Environment Research and Technology Development Fund

# 環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

# 3-1802 遮断型最終処分場の長期的な環境安全性の評価に関する研究 (JPMEERF20183002) <sub>平成30年度~令和2年度</sub>

# 英文課題名

Evaluation on Long-Term Environmental Safety of Storage and Disposal Sites for Hazardous Wastes

# <研究代表機関> 国立研究開発法人国立環境研究所

<研究分担機関> 北海道大学

○図表番号の付番方法について
 「Ⅰ.成果の概要」の図表番号は「0.通し番号」としております。なお、「Ⅱ.成果の詳細」にて使用した図表を転用する場合には、転用元と同じ番号を付番しております。
 「Ⅱ.成果の詳細」の図表番号は「サブテーマ番号.通し番号」としております。なお、異なるサブテーマから図表を転用する場合は、転用元と同じ図表番号としております。

令和3年7月

目次

I. 成果の概要	$\cdots 1$
1. はじめに (研究背景等)	
2. 研究開発目的	
3. 研究目標	
4. 研究開発内容	
5. 研究成果	
5-1. 成果の概要	
5-2.環境政策等への貢献	
5-3.研究目標の達成状況	
6. 研究成果の発表状況	
6-1. 査読付き論文	
6-2. 知的財産権	
6-3. その他発表件数	
7. 国際共同研究等の状況	
8. 研究者略歴	
Ⅱ、成果の詳細	
Ⅱ-1 数値埋立工学による長期的な環境安全性の評価に関する研	究 ・・・・・・ 14
(国立研究開発法人国立環境研究所)	
要旨	
1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
<ol> <li>結果及び考察</li> </ol>	
5. 研究目標の達成状況	
6. 引用文献	
Ⅱ-2 処分場内における重金属類等の長期動態の評価に関する研	究 ・・・・・・ 28
(北海道大学)	
要旨	
1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
4. 結果及び考察	
5. 研究目標の達成状況	
6. 引用文献	
Ⅱ-3 人工および天然バリアにおける物質移動の評価に関する研 (国立研究開発法人国立環境研究所)	究 ・・・・・・ 41

# 要旨

- 1. 研究開発目的
- 2. 研究目標
- 3. 研究開発内容
- 4. 結果及び考察
- 5. 研究目標の達成状況
- 6. 引用文献

Ш.	研究成果の発表状況の詳細	•	•	•	•	•	•	•	56
IV.	英文Abstract	•	•	•	•	•	•	•	59

#### I. 成果の概要

課題名 3-1802 遮断型最終処分場の長期的な環境安全性の評価に関する研究

課題代表者名 山田 正人 (国立研究開発法人国立環境研究所資源循環領域廃棄物処理処分技術研 究室室長)

重点課題 主:【重点課題⑩】廃棄物の適正処理と処理施設の長寿命化・機能向上に資する研究・ 技術開発

行政要請研究テーマ(行政ニーズ) (3-3) 最終処分場の立地促進に向けた重金属等の有害廃棄 物の最終処分方法についての研究

研究実施期間 平成30年度~令和2年度 但し、新型コロナウィルスの影響のため、令和3年5月まで延長

研究経費

(千円)

	契約額	実績額 (前事業年度繰越分支出額含む)
平成30年度	26, 817	23, 840
令和元年度	28, 125	28, 415
令和2年度	23, 634	24, 720
令和3年度	0	1, 392
合計額	78, 576	78, 667

本研究のキーワード 遮断型最終処分場、安全性評価、数値埋立工学、重金属類、多重安全技術

研究体制

- (サブテーマ1)数値埋立工学による長期的な環境安全性の評価に関する研究(国立研究開発法人国 立環境研究所)
- (サブテーマ2) 処分場内における重金属類等の長期動態の評価に関する研究(北海道大学)
- (サブテーマ3)人工および天然バリアにおける物質移動の評価に関する研究(国立研究開発法人国 立環境研究所)

研究協力機関

研究協力機関はない。

# 1. はじめに(研究背景等)

遮断型最終処分場は、重金属類などの有害物質の溶出濃度が一定の基準を超える廃棄物について、埋 立地内外を遮断し、所要の長時間にわたり密封して貯留することを目的として設定された。遮断のため に鉄筋コンクリート製の仕切設備が設けられており、平成27年度時点で24施設が稼働中である。無害化 処理による埋立回避の推奨や設置数の推移から、搬入される廃棄物は少ないと考えられ、これまであま り注目されてこなかった。

近年、放射性セシウム汚染廃棄物や廃水銀を長期保管・処分する方法として、遮断型最終処分場がク ローズアップされた。欧米では、この目的で、例えば岩塩鉱山跡地のような、本来的に水から遮断され かつ将来的に収束する地層が用いられる。我が国にはそのような安定した場は存在せず、仕切設備のよ うな構造物に頼らざるをえない。そのような状況下で、再生利用が断たれた有害物質を集約的に環境か ら隔離する確固たる方法として、遮断型最終処分場という技術を再検討すべきである。

我が国の低レベル放射性廃棄物のピット処分施設は、遮断型最終処分場をモデルとした施設である が、地中に設置され、コンクリート構造物の周囲が人工バリア(ベントナイト層)で囲われているとこ ろが異なる。また計画時には、核種が施設から人間生活圏へ移行して健康に影響を与える可能性、すな わち安全性の評価が行われる。この評価は、将来的に構造物が崩壊して水が侵入し、人工バリアと自然 地層(天然バリア)が核種の移動を緩和する前提の上で行われる。

遮水設備によって「漏れない」ことを前提とした通常の廃棄物最終処分技術は、時間経過後に重金属 類は硫化物化や風化変質によって難溶化し、容易には移動しないことを前提としている。主に不活性で 溶出性を有する有害物質が貯留される遮断型最終処分場には、この概念がそのまま適用できない。隔離 の機能を確実にするために、構造物が破綻しても急激な放出が起こらない固型化や、施設外の物質移動 を緩和する人工・天然バリアなどの、多重安全技術を追加することも考えられる。設置の場や廃棄物の 特性に合わせて合理的な技術を選択し、施設の廃止の可否を判断するために、科学的に精度の高い安全 性評価は必須である。

#### 2. 研究開発目的

本研究では、遮断型最終処分場において、長期的な重金属類の保管・処分に必要十分な技術や、施設 廃止の可否を示すため、長期的な安全性を評価する数値埋立工学モデルを構築することを目的とする。 遮断型最終処分場に埋め立てられた特別管理産業廃棄物相当の焼却灰、汚泥、およびその固型化体に含 まれる重金属類について、100年程度の期間に生ずる処分場内での形態変化、ガスや水を介しての施設 外への移行フラックス、人間生活圏への到達濃度を数値埋立工学モデルで予測することで、導入した多 重安全技術のレベルと将来起こりうる天災による破壊などのイベントに対応した遮断型最終処分場の長 期的な環境安全性を評価する。

# 3. 研究目標

全体目標	遮断型最終処分場に埋め立てられた焼却灰や汚泥、およびその処理物に含まれる
	有害重金属について、100年程度の期間に生ずる処分場内での形態変化、ガスや
	水を介しての施設外への移行フラックス、人間生活圏への到達濃度を数値埋立工
	学モデルで予測することで、導入した多重安全技術のレベルと将来起こりうる天
	災による破壊などのイベントに対応した遮断型最終処分場の環境安全性を評価す
	る。遮断型最終処分場の機能をより確固とするため、構造、維持管理ならびに廃
	止に関する技術上の基準を改定また設定するための具体的な方法を示す。

サブテーマ1	数値埋立工学による長期的環境安全性の評価に関する研究
サブテーマリーダー /所属機関	山田正人/国立研究開発法人国立環境研究所
目標	物質の収脱着や形態変化および化学平衡と多孔質内気液二相流を連成した数値埋
	立工学モデルを構築し、施設に水が侵入した場合に有害物質が外界へ移行するフ
	ラックスと人間生活圏への到達濃度を求める。そのために、遮断型最終処分場を

調査し、数値埋立工学モデルの初期・境界条件を設定するとともに、廃棄物をコ
ンクリート固型化する際のガス発生や硫酸塩膨張による破壊過程を評価し、生物
学的過程の重金属類等の化学形態変化への寄与を明らかにする。これらとサブテ
ーマ2と3から得られた条件ならびにパラメータを数値埋立工学モデルへ適用す
る。加えて、地震等の自然変動、掘削など人為変動、設備の経年劣化など、100
年程度で生ずる変動のシナリオを設定する。

サブテーマ2	処分場内における重金属類等の長期動態の評価に関する研究
サブテーマリーダー /所属機関	東條安匡/国立大学法人北海道大学
目標	遮断型最終処分場に埋め立てられた廃棄物等に含まれる重金属類について、100
	年程度の期間内における溶出性の変化を明らかにする。処分場内で想定される環
	境を、より強く発現させる風化加速試験を、廃棄物およびその処理物について実
	施して溶出平衡定数および溶出速度を導出し、施設構造が破綻しても急激な放出
	リスクを低減しうる溶出抑制対策と望ましい処分場内雰囲気の制御方法を示す。

サブテーマ3	人工および天然バリアにおける物質移動の評価に関する研究
サブテーマリーダー	清藤和人/国立研究関務法人国立環境研究所
/所属機関	速藤和八/国立研九册先伍八国立垛境研九团
目標	各劣化段階にある施設構造物、施設外における人工バリア(ベントナイト層や
	改良地盤)ならびに天然バリア(自然地層)のおける重金属類の移行パラメー
	タを求める。放射性廃棄物埋設処分の安全性評価で用いられている情報を参照
	するとともに、カラム通水試験等によりパラメータの不足部分を補完する。

# 4. 研究開発内容

### <1>数値埋立工学による長期的な環境安全性の評価に関する研究

a) 遮断型最終処分場の長期的な環境安全性評価のための数値解析モデルの開発

遮断型最終処分場の長期的な環境安全性を定量的に評価するための数値解析モデルを開発した。特長 は、既往の数値埋立工学モデルをベースに、鉄筋コンクリート構造物の経年による強度低下とひび割れ を加味した地震応答解析を連成させた点にある。地震応答解析の入力条件となる鉄筋コンクリートの強 度定数は、数値埋立工学による物質動態解析から求まる二酸化炭素濃度、塩素イオン濃度、及び溶存酸 素濃度をもとに鉄筋コンクリートの中性化・鉄筋の腐食進展解析を通じることで、遮断型最終処分場の 内部環境とともに劣化する現象を取り入れた。逆に、物質動態解析の入力条件となる遮断型処分場への 雨水浸透地点と漏洩地点の境界条件は、地震応答解析から求まる曲げモーメント図の最大値を与える個 所に設定し、その値にはコンクリート標準示方書(土木学会)に示される算定式に基づきひび割れ幅と 通水流量を与えた。以上のように、地盤応答解析と物質移動解析を連成させることで、鉄筋コンクリー ト構造物である遮断型最終処分場の環境安全性を合理的に計算できるモデルを構築した。

#### b) 数値解析モデルに用いる特別管理廃棄物のパラメータの取得

実際の遮断型最終処分場の条件に合った数値解析を行うために、特別管理廃棄物相当物の実試料を採取しモデルパラメータを取得した。採取した試料は、ばいじん、汚泥赤、汚泥黒の3種類であり、それぞれ金属加工業、廃塗膜処理業、および金属表面加工業から得たものである。それぞれに対して基本性状試験、溶出速度を求めるための長期溶出試験、数値解析モデルの精度検証するためのカラム溶出試験、可溶飽和濃度を求めるための液固比バッチ溶出試験、ならびに溶出抑制対策のひとつであるセメン

トまたはマグネシウム系固化材を用いた固型化処理物について長期溶出試験を行い性能評価を行った。

### c) 最終処分場から分離した尿素加水分解細菌による有害金属の不溶化

最終処分場から採取したボーリング掘削コア試料の懸濁液について、クリステンゼン培地を用いて培 養することで、最終処分場環境下における尿素加水分解細菌の生息状況を確認した。細菌の尿素加水分 解活性を「培養液1.0 mLあたりに存在する細菌により、毎分1 pmolの尿素が加水分解される量 (pmol/min/cell)」と定義し、定量的に測定した。分離菌株の中でも高い尿素加水分解活性を示した菌 株(B-2-15)と標準菌株(*Sporosarcina pasteurii* ATCC11859)を鉛が添加されたNBU培地で培養し、炭 酸カルシウムの形成ならびに有害金属の不溶化について確認した。

#### d) 本研究全体で得た知見を反映した遮断型最終処分場の長期環境安全性評価シミュレーション

サブテーマ2で実施された、日本全体の遮断型最終処分場の実態調査結果をもとに、各処分場の構造 条件、地盤条件、気象・水文条件を整理した。整理した全9施設のうち、山間部にある地上型の遮断型 最終処分場Aと、海域に面する地中型の遮断型最終処分場Bの2施設を評価対象とした。それぞれに対し て処分場劣化シナリオを設け、処分場Aでは鉄筋コンクリートの経年劣化シナリオを対照として、それ に加えて稼働後1年後、10年後、50年後にレベル2内陸型地震動が生じた場合の100年間の将来予測シミ ュレーションを実施するとともに、一方処分場Bでは、経年劣化シナリオをコントロールとして、それ に加えて稼働後10年後にレベル2内陸型地震動が生じた場合、また地震動による損傷が生じることで処 分場内部が湛水した場合の将来予測シミュレーションを実施した。埋立廃棄物は実試料であるばいじ ん、汚泥赤、汚泥黒が体積比5:3:2で埋まっているものと仮定し、それが風化とともに溶出量の低減 が見込める場合と見込めない場合(サブテーマ2との連携)、処分場底面に人工バリアを敷設している 場合と無い場合(サブテーマ3との連携)の将来予測シミュレーションも併せて実施した。環境安全性 評価の対象物質は、土壌吸着が著しい鉛と、顕著な土壌吸着は期待できないクロムの2種類とした。

# <2> 処分場内における重金属類等の長期動態の評価に関する研究

サブテーマ2では、まず、遮断型処分場に実際に搬入されている廃棄物を具体的に明らかにする必要があったことから、各種統計資料とアンケート、現地調査等から遮断型処分場の稼働状況と搬入物を 調査した。次に、実際に遮断型処分場に搬入されている廃棄物二種類を対象に風化加速試験を実施し、 処分場場内雰囲気が重金属類の溶出に与える影響について検討した。加えて、現在、溶出抑制処理が施 された後に管理型処分場に埋め立てられている一般廃棄物焼却飛灰について、遮断型処分場に処分する ことを仮定し、風化加速試験を行った。最後に、遮断型処分場の場内雰囲気が重金属類の溶出特性に与 える影響について100年間の数値シミュレーションを行った。以下、5つの検討項目について個別に研 究開発内容を記す。

#### a) 遮断型処分場の稼働状況と搬入物の実態調査

調査時点において、環境省の報告では国内には24の遮断型処分場(自社8、処分業者15、公共1)が 存在していた。はじめに、特別管理産業廃棄物の排出者の排出実態から、遮断型処分場への特別管理産 業廃棄物の流れ(排出事業者、排出物、量等)を把握することを試みた。使用した資料は環境省の産業 廃棄物行政組織等調査、そして各都道府県・政令市が公開している多量排出事業者処理実施状況報告書 である。次に、排出者から処理委託を受けた特別管理産業廃棄物処理処分業者の受入・処分状況を把握 するために都道府県に提出される特別管理産業廃棄物処分実績報告書を開示請求によって入手し、検討 した。最後に処理処分業者の実績報告から判明した稼働中の遮断型処分場について、搬入業者を対象に アンケート調査を実施して、搬入物の詳細を調査した。

#### b) 遮断型処分場搬入物の風化加速試験(1) 炉内耐火物

上記a)の調査から稼働中の遮断型処分場で最も搬入量の多い廃棄物は六価クロムの溶出が埋立判定基

準を超過する炉内耐火物であった。そこで、実際に使用済みの炉内耐火物(耐火煉瓦)を入手し、風化 加速試験を行った。入手した試料について告示13号法による溶出試験を実施した結果、六価クロムの溶 出濃度は3mg/Lであり判定基準(1.5mg/L)を超過していた。入手した試料は粉砕した後シャーレに入 れ、デシケータ内に保持した。デシケータ内の雰囲気は、湿潤もしくは乾燥、ガス雰囲気はN<sub>2</sub>もしくは 空気とし、合計4条件とした。湿潤条件はデシケータ内に水を張ったトレイを置き、乾燥条件ではシリ カゲルを置くことで実現した。ガス条件はガスを定期的にパージすることで調整した。1週間毎に試料 を回収して告示13号法に準拠した溶出試験を行い、六価クロム、全クロムの溶出濃度を測定した。

c) 遮断型処分場搬入物の風化加速試験(2) 電炉ばいじん

電炉ばいじんもa)の調査で搬入物の一つであったことが判明したことから、産業廃棄物処理業者から 試料を入手し、風化加速試験に供した。入手したばいじんは、CdとPbの溶出濃度がそれぞれ50mg/L、 7mg/Lであり埋立判定基準を超過していた。炉内耐火物の試験と同様に試料をシャーレに入れ、デシケ ータ内に静置した。風化加速条件は、ガス雰囲気(大気/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>)、乾燥/湿潤、常温/凍結融解を 組み合わせた計12系列とした。一週間毎に試料を取り出し、溶出試験を行い、Cd、Pb、Ca、Cr、Fe、 Mn、Ni、Si、Znの濃度をICP発光分析で測定した。

d) 一般廃棄物焼却飛灰の遮断型処分場搬入を想定した風化加速試験

一般廃棄物焼却飛灰は溶出抑制処理後、管理型処分場にて埋立処分されるものであるが、本研究では 遮断型処分場に処分されることを仮定して検討を行った。遮断型処分場内の場内雰囲気制御で溶出特性 の変化が起こるか否かを確認するためである。試料は北海道内の一般廃棄物焼却施設より入手した。飛 灰の溶出試験を実施した結果、Pbの溶出濃度は63mg/Lであり埋立判定基準を超えていた。上記の耐火 物、電炉ばいじんと同様に10週間の風化加速試験を実施した。試料をシャーレに入れデシケータ内に整 置し、デシケータ内を設定した風化加速条件に調整した。風化加速条件は、ガス雰囲気(大気/N<sub>2</sub>/ CO<sub>2</sub>)、乾燥/湿潤を組み合わせた計6系列とした。なお試料は、未処理飛灰、キレート処理飛灰、 Ca(OH)<sub>2</sub>添加飛灰の3種を使用した。

e) 遮断型処分場内の場内雰囲気が飛灰からの重金属溶出に与える影響に関する数値計算

研究分担者が2011年に開発した埋立地シミュレーターを使用し、遮断型処分場に一般廃棄物焼却飛灰 が埋め立てられる条件を想定して100年間の数値計算を実施した。本シミュレーターは管理型処分場に 主灰が埋め立てられる場合を想定して作成したものであり、雨水の侵入、有機物分解、ガス発生等の計 算に加えて地球科学モデルのPhreeqcを連結し、重金属類の平衡計算を行えるようにしたものである。 今回は、遮断型処分場への焼却飛灰の埋立処分という前提から、雨水の侵入を排除し、表面吸着水のみ が存在する条件とした。また埋立物の組成には上記d)で得た飛灰組成を設定した。遮断型処分場内の雰 囲気を変化させるために、d)で重金属溶出特性に変化が確認されたCO2濃度をパラメータとして数段階 に変化させた。計算の対象とした金属は、A1、Cd、Cu、Fe、Mn、Pb、Z、Ca、K、Mg、Na、Siであり、沈 澱を起こす想定して設定した鉱物は106種である。

# <3>人工および天然バリアにおける物質移動の評価に関する研究

a)人工および天然バリアの吸着パラメータに関する文献調査

人工および天然バリアに対する有害物質の移動に関して評価するには、有害物質の吸着パラメータ(分配係数、吸着平衡速度等)が必要となる。本サブテーマでは、はじめに有害物質の吸着パラメータに関する公開情報(データベース、論文、書籍)について、現状を把握するために文献調査を行った。また、 有害物質や吸着媒体の種類、吸着パラメータ数、文献数、実験条件等を整理した。

#### b)吸着試験法と実験による吸着パラメータの取得

国内外の吸着試験の主要テストガイドラインの試験条件(予備試験、初期濃度、液固比)やデータ整

理(吸着等温線や分配係数の導出)等の相違点を整理した。安定的に吸着等温線及び分配係数を導出で きる試験条件を模索し、作成した吸着試験方法の再現性を3機関のクロスチェックによって検証した。人 工(ベントナイト)および天然(真砂土)バリアの吸着等温線と分配係数を提案する吸着試験方法に従 って実験的に得た。

c) 人工および天然バリアの多重バリア機能に関するシミュレーション評価

遮断型処分場の劣化パターンとして、徐々に劣化する場合と、地震動等によって破損した場合の2パタ ーンを考え、天然バリアによる有害物質の移動抑制効果についてパラメトリックに検証した。また、吸 着試験によって導出した鉛とクロムの分配係数を使用し、サブテーマ1から得られる漏洩フラックスを 与えた解析を実施した。その際、天然バリアのみではなく、追加的に設置するベントナイト層(人工バ リア)による有害物質の移動抑制効果についても評価した。計算には汎用型FEMコードのCOMSOL ver. 5.6 を用いた。

#### 5. 研究成果

#### 5-1. 成果の概要

#### <1>数値埋立工学による長期的な環境安全性の評価に関する研究

a) 遮断型最終処分場の長期的な環境安全性評価のための数値解析モデルの開発 開発した数値解析モデルを用いた研究成果は後述<4>に記述した。

#### b) 数値解析モデルに用いる特別管理廃棄物のパラメータ

特別管理廃棄物相当物として入手したばいじん、汚泥赤、汚泥黒、およびそれらの固型化処理物の長 期溶出試験によって数値解析に入力可能な溶出モデルパラメータを同定した。これは溶出速度と経過時 間の関係が累乗関数で表現できる点に着目したパラメータであり、本研究で対象としたいずれの試料に おいても同モデルで表現可能であることを確認した。この溶出モデルの適用性および精度検証のための カラム溶出試験を行ったところ、異なる流速レベルの通水条件下でも流速レベルに応じて溶出濃度が変 化する挙動を再現でき、アルカリ金属や塩素イオン等の非反応性物質については正確な浸出水濃度の予 測が実現された。しかし重金属等は実験値よりも計算値の方が高く計算されるため、溶出モデルの改良 が必要と判断された。その改良のひとつとして液固比バッチ溶出試験から求まる飽和濃度というパラメ ータを導入した。重金属等には限られた溶解度をもつことから、近傍の間隙水が飽和濃度に達したら溶 出は一時停止するというモデルに改良することで、より現実的な重金属等の予測が可能になった。

c) 最終処分場における尿素加水分解細菌の生息状況と有害金属の不溶化効果

最終処分場から採取したボーリング掘削コア試料を培養試験に供した結果、最終処分場環境下には尿 素加水分解細菌が普遍的に生息していた。最終処分場から分離した菌株の尿素加水分解活性値は既報と 比べると低かったが、炭酸カルシウムの形成あるいは難溶性炭酸塩の形成により鉛が効果的に不溶化さ れていた。また、菌株の種類や活性値が異なると、結晶構造が異なる炭酸カルシウムが形成された。既 往研究では、クロムやヒ素などの有害金属についても不溶化効果が認められており、様々な有害金属に 対して不溶化効果が期待できる可能性が示された。

d) 本研究全体で得た知見を反映した遮断型最終処分場の長期的な環境安全性評価の結果

鉄筋コンクリートの強度低下に及ぼす中性化および鉄筋腐食の影響は著しく、本数値解析モデルはそれを定量的に予測・評価可能であった。現行の構造基準である厚さ35 cmの鉄筋コンクリートの場合、鉄筋の腐食率がゼロのときひび割れ幅は概ね0.5 mm前後であり、腐食率が100%に到達するとひび割れ幅は19~27 mmまで増加する。ひび割れ部を通過する液体の流量は、ハーゲン・ポアズイユ流れの考え方を援用すると、ひび割れ幅の3乗に比例するため、鉄筋腐食の進行に伴うひび割れ幅の増加をいかに抑

制するのかが遮断型最終処分場の環境安全性を高めるための対策のひとつとして考えられた。

鉄筋腐食は、二酸化炭素濃度、塩素イオン濃度、および溶存酸素濃度に依存する。埋立廃棄物層の下 部床版と上部床版では各暴露濃度が異なり、下部床版では高濃度の塩素イオン濃度に晒されることから 埋立開始10年後には腐食率100%に達する。一方で上部床版は、埋立廃棄物層と直接接触しない限りは高 濃度の塩素イオン濃度に晒されることは無く、埋立開始100年後でも腐食率は10%未満であった。

そのため上部床版に発生するひび割れ幅は、常時でも0.5 mm未満、L2内陸型地震動が生じた場合で も1 mm未満であった。腐食率100%にも達する下部床版では、発生するひび割れ幅は外力に著しく依存す ることがわかった。地上型の遮断型処分場Aでは、側方による土圧が小さいため、ひび割れ幅を抑制す るための軸力が少なく、経年劣化のみの場合でもひび割れ幅は19 mmまで増加した。一方で地中型の遮 断型処分場Bでは高い土圧によって拘束されているため、軸力が大きく、経年劣化の場合ではたとえ鉄 筋に著しい腐食があったとしてもひび割れ幅は0.8 mmであった。水平設計震度の考え方にも準ずるよう に構造物の深度が深いほど地震の影響を受けにくく、ひび割れ幅の小さい構造安定性に優れていた。

しかしながら、地中型の遮断型処分場の場合、昨今の豪雨状況等を勘考すると地上型に比べれば、 埋立廃棄物層が湛水するリスクは高いと考えられる。埋立廃棄物層が湛水した場合のシナリオを設定し 将来予測シミュレーションを行ったところ、湛水により流れ場の駆動力となる動水勾配が高まること、 湛水した埋立廃棄物すべてから溶出が生じ高濃度化すること、また湛水した埋立廃棄物には風化が望め ないことから、下部床版のひび割れ箇所から漏出フラックスは著しく高い値を示した(鉛の場合で単位 面積あたり年間3500 mgの放出量)。固型化処理や人工バリアは、このような水没シナリオにおいて漏 出フラックスを低減するために有効な措置であり、特に人工バリアは効果が高く、その難透水性によっ てフラックスは年間0.12 mgまで少なくできる。さらに人工バリアのもつ土壌吸着性より、漏出後の移 行距離を抑制でき、鉛の場合で移行距離4.88 mから0.03 mまで縮小できた。以上、遮断型処分場の構造 条件や地盤条件、気象・水文条件、埋立廃棄物との相互反応を考慮した長期的な環境安全性評価を支援 する数値解析モデルを構築し、遮断型処分場の将来を見据えた合理設計に資する成果が得られた。

#### <2> 処分場内における重金属類等の長期動態の評価に関する研究

#### a) 遮断型処分場の稼働状況と搬入物の実態調査

「産業廃棄物行政組織等調査(環境省)」(平成18年~平成27年度)と「多量排出事業者処理実施 状況報告書」により、特別管理産業廃棄物の排出事業者から最終的な処分に至る経路を把握することを 試みたが、自社処分とされているものは、管理型埋立地か遮断型埋立地の区別が明確でなく、また委託 先処理とされていたものは委託後の流れが不明であった。さらに、廃棄物が発生時の"品目"のみの記 載であったため具体的な廃棄物が特定できなかった。ヒアリングと現地調査から、国内で稼働中の遮断 型処分場は北海道と愛知県のみに存在している可能性が高いことが判明した(他は閉鎖済みか未可稼 働)。そのため、北海道に開示請求を実施し、特別管理廃棄物処理業者の実績報告書(平成28年度分)を 入手した。遮断型埋立の対象である「判定基準を超過する廃棄物」を処理していた業者は5社存在し た。このうち4社は、廃棄物を焼却・中和・焙焼といった処理をした後、再生利用もしくは管理型処分 場に埋め立てており、中間処理後に遮断型へ搬入される流れはなかった。道内で遮断型での処分実績が あったのは1社(A社)のみであり、排出者から搬入され直接埋立処分されていた。A社の実績報告書か ら搬入実績が確認された19事業者について、2社にヒアリング、17社にアンケート調査を行った。2社の ヒアリング及び12社のアンケートから得た搬入物の内訳を図2.6に示す。横軸は通常扱われる品目名 を、縦軸は本調査で判明した具体的な廃棄物の種類である。最も量が多く、"汚泥"もしくは"鉱さ い"と称して搬入されていたものは、廃棄物処理施設の溶融炉に用いられる耐火物であった。その他の 搬入物は、汚泥としてCRTガラスくず(Pb含有)、メッキ廃液由来の汚泥(Cr含有)、サンドブラスト廃 砂(Pb)、温泉排水汚泥(As)等、ばいじんとして電炉ダスト(Pb、Cd含有)、火葬場煤塵(Cr)等であ った。



遮断型処分場搬入物の風化加速試験(1)炉内耐火物

入手した使用済み炉内耐火物に含まれていたCrは 大半が三価クロム化合物(Cr<sub>2</sub>0<sub>3</sub>)であった。しか し、使用過程で六価クロム化合物(CaCrO<sub>4</sub>)が生じ ており、本試料ではCr<sup>6+</sup>としての含有量は30mg/kgで あった。溶出濃度は研究内容に示したとおりである (3mg/L)。塊状の耐火レンガを14のスライスに切 断し、ボールミルで粉砕する前処理を行ったが、こ の処理によって溶出濃度は1/30以下に減少した。そ のため、風化加速試験初期の溶出濃度は0.1mg/Lで ある。図2.7は10週間の風化加速試験における六価 クロム溶出濃度の変化を示したものである。乾燥

b)



(dry)条件と湿潤(wet)条件との間に顕著な差が認められた。乾燥条件ではガス雰囲気に関わらず初 期値から大きく変化せず、風化開始時の値を10週の間ほぼ維持した。一方、湿潤条件では溶出濃度が低 下し、特にN<sub>2</sub>条件のものでは、全ての週において六価クロムは検出されなくなった。結果は示さない が、CO<sub>2</sub>ガス雰囲気で行った追加実験では、六価クロムの溶出濃度低下と共にORPの低下、第一鉄イオン の溶出が確認された。pHとORPから算出したEhをpH-Eh線図にプロットした結果、風化加速前はクロム酸 イオンが安定相となる範囲に位置していたが、風化加速期間が進むにつれて三価クロム化合物である水 酸化クロムの安定相に移動した。そのため、湿潤条件では吸湿により耐火物周辺に表面吸着水が生じ、 そこに第一鉄イオンが溶出し、pH、Ehの低下が起き、クロムの安定形態が六価から三価に還元している と推察された。この結果から、六価クロムを含有する耐火物を遮断型処分場で処分しても湿潤状態に制 御すれば次第に六価クロムの溶出を抑制できる可能性が示された。

c) 遮断型処分場搬入物の風化加速試験(2) 電炉ばいじん

図2.9に電炉ばいじんに対して行った風化加速試験の結果を、Cdを例として示す。左図に示す乾燥条件では、変動はあるもののほぼ初期値と同等のレベルを維持している。一方右図に示す湿潤条件下においては、ガス雰囲気に関わらず溶出量の減少が確認され、ブランク(乾燥・N<sub>2</sub>条件をブランクとした)を下回る結果となった。湿潤条件に曝した試料では溶出試験時のpHが緩やかな上昇傾向を示し、水酸化物の形成が溶出量減少の要因であると考えられた。特にCdは湿潤・CO<sub>2</sub>条件で溶出量に顕著な減少が認められ、炭酸塩が形成されたためと推察された。こうした結果は、Pb, Mn, Znにおいても同様に確認された。また、結果は示さないが、乾燥・CO<sub>2</sub>暴露条件でPb, Mn, Ni, Zn等に溶出量の増大が確認された。使用した電炉ばいじんにはFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及びZnOが多く含まれており、これらは吸着能を有する。そのため、溶出試験中に吸着材として重金属類の溶出を抑制していた可能性がある。乾燥・CO<sub>2</sub>条件において、CO<sub>2</sub>がばいじんに吸着し、溶出試験の際の吸着による重金属溶出抑制効果に影響を与えている可能性が考えられた。但し本検討からも、b)での耐火物の結果同様、遮断型場内環境の制御で重金属の溶出

特性に変化を与えることが可能であり、特に電炉ばいじんの場合には湿潤環境(湿度が高く表面吸着水 が存在する環境)が効果的であると言える。



d) 一般廃棄物焼却飛灰の遮断型処分場搬入を想定した風化加速試験

例として図2.13に風化加速試験期間中のPbの溶出量の変化を示す。乾燥条件(左図)では、N<sub>2</sub>雰囲 気、空気雰囲気では変化が認められなかったが、CO<sub>2</sub>ガス雰囲気で1週目に急激に低下し、以降はほぼ一 定で推移した。乾燥条件ではpHはいずれのガス雰囲気でも12.5前後で変化しなかった。乾燥条件でのPb の溶出濃度低下は炭酸ガス暴露によりPbCO<sub>3</sub>等の炭酸塩が形成され、1週以降安定するのはその炭酸塩の 溶解度に支配されているためと思われた。一方、湿潤条件(右図)では、炭酸ガス雰囲気では1週目以 降は検出限界以下となり、他の条件でも緩やかに溶出量の低下が認められた。まずCO<sub>2</sub>雰囲気では炭酸 塩の生成も考えられるが、pHが8.5程度にまで低下しており、Pbの水酸化物沈殿が形成されたためと考 えられる。Pbの溶解度曲線ではpH=10付近が最低濃度であり、pH=12.5に比べpH=8.5付近では一桁程度溶 出濃度が低くなる。これらの結果から焼却飛灰を未処理で遮断型処分場に処分しても場内環境を湿潤雰 囲気(湿度を上げる)とし、CO<sub>2</sub>ガスが存在する条件とすればPbの溶出は次第に抑制されると言える。



e) 遮断型処分場内の場内雰囲気が飛灰からの重金属溶出に与える影響に関する数値計算

一般廃棄物焼却飛灰が遮断型処分場 に処分されることを想定して実施した d)での風化加速試験から、湿潤環境、 CO2ガス雰囲気下に制御することで、埋 立時に判定基準を超えていたPbの濃度 が検出限界にまで低下することがわか った。そのため、同様の条件を想定し て100年間の数値計算を行った。CO2ガス 濃度は通常の空気雰囲気(350ppm)から 100%まで変化させた。図2.17に結果を 示す。最上段は間隙水中のPbの濃度の 変化である。溶出試験でのPbの濃度は 63mg/Lであったが、最初のPhreeqcでの 平衡計算により8.5mg/Lまで低下した。 CO2ガス100%の場合は、計算開始後直ぐ に3mg/Lまで低下、80%では18年後、50% では90年後に同様の濃度となった。 350ppmでは緩やかな低下傾向を示した が、100年間では、3mg/Lまでの低下は 起こらなかった。CO2濃度が異なって も、同レベルの濃度に制御されるのは Pbの溶出を支配する化合形態(鉱物 種)が限定されるためである。図2.17 の下段3つの図は、それぞれPbCO<sub>3</sub>、 Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Pb(OH)<sub>2</sub>の存在量を示し たものである。飛灰でありpHが高いた め、初期はPb(OH)2が支配的な鉱物であ る。処分場内CO2濃度によって、CO2の表 面吸着水への浸入に時間差が生じる



が、最終的にはPbCO<sub>3</sub>に変化するという経過を辿っている。結果は示さないが、炭酸塩に変化する時点 でpHは12.5から6にまで低下した。すなわち最終的なPb濃度である3mg/Lとは、PbCO<sub>3</sub>のpH=6での平衡濃 度と言える。間隙水pHは気相CO<sub>2</sub>濃度に支配されており、Ca等の陽イオンが多量に存在する飛灰では考 え難い。本計算においてCaはCa(OH)<sub>2</sub>とCaCO<sub>3</sub>を与えたが、Ca(OH)<sub>2</sub>とCaCO<sub>3</sub>が共存する系での平衡pHは通 常8.3程度であると考えられ、今後の検証が必要である。但し、本計算で確認できたことは、風化加速 試験と同様にPbの溶出濃度は処分場内のガス雰囲気により低下可能であり、その低下の進行はガス濃度 によって制御できるということである。

## <3>人工および天然バリアにおける物質移動の評価に関する研究

サブテーマ3では、人工および天然バリアの吸着パラメータ(分配係数や吸着等温式等)に関する文 献調査を実施し、試験方法それぞれの特性についてとりまとめた。実験的に信頼性の高い吸着パラメー タを得るために、国内外の吸着試験の主要テストガイドラインの相違点を整理し、まずは既存ガイドラ インに従った重金属等の吸着試験を行った。その結果、吸着試験には適正な初期濃度および液固比範囲 の設定が重要であることが分かった。本サブテーマで提案する吸着試験方法は、吸着等温式の判別や分 配係数を安定的(失敗または再試験を低減する)に導出することができ、3機関のクロスチェックから も試験の再現性を確認できた。実験的に得た吸着パラメータを用いて、遮断型最終処分場外への重金属 等の漏洩パターンをシミュレーションした結果、Pbに対しては自然地盤が天然バリアとして有効である が、Crに対してはバリア機能を発揮しないため、埋立廃棄物のCr溶出抑制を施すことが有効であること が分かった。

#### 5-2.環境政策等への貢献

#### <行政等が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

# <行政等が活用することが見込まれる成果>

1)遮断型最終処分場の長期的な環境安全性評価のための数値解析モデルが開発されるとともに、モデ ルに導入される有害物質の溶出挙動の精緻化に関する知見を得た。有害物質の移動を抑制するための多 重安全の措置の長期的な効果を評価するうえで、本モデルの活用が可能であり、移動フラックス、生活 圏への到達濃度、到達時間等、環境安全性の評価に欠くことのできない指標を提示することで、設置場 所や導入技術の合理的な選定や、維持管理にかかる措置・対策の必要性に関する科学的な判断材料が提 供可能となる。

2)遮断型処分場のコンクリート構造物に影響を与える機構として、埋立物由来の発生ガスに曝露された場合の中性化と鉄筋腐食による劣化の可能性が示された。このことは、遮断型処分場への搬入物の有機物含有量等の性状を把握し、コンクリート構造表面のライニングが不十分など、施設の構造によっては受け入れを制限する必要性があることを示唆しており、規制上の有益な情報提供である。また、鉄筋への塩害による構造劣化と、それに付随した地震動による構造破損の可能性は、現行の遮断型処分場の「漏れない」構造には寿命があることを示し、地盤材料による人工バリアや自然による天然バリアの導入など、より多重安全を志向した長期的な環境汚染の緩和対策の必要性を示すものである。

3) 遮断型処分場は我が国特有の埋立地であり、廃棄物処理法において処分場三類型の一つとして認め られているにもかかわらずその実態についてはほとんど情報がなかった。今回の調査から、国内で稼働 中の遮断型処分場が極めて限定的であることが明らかになった他、現状の埋立物についても名称と実態 の間のギャップが明らかにされたことは、今後の廃棄物行政について有用な知見であると考えられる。 また、廃棄物からの長期的な重金属類等の溶出抑制機構の発現のための至適な場内雰囲気についても提 示できた。多重安全構造を前提とした場合、施設構造やバリアに加え、廃棄物自体からの有害物の溶出 性を低減できる可能性を示したことは、今後の遮断型処分場の管理方策の一助となりえる。

4)遮断型処分場の構造物外に人工バリア(地盤材料)や天然バリア(自然地盤)を導入することで、 地震動等による有害物質の漏洩リスクを低減し、より多重安全を志向した長期的な環境汚染の緩和対策 の必要性を本研究で示した。また、多重安全構造を前提とした場合、施設構造やバリアに加え、廃棄物 自体からの有害物の溶出量を低減できる可能性を示したことは、今後の遮断型処分場の管理方策の一助 となりえる。

5)既存ガイドラインの場合、規制対象の一部の有害物質では信頼性のある実験データが得られるもの の、対象とする有害物質の種類を拡大したり、土壌試料が高吸着(鉛)や低吸着性(砒素や六価クロ ム)である場合には、信頼性のあるデータを取得するためにトライアンドエラーを繰り返さなければな らない状況であった。また、国内には遮断型処分場を想定している吸着試験の主要テストガイドライン を確認できなかった。本研究で提案する吸着試験法に従った場合、初めて吸着試験を実施する実験者で も、最小限の回数で信頼性のある分配係数の導出が可能となった。本研究では、吸着試験の失敗原因と 改善方法(適正な試験条件)を明確にすることができたため、提案する吸着試験法にしたがえば吸着試 験の繰り返し負荷を軽減できることと考える。失敗しにくい吸着試験方法として、新たにガイドライン を制定する際には、本研究の結果が反映される可能性がある。

## 5-3.研究目標の達成状況

全体目標に記載の事項に対応した達成状況は以下のとおりである。

- 遮断型処分場について、施設構造体の中性化・鉄筋腐食による劣化などの緩慢な変動の特性を 明らかにし、長期的な隔離性能の低下の可能性を示した。
- 2) さらに、地震動に対する構造安定性や豪雨等による水分浸透による有害物質の溶出可能性など 急激な変動に対する応答についても明らかにされた。
- 3) こうした施設側の変動状況を加味し、処分された廃棄物からの有害重金属類の移動フラックス、生活圏への到達濃度を予測可能な数値埋立工学モデルおよびパラメータが提示された。
- 4) 長期的な環境安全性を確保するための重金属の隔離および移動遅延に効果的な自然バリア、人 エバリアの性能あるいはその限界、ならびに風化防止・鉱物化の促進等の移動抑制のための維持 管理方法の提案などを通じて、多重安全のための複数の措置や方法が提案された。

以上より、当初予定した研究目標はおおむね達成されたものと考えられる。

### 6. 研究成果の発表状況

# 6-1. 査読付き論文

<件数>

6 件

# <主な査読付き論文>

- Sato M., Ishigaki T., Endo K., Yamada M. (2020) Emission Control of Mercury from Stabilized and Solidified Products under Monofill Conditions. Global Environmental Research, 24 (1), 3-10
- Inoue D., Yang J., Takaoka M., Sei K., Ishigaki T. (2020) DNA-based Evaluation of Biological Mercury Methylation Potential in Waste Landfill. Global Environmental Research, 24 (1), 19-25
- 3) Ishimori H., Hasegawa R., Endo K., Sakanakura H., Ishigaki T. (2020) Numerical Simulations of Leaching and Volatilization Behaviors from Stabilized and Solidified Mercury Metal Waste in Landfill. Global Environmental Research, 24 (1), 11-18
- 4) Ishimori H., Suzuki T., Sakanakura H., Ishigaki T. (2020) Establishing soil adsorption testing methods for gaseous mercury and evaluating the distribution coefficients of silica sand, decomposed granite soil, mordenite, and calcium bentonite. Soils and Foundations, 60, 496-504
- 5) Tojo Y., Ikeda T., Matsuo T., Matsuto T. (2020) The effect of inside circumstance of the hazardous waste landfill on the leaching behavior of harmful heavy metals, International Journal of GEOMATE, 18 (66), 129-134 (IF:0.27)
- 6) Ishimori H., Hasegawa R., Ishigaki T. (2021) Long-term Leaching and Volatilization Behavior of Stabilized and Solidified Mercury Metal Waste. Journal of Material Cycles and Waste Management, 23, 741-754

# 6-2. 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

# 6-3. その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	0件
その他誌上発表(査読なし)	01午
口西戏主(一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一	0.0/件
口頭光衣(子云守)	
「国民との科学・技術対話」の実施	2件
マスコミ等への公表・報道等	0件
本研究に関連する受賞	2件

### 7. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

# 8. 研究者略歴

研究代表者

山田 正人

北海道大学工学部卒業、工学博士、現在、国立環境研究所資源循環領域室長

研究分担者

1) 石垣 智基

大阪大学工学部卒業、龍谷大学理工学部准教授、現在、国立環境研究所資源循環領域主幹研 究員

2) 石森 洋行

立命館大学理工学部卒業、立命館大学理工学部講師、現在、国立環境研究所資源循環領域主 任研究員

3) 東條 安匡

北海道大学工学部卒業、工学博士、現在、国立大学法人北海道大学准教授

4) 遠藤 和人

京都大学大学院工学研究科修了、現在、国立環境研究所福島地域協働研究拠点室長

5)三浦 拓也

山形大学大学院理工学研究科修了、現在、国立環境研究所福島地域協働研究拠点特別研究員

# Ⅱ. 成果の詳細

#### Ⅱ-1 数値埋立工学による長期的な環境安全性の評価に関する研究

国立研究開発法人国立環境研究所

資源循環領域 廃棄物適正処理処分技術研究室 山田 正人

資源循環領域 廃棄物適正処理処分技術研究室 石垣 智基・石森 洋行 <研究協力者>

国立研究開発法人国立環境研究所

資源循環領域 廃棄物適正処理処分技術研究室 北村 洋樹

#### [要旨]

遮断型最終処分場の長期的な環境安全性評価のための数値解析モデルを開発するとともに、特別管理廃 棄物相当物を対象とした試験により有害物質の溶出挙動に関する表現が精緻化された。処分場内に生息 する尿素加水分解細菌による重金属の不溶化が確認され、その機構と挙動に関する定量的な情報が提示 された。遮断型処分場の隔離構造体である鉄筋コンクリートの強度低下に及ぼす中性化および鉄筋腐食 の影響は顕著であり、長期的な劣化による隔離性能の変化を本数値解析モデルにおいて予測・評価可能 であった。地震動や豪雨等の自然起因の急激な変動に対する構造の影響もモデルに反映し、重金属類の 隔離・移動遅延にかかる多重安全性能について、サブテーマを横断し統合的に評価した。

#### 1. 研究開発目的

本サブテーマでは、物質の収脱着や化学平衡等と多孔質内気液二相流を連成した数値埋立工学モデ ルを構築し、長期間にわたる遮断型処分場の構造の安定性、隔離機能の評価、物質の移動遅延性能に関 する評価を実施する。数値埋立工学モデルの妥当性を検証し、より実態に即した評価が可能となるよ う、実遮断型最終処分場を調査し、モデルの初期・境界条件を設定する。地震等の自然変動、掘削など 人為変動、設備の経年劣化など、100年程度で生ずる変動のシナリオを設定する。固型化等の前処理に よる有害物質の移動抑制や、生物学的鉱物化による重金属の移動抑制に関するメカニズムを検討しモデ ルパラメータを得る。開発されたモデルとその評価手法とともに、サブテーマ2および3から得られた 条件ならびにパラメータを統合し、有害重金属の施設外への移行フラックス、人間生活圏への到達濃度 を予測することで、導入した多重安全技術のレベルと将来起こりうる天災による破壊などのイベントに 対応した遮断型最終処分場の環境安全性を評価する。

#### 2. 研究目標

物質の収脱着や形態変化および化学平衡と多孔質内気液二相流を連成した数値埋立工学モデルを構築し、施設に水が侵入した場合に有害物質が外界へ移行するフラックスと人間生活圏への到達濃度を求める。そのために、遮断型最終処分場を調査し、数値埋立工学モデルの初期・境界条件を設定するとともに、廃棄物をコンクリート固型化する際のガス発生や硫酸塩膨張による破壊過程を評価し、生物学的過程の重金属類等の化学形態変化への寄与を明らかにする。これらとサブテーマ2と3から得られた条件ならびにパラメータを数値埋立工学モデルへ適用する。加えて、地震等の自然変動、掘削など人為変動、設備の経年劣化など、100年程度で生ずる変動のシナリオを設定する。

#### 3. 研究開発内容

#### < 1 >遮断型最終処分場の長期的な環境安全性評価のための数値解析モデルの開発

屋根等による雨水浸透防止工を有する遮断型最終処分場は、溶出基準を超過する特別管理廃棄物の永 久保管場所として捉えられている。しかしその構造は鉄筋コンクリートを主体としており、塩害や中性 化、温度応力等の影響を受けることで次第に劣化する。劣化に伴うひび割れは埋立層内部への雨水浸透 を許し有害化学物質が溶出し遮断型処分場外への放出が懸念される。また、昨今の大規模地震を鑑みる と、経年劣化による強度低下時に大きな地震力が作用した場合、堅牢な遮断型処分場に損傷が生じるた め有害化学物質の放出の危険性は更に高まると考えらえる。以上のような鉄筋コンクリートの経年劣化 や地震力による損傷の影響を、既存の数値埋立工学モデルに組み入れることで、遮断型処分場のための 長期的な環境安全性評価ツールとして開発した。

開発した数値解析モデルは有限要素法により定式化した。特徴は(1) 地震動による地盤の変形解析、 (2) 地盤変形解析を境界条件とした構造解析、(3) 部材強度の劣化に及ぼす中性化・塩害解析、(4) 埋 立廃棄物の分解に伴うガス、及び溶出に伴う溶質の動態解析、の連成であり精緻な評価を行った。 (1) 地震動による地盤の変形解析

地震時における地盤変形挙動を計算するための基礎方程式には、次の波動方程式を用いた。

$$\rho_{\rm t} \frac{\partial^2 u_{\rm z}}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial z} \left( G^* \frac{\partial u_{\rm z}}{\partial z} \right) \tag{1}$$

ここで、t:経過時間 (s)、z:深度 (m)、 $u_z$ :水平変位 (m)、 $\rho_t$ :土の湿潤密度 (kg/m<sup>3</sup>)、 $G^*$ :複素 剛性 (Pa)を表わす。複素剛性は $G^* = G(1 + 2ih)$ として与えられ、G:せん断剛性 (Pa)、h:減衰率を 表わす。せん断剛性と減衰率はせん断ひずみに依存する関数として表され、これを土の非線形性と呼ん でいる。本法では、土には砂質土と粘性土を対象として、それぞれの非線形性を考慮しており、せん断 剛性と減衰率には国土交通省土木研究所で提案された土研の式 (実験式) <sup>D</sup>を採用した。式(1)-1は代 表的な地震応答解析ソフトウェアSHAKE-91 (カルフォルニア大学バークレー校)に見られるように、周 波数領域で解くことができる。初期条件は地盤の水平変位はゼロとした。境界条件には、基盤層から入 力する地震波としてレベル1地震動、レベル2内陸型地震動、レベル2海洋型地震動の標準波形を与え た。また地表面はせん断応力がゼロとなる境界条件を与えた。

(2) 地盤変形解析を境界条件とした構造解析

地震時におけて構造物に作用する応力は応答変位法により算出した。鉄筋コンクリート構造の遮断型 処分場は一次元の骨組み要素でモデル化し、地震等の外力を受けた場合の変形を解析した。鉄筋コンク リートを均質な梁要素として見なしその軸方向をx軸,軸直角方向を y軸としたとき、

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( EA \frac{\partial u}{\partial x} + N_{ext} \right) = f_x \tag{2} \qquad \qquad \frac{\partial^2}{\partial y^2} \left( EI \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + M_{ext} \right) = f_y \tag{3}$$

の力のつり合い式が成り立つ。ここで、 $x: 軸方向を正とする位置ベクトル(m)、<math>y: 軸直角方向を正とする位置ベクトル(m)、u: 軸方向の変位(m)、v: 軸直角方向の変位(m)、<math>E: 梁要素のヤング率(Pa)、A: 梁要素の断面積(m<sup>2</sup>)、I: 梁要素の断面二次モーメント(m<sup>4</sup>)、<math>N_{ext}:$  外部から受ける軸力(N)、 $M_{ext}:$  外部から受ける曲げモーメント(N·m)である。また、 $f_x$ 、 $f_y:$  各ベクトル方向に作用する体積力(N/m)を表わし、地震に伴う慣性力や梁自体の重力等を入力する項となる。式(I)-2と式(I)-3からなる基礎方程式を所定の境界条件のもと解くことで、未知数である変位  $u \ge v$ を求めることができる。さらに得られた変位から、線形弾性体の理論に基づいて、軸力を $N = EA \partial u / \partial x + N_{ext}$ 、および曲げモーメントを $M = EI \partial^2 v / \partial y^2 + M_{ext} \ge U$ て算出できる。これらの値からひび割れ幅を算定した<sup>3</sup>。

計算手順は次の常時解析と地震解析の二段階からなる。常時解析では常時における軸力と曲げモー メントを調べるために $N_{ext} = 0$ 、 $M_{ext} = 0$ として計算を行い初期軸力と初期曲げモーメントを求める。 続く地震解析ではこれらの断面力を $N_{ext}$ と $M_{ext}$ に代入するとともに、先述の地盤変形解析で求めた地震 時の地盤変位とせん断応力、および慣性力を構造解析に取り込み再計算することで、地震時の軸力と曲 げモーメントを得る。慣性力は躯体重量(構造物の埋立廃棄物の自重)に水平設計震度を乗ずることで 求まる値で、ここで水平設計震度は $K_H = K_{H0}(1 - 0.015 \cdot z)$ で与えた。下水道施設の耐震対策指針と解説 より引用した考え方であり、地中構造物であるほど(深度 z が大きいほど)水平設計震度は小さく、 またレベル1地震動では $K_{H0} = 0.2$ 、レベル2地震動では $K_{H0} = 0.8$ となるように地震動の大きさによって 異なる水平設計震度を与えるものである。

(3) 部材強度に影響を与える中性化・塩害解析

鉄筋コンクリートの強度特性は、曲率-曲げモーメントの関係図により表わされる。これは(a) ひび

割れ状態、(b)鉄筋降伏状態、(c) コンクリートの圧縮破壊状態を仮定し、各状態において、任意断面 に発生する内部応力と軸力、および曲げモーメントのつり合い式から得られる関係図である。影響する 諸量は、鉄筋コンクリートの断面寸法、鉄筋の配置、鉄筋の占有面積である。ここで、鉄筋は遮断型処 分場内の塩素濃度や溶存酸素濃度によって腐食が進行し、鉄筋コンクリート断面に占める鉄筋面積は減 少する。鉄筋の占有面積の減少に伴い鉄筋コンクリートの強度は低下するため、このような腐食進展を 予測評価するための以下の中性化・塩害解析を導入した。

コンクリート内に存在する鉄筋は、コンクリート中の水酸化カルシウムが形成するアルカリ雰囲気に よって腐食から保護されている。しかし、大気中の二酸化炭素等によって中性化が進行し水酸化カルシ ウム量がゼロになるとその保護が無くなり、鉄筋の腐食が始まる。特に遮断型処分場では、搬入廃棄物 中の有機物分解によって高濃度の二酸化炭素が発生し、コンクリートの中性化が速まる恐れがあるので その影響を加味するために次式で定式化した。

 $\frac{\partial c_{\text{CO2}}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{\text{mCO2}} \nabla c_{\text{CO2}}) - k_{\text{CO2}} c_{\text{CO2}} c_{\text{Ca}(\text{OH})2} \qquad (4) \qquad \qquad \frac{\partial c_{\text{Ca}(\text{OH})2}}{\partial t} = -k_{\text{CO2}} c_{\text{CO2}} c_{\text{Ca}(\text{OH})2} \qquad (5)$ ここで、 $c_{\text{CO2}}$ : 二酸化炭素濃度 (mol/m<sup>3</sup>)、 $c_{\text{Ca}(\text{OH})2}$ : コンクリート中の水酸化カルシウム濃度 (mol/m<sup>3</sup>)、 $k_{\text{CO2}}$ : 二次反応速度定数 (m<sup>3</sup>/mol/s) を表わす。

式(1)-4と式(1)-5によってコンクリートの中性化状況を計算し、その結果水酸化カルシウム濃度が ゼロになったときを鉄筋の腐食開始時期として次式による腐食解析を実施する。鉄筋の腐食解析ではネ ルンスト・プランク方程式を基礎方程式として、鉄筋腐食に及ぼす溶存酸素と塩素の物質移動と、それ らの濃度に依存する電極反応を加味した。すなわち、

$$\theta_{w}\frac{\partial c_{i}}{\partial t} + \nabla \cdot \left(-\theta_{w}D_{ei}\nabla c_{i} - \frac{z_{i}\theta_{w}D_{mei}}{RT}Fc_{i}\nabla\phi\right) = 0 \quad (6) \qquad \nabla \cdot \left(-\sigma\nabla\phi\right) = 0 \quad (7)$$

ここで、*i*:溶存酸素または塩素を表わすインデックス、*c*<sub>i</sub>:物質*i*の濃度 (mo1/m<sup>3</sup>)、*D*<sub>emi</sub>:物質*i*の実行拡散係数 (m<sup>2</sup>/s)、 $\theta_w$ :体積含水率、*z*<sub>i</sub>:物質*i*のイオン価数、*R*:気体定数 (= 8.31 J/mo1/K)、*T*: 絶対温度 (K)、*F*:ファラデー定数 (= 96,500 C/mo1)、 $\phi$ :電位 (V)、 $\sigma$ :電気伝導度 (S/m)である。 腐食反応は鉄筋表面での境界条件として扱い、陽極反応では Fe  $\rightarrow$  Fe<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup>、陰極反応ではO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O + 4e<sup>-</sup>  $\rightarrow$  2OH<sup>-</sup>および 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>が生じているものと考え、各反応で生じる電流密度はター フェルの法則に従い log<sub>10</sub>(*i*<sub>loc</sub>/*i*<sub>0</sub>) =  $\eta/A$ で与えた <sup>B</sup>。以上のネルンスト・プランク方程式を解くこと で、鉄筋表面上を通過する腐食電流密度を求まり、ファラデー定数を用いることで鉄筋が2価の鉄イオ ンに溶解する腐食速度を算出できる。以上の腐食進展解析を連成することで、腐食による鉄筋の占有面 積低下に追随する鉄筋コンクリートの強度低下を表現した。

(4) 埋立廃棄物の分解に伴うガス、及び溶出に伴う溶質の動態解析

埋立廃棄物からの発生ガスと溶出物質の速度を求めた。計算対象とするガス種は、埋立廃棄物中の有 機物の好気分解または嫌気分解に係るメタン、二酸化炭素、酸素、およびバランスとして窒素の4成分 とした。一方溶出物質は、鉄筋の腐食速度に及ぼす塩素と、環境安全性評価対象の重金属等である。

基礎方程式は、流体の流れ場を求めるためのリチャーズ方程式と、その流れ場に沿って輸送される各 化学物質の移流分散方程式、および各物質の源泉を表わす反応式からなる。すなわち、雨水浸透は

$$\frac{\partial \theta_{\rm w}}{\partial p_{\rm w}} \frac{\partial p_{\rm w}}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ -\frac{k_{\rm rw}K}{\eta_{\rm w}} (\nabla p_{\rm w} + \rho_{\rm w}g\nabla z) \right] \tag{8}$$

と与えられ、ここで $p_w$ :間隙水圧 (Pa)、 $k_{rw}$ :相対透水係数、K:固有透過度 (m<sup>2</sup>)、 $\rho_w$ :水の流体密度 (= 1000 kg/m<sup>3</sup>)、 $\eta_w$ :水の粘性係数 (= 0.001 Pa·s)、g:重力加速度 (= 9.8 m/s<sup>2</sup>)である。未知数 は間隙水圧  $p_w$ であり、所定の初期条件と境界条件のもと式(1)-8を解くことで間隙水圧分布が求ま り、ダルシーの法則  $u_w = -(k_{rw}K/\eta_w)(\nabla p_w + \rho_w g \nabla z)$ より流れ場  $u_w$  を求める。なお間隙にはガスも存 在するが、間隙中の気圧差は均一であると仮定し、ガスについての流れ場はゼロとして扱った。

次に水相およびガス相中に存在する化学物質の輸送は次の移流分散方程式によって計算した。

$$\left(\theta_{\rm w} + \rho_{\rm d} K_{\rm d,i}\right) \frac{\partial c_{\rm i}}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\theta_{\rm w} D \,\nabla c_{\rm i} - u_{\rm w} c_{\rm i}\right) + R_{\rm i} \tag{9} \qquad \theta_{\rm g} \frac{\partial c_{\rm i}}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\theta_{\rm g} \tau D_{\rm m,i} \,\nabla c_{\rm i}\right) + R_{\rm i} \tag{10}$$

式(1)-9は間隙水中の化学物質の輸送を調べるための基礎方程式であり、 $\rho_d$ :土の乾燥密度(kg/m<sup>3</sup>)、  $K_{d,i}$ :土壌吸着を表わす化学物質 iの分配係数(m<sup>3</sup>/kg)、D:分散係数(m<sup>2</sup>/s)、 $R_i$ :源泉項(mol/m<sup>3</sup>/s)を 表わす。一方式(10)は間隙ガス中の化学物質の輸送を調べるための基礎方程式であり、気圧差は無いと 仮定していることから流れ場に起因する移流項と分散項はドロップしている。また対象とするガス種は 土壌吸着しないため吸着項もドロップしている。ここで、 $\theta_g$ :気相率、 $\tau$ :屈曲率、 $D_{m,i}$ :混合ガス中 における化学物質 iの分子拡散係数(m<sup>2</sup>/s)を表わす。

源泉項 *R<sub>i</sub>*の定式化およびモデルパラメータの取得が、環境動態解析において重要な研究要素ひとつ となる。本研究では筆者らによる既往研究成果<sup>1</sup>を援用した。埋立廃棄物からの溶出速度は経過時間の 累乗に比例するという知見を基づき次式で与えた。

$$R_{i} = \rho_{d} K_{i} t_{cum,i} - a_{i} \cdot \frac{\partial t_{cum,i}}{\partial t}$$
(11a) 
$$\frac{\partial t_{cum,i}}{\partial t} = \begin{cases} 1 & c_{i} < c_{max,i} \\ 0 & c_{i} = c_{max,i} \end{cases}$$
(11b)

これらの式は、間隙水中に溶解した化学物質濃度  $c_i$ がその飽和濃度未満であれば累積溶出時間 $t_{cum,i}$ の 累乗則に従って溶出速度が与えられるのに対して、一方飽和濃度に達している場合は溶出しないという 現象を数学的に表わしたものである。ここで、 $K_i$ :化学物質 iの初期溶出速度(mol/kg/s)、 $a_i$ :溶出メ カニズムを表わす指数、 $c_{max,i}$ :化学物質 iの飽和濃度(mol/m<sup>3</sup>)である。

一方、埋立廃棄中からのガス発生量は、筆者らによる既往研究成果とIPCCモデルを組み合わせて、酸素濃度に応じて嫌気分解反応または好気分解反応に切り替えられる下記モデルを定式化した。

$$R_{\rm CH4} = \frac{\rho_{\rm d}}{M_{\rm CH4}} \frac{\partial W_{\rm doc}^{\rm an}}{\partial t} \cdot F \cdot \frac{16}{12} \tag{12}$$

$$R_{\rm CO2} = \frac{\rho_{\rm d}}{M_{\rm CO2}} \frac{\partial W_{\rm doc}^{\rm ar}}{\partial t} \cdot \frac{44}{12} + \frac{\rho_{\rm d}}{M_{\rm CO2}} \frac{\partial W_{\rm doc}^{\rm an}}{\partial t} \cdot (1 - F) \cdot \frac{44}{12} - \theta_{\rm g} k_{\rm CO2} c_{\rm CO2} c_{\rm Ca(OH)2}$$
(13)

$$R_{0_2} = -\frac{\rho_{\rm d}}{M_{02}} \lambda_{\rm max,02} \frac{W_{\rm doc}}{K_{\rm W} + W_{\rm doc}} \frac{\chi_{02}}{K_{02} + \chi_{02}} W_{\rm doc}$$
(14)

メタン発生速度は有機物量 $W_{doc}$ のうち嫌気分解する速度 $\partial W^{an}_{doc}/\partial t$ に比例することを表わしている。二酸化炭素発生速度は有機物量 $W_{doc}$ のうち好気分解する速度 $\partial W^{ar}_{doc}/\partial t$ と嫌気分解する速度 $\partial W^{an}_{doc}/\partial t$ に比例し、コンクリート部では前述の中性化反応によって二酸化炭素は消費することを表わしている。酸素の消費速度は一般的に幅広く採用されているモノー式により与えた。また、これらの引数となる有機物量 $W_{doc}$ と嫌気分解量 $W^{an}_{doc}$ 、および好気分解量 $W^{ar}_{doc}$ は、酸素濃度に依存する式として定式化した。

$$\frac{\partial W_{\rm doc}}{\partial t} = -\frac{\partial W_{\rm doc}^{\rm ar}}{\partial t} - \frac{\partial W_{\rm doc}^{\rm an}}{\partial t} \tag{15}$$

$$\frac{\partial W_{\rm doc}^{\rm ar}}{\partial t} = \frac{\chi_{\rm O2}}{K_{\rm I}^* + \chi_{\rm O2}} k^* W_{\rm doc} \tag{16} \qquad \frac{\partial W_{\rm doc}^{\rm an}}{\partial t} = \left(1 - \frac{\chi_{\rm O2}}{K_{\rm I} + \chi_{\rm O2}}\right) k W_{\rm doc} \tag{17}$$

ここで、 $\chi_{02}$ :酸素濃度のモル分率、 $\lambda_{max,02}$ :最大酸素消費速度(1/s)、 $K_W$ :酸素消費速度に与える分 解性有機炭素量の阻害定数、 $K_{02}$ :酸素消費速度に与える酸素濃度の阻害定数、 $K_I^*$ :好気分解速度に与 える酸素濃度の阻害定数、 $k^*$ :好気分解速度定数(1/s)、 $K_I$ :嫌気分解速度に与える酸素濃度の阻害定 数、k:嫌気分解速度定数(1/s)を表わす。以上の数理モデルを汎用シミュレーションソフトウェア COMSOL Multiphysics ver 5.6を用いて数値解を得た。

### <2>数値解析モデルに用いる特別管理廃棄物のパラメータの取得

遮断型最終処分場の長期的な環境安全性評価と安全性向上を目的として、ばいじんや汚泥等の特別 管理産業廃棄物の溶出特性を評価するとともに、また代表的な溶出低減措置であるセメント系またはマ グネシウム系固化材を用いた固型化処理の効果を長期溶出試験によって実測した。ここで得られた実験 結果は前述の数値解析モデルに代入可能なモデルパラメータとして整理した。なお、本研究では溶出パ ラメータのみならず、飽和濃度c<sub>max</sub>を求めるための液固比バッチ試験や、数値解析モデルの妥当性を検 証するための異なる通水流量下でのカラム溶出試験を行ったが紙面の都合上本報告書では割愛する。

使用した特別管理産業廃棄物は、ばいじん1種 類と汚泥2種類である(<del>表(1)-1</del>)。<mark>表(1)-2</mark>は環 境省告示第13号溶出試験によって求めた6時間溶 出量であり、無処理では重金属等がppmオーダー で溶出することが確認された。表(1)-3は波長分 散蛍光X線分析とX線回折分析の結果である。こ れら特別管理産業廃棄物を遮断型最終処分場に 長期保管する際に、遮断機能を担うRC構造物が 経年劣化したり、または激甚災害により破壊さ れて、雨水や地下水が侵入し、最悪の場合水没 するような事態に備えて、廃棄物からの重金属 類等の溶出速度を低減する効果が期待される固 型化の方法を検討した。実験水準は、水固化材 比W/C = 60%のもと、次の3通りとした:(Case 1) 高炉セメントB種を用いて、特別管理産業廃 棄物量とその添加量の比をA/C = 600%で一定の もと試験体密度を変化。突固め棒を用いて、人 力で得られる最大の試験体密度を把握した後、 そこを起点に緩詰めの試験体を作製して計4水準 変化。(Case 2) 高炉セメントB種を用いて、そ の添加量をA/C = 300-1200%まで4水準変化。 (Case 3) マグネシウム系固化材を用いて、その 添加量をA/C = 300-1200%まで4水準変化。

各実験水準で直径50 mm×高さ100 mmのモール ドを用いて試験体を2本ずつ作製した。20℃の室 内で1か月間気中養生した後に脱型した。2つず つ作製した試験体のうち、ひとつは圧縮強度と 真密度を測定し、その後試験体を粉砕し環境省 告示第13号溶出試験により6時間溶出量を測定し た。もうひとつの試験体は、純水を溶媒として 液固比10のもと、最長8週間の長期溶出試験を行 った。溶出試験結果の整理方法は、各溶出試験

# 表(1)-1 使用した特別管理廃棄物

	ばいじん	汚泥赤	汚泥黒
外観			A CONTRACTOR
含水比	16.3%	1.6%	45.2%
強熱減量	3.9%	36.2%	14.9%
土粒子密度	$3,440 \text{ kg/m}^3$	$2,290 \text{ kg/m}^3$	$2,230 \text{ kg/m}^3$

表(1)-2 6時間溶出量(13号溶出試驗)

			• • • • • • •	,
	単位	ばいじん	汚泥赤	汚泥黒
pН		6.56	6.33	10.75
電気伝導度	mS/m	1,082	136	4,790
TOC	mg/L	81.2	384	622
T-N	mg/L	39.7	10.8	342
As	mg/L	<0.001	0.002	0.19
В	mg/L	0.81	<0.3	1.98
Cd	mg/L	6.25	0.05	<0.001
Cr	mg/L	<0.002	<0.002	5.66
Cu	mg/L	0.29	0.02	2.39
Ni	mg/L	10.33	0.22	0.40
Pb	mg/L	2.99	15.75	0.02
Zn	mg/L	324.44	104.11	1.28
Cs	mg/L	14.11	0.002	0.01
F	mg/L	98.29	<0.25	<2.5

表(1)-3 金属含有量と鉱物組成

										単位	: wt%
	ばいじん			汚泥赤			汚泥黒				
F	4.20	NiO	3.13	F	ND	NiO	0.012	F	ND	Ni0	0.026
$Na_20$	5.57	Cu0	0.478	$Na_20$	0.081	Cu0	1.12	$Na_20$	56.9	Cu0	0.06
MgO	2.70	Zn0	27.2	MgO	2.34	Zn0	1.09	Mg0	0.078	Zn0	1.3
$A1_20_3\\$	0.782	Br	0.039	$A1_20_3\\$	0.857	Br	ND	$A1_20_3$	0.448	Br	ND
$SiO_2$	7.29	$Rb_20$	0.026	${\rm SiO}_2$	4.55	$Rb_20$	ND	${\rm SiO}_2$	1.53	$Rb_20$	ND
$P_2O_5$	0.026	Sr0	0.008	$P_2O_5$	0.15	Sr0	ND	$P_2O_5$	1.45	Sr0	0.004
$SO_3$	0.920	$Y_2O_3$	0.04	$SO_3$	2.10	$Y_2O_3$	ND	$SO_3$	0.337	$\gamma_2 0_3$	ND
C1	3.70	$ZrO_2$	0.037	C1	0.254	$ZrO_2$	ND	C1	3.30	$\mathrm{Zr}0_2$	0.003
$K_2O$	3.05	$Nb_2 0_5 \\$	ND	$K_2O$	0.084	$Nb_2 0_5 \\$	0.029	$K_2O$	0.074	$Nb_2 0_5 \\$	ND
Ca0	6.99	$MoO_3$	0.886	Ca0	6.011	$MoO_3$	0.016	Ca0	0.85	$MoO_3$	0.005
${\tt TiO_2}$	0.071	$Ag_20$	0.063	$TiO_2$	12.6	$Ag_20$	ND	$TiO_2$	0.25	$Ag_20$	ND
$V_2O_5$	0.027	Ba0	ND	$V_2O_5$	ND	Ba0	1.94	$V_2O_5$	ND	Ba0	0.064
$\text{Cr}_2 0_3$	8.13	Pb0	1.39	$\text{Cr}_2 0_3$	0.37	Pb0	16.5	$\text{Cr}_2 0_3$	0.274	Pb0	0.037
MnO	1.59	$Bi_2O_3$	0.074	Mn0	0.058	$Bi_2 0_3$	ND	Mn0	0.119	$Bi_2O_3$	ND
$Fe_20_3$	20.9	Bal.	0.601	$Fe_2 0_3 \\$	8.34	Bal.	41.5	$Fe_2 0_3 \\$	15.7	Bal.	17.2
CoO	0.047	Sum	95.8	CoO	0.013	Sum	100	Co0	ND	Sum	100
©2	$\bigcirc$ Zn0, $\bigcirc$ Fe <sub>3</sub> 0 <sub>4</sub> ,			© P	$b_{3}0_{4}$	©Ti	02	©Na	$_{2}CO_{3}$	ONa	C1,
©KC1, OC				00	CaCO <sub>3</sub> 、	OBa	$aSO_4$		$\triangle S$	$i0_2$	

で得られた溶出濃度から、(1)溶出速度の時間変化を求めることで、式(1)-11の溶出モデルに反映でき るようにモデルパラメータの K とaを得ること、また(2)特別管理廃棄物1 kgあたりの溶出量に換算す ることで、セメントまたはマグネシウム系固化材による溶出抑制効果を評価した。

# <3>尿素加水分解細菌による有害金属の不溶化挙動の評価とパラメータの取得

最終処分された廃棄物中に含有する有害金属は、廃棄物層内に生息する微生物反応を介在して難溶化 する場合がある。近年、環境中に生息する尿素加水分解細菌の反応に伴い析出した炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>)による有害金属の不溶化への関心が高まっている(下式(1)-18,19)。有害金属はCaCO<sub>3</sub>の表 面へ吸着するか、結晶構造内部へ取り込まれることで不溶化される<sup>9</sup>。また、有害金属が炭酸イオンと反 応し、難溶性の炭酸塩を形成することで不溶化する<sup>7</sup>。

尿素の加水分解:  $CO(NH_2)_2 + 2H_2O \rightarrow 2NH_4^+ + CO_3^{2-}$  (18) 炭酸カルシウムの析出:  $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3$  (19)

同様の反応が生じることで、最終処分場内では有害金属の溶出性や移動性に影響を及ぼす可能性がある。そこで、最終処分場から採取したボーリング掘削コア試料を対象として、尿素加水分解細菌の生息

状況の把握、尿素加水分解活性の測定を行った。遮断型最終処分場からボーリング掘削コア試料を得る ことは困難であったため、一般廃棄物焼却残さ、飛灰処理物、不燃残さ等を含む管理型最終処分場(A)、 産業廃棄物(燃えがら、汚泥等)を含む管理型最終処分場(B,C)を対象とした。生息有無の判定では、 コア試料1.0g(湿重量)を滅菌蒸留水9.0 mLに加えて得た懸濁液1.0 mLを、クリステンゼン培地100 mL (ペプトン 1.0 g/L、塩化ナトリウム 5.0 g/L、グルコース 1.0 g/L、リン酸二水素カリウム 2.0 g/L、フェ ノールレッド 0.012 g/L、尿素 20 g/L、pH 6.8)に添加し、30 ℃、100 rpmで7日間、振盪培養した。なお、 尿素加水分解活性の存在は、尿素の加水分解によるアンモニアの生成に伴うpH上昇により確認し、活性 が確認された培養液を適宜希釈した上でクリステンゼン寒天培地へ塗抹した。これを30 ℃で培養し、活 性を伴うコロニーが形成されたものについて再度液体クリステンゼン培地へ移植して振盪培養すること で菌株の分離を行った。分離菌株の尿素加水分解活性についてはインドフェノール法により測定した<sup>8</sup>。 培養液中における細胞数は、ATPアナライザ(AF-100, TOADKK)により測定したATP量から求めた。尿 素加水分解活性は、細菌細胞あたり毎分1 pmolの尿素が加水分解される量(pmol/min/cell)と定義した。

本研究で分離した菌株の中でも高い尿素加水分解活性を示した菌株(B-2-15)を用いて、炭酸カルシ ウムの形成ならびに有害金属の不溶化について確認した。比較対象として、尿素加水分解活性が高い標 準菌株(*Sporosarcina pasteurii* ATCC11859)も用いた。今回の実験ではNBU培地(普通ブイヨン 3.0 g/L、 塩化ナトリウム 5.0 g/L、塩化カルシウム 28.5 g/L、尿素 20 g/L、pH 6.5)を使用し、有害金属として鉛 の濃度が10 mg/Lとなるように塩化鉛を添加した。菌株の培養液5.0 mLをNBU培地100 mLへ添加し、30 °C、 100 rpmで7日間、振盪培養した。培養液は経時的に採取し、尿素加水分解反応に係るパラメータ(NH4<sup>+</sup>、 Ca<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>濃度、細胞数、尿素加水分解活性、pH)の測定を行った。培養液中のNH4<sup>+</sup>濃度はインドフェ ノール法により測定し、Ca<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>濃度はICP分析装置(720 ICP-MS、7500CX ICP-MS, Agilent Technologies) を用いて測定した。培養液中に生成した沈殿物は吸引ろ過により回収し、室温で乾燥させた後、X線回 折装置(XRD: MultiFlex, Rigaku)を用いて鉱物組成を同定した。

鉛は両性金属であるため、溶解度はpHに強く依存する。NBU培地を用いた鉛の不溶化実験では、尿素 加水分解反応の進行に伴い培地のpHが上昇する。そこで、菌株を添加していないNBU培地のpHを1mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを調整し、特定のpHにおけるNBU培地中の鉛の濃度を測定する ことで、pH変化が鉛の溶解度に与える影響について調べた。

# < 4 >本研究全体で得た知見を反映した遮断型最終処分場の長期環境安全性評価シミュレーション

図(1)-1に示す実際の遮断型処分場2件を対象に、各々が表(1)-4または表(1)-5に示す劣化シナリオを

経た場合の100年後の環境安全性 を、開発した数値解析モデルを用 いて評価した。遮断型処分場は現 行基準である厚さ35 cmの鉄筋コ ンクリート構造であるものとし、 実際の立地条件を勘案し処分場A は地上型、処分場Bは地中埋設型を 想定し断面2次元場の解析空間を 設定した。埋立廃棄物は表(1)-1 に示すばいじん:汚泥赤:汚泥黒を、 5:3:2で混合したものと仮定し、 計算パラメータを各試料の実測値 を考慮して表(1)-6のように与え た。評価対象とする有害化学物質



図(1)-1 実際の遮断型処分場の条件を考慮した解析空間

には土壌吸着が顕著で代表的な重金属である鉛、、土壌吸着が見込めないクロムを選択した。環境安全 性の評価には、遮断型処分場漏洩位置での鉛とクロムの漏出フラックスと、漏洩位置からの100年間での 移動距離を指標として用いた。土壌吸着が見込めないクロムを選択した。環境安全性の評価には、遮断 型処分場漏洩位置での鉛とクロムの漏出フラックスと、漏洩位置からの100年間での移動距離を指標と

# して用いた。

#### 表(1)-4 処分場Aの劣化シナリオ

廃棄物の	学生をごとし	人工	風化/釒	鉱物化
処理方法	労化イベンド	バリア	無し	あり
ばら埋め	経年劣化	なし	A0-a	A0-b
ばら埋め	経年劣化+ 1年後L2地震	なし	A1-a	A1-b
ばら埋め	経年劣化+10年後L2地震	なし	A2-a	A2-b
ばら埋め	経年劣化+50年後L2地震	なし	A3-a	A3-b
ばら埋め	経年劣化+10年後L2地震	あり	A4-a	A4-b
固型化	経年劣化+10年後L2地震	あり	A5-a	/

表(1)-5 処分場Bの劣化シナリオ

廃棄物の	WH I SUL	人工	風化/	鉱物化
処理方法	务化1 ハント	バリア	無し	あり
ばら埋め	経年劣化	なし	B0-a	B0-b
ばら埋め	経年劣化+10年後L2地震	なし	B1-a	B1-b
ばら埋め	経年劣化+10年後L2水没	なし	B2-a	B2-b
ばら埋め	経年劣化+10年後L2水没	あり	B3-a	B3-b
固型化	経年劣化+10年後L2水没	あり	B4-a	/
%L2水没 =	L2地震動後に処分場内部へ	全域が能	和する	こと

表(1)-6a 埋立廃棄物の条件

	単位	値
埋立廃棄物		ばいじん:汚泥赤 :汚泥黒 = 5:3:2
真密度	$kg/m^3$	2,870
含水比	%	17.5
強熱減量	%	15.7
乾燥密度	$kg/m^3$	1,010
間隙率	1	0.65

表(1)-6b 溶出特性

パラメータ	単位	ばら埋	固型化
C1溶出速度	mg/kg/d	804	1210
C1溶出指数	1	1.86	0.86
C1飽和濃度	mg/L	73, 540	73, 540
Cr溶出速度	mg/kg/d	0.97	0.49
Cr溶出指数	1	1.88	1.10
Cr飽和濃度	mg/L	158	158
Pb溶出速度	mg/kg/d	44.3	0.74
Pb溶出指数	1	0.86	0.42
Pb飽和濃度	mg/L	1,090	1,090

表(1)-6c 地盤条件

五(1)	00 .	西周之二	
パラメータ	単位	砂	粘土
真密度	$kg/m^3$	2,650	2,650
含水比	%	10	50
乾燥密度	$kg/m^3$	1,770	1,070
間隙率	1	0.33	0.59
固有透過度	$m^2$	$10^{-12}$	$10^{-16}$
ポアソン比	1	0.48	0.48
変形係数	MPa	357	138
せん断剛性	MPa	120	46.8
Cr分配係数	mL/g	3.1	109
Pb分配係数	mL/g	712	13,000

#### 4. 結果及び考察

<1>遮断型最終処分場の長期的な環境安全性評価のための数値解析モデルの開発

開発した数値解析モデルの有効性は後述<4>に記述。

<2>数値解析モデルに用いる特別管理廃棄物のパラメータの取得

固型化による溶出量低減のメカニズムには二つ考えられる。固化材に含まれる物質との相互作用によって重金属等の溶解度を化学的に低下させる効果と、固型化物にすることで水に触れる表面積と物質が移動する速度を物理的に小さくする効果である。図(1)-2、3および4では、化学的低減効果の影響力を調べるために母材自体の6時間溶出量と固型化物粉砕品による6時間溶出量を比較、物理的低減効果の影響力を調べるために固型化物粉砕品の6時間溶出量と固型化物有姿での6時間溶出量を比較できるように整理した。各実験水準は、Case 1は①~④に対応し充填密度の影響を、Case 2は⑤~⑧に対応し高炉セメントB種の添加量の影響を、Case 3は⑨~⑫に対応しマグネシウム系固化材の添加量の影響を示す。固化材添加による化学的低減効果については、汚泥黒を除けば、CdとZn、Fに対してそれぞれ、母材のみの溶出量と比べて1/1400倍、1/1860~1/480倍、1/8倍低くなった。ここでの化学的低減効果とは、固型化体内のアルカリ性雰囲気下での沈殿物形成や収着等による不溶化である。Pbは高炉セメントB種では溶出



量の低減は認められず、マグネシウム系固 化材では1/36~/26倍低減された。しかし、 汚泥黒に対しては高炉セメントB種では化 学的低減効果は得られず、添加により逆に 溶出量が増加する重金属も見受けられた。 これは高炉セメントB種を加えたことによ り溶出液がpH > 12となったためであり、 他にも汚泥黒自身が水溶性のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を主体 とすること、油分を含んでいたことも要因 として考えられる。一方、物理的低減 効果については、全体的に固型化有姿のほ うが粉砕よりも溶出量が低くなることか ら、固型化の条件に関わらず一定の物理的 低減効果を得られることがわかった。しか しその大きさは、試験体の大きさや試験体

1 91

As

2.8

汚泥黒のみ

①高炉B固化

1040kg/m<sup>3</sup> ②高炉B固化 1200kg/m<sup>3</sup> ③高炉B固化 1400kg/m<sup>3</sup> ④高炉B固化

1550kg/m<sup>3</sup> (5高炉B固化 A/C=1200% (6高炉B固化)

A/C=400% ⑧高炉B固化 A/C=300% ⑨MgO系固化 ⑪MgO系固化 A/C=600%

①MgO系固化

A/C=400% 12MgO系固化

A/C=300%

0.7 1.4 2.1

C=600 ⑦高炉B固化





内部での重金属等の化学形態に依存するため、定量的な比較は難しいと考えられる。 数値シミュレーションで用いる溶出速度と経過時間の関係を、<mark>図(1)−5、(1)−6および(1)−7</mark>に示す。図

中の実線は固型化処理しない試料、破線は190 kg/m<sup>3</sup>のマグネシウム系固化材で固型化処理した試料から の溶出速度である。溶出速度は固化材を含む試料1 kgあたりの値であるため、実線と破線の大小関係の 比較には注意を要するが、マグネシウム系固化材による固型化処理で主要な有害重金属等の溶出速度を 抑制、または検出できないレベルまで低減できた。この結果より表(1)-6bに示すパラメータを得た。

<3>最終処分場における尿素加水分解細菌の生息状況と有害金属の不溶化効果

最終処分場から採取した27のコア試料について培養試験を実施した結果、22のコア試料について尿素 加水分解細菌の生息が確認された。よって、最終処分場内には尿素加水分解細菌が普遍的に生息してい ることが分かった。150を超える菌株を分離し尿素加水分解活性を測定した結果、最小で8.75×10<sup>-5</sup> pmol/min/cell(A-2-4株)、最大で1.81 pmol/min/cell(B-2-15株)となり、活性値は菌株によって大きく異 なっていた。また、B-2-15株の活性値は既往研究の菌株と比べると20~40倍ほど低く<sup>9</sup>、最終処分場内に 生息している尿素加水分解細菌の活性は総じて低いことが分かった。

ATCC11859株ならびにB-2-15株についてNBU培地を用いて培養した後、沈殿物が得られた。沈殿物を XRD 分析に供した結果、ATCC11859株ではcalcite(CaCO<sub>3</sub>)、B-2-15株ではvaterite(CaCO<sub>3</sub>)と非晶質 相が確認された(図(1)-8)。尿素加水分解細菌の活動により生成されるCaCO<sub>3</sub>としては、calcite とvaterite が一般的であり、同じ培地を用いて異なる菌株を培養しても結晶構造が異なるCaCO<sub>3</sub>が形成されること が知られている<sup>100</sup>。また、CaCO<sub>3</sub>の生成過程では、初めに安定度が低く溶解度が高い非晶質のCaCO<sub>3</sub>が生 成し、続いてvateriteへと変化していく。最終的には、熱力学的に不安定なvateriteから安定なcalciteへと 変化する<sup>10</sup>。本研究や既往研究の結果から、尿素加水分解細菌の活動に伴い生成されるCaCO<sub>3</sub>の種類は、 活性値や菌株により異なっているものと考えられる。



図(1)-8 沈殿物のXRD回折パターン(A:ATCC11859株、B:B-2-15株)



図(1)-9 培養期間中における尿素加水分解反応に係るパラメータの経時変化

培養期間中における尿素加水分解反応に係るパラメータの経時変化を図(1)-9に示す。どちらの菌株 も1日目において急激に細胞数が増加し、その後は顕著な増加は見られなかった。尿素加水分解活性につ いては、7日目においてATCC11859株がB-2-15株よりも10倍ほど高い活性値を示した。NH4+濃度は培養日 数の経過に伴い増加しており、培地中に含有する尿素が細菌の活動により加水分解していることを表す 結果となった。pHについては、尿素加水分解反応の進行に伴い1日目から上昇し、7日目には初期pH 6.5 付近からATCC11859株ではpH 8.5、B-2-15株ではpH 8.1まで上昇した。Ca<sup>2+</sup>残存率については、尿素加水 分解反応の進行によりCa<sup>2+</sup>がCaCO<sub>3</sub>として沈殿するため、培養日数の経過に伴い減少する結果となった。 培養日数7日目のCa<sup>2+</sup>残存率は、B-2-15株では92.1%に留まったが、高い酵素活性を示したATCC11859株 では1.1%であり、NBU培地に添加した塩化カルシウムのほとんどがCaCO3として沈殿する結果となった。 Pb<sup>2+</sup>不溶化率については、CaCO<sub>3</sub>沈殿量が多いATCC11859株では7日目には99.7%(0.03 mg/L)まで達し ていた。CaCO<sub>3</sub>沈殿量が少ないB-2-15株でさえも7日目には95.3%(0.31 mg/L)に達していた。以上の結 果をまとめると、7日目の時点でATCC11859株ではpH8.5、培地中の鉛濃度は0.03 mg/L、B-2-15株ではpH 8.1、培地中の鉛濃度は0.31 mg/Lであった。菌株を添加せずにNBU培地のpHを上昇させ、pH変化が鉛の 溶解度に与える影響について調べた結果、pH 8.1における鉛の濃度は9.65 mg/L、pH 8.5では8.16 mg/Lで あった。pHの上昇に伴い鉛の溶解度は僅かに減少したものの、菌株を添加して尿素加水分解反応が進行 した方が、より効率的に鉛が不溶化されていることが分かった。以上の結果から、菌株により尿素加水 分解反応が進行し、鉛が生成したCaCO3の表面へ吸着、結晶構造内部へ取り込まれる、あるいは難溶性 の炭酸塩を形成することで不溶化したものと考えられる。既往研究の結果では、クロム(Cr)やヒ素(As) などの有害金属についても不溶化の効果が認められていることから<sup>9-11</sup>、様々な有害金属に対して不溶 化効果が期待されるものと考えられる。

< 4 >本研究全体で得た知見を反映した遮断型最終処分場の長期環境安全性評価シミュレーション(1) 地上型の遮断型最終処分場Aの場合

図(1)-10は、本研究で構築した数値解析モデルによって予測した鉄筋コンクリート部材の性状変化を 表わす。上部床版は大気と接触しているため、大気と同程度の二酸化炭素濃度に触れ中性化期間は0.28 年となり、その後に鉄筋の腐食が開始する。また、埋立廃棄物との直接接触は少ないことから高濃度の 塩素に曝されることはなく、鉄筋の腐食は生じにくくなる。その結果、上部床版の強度は、シナリオA0 ~A5のいずれにおいても大きな低下は認められず、発生し得るひび割れ幅は0.32~0.87 mmと見積もら れた。逆に、下部床版では埋立廃棄物中の有機物分解に伴い発生する高濃度の二酸化炭素に曝されるこ



とから中性化期間は更に短い0.02年程度となり、 早期に鉄筋腐食が開始する。加えて、埋立廃棄物 に含まれる塩素が溶出し間隙水が飽和塩素濃度 に達するため、下部床版中の鉄筋腐食速度(腐食 電流密度)が著しく高くなる。そのため、埋立開 始から10年目には腐食率100%に達し、下部床版に 生じるひび割れ幅は最大で28.7 mmと計算された。 すなわち、10年目以降での劣化イベントA2~A5が 生じたとしても、それとは無関係に下部床版の鉄 筋コンクリートは完全劣化していることになる。

図(1)-11に処分場A下部床版のひび割れ部から



図(1)-11 処分場Aの漏水位置におけるフラックス

漏水するフラックスを示す。劣化シナリオA0~A5に応じて鉛とクロムの漏出フラックスを示しており、 それぞれ風化無しの場合(実線)とありの場合(破線)で検討した。まず風化を考慮した場合の計算結果で は、漏出フラックスはいずれのシナリオにおいてもほぼゼロであった。数値解析に与えた風化特性は、 サブ2で実施した風化加速試験で得られた結果に準じて時定数という形で表現した。本研究期間では時 定数に及ぼす阻害因子を精緻化するまでには至っていないため、本計算結果による風化の影響は現実よ りも過大評価している恐れがある。しかし風化は環境安全性評価結果に著しい影響を及ぼす要因となり 得るため、引き続き将来研究で詳細を明らかにする必要性が示された。一方で、風化無しの計算結果を みると、シナリオA0の経年劣化でも、下部床版の鉄筋コンクリートは多量の塩素により強度低下するの で、発生するひび割れが進行するともに漏出フラックスも徐々に増加した。L2内陸型地震動が生じると、 その時点で下部床版に28 mm程度の大きなひび割れが生じるため、シナリオA0、A2、A5では地震動発生後 からの漏出フラックスは急減に増加した。また人工バリアを敷設したシナリオA4、A5の場合には、漏出 フラックスを低減できる。この要因は人工バリアの吸着能ではなく、難透水性によるものである。A5の 場合では固型化により廃棄物からの溶出速度が抑制されるため、漏出フラックスも低減する結果となっ た。

処分場外に放出された鉛 とクロムの移行距離を図 (1)-12に示す。ここで定義す る移行距離とは、100年後の 地盤内濃度分布において環 境基準値を超過する範囲(処 分場漏水位置から放出され たトレーサーが環境基準値 を超過する点に到着するま での距離)を意味する。風化 を考慮していない場合の計



算結果をみると、土壌吸着性が低いクロムは、100年後には、処分場Aの漏洩地点を中心に5.1-8.7 mの汚 染が拡がる可能性が示された。A処分場にはGL-3.3 mに地下水を有することから、クロムについてはいず れもシナリオにおいても地下水汚染を発生させる結果となった。またシナリオA0とシナリオA1~A3の比 較から、地震時には下部床版に大きなひび割れ幅が生じる恐れがあり、そのアフターケアを疎かにする と汚染距離は約3 m拡大することがわかる。その抑制には、A4の人工バリアや、A5の固型化処理が有効視 されるが、クロムは一般に土壌吸着性が低いため人工バリア敷設による著しい拡散防止効果は認められ なかった。一方鉛は、土壌吸着性の高いためいずれのシナリオでも汚染距離は1 m未満であり、地下水汚 染には至らなかった。風化を考慮した場合の計算結果も示したが、前述のとおり過大評価している可能 性は否めない。なお、クロムの移行距離がゼロという意味は、風化によって処分場内部のクロム濃度が 環境基準値0.05 mg/L未満を達成していたため、それが処分場外に漏出しても基準値を超過する部分は 無いことを示している。 (2) 地中型の遮断 型最終処分場Bの場 合

図(1)-13は、遮断 型処分場が地表面 下に設置された場 合の鉄筋コンクリートの数の性状の 化である。処分場A と異内の二酸化炭素 濃すること、気体 処分場Aよりも小さ いことである。経年 劣A0とB0で比べる



と、下部床版に生じるひび割れ幅は、地上型処分場Aの場合では最大27 mmに達するのに対して、地中型 処分場Bでは0.057 mmまで抑制される。これは地表面下に設置されているため、側方からの土圧によって 鉄筋コンクリートの軸力が高まり、ひび割れを抑制するためである。地中構造物は水平設計震度の考え 方にも見られるように地震の影響を受けにくい特徴があるため、構造安定性の面では優れているといえ る。しかしながら、鉄筋コンクリートの維持管理面での外観検査や補修作業が、地中構造物の場合では 難しくなるため、長期的な維持管理方法を見据えつつも、遮断型最終処分場の環境安全性をより低くす るための合理的な設計が望まれる。

図(1)-14は処分場B下部床版のひび割れ部から 漏水するフラックスを示す。実線は風化無しの場 合、一方破線は風化ありの場合の計算値である。 経年劣化のみのシナリオB0の場合では、処分場B の下部床版に発生するひび割れ幅は先述のとお り最も低い値(0.057 mm)を示し、100年間にわ たり漏出フラックスは、鉛、クロムともに約10<sup>-4</sup> mg/m<sup>2</sup>/yrであった。L2内陸型地震動が10年目に発 生するB1~B4では、地震後に処分場内が湛水した 場合(B2)をみると、漏出フラックスが劇的に増 加している。これは、本来溶出に寄与しない埋立





廃棄物が水没することで、遮断型処分場内すべての埋立廃棄物から有害物質が溶出したためである。こ のことから、処分場内の湛水回避は、遮断型最終処分場の長期的な環境安全性を維持するために不可欠 であるといえる。また万が一湛水した場合に備えて、人工バリアの難透水性、さらには固型化処理によ る溶出低減は有効な対策であることがわかった。

図(1)-15は、処分場外に放出された鉛とクロムの移行距離を示す。地震によって遮断型処分場が損傷 を受け埋立廃棄物が水没するシナリオ(B2)では、周辺地盤環境に対して最も著しい汚染を引き起こす ことがわかった。これは遮断型処分場が水没することで、流れ場の駆動力となる動水勾配の増加、およ び水没したすべての埋立廃棄物の溶出に伴い高濃度化が生じたためだと考えられる。しかしながら、シ ナリオB3とB4では、人工バリアのもつ難透水性による漏出フラックスの低減、および高い土壌吸着性に よる移動遅延の効果が現わ れ、結果として100 年後の 移行距離はクロムの場合で 0.27 m以下、鉛の場合で 0.03 mまでと短くなった。 次に、風化の影響を考察し た。本計算では水没した廃 棄物は風化しないという仮 定のもと実施している。そ のため、遮断型処分場内の 湛水を考えた劣化シナリオ



Bでは、シナリオAよりも風化できる埋立廃棄物量が少ない。その結果、溶出量や移行距離に及ぼす風化の影響が小さかったと考えられる。以上本研究で構築した数値解析モデルにより、遮断型処分場の劣化 イベントに応じて、有害物質漏洩の可能性、およびそれに伴う周辺環境への長期安全性を評価できた。

### 5. 研究目標の達成状況

サブテーマ1の目標である「物質の収脱着や形態変化および化学平衡と多孔質内気液二相流を連成し た数値埋立工学モデルを構築し、施設に水が侵入した場合に有害物質が外界へ移行するフラックスと人 間生活圏への到達濃度を求める。地震等の自然変動、掘削など人為変動、設備の経年劣化など、100年 程度で生ずる変動のシナリオを設定する。」は、すべてにおいて達成した。

加えて、幅広いシナリオ解析を実施するために、数値解析モデルに必要なモデルパラメータの拡充を 行った。具体的には、廃棄物の固型化処理、鉱物学的不溶化、後述のサブテーマ2と3で示す風化や土 壌吸着に係る実験結果からモデルパラメータを同定した。

サブテーマ1で実施した固型化処理、鉱物学的不溶化に関する実験より次の知見を得た。特別管理廃 棄物相当物に対して高炉セメントB種、またはマグネシウム系固化材を用いた固型化処理を行いその強 度と溶出特性を調べた。固化材の添加量を100~400 kg/m<sup>3</sup>まで変化させた試験体を作製したが現行の固 型化基準となる0.98 MPaを満たす試験体は少なく、特別管理廃棄物の性状に強度が大きく左右された。 確実な強度発現が得られない一方で、長期溶出試験の結果では重金属等の溶出量の低減が示された。セ メントでは対応困難な鉛や亜鉛に対しても、マグネシウム系固化材は不溶化できることを示した。

鉱物学的不溶化では、最終処分場環境下における尿素加水分解細菌の生息状況に関する知見を得た。 細菌の尿素加水分解活性は既報と比べると低かったが、炭酸カルシウムが形成することで鉛などの有害 金属に対して効果的な不溶化を示すことが分かった。遮断型最終処分場において有害金属の溶出性や移 動性を低下させることが期待されるため、長期的な安全性を確保するための有意義な知見が得られた。

### 6. 引用文献

- 1) 吉田望 (2011): 地盤の地震応答解析. 鹿島出版社, pp. 91-125, ISBN 978-4-306-02424-3
- 2) 土木学会 (2017): コンクリート標準示方書 [設計編]. コンクリート委員会, pp.231-237, ISBN 978-4-8106-0777-2
- 3) 日本下水道協会(2014):下水道施設の耐震対策指針と解説. pp. 59-66.
- Tong, L. (2019): Numerical Analysis of Corrosion using COMSOL Multiphysics: Modeling of Crevice Corrosion, COMOL Conference 2019 Tokyo, P-19.
- 5) 肴倉宏史,水谷聡,田崎智宏,貴田晶子,大迫政浩,酒井伸一(2003):利用形状に応じた拡散溶出 試験による廃棄物溶融スラグの長期溶出量評価,廃棄物学会論文誌,14(4),2pp.00-209.
- 6) Achal, V., Pan, X., Zhang, D. (2011): Remediation of copper-contaminated soil by *Kocuria flava* CR1, based on microbially induced calcite precipitation, Ecol. Eng. 37, 1601–1605.
- 7) Kang, C.H., Oh, S.J., Shin, Y.J., Han, S.H., Nam, I.H., So, J.S. (2015): Bioremediation

of lead by ureolytic bacteria isolated from soil at abandoned metal mines in South Korea. Ecol. Eng. 74, 402–407.

- Natarajan, K.R. (1995): Kinetic Study of the Enzyme Urease from Dolichos biflorus. J. Chem. Educ. 72, 556-557.
- 9) Anbu, P., Kang, C.H, Shin, Y.J., So, J.S. (2016): Formations of calcium carbonate minerals by bacteria and its multiple applications, SpringerPlus, 5, 26 pages
- Kim, J. H., & Lee, J. Y. (2018): An optimum condition of MICP indigenous bacteria with contaminated wastes of heavy metal. Journal of Material Cycles and Waste Management, 21(2), 239-247.
- Achal, V., Pan, X., Fu, Q., Zhang, D. (2012): Biomineralization based remediation of As(III) contaminated soil by *Sporosarcina ginsengisoli*, J. Hazard. Mater., 201-202, 178-184.

### Ⅱ-2 処分場内における重金属類等の長期動態の評価に関する研究

国立大学法人北海道大学

 環境工学部門
 廃棄物処分工学研究室
 東條 安匡

 <研究協力者>
 国立大学法人北海道大学・吉川倫太郎(平成30年度)

 国立大学法人北海道大学・池田泰良(平成30年度)

 国立大学法人北海道大学・仲嶺彰人(令和元年度)

 国立大学法人北海道大学・横井理南(令和元年度)

 国立大学法人北海道大学・高橋悠(令和2年度)

 国立大学法人北海道大学・松井琴音(令和2年度)

#### [要旨]

遮断型処分場へ搬入された特定有害産業廃棄物中の有害重金属の溶出特性が時間経過ならびに場内 環境によりどのように変化するのかを主に風化加速試験から検討した。まず試験対象とする廃棄物を明 確にするために国内で稼働中の遮断型処分場に関して調査し、搬入事業者に対するアンケート調査から 搬入物を具体的に特定した。その結果、国内で稼働中の遮断型処分場は1~2施設であり、極めて限定 されることが明らかになった。また搬入物は、六価クロムを含む使用済み炉内耐火物が最も多く、次い で家電リサイクル施設から生ずるCRTガラス屑であった。実搬入物として使用済み炉内耐火物を風化加 速試験に供した。10週間の風化加速試験の結果、湿潤環境において六価クロムの溶出は低減し、定量下 限以下になった。溶出低下要因を検討した結果、酸化還元電位の低下ならびに第一鉄イオンの溶出によ り六価クロムが三価クロムに還元されるためであると推察された。同様に遮断型処分場搬入物として特 定された電炉ばいじんに対しても10週間の風化加速試験を実施した。試料はCdならびにPbの溶出が埋立 判定基準を大幅に超えるものであった。10週間の風化加速試験の結果、湿潤環境でCdとPbの溶出濃度は 大幅に低下した。pHが緩やかな上昇を示したことから、水酸化物沈殿の生成が溶出抑制に寄与したと思 われる。CdではCO2ガス雰囲気で特に溶出量の低下傾向が著しかったことから炭酸塩沈殿の生成も寄与 したと考えられる。更に、一般廃棄物焼却飛灰を無処理で遮断型処分場に処分することを想定して風化 加速試験を実施した。その結果、焼却飛灰の場合でも、湿潤条件で場内をCO<sub>2</sub>ガス雰囲気とすればPbの 溶出が低減することが確認された。本研究では、判定基準を超過するような溶出濃度を有する特定有害 廃棄物であっても遮断型処分場内の雰囲気を制御することで溶出濃度が次第に低下する傾向があること を確認した。これは各廃棄物に対して溶出抑制に望ましい環境に遮断型処分場内を制御すれば、100年 程度の期間内で溶出濃度の低下が生じ、何らかの望ましくない事象(容器構造の破損、破壊等)が生じ ても場外への放出フラックスを低くできる可能性を示すものである。

#### 1. 研究開発目的

管理型処分場に埋め立てられる焼却灰等においては、雨水によって洗い出された重金属イオンが 様々なイオンとの化学反応によって難溶性沈殿(炭酸塩、水酸化物塩、硫化物)を形成することや、鉄 酸化物や粘土鉱物等への吸着、さらには鉱物相の風化変質による重金属イオンの取り込み等により、次 第に重金属類の溶出が低減していくことが報告されている。一方で、雨水の遮断を前提とする遮断型処 分場では同様の反応を期待することは困難である。但し、場内環境(ガス雰囲気、湿度等)の管理によ っては、類似の現象を生起させることができる可能性がある。そのためには、まず遮断型処分場に搬入 されている廃棄物がどのようなものであり、どのような埋め立て方をされているのか、を明らかにする 必要がある。加えて、実際に処分されている廃棄物に対して、処分場内部の雰囲気で管理型処分場の埋 立物に起こるような風化変質並びに溶出抑制が起こるのかを明らかにする必要がある。加えて、もし風 化変質を起こさせる場内雰囲気があるとすれば、どのような時間スケールで溶出抑制が起こるのかも重

#### 要である。

# 2. 研究目標

遮断型最終処分場に埋め立てられた廃棄物等に含まれる重金属類について、100年程度の期間内におけ る溶出性の変化を明らかにする。処分場内で想定される環境を、より強く発現させる風化加速試験を、 廃棄物およびその処理物について実施して溶出平衡定数および溶出速度を導出し、施設構造が破綻して も急激な放出リスクを低減しうる溶出抑制対策と望ましい処分場内雰囲気の制御方法を示す。

# 3. 研究開発内容

サブテーマ2の目的は、遮断型処分場に搬入される廃棄物に含まれる有害物(特に重金属)につい て、処分場内環境において長期間保管される間に如何なる変化が起こるのか、また溶出を抑制するよう な変質を引き起こすためにはどのような保管条件が望ましいのかを、風化加速試験から把握することで ある。対象とする廃棄物は、現在あるいはこれまで遮断型処分場に処分されてきた廃棄物、さらに今 後、管理型処分場ではなく遮断型処分場で処分することが長期安全性の観点から望ましいと考えられる 廃棄物とした。

はじめに、国内で現在稼働中の遮断型処分場を明らかにし、搬入されている廃棄物を具体的に特定 することを試みた。次に、主要な搬入物であった六価クロムを含む炉内耐火物を入手し、その性状を把 握すると共に風化加速試験を実施した。次に、同様に遮断型処分場の搬入物であり、特定有害産業廃棄 物である電炉ばいじんについての風化加速試験を行った。さらに、今日、キレート剤等により溶出抑制 処理が行われた後に管理型処分場に埋立処分されている一般廃棄物焼却飛灰についても遮断型処分場で の処分の可能性を検討するために風化加速試験に供した。また飛灰を対象とした風化変質のシミュレー ションを行い、遮断型処分場の場内環境制御で重金属の溶出抑制が起こるか否かを検討した。具体的な 実施項目は以下のとおりである。

- 1) 遮断型処分場の稼働状況と搬入物の実態調査
- 2) 遮断型処分場搬入物の風化加速試験(1) 炉内耐火物
- 3) 遮断型処分場搬入物の風化加速試験(2) 電炉ばいじん
- 4) 一般廃棄物焼却飛灰の遮断型処分場搬入を想定した風化加速試験

5) 遮断型処分場内の場内雰囲気が飛灰からの重金属溶出に与える影響に関する数値計算

以下、それぞれについて研究方法について示す。

1) 遮断型処分場の稼働状況と搬入物の実態調査

搬入物に含まれる有害重金属類について遮断型 処分場内での長期動態を把握するためには、第一 に、どのような廃棄物が搬入されているのか、主 要な有害重金属は何か、有害重金属はどのような 形態で含まれているのか、を明らかにする必要が ある。しかしながらこれまで遮断型処分場への搬 入物の実態についてはほとんど明らかにされてい ない。表2.1に示すとおり、平成27年度の時点 で、国内には24の遮断型処分場(自社8、処分業 者16)が存在する。これらの処分場がどのような 廃棄物を受け入れ、どのような管理状況にあるの

表2.1 国内の遮断型処分場(平成27年度)

	事業者	処理業者	公共	計
北海道	2	8	0	10
東北地方	2	0	0	2
関東地方	1	0	0	1
中部地方	1	6	0	7
近畿地方	1	0	0	1
中国地方	0	0	0	0
四国地方	0	0	0	0
九州地方	1	1	1	3
計	8	15	1	24
亚山的左南之	: 米 東 外 李	イニー テレーション かたき	留木 (唱)	立てて

平成29年度産業廃棄物行政組織等調査(環境省)

か、をまず明らかにする必要がある。そこで、「産業廃棄物行政組織等調査(環境省)」「多量排出事 業者処理実施状況報告書」を用いて、排出者から遮断型処分場への廃棄物の流れ(排出事業者、排出 物、量等)を調査することを試みた。産業廃棄物行政組織等調査は、都道府県が取り纏める多量排出事 業者の産業廃棄物処理実績報告書を国として取りまとめたもので、通常の産業廃棄物と特別管理産業廃

棄物について、業種・品目ごとに排出から処分までの流れを追うことができる。多量排出事業者処理実 施状況報告書は、産業廃棄物行政組織等調査の元になった事業者毎の報告書である。産業廃棄物行政組 織等調査については、平成18年度から平成27年度まで10年分のデータを、排出及び埋立量について業種 別、品目別に整理した。また、特別管理産業廃棄物の排出後のフローを年度ごとに整理した。多量排出 事業者処理実施報告書は都道府県によって公開状況が異なるため、都道府県が公開している事業者の数 をはじめに整理し、幾つかの事業者の報告書をピックアップして特別管理廃棄物の遮断型処分場への流 れが掴めるのか否かを検討した。後述するとおりこれらの資料では、自社処分以外で外部に処理委託を 行っている場合は委託後の処分の状況が全くつかめないという問題点があった。そこで、次に、処理処 分業者の受入・処分状況を把握するために産業廃棄物処理業者の特別管理産業廃棄物処分実績報告書を 対象とすることとした。本報告書は産業廃棄物処理業者が都道府県に各年度の実績について報告したも のである。処理業者への委託元、廃棄物量、廃棄物の種類(品目)、さらに処理後の処分先、処分料、 品目が記載されている。すなわち特別管理廃棄物を扱う産業廃棄物処理業者の実績報告の搬出先に遮断 型処分場を見出すことで、埋立物・量等が把握できると考えた。前記したとおり、国内には24の遮断型 処分場が存在すると報告されていたが、電話による聞き取り、ホームページ上の維持管理情報等から、 実際に稼働している施設は極めて少ないことが判明した。そのうちの一つの施設が稼働中であった北海 道に対して、開示請求を行い、特別管理有害産業廃棄物を扱う処理業者の実績報告書を入手した。実績 報告書の中から遮断型に処分される可能性が高い特定有害産業廃棄物を扱っている事業者を抽出し、委 託元、品目、処理後の処分先等を調べた。その結果、遮断型処分場での処分があったのは一社のみであ った。最後に、実績報告書から判明した遮断型処分場への搬入業者に対して、搬入物の具体的な名称、 判定基準を超過する有害物、搬入量、搬入理由についてアンケートを実施した。

### 2) 遮断型処分場搬入物の風化加速試験(1) 炉内耐火物

後述する通り、上記1)での現在稼働中の遮断型埋立地とその搬入物について調査を行った結果、稼 働中の遮断型処分場は極めて限定されていたが、ある遮断型処分場での主要な埋立物はクロムを含む耐 火材であることが判明した(六価クロム溶出が判定基準を超過)。そこで使用済みの炉内耐火物(れん が)を入手し、六価クロムの溶出特性とその溶出に影響を与える処分場内部環境について検討を行っ た。入手した使用済み耐火レンガは10cm×10cm×20cm程度の直方体であった。耐火レンガ中のクロムは 製造時には三価のクロム(Cr<sub>2</sub>0<sub>3</sub>)から成るが、炉内で使用時に、スラグの主な成分であるCa0と反応

し、六価クロム化合物(CaCrO<sub>4</sub>)へと変化する ことが報告されている。入手した耐火物を粉 末状になるまで破砕後、元素組成、六価クロム 含有量、溶出量等を測定し、耐火物の特性を 把握した。ただし、以降、元素組成等の詳細 な情報は製品特定に繋がるため本稿では示さ ない。基礎特性分析の結果、耐火物に多量に 含まれているのは有害性や溶出性のない三価

クロム化合物(Cr<sub>2</sub>0<sub>3</sub>)が大半であった。しかし、溶融処理 過程で生じたスラグ成分との反応から六価クロムが生じて おり、本試料ではCr<sup>6+</sup>として30mg/kgが含まれていた。環境 省告示13号法による溶出試験から得られた溶出濃度は3mg/L であり、特別管理廃棄物の判定基準値(1.5mg/L)を超過し ていた。

風化加速試験用の試料を作成するため、直方体状の耐火 レンガを14のスライスに切断し、それぞれを破砕後、ボー ルミルで混合を行った。この破砕混合前処理によって、溶 出濃度は1/30以下に減少していた(表2.1)。これは試料の

表2.2 破砕した耐火物の六価クロム溶出濃度とpH

20.2		1/2 · > / •   田 >	百百萬人	- PII
		混合	合前 混	合後
Cr <sup>6</sup>	+溶出濃度(mg	/1)	3 0	.09
pН		8	.6	7.1
表2.3	風化加速試験	での設定	条件	
	室	素雰囲気	空気雰	囲気
乾炒	<b>操条件</b>	Dry(N <sub>2</sub> )	Dry(A	Air)
湿兆	围冬仕	Wet(N <sub>2</sub> )	Wet(	Air)



図1 風化加速試験の実施状況

破砕や混合の過程で耐火物が大気中のC0<sub>2</sub>と接触してpHが低下し、クロムの溶出特性が変化したことが 原因であると考えられる。なお、14のスライスそれぞれについても溶出試験を実施したが、元の試料と の差は殆どなかった。したがって、ボールミル内での混合時に中性化反応が進行したことが伺われた。 結果的にCr<sub>6</sub>+溶出濃度が判定基準を下回ったが、そのまま風化加速試験に供した。シャーレに入れた耐 火物を、処分場内として想定し得る環境に調整したデシケータ内に設置し、風化加速試験を行った。環 境条件は、加湿状態、完全乾燥状態、さらにガス雰囲気として空気もしくは窒素とし、表2.3に示す4条 件を設定した。加湿条件はデシケータ内に水を入れたステンレストレイを置いて実現し、乾燥条件はシ リカゲルを入れたトレイを置いた。一週間経過ごとに試料を取り出し、六価クロムの溶出濃度の変化を 確認した。図2.1に風化加速試験の様子を示す。毎週、各トレイを一つずつ取り出して分析を行った。

3) 遮断型処分場搬入物の風化加速試験(2) 電炉ばいじん

上記2)で実施した炉内耐火物以外の試 料として、産業廃棄物の中間処理業者から 判定基準を超過する特定有害産業廃棄物を3 種(ばいじん、汚泥、飛灰)入手し、風化 加速試験に使用することとした。はじめに3 種の廃棄物について溶出試験を行い、スク リーニングを行った。結果、特に溶出濃度 が高く、溶出特性の変化を追跡するのに相 応しいと判断された電炉ばいじんを実験試 料して選定した。

試料について、XRF及びXRDによる定性分 析を行い、主要元素であったCa,Cd,Cr, Fe,Mn,Ni,Si,Pb,Znに関してフッ酸分 解による含有量測定、及び固液比(以降 L/S)=10の溶出試験による溶出量測定を行っ た。なお、含有量分析、溶出試験での定量 分析にはICP発光分析を使用した。表2.4に

表2.4	ばいじん	のXRF分析結果
	$1 \rightarrow 1 \rightarrow$	

元素	Fe	Zn	Cr	Ca	Ni	
質量%	32.6	21.0	12.0	8.6	5.8	
元素	Si	Cl	K	Mn	Pb	
質量%	5.3	3.8	3.7	3.0	2.7	



XRF分析の結果を、図2.2にはXRD分析によって得られた回折線図を示す。

試料中の支配的な成分はFe及びZnであり、XRD分析でのパターンフィッティングから、それぞれFe<sub>3</sub>0<sub>4</sub> 及びZn0として含まれている可能性が高いと考えられた。これらの化合物は吸着能を有するため、試料 からの重金属溶出特性に影響を与える可能性がある。表2.5には金属含有量及び溶出量の測定結果を示 す。Fe, Ca等の主要元素の溶出量/含有量は低く、溶出性の低い状態で存在していると言える一方、有 害重金属類であるCdについては、含有量のおよそ45%が溶出した。

表2.5	風化加速試験に	用いた	ばいじ	ん中の	含有量。	と溶出量
------	---------	-----	-----	-----	------	------

Ξ.										
	元素	Ca	Cd	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Si	Zn
	含有量[mg/kg]	64139	117	23045	176074	12866	29301	10210	29903	84528
	溶出量[mg/kg]	63.5	50.5	0.1	0.1	110.2	47.8	6.8	49.7	1109.5
	溶出量/含有量[%]	0.1	43.3	0.0	0.0	0.9	0.2	0.1	0.2	1.3

遮断型処分場内で起こり得る環境として①ガス雰囲気、②乾湿、③温度を組み合わせた計12系列を設定 した(図2.3)。それぞれの条件設定は以下の通りである。

①ガス雰囲気:ア)空気、イ)N₂ガス、ウ)CO₂ガス、各ガスでデシケータ内をパージし密閉した。
 ②乾湿:ア)乾燥(dry)[デシケータ内底部に吸湿性シリカゲルを充填]。イ)加湿(wet)[デシケータ内底部に金属製トレーを設置し蒸留水で満たした]。

③温度:ア)常温放置[室内温度でデシケータを静置]。イ)凍結融解繰り返し[1日1度、密閉されて いるデシケータを冷凍庫にて凍結させた後、室内に静置して融解]。

試料はシャーレ上に薄く広げるように充填し、各条件下のデシケータ内で養生した。1つの系につき10 検体を作成し、毎週1つずつ回収し、下記の溶出試験を行った。

各風化系列から取り出した試料2gを秤量した後、スクリュー瓶に入れ蒸留水20mLを添加してL/S=10と し、卓上振盪機により200rpmで6時間振盪した。その後、上澄みを0.45µmメンブレンフィルターでろ過 して検液とし、測定対象元素の濃度をICP発光分析装置(SHIMADZU製 ICPE-9000)によって測定した。 pHはHORIBA製pHメーターで測定した。



図2.3 風化加速試験における設定系列

4) 一般廃棄物焼却飛灰の遮断型処分場搬入を想定した風化加速試験

一般廃棄物焼却飛灰は、埋立判定基準を満たすように溶出抑制処理をされた後に管理型処分場に埋 め立てられる。管理型処分場における重金属溶出抑制はこの埋立前処理と、埋立地内部で起こる重金属 の固定化によって達成される。しかし長期間完全に溶出が抑制され続けられるかという点には疑義があ る。例えば薬剤処理後の飛灰からPbが再溶出するという報告がある。そこで、本研究では、焼却飛灰 を遮断型処分場で処分することを仮定し、長期の安全性が確保できるかを検討することとした。遮断型 処分場での長期安全性の確保とは、容器構造が破綻しても、処分期間中に飛灰中の重金属類の不溶化が 生じ、急激な場外への放出が起こらない可能性があるかを確認することである。したがって、上記 2)、3)での検討と同様に遮断型処分場内を想定した雰囲気下での風化加速試験を実施した。試料は 一般廃棄物焼却施設より採取した。表2.6に主要な元素の含有量と溶出量、溶出率を示す。Pbの溶出濃 度は63mg/Lであり埋立判定基準(0.3mg/L)を超過した。

(2.0 使用した御用コミ焼却派所の特任									
元素	Ca	Κ	Na	Zn	Fe	Pb	Cu	Mn	Cd
含有量[mg/kg]	197107	73145	62112	7450	6247	1794	622.5	365.4	51.8
溶出量[mg/kg]	42190	66038	53240	49.7	<0.1	635	1.1	0.3	<0.1
溶出率[%]	21.4	90.3	85.7	0.7	-	35.4	0.2	0.1	-

<u>衣4.0</u> 使用した郁田ユミ焼却飛火の	表2.6	こ都巾コミ焼却飛火の	ノ狩性
---------------------------	------	------------	-----

風化加速試験は次の通り行った。①未処理の飛灰、②Ca(0H)<sub>2</sub>を混合した飛灰、③キレート処理飛灰 の3種類の試料を用いた。①の試料は直接遮断型に処分された場合に重金属の溶出制御が起こるか否か を確認するために設定した。②は飛灰中のCO<sub>2</sub>ガス雰囲気下でCaCO<sub>3</sub>に変化し、他の重金属類の溶出抑制 に寄与するか否かを確認するために設定した。Ca(0H)<sub>2</sub>は飛灰中Ca含有量の20%に相当する量を添加して 作成した。③は設定した雰囲気下でキレート処理飛灰から重金属の再溶出が起こるか確認するために設 定した。試料約15gをプラスチック製シャーレ上に薄く広げて充填し1検体とした。これを10個ずつ作成 し、デシケータ内に気相との接触面を塞がないように重ねて充填した。風化加速の条件は図2.3と同様 であるが、凍結融解の条件は設定しなかった。試験は10週間継続し、週に1回ずつ検体を回収した。回 収した試料3gに蒸留水を30mL添加し、溶出試験を行った。元素はSHIMADZU製ICPE9000で測定した。pHは HORIBA製pHメーターで測定した。10週目の試料については凍結乾燥してから粉砕後にXRD(RIGAKU製 RINT-2000)による定性分析を行った。

5) 遮断型処分場内の場内雰囲気が飛灰からの重金属溶出に与える影響に関する数値計算

後述するとおり、上記2)~4)で実施した遮断型処分 場搬入物(耐火物、ばいじん)ならびに一般廃棄物焼却飛 灰の風化加速試験から、遮断型処分場内の環境条件(湿潤 /乾燥、大気/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>)を制御することで、重金属類の溶出 特性が変化すること、特に、ばいじん等では、湿潤雰囲気 やCO<sub>2</sub>ガス雰囲気下においてPb等の溶出抑制が起こることが 確認された。但し、風化加速試験は、10週程度の短期間の 実験である。遮断型処分場の長期的な安全性を検討する上 ではより長期の評価が重要となる。但し、実験によって長 期間の溶出特性を把握するのは時間・空間的な制約があ る。そのため、シミュレーションにより長期的な重金属類 の溶出特性の予測を行うこととした。

シミュレーションの対象とする廃棄物は4)で風化加速 試験に供した一般廃棄物焼却飛灰とし、重金属溶出の長期 予測には分担研究者が2011年に開発した埋立地シミュレー

ターを用いた。本プログラムは、管理型埋立地に主灰を処分した際に層内で生じる有機物分解と重金 属挙動を考慮したモデルである。埋立層を固相・液相・気相に分け、固相における有機物量、微生物 量、ならびにpHや酸素濃度等に応じて有機物分解を生じさせ、発生産物を液相、気相等に分配させる。 それによって生じた液相内溶質濃度、ガス相変化が次の有機物分解を進行させるというものである。ま た外部環境との関係では、雨水の侵入、浸出水の流出、生成ガスの放出等が物質収支式と移流分散方程 式で表現される。重金属の挙動については、算出された固相、液相、気相の状態を元に平衡計算を行 い、液相濃度を決定する。具体的には、USGSで開発されたPHREEQCのダイナミックリンクライブラリ IPhreeqc Modules をシミュレーターに連結させることで無機系の計算を実現する。本プログラムを遮 断型処分場に適用する場合のイメージを図2.4に示す。まず遮断型処分場を扱う上での特徴は、雨水の 侵入がなく、また系外への流出水も無いことである。従って反応は主に固相、場内湿度、気相ガスの間

でのみ起こる。遮断型処分場の内部に注目すると、固 相である飛灰粒子の周りに液相となる表面吸着水(湿 度由来)が存在し、さらにその周りに気相となる空隙 が存在する。設定した空隙のガス組成と液相間、液相 と固相間での平衡計算が行われる結果、液相内に存在 する元素の沈殿が生成され、固相への移動が生じる。 液相の初期条件は溶出試験結果に基づく初期の金属濃 度を設定し、その条件で計算を開始することで、場内 ガスが拡散により埋立物空隙中に次第に侵入し、その 結果、液相組成(pHやIC等)が変化し、結果、溶解平衡 が変わり重金属類の沈殿が生じる。



**図2.5** 計算条件

計算で注目したパラメータは、風化加速試験でも場内雰囲気として考慮したガス組成である。そこで、ガス組成は、CO2濃度を350ppm(大気条件)、50%、80%、100%に変化させて計算を実施した。計



図2.4 プログラムによる計算の概要

算条件を図2.5のとおりである。搬入物は飛灰のみとし、既往の研究で得られている飛灰の物性値や、 有機物量をもとにして設定を行った。固相中の各金属元素については、溶出試験をもとにして初期量の 設定を行った。対象とした重金属はA1、Cd、Cu、Fe、Mn、Pb、Z、Ca、K、Mg、Na、Siであり、沈澱を起 こすと設定した鉱物は106種である。また、計算期間は100年とした。

#### 4. 結果及び考察

#### 1) 遮断型処分場の稼働状況と搬入物の実態調査

「産業廃棄物行政組織等調査(環境省)」(平成18年~ 平成27年度)を調査した結果、特別管理産業廃棄物全体 の排出は1年あたり約300万トンであり、廃酸や廃アルカ リ、廃油の割合が多いことが分かった。自社処分される 廃棄物の量は年毎にばらつきが大きく、品目は廃アルカ リや廃油が多かった。しかし、自社処分(埋立)につい ては管理型か遮断型かの内訳が不明で、発生時の品目の みの記載であったため、この資料から遮断型処分場への 埋立状況を明らかにすることは困難と判断された。「多 量排出事業者処理実施状況報告書」は、自社の遮断型処

<mark>表2.7</mark> 北海道内の有害産業廃棄物処理業 者の数

廃棄物の品目	業者数
廃油・廃酸・廃アルカリ	6
感染性廃棄物	5
廃石綿等	8
上記3つの中から複数	8
PCB廃棄物	1
判定基準を超過する特管	5
処分実績なし	5
合計	38

分場へ処分している可能性のある事業者を絞り込むために、報告書の公開状況(事業者数・公開形式・ 個別の内容等)を調査した。その結果、事業者の数は全国で2231社と非常に多かった。報告書を個別に 確認したところ、ほとんどの排出事業者は処理を委託しており、委託後の廃棄物の流れ(遮断型に処分 されているか否か)は分からなかった。そのため、委託先である産業廃棄物処理業者が作成する特別管 理産業廃棄物処分実績報告書(平成28年度分)を北海道に開示請求を行って入手した。これは、同時に進 めていたヒアリングと現地調査から、国内で稼働中の遮断型処分場は北海道と愛知県のみに存在してい る可能性が高いことが判明した(他は閉鎖済みか未稼働)からである。北海道の実績報告書より得た、 特別管理産業廃棄物を扱う処理業者の内訳を表2.7に示す。遮断型埋立の対象である「判定基準を超過 する廃棄物」を処理していた業者は5社であった。このうち4社は、中間処理(焼却・中和・焙焼等) 後、再生利用もしくは管理型処分場に埋立処分していたため、中間処理後に遮断型へ搬入されるという 廃棄物の流れはなかった。遮断型での処分実績があったのは1社(A社)のみであり、排出者から直接 搬入され埋立処分されていた。A社の実績報告書から搬入実績のあった19の事業者について、2社にヒア リング、17社にアンケート調査を行った。アンケート項目は、「当該廃棄物に含まれる基準を上回る物 質」、「具体的な搬入物の種類・量」、「当該廃棄物が発生したプロセス」、「自社による前処理の有 無」、「遮断型処分場での処分を行っている理由」である。



2社のヒアリング及び12社のアンケートから得た搬入物の内訳を図2.6に示す。それぞれのグラフは



左側に実績報告等で報告される品目名で示した量を、右側に本調査で明確化した具体的な廃棄物の名称 と量を示した。最も量が多く「汚泥」もしくは「鉱さい」と称して搬入されていたものは、廃棄物処理 施設の炉に用いられる耐火物であった。高温に耐えるためにクロムを含有しており、定期点検の際に発 生したものが処分されていた。その他の搬入物は、汚泥としてCRTガラスくず(Pb含有)、メッキ廃液 由来の汚泥(Cr含有)、サンドブラスト廃砂(Pb)、温泉排水汚泥(As)等、ばいじんとして電炉ダスト (Pb、Cd含有)、火葬場煤塵(Cr)等であった。遮断型を用いる理由は、「当該廃棄物を受入可能な施 設がほかに無かったため」という回答が最も多く、他には「コスト」、「以前から取引があったた め」、「溶出抑制処理が困難」という回答を得た。

2) 遮断型処分場搬入物の風化加速試験(1) 炉内耐火物

10週に渡って行った炉内耐火物の風化加速試験でのpH、六価クロムの溶出濃度の変化を図2.7に示 す。(a)に示すとおりpHはDry条件とWet条件との間に顕著な差が見られた。Dry条件はガス雰囲気に依ら ず、いずれも初期値から大きく変化せず7~8の範囲で、試験開始時の値を維持した。一方、Wet条件で はいずれも7を下回り、特にWet(Air)で6以下となった。(b))に示す六価クロムもDry条件とWet条件で顕 著な差が生じており、Wet条件でクロムの溶出濃度が低下した。特にWet(N<sub>2</sub>)条件のものでは、2周目

以降、全ての週において六価クロムは検出されなく なった。

pHが低下したことが六価クロムの溶出を低下させ たのかを判断するために、耐火材に対してpH依存試 験を実施した。方法は初期添加法を採用した。結果 は示さないが、pH=6~9の範囲で、六価クロムの溶出 濃度に特定の傾向は認められなかった。同様に入手 した使用済みキャスター材(六価クロム溶出濃度は 耐火物より2桁高い)についてもpH依存試験に供した が、pH=5-12の範囲で溶出濃度はほぼ一定であった。

そこで、再度、耐火材の風化加速試験を実施し た。pHの低下要因が明確でなく、実験方法でも示し たとおり試料の破砕過程で六価クロムの溶出濃度が 大幅に低下する傾向が確認されたことから、大気中 のCO<sub>2</sub>の影響と仮定し、CO<sub>2</sub>濃度を変化させて試験を 行った。CO<sub>2</sub>濃度は50%と100%とし、試験期間は8週間 とした。

結果を図2.8に示した。本再実験でも時間経過と共 に六価クロムの溶出濃度に低下傾向は認められる。 但し、本実験ではpHの変化は僅かであった。CO<sub>2</sub>雰囲 気とすることで中性化が進行すると想定していたが pHは9.5程度で安定した。一方、いずれのCO<sub>2</sub>条件で もORPは第1周目より大幅に低下した。結果は示さな



いが、CO<sub>2</sub>=100%の条件では第一鉄イオンの顕著な濃度上昇が確認された。

実測のORPからEhを算出し、算出したEhの値と各週のpHをクロムのpH-Eh図<sup>D</sup>にプロットして各週の溶 液でのクロムの安定形態を検討した結果、耐火物が湿潤環境に曝露される前は、六価クロム化合物であ るクロム酸イオンが安定形態であった。しかし、曝露に伴うpH、Ehの低下により点は徐々に左下方向に 移動し、曝露2週間目以降におけるクロムの安定形態は三価クロム化合物である水酸化クロムであるこ とがわかった。このことから、湿潤環境での吸湿により耐火物周辺にイオンが溶出する環境ができ、そ こに環境中の気体や耐火物中の金属イオンが溶出することでpH、Ehの低下が起き、クロムの安定形態が 六価から三価に変化していると推察された。このことから、湿潤環境への曝露に伴う六価クロム溶出濃 度の減少は、吸着水中の六価クロムがより安定な三価クロムに還元されていることに起因する可能性が 示唆された。



3) 遮断型処分場搬入物の風化加速試験(2) 電炉ばいじん

電炉ばいじんを対象に実施した風化加速試験の結果について以下に示す。凍結融解繰り返しによる溶 出量への影響は見受けられなかったため、常温放置条件の結果のみ示す。また以降では、乾燥条件/N<sub>2</sub> ガス雰囲気条件をブランクとして考察した。これは本条件ではいずれの金属元素でも溶出量の変化がほ ぼ認められなかった(風化変質が最も起こり難い条件であると考えられる)からである。Cd及びPbの結 果を図2.9、図2.10に示す。含有量の多かった元素の内、溶出挙動に顕著な変化のあったZnの結果を図 2.11に示した。また図2.12にはpHの変化を示した。



湿潤条件下(各図の右図(wet))において、Cd、Pb、Znはガス雰囲気に関わらず溶出量の減少が確認 され、図中に示すブランクの線を下回る結果となった。湿潤条件下では粒子表面に吸着水が存在し、pH の緩やかな上昇が確認されることから、各種金属の水酸化物の形成が溶出量減少の要因であることが考 えられる。Cdは湿潤/C02条件で溶出量の顕著な減少が認められ、粒子の表面吸着水に気相中のC02が溶 解し、炭酸塩が形成されたためであると考えられる。一方、左図の乾燥条件下では、C02暴露条件で Cd、Pb、Znいずれも溶出量の増大が確認され、特にZnは顕著な増加が認められた。乾燥雰囲気では水分 が存在しないため、溶出量の増大は気相CO<sub>2</sub>と試料の反応による影響である可能性が高い。試料の支配 的な成分であるFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及びZnOは両者ともに吸着能を有し、溶出試験中に吸着材として重金属類の溶出を 抑制していた可能性がある。また既往研究でも、これらの酸化物が気相CO<sub>2</sub>を吸着するという報告<mark>でひ</mark>が あり、試料が長時間CO<sub>2</sub>に暴露され続けた結果、吸着容量の低下が引き起こされ、結果的に金属類の溶 出量増大が起こった可能性がある。



4) 一般廃棄物焼却飛灰の遮断型処分場搬入を想定した風化加速試験

一般廃棄物焼却飛灰の風化加速試験は、未処理試料、キレート処理飛灰、Ca(OH)<sub>2</sub>添加飛灰の3種類で 実施したが、キレート処理飛灰では、重金属類(Pb、Cd、Cu、Ni、Zn)の溶出は10週に渡って確認され なかった。キレート処理飛灰で溶出特性に変化が認められたのは、MnとMgであった。いずれもCO<sub>2</sub>ガス 雰囲気下で溶出が増大した。CO<sub>2</sub>ガス雰囲気ではpHが8程度まで低下しており、その影響が考えられる。

未処理飛灰とCa(OH)<sub>2</sub>添加飛灰の各元素の風化加速試験期間中の溶出挙動は類似していた。そのため、ここでは未処理飛灰の結果について報告する。図2.13<sup>k</sup>にPbの溶出量を、図2.14<sup>k</sup>にZnの溶出量を、図 2.15<sup>k</sup>にpHの変化を示す。Pbについては左図に示す乾燥条件では、N<sub>2</sub>雰囲気、空気雰囲気では変化が認められなかったが、CO<sub>2</sub>ガス雰囲気で1週目に急激に低下し、以降はほぼ一定で推移した。図2.15<sup>b</sup>の左図に示すとおり、pHはいずれのガス雰囲気でも12.5前後で変化していない。すなわち乾燥条件でのPbの溶出 濃度低下は炭酸ガス暴露によりPbCO<sub>3</sub>等の炭酸塩が形成され、1週以降安定するのはその炭酸塩の溶解度 に支配されているためと思われる。一方図2.13<sup>a</sup>の右図に示す湿潤条件では、炭酸ガス雰囲気では1週目 以降は検出限界以下となり、他の条件でも緩やかに溶出量の低下が認められる。まずCO<sub>2</sub>雰囲気では炭 酸塩の生成も考えられるが、更に図2.15<sup>b</sup>の右図に示すとおりpHが8.5程度にまで低下しており、Pbの水 酸化物沈殿が形成されたためと考えられる。Pbの溶解度曲線ではpH=10付近が最低濃度であり、pH=12.5 に比べpH=8.5付近では一桁程度溶出濃度が低くなる。これらの結果から焼却飛灰を未処理で遮断型処分 場に処分しても場内環境を湿潤雰囲気(湿度を上げる)とし、CO<sub>2</sub>ガスが存在する条件とすればPbの溶 出は次第に抑制されると言える。 Znについては図2.14左図に示す乾燥条件ではばらつきはあるものの溶出が抑制される傾向は認められない。一方、同右図に示す湿潤条件では、CO<sub>2</sub>ガス雰囲気の場合は2週目以降ほぼ検出されなくなった他、N<sub>2</sub>条件でも緩やかな低下が認められる。空気条件ではばらつきが大きく十分な考察は困難であるが、初期値に比較すると緩やかな低下傾向があるように認められる。この減少もpHの低下が影響しているものと考えられる。



5) 遮断型処分場内の場内雰囲気が飛灰からの重金属溶出に与える影響に関する数値計算

一般廃棄物焼却飛灰が遮断型処分場に処分されるケースを仮定し、場内環境(ガス雰囲気)を積極的に管理した場合の重金属の溶出挙動に関する数値計算を行った。本報告書ではPbの結果を記す。

場内の $CO_2$ ガス雰囲気を変化させた場合の100年間の間隙水(表面吸着水)の $pH \ge H_2CO_3$ 濃度を図2.16に示す。また、Pbの間隙水中濃度と固相中のPbの各鉱物種の重量割合を図2.17に示す。PbCO<sub>3</sub>、 $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ 、Pb(OH)<sub>2</sub>はPhreeqcでの平衡計算において沈殿の生成が確認できたPb鉱物種である。図中の350ppm、50%、80%、100%はそれぞれ気相に設定した $CO_2$ 濃度を表す。

CO2濃度が高い場合ほど間隙水中のpH が早期に低下し、pHの値からH<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>によ ってpHが支配されていることが分か る。液中のH<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>は炭酸塩の生成に使用 され、炭酸塩形成が終了すると液中の H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>が次第に増加する。Pbの鉱物種に 着目すると、CO。濃度が100%の条件では 初期の時点からPbCO3が主な鉱物種であ り、Pb濃度はその溶解度に支配され る。CO2濃度が100%よりも低い場合は、 初期から暫くはPb(OH)<sub>2</sub>が主であるが、 pHが低下を開始する時点で瞬間的に Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>が生じ、pHが完全に低下 するとPbCO3が生成する。この変化のパ ターンはどのCO2濃度でも同様であり、 変換される時間が遅れるのみである。 したがって、場内雰囲気が大気雰囲気 であっても時間はかかるもののこの変 換は起こり得る。この結果から言える ことは、場内環境を制御すれば、最終 的にはPbはPb(OH)<sub>2</sub>からPbCO<sub>3</sub>へ変化 し、Pbの溶出濃度はその時点において 支配的な鉱物種によって決定されると いうことである。ただし、pHが最終的 に6近傍で安定するという結果は、間 隙水中のpHがH<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>によって主に支配さ れていることを示しており、Ca等の陽 イオンが多量に存在する飛灰では考え 難い。本計算においてCaはCa(OH)<sub>2</sub>と CaCO<sub>3</sub>を初期に与えたが、Ca(OH)<sub>2</sub>は全 量が最終的にCaCO3に転換された。 CaCO<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>が共存する系での平衡pH は通常8.3程度であると考えられ、今 後の検証が必要である。また、本計算 では、Pbの濃度は最終的に排水基準を 超える濃度となっている。これは前記 したとおり支配的なPbCO3の溶解度に支 配されているが、本計算では単純な溶 解平衡のみを扱っており吸着等が考慮 されていないこと、更に先のpHの問題 も合わせ、より精緻なモデルの作成と 適切なパラメータ設定が今後必要であ ると思われる。





39

### 5.研究目標の達成状況

当初設定していた研究目標は、遮断型処分場に埋め立てられる廃棄物について、そこからの重金属 類の長期間での溶出特性の変化を明らかにすること、特に場内環境が溶出特性に与える影響を明らか にすることであった。本目標に対して、達成状況は次のとおりである。

a) 実際に国内で稼働中の遮断型処分場を調査し、具体的な搬入物を明らかにした。

b) 実際に搬入物である使用済み炉内耐火物、電炉ばいじんを対象に風化加速試験を実施し、いずれも 乾燥条件よりは湿潤条件(表面吸着水が生じる程度の環境)で溶出抑制が起こることを明らかにした。 炉内耐火物では、表面吸着水への第一鉄イオンの溶出とORP低下により六価クロムが還元されること、 ばいじんではpHの上昇によりPbやCdの水酸化物沈殿が生成することで溶出濃度が低下しているものと推 察された。

c) 一般廃棄物焼却飛灰も遮断型処分場での処分を仮定し、風化加速試験に供した。その結果、上記の 各廃棄物と同様に湿潤環境下(特にCO<sub>2</sub>ガス雰囲気)でPbの溶出濃度が低下することを示した。

これらは、当初目的の場内環境制御と重金属類の溶出特性の関係を明らかにしたものであり、当初目標 を達成している。

一方、最後に遮断型処分場の場内環境を制御することを想定した100年程度のシミュレーションを一般 廃棄物焼却飛灰を対象に行ったが、場内C02ガス濃度が溶出抑制に及ぼす傾向は、風化加速実験と同様 に確認したが、濃度のレベル等について十分に再現できておらず今後の検討が必要である。

### 6. 引用文献

- 水原詞治、占部武生、山口明良、前田朋之:廃棄物溶融炉用クロム含有耐火物からの6価クロム化 合物の生成機構に関する基礎的研究、廃棄物資源循環学会論文誌、Vol.21、No.5、pp.170-177、 2010.
- 2) 肴倉宏史、田中信壽、松藤敏彦: キレート処理した一般廃棄物焼却飛灰からの鉛の再溶出挙動に関する研究、廃棄物学会論文誌、Vol. 16、No3、pp. 214-222、2005.
- 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)(研究代表者:島岡隆行」https://w ww.env.go.jp/policy/kenkyu/suishin/kadai/syuryo\_report/pdf/K2357.pdf
- 4) PHREEQC Version 3, https://www.usgs.gov/software/phreeqc-version-3
- 5) C. D. Palmer and P. R. Wittbrodt: Processes Affecting the Remediation of Chromium-Contaminated Sites, Environmental Health Perspectives, Vol. 92, pp. 25-40, 1991.
- 6) Q. W. Chen and D W. Bahnemann: Reduction of Carbon Dioxide by Magnetite: Implications for the Primordial Synthesis of Organic Molecules, Journal of the American Chemical Society, Vol. 122 (5), pp. 970-971, 2000.
- 7) D. Santos-Carballal, M. Roldan Martinez, Y. Dzade, N. H. De Leeuw: Reactivity of  $CO_2$  on the surfaces of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), greigite (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>) and mackinawite (FeS), Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 376(2110), 2018.

# Ⅱ. 成果の詳細

#### Ⅱ-3 人工および天然バリアにおける物質移動の評価に関する研究

国立研究開発法人国立環境研究所

福島地域協働研究拠点	廃棄物·	資源循環研究室	遠藤	和人
福島地域協働研究拠点	廃棄物·	資源循環研究室	三浦	拓也

### [要旨]

吸着パラメータに関する文献調査として国内外の吸着試験の主要テストガイドラインを調査した。pH の規定、初期濃度、平衡反応速度、反応温度、イオン強度に関する考え方に相違点があり、対象土壌、 試験条件(初期濃度、液固比、振とう時間)、吸着等温式の導出方法が異なっていた。US EPA 法では、 Kaや振とう時間の目安を決めるために予備試験を実施するが、土対法や原子力学会法では指定された液 固比で吸着試験を実施することとなっている。土対法及び US EPA 法に従った吸着試験を飛灰溶出液に 対して行ったが、規制対象の有害物質である Pb、Zn 以外のほとんどの実験値が相関性の小さい吸着等 温線(実験値が縦に並ぶ、傾きがマイナス)となった。US EPA 法での吸着等温式は、ガイドラインで指 定されている非線形近似(Freundlich型)の吸着等温線にはならず、線形近似(Henry型)となった。こ れらの要因は、初期濃度と液固比が適正な条件から外れていることであった。理論的に、分配係数は Cea/Co が 0.1 未満の場合は最大 10 万倍、0.9 を超える場合は最小 1/100 まで変動する。予備試験の結果 から計算した $C_{eg}/C_0 = 0.1 \sim 0.9$ 範囲内に入る適正初期濃度、適正液固比で吸着試験することで、バラツ キの少ない相関性のある実験値を得られることがわかった。提案する試験法フローチャートを3機関で クロスチェックしたところ、1 回の吸着試験で決定係数 0.9 以上の吸着等温線を 8 割の精度で導出でき、 再現性の高さを確認できた。既存ガイドラインの場合、規制対象の一部の有害物質では信頼性のある実 験データが得られるものの、対象吸着質を拡大したり、土壌試料が高吸着や低吸着性である場合には、 信頼性のあるデータを取得するためにトライアンドエラーを繰り返さなければならない状況であった。 本研究で提案する吸着試験法に従った場合、初めて吸着試験を実施する実験者でも、1回の試験で Pb 以 外の4つの吸着質について信頼性のある分配係数の導出が可能となった。

#### 1. 研究開発目的

本サブテーマの目的は、遮断型最終処分場の将来的な構造劣化等を考慮し、半永久的に封じ込め性能 を維持するための埋立地外における天然バリア(自然地盤)に着目し、これまで考えられてこなかった 埋立地外のバリア性能を評価することである。そのため、信頼性の高い重金属類の吸着パラメータを求 めるために、国内外の吸着試験ガイドラインの相違点を整理し、安定的に(実験者を問わず失敗しない) 吸着等温線及び分配係数を導出できる吸着試験方法を提案する。また、得られたパラメータを使用して、 埋立地外のバリア性能について物質移動評価を行う。

#### 2. 研究目標

サブテーマ3では、各劣化段階にある施設構造物、施設外における人工バリア(ベントナイト層や改 良地盤)ならびに天然バリア(自然地層)のおける重金属類の移行パラメータを求める。放射性廃棄物 埋設処分の安全性評価で用いられている情報を参照するとともに、カラム通水試験等によりパラメータ の不足部分を補完する。

#### 3. 研究開発内容

#### (3)人工および天然バリアにおける物質移動の評価に関する研究

### <1>人工および天然バリアの吸着パラメータに関する文献調査

天然バリアの性能として、有害物質の移動抑制効果を評価するには天然鉱物に対する有害物質の吸着

パラメータ(分配係数、吸着等温式等)が必要となる。しかし、課題として鉱物に対する吸着試験法に 統一性がなく、出典元の文献によっては同じ鉱物であってもパラメータが大きく異なる事が挙げられる。 特に吸着能が高い鉛では、試験条件に大きく左右されるため、実験値が大きくばらつく。また、放射性 物質については自然環境中における実測データが大部分のため濃度が低すぎてパラメータとして引用で きないなどの問題も抱える。吸着媒体である鉱物に関しても土質分類や鉱物種が混在した状態での知見 が多いことが挙げられる。本サブテーマでは、はじめに鉱物に対する吸着パラメータの文献数、種類に 関する現状把握、吸着試験に係るガイドラインについて文献調査を行った。

# <2>吸着試験法の提案と実験による吸着パラメータの取得

はじめに国内外の吸着試験の主要テストガイドラインの試験条件(予備試験、初期濃度、液固比)や データ整理(吸着等温線や分配係数の導出)等の相違点を整理した。次に、土対法およびUS EPA法に従 って吸着試験を実施し、安定的に吸着等温線及び分配係数を導出できる試験条件を模索した。本研究で 提案する吸着試験方法の再現性は、3機関のクロスチェックによって検証した。その後、提案する吸着試 験方法に従って天然バリア(真砂土)と人工バリア(ベントナイト)に対する重金属等(Pb, Cd, As, Cr, Cs)の分配係数を求めた。



安定的に吸着パラメータを得るために重要なことは、初期濃度と液固比範囲である。縦軸に式(1)の左辺、横軸を $C_{eq}/C_0$ として既存ガイドラインにしたがったPb,Cd,As,Cr,Csの吸着試験の結果全て(141点)をプロットすると図(3)-1になる。式(1)による計算結果は、どのような実験条件で実施したとしても、1本の曲線上にプロットされる。ここで、q:吸着率(%)、C<sub>0</sub>:初期濃度(mg/L)、 $C_{eq}$ :平衡濃度(mg/L)、 $K_d$ :分配係数(mL/g)、V:溶液量(mL)、m:試料量(g)である。横軸の $C_{eq}/C_0$ が0.1未満または0.9を超える場合、分配係数の値は急激に変化することが読み取れる。 $C_{eq}/C_0$ が0.9を超えるということは、吸着率が10%未満ということになり、土対法で吸着率10%以下を忌避としていることと整合しているが、吸着率が90%を超える、つまり $C_{eq}/C_0$ が0.1未満の方が分配係数の振れ幅が大きい。 $C_{eq}/C_0$ が0.1未満の場合は最大10万倍、0.9を超える場合は最小1/100まで変動する。平衡濃度の微妙な違いにより分配係数がオーダーで変化する恐れがあることから、安定した分配係数を得るためには、 $C_{eq}/C_0$ が0.1~0.9の範囲以内に入る試験条件を設定しなければならないといえる。適正な液固比は、液固比を一定にして、初期濃度を変化させる予備実験を実施し、 $C_{eq}/C_0$ =0.5に最も近い初期濃度条件の分配係数を使用して、式(2)より求める。ここで、 $K_d$ ': 予備試験した結果、 $C_{eq}/C_0$ =0.5に最も近い初期濃度が100 mg/Lで、その時の暫

定分配係数 $K_d'$ が100だったと仮定する。暫定分配係数が100の場合、式(2)に $K_d'$ =100、 $C_{eq}/C_0$ =0.1または 0.9を代入する。この計算より、適正液固比は $C_{eq}/C_0$ が 0.1のとき11.1(下限値)、 $C_{eq}/C_0$ が 0.9のとき900

(上限値)となる。予備試験で得られた分配係数と適正液固比の関係を図(3)-2に示す。これより、適正 液固比11.1~900の範囲内で吸着試験の液固比を決定すればよい。



吸着試験は、吸着質や溶液条件毎に液固比変えた 5 水準の吸着試験を行い、 $C_{eq}/C_0 = 0.1 \sim 0.9$ 範囲内の 実験値を合格データとした。合格した全データをX軸:平衡濃度、Y軸:吸着量のグラフにプロットし、 線形近似した場合を Henry型、非線形近似した場合を Freundlich型の吸着等温式と判別した。グラフ化 した合格データをさらに、決定係数 $R^2$ が最も大きくなる実験値3点に絞り込み、吸着等温線の採用デー タとした。ここで、線形近似(Henry型)、非線形近似(Freundlich型)吸着等温式の理論式を式(3)およ び(4)に示す<sup>1)</sup>。式(3)の Henry型は、平衡濃度と吸着量が比例関係にあり、近似直線の傾きを分配係数と している。式(4)の Freundlich型は、実験式で、理論的に導かれた式ではないが実験値をうまく相関でき る式とされている。Freundlich型の吸着パラメータは、吸着定数 $K_F$  (mL/g) とnである。

 $S = K_d C_{eq} \cdots (3)$  $S = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n}} \cdots (4)$ 

以上の考え方を踏まえて、提案する吸着試験方法(天然バリア:真砂土の場合)を以下に示す。 ※ 予備試験からデータ整理までの詳細情報は、政策者向けサマリーにガイドラインを参照。

### ブランク試験

- a) 吸着試験で使用する容器に吸着質1 mg/L溶液50mLを入れ、ゆるやかな水平振とう(120 rpm、振とう幅4~5 cm)を24時間行った。吸着質毎にブランクテストを実施。
- b) 振とう後の溶液をICP-MSで測定し、吸着質が容器へ吸着または容器から溶出しないかを確認した。

### 予備試験

- a) ブランクテストで決定した材質の容器に、吸着質を溶解した初期濃度 10, 100, 1000 mg/L 溶液 300 mL と試料(炉乾燥させた 2 mm 以下の真砂土) 30 g を液固比が 10 になるように入れ、ゆるやかな 水平振とう(120 rpm、振とう幅 4~5 cm)を 24 時間行った。
- b ) 振とう後、懸濁液を毎分 3000 rpm 回転で 20 分間遠心分離機した後の上澄みを孔径 0.45 μm のメン ブレンフィルターを用いてろ過し、ろ液中の吸着質濃度を ICP-MS で測定した。
- c) 初期濃度3水準のうち、平衡濃度÷初期濃度(Ceq/Co)の計算結果が最も0.5に近い条件を選んだ。
- d) c) で選んだ初期濃度条件の分配係数(暫定 $K_d$ )を式(5)で算定した。

 $K_d = \frac{(c_0 - c_{eq})}{c_{eq}} \frac{v}{m}$ (5)

e)暫定K<sub>d</sub>'より、吸着試験で使用する最適液固比を式(2)で算定した。

#### 吸着試験

- a) 適正液固比の範囲内となる液固比を設定し、振とう容器(PP 製)に溶液と試料を入れた。
- b) ゆるやかな水平振とう(120 rpm、振とう幅 4~5 cm)を 24 時間行った。
- c) 振とう後、懸濁液を毎分 3000 rpm 回転で 20 分間遠心分離機した後の上澄みを孔径 0.45 μm のメン ブレンフィルターを用いてろ過し、ろ液中の吸着質濃度を ICP-MS で測定した。

## データの整理

- a) 吸着試験で得られた 5 水準の結果のうち、*C<sub>eq</sub>/C<sub>0</sub>*=0.1~0.9 範囲内の実験値(合格データ)を選んで、
   合格データを X 軸: 平衡濃度、Y 軸: 吸着量のグラフにプロットし、線形近似した場合を Henry 型、
   非線形近似した場合を Freundlich 型の吸着等温式と判別した。
- b)分配係数の導出グラフ化した合格データをさらに、決定係数R<sup>2</sup>が最も大きくなる実験値3点(採用 データ)に絞り込んだ。
- c) 吸着等温式の吸着結果および採用データから、式(3)または(4)により分配係数を算出した。

# <3>人工および天然バリアの多重バリア機能に関するシミュレーション評価

サブテーマ1で得られた埋立地外への汚染物質の漏出フラックス:mg/m<sup>2</sup>/day(漏出濃度:mg/L×漏出 流速:m/day)、ならびに本サブテーマの吸着試験方法によって得られた吸着パラメータを用いて、埋 立地外の天然バリアにおける汚染物質の移動抑制効果について、COMSOL ver5.6を用いた数値シミュレ ーションによって評価した。本サブテーマで設定した解析領域設定の考え方を図(3)-3に示す。また、 サブテーマ1で得られた漏出速度と漏出濃度の経時変化を図(3)-4、(3)-5それぞれに示す。漏出濃度 は、埋立廃棄物の風化の有無によって2ケースとした。

解析は、図(3)-3に示す解析領域とし、断面二次元解析を行った。クラックは幅0.5 mmを設定し、サ ブテーマ1から与えられた漏出速度と濃度を与えた。クラック直下(5 m深さ)の地下水面到達地点を評 価点として評価した。天然バリアの乾燥密度は1.4 Mg/m<sup>3</sup>、間隙率は0.4として計算した。



図(3)-3 サブテーマ3の天然バリア中の移動抑制に関する解析場



### 4. 結果及び考察

# <1>人工および天然バリアの吸着パラメータに関する文献調査

鉱物と土質分類	Kd	文献
ベントナイト, イライト	Co-60 (170, 145 L/kg), Cs-137 (510, 1100 L/kg)	Buckley et al.
ベントナイト, 曹長石, 黒雲母	Tc (47.2, 20.7±7.5, 70.5±7.5 cm <sup>3</sup> /g)	Ito and Kanno
海岸砂 (茨城県東海村)	Sr-86 (62 mL/g), Co-60 (75 mL/g), Cs-137 (314 mL/g)	Ohtsuka and Takebe
黒ボク土	Co-60 (580 mL/g), Sr-85 (52 mL/g), Am-241 (350 mL/g)	Tanaka <i>et al</i> .
粒状安山岩, 砂岩, 石灰岩	Sr-85 (1500, 7800, 1.3 cm <sup>3</sup> /g)	Akiba and Hashimoto
砂	Pb (2.7~27000 L/kg) , Cd (3.7~1500 L/kg)	IAEA Handbook他
半焼成ドロマイト	3価As ( $K_F$ = 21.8, $n$ = 1.7), 5価As ( $K_F$ = 32.4, $n$ = 5)	Naruse <i>et al</i> .
砂質土壤	6価Cr ( $K_F$ = 5.28, $n$ = 2)	Sakamoto et al.

(八両) (交米か2.3)

主(2)1

放射性物質の吸着に関する文献を調査したところ、JAEA-SDB(日本原子力研究開発機のデータベース)によると文献数は約670件、分配係数のデータ数は約46000件以上公開されていることが分かった(表(3)-1)。データ内には岩石、鉱物、粘土等の固相に対して58元素(Ni, Se, Zr, Nb, Tc, Pd, Sn, Sb, Cs, Sm, Pb, Bi, Po, Ra, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Ag, Ce, Co, Eu, Fe, Sr等)の放射性物質の分配係数データが取りまとめられている。また、重金属に関する文献調査においても鉱物ごとに各重金属等の分配係数や吸着選択性が記載されていた。重金属等に関する文献数は、鉱物に対する吸着能が高い鉛や安定セシウムが多く、吸着能が低い砒素や6価クロムは少ない傾向にあった。特に、海水条件での砒素および6価クロムの吸着試験結果は見つけることができなかった。

吸着パラメータを導出するために記載されている吸着試験方法(引用する吸着試験のガイドライン、 撹拌と固液分離の仕様、データ整理)や試験条件(初期濃度、イオン強度、反応時間)等は統一性がな く、同じ鉱物に対する有害物質の分配係数は出典元により大きく異なっていた。例えば、鉛の分配係数 を比較すると、天然バリア(砂)では2.7~27000 L/kg、人工バリア(ベントナイト)では0.001~62 m<sup>3</sup>/kg と記載されており、引用する文献により値が大きく異なる。このような状況では、どの文献値を吸着パ ラメータとして使用すればよいか分からず、データの引用に困る。したがって、次節では国内外の吸着 試験方法の主要テストガイドラインを比較して相違点をまとめ、データの信頼性が高い分配係数を導出 するための吸着試験方法について模索することにした。

### <2>吸着試験法と実験による吸着パラメータの取得

# ① ガイドラインの比較

①-1 各ガイドラインの考え方

項目	土対法	US EPA法	原子力学会法
対象試料	土地の土壌	あらゆる土壌	吸着剤等
最低試料量	5 g	1 g	数g
最低溶液量	0.5 L	無	10 mL
予備試験	無	有	無
液固比範囲	4~200 L/kg	適宜	1~1000 mL/g
最低吸着率	10 %	20 %	無
振とう時間	24時間	適宜	1時間~数か月
吸着等温式	Henry	Freundlich	Henry

表(	3	)-2	ガ	イ	ド	ラ	イ	ン	の相	違	点	ま	と	め	1
----	---	-----	---	---	---	---	---	---	----	---	---	---	---	---	---

環境省の土壤汚染対策法ガイドライン第3編(土対法)<sup>4)</sup>、米国環境保護庁の吸着/脱離バッチ平衡 (US EPA 法)<sup>5)</sup>、日本原子力学会の収着分配係数の測定方法(原子力学会法)<sup>6)</sup>を主要な吸着試験のテ ストガイドラインとして比較し、各ガイドラインの相違点について表(3)-2 に整理した。土対法や原子力 学会法では、対象試料が「自然由来等土壤構造物利用施設を設置する土地の土壌」や「放射性物質の吸 着剤等」と限定的だが、US EPA 法は、対象範囲が広く、「様々な環境下での土壌」と記載されている。 ガイドラインによって使用試料の指定が異なり、粒径:2mm~9.5mm以下、最低試料量:1~5g、試料 の経年劣化による物性値測定:pH、全有機炭素量、陽イオン交換容量等、試料の選定に幅がある。これ は、吸着パラメータ導出の目的や用途などが異なるためと考えられ、いずれも、試験結果のバラツキ等 を抑制する方向で議論された結果と推察される。

### ①-2 ブランクテストと予備試験

ブランクテストは、吸着試験の吸着質(吸着される物質)が容器内壁へ吸着すること、もしくは容器 から溶出しないことを確認するために行う。ブランクテストは、全ガイドラインにおいて必須項目とさ れており、原子力学会法では吸着剤によって使用容器の推奨素材も明記されている(天然バリア材:ポ リプロピレン、人工バリア材:ガラス、その他材料:プラスチック樹脂)。

予備試験は、適正な液固比の目安を得るために行う。予備試験は、US EPA法のみで規定されており、 液固比1,5,25となるように、溶液50 mL(一定量)に対して試料50,10,2gを使用する。吸着試験で の液固比は、予備試験から得られた平衡濃度に有意差がある範囲を判断して決定することとされている 。土対法や原子力学会法は、対象試料を想定した液固比が既に明示されており、予備試験は実施しない 。液固比が規定されている場合、試料の吸着性能が著しく高い又は低い時に平衡濃度に有意差がなくな る可能性がある。その場合には試験法の規定外での液固比や初期濃度等で評価する必要が生じると考え られるが、その場合の留意事項等については記載がない。吸着試験の液固比は、土対法が4~200 L/kg、原 子力学会法が1~1000 mL/g、US EPA法が予備試験により決定した範囲となっている。土対法とUS EPA法 では、信頼性のある分配係数を得るために最低吸着率が設定されている。ここで、信頼性の高い分配係 数とは、1点ではなく多点の試験結果で吸着パラメータを求めるため、相関性が高いデータ群により得ら れた分配係数という意味である。吸着率が0~10%の場合、測定誤差などの僅かな影響を受けやすく、吸 着質の平衡濃度に有意差が無くなるためである。土対法と原子力学会法では、吸着率に幅を持たせた実 験を行うことを考慮しているが、高吸着率または低吸着率試料の場合、指定された液固比の範囲内では 、平衡濃度が偏った結果になってしまう可能性が考えられる。そのため、試料の種類によっては吸着試 験の失敗が重なり、再試験の回数が増えてしまうことが懸念される。

# ①-3 実験操作

溶液中の吸着質が平衡濃度に達するまでの時間(吸着平衡時間)は、試料の種類や特性によって異な るため、振とう時間は吸着試験において重要である。土対法の場合、24時間で平衡濃度に達することを 前提とした固定値であり、US EPA法の場合、24時間の振とう時間が適切であるかを4、8,24,48時間振 とうによる予備試験から確認する。原子力学会法の振とう時間は、1時間~数か月と範囲が広く、一般に 国内では1~2週間、海外では28~35日で実施する例が多いと報告され、国際的にも統一性はない。US EPA 法は科学的であり、原子力学会法は長期的な吸着性能を評価しようとする傾向が伺える。

振とう後の固液分離方法は、遠心分離後に 0.2~0.45 μm のフィルターを使用したろ過を基本としている。土対法と原子力学会法では、環告 46 号付表 1. (5)<sup>7)</sup>に準じて遠心分離を行うが、USEPA 法では 0.2 μm よりも大きな粒子を取り除くことができれば遠心分離を実施しない。

# ①-4 データ整理(吸着等温線、分配係数の導出)

土対法と原子力学会法で導出する吸着等温式は、原点を通る線形近似のHenry(ヘンリー)型である。 X軸を平衡濃度、Y軸を吸着量とした場合の近似直線の傾きを分配係数としている。US EPA 法では、非 線形近似のFreundlich(フロイントリッヒ)型である。土対法では、平均分配係数(液固比データ3点と 原点を通る線形近似の傾き)の導出が指示されている。しかし、実験値が線形近似にならない場合は、 決定係数が 0.8 以上になるまで再試験を行うか、デフォルト値(文献値)を使用するか、実験者の判断 に委ねられている。液固比が規定され、初期濃度が想定される汚染濃度相当としてしまうと、得られる 分配係数が小さいか、大きい場合には繰り返し試験数が増加する可能性があると推察される。

このように日本国内外、国際的にも試験法に統一性があるとは言えなかった(独立行政法人 製品評価 技術基盤機構 平成23年3月調査報告書にも同様の報告あり<sup>8)</sup>)。

# ② 土対法およびUS EPA法に基づいた吸着試験結果

土対法、US EPA法の手順に従った場合、実験データは線形近似、プロットが縦に並ぶ、傾きがマイスの線形近似の3パターンに分かれた(図(3)-6,7)。土対法が対象とする吸着質は汚染物質であるため、Pb だけを対象とすれば線形近似になっており、信頼性の高い分配係数が得られたといえる。US EPA法でも Pbは指定された曲線近似になり、試験法の再現性を確認できた。





吸着質の吸着率は、式(6)より計算できる。ここで、q:吸着率(%)、 $C_0$ :初期濃度 (mg/L)、 $C_{eq}$ :平衡濃度 (mg/L) である。図(3)-6a、7aの平衡濃度が原点に近いプロット2点が吸着率99%以上となり、平衡濃度が低いほど吸着率が高くなることを意味している。土対法、US EPA法の双方で、吸着率90%以上のプロットが複数点ある場合、原点を通る線形近似のHenry型または曲線近似のFreundlich型吸着等温式が得られ、決定係数も $R^2 = 0.9$ 以上になった。吸着率が5~80%とバラツキが大きい場合、プロットが縦に並び、吸着等温線の判別が不可能であった。

$$q = \frac{(c_0 - c_{eq})}{c_0} \times 100 \cdots \cdots \cdots \cdots (6)$$

対象となる吸着質が試料から溶出し、その濃度が供与液の初期濃度よりも大きくなる場合、傾きがマ イナスの近似線となった。土対法で信頼性の高い分配係数が得られた吸着質は、Pb, Znであり、決定係 数が0.8未満であるが、採用し得る分配係数となったのが Cd, Cs, Cuであった。Fe, Co, Niはプロットが縦に並び、 As, Se, Srは負の値となった。US EPA法では、指定の非線 形近似(Freundlich型)の吸着等温線になったのはPbとZnの みである。Cs、Cu、Coは信頼性が低く、Cd, Fe, Seはプロ ットが縦に並び、As, Al, Srは負の値となった。対象物質が 法令上の汚染物質のみ、特にPbという場合には土対法、US EPA法も実験を繰り返し実施しなくても分配係数等の吸着 パラメータを得ることが可能であったが、対象物質がそれ 以外の場合には、液固比や初期濃度の設定等を改良する必 要性が感じられた。

以上の既存ガイドラインで求めた実験値を図(3)-1の理論 に基づいて、液固比が 100 mL/g の場合の試験結果をプロッ トすると図(3)-8 のようになり、Pb や Cr の*C<sub>eq</sub>/C*<sub>0</sub>は 0.1~0.9 の範囲外になった。図(3)-6a で示したように、吸着率が大き



く、*C<sub>eq</sub>/C*<sub>0</sub>が小さくても、線形等温線の決定係数が大きくなる場合もある。これは、原点を通る線形近似において、原点近くに実験結果がプロットされる事が要因の1つと考えられる。そのため、決定係数が大きくても、ややバラツキの多い実験データを下にしていることになる。一方、Crのように吸着率が著しく小さい吸着質や、海水や廃棄物溶出液などの吸着阻害物質が多い溶液条件で吸着率が小さくなる場合などでは、*C<sub>eq</sub>/C*<sub>0</sub>が1に近づき、信頼性のある実験結果とならない可能性が考えられる。したがって、予備試験を行って、対象となる吸着質と試料に適した初期濃度や液固比を求め、吸着試験を実施することが必要である。

### ③ 提案する吸着試験方法

# ③-1 使用試料と使用試薬

真砂土の粒径2mm以下としたのは、礫より小さい粒径の土質への吸着質の吸着を想定したためであ る。また、数gの試料に対して粒径2mm以上の粒子が入ると、吸着試験結果がバラつくと考えたため である。吸着質には、価数が異なる5種類 (Pb, Cd, As, Cr, Cs)を選んだ。吸着等温線や分配係数の 導出には、共存イオンが影響するため、イオン交換水および人工海水 (ニューマリンメリット、(相マ ツダ)を使用し、純水系および海水系の2系列で吸着試験した。土壌試料は組成成分のバラツキが大き いため、最低試料量を1gとした。最低溶液量は、定量下限値が低い測定機器を考慮して50mLとした。

### ③-2 ブランクテストおよび予備試験結果

ブランクテストより、本試験には重金属等を吸着または容器から溶出しないPP製容器を使用することにした。このブランクテストは、使用容器等の文献がある場合、除外しても構わない。鉛を吸着質とした予備試験では、 $C_{eq}/C_0 = 0.1 \sim 0.9$ に最も近い初期濃度条件を採用し、純水系、海水系の暫定 $K_d$ 'は、712( $C_0: 100 \text{ mg/L}$ )及び349 mL/g( $C_0: 1000 \text{ mg/L}$ )であった。どちらの系でも初期濃度10 mg/Lは、吸着質の総量が足りなく、吸着率が約100%となってしまったため、不採用データとした。適正液固比は、予備試験から得られた $K_d$ 'と式(2)によって求めた。式(7)及び(8)に、純水系の計算過程を示す。純水系の場合、式(2)に $K_d$ '=712、 $C_{eq}/C_0 = 0.1$ または0.9を代入し、V/m = 79(下限値)、6407(上限値)となった。海水系の場合は、 $V/m = 39 \sim 3139 \text{ mL/g}$ の範囲となった。この計算で得られた液固比が、個々の試料、吸着質、溶液条件に最も適した「最適液固比」である。他の吸着質についても、同様に最適液固比を求めた。

 $\frac{V}{m} = \frac{712 \times 0.1}{1 - 0.1} = 79 \ mL/g \ \cdots \ (7)$ 

 $\frac{V}{m} = \frac{712 \times 0.9}{1 - 0.9} = 6407 \ mL/g \cdots (8)$ 

# ③-3 本試験結果

				表(3)-3	鉛の本詞	代験結果				
溶液	初期 濃度 (mg/L)	適正 液固比 (mL/g)	液固比 V/m (mL/g)	平衡濃度 <i>C<sub>eq</sub></i> (mg/L)	吸着量 <i>S</i> (mg/kg)	$C_{eq}/C_0$	<b>C<sub>eq</sub>/C</b> 0 の判定	採用 の <b>3</b> 点	分配係数 <i>K<sub>d</sub></i> (mL/g)	決定係数 <i>R</i> <sup>2</sup>
			250	32.4	16256	0.33	0	~		
			225	29.5	15279	0.30	0	1		
純水	100	79~6407	200	28.6	13743	0.29	0	1	501	0.999
			175	5.8	16035	0.06	×			
			150	17.0	12065	0.17	0			
			150	217	113524	0.22	0			
			120	211	91530	0.22	0	1		
海水	1000	39~3139	100	206	76820	0.21	0	1	404	0.995
			50	107	43337	0.11	0	1		
			60	152	49298	0.16	0			

Pbの吸着試験結果を表(3)-3に示す。吸着試験の液固比は、適正液固比条件(純水:79~6407、 海水: 39~3139)を満たす150~250(純水系)、60~150 mL/g(海水系)とした。 $C_{eq}/C_0 = 0.1~0.9$ 範囲内の合格データをX軸:平衡濃度、Y軸:吸着量のグラフにプロットし、線形近似したのでHenry型の吸着等温式と 判別した。グラフ化した合格データをさらに、決定係数 $R^2$ が最も大きくなる実験値3点に絞り込み、吸着 等温線の採用データとした。式(3)から導出された分配係数 $K_d$ は501(純水系)、404 mL/g(海水系)と なり、どちらの溶液条件でも $R^2 = 0.99$ 以上であった。海水系は共存イオンによる吸着妨害が影響し、 $K_d$ が小さくなった。

元素	溶液	吸着等温式	液固比V/m (mL/g)	分配係数 $K_d$ (mL/g)	決定係数R <sup>2</sup>
Pb		Henry	200~250	501	0.999
Cd		Henry	100~200	747	0.997
As	純水	水 Henry 10~15 <b>8.9</b>		0.994	
Cr		Henry 2.5~10 <b>1.0</b>		0.992	
Cs		Henry	2~8	7.6	0.995
Pb		Henry	50~120	404	0.995
Cd		Henry	8.6~12	4.1	0.999
As	海水	Freundlich	2.5~15	$K_F = 20, n = 2.4$	0.987
Cr		(吸着しない)	2.5	0	-
Cs		Henry	7~20	29	0.999

表(3)-4 本試験結果まとめ(天然バリア)

純水溶媒、海水溶媒を用いた全ての吸着質の吸着試験結果を表(3)-4、図(3)-9~17 に示す。Pb 以外の決 定係数*R*<sup>2</sup>も0.9 以上であり、信頼性の高い分配係数等を導出することができた。本論で提案する吸着試 験法は、既存方法だと負の分配係数となるようなAs についても吸着パラメータを求める事が可能であ り、非線形近似のFreundlich型吸着等温式(図(3)-16)として導出された。本研究で提案する吸着試験法 は、最小限の試行回数で吸着パラメータの導出が可能である。



提案する吸着試験方法に従った人工バリア(ベントナイト)に対する重金属等の本試験結果は、表(3)-5の通りである。溶液条件が海水のみであるのは、ベントナイト層は遮断型最終処分場の施設構造物と天 然バリアに挟まれた位置に施工され、事故時には塩類を含んだ漏洩溶液が接触すると考えたためである。

		(3) 5 平平区 (3)			
元素	溶液	吸着等温式	液固比V/m (mL/g)	分配係数 $K_d$ (mL/g)	決定係数R <sup>2</sup>
Pb		Henry	300~12000	2259	0.999
Cd		Henry	12.5~17.5	3.7	0.999
As	海水	Henry	12.5~25	5.7	0.999
Cr		(吸着しない)	12.5~40	0	-
Cs		Henry	40~100	16	0.996

表(3)-5 本試験結果まとめ(人工バリア)

# ③-4 クロスチェック

信頼性の高い吸着等温線や分配係数等を導 出するためには、視覚的に理解しやすいフロー チャートが重要と思われる。外部2機関に図 (3)-18 に示すフローチャートを用いた吸着試 験を委託し、併せて3機関で純水系のPb,Cd, As, Cr, Cs 吸着試験をクロスチェックした(表 (3)-6)。吸着試験法の既存ガイドラインにした がった場合、1回の吸着試験操作で0~1つの 吸着質に対する分配係数しか得られなかった。 フローチャートに従った場合、吸着試験を初め て行う実験者でも、1回の試験で5つ中4つの 信頼性のある吸着等温線および分配係数を得 ることができた。Pb, Cd では、適正液固比が 79~6407、93~7516 mL/g に対して、吸着試験 では 200~500、100~500 mL/g と液固比を低め に設定したため、5水準のうち低液固比側の実 験値が $0.9 < C_{eq}/C_0$ (不合格データ)となって しまった。このように、吸着率が非常に大きい 場合、適正液固比の下限または上限値に余裕を みて試験すべきといえ、本クロスチェックにお いても、もう少し大きな液固比で実験を行うべ



図(3)-18 提案する吸着試験方法のフローチャート

きであった。適正液固比は、予備試験で求めた暫定*K<sub>d</sub>*を参考にしているため、吸着試験での最低液固比 は、適正液固比の下限値に対して2倍以上に設定する方が失敗は少ないと考えられる。本研究で作成し た吸着試験法は、実験者を問わずに再現性が高く、吸着パラメーター(吸着等温式や分配係数)を容易 に導出できることが確認された。また、最大2回の吸着試験で、確実に分配係数を得られた。

表(3)-6 3機関のクロスチェック結果:純水系の重金属等(\* Cea/Co基準合格3点未満)

	適正	液固	l比V/m (m	L/g)	分配	係数K <sub>d</sub> (m	L/g)		決定係数	
元素	液固比 (mL/g)	NIES	機関A	機関B	NIES	機関A	機関B	NIES	機関A	機関B
Pb	79~6407	200~250	250~500	500	501	577*	540*	0.999	0.769	-
Cd	93~7516	100~200	200~500	200~500	747	368	355	0.997	0.936	0.919
As	1~89	10~15	10~25	10~25	8.9	5.2	4.9	0.994	0.997	0.997
Cr	0.3~28	2.5~10	2~10	2.5~10	1.0	吸着 せず	吸着 せず	0.992	-	-
Cs	0.5~40	2~8	3.3~10	2~25	7.6	7.7	6.0	0.995	0.950	0.996

### ③-5 吸着試験結果に影響する因子

吸着試験には、適切な初期濃度および液固比の 設定が重要だと分かったが、分配係数には塩濃度 (電気伝導率)も大きく関係する。図(3)-19は、 真砂土に対する放射性セシウムCs-137の分配係 数について、廃棄物溶出液を使用して電気伝導率 を2000 mS/mずつ変化させ、吸着試験したもので ある。電気伝導率が大きいと溶液中の共存イオン 量が多く、これらのイオンがCs-137吸着に対する 妨害イオンとして働く。海水の電気伝導度は、約 4500 mS/mとして知られており、真砂土に対する Cs-137の吸着では分配係数が約1/6まで低下して



図(3)-19 電気伝導度とセシウム-137の分配係数

しまう。電気伝導度を踏まえず(純水系のみで評価)有害物質の漏洩パターンをシミュレーションする と、想定より有害物質を吸着しないことになり、危険側の予測をしてしまう。よって、シミュレーショ ンモデルのデータセット構築の際は、電気伝導度の条件も重要である。

# <3>人工および天然バリアの多重バリア機能に関するシミュレーション評価

埋立廃棄物の風化なしケースについて、二次元断面浸透場における50年経過後の濃度コンタ計算結果 を図(3)-20、(3)-21に示す。天然バリアの分配係数は、海水溶媒を用いた実験結果(表)を採用し、Pb に対して404、Crに対しては0 mL/gを与えた。Crの場合、結果的に吸着しないことから、移流分散によ ってのみ浸透することになる。評価点でのPbとCrの濃度をぞれぞれ図(3)-22、図(3)-23に示す。Pbは分 配係数404 mL/gによって十分にバリア機能が発揮されることが確認できる。一方で、Crの場合には吸着 せずにバリア層を浸透するのでクラックの漏出地点濃度に等しくなり、Crについては自然地盤をバリア 層として機能させることは難しいことがわかる。よって、Crについては、埋立廃棄物の溶出抑制を図る ことが必要といえる。

なお、天然バリアでは移動抑制を期待できない場合、人工バリアとしてベントナイト層等を設置する ことも考えられる。ただし、ベントナイト層のPbに対する分配係数が198,138 mL/gという極めて大きな 値に対して、Crに対する分配係数はゼロであり、ベントナイト層でのCr吸着能には期待することができ ない。結果として、ベントナイト層は遮水バリアとしてのみ機能するが、遮断型埋立地に浸入した雨水 が系外に排出されなくなるため、埋立区画内の廃棄物が水没し、高濃度浸出水が滞留することになる。 この高濃度浸出水を処理する設備が遮断型処分場にはないため、遮水としての人工バリア層を設置する のであれば、底部ではなく上部に設置、もしくは、底部と上部に同時に設置する方が良いといえる。



図(3)-22 評価点におけるPb濃度の経時変化

図(3)-23 評価点におけるCr濃度の経時変化

# 5. 研究目標の達成状況

文献調査により、吸着パラメータは出典元によって、初期濃度や液固比等の試験条件が異なっている ことを確認できた。例えば、同じ鉱物に対する鉛の分配係数は、天然バリアでは2.7~27000 L/kg、人工バ リアでは0.001~62 m/kgであり、引用する文献により値が大きく異なっていた。また、国内外の吸着試験 方法の主要テストガイドラインも相違点(試料選択のガイダンスからデータ整理方法まで)があること を確認し、信頼性の高い分配係数を導出するための吸着試験方法について模索した。本サブテーマでは "失敗しにくいバッチ吸着試験法"を提案し、吸着試験の失敗原因と改善方法(適正な初期濃度および液 固比等)を明確にすることができた。クロスチェックからも、分配係数の決定係数が0.9以上となってい ることから吸着試験の再現性を確認できた。遮断型最終処分場の人工および天然バリアにおける数値埋 立工学モデルに必要な重金属(鉛、カドミウム、砒素、クロム、セシウム)の分配係数を実験的に導出 し、数値解析によって事故時シナリオを想定した漏洩パターンを明確にできた。また、得られたパラメ ータを使用して、施設外の天然バリア機能について物質移動評価を行い、Pbに対しては十分なバリア性 能(分配係数404 mL/g)を発揮するが、Crに対しては自然地盤は天然バリアとして機能しないことが計 算された。提案する吸着試験法にしたがえば吸着試験の繰り返し負荷を軽減できるため、本サブテーマ では埋立工学モデルに必要な吸着パラメータの提供だけでなく、国内の吸着試験方法の基準づくりに貢 献できる成果を明らかにすることまで研究を遂行できた。

### 6. 引用文献

- 1) 安部郁夫: 吸着の化学, オレオサイエンス, 第2巻, 第5号, pp.275~281, 2002.
- 2) 日本原子力研究開発機構: JAEA-SDB System (https://migrationdb.jaea.go.jp/sdb\_j2/sdb\_pre\_j.html).
- 3) JANUS:諸外国における浅地中処分施設設計及び水銀を中心とした分配係数に関する情報収集業

務結果報告書,国立環境研究所,pp. 32~48, 2018.

- 環境省 水・大気局 土壌環境課:土壌汚染対策法ガイドライン第3編:汚染土壌の処理業に関する ガイドライン(改訂第4版),環境省,pp. 283~291, 2019.
- 5) United States Environmental Protection Agency: Fate, Transport and Transformation Test Guidelines OPPTS 835.1230 Adsorption/Desorption (Batch Equilibrium), US EPA, pp. 53, 2008.
- 6) 日本原子力学会標準: 収着分配係数の測定方法-浅地中処分のバリア材を対象としたバッチ法の基本手順: 2002, 日本原子力学会, pp. 1~45, 2002.
- 7) 環境省:土壌の汚染に係る環境基準について (https://www.env.go.jp/hourei/01/000057.html).
- 8) 株式会社住化分析センター:各種試験のテストガイドライン英語文章の内容の比較, 独立行政法 人製品評価技術基盤機構, pp.96, 2011.

# III. 研究成果の発表状況の詳細

(1) 誌上発表

<査読付き論文>

# 【サブテーマ1】

1) Sato M., Ishigaki T., Endo K., Yamada M. (2020) Emission Control of Mercury from Stabilized and Solidified Products under Monofill Conditions. Global Environmental Research, 24 (1), 3-10

2) Inoue D., Yang J., Takaoka M., Sei K., Ishigaki T. (2020) DNA-based Evaluation of Biological Mercury Methylation Potential in Waste Landfill. Global Environmental Research, 24 (1), 19-25

3) Ishimori H., Hasegawa R., Endo K., Sakanakura H., Ishigaki T. (2020) Numerical Simulations of Leaching and Volatilization Behaviors from Stabilized and Solidified Mercury Metal Waste in Landfill. Global Environmental Research, 24 (1), 11-18

4) Ishimori H., Suzuki T., Sakanakura H., Ishigaki T. (2020) Establishing soil adsorption testing methods for gaseous mercury and evaluating the distribution coefficients of silica sand, decomposed granite soil, mordenite, and calcium bentonite. Soils and Foundations, 60, 496-504

5) Ishimori H., Hasegawa R., Ishigaki T. (2021) Long-term Leaching and Volatilization Behavior of Stabilized and Solidified Mercury Metal Waste. Journal of Material Cycles and Waste Management, 23, 741-754

# 【サブテーマ2】

1) Tojo Y., Ikeda T., Matsuo T., Matsuto T. (2020) The effect of inside circumstance of the hazardous waste landfill on the leaching behavior of harmful heavy metals, International Journal of GEOMATE, 18 (66), 129-134 (IF:0.27)

# 【サブテーマ3】

 三浦拓也、遠藤和人、山田正人、バッチ吸着試験における失敗しない土壌の分配係数の導出方法に 関する一考察、地盤工学会誌(査読中).

# < 査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

# <その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表(学会等)

# 【サブテーマ1】

1) 北村洋樹, 尾形有香, 永元加奈美, 石垣智基, 山田正人 (2018) 酸性条件下における廃金属水銀の安 定化・固型化物からの水銀溶出挙動. 第 29 回廃棄物資源循環学会研究発表会, 29, 491-492.

2) Hiroki Kitamura, Noppharit Sutthasil, Masato Ueshima, Seungki Back, Hirofumi Sakanakura, Tomonori Ishigaki, Masato Yamada (2019) Preliminary study on mineralogical immobilization of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash, Proceedings of the 5th 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management, Bangkok, Thailand.

3) Hiroki Kitamura, Noppharit Sutthasil, Masato Ueshima, Seungki Back, Hirofumi Sakanakura, Tomonori Ishigaki, Masato Yamada (2019) Effect of synthesized and neoformed ettringite on immobilization of toxic metals in municipal solid waste incineration fly ash, Proceedings of the 2019 Spring Conferences of Symposium / Special Session / the 23rd Korea-Japan Joint International Session of Korea Society of Waste Management, 298-299, Jeju, Korea. 4) 北村洋樹,石垣智基,山田正人 (2019) 最終処分場における生物学的鉱物化に関与する尿素加水分解 細菌の評価,第30回廃棄物資源循環学会研究発表会,30,451-452.

5) Hiroki Kitamura, Masato Ueshima, Seungki Back, Noppharit Sutthasil, Hirofumi Sakanakura, Tomonori Ishigaki, Masato Yamada (2019) The impact of diatomite on immobilization of lead in municipal solid waste incineration fly ash, Proceedings of the 5th International Conference on Final Sinks, 2 pages, Vienna, Austria.
6) 北村洋樹,石垣智基,山田正人 (2020) 最終処分場から分離した尿素加水分解細菌による生物学的鉱物化能力の評価,第41回全国都市清掃研究・事例発表会, 292-294.

7) Hiroki Kitamura, Tomonori Ishigaki, Masato Yamada (2020) Biomineralization ability of ureolytic bacteria obtained from waste landfills, Proceedings of the 6th 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management, Tsukuba, Japan.

8) 石森洋行,石垣智基,肴倉宏史,新井裕之,遠藤和人,山田正人 (2020) 遮断型処分場の長期的な環境 安全性評価に向けた特別管理廃棄物の溶出挙動の把握.第31回廃棄物資源循環学会研究発表会,31, 383-384

9) 北村洋樹,井上豪,成岡朋弘,立野雄也,石垣智基,長森正尚,山田正人 (2020) 産業廃棄物最終処分 場におけるボーリング掘削コア試料の鉱物組成の違いが重金属溶出性に与える影響の検討. 第31 回廃 棄物資源循環学会研究発表会,379-380

10) 北村洋樹,石垣智基,山田正人 (2021) 最終処分場から分離した尿素加水分解細菌が生成する炭酸 カルシウムが有害金属不溶化に与える影響の評価.第42回全国都市清掃研究・事例発表会,263-265
11) 北村洋樹,石垣智基,石森洋行,山田正人 (2021) 最終処分場から分離した尿素加水分解細菌の液体 培養による鉛の不溶化.令和2年度 廃棄物資源循環学会関東支部研究発表会

12) 石森洋行,石垣智基,永元加奈美,山田一夫,山田正人 (2021) セメント系またはマグネシウム系固 化材を用いた特別管理産業廃棄物の溶出低減効果について.第42回全国都市清掃研究・事例発表会, 42,275-277

# 【サブテーマ2】

 (1) 横井理南,東條安匡,松尾孝之,松藤敏彦,黄仁姫 (2020) 遮断型処分場に処分される耐火材からの 六価クロムの長期溶出特性とその抑制対策,第 31 回廃棄物学会研究発表会,同予稿集,pp.389-390
 (2) Tojo Y., Ikeda T., Matsuo T., Matsuto T. (2019) The effect of inside circumstance of the hazardous waste landfill on the leaching behavior of harmful heavy metals, 5th Int. Conf. on Science, Engineering & Environment, Bangkok, Thailand.

3)吉川倫太郎,東條安匡,松藤敏彦,松尾孝之,山田正人(2019)遮断型最終処分場の稼働状況と搬入物の実態調査,第27回衛生工学シンポジウム

4)横井理南,東條安匡(2019)遮断型処分場にされる耐火材からの6価クロムの長期溶出特性とその抑制 対策,廃棄物資源循環学会北海道支部ポスター発表会

5)吉川倫太郎,東條安匡,松藤敏彦,松尾孝之(2019)遮断型最終処分場の稼働状況と搬入物実態調査, 廃棄物資源循環学会北海道支部ポスター発表会

6)吉川倫太郎,東條安匡,松尾孝之,松藤敏彦,山田正人(2019)遮断型最終処分場の稼働状況と搬入物の実態調査,第30回廃棄物学会研究発表会

7)池田泰良,東條安匡,松尾孝之,松藤敏彦,山田正人(2019)遮断型処分場内部の環境条件が有害重金属の溶出挙動に与える影響,第30回廃棄物学会研究発表会

8) Kikkawa R., Tojo Y., Matsuto T., Matsuo T. (2019) Study on operation and disposed wastes in hazardous waste landfill, The 2019 Spring Conference of the Korea Society of Waste Management, Jeju, Korea.

# 【サブテーマ3】

1) 三浦拓也、遠藤和人、山田正人(2021)土壌のバッチ吸着試験における失敗しない分配係数の導出方 法に関する一考察,第14回環境地盤工学シンポジウム 2) 三浦拓也、新井裕之、遠藤和人 (2020) 分子構造の異なる第四級アンモニウム塩を使用した福島県 内土壌からの Cs137 抽出挙動,第9回環境放射能除染研究発表会

# (3) 「国民との科学・技術対話」の実施

【サブテーマ1~3共通】

1) 平成 30 年度 廃棄物資源循環学会セミナー「有害重金属廃棄物の長期管理・処分に関するセミナー」(主催:環境研究総合推進費 3-1701、3-1802、廃棄物資源循環学会、2019 年年 3 月 18 日、京都大学東京オフィス 10 階)にて講演

2) 令和3年度国立環境研究所夏の大公開、一般公開セミナー「最終処分場研究の最前線」(主催:国 立環境研究所、2021年7月17日、Youtube国立環境研究所チャンネル)にて講演

# (4) マスコミ等への公表・報道等>

特に記載すべき事項はない。

# (5) 本研究費の研究成果による受賞

(優秀ポスター賞、The 2019 Spring Conferences of Symposium / Special Session / the 23<sup>rd</sup> Korea-Japan Joint International Session of Korea Society of Waste Management (北村洋樹)
 (2) 優秀ポスター賞、第 30 回廃棄物資源循環学会研究発表会(北村洋樹)

# IV. 英文 Abstract

# Evaluation on Long-Term Environmental Safety of Storage and Disposal Sites for Hazardous Wastes

Principal Investigator: Masato Yamada

Institution: National Institute for Environmental Studies, 16-2, Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506, Japan Cooperated by: Hokkaido University

# [Abstract]

Key Words: Specially controlled type landfills, isolation-type landfills, Safety assessment, Computational landfill engineering, Heavy metals, Multiple safeguard principle

Long-term environmental safety of the waste containing hazardous materials was investigated by evaluating the effectiveness of various disposal and shielding methods used in landfills. At isolation-type landfill sites in Japan, we investigated the condition of the specially controlled wastes, which is a domestic official name of hazardous waste, delivered to the site. Sludge, soot, and slag were the major waste items landfilled in current. Specifically, there was CRT (cathode ray tube) glass scrap containing lead, furnace refractory ceramics containing chromium, and electric furnace dust containing cadmium and lead. The leaching characteristics of heavy metals by weathering and the alteration and solubilization characteristics of the above-mentioned wastes in response to biological activities were also revealed. The reinforced concrete structure of the isolation-type landfills shall be deteriorated by the effects of reinforcement corrosion and carbonation when exposed to landfill gas containing carbon dioxide. It suggests that the waste delivering into the isolation-type landfill must be controlled by the organic content unless it is equipped with the lining materials. The cracking width of the landfill was estimated to be 0.5 mm in an earthquake event equivalent to Level 1 or 2 earthquake motion, which is defined by the Japan Society of Civil Engineering. A numerical landfill model was developed for an isolationtype landfill that used reinforced concrete structures, and concentrations and fluxes of heavy metals leaking from the site were calculated. Even in the severe assumption with the structural deterioration and earthquake, the lead as a representative of the adsorbable substance would not reach the aquifer. Only when in the case with inundation, lead apparently pollute the groundwater. In contrast, Chromium would be a potential pollutant of groundwater due to its low adorability. The artificial barrier beneath the isolated-type landfills has been proved to attenuate the mobilization of the pollutants. To verify the function of artificial barriers, distribution coefficients of barrier materials were investigated. Also, the standard method to evaluate the distribution coefficient was developed to obtain the scientifically validatable parameters.