフミン酸とフルボ酸の銅との錯体形成能を比較すると、フルボ酸の方が 2 桁程度大きい。ただし両者ともに自然環境由来のフミン酸やフルボ酸と比較すると錯体形成能は小さい傾向を示した。焼却灰由来のフミン酸と銅の錯体形成は NICA-DONNAN モデルでもって良好に説明することができた。スウェーデンの焼却灰由来のフルボ酸に関するパラメータを用いた計算結果（NICA-DONNAN モデル）は本研究の実験結果と良い一致を示し、異なる風化環境にあっ

たフルボ酸が同程度の錯体形成能を有することを見出した。この結果は、焼却灰中で生成されるフルボ酸の生成源として、「焼却灰中に残存する未燃有機物」よりも「焼却灰中で増殖・死滅した微生物菌体」が大きいことを示唆する。ただしこの考察については、今後のさらなる検討を必要とする。

参考文献

- 1) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部: 日本の廃棄物処理 平成 20 年度版 (2010)
- 2) 大迫政浩, 田中信寿, 東條安匡: 埋立地の土壌還元を目指すー焼却残渣の土壌化と長期挙動ー, 廃棄物学会埋立部会企画・研究討論会資料, 川崎, 5 月 27 日 (2004)
- 3) 石渡良志, 米林甲陽, 宮島徹: 環境中の腐植物質ーその特徴と研究法ー, 三共出版 (2008)
- 4) 李政準: Behavior of Humic Substances In Landfills Mainly Disposed With Municipal Solid Waste Incineration Residues, 九州大学学位論文 (2006)
- 5) M. M. Kononova: Soil Organic Matter, Pergmon, Oxford, 2nd ed; (1966)
- 6) Kinniburgh, David G., Pinheiro, Jose P., Koopal, Luuk K., Riemsdijk, Willem H. van, Benedetti, Marc F., Milne, Christopher J., Filius, Jeroen: Metal Ion Binding by Humic Acid: Application of the NICA-Donnan Model, *Environmental Science & Technology*, Vol.30, 1687-1698 (1996)
- 7) David G. Kinniburgh, Willem H. van Riemsdijk, Luuk K. Koopal: Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency, *Colloids and Surfaces A*, Vol.151, 147-166 (1999)
- 8) Xiao-Sen Li, Peter Englezos: Application of the NICA-Donnan approach to calculate equilibrium between proton and metal ions with lignocellulosic materials, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.281, 267-274 (2005)
- 9) 水島康博: NICA-Donnan model を用いた腐植酸に対する Eu(III)の結合挙動に関する研究, 東京大学修士論文 (2005)
- 10) M. F. Benedetti, W. H. Van Riemsdijk, L. K. Koopal: Humic Substances Considered as a Heterogeneous Donnan Gel Phase, *Environmental Science & Technology*, Vol.30, 1805-1813 (1996)
- 11) C. J. Milne, D. G. Kinniburgh, J. C. M. De Wit: Analysis of proton binding by a peat humic acid using a simple electrostatic model, *Geochemica et Cosmochimica Acta*, Vol.59(6), 1101-1112 (1995)
- 12) Ollson, S., Van Schaik, J.W., Gustafsson, J.P., Kleja, D.B., Van Hees, P.A: Copper(II) Binding to Dissolved Organic Matter Fractions in Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash Leachate, *Environmental Science & Technology*, Vol.41, 4286-4291 (2007)

3-2 重金属－腐植物質錯体の埋立層内鉱物への吸着挙動

研究代表者 島岡 隆行 (九州大学)

分担研究者 高橋 史武 (九州大学)

3-2.1 研究の目的

重金属は有機物の腐朽過程で生成される腐植物質と錯体を形成することにより、埋立地内部を移動するなど複雑な挙動をされると考えられている。特に埋立地内での重金属挙動に大きな影響を与える物理的要因として、吸着が考えられる。二次生成した粘土鉱物を対象としたとき、粘土鉱物（例えばベントナイト）への重金属単独の吸着挙動は多くの研究がなされているが、腐食物質が吸着挙動に与える影響については良く分かっていない。そこで本項では、粘土鉱物（ベントナイト・イライト）や鉄酸化物への銅の吸着挙動に与える腐食物質（フルボ酸）の影響を検討することとする。具体的には、液相中に存在する銅、フルボ酸およびその錯体物の粘土鉱物への吸着量を定量的に評価する。実験結果に Langmuir 型吸着等温式を当てはめてフィッティングし、粘土鉱物への銅、フルボ酸およびその錯体物の最大吸着量、吸着平衡定数を求める。

3-2.2.2 実験試料

本実験では粘土鉱物として、焼却灰の風化過程で生成されることが確認されているイライトと¹⁾、重金属吸着材として広く研究されているベントナイトを用いることとした^{2,3)}。銅は硝酸銅三水合物を用いることとし、フルボ酸は標準試料として国際腐植物質学会(International Humic Substances Society, IHSS)より頒布されているフルボ酸(Suwannee River Fulvic Acid Standard)を使用した⁴⁾。本稿では、銅、フルボ酸およびその錯体物の粘土鉱物への吸着挙動を解明するため、溶液中に銅のみが存在する場合(試料 1)、フルボ酸のみが存在する場合(試料 2)、両者が共存する場合(試料 3)の3種類の実験試料を用意した(図 3-2-1)。

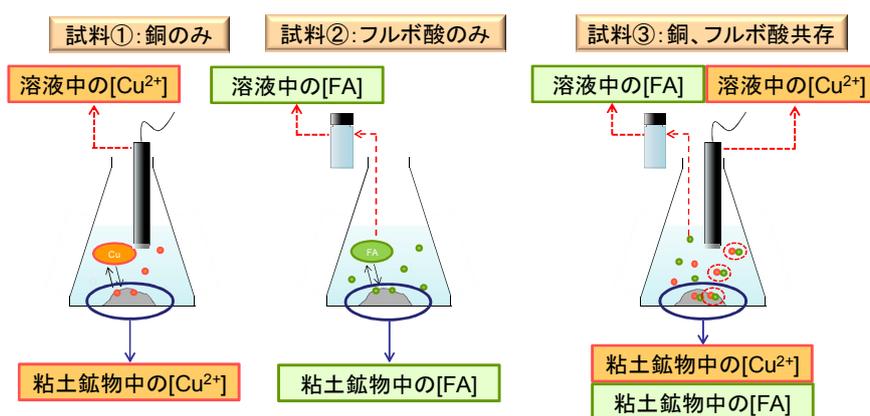


図 3-2-1 粘土鉱物への吸着実験条件 (3 ケース)

ここで、本実験で使用する粘土鉱物の構造的性質について説明する^{6,7)}。粘土鉱物とは、粘土粒子の一種で化学的活性度の高い結晶性粒子のことである。また、粘土鉱物は化学的風化過程において生成された二次鉱物であり、温度や圧力等の条件の違いから①カオリン鉱物群(代表鉱物:カオ

リナイト)、②スメクタイト群(代表鉱物：モンモリロナイト)、③雲母粘土鉱物群(代表鉱物：イライト)、④緑泥石群など、数多くの結晶種に分類されている。カオリナイト、モンモリロナイト、イライトの結晶構造と結合力の関係を図 3-2-2 に示す。図 3-2-2 より、本実験で用いたベントナイトの主成分であるモンモリロナイトは、1つのギブサイト層の上下に2枚のシリカ層が堆積した3層構造を形成しており、これが何層も連なっている。層間は結合力の弱いファンデルワールス力により結合しており、水分子が入り込み膨張しやすいことから、モンモリロナイトは大きな膨張性を示す粘土鉱物として知られている。一方で、イライトは3層構造の層間にカリウムイオンが入り込むことでイオン結合を生じているため、モンモリロナイトと比較して結合力がかなり大きく安定的である。

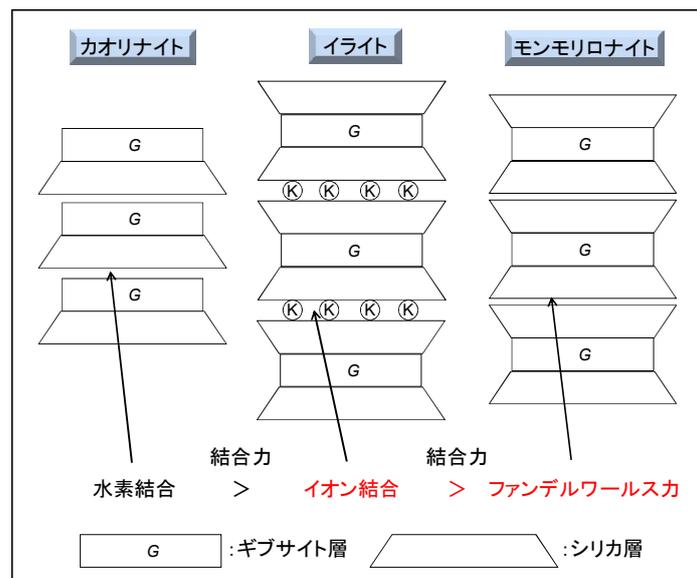


図 3-2-2 粘土鉱物の構造および結合力

さらに、粘土鉱物の持つ性質としてイオン交換性が挙げられる。粘土鉱物の表面はほとんどが負に帯電しているため、他の陽イオンを含む溶液と接触することで、吸着イオンと液中のイオンとの間でイオン交換反応が起こる。このイオン交換性は陽イオン交換容量(CEC, meq/100 g)によって評価されている。粘土鉱物の表面が負に帯電している原因としては、①層構造の切れ目における水酸基の持つ負の原子価、②Si 原子が Al 原子に、Al 原子が Mg 原子に同形置換されることによる原子価不足、③アルカリ性水溶液内で粘土粒子は酸性物となり、水酸基が電離することによる水素イオンの解離等が考えられる。スメクタイト群や雲母粘土鉱物群のもつイオン交換性は同形置換に由来するものがほとんどであることが知られている。ここで、代表的な粘土鉱物の陽イオン交換容量(pH 7、イオン濃度：10⁻¹~10⁻² N)を調べたものを表 3-2-1 に示す。表 3-2-1 より、スメクタイト(モンモリロナイト)は雲母粘土鉱物(イライト)と比較して約 4~10 倍程度大きな陽イオン交換容量を持つことが報告されている。粘土鉱

表 3-2-1 粘土鉱物の陽イオン交換容量

粘土鉱物種	CEC(meq/100 g)
バーミキュライト	100 ~ 150
アロフェン	30 ~ 135
スメクタイト	60 ~ 100
ハロイサイト	5 ~ 40
イモゴライト	20 ~ 30
雲母粘土鉱物	10 ~ 15
カオリナイト	2 ~ 10
緑泥石	2 ~ 10

物の表面電荷量は、溶液の pH や存在するイオン濃度により変化するが、概ねモンモリロナイトの方がイライトよりも銅イオンの吸着量は大きくなることが期待できる。さらに、表面が負に帯電している両粘土鉱物は、同じく表面が負に帯電しているフルボ酸を吸着することは難しいことが予想される。これらを踏まえ、粘土鉱物への銅、フルボ酸およびその錯体物の吸着実験を行った。

3-2.2.3 粘土鉱物への吸着実験

各実験試料溶液にイライトを液固比 100(L/S = 100)、ベントナイトを液固比 500(L/S = 500)でそれぞれ添加した。その後、1.0 mol/L NaOH、1.0 mol/L HNO₃を用いて溶液中の pH を 5.0±0.2 に調整し、吸着平衡に達するようスターラーを用いて 6 時間攪拌した(200 rpm)。6 時間攪拌後、試料 1、3 については、ICP-AES を用いて吸着平衡時の溶液中の銅イオン濃度を測定した。試料 2、3 については、吸着平衡時の溶液中の TOC 濃度を測定した。また、粘土鉱物への銅、フルボ酸の吸着量を定量的に把握するため、6 時間攪拌後の実験試料中の粘土鉱物を回収し、凍結乾燥後、1.0 mol/L HNO₃を添加(L/S = 10)、6 時間振とうによる酸抽出を行い、粘土鉱物に吸着した銅、フルボ酸を溶出させた。さらに残渣物に 1.0 mol/L NaOH を添加(L/S = 10)、6 時間振とうによるアルカリ抽出を行い、酸抽出で溶出しきれなかったフルボ酸を溶出させた。試料 1、3 の酸抽出液については、ICP-AES を用いて粘土鉱物から溶出した銅イオン濃度を測定した。また、試料 2 の酸抽出溶液、試料 2、3 の酸・アルカリ抽出液ではフルボ酸濃度 (TOC 換算) を測定することで、粘土鉱物への銅およびフルボ酸の吸着量を算出した。実験概要図を図 3-2-3 に示す。

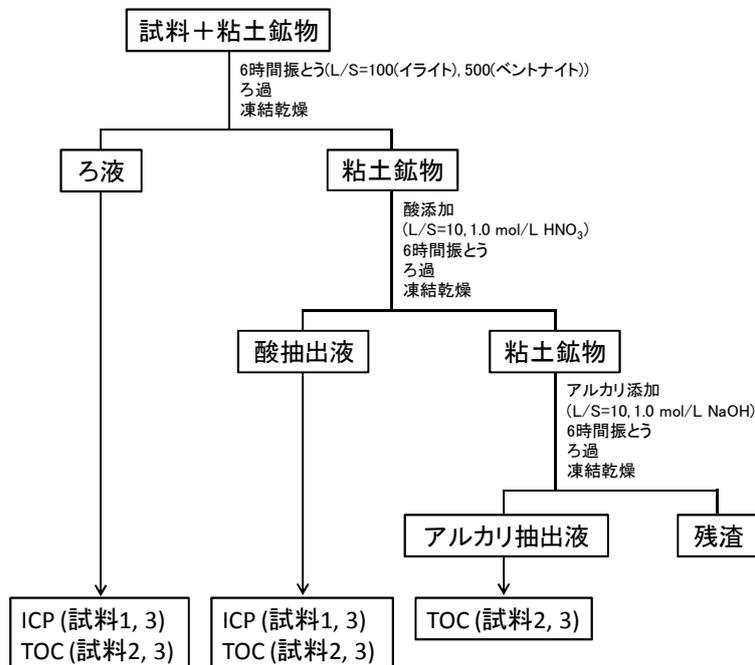


図 3-2-3 吸着実験 (粘土鉱物) の分析プロセスフロー

3-2.3 鉄酸化物への銅の吸着挙動に与える腐食物質（フルボ酸）の影響

3-2.3.1 目的

廃棄物層内における腐植物質との錯体形成後の銅の吸着挙動として、粘土鉱物同様に金属イオンの吸着能が期待できる金属酸化物、特に鉄酸化物への吸着挙動に着目した。金属酸化物、特に鉄酸化物やアルミニウム水酸化物は、土壌や底質の成分として微粒子あるいはコロイド状態で存在し、その大きな表面積のため優れた吸着機能を持つことから、地下水中や水処理過程における重金属イオンの輸送を制御する吸着材として活用されている^{8,9)}。このことから、廃棄物層内において金属酸化物への吸着は、重金属の挙動に影響を与えていることが期待できる。したがって、本研究では鉄酸化物への吸着挙動に着目し、液相中に存在する銅、フルボ酸およびその錯体物の鉄酸化物への吸着量を定量的に評価した。実験結果に対して Langmuir 型吸着等温式を当てはめ、鉄酸化物への銅、フルボ酸およびその錯体物の最大吸着量、吸着平衡定数を求めた。

3-2.3.2 実験試料

本実験では鉄酸化物として、酸化鉄(III)を用いることとした。銅は硝酸銅三水和物を用いることとし、フルボ酸に関しては、標準試料として国際腐植物質学会(International Humic Substances Society, IHSS)より頒布されているフルボ酸(Suwannee River Fulvic Acid Standard)を使用した。銅、フルボ酸およびその錯体物の鉄酸化物への吸着挙動を解明するため、溶液中に銅のみが存在する場合(試料 1)、フルボ酸のみが存在する場合(試料 2)、両者が共存する場合(試料 3)の 3 種類の実験試料を用意した(図 3-2-4)。

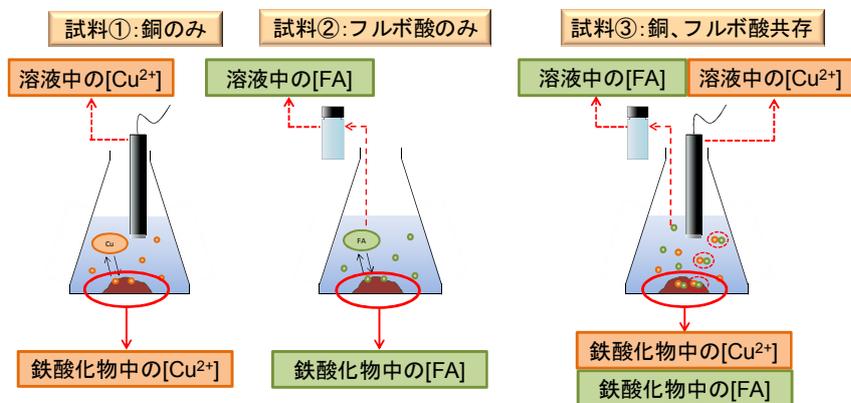


図 3-2-4 鉄酸化物への吸着実験条件（3 ケース）

ここで、金属酸化物の構造的特徴について記す⁹⁾。鉄酸化物やアルミニウム水酸化物といった金属(水)酸化物は土壌中の典型的な変位荷電物質として存在しており、主要なものに鉄酸化(水酸化)物のゲータイト、ヘマタイト、フェリハイドライトや、アルミニウム水酸化物のギブサイト等が挙げられる。また、酸化物は金属イオンの Al^{3+} や Fe^{3+} が水酸化物イオン(OH^-)や酸素イオン(O^{2-})と規則的に配列して構成されており、そのため金属酸化物の表面は反応性の高いフェノール基(OH 基)が規則正しく並んでいる(表面水酸基)。鉄酸化物($FeOH$)やアルミニウム水酸化物($AlOH$)も表面水酸基は弱塩基性であるため、一般土壌環境下($pH=4.5\sim 7$)では、 H^+ を付加して $FeOH^{2+}$ や $AlOH^{2+}$ となり、正電荷を帯電している。しかし、塩基性の領域では FeO^- や AlO^- となり、負電荷を生じることも知られている。一般的には、酸化物の正に帯電した表面水酸基($FeOH^{2+}$, $AlOH^{2+}$)の

割合は、表面水酸基全体の 10 %程度であるといわれている。

通常、土壌中において金属酸化物はコロイド状態で存在しており、土壌中の重金属や有害化学物質等をコロイド表面に吸着させることで、それらの土壌中における移動性に影響を与えていると考えられる。鉄酸化物が関与する吸着反応のメカニズムとしては①配位子交換反応(内圏錯体形成型)と、②イオン交換反応(外圏錯体形成型)が挙げられる。配位子交換反応とは、土壌表面上に結合している配位子(アコイオン, ヒドロキソイオン)が溶液中から供給されるカルボキシル基やオキソ酸などと配位座を交換すると、土壌コロイド表面原子と吸着される分子が直接配位結合されることで、非常に強く、不可逆的な吸着が起こる。また、イオン交換反応では、荷電表面に対して逆符号の荷電を持ったイオンは、水和したままの状態でもコロイド表面に静電気力(クーロン力)によって吸着される。この吸着反応は迅速かつ可逆的な吸着で、pH などの溶液組成の変化に応じて平衡が移動すると考えられる。

活性な表面水酸基は金属表面に配位結合している配位子であるため、リン酸イオン、銅イオン、鉛イオン、フッ化物イオン、有機酸などは主に配位子交換反応によって金属酸化物へ吸着結合を起こす。図 3-1-12 に鉄コロイドによる陰イオンの吸着反応(イオン交換反応)および銅イオンの吸着反応(配位子交換反応)を表わした模式図を示す。図 3-2-5 より、配位子交換反応が起こればコロイド表面の荷電特性が変化することが確認できる。

以上のことより、鉄酸化物への銅の吸着は主に配位子交換反応によって起こることが推測できる。

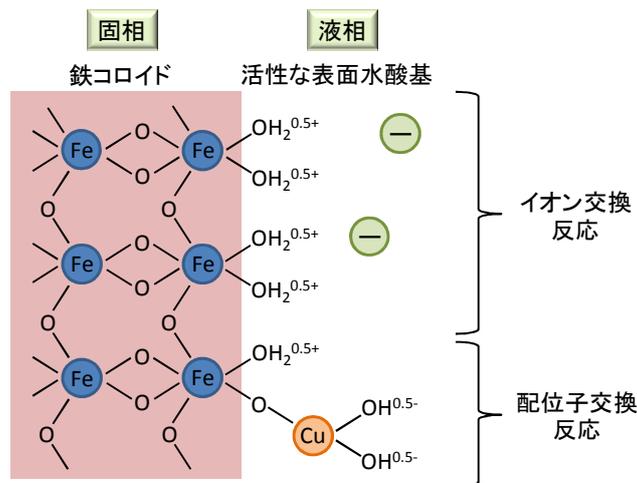


図 3-2-5 鉄酸化物への吸着機構

3-2.3.3 鉄酸化物への吸着実験

鉄酸化物への吸着実験の概要を図 3-2-6 に示す。各実験試料溶液に酸化鉄を液固比 100(L/S = 100)で添加した。その後、1.0 mol/L NaOH、1.0 mol/L HNO₃を用いて溶液中の pH を 5.0±0.2 に調整し、吸着平衡に達するようスターラーを用いて 6 時間攪拌した(200 rpm)。6 時間攪拌後、試料 1、3 については、ICP-AES を用いて吸着平衡時の溶液中の銅イオン濃度を測定した。試料 2、3 については、吸着平衡時の溶液中の TOC 濃度を測定した。また、鉄酸化物への銅、フルボ酸の吸着量を定量的に把握するため、6 時間攪拌後の実験試料中の酸化鉄を回収し、凍結乾燥後、1.0 mol/L HNO₃を添加(L/S = 10)、6 時間振とうによる酸抽出を行い、鉄酸化物に吸着した銅、フルボ酸を溶出させた。さらに残渣物に 1.0 mol/L NaOH を添加(L/S = 10)、6 時間振とうによる

アルカリ抽出を行い、酸抽出で溶出しきれなかったフルボ酸を溶出させた。試料 1、3 の酸抽出液については ICP-AES を用いて鉄酸化物から溶出した銅イオン濃度を測定し、試料 2 の酸抽出溶液、試料 2、3 の酸・アルカリ抽出液においては TOC を用いてフルボ酸濃度を測定した。これより、鉄酸化物への銅およびフルボ酸の吸着量を算出した。

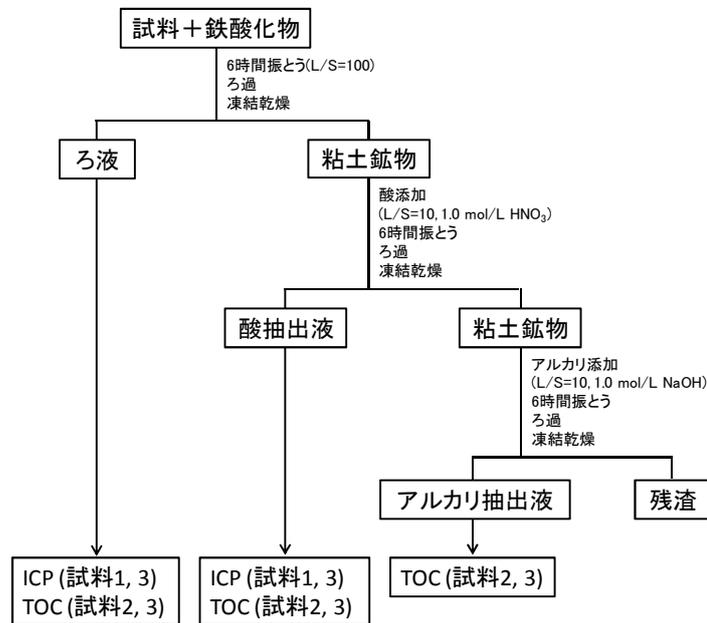


図 3-2-6 吸着実験（鉄酸化物）の分析プロセスフロー

3-2.6 結果と考察

3-2.6.1 銅およびその錯体の粘土鉱物への吸着挙動

試料 1、3 に関して、ICP-AES を用いて液相に残存する銅イオンおよび粘土鉱物に吸着した銅イオンの存在量を測定した結果を図 3-2-7,8 に示す。また、各試料に対する最大吸着量 (q_{\max})、平衡吸着定数 (K) を表 3-2-2 に示す。図 3-2-7,8 より、フルボ酸の有無にかかわらずベントナイトの方がイライトよりも銅の吸着能が高いことが確認できた。ベントナイトの主成分はモンモリロナイトであるが、モンモリロナイトは層状構造を成しており、層間は結合力の弱いファンデルワールス力により結合している。一方、イライトは層間に存在するカリウムイオンによりイオン結合を生じているため、モンモリロナイトと比較すると結合力が大きく安定的である。以上のことから、粘土鉱物内の構造間における結合力の差が銅の吸着量の差に影響を与えたことが考えられる。また、フルボ酸の有無による銅の粘土鉱物への吸着量の違いを比較すると、イライト、ベントナイト共にフルボ酸が存在する試料 3 の方が試料 1 よりも銅の吸着量が大きい値を示したが、両者に大きな差を確認することはできなかった。この原因については後述する。

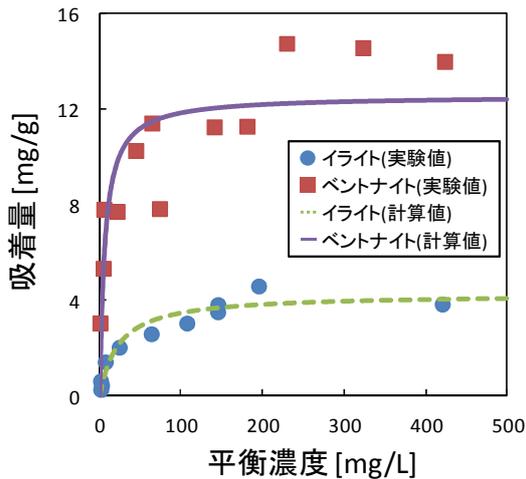


図 3-2-7 粘土鉱物への銅の吸着 (試料 1)

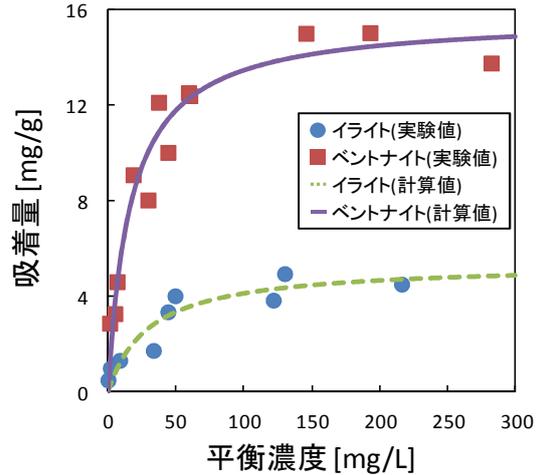


図 3-2-8 粘土鉱物への銅の吸着 (試料 3)

表 3-2-2 粘土鉱物への銅の吸着パラメータ

	イライト			ベントナイト		
	試料1	試料2	試料3	試料1	試料2	試料3
q_{\max} [mg-Cu ²⁺ /g]	4.23	-	5.38	12.6	-	15.7
K [L/mg-Cu ²⁺]	4.4×10^{-2}	-	3.3×10^{-2}	1.7×10^{-1}	-	6.0×10^{-2}
R^2 [-]	0.94	-	0.88	0.74	-	0.94

ここで、ベントナイトへの吸着実験(試料 1 の場合)における実験結果および計算結果の妥当性について検討することとし、既往の研究との比較を行った。比較した結果を表 3-2-3 に示す。Liu ら(2006)による研究では 10)、中国・モンゴル自治区より入手した自然環境由来のベントナイト(N-Bentonite)と、ナトリウム型ベントナイトに 4'-methylbenzo-15-crown-5 を混合したもの(MB15C5-Bentonite)が用いられた。ここで、N-Bentonite は高いモンモリロナイトの含有量(>95%)と陽イオン交換容量(CEC=108 meq/100 g)を持つ。銅イオンのベントナイトへの吸着実験は、ベントナイト 0.2 g に銅イオン溶液 25 mL を添加後(L/S=125)、pH=5、水温 25 °C に保ち、スターラーを用いて 12 時間攪拌した(150 rpm)。攪拌後の溶液中に残存した銅イオン濃度については原子吸光スペクトルメーター(AAS)を用いて測定し、Langmuir 型吸着等温式を用いて評価した。実験結果より、N-Bentonite の場合では $q_{\max} \div 17.7 \text{ mg-Cu}^{2+}/\text{g}$ 、 $K \div 2.50 \times 10^{-4} \text{ L/mg-Cu}^{2+}$ 、MB15C5-Bentonite の場合では $q_{\max} \div 21.7 \text{ mg-Cu}^{2+}/\text{g}$ 、 $K \div 2.20 \times 10^{-3} \text{ L/mg-Cu}^{2+}$ となり、本研究結果よりも銅の最大吸着量が高い値を示した。これは、本実験で用いたベントナイトの陽イオン交換容量(CEC)が 67 meq/100 g と、Liu らが用いたベントナイトよりも低いためであると考えられる。

さらに、Olu-Owolabi ら(2010 年)による研究では 11)、Aldrich 社のベントナイト(CEC=95)0.2 g を銅イオン溶液 20 mL に添加後(L/S=100)、pH=5.07 に調整し、水温 30 °C および 50 °C の条件下で 4 時間攪拌し、銅イオンを吸着させた。吸着量は FAAS を用いた測定により算出され、実験結果を Langmuir 型吸着等温式および Freundlich 型吸着等温式を用いて評価した。実験結果より、水温 30 °C の条件下では $q_{\max}=9.72 \text{ mg-Cu}^{2+}/\text{g}$ 、 $K=1.175 \times 10^{-3} \text{ L/mg-Cu}^{2+}$ 、水温 50 °C の条件下では $q_{\max}=11.29 \text{ mg-Cu}^{2+}/\text{g}$ 、 $K=4.7 \times 10^{-5} \text{ L/mg-Cu}^{2+}$ となり、本研究結果と近い値を示した。

以上の結果より、本研究で得られた銅の吸着パラメータは概ね妥当な値であると考えられる。

表 3-2-3 銅の吸着パラメータ（ベントナイト）の比較

Name	本研究		Liu Yun <i>et. al.</i> (2006)		B. I. Olu-Owolabi <i>et. al.</i> (2010)	
	N-Bentonite	N-Bentonite+FA	MB15C5-Bentonite	N-Bentonite	30 °C-Bentonite	50 °C-Bentonite
CEC [meq/100 g]	67	67	-	108	95	95
L/S [-]	500	500	125	125	100	100
Temp [°C]	20	20	25	25	30	50
q _{max} [mg-Cu ²⁺ /g]	12.6	15.7	21.7	17.7	9.72	11.3
K [L/mg-Cu ²⁺]	1.7×10 ⁻¹	6.0×10 ⁻²	2.20×10 ⁻³	2.50×10 ⁻⁴	1.175×10 ⁻³	4.70×10 ⁻⁵
R ² [-]	0.74	0.94	1	0.99	0.93	0.93

ここで、フルボ酸共存下でイライトとベントナイトへの銅イオンの吸着量の増加率に大きな差を確認することができなかつたことについて考察を行う。本実験では銅イオン濃度 0 mg/L~500 mg/L と高濃度条件まで検討した。しかし、試料 3 におけるフルボ酸の初期濃度は 7.52 mg/L であることから、高濃度条件では、銅イオンの吸着挙動にフルボ酸錯体はほとんど影響を与えておらず、そのことが試料 1、3 での銅イオンの吸着量の差が小さいことに影響していることが考えられた。そこで、液相中においてフルボ酸錯体の存在割合が高く、銅イオンの吸着挙動に影響を与えていることが期待される低濃度条件(初期銅イオン濃度: 0 mg/L~50 mg/L)において、同様の吸着実験を行い、フルボ酸の銅イオンの粘土鉱物への吸着挙動に与える影響について評価した。実験結果を図 3-2-9,10 に示す。なお、低濃度条件での実験結果に関しても、Langmuir 型吸着等温式による評価を行った。算出された最大吸着量・吸着平衡定数をまとめたものを表 3-2-4 に記す。

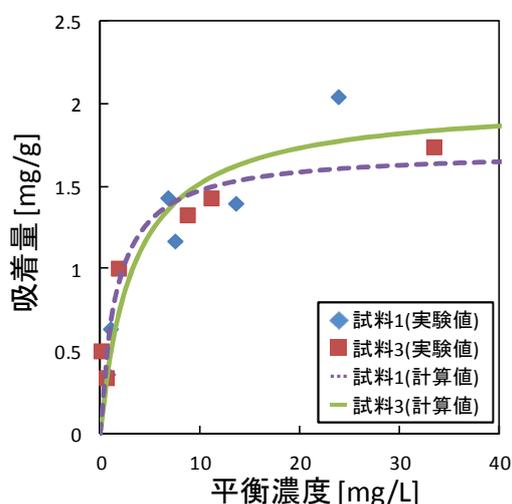


図 3-2-9 試料 1、3 での銅イオンの吸着量の比較(イライト)

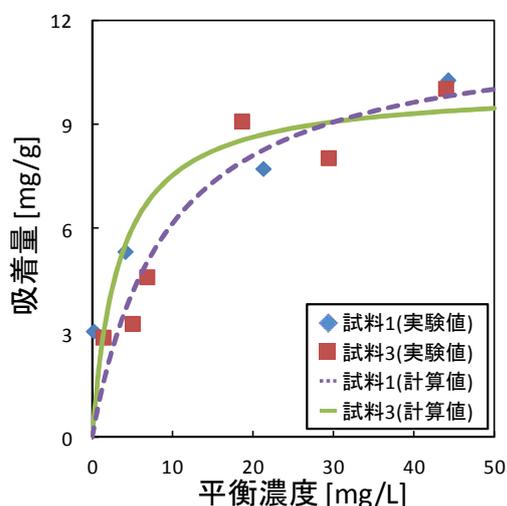


図 3-2-10 試料 1、3 での銅イオンの吸着量の比較(ベントナイト)

表 3-2-4 粘土鉱物への銅の吸着パラメータ (低濃度条件)

		イライト			ベントナイト		
		試料1	試料2	試料3	試料1	試料2	試料3
q_{\max}	[mg-Cu ²⁺ /g]	2.02	-	1.71	10.1	-	11.9
K	[L/mg-Cu ²⁺]	3.0×10^{-1}	-	6.1×10^{-1}	2.9×10^{-1}	-	1.1×10^{-1}
R ²	[-]	0.89	-	0.89	0.92	-	0.90

図 3-2-9,10 より、イライト・ベントナイト共に試料 1、3 間での銅イオン吸着量に大きな差を確認することができなかつた。また、フルボ酸が銅イオンの吸着挙動に与える影響に関して、試料 1 と試料 3 の最大吸着量を比較すると、イライトの場合では約 17%減少、ベントナイトの場合では約 18%増加と、顕著な変化を確認することはできなかつた (図 3-2-11)。さらに、同一の初期銅イオン濃度([Cu²⁺]₀=5.0 mg/L)における試料 1、3 での吸着量の比較を行うと、試料 3 の方が試料 1 よりも平均約 0.90 倍(イライト)、0.75 倍(ベントナイト)ほど銅イオンの吸着量が低い値を示した。これは、フルボ酸と錯体を形成することにより表面電荷が中和され、表面に負電荷を持つ粘土鉱物への吸着が抑制されたためであると考えられる。以上のことより、低濃度条件ではフルボ酸錯体の影響をある程度確認することができたが、フルボ酸と錯体を形成することで粘土鉱物への吸着量が顕著に増加する傾向は見出せなかつた。錯体形成による吸着挙動の差を捉えるには、フルボ酸をより高濃度条件とし、銅イオンをより低濃度条件にした場合での検討が必要であると考えられる。

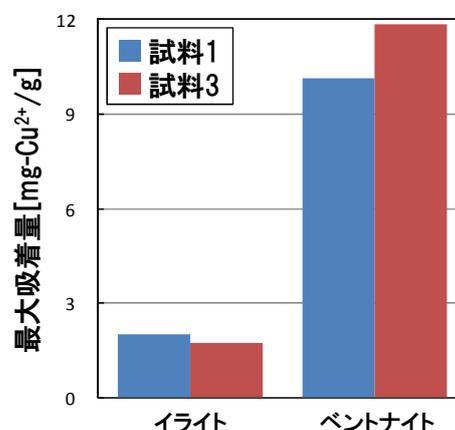


図 3-2-11 銅イオンの粘土鉱物への吸着量に与えるフルボ酸の影響

3-2.6.2 フルボ酸およびその錯体の粘土鉱物への吸着挙動

試料 2、3 におけるフルボ酸の粘土鉱物への吸着実験結果と Langmuir 型吸着等温式を用いた計算結果を図 3-2-12,13 に示す。また、それぞれの実験条件で得られた最大吸着量(q_{\max})、吸着平衡定数(K)を表 3-2-5 に示す。図 3-2-12 より、試料 2 ではイライト、ベントナイトへのフルボ酸の吸着量に大きな変化は見られなかつた。一方で図 3-2-13 より、試料 3 ではイライト、ベントナイト間でフルボ酸の吸着量に大きな差が生じた。また、試料 2 の場合と比較すると、特にベントナイトへのフルボ酸の吸着量が顕著な増加を示した。試料 3 においてフルボ酸の吸着量が増加した原因としては、銅との錯体形成による電気的中和化が考えられる。粘土鉱物の表面電荷は負であるが、同様に腐植物質(フルボ酸)表面も負に帯電している。そのため試料 2 では粘土鉱物とフルボ酸が反発しあうことから吸着が抑制されていたが、銅と錯体を形成することでフルボ酸の表面電荷が中和され、粘土鉱物への反発力が弱まったことにより、試料 3 ではフルボ酸の吸着が促進されたと考えられる。さらに、粘土鉱物種による試料 2 と試料 3 とでのフルボ酸の吸着量の増加率を比較すると、イライトの場合では約 69%増、ベントナイトの場合では約 150%増と、粘土鉱物種によって吸着量の変化に差が見られた (図 3-2-14)。以上のことから、銅共存下におけるフルボ酸の粘土鉱物への吸着挙動は、粘土鉱物種にある程度影響を受けることが示唆された。

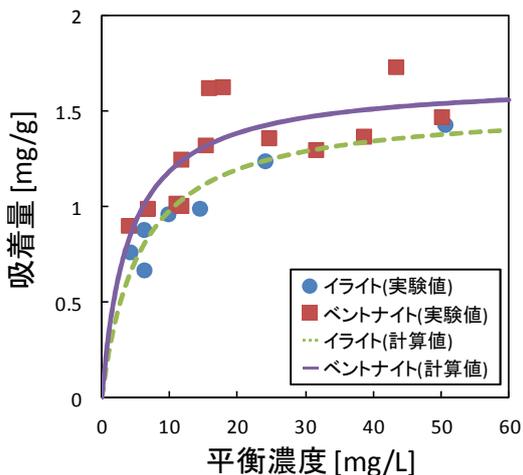


図 3-2-12 粘土鉱物へのフルボ酸の吸着 (試料 2)

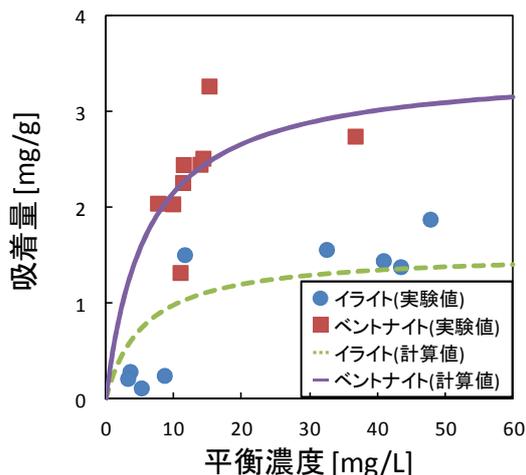


図 3-2-13 粘土鉱物へのフルボ酸の吸着 (試料 3)

表 3-2-5 粘土鉱物へのフルボ酸の吸着パラメータ

	イライト			ベントナイト		
	試料1	試料2	試料3	試料1	試料2	試料3
q_{max} [mg-FA/g]	-	1.22	1.20	-	1.40	2.72
K [L/mg-FA]	-	1.8×10^{-1}	3.9×10^{-2}	-	2.5×10^{-1}	1.6×10^{-1}
R^2 [-]	-	0.00	0.00	-	0.00	0.00

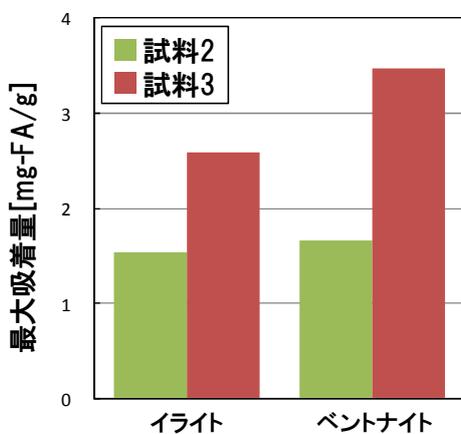


図 3-2-14 フルボ酸の粘土鉱物への吸着量に与える銅イオンの影響

3-2.6.3 銅およびその錯体の鉄酸化物への吸着挙動

試料 1、3 に関して、ICP-AES を用いて液相に残存する銅イオンおよび鉄酸化物に吸着した銅イオンの存在量を測定した結果を図 3-2-15,16 に示す。また、各試料で求められた最大吸着量 (q_{max})、平衡吸着定数 (K) を表 3-2-6 に示す。

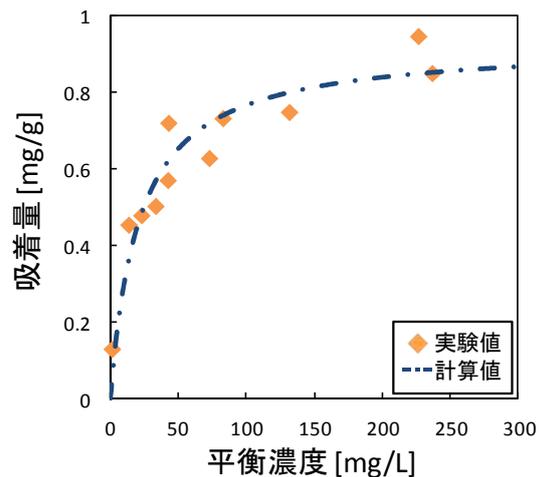
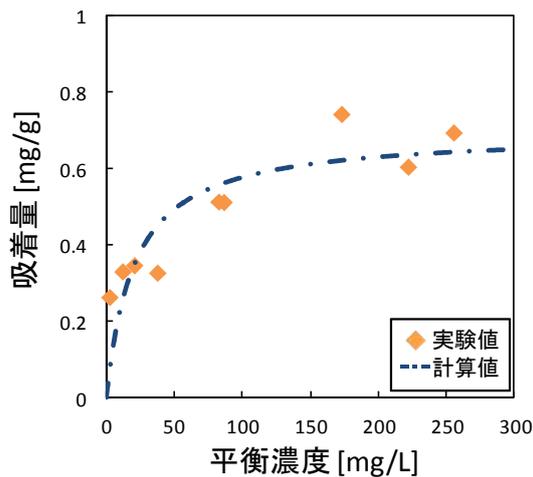


図 3-2-15 鉄酸化物への銅の吸着 (試料 1) 図 3-2-16 鉄酸化物への銅の吸着 (試料 3)

表 3-2-6 鉄酸化物への銅の吸着パラメータ

	鉄酸化物		
	試料1	試料2	試料3
q_{\max} [mg-Cu ²⁺ /g]	0.70	-	0.93
K [L/mg-Cu ²⁺]	4.9×10^{-2}	-	4.7×10^{-2}
R ² [-]	0.76	-	0.92

実験結果より、試料 1 (銅イオンのみが存在する条件) では、鉄酸化物への最大吸着量は 0.70 mg/g、試料 3 (銅イオンとフルボ酸が共存する条件) では最大吸着量が 0.93 mg/g と、フルボ酸の添加により銅イオンの吸着量が増加した。ただし、その吸着量は粘土鉱物と比較した場合、低い値を示している。これは、実験条件で溶液中の pH が 5.0 ± 0.2 であることから、鉄酸化物表面に H⁺ が付加されることで FeOH²⁺ となって正電荷を帯び、同様に正電荷を持つ銅イオンやフルボ酸錯体の吸着が抑制されたことに拠ると考えられる。Khaodhiar らの研究(1999)によると ¹²⁾、0.01 mmol-Cu²⁺/L の試料溶液を鉄酸化物で覆われた土と混合し、pH 3.0~9.0 の範囲で吸着実験を行った結果、pH 5.0 付近では銅イオンの吸着率は 30 %程度と低い吸着率を示していた。一方で、中性からアルカリ領域(pH >6.5)では銅イオンの固相への吸着率は約 100 %と非常に高い吸着率を示した (図 3-2-17)。これは試料溶液がアルカリ性になることにより、鉄酸化物表面の H⁺ が奪われて FeO⁻ となり、負電荷を帯びることで陽イオンである銅イオンの吸着が促進されたためであると考えられる。

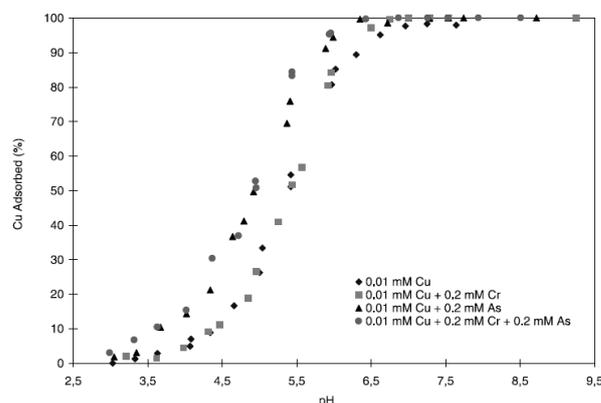


図 3-2-17 鉄酸化物を含む土への銅の吸着挙動に与える pH の影響 (Ref.12)

ここで、粘土鉱物への吸着実験の場合と同様に低濃度条件での銅イオンの吸着挙動についても検討した。実験結果を図 3-2-18 に示す。また、Langmuir 型吸着等温式での吸着パラメータを表 3-2-7 に示す。実験結果より試料 1 と試料 3 の銅イオンの最大吸着量を比較することで、フルボ酸との錯体が鉄酸化物への吸着挙動に与える影響について評価を行った。試料 1 の最大吸着量は 0.32 mg/g、試料 3 の最大吸着量は 0.60 mg/g と、顕著ではないが吸着量の増加を確認することができた。ただし前々項でも述べたが、低濃度条件においてもフルボ酸錯体の存在割合が低く、フルボ酸錯体の影響が実験結果に十分に反映されていないことが示唆される。より適切な実験条件でフルボ酸錯体が銅の吸着挙動に与える影響について評価することが求められる。

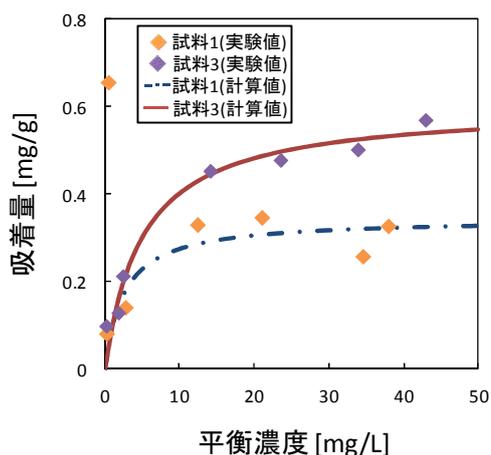


図 3-2-18 試料 1、3 での銅イオンの吸着量の比較(鉄酸化物)

表 3-2-7 鉄酸化物への銅の吸着パラメータ (低濃度条件)

		鉄酸化物		
		試料1	試料2	試料3
q_{\max}	[mg-Cu ²⁺ /g]	0.34	-	0.60
K	[L/mg-Cu ²⁺]	4.0×10^{-1}	-	2.0×10^{-1}
R^2	[-]	0.83	-	0.97

一般的に焼却灰主体埋立地は、廃棄物層内の pH は主に中性からアルカリ性の領域にあると考えられる。本研究で採取された埋立焼却灰試料に対して環境省告示 46 号溶出試験を行い、検液の pH を測定したところ平均で約 9.71 であった¹³⁾。以上のことから、埋立地内部では鉄酸化物表面は負電荷を帯びており、銅イオンを含めた重金属の吸着挙動に大きく影響を与えていることが示唆された。ここで試料 1 の最大吸着量の妥当性について、文献値と比較することで検討した。McKenzie による研究(1980)¹⁴⁾は、マグネシウム酸化物、鉄酸化物への重金属の吸着実験を行い、その吸着特性を報告している。McKenzie の吸着実験は大気条件下で行われ、50 mL の試料溶液に 0.1 g の鉄酸化物(L/S=500)を添加し、pH を 5.0 に保った状態で 24 時間振とうを行って銅イオンを鉄酸化物に吸着させている。24 時間振とう後、試料の遠心分離・ろ過を行い、検液中の銅イオン濃度を原子吸光器によって測定した。銅イオンの鉄酸化物への最大吸着量は約 0.02 mmol-Cu²⁺/L (= 1.27 mg-Cu²⁺/g) となり、本実験により算出された 0.70 mg-Cu²⁺/g と近い値となっている。したがって、本実験で算出された鉄酸化物への銅の最大吸着量 (q_{\max}) は、過去の知見と比較しても妥当なものであると考えられる。

3-2.6.4 フルボ酸およびその錯体の鉄酸化物への吸着挙動

試料 2、3 に関して、TOC を用いて吸着平衡時のフルボ酸濃度およびその時の鉄酸化物へのフルボ酸の吸着量を測定した結果を図 3-2-19,20 に示す。また、各試料における最大吸着量 (q_{\max})、平衡吸着定数 (K) を表 3-2-8 に示す。

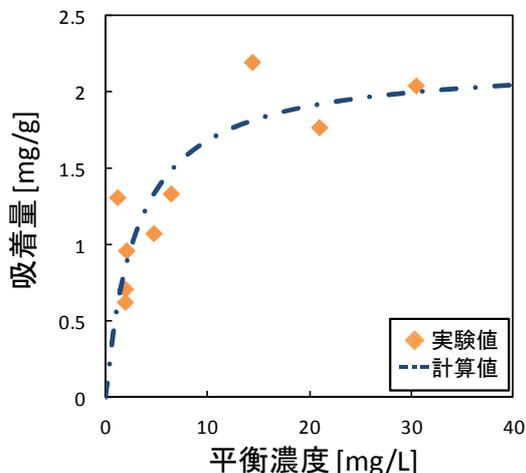


図 3-2-19 鉄酸化物へのフルボ酸の吸着 (試料 2)

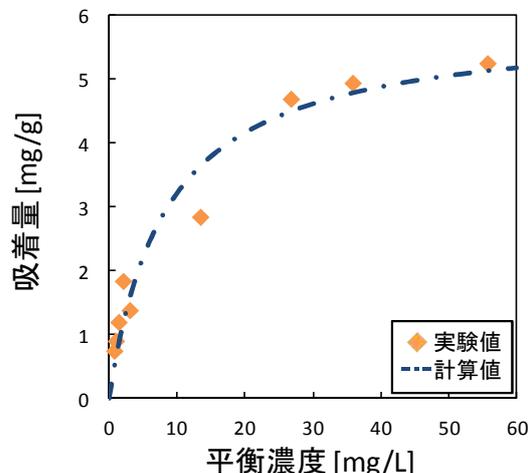


図 3-2-10 鉄酸化物へのフルボ酸の吸着 (試料 3)

表 3-2-8 鉄酸化物へのフルボ酸の吸着パラメータ

		鉄酸化物			フルボ酸錯体
		試料1	試料2	試料3	
q_{\max}	[mg-FA/g]	-	2.21	5.90	-
K	[L/mg-FA]	-	3.2×10^{-1}	1.2×10^{-1}	-
R^2	[-]	-	0.69	0.96	-

実験結果より試料 2 (フルボ酸のみ存在する場合) と試料 3 (銅とフルボ酸が共存する場合) のフルボ酸吸着量を比較すると、試料 3 の方が試料 2 よりも鉄酸化物へのフルボ酸吸着量が高い値を示した。フルボ酸が負に帯電しやすく、鉄酸化物が本実験の pH 条件では正に帯電しやすいことを考えれば、予想とは異なる結果である。実験の再現性等を含め、今後の検討を要する。

また、鉄酸化物へのフルボ酸の吸着量と粘土鉱物 (イライト、ベントナイト) へのフルボ酸の吸着量を比較すると、試料 2、3 の場合共に鉄酸化物の方が粘土鉱物よりも高い吸着量を示した。これは、実験試料溶液中の pH が 5.0 ± 0.2 だったことから鉄酸化物の表面電荷が正であり、負電荷に帯電しやすいフルボ酸に対して静電的効果を与えたことが、吸着量の差に現れたと考えられる。一方で、一般廃棄物焼却灰主体埋立地では内部環境が中性からアルカリ性であることが多いことから、鉄酸化物の表面電荷は負であると考えられる。よって、実際の埋立地ではイオン交換反応によるフルボ酸のみでの鉄酸化物への吸着よりも、銅イオン等の重金属(陽イオン)と錯体形成して鉄酸化物へ吸着している方が多いと考えられる。

3-2.7 成果のまとめ

- ・ 粘土鉱物への銅の吸着挙動について、試料 1、3 共にベントナイトの方がイライトよりも銅の吸着量が多い。これは粘土鉱物の構造的特徴(層間結合力)が影響していると考えられる。
- ・ ベントナイトとイライトで、フルボ酸の吸着量に大きな差は見られなかった。
- ・ 粘土鉱物へのフルボ酸の吸着挙動について、銅と錯体を形成することでフルボ酸の吸着量が増加した。これは、粘土鉱物とフルボ酸が負に帯電しており、銅と錯体形成によってフルボ酸表面の電荷が中和された影響に拠ると考えられる。
- ・ 鉄酸化物への銅の吸着量は、フルボ酸と錯体形成することにより増加した。これは、本実験の pH 条件では鉄酸化物表面が正に帯電しており、フルボ酸との錯体形成による電気的中和化に起因していると考えられる。また、鉄酸化物への銅の吸着量は粘土鉱物への吸着量と比較すると低いですが、これも両者の帯電電荷の差によるものと考えられる。
- ・ 実際の埋立地環境下では鉄酸化物は負に帯電するため、銅イオンに対する吸着能は実験結果よりも高くなると考えられる。
- ・ 鉄酸化物へのフルボ酸の吸着量は粘土鉱物の吸着量よりも高い値を示した。これは、鉄酸化物表面の電荷の差に起因していると考えられる。

参考文献

- 1) C. Zevenbergen et. al.: Mechanism and Conditions of Clay Formation During Natural Weathering of MSWI Bottom Ash, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 44, No. 4, 546-552 (1996)
- 2) H. F. Steger: On the mechanism of the adsorption of trace copper by bentonite, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 21, 429-436 (1973)
- 3) Removal of Pb(II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents, *Desalination*, 210, 248-256
- 4) Models of Metal Binding Structures in Fulvic Acid from the Suwannee River, Georgia, *Environmental Science & Technology*, 32, 2410-2416 (1998)
- 5) 白水晴雄: 粘土鉱物学 - 粘土科学の基礎 -, 中央印刷 (1988)
- 6) 前野昌弘: そこが知りたい粘土の科学, 日刊工業新聞社 (1993)
- 7) 田村紘基ら: 酸化鉄(III)粒子表面への二価重金属イオン吸着反応のモデル化, *The Japan Society for Analytical Chemistry*, 43 (1994)
- 8) Tushar Kanti Sen et. al.: Adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} on iron oxide and kaolin and its importance on Ni^{2+} transport in porous media, *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng.*, 211, 91-102 (2002)
- 9) 足立泰久, 岩田進午: 土のコロイド現象 - 土・水環境の物理化学と工学的基礎 -, 学会出版センター (2003)
- 10) Liu Yun et. al.: Adsorption of copper and lead in aqueous solution onto bentonite modified by 4'-methylbenzo-15-crown-5, *Journal of Hazardous Materials*, B137, 1149-1155 (2006)
- 11) B. I. Olu-Owolabi et. al.: Removal of Cu^{2+} and Cd^{2+} from Aqueous Solution by Bentonite Clay Modified with Binary Mixture of Goethite, *Water, Air, and Soil Pollution*, 211, 459-474 (2010)
- 12) S. Khaodhiar et. al.: Copper, chromium, and arsenic adsorption and equilibrium modeling in an iron-oxide-coated sand, background electrolyte system, *Water, Air, and Soil Pollution*, 119, 105-120 (2000)
- 13) 九州大学 大学院工学研究院 環境制御工学研究室: 中田埋立地ボーリング調査 - 埋立廃棄物層の性状把握 -, 環境制御工学研究室 (2009)
- 14) R. M. McKenzie: The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron, *Aust. J. Soil. Res.*, 18, 61-73 (1980)

3-3 PAHs と溶存有機物の分配挙動

分担研究者 東條 安匡 (北海道大学)

3-3-1 はじめに

多環芳香族炭化水素 (以下, PAHs) とはベンゼン環が2つ以上縮合した炭化水素であり, Benzo(a)pyreneのような明白に発がん物質として指定されているもののほかにも, 発がん性が疑われているものが複数存在する. その由来は様々であるが, 主に有機物の不完全燃焼で生じ, 化石燃料の燃焼, ごみ焼却等が代表的な排出源とされる. また, クレオソート, アスファルト, さらにゴム・プラスチックの添加剤として使用されているものもある. したがって, 我が国での埋立物で最大量を占める焼却灰, および不燃ごみ破碎残渣等の廃棄物によって, PAHsが埋立地に持ち込まれている可能性は多分にある. 既往の研究においても, 例えばDavies¹⁾は, 焼却灰のPAHs含有量が高く, 埋立処分後の環境影響が懸念されるとしているほか, Reijnders²⁾は木くずの焼却灰が数mg/kgオーダーのPAHsを含有し, 様々なバイオマス燃料の灰は更に一桁高くなると指摘しており, さらに, Ahel³⁾, Mulder⁴⁾, Johansson⁵⁾, Wheatley⁶⁾, Zhao⁷⁾らも医療廃棄物等の専焼炉の灰が高濃度のPAHsを含むことを報告している. 著者ら⁸⁾も10種の焼却灰を対象に18種類のPAHを分析した結果, Naphthalene, Acenaphthylene, Phenanthrene, Fluorantheneは全ての灰において濃度が高く, その濃度範囲は10 ~1000 µg/kgであった.

PAHsの特徴は, 環数の多いPAHsほど揮発性に乏しく, 疎水性が高く, 固体 (特に固体中の有機炭素) に吸着される傾向が強くなることである. 小野ら⁹⁾は, 焼却底灰と飛灰に対するPAHsの添加回収試験から, PAHsは固相へ吸着しやすく, 埋立浸出水に出てくることはほとんど無いと結論づけている. 一方で, Chiou¹⁰⁾, 金¹¹⁾, Kim¹²⁾, Tanaka¹³⁾らは, 農薬やダイオキシン等の疎水性有機化学物質の溶解度が, 液相中の溶存有機炭素 (DOC) により増加し, 移動性を増すことを報告している. こうした研究は特にフミン酸等の高分子有機物を対象としたものが多いが, 処分場浸出水中のDOC濃度は天然水系と比べて著しく高く, また埋立開始から閉鎖, さらに廃止までの期間においてDOCの特性は大きく変化するという特徴を有している. 有機物の多い埋立地では, 初期に比較的 low molecular weight の有機酸等が支配的で, 中期から長期で腐植等の高分子有機物が増えることは広く知られているところであるが, 焼却灰等の中間処理残渣でも, 埋立初期において数100mg/Lを越えるTOC濃度が確認されている¹⁴⁾. これは埋立層では液固比が小さいため, 易溶性の有機物が存在した場合には高濃度化しやすいことが原因と考えられる. すなわち, 疎水性有機物質であるPAHsの埋立地における動態を検討するためには, 高いDOCの寄与に配慮する必要がある.

具体的には, PAHは処分場内において, ①廃棄物固相へ分配 (以降, 固相吸着態と称する), ②溶存有機物への分配 (以降, DOC吸着態), そして③それ自身の溶存態 (以降, 溶存態) という3つの存在形態を持ちうる (なお, 本稿ではPAHの各相への結合が吸着であるのか吸収であるのかわからないため, 吸着という表現を用いる). これらの分配を解明する手段として, 最も古くは土壌や底質を対象に, a)固-液の二相間の分配について, 固液共存系に疎水性有機物を添加して平衡後の液相濃度を測定するといった手法が採用された^{15), 16)}. 次に, b)液相中での溶存有機物と溶存態の分配に関する検討が, フミン酸などを添加した液相に疎水性有機物を添加し, 平衡後の液相中の全濃度もしくは溶存態濃度を測定するといった手法でなされてきた. b)の場合, i)溶解度以上の

濃度で添加して溶解度の上昇を追跡する^{10, 12)}, ii)平衡後にpHを変化させてから液相濃度を測定する¹⁷⁾, iii)逆相カラムやXAD樹脂を用いて分離した後に測定する等, 様々な方法が採用されてきた。しかし, 上記のa), b)いずれにおいても, 二相間分配を対象としたものであり, 三相が共存する系で, 固相収着態, 液相DOC収着態, 溶存態の3つへの分配を同時に扱った研究は著者らの調べた限りでは見つからなかった。

本研究では, これら3つへの分配を把握するために固相マイクロ抽出法 (SPME) を採用する。SPMEは, 固相抽出法の一つで, シリンジ針中に収納されているファイバーを固定相として測定試料を抽出する手法であり, 液相溶存態のみを測定することができる。そのため, ダイオキシンと溶存腐植物質の分配係数決定¹⁸⁾, 疎水性有機物質とフミン酸の分配¹⁹⁾, そしてPAHsの溶存腐植物質への分配にも適用されている²⁰⁾。但し, いずれもが液相中でのDOC収着態と溶存態との分配の決定に関するものである。

そこで本研究では, 数種の廃棄物を対象に, 廃棄物固相, 廃棄物からの溶出DOC, 液相の3相が共存する系において, ア)PAHsの各分配係数をSPMEを採用して簡便に決定する方法を試み, イ)それぞれの分配係数を求め, ウ)廃棄物層内におけるPAHsの分配について考察し, エ)特に廃棄物から初期に溶出する高いDOC濃度がPAHsの動態に与える影響について考察することを目的とした。

3-3-2 方法

(1) 固体-DOC-液相共存系での分配係数の決定方法

以降の説明において, PAHの溶存態濃度を C_{fr} [$\mu\text{g/L}$], DOC収着態を C_b [$\mu\text{g/L}$], 固相収着態を C_s [$\mu\text{g/kg}$]とする。本研究では, 分配係数を検討するために実験系を系1~系3の3つに分けて行った。

(a) 【系1】SPMEは, 液相の溶存態のみを選択的に抽出するため, DOCの存在しない蒸留水に溶解度未満のPAHを添加し, SPMEで抽出した場合, SPMEの抽出量はPAH添加量に比例する (SPMEをガスクロマトグラフィーのインジェクターに挿入して抽出試料を脱着, GCカラムで分離し, 検出器で定量されたピーク面積がPAH添加量に比例する)。この比例関係から溶存態の濃度を決定する検量線が作成できる [検量線1]。

(b) 【系2】: 一方, DOCが共存する系に疎水性有機物質を添加した場合, C_{fr} と C_b の間にはHenry型の分配式が採用可能なことが報告されている^{12,18)}。

$$C_b = K_{DOC} C_{DOC} C_{fr} \quad (3-3-1)$$

ここで, K_{DOC} : 液相DOCへの分配係数[L/kg-C], C_{DOC} : DOC濃度[kg-C/L]。

すなわち, DOCが一定の条件であれば, C_b は C_{fr} と線形関係にあるといえる。したがって, 式(3-3-1)に基づけば, 系内のPAH総量を C_t [$\mu\text{g/L}$]とすると,

$$C_t = C_{fr} + C_b = C_{fr} + K_{DOC} C_{DOC} C_{fr} = C_{fr} (1 + K_{DOC} C_{DOC}) \quad (3-3-2)$$

ここでも, SPMEで抽出・定量されたガスクロマトグラフィーのピーク面積は C_{fr} に対応する。しかし, 同時にDOC濃度が一定であれば, 式(3-3-2)は C_{fr} と C_t が線形関係にあることから, 得られたピーク面積は C_t にも一意に対応する。したがってこれも検量線と同様の意味を有するものと見なし得る [検量線2]。

(c) 【系3】: 次に, 固相共存系を考えると, 本系に添加したPAHは, 固相, 固相から溶出したDOC,

溶存態の3者に分配することから、添加した総PAHを T_{PAH} [μg]とすると、

$$T_{PAH} = C_f V_L + C_b V_L + C_s M_s \quad (3-3-3)$$

ここで、 V_L : 液量[L], M_s : 固相質量[kg].

もし、ここで、DOC濃度とDOC性状が上記の系2と同じであったならば、液相だけについては、系2と同じ条件であると見なせる。したがって、SPMEによって抽出・定量されるピーク面積は系2で得られた関係が適用可能となり、 C_f を求めることが可能となる。当然、系内の C_f を選択的に抽出しているという観点から、系1の検量線1による溶存態濃度への換算も可能なはずである。すなわち、式(3-3-3)における右辺第3項は、添加PAH総量である T_{PAH} より、右辺1, 2項を差し引くことで算出される。

但し、前記したとおり、この議論が成立するのは、系2と系3の液相の状態(DOC濃度、性状)が全く同一の時のみである。したがって、本研究では、後述するように、系2と系3の液相が同一となるように工夫した。詳細は本節(3)に記述する。

(2) 対象としたPAHと廃棄物試料

表3-3-1 研究の対象としたPAHの特性

研究対象のPAHは、焼却残渣中の含有量⁸⁾が高かったものを中心に、化学的特性の違いなどを考慮して、Acenaphthene, Phenanthrene, Fluorantheneの3種を選択した。各PAHの特性を表3-3-1に示した。3種のうち、Acenaphtheneの溶解度が高く、疎水性を表すオクタノール分配係数(Log K_{ow})、有機炭素分配係数(Log K_{oc})も小さい。Fluorantheneはその逆に、より強い疎水性を呈する。

	分子量 ^a (g/mol)	溶解度 ^{a,c} ($\mu\text{g/L}$)	Log K_{ow} ^{a,c}	Log K_{oc} ^{a,e,i,k,c}
Acenaphthene	154.2	4240	3.92	3.59~5.38
Phenanthrene	178.2	1200	4.45	3.9~6.12
Fluoranthene	202.3	206	5.12	4.0~6.38

a)ATSDR, Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), e)US EPA, Superfund Soil Screening Guidance, Attachment C: Chemical Properties for SSL Development, i) IPCS, Environmental Health Criteria, k) Kim, 2003, c) Cornelissen, 2009

試験に供するために、それぞれのPAHを1500, 750, 2000 $\mu\text{g/mL}$ となるようにPAH混合標準液をアセトンで調製しStock Solutionとし、試験時に設定濃度になるように適宜希釈して用いた。なお、アセトンの影響に関してはPawliszyn²¹⁾が1%以下のアルコールまたは塩濃度であれば分配係数の相対標準偏差は5%を越えないと述べており、本研究での使用においても影響は小さいと考えた。また、SPME抽出に関してアセトン濃度を0.005~0.1%(v/v)に変化させた確認実験を行ったが、ピーク面積に違いはなかった。

表3-3-2 実験に用いた廃棄物のTOCとPAH含有量

固相への分配および溶出DOCへのPAHの分配を検討するために、表3-3-2に示す3種の廃棄物を用いた。焼却灰(以降Ash)は一般廃棄物焼却炉の底灰を、破碎残渣(以降SR)は不燃粗大ごみ破碎選別施設の篩下残渣を施設にて採取し、埋立地掘削物(以降LW)は一般廃棄物処分場にてボーリングを行い、その採取コアを対象とした。Ash

	焼却灰 ASH	破碎残渣 SR	埋立地掘削物 LW
固相TOC (wt%)	3.00	8.82	2.23
PAH含有量 ($\mu\text{g/kg}$)			
Acenaphthene	22	<200	<200
Phenanthrene	305	<200	<200
Fluoranthene	76	<200	<200

TOC分析: SHIMAZU TOC-V(SSM-5000A), PAH含有量: SR, LW試料はトルエンによる超音波抽出後GCMS分析, 焼却灰はトルエン・メタノールによるソックスレー抽出後, GCMS分析

については、採取試料を粒径2mm以下まで破碎して検体とした。SRとLW試料については、乾燥後、1mmメッシュの篩いにかけて、篩下の試料を実験に供した。固体サンプルの特性を表3-3-2に示す。固体TOCはShimazu TOC-VのSSM-5000Aにより測定した。表中に示すPAH含有量は、Ashについては既報⁸⁾で報告したものであるが、SRとLWは依頼分析による分析値である。但し、SRとLWについてはいずれのPAHも検出限界以下であった。分析方法の概要は表中に記載した。

(3) 実験方法

本節(1)に記述したとおり、本研究では、DOCを含まない純粋な液相のみにPAHを添加してSPMEの検量線を作成する「系1」、DOCを含む液相にPAHを添加し、液相内全濃度の検量線を作成する「系2」、及び、固相を添加して、固相と溶出DOCが共存する系で固相収着態、DOC収着態、溶存態の3者の分配を決定する「系3」の3つの系での実験を同時に行った。実験のイメージを図3-3-1に示した。前記したとおり、この実験の要は、系2と系3で液相の状態を同一にする点にある。そのため、図3-3-1に示すように、系2では、先に液相に固相（廃棄物試料）を添加してDOCを溶出させ、固液分離したDOC溶液にPAHを添加して、DOCへの分配平衡を実現した。

具体的な実験条件を表3-3-3に示した。

系1：イオン交換水でPAH混合標準液を希釈し、表3-3-3に示す添加濃度となるように調製した。調製したPAH溶液をSPME用褐色バイアルに入れた後、SPMEで抽出した。

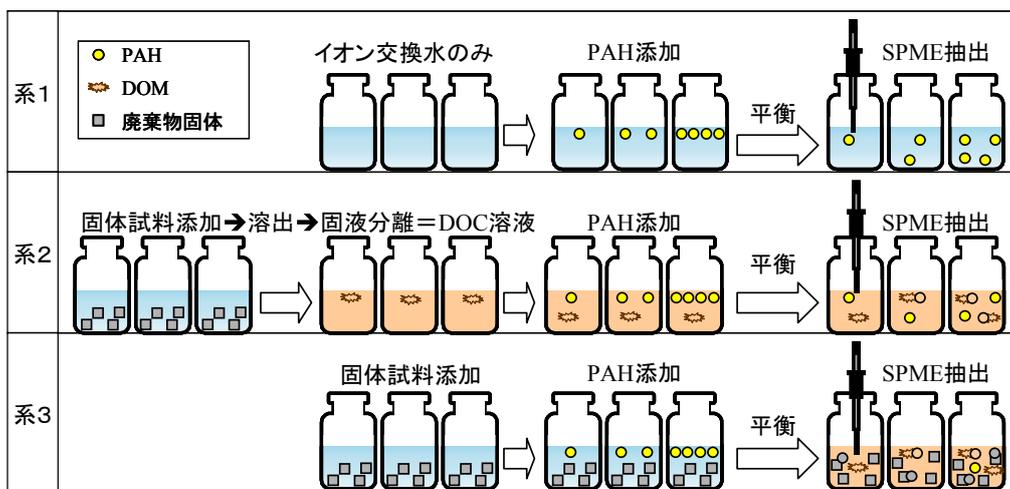


図3-3-1 実施した3系での実験のイメージ

表3-3-3 各系での実験条件

試料	焼却灰			破碎残渣			埋立地掘削物		
	系1	系2	系3	系1	系2	系3	系1	系2	系3
固体(g)	-	-	0.1	-	-	0.1	-		0.1
液量(mL)	-	30	30	-	30	30	-	30	30
液相TOC(mgC/L)	0	3.97	3.12±0.23	0	11.1	10.4±1.5	0	1.65	1.96±0.08
PAH初期液相濃度 (µg/L)									
Acenaphthene	(0.3), [7.5], 15, 75, 150			(0.3), 1.5*, 15, 18.75**, 30*, 37.5**, 75, 150			(0.3), 7.5**, 15, 30*, 37.5**, [75], (150)		
Phenanthrene	(0.15), [3.75], 7.5, 37.5, 75			(0.15), 0.75*, 7.5, 9.375**, 15*, 18.75**, [37.5], 75, 150**			(0.15), 3.75**, 7.5, 15*, 18.75**, [37.5], (75)		
Fluoranthene	(0.4), [10], 20, 100, 200			(0.4), 2*, 20, 25**, 40*, 50**, 100, 200			(0.4), 10**, 20, 40*, 50**, [100], (200)		

PAH初期濃度の()は系1, 2のみ, []は系2, 3のみ, *は系2のみ, **は系3のみ, 無印は全系共通で使用した濃度
系3においては全ての濃度で2系列作成して実施。
系3のTOC濃度は, PAH無添加でのブランク試験における平均値±標準偏差 (n=5)

系2:三角フラスコに, 固体試料をイオン交換水に液固比L/S=300となるように添加し, 1000rpmで30分間スターラーで攪拌した。その後1日静置し, メンブレンフィルター(0.45µm)でろ過して固体試料由来のDOC溶液とした。系1と同様に, このDOC溶液でPAH混合標準液を希釈し, 表3-3-3に示す添加濃度となるように調製した。調製したPAH-DOC溶液をSPME用褐色バイアルに入れ, 室温で1日間放置した後, SPMEで抽出した。

系3:イオン交換水でPAH混合標準液を希釈し, 表3-3-3に示す添加濃度となるように調製した。系2で作成したDOC溶液と同様のマトリクスになるように, この調製液30mLと固体試料0.1gをSPME用褐色バイアルに入れ, 室温で1日放置した後, 抽出した。本系に関しては, 全ての濃度について2系列で実施した。

なお, PAH添加後の平衡に達するまでの保持時間に関しては, 予め予備実験を実施し, 1日で平衡に達することを確認した。

SPMEによる抽出操作は, いずれの系においても次のように設定した; 液量: 30mL, 温度: 室温, 攪拌速度: 650rpm, 抽出時間: 30分。SPME抽出用バイアルには, テフロンコーティングブチルゴムとスクリュウキャップ付きの褐色バイアル(約32mL)とテフロン製攪拌子を用いた。SPMEには, Rianawatiら²²⁾を参考に, 膜厚100µmのPDMSファイバーを使用した。PAHの定量にはGC-FID(Shimadzu GC-14A)を用いた。キャピラリーカラムはDB-5ms(30m×25mm×0.25µm)を用い, 注入口280°C, FID300°C, 5分間スプリットレスでファイバーを挿入した。カラム温度は50°Cで5分間保持後, 10°C/分で250°Cまで昇温し, 次いで20°C/分で300°Cまで昇温し, 10分保持した。

SPMEを用いて溶存態を分析するには, 系2, 3において溶存態-DOC/固相間の平衡を保つために, 抽出による溶存態の減少を無視できる必要がある²³⁾。そのため予備実験において抽出量は小さいことを確認した。

SPMEの抽出効率(抽出量/溶存態)は3つの系で一致する必要がある。抽出効率は, 抽出時間, 攪拌条件, イオン強度, pH等で変化する^{22, 24)}。系1と系2, 3では, 溶出した無機イオンによってイオン強度に違いが生ずると懸念されるが, 例えば, Fernández-González²⁴⁾はNaClの添加量0~

0.16g/mLの範囲では低分子量のPAHのピーク面積に変化がないことを報告しており、またKing²⁵⁾も塩濃度の影響は小さいと述べている。本研究において系2, 3における陽イオン濃度は、Na⁺で $7 \times 10^{-8} \sim 3 \times 10^{-5} \text{g/mL}$, K⁺で $4 \times 10^{-7} \sim 9 \times 10^{-3} \text{g/mL}$, Mg²⁺で $1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-4} \text{g/mL}$ であり、Fernández-Gonzálezの濃度範囲よりも極めて低い。そのため、イオン強度のSPME抽出効率への影響は無視できると考えた。

また、溶存有機物が抽出効率（速度）に影響を及ぼすとの報告もあり^{23, 26)}、廃棄物由来の溶存有機炭素が影響を及ぼすかの検討は重要であるが、系2, 3でのTOC濃度が低いため、本稿では抽出効率への影響は無視できると考えた。

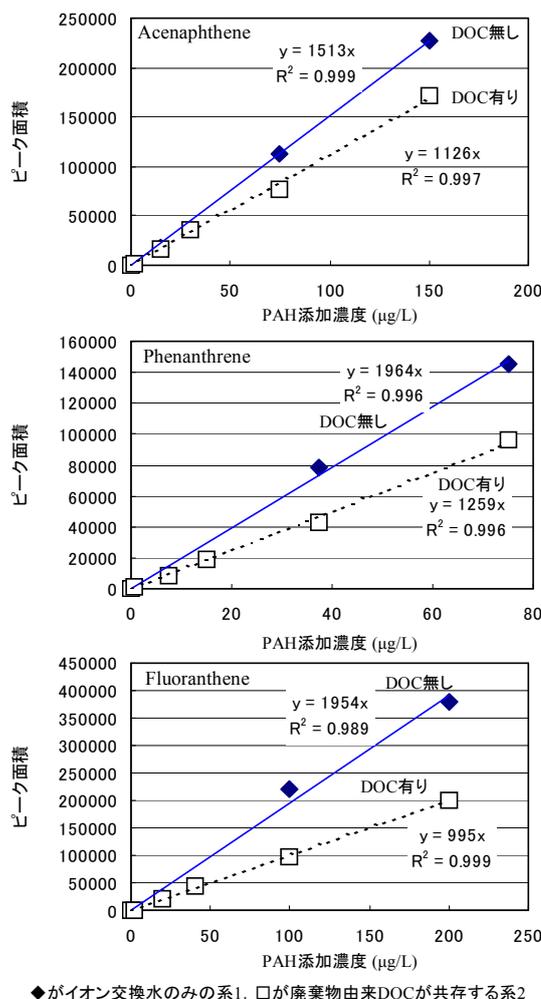
3-3-3 結果と考察

(1) DOC無添加（系1）とDOC添加（系2）におけるPAH添加濃度に対するSPMEの応答

図3-3-2にイオン交換水のみでPAHを添加した系1でのSPMEのピーク面積と、破碎残渣のDOC溶液を用いた系2でのピーク面積を例として示した。添加しているPAHsの濃度は溶解度未満のため、系1においてはPAHsは全てが溶存態として存在していると考えられ、溶存態のみを抽出するSPMEでのピーク面積は、添加濃度に比例した直線となる。

一方、溶出DOCが存在する系では、添加したPAHの一部はDOC吸着態となっているために、SPMEの抽出対象とはならず、結果的に添加濃度に対するピーク面積は減少し、図3-3-2に示すとおり勾配が系1に比べて低下している。但し、添加濃度に対するピーク面積の線形性は高く、式(3-3-2)で示した溶存態濃度 C_{fi} 、液相中全濃度 C_t との間の比例関係は成立していると思われる。PAHsの特性から考察すると、疎水性が強くなるほど(K_{ow} が大きくなるほど)、系2の傾きが系1の傾きから離れる傾向が認められる。これは式(3-3-2)の関係から同一のDOC濃度においては K_{DOC} が大きいほど、DOC吸着態となる割合が増大し、溶存態が減少するため、SPMEで抽出される量が少なくなるからである。

研究対象とした3種の廃棄物に関して、系1と系2での回帰直線の傾きと決定係数を表3-3-4に示した。いずれの廃棄物を用いた場合でも、上記した事項(①高い線形性、②系1の傾きに対する系2の傾きの低下、③疎水性が高いほど系2の傾きの低下傾向が大きい)は概ね同様であった。ただ



◆がイオン交換水のみ系1, □が廃棄物由来DOCが共存する系2

図3-3-2 系1と系2でのPAH添加濃度に対するSPME抽出でのピーク面積 (SR)

表3-3-4 系1と系2で得られた回帰直線の傾きと決定係数

		Ash		SR		LW	
		傾き _a	R ²	傾き _a	R ²	傾き _a	R ²
AT	系1	1512	0.999	1513	0.999	1211	0.996
	系2	1307	0.997	1126	0.997	887	0.939
PH	系1	1964	0.996	1964	0.996	1148	0.994
	系2	1260	0.944	1259	0.996	953	0.910
FT	系1	1954	0.989	1954	0.989	927	0.992
	系2	1036	0.854	995	0.999	465	0.948

AT:Acenaphthene, PH:Phenanthrene, FT:Fluoranthene

表3-3-5 溶存有機炭素に対する分配係数

	LogK _{DOC} [L/kg]		
	Ash	SR	LW
Acenaphthene	4.60	4.49	5.35
Phenanthrene	5.15	4.70	5.32
Fluoranthene	5.35	4.94	5.78

し、後述するとおり、焼却灰に関しては、系2でのpHが11.8であり、系1と系2での乖離が大きい。そのため、SPMEでの抽出効率に差があったとも考えられる。従って、Ashの結果についてはDOCの存在によって面積が低下したと単純に考えることはできない。

系1から決定される回帰直線を $C_{fr} = (1/\alpha_1)A$ とし、系2での直線を $C_t = (1/\alpha_2)A$ とすれば(α は回帰直線の傾き)、系2においては、SPMEで定量されるピーク面積Aから C_t と C_{fr} の両者を決定するため(共通のA)、式(3-3-2)より

$$C_t / C_{fr} = (1 + K_{DOC} C_{DOC}) = \alpha_1 / \alpha_2 \quad (3-3-4)$$

となる。 C_{DOC} が一定であることから、系1と系2から得られた傾きの比から K_{DOC} を算出できる。こうして得られた K_{DOC} 値を表3-3-5に示した。

(2) 固相共存時(系3)での固相、DOC、液相へのPAHsの分配

図3-3-3に固相を共存させた系3での平衡時の各形態別濃度を示した。図中の点は2系列で実施した実験の結果の平均値である。添加量に対応した各相への分配を明確にするために、固相収着態については液相濃度に換算した。固相収着態の算出には初期含有量の影響も考慮したが、添加量に比して小さいため影響は極めて小さかった。初期添加濃度に対する割合を判断するために、図中には初期添加量に対して100%となる直線を描いた。なお、溶液pHは、系2および系3共にAshで11.8、SRで7.0、LWで7.3であり、分配特性はpHによって変化することから、本研究の結果は、各廃棄物によって得られた特定のpHにおける結果となる。今後、より広範なpH範囲での分配特性の検討が必要である。

図3-3-3より、疎水性が強い(Acenaphthene→Fluoranthene)ほど、白抜きの○で示した固相収着態が添加量の大半を占めるようになることがいずれの廃棄物試料においても確認できる。PAH別では、Acenaphtheneについては、AshとSRで溶存態と固相収着態への分配が拮抗し、DOC収着態も

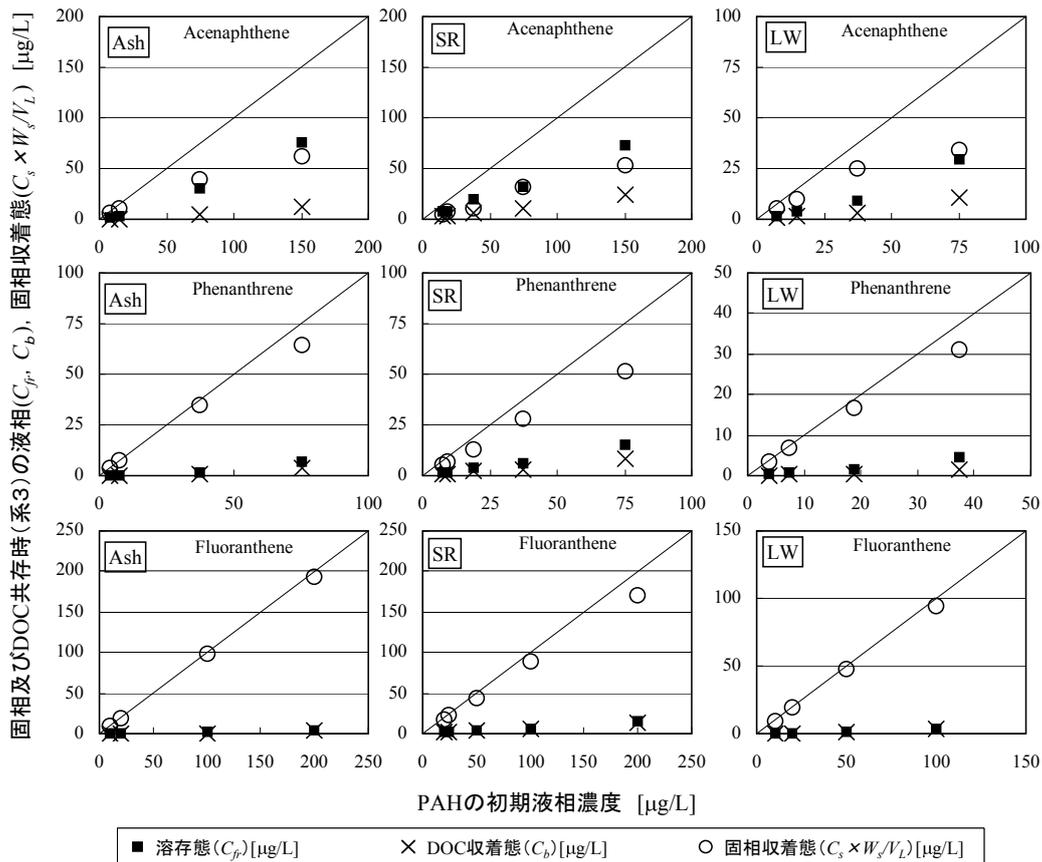


図3-3-3 固相共存系（系3）における溶存態，DOC収着態，固相収着態の濃度（固相は液相濃度換算）

少なくはない。一方，PhenanthreneとFluorantheneでは，70%以上が固相収着態となり，溶存態とDOC収着態は両者を併せても30%以下，特にFluorantheneでは10%以下であった。

もし，固相収着態と液相全濃度との間に線形性があるとするならば，添加濃度の上昇に対して各相の分配割合は変わらないはずである。すなわち，図3-3-3において添加濃度の上昇に伴い3者が同じ傾向で増大して行くはずである。しかしながら，例えば，図3-3-3左上のAshのAcenaphtheneでは，固相収着態である○と溶存態の■とが途中で逆転しており，また右上のLW（Acenaphthene）でも固相収着態の上昇傾向が添加濃度の増大に伴い鈍っていることが確認できる。これらについては，固相濃度と液相全濃度との間に単純なHenry型の分配係数が設定できないことを意味している。今後，より詳細な検討が必要である。

図3-3-4には液相全濃度と固相濃度の関係（収着等温線）を示した。上記したとおり，Ashの各PAHおよびLWのAcenaphthene に関してはHenry型の収着等温線への適合は良くない。そのため，図中にはFreundlich型の収着等温式も示した。石炭燃焼飛灰へのPAHsの吸着を検討したGaryら²⁷⁾も，Freundlich型での適合が良好であった事を報告している。

金ら¹¹⁾は，DOCが存在するときの固液間の総括の分配係数 (K_p^*) を以下の式で表している。

$$K_p^* = \frac{K_p}{1 + K_{DOC} C_{DOC}} \quad (3-3-5)$$

ここで， K_p はDOCが存在しない時の分配係数である。本式は，DOC濃度の増大により固液間の分配係数が小さくなり，液相濃度が増大する事を示している。今回の実験では， C_{DOC} は一定であ

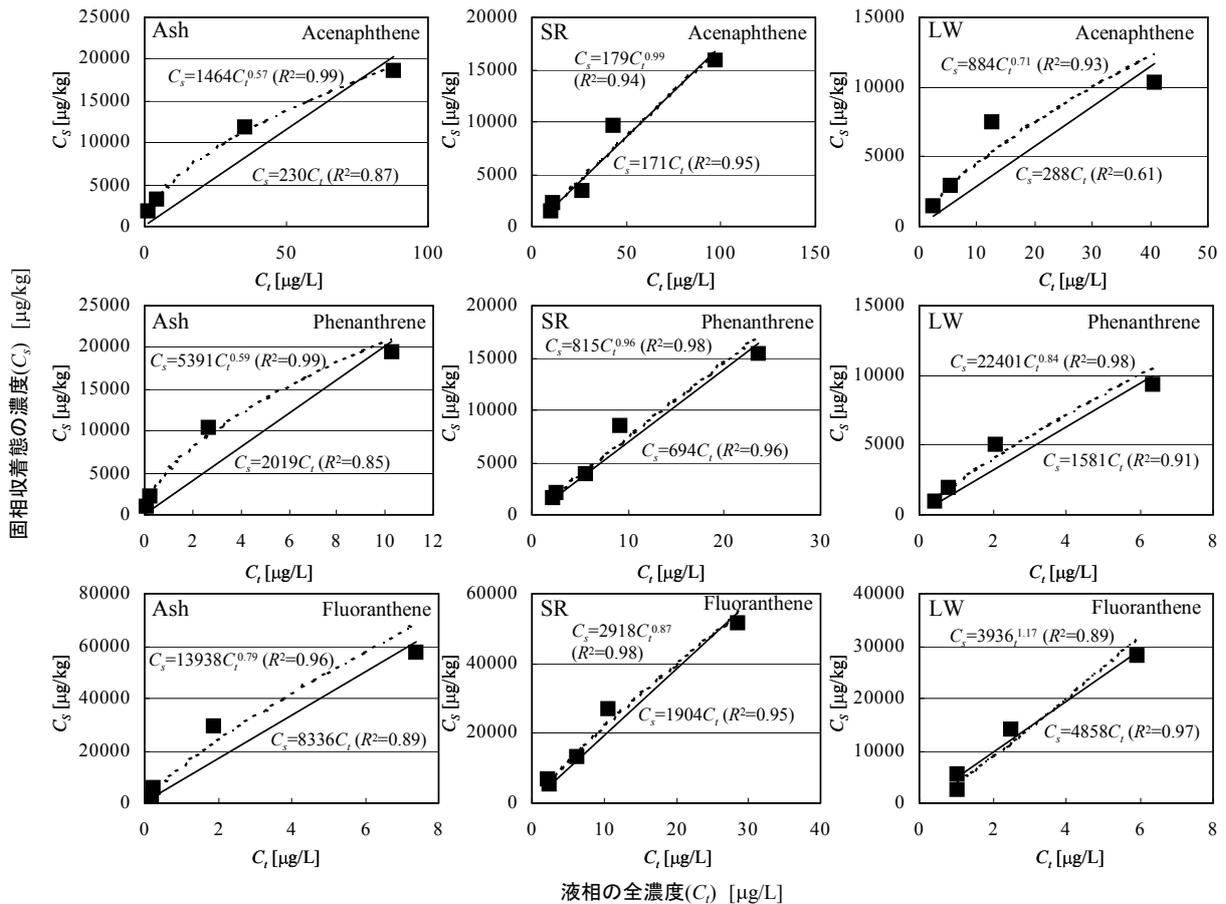


図3-3-4 対象とした3種の廃棄物に関する収着等温線（液相全濃度 C_i と固相濃度 C_s の関係）

り、 K_{Doc} は表3-3-5のとおりであるので、図3-3-4中に記載した勾配 (K_p^* に相当する) から K_p を算出可能である。さらに、Means¹⁵⁾、Karickhoff⁶⁾が報告している通り、 K_p が固相有機炭素濃度に比例することは広く知られるところである。

そこで、図3-3-4の勾配から K_p を求め、溶出TOC分を差し引いた固相残存有機炭素で除して有機炭素当たりの分配係数 K_{oc} を算出した。結果を表3-3-6に示す。表中の値は、図3-3-4のHenry型の分配係数を基に算出したため、Ashなど、Henry型への適合性が良くないものについては参考値として括弧付きで記載した。Log K_{oc} については、表3-3-1に示した範囲の値が様々な機関²⁸⁻³⁰⁾、研究者^{31, 32)}によって公開されている。今回得られた値は、括弧付きした参考値を除けば、概ね報告さ

表3-3-6 固相有機炭素で換算したPAHsの分配係数

	Log K_{oc} [L/kg]		
	Ash	SR	LW
Acenaphthene	(3.97)	3.43	(4.26)
Phenanthrene	(5.04)	4.11	5.00
Fluoranthene	(5.74)	4.65	5.65

Henry型の収着等温線への適合が良くなかったものについては、()で括り参考値として示した。

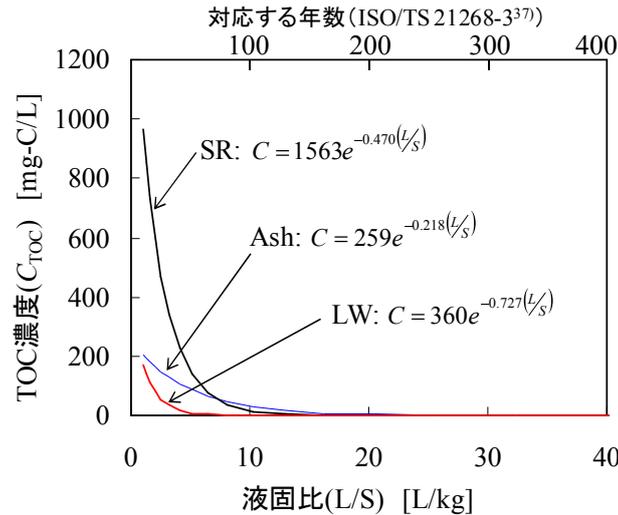


図3-3-6 TOCの溶出曲線

$$C = C_0 e^{-k \frac{\Delta L}{M_s} t} = C_0 e^{-k \frac{L}{M_s}} \quad (3-3-6)$$

ここで、 C : ある時点 t [y]での汚濁物質の濃度 [mg/L], C_0 : 汚濁物質の初期濃度[mg/L], k : 定数, ΔL : 1年間に廃棄物に接触する水量[L/y], M_s : 廃棄物の質量[kg]である。 $\Delta L \times t$ はその時点までの総接触水量を表すから、式(3-3-6)の最右辺のように、ある時点の濃度は、液固比 L/S の関数となる ($M_s = S$ である)。溶出操作におけるTOCの濃度は、その液固比(L/S)に至るまでの溶出量の積分値を液量(L)で平均化したものと見なすことができることから、実験での液固比を $(L/S)_{\text{exp}}$ とすると、溶出濃度が式(3-3-6)により実現されたものと仮定すれば、実験での (溶出濃度 \times 液量) は下式と等しくなる。

$$\int_0^{(L/S)_{\text{exp}}} C d(L/S) = \left[-\frac{C_0}{k} e^{-k \frac{L}{S}} \right]_0^{(L/S)_{\text{exp}}} = \frac{C_0}{k} \left(1 - e^{-k (L/S)_{\text{exp}}} \right) \quad (3-3-7)$$

したがって、溶出操作によって得られた溶出量と L/S が2点以上与えられればパラメータ C_0 と k を決定することができる。そこで、本研究で実施した系2および系3における液固比 $L/S=300$ での溶出量と、別途同一試料で行った液固比 $L/S=2$ の溶出試験の溶出量を用いて C_0 と k を決定した。得られたTOCの溶出曲線を図3-3-6に示す。中山³⁴⁾も焼却灰からのTOC溶出を L/S で表現しており、報告されているTOC値をもとに著者らが曲線近似した結果、 $C_0=195$, $k=-0.21$ となり、図中に示すTOC溶出曲線のパラメータ値は現実的と見なしても良いと思われる。

決定した C_0 , k を用いて固相から溶出するTOCを算出し、その溶出量と液相容積からTOC濃度(C_{DOC})を算出するとともに、固相TOCも溶出に伴って減少するとした。液相と固相それぞれの有機炭素が決定することで、系内に存在するPAHの総量 T_{PAH} を分配させることができる。まず、式(3-3-3)に式(3-3-2)を代入し、さらに固相濃度 C_s と液相全濃度 C_l の関係($C_s = K_p^* C_l$)を用いると、 T_{PAH} は以下となる。

$$T_{PAH} = C_s M_s + C_{fr} V_L + C_b V_L = K_p^* C_l M_s + C_{fr} (1 + K_{DOC} C_{DOC}) V_L = C_{fr} (1 + K_{DOC} C_{DOC}) (K_p^* M_s + V_L) \quad (3-3-8)$$

ここで、 K_p^* は式(3-3-5)で算出し、その際 K_p を表3-3-6の K_{oc} と固相有機炭素割合 f_{oc} [-]から求める。結局、下式となる。

$$T_{PAH} = C_{fr} (K_{OC} f_{OC} M_S + (1 + K_{DOC} C_{DOC}) V_L) \quad (3-3-9)$$

式(3-3-9)で T_{PAH} ，各分配係数，固相，液相の有機炭素が与えられるので， C_{fr} が決定し，それを基に C_b と C_l が算出できる．液相に分配されたPAHの C_{fr} と C_b に関しては，流出があるときは流出水に伴って系外に放出されるとした．

計算対象は $V=1$ [m³]とし，廃棄物層はHenry型の収着等温線で適合性の良かったSRとした．物性値は著者らの既往の研究³⁵⁾より， $\varepsilon = 0.5$ ， $\gamma_s = 2000$ [kg/m³]とした．固相TOCの初期値は $M_{TOC} = 88200$ [mg-C/kg] (=8.82%)，PAHの初期含有量は表3-3-2に示すとおり検出限界以下であったため，定量下限値である200 [μg/kg]とした．

図3-3-7に，L/S=30までのAcenaphthene，Phenanthrene，Fluorantheneの溶存態，DOC収着態，固相収着態の濃度についての計算結果を示した．図に示すとおり，液相中のPAHは，初期の高いTOCによってDOC収着態の濃度

が高くなり，溶存態の40倍(Acenaphthene)から110倍(Phenanthrene)にまで上昇する．比較対象とする基準は極めて少ないが，例えば，カナダのBritish Columbia州で公表されている自然環境中の水生生物に関するクライテリア³⁶⁾では，Acenaphtheneで6μg/L，Phenanthreneで0.3μg/L，Fluorantheneで4μg/Lであり，これらに比べれば高い．

また，放出される量に関しては，例えば，溶出試験法を検討しているISO/TS 21268-3³⁷⁾では，L/S=10を100年相当とみなしているが，本計算例では，L/S=10の時点でAcenaphtheneで37%，Phenanthreneで16%，Fluorantheneで8%が系外へと放出された．放出は，DOC収着態がほとんどであるため，TOCの減衰曲線の設定次第で大きく変わり得るが，100年分の水分と接触して

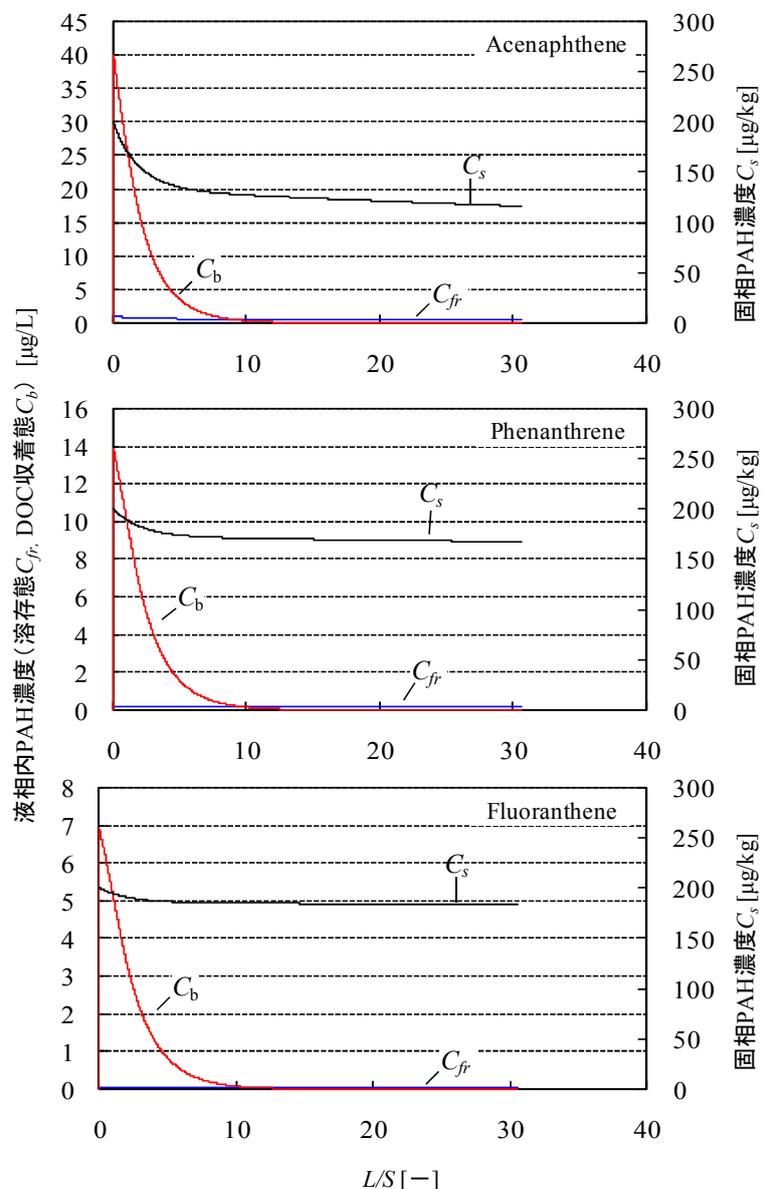


図3-3-7 SRからのDOC溶出を考慮した場合のL/S=30までの溶存態，DOC収着態，固相収着態の濃度変化

も半分以上が固相に残存する結果となった。設定したTOCの溶出曲線ではTOC濃度はL/S=10以降で極めて小さくなり、溶存態がDOC収着態を上回るのがAcenaphtheneでL/S=8.8, Phenanthreneで9.9, Fluorantheneで11.0の時であった。すなわち、以降の放出は溶存態支配となり、低濃度で緩慢に放出が進行していく事になる。

本検討は、埋立地において初期に高いTOCが観測されることに着目し、その影響を議論するために実施した。そのため、DOCについては単に物理的に溶出する成分のみを考慮していること、また、溶出試験から得られた溶出量に基づくため、初期に固相に存在するTOCのうち約5%のみしか溶出に関与していないことなど多くの仮定と省略がある。また、単に分配によるマスバランス計算のみであり、本来起こるはずの分解等を考慮していない。今後、これらを加味した検討を行う必要がある。

3-3-4 結論

廃棄物自身から溶出するDOCの影響を加味したPAHsの分配係数を把握するために、DOCの無い系1、溶出液のみとした系2、廃棄物固相を添加した系3の3つを作成し、SPMEを採用することで、液相、DOC、固相のそれぞれに分配する量を把握する方法を提案した。得られた結果は次の通りである。

- ・ 系1と系2から得られたSPMEの回帰直線は高い線形性を有し、DOCへの分配係数 K_{DOC} を決定することが可能であった。
- ・ 系1と系2から得られた検量線を利用して固相添加系の液相総濃度と固相濃度を求め、収着等温線を描いた結果、破碎残渣については全てのPAH、埋立地掘削物では2種類のPAHについてHenry式への適合性が認められたが、焼却灰に関しては3種のPAH共にHenry式への適合性は良好ではなく、Freundlich型への適合の方が良好であった。
- ・ 3種のPAHに関して得られた K_{DOC} 、 K_p を用いて K_{oc} の値を算出した結果、本研究で採用した方法によっても既往の報告の範囲内の値が得られることを確認した。
- ・ 埋立初期の高いTOCがPAHの放出に与える影響を議論するために、得られた分配係数を基に簡単な予測計算を実施した。その結果、TOCによってDOC収着態の濃度は溶存態の40倍から100倍となり、初期の放出に与える影響は大きかった。しかし、DOCによって系外に放出される割合は、系内存在量の半分にも至らず、残存する量は溶存態によって緩慢に放出されるという結果となった。

参考文献

- 1) Davies, I. W., Harrison, R. M., Perry, R., Ratnayaka, D., Wellings, R. A. : Municipal Incinerator as Source of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Environment, *Environmental Science & Technology*, Vol.10, 5, pp.451-453, 1976.
- 2) Reijnders, L. : Disposal, uses and treatments of combustion ashes: a review, *Resources Conservation & Recycling*, 43, pp.313-336, 2005.
- 3) Ahel, M., Tepic, N. : Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Municipal Solid Waste Landfill and Underlying Soil, *Bull. Environmental Contamination and Toxicology*, 65, pp.236-243, 2000.
- 4) Mulder, E., Brouwer, J.P., Blaakmeer, J., Freaney, J.W. : Immobilisation of PAH in waste materials, *Waste Management*, 21, pp.247-253, 2001.
- 5) Johansson, I., van Bavel, B. : Levels and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons in incineration ashes, *The Science of the Total Environment*, 311, pp.221-231, 2003.
- 6) Wheatley, A. D., Sadhra, S. : Polycyclic aromatic hydrocarbons in solid residues from waste incineration, *Chemosphere*, 55, pp.743-749, 2004.
- 7) Zhao, L., Zhang, F-S., Hao, Z., Wang, H. : Levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in different types of hospital waste incinerator ashes, *Science of the Total Environment*, 397, pp.24-30, 2008.
- 8) Sato, M., Tojo, Y., Matsuo, T., Matsuto, T. : Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) content in several incineration residues and simple estimation of their fate in landfill, 1st International Conference on Final Sinks, CD-ROM, 2010.
- 9) 小野芳朗, 加納佐江子, 剣持堅志, 岡村秀雄 : 埋立処分地の多環芳香族炭化水素類と MCF7 細胞増殖活性による安全性評価に関する研究, *廃棄物学会論文誌*, Vol. 13, No.6, pp.370-378, 2002.
- 10) Chiou, C., Malcolm, R. L., Brinton, T. L., Kille, D. E. : Water Solubility Enhancement of Some Organic Pollutants and Pesticides by Dissolved Humic and Fulvic Acids, *Environmental Science and Technology*, 20, pp.502-508, 1986.
- 11) 金 容珍, 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*, Vol.10, No.4, pp.214-223, 1999.
- 12) Kim, Y-J., Lee, D-H., Osako, M. : Effect of Dissolved humic matters on the leachability of PCDD/F from fly ash -Laboratory experiment using Aldrich humic acid, *Chemosphere*, 47, pp.599-605, 2002.
- 13) Tanaka, F., Fukushima, M., Kikuchi, A., Yabuta, H., Ichikawa, H., Tatsumi, K. : Influence of chemical characteristics of humic substances on the partition coefficient of a chlorinated dioxin, *Chemosphere*, 58, pp.1319-1326, 2004.
- 14) 長森正尚, 小野雄策, 河村清史, 山田正人, 小野芳朗 : 浸出水質による一般廃棄物最終処分場の評価-その類型化と EC 測定の有用性-, *廃棄物学会論文誌*, Vol.18, No.5, pp. 325-334, 2007.
- 15) Means, J., Wood, S., Hassett, J., Banwart, L. : Sorption of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Sediments and Soils, *Environmental Science & Technology*, Vol.14, 12, pp.1524-1528, 1980.
- 16) Karickhoff, S., Brown, D., Scott, T. : Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments, *Water Research*, Vol.13, pp.241-248, 1979.
- 17) Sabbaha, I., Rebhunb, M., Gerstl, Z.: An independent prediction of the effect of dissolved organic

- matter on the transport of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal of Contaminant Hydrology*, 75, pp.55-70, 2004.
- 18) Yabuta, H., Fukushima, M., Tanaka, F., Ichikawa, H., Tatsumi, K. : Solid-Phase Microextraction for the Evaluation of Partition Coefficients of Chlorinated Dioxin and Hexachlorobenzene into Humic Substances, *Analytical Sciences*, Vol.20, pp.787-791, 2004.
- 19) Ramos, E., Meijer, S., Vaes, W., Verhaar, H., Hermens, J. : Using Solid-Phase Microextraction to determine Partition Coefficients to Humic Acids and Bioavailable Concentrations of Hydrophobic Chemicals, *Environmental Science and Technology*, 32, (21), pp.3430-3435, 1998.
- 20) Kopinke, F-D., Georgi, A., Mackenzie, K. : Sorption and Chemical Reactions of PAHs with Dissolved Humic Substances and Related Model Polymers, *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, Vol.28, 7, pp.385-399, 2000.
- 21) Pawliszyn, J. : Applications of Solid Phase Microextraction (RSC Chromatography Monographs), chapter 1, pp.3-21, Royal Society of Chemistry; 1999.
- 22) Rianawati, E., Balasubramanian, R. : Optimization and validation of solid phase micro-extraction (SPME) method for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in rainwater and stormwater, *Physics and Chemistry of the Earth*, 34, pp.857-865, 2009.
- 23) Heringa, M. B., Hermens, J. L. M. : Measurement of free concentrations using negligible depletion-solid phase microextraction (nd-SPME), *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 22, No. 10, pp.575-587, 2003.
- 24) Fernández-González, V., Concha-Graña, E., Muniategui-Lorenzo, S., López-Mahía, P. and Prada-Rodríguez, D. : Solid-phase microextraction-gas chromatographic-tandem mass spectrometric analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons: Towards the European Union water directive 2006/0129 EC, *Journal of Chromatography A*, Vol.1176, 1-2, pp.48-56, 2007.
- 25) King, A. J., Readman, J. W. and Zhou, J.L. : Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, Vol.523, 2, pp.259-267, 2004.
- 26) Haftka, J. J. H., Parsons, J. R., Govers, H. A. J., Ortega-Calvo, J-J. : Enhanced kinetics of solid-phase microextraction and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of dissolved organic matter, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 27, No. 7, pp.1526-1532, 2008.
- 27) Gary, K. C. Low and Graeme E. Batley, Use of liquid chromatography for the measurement of adsorption isotherm for polycyclic aromatic hydrocarbons on coal fly ashes. *Journal of Chromatography*, 355, 177-191, 1986 .
- 28) ATSDR, Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/index.asp>
- 29) US EPA, Superfund Soil Screening Guidance, Attachment C: Chemical Properties for SSL Development, <http://www.epa.gov/superfund/health/conmedia/soil/index>.
- 30) WHO IPCS, Environmental Health Criteria 202, <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc202.htm>
- 31) Kim, Y-J., Osako, M. : Leaching characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from spiked sandy soil, *Chemosphere*, 51, pp.387-395, 2003.

- 32) Cornelissen, G., Okkenhaug, G., Breedveld, G., Sørli, J. : Transport of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in a landfill: A novel equilibrium passive sampler to determine free and total dissolved concentrations in leachate water, *Journal of Hydrology*, 369, pp.253-259, 2009.
- 33) Belevi, H. and Baccini, P. : Long-Term Behavior of Municipal Solid Waste, *Waste Management and Research*, Vol.7, pp.43-56, 1989.
- 34) 中山裕文 : ライフサイクル環境負荷評価を完結させるための最終処分場環境会計に関する研究 , 廃棄物処理等科学研究費補助金総合研究報告書概要版 , http://www.env.go.jp/recycle/waste_tech/kagaku/h20/kagaku/data/K2038.pdf
- 35) 東條安匡,田中信寿,松藤敏彦,松尾孝之:数種の廃棄物層内における不飽和水分移動に関する実験的研究, *土木学会論文集*, VII-26, No.727, pp.113-118, 2003.
- 36) Ministry of Environment, Lands and Parks, Ambient Water Quality Criteria for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Overview Report, <http://www.env.gov.bc.ca/wat/wq/BCguidelines/pahs/>
- 37) ISO/TS 21268-3 : Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials Part 3: Up-flow percolation test , 2007.

3-4 PAHs の微生物分解と埋立層内 PAHs 挙動の長期予測

分担研究者 東條 安匡 (北海道大学)

3-4-1 はじめに

これまでの2年間で有害化学物質の一つである多環芳香族炭化水素 (以下, PAHs) を主たる対象として, 開発済みの埋立シミュレータに PAH 挙動モデルを組み込む作業を行ってきた。残されていた課題点は, PAH の微生物分解のモデルへの組み込みであったことから, 本年度は, 廃棄物層内における PAHs の生物分解特性を実験的に把握して分解速度定数を決定し, それを基に, より現実的な設定のもとに PAHs の長期動態を予測することとした。

3-4-2 焼却灰埋立層における PAHs 分解の実験的把握

埋立層内に持ち込まれた PAHs は, 固相有機炭素や液相の溶存有機炭素 (DOC) に分配し, 溶存態, 固相吸着態, DOC 吸着態として存在する。したがって, 微生物の基質としての利用性はこれら存在形態の違いによって異なると考えられ, 本質的には, 分解速度はそれぞれの形態濃度に依存すると言える。しかし, 本研究では, モデルにおいて分解現象を単純化するために, 分解速度が系内の全濃度に依存すると仮定し, バッチ実験から系内の PAHs 全濃度の時間変化を明らかにすることで PAHs の分解現象を把握を試みた。また, 本来であれば, 固相を含めたバッチ実験を行うべきであるが, 固相を含めることで分析における誤差が大きく影響し, 分解現象を正しく把握することが困難であった (予備実験にて確認) ことから, 液相のみで実験を行うこととした。

1) 添加回収試験による PAHs の回収率の検討

系内に存在する菌体は, DOC または PAHs を基質に増殖し, 代謝物 (ガス) を生成する。PAHs は, 分解によって減少する一方, 溶存態と DOC 吸着態として系内に残存する。従って, 分解後, 分解量を把握するためには, これら2形態を抽出し, 全量を定量する必要がある。そのためには, PAHs が溶液中の溶存有機炭素 (DOC) に吸着した DOC 吸着態から PAHs を抽出する必要がある。これは, PAHs 抽出率の違いによる濃度変化と, 分解による濃度変化とを区別することができないからである。そこではじめに添加回収試験を行い, 回収率を確認することとした。

抽出方法は, 液試料からの抽出で最も単純で, 広く用いられている液液抽出法を採用した。抽出溶媒は, 既往の研究¹⁾で使用されている dichloromethane (DCM)を採用した。また, 予備実験において, ガスクロマトグラムに夾雑ピークが見られたため, シリカゲルカラムを使って抽出液のクリーンアップを行うこととした。

(1) 試薬と器具

表 3-4-1 に使用した試薬と器具を示す。naphthalene, acenaphthene, phenanthrene, fluoranthene を, それぞれ 1500, 1500, 750, 2000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ となるように PAHs 混合標準液をアセトンで調製し, Stock Solution とし冷蔵庫に保存した。

US-EPA の method 3630²⁾の前処理方法に従い, 無水硫酸ナトリウムは 400°C の電気炉で 4 時間乾

表 3-4-1 実験に用いた試薬と器具

PAHs標準物質	入手先	規格
Naphthalene		
Acenaphthene	和光純薬工業(株)	環境分析用
Phenanthrene		
Fluoranthene		
その他試薬	入手先	規格
Acetone		
Dichloromethane	和光純薬工業(株)	PCB・残留農薬試験用

燥後、シリカゲルは 130℃で 16 時間乾燥後、デシケータ内で放冷した。その他器具は、acetone 等の有機溶媒で使用前に洗浄した。

(2)液液抽出分析

図 3-4-1 に液試料の抽出分析フローを示す。

- ① 液体試料 50mL を分液ロートにいれ、5mL の DCM を加えて、手動で約 1 分振とうし、沈殿した溶媒相を濃縮管に取る。これを 3 回繰り返す、計約 15mL の抽出液を得た。
- ② 抽出液に hexane 2mL と硫酸ナトリウム無水和物を加え、白濁が消えるまで振とうし脱水した。
- ③ 窒素を吹き付けて 2mL 以下になるまで濃縮した。
- ④ Hexane 4mL を加えて、パストゥールピペットを用いてよく混合し、窒素を吹き付けて濃縮し、hexane に転溶した。
- ⑤ 前処理したシリカゲル 10 g を dichloromethane に浸し、スラッジ状にした後、同溶媒で満たした 50mL ビュレットに入れ、すべての粒子が沈降した後、1～2cm の厚さになるように無水硫酸ナトリウムを入れた。液面が固相より低下しないように溶媒を流出させ、次いで hexane 40mL を流出させた。パストゥールピペットを用いて、抽出液をカラム上層に負荷し、2mL の hexane で濃縮管を洗浄し同様に負荷した。液面をカラム上層まで下げた後、hexane を 25mL 入れ、夾雑物質を洗い流した。次に、Hexane/Dichloromethane (3:2, v/v) を 25mL 入れ、溶出液を回収した。溶媒は、約 2mL/min の速度で流した。
- ⑥ 溶出液に窒素ガスを吹き付けて 10mL 以下になるまで濃縮後、標線付きの濃縮管に移し、最終的に 1mL になるまで濃縮した。
- ⑦ これを検液として、1 μL を GC-FID (Shimadzu GC-14A) にマイクロシリンジを用いて注入し、PAHs を分析した。GC-FID の設定は以下の通りである。
 - ・ キャピラリーカラム：DB-5ms (30m × 25mm × 0.25μm)
 - ・ 注入口温度：280℃, FID 温度：300℃

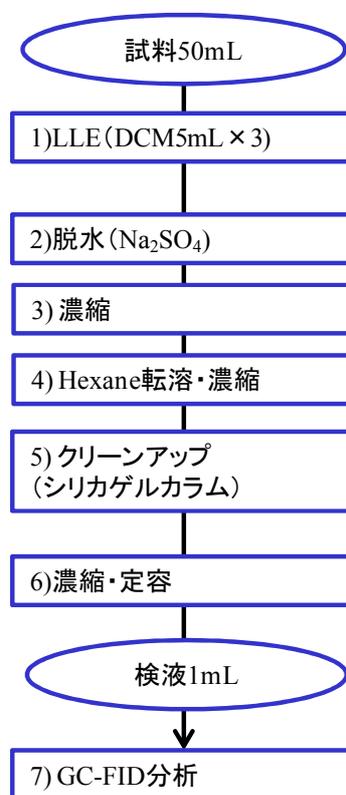


図 3-4-1 液液抽出の分析フロー

- ・ 注入法：スプリットレス（1.5分後パージ）
- ・ 昇温プログラム：50℃で5分間保持後、10℃/分で250℃まで昇温し、次いで20℃/分で300℃まで昇温し、10分保持した。

定量は、絶対検量線法を用いて行った。

(3)添加回収試験方法

液液抽出後の工程（図 3-4-1）でも、分析操作の影響で PAHs が失われる可能性があった。そこで、イオン交換水（IEW）または焼却灰溶出液 50mL に PAHs（stock solution）を添加した系をそれぞれ分析フローの通りに抽出・分析した。添加濃度は、両系とも naphthalene, acenaphthene が 1.5μg/L, phenanthrene が 0.75 μg/L, fluoranthene が 2.0μg/L である。それぞれの系は、3回ずつ繰返し行った。

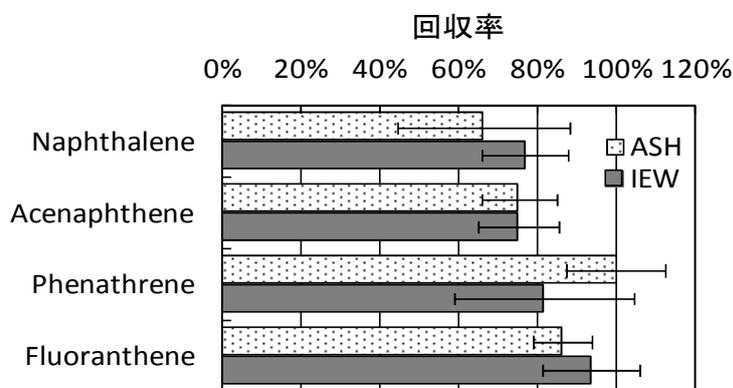
(4)結果と考察

IEW, 焼却灰溶出液からの平均回収率を図 3-4-2 に示す。なお、焼却灰 DOC 溶液から PAHs は検出されなかったため、回収率は定量値[μg]を添加量[μg]で割って導出した。IEW ではすべての PAHs で 70%以上の回収率になった。一方、焼却灰溶出液でも naphthalene を除く PAHs では、IEW と比べて、回収率の低下はほぼなく、DOC に収着した PAHs も抽出できている。従って焼却灰溶出液中の DOC は抽出に影響を及ぼさないことを本検討から確認できたと考えられる。

2) 嫌気性条件下における PAHs の分解実験

焼却灰層では、pH が高い条件が維持される限り、微生物の活動は抑制されて有機物の分解は起き難い。一方、時間経過に伴う炭酸化によって pH が低下すれば、嫌気性分解が生じる可能性がある。そこで、炭酸化が起こらず高い pH が高いまま維持される条件と炭酸化により層内の pH が低下し微生物分解が起こる条件とを想定し、実験系列には、これら両者を考慮できるようにした。その上で、嫌氣的雰囲気下での PAHs の分解特性を把握するための実験を行った。

浸出水中の PAHs 濃度は、それ自体では他の有機炭素濃度に比べて極めて低く、嫌気性細菌が



添加濃度) naphthalene : 1.5 μg/L, acenaphthene : 1.5 μg/L,
phenanthrene : 0.75 μg/L, fluoranthene : 2.0 μg/L

図 3-4-2 PAHs 抽出・分析フローにおける添加回収率

積極的に PAHs を利用するとは考え難い。そのため、本検討においては、廃棄物由来の有機炭素によって菌体が増殖し、それに伴って PAHs の分解が行われると想定し、TOC の時間的な変化と共に PAH の変化を追跡することとした。

(1)実験方法

実験条件を表 3-4-2 に示す。以下の手順に従って分解実験を行った。

- ① L/S=2 で焼却灰から溶出液を作成し、その一部に CO₂ を通気して中和した（炭酸処理）。
- ② 系 1：炭酸処理した溶出液，系 2：未処理の溶出液，系 3：イオン交換水，系 4：0.1M NaOH 水溶液を広口バイアル瓶に入れ、植種液として埋立地浸出水（4.3.2 で使用した浸出水と同じ）を添加した。
- ③ すべての系で同様の PAHs 濃度となるように PAHs 混合標準溶液（4.4.2 で調製した stock solution）を添加し、気相を窒素で充填し、直ちにブチルゴムとアルミシールで密閉した。
- ④ 40°Cの恒温槽（遮光）に入れて所定の分解日数の間、放置した。
- ⑤ 分解日数を、0、1、3、7、21 日とし、それぞれの日数に対して 3 バッチずつ合計 15 バッチ用意した。所定の日数に達するまでは、ガスパックを用いてガス発生量を測定し、ガスクロマトグラフ（HITACHI）を用いてガス組成（CO₂、H₂、O₂、N₂、CH₄）を分析した（例えば、分解日数 7 日のバッチであれば、分解日数 1、3、7 日目に発生量測定と組成分析を行った）。ただし、系 3 では、分解日数経過した時点でのみガス測定、組成分析をした。系 2 と系 4 では、1 日目以降の分解日数に対して 2 バッチずつ用意し、ガス発生量測定と組成分析は、分解日数経過時点でのみ行った。
- ⑥ 設定した分解日数が経過し、ガス測定を行った後、瓶を開封して、pH を測定した。
- ⑦ 液体(未ろ過)をメスフラスコで定容し、PAHs、全有機炭素（TOC）、全窒素（TN）、無機炭素（IC）を分析した。分析方法は以下の通りである。
 - ・ PAHs：4.4.1②液液抽出分析に順じた。
 - ・ TOC, IC, TN：SHIMAZU TOC-V, TNM-1
 - ・ pH：HORIBA compact pH meter B-212

表 3-4-2 PAHs 分解実験条件

	焼却灰溶出液		PAH水溶液	
	系1	系2	系3	系4
液相	灰溶出液 (炭酸中和)	灰溶出液	IEW	IEW (0.1M NaOH)
液量[mL]	100	100	50	50
浸出水植種量[mL]	20	20	10	10
液相容積[mL]	120	120	60	60
気相容積[mL]	106	106	75	75
温度[°C]	40	40	40	40
初期pH	6.6	12.5	7.6	12.5
PAH添加濃度[μg/L]				
Naphthalene	125	125	125	125
Acenaphthene	125	125	125	125
Fluoranthene	63	63	63	63
Phenanthrene	167	167	167	167

なお、結果で示す値は、定容による希釈率で補正した値である。

系 1 と系 2 の実験条件は、初期 pH 以外同一であり、生分解以外の損失（例えば、揮発や光分解）を定量できる。同様に、系 4 によって系 3 での生分解以外の損失を定量できる。系 2 と系 4 では、生分解を生じさせないため滅菌する必要がある。滅菌には、塩化水銀やアジ化ナトリウムや酸³⁾⁻⁵⁾が用いられているが、今回は高アルカリの灰溶出液で、生分解の抑制を確認していたため、NaOH を用いた。

灰溶出液を用いた系 1, 2 では、有機炭素源として、灰から溶出した DOC と添加した PAHs がある。一方で、系 3, 4 での有機炭素源は PAHs のみであり、系 1 と比較することで、焼却灰由来の溶存有機炭素を基質として増殖した場合の PAHs 分解促進の有無を評価できる。

(2)結果と考察

設定した分解日数後の系内の TOC, IC, TN, pH について、各分解日数での 3 バッチの平均値を図 3-4-3 に示す。

焼却灰溶出液を用いた系 1 (図 a) では、分解 1 日目に、IC の低下が見られた。TOC は徐々にではあるが減衰しており、反対に TN が徐々に増加した。このことから、有機炭素が分解され、

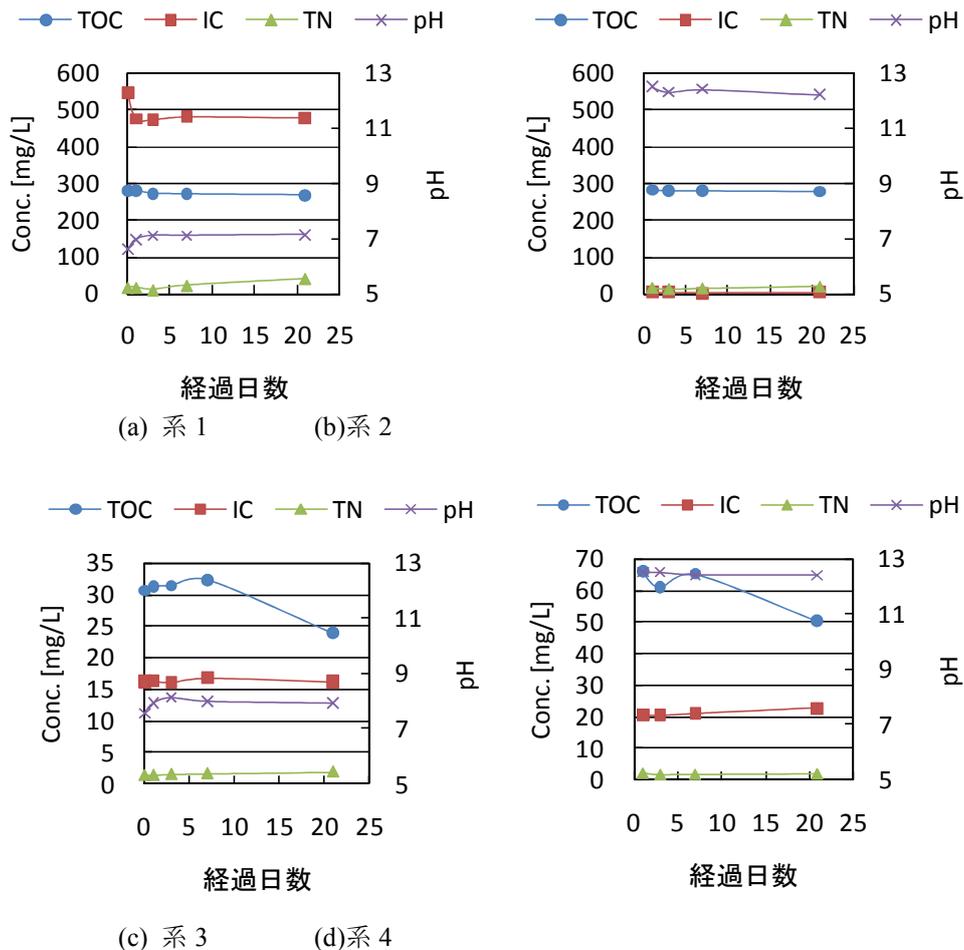


図 3-4-3 液相内の濃度変化

アンモニアが発生していると推測できる。また、pHは3日目まで微増後、一定を保ち、酸生成による激しい低下は見られなかった。

系2では、焼却灰から溶出したアルカリ成分のために、21日経過後もpHが高く維持された。そのため、TOCの減衰は見られず、系1で見られるようなTN増加もなかった(図b)。

系3では、TOCが21日目大きく減少している。この傾向は、pHを12以上に調整した系4でも見られ、生分解以外の要因で減少した可能性が高い。系3でのTOC濃度の変動では明確な分解現象を判断することはできないが、pHやTNの微増傾向は系1と似ており、嫌気性分解が生じていると推測される。

系3と4のTOC濃度は浸出水と添加に用いているPAHs標準混合溶液のアセトンに由来すると考えられる。系3のTOC濃度は30mg/L前後であるが、系4ではその2倍程度となっている。浸出水、PAHsとも系3と同等の添加量であるので、TOC濃度も同等になるはずである。TOC分析では、リン酸を添加しパージすることで、試料中の無機炭素(IC)分を揮発させた後、NPOC(非揮発性有機炭素)を測定する。しかし、系4では強アルカリであるNaOHが溶解しているため、リン酸により十分にIC分が揮発せず残留し、NPOCとして測定された可能性があり、故に系4のTOCが系3よりも高くなったと考えられる。

図3-4-4に設定した分解日数別に系1におけるCO₂の割合(3バッチの平均値)の推移を示す。分解1日目に急激に増加し、その後は緩やかに増加傾向が見て取れる。図3-4-3(a)でICが減少していることから、1日目の増加には、CO₂と炭酸の溶解平衡が関与していると考えられる。ただし、TOCも微減しているため、生分解由来のCO₂も存在すると考えられる。

なお、設定分解日数間でのばらつきは小さく、各バッチで同様の現象が起きていると考えられる。また、系内のガス組成は、CO₂とN₂であった。

一方、系3では、明確なCO₂の発生は見られず、N₂が100%を維持した。高アルカリによって微生物の活性を抑えた系2、4でも、同様であった。そのため、系2~4の組成変化は図示していない。

図3-4-5に各分解日数における炭素収支を示す。TOC、ICの炭素量は、濃度と液相容積を乗じて、ガスは、気相容積とガス発生量の和(大気圧、40℃)にガス組成を乗じて算出した。どの系においても、すべての経過日数において、炭素量に変化がなくほぼ100%バランスが取れた。図3-4-5(a)の通り、初期のIC分がガスへ移行したとわかる。その他の系では、系3、系4の21日目を除くと、顕著な炭素量の変化は見られなかった。菌体が活発に増殖すれば、炭素は菌体に固定されるため定量できる炭素量は減少、つまりバランスが低下していくと考えられる。しかし、炭素量は一定であるので、系内の菌体濃度がわずかであり、非常にゆっくりとした増殖、つまり有機炭素の分解が起こったと考えられる。

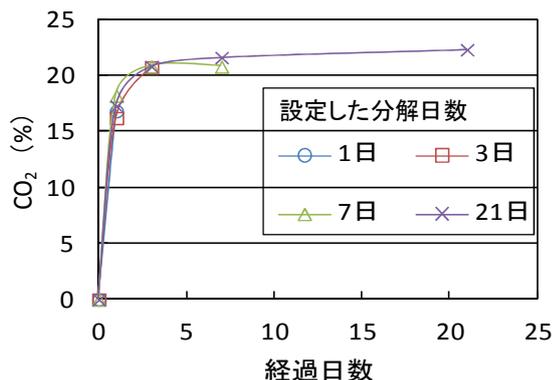


図3-4-4 CO₂ガスの割合変化 (系1)

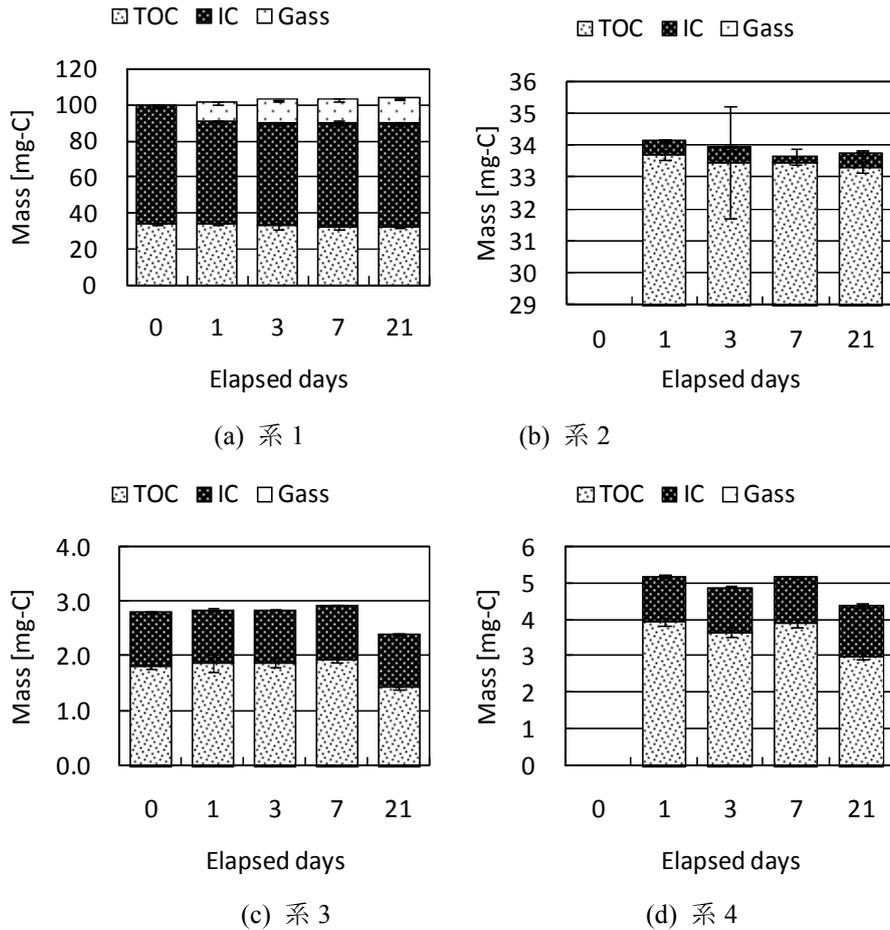


図 3-4-5 炭素収支

図 3-4-6 に、実験系内の全 PAHs 濃度の時間変化を示した。焼却灰溶出液を炭酸処理によって pH を調節した系 1、未処理の系 2 でともに濃度は低下した。同様に、PAHs 水溶液を用いた系 3、系 4 のどちらでも濃度は低下した。本濃度減少を、以下に示す 1 次式で表現することとした。

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad \dots(3-4-1)$$

ここで、 C ：液相濃度[$\mu\text{g/L}$], k ：速度定数[1/day], t ：経過日数[day]
初期濃度 C_0 として式 (3-4-1) を積分すると式 (3-4-2) が得られる。

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad \dots(3-4-2)$$

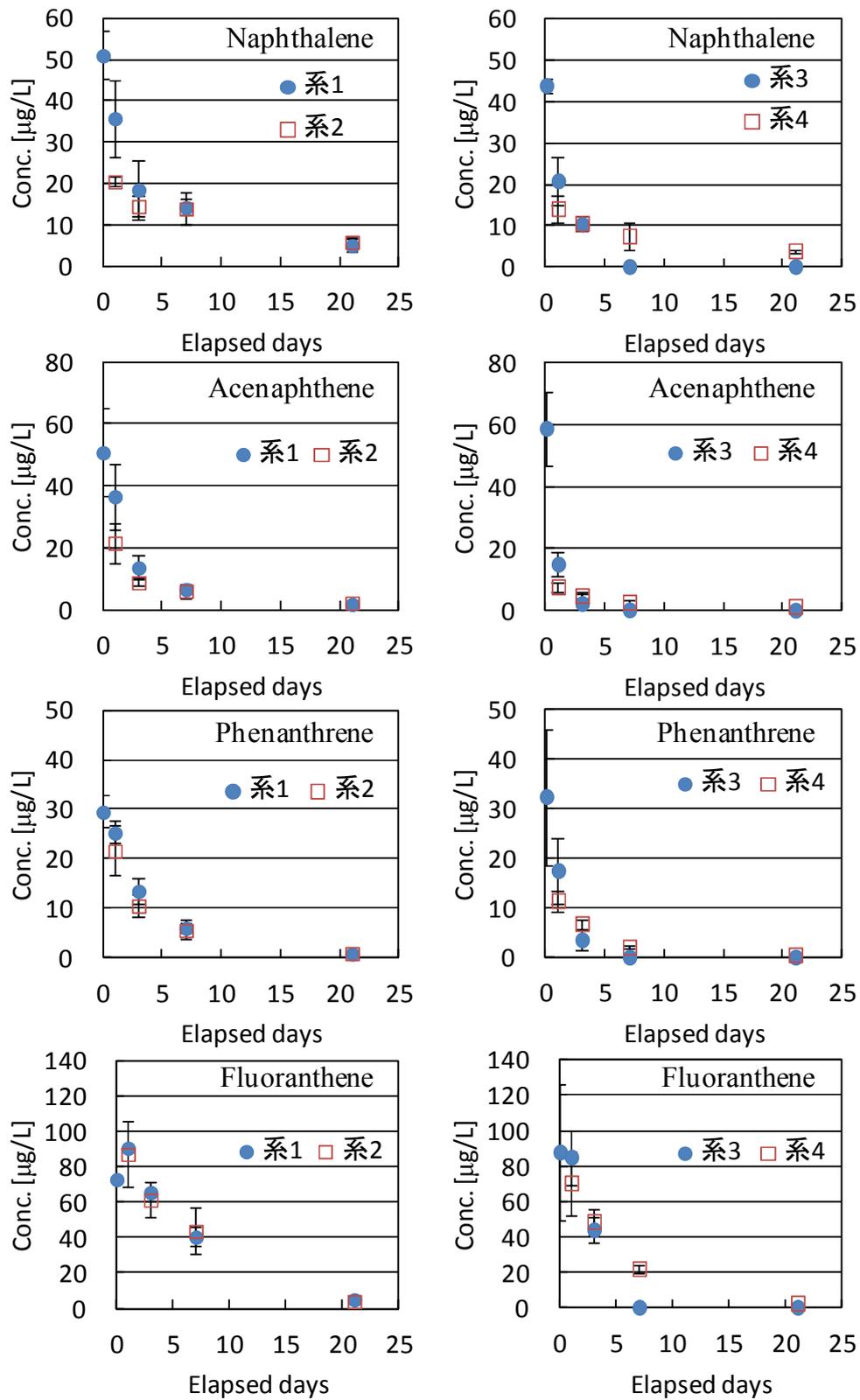


図 3-4-6 PAHs 濃度の時間変化

系1と系3の C_0 は、実験系を作製した直後に分析した濃度（平均値）とした。初期設定濃度を初期濃度としない理由は、作製操作（窒素の充填等）、分析前のメスアップ等、分析工程でPAHsが損失し、設定濃度と実際の初期濃度は異なると考えたためである。実際に、系1、系3の初期濃度は、添加濃度の35～53%であり、低分子のPAHsがより低下する傾向にあった。系2と系4の C_0 は分解日数1日目の濃度の平均値とした。

各系における $\ln C/C_0$ のプロットを図3-4-7に示す。実線は回帰直線であり、破線は回帰直線の95%信頼区間の上限、下限である。4種のPAHsについて0日目から21日目の範囲で回帰直線が引くことができた。ただし、系3では7日目以降ですでに濃度がゼロになり、他の系に比べてプロット数が減り、回帰直線の範囲は狭い。

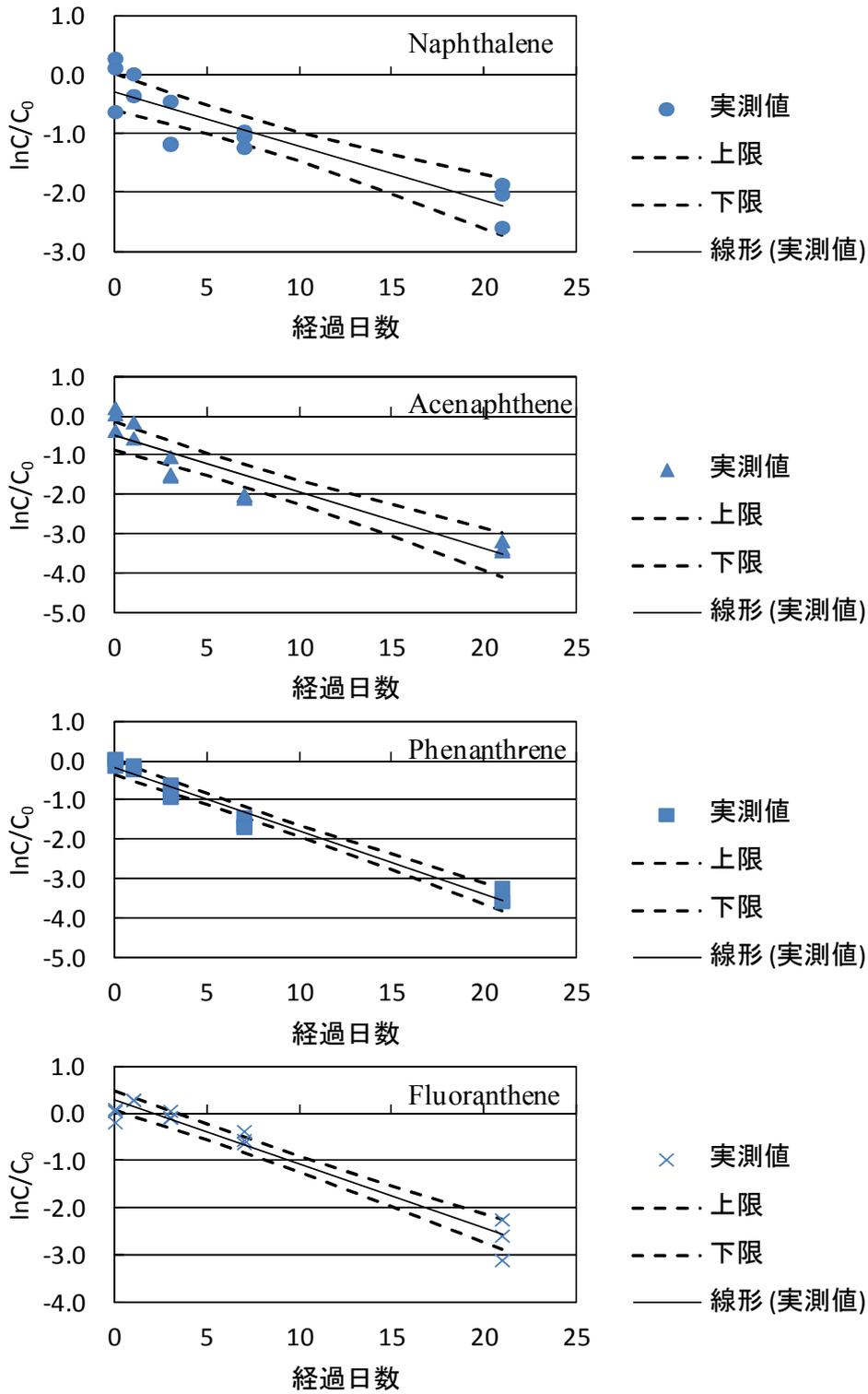


図 3-4-7 PAHs 濃度の減少直線 (系 1)

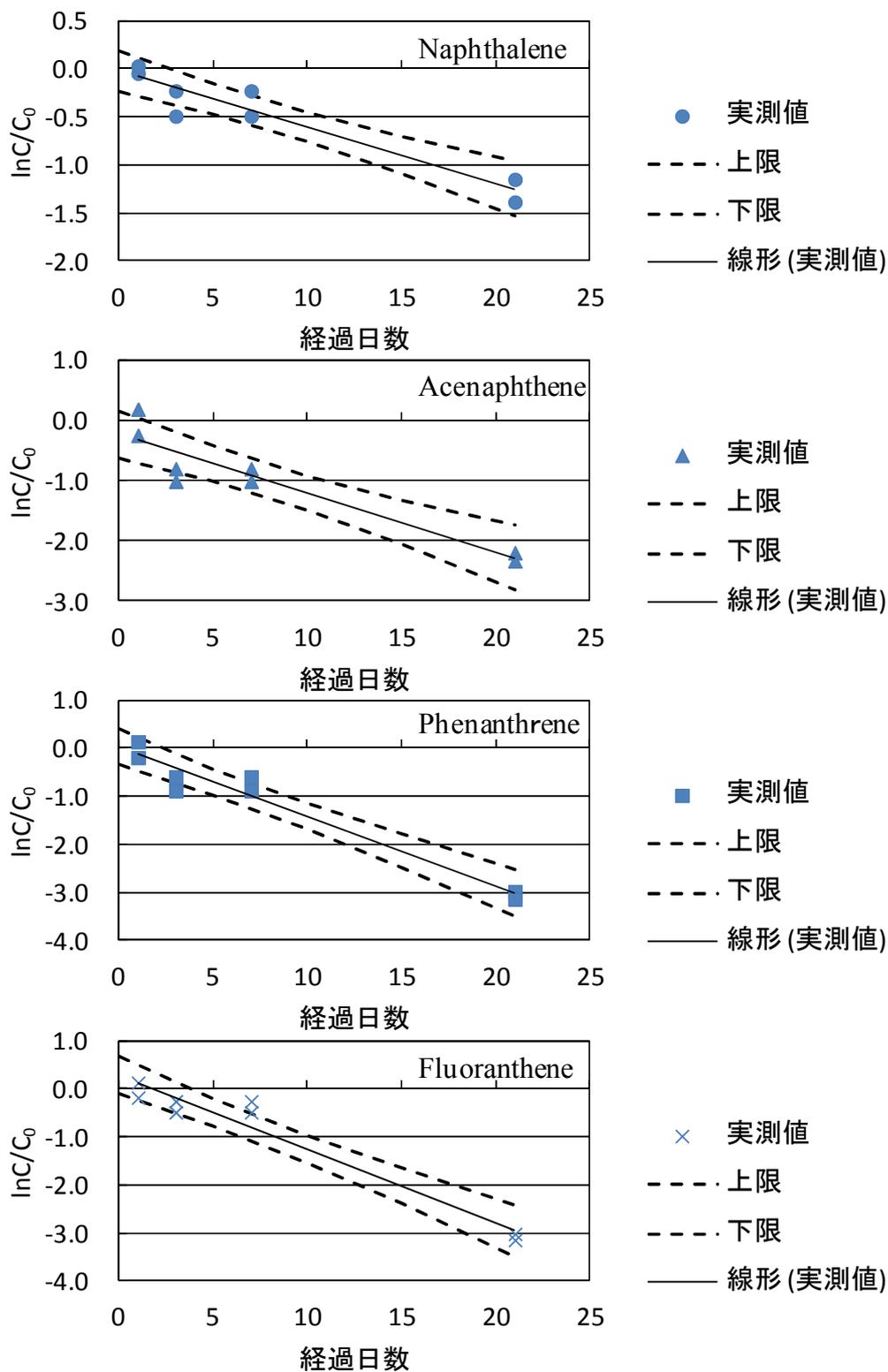


図 3-4-7 PAHs 濃度の減少直線 (系 2)

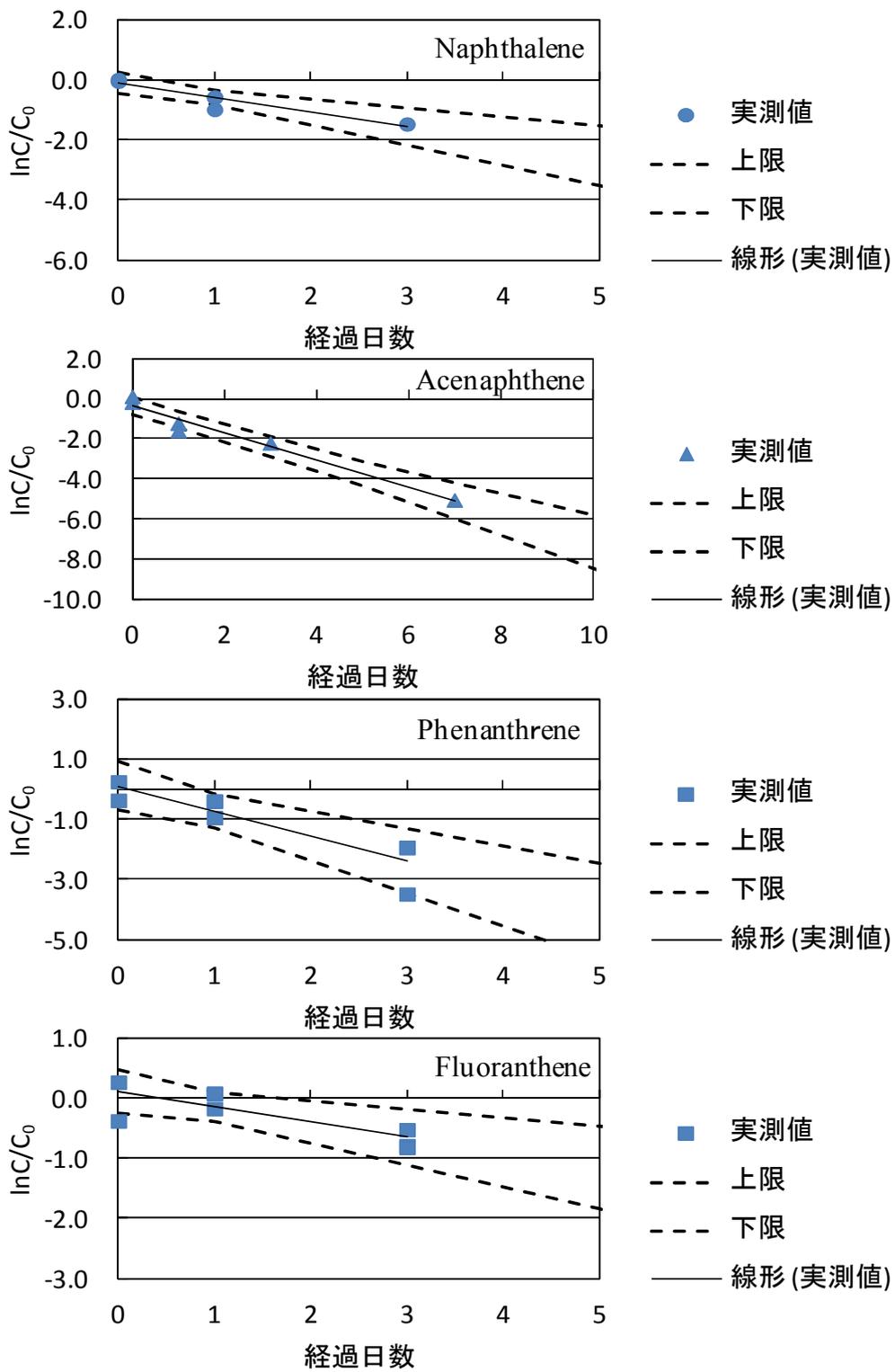


図 3-4-7 PAHs 濃度の減少直線 (系 3)

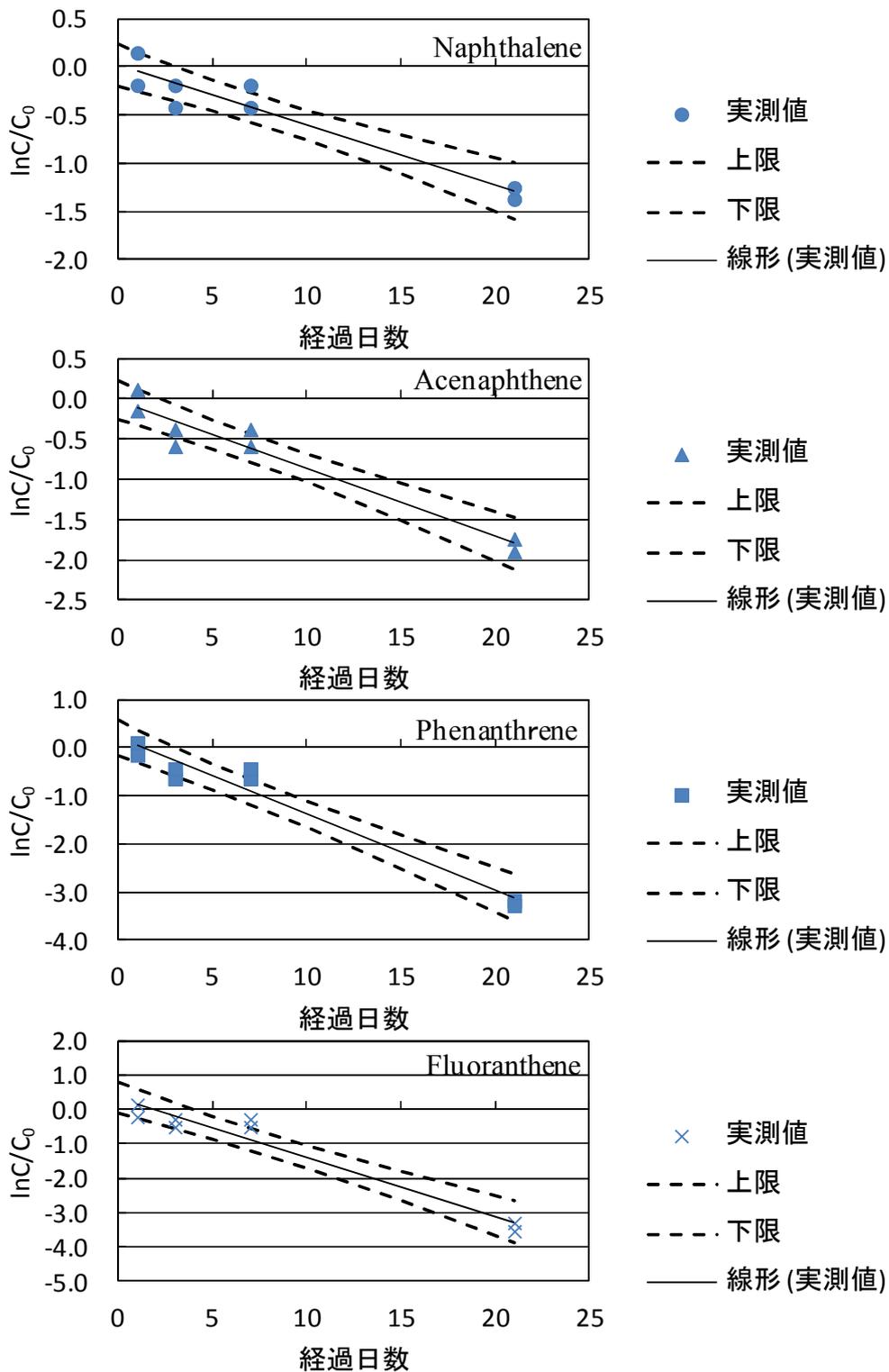


図 3-4-7 PAHs 濃度の減少直線 (系 4)

表 3-4-3 に得られた回帰直線の傾きとその 95%信頼区間（上限，下限），および決定係数を示した。決定係数は概ね 0.9 以上と高く，(3-4-2) 式が濃度の減少をよく表していると言える。本回帰直線の傾きが分解速度定数となる。

表中の速度係数をみると，pH が 12 以上である系 2 と系 4 では，ほぼ同等の速度定数 (k_2 , k_4) である。高アルカリ条件下で生分解が抑制されていると考えられるため， k_2 と k_4 は生分解以外による損失を反映しており，同等の値になったと言える。生分解以外の損失の原因としては，揮発や光分解，ガラスへの吸着が考えられる。実験系では密閉容器を用いているので，気相と液相の間に Henry 則が成り立つと言え，平衡計算によると気相中の量は系内全量の 2%以下となり，揮発による損失は考えにくい（ただし，25°Cでの Henry 定数を用いた）。分解実験は遮光して行ったので，光分解が起こると考え難い。従って，瓶への吸着によって系内濃度が減少したと考えられる。

一方，系 1 と系 3 の速度定数 (k_1 と k_3) は，それぞれ k_2 と k_4 に比べて大きく，減少速度が速いと言える。系 1 と系 3 では，pH が中性域にあり，微生物が活動できる条件下にあるため，生分解によって減少速度が大きくなった可能性が高い。従って，系 1（系 3）での全体の濃度減少は生分解による減少と生分解以外の減少の和で表され，式 (3-4-3) で与えられる。

$$\frac{dC}{dt} = \frac{dC}{dt}\Big|_{bio} + \frac{dC}{dt}\Big|_{abi} \quad \dots(3-4-3)$$

生分解以外の濃度減少速度は系 2（系 4）の結果より，濃度に 1 次比例し，式 (3-4-4) で表される。

$$\frac{dC}{dt}\Big|_{abi} = -k_{abi}C \quad \dots(3-4-4)$$

表 3-4-3 嫌気性条件での PAHs 減少速度定数

系1	k_1 [1/day]	決定係数	下限 95%	上限 95%
Naphthalene	-0.09	0.79	-0.12	-0.06
Acenaphthene	-0.14	0.87	-0.18	-0.11
Phenanthrene	-0.16	0.97	-0.18	-0.14
Fluoranthene	-0.14	0.95	-0.16	-0.12
系2	k_2 [1/day]	決定係数	下限 95%	上限 95%
Naphthalene	-0.06	0.91	-0.08	-0.04
Acenaphthene	-0.10	0.88	-0.13	-0.06
Phenanthrene	-0.14	0.95	-0.18	-0.11
Fluoranthene	-0.15	0.95	-0.19	-0.12
系3	k_3 [1/day]	決定係数	下限 95%	上限 95%
Naphthalene	-0.49	0.89	-0.73	-0.24
Acenaphthene	-0.68	0.96	-0.83	-0.52
Phenanthrene	-0.83	0.80	-1.25	-0.41
Fluoranthene	-0.25	0.64	-0.44	-0.06
系4	k_4 [1/day]	決定係数	下限 95%	上限 95%
Naphthalene	-0.06	0.91	-0.08	-0.04
Acenaphthene	-0.08	0.94	-0.11	-0.06
Phenanthrene	-0.16	0.96	-0.19	-0.13
Fluoranthene	-0.17	0.95	-0.21	-0.13

ここで、 k_{abi} ：生分解以外の損失速度定数 [1/day]

一方、分解速度は濃度に一次比例すると仮定し、式 (3-4-5) で与える。

$$\left. \frac{dC}{dt} \right|_{bio} = -k_{bio} C \quad \cdots(3-4-5)$$

ここで、 k_{bio} ：分解速度定数 [1/day]

溶存有機物の存在下において疎水性物質の生物利用性 (bioavailability) は低下する^{6,7)}ことが報告されており、それは微生物が溶存態を利用することを意味している。従って分解速度は溶存態濃度に一次比例するとしたほうが現実的ではある。しかし、分解を把握するためには、液相濃度を測定する必要性があり、また土壌における PAHs の分解に関する研究⁸⁾では、分解速度が固相濃度に比例するとも報告されている。そこで、本研究では式 (3-4-5) を用いることとした。

式 (3-4-1), (3-4-3) ~ (3-4-5) より速度定数は式 (3-4-6) となる。

$$k = k_{bio} + k_{abi} \quad \cdots(3-4-6)$$

ここで、 k は系 1 または系 3 で得られた速度定数であり、 k_{abi} は系 2 または系 4 で得られた速度定数である。従って、表 3-4-3 の k_1 (k_3) から k_2 (k_4) を差し引くことで k_{bio} を算出できる。

系 1 と系 3 における分解速度定数を表 3-4-4 に示す。系 1 では、naphthalene, acenaphthene, phenanthrene の k_{bio} を算出できたが、fluoranthene では、 $k_1 < k_2$ (表 3-4-3) となり、 k_{bio} を得ることができなかった。一方、系 3 では、4 つの PAHs で k_{bio} を算出できた。

系 1 と系 3 を比較すると、系 3 における速度定数が 10 倍以上大きい。系 1 の液相は焼却灰溶出液であり、溶存有機炭素 (DOC) が存在している。溶存有機物の存在下では疎水性物質の生物利用性の低下が報告^{6,7)}されており、DOC への収着によって分解速度の低下につながったと考えられる。DOC への親和性は acenaphthene よりも phenanthrene が高く、ゆえに phenanthrene のほうが分解速度が低下したと言える。fluoranthene は 4 つの PAHs の中で最も DOC への親和性が高いため、系 1 での分解速度定数は、系 3 で得られた 0.08 より低いと推測される。

表中の文献値は土壌を用いた嫌気性分解実験において得られた値である。系 1 の acenaphthene の速度定数は文献値よりも大きく、逆に phenanthrene では小さく、焼却灰溶出液中の PAHs 分解では土壌と異なる傾向が見られた。

表 3-4-4 嫌気性条件での PAHs 分解速度定数 (系 1：焼却灰溶出液, 系 3：PAHs 水溶液)

	k_{bio} [1/day]		
	系1	系3	文献値
Naphthalene	0.03	0.42	-
Acenaphthene	0.047	0.59	0.007-0.365
Phenanthrene	0.02	0.68	0.028-0.481
Fluoranthene	-	0.08	-

※文献値 (参考文献 9)

3) PAHs の分解速度定数の把握に関するまとめ

埋立層内での PAHs 分解特性を明らかにすることを目的に、層内での有機物分解を再現し、嫌気性条件における PAHs 分解特性をバッチ試験により求めることを検討した。以下の結果を得た。

- ・一般廃棄物処分場の浸出水を植種し、基質と酸化還元電位の条件をみたせば、メタン生成に至る有機物分解をバッチ実験で再現できることを確認した。
- ・ただし、焼却灰の場合 pH が高いまま維持されると有機物の分解は起こらず、炭酸中和して pH を低下させた系において有機物の分解を起こすことが可能であった。
- ・PAHs 分析上の問題から、固相を含めた分解実験は困難であったため、焼却灰溶出液を用いた分解実験を嫌気性条件下で行った。その結果、炭酸中和を行った系（系 1）、未処理の系（系 2）で、濃度の減少速度は液相濃度に比例した。比例定数（速度定数）は回帰直線により決定できた。
- ・系 1 の速度定数は、系 2 よりも大きく、この差は分解によるものと判断できた。そこで両系の速度定数の差分を取り、naphthalene, acenaphthene, phenanthrene の嫌気性条件における分解速度定数を決定した。
- ・今回の分解実験では、pH が 12 以上であっても濃度が減少し、生分解以外の損失（おそらく、容器への吸着）が大きかった。そのため長期的な分解実験を行うのが困難であった。また、焼却灰を用いた分解実験では、はっきりとした分解現象を追うことはできず、分解性の有機炭素を量的に確保し分解現象を追うには、大型で密閉性の高い容器の必要性があげられた。

3-4-3 埋立地シミュレータによる長期的な PAHs の放出予測

1) 埋立地シミュレータへにおける溶出性 TOC の考慮

これまで開発を進めてきた埋立地シミュレータでは、液相の TOC 濃度[mg-C/L]は、分解によって生じた液相中の酢酸濃度から炭素換算して決定していた。そのため嫌気性酸発酵によって酢酸が生じない限り TOC 濃度はゼロのままである。しかし、実際には廃棄物に水が接触することで、物理的に有機炭素が溶出し、セル内の TOC 濃度が上昇するはずである。そこで溶出をモデル化しシミュレータに組み込むことを検討した。

Belevi & Baccini⁽¹⁰⁾は、廃棄物層から流出する浸出水中の汚濁物質濃度が一次の減衰曲線で近似できるとして、式 (3-4-7) を提案している。

$$C = C_0 e^{-\frac{VC_0 t}{Mm_0}} \quad (3-4-7)$$

ここで、 C : ある時点 t [y]での浸出水の汚濁物質濃度[mg/L], C_0 : $t=0$ で発生する浸出水中の溶出濃度[mg/L], V : 年間に発生する浸出水量[L/y], M : 固相質量[kg-s], m_0 : は汚濁物質の初期固相濃度[mg/kg-s]である。

式(3-4-7)の $V \times t$ は t までの接触水量を表すので、液固比 (L/S) の関数として表すことができる ($M = S$)。

$$C = C_0 e^{-\frac{C_0(L/S)}{m_0}} \quad (3-4-8)$$

この式では、固相質量当りの微量浸出水 $d(L/S)$ が発生した時の浸出水濃度を表す式であると解釈できる。従って、ある固相質量当りの浸出水 (L/S) が発生するとき、固相質量あたりの溶出量[mg/kg] は、流出した液中濃度 C [mg/L] × 固相質量当りの微量浸出水[L/kg-s]を積分して求めることができる (式 3-4-9)。

$$\int_0^{(L/S)} Cd\left(\frac{L}{S}\right) = C_{L/S} \cdot (L/S) = -m_0 \left[\exp\left(-\frac{C_0}{m_0} (L/S)\right) \right]_0^{(L/S)} = m_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{C_0}{m_0} (L/S)\right) \right) \quad (3-4-9)$$

焼却灰中の溶出性有機炭素の溶出パラメータ (m_0 と C_0) を求めるために、 $L/S=2$ と $L/S=300$ の溶出試験で得られた TOC 濃度 ($C_{L/S}$) を式(3-4-9)に代入し、得られた連立方程式を Newton 法で解いた。結果 m_0 は 1191[mg-C/kg-s]、 C_0 は 259[mg-C/L]であった。

ここで、固相質量当りの微少水 $d(L/S)$ がセルに流入した時、溶出濃度は C_0 となると考える。つまり、一定水量を流して溶出する量が、一定水量をある時間接触させて溶出する量と等しいと仮定している。この仮定が正しければ、ある L/S での溶出試験の結果を、式(3-4-9)に当てはめることで、 m_0 と C_0 を決定できる。

さらに、式(3-4-9)の L を流入量 Q_{Lin} [L/day]と時間 t [day]の積で、 S を固相質量 M [kg-s]で表し、溶出量 M_{out} [mg-C/kg-s]とすると次式を得る。

$$M_{out} = m_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{C_0}{m_0} \frac{Q_{Lin}}{M} t\right) \right) \quad (3-4-10)$$

式(3-4-10)を時間で微分し、溶出速度式(3-4-11)を得る。

$$\frac{dM_{out}}{dt} = C_0 \frac{Q_{Lin}}{M} \exp\left(-\frac{C_0}{m_0} \frac{Q_{Lin}}{M} t\right) \quad (3-4-11)$$

埋立地シミュレータに、溶出性有機炭素濃度として S_{LEA} [mg-C/kg-s]を新たに導入した。この有機炭素は、分解を受けず溶出でのみ変化すると仮定した。式(3-4-11)を用いて、 S_{LEA} の変化は式(3-4-12)で表すことができる。

$$\frac{dS_{LEA}}{dt} = -C_0 \frac{Q_{Lin}}{M} \exp\left(-\frac{C_0}{m_0} \frac{Q_{Lin}}{M} t\right) \quad (3-4-12)$$

セル内の溶出性有機炭素濃度 C_{lea}^{OC} [mg-C/L]の変化は式(3-4-13)で表す。

$$\frac{d}{dt} (C_{lea}^{OC} \cdot V_L) = -Q_{Lout} \cdot C_{lea}^{OC} + \frac{dS_{LEA}}{dt} \cdot M \quad (3-4-13)$$

ここで、 V_L : 液相体積[L]、 Q_{Lout} : 流出速度[L/d]、右辺第一項は流入項、第二項は溶出速度項を表している。上記の2式 (3-4-12) と (3-4-13) を新たに埋立地シミュレータ内に組み込んだ。

2) 埋立地シミュレータへの PAHs 分解の組み込み

昨年まで構築した埋立シミュレータ内におけるセル内 PAHs 全量の変化は、物質収支式(3-4-14)により決定される。

$$\frac{dT_{PAH}}{dt} = -x(t) \cdot Q_{Lout} \cdot C_{PAH} - Q_{gout} \frac{P_{PAH}}{P_T} + 2S \cdot D_e \frac{P_{PAH}}{(H/2) \cdot R \cdot T} - fx \cdot R_{PAH} \quad (3-4-14)$$

ここで、 Q_{Lout} : 流出水[m³/d]、 Q_{gout} : ガス放出速度[kmol/d]、 S : セル断面積[m²]、 H : 埋立深さ[m]、 D_e : 有効拡散係数[m²/d]、 R_{PAH} : 分解速度[kmol/d]、 $x(t)$: 洗い出し率[-]、 fx : 速度補正係数[-]であ

る。

セル内は完全混合を仮定しており，右辺第 1 項が移流，第 2 項がガス移流，第 3 項が深さ方向の拡散，第 4 項が微生物による分解反応項である。

前節で述べた通り，PAHs 分解速度モデルは，系内の PAHs 全濃度の 1 次式で表すことができる。つまり，セル内での PAHs 分解速度を式(3-4-15)で表す。

$$R_{PAH} = -k_{bio} C_{PAH}^T \quad (3-4-15)$$

ここで， C_{PAH}^T ：セル内濃度[kmol/m³-cell]， k_{bio} ：分解速度定数[1/d]である。

PAHs の嫌気性，好気性分解のどちらが生じるかは，酸素分圧条件で判断した。酸素分圧が 0.1% 以上で好気性分解，0.1%以下で嫌気性分解が生じるとした。

微生物による分解速度は pH，含水率，温度の影響を受けることから，それぞれの条件に応じて速度補正係数 (f_x) を算出し，分解速度に乗じた。

以上の計算ルーチンを既往の埋立地シミュレータに組み込んだ，計算フローを **図 3-4-8** に示す。

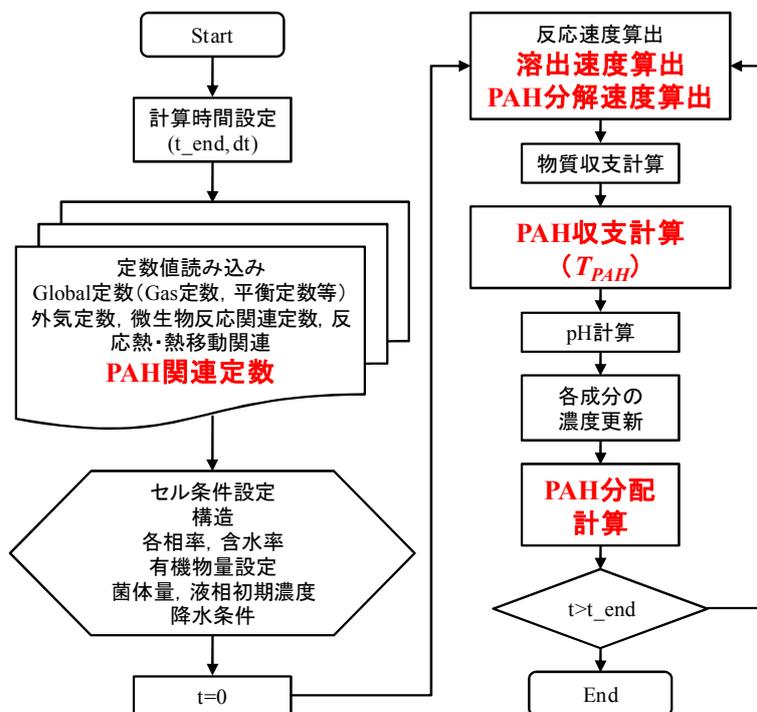


図 3-4-8 PAHs の計算ルーチンを組み込んだ埋立地シミュレータのフロー

3) 埋立地シミュレータによる PAHs 放出の予測

上記の PAHs 分解モデルを組み込んだ埋立地シミュレータを用いて，数値計算を行った。埋立地を 1 つのセルと考え，均質系であると仮定し，有機物分解や水分・ガス移動に伴う PAHs の放出を予測した。対象とした PAHs は，acenaphthene, phenanthrene, fluoranthene である。

(1)埋立地シミュレータで用いるパラメータと含有量初期値

①セル物性・層内の反応・物質移動現象に関わるパラメータ

セル内の廃棄物を焼却灰とし、縦横 1m、埋立深さ 2m のセルを想定した。セルの物理特性を表 3-4-5 に示す。全容積と埋立深さ以外の項目は、本シミュレータの開発時のパラータを用いた。

本シミュレータでは、有機物分解を易分解性有機物と難分解性有機物に分け、種々の反応式を用いて計算している。そのため易分解性有機物と難分解性有機物、菌体の分子量が必要となる。本計算では、これらを表 3-4-6 に示す設定値とした。易分解性有機物と菌体の分子式の量論係数は分解反応式と死滅反応式が成立するように決定されており、設定値はシミュレータの開発時に標準条件として用いられた値である。難分解性有機物としてはセルロースを想定し分子量を設定した。菌体の増殖を伴う有機物分解では、6 種の異なる菌体を考慮しているが、すべての菌体の分子量は同じであると仮定している。

物質移動に関わる設定として、セルには一定の流入水量 (0.0022m³/d) を与えた。そして、すべての気体の有効拡散係数を 0.00002 とした。

その他の層内で起こる現象 (熱平衡、有機物分解反応、菌体死滅反応) に関わるパラメータは、シミュレータ開発時の標準条件の値を用いた。

PAHs の固液分配に関わる定数パラメータは、これまでに実験的に決定した値を、分解速度定数は、表 3-4-4 に示した値 (系 1) を用いた。fluoranthene の嫌気性分解速度定数は、ゼロとした。Henry 定数と好気性分解に関する速度定数は、文献値を用いた (表 3-4-7)。ただし、好気条件下での分解速度定数は土壌を用いた実験で得られた値であり、acenaphthene の値は得られていないためゼロとした。

②セル内成分の初期量

焼却灰中の有機物を易分解性有機物と難分解性有機物と非分解性有機物に分ける必要があるが、これらの割合を報告している文献がないため、各有機物量を表 3-4-8 のように設定した。また、設定分子量を用いて質量から炭素量に換算した。非分解性有機物の炭素量は、全有機炭素量 (分析値) から残りの値を差し引き算出した。溶出性有機炭素量は 3.3.1 で導出した値 (1191[mg-C/kg-s]) を用いた。溶出性有機炭素は、分子量を設定できないため質量には換算せず、モデルの中では炭素量として扱うこととした。さらに分解は受けず、物理的溶出によってのみ変化すると仮定している。

表 3-4-5 廃棄物層 (1 セル) の物理特性

全容積	[m ³ -cell]	2
埋立深さ	[m]	2
固相容積	[m ³ -s]	0.96
水容積 (残留吸着水)	[m ³ -w]	0.46
気相容積	[m ³ -g]	0.58

表 3-4-6 有機物分子量の設定値

有機物	記号	設定値
易分解性有機物	S _{ORG}	
CH _a O _b N _c	[g/mol] M _{org}	21.04
a	[-]	0.92
b	[-]	0.35
c	[-]	0.18

表 3-4-7 モデルに使用した定数

	Henry constant at 25 °C ^a	Velocity constant for aerobic biodegradation ^b
	[Pa/(mol/m ³)]	[1/day]
Acenaphthene	16.2	-
Phenanthrene	3.61	0.0196
Fluoranthene	0.65 ^c	0.0026

a: Shiu & Mackay¹⁶⁾, b: Park¹⁷⁾, c: IPCS EHC 202¹⁸⁾

一方、非分解性有機物はプラスチックや黒色炭素を想定しており、分解・溶出で減少せず層内に残存し続ける。

PAHsの含有量(初期値)は、初年度に実験的に決定した10種類の焼却灰の平均値を用いた。

焼却灰に対して溶出試験を行うと、溶出液のpHは12以上になる。焼却灰の元素主成分は、

Si, Al, Caであり^{11,13)}、それらの化合物が反応または溶出することで、層内のpHは高く推移することが考えられる。例えば、酸化カルシウムは水と反応し、水酸化カルシウムを生成する。Meima & Comans¹³⁾は地球化学モデリングに基づく平衡計算値と溶出試験の結果を比較し、焼却灰から溶出するpH特性について評価しており、pHが12以上ではportlandite (Ca(OH)₂)がpHを支配すると報告している。

本シミュレータでは、炭酸カルシウムと水酸化カルシウムの溶解度積とイオンの電価バランスからpHを決定しており、焼却灰層でのpH変動をシミュレートするには、Ca(OH)₂の初期量を与える必要がある。焼却灰中のカルシウムの存在形態は、X線回析により定性的に分析されており、複数の研究者によってCalsite (CaCO₃)やフリーデル氏塩の検出が報告されている¹²⁻¹⁵⁾。しかし、形態別に定量した例はなく、焼却灰中のCa(OH)₂の量は不明である。そこで本研究では、焼却灰中のカルシウムの10%がCa(OH)₂として存在し、残りがCaCO₃として存在すると仮定した(表3-4-9)。なお、全Ca量は、焼却灰を王水分解して分析した値である。

表 3-4-8 固相有機物組成

有機物	質量 [g/g-s]	炭素量 [g-C/g-s]
易分解性(設定値)	1.0%	0.6%
難分解性(設定値)	2.0%	0.9%
非分解性(設定値)	1.0%	1.4%
溶出性(計算値)	-	0.1%
TOC(分析値)		3.0%

表 3-4-9 固相 Ca 組成

	kmol/kg-s
CaCO ₃	0.00517
Ca(OH) ₂	0.00057
Total Ca	0.00574

(2) 層内の pH 低下に関するシナリオ

焼却灰を埋め立てた層内のpHは、カルシウム鉱物(portlandite, ettringite, gypsum, calcite)の溶解平衡によって決定される。炭酸化によってpHを支配する鉱物に変化し、最終的にはcalcite(CaCO₃)の溶解平衡となると考えられる。

埋立層内の炭酸化にかかる年数は、条件(粒径や拡散のしやすさ、portlanditeの初期量)によって異なると考えられる。そこで、炭酸化の進行が遅く、pHは低下しない「シナリオⅠ」と炭酸化が進み、数十年程度でpHはcalciteの溶解平衡支配になる「シナリオⅡ」の二つを想定し、以下の2項目について検討した。

①Ca(OH)₂の溶出可能量

シミュレータでは、Ca(OH)₂とCaCO₃の溶解平衡を考慮してpHを決定しているため、Ca(OH)₂が存在する限りpHが低下することは

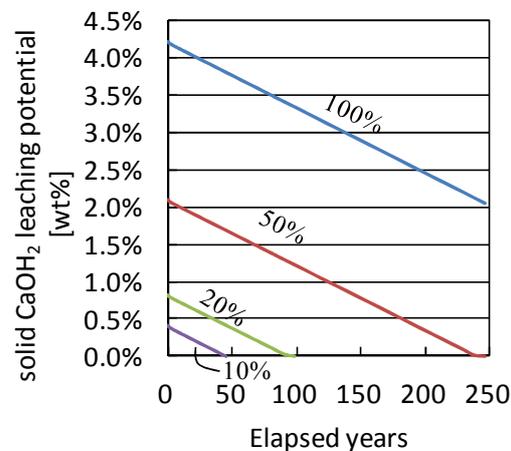


図 3-4-9 Ca(OH)₂の溶出可能量と溶出停止までの年数

ない。しかし、実際の層内では、粒子表面から炭酸化が進行し、 CaCO_3 の形成によって Ca(OH)_2 の溶出が妨げられる可能性がある。そこで、初期量 (表 3-4-9) のうち一部が溶出可能であると考えた。

溶出可能な Ca(OH)_2 が初期量の 10~100% である時の減衰を計算した (図 3-4-9)。 Ca(OH)_2 の初期量がすべて溶出可能であると、250 年経過しても溶出し続ける。ほぼ直線で減衰するので、溶出可能量に比例して、溶出停止までの時間は短くなる。初期量の 50% (溶出可能量 2.1wt%) では溶出停止まで約 250 年必要である。初期量の 20%、10% では、それぞれ約 100 年、45 年で溶出は停止する。

②有効拡散係数

二酸化炭素のガス拡散は拡散係数に比例するため、係数を大きくすることで、セル内への供給量が大きくなり、炭酸化がより速く進行する。拡散係数を 0.00002, 0.02, 0.1 としたときの Ca(OH)_2 の減衰と積算の CO_2 拡散量を 図 3-4-10 に示す。拡散係数が 0.00002 では、 CO_2 の拡散侵入はほとんどなく、主に洗い出しによって Ca(OH)_2 は消失した。拡散係数が 0.02 になるとわずかに炭酸中和の影響が見られ、拡散係数 0.1 では、最も早く Ca(OH)_2 が消失しており、炭酸化は早まった。しかし、 Ca(OH)_2 の消失に要する年数は、181~247 年であり、拡散係数 0.00002 と 0.1 で 1.4 倍の違いしか確認されなかった。従って、本シミュレータにおいては、拡散係数の大きさは炭酸化への寄与はそれほど大きくなかった。

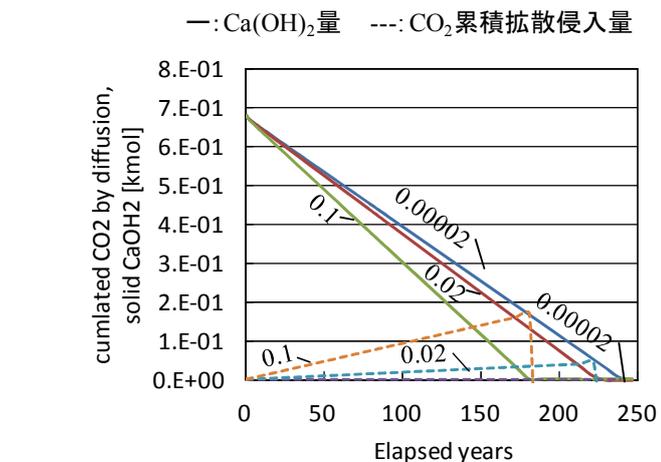


図 3-4-10 拡散係数別の Ca(OH)_2 減衰と CO_2 拡散侵入量

以上の Ca(OH)_2 の溶出可能量と拡散係数の検討から、具体的な計算シナリオを以下のように設定した。

シナリオ I : Ca(OH)_2 の初期量がすべて溶出可能で、pH は高い状態を維持する。

シナリオ II : Ca(OH)_2 の 10% が溶出可能であり、主に洗い出しによって消失する。溶出しない Ca(OH)_2 は pH の決定に関与しないとする。

どちらのシナリオでも拡散係数は、当初設定した値 (0.00002) を用いることとした。

(3) シナリオ I, II における水分移動・ガス発生・有機物分解過程

設定した初期値とシナリオのもと、埋立後約 250 年間の計算を行った。その結果、水分移動、ガス発生、有機物分解過程は以下のように進行した。

①浸出水発生速度

シナリオ I と II) セルへの一定流入水量 $0.0022 \text{ m}^3/\text{d}$ があり、計算開始後、層内の含水率は上昇し、約 105 日程度でセルの限界保有含水率を超過する。その後、計算終了まで $0.0022 \text{ m}^3/\text{d}$ の一定

速度で浸出水が発生した (図 3-4-11).

②pH, Ca

シナリオ I) pH は初期値 12.4 から変化しない (図 3-4-12a). これは図に示す通り, 層内に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が残存し続け, 溶解平衡に達しているためである.

シナリオ II) pH は, 溶出可能な $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消失するまで 12.4 を維持し, その後, 嫌気性酸発酵によって生じる酢酸の影響で pH=6 付近まで低下した後, 嫌気性分解で生じたアンモニアの影響で再度 pH=10 まで増加し, 最終的には CaCO_3 の溶解平衡である pH=8 付近となった.

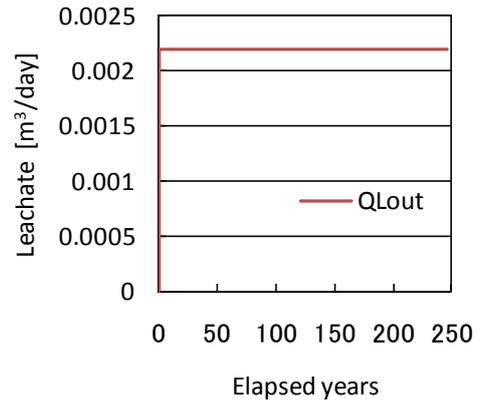


図 3-4-11 浸出水発生速度[m³/d]

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ は, 水分移動による洗い出しと炭酸中和によってセル内から消失すると考えられるが, どちらのシナリオでも洗い出しによって消失しており, 炭酸中和はほとんど進行していない. 図中の積算流出はセル内から水分移動によって流出した積算の Ca^{2+} 量であるが, この積算流出量と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の減少量は, ほぼ同じである. 従って, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は, ほとんど水分移動によって消失している. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解度積は $10^{-5.19}$ と小さいため, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の初期量 (溶出可能な量) が多いと洗い出しのみでは, 長期間残留することになる.

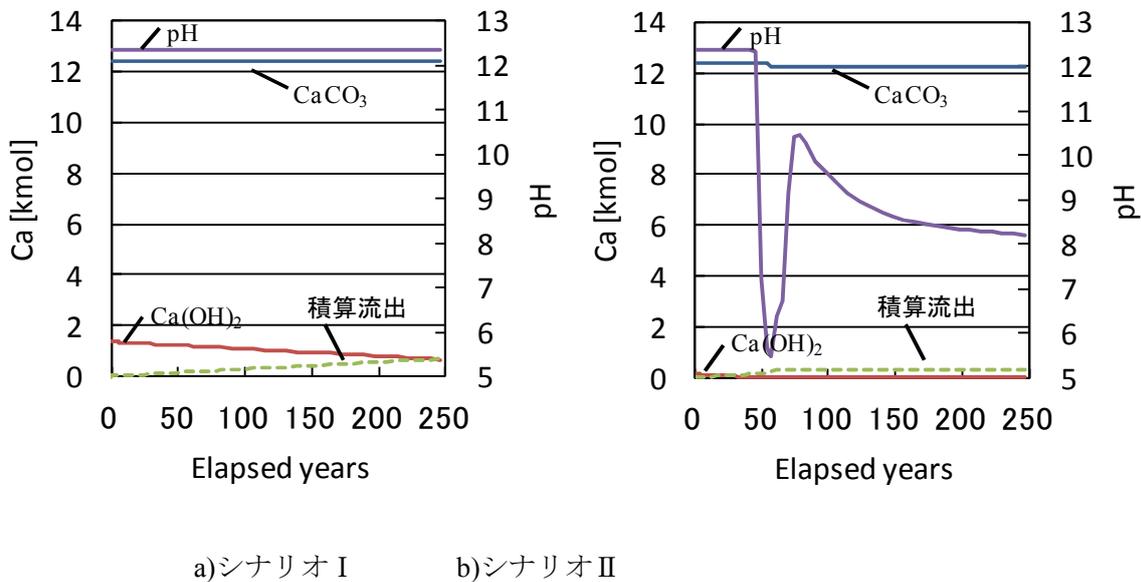


図 3-4-12 pH と Ca 形態濃度推移

③有機物分解過程

セル内の有機炭素濃度の推移を 図 3-4-13 に示す.

シナリオ I) 液相の全有機炭素 (TOC) 濃度は, 有機炭素の物理溶出によって上昇し, その後洗い出しによって徐々に低下する. 有機炭素の溶出によって固相有機炭素は減少するものの, 上述したように層内の pH が高く (図 3-4-12a), 微生物分解が起こらないため, 酸発酵による有機酸の生成は起こらない.

シナリオⅡ) シナリオⅠと同様に、初期に有機炭素の溶出によって、TOC濃度は増加する。その後、酸発酵によって酢酸が生成されTOC濃度は増加する。これはシミュレータ内で酢酸を炭素換算してTOC濃度を算出しているためである。固相有機炭素の減少は約0.6wt%であり、易分解性有機物が分解されている。

全酢酸(酢酸+酢酸イオン)、全アンモニア(溶存アンモニア+アンモニウムイオン)、硝酸イオン濃度を図3-4-14に示した。硝酸イオンは、脱窒反応によって消費されるため、0.0001 mol/L以下で推移する。

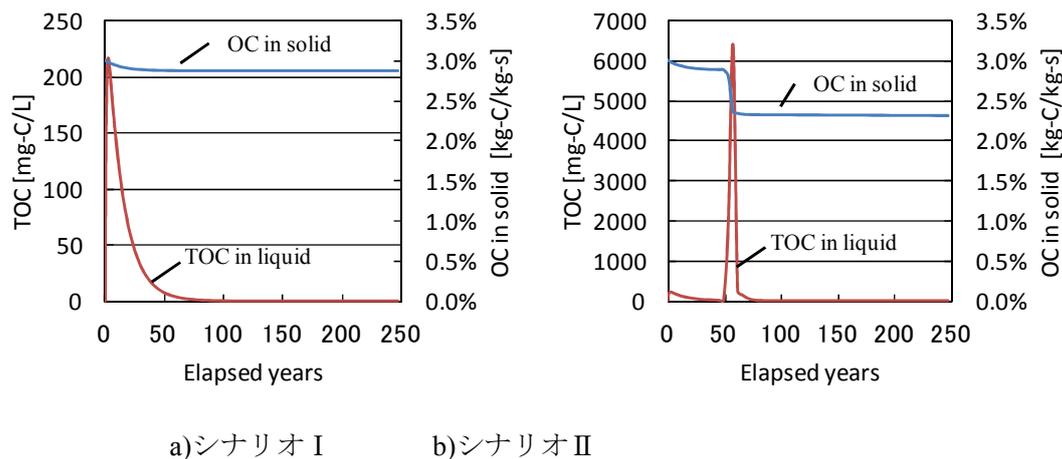


図 3-4-13 固相、液相中の有機炭素濃度推移

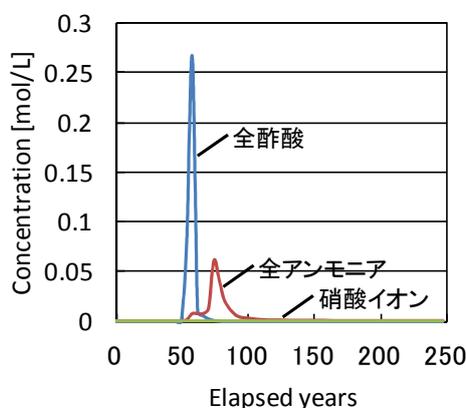


図 3-4-14 全酢酸、全アンモニア、硝酸イオン濃度(シナリオⅡ)

④ガス発生

ガス発生速度[mol/d]の時間的推移を図3-4-15に示す。

シナリオⅠ) 初期に放出速度は正となり、セル内からガスが放出されるが、90日後に速度が負に転じ、900日以後までガスは放出されず、大気がセルに引き込まれることになる。(図3-4-15a)。シミュレータでは、セル内の全圧と大気圧の差分に依存してガス発生速度が決定されている。セル内の圧力の変化は、分解によるガス発生だけでなく気相体積の変化によっても生じる。900日までは、流入水によって気相体積の変化が起き、これが内圧を大きくし、ガス放出に繋がってい

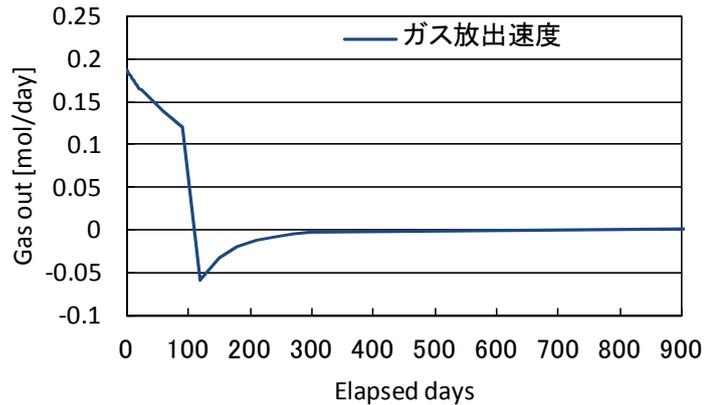
る。

シナリオⅡ) 初期のガス放出速度は、シナリオⅠと同じである。約50年後に、pHが12以下になると微生物分解によってガスが発生し、放出される (図 3-4-15b)。

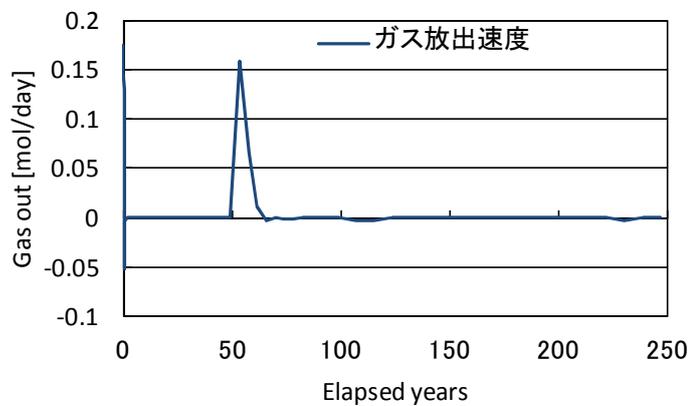
⑤ガス組成

ガス分圧の推移を 図 3-4-16 に示す。

シナリオⅠ) 水蒸気圧のみが上昇しているが、これはセル内の温度上昇によるものである。シミュレータでは熱平衡計算によってセル内の温度を決定しており、水の流入に伴って熱が流入し、セル内の温度が上昇する。温度上昇と水蒸気圧の上昇は、水の流出がはじまる約105日まで続く。微生物分解は起こらず、二酸化炭素やメタンガス等の埋立ガスは発生していない (図 3-4-16a)。

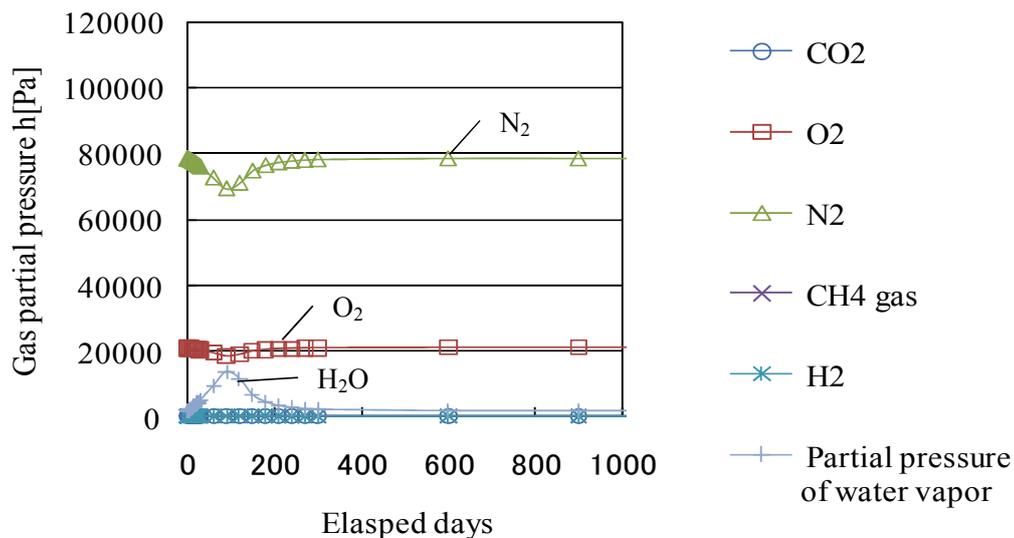


a)シナリオⅠ

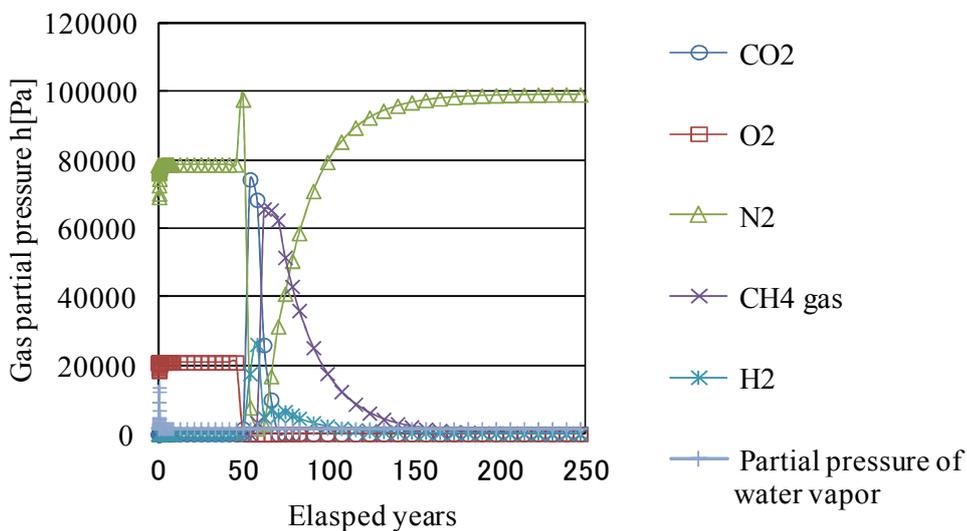


b)シナリオⅡ

図 3-4-15 ガス放出速度



a)シナリオ I



b)シナリオ II

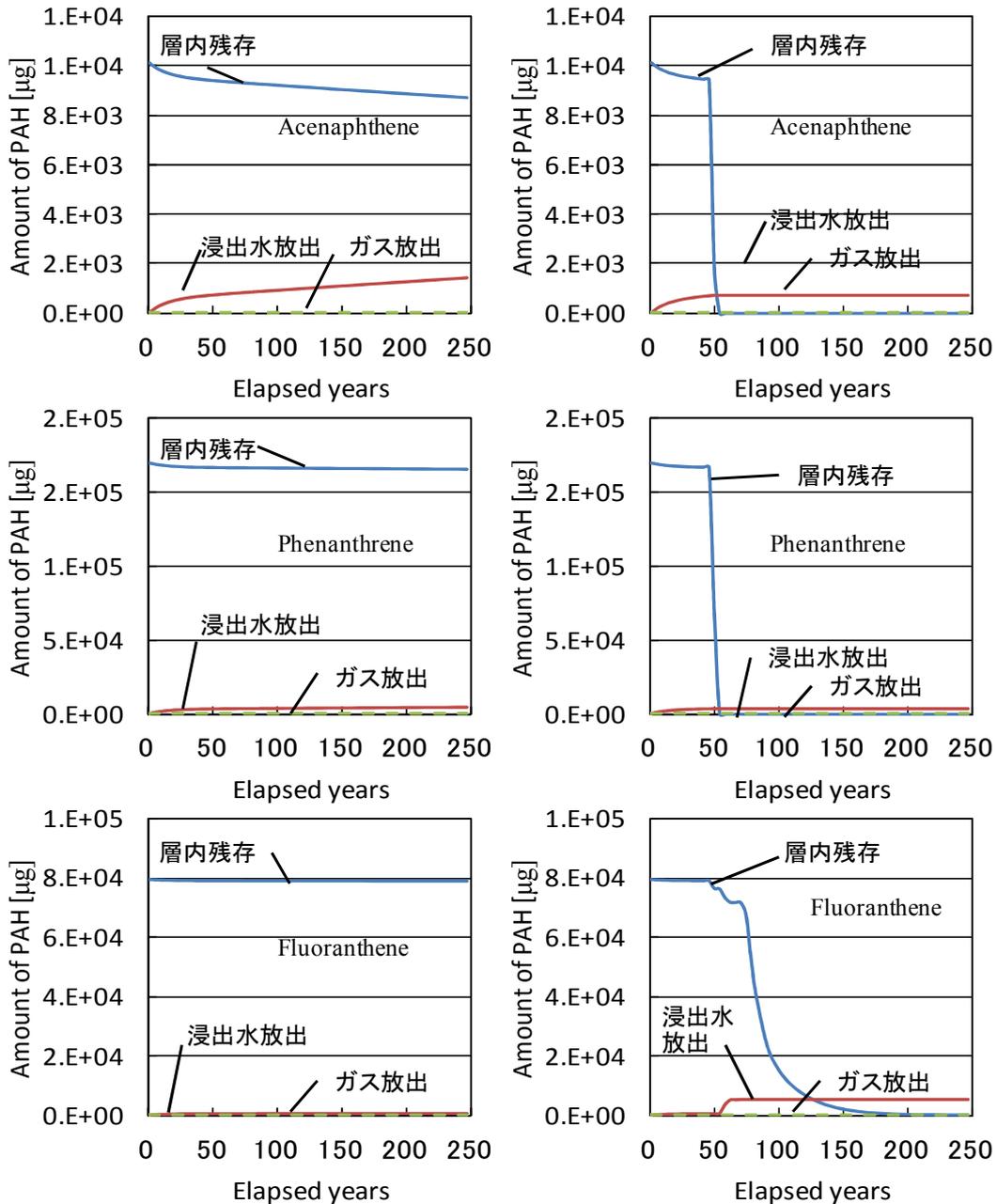
図 3-4-16 ガス組成推移

シナリオ II) 初期の水蒸気圧の上昇は、シナリオ I と同じ現象である。溶出可能な $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が溶出し、pH が 12 より低下すると、まず易分解性有機物の好気分解によって層内の酸素が消費され二酸化炭素やアンモニアが発生し、酸素分圧が低下する。内部の酸素分圧が 0.1%以下になると嫌気性発酵が生じ、水素や二酸化炭素が発生、さらに酸素分圧が 0.01%以下になるとメタン発酵が生じメタンが発生する。なお、窒素は消化脱窒反応により生じる。

(4)シナリオ I, II における PAHs 放出量と残存量

シナリオ I または II における浸出水またはガスに伴う PAHs のセル外への累積放出量およびセル内残存量を 図 3-4-17 に示す。

シナリオ I) Acenaphthene(AT)は、3 つの PAHs の中で最も固相有機炭素への親和性が小さく、浸



a)シナリオ I b)シナリオ II

図 3-4-17 PAHs の残存量と累積放出量

出水によって緩やかに放出される。それに伴い固相の残存量も徐々に低下していく。一方、ガスによる PAHs 放出はほとんど認められない。理由としては、Henry 定数が小さいことも考えられるが、シナリオにおいてガス発生速度が小さいために放出量が少ない可能性もあり、単純に評価することはできない。

phenanthrene(PH)と fluoranthene(FT)は固相有機炭素への親和性が高く（分配係数： $\log K_{oc}$ が 5 以上）、浸出水による放出はほとんど見られない。2つの PAHs は溶存有機炭素（DOC）への親和性も高く、DOC に収着し放出されることも考えられるが、図 3-4-13a に示すような濃度（最大濃度で 216 mg-C/L）では、放出に対して影響は小さいと言える。

シナリオⅡ) シナリオⅡでは、約49年後に生分解が開始するまでは、シナリオⅠと同じく、固相への収着がPAHs動態を支配している。しかし、生分解が生じる条件になると、分解が支配的となり、AT、PHは数年で分解される。そのため、計算開始から53年で、初期量の99%以上のATとFTが分解または放出される結果となった。一方、FTは嫌気性条件下において分解しないと設定しているため、計算開始から初期量の99%以上が分解または放出されるには164年必要であった。

表3-4-10に62年と99年経過後のPAHs残存率と放出率、分解率を示す。残存率は、残存量を初期量で除して算出した。放出率、分解率は、累積の放出量(ガス+浸出水)、分解量を初期量で除して算出した。

シナリオⅠ) PAHsの分解速度は、有機物分解と同様にpH=12以上ではゼロとしているため、分解率はゼロとなる。ガスや浸出水による埋立地外への放出は、約60年経過しても初期量に対して10%未満であり、90%以上が層内に残存している。特に、固相有機炭素への分配係数(logK_{oc})が5以上であるPHとFTの放出率はそれぞれ、2%、1%と小さい。また、約100年経過してもPHとFTの放出率には変化がなく、長期に残存する傾向にある。

シナリオⅡ) 約60年の経過時点で、ATとPHは90%以上が分解し、残存率は0%である。そのため、シナリオⅠと放出率を比べると、62年の時点では同じであるものの、99年の時点で、シナリオⅡでのAT放出率はがわずかに低下している。一方、FTは、嫌気性条件下では分解せず、60年の時点で90%が層内に残存している。FTの放出率は、シナリオⅠに比べ増大しており、これは、後述するDOC収着態の増大に起因する。

(5)形態別の移動性

PAHsの放出形態は、溶存態、DOC収着態、ガス態と3種類あり、どの形態で存在するかは物理化学特性、つまり揮発性、有機炭素への親和性によって異なる。また放出量は、濃度とPAHsを運ぶ媒体の量との積によって計算できるので、浸出水量とガス発生量によって変化する。そこで発生する浸出水量、ガス量で放出量を割って、形態別の放出量を比較し移動性を相対的に評価した。

表3-4-10 62年と99年経過後の初期量に対するPAHs残存率、放出率、分解率

a)62年経過

	シナリオⅠ			シナリオⅡ		
	残存率	放出率	分解率	残存率	放出率	分解率
Acenaphthene	93%	7%	0%	0%	7%	93%
Phenanthrene	98%	2%	0%	0%	2%	98%
Fluoranthene	99%	1%	0%	90%	6%	3%

b)99年経過

	シナリオⅠ			シナリオⅡ		
	残存率	放出率	分解率	残存率	放出率	分解率
Acenaphthene	91%	9%	0%	0%	7%	93%
Phenanthrene	98%	2%	0%	0%	2%	98%
Fluoranthene	99%	1%	0%	20%	7%	74%

累積浸出水量は、浸出水発生速度[m³/d]と時間刻みの積和で求め、約 100 年間では約 79 m³ となった（シナリオ共通）。累積ガス発生量は、同様に放出速度と時間刻みの積和で求め、その量はシナリオ I で 0.4Nm³、シナリオ II で 11Nm³ であった。

図 3-4-18 に単位体積当りの放出量の和（浸出水+ガス）を 100%としたときの放出形態の割合を示す。

シナリオ I) acenaphthene では、ガス態として放出される割合は 4%と低く、ガス態での移動性は低いと言える。一方、放出の大部分を占めるのは溶存態であり、浸出水による移動性が高い。phenanthrene, fluoranthene では、ガス態の放出割合はほとんどゼロとなり、ガス態の移動性は低く、有機炭素への親和性が高いため、DOC 収着態として放出される割合が高い。つまり、TOC の高い浸出水が発生する際に、PAHs 放出の増加が懸念される。

シナリオ II) 高濃度 TOC の浸出水によって、75~99%が DOC 収着態で放出される。有機物の分解によってガス発生量は増したものの、PAHs の分解が支配的となり気相に分配されないため、ガスによる放出は、acenaphthene でも 1%未満であった。

(6)放出濃度と生態系リスクの考察

図 3-4-19 に浸出水中の PAHs 濃度を示す。

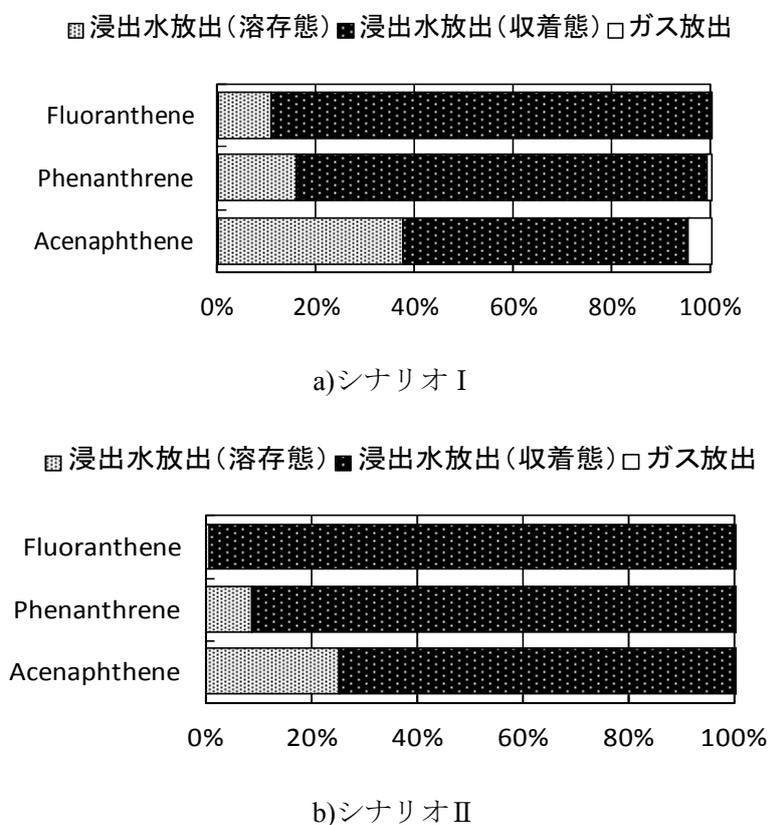
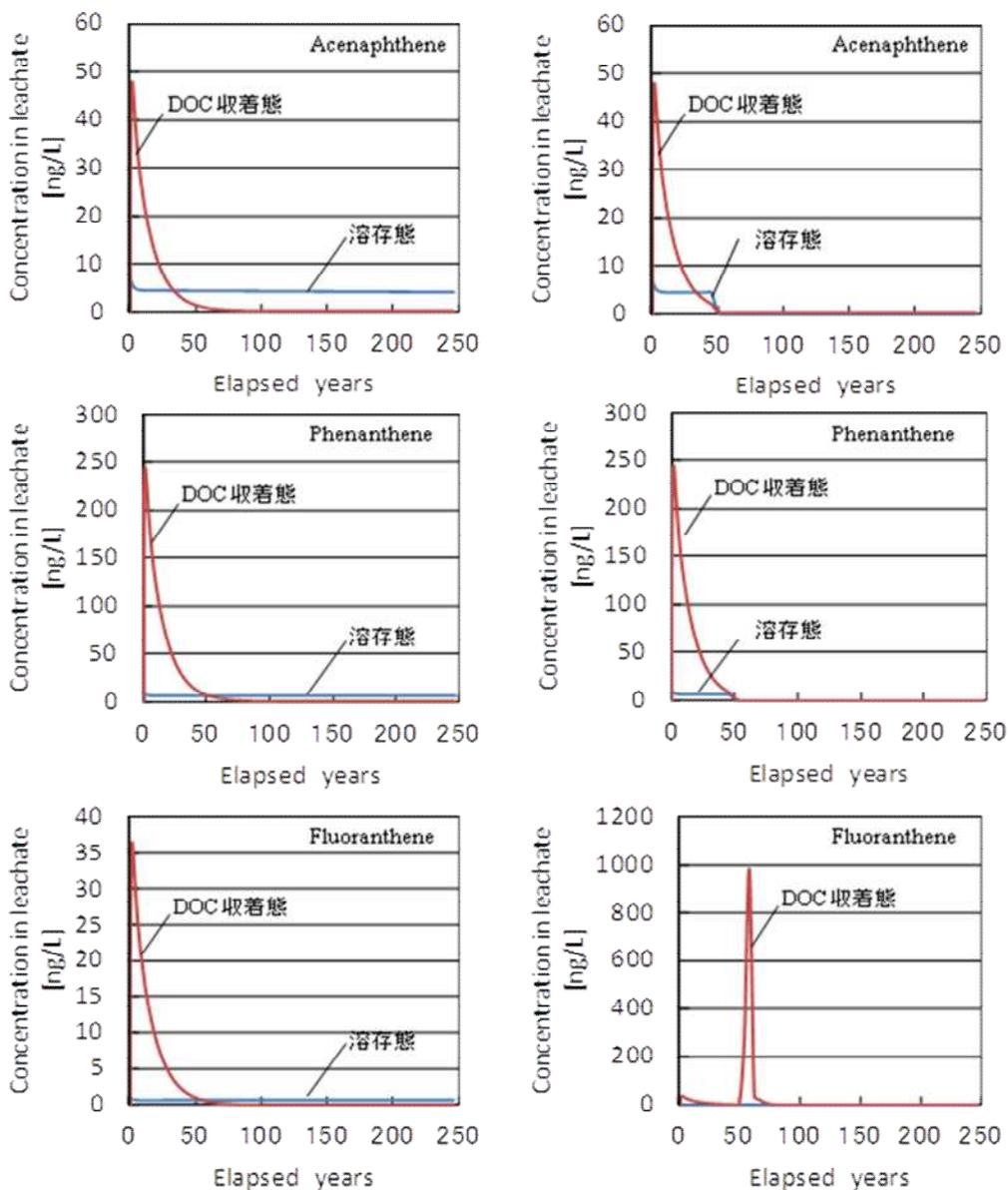


図 3-4-18 単位放出体積当りの放出形態割合

シナリオ I) DOC 収着態濃度は、有機炭素の溶出とともに増加し、1.6 年後（累積 L/S=0.6）に最大濃度に達する。その濃度は、acenaphthene (AT), phenanthrene (PH), fluoranthene (FT) でそれぞれ、48, 243, 36 ng/L となり、溶存態濃度の 8~46 倍となった。

一方、溶存態濃度は、初期に最大濃度を示し、その後ほとんど変化しない。溶存態濃度は、層内全量と DOC, 固相有機炭素, 気相への分配によって決定される。シナリオ I の計算では、[図 3-4-17](#) で示した通り、層内（固相）に残存しており、固相有機炭素への分配が PAHs の動態を支配していると言える。

シナリオ II) 約 49 年経過後に、生分解が起こり、酢酸の生成によって TOC 濃度が高くなる ([図 3-4-13](#), [図 3-4-14](#))。この TOC 濃度の増加に伴う DOC 収着態濃度の増加は、AT と FT ではほとんど



a)シナリオ I b)シナリオ II

[図 3-4-19](#) 浸出水中の PAHs 濃度

ど見られなかった。一方、FT では初期の溶出した DOC による増大以上に、DOC 吸着態濃度が増大し、経過 58 年に最大濃度 978ng/L に達した。

AT, PH の溶存態濃度は顕著に減衰しており、全量が分解によって減少したことを反映している。さらに、溶存態濃度が減少したことで、DOC 濃度が高いにもかかわらず吸着態濃度の増大が起きなかったと考えられる。逆に FT では、嫌気性条件下で分解せず固相から溶出し、吸着濃度は増大したと言える。

以上の議論は、分解で生じる DOC への PAHs の吸着が、初期溶出する DOC と同様の分配特性を有するという仮定のもと成り立つ。従って、今後、分解で生じる DOC への分配特性について議論する必要がある。

PAHs 放出濃度の環境リスクを評価するために、放出濃度と基準値を比べる。PAHs 放出最大濃度は、環境省による生態系に対する予測無影響濃度 (PNEC) や、カナダの British Columbia 州で公表している自然環境中の水生生物に関するクライテリアと比べても低く、PAHs 放出によるリスクは低いと考えられる (表 3-4-11)。また、最大濃度に達するのは、10 年未満であり長期的なリスクは低いと考えられる。

今回の計算では、焼却灰の平均 PAHs 含有量を用いているが、放出濃度は層内の全量に依存するため、高濃度に汚染された焼却灰を埋め立て場合は、表の基準値を超える可能性はある。

表 3-4-11 水生生物に対する予測無影響濃度、クライテリアとシナリオにおける浸出水中の PAHs 濃度の比較

	環境省 ^a	カナダ ^b	焼却灰溶出最大濃度			
	PNEC*	Criteria	シナリオ I		シナリオ II	
			溶存態	全濃度**	溶存態	全濃度**
	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]
Acenaphthene	2500	6000	7	48	7	48
Phenanthrene	1800	300	10	243	10	243

4) 長期的な PAHs の放出予測に関するまとめ

これまで開発してきた埋立地シミュレータに、新たに有機炭素の溶出モデルと PAHs 分解モデルを組み込み、次の二つのシナリオにおいて数値計算によって埋立地からの長期的な PAHs 放出の予測を行った。

シナリオ I : Ca(OH)₂ の初期量(4wt%)がすべて溶出可能で、pH は高い状態を維持する。

シナリオ II : Ca(OH)₂ 初期量の 10%が溶出可能であり、主に洗い出しによって消失する。溶出しない Ca(OH)₂ は pH の決定に関与しないとする。

Acenaphthene(AT), phenanthrene(PH), fluoranthene(FT)を対象に計算を行い、得られた結果を以下にまとめる。

- ・シナリオ I では、約 100 年経過しても層内の pH は 12 以上を保ち、PAHs の動態は、固相有機

炭素への収着が支配的であった。そのため、100年での放出量は初期量の1~12%となり、ほとんどが固相に残存した。

- ・シナリオⅡでは、約50年経過後、溶出可能なCa(OH)₂がすべて溶出し、pH低下に伴って分解可能な条件下になった。50年以前では、シナリオⅠと同様にPAHs動態は固相収着が支配的であったが、50年以後はPAHsの生分解が支配的となった。そのため、99%以上のPAHsが分解または放出するには53~164年必要であり、分解率は初期量の91~98%を占めた。
- ・放出ガスあたりのガス態PAHs放出量と発生浸出水量あたりの溶存態放出量、DOC収着態放出量を比べると、ガス態による放出割合は低く、DOC収着態の放出割合が大きかった。さらに、DOC濃度が高くなることでより放出割合が増加した。
- ・有機物の分解が起こらない条件（シナリオⅠ）の場合、放出濃度に対するDOC収着態の影響は大きく、溶存態濃度の8~46倍となった。しかし、有機物の分解が起こる条件（シナリオⅡ）ではDOC濃度が高くともAT、PHは分解が支配的となり、DOC収着態濃度の増大は大きくなかった。
- ・シナリオⅠ、Ⅱともに浸出水中で溶存態PAHsの濃度が最大になったのは経過10年程度であり、長期的にも濃度的にも生態系に対するリスクは低かった。

参考文献

- 1) Sana K. Marttinen, Riitta H. Kettunen, Jukka A. Rintala: Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates, *The Science of the Environment* 301, pp.1-12, 2003.
- 2) US-EPA: Method 3630C, Silica gel cleanup, Revision 3, (1996)
<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/online/> (2011 現在)
- 3) Walter D. Weissenfels, Hans-Jürgen Klewer, Joseph Langhoff: Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: influence on biodegradability and biotoxicity, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 36, pp. 689-696, 1992.
- 4) Lisa M. Carmichael, Frederic K. Pfaender: Polynuclear aromatic hydrocarbon metabolism in soils: relationship to soil characteristics and preexposure, *Environmental Toxicology and Chemistry* 16, pp. 666-675, 1997.
- 5) D. E. Langworthy, R. D. Stapleton, G. S. Saylor, R. H. Findlay: Lipid analysis of the response of a sedimentary microbial community to polycyclic aromatic hydrocarbons, *Microbial Ecology* 43, pp. 189-198, 2002.
- 6) Jussi Kukkonen and Aimo Oikari: Bioavailability of organic pollutants in boreal waters with varying levels of dissolved organic material. *Wat. Res.*, 25, pp. 455-463, 1991.
- 7) Catherine Gourlay, Marie-Helene Tusseau-Vuillemin, Jeanne Garric, Jean-Marie Mouchel: Effect of dissolved organic matter of various origins and biodegradabilities on the bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in *Daphnia Magna*, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22, pp. 1288-1294, 2003.
- 8) Kap S. Park, Ronald C. Sims, R. Ryan Dupont: Transformation of PAHs in soil systems, *Journal of Environmental Engineering*, 116, pp. 632-640, 1990.
- 9) B.V.Chang, L.C. Shiung, S.Y.Yuan: Anaerobic biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon in soil, *Chemosphere* 48, pp. 717-724, 2002.
- 10) H. Belevi and P. Baccini : Long-term behavior of municipal solid waste landfills. *Waste Management & Research* 7, 43-56, 1989.
- 11) 松澤克明, 上野俊一朗, 田原賢一, 西野順也, 久保田伸彦, 三村正文, 山田貞裕 : 焼成処理焼却灰の基礎特性, 日本機械学会第13回環境工学総合シンポジウム2003講演論文集, 131-133, 2003.
- 12) 柳茂, 菅原隆一, 高橋紀世子, 葛岡勝悦, 岩澤理奈, 斉藤善則 : 一般廃棄物最終処分場浸出水及び一般廃棄物焼却灰の塩類調査(第2報), 宮城県保健環境センター年報, 第25号, 66-71, 2007.
- 13) Jeannet A. Meima and Rob N. J. Comans : Geochemical modeling of weathering reactions in municipal solid waste incinerator bottom ash, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1269-1276, 1997.
- 14) 橋本瞳, 高岡昌輝, 武田信生, 松本忠生, 大下和徹 : 都市ごみ焼却灰中塩素の低減に関する検討, 第17回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 586-588, 2006.
- 15) 津留真哉, 島岡隆行, 趙萍 : 埋立地における焼却残渣中の不溶性塩分の挙動について, 第15回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 1104-1106, 2004.

- 16) Wang-Ying Shiu, Donald Mackay: Henry's law constants of selected aromatic hydrocarbons, alcohols, and ketones, J. Chem. Eng. Data 42, 2-30, 1997.
- 17) Kap S. Park, Ronald C. Sims, Ryan Dupont: Transformation of PAHs in soil systems, J. Envir. Engrg. 116, pp. 632-640, 1990.
- 18) IPCS, WHO: Environmental Health criteria 202: Selected Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 1998.
- 19) Ministry of Environment, Lands and Parks, Ambient Water Quality Criteria for Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), Overview Report, http://www.env.gov.bc.ca/wat/wq/BCguidelines/pahs/pahs_over.html (2011.11 月現在)

分担研究者 東條 安匡 (北海道大学)

4.1 はじめに

これまで開発してきた埋立地シミュレータは、有機物の分解過程に主眼をおいたものであり、埋立層内の雰囲気に応じた菌体の増殖と多様な有機物の分解反応モデルから、長期における埋立層内の変化(好気相→酸発酵相→メタン発酵相→安定化相)を良好に再現することが可能である。この一連の埋立層内の変化において、液相構成成分は変化し、pHも変化する。本研究においては埋立地の長期的な安全・安心を数値計算モデルから評価することであり、重金属は、その重要な対象である。有機物の分解により埋立層内の雰囲気(pHや酸化還元電位)が変化すれば、当然その影響は重金属の挙動に及ぶ。本研究において、重金属の長期的動態を議論するために有機物分解反応の影響を加味することの本質的な理由はこの点にある。しかしながら、これまでの本モデルにおける重金属計算部は、無機物質の反応(溶出や錯体形成、化合物形態の変化)に関して、液相成分のイオンバランスからpHを決定し、そのpHに基づいて各金属沈殿が溶出し、その溶出金属イオンから錯体が形成されるとするモデルとなっており、pHの決定過程や対象とする金属沈殿のバリエーションに問題が残されていた。特にpHの決定が、液相に存在するイオンによる電荷平衡のみとした単純な手法であるため、無機物の溶解に伴って新たに生じたイオンや錯体はその電荷平衡に反映されないと言う重大な欠点があった。そこで、本研究では、こうした課題点を改善し、有機物の反応系と併せて無機系の反応にも対応できるモデルを開発することを目的とした。

1990年代後半から、これまでに多くの埋立地に関するシミュレーションモデルが開発されてきた。表4-1にこれまで開発されてきたモデルの一部を示す¹⁻⁶⁾。最初に開発されたのは、El-Fadel¹⁾らによる埋立ガスの生成と熱移動を再現するモデルである。考慮された生化学反応プロセスは加水分解、酢酸生成、メタン生成の3つであり、分解反応における温度の影響を加味している。これ以降、有機物の分解過程に関しては、例えば、McDougall²⁾らが、廃棄物の分解に伴う埋立層の沈下を分解性有機物の加水分解の考慮に加え、酸発酵を組み合わせることで生物分解を2段階のプロセスとしてモデル化することでシミュレートしているほか、White³⁾らは、廃棄物層の沈下に伴う浸出水とガスの輸送モデルの中で、有機物の分解を様々なごみの組成別(例:炭水化物、タンパク質、脂肪)に分けて定式化している。このように欧米で開発されているモデルの多くは、有機物の分解に伴うガス発生や沈下、およびそれに付随する移動現象に着目したものが多⁴⁻⁵⁾。一方、重金属に関しては、例えば、Kosson⁶⁾が、焼却灰層を対象とした溶出モデルを、溶解・拡散、表面吸着等を考慮して構築している。これら重金属挙動モデルの多くは、主に無機系の反応を中心として構成されており、有機物に関しては、腐植物質などを吸着媒体として考慮しているものの、その生成や分解等までを考慮しているわけではない。

前記したとおり、埋立地内では、有機物の分解反応と無機物の溶解・沈殿・吸着等の反応が共に起こる。すなわち、重金属挙動を支配する埋立層内の雰囲気は有機物の分解によって決定され、これら両者は相互に関係を持ったメカニズムである。したがって、長期の安全・安心を議論するためには、これら両者を考慮したモデルが必要である。

表 4-1 既往のシミュレータのモデルの概説

モデル作成者	固相で考慮している物質	雰囲気	考慮される反応・現象						微生物分解速度の影響要因			移動現象の考慮			重金属挙動	
			好気性分解	加水分解	酸発酵	メタン発酵	硝化・脱窒	酢酸酸化	溶出	温度	pH	水分量	水分	ガス		熱
El-Fadelら (1996,97)	炭素量	嫌気	○	○	○				○				○	○		×
McDougalら (1999)	炭素量	嫌気	○		○						○	○				×
Whiteら (2004)	炭水化物, 蛋白, 脂肪	嫌気	○	○	○					○		○	○			×
Haarstrickら (2004)	セルロース, リグニン, グルコース	嫌気	○	○	○				○	○		○	○	○		×
Oldenburgら (2002)	CH ₃ COOHのみ	好気 嫌気	○			○			○			○	○	○		×
Van del slootら (2002)	焼却灰							○				○	○	○		○
本研究	焼却灰主体	好気 嫌気	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

本研究で開発しようとする埋立地シミュレーターの特徴は、表 4-1 に示すとおり、有機物の分解と重金属挙動を共に再現しようとするところにある。

4.2 埋立シミュレータの概要

本節では、開発した埋立シミュレータについて概説する。本モデルは、埋立層から切り出した 1 セルを対象として構成している。一つのセルを、固相、液相、気相に分割し (図 4-1)、各相で成分を設定する。

固相は有機物、無機物、微生物から構成される。固相の有機物は 3 種類の有機物、すなわち易分解性有機物、難分解性有機物、非分解性有機物から成る。易分解性有機物の組成は CH_aO_bN_c で表現し、a, b, c は元素組成から決定する。難分解性有機物は C(H₂O)_{5/6} で表現し、セルロース ((C₆H₁₀O₅)_n) を想定している。無機物は金属と重金属から成り立っており、Ca, K, Mg, Na, Si, Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn の 7 種類を扱えるようになっている。有機物分解に関わる微生物は 6 種類を設定し、O₂ の分圧によって活動の有無を定めている。全ての微生物の分子式は共通に CH_uO_vN_w としている。

液相中にはイオンと錯体が存在し、それぞれの電荷を合わせるように pH を決定する。外部からは一定量の水分の侵入があり、飽和含水率を超えると浸出水として流出する。液相に含まれる成分は浸出水と共にセルから流出する。

気相は O₂, N₂, H₂, CH₄, NH₃, CO₂, H₂O の 7 つの成分から構成され、液相との間にヘンリー則が成立するように各分圧が決められる。また、セル内と大気圧との差によって移流が生ずるほか、各成分のガス分圧と外気中の分圧差から拡散が生ずる。

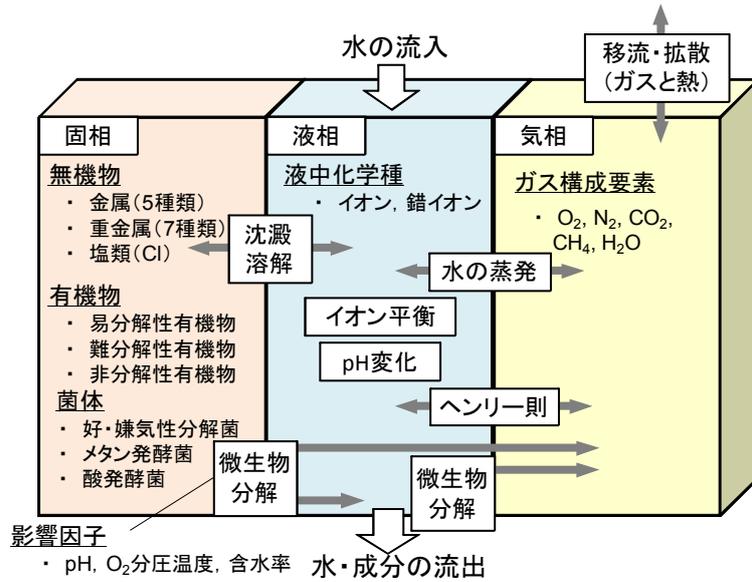


図 4-1 埋立シミュレータの構成

1) 有機物の分解反応

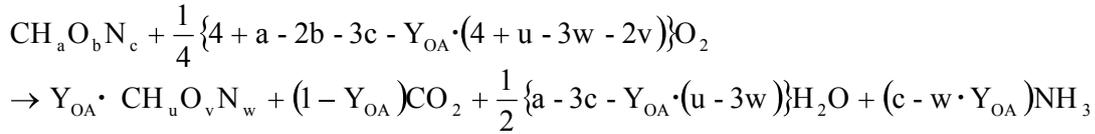
本モデルでは、有機物の分解を **表 4-2** のとおり設定している。それぞれの反応は表に示すとおり、酸素分圧によって切り替えるようになっている。19種の反応それぞれは層内雰囲気により反応速度が算出される。以降、各分解反応について説明する。

表 4-2 酸素濃度と反応の関係

番号: 反応	酸素濃度			
	≥10%	10%~0.1%	0.1%~0.01%	0.01%≥
1) 易有機物の好気性分解	○	○	○	
2) OA菌の嫌気性酸発酵				○
3) 難有機物の好気性分解	○	○	○	
4) NA菌の嫌気性酸発酵				○
5) 難有機物の嫌気性加水分解			○	○
6) NK菌の好気性分解	○	○		
7) 易有機物嫌気性酸発酵			○	○
8) OS菌の好気性分解	○	○		
9) 酢酸のメタン発酵				○
10) MT菌の酸発酵			○	
11) MT菌の好気性分解	○	○		
12) H ₂ とCO ₂ からのメタン生成				○
13) MT2菌の酸発酵			○	
14) MT2菌の好気性分解	○	○		
15) 酢酸の酸化	○	○	○	
16) アンモニアの酸化				○
17) 硝酸イオンからの脱窒	○	○	○	
18) アンモニアの酸化なし				○
19) 硝酸イオンからの脱窒		○	○	○
20) 脱窒なし	○			

(1) 易分解性有機物の好気性分解（酸素濃度 > 0.01% の時） OA 系

①反応式：菌体増殖反応



本式は、好気性条件下で、易分解性有機物が、好気性菌により菌体増殖に使われると同時に二酸化炭素、水、アンモニアが生成する反応を表す。

②反応速度式：菌体増殖反応速度(contois モデル)；[kmol/(d・m³-cell)]

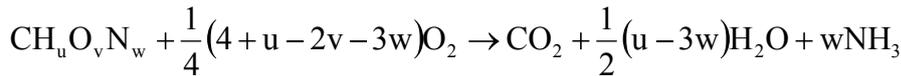
$$R_{\text{OA,G}} \equiv \mu_{\text{OA}} \cdot \frac{X_{\text{OA}}}{M_X} \cdot \frac{S_{\text{ORG}}}{K_{\text{OA,S}} \cdot X_{\text{OA}} + S_{\text{ORG}}} \cdot \frac{P_{\text{O}_2}}{K_{\text{OA,O}} + P_{\text{O}_2}}$$

ここで、 μ_{OA} ：最大比増殖速度[d⁻¹] (=1.0d⁻¹ (20°C))

$K_{\text{OA,S}}$ ：Contois 定数[-] (=10 / Y_{OA})

$K_{\text{OA,O}}$ ：酸素分圧に関する飽和定数[Pa] (=0.02 × 0.101325MPa)

③菌体死滅・維持反応速度[mol/d・m³-cell]



④菌体死滅・維持反応；[mol/(d・m³-cell)]

$$R_{\text{OA,D}} \equiv k_{\text{OA,D}} \frac{X_{\text{OA}} - X_{\text{OA}}^{\text{ini}}}{M_X}$$

ここで、 $k_{\text{OA,D}}$ ：死滅・維持速度定数[d⁻¹] (=0.01・ μ_{OA})

よって、[mol/(d・m³-cell)] 初期菌体濃度 $X_{\text{OA}}^{\text{ini}}$ ：[0.1]・ Y_{OA} ・ S_{ORG}

また、本反応に関与する成分の各反応速度[mol/(d・m³-cell)]は以下の通り記述できる。

$$R_{\text{X,OA}} = R_{\text{OA,G}} - Y_{\text{OA,D}}$$

$$R_{\text{ORG,OA}} = -\frac{R_{\text{OA,G}}}{Y_{\text{OA}}}$$

$$R_{\text{CH}_3\text{COOH,OA}} = 0.0$$

$$R_{\text{O}_2,\text{OA}} = \frac{1}{4}\{4 + a - 2b - 3c - Y_{\text{OA}}(4 + u - 3w - 2v)\}\frac{R_{\text{OA,G}}}{Y_{\text{OA}}} - \frac{1}{4}(4 + u - 2v - 3w)R_{\text{OA,D}}$$

$$R_{\text{CO}_2,\text{OA}} = (1 - Y_{\text{OA}})\frac{R_{\text{OA,G}}}{Y_{\text{OA}}} + R_{\text{OA,D}}$$

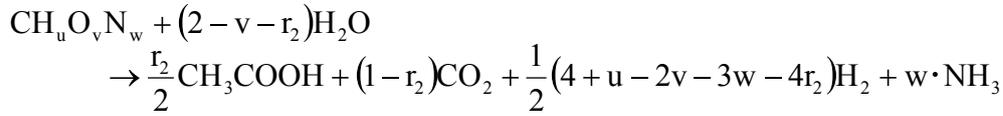
$$R_{\text{H}_2,\text{OA}} = 0.0$$

$$R_{\text{NH}_3,\text{OA}} = (c - w \cdot Y_{\text{OA}})\frac{R_{\text{OA,G}}}{Y_{\text{OA}}} + w \cdot R_{\text{OA,D}}$$

$$R_{\text{H}_2\text{O,OA}} = \frac{1}{2}\{a - 3c - Y_{\text{OA}}(u - 3w)\}\frac{R_{\text{OA,G}}}{Y_{\text{OA}}} + \frac{1}{2}(u - 3w)R_{\text{OA,D}}$$

(2) XOA 菌（易分解性有機物の好気性分解菌）の酸発酵（酸素濃度 ≤ 0.01% の時； $R_{OA,G}=0$ ）

①反応式：



ここで、 r_2 ：有機酸回収（生成）率

②反応速度式：[mol/(d·m³-cell)]

$$R_{OA,D} = k_{OS,D} \cdot \frac{X_{OA} - X_{OA}^{ini}}{M_X}$$

ここで、 $k_{OS,D}$ ：酸発酵速度定数[d⁻¹] (=0.01· μ_{OS})

よって、初期菌体濃度 X_{OA}^{ini} ：[0.1]· Y_{OA} · S_{ORG}

$$R_{X,OA} = -R_{OA,D}$$

$$R_{ORG,OA} = 0.0$$

$$R_{CH_3COOH,OA} = \frac{r_2}{2} \cdot R_{OA,D}$$

$$R_{O_2,OA} = 0.0$$

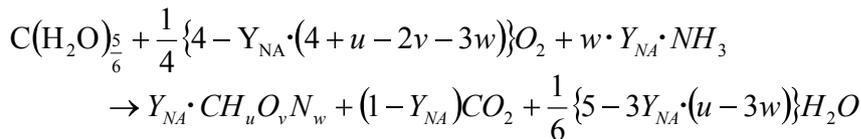
$$R_{H_2,OA} = \frac{1}{2}(4 + u - 2v - 3w - 4r_2)R_{OA,D}$$

$$R_{NH_3,OA} = w \cdot R_{OA,D}$$

$$R_{H_2O,OA} = -(2 - v - r_2)R_{OA,D}$$

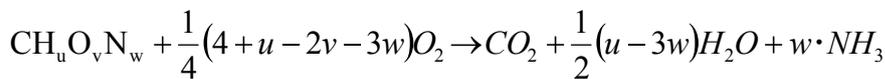
(3) 難分解有機物の好気性分解反応（酸素濃度 > 0.01% の時）NA 系

①菌体増殖反応；



ここで、 Y_{NA} ：菌体収率 = 0.20

②菌体死滅・維持反応；



③反応速度式：菌体増殖反応速度；[kmol/(d·m³-cell)]

$$R_{NA,G} \equiv \mu_{NA} \cdot \frac{X_{NA} \cdot S_{CEL}}{M_X \cdot K_{NA,S}} \cdot \frac{P_{O_2}}{K_{NA,O} + P_{O_2}} \cdot \frac{[NH_3]^{TOTAL}}{10 \cdot \varepsilon N + [NH_3]^{TOTAL}}$$

ここで、 μ_{NA} ：最大比増殖速度定数[d⁻¹]

$K_{NA,S}$ ：基質に関する飽和定数[-] (= 200 kg/ m³-cell)

$K_{NA,O}$ ：酸素分圧に関する飽和定数[Pa] (= 0.02 × 0.101325 MPa)

εN ：増殖反応を制約する水中全アンモニア性窒素濃度，[kmol/ m³-water]

④菌体死滅・維持反応速度 [kmol/ (d·m³-cell)]

$$R_{NA,D} \equiv k_{NA,D} \cdot \frac{X_{NA} - X_{NA}^{ini}}{M_X}$$

ここで, $k_{NA,D}$: 死滅・維持速度定数[d⁻¹](=0.01・ μ_{NA})

よって, [kmol/ (d・m³-cell)] 初期菌体濃度 X_{NA}^{ini} : [0.001]・ Y_{NA} ・ S_{CEL}

$$R_{X,NA} = R_{NA,G} - R_{NA,D}$$

$$R_{CEL,NA} = -\frac{R_{NA,G}}{Y_{NA}}$$

$$R_{O_2,NA} = -\frac{1}{4}\{4 - Y_{NA} \cdot (4 + u - 2v - 3w)\} \cdot \frac{R_{NA,G}}{Y_{NA}} - \frac{1}{4}(4 + u - 2v - 3w) \cdot R_{NA,D}$$

$$R_{CH_3COOH,NA} = 0.0$$

$$R_{CO_2,NA} = (1 - Y_{NA}) \cdot \frac{R_{NA,G}}{Y_{NA}} + R_{NA,D}$$

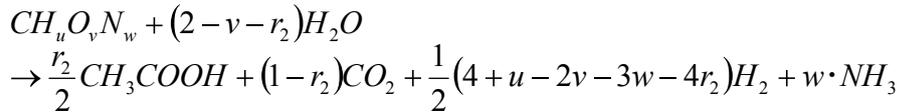
$$R_{H_2,NA} = 0.0$$

$$R_{NH_3,NA} = -w \cdot Y_{NA} \cdot \frac{R_{NA,G}}{Y_{NA}} + w \cdot R_{NA,D}$$

$$R_{H_2O,NA} = \frac{1}{6}\{5 - 3Y_{NA} \cdot (u - 3w)\} \cdot \frac{R_{NA,G}}{Y_{NA}} + \frac{1}{2}(u - 3w) \cdot R_{NA,D}$$

(4) X_{NA} 菌体 (難分解性有機物の好気性分解菌) の酸発酵 (酸素濃度 < 0.01% の時 ; $R_{NA,G}=0$)

①反応式



②反応速度式 : [kmol/ (d・m³-cell)]

$$R_{NA,D} = k_{OS,D} \cdot \frac{X_{NA} - X_{NA}^{ini}}{M_X}$$

ここで, $k_{OS,D}$: 酸発酵速度定数[d⁻¹](=0.01・ μ_{OS})

よって, 初期菌体濃度 X_{NA}^{ini} : [0.001]・ Y_{NA} ・ S_{CEL}

$$R_{X,NA} = -R_{NA,D}$$

$$R_{CEL,NA} = 0.0$$

$$R_{CH_3COOH,NA} = \frac{r_2}{2} R_{NA,D}$$

$$R_{O_2,NA} = 0.0$$

$$R_{CO_2,NA} = (1 - r_2) R_{NA,D}$$

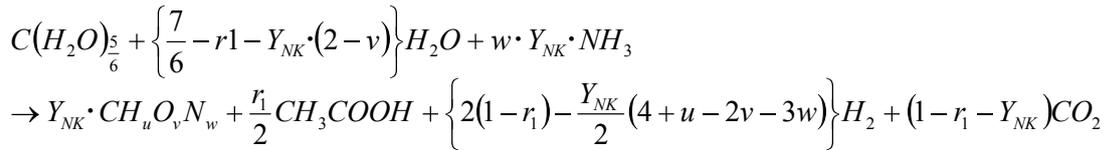
$$R_{H_2,NA} = \frac{1}{2}(4 + u - 2v - 3w - 4r_2) R_{NA,D}$$

$$R_{NH_3,NA} = w \cdot R_{NA,D}$$

$$R_{H_2O,NA} = -(2 - v - r_2) R_{NA,D}$$

(5) 難分解有機物の嫌気性加水分解・酸発酵 (酸素濃度 < 0.1% の時) NK 系

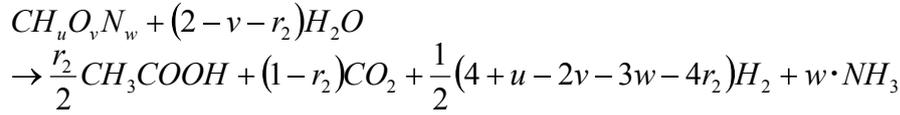
①反応式 : 菌体増殖反応 ;



ここで, Y_{NK} : 菌体収率 = 0.02

r_1 : 微生物増殖を伴う酸発酵の酢酸収率

② 菌体死滅・維持反応



ここで, r_2 : 有機酸回収 (生成) 率

③ 反応速度式: 菌体増殖反応速度; [kmol/(d·m³-cell)]

$$R_{NK,G} \equiv \mu_{NK} \cdot \frac{X_{NK}}{M_X} \cdot \frac{S_{CEL}}{K_{NK,S} + S_{CEL}} \cdot \frac{[NH_3]^{TOTAL}}{10 \cdot \varepsilon N + [NH_3]^{TOTAL}}$$

ここで, μ_{NK} : 最大比増殖速度定数[d⁻¹](= 0.01 d⁻¹ (20°C))

$K_{NK,S}$: 基質に関する飽和定数[-](= 500 kg/m³-cell)

εN : 増殖反応を制約水中全アンモニア性窒素濃度, [kmol/m³-water]

= 1E-3 kmol/m³-water = 14 mg/L, この濃度以下になると $R_{NK,G} = 0$

④ 反応速度式: 菌体死滅・維持反応速度 [kmol/(d·m³-cell)]

$$R_{NK,D} \equiv k_{NK,D} \cdot \frac{X_{NK} - X_{NK}^{ini}}{M_X}$$

ここで, $k_{NK,D}$: 死滅・維持速度定数[d⁻¹](= 0.01 · μ_{NK})

よって, [mol/(d·m³-cell)]初期菌体濃度 X_{NK}^{ini} : [0.01] · Y_{NK} · S_{CEL}

$$R_{X,NK} = R_{NK,G} - R_{NK,D}$$

$$R_{CEL,NK} = -\frac{R_{NK,G}}{Y_{NK}}$$

$$R_{O_2,NK} = 0.0$$

$$R_{H_2,NK} = \left\{ 2(1 - r_1) - \frac{Y_{NK}}{2} (4 + u - 2v - 3w) \right\} \frac{R_{NK,G}}{Y_{NK}} + \frac{1}{2} (4 + u - 2v - 3w - 4r_2) R_{NK,D}$$

$$R_{CO_2,NK} = (1 - r_1 - Y_{NK}) \frac{R_{NK,G}}{Y_{NK}} + (1 - r_2) R_{NK,D}$$

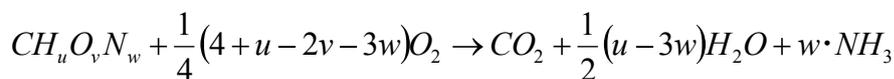
$$R_{CH_3COOH,NK} = \frac{r_1}{2} \cdot \frac{R_{NK,G}}{Y_{NK}} + \frac{r_2}{2} \cdot R_{NK,D}$$

$$R_{NH_3,NK} = -w \cdot Y_{NK} \cdot \frac{R_{NK,G}}{Y_{NK}} + w \cdot R_{NK,D}$$

$$R_{H_2O,NK} = -\left\{ \frac{7}{6} - r_1 - Y_{NK} \cdot (2 - v) \right\} \cdot \frac{R_{NK,G}}{Y_{NK}} - (2 - v - r_2) R_{NK,D}$$

(6) NK 菌 (難分解性有機物の嫌気性分解菌) の好気性分解 (酸素濃度 > 0.1% の時)

① 菌体死滅・維持反応



②菌体死滅・維持反応速度 [kmol/ (d・m³-cell)]

$$R_{NK,D} \equiv k_{OA,D} \cdot \frac{X_{NK}}{M_X}$$

ここで, $k_{OA,D}$: 好気分解速度定数[d⁻¹](=0.01・ μ_{OA})

よって, 初期菌体濃度 X_{NA}^{ini} : [0.01]・ Y_{NK} ・ S_{CEL}

$$R_{X,NK} = -R_{NK,D}$$

$$R_{CEL,NK} = 0.0$$

$$R_{O_2,NK} = -\frac{1}{4}(4+u-2v-3w) \cdot R_{NK,D}$$

$$R_{H_2,NK} = 0.0$$

$$R_{CO_2,NK} = R_{NK,D}$$

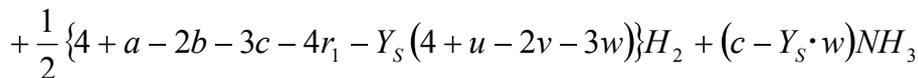
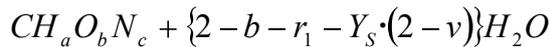
$$R_{CH_3COOH,NK} = 0.0$$

$$R_{NH_3,NK} = w \cdot R_{NK,D}$$

$$R_{H_2O,NK} = \frac{1}{2}(u-3w) \cdot R_{NK,D}$$

(7) 易分解有機物の通性嫌気性酸発酵 (0.1% > 酸素濃度 の時) OS 系

①反応式: 菌体増殖反応



ここで, Y_S : 菌体収率 =0.2

発生ガス中 CO_2 組成: $m \equiv CO_2 / (CO_2 + H_2)$ [mol/ mol] を定義する. =0.8

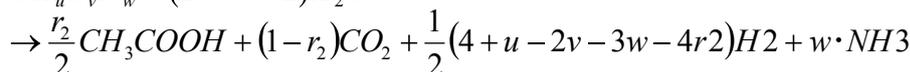
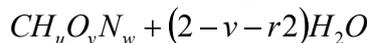
$$m = \frac{1-r_1 - Y_S}{1-r_1 - Y_S + \frac{1}{2} \{4+a-2b-3c-4r_1 - Y_S(4+u-2v-3w)\}}$$

微生物増殖を伴う反応の酢酸回収率,

$$r_1 = \frac{\frac{m}{2}(6+a-2b-3c)-1+Y_S - Y_S \frac{m}{2}(6+u-2v-3w)}{3m-1} = 0.77714 \quad (m=0.8)$$

つまり, r_1 は m を媒介として計算する. $r_1 \leq 1.0$ 条件を付ける.

②菌体死滅・維持反応



③反応速度式: 菌体増殖反応速度 [kmol/ (d・m³-cell)]

$$R_{OS,G} \equiv \mu_{OS} \cdot \frac{X_{OS} \cdot S_{ORG}}{M_X \cdot K_{OS,S} + S_{ORG}}$$

ここで, μ_{OS} : 最大比増殖速度定数[d⁻¹](=1.0 d⁻¹ (20°C))

$K_{OS,S}$: 基質に関する飽和定数[-](=100kg/ m³-cell)

④ 菌体死滅・維持反応速度 [kmol/ (d・m³-cell)]

$$R_{OS,D} \equiv k_{OS,D} \cdot \frac{X_{OS} - X_{OS}^{ini}}{M_X}$$

ここで, $k_{OS,D}$: 死滅・維持速度定数 [d⁻¹](=0.01・ μ_{OS})

よつて, 初期菌体濃度 X_{OS}^{ini} : [0.1]・ Y_{OS} ・ S_{ORG}

$$R_{X,S} = R_{OS,G} - R_{OS,D}$$

$$R_{ORG,S} = -\frac{R_{OS,D}}{Y_S}$$

$$R_{CH_3COOH,S} = \frac{r_1}{2} \cdot \frac{R_{OS,G}}{Y_S} + \frac{r_2}{2} \cdot R_{OS,D}$$

$$R_{O_2,S} = 0.0$$

$$R_{CO_2,S} = (1 - r_1 - Y_S) \cdot \frac{R_{OS,G}}{Y_S} + (1 - r_2) R_{OS,D}$$

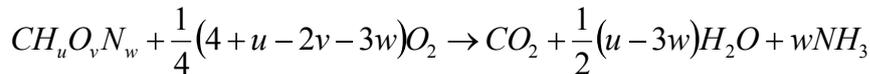
$$R_{H_2,S} = \frac{1}{2} \{4 + a - 2b - 3c - 4r_1 - Y_S(4 + u - 2v - 3w)\} \cdot \frac{R_{OS,G}}{Y_S} + \frac{1}{2} (4 + u - 2v - 3w - 4r_2) \cdot R_{OS,D}$$

$$R_{NH_3,S} = (c - Y_S \cdot w) \cdot \frac{R_{OS,G}}{Y_S} + w \cdot R_{OS,D}$$

$$R_{H_2O,S} = -\{2 - b - r_1 - Y_S(2 - v)\} \cdot \frac{R_{OS,G}}{Y_S} - (2 - v - r_2) \cdot R_{OS,D}$$

(8) OS 菌 (易分解性有機物の酸発酵菌) の好気性分解 (酸素濃度 > 0.1% の時)

① 菌体死滅・維持反応



② 菌体死滅・維持反応速度 [kmol/ (d・m³-cell)]

$$R_{OS,D} \equiv k_{OA,D} \cdot \frac{X_{OS} - X_{OS}^{ini}}{M_X}$$

ここで, $K_{OA,D}$: 好気分解速度定数 [d⁻¹](=0.01・ μ_{OA})

よつて, 初期菌体濃度 X_{OS}^{ini} : [0.1]・ Y_{OS} ・ S_{ORG}

$$R_{X,S} = -R_{OS,D}$$

$$R_{ORG,S} = 0.0$$

$$R_{CH_3COOH,S} = 0.0$$

$$R_{O_2,S} = -\frac{1}{4}(4 + u - 2v - 3w) \cdot R_{OS,D}$$

$$R_{H_2,S} = 0.0$$

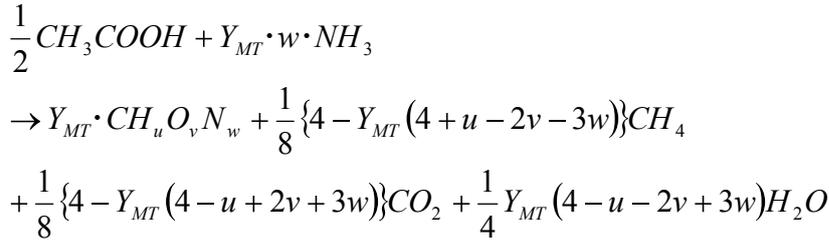
$$R_{CO_2,S} = R_{OS,D}$$

$$R_{NH_3,S} = w \cdot R_{OS,D}$$

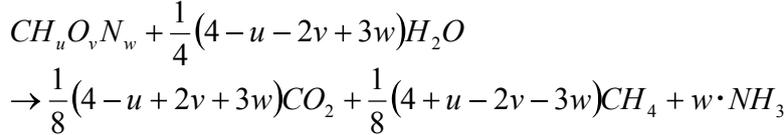
$$R_{H_2O,S} = \frac{1}{2}(u - 3w) \cdot R_{OS,D}$$

(9) 酢酸のメタン発酵 (0.01% > 酸素濃度 の時) MT 系

① 菌体増殖反応式 :



② 菌体死滅・維持反応式



③ 増殖速度式

$$R_{MT,G} \equiv \mu_{MT} \cdot \frac{X_{MT}}{M_X} \cdot \frac{[CH_3COOH]^{TOTAL}}{K_{MT,ace} + [CH_3COOH]^{TOTAL}} \cdot \frac{[NH_3]^{TOTAL}}{10 \cdot \varepsilon N + [NH_3]^{TOTAL}}$$

④ 死滅式

$$R_{MT,D} \equiv k_{MT,D} \cdot \frac{X_{MT} - X_{MT}^{ini}}{M_X}$$

ここで, μ_{MT} : 最大メタン菌比増殖速度定数 [d^{-1}] (=0.05 d^{-1})

$[CH_3COOH]^{TOTAL}$: 全酢酸濃度 [mol/m^3 -water], $Y_{MT}=0.2$

$K_{MT,ace}$: 酢酸濃度に関する飽和定数, =0.015 $kmol/m^3$ -water

$k_{MT,D}$: メタン菌死滅速度定数, [d^{-1}] (=0.01 $\cdot \mu_{MT}$)

よって, 初期菌体濃度 X_{MT}^{ini} : $[0.001] \cdot Y_{MT} \cdot R_1 \cdot S_{ORG}$

$$R_{X,MT} = R_{MT,G} - R_{MT,D}$$

$$R_{CH_3COOH,MT} = -\frac{1}{2} \frac{R_{MT,G}}{Y_{MT}}$$

$$R_{X,MT} = R_{MT,G} - R_{MT,D}$$

$$R_{O_2,MT} = 0.0$$

$$R_{CH_4,MT} = \frac{1}{8} \{4 - Y_{MT} (4 + u - 2v - 3w)\} \frac{R_{MT,G}}{Y_{MT}} + \frac{1}{8} (4 + u - 2v - 3w) R_{MT,D}$$

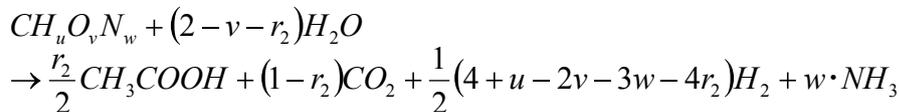
$$R_{H_2,MT} = 0.0$$

$$R_{CO_2,MT} = \frac{1}{8} \{4 - Y_{MT} (4 + u - 2v - 3w)\} \frac{R_{MT,G}}{Y_{MT}} + \frac{1}{8} (4 + u - 2v - 3w) R_{MT,D}$$

$$R_{NH_3,MT} = -Y_{MT} \cdot w \cdot \frac{R_{MT,G}}{Y_{MT}} + w \cdot R_{MT,D}$$

(10) MT 菌 (メタン発酵菌) の酸発酵 (0.1% > 酸素濃度 > 0.01% の時)

① 菌体死滅・維持反応



ここで, r_2 : 菌加水分解時の有機酸回収 (生成) 率

②反応速度式：菌体死滅・維持反応速度 [kmol/ (d・m³-cell)]

$$R_{MT,D} \equiv k_{OS,D} \cdot \frac{X_{MT} - X_{MT}^{ini}}{M_X}$$

ここで, $k_{OS,D}$: 酸発酵速度定数[d⁻¹] (=0.01・ μ_{OS})

よつて, [mol/ (d・m³-cell)]

$$R_{X,MT} = -R_{MT,D}$$

$$R_{CH_3COOH,MT} = \frac{r_2}{2} \cdot R_{MT,D}$$

$$R_{O_2,MT} = 0.0$$

$$R_{CH_4,MT} = 0.0$$

$$R_{CO_2,MT} = (1 - r_2) R_{MT,D}$$

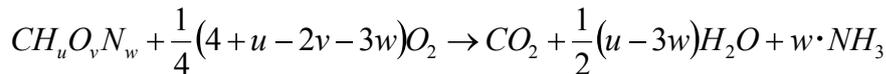
$$R_{H_2,MT} = \frac{1}{2} (4 + u - 2v - 3w - 4r_2) \cdot R_{MT,D}$$

$$R_{NH_3,MT} = w \cdot R_{MT,D}$$

$$R_{H_2O,MT} = -(2 - v - r_2) \cdot R_{MT,D}$$

(11) MT 菌 (メタン発酵菌) の好気性分解 (酸素濃度 > 0.1% の時)

①菌体死滅・維持反応



②反応速度式：菌体死滅・維持反応速度 [kmol/ (d・m³-cell)]

$$R_{MT,D} \equiv k_{OA,D} \cdot \frac{X_{MT} - X_{MT}^{ini}}{M_X}$$

ここで, $k_{OA,D}$: 好気性分解速度定数[d⁻¹] (=0.01・ μ_{OA})

よつて

$$R_{X,MT} = -R_{MT,D}$$

$$R_{CH_3COOH,MT} = 0.0$$

$$R_{O_2,MT} = -\frac{1}{4}(4 + u - 2v - 3w) \cdot R_{MT,D}$$

$$R_{CH_4,MT} = 0.0$$

$$R_{H_2,MT} = 0.0$$

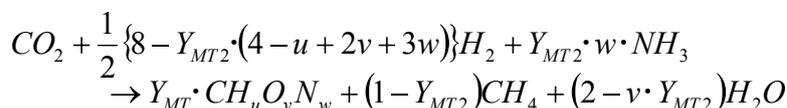
$$R_{CO_2,MT} = R_{MT,D}$$

$$R_{NH_3,MT} = R_{MT,D}$$

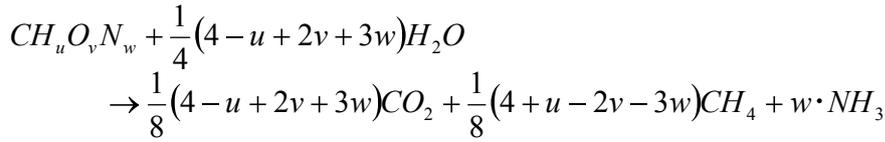
$$R_{H_2O,MT} = \frac{1}{2}(u - 3w) \cdot R_{MT,D}$$

(12) CO₂ と H₂ からのメタン生成 (0.01% > 酸素濃度 の時) MT2 系

①菌体増殖反応式



②菌体死滅・維持反応式



③増殖速度式

$$R_{MT2,G} \equiv \mu_{MT2} \cdot \frac{X_{MT2}}{M_X} \cdot \frac{\frac{P_{H_2}}{P}}{K_{MT2} + \frac{P_{H_2}}{P}} \cdot \frac{[NH_3]^{TOTAL}}{10 \cdot \epsilon N + [NH_3]^{TOTAL}}$$

④死滅式

$$R_{MT2,D} \equiv k_{MT2,D} \cdot \frac{X_{MT2} - X_{MT2}^{ini}}{M_X}$$

ここで、 μ_{MT2} ：最大メタン菌比増殖速度定数、 $[d^{-1}] (=0.05 d^{-1})$

P_{H_2} ：水素分圧[Pa](=30%)

Y_{MT2} ：菌体収率(=0.2)

K_{MT2} ：水素濃度に対する飽和係数[-]

よって、初期菌体濃度 X_{MT2}^{ini} ： $[0.001] \cdot Y_{MT} \cdot R_1 \cdot S_{ORG}$

$$R_{X,MT2} = R_{MT2,G} - R_{MT2,D}$$

$$R_{CH_3COOH,MT2} = 0.0$$

$$R_{O_2,MT2} = 0.0$$

$$R_{H_2,MT2} = -\frac{1}{2} \{8 - Y_{MT2} \cdot (4 - u + 2v + 3w)\} \frac{R_{MT2,G}}{Y_{MT2}}$$

$$R_{CH_4,MT2} = (1 - Y_{MT2}) \frac{R_{MT2,G}}{Y_{MT2}} + \frac{1}{8} (4 + u - 2v - 3w) R_{MT2,D}$$

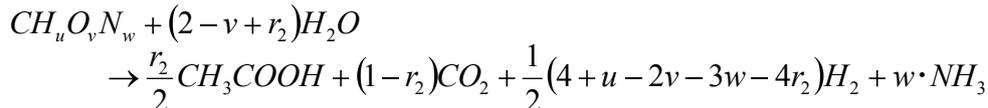
$$R_{CO_2,MT2} = -\frac{R_{MT2,G}}{Y_{MT2}} - \frac{1}{8} (4 - u + 2v - 3w) R_{MT2,D}$$

$$R_{NH_3,MT2} = -Y_{MT} \cdot w \cdot \frac{R_{MT2,G}}{Y_{MT2}} + w \cdot R_{MT2,D}$$

$$R_{H_2O,MT2} = (2 - v \cdot Y_{MT2}) \frac{R_{MT2,G}}{Y_{MT2}} - \frac{1}{4} (4 - u - 2v + 3w) R_{MT2,D}$$

(13) MT2 菌 (CO₂ と H₂ からメタン生成する菌) の酸発酵 (0.1% > 酸素濃度 > 0.01% の時)

①菌体死滅・維持反応



②反応速度式：菌体死滅・維持反応速度 [kmol/(d·m³-cell)]

$$R_{MT2,D} \equiv k_{OS,D} \cdot \frac{X_{MT2} - X_{MT2}^{ini}}{M_X}$$

ここで、 $k_{OS,D}$ ：死滅・維持速度定数 $[d^{-1}] (=0.01 \cdot \mu_{OS})$

よって, [mol/(d・m³-cell)]

$$R_{X,MT2} = -R_{MT2,D}$$

$$R_{CH_3COOH,MT2} = \frac{r_2}{2} \cdot R_{MT2,D}$$

$$R_{CH_4,MT2} = 0.0$$

$$R_{O_2,MT2} = -\frac{1}{4}(4+u-2v-3w) \cdot R_{MT2,D}$$

$$R_{CH_4,MT2} = 0.0$$

$$R_{H_2,MT2} = 0.0$$

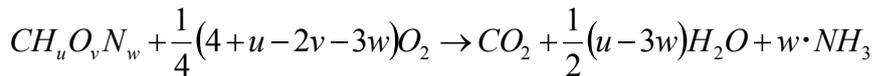
$$R_{CO_2,MT2} = 0.0$$

$$R_{NH_3,MT2} = w \cdot R_{MT2,D}$$

$$R_{H_2O,MT2} = \frac{1}{2}(u-3w) \cdot R_{MT2,D}$$

(14) MT2 菌 (CO₂ と H₂ からメタン生成する菌) の好気性分解 (酸素濃度 > 0.1% の時)

① 菌体死滅・維持反応:



② 菌体死滅・維持反応速度[kmol/(d・m³-cell)]

$$R_{MT2,D} \equiv k_{OA,D} \cdot \frac{X_{MT2} - X_{MT2}^{mi}}{M_X}$$

ここで, k_{OA,D}: 好気分解速度定数[d⁻¹](=0.01・μ_{OA})

よって,

$$R_{X,MT2} = -R_{MT2,D}$$

$$R_{CH_3COOH,MT2} = 0.0$$

$$R_{O_2,MT2} = -\frac{1}{4}(4+u-2v-3w) \cdot R_{MT2,D}$$

$$R_{CH_4,MT2} = 0.0$$

$$R_{H_2,MT2} = 0.0$$

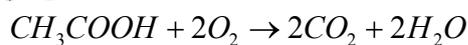
$$R_{CO_2,MT2} = R_{MT2,D}$$

$$R_{NH_3,MT2} = w \cdot R_{MT2,D}$$

$$R_{H_2O,MT2} = \frac{1}{2}(u-3w)R_{MT2,D}$$

(15) 酢酸の好気性分解反応 (酸素濃度 > 0.1% の時) AO 系

① 反応式



② 反応速度式: [kmol/(d・m³-cell)]

$$R_{A,O} \equiv k_{AO} \cdot \frac{V_L}{V} \cdot \frac{[CH_3COOH]^{TOTAL}}{K_{TOC} + [CH_3COOH]^{TOTAL}} \cdot \frac{P_{O_2}}{K_{A,O} + P_{O_2}}$$

ここで, k_{AO} : 酢酸酸化反応速度定数($=4.0 \times 10^{-5}$ kmol/ (d·m³-water), (20°C))

K_{TOC} : 酢酸濃度に関する飽和定数($=2 \times 10^{-2}$ kmol/ m³-water)

$K_{A,O}$: 酸素分圧に対する飽和定数($=0.01 \times 0.101325$ MPa)

V_L/V : 体積含水率[m³-water/ m³-cell]

$[CH_3COOH]^{TOTAL}$ = 全酢酸濃度 [kmol/ m³-water]

よって,

$$R_{AC,AO} = -R_{A,O}$$

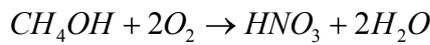
$$R_{O_2,AO} = -2 \cdot R_{A,O}$$

$$R_{CO_2,AO} = 2 \cdot R_{A,O}$$

$$R_{H_2O,AO} = 2 \cdot R_{A,O}$$

(17) 水中アンモニアの酸化 (酸素濃度 > 0.01% の時)

①反応式



②反応速度式 [kmol/ (d·m³-cell)]

アンモニア酸化:

$$R_{N,O} \equiv k_{NO} \cdot \frac{V_L}{V} \cdot \frac{[NH_3]^{TOTAL}}{K_{NH_3} + [NH_3]^{TOTAL}} \cdot \frac{P_{O_2}}{K_{NO} + P_{O_2}}$$

ここで, k_{NO} : アンモニア酸化反応速度定数($=5.0 \times 10^{-3}$ kmol/ (d·m³-water))

K_{NH_3} : アンモニア濃度に関する飽和定数($=0.8 \times 10^{-3}$ kmol/ m³-water)

K_{NO} : 酸素分圧に関する飽和定数($=0.01 \times 0.101325$ MPa)

よって,

$$R_{NH_3,NO} = -R_{N,O}$$

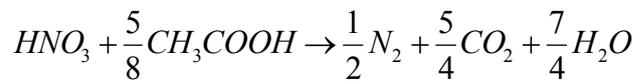
$$R_{O_2,NO} = -2 \cdot R_{N,O}$$

$$R_{NO_3,NO} = R_{N,O}$$

$$R_{H_2O,NO} = 2 \cdot R_{N,O}$$

(19) 水中硝酸イオンの脱窒 (10% > 酸素濃度 の時)

①反応式



②反応速度式 [kmol/ (d·m³-cell)]

脱窒:

$$R_{N,D} \equiv k_{DN} \cdot \frac{V_L}{V} \cdot \frac{[NO_3]}{K_{NO_3} + [NO_3]} \cdot \frac{[CH_3COOH]^{TOTAL}}{[CH_3COOH]^{TOTALcri} + [CH_3COOH]^{TOTAL}}$$

ここで, k_{DN} : 脱窒反応速度定数, $=5.0 \times 10^{-3}$ kmol/ (d·m³-water) (20°C)

$[CH_3COOH]^{TOTALcri}$: 脱窒に必要な有機物の限界濃度($=2 \times 10^{-3}$ kmol/ m³)

よって,

$$R_{N_2,ND} = \frac{1}{2} R_{N,D}$$

$$R_{CH_3COOH,ND} = -\frac{5}{8} R_{N,D}$$

$$R_{H_2O,ND} = \frac{7}{4} R_{N,D}$$

$$R_{CO_2,ND} = \frac{5}{4} R_{N,D}$$

$$R_{NO_3,ND} = -R_{N,D}$$

2) 反応速度の含水率，温度，pHによる補正

上記で計算された微生物分解の反応速度は，温度，含水率，pHの影響を受ける．そのための補正を以下のように行う．

(1) 反応速度定数に対する温度補正係数

反応速度に対する温度係数 $f_1(t)$ を次のように定める (図 4-2)．

T_1 [K] で，反応速度： r^* ； 20°C (パラメータとして読み込んだ値)

T_2 [K] で，反応速度比： $a^* = \frac{T_2 \text{の反応速度}}{T_1 \text{の反応速度}}$ ； 30°C

次の関数形を仮定する．

$$T < T_3 \equiv 273.15 + 35 \text{ で， } f(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_1}{RT}\right)$$

$$T_3 < T < T_4 \equiv 273.15 + 50 \text{ で，}$$

$$f(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_1}{R} \cdot \frac{1}{T_3}\right) \equiv r_3 \text{ ; 一定}$$

$$T_4 < T < T_5 \equiv 273.15 + 60 \text{ で，}$$

$$f(T) = r_3 \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta E_2}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_4}\right)\right\} \equiv r_3$$

$$T_5 < T < T_6 \equiv 273.15 + 80 \text{ で，}$$

$$f(T) = r_3 \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta E_2}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_4} - \frac{1}{T_3}\right)\right\} \equiv r_4 \text{ ; 一定}$$

$$T_6 < T \text{ で， } f(T) = r_4 \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta E_3}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_6}\right)\right\}$$

ここで，

$$A = r^* \times (a^*)^{\frac{T_2}{T_2 - T_1}}$$

$$\frac{\Delta E_1}{R} = \frac{\ln(a^*)}{1/T_1 - 1/T_2}$$

$$\frac{\Delta E_2}{R} = 7460 \frac{60^\circ\text{Cの反応速度}}{50^\circ\text{Cの反応速度}} = 2 \text{ として計算}$$

$$\frac{\Delta E_3}{R} = 94,700 \frac{85^\circ\text{Cの反応速度}}{80^\circ\text{Cの反応速度}} = 100 \text{ として計算}$$

$$r_3 \equiv A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_1}{RT_3}\right)$$

$$r_4 \equiv r_3 \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta E_2}{R} \times \left(\frac{1}{T_4} - \frac{1}{T_3}\right)\right\} = 2 \times r_3$$

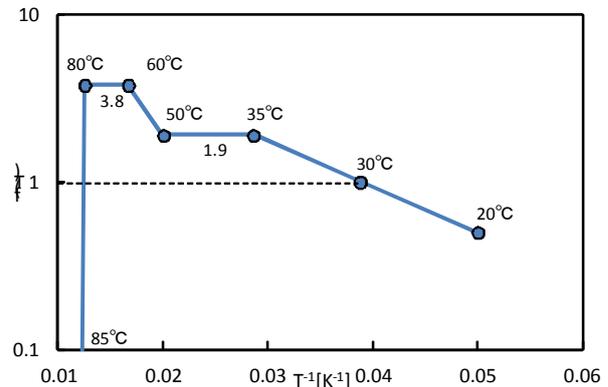


図 4-2 反応速度定数の温度補正関数

(2) 含水率による補正関数 $f_2(\theta)$

含水率による反応速度定数における補正值の関係を **図 4-3** に示す。

体積含水率 $\theta < b_1$ で, $f_2(\theta)=0$

$$b_1 \leq \theta < b_2 \text{ で, } f_2(\theta) = \frac{\theta - b_1}{b_2 - b_1}$$

$b_2 \leq \theta < b_3$ で, $f_2(\theta)=1.0$

$$b_3 \leq \theta < b_4 \text{ で, } f_2(\theta) = \frac{b_4 - \theta}{b_4 - b_3}$$

$b_4 \leq \theta$ で, $f_2(\theta)=0$

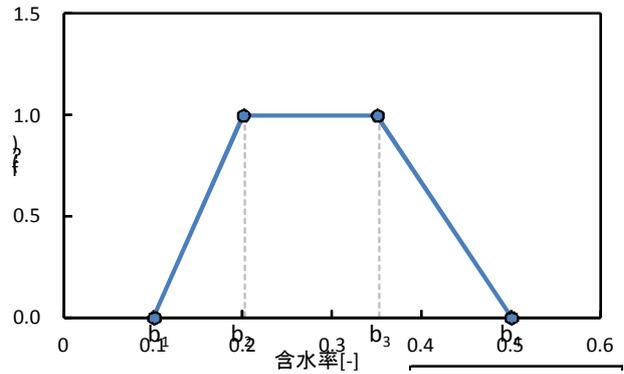


図 4-3 反応速度定数の含水率補正関数

(3) 反応速度定数に対する pH 係数 $f_3(\text{pH})$

pH による反応速度定数に対する補正值の関数を **図 4-4** に示す。

pH の反応速度に対する補正值は pH が高い, もしくは低い幅では小さな値を設定している. 硝化, 脱窒, メタン発酵菌は pH の影響を受けやすいため pH の補正係数は微生物反応ごとに設定している. そして上記 3 種類の微生物反応に関しては他の微生物反応より狭い範囲で補正係数の関数を設定している.

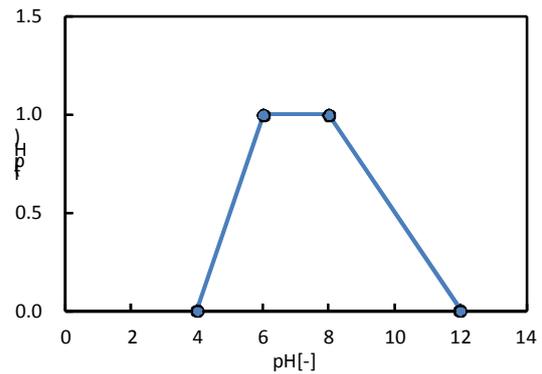


図 4-4 反応速度定数の pH の補正関数

3) セル内の収支式

固相有機物, 菌体, 液相成分, ガス相成分それぞれに, 以下の収支式を用いた.

(1) 有機物の収支式

$$V \frac{dS^i}{dt} = -V \cdot \Sigma R_S^i$$

ここで, R_S^i : 成分 i が関与する生成速度 [kg/(d·m³-cell)], i は易分解性有機物. 難分解性有機物を示す.

(2) 菌体収支式

X: 菌体量 [kg/m³-cell], R: 反応速度 [kmol/(d·m³-cell)], M: 菌体の分子量

$$\frac{dX_{OA}}{dt} \cdot \frac{1}{M_X} = R_{X,OA}$$

$$\frac{dX_{NA}}{dt} \cdot \frac{1}{M_X} = R_{X,NA}$$

$$\frac{dX_{OS}}{dt} \cdot \frac{1}{M_X} = R_{X,OS}$$

$$\frac{dX_{NK}}{dt} \cdot \frac{1}{M_X} = R_{X,NK}$$

$$\frac{dX_{MT}}{dt} \cdot \frac{1}{M_X} = R_{X,MT}$$

$$\frac{dX_{MT2}}{dt} \cdot \frac{1}{M_X} = R_{X,MT2}$$

ただし、全ての菌体は初期値以上に減少しないとしている。

(3) 炭酸収支式

炭酸は、液相中に炭酸、炭酸イオン、重炭酸イオンとして存在するほか、気相にも二酸化炭素として存在する。したがって、その収支は両者の出入りを考慮する必要がある。系全体での炭酸（液相全炭酸と気相炭酸ガス）を合わせて TC とし、収支を立てる。

収支式：

$$V_L \cdot \frac{dT_C}{dt} = -q_L^{out} \cdot [H_2CO_3]^{Total} - q_G^{out} \cdot \frac{P_{CO_2}}{P_T} - 4 \cdot D \cdot \frac{S}{H} \cdot \frac{\Delta P_{CO_2}}{RT} \\ + V \cdot (R_{CO_2,OA} + R_{CO_2,NA} + R_{CO_2,S} + R_{CO_2,NK} + R_{CO_2,MT} + R_{CO_2,MT2} + R_{CO_2,AO} + R_{CO_2,DN})$$

ここで、 $R_{CO_2,i}$ ：成分 CO_2 が関与する生成速度 [mol/ (d・m³-cell)]

ΔP_i ：成分 i の大気中との分圧差 [Pa]， D ：有効拡散係数 [m²/d]，

S ：セルの表面積= $W \cdot L$ ， W ：奥行き [m]， L ：幅 [m]

H ：セルの深さ [m]

$[H_2CO_3]^{Total}$ ：液相内の全炭酸濃度[kmol/m³]

(4) アンモニアの収支

炭酸と同様に液相の全アンモニアと気相のアンモニアを包括した収支式を立てる必要がある。系内の全アンモニアを T_{NH_3} とすると、

収支式：

$$V_L \cdot \frac{dT_{NH_3}}{dt} = -q_L^{out} [NH_3]^{Total} - q_G^{out} \cdot \frac{P_{NH_3}}{P_T} - 4 \cdot D \cdot \frac{S}{H} \cdot \frac{\Delta P_{NH_3}}{RT} \\ + V \cdot (R_{NH_3,OA} + R_{NH_3,NA} + R_{NH_3,S} + R_{NH_3,NK} + R_{NH_3,MT} + R_{NH_3,MT2} + R_{NH_3,AO} + R_{NH_3,DN})$$

ここで、 $R_{NH_3,i}$ ：成分 NH_3 が関与する生成速度 [mol/ (d・m³-cell)]，

$[NH_3]^{Total}$ ：液中の全アンモニア濃度

(5) 酸素、窒素、水素、メタンガスの収支

酸素、窒素、水素、メタンは気相にのみ存在するため、収支における放出はガス放出のみである。

酸素収支式：

$$\frac{V_G}{RT} \cdot \frac{dP_{O_2}}{dt} = -q_G^{out} \cdot \frac{P_{O_2}}{RT} - 4 \cdot D \cdot \frac{S}{H} \cdot \frac{\Delta P_{O_2}}{RT} \\ + V \cdot (R_{O_2,OA} + R_{O_2,NA} + R_{O_2,S} + R_{O_2,NK} + R_{O_2,MT} + R_{O_2,MT2} + R_{O_2,AO} + R_{O_2,NO})$$

窒素収支式：

$$\frac{V_G}{RT} \cdot \frac{dP_{N_2}}{dt} = -q_G^{out} \cdot \frac{P_{N_2}}{RT} - 4 \cdot D \cdot \frac{S}{H} \cdot \frac{\Delta P_{N_2}}{RT} + V \cdot R_{O_2,DN}$$

水素収支式：

$$\frac{V_G}{RT} \cdot \frac{dP_{H_2}}{dt} = -q_G^{out} \cdot \frac{P_{H_2}}{RT} - 4 \cdot D \cdot \frac{S}{H} \cdot \frac{\Delta P_{H_2}}{RT} + V \cdot (R_{H_2,OA} + R_{H_2,NA} + R_{H_2,S} + R_{H_2,NK} + R_{H_2,MT} + R_{H_2,MT2})$$

メタン収支式：

$$\frac{V_G}{RT} \cdot \frac{dP_{CH_4}}{dt} = -q_G^{out} \cdot \frac{P_{CH_4}}{RT} - 4 \cdot D \cdot \frac{S}{H} \cdot \frac{\Delta P_{CH_4}}{RT} + V \cdot (R_{CH_4,MT} + R_{CH_4,MT2})$$

(6) 硝酸の収支式

収支式：

$$V_L \cdot \frac{dC_{NO_3}}{dt} = -q_L^{out} \cdot [NO_3] + V \cdot (R_{NO_3,NO} + R_{NO_3,DN})$$

(7) ガス放出

セル内外の温度を同じとして以下の近似式を仮定する。

$$q_G \approx \frac{V_G}{atmP} \cdot \frac{d(P_{CO_2} + P_{O_2} + P_{N_2} + P_{H_2} + P_{CH_4} + P_{NH_3} - atmP)}{dt}$$

ここで、atmP：大気圧[Pa]

(8) 酢酸の収支式

収支式：

$$V_L \cdot \frac{d[CH_3COOH]^{Total}}{dt} = -q_L^{out} \cdot [CH_3COOH]^{Total} + V \cdot \left(R_{CH_3COOH,OA} + R_{CH_3COOH,NA} + R_{CH_3COOH,S} + R_{CH_3COOH,NK} + R_{CH_3COOH,MT} + R_{CH_3COOH,MT2} + R_{CH_3COOH,AO} + R_{CH_3COOH,DN} \right)$$

(9) 液相金属・塩類の収支

液相中の金属，塩類は流出時点の液相濃度で流出がおこることから，収支は下式となる。

$$V_L \cdot \frac{d[Metal]^{Total}}{dt} = -q_L^{out} \cdot [Metal]^{Total}$$

ここで $[Metal]^{Total}$ ：各液中金属・塩類濃度（錯体を含めた）

(10) 有機物の収支式

収支式：

$$\frac{(dS_{ORG}/dt)}{M_{ORG}} = -(R_{ORG,OA} + R_{ORG,S})$$

$$\frac{(dS_{CEL}/dt)}{M_{CEL}} = -(R_{CEL,NA} + R_{CEL,NK})$$

ここで M_{ORG} : 易分解性有機物の分子量, M_{CEL} : 難分解性有機物の分子量

4) 水分移動

液相内の水分量は, 外部からの侵入 (降水), 流出, 分解反応によって生成する水分により決定される. したがって,

$$\frac{dV_L}{dt} = q_L^{in} - q_L^{out} - q_L^{evp}$$

$$+ \frac{M_{H_2O}}{\rho_w} V (R_{H_2O,OA} + R_{H_2O,NA} + R_{H_2O,S} + R_{H_2O,NK} + R_{H_2O,MT} + R_{H_2O,MT2} + R_{H_2O,AO} + R_{H_2O,NO} + R_{H_2O,DN})$$

上式で, q_L^{in} は流入水量, q_L^{out} は流出水量, q_L^{evp} は蒸発速度, M_{H_2O} は水の分子量(18 kg/kmol), ρ_w は水の密度(1000 kg/m³)である. $R_{H_2O,i}$ は微生物反応による, 生成・消費項である. 流入, 流出水量の単位は m³ day⁻¹ である. 流出水量 q_L^{out} は次式を用いて算出される.

$$q_L^{out} = \frac{V_L - \theta_F V}{\Delta t}$$

限界保水量である θ_F を超える水量は流出するとしている.

また, 蒸発速度 q_L^{evp} (m³ day⁻¹) は水蒸気圧と飽和蒸気圧の差から下式で算出される.

$$q_L^{evp} = (P_{H_2O}^S - P_{H_2O}) \times \frac{V_G}{RT\Delta t} (M_{H_2O} / \rho_w)$$

上式で $P_{H_2O}^S$ は飽和蒸気圧(Pa)であり次式の関数から求める.

$$\log P_{H_2O}^S = 10.074 - \frac{1657.46}{T - 46.13}$$

上式で T は絶対温度である.

5) 熱の移動

セル内の温度は, 周囲への熱移動, 水分移動による熱輸送, そして微生物反応による熱生成により変化する. したがって,

$$V \frac{dC_p \rho T}{dt} = (q_e^{up} + q_e^{down}) A + C_w \rho_L (T_{in} q_L^{in} - T q_L^{out}) + V \sum R_i^j (-\Delta H_b)^j$$

ここで C_p , C_w はそれぞれ, ごみ層の平均比熱[J/(kg·°C)]と水の比熱[J/(kg·°C)], ρ はごみ層の見かけ密度[kg/m³], C_w は水の真密度[kg/m³], R_i^j は反応速度[kmol/(d·m³)], $(-\Delta H_b)^j$ は反応による反応熱[J/kmol]である. C_w と C_w は有効熱伝導[kJ/(s·m²)]であり, 上部と下部に対する熱の収支式は以下に示される.

$$q_e^j = k_e^j \frac{dT}{dz_j} \quad (j = \text{上部と下部})$$

ここで、 k_e^j は有効熱伝導率、 z_j は縦方向の長さとしている。また、発熱量の設定を以下のように設定した。発熱量の設定に利用した反応熱のデータを表 4-3 に示す。

表 4-3 反応熱

物質	反応熱 [kJ/mol]
α -D-グルコース, 結晶	-1274.4
セルロース, 結晶	-790.4
CO ₂ (g)	-393.5
CH ₄ (g)	-74.9
H ₂ O(l)	-285.8
酢酸(l)	-484.3

①易分解性有機物の好気性分解

$$(-\Delta H_b)R = 460000 \text{kJ/kmol} \cdot \text{O}_2 \times \text{酸素消費速度} (-R_{\text{O}_2, \text{OA}} [\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})])$$

②OA 菌体の酸発酵

$$(-\Delta H_b)R = 36200 \text{kJ/kmol} \cdot \text{酢酸} \times \text{酢酸生成速度} R_{\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{OA}}} [\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})]$$

③難分解性有機物の好気性分解

$$(-\Delta H_b)R = 460000 \text{kJ/kmol} \cdot \text{O}_2 \times \text{酸素消費速度} (-R_{\text{O}_2, \text{NA}} [\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})])$$

④NA 菌体の酸発酵

$$(-\Delta H_b)R = 36200 \text{kJ/kmol} \cdot \text{酢酸} \times \text{酢酸生成速度} R_{\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{NA}}} [\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})]$$

⑤難分解性有機物の嫌気性加水分解・酸発酵

$$(-\Delta H_b)R = 126000 \text{kJ/kmol} \cdot \text{酢酸} \times \text{酢酸生成速度} R_{\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{NK}}} [\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})]$$

⑥NK 菌の好気性分解

$$(-\Delta H_b)R = 460000 \text{kJ/kmol} \cdot \text{O}_2 \times \text{酸素消費速度} (-R_{\text{O}_2, \text{NK}} [\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})])$$

⑦易分解性有機物の酸発酵

$$(-\Delta H_b)R = 36200 \text{kJ/kmol} \cdot \text{酢酸} \times \text{酢酸生成速度} R_{\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{S}}} [\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})]$$

⑧OS 菌の好気性分解

$$(-\Delta H_b)R = 460000 \text{kJ/kmol} \cdot \text{O}_2 \times \text{酸素消費速度} (-R_{\text{O}_2, \text{S}} [\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})])$$

⑨酢酸のメタン発酵

$$(-\Delta H_b)R = -15900 \text{kJ/kmol} \cdot \text{CH}_4 \times \text{メタン生成速度} R_{\text{CH}_4, \text{MT}} [\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})]$$

⑩MT 菌の酸発酵

$$(-\Delta H_b)R = 36200 \text{kJ/kmol} \cdot \text{酢酸} \times \text{酢酸生成速度} R_{\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{MT}}} [\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})]$$

⑪MT 菌の好気性分解

$$(-\Delta H_b)R = 460000 \text{kJ/kmol} \cdot \text{O}_2 \times \text{酸素消費速度} (-R_{\text{O}_2, \text{MT}} [\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})])$$

⑫CO₂ と H₂ からのメタン発酵

$$(-\Delta H_b)R = 253000\text{kJ/kmol} \cdot \text{CH}_4 \times \text{メタン生成速度}_{\text{CH}_4, \text{MT2}} [\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})]$$

⑬ MT2 菌の酸発酵

$$(-\Delta H_b)R = 36200\text{kJ/kmol} \cdot \text{酢酸} \times \text{酢酸生成速度}_{\text{CH}_3\text{COOH}, \text{MT2}} [\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})]$$

⑭ MT2 菌の好気性分解

$$(-\Delta H_b)R = 467000\text{kJ/kmol} \cdot \text{O}_2 \times \text{酸素消費速度}_{\text{O}_2, \text{MT2}} [\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})]$$

⑮ 酢酸の好気性分解

$$(-\Delta H_b)R = 440000\text{kJ/kmol} \cdot \text{O}_2 \times \text{酸素消費速度}_{\text{O}_2, \text{AO}} [\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})]$$

⑯ アンモニアの酸化

$$\begin{aligned} &(-\Delta H_b)R \\ &= 361000\text{kJ/kmol} \cdot \text{NH}_4 \times \text{アンモニア態窒素酸化速度}_{\text{NH}_3, \text{NO}} [\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})] \end{aligned}$$

⑰ 硝酸イオンの脱窒素

$$(-\Delta H_b)R = -46000\text{kJ/kmol} \cdot \text{NO}_3 \times \text{硝酸態窒素還元速度}_{\text{NO}_3, \text{ND}} [\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})]$$

6) pH の決定方法

本質的には、後述するような Geochemical model で採用されているように各物質の平衡式 (Mass Action equation) と質量保存式 (Mass balance equation) を解くことによって $[\text{H}^+]$ の濃度を決定しなければならないが、これまでのモデルでは、特に支配的であると考えられる気相からの IC 平衡, CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の沈殿生成, そして設定した各物質のイオンバランス (重金属イオンは含まず) により pH を決定する手法が採用されている。具体的には次の通りである。

- ① セル内に存在する各物質の絶対量を求める。このとき、セル内の全量として、固相内、液相内、気相内全ての総和を求める。例えば、IC のセル内の総和は、液相内全炭酸濃度と固相内炭酸塩量と気相ガス内炭酸ガスの和とし、

$$\text{TC} = [\text{H}_2\text{CO}_3]^T + (V_G/V_L) \cdot (\text{P}_{\text{CO}_2}/(\text{R} \cdot \text{T})) + \rho_d \cdot V_S/V_L \cdot [\text{CaCO}_3(\text{s})]$$

同様に全 Ca は、

$$[\text{Ca}]^T = C_{\text{Ca}} + \rho_d \cdot (V_S/V_L) \cdot ([\text{CaCO}_3(\text{s})] + [\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})])$$

- ② 仮の pH を設定し、OH⁻ を算出
 ③ $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ が存在すると仮定して OH⁻ から溶解平衡に基づき仮の Ca^{2+} を算出
 ④ その Ca^{2+} の条件で $\text{CaCO}_3(\text{s})$ の存在を仮定し、 CO_3^{2-} 量を算出
 ⑤ 全炭酸の制約条件で、 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ の存在を評価
 ⑥ 存在不可の場合 → $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 無しで全炭酸はバランスする。pH は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 支配となる。
 ⑦ 存在可の場合 → 全 Ca の制約条件で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の存在を評価
 (i) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 存在不可の場合 → $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ 無し。
 (ii) その条件で再度 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 存在量を評価
 (a) 存在可能な場合 → 全炭酸、pH は CaCO_3 存在下での平衡になる。

(iii) Ca(OH)_2 存在可の場合→両方の沈殿生成の元で液相炭酸平衡, pH が決定する.

図 4-5 にフローを示す.

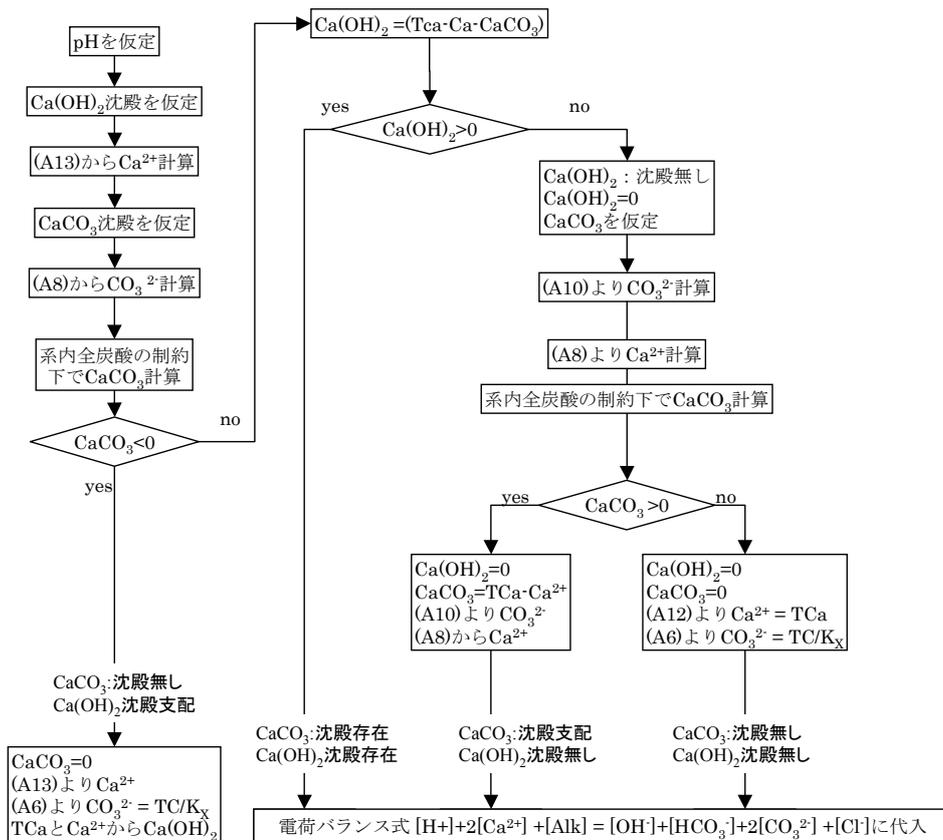


図 4-5 本プログラムで採用した pH 計算のフロー

7) 溶出モデル

重金属の溶出挙動は、これまでのモデルでは瞬時の溶解平衡となっている。また、濃度の決定は溶解平衡のみによって決定し、有機物との吸着、鉄酸化物等との結合等は考慮されていないほか、固相内からの拡散溶出（動的モデル）の取り扱いもない。従って、上記の pH 計算ルーチンで決定された pH、および液相内に存在する各陰イオン物質の濃度によって各金属濃度が算出される。即ち、例えば、炭酸塩、水酸化物、塩化物に限っては

$$\text{(Carbonate)} \quad [\text{Me}^{2+}] = K_{\text{Me-CO}_3} / [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$\text{(Hydroxide)} \quad [\text{Me}^{2+}] = K_{\text{Me-OH}} / [\text{OH}^-]^2$$

$$\text{(Chloride)} \quad [\text{Me}^{2+}] = K_{\text{Me-Cl}} / [\text{Cl}^-]^2$$

等から金属イオン濃度が算出される。計算は活量で計算し、活量係数には、Davis 式が用いられている。上記で算出された各金属イオン濃度に錯体生成定数と各配位子の濃度を乗じて最終的な液相内金属濃度が決定される。

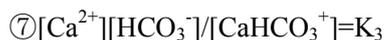
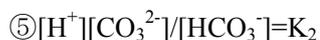
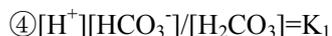
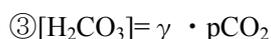
本計算手法には改善の余地が多くある。特に 4.1 で述べたように、pH の決定が液相に存在するイオンによる電荷平衡のみからなされ、無機物の溶解に伴って新たに生じたイオンや錯体とその電荷平衡に考慮されないという点は、改善が必要な重要な点であった。そこで、次節においては、本研究での改善手法について述べる。

4.3 埋立シミュレータにおける重金属挙動計算の改善

本埋立シミュレータに重金属挙動モデルを組み込むには2つの方法がある。一つは独自に重金属挙動部を作成する方法、もう一つは、既存の信頼性のある重金属計算モデルを組み込む方法である。

1) 無機系の計算ルーチンを独自開発する試み

これまで数多く報告されている溶液系での化学平衡計算の手法は、系内に存在する元素の総量を与え、乖離平衡、溶解平衡に基づいて、全化学種を未知数とした連立方程式を立て、それを解くことによって各化学種の濃度を得るというものである。例えば、最も単純な系として、炭酸カルシウムと気相 CO_2 による平衡系では、下記に示すイオンバランス (①) マスバランス (②)、気相平衡 (ヘンリー則③)、炭酸の乖離平衡 (④, ⑤)、水のイオン積 (⑥)、カルシウム錯体平衡 (⑦, ⑧)、炭酸カルシウム溶解平衡 (⑨) の9つの式を基に、与条件として、系内のカルシウム総量 (TCa), 気相二酸化炭素分圧 ($p\text{CO}_2$) を与え、 $[\text{H}^+]$, $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{CaHCO}_3^+]$, $[\text{CaOH}^+]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, $[\text{CaCO}_3]$ の9つを変数として解くというものである。ここで、常数は、ヘンリー常数 (γ), 乖離定数 (K_1, K_2), 錯体生成定数 (K_3, K_4), 沈殿積 (K_{sp}) である。



上記の連立方程式は、非線形の連立方程式となる。そのため、Newton-Raphson 法による解法が必要となる。

今、 n 元の連立非線形方程式がある時

$$\begin{aligned} \vec{f}(\vec{x}) = 0 \quad \text{すなわち} \quad & f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \\ & f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \\ & \dots \\ & f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \end{aligned}$$

を解くことは $\vec{f}(\vec{x}) \rightarrow 0$ となる $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)^T$ を求めることである。

1 変数の非線形方程式 $f(x) = 0$ の解法である Newton-Raphson 法では、

$$x_{k+1} = \frac{x_k - f(x_k)}{f'(x_k)} \quad (k = 0, 1, 2, \dots)$$

を初期値 x_k から順次繰り返して算出していくことで近似解に収束させる。 n 元連立非線形方程

式においても概念は同様である。この時、非線形連立方程式解法の計算手順は以下のようになる。

- ① 適当な初期ベクトル $\vec{x}^{(0)}$ を与え、 $k=0,1,2,\dots,n$ に対し以下を反復計算する。
- ② $\vec{f}(\vec{x}^{(k)})$ の値を計算する。
- ③ $\frac{\partial f_i}{\partial x_j}$ を前進差分で近似して求める。

$$\frac{\partial f_i}{\partial x_j} \approx \frac{f_i(x_1, x_2, \dots, x_j + d, \dots, x_n) - f_i(x_1, x_2, \dots, x_n)}{d}$$

すなわち、 $J(\vec{x}^{(k)}) = \begin{matrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{matrix}$ のヤコビ行列を作る。

- ④ Gauss の消去法で解き、解 $\Delta \vec{x}^{(k)}$ を求める。

$$J(\vec{x}^{(k)})\Delta \vec{x}^{(k)} = -\vec{f}(\vec{x}^{(k)})$$

- ⑤ $\vec{x}^{(k+1)} = \vec{x}^{(k)} + \Delta \vec{x}^{(k)}$ とおく。

- ⑥ $\Delta \vec{x}^{(k)}$ が収束判定値 ε より小さいなら $\vec{x}^{(k+1)}$ を方程式 $\vec{f}(\vec{x}) = 0$ の解として計算を終了する。

収束判定を満たさないなら、 $\vec{x}^{(k+1)}$ を新しい近似値として②に戻る。

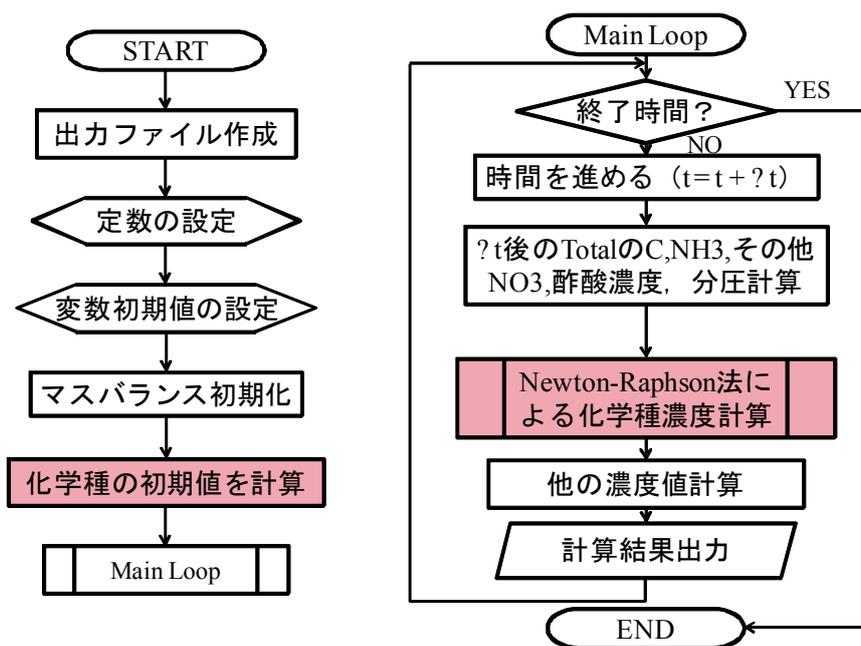


図 4-6 埋立シミュレータへの無機系化学種計算ルーチンの組み込み

本法を **図 4-6** のとおり，埋立シミュレータの処理フロー中に組み込んだ。

埋立シミュレータ内で無機系化学種の計算に関与する変数は，炭酸，酢酸，アンモニア，硝酸，塩素イオン，カルシウム，ナトリウム，カリウムである。したがって，考慮すべき対象は，以下の通りとなる。

・水



・炭酸



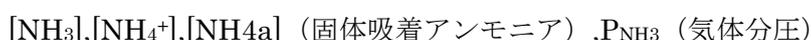
・酢酸



・硝酸



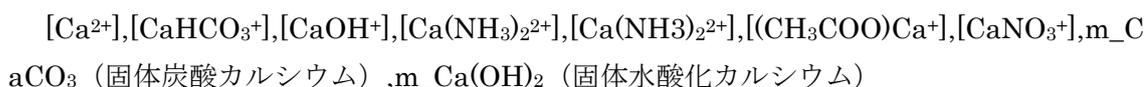
・アンモニア



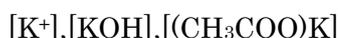
・塩酸



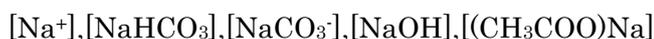
・カルシウム



・カリウム



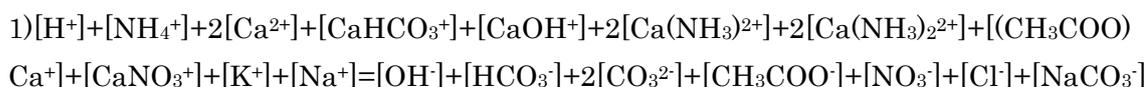
・ナトリウム



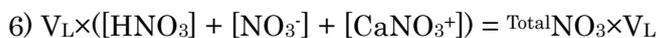
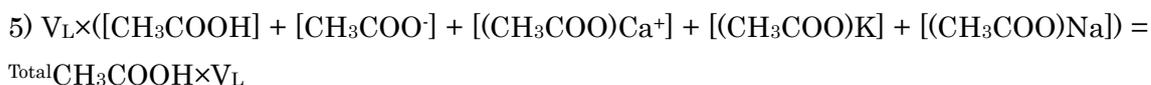
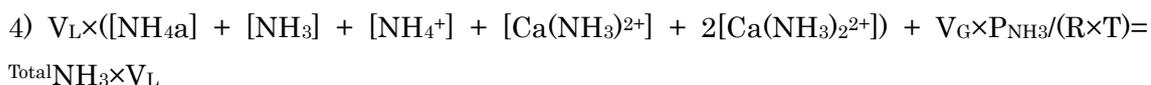
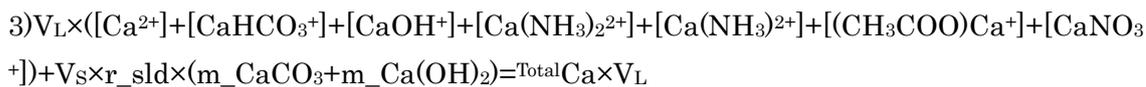
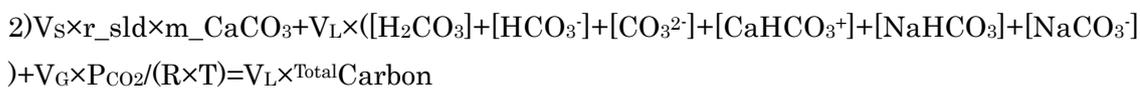
以上 33 種類の化学種を想定した。

各変数（各化学種の濃度）を求めるために記述した式は以下の 33 式である。

・イオンバランス式（1 式）



・物質収支式（8 式）



$$8) V_L \times ([NaCO_3^-] + [NaHCO_3] + [Na^+] + [NaOH] + [(CH_3COO)Na]) = TotalNa \times V_L$$

$$9) V_L \times ([HCl] + [Cl^-]) = TotalCl \times V_L$$

・ 化学平衡式 (24 式)

$$10) [H^+] [OH^-] = K_w$$

$$11) [H_2CO_3] = P_{CO_2} / Henry_{CO_2}$$

$$12) [H^+] [HCO_3^-] / [H_2CO_3] = K_{H_2CO_3}$$

$$13) [H^+] [CO_3^{2-}] / [HCO_3^-] = K_{HCO_3}$$

$$14) [CH_3COO^-] [H^+] / [CH_3COOH] = K_{CH_3COOH}$$

$$15) [H^+] [NO_3^-] / [HNO_3] = K_{HNO_3}$$

$$16) [NH_3] [H^+] / [NH_4^+] = K_{NH_3}$$

$$17) [NH_4a] = r_{sld} * K_{pNH_3} * [NH_4] * (V_s/V_L)$$

$$18) [NH_3] = P_{NH_3} / Henry_{NH_3}$$

$$19) [H^+] [Cl^-] / [HCl] = K_{HCl}$$

$$20) [CaHCO_3^+] / [Ca^{2+}] [HCO_3^-] = K_{CaHCO_3}$$

$$21) [CaOH^+] / [Ca^{2+}] [OH^-] = K_{CaOH}$$

$$22) [Ca(NH_3)_2^{2+}] [H^+] / [Ca^{2+}] [NH_4^+] = K_{CaNH_3}$$

$$23) [Ca(NH_3)_2^{2+}] [H^+]^2 / [Ca^{2+}] [NH_4^+]^2 = K_{CaNH_3_2}$$

$$24) [(CH_3COO)Ca^+] / [Ca^{2+}] [CH_3COO^-] = K_{CH_3COOCa}$$

$$25) [CaNO_3^+] / [Ca^{2+}] [NO_3^-] = K_{CaNO_3}$$

$$26) [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] = K_{sp_CaCO_3}$$

$$27) [Ca^{2+}] [OH^-]^2 = K_{sp_CaOH_2}$$

$$28) [K^+] [OH^-] / [KOH] = K_{KOH}$$

$$29) [(CH_3COO)K] / [K^+] [CH_3COO^-] = K_{CH_3COOK}$$

$$30) [Na^+] [OH^-] / [NaOH] = K_{NaOH}$$

$$31) [NaHCO_3] / [Na^+] [HCO_3^-] = K_{NaHCO_3}$$

$$32) [NaCO_3^-] / [Na^+] [CO_3^{2-}] = K_{NaCO_3}$$

$$33) [(CH_3COO)Na] / [Na^+] [CH_3COO^-] = K_{CH_3COONa}$$

この 33 元の連立方程式について、初期 Calcite を 10^{-3} kmol/kg、Poltrandite を 10^{-5} kmol/kg として計算を実施した。結果は示さないが、170 年まで計算をしたものの、pH は 12.4 で維持され、微生物分解が起こる pH まで低下せず、有機物の分解は全く起こらなかった。問題は Poltrandite の初期設定値にあることは明白であり、その量を減少させることで、pH の低下を早めることは可能であると考えられた。しかしながら、本手法の欠点は、収束値を得るための初期値の設定が極めて難しいということにあり、特に次元が大きくなればなるほど、収束が困難となった。したがって、Portlandite の初期値の感度解析をするために、その値を変更すれば、その度に収束値を得るための初期値探索が必要となった。以上の検討から、本手法は有効ではないとの結論に至った。

2)他の無機系計算モデルと埋立地シミュレータの連結

次の手段として、本研究では Geochemical Model に着目した。Geochemical Model とは土壌中で生じる様々な化学反応（吸着，平衡反応，表面錯体など）を数値的に解くものである。これまで，地下水水質の計算などにおいて多数の Geochemical Model が開発されており，世界中で広く使用されている。代表的なものとして EPA の MINTEQA2，Macaulay Institute の ORCHESTRA⁹⁾，Vanderbilt 大学の LeachXS（計算エンジンは ORCHESTRA），USGS の PHREEQC^{10,11)}などが存在する。地下水水質の計算を主たる対象としていることから，多種の鉱物種と接する液相における水質計算には優れた効力を発揮する。そこで，本研究では，こうした既存の Geochemical Model を，埋立シミュレータの無機系計算部分に連結することを試みた。

LeachXS および ORCHESTRA はオランダにおいて H.van der Sloot らが各種の廃棄物および再生材からの溶出挙動を検討するために用いているツールであり，pH 依存試験結果における液相化学種の推定，固相化学種の推定，およびカラム試験等における溶出挙動の再現等に適用されている。各種再生材のデータベースも豊富に蓄積されており，廃棄物や再生材の溶出挙動に用いるには最も実績がある。しかしながら，内部構造が公開されておらず，計算アルゴリズムも不明な点が多いという難点があった。一方 MinteqA2，PHREEQC は地質化学や地下水化学分野で多くの実績があり，広く利用されている。また，内部構造に関する詳細な情報も提供されており，改変するためのソースコードも無償で入手可能であった。加えて，ORCHESTRA は，JAVA，MINTEQA2 は Fortran，PHREEQC は C 言語で開発されている。本埋立地シミュレータは C++言語による開発であることから，PHREEQC の平衡計算部の連結が最も現実的であると思われた。

以上の理由から，本研究では，計算手法として信頼性と実績があり，開発言語も同じで且つソースコードが公開されている PHREEQC を利用することとした。但し，PHREEQC は単独で動くプログラムであり，また，内部のデータ格納手法が得意であるため，たとえソースコードが入手できても，他のプログラムへの移植が困難であると言われてきた。そのため，他のプログラムで実行した一次出力ファイルを PHREEQC の入力ファイルとして書き出し，それを PHREEQC で計算させ，PHREEQC の出力ファイルを，再度別のプログラムで読み込むといったバッチ形式の実行しか手段はないとされ（筆者ヒアリング），極めて効率の悪い計算になることが想像された。

しかし，2011年2月に USGS から PHREEQC を他のプログラムへ移植するためのモジュール IPHREEQC が開発，公開された¹²⁾。これにより，PHREEQC を他のプログラム上で動かすことがより容易になった。本研究で開発している埋立地プログラムと PHREEQC との連結イメージを図 4-7 に示す。埋立地シミュレータ側で収支計算や微生物反応の計算を行い，IPHREEQC を介して，PHREEQC に無機系の平衡計算に必要な値を渡す。PHREEQC 側で，その入力値を元に計算が実行され，計算結果が再度 IPHREEQC を介して埋立地シミュレータへ戻されるという構造である。このように IPHREEQC は埋立地プログラムと PHREEQC をつなぐ種々の関数のライブラリとなっている。

具体的な IPHREEQC の利用は次の通りである。C++のプロジェクトにおいて，IPHREEQC のスタティックライブラリをリンクさせ，IPHREEQC 内の関数を利用可能として，プロジェクトを構築する。内部での具体的な呼び出しの例を図 4-8 に示した。本例は，pH=7 の溶液が気

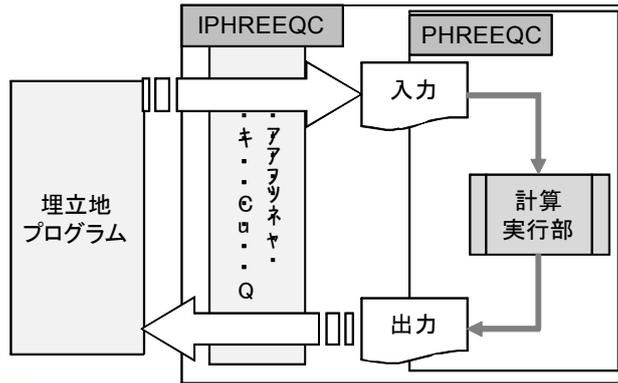
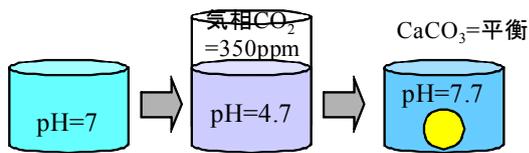


図 4-7 埋立地プログラムと PHREEQC との連結イメージ



【Phreeqcインプットファイル】

```
SOLUTION 1 (純水を設定)
END

USE Solution 1 (上記の純水を使って)
EQUILIBRIUM_PHASES 1
  CO2(g) -1.5 10 (二酸化炭素と平衡させる)
SAVE solution 1 (平衡した溶液を保存)
END

USE solution 1 (CO2平衡した溶液を使って)
EQUILIBRIUM_PHASES 2
  Calcite 0 10 (炭酸Caと平衡)
END
```

【C++でIPhreeqcを使って同じ計算をする場合】

```
#include <IPhreeqc.h>

int id; int vt[7]; double dv[7]; char sv[7][100]; char buffer[100];

int main(void){
  id = CreateIphreeqc();
  if (LoadDatabase(id, "phreeqc.dat") != 0) EHandler();
  if (RunFile(id, "ic") != 0) EHandler();
  /* Run cell 1, extract/write result */
  if (RunString(id, "RUN_CELLS; -cells; 1; END") != 0) EHandler();
  ExtractWrite(1);
  /* Advect cell 1 solution to cell 2, run cell 2, extract/write results */
  AccumulateLine(id, ConCat("SOLUTION_MODIFY 2", " "));
  AccumulateLine(id, ConCat(" -cb ", sv[0]));
  AccumulateLine(id, ConCat(" -total_h ", sv[1]));
  AccumulateLine(id, ConCat(" -total_o ", sv[2]));
  AccumulateLine(id, ConCat(" -totals ", " "));
  AccumulateLine(id, ConCat(" C ", sv[3]));
  AccumulateLine(id, ConCat(" Ca ", sv[4]));
  AccumulateLine(id, ConCat("RUN_CELLS; -cells; 2; END", " "));
  if (RunAccumulated(id) != 0) EHandler();
  ExtractWrite(2);
  /* Destroy module */
  if (DestroyIphreeqc(id) != IPQ_OK) EHandler();
  exit(EXIT_SUCCESS);
}
```

図 4-8 IPHREEQC の C++プロジェクトからの呼び出し (単純な例)

相 CO_2 と平衡し、次いで Calcite と平衡するものである。IPHREEQC のヘッダーファイルをインクルードし、ライブラリをリンクすることで、IPHREEQC 内の関数 (図 4-8 の右側のソースコードに記載されている Accumulatedline 等) により、PHREEQC に渡すべきインプットファイルと同じ内容を記述して、ファイルに書き出すことなく、プログラム上から直接 PHREEQC にデータを渡すことが可能となる。

実際に、埋立シミュレータでの IPHREEQC を呼び出す流れを図 4-9 に示した。

4.3 焼却灰中の無機元素の存在形態の設定

今回用いた PHREEQC のような計算モデルにおいては、系内における各元素の総量がわかっており、且つその化合形態 (鉱物種) が明確であるときに、平衡計算に基づいて液相濃度を決定す

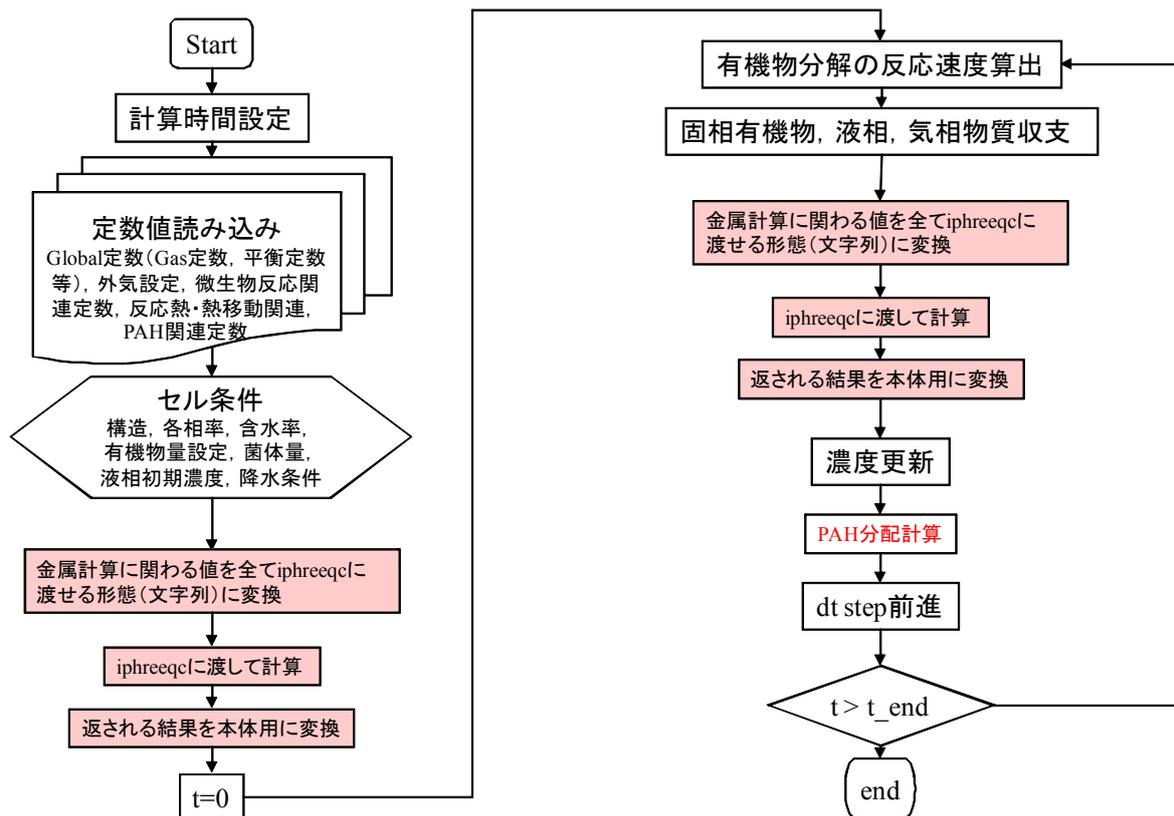


図 4-9 埋立シミュレータにおける IPHREEQC の呼び出しフロー

ることを得意とする。したがって、理想的には計算対象とする系の、反応に関与する全ての元素の総量と、固相化学種の形態とその量が判明していることが望ましい。

今回、本研究における計算対象は焼却灰とした。これは、現在我が国における埋立物の約7割が焼却灰であること、焼却灰中の重金属含有量は高く、特に有害重金属である Pb, Zn, Cu, Cd 等が2~3桁高い濃度で濃縮されていることから、埋立中の長期的なリスクを評価する上では重要な対象であると考えたからである。焼却灰中における無機元素の含有量に関する報告は数多く報告されている。また、国内外で各種の溶出試験の対象とされ、アベイラビリティ試験の結果、pH依存試験の結果も多い。すなわち、無機元素の含有量（PHREEQCでの計算に必要な系内存在量）は十分な現実性をもって設定可能である。問題は、固相における化学種の存在形態である。焼却灰中において、多くの無機元素は多様な化合形態で存在すると考えられ、現時点においてもそれら全ての形態が判明しているわけではない。XRD等の機器分析によってCa等の代表的な元素について化合形態がいくつか報告されているものの、重金属等微量有害金属については、その存在量が小さいこともあり、それらの鉱物種について明らかにしている論文や報告は非常に少ないというのが現状である。

そこで、本研究では、既往の研究で報告される金属含有量もしくはアベイラビリティ値を元に、それを系内総量として一旦 Geochemical model に与えることで平衡計算を実施し、その平衡系において沈殿する可能性のある化合物を決定した。これにより与えた系内総量は、固相化合物と液相成分へと分配される。具体的には、次の通りである。

①既往文献から焼却灰の金属含有量（もしくはアベイラビリティ値）を入手する。

- ②その値を系内総量として PHREEQC に与える。
- ③各元素について、PHREEQC のデータベース（本研究では、主に minteq.v4 を使用した）から、形成される可能性のある化合物をリストアップし、それを存在量 0 として平衡計算を実施する。
- ④計算の結果、飽和指数が 0 以上となる化合物を沈殿を形成する可能性のある化学種とし、その量を求める。初期に与えた系内総量の内、沈殿を形成しなかった量は液相中にイオンもしくは錯体として存在するとする。
- 対象とした金属は、主要成分 (K,Na,Ca,Al,Si,Fe,Mg,Mn,Cl) と重金属 (Pb,Cd,Zn) の計 12 種である。これらについて、存在を想定した固相化合物は、表 4-4 に示すとおりである。106 種の固相化学種を想定した。

表 4-4 焼却灰中に存在を仮定した固相化学種

元素	固相化学種
Al	Al(OH) ₃ , Al(OH) ₃ [Gibbsite], Al ₂ O ₃ , AlOOH[Boehmite], AlOOH[Diaspore], Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ [Kaolinite], Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ [Halloysite]
Ca	CaO, Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ [Calcite], CaCO ₃ [Aragonite], Cu(OH) ₂ , Cu ₂ (OH) ₃ NO ₃ , CaMg(CO ₃) ₂ [Dolomite], CaMg ₃ (CO ₃) ₄
Cd	Cd, CdO, CdCO ₃ , Cd(OH) ₂ , CdCl ₂ , CdCl ₂ :1H ₂ O, CdCl ₂ :2.5H ₂ O, CdOHCl
Cu	Cu, CuO, CuCO ₃ , CuCl ₂ , CuCl, Cu ₂ O, Cu ₂ (OH) ₃ Cl, Cu ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂ , Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ , CuFe ₂ O ₄ , CuFeO ₂
Fe	Fe(OH) ₂ , Fe(OH) ₃ , Fe ₂ O ₃ [Hematite], Fe ₂ O ₃ [Maghemite], Fe ₃ O ₄ , FeCO ₃ , FeOOH, Fe(OH) ₂ :7Cl ₃ , Fe ₃ (OH) ₈ , FeOOH, Fe ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ , FeAl ₂ O ₄ , Fe ₂ MgO ₄
Mg	MgO, MgCO ₃ , Mg(OH) ₂ , Mg(OH) ₂ [Brucite], MgCO ₃ :Mg(OH) ₂ :3H ₂ O, Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ , Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ :4H ₂ O, MgCO ₃ :3H ₂ O, Mg ₂ Si ₃ O _{7.5} OH:3H ₂ O, MgAl ₂ O ₄
Mn	MnO ₂ [Birnessite], MnO ₂ [Nsutite], MnO ₂ [Pyrolusite], Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄ , Mn(OH) ₂ , MnCO ₃ , MnOOH, MnCl ₂ :4H ₂ O
Na	NaCl, Na ₂ CO ₃ :10H ₂ O, Na ₂ CO ₃ :H ₂ O
Pb	Pb, PbCO ₃ , PbO[Litharge], PbO[Massicot], PbO ₂ , Pb ₃ O ₄ , Pb ₂ O ₃ , Pb ₂ OCO ₃ , Pb ₃ O ₂ CO ₃ , Pb(OH) ₂ , PbCl ₂ , PbCl ₂ :PbCO ₃ , Pb ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂ , PbOHCl, Pb ₂ (OH) ₃ Cl, Pb ₂ O(OH) ₂ , PbO:0.33H ₂ O, Pb ₁₀ (OH) ₆ O(CO ₃) ₆
Si	SiO ₂ , SiO ₂ [Quartz], SiO ₂ [Cristobalite], SiO ₂ [Chalcedony]
Zn	Zn, ZnO, ZnO[Zincite], Zn(OH) ₂ , ZnCO ₃ , Zn(NO ₃) ₂ :6H ₂ O, Zn ₂ (OH) ₃ Cl, Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂ , ZnCl ₂ , ZnCO ₃ :1H ₂ O

これらについて、平衡計算を実施した結果、焼却灰中に初期に存在する固相化学種として決定された化合物は、表 4-5 の通りである。

表 4-5 平衡計算から決定された焼却灰中の初期存在化学種

鉱物	化学式	反応式
Calcite	CaCO ₃	CaCO ₃ = Ca ⁺² + CO ₃ ⁻²
Portlandite	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂ + 2H ⁺ = Ca ⁺² + 2H ₂ O
Pb(OH) ₂	Pb(OH) ₂	Pb(OH) ₂ + 2H ⁺ = Pb ⁺² + 2H ₂ O
Magnetite	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ + 8H ⁺ = 2Fe ⁺³ + Fe ⁺² + 4H ₂ O
Hematite	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + 6H ⁺ = 2Fe ⁺³ + 3H ₂ O
Cuprousferrite	CuFeO ₂	CuFeO ₂ + 4H ⁺ = Cu ⁺ + Fe ⁺³ + 2H ₂ O
Pyrochroite	Mn(OH) ₂	Mn(OH) ₂ + 2H ⁺ = Mn ⁺² + 2H ₂ O
Hausmannite	Mn ₃ O ₄	Mn ₃ O ₄ + 8H ⁺ + 2e ⁻ = 3Mn ⁺² + 4H ₂ O
Rhodochrosite	MnCO ₃	MnCO ₃ = Mn ⁺² + CO ₃ ⁻²
Cd(OH) ₂	Cd(OH) ₂	Cd(OH) ₂ + 2H ⁺ = Cd ⁺² + 2H ₂ O
Otavite	CdCO ₃	CdCO ₃ = Cd ⁺² + CO ₃ ⁻²
Quartz	SiO ₂	SiO ₂ + 2H ₂ O = H ₄ SiO ₄
Chrysotile	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ + 6H ⁺ = 3Mg ⁺² + 2H ₄ SiO ₄ + H ₂ O
Dolomite(ordered)	CaMg(CO ₃) ₂	CaMg(CO ₃) ₂ = Ca ⁺² + Mg ⁺² + 2CO ₃ ⁻²
ZnO(active)	ZnO	ZnO + 2H ⁺ = Zn ⁺² + H ₂ O
Diaspore	AlOOH	AlOOH + 3H ⁺ = Al ⁺³ + 2H ₂ O
Cuprousferrite	CuFeO ₂	CuFeO ₂ + 4H ⁺ = Cu ⁺ + Fe ⁺³ + 2H ₂ O

表 4-5 に示すとおり，各元素で概ね 1 種の化学種が得られた．これらの存在量は，初期に与える系内存在量に依存する．そのため，各計算の実行時に上記計算を常に実行するようにした．

4.4 計算条件

今回の計算で設定した計算条件の概略を図4-10に示す。無機元素の存在量についてはシナリオを2パターン設定したため、以降で詳細に説明する。

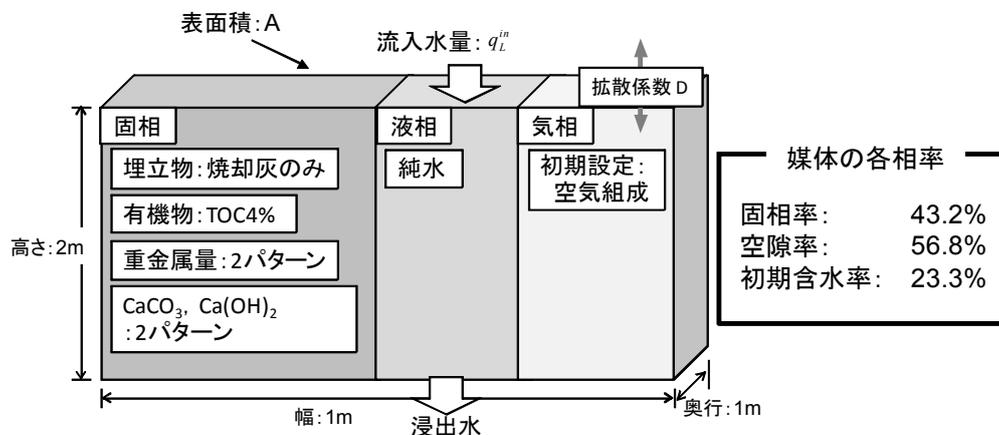


図4-10 セル中に組み込む初期情報と媒体の各相率

セルの形状は幅1m、奥行1m、高さ2mの1個のコンパートメントモデルとし、各相率は既往の報告を元に、図に示す通り、固相43%、空隙率57%、初期含水率23%とした。

初期設定の気相ガス構成を表4-6に示す。初期の気相構成は大気と同じとし、移流・拡散により侵入する外部のガス組成も大気と同じとした。

表4-6 気相内のガス成分の初期値

変数	説明	初期値	備考
P_{O_2}	酸素分圧	0.2100×101325 [Pa]	外気
P_{N_2}	窒素(不活性成分も含む)	0.7897×101325 [Pa]	外気
P_{CH_4}	メタンガス分圧	0 [Pa]	外気
P_{CO_2}	炭酸ガス分圧	0.0003×101325 [Pa]	外気
P_{H_2}	水素分圧	0 [Pa]	外気
P_{H_2O}	水蒸気圧	0.0166×101325 [Pa]	大気温度15度の飽和蒸気圧
P_{NH_3}	アンモニア分圧	0 [Pa]	外気

表4-7 セル内の初期有機物量と菌体量設定値

有機物量

変数	説明	初期値	備考
S_{ORG}	易分解性有機物	18.31 [kg/m ³]	CHaObNcにおいて, a=0.92, b=0.35,
S_{CEL}	難分解性有機物	15.67 [kg/m ³]	
S_{NON}	非分解性有機物	0 [kg/m ³]	設定しない
S_{INO}	無機物	635.62 [kg/m ³]	固相中の有機物以外の物質を無機物と仮

微生物量

変数	説明	初期値	備考
X_{MT}	酢酸からのメタン生成菌	$0.001Y_{MT} \cdot r_{1,acid} \cdot S_{ORG}$ [kg/m ³]	Yは菌体収率, $r_{1,acid}$ は酸発酵の酢酸収率
X_{MT2}	水素と炭酸ガスからのメタン生成菌	$0.001Y_{MT2} \cdot r_{1,acid} \cdot S_{ORG}$ [kg/m ³]	Yは菌体収率, $r_{1,acid}$ は酸発酵の酢酸収率
X_{OA}	易分解性有機物の好気性分解菌	$0.1Y_{OA} \cdot S_{ORG}$ [kg/m ³]	Yは菌体収率
X_{OS}	易分解性有機物の酸発酵菌	$0.1Y_{OS} \cdot S_{ORG}$ [kg/m ³]	Yは菌体収率
X_{NA}	難分解有機物の好気性分解菌	$0.001Y_{NA} \cdot S_{ORG}$ [kg/m ³]	Yは菌体収率
X_{NK}	難分解有機物の嫌気性加水分解菌	$0.01Y_{NK} \cdot S_{ORG}$ [kg/m ³]	Yは菌体収率

セル内の初期有機物量と微生物濃度を表 4-7 に示す。焼却灰中の有機物量は、焼却灰に関する実測値¹³⁾に基づいて設定した。易分解性と難分解性の区分は、溶出試験における E260 吸光度による区分がそのまま固相に適用可能と判断して、易分解性有機物を 60%、難分解性有機物 40%とした。なお、非分解性の有機物は設定せず、易・難分解性有機物以外の固相は全て無機物量とした。

セル外の環境条件を表 4-8 に示す。流入水量は日本の年平均降水量を用い、蒸発散を考慮した降水量を日数で除することにより算出した。外気は大気圧とし、セル内全圧は瞬時に大気圧と平衡に達するとした。すなわち、セル内で発生したガスはこの平衡を保つために直ちに排出され、ガスが消費された場合には、直ちに外気から大気が侵入するとした。

表 4-8 セル外の環境条件

変数	説明	初期値	備考
q_L^{in}	流入水量[mm/d]	2.2 [mm/day]	定常としている
V	セル容積[m ³]	2 [m ³]	
T	セル内温度[K]	288 [K]	
D	拡散係数[m ² /day]	0.00002 [m ² /day]	
P_T	セル内全圧[Pa]	101325 [Pa]	大気圧で一定とした。つまり発生したガスは直ちに排出され、セル内でガスが消費され負圧になれば大気を吸い込むとした

無機元素の設定については、次の通りとした。これまでの研究から、焼却灰は、初期に Poltrandite によって pH は 12 前後程度を示し¹⁴⁾、中性化の進行に伴い pH=8 前後にまで低下する。したがって、焼却灰層のシミュレーションにおいては、まず、この推移を再現できることが必要となる。この変化を支配するのは、当然カルシウムの存在形態に関する設定である。一方、pH の決定は、系内（特に液層内）に存在するイオンのバランスにも強く影響を受ける。そのため、易溶出性のアルカリ金属が多いと、陽イオンが増加し、電荷バランスを保つために水酸化物イオンが必要となり、pH は高くなる。そのため、本研究では、計算結果が既往の焼却灰に関する知見と合致する結果となるよう、パラメータをチューニングを行い、妥当なパラメータ値を設定した。本稿では代表的な 2 シナリオについて説明する。

なお、Calcite と Portlandite については、固相内存在量についての報告が存在するため Ca についてのみ鉱物種として与え、それ以外は前節で示した系内総量から固相鉱物を推定する手法を採用した。

(1) シナリオ 1

本シナリオにおいては、全含有量を溶出可能な全量と仮定した。設定した金属・重金属量、並びに鉱物量を表 4-9 に示す。Ca 以外の金属類に関しては既往の文献¹⁵⁾で報告される全含有量を系内存在量として与え、Calcite と Portlandite については、Wei ら¹⁶⁾の報告値を用いた。なお、Cl については含有量としてのデータが存在しなかったため溶出試験の値を用いた。

(2) シナリオ 2

本シナリオでは、アベイラビリティ値を溶出可能な全量とした。アベイラビリティ試験は、考える最も過酷な環境での対象物からの溶出が可能な最大量であると認識されている。本質的に、固相に含まれる各種元素の含有量の内、溶出に関与すると考えられうるのは、このアベイラビリ

ティによって決定される量であり、本試験でさえも溶出してこない固相内の元素は極めて堅牢な固体マトリクス内に包含されているか、難溶性であると考えられ、溶出には関与しないとみなせる。

本シナリオで設定した金属・重金属量、並びに鉱物量を表 4-9 に示した。金属・重金属量に関するデータはアベイラビリティ試験より得られた値を設定し、Calcite, Portlandite は焼却灰中にそれぞれ 10%, 1%を含有しているという報告¹⁷⁾に基づいて設定した。

表 4-9 各シナリオで用いた金属量・塩化物量・鉱物量

シナリオ1		シナリオ2	
設定値		設定値	
元素	系内存在量 [kmol/kg-solid]	元素	系内存在量 [kmol/kg-solid]
Si	3.1E-03	Si	4.1E-05
Fe	8.1E-04	Fe	1.5E-05
Al	8.8E-04	Al	1.4E-05
Na	4.8E-04	Na	2.8E-05
K	1.5E-04	K	1.7E-05
Mg	2.0E-04	Mg	1.7E-05
Cu	2.2E-05	Cu	2.1E-06
Zn	2.0E-05	Zn	3.8E-06
Mn	1.0E-05	Mn	1.1E-06
Pb	1.5E-06	Pb	5.8E-08
Cd	2.2E-08	Cd	3.7E-09
塩化物量		塩化物量	
元素	量 [kmol/m ³ -water]	元素	量 [kmol/m ³ -water]
Cl	8.0E-02	Cl	8.0E-02
鉱物量		鉱物量	
鉱物名	量 [kmol/kg-solid]	鉱物名	量 [kmol/kg-solid]
Calcite	5.3E-04	Calcite	4.2E-04
Portlandite	5.4E-04	Portlandite	5.7E-05

4.5 計算結果と考察

1)シナリオ1

シナリオ1で与えた計算条件による計算結果の内、pH と液層内のアルカリ、塩類の挙動、及び固相中の Portlandite と Calcite の推移を図 4-11 に示す。20 年までで Na, K の易溶性アルカリイオンと塩素イオンの成分は洗い出されほぼ消失したが、pH は 12.9 のまま計算期間の 100 年間維持された。そのため、微生物の増殖は起こらず、有機物の分解は全く起こらなかった。カルシウムの鉱物では、Calcite (CaCO₃)はほとんど溶解せず、初期設定値のまま推移した。一方、Portlandite (Ca(OH)₂)は徐々に溶解し、100 年後に初期値の約 1/4 まで減少した。Portlandite が残存していることが高い pH が続く原因となっている。pH=12.4 は Portlandite 支配による平衡 pH である。通常、中性化は 10~20 年程度で、内部の有機物分解あるいは外部からの侵入による二酸化炭素によって進行するとされているが、本シナリオでは外部から二酸化炭素の侵入は極めて少なく中性化は進行しなかった。二酸化炭素の侵入量を上げるために拡散係数を変化させた計算も試みたが、現実的でない拡散係数にしなければ、二酸化炭素の侵入は起こらなかった。

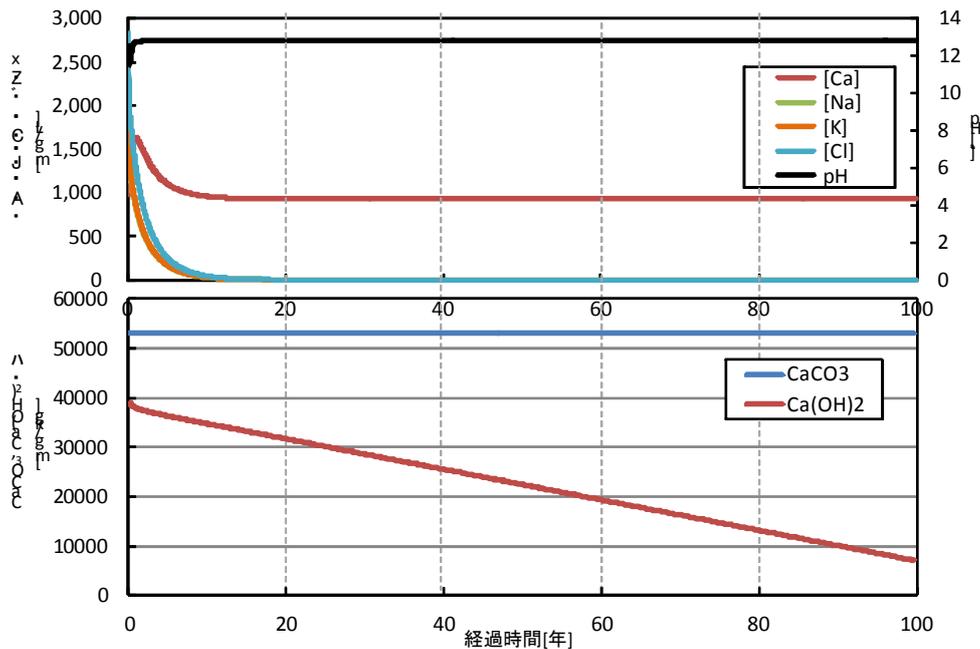


図 4-11 シナリオ 1 の計算結果

2)シナリオ 2

本シナリオにおける埋立層内の主要成分の変化を図 4-12 に示す。今回採用している計算方法(初期に系内総量を与え、平衡計算から固相化学種を決定する方法)では、Na, K などは溶解度が高いために沈澱を形成することなく、初期において全て液相に存在していた。図の最上段に示すとおり、Portlandite の溶解とアルカリ成分の洗い出しが起き、pH はゆるやかに低下する(0~20 年)。この期間の長さは、Portlandite の存在量に依存するが、本設定では、約 20 年であった。その後、pH の低下により微生物活動が活発化すると、酸発酵により易分解性有機物が分解し、酢酸が生成される。同時に大量の CO₂ も発生し、CO₂ は気相、液相それぞれに分配される。この酸発酵期は 20 年を越えた時点で急激に進行し、易分解性有機物は消失した。次に生成した酢酸をメタン発酵菌が消費して CH₄ に転換する。その後、難分解性有機物の緩やかな分解と増殖菌体の分解により発生した CO₂ と CH₄ は時間とともに外部へ放出された。

本計算条件での固相化学種の変化を図 4-13 に示す。Ca, Zn, Pb は初期に酸化物、もしくは水酸化物の形態で固相中に存在していたが、pH が低下する 20 年を境に炭酸塩に変化した。こうした変化は、焼却灰層において実際に確認されている酸化物→水酸化物→炭酸塩という変化に一致する¹⁸⁾。主要構成成分の一つである Fe は Fe₂O₃ から Fe₃O₄ へと変化した。有害重金属として重要な Cd, Zn については、初期に探索された固相化学種はそれぞれ Cd(OH)₂, ZnO であったが、非常に早い段階で溶解し、系内から消失した。Al は AlOOH の形態のみをとり、沈澱を形成した状態が維持されていた。

金属類の溶出濃度の結果を図 4-14 に示す。塩類である Cl, K, Na は、洗い出しにより直線的に濃度が減少している。初期からそのほぼ全量が液相に存在するため、当然の結果である。一方、重金属についてはそれぞれの金属で濃度の変動パターンは異なるが、20 年頃に起こる酸発酵時に急激な濃度上昇をしているものが多い。これは、pH が 6 以下となり多くの金属沈殿の溶解度が上昇するためである。但し、現時点では、いくつかの金属が排水基準をはるかに上回る濃度となっ

ており、非現実的な結果となっている。これは、本計算が現段階で溶解沈殿平衡のみを扱っており、吸着等を考慮していないためである。そのため、各元素の詳細な挙動については未だチューニングが必要であるが、埋立層内での有機物分解挙動と併せて無機系の元素の挙動も再現することに成功したと言える。今後は、溶解沈殿平衡と同様に重要であるとされる鉄酸化物や粘土鉱物表面への吸着、イオン交換、腐植物質との錯体形成を考慮している必要があるが、PHREEQC はこれらの現象に対応していることから、本モデルとしては、今後、こうした諸々の計算に必要な情報を、埋立シミュレーターから IPHREEQC へ引き渡すことで容易に実現可能であるといえる。

4.6 まとめ

地球化学モデル PHREEQC のライブラリ iPhreeqc を埋立シミュレーターに連結することで、重金属の長期動態に計算可能とするモデルに高度化することに成功した。焼却灰層を対象とした検討から、埋立層内の重金属等の形態変化が、層内の有機物分解の期間に発生する CO₂ により酸化物態もしくは水酸化物態から炭酸塩態へと変化してゆく過程を再現することが確認され、より一般的で信頼性のある埋立層内での重金属の長期予測を実現することに成功した。より精緻な濃度表現のためには、鉄酸化物や粘土鉱物表面への吸着、イオン交換、腐植物質との錯体形成を考慮している必要があるが、PHREEQC はこれらの現象に対応していることから、本モデルとしては、今後、こうした諸々の計算に必要な情報を、埋立シミュレーターから IPHREEQC へ引き渡すことで容易に実現可能であるといえる。

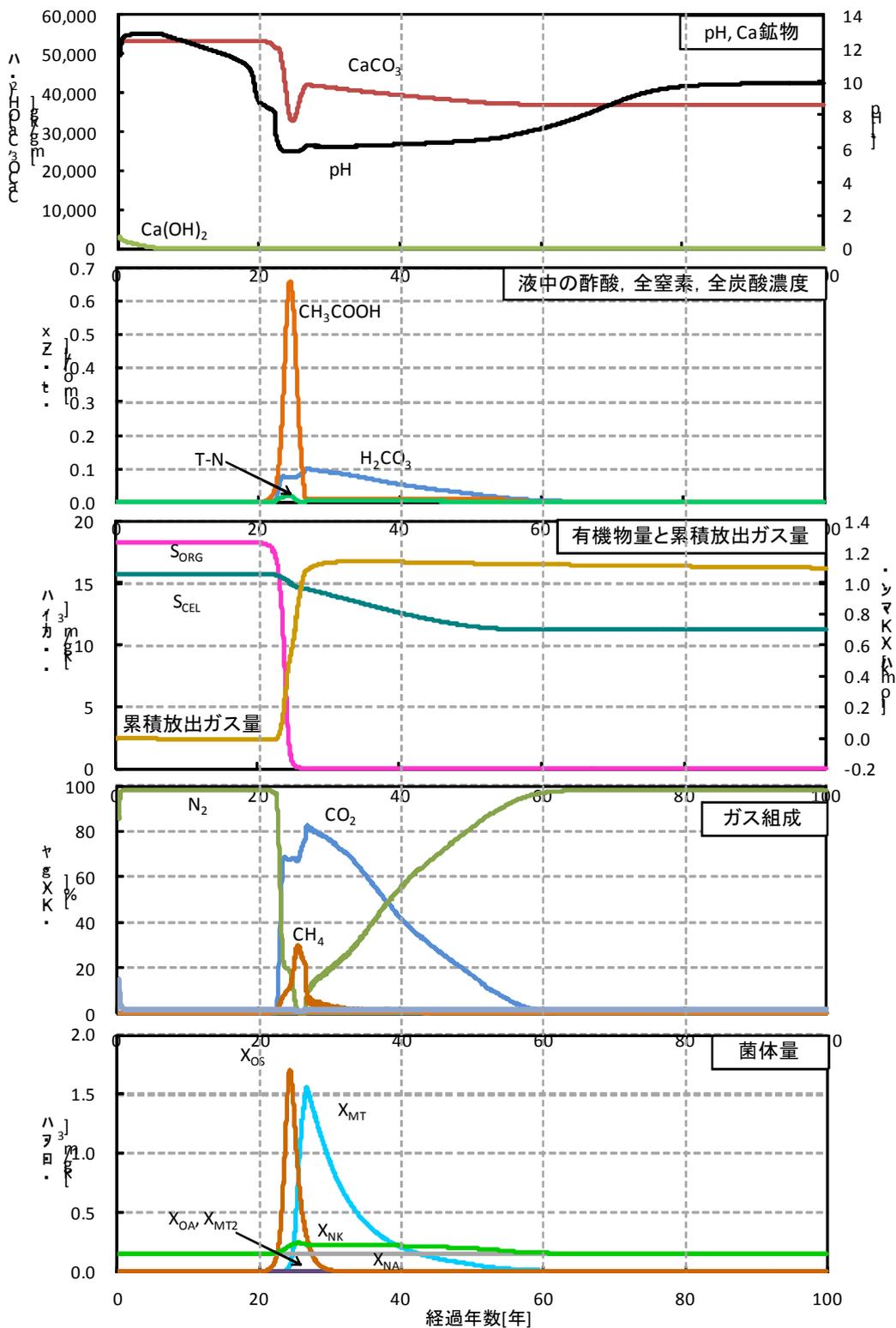


図 4-12 シナリオ 2 における埋立層内の主要成分の変化

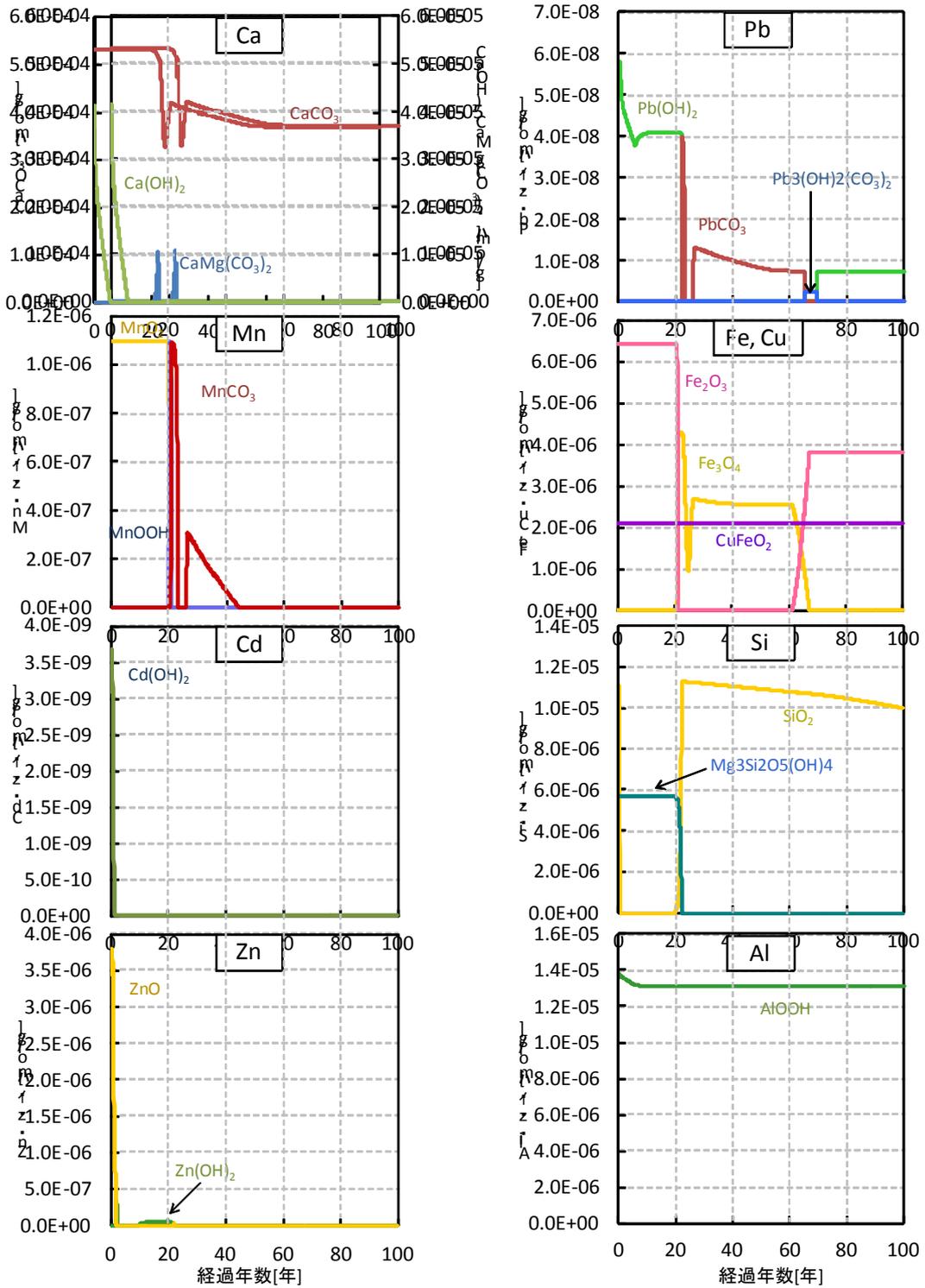


図 4-13 シナリオ 2 における固相化学種の変化

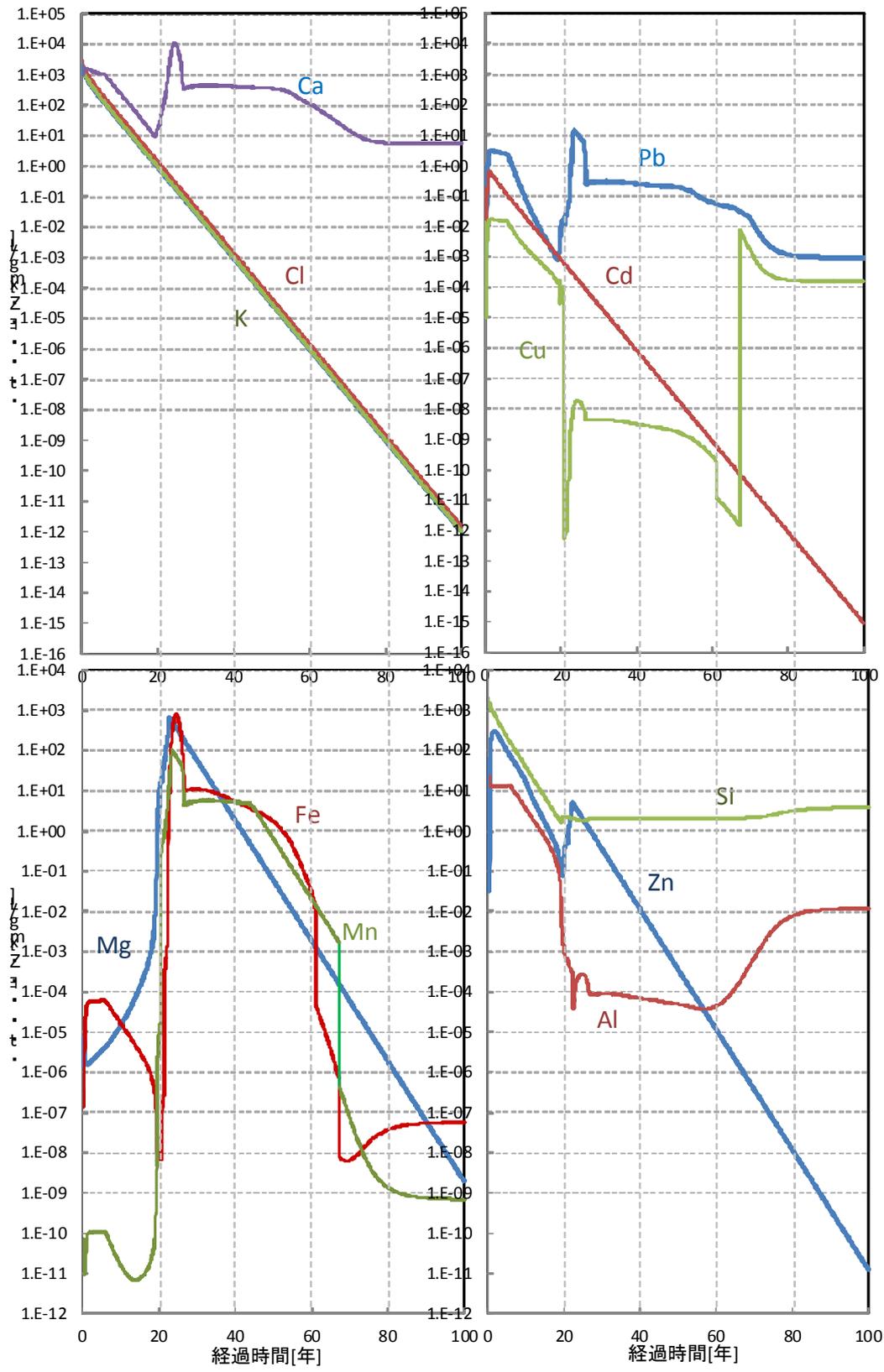


図 4-14 シナリオ 2 における液相内の重金属濃度の変化

参考文献

- 1) M. El-Fadel, A. N. Findikakis and J. O. Leckie: Numerical Modeling of generation and transport of Gas and Heat in Landfills I. MODEL FORMULATION, Waste Management & Research, 14(5), 483-504, 1996.
- 2) J.R. McDOUGALL AND I.C. PYRAH: MOISTURE EFFECTS IN A BIODEGRADATION MODEL FOR WASTE REFUSE, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy, 4-8, 1999.
- 3) Jim White, John Robinson, Qingchao Ren: Landfill Process Modelling Workshop Modelling the biochemical degradation of solid waste in landfills, Waste Management, 24, 227-240, 2004.
- 4) A. Haarstrick, N. Mora-Naranjo, J. Meima, and D.C. Hempel: Modeling Anaerobic Degradation in Municipal Landfills, ENVIRON. ENG. SCI., 21(4), 471-484, 2004.
- 5) Curtis M. Oldenburg, Sharon E. Borglin, and Terry C. Hazen: Multiphase Modeling of Flow, Transport, and Biodegradation in a Mesoscale Landfill Bioreactor, Earth Sciences Division Lawrence Berkeley National Laboratory Berkeley, CA 94720 February 1, 2002.
- 6) D.S. Kosson, H.A. van der Sloot, F. Sanchez, and A.C. Garrabrants: An Integrated Framework for Evaluating Leaching in Waste Management and Utilization of Secondary Materials, ENVIRON. ENG. SCI. 19(3), 159-203, 2002.
- 7) Bradley S. Crannell, T. Taylor Eighmy, James E. Krzanowski, J. Dykstra Eusden Jr., Elisabeth L. Shaw, Carl A. Francis: Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate, Waste Management, 20, 135-148, 2000.
- 8) Snag-Yul Kim, Yasumasa Tojo, Toshihiko Matsuto: Compartment model of aerobic and anaerobic biodegradation in a municipal solid waste landfill, Waste Management & Research, 25, 524-537, 2007.
- 9) JOHANNES C. L. MEEUSSEN_ORCHESTRA: An Object-Oriented Framework for Implementing Chemical Equilibrium Models, Environ. Sci. Technol., 37, 1175-1182, 2003.
- 10) PHREEQC (Version 2)--A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations, PHREEQC PDF Documentation, <ftp://brrftp.cr.usgs.gov/pub/dlpark/geochem/unix/phreeqc/manual.pdf>, (参照 2011-10-27)
- 11) USGS: PHREEQC (Version 2)--A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations, http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/ (参照 2011-10-27)
- 12) Acott R. Charlton, David L. Parkhurst: Modules based on the geochemical model PHREEQC for use in scripting and programming languages, Computers & Geosciences, 37(10), 1653-1663 (2011)
- 13) 佐藤昌宏 都市ごみ埋立地における多環芳香族炭化水素の挙動・分解と長期的放出予測に関する研究, 北海道大学博士論文, 2012.
- 14) JEANNET A. MEIMA, ROBN. J. COMANS, Geochemical Modeling of Weathering Reactions in Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash, Environ. Sci. Technol., 31, 1269-1276, 1997.
- 15) ANN-MARIE FALLMAN: Performance and Design of the Availability Test for Measurement of Potentially Leachable Amounts from Waste Materials Environ. Sci. Technol., 31, 735-744, 1997.
- 16) Yunmei WEI, Takayuki SHIMAOK and Fumitake TAKAHASHI_CO2 sequestration capacity based on

mineralogical composition of MSWI bottom ash and reactivity of each Ca-containing minerals, 環境工学研究論文集, 6, 407-414, 2009.

17) David Dabo, Rabia Badreddine, Laurent De Windt, Ivan Drouadaine: Ten-year chemical evolution of leachate and municipal solid waste incineration bottom ash used in a test road site, J. Hazard. Mater_172, 904–913, 2009.

18) 田中伸壽：環境安全な廃棄物埋立処分場の建設と管理, p139(2000), 技報堂出版

第5章：閉鎖後の形質変更が埋立層内のガス流動や安定化に与える影響

分担研究者 東條 安匡（北海道大学）

5.1 はじめに

本研究の目的の一つは、埋立が完了した後の埋立廃棄物中に存在する各種物質の長期的な変化をシミュレーションによって捉えることであった。その中で、跡地の形質変更といった層内の攪乱が埋立層に与える影響についても重要な検討事項であった。前記したとおり、開発してきた埋立シミュレータは、1セルのボックスモデルである（すなわち、埋立層内を一部切り出した直方体の部分と見なせる）。したがって、形質変更のような攪乱には、長期の時間軸上で外部条件を急激に変化させるといったシナリオの設定で対応することができる。それは例えば50年後にセルの外気組成が急激に変化するか、浸入水量が急激に変化するということである。しかしながら、こうしたシナリオは無限に想定され、現実的なシナリオ設定を行うためには、実際の埋立地の構造により近い3次元もしくは2次元の場を対象にして、埋立層の攪乱が層内雰囲気や流動場に与える影響を十分に検討しておく必要がある。そこで、本研究では、閉鎖された埋立地において、鉛直掘削や水平方向の層特性の変化が埋立層の攪乱であるとし、それが層内のガス流動、温度場、有機物分解に与える影響について検討することとした。具体的には、汎用有限要素法ソフトウェア(COMSOL Multiphysics)を用い、埋立地のガス流動を中心に、熱移動、有機物分解等の諸現象を定式化し、埋立層の一部が鉛直方向に掘削された場合等の攪乱が層内に与える影響を考察した。

5.2 埋立層内のガス移動に用いる式の妥当性検証

廃棄物や覆土等の多孔質媒体中のガス移動には、気体の全圧の差によって生ずる「移流」と各組成のガスの濃度勾配によって生じる「拡散」に大別される。埋立地においてのガスの移動現象の変化は廃棄物の分解反応に伴って起こる。すなわち、各組成のガスの増減により濃度勾配が生じることはガス拡散の駆動力となり、ガス圧が増減することは移流の駆動力となる。さらに分解反応に伴って発生する熱は熱対流による移流を引き起こす。したがって、掘削等により埋立層内が攪乱された場合には、層内雰囲気の変化、有機物分解の生起、温度場の変化等が生じ熱対流がガス流れに大きな影響を与えるとされる。そのため、本研究で対称とするような場では、熱対流はガス流れに大きく影響すると考え、この熱対流の表現に用いる式の妥当性を検証した。

検証は、まず熱によって起こる移流（熱対流）を測定する室内実験を行い、それをシミュレーションで再現できるかを確認することで行った。

1) ガス流れに適応される熱対流の式

熱対流の表現には、ダルシー式、連続の式、熱収支の式、状態方程式の4式を使用した。

廃棄物層は粒子（多孔質媒体）と空隙で構成される多孔体と見なせるため、移流の式は下記のダルシーの式で表すことができる。

$$\mathbf{u} = -\frac{\kappa}{\eta} (\nabla p + \rho_l \mathbf{g} \nabla D) \quad (5-1)$$

ここで κ は比透気係数 [m^2], η は粘性係数 [$\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$], p は圧力 [$\text{Pa}=\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s}^2)$], ρ_L はガスの密度 [kg/m^3], g は重力加速度 [m/s^2], ∇ は d/dz , D は高さ [m] を表す. $\rho_L g \nabla D$ の項は重さに起因する項で, 地中でのガス移動などでは省略されることも多いが, 本研究では熱による密度変化から引き起こされる熱対流を主にこの項で表現する.

また気体の保存則として下記の連続の式を用いる.

$$\frac{\partial \rho_L \theta}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_L \cdot \mathbf{u}) = R \quad (5-2)$$

ここで ρ_L は気体の密度, θ は空隙率 [-], R は生成消費項 [$\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{s})$] である. 本研究では θ は時間変化しないとしているため偏微分の外に出すことができる. \mathbf{u} にダルシー式の \mathbf{u} を代入すると次のような式となる.

$$\theta \frac{\partial \rho_L}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\rho_L \cdot \left\{ -\frac{\kappa}{\eta} (\nabla p + \rho_L g \nabla D) \right\} \right] = R \quad (5-3)$$

ここで気体の密度 ρ_L は, 気体の状態方程式より算出されるため, 式(5-3)は温度に依存するガスの収支式となる.

温度を計算する熱収支の式は以下のとおりである.

$$C_{eq} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (K_{eq} \nabla T - C_L \mathbf{u} T) + Q \quad (5-4)$$

ここで T は温度 [K], t は時間 [s] を表す. C_{eq} は流体と多孔質媒体の双方を考慮した体積比熱 [$\text{J}/\text{m}^3/\text{K}$] を表し K_{eq} は流体と多孔質媒体の双方を考慮した熱伝導率 (有効熱伝導率) [$\text{J}/\text{m}^3/\text{K}$] である. Q は体積あたりの発熱速度 [$\text{J}/\text{m}^3/\text{s}=\text{W}/\text{m}^3$] である. C_{eq} は, 流体の比熱 C_{PL} [$\text{J}/\text{kg}/\text{K}$] と多孔質媒体の比熱 C_{PP} [$\text{J}/\text{kg}/\text{K}$] から次のように表すことができる. ここで ρ_p は多孔質媒体の密度 (真密度) [kg/m^3] である.

$$C_{eq} = \theta C_{PL} \cdot \rho_L + (1-\theta) C_{PP} \cdot \rho_p \quad (5-5)$$

また K_{eq} は流体の熱伝導率 K_L と多孔質媒体の熱伝導率 K_p を用いて次のように表すことができる.

$$K_{eq} = K_L^\theta K_p^{1-\theta} \quad (5-6)$$

以上のように, 本研究では埋立シミュレーター¹⁾と同様に, 体積比熱は流体と粒子の相加平均, 熱伝導率は相乗平均を用いた.

式(5-4)で算出した温度を, 気体の状態方程式に代入することにより, ガス密度 ρ_L を計算する.

$$\rho_L = \frac{p \cdot M_{mix}}{T \cdot Rg} \quad (5-7)$$

ここで M_{mix} は流体のモル質量 [kg/mol], Rg は気体定数 [$\text{Pa}/\text{m}^3/\text{K}/\text{mol}$] を表す.

式(5-3), 式(5-4), 式(5-7)を連成をすることで, 温度変化が密度変化となり, それが速度変化の駆動力となる熱対流の表現を行う (図 5-1).

連続の式+ダルシー式

熱収支式

$$\theta \frac{\partial \rho_L}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\rho_L \cdot \left\{ -\frac{\kappa}{\eta} (\nabla p + \rho_L \mathbf{g} \nabla D) \right\} \right] = R$$

ダルシー式の \mathbf{u}

$$C_{eq} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (K_{eq} \nabla T - C_L \mathbf{u} T) + Q$$

状態方程式

 $\rho_L = \frac{p \cdot M_{mix}}{T \cdot R_g}$

図 5-1 熱対流の表現するうえでの 3 式の連成関係

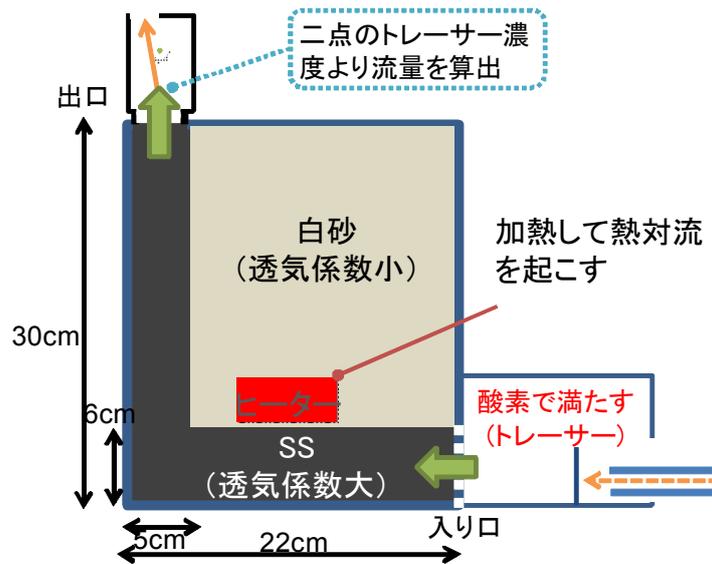


図 5-2 実験概要図

2) 室内実験

本実験は、実際に多孔体中での熱対流を生じさせ、前記した数値計算の妥当性を検証するために実施した。

実験装置を図 5-2 に示す。実験装置の大きさは高さ×横幅×奥行き=30×30×5cm で、素材はアクリル板によって組み立てられている。手前側にガスサンプリングポートを 5cm（一番左は 8cm）おきに設け、裏側には温度測定のためのポートを同じく 5cm（一番左は 8cm）おきに設けた。

以下に示す多孔体の試料を実験装置の充填に使用した。

- a) ASCON 社製スチールショット SS-240（以下 SS とする）。
- b) 砂（白砂と標記する）

両充填試料について、真密度[kg/m^3]・空隙率[-]・比透気係数[m^2]を測定した（表 5-1）。

以下に実験方法を示す。

- ① 実験装置に高さ 6cm 地点までスチールショ

表 5-1 充填試料の基本特性値

	比透気係数 [m^2]	真密度 [kg/m^3]	空隙率 [-]
白砂	4.47E-10	2604	0.4236
スチールショット	8.15E-09	7401	0.402

ットを充填した。

- ② 10cm×4cm のリボンヒーターを，温度制御ができるように熱電対と接触させた状態で，縦にして装置の内部に入れた。
- ③ 装置の左から 5cm の部分に仕切りを設けながら，白砂と SS を同時に入れていき，上まで満たした後，仕切りを抜いた。
- ④ 蓋をして，装置のガス出口部に流量測定のために，ガスサンプリングポートを設けたポリ瓶を接続した。
- ⑤ ラバーヒーターのスイッチを入れ，ヒーター表面温度が 110℃になるように温度の制御をしながら，定常状態になるまで 2 日間維持した。
- ⑥ タイマーをスタートさせると同時にトレーサーである酸素を 10mL/秒で装置内部に圧力を与えないように流入させた。
- ⑦ 約 3 分ごとに，装置からポリ瓶に入る酸素濃度 C_{in} と，ポリ瓶内の酸素濃度 C を分析した。ガス分析ははガスクロマトグラフィー（HITACHI GAS CHROMATO GRAPH TYPE164-5057）を用いて行った。
- ⑧ C_{in} と C が定常になったとら酸素を止め，裏面の温度測定ポートより温度計を差し込み各ポートの温度を測定した。

C_{in} と C の測定データより出口流量すなわち熱対流による流量を算出した。この流量算出法について以下に述べる。

接続したポリ瓶に主眼を置き，ポリ瓶に流入，ポリ瓶から流出する酸素を，移流と拡散を別に考えて表すと **図 5-3** のようになる。このポリ瓶内で，次のような，移流と拡散に双方よる物質移動を考慮した酸素の収支式を考える。

$$\frac{dC}{dt} = \frac{q}{V}(C_{in} - C) + D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (5-8)$$

ここで V はポリ瓶体積[m³]， q は移流（熱対流）による流量[m³/min]， D は酸素の拡散係数[m²/min]を表す。移流の部分ではポリ瓶内を完全混合と考え， $C_{out}=C$ としている。

この式において拡散項の部分を一方向の 1 次元で考えると式は次のように表すことができる。

$$\frac{dC}{dt} = \frac{q}{V}(C_{in} - C) + D \left(A \frac{C_{in} - C}{L_1^2} - B \frac{C - C_{air}}{L_2^2} \right) \quad (5-9)$$

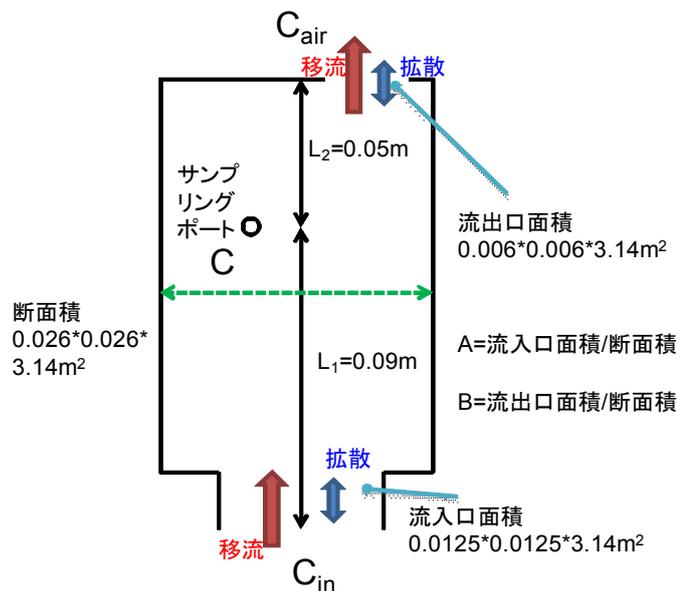


図 5-3 ポリ瓶内の酸素収支

ここでの A, B, L_1, L_2 は上の **図 5-3** に対応する。

この式を変形して

$$\frac{dC}{dt} + \left(\frac{q}{V} + D \frac{A}{L_1^2} + D \frac{B}{L_2^2} \right) C = \left(\frac{q}{V} + D \frac{A}{L_1^2} \right) C_{in} + D \frac{B}{L_2^2} C_{air} \quad (5-10)$$

とし、この式での定数となる部分をそれぞれ

$$\alpha = \left(\frac{q}{V} + D \frac{A}{L_1^2} + D \frac{B}{L_2^2} \right) \quad \beta = \left(\frac{q}{V} + D \frac{A}{L_1^2} \right) \quad \gamma = D \frac{B}{L_2^2} C_{air} \quad (5-11)$$

と置くと

$$\frac{dC}{dt} + \alpha C = \beta C_{in} + \gamma \quad (5-12)$$

と表せる。この形は線形微分方程式なので解くこと可能である。この式の解は

$$C = e^{-\alpha t} \left\{ \int e^{\alpha t} (\beta \cdot C_{in} + \gamma) dt + \eta \right\} \quad \eta \text{ は積分定数} \quad (5-13)$$

である。さらにこの式中の C_{in} を実測値を用いて t の関数で表す。ここでは C_{in} 実測値を線形近似し $C_{in} = at + b$ の形で表すとする。上式にこの C_{in} を代入して解くと、

$$C = \frac{a\beta}{\alpha} t - \frac{a\beta}{\alpha^2} + \frac{b\beta}{\alpha} + \frac{\gamma}{\alpha} + \eta \cdot e^{-\alpha t} \quad (5-14)$$

となる。ここで $t=0$ のとき、 $C=C_0$ となることにより η を求め、これを代入すると

$$C = \frac{a\beta}{\alpha} t - \frac{a\beta}{\alpha^2} + \frac{b\beta}{\alpha} + \frac{\gamma}{\alpha} + e^{-\alpha t} \left(C_0 + \frac{a\beta}{\alpha^2} - \frac{b\beta}{\alpha} - \frac{\gamma}{\alpha} \right) \quad (5-15)$$

となる。この解 C を $C_{\text{計算値}}$ と定義する。 $C_{\text{計算値}}$ の式の中で未知数は q のみであるため、 $C_{\text{計算値}}$ と $C_{\text{実測値}}$ の最小二乗誤差をとることによって q を算出することができる。この q が熱対流効果による流量である。

3) シミュレーションによる室内実験の再現計算

次に、実験装置と同じ形状 (22×30×5cm) の設定で熱対流の効果のシミュレーションを行った。シミュレーションに用いる式は前節で示したダルシー式を含む連続方程式、熱収支式である。計算には、汎用有限要素法ソフトウェア COMSOL を用いた。ガスの移流については、以下の式を用いた。

$$\delta_s S \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\left\{ -\delta_k \frac{\kappa}{\eta} (\nabla p + \rho \mathbf{g} \nabla D) \right\} \right] = \delta_Q Q_s \quad (5-16)$$

本式において S は貯留項[-]、 $\delta_s, \delta_k, \delta_Q$ はスケーリング係数[-]である。 κ は比透気係数、 η は粘性係数で式(5-3)と同じである。この式のままだでは密度流の考慮ができないため、スケーリング係数を利用して両辺に気体の密度 ρ_L を乗じた次元で運用した。また、貯留項 $S=0$ とし、 δ_k に ρ_L を代入し、 Q_s に密度の時間変化項 $-\theta dp_L/dt$ とガス生成項 R を代入した。 ρ には ρ_L を、 $\delta_s, \delta_Q=1$ とした。以上のように代入を行うと、式(5-3)と同じ式となる。

$$\nabla \cdot \left[\rho_L \cdot \left\{ -\frac{\kappa}{\eta} (\nabla p + \rho_L \mathbf{g} \nabla D) \right\} \right] = -\theta \frac{\partial \rho_L}{\partial t} + R \quad (5-17)$$

一方、温度変化については下式を利用した。

$$\delta_{ts} C_{eq} \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot (K_{eq} \nabla T) = Q_H + Q_G - C_L \mathbf{u} \nabla T \quad (5-18)$$

これを式(5-4)に対応させるため、スケーリング係数 $\delta_{ts}=1$ 、熱発生項 $Q_H=0$ 、 $Q_G=Q$ とした。計算対象とした場のジオメトリを図 5-4 に示す。

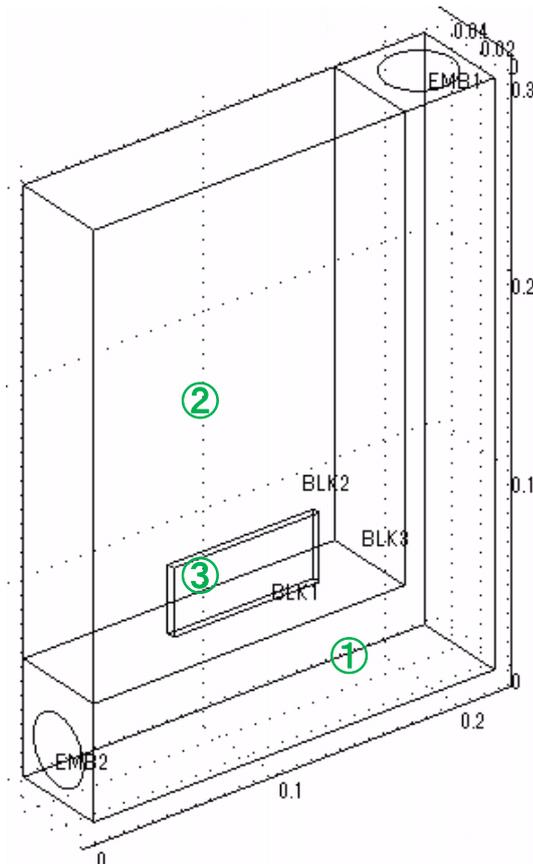


図 5-4 シミュレーションのジオメトリ

図 5-4 において、①、②、③の領域がそれぞれ実験における SS、白砂、ラバーヒーター一部に対応する。充填質媒体の比透気係数・密度・空隙率は前記した測定値を使用し、熱伝導率は実験の結果と温度分布が近くなるように設定した。ガスの特性値は空気の使用し、実験装置表面からの熱損失（熱通過率）は、実験の温度分布との整合性が取れるように設定した。ヒーター表面温度については実測値（制御値）を使用した。

以上の設定で行った計算の結果を、図 5-5 に温度とガス流れベクトルを例に示す。

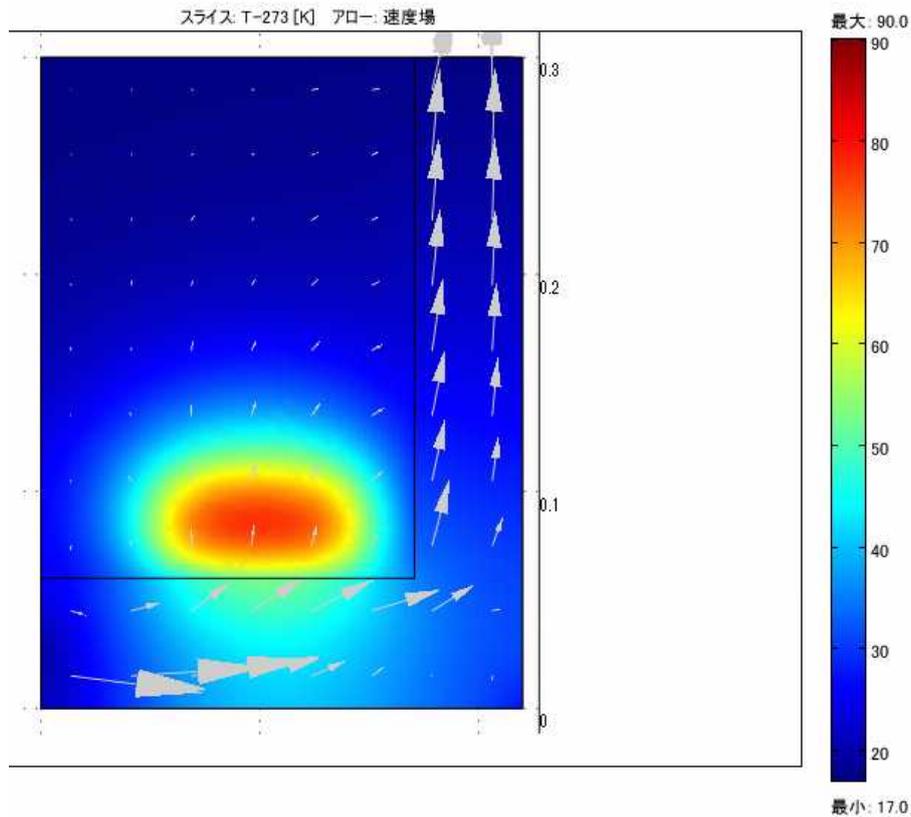


図 5-5 シミュレーション結果（実験装置の温度とガス流れベクトル）

図 5-5 は、装置の奥行き方向に 5 分割で等分にスライスした一番外側のスライス面（装置の約 5mm 内部）を正面から見た図である。色は温度分布を表し、矢印はガス流れベクトルを表す。右側の鉛直部分は、形質変更等による掘削孔をイメージしたものであるが、こうした変化が与えられ、内部で分解反応が促進されて熱発生が起これば、熱対流による強いガス流れが起こる様子が確認できる。シミュレーションの出力結果より実験装置の温度測定ポート位置に相当する場所の温度を抽出し、実験結果と比較したものが次の図 5-6 である。温度を抽出した位置は、実験装置の温

実測値

20.8	21.6	23.0		19.7
22.5	24.3	28.5		21.8
23.9	32.8	44.5		26.9
28.5	62.9	91.2		35.0
26.8	46.4	66.0		33.0

出口ガス流量=0.627L/hour

シミュレーション

17.6	17.9	18.2		19.0
19.0	20.3	20.7		21.3
23.2	29.5	30.3		24.7
30.2	63.1	66.6		29.0
27.7	45.2	49.1		32.1

出口ガス流量=0.797L/hour

図 5-6 実験とシミュレーションにおける温度分布と出口流量

度測定ポートの位置に対応する。この計算値は、何度も出力をして熱通過率と熱伝導率のチューニングを行い、実験時と温度分布をできるだけ等しくした最終的な結果である。しかし、この温度分布で実験と計算値の出口流量が合致すれば、熱対流の式の妥当性が認められるといえる。図中に示したとおり、シミュレーションでの出口流量は 0.797[L/hour]であり、実験値と近い値となっている。すなわち、シミュレーションにおいても実験時と同じような分布で熱を与えれば、同じ量のガスが流れたことが確認できたということである。よって熱対流によるガス移動を、今回用いた式で表現できたと考えることができる。

5.3 流拡散方程式と有機物分解反応の式との連成

前節で示したとおり、埋立層内の状況が変化してガス移動や温度分布に変化が生じた際に生じる熱対流をシミュレーションで表現できることは確かめられた。但し、前記した数値解析は、熱発生を与条件として与えており、ガス拡散が考慮されていない。また実際に温度変化が起こりうるのは、微生物の活動により有機物が分解され、その際に熱が発生するからである。そこで、本節では、移流拡散方程式と有機炭素の分解反応の式を導入することで、熱の発生やガスの生産・消費を表現する。

1) 移流拡散方程式

酸素の拡散侵入については移流拡散方程式で表すことができる。本研究では多成分ガス拡散を考慮に入れ、マクスウェルステファンの移流拡散式を用いる。対象とするガス成分は酸素、二酸化炭素、メタン、バランスとしての窒素の4成分である。マクスウェルステファン拡散及び移流の式は拡散項、移流項と生成項を含むガス成分の収支式であり、下式の通りである。

$$\theta \frac{\partial}{\partial t} \rho_L x_i = \nabla \left[\rho_L x_i \sum_{j=1}^4 D_{ij} \frac{\theta}{\xi} \nabla x_j - \mathbf{u} \rho_L x_i \right] + R_i \quad (5-19)$$

ρ_L は他の式と同様に気体の密度[kg/m³]を表し、 x_i は*i*成分のモル分率[kg/kg]、 D_{ij} は*ij*似成分の分子拡散係数を表す。なおこの式は多孔体に適応させた形であり、拡散係数に θ/ξ (θ :空隙率、 ξ :屈曲係数)が乗じられている。 R_i は*i*成分の生成・消費項[kg/m³/s]を表す。なお拡散は温度、圧力によっても変化するが、廃棄物埋立地でとりうる圧力範囲ではその影響は非常に小さいと考えられるため、本シミュレーションでは濃度の影響のみ考慮する。

2) 有機物分解反応の式

埋立地における基質については、易分解性有機物 S1、有機酸 S2 の二種類のみを考え、その2つで後述の収支式を立てた。ここで易分解性有機物とは、酸発酵によって生成した有機酸を除く、最初から存在していた有機炭素とし、両者を炭素量[kg_C]として与えた。なお、基質は拡散等によって移動することはなく、反応によってのみ増減するとした。

有機炭素の分解は4つの反応で構成されるとした。すなわち好気条件下で易分解性有機物 S1 が二酸化炭素に変化する系(OA)、好気条件下で有機酸 S2 が二酸化炭素に変化する系(AO)、嫌気条件下で易分解性有機物 S1 が有機酸 S2 に変化する酸発酵系(OS)、嫌気条件下で有機酸 S2 がメタンに変化する系(MT)の4つである。すべての反応はモル比1:1で進行すると仮定し、モデ

ル式を立てた。なお本研究ではメタン酸化については考慮せず、発生したメタンは消費されないとした。これら4つの反応を、それぞれ図 5-7, 図 5-8 のとおりとした。

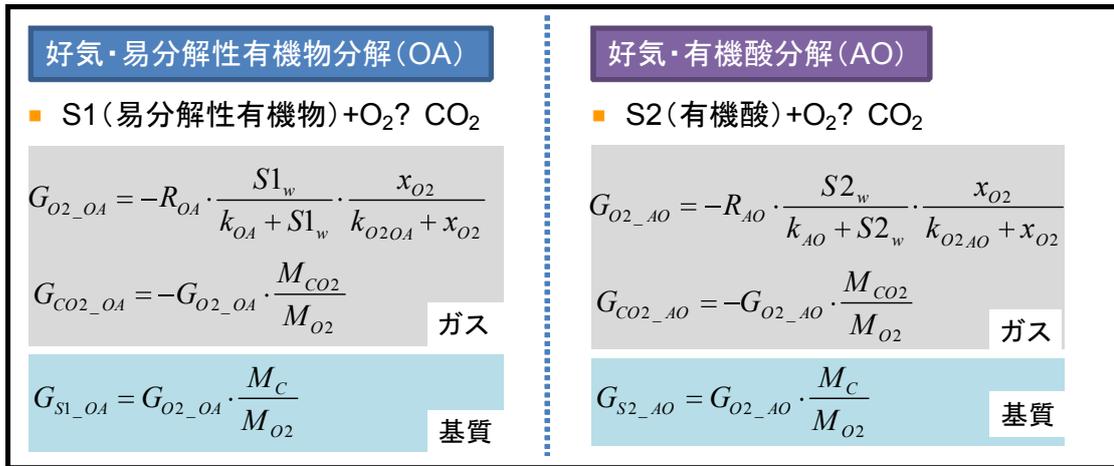


図 5-7 好気反応のモデル式

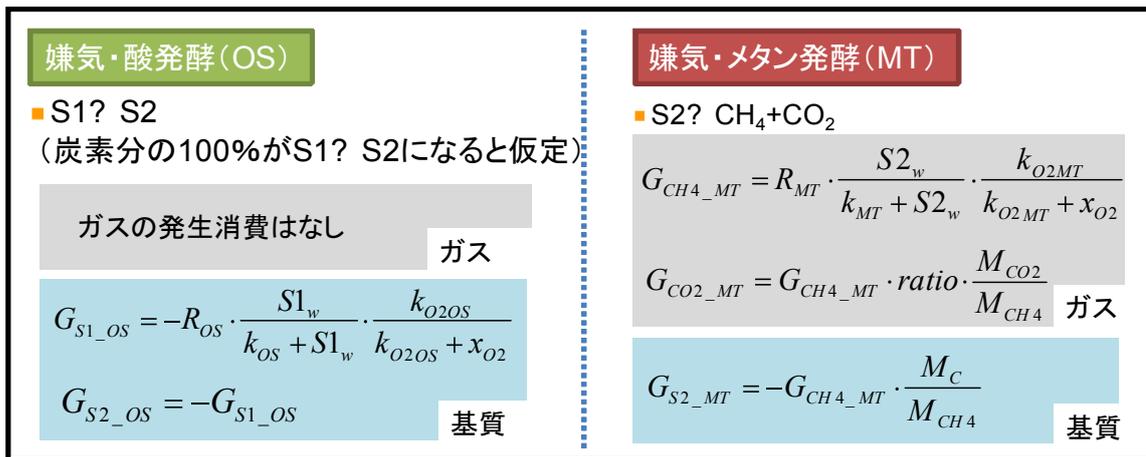


図 5-8 嫌気反応のモデル式

上図において $G_{物質_反応系}$ とは、その反応系においてのその物質の増減速度[kg/(m³・s)]を表す。すなわち、 $G_{O_2_OA}$ は OA 系における O₂ の増減速度を表す。本研究では「増減速度」と定義し (+) が生成、(-) が消費を表すとした。 $R_{反応系}$ はその反応系においての最大反応速度定数[kg_{物質}/(m³・s)] (温度依存性あり) を示し、 $k_{反応系}$ はその反応系における基質の飽和定数(kg_C/m³)、 k_{O_2b} は酸素の飽和定数(-)を表す。 $M_{物質}$ はその物質のモル質量 [kg_a/mol] を、 M_C は炭素のモル質量 [kg/mol] を表す。 ratio は全嫌気発酵過程で発生するメタンと二酸化炭素の質量比である。 x_{O_2} は酸素のモル分率である。 $S1_w$ 、 $S2_w$ は基質の単位体積あたりの炭素質量である。本研究では基質はすべて炭素重量で考える。以下に各反応について詳しく述べる。

a) OA 系 (好気・易分解性有機物分解)

ミカエリスメンテン型で酸素のモル分率と基質 S1 の量に反応速度が依存するとした。本反応は、酸素を用いた有機物の好気性分解であるため、酸素の増減速度 $G_{O_2_OA}$ は負の値となる。二酸化炭素増減 (増加) と基質 (S1) 増減 (減少) はモル比で酸素の消費と同じ速度で進むため、 $G_{CO_2_OA}$ 、 G_{S1_OA} はモル質量を用いてモルから質量に単位換算をした式とした。

b) AO系 (好気・有機酸分解)

OA系と式の形は全く同じである。基質が有機酸 S2 となったのみである。

c) OS系 (嫌気・酸発酵)

酸発酵系では、本来二酸化炭素等の副生成物ができるが、本研究では S1 から S2 に炭素分の 100%が変化するとし、酸発酵の過程で発生した二酸化炭素については MT系において同時に考えることとした。この反応は基質の量に依存する項とともに、酸素による反応阻害の項を加えた。

d) MT系 (嫌気・メタン発酵)

OS系と同じく、基質の量に依存する項とともに、酸素による反応阻害の項を加えた。嫌気状態で生成するガスのモル比が、メタン：二酸化炭素=6：4であるとの報告があることから¹⁾から、嫌気発酵 OS系・MT系で生ずる二酸化炭素は、メタン発酵で生成したメタンに ratio を乗じ単位換算した量の二酸化炭素が発生することとした。

以上の4つの反応を考え、基質の視点で収支式を立てると以下のようになる。

$$\frac{dS1}{dt} = (G_{S1_OA} + G_{S1_OS}) / M_C \quad (5-20)$$

$$\frac{dS2}{dt} = (G_{S2_AO} + G_{S2_OS} + G_{S2_MT}) / M_C \quad (5-21)$$

したがって、マクスウェルステファン式の生成消滅項 R_i [kg/m³/s]には以下の式が代入される。

$$R_{CH4} = G_{CH4_MT} \quad (5-22)$$

$$R_{O2} = G_{O2_OA} + G_{O2_OS} \quad (5-23)$$

$$R_{CO2} = G_{CO2_OA} + G_{CO2_AO} + G_{CO2_MT} \quad (5-24)$$

さらに、前節の式(5-3)の連続の式のガス発生項 R にこれらの合計を代入することでダルシー式との連成を実現した。

3) 分解反応に伴う熱発生

有機物の分解反応に伴う反応熱については田中¹⁾が用いている式を利用した。各反応で発生する発熱速度 Q [J/m³/s]は以下のとおりである。

$$OA系: Q_{OA} = 460000 \text{ J/mol}_{O2} \times \text{酸素消費速度} [\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})]$$

$$AO系: Q_{AO} = 440000 \text{ J/mol}_{O2} \times \text{酸素消費速度} [\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})]$$

$$OS系: Q_{OS} = 36200 \text{ J/mol}_{\text{酢酸}} \times \text{酢酸生成速度} [\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})]$$

$$MT系: Q_{MT} = -15900 \text{ J/mol}_{CH4} \times \text{メタン生成速度} [\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})]$$

ただし本研究では、酸素増減速度とメタン増減速度は[kg/m³/s]の次元で表されるため、単位換算のため、モル質量で除した。したがって、上式は以下のように書き直せる。

$$OA系: Q_{OA} = -460000 \text{ J/mol} \times G_{O2_OA} [\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})] / MO2 [\text{kg/mol}]$$

$$AO系: Q_{AO} = -440000 \text{ J/mol} \times G_{O2_AO} [\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})] / MO2 [\text{kg/mol}]$$

$$OS系: Q_{OA} = 36200 \text{ J/mol} \times G_{S2_OS} [\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})] / MC [\text{kg/mol}] / 2$$

$$MT系: Q_{OA} = 460000 \text{ J/mol} \times G_{O2_OA} [\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})] / MO2 [\text{kg/mol}]$$

なお、OS系で生成される S2 は炭素が2個ある酢酸を想定しているため、2で除している (酢酸 1mol で炭素が2mol あるため)。シミュレーションでは以上の4つの反応の発熱速度 Q の合計値を前節の式 (5-4) の熱収支式の Q に代入することで反応による温度変化を表現した。

4) 反応速度の温度依存性

田中¹⁾は、有機物分解速度の温度依存性について、表 5-2 に示す 5 つの区間に分けて補正係数を算出し、反応速度に乗ずる手法をとっている。

表 5-2 反応速度の温度補正係数の式と式中の定数

温度(°C)	f(T)(20°Cを1とした時)	定数	値
~35	$a \cdot \exp(E1/RT)/b$	a	1.02314
35~50	2.780992845	b	7.74E-10
50~60	$a \cdot \exp(E2/R \cdot 1/T - 1/T50)/b$	E1/R	6153.691
60~70	5.56435365	E2/R	7460
70~75	$a \cdot \exp(E3/R \cdot 1/T - 1/T70)/b$	E3/R	110030
		T50	323
		T70	343

本研究では、COMSOL における if 関数により、二段階の変化とした。図 5-9 に示すとおり表 5-2 の関数を、65°Cを頂点とする二つの直線（赤線）で近似することで温度による熱依存性を表現した。65°C未満においては、20°Cの時に f(T)=1、60°Cの時に f(T)=5.56 の二点を通る直線とし、65°C以上においては、65度の時に f(T)=5.56 かつ 75 度の時に f(T)=0 の二点を通る直線とした。したがって、式は次のようになる。

$$f(T) = \frac{4.56}{45} \cdot T - 28.69 \dots \dots T < 338$$

$$f(T) = \frac{-5.56}{10} \cdot T + 193.49 \dots \dots T \geq 338$$

ただし f(T) ≥ 0 である。

本研究ではこの補正係数を最大反応速度定数に乗ずることにより、温度依存性を表現した。

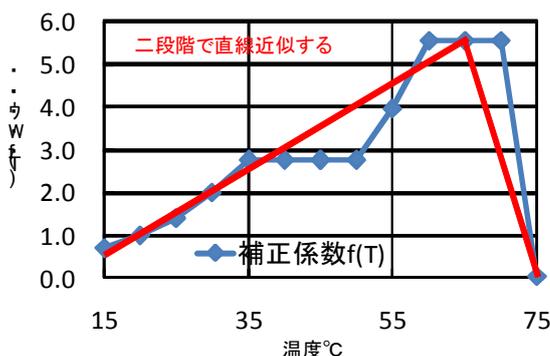


図 5-9 補正係数の近似

5.4 埋立地の形状シナリオ別の形質変更が及ぼす影響の数値計算

埋立跡地における形質変更が、埋立層内にどのような変化をもたらすのかを表現するために、ガス移動を中心とした数値計算モデルを前節までで構築した。掘削等の形質変更の影響は、埋立層内のガス流れを変化させ、それが有機物の分解を促し（嫌気的な場から好気的な場への変化）、その結果、温度分布が変化し、さらにガス移動が変化するという考えに基づき、ガスの移動方程式と収支式、拡散方程式、熱収支式、有機物の分解反応式の4つを連成させることとした。それらの相互関係を図 5-10 に示す。

本モデルにおいては、各式の出力が他の式で利用される相互関係にある。

このモデルを用いて、形状が異なる埋立地で掘削が行われた場合に埋立層内に引き起こされる変化を計算した。対象としたのは、有機物が分解せずに残存している閉鎖された埋立地であり、鉛直方向の掘削や水平方向の層特性の変化があった場合となかった場合についてどのような変化が起こるのかを計算により確認した。想定した埋立地の形状は2通りとし、攪乱は中心部に鉛直孔が打ち抜かれる場合、および水平にも通気性に変化が与えられる場合である（図 5-11）。

1) ケース 1：掘り込み型埋立地

本設定は、掘り込み型（掘り下げ型）の嫌気性の衛生埋立地を想定し、図 5-11 左上のような形状を設定した。なお、計算はすべて円柱座標系（軸対称）の座標で行う。ゆえに図 5-11 は断面の半分にあたる。

埋立地の大きさは、高さ 20m、半径 40m の設定である。廃棄物は混合ごみを想定している。地表面は 1m の最終覆土でカバーがされている設定である。境界は地表部分のみ外気と接し、他の境界は貯留構造物や遮水シートによって外部と閉じられているとした。斜面になっている部分の境界条件については一番左下が 15°C、一番右上が 20°C の部分として温度分布を線形で与えた。この埋立地において、左端（すなわち中心）に鉛直孔が打ち抜かれた場合と何もしなされない場合でシミュレーションを行った。計算期間は 50 年とした。

図 5-12 に 10 年ごとの酸素分布を示す。左側が何の変化も与えられない場合、右側が鉛直掘削が行われる場合である。なお矢印はガス流れベクトルを表す。白が酸素が豊富な部分、黒が酸素

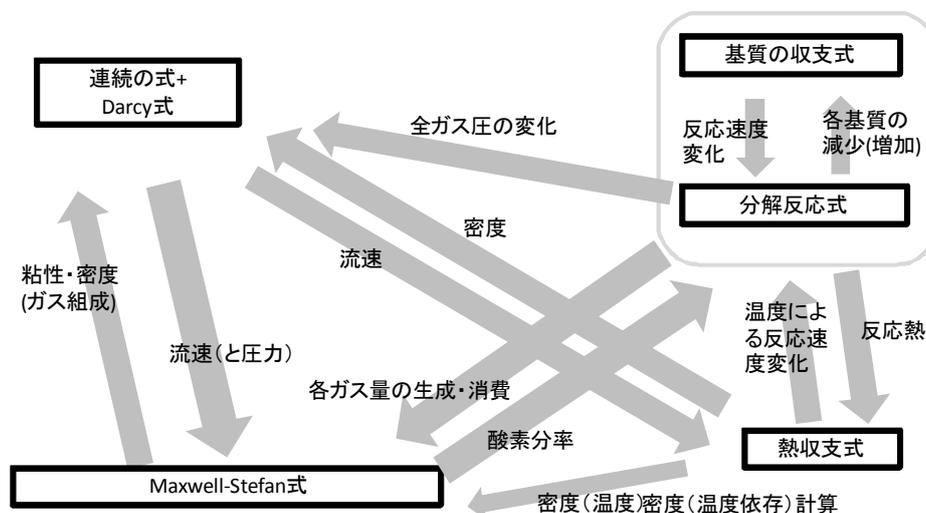


図 5-10 形質変更の影響を検討するために構築したモデルにおける4つの式の連成関係

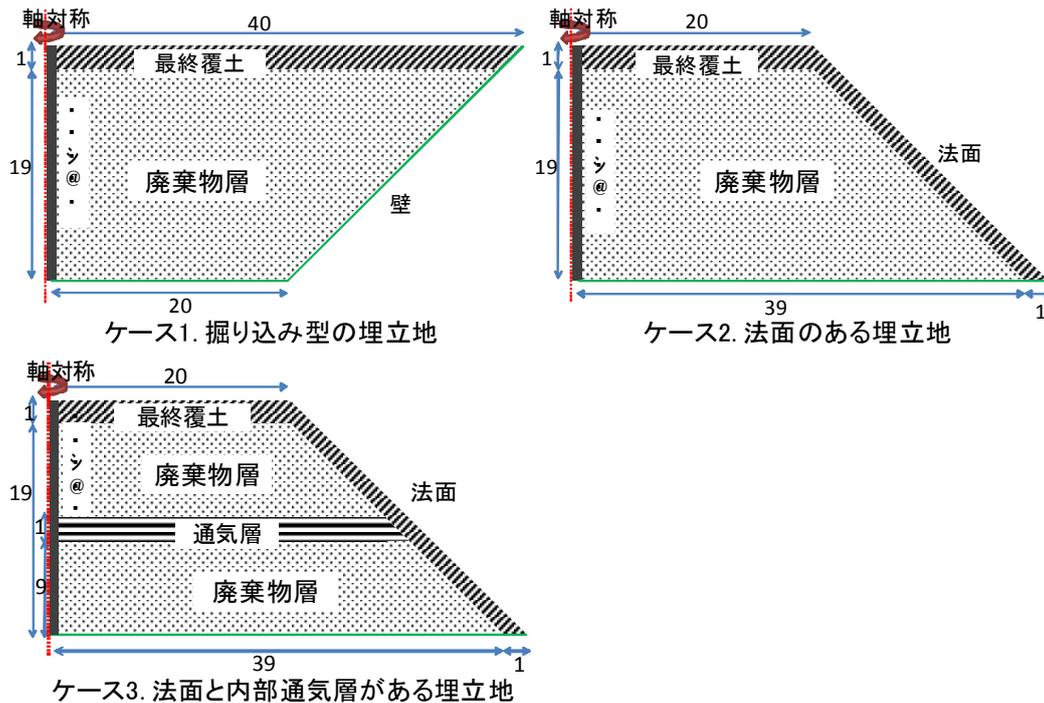


図 5-11 想定した埋立地の形状と形質変更の形態

がない部分を示す。鉛直掘削の有無によってガス流れの向きは異なっているが、酸素の分布には大きな差はなく、どちらも地表面からの酸素の拡散侵入に依存していることがわかる。特に掘削孔周辺に酸素が供給されている、ということはこの結果から見られない。

図 5-13 に温度分布の変化を示す。前図と同様に左側が何もなされない場合、右側が鉛直掘削がなされる場合である。温度が高い部分は赤色で、低い部分は青色で示した。温度が高いところは酸素の侵入が促され、好気分解が活発に起こっている部分である。鉛直掘削がなされる場合のほうが、若干温度が高い地点が存在している。これは内部で発生したガスが、掘削孔に流れこむことにより、地表面に上方向に抜けるフラックスが減り、地表面からの酸素の侵入がやや大きくなるためと考えられる。

図 5-14 に有機炭素の分布について 10 年ごとの変化を示す。左側が何もなされない場合、右側が掘削がなされる場合である。赤い部分が有機炭素が豊富にある部分で、緑の部分は分解が進み有機炭素が少なくなっている部分である。有機炭素に関しても、掘削の有無によって大きな差は認められない。掘削孔の周辺で分解が活発に起こり、有機炭素の減少が進んでいるということはない。

2) ケース 2：法面を有する積み上げ型埋立地

本設定は、図 5-11 右上に示すような、外気に触れる法面がある積み上げ型の埋立地を想定した。これは熱対流による外気の引き込みを仮定してこの系を設定したものであり、鉛直掘削が行われると、煙突効果による熱対流の影響が顕著になると考えたためである。ケース 1 の掘り込み型埋立地と同様に、高さが 20m、半径が 40m の設定とした。廃棄物も同じく混合ごみを設定している。地表側部分に加え法面部分にも 1m の最終覆土がなされているとした。境界条件は地表部分と法面部分が外気と接し、埋立地底部は遮水シートによって外部と閉じられているとした。ただし、

底部については、底部中央と斜面の温度が異なるため、その部分だけは線形となるように温度を設定した。

図 5-15 に酸素濃度分布の 10 年ごとの推移を示す。左側が何もなされない場合で、右側が左側境界（軸対象のため、実際には中央）に鉛直孔が打ち抜かれる場合である。なお矢印はガス流れの向きを表す。掘削の有無に関わらず、酸素は上部と法面部から少しずつ侵入してきている。掘削が行われる場合のほうが埋立地内部への酸素侵入はやや早い。矢印の方向から、掘削がある場合は法面から掘削孔方向に向かう流れができており、より外気を引き込んでいると考えられる。また、掘削孔の中は常に埋立ガスが流れ、酸素分率は低く、掘削孔から周辺に酸素を供給している様子はみられない。

図 5-16 に温度分布の 10 年ごとの変化を示す。左側が掘削がない場合で、右側が掘削がなされる場合である。温度が高いところは好気分解が活発に生じている部分である。掘削がなされる場合のほうが、温度が高いゾーンが多く存在している。これは矢印で示されるような法面から掘削孔に向かう流れが法面より外気を引き込み、好気分解が活発に起きているためであると考えられる。

図 5-17 に有機炭素の 10 年ごとの変化を示す。有機炭素の減少は掘削の有無に関わらず同じ傾向で進行しているが、掘削がなされるほうが有機炭素の減少はやや早いことがわかる。これは前記したとおり、酸素の供給が大きいからであると考えられる。

3) ケース 3：法面に加えて内部にガス流路がある構造の場合

ケース 2 では、鉛直掘削がなされることで、ガス流動や温度分布が変化する傾向が認められたが、その効果は法面から掘削孔へと抜ける流れができることにより生じているものであると考えられた。実際の埋立地は、サンドウィッチ埋立であり、内部が層状に構成されていることが多分に考えられる。すなわち、そのような場では、よりガスが流れやすいガス流路が形成されており、ガス流動、特に法面から掘削孔に抜ける流れに大きな影響を与えているのではないかと考えられる。本ケースでは、こうしたガスの通りやすい層（透気係数の大きい層）の存在を仮定し、図 5-11 左下に示す構造を設定した。ケース 2 の形状に加え、中心部に透気係数の大きい層 1m を設けている。透気係数の大きい層は法面には直接繋がらず、覆土でカバーされているとした。その他の設定はケース 2 と同様である。

図 5-18 に酸素分布の 10 年ごとの推移を示す。左側が掘削がない場合で、右側が掘削孔が打ち抜かれる場合である。いずれも、地表面と法面に加え透気係数の高い層を通じて内部に酸素が供給されていることが分る。しかし、掘削がなされる場合はその傾向が顕著に現れ、掘削がない場合に比べて酸素が内部に行き渡るのが著しく早い。

図 5-19 に温度分布の 10 年ごとの結果を示す。掘削孔がある場合では、酸素が十分に供給され、微生物活動の限界である 75℃にまで温度が上昇し、掘削孔にも高い温度のガスが流れている。掘削孔がある場合とない場合での温度差は著しい。

図 5-20 に有機炭素の分布の 10 年ごとの結果を示す。左側が掘削孔がない場合で、右側が掘削がある場合である。掘削孔がある場合のほうが全体的に分解の進みが早い。特に透気係数の高い層付近で顕著である。またその層より下の部分でも分解の促進効果が見られる。

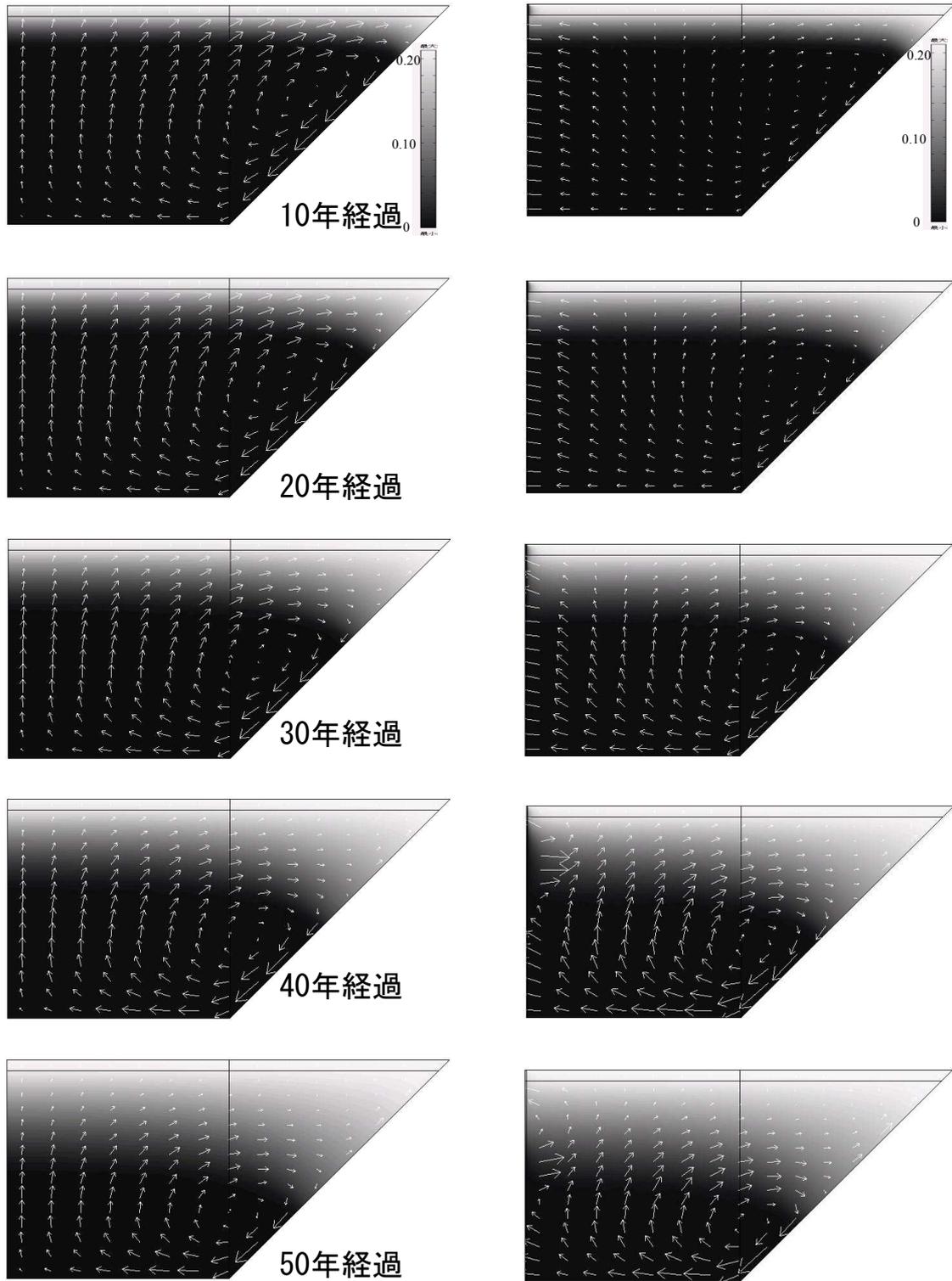


図 5-12 ケース 1 での酸素分布の変化 (左：掘削なし，右：掘削あり)

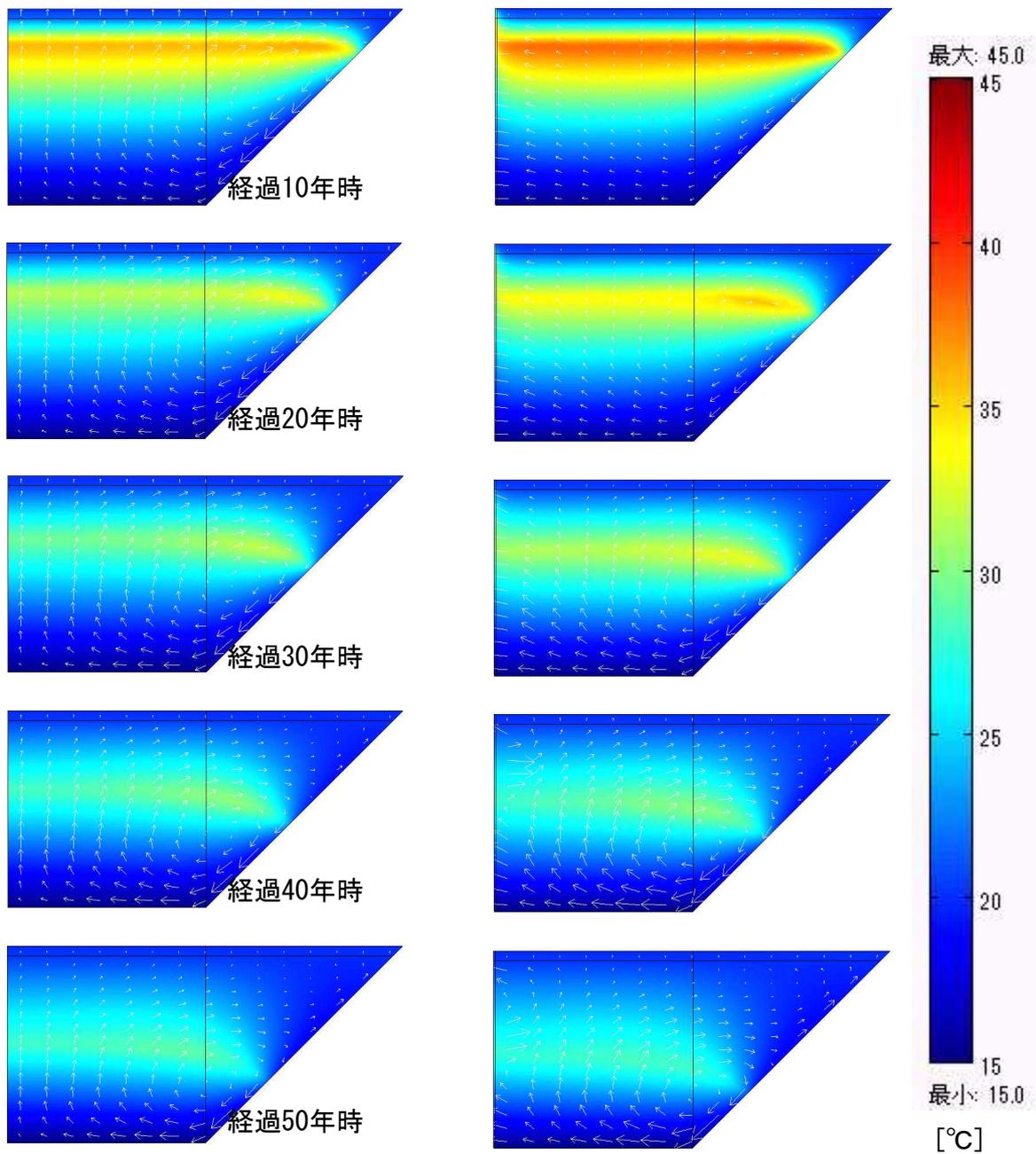


図 5-13 ケース 1 での温度分布の変化（左：掘削なし，右：掘削あり）

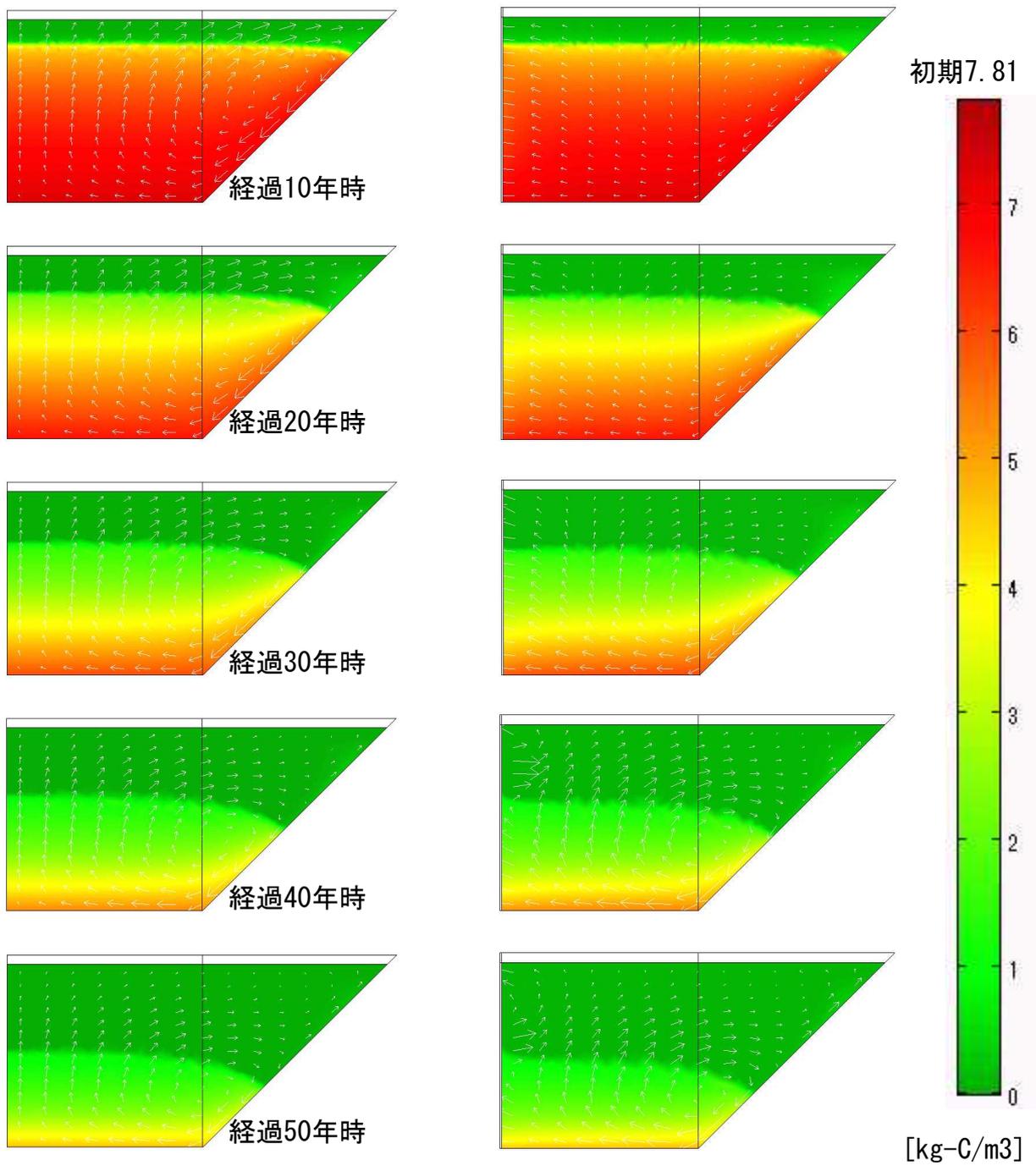


図 5-14 ケース 1 での有機炭素分布の変化（左：掘削なし，右：掘削あり）

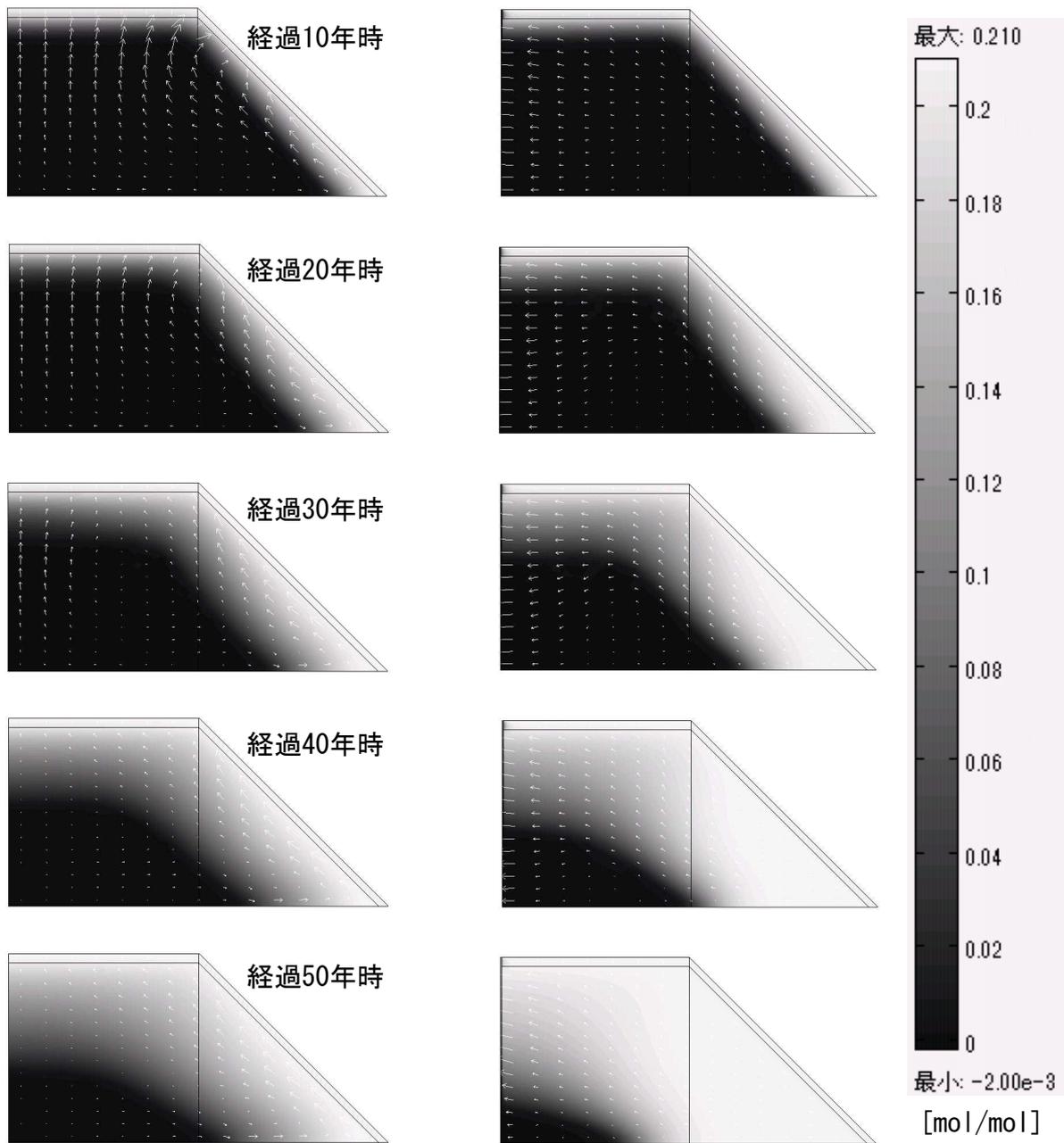


図 5-15 ケース 2 での酸素分布の変化 (左: 掘削なし, 右: 掘削あり)

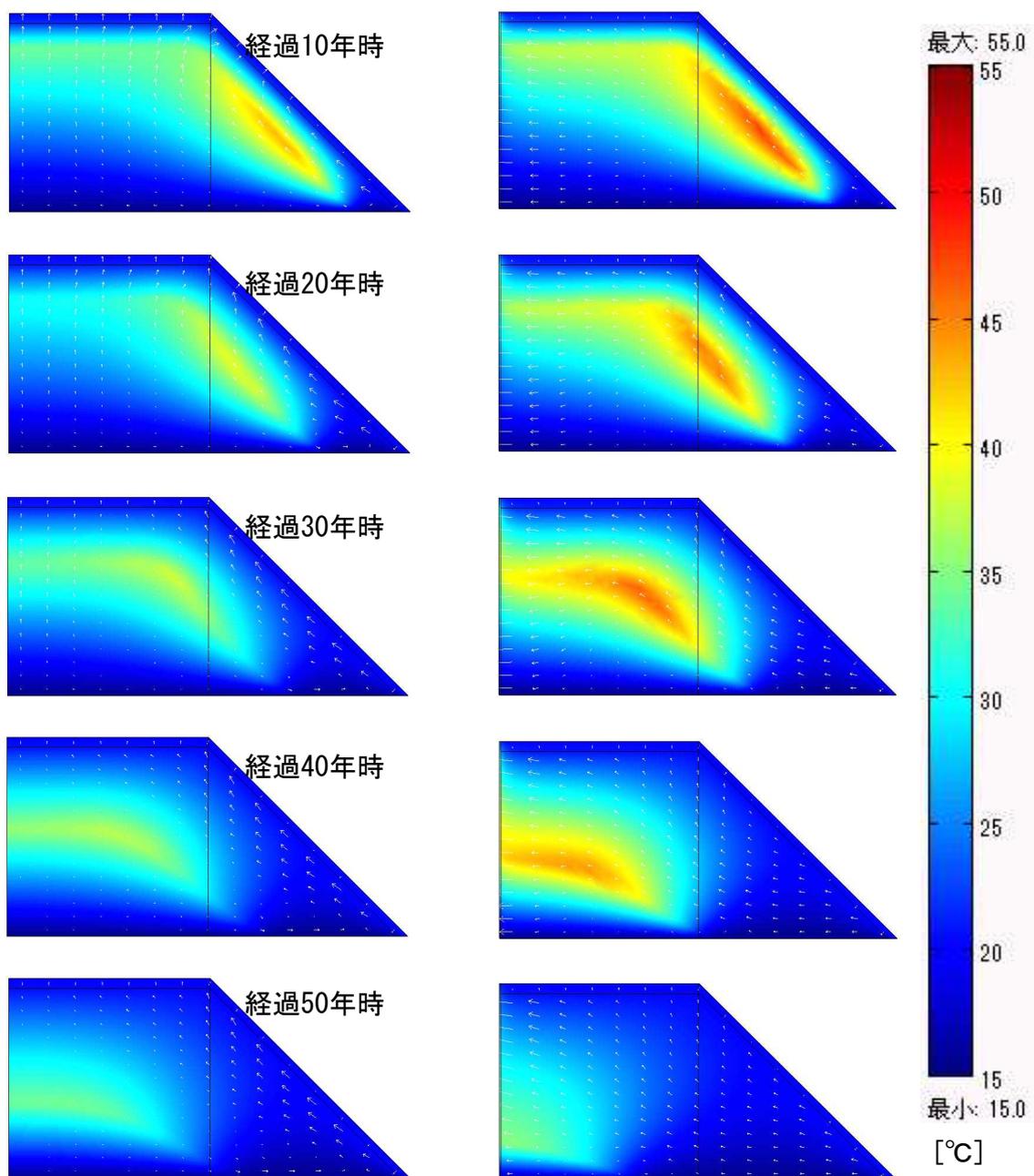


図 5-16 ケース 2 での温度分布の変化 (左 : 掘削なし, 右 : 掘削あり)

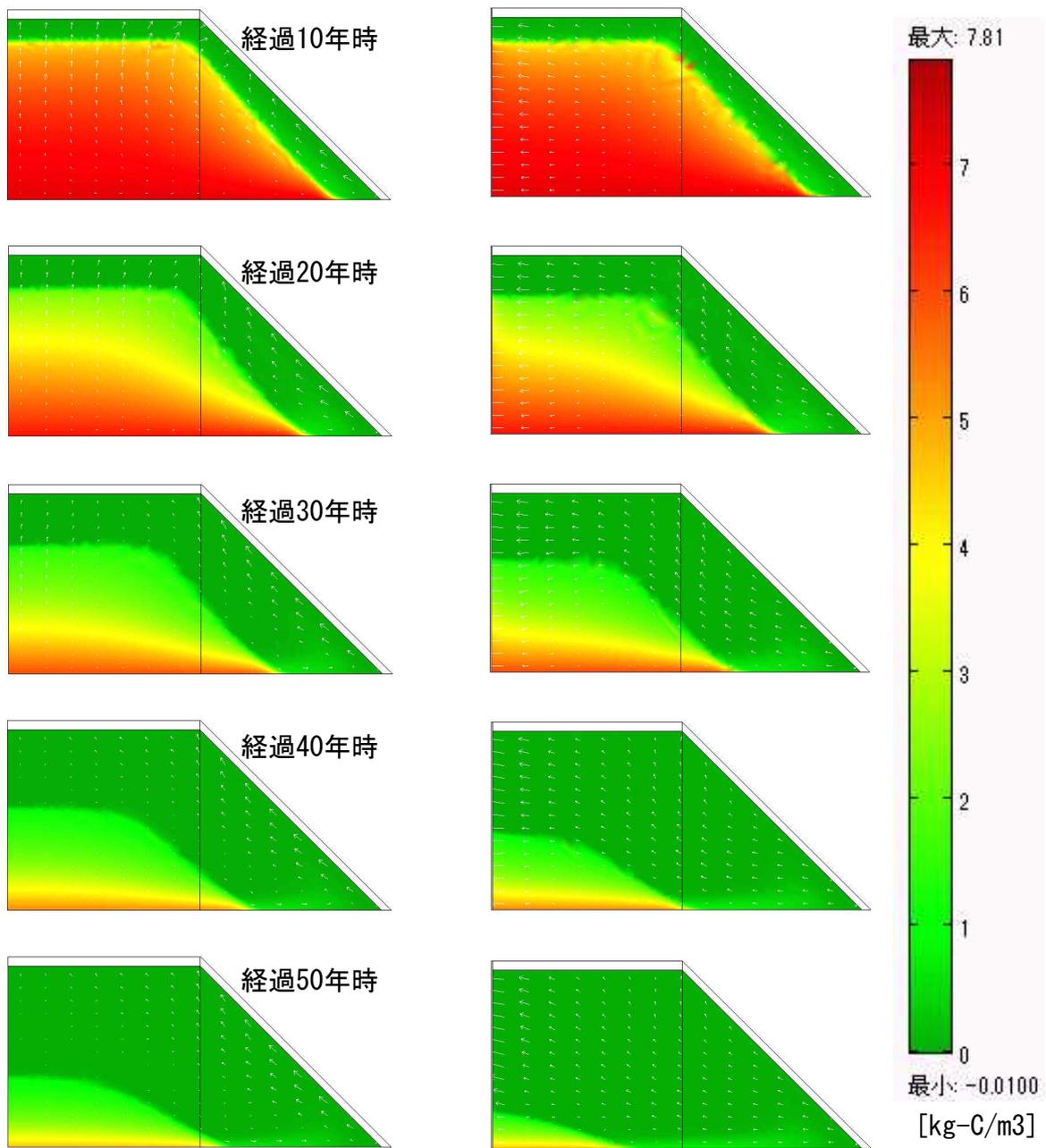


図 5-17 ケース 2 での有機炭素分布の変化 (左：掘削なし，右：掘削あり)

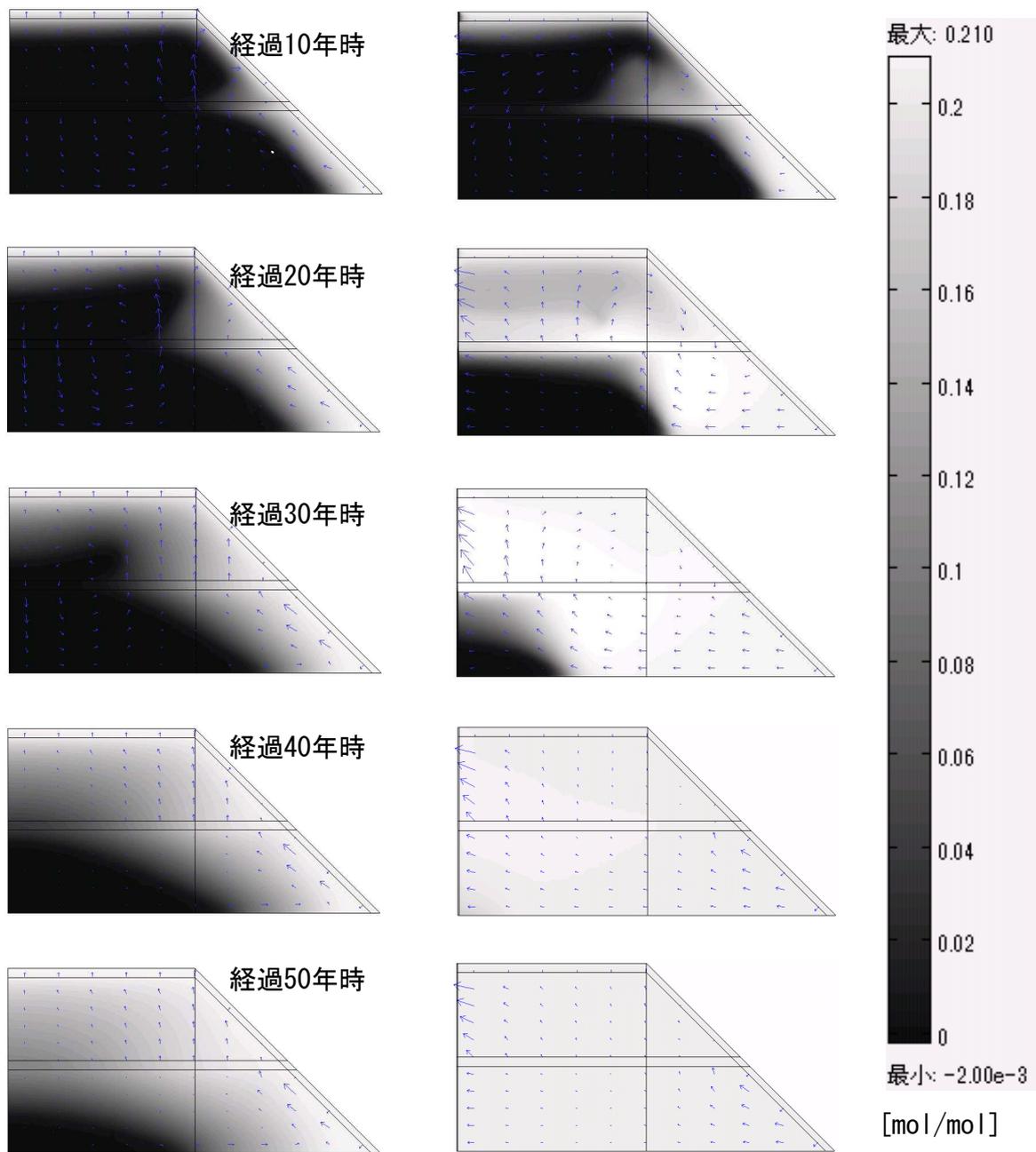


図 5-18 ケース 3 での酸素分布の変化 (左: 掘削なし, 右: 掘削あり)

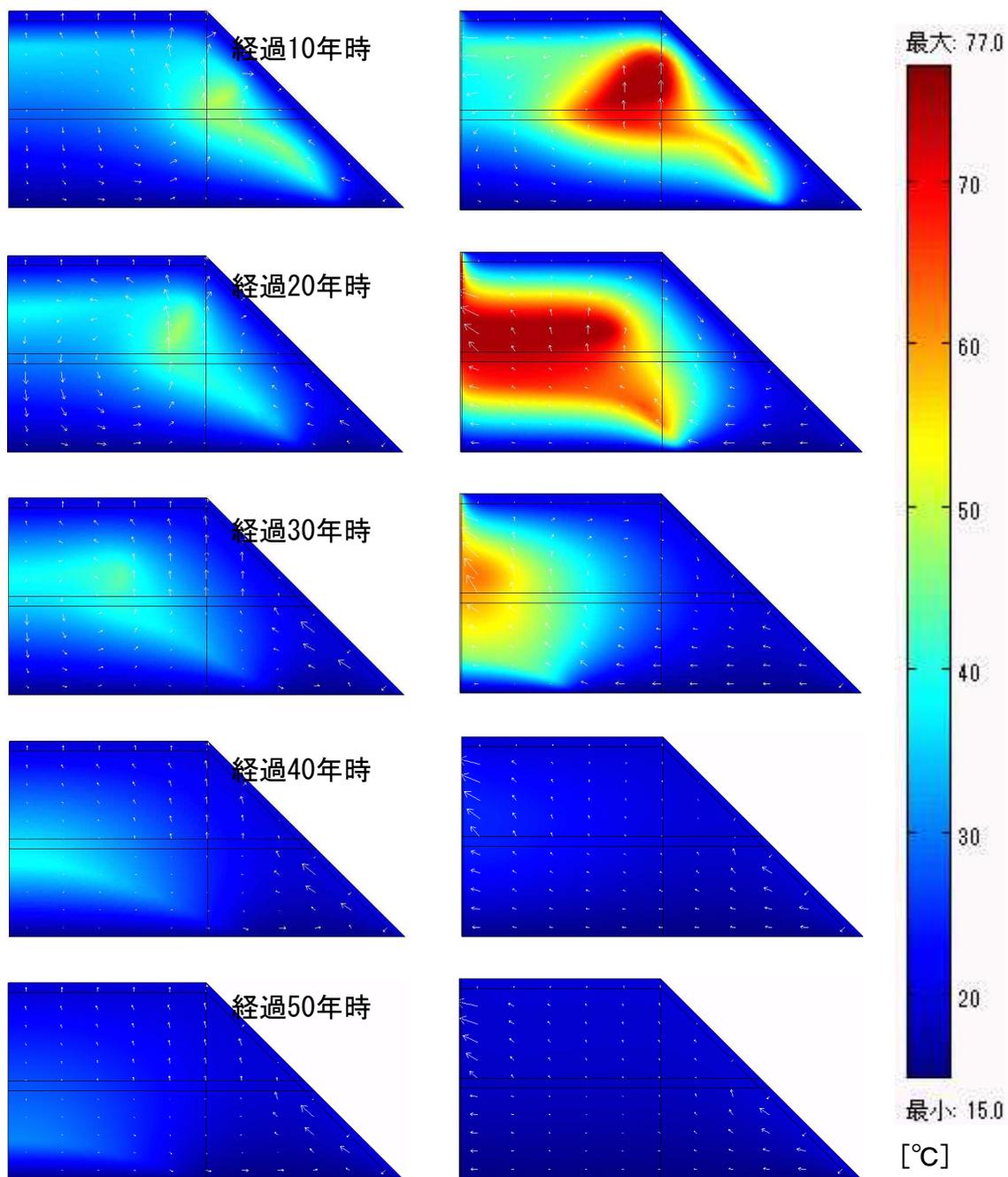


図 5-19 ケース 3 での温度分布の変化 (左：掘削なし，右：掘削あり)

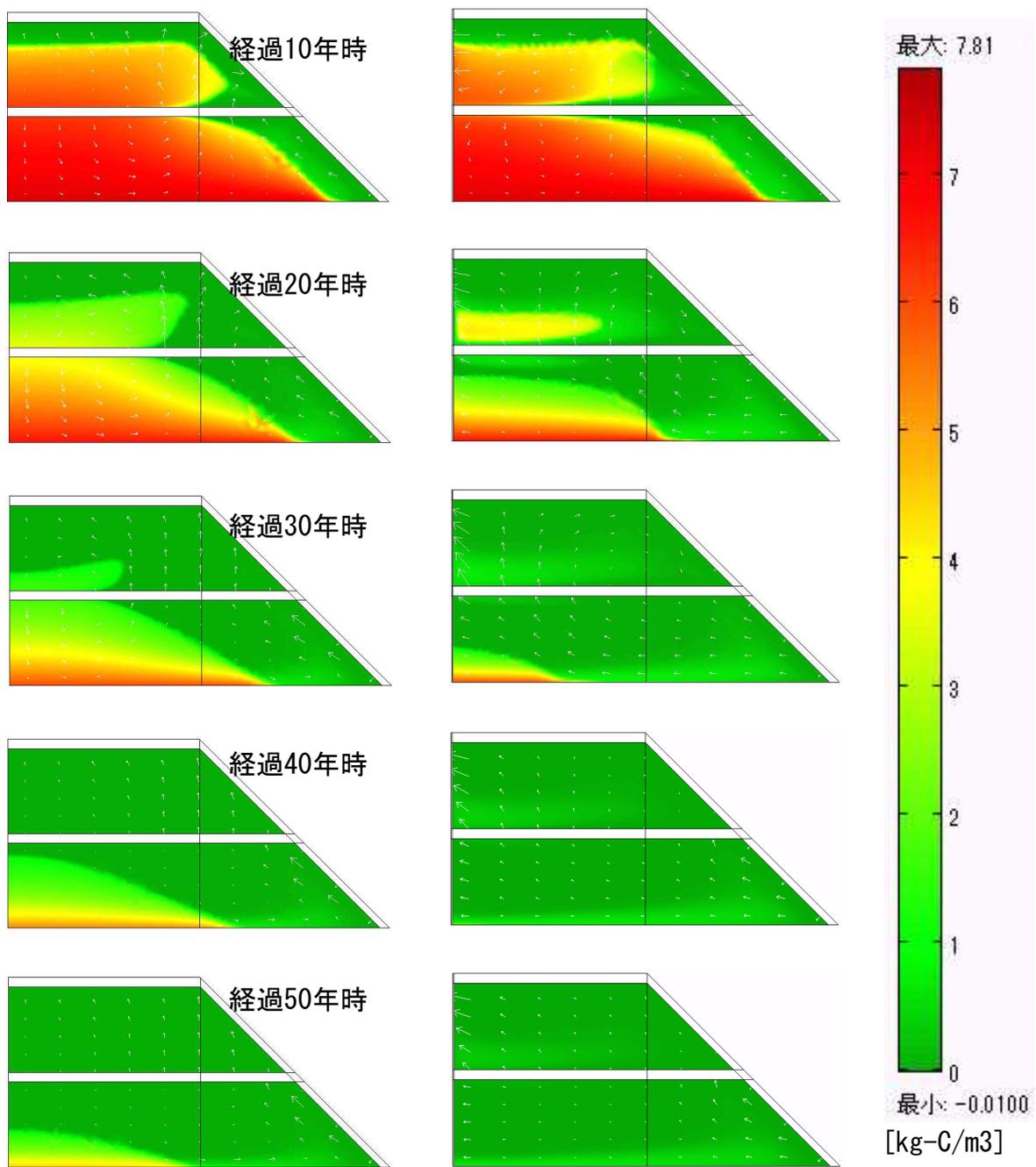


図 5-20 ケース 3 での有機炭素分布の変化（左：掘削なし，右：掘削あり）

5.5 まとめ

本章では、埋立が完了した後に鉛直掘削などの攪乱が起こされた場合に、層内にどのような変化が引き起こされるかを3種の埋立構造を対象として検討した。今回は埋立地の中央部に鉛直掘削が行われる場合を対象としたが、その影響は埋立構造によって大きく異なった。掘込み型の埋立地に置いては、中央部に掘削孔が打ち抜かれても層内のガス流動、温度分布、有機物の分解に大きな変化は見られなかった。一方、積み上げ型で法面を有する埋立地では、掘削前は全層にわたって嫌気性雰囲気（酸素分圧 0%）であったものが、鉛直掘削を行うことによりガス流動が変化し、鉛直掘削の無い場合と比較して内部への酸素侵入がより早く進行していることが確認できた。特に、水平方向に透気性の高い層が存在した場合は、酸素侵入による好気化とそれによる有機物の好気性分解の進行で発生した熱が熱対流を引き起こし、掘削した鉛直孔と相まって煙突効果となり、外部から空気を引き込む効果が顕著に現れた。

本検討の重要な成果は、前述した有害有機化学物質や重金属予測を組み込んだ埋立シミュレータにおいて、埋立完了後に埋立層に与えられる攪乱が層内雰囲気に及ぼす影響を具体的に示し、シナリオ設定における具体的な根拠を明確にしたことにある。最終的に埋立シミュレータにこれらのシナリオ設定を取り込む段階には至らなかったものの、今後の開発・検討に重要な情報を与えうるものであるといえる。本検討から、埋立シミュレータにおけるより現実的な長期シナリオ設定が可能となった。

参考文献

- 1) 田中信壽: 基盤研究(C)(2)研究成果報告書「数値埋立処分工学の開発-計算プロトタイプの構築-」, 平成 15 年 3 月.
- 2) KALLEL Amjad : Basic study on passive aeration for sanitary landfill to enhance stabilization in the aftercare-phase, 北海道大学博士論文, 2004.
- 3) 山口直久: ごみ埋立地から発生するメタンガス, 炭酸ガスフラックスの発生分布特性に関する研究, 北海道大学平成 6 年度修士論文, 2004.
- 4) 田中信壽, 神山圭一: 廃棄物埋立処分地におけるガス及びガス成分の移動について-廃棄物層・土壌層を流れるガスの移動方程式とその応用-, 廃棄物学会誌, vol.2, No.1, pp46-58, 1991.
- 5) R.STEGMANN, K.-U.HEYER, K.HUPE : Release of landfills from aftercare,
<http://www.srcosmos.gr/srcosmos/showpub.aspx?aa=14274>
- 6) 新工法紹介, 機関誌編集委員会, 建設の施工企画' 09.2, p92 ,
<http://jcma.heteml.jp/bunken-search/wp-content/uploads/2009/02/091.pdf>
- 7) 田中信壽: リサイクル・適正処分のための廃棄物工学の基礎知識, p156-178, 技報堂出版
- 8) 花嶋正孝ら: 廃棄物最終処分場指針解説, 全国都市清掃会議
- 9) 石川英之: 種々のごみ埋立地から発生するメタンガス, 炭酸ガス発生量比較に関する研究, 北海道大学平成 7 年度修士論文
- 10) 高畑恒志: 埋立処分地内におけるガス移動現象のモデル化に関する研究, 北海道大学昭和 59 年度修士論文
- 11) 朝倉宏: 覆土と廃棄物層の透水性が埋立廃棄物の安定化に与える影響,
wastegr2-er.eng.hokudai.ac.jp/umetate/siryo/.../2-2-2_asakura.pdf
- 12) 石森洋行, 遠藤和人, 山田正人: 鉛直ガス抜き管と水平ガス回収層のガス回収効果の違い, 第 21 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集 2010, p459-460
- 13) 田中信壽, 高畑恒志, 神山圭一: 廃棄物埋立処分場における大気中酸素の廃棄物層への侵入深さとフラックスについて, 衛生工学研究論文集第 22 巻 1986
- 14) 西田耕之介, 日名清也, 大迫政浩, 西田義親, 石川義紀: 廃棄物埋立後におけるガス抜きモデルに関する研究, 環境技術 vol.20 No.7 1991
- 15) 尾形裕, 鈴木慎也, 平田修, 立籐綾子, 松藤康司: 廃棄物埋立層内への空気流入に及ぼす浸出水集排水管の影響, 第 22 回廃棄物資源循環学会研究発表会論文集 2011 p443~444
- 16) 吉田英樹: 埋立地ガスと温度-埋め立てが終了した処分場での調査事例を通して-, 廃棄物資源循環学会誌, vol.20, No.6 pp283-286,2009
- 17) 柳瀬龍二, 松藤康史, 境道啓, 田代武夫, 中富重雄: 準好気性埋立地における空気の流れに関する考察, 第 21 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集 2010,p539-540

18) 吉田英樹, 田中信寿, 穂積準: 廃棄物埋め立て層内における自然対流伝熱に関する理論的研究,
廃棄物学会論文誌 vol.6, No.6, pp245-251, 1995

19) Hee-Jong Kima, Hideki Yoshida, Toshihiko Matsuto : Air and landfill gas movement through passive
gas vents installed in closed landfills, Waste Management Volume 30, Issue 3, March 2010, Pages
465-472

第6章 構造が異なる埋立地での埋立ガス成分及び温度の現場モニタリング

分担研究者 吉田 英樹 (室蘭工業大学)

6.1 研究目的と成果

本研究課題では、廃止後の最終処分場の安全・安心を保障するために、最終処分場の埋立完了とその後の跡地管理の期間に埋立廃棄物が辿る反応過程を数値計算モデルによって表現することを最終目標としている。特に、廃棄物中の POPs を中心とした有害化学物質及び重金属類に焦点をあて、埋立完了後の暫定・恒久的跡地利用や廃止に向けて、適切なリスク管理を行う上で必要となる有害物質の長期的挙動シミュレーターを開発することに焦点をあてている。

シミュレーターの開発にあたって、これまで当該研究者らが提案してきたモデルを基礎とし、固体マトリクス (有機物・無機物) の土壌化過程 (腐植化) を組み込み、さらに有害物質の相関分配、吸着、生分解を含めて高度化することが必要であるが、このような反応プロセスを考慮する上で、廃棄物層内のガス相の組成は重要な因子となっている。

そこで、本節では、構造が異なる埋立地での廃棄物層内のガス相の組成に着目した。埋立中の準好気性構造を持つ陸上廃棄物処分場、そして埋立が完了した海面廃棄物処分場でのガス抜き管近傍のガス成分及び温度の現場観測を行い、酸素及びメタン濃度の分布から好気性・嫌気性エリアの把握を行った。

その結果以下のような成果を得た。

埋立が進行している準好気性廃棄物処分場で、ガス抜き管内の内部温度および内部ガス組成の測定を行い、集排水管的管径の大きなところでは、好気性微生物反応が活発に生じて、炭酸ガス濃度が高いことと、温度上昇が 50°C を超えるほど顕著であることがわかった。一方で、管径の小さい集排水管周辺では、メタン濃度が炭酸ガス濃度より高く、嫌気性微生物反応が支配的になっているところがあることが確認できた。このことから、埋立中の準好気性廃棄物処分場では、好気性が主体であるが、局所的に嫌気性になっているところがあることがわかった。一方、埋立が完了を迎えた海面廃棄物処分場において内部温度および内部ガス組成の測定を行い、焼却灰主体の埋立でも高濃度のメタンガスの発生を伴う強い嫌気性条件になることがわかった。このことから、準好気性構造を持たない場合、埋立終了から 10 年程度までは廃棄物層内部への空気の侵入はほとんどなく、長期間嫌気性条件にさらされると予想された。

これらの成果のもとに、今後は埋立完了後の廃棄物層内の温度及び埋立ガス成分の推定を行うことが可能になり、最終目標である有害物質の長期的挙動シミュレーターを開発において重要となる、廃棄物層内の反応雰囲気 (好気性・嫌気性) 及び温度環境についての情報を与えることが可能になった。

6.2 準好気性構造を持つ廃棄物処分場の現場モニタリング

6.2.1 調査対象処分場

旭川市芳野最終処分場

平面図 :図 6-1 に示した。

埋立期間:15年間(2003年7月~2018年3月)予定

埋立:一般廃棄物(家庭系不燃物,家庭系粗大物,焼却残さ,事業系一般廃棄物など)

埋立容量:184万 m³

埋立面積:13.2万 m²

埋立構造:準好気性埋立構造

埋立方法:サンドイッチ・セル工法

平成15年3月に完成し、同年7月に運用を開始した北海道旭川市の廃棄物最終処分場。ガス抜き管と地中に埋設された浸出水排水管からなる準好気性埋立構造を採用しており、処分場中央を通る浸出水排水管の上部には図6-2のような地表まで続く砕石層が形成されている。この砕石層により埋立層の通気性、排水性の向上が見込まれている。砕石層の位置と写真を図6-3に示す。

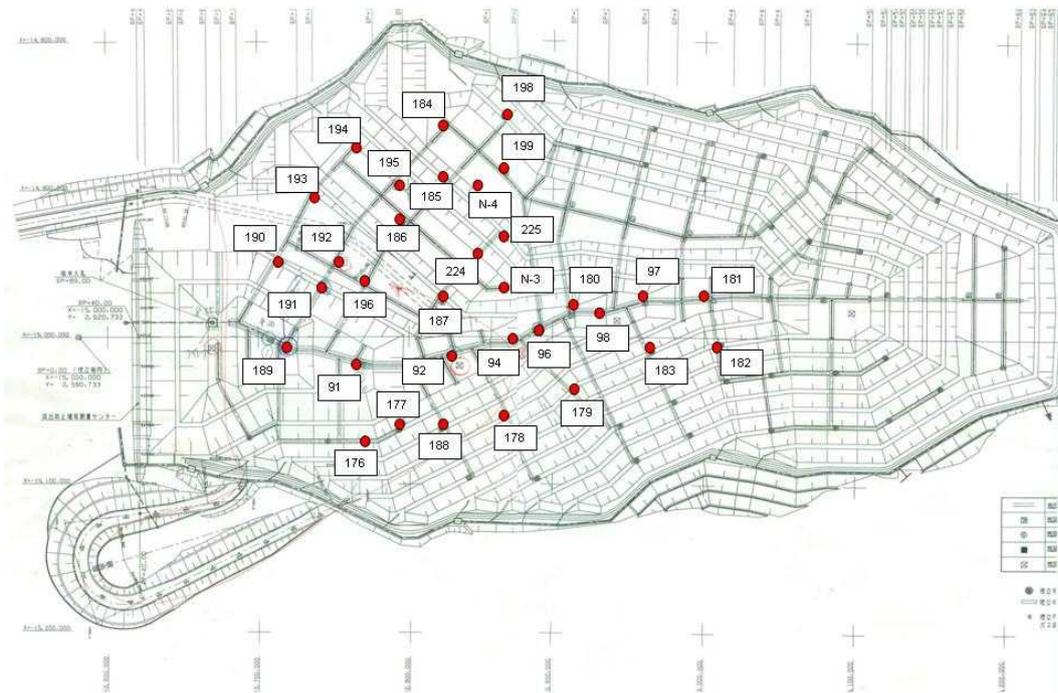


図 6-1 旭川市芳野最終処分場概略図

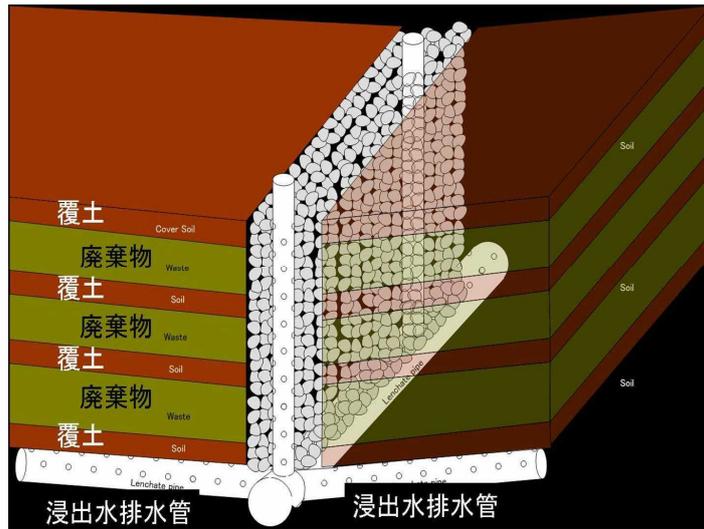


図 6-2 砕石層構造

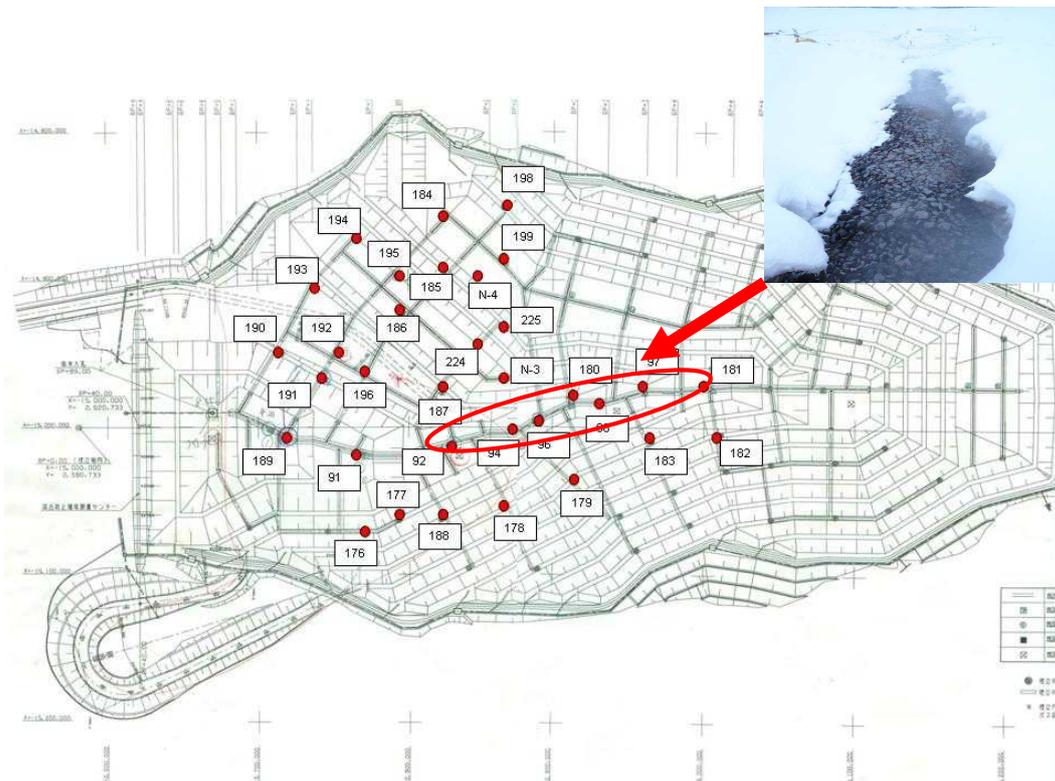


図 6-3 砕石層位置(赤○で囲んだ範囲)と写真

6.2.2 温度・ガス調査方法

芳野最終処分場では、ガス抜き管において、内部温度測定・ガス成分測定を行った。

ガス抜き管内部の埋立ガスのガス成分(%)の分布は、ガス測定器 GA2000 を用い、ガス抜き管中の酸素(O₂)・メタン(CH₄)、二酸化炭素(CO₂)・窒素(N₂)の4項目について深さ方向へ1m間隔で各管の水面付近までの測定を行った。

ガス管内部の埋立ガスの温度(°C)は、熱電対式の測定器を用いて、地表面から深さ方向へ1m間隔でガス抜き管内部の温度を測定を行い、また、管口部を測定する場合にはデジタル温度計を用いて測定を行った。

測定頻度は1~2ヶ月に1回程度である。

ガス抜き管温度測定機器の写真を図6-4に、ガス測定機器の写真を図6-5にそれぞれ示した。



図 6-4 温度測定器

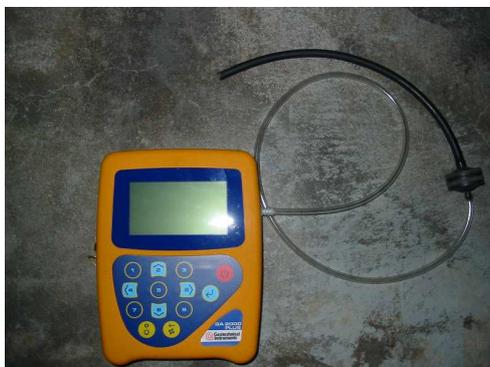


図 6-5 ガス測定機器

6.2.3 調査結果

6.2.3-1 出口ガス成分

各出口ガス成分測定結果は、図 6-6、6-7、によって示す。(ガス成分の数値と温度については付録にて掲載)

図 6-6 に示した 2011 年 10 月の測定結果では幹線上部にある 91 のガス抜き管ではメタンガス濃度が 9.5%、炭酸ガス濃度が 12.7%となっていた。同じく幹線上にある 92 のガス抜き管では、92 の管はメタンガス濃度が 10.1%、炭酸ガス濃度が 11.1%となっておりどちらもメタンガスよりも炭酸ガスのほうが検出量が高い状態となっていた。枝管上にある 191 のガス抜き管ではメタンガス濃度が 4.9%、炭酸ガス濃度が 4.8%となっていた。同じく枝管上にある 196 のガス抜き管ではメタンガス濃度が 16.9%、炭酸ガス濃度が 14.7%となっていた。また、186 のガス抜き管ではメタンガス濃度が 7.5%、炭酸ガス濃度が 7.1%であり、225 のガス抜き管ではメタンガス濃度、炭酸ガス濃度ともに 10.4%であった。同じく枝管上にある 188 のガス抜き管はメタンガス濃度が 7.0%、炭酸ガス濃度が 7.8%であり炭酸ガス濃度の方がメタンガス濃度を上回っていたが枝管上では 186、191、196、225 のガス抜き管のようにメタンガス濃度と炭酸ガス濃度が同じくらい検出されているか、メタンガス濃度の方が高くなっていることのほうが多くあった。

図 6-7 によって示した 2012 年 1 月の測定結果では幹線上にある 91 のガス抜き管ではメタンガス濃度が 6.9%、炭酸ガス濃度が 12.1%であり、同じく幹線上にある 92 のガス抜き管ではメタンガス濃度が 5.4%、炭酸ガス濃度が 8.7%で炭酸ガス濃度がメタンガス濃度を大きく上回っていた。枝管上では 191 のガス抜き管はメタンガス濃度が 13.8%、炭酸ガス濃度が 13.0%、196 のガス抜き管がメタンガス濃度が 14.2%、炭酸ガス濃度が 19.9%、186 のガス抜き管ではメタンガス濃度が 14.2%、炭酸ガス濃度が 13.7%、225 のガス抜き管ではメタンガス濃度が 3.6%、炭酸ガス濃度が 3.7%となっており、メタンガス濃度が炭酸ガス濃度を上回っているところが多くあった。

このように、幹線上ではなく、枝管の上にあるガス抜き管の出口ガス成分は、メタンガス濃度が高いものが多い。あるいは、まったくメタンガスが検出されずに酸素と窒素の割合が 8:2 で空気組成を示しているものもある。これはメイン管に比べて空気の流通量が少ないこと、または廃棄物そのものが分解反応をしていないものと考えられる。一方、幹線上のガス抜き管では炭酸ガス濃度がメタン濃度よりもやや上回っているところが多い。その理由として好気性反応により生じる熱で上方への自然対流が生じ、さらに空気の導入を促進するという良い循環があると思われる。一方、枝管の上部のガス抜き管では十分な空気の流入がなく、その結果熱も発生しないために管内が嫌気状態になるという悪い循環となっていると推測される。

またガス成分をメタン炭酸ガス比で表すことにより、有機物分解の好気率を推測することができる。この値が大きいほど好気性反応が活発となっている。また、処分場内にある有機物をグルコース、嫌気性反応で出るメタンガスと炭酸ガスの比率を 3:2 と仮定すると好気性反応、嫌気性反応の化学反応式は下のようになる。

好気性反応の化学反応式

嫌気性反応の化学反応式



それによりメタン炭酸ガス比は下記の式となる。

$$\frac{CO_2}{CH_4} = \frac{6 \times \frac{\text{好気率}(\%)}{100} + 2.4 \times \frac{100 - \text{好気率}(\%)}{100}}{3.6 \times \frac{100 - \text{好気率}(\%)}{100}}$$

またこの式を使ってメタン炭酸ガス比が 0.8、1.0、1.2 のときの好気率を計算すると、メタン炭酸ガス比が 0.8 のときの好気率は 7% となり、メタン炭酸ガス比が 1.0 のときの好気率は 17% となり、メタン炭酸ガス比が 1.2 のときの好気率は 24% と変化する。

図 6-8 にガス抜き管 91、92、191 の 2010 年から 2012 年までの測定日ごとに円グラフでガス成分をまとめた図を示した、また、図 6-9 から図 6-11 にそれぞれのガス抜き管のガス成分の推移、図 6-12 に 2010 年から 2012 年までの温度の推移を示した。91 の管では、季節ごとにガスの発生量に変化はあるものの、2 年間でガスの発生量は変化は微小ではあるが減少傾向にあったこと、メタン炭酸ガス比を見ると上昇傾向にあること、温度の推移を見ると低下傾向にあることから 2010 年時と比較すると好気性反応が活発になっているが反応自体が小さくなっていると考えられる。また、92 のガス抜き管は 2010 年度、2011 年度ともに冬の測定結果と夏の測定結果でのガスの発生量に大きな変動があったが、これは外気温の差が関係していると考えられる。また、191 のガス抜き管では、メタン炭酸ガス比が 1.0 を超えることがないこと、出口温度も 2010 年 8 月をも除くと低い値で推移していたことから嫌気性反応が活発な状態であることを示していた。

図 6-13 によって示した 91、92、186、191、196 の管でのメタン炭酸ガス比の夏と冬での推移の図では冬の方が好気性反応が活発になることを示していた。また、2011 年度に測定したガス抜き管全体での夏のメタン炭酸ガス比の平均は 1.15 となっており、冬のメタン炭酸ガス比の平均が 1.34 となっていたことから冬の方が好気性反応が活発であるということを示していた。その理由として、夏と冬では冬の方が内部と気温の差が大きく、浮力による対流により空気が侵入しやすくなっていることから、好気性反応が活発に起きたと考えられる。

また、図 6-14 に示した出口温度とメタン炭酸ガス比の相関では相関係数がガス抜き管の 91 では 0.0051、92 では 0.0212、191 では 0.0603 と相関が取れなかった。この原因としては外気温や、降水、外気圧によりガスの発生が変わってしまうため相関が取れなかったものと推測される。

図 6-15 に示したとおり研究室と旭川市の測定データをガス抜き管 91 と 92 について近い日付同士で比較すると旭川市が 2011 年 9 月に測定、研究室で 2011 年 10 月に測定したデータを除くと 2 年間で最大の差がメタンガス濃度では 6.4%、炭酸ガス濃度では 5.5% で推移をしていたため研究室の測定データは信頼できるものと考えられる。また、旭川市が 9 月に測定した結果と研究室で 2011 年 10 月に測定した結果では 91 のガス抜き管でメタンガス濃度が 15.2%、炭酸ガス濃度が 16.1% の差があった。また、92 のガス抜き管ではメタンガス濃度が 17.4%、炭酸ガス濃度が 14.9% の差があった。これらの大きな差が生まれた原因としては二つの測定日間には 1 ヶ月以上の差があることが影響したからであると考えられる。

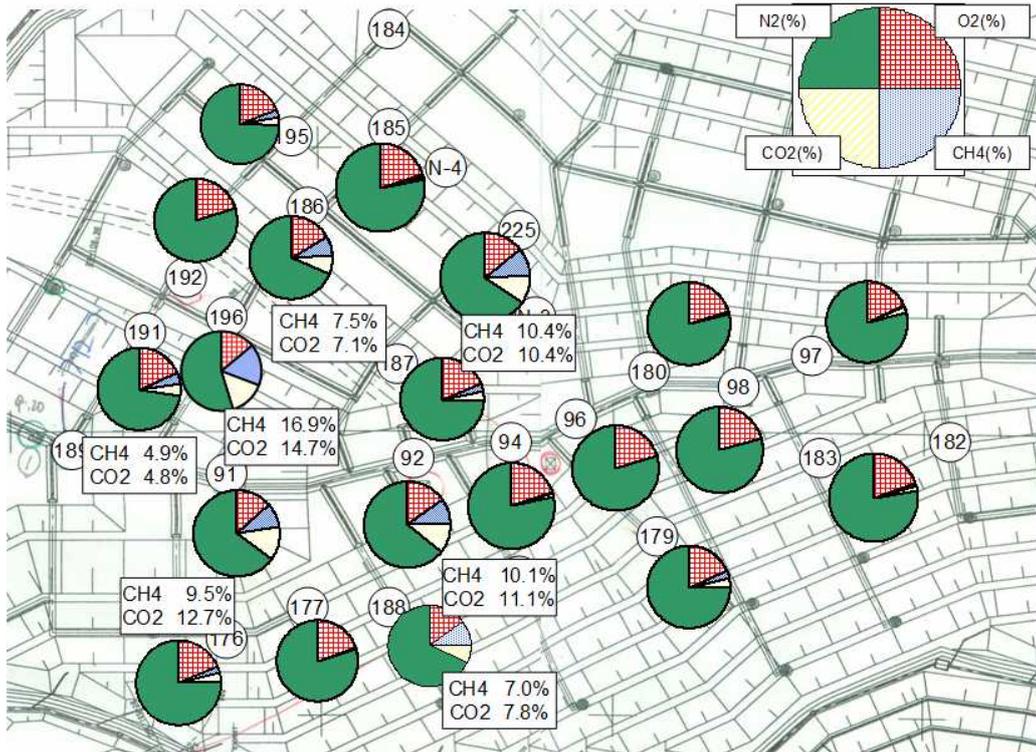


図 6-6 2011 年 10 月 27 日出口ガス測定結果

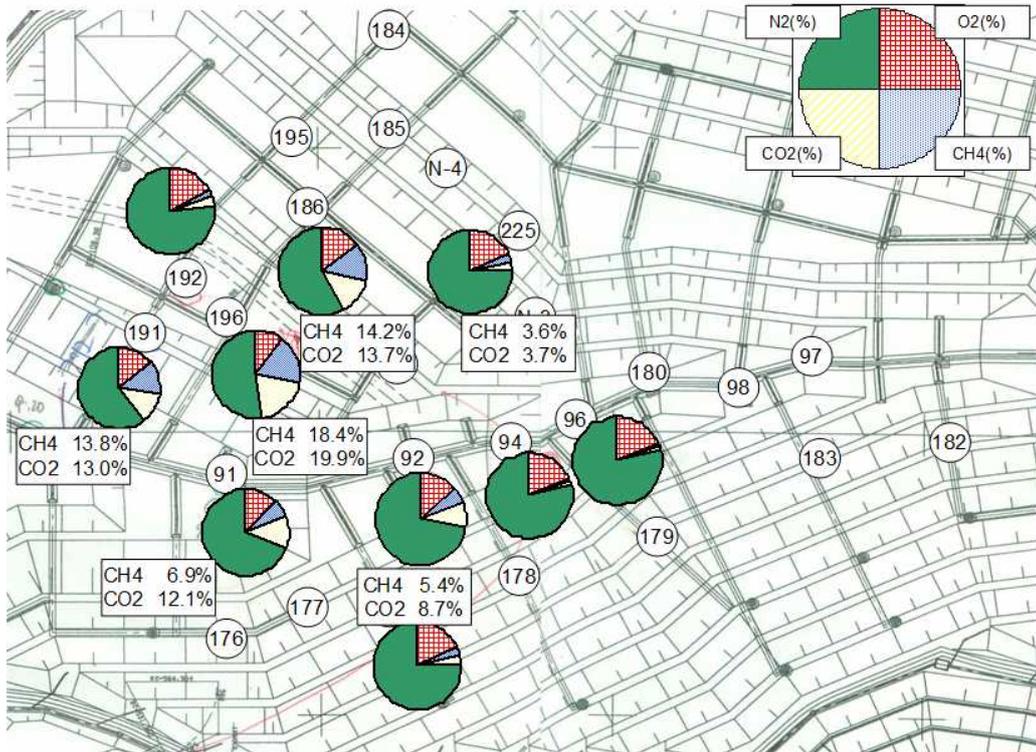


図 6-7 2011 年 1 月 7 日出口ガス測定結果

	2010/1/5	2010/1/29	2010/8/19	2010/12/9
91	 温度 45.0 CH4 11.6 CO2 11.5 O2 15.6 BAL 61.1	 温度 43.6 CH4 9.7 CO2 9.3 O2 14.2 BAL 60.7	 温度 31.0 CH4 14.8 CO2 17.5 O2 6.1 BAL 61.6	 温度 46.2 CH4 9.7 CO2 15.1 O2 11.2 BAL 64.0
92	 温度 16.1 CH4 6.0 CO2 6.3 O2 18.2 BAL 69.3	 温度 44.8 CH4 16.2 CO2 18.9 O2 7.0 BAL 57.2	 温度 38.8 CH4 24.6 CO2 23.8 O2 4.0 BAL 47.6	 温度 21.2 CH4 3.7 CO2 4.5 O2 18.3 BAL 73.7
191	 温度 CH4 CO2 O2 BAL	 温度 CH4 CO2 O2 BAL	 温度 32.4 CH4 17.7 CO2 12.2 O2 13.2 BAL 56.9	 温度 14.6 CH4 8.5 CO2 8.5 O2 16.0 BAL 67.0
	2011/1/6	2011/1/21	2011/10/26	2012/1/7
91	 温度 56.2 CH4 10.4 CO2 14.4 O2 12.1 BAL 63.1	 温度 53.6 CH4 4.6 CO2 7.4 O2 15.3 BAL 72.6	 温度 32.0 CH4 9.5 CO2 12.7 O2 13.0 BAL 64.7	 温度 42.2 CH4 6.9 CO2 12.1 O2 11.6 BAL 69.4
92	 温度 CH4 0.3 CO2 1.6 O2 20.7 BAL 77.2	 温度 45.1 CH4 12.9 CO2 19.0 O2 8.7 BAL 59.3	 温度 11.6 CH4 10.1 CO2 11.1 O2 14.7 BAL 64.0	 温度 19.7 CH4 5.4 CO2 8.7 O2 13.5 BAL 72.4
191	 温度 4.9 CH4 7.4 CO2 7.4 O2 17.2 BAL 67.9	 温度 CH4 CO2 O2 BAL	 温度 8.5 CH4 4.9 CO2 4.8 O2 17.9 BAL 72.2	 温度 10.3 CH4 13.0 CO2 13.0 O2 13.8 BAL 60.1

図 6-8 2010 年から 2012 年までのガス抜き管出口の測定結果

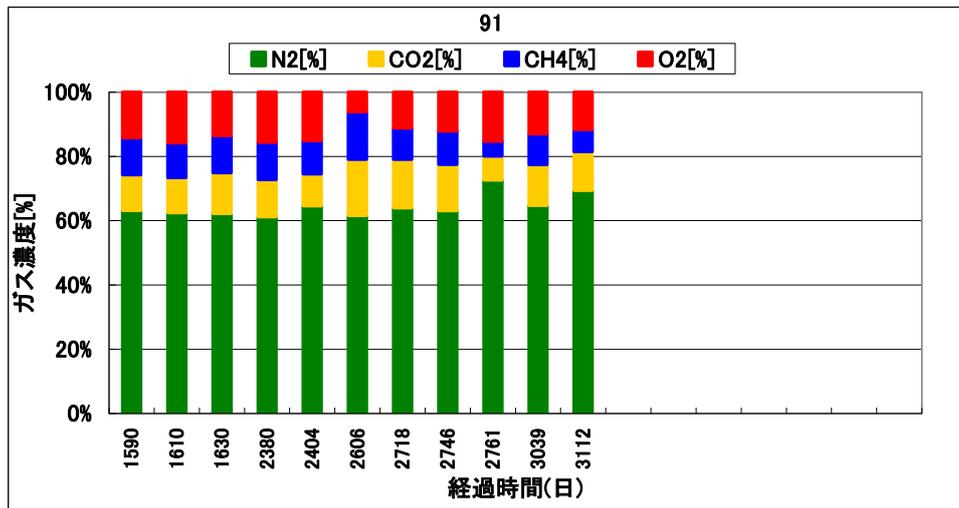


図 6-9 ガス抜き管 91 のガス成分の推移

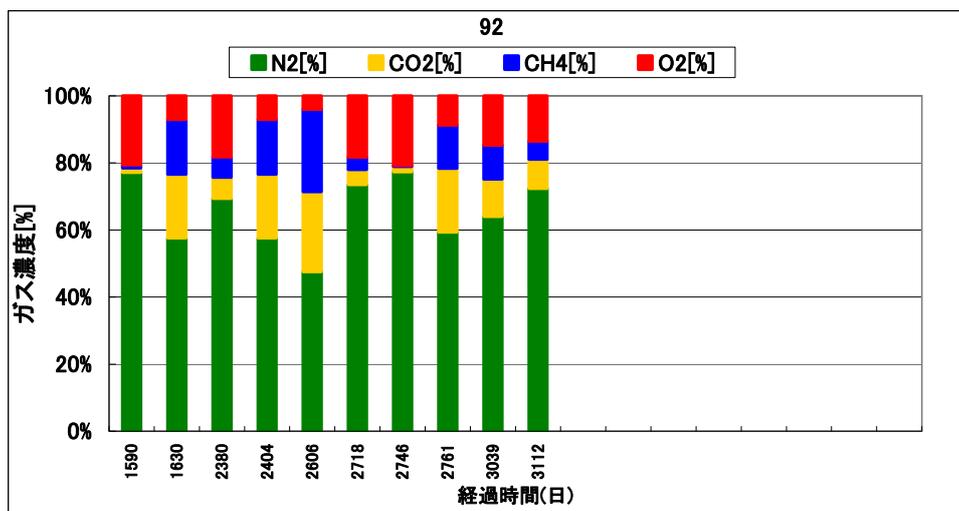


図 6-10 ガス抜き管 92 のガス成分の推移

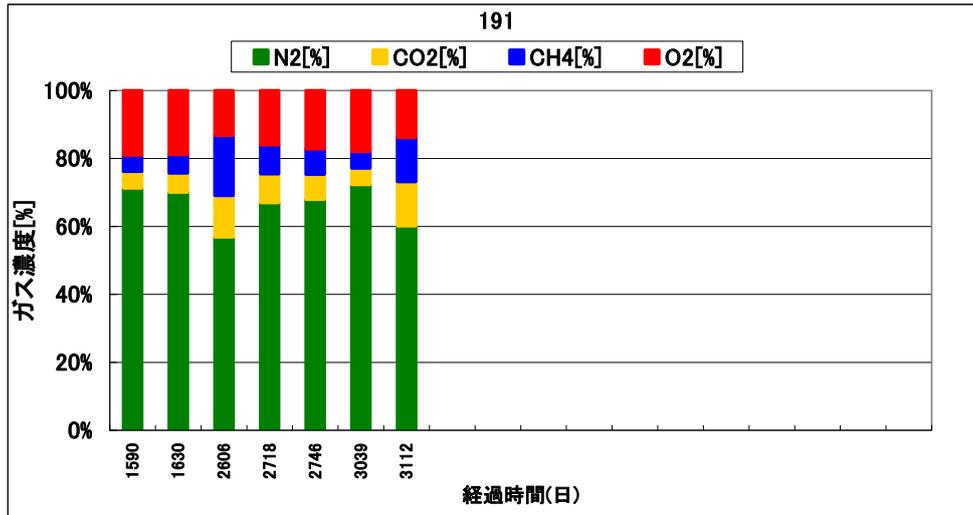


図 6-11 ガス抜き管 191 のガス成分の推移

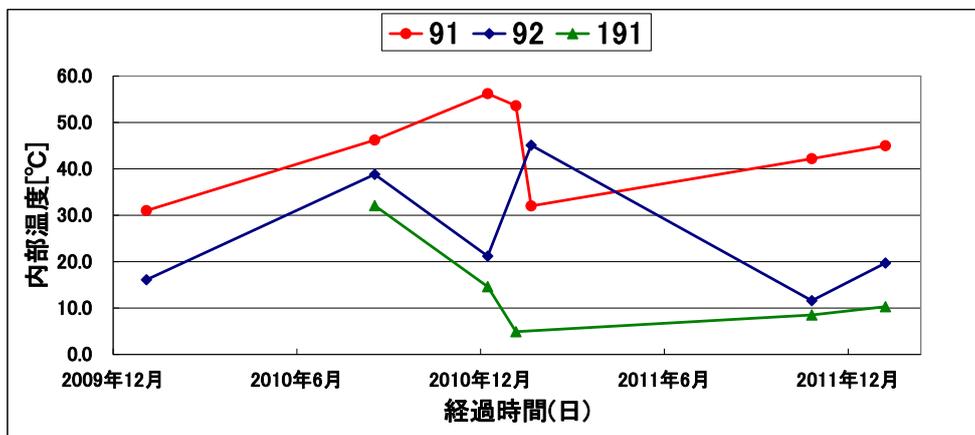


図 6-12 ガス抜き管出口温度の推移

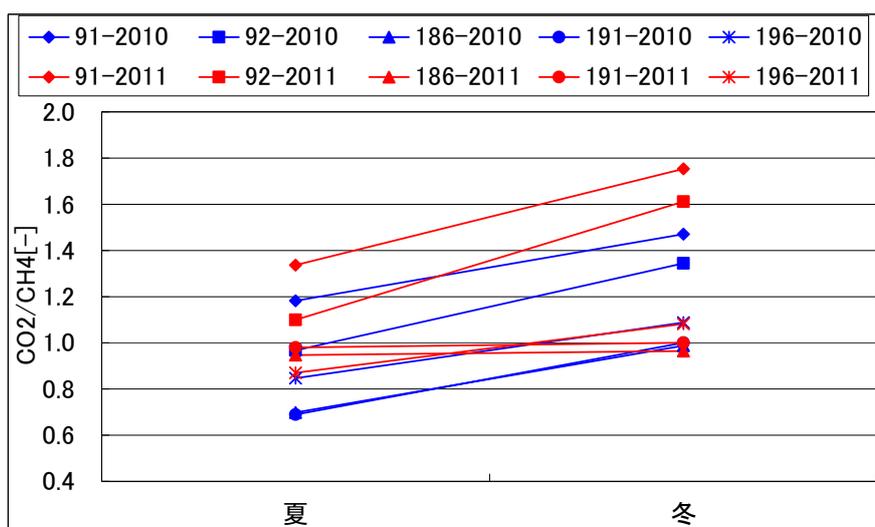


図 6-13 夏と冬でのメタン炭酸ガス比の推移

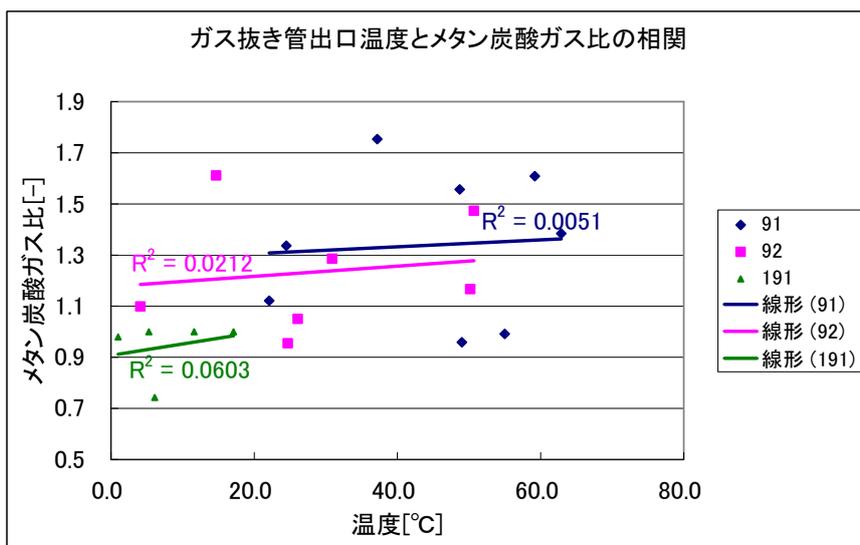


図 6-14 ガス抜き管出口温度とメタン炭酸ガス比の相関

	2010/1/29		2010/2/17(旭川市測定)																					
91 (a-2 地点)		<table border="1"> <tr><td>温度</td><td>43.6</td></tr> <tr><td>CH4</td><td>9.7</td></tr> <tr><td>CO2</td><td>9.3</td></tr> <tr><td>O2</td><td>14.2</td></tr> <tr><td>BAL</td><td>60.7</td></tr> </table>	温度	43.6	CH4	9.7	CO2	9.3	O2	14.2	BAL	60.7		<table border="1"> <tr><td>温度</td><td>51.6</td></tr> <tr><td>CH4</td><td>12.0</td></tr> <tr><td>CO2</td><td>14.0</td></tr> <tr><td>O2</td><td>11.0</td></tr> <tr><td>BAL</td><td>62.0</td></tr> </table>	温度	51.6	CH4	12.0	CO2	14.0	O2	11.0	BAL	62.0
温度	43.6																							
CH4	9.7																							
CO2	9.3																							
O2	14.2																							
BAL	60.7																							
温度	51.6																							
CH4	12.0																							
CO2	14.0																							
O2	11.0																							
BAL	62.0																							
92 (b地点)		<table border="1"> <tr><td>温度</td><td>44.8</td></tr> <tr><td>CH4</td><td>16.2</td></tr> <tr><td>CO2</td><td>18.9</td></tr> <tr><td>O2</td><td>7.0</td></tr> <tr><td>BAL</td><td>57.2</td></tr> </table>	温度	44.8	CH4	16.2	CO2	18.9	O2	7.0	BAL	57.2		<table border="1"> <tr><td>温度</td><td>45.2</td></tr> <tr><td>CH4</td><td>11.0</td></tr> <tr><td>CO2</td><td>16.0</td></tr> <tr><td>O2</td><td>8.6</td></tr> <tr><td>BAL</td><td>63.0</td></tr> </table>	温度	45.2	CH4	11.0	CO2	16.0	O2	8.6	BAL	63.0
温度	44.8																							
CH4	16.2																							
CO2	18.9																							
O2	7.0																							
BAL	57.2																							
温度	45.2																							
CH4	11.0																							
CO2	16.0																							
O2	8.6																							
BAL	63.0																							
	2010/8/19		2010/9/8(旭川市測定)																					
91 (a-2 地点)		<table border="1"> <tr><td>温度</td><td>31.0</td></tr> <tr><td>CH4</td><td>14.8</td></tr> <tr><td>CO2</td><td>17.5</td></tr> <tr><td>O2</td><td>6.1</td></tr> <tr><td>BAL</td><td>61.6</td></tr> </table>	温度	31.0	CH4	14.8	CO2	17.5	O2	6.1	BAL	61.6		<table border="1"> <tr><td>温度</td><td>42.2</td></tr> <tr><td>CH4</td><td>18.0</td></tr> <tr><td>CO2</td><td>23.0</td></tr> <tr><td>O2</td><td>3.2</td></tr> <tr><td>BAL</td><td>55.0</td></tr> </table>	温度	42.2	CH4	18.0	CO2	23.0	O2	3.2	BAL	55.0
温度	31.0																							
CH4	14.8																							
CO2	17.5																							
O2	6.1																							
BAL	61.6																							
温度	42.2																							
CH4	18.0																							
CO2	23.0																							
O2	3.2																							
BAL	55.0																							
92 (b地点)		<table border="1"> <tr><td>温度</td><td>38.8</td></tr> <tr><td>CH4</td><td>24.6</td></tr> <tr><td>CO2</td><td>23.8</td></tr> <tr><td>O2</td><td>4.0</td></tr> <tr><td>BAL</td><td>47.6</td></tr> </table>	温度	38.8	CH4	24.6	CO2	23.8	O2	4.0	BAL	47.6		<table border="1"> <tr><td>温度</td><td>43.0</td></tr> <tr><td>CH4</td><td>31.0</td></tr> <tr><td>CO2</td><td>29.0</td></tr> <tr><td>O2</td><td>1.4</td></tr> <tr><td>BAL</td><td>38.0</td></tr> </table>	温度	43.0	CH4	31.0	CO2	29.0	O2	1.4	BAL	38.0
温度	38.8																							
CH4	24.6																							
CO2	23.8																							
O2	4.0																							
BAL	47.6																							
温度	43.0																							
CH4	31.0																							
CO2	29.0																							
O2	1.4																							
BAL	38.0																							
	2011/1/21		2011/2(旭川市測定)																					
91 (a-2 地点)		<table border="1"> <tr><td>温度</td><td>53.6</td></tr> <tr><td>CH4</td><td>4.6</td></tr> <tr><td>CO2</td><td>7.4</td></tr> <tr><td>O2</td><td>15.3</td></tr> <tr><td>BAL</td><td>72.6</td></tr> </table>	温度	53.6	CH4	4.6	CO2	7.4	O2	15.3	BAL	72.6		<table border="1"> <tr><td>温度</td><td>9.0</td></tr> <tr><td>CH4</td><td>13.0</td></tr> <tr><td>CO2</td><td>11.0</td></tr> <tr><td>BAL</td><td>67.0</td></tr> </table>	温度	9.0	CH4	13.0	CO2	11.0	BAL	67.0		
温度	53.6																							
CH4	4.6																							
CO2	7.4																							
O2	15.3																							
BAL	72.6																							
温度	9.0																							
CH4	13.0																							
CO2	11.0																							
BAL	67.0																							
92 (b地点)		<table border="1"> <tr><td>温度</td><td>45.1</td></tr> <tr><td>CH4</td><td>12.9</td></tr> <tr><td>CO2</td><td>19.0</td></tr> <tr><td>O2</td><td>8.7</td></tr> <tr><td>BAL</td><td>59.3</td></tr> </table>	温度	45.1	CH4	12.9	CO2	19.0	O2	8.7	BAL	59.3		<table border="1"> <tr><td>温度</td><td>12.5</td></tr> <tr><td>CH4</td><td>17.0</td></tr> <tr><td>CO2</td><td>7.5</td></tr> <tr><td>BAL</td><td>63.0</td></tr> </table>	温度	12.5	CH4	17.0	CO2	7.5	BAL	63.0		
温度	45.1																							
CH4	12.9																							
CO2	19.0																							
O2	8.7																							
BAL	59.3																							
温度	12.5																							
CH4	17.0																							
CO2	7.5																							
BAL	63.0																							
	2011/9/21(旭川市測定)		2011/10/26																					
91 (a-2 地点)		<table border="1"> <tr><td>温度</td><td>35.5</td></tr> <tr><td>CH4</td><td>24.7</td></tr> <tr><td>CO2</td><td>28.8</td></tr> <tr><td>O2</td><td>1.6</td></tr> <tr><td>BAL</td><td>44.9</td></tr> </table>	温度	35.5	CH4	24.7	CO2	28.8	O2	1.6	BAL	44.9		<table border="1"> <tr><td>温度</td><td>32.0</td></tr> <tr><td>CH4</td><td>9.5</td></tr> <tr><td>CO2</td><td>12.7</td></tr> <tr><td>O2</td><td>13.0</td></tr> <tr><td>BAL</td><td>64.7</td></tr> </table>	温度	32.0	CH4	9.5	CO2	12.7	O2	13.0	BAL	64.7
温度	35.5																							
CH4	24.7																							
CO2	28.8																							
O2	1.6																							
BAL	44.9																							
温度	32.0																							
CH4	9.5																							
CO2	12.7																							
O2	13.0																							
BAL	64.7																							
92 (b地点)		<table border="1"> <tr><td>温度</td><td>32.7</td></tr> <tr><td>CH4</td><td>27.5</td></tr> <tr><td>CO2</td><td>26.0</td></tr> <tr><td>O2</td><td>4.2</td></tr> <tr><td>BAL</td><td>42.3</td></tr> </table>	温度	32.7	CH4	27.5	CO2	26.0	O2	4.2	BAL	42.3		<table border="1"> <tr><td>温度</td><td>11.6</td></tr> <tr><td>CH4</td><td>10.1</td></tr> <tr><td>CO2</td><td>11.1</td></tr> <tr><td>O2</td><td>14.7</td></tr> <tr><td>BAL</td><td>64.0</td></tr> </table>	温度	11.6	CH4	10.1	CO2	11.1	O2	14.7	BAL	64.0
温度	32.7																							
CH4	27.5																							
CO2	26.0																							
O2	4.2																							
BAL	42.3																							
温度	11.6																							
CH4	10.1																							
CO2	11.1																							
O2	14.7																							
BAL	64.0																							

図 6-15 測定データと旭川市測定データの比較

6.2.3-2 深さ方向のガス成分と温度分布

各深さ方向の埋立ガスの測定結果は、2011年10月の測定結果は図6-16~21で示す。

91のガス抜き管は、メタンガスが深さによって20%程度出ているところや、炭酸ガスは30%程度出ているところもあり好気性反応が活発であることを示していた。しかし、深くなるにつれて酸素の割合が低くなっていた。このことからガス抜き管の出口付近では空気の入れ替えが活発に起こっているが深くなるにつれて空気の入れ替えが起こりにくくなっていることを示していた。

92のガス抜き管はガス抜き管の出口から底部までメタン炭酸ガス比が1.5程度で推移していること、酸素が検出されていることからガス抜き管全体で好気性反応が見られると推測できる。

93のガス抜き管は、深くなるにつれて温度も上昇していること、メタン炭酸ガス比も出口から底部まで1.3程度で推移していることや、深くなるに連れてやや上昇していることからガス抜き管全体として好気性反応が活発であると考えられる。

94のガス抜き管は内部温度が30℃程度で推移していた。また、ガスの発生量は少ないもの、メタン炭酸ガス比は部分的に3.0を越えるところもあり、好気性反応が卓越した状態ではないが好気性反応が部分的に起こっていると考えられる。

96のガス抜き管は内部温度が最高で40℃程度を示していることや、メタン炭酸ガス比も高い値で推移していることから反応自体は少ないが嫌気性反応に比べて好気性反応が占める割合が大きいと考えられる。

186のガス抜き管はガス抜き管の出口から底部まで反応は活発に起こっているがメタン炭酸ガス比も最高でも1.0程度、温度も最高でも13℃程度しか示しておらず大部分で嫌気性反応をしていると考えられる。

188のガス抜き管はメタン炭酸ガス比は出口の部分で1.3と比較的高い値を示していたが内部温度が最高でも15℃程度しか示してなく、ガスの検出量も大きい値を示していないことから、反応が促進されていないことや、反応自体が起こらないような状況であると考えられる。

また191のガス抜き管はメタンガス濃度が30%を超えるところも見られること、メタン炭酸ガス比もガス抜き管全体で0.8程度と低い値で推移していること、内部温度も最高でも15℃程度で低い値を示していたことから大部分で嫌気性反応が起こっていると考えられる。

192のガス抜き管はメタン炭酸ガスは出口から底部まで2.0程度で推移しているが、内部温度が最高でも15℃程度しか示していないことから、反応自体が起こりにくい状況であると考えられる。

196のガス抜き管は、4m付近までは大部分で嫌気性反応しており5mより深いところでは部分的に好気性反応が起こっていると考えられる。

225のガス抜き管はメタン炭酸ガス比は1.0以下で推移しており、温度も大きな上昇は見られないことから大部分で嫌気性反応していると考えられる。

このように、準好気性構造でも廃棄物層内部の一部は嫌気性状態にあり、内部でメタンガスが生成されて、それらが大気中に放出されていると思われる。準好気性構造の主たる空気流動経路であるガス抜き管を通じて廃棄物層内部に空気を導入する効果が十分でなく、結果としてガス抜き管のごく近傍のみで好気性反応が起こり、その以外の周囲で発生するメタンガス量が多いためにこのような埋立ガス組成になっているものと予想される。全体として見た場合には、強い好気性反応を示している場所は一部であり、準好気性構造の性能を十分に発揮し機能出来ていないと考えられる。

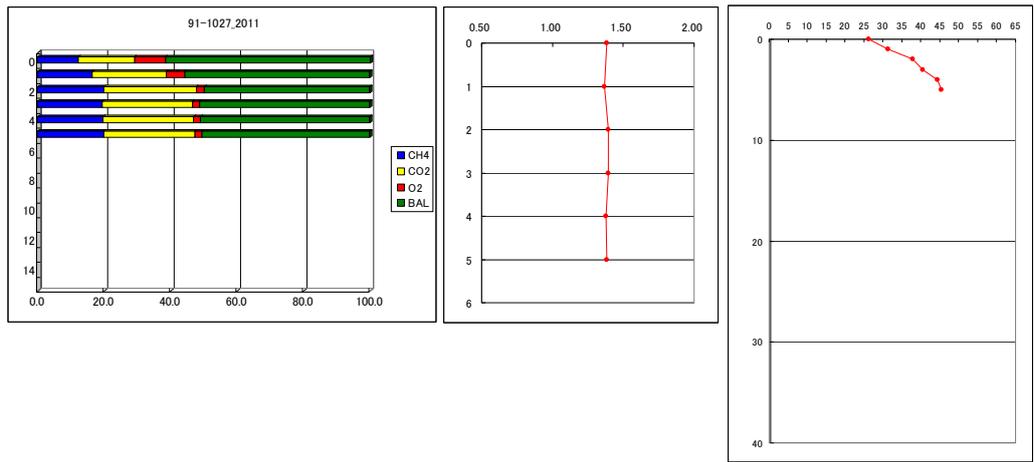


図 6-16 2011 年 10 月 27 日 91 深さ方向埋立ガス測定結果

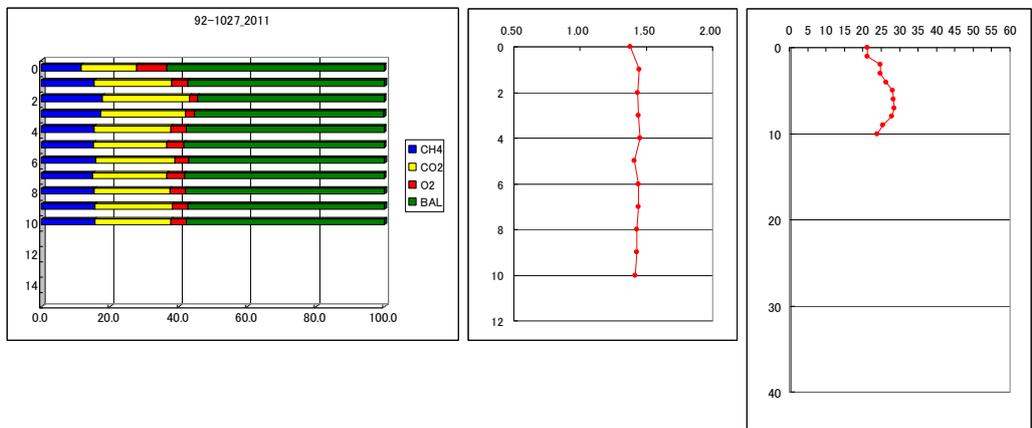


図 6-17 2011 年 10 月 27 日 92 深さ方向埋立ガス測定結果

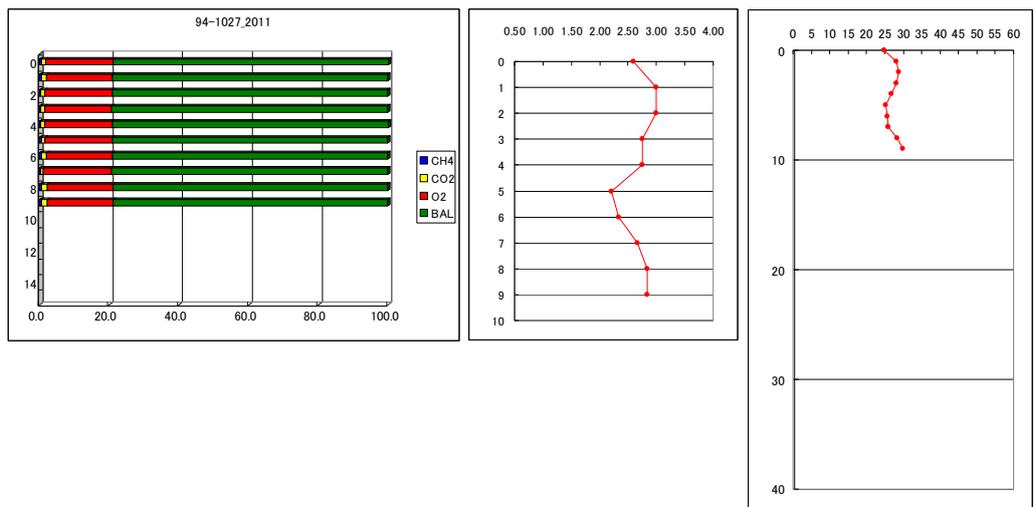


図 6-18 2011 年 10 月 27 日 94 深さ方向埋立ガス測定結果

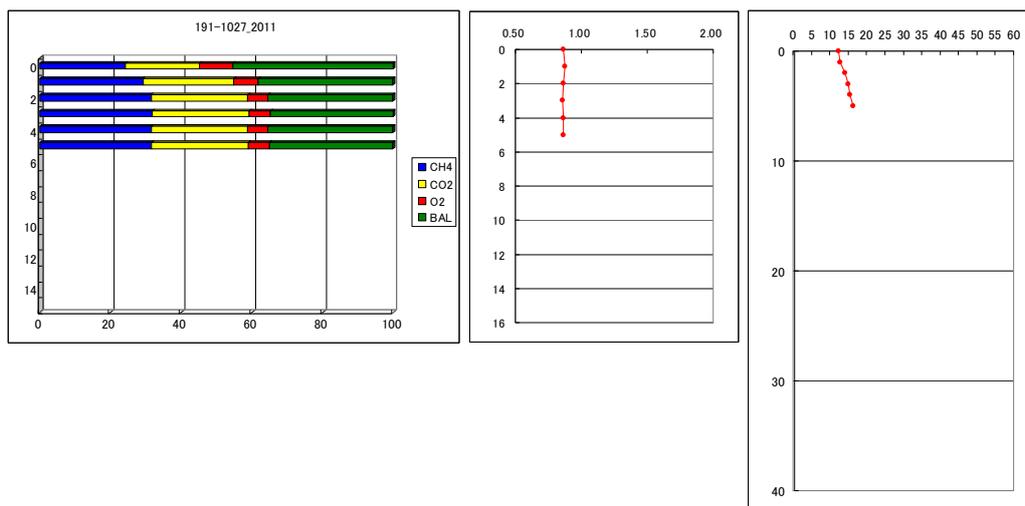


図 6-19 2011 年 10 月 27 日 191 深さ方向埋立ガス測定結果

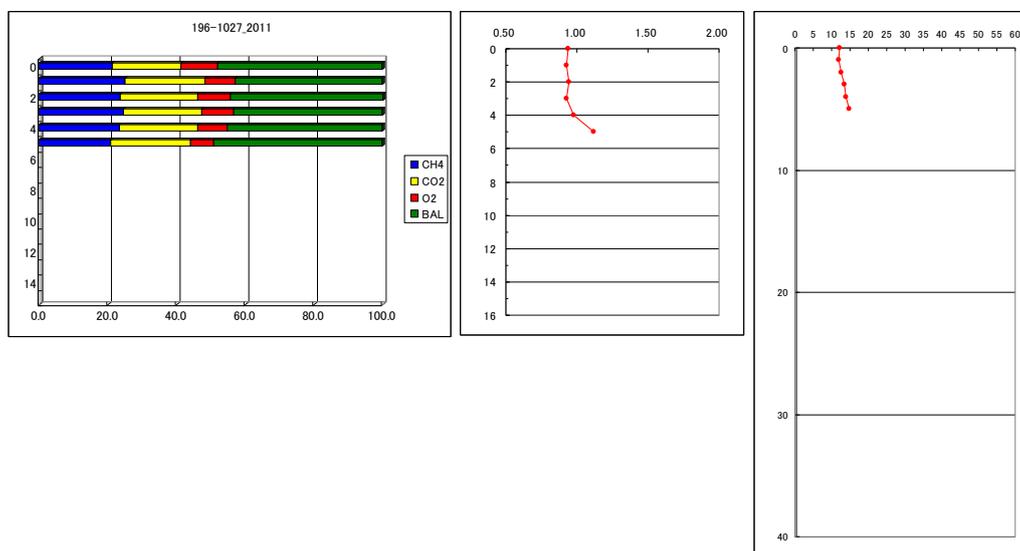


図 6-20 2011 年 10 月 27 日 196 深さ方向埋立ガス測定結果

6.2.4 まとめ

- (1) 幹線上部にある 91 や 92 のガス抜き管ではメタン炭酸ガス比が高い値を維持していることから準好気性構造がうまく機能していることがわかった。
- (2) 夏と冬でメタン炭酸ガス比を比較することで内部温度と気温とで差の大きい冬の方が対流による空気の入れ替えが起りやすく好気的な反応が促進されることがわかった。
- (3) メタンが多く発生している枝管上部のガス抜き管は、十分な好気性反応が起こっておらず、機械的な通気によって好気性条件を整えるような措置が必要と考えられる。

6.3 海面処分場の現場モニタリング

6.3.1 調査概要

調査対象は、大阪湾内に位置する海面廃棄物最終処分場(以下、処分場)である。埋め立て期間は平成2年1月から14年3月の12年間で埋立面積28ha、埋立容量470万 m^3 、主な廃棄物は一般廃棄物焼却灰、汚泥焼却灰、陸上残土、浚渫土砂などである。海面処分場では、内水位が海面水位とほぼ同じに管理され、廃棄物層の大半が水没しているため、表層からの空気の侵入が限られ、嫌気性分解反応により、埋立ガス発生や汚濁水の発生が長期間継続すると言われている。この処分場では、2001年に海水面位置に相当する深さに集水暗渠を埋め立て後に設置し、処分場内にたまった保有水を集水暗渠から内水ポンプへと排水し、安定化促進を図っている。集水暗渠には一定区間ごとにマンホールが設置され、各ライン(ラインⅠ～Ⅲ)には観測孔が設置されている。観測孔はガス抜き管として、廃棄物層内への空気の流入と廃棄物層内で発生した埋立ガスを大気中へ排出する機能を有している。マンホールと観測孔の模式図を図6-21に示す。また、処分場内には管口に蓋のついた観測孔(08G1~4や、H18-1など)も設置されており、埋立ガス発生のポテンシャルを観測することができる。

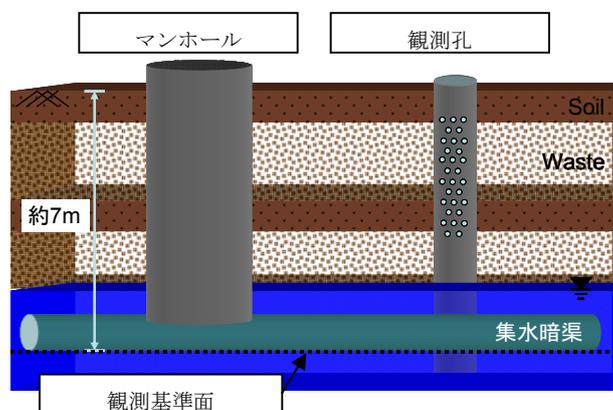


図 6-21 マンホール、観測孔および集水暗渠模式図

6.3.2 廃棄物処分場の廃止基準

埋立地内部が周辺地中温度に比べ、異常な高温になっていないこと(埋立地内部温度と周辺地中温度が 20°C 未満)と定められている。ここで、周辺地中の温度は実地で測定するほかに、既存の測定値を活用しても良いと定められている。対象処分場において地中温度を測定していないことから、対象処分場がある地域の2000年から2010年までの年平均気温 17.1°C に、異常な高温でない状態を示す 20°C を加えた 37.1°C を廃止基準として設定した。埋立地からのガスの発生がほとんど認められない、またはガスの発生量の増加が2年以上にわたり認められないことと定められている。しかし、具体的な値は定められていないため、本研究では、メタン空気混合物の大気圧・ 20°C における爆発・発火下限率は約5%であることから、廃止基準としてメタン濃度5%未満を設定した。

6.3.3 調査結果

6.3.3-1 内部水位観測結果

マンホールと観測孔の内部水位の結果を図 6-22 に示した。内部水位は海水面の観測基準面(DL)を 0m として示している。集水暗渠の管底は平均干潮位(L.W.L)+0.5m に設置されている。調査結果から、内部水位は DL+0.5~1.9m(2010/11 時点)と集水暗渠は水没している状態であり、集水暗渠から廃棄物層内部への空気の侵入あるいは廃棄物層内で発生した埋立ガスの排出が妨げられている状態である。

また、集水暗渠が設置されていない区域の内部水位が高いため嫌気性状態になり、後述するように観測孔内のメタンガス濃度が高くなっていると思われる。安定化促進の面から見て、これらの集水暗渠内の排水能力を高める必要があると思われる。

図 6-23 に中の管と降水量の関係の時系列を示した。このグラフから、水位は降雨の影響を強く受けており、上昇傾向にあることがわかる。図中の 0m 地点から約 0.5m の位置に集水暗渠が設置されていることから、2003 年から長期間にわたって水没状態が続いていることになる。

水位が低下せず集水暗渠が水没してガス抜き管として機能していない理由として、排水処理施設の処理能力が十分でないため(特に窒素分について)、汚濁度の高い保有水を集水暗渠から内水ポンドへ導入する水量が大幅に制限されていることによることがわかっており、改善の必要がある。

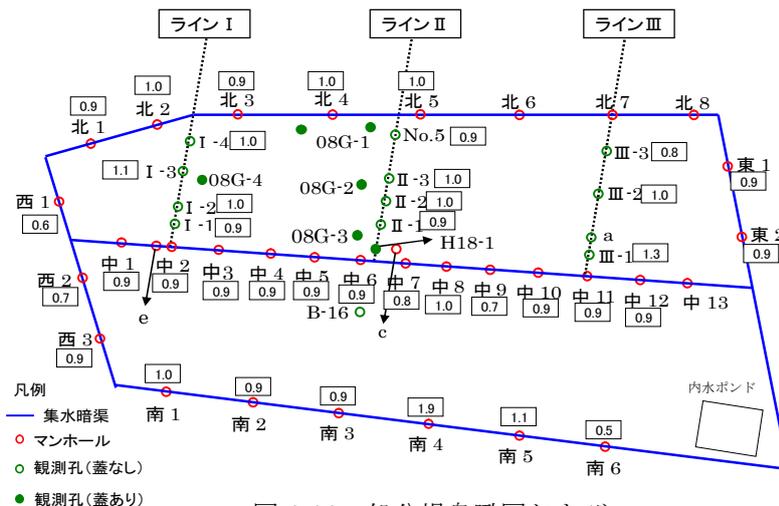


図 6-22 処分場鳥瞰図および

観測基準面からの水位(測定日 2010 年 11 月 18 日)

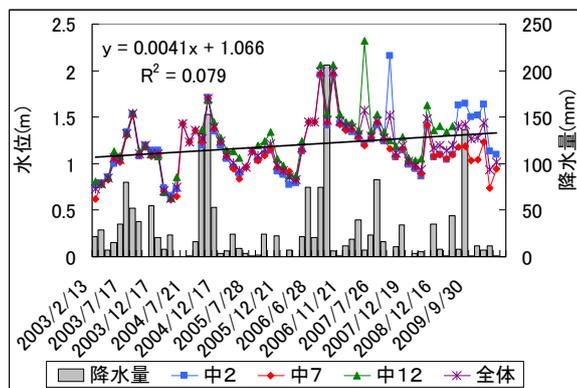


図 6-23 中 2、7、12 管の水位変動と降雨量

6.3.3-2 埋立ガス観測結果

観測孔出口でのガス成分測定結果を図6-24(2010年9月測定)示にした。観測したガス成分はメタン、二酸化炭素、酸素、窒素である。先述の通り、二酸化炭素が検出されないのは、埋め立てられた焼却灰のアルカリ成分が二酸化炭素を吸収しているからと考えられている。

マンホールは測定した19管全管で空気組成となっていた。これは集水暗渠が水没しており、ガス抜き管として機能していないためと考えられる。

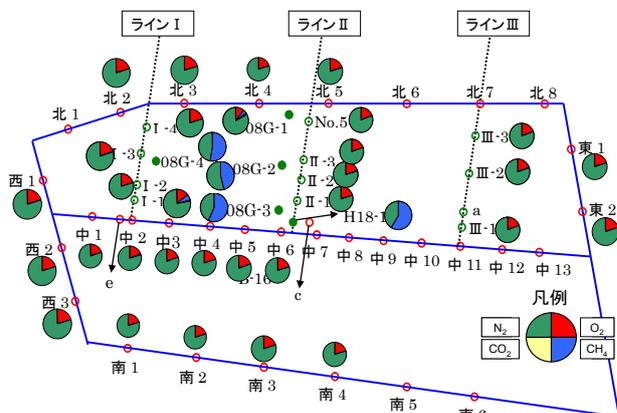


図6-24 管出口のガス成分測定結果
(2010年9月測定)

開口部に蓋がある観測孔(08G~4, H18-1)は、メタン濃度が約5%~60%を占め、残りは窒素であった。メタンは空気中に割合で5%以上を占めると爆発する可能性があるため、跡地利用において表面のガスの透気性を低下させるような覆土や舗装面を施工すると、施工面下でメタンが上昇する可能性があると思われる。また、蓋のない観測孔についてはI-1のようにエアによってはメタンが検出される管が存在していることがわかっている。測定した14管中メタン濃度が5%を上回ったのは1管のみであった。

図6-25にIII-3の管について深さ方向へ1m間隔でガス測定を行った結果を示す。III-1は6m地点で3.8%のメタンを検出しており弱い嫌気性状態であるといえる。5m以深ではメタン濃度を上回る二酸化炭素が検出されていることから、部分的に好気性反応が起きていたと考えられる。III-3では0m~5m一様に高い濃度のメタンを検出しており、このエアは強い嫌気性状態であることがわかる。また、他のエアよりも微生物分解反応が顕著に見られるため、有機物が多く埋め立てられている可能性が考えられる。III-2は0m地点ではほぼ空気組成であるが、5m地点で4.8%のメタンを検出していることから、底部でメタンが滞留しているケースもあり、ガス成分測定は出口付近のみの測定ではなく、深部まで測定を行うことが必要であると考えられる。

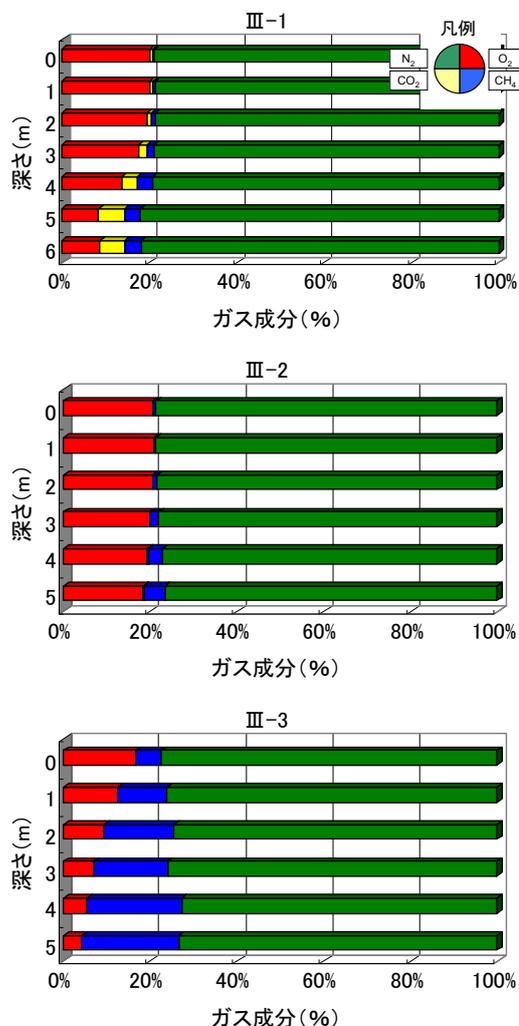


図6-25 III-3深さ方向ガス成分測定結果
(2010年11月測定)

6.3.3-3 観測孔のメタン濃度と気圧の関係

図 6-26 に蓋付観測孔のメタン濃度と気圧の関係を時系列で並べたグラフを示す。08G1 と 08G2 の管において、メタン濃度と気圧の増減に追従していることが見て取れることから、検出されるメタン濃度と気圧による影響を受け、一定の相関があると考えられる。よって、メタンガス濃度の増減を比較するには、毎度同じ気象条件下での測定が望ましいといえる。

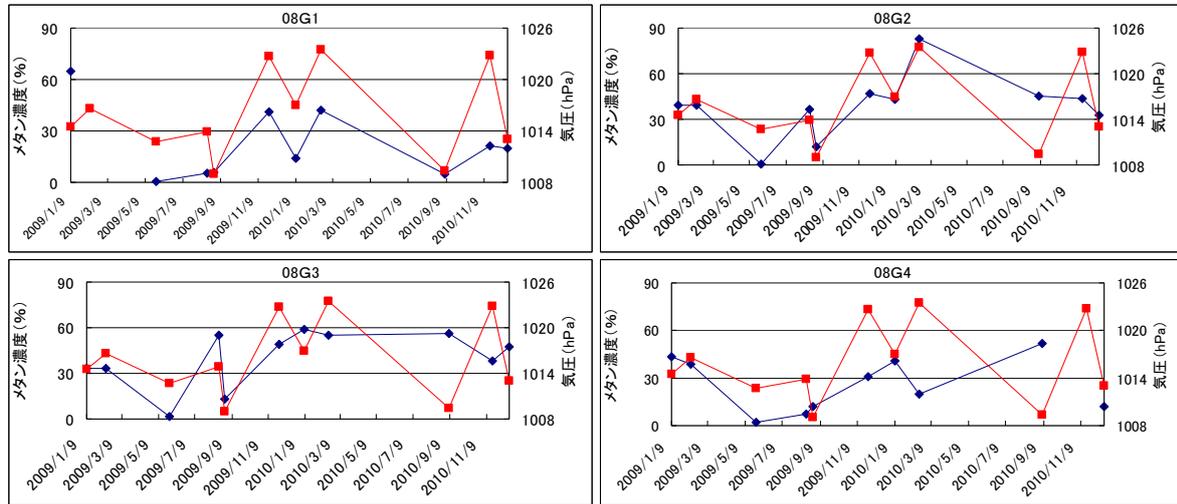


図 6-26 蓋付観測孔と気圧の関係

6.3.3-4 内部温度測定結果

図 6-27 に管の種類別に測定日毎の内部最高温度の平均を取ったグラフを示す。グラフより、夏季は日平均気温に追従しており、冬季は日平均気温との差がひらいていることから、夏季は外気温の影響を強く受け、冬季は廃棄物層内の微生物反応熱による影響が強いものと考えられる。いずれの測定日においても 37.1℃を上回ることはないことから、廃棄物層内は異常な高温を示しておらず、温度廃止基準は満たしていると言える。また、測定を開始した 2009 年 1 月から 2010 年 12 月まで季節ごとに比較するとわずかながら低下傾向であることがわかる。

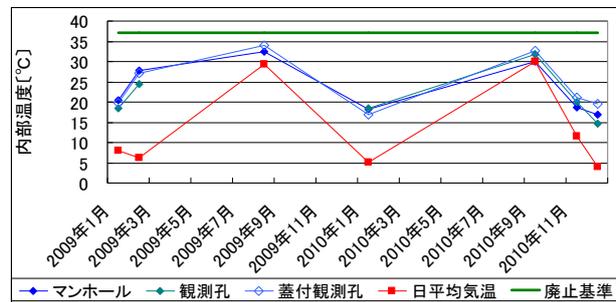


図 6-27 管内部最高温度

図 6-28 にマンホール、蓋付観測孔、観測孔の内部温度を地表面から深さ方向へ 1m 間隔で測定した結果を示す。2010 年 9 月の測定ではほぼ日平均気温に追従して内部温度が推移しており、微生物反応の影響は受けていないものと考えられる。2010 年 11 月の測定では、マンホール中 1 は深部まで一様な温度を示しているが、蓋付観測孔 H18-1 と観測孔 III-1 は深部にいくにつれ、温度が上昇していることがわかる。これは多孔管であるため、廃棄物層内の微生物反応熱によるものだと考えられる。いずれの測定日においても廃止基準を上回ることはなく、異常な高温は確認されなかった。

2010年9月測定

2010年11月測定

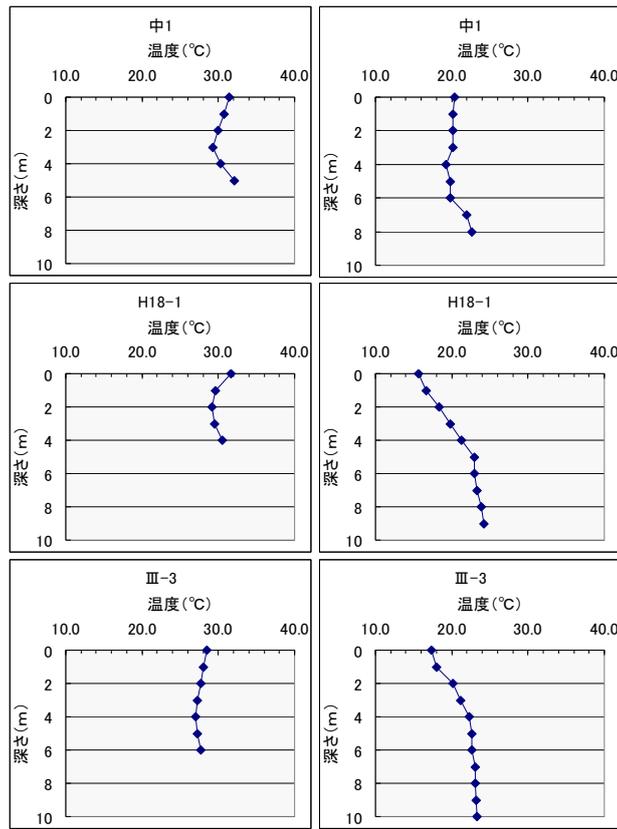


図 6-28 管内部温度分布

6.3.3-5 跡地利用に係る実証実験

現在処分場では図 6-29 のように様々なエリアに分割されており、赤色の地点にて跡地利用に向けた舗装を伴う実証実験が行われている。25×25m の実証実験エリアには遮水工事がなされ、舗装面中央にはモニタリングのための観測孔が設置された。模式図を図 6-30 に示す。

図 6-31 には観測孔設置直後の 2010 年 12 月と約一ヵ月後の 2011 年 1 月の深さ方向ガス成分測定結果を示す。設置から初回の測定までは管口に蓋がついていたため、この間廃棄物層内への空気の流入はなかったものといえる。その結果、深部まで一様に 10% から 20% の高濃度メタンを検出し、メタンの爆発限界濃度である 5% を上回っていた。これは、前述の通り、管口に蓋がついており、覆土下に滞留したメタンが検出されたものであると考えられる。

2011 年 1 月のガス成分測定結果を見ると、酸素の割合が増加している。蓋が取り除かれたことにより、廃棄物層内へ空気の流入が確認されるようになった。一方メタンは 0~2m 地点では減少し、0m 地点では 5.2% と爆発限界を上回るものの 12 月の測定結果と比較すると検出量は減少した。しかし、3m 以深では増加しており、5m 地点では 28.3% と高濃度のメタンが検出された。舗装面下への酸素の供給量が少ないため廃棄物層内は嫌氣的となっているものと考えられる。このことから、舗装を伴う跡地利用を行うためには地中に溜まったガスを排出するための設備を設置する必要があるといえる。対策として、ガス抜き管の増設や、横引き管の設置が考えられる。

また、実証実験のデータ数がまだ少なく、検出されるメタン濃度は気象条件による影響を受けることから、傾向を掴むためには継続的な調査が必要であるといえる。

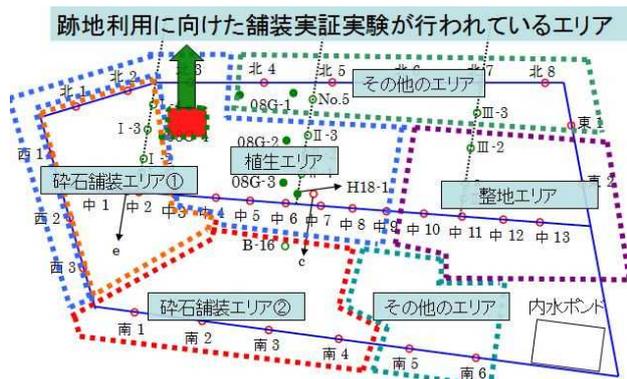


図 6-29 実証実験エリア

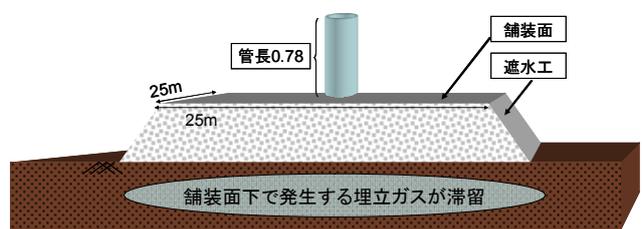


図 6-30 実証実験模式図

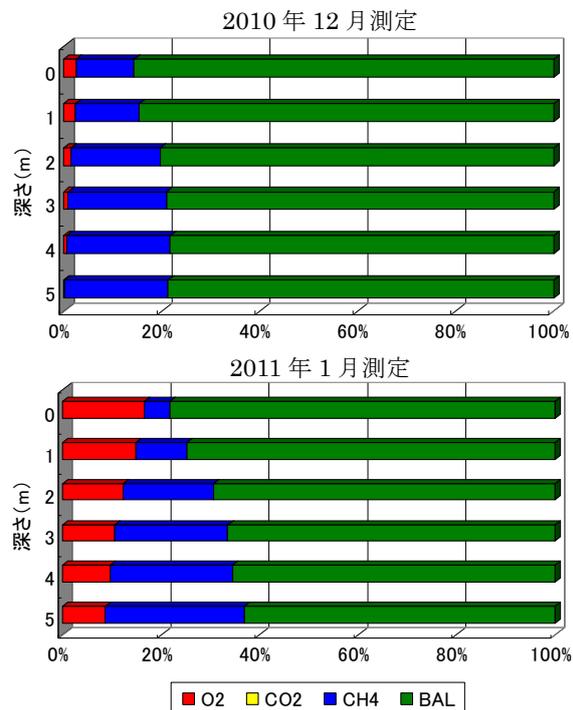


図 6-31 実証実験エリアガス成分分布

6.3.4 まとめ

埋立が完了した海面廃棄物処分場でのガス抜き管近傍のガス成分及び温度の現場観測を行った結果、以下のような結論を得た。

- (1) 焼却灰主体の廃棄物の埋立を行っていたが、蓋があり、閉鎖空間を持つ観測孔内のガス成分には多量のメタンガスが含まれていた。また、焼却灰中のカルシウム分に炭酸ガスが吸収され、炭酸ガスはほとんど検出されていなかった。この結果、埋立ガス中のメタンガス濃度が 60% 以上に達していることもあった。このように、処分場全体は強い嫌気性条件下にあった。
- (2) 観測孔内のガス濃度分布を測定したところ、出口付近ではメタンガス濃度は低いものの、内部でメタンガスが滞留し、高濃度になっている場合が見られた。このように、空気が流通しやすい観測孔でも嫌気性条件になりうることがわかった。
- (3) 準好気性構造を持たない場合、埋立終了から 10 年程度までは廃棄物層内部への空気の侵入はほとんどなく、長期間嫌気性条件にさらされると予想された。

第7章 完了を迎えた廃棄物処分場の現場調査及びヒアリング

分担研究者 吉田 英樹(室蘭工業大学)

7.1 研究の目的

本研究では、廃止後の最終処分場の安全・安心を保障するために、最終処分場の埋立完了とその後の跡地管理の期間に埋立廃棄物が辿る反応過程を数値計算モデルによって表現することを最終目標としている。特に、廃棄物中の POPs を中心とした有害化学物質及び重金属類に焦点をあて、埋立完了後の暫定・恒久的跡地利用や廃止に向けて、適切なリスク管理を行う上で必要となる有害物質の長期的挙動シミュレーターを開発することに焦点をあてている。

シミュレーターの開発にあたって、これまで当該研究者らが提案してきたモデルを基礎とし、固体マトリクス(有機物・無機物)の土壌化過程(腐植化)を組み込み、さらに有害物質の相関分配、吸着、生分解を含めて高度化することが必要であるが、このような反応プロセスを考慮する上で、廃棄物層内のガス相の組成は重要な因子となっている。本研究では有害物質長期動態シミュレーターの開発にあたって、有害物質の動態に大きな影響を及ぼすガス相の組成及び温度環境を明らかにするために、廃棄物処分場跡地でのガス抜き管近傍のガス成分及び温度の現場観測を行い、ガス成分及び温度の空間的・時間的分布特性を明らかにした。さらに、開発中のシミュレーターは処分場周辺住民の安全安心に寄与するツールとすることを目標の1つとしているため、廃棄物処分場周辺住民及び処分場管理者に対して安全安心に関わる意識に関するヒアリングを行い、最終的にシミュレーターが具現化すべき事象についての示唆を得た。

7.2 完了を迎えた廃棄物処分場の現場調査結果と考察

7.2.1 調査概要

調査対象処分場は北海道内の一般廃棄物最終処分場で、埋立期間 24 年を経て、2003 年に埋立が終了している。2003 年度から各種調査及び閉鎖工事を開始し、2005 年 7 月より「廃棄物早期安定化対策工」として、φ200mm の塩ビ管が約 50m 間隔で設置され、2009 年 12 月まで 97 本のガス抜き管が設置されている。ガス抜き管は多孔管であり、廃棄物層から発生する CH₄ を中心とする埋立ガスの排出効果と、廃棄物層への酸素導入効果を目的として設置されている。調査対象処分場の概略図とガス抜き管の設置状況について、図 7-1 に示した。本報告では、ガス抜き管 6-4 を中心に記述した(拡大図参照)。調査項目は温度と埋立ガス成分とした。

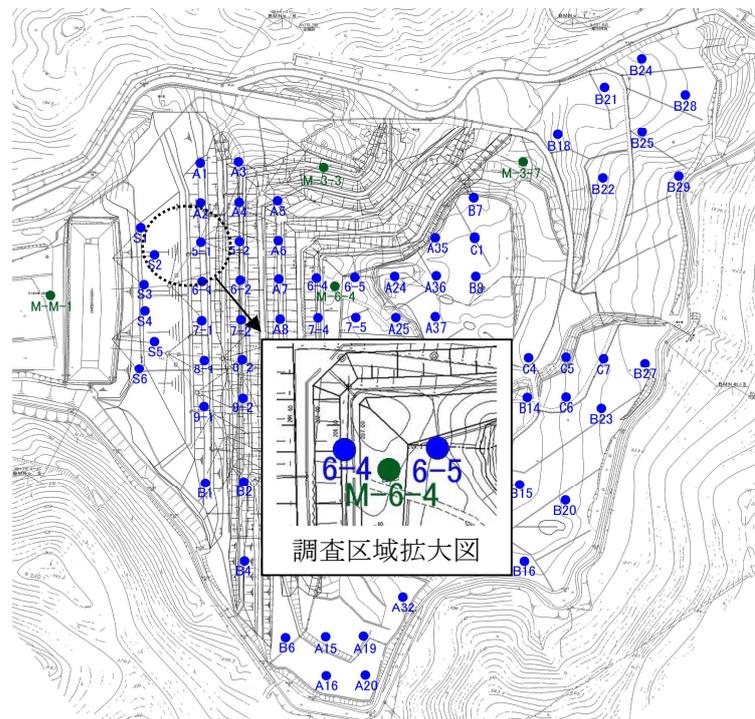


図 7-1 調査対象処分場平面図と
ガス抜き管設置状況

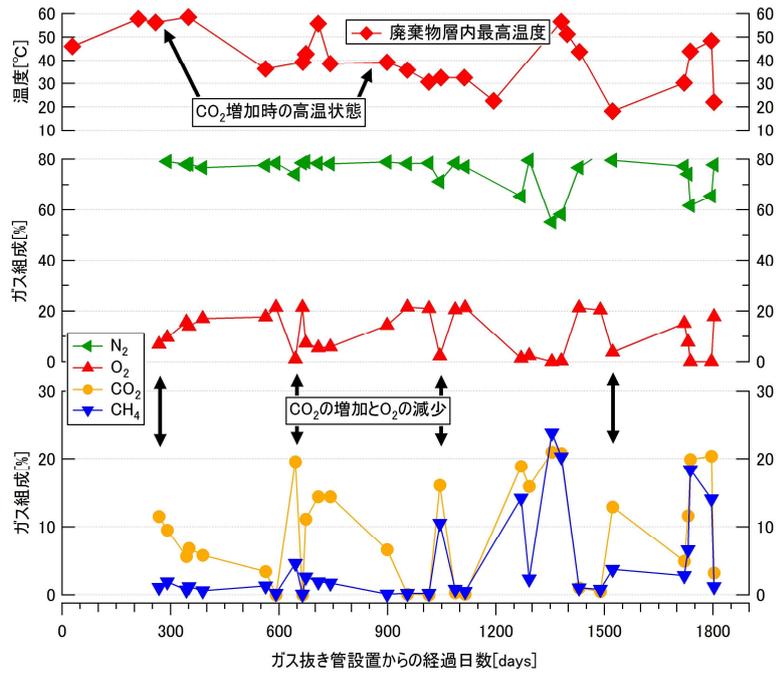


図 7-2 ガス抜き管 6-4 開口部におけるガス成分変化

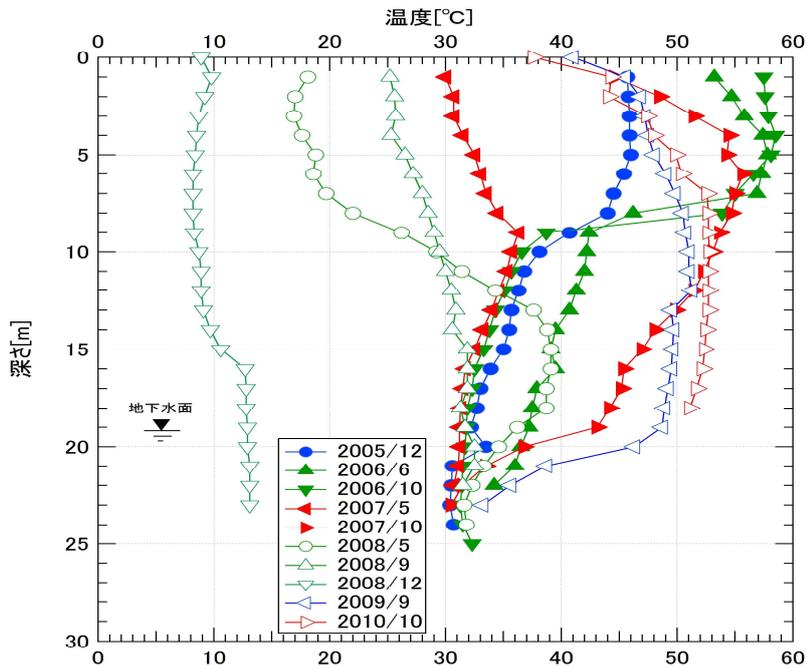


図 7-3 ガス抜き管 6-4 における内部温度分布

7.2.2 ガス抜き管内のガス及び温度の調査結果と考察

図 7-2 にガス抜き管 6-4 の出口ガス組成と最高温度測定例を示した。炭酸ガスの出口濃度と酸素の濃度を見ると、炭酸ガスの濃度は増加するとともに、酸素の濃度は減少することがわかった。また、炭酸ガスの濃度は増加する時、廃棄物層は高温状態になって、最高温度は 60℃になった。図 7-3 に示したように、2006 年のデータを見ると、0m~10m まで表層からの空気侵入により好気性微生物反応熱による温度上昇したと考えられる。2008 年になると最高内部温度は 35℃まで低下し、2008 年 12 月のデータによって、内部温度 10℃まで低下して深さ方向の温度変化はなかったため、NO.6-4 の周辺は微生物反応は終了し、安定化したと思われた。

7.2.1-3 ガス成分分布調査結果と考察

図 7-4、7-5 にガス抜き管 6-4 の深さ方向ガス組成分布を示した。左側の 2008 年 12 月のデータを見ると、11m~15m までは、嫌気性状態で発生した埋立ガスは残っていたが、0m~10m までは、ガス組成はほぼ空気組成となっていたため安定化したと思ったが、右側の 2009 年 5 月のデータを見ると、安定化したと思われた NO.6-4 では、メタン・炭酸ガスが再び増加したことがわかった。この埋立ガスは NO.6-4 の周辺のエアで発生したものではなく、ほかのエアから移動してきたものではないかと考えられた。2011 年 11 月も以前としてメタン・炭酸ガスが検出されていた。

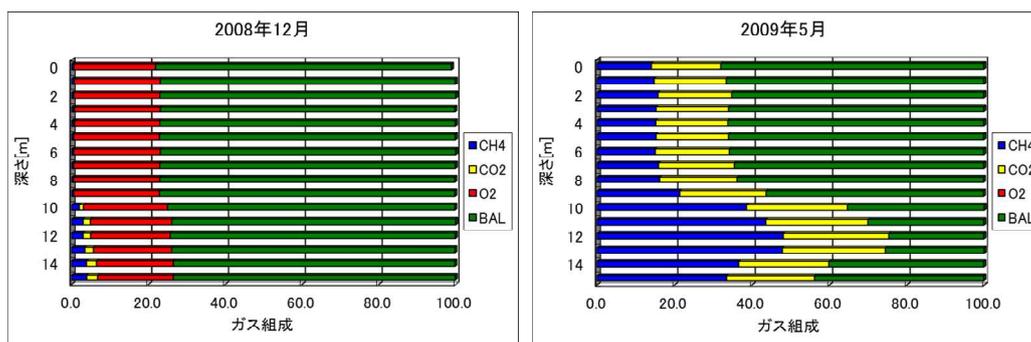


図 7-4 NO. 6-4 深さ方向ガス組成分布 (2008-2009)

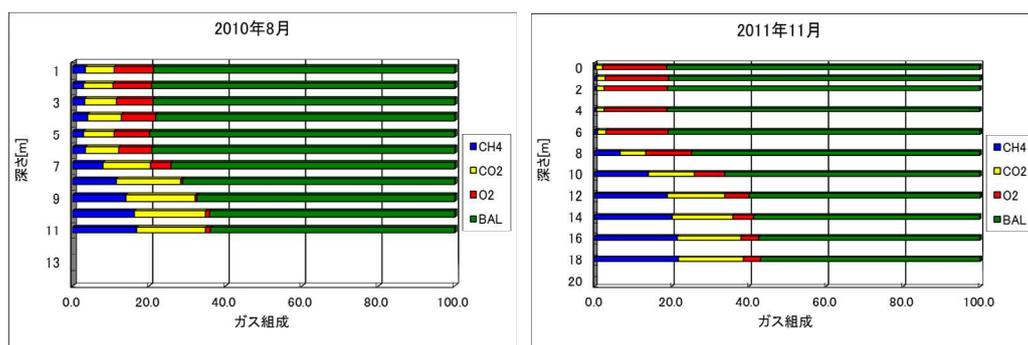


図 7-5 NO. 6-4 深さ方向ガス組成分布 (2010-2011)

2009年のガス抜き管6-4深さ方向ガス組成分布を示した。1m~9mまでは、メタン・炭酸ガスの濃度はほぼ同じで、10m付近から不連続面があるということがわかった。ここで、廃棄物層の10mより深いところに透気性の高い層があると推測された。

ここで、好気性微生物反応と嫌気性微生物反応の発生状況を考察するため、以下のようなパラメータを導入した。

$$\zeta = \frac{CO_2}{CH_4} = \frac{6 \times \frac{50}{100} \times CO_2(\text{好気性反応}) + 3 \times \frac{50}{100} \times CO_2(\text{嫌気性反応})}{3 \times \frac{50}{100} \times CH_4(\text{嫌気性反応})} = 3.0 \quad (\text{式 1-1})$$

微生物分解の状況により変動するガス成分中のCO₂とCH₄の比をζ(ζ=CO₂/CH₄)と定義する。ここで、廃棄物を一般的なグルコース 1mol と仮定して微生物分解考えると、好気性反応においてはC₆H₁₂O₆+6O₂→6CO₂+6H₂Oとなる。嫌気性条件下においてCO₂の発生量を考慮するとC₆H₁₂O₆→2.4CO₂+3.6CH₄となる。ここで、微生物分解の割合が嫌気性:好気性=50:50で起きていると仮定すると、好気性反応が活発になり好気性反応率が上昇するにつれて、ζの値が大きくなる。

対象処分場では、ガス抜き管は50m間隔で設置されているが、NO.6-4付近のNO.7-4では常に活発に埋立ガスを排出されているため、水平方向の空気の流動について検討した。廃棄物層の10m付近に透気性の高い層があると仮定すると、NO.6-4から侵入した空気が透気性の高い層を通過して水平方向に移動してNO.7-4のエアの好気性反応を促進する、発生する埋立ガスはまた水平方向に移動してNO.6-4を通過して外部へ排出される。この時、NO.6-4の機能として、空気の流入口となり好気性反応を活発化させる、また、NO.7-4で発生した埋立ガスを排出していると推定した。図7-7にNO.7-4の2008年~2011までの深さ方向ζ、図7-6にNO.7-4深さ方向ガス分布と深さζ分布、それぞれを示した。NO.7-4では常に活発に埋立ガスを排出していた。式(1-1)から計算すると、NO.7-4のエアでは好気性微生物反応率が20%~60%で起こっていることがわかった。図7-7に示したように、15mより深いところでは、ζが1であることから好気性反応が20%で起こっていたと推定される。深さ方向ガス分布を見ると、0m~19mまでは酸素が全然侵入していないが、好気性微生物反応が起こっていたことから、先に述べたようにNO.7-4の管口以外からの酸素侵入経路があると推定された。

当該処分場で見られるように温度と内部温度の温度差が大きい場合、浮力が大きくなり、内部のガス排出されやすくなる。冬期間は雪で地表面を覆うため、酸素が地表面から拡散侵入できない状況で、かつ冬期間には最も内外温度差が大きくなる。そこで、冬で好気性反応は他の季節より活発に起こっているかどうかNO.7-4のζについて検討した(図7-6)。

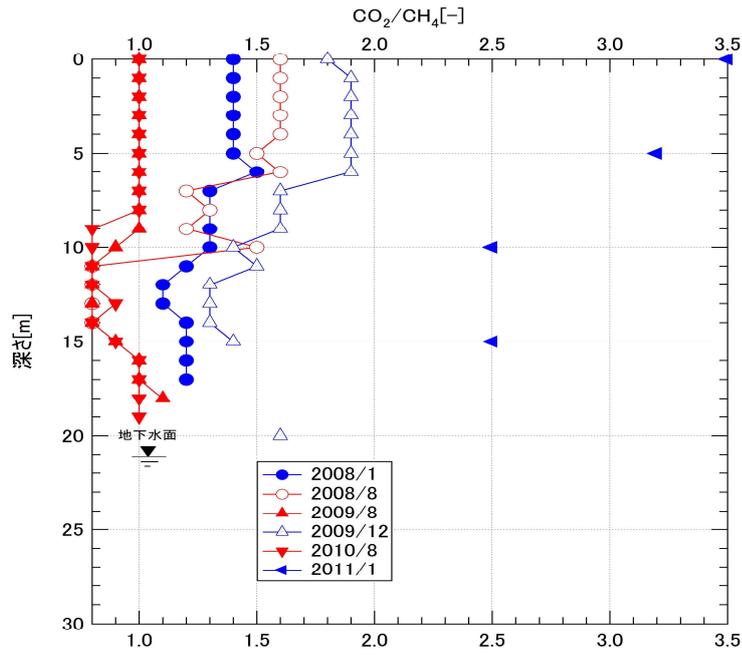


図 7-6 NO. 7-4 深さ方向 CO_2/CH_4 ζ

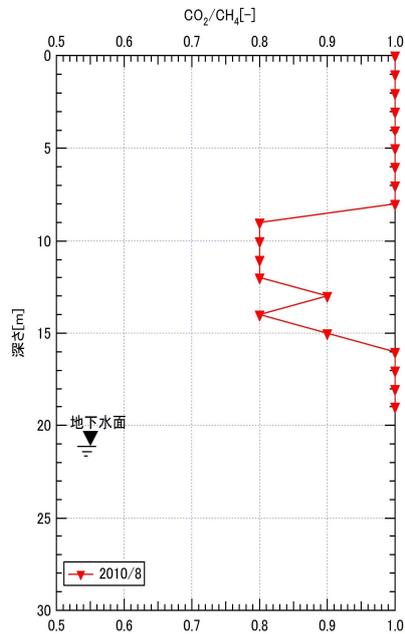
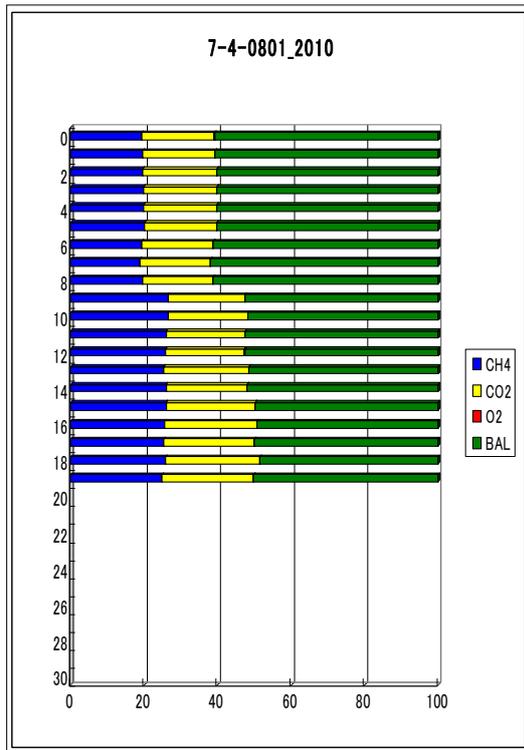


図 7-7 NO. 7-4 深さ方向ガス成分分布と CO_2/CH_4 と ζ

深さ方向と分布については、1月のほうが8月のより大きい傾向があり、冬季で好気性反応が活発化していることがわかった。冬季でのNO.6-4とNO.7-4の間に水平方向の空気の流動については空気はNO.6-4から廃棄物層に侵入して、透気性の高い層を通過してNO.7-4のエアの好気性反応を促進する、好気性反応により温度上昇して温度差が大きくなって浮力も大きくなる、NO.7-4を通過して外部へ排出する、この時に、NO.6-4では空気の吸い込み力が大きくなる、このような循環でさらに好気性反応が促進される。

図7-8では2010年8月1・2・3日の調査によるガス抜き管の出口ガス濃度を示したものである。全体としてメタンガスと炭酸ガスがほとんど検出されずに、空気組成を示すものが多く、全体として安定化向かっている。一方、7-4、7-5を始めとしていくつかの管ではメタンガスと炭酸ガスが活発に発生していることがわかる。

図7-9と図7-10で2010年8月と2009年8月のメタンガス等濃度線を示した。2つのデータの比較により、全体的にメタンガス濃度の発生量が減少していることがわかる。また、処分場の中央部から右上の管の周辺にかけて反応が活発に起きていると判断できる。2009年にはメタン濃度が40%を超えるエアが中央部から右上にかけて存在しており、高いメタンガス濃度が全体に検出されている。一方、2010年には40%を超えるエアが限定され、全体にメタンガス濃度が低くなっている。これらの40%を超えるエアでは、ガス抜き管が設置されてから2年しか経過していないというエアであり、特にメタンガス濃度が高くなっているものと考えられる。また、中央部から左及び下のエアではほとんどのメタンガス濃度が5%を下回っており、ほぼ安定化していると予想される。中央部から左のエアは最も古く埋め立てられたところであり、埋立終了からの経過年数が20年を経過しており、そのために安定化が早く進んだと考えられる。このようにメタンガス濃度は局所的なばらつきが大きく、ガス抜き管が一定区間ごとに設置されていないと安定化を評価することが難しいものと考えられる。

次に中園処分場のガス抜き管出口濃度についての2010年度の調査結果を図7-11~20に示す。

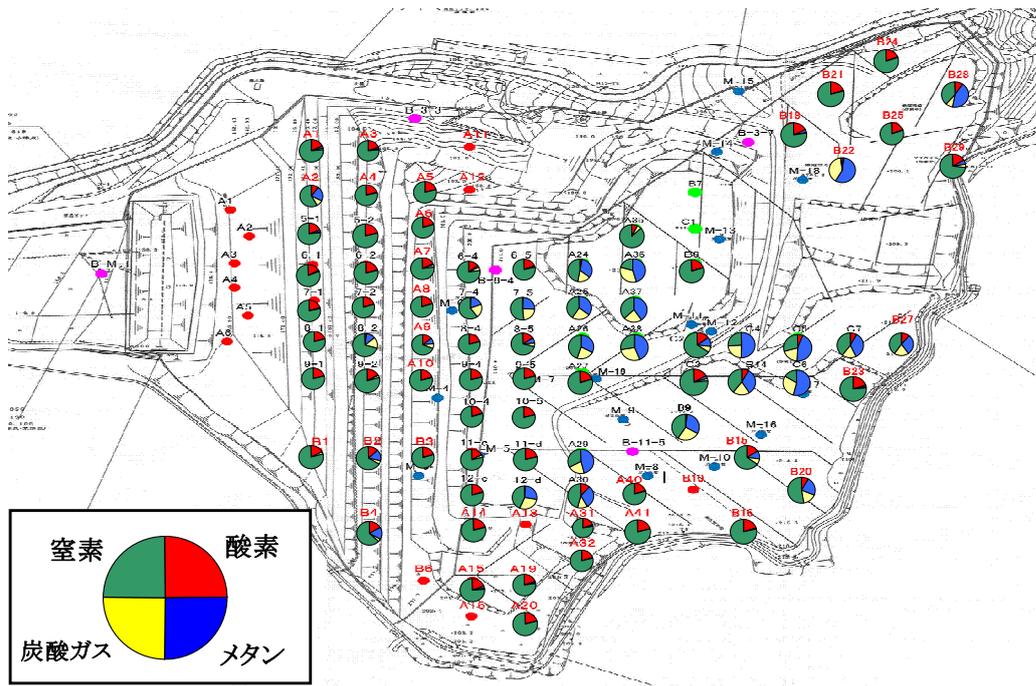


図 7-8 2010 年 8 月 1-3 日ガス抜き管出口のガス成分

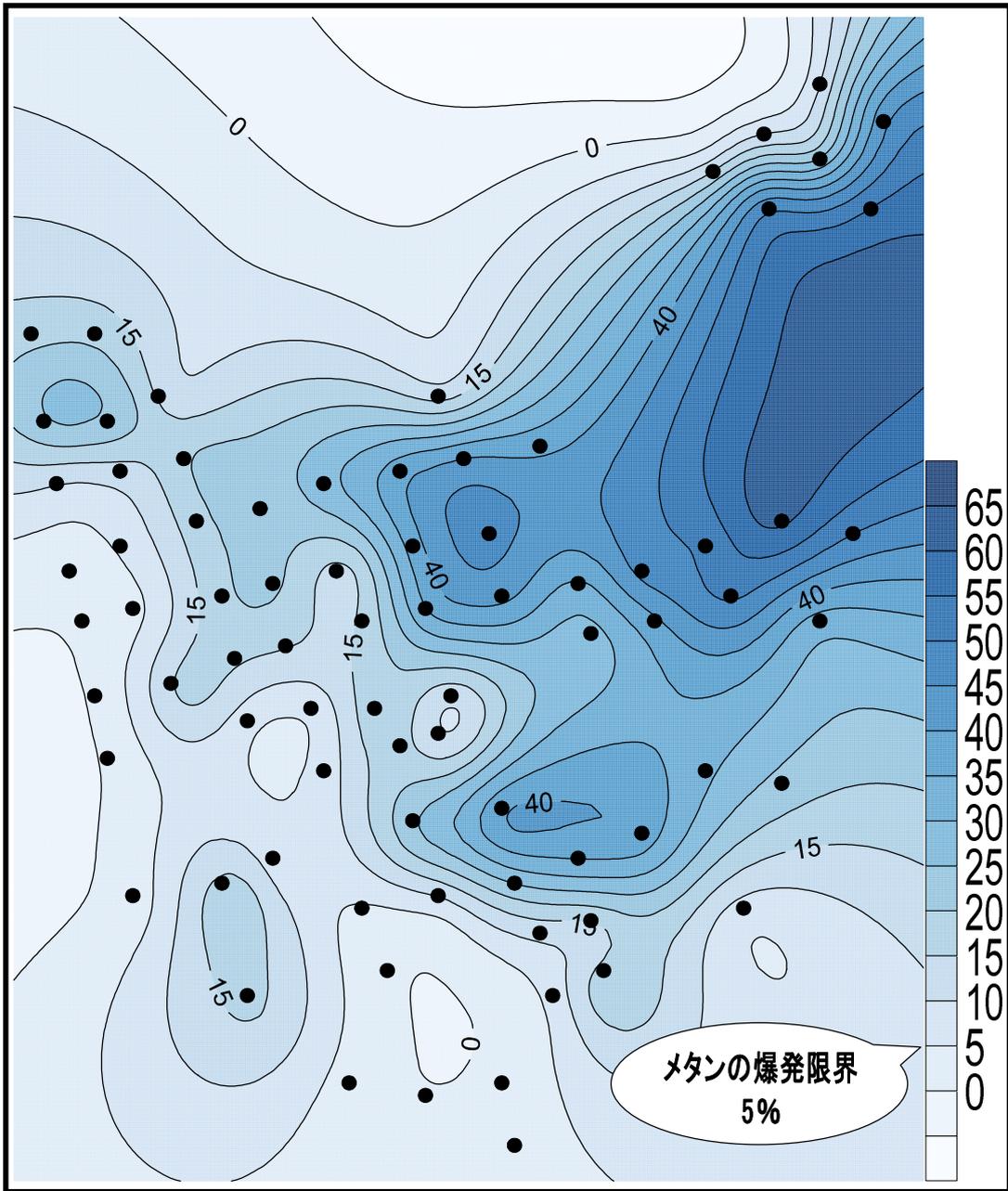


図 7-9 2009 年 8 月ガス抜き管出口のメタンガス等濃度線

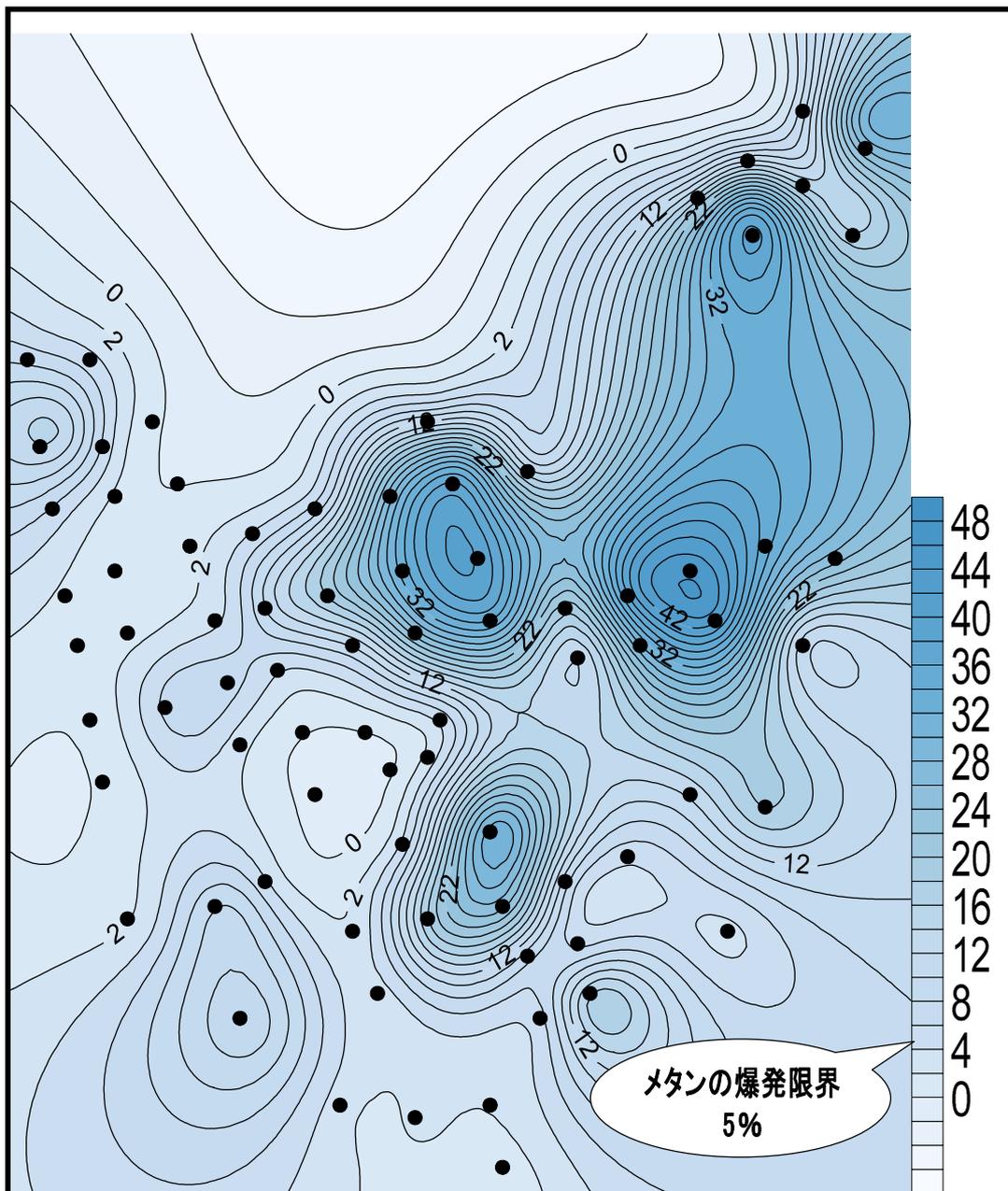


図 7-10 2010 年 8 月ガス抜き管出口のメタンガス等濃度線



図 7-11 2010年6月18日ガス抜き管出口のガス成分

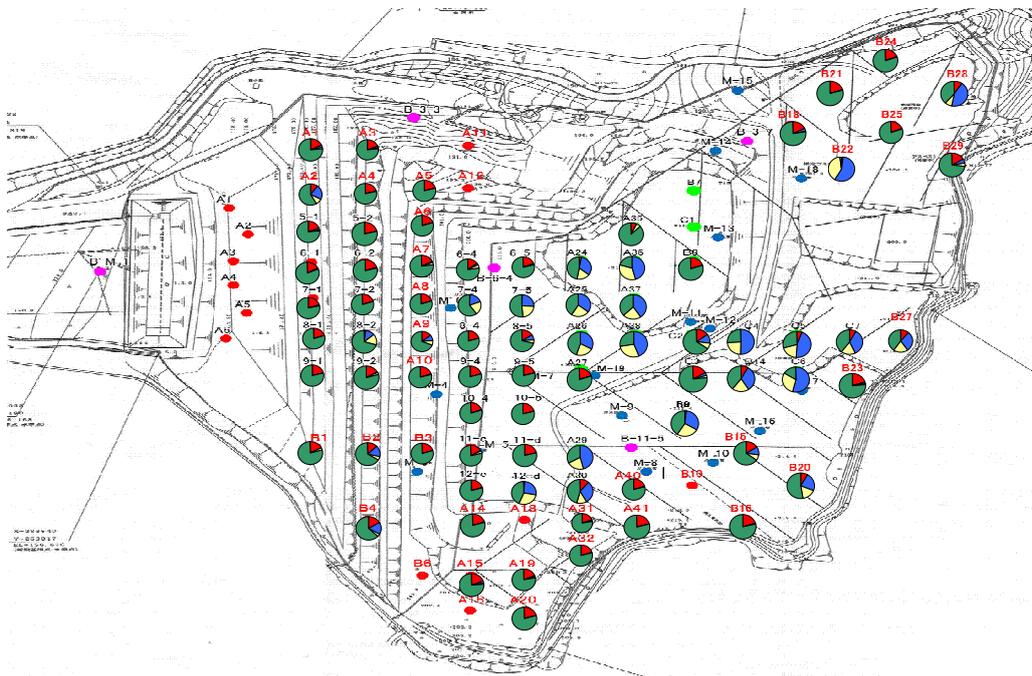


図 7-12 2010年8月1-3日ガス抜き管出口のガス成分



図 7-13 2010 年 10 月 14 日ガス抜き管出口のガス成分



図 7-14 2010 年 10 月 16 日ガス抜き管出口のガス成分



図 7-15 2010年12月6-9日ガス抜き管出口のガス成分



図 7-16 2011年1月6-7日ガス抜き管出口のガス成分

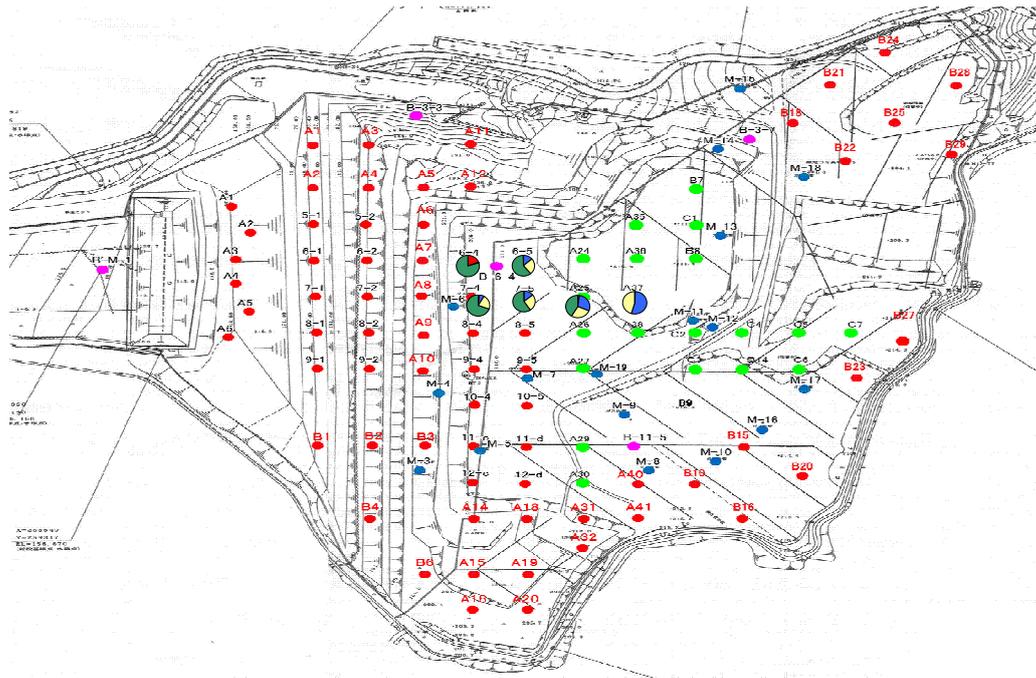


図 7-17 2011年1月21日ガス抜き管出口のガス成分

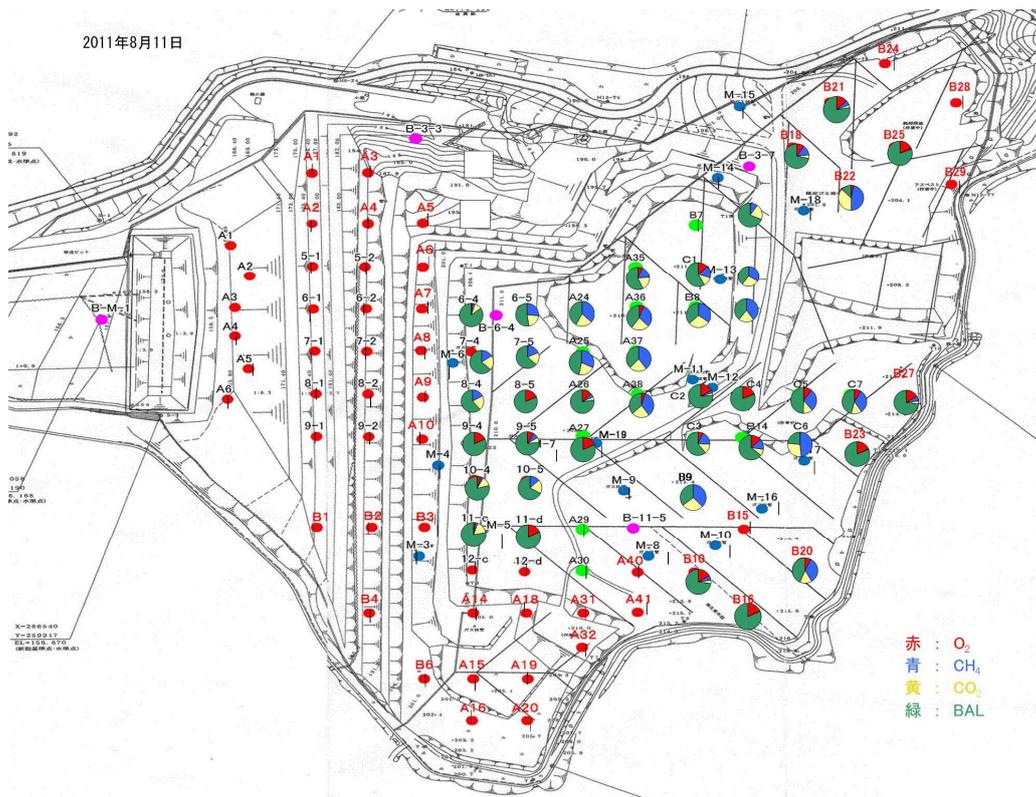


図 7-18 2011年8月11日ガス抜き管出口のガス成分

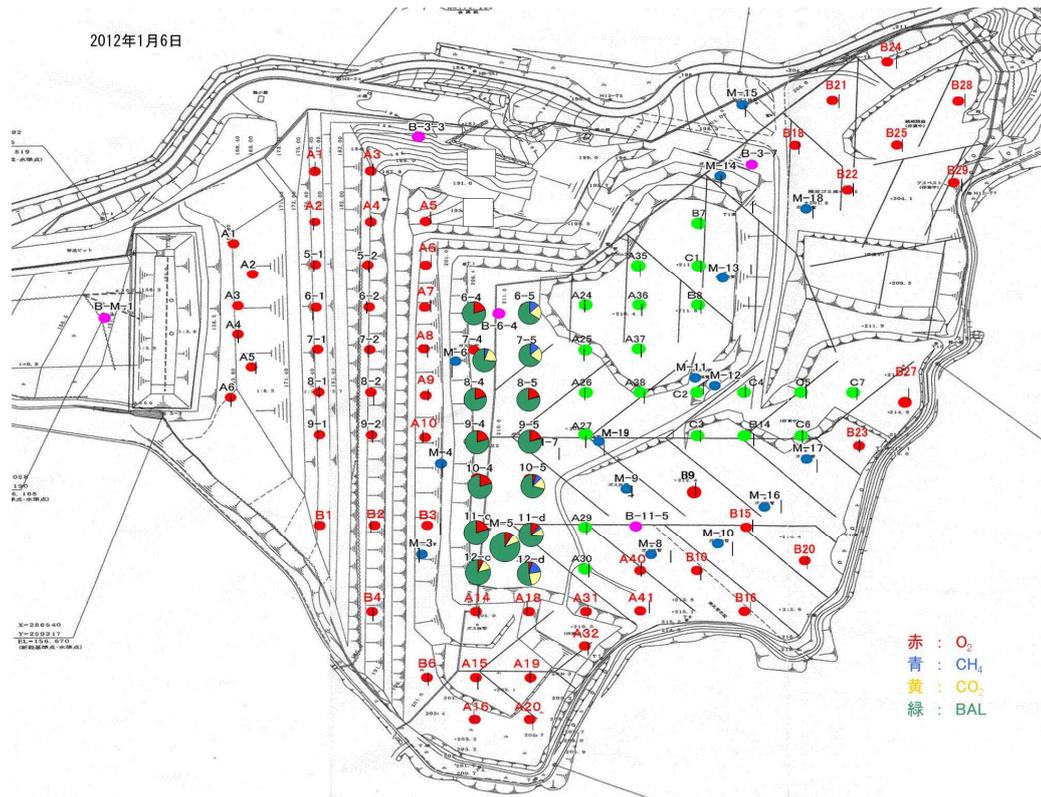


図 7-19 2012 年 1 月 6 日ガス抜き管出口のガス成分

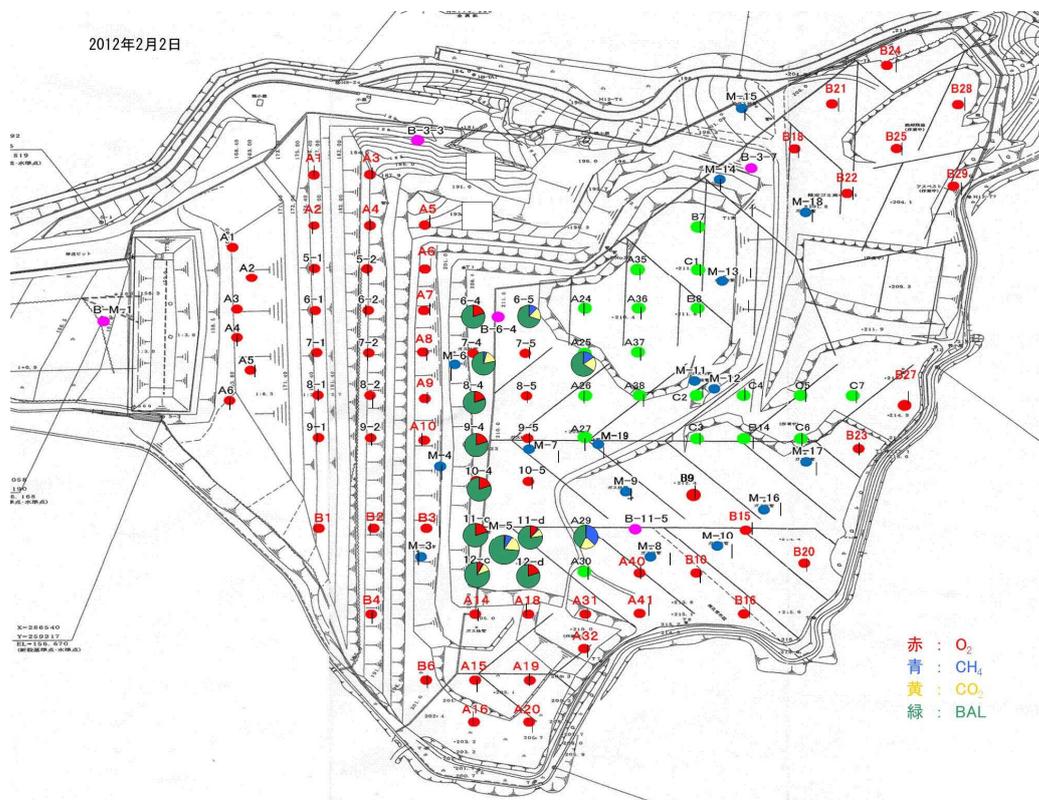


図 7-20 2012 年 2 月 2 日ガス抜き管出口のガス成分

平成10年6月に廃棄物最終処分場の廃止基準が施行され、ガスについてはガス発生量が増加していないこととされているが、一般的にガス発生量の測定は測定が難しいため実測例はきわめて少ない。一方で、ガス成分調査は多くの調査事例がある。暫定的な基準の考え方としてメタンガスの濃度をガス成分全体の5%未満とすることを安定化の1つの指標とする考え方もある。これはメタンガスの爆発限界が5%であることに基づくものである。

表7-1、図7-21は2006年から2011年の調査における各年の最も出口ガス成分を測定した月のメタンガス濃度データを5%未満達成率、メタンガス濃度5%以上、10%以上、20%以上に区別して、各々の調査管数に対する該当管数の比率を計算しメタンガス濃度の推移を示した。メタンガス濃度5%未満達成率は2006年の29%から着実に増加し、2011年に増加はやや横ばいになっているが、58%を達成している。特に2009年から2010年にかけて5%未満達成管の増加率が著しく上昇していることがわかる。このペースで達成率が増加していくと10年以内には90%以上のガス抜き管でメタンガス濃度5%未満が達成されると予測できる。

現時点では、未だ暫定基準が達成されていないガス抜き管が約40%あり、それらの半分がメタンガス濃度20%を超えている。加えて、現在ガス抜き管が設置されていない地点では未だ土中にメタンガスが滞留したままであると予想される。よって、メタンガス濃度の今後は設置済みのガス抜き管における安定化の推移を把握するとともに、ガス抜き管のないエリアでの土表面からのメタンガス発生を確認することが必要だと考えられる。

表 7-1 全ガス抜き管出口のメタンガス濃度占有率変化

		2006年	2007年	2008年	2009年	2010年	2011年
CH4濃度5%達成率	調査管数	69	91	78	78	78	77
	該当数	20	31	34	29	48	45
	比率	29%	34%	44%	37%	62%	58%
CH4濃度5%以上	調査管数	69	91	78	78	78	77
	該当数	49	60	44	49	30	32
	比率	71%	66%	56%	63%	38%	42%
CH4濃度10%以上	調査管数	69	91	78	78	78	77
	該当数	45	43	37	45	27	28
	比率	65%	47%	47%	58%	35%	36%
CH4濃度20%以上	調査管数	69	91	78	78	78	77
	該当数	34	30	30	38	21	15
	比率	49%	33%	38%	49%	27%	19%

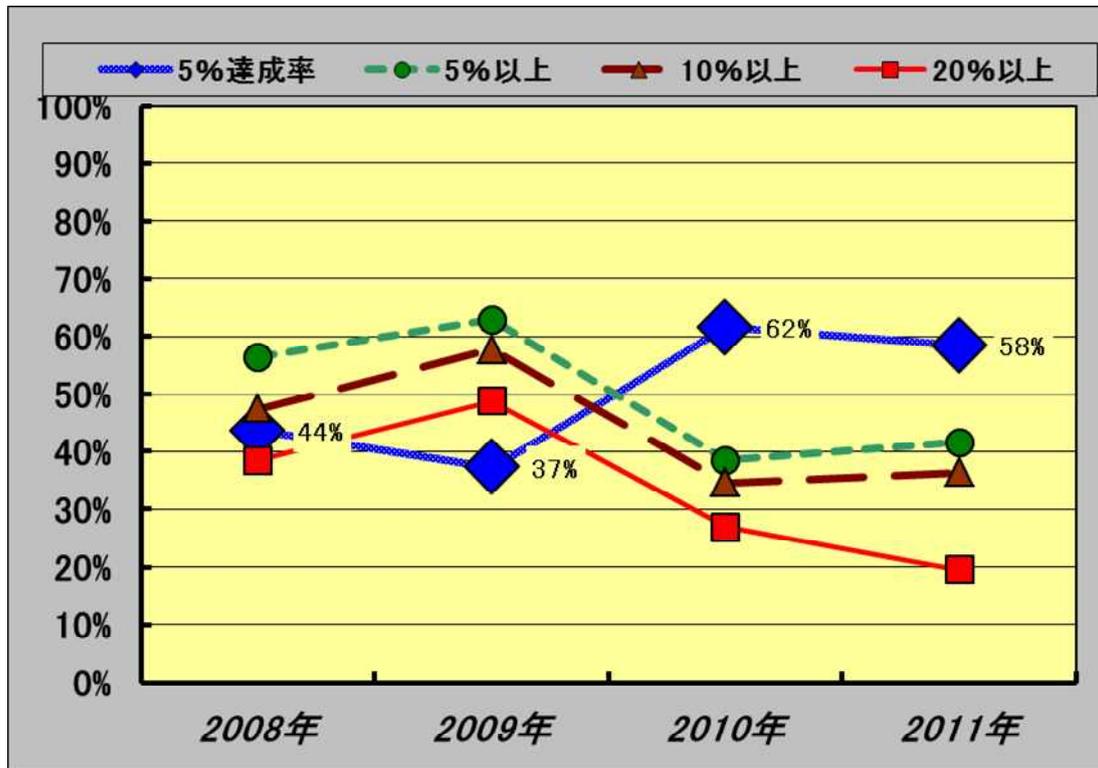


図 7-21 メタンガス濃度の占有率の経年変化

7.4 ヒアリング結果

7.4.1 住民ヒアリング調査概要と調査結果

調査は本研究で調査対象とした廃棄物最終処分場(埋立が終了した跡地)周辺において、これまで処分場の立地及び管理に対して不安を感じ、最終的には公害審査会に調停申請を行った経緯のある住民グループに対してヒアリングを行った。平成 23 年 1 月 21 日(金)13:00-16:00 に住民 5 名に対して実施した。

調査においては、「住民として廃棄物処分場に対して不安を感じるのどのような点ですか」「不安を解消するためには、処分場管理者(市や業者)あるいは専門家からどのような情報や説明が必要ですか」という 2 点に絞って、ヒアリングを行った。その結果をまとめると、図 7-22,23 のようにまとめられた。

図中の青色で示した項目は本研究による現場調査及びシミュレーターによる対応が可能な事項を示している。例えば、「不安の要素」として、「重金属」「ダイキソ類」は本研究で開発中のシミュレーターで解析対象としているものである。

「不安の中身」としては、「知らない不安」と「知識を持った不安」があるとし、廃棄物処分場のことがわからない段階では「なにが起こっているのかわからない漠然とした不安」を持っていたとのことであった。その後グループとして活動を始め、廃棄物処分場への調査や文献調査を通じて知識を得るにしたがって、「医療系廃棄物」「アスベスト」「重金属」「ダイキソ類」などの有害な物質が埋め立てられていることに対する強い不安を感じるようになったとのことであった。また、「不安の要素」として「情報が少ない」こと、その中でも「専門家の説明がない」ことが不安につながっていたとのことであった。つまり、このような段階では「科学的な説明」が必要であると感じていた。なお、この住民グループを含む廃棄物処分場に関する諸事項を協議する会議が開催されるようになり、その場ではこれらのグループメンバーから様々な科学的な事項に関する質問がなされ、当該研究者を含む学識経験者が回答する機会が多くあった。そのような科学的な説明を受ける機会が多くなったことに対しては「安心」を感じたとのことであった。

また、「安心」に関わる事項として、「モニタリング調査」「ボーリング調査」のように廃棄物処分場の埋立物に関する情報も必要であるとのことであり、特に「埋立物が無害化するにはどのくらいの期間が必要か」という点が重要であるとのことであった。このような住民の意向を考えると、本研究で開発中のシミュレーターの目的は妥当なものであり、このような住民に対して廃棄物処分場の安全安心を与えるツールの 1 つとして有意義なものであることが確認できた。今後はこれらの住民に対して開発中のシミュレーターによる有害物質の長期的挙動についての評価結果を提示し、意見を求めることによって、シミュレーターの改善を図る予定である。

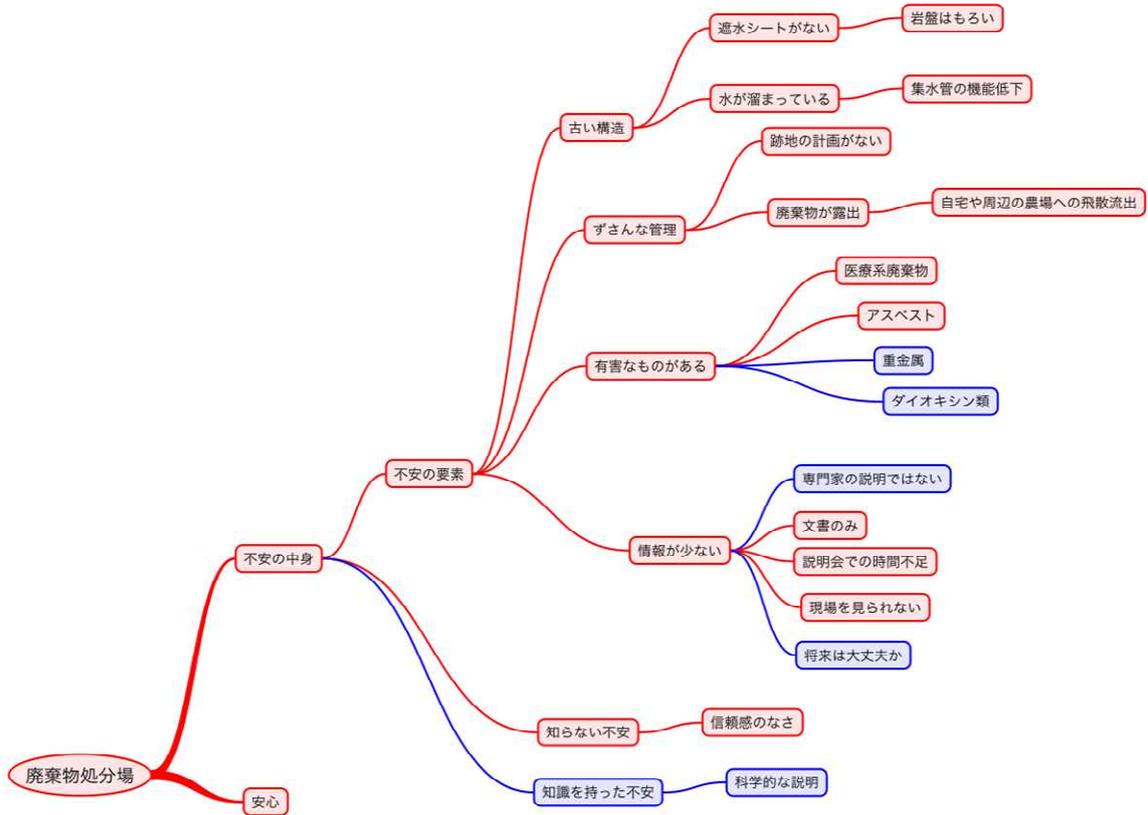


図 7-22 廃棄物処分場周辺住民へのヒアリング結果のまとめ
「不安を感じる要素」

(青で示したのは本研究による現場調査及びシミュレーターによる対応が可能な事項)

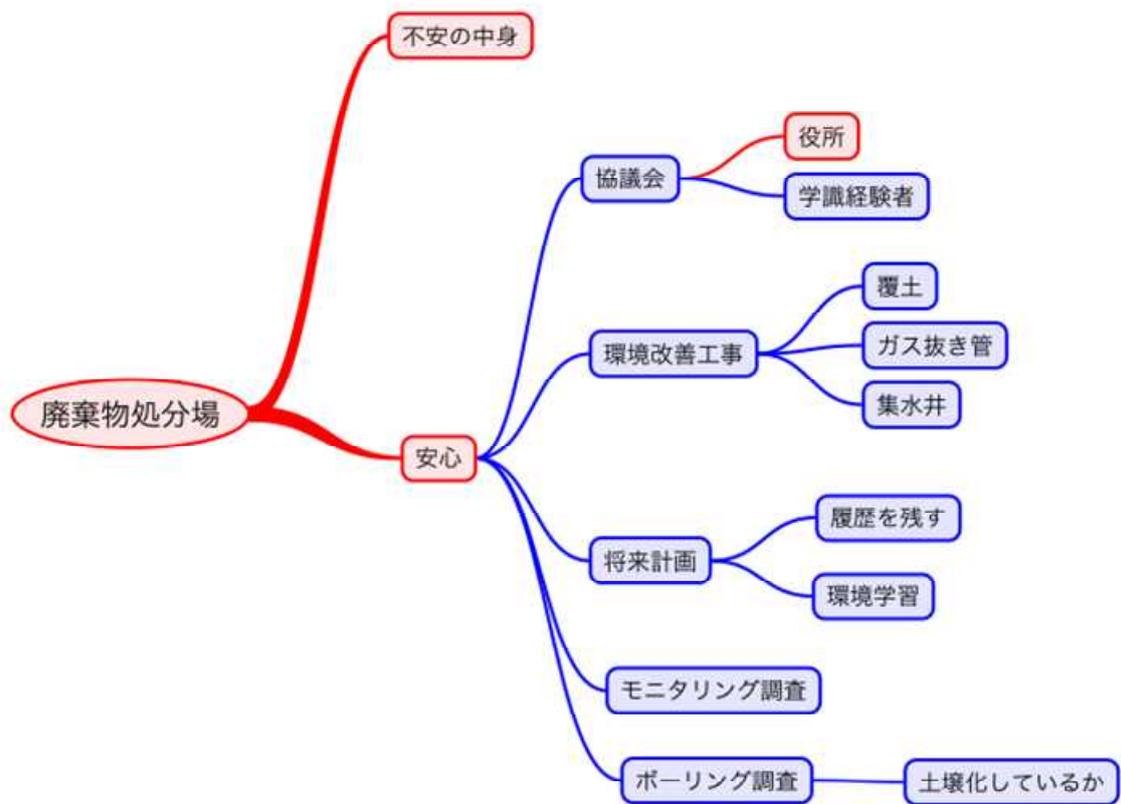


図 7-23 廃棄物処分場周辺住民へのヒアリング結果のまとめ

「安心を感じる要素」

(青で示したのは本研究による現場調査及びシミュレーターによる対応が可能な事項)

7.4.2 廃棄物処分場管理者ヒアリング調査概要と調査結果

調査は本研究で調査対象とした廃棄物最終処分場(埋立が終了した跡地)を管理し、現場モニタリング、安定化促進工事及び住民への説明を数年にわたって行ってきた処分場管理者 3 名へのヒアリングを行った。平成 24 年 2 月 3 日(金)15:00-17:00 に処分場管理者 3 名に対して実施した。

調査においては、本研究での有害物質長期動態シミュレーターによる計算事例を提示するとともに、別紙に示したようなヒアリングシートによるアンケート調査を行った。特に、「埋立が完了した処分場に起こる望ましくないこと」「ボーリング調査によってわかると思われること」「シミュレーターへの意見」に絞って、ヒアリングを行った。その結果は表 7-2,3,4 のようになった。

設問①の『「埋立が完了した処分場について将来、なにか望ましくないことが起きる」という可能性があると思いますか』に対しては、「そう思う」が 2 名、「どちらでもない」が 1 名となり、現状の処分場管理でのリスクは認識している。また、設問②で『望ましくないこととして、「有害化学物質」による汚染は起こる可能性があると思いますか。』、設問③で『望ましくないこととして、「重金属」による汚染は起こる可能性があると思いますか。』に対しては設問①で「そう思う」と答えた管理者はいずれの項目でもリスクを感じていた。

さらに、本研究で実施したボーリング調査に関連して、設問④で『埋立が完了した処分場でボーリング調査による内部状態の把握は必要だと思いますか。』という設問については、必要性を認識しており、その目的として、「重金属等の有害物質の経年的変化」「有機物の分解状況」「各埋立物の経年的変化」などの解明をあげており、埋立地内部の状況把握が重要と考えている。

本研究で開発している有害物質長期動態シミュレーターに関連して、設問⑥『埋立が完了した処分場で埋立終了後から数十年から 100 年後の有害物質の長期動態を予測する必要があると思いますか。』に対しては、3 名いずれも必要性を認識しており、その理由として、「有害物質の長期予測が出来れば、水処理施設における有害物質対策を事前に講じることが可能となる。」「廃止後の処分場に対する地域住民の不安を払拭するための説明材料となる。」「一番効果的な埋立方法を検討することかができ、日常の埋立管理に役立つ」「廃棄物が分解し自然界の状態に戻るのには、100 年程度の長時間かかると考えられ、その間に様々な事象が発生する可能性がある、そのためにあらゆることを予測して対処することは必要と思われる。」のような意見があり、シミュレーターが長期的な予測を行えるというメリットを日常的な処分場管理で有効に使える可能性が高いことがわかる。設問⑧では『⑧もし、有害物質の長期動態を予測が可能になったら、処分場管理に役立つと思いますか。』に対しては 3 名とも必要性を認識している。

最後に、設問⑨では、『予測の確かさを向上させるにはなにが必要だと思いますか』に対して、「廃止後の処分場の定期的なモニタリング(水質・コアボーリング)」「当時の埋め立て廃棄物の種類、及び埋め立て方法の把握」「各処分場によって埋立廃棄物や埋立構造が違うため、ある程度細分化して予測する。」「定期的なモニタリング調査を長期間継続して行う。」「有害物を多く含有する固化飛灰について、封じ込め方法の違いにより、長期的変質に違いが出る可能性があるため、考慮する必要があると思われる。(キレート処理、セメント固化等)」など、現場でのモニタリング結果を蓄積し、シミュレーターに反映させていく必要性を指摘している。今後はこれらの処分場管理に対して本研究で開発されたシミュレーターによる有害物質の長期的挙動についての評価結果を提示し、随時意見を求めることによって、シミュレーターの改善を図ることが必要である。

表 7-2 廃棄物処分場管理者へのヒアリング結果(1)

**完了を迎えた廃棄物処分場の安全保障のための有害物質長期動態シミュレーターの開発
ヒアリング調査票 VER1.0**

下記のそれぞれの質問に対して、
一番あなたの意見に近いと思う番号を丸で囲んでください。

質問	重要度				
	まったく そう思わない	そう思わない	どちらでも ない	そう思う	とても そう思う
① 本研究が提示しているように、「埋立が完了した処分場について将来、なにか望ましくないことが起きる」という可能性があると思いますか	1	2	3	④	5
② ①において選択肢3, 4, 5を選んだ場合、望ましくないこととして、「有害化学物質」による汚染は起こる可能性があると思いますか。	1	2	3	④	5
③ ①において選択肢3, 4, 5を選んだ場合、望ましくないこととして、「重金属」による汚染は起こる可能性があると思いますか。	1	2	3	4	⑤
④ ①において選択肢3, 4, 5を選んだ場合、埋立が完了した処分場でボーリング調査による内部状態の把握は必要だと思いますか。	1	2	3	④	5
⑤ ④において選択肢3, 4, 5を選んだ場合、ボーリング調査によって何がわかると思いますか(自由記述)	<ul style="list-style-type: none"> ・重金属等の有害物質の経年的変化 ・有機物の分解状況 ・各埋立物の経年的変化 				
⑥ 埋立が完了した処分場で埋立終了後から数十年から100年後の有害物質の長期動態を予測する必要があると思いますか。	1	2	3	④	5
⑦ ⑥の回答の理由は何ですか(自由記述)	<ul style="list-style-type: none"> ・有害物質の長期予測が出来れば、水処理施設における有害物質対策を事前に講じることが可能となる。 ・廃止後の処分場に対する地域住民の不安を払拭するための説明材料となる。 ・一番効果的な埋立方法を検討することができ、日常の埋立管理に役立つ 				
⑧ もし、有害物質の長期動態を予測が可能になったら、処分場管理に役立つと思いますか。	1	2	3	4	⑤
⑨ 予測の確かさを向上させるにはなにが必要だと思いますか(自由記述)	<ul style="list-style-type: none"> ・各処分場によって埋立廃棄物や埋立構造が違うため、ある程度細分化して予測する。 ・定期的なモニタリング調査を長期間継続して行う。 ・有害物を多く含有する固化飛灰について、封じ込め方法の違いにより、長期的変質に違いが出る可能性があるため、考慮する必要があると思われる。(キレート処理、セメント固化等) 				

表 7-3 廃棄物処分場管理者へのヒアリング結果(2)

**完了を迎えた廃棄物処分場の安全保障のための有害物質長期動態シミュレーターの開発
ヒアリング調査票 VER1.0**

下記のそれぞれの質問に対して、
一番あなたの意見に近いと思う番号を丸で囲んでください。

質問	重要度				
	まったく そう思わない	そう思わない	どちらでも ない	そう思う	とても そう思う
① 本研究が提示しているように、「埋立が完了した処分場について将来、なにか望ましくないことが起きる」という可能性があると思いますか	1	2	3	④	5
② ①において選択肢3, 4, 5を選んだ場合、望ましくないこととして、「有害化学物質」による汚染は起こる可能性があると思いますか。	1	2	3	④	5
③ ①において選択肢3, 4, 5を選んだ場合、望ましくないこととして、「重金属」による汚染は起こる可能性があると思いますか。	1	2	3	④	5
④ ①において選択肢3, 4, 5を選んだ場合、埋立が完了した処分場でボーリング調査による内部状態の把握は必要だと思いますか。	1	2	3	4	⑤
⑤ ④において選択肢3, 4, 5を選んだ場合、ボーリング調査によって何がわかると思いますか(自由記述)	・土壌還元しているのかどうか ・分解過程の予想が正しいかどうか				
⑥ 埋立が完了した処分場で埋立終了後から数十年から100年後の有害物質の長期動態を予測する必要があると思いますか。	1	2	3	④	5
⑦ ⑥の回答の理由は何ですか(自由記述)	・将来にわたる安心感の説明材料				
⑧ もし、有害物質の長期動態を予測が可能になったら、処分場管理に役立つと思いますか。	1	2	3	④	5
⑨ 予測の確かさを向上させるにはなにが必要だと思いますか(自由記述)					

表 7-4 廃棄物処分場管理者へのヒアリング結果(3)

**完了を迎えた廃棄物処分場の安全保障のための有害物質長期動態シミュレーターの開発
ヒアリング調査票 VER1.0**

下記のそれぞれの質問に対して、
一番あなたの意見に近いと思う番号を丸で囲んでください。

質問	重要度				
	まったく そう思わない	そう思わない	どちらでも ない	そう思う	とても そう思う
① 本研究が提示しているように、「埋立が完了した処分場について将来、なにか望ましくないことが起きる」という可能性があると思いますか	1	2	3	4	5
② ①において選択肢3, 4, 5を選んだ場合、望ましくないこととして、「有害化学物質」による汚染は起こる可能性があると思いますか。	1	2	3	4	5
③ ①において選択肢3, 4, 5を選んだ場合、望ましくないこととして、「重金属」による汚染は起こる可能性があると思いますか。	1	2	3	4	5
④ ①において選択肢3, 4, 5を選んだ場合、埋立が完了した処分場でボーリング調査による内部状態の把握は必要だと思いますか。	1	2	3	4	5
⑤ ④において選択肢3, 4, 5を選んだ場合、ボーリング調査によって何がわかると思いますか(自由記述)	コメント ・過去の廃棄物の性状、および、現時点での分解の程度や、水分状態などの内部環境を確認できる。				
⑥ 埋立が完了した処分場で埋立終了後から数十年から100年後の有害物質の長期動態を予測する必要があると思いますか。	1	2	3	4	5
⑦ ⑥の回答の理由は何ですか(自由記述)	コメント ・廃棄物が分解し自然界の状態に戻るのには、100年程度の長時間かかると考えられ、その間に様々な事象が発生する可能性がある、そのためにあらゆることを予測して対処することは必要と思われる。				
⑧ もし、有害物質の長期動態を予測が可能になったら、処分場管理に役立つと思いますか。	1	2	3	4	5
⑨ 予測の確かさを向上させるにはなにが必要だと思いますか(自由記述)	コメント ・廃止後の処分場の定期的なモニタリング(水質・コアボーリング) ・当時の埋め立て廃棄物の種類、及び埋め立て方法の把握				

7.5 まとめ

本研究を通して以下のような結論を得た。まず、埋立が終了した陸上廃棄物処分場においては、以下のことがわかった。

- (1) ガス抜き管による安定化促進が確認できた。ガス抜き管 6-4 での温度上昇とメタン濃度の低下し、廃棄物の分解が促進されていたと推定される
- (2) ガス抜き管 6-4 での急激なメタン濃度の上昇とガス分布の不連続面がある可能性がある、ガス抜き管 7-4 での深部までの好気性微生物反応の進行していること、また近接ガス抜き管で酸素濃度が高いことから、これらの管の間での水平方向のガス移動の可能性が指摘できた。
- (3) 冬季の CO_2/CH_4 は夏季より大きく、冬季は夏季よりも廃棄物内外の温度差が大きいため浮力が大きくなり、他の管からの空気侵入が促進されるのではないかと推定された。積雪寒冷地特有の現象の可能性はある。

最後に、廃棄物処分場周辺住民及び処分場管理者ヒアリングによって、以下のことがわかった。

- (1) 住民は当初は漠然とした不安を感じているが、廃棄物処分場に関する一定の知識を得た後には、科学的な説明を必要とし、そのような説明がない場合に強い不安を感じるようになった。また、処分場管理者は科学的な説明を利用して、住民の安心を得ること、また長期的な処分場管理に役立てたいというニーズがあることがわかった。
- (2) 科学的な説明は、重金属やダイオキシン類を含む有害物質の長期的な動態に関わる事項に関するものが必要であり、有害物質長期動態シミュレーターによって、完了した廃棄物処分場に関わるリスクを具体的に提示することは有意義であることが確認できた。

第8章 成果のまとめと期待される効果

研究代表者 島岡 隆行 (九州大学)
分担研究者 東條 安匡 (北海道大学)
分担研究者 吉田 英樹 (室蘭工業大学)
分担研究者 高橋 史武 (九州大学)
分担研究者 小宮 哲平 (九州大学)

本研究の成果は以下のとおりにまとめられる。

コンパートメントモデルの高度化では、腐食物質—重金属錯体の錯体形成、錯体物の粘土鉱物や鉄酸化物への吸着挙動、PAHs の分配定数などモデル化に必要なパラメータを実験的に得た。特に PAHs の動態について 250 年間の予測計算したところ、シナリオによって埋立層内残存量に大きな差が現れることを示した。

次にコンパートメントモデルの統合化とシナリオ設定解析を行った。地球化学モデル PHREEQC のライブラリ iPhreeqc を本埋立シミュレーターに連結し、1 セル型の統合化シミュレーターを作成した。埋立物を焼却灰 (底灰) のみとし、対象金属元素を Al、Cd、Cu、Fe、Mn、Pb、Zn、Ca、K、Mg、Na、Si とし、微生物反応等の有機化合物の動態を含めて 100 年間の長期動態を計算したところ、pH の低下による微生物活動の活発化によって酸発酵からメタン発酵へと推移し、生成した CO₂ によって金属元素は酸化物もしくは水酸化物から炭酸塩に変化した。これより、埋立層内での有機物分解挙動と併せて無機系の元素の挙動も再現することに成功したと言える。

これを踏まえ、閉鎖後の形質変更が埋立層内のガス流動や安定化に与える影響を検討した。埋立地のガス流動を中心に熱移動や有機物分解等の諸現象を定式化し、具体的条件として、埋立層の一部が鉛直方向に掘削された場合等の攪乱が層内に与える影響を検討した。掘削前は全層にわたって嫌気性雰囲気 (酸素分圧 0%) であったものが、鉛直掘削を行うことによりガス流動が変化し、鉛直掘削の無い場合と比較して内部への酸素侵入がより早く進行していることが示唆された。中央部に鉛直掘削をしても時間経過に伴う層内雰囲気の変化は顕著に現れず、埋立層の構造によって掘削等の形質変更の影響が大きく異なることを示した。

また、準好気性構造等の廃棄物埋立地における埋立ガス成分及び温度の現場モニタリングを実施し、準好気性構造を持つ埋立地や海面埋立地ではガス組成が複雑な時空間的变化を持つことを明らかにした。このモニタリング結果によって、環境条件の空間分布がきわめて大きいとするシミュレーション結果と同様の傾向を確認できた。

さらに、廃棄物処分場周辺住民及び処分場管理者ヒアリングによって、住民は科学的な説明を必要とし、そのような説明がない場合に強い不安を感じるようになった。また、処分場管理者は科学的な説明を利用して、住民の安心を得ること、またシミュレーターを利用することで長期的な処分場管理に役立てたいというニーズがあることがわかった。

以上より、本研究ではコンパートメントモデルを高度化し、地球化学モデル PHREEQC のライブラリ iPhreeqc を埋立シミュレーターに連結することで重金属等の地球化学的形態変化、微生物

反応および有機化合物の長期動態変化を統合的にシミュレーションすることが出来た。層内の有機物分解の期間に発生する CO₂により酸化物態もしくは水酸化物態から炭酸塩態へと変化してゆく過程を再現でき、より一般的で信頼性のある埋立層内での重金属の長期予測を実現することに成功した。上記の埋立シミュレーターの与条件となる埋立層内雰囲気の長期的な変遷シナリオを検討し、形質変更が及ぼす影響は埋立地の層構造に強く依存すること、ガス流動を加速させるような構造であれば形質変更の影響が強く現れることを示した。また、現場モニタリングから環境条件の空間分布がきわめて大きいとするシミュレーション結果と同様の傾向を確認できた。以上より、埋立シミュレーターにおけるより現実的な長期シナリオ設定および長期動態シミュレーションが可能となった。廃棄物処分場の安全安心について周辺住民へのヒアリング結果から、本研究でのボーリング調査やシミュレーターが住民理解に一定の役割を果たせることを確認でき、本研究の成果が今後の廃棄物管理に有効に活用できることが期待される。