

# 管理型最終処分場の安定化における半金属の溶出特性

田中宏和・中村大充・香村一夫\*1

Characteristics of Metalloids Dissolution in the Stabilization of Controlled Landfills

Hirokazu TANAKA, Masamitsu NAKAMURA, Kazuo KAMURA\*1

管理型最終処分場の浸出水中に含まれる B、As および Sb 濃度の経年変化を評価し、溶出特性とメカニズムを考察した。これらの元素は経時的に連続した濃度変化を示した。埋立終了後の埋立廃棄物層内は嫌気状態になるため、多くの金属類が難溶性の硫化物を形成するといわれているが、B は指数関数的な濃度減少を示し、As と Sb は埋立開始から約 20 年後までは濃度減少し、それ以降は濃度増加した。これらの元素は重金属に比べて嫌気状態で硫化物を形成しにくく、水溶性の化合物形態となって溶出しやすいことが連続的な溶出挙動を示した原因であると推察された。As と Sb は同属元素であるため溶出特性が特に類似しており、埋立開始から 20 年経過以降にみられた濃度増加は、硫化物が酸化して溶出している可能性が示唆された。

## 1. はじめに

管理型最終処分場の安定化において、浸透水による埋立廃棄物層からの水溶性物質の洗い出し作用は重要なメカニズムの一つである<sup>1)</sup>。NaCl 等の塩類は管理型最終処分場の浸出水中に多量に含まれるが<sup>2,3)</sup>、有機物に比べると有害性や環境汚染性が低いため、研究対象にされにくい。また、金属類についても硫化物や炭酸塩は一般的に溶解度が低く、埋立廃棄物層から溶出しにくいいため、浸出水中に高濃度で含まれることは少ない。しかし、微量でも人体や生物に悪影響を及ぼす塩類や金属類がある。将来における埋立地の安全を担保するには、これら有害性の高い元素の長期的な溶出特性を把握することが重要である。

過去の研究においては、水銀やカドミウムについて実験槽や理論的な計算を用いた詳細な検討がされている<sup>4-7)</sup>。しかし、実際の処分場を対象とした研究事例は少ない<sup>8)</sup>。本研究では有害といわれる元素の中でも、半金属に焦点をあて、長期的な浸出水濃度のモニタリング結果から、溶出特性とメカニズムを考察する。

## 2. 処分場情報と調査方法

### 2.1 研究対象施設の概況

研究対象とした管理型最終処分場は掘り込み式で、埋立時期の異なる埋立地が 6 区画ある。それぞれの埋立区画は隣接しているが、造成された時期が異なり、遮水シートで完全に区分されている。埋立区画の緒元および埋立時期を表 1 に、埋立廃棄物の種類別重量組成を図 1 に示した。搬入廃棄物は古い区画から順に埋め立てており、区画の切り替え時に埋立物の種類や組成が急変することはない<sup>2,3,9)</sup>。

この処分場では、区画の遮水シート内部に降水を貯留し、その中に廃棄物を片押し工法で埋め立てている。投入された廃棄物は水中に浸漬し、衛生上の問題がないことから中間覆土の施工はしていない。保有水は埋立終了後も高水位で管理されており<sup>2,3)</sup>、埋立廃棄物層の大部分が含水飽和状態となっている。

表 1 埋立区画の緒元と埋立時期<sup>2,3,9)</sup>

埋立区画	容積(m <sup>3</sup> )	深さ(m)	埋立開始	埋立終了
第1区画	9,730	3.5	1982年12月	1988年3月
第2区画	13,275	6.0	1988年3月	1990年9月
第3区画	31,950	6.0	1990年9月	1995年5月
第4区画	31,950	6.0	1995年6月	2000年12月
第5区画	52,650	6.0	2001年1月	2009年5月
第6区画	52,650	6.0	2008年3月	—

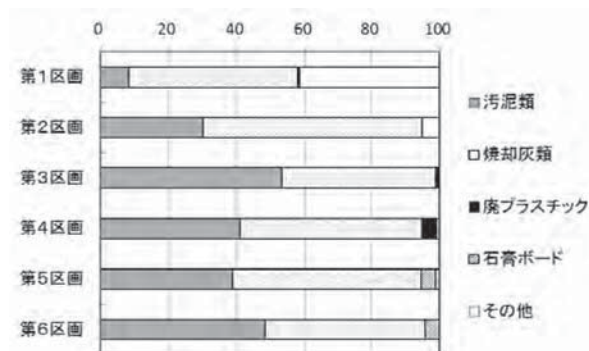


図 1 埋立廃棄物の種類別重量組成<sup>2,3,9)</sup>

### 2.2 浸出水試料の採取方法

浸出水試料には埋立区画の底部に敷設された集水設備から水処理施設に導水されたものを用いた。導水管は各埋立区画から個別に敷設されているため、異なる区画の浸出水が接触することがなく採取できる。本稿では 2005 年 4 月～2010 年 7 月の計 22 回に実施したモニタリングデータを用いて評価した。以下、浸出水試料名として No. の後に埋立区画番号を付して表記する。

### 2.3 評価項目と分析方法

評価項目は水素イオン濃度 (pH)、酸化還元電位 (ORP)、ホウ素 (B)、ヒ素 (As) およびアンチモン (Sb) とした。

\*1 早稲田大学

pHはガラス電極法(株式会社 堀場製作所 F-23)で、ORPは銀/塩化銀電極法(電気化学計器株式会社 東亜ディーケーケー株式会社 PHL-20)で分析した。B、As および Sb の分析については、2009年4月以前はBはICP発光分光分析法(株式会社 パーキンエルマー ジャパン Optima3000XL)を、As と Sb は水素化物発生 ICP 発光分光分析法(Optima3000XL に日本ジャーレラッシュ株式会社、現:サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社 HYD-1 を付加)を用い、それ以降は全て ICP 質量分析法(株式会社 パーキンエルマー ジャパン ELAN DRC-e)を用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 pHとORPの経時変化

埋立開始からの経過時間を横軸にとり、pHの経時変化を図2(埋立途中 n=27, 埋立終了後 n=93)に示した。埋立途中と埋立終了後のデータをそれぞれ別に線形近似し、近似直線と決定係数を併記した。

全ての浸出水のpHは6.2~9.9の範囲内であった。埋立開始から約10年後までに相当する第5区画と第6区画においては、pHは時間経過に伴い低下した。しかし、その後の第4区画のpHは連続性がなく、第5区画よりも高値を示した。埋立開始10年後から30年後までの第1区画から第4区画におけるpHは時間経過とともに低下した。

埋立開始からの経過時間と浸出水のORPの関係を図3(n=115)に示し、3次の多項式近似曲線を併記した。浸出水別に比較すると、No.4とNo.5が低く、No.1が最も高値を示した。No.5とNo.6のデータはばらつきが大きい。全体的には時間経過に伴い低下傾向を示し、近似曲線では約7年後(第5区画)において最低となった。その後のORPは上昇傾向を示し、埋め立てから約23年後以降(第1区画)は0 mV程度の高値を示した。ORPが低い期間は、埋立層内の雰囲気は嫌気・還元状態にあることを示し、このような状態では多くの金属類が難溶性の硫化物を形成しやすい<sup>10,11)</sup>。

#### 3.2 Bの溶出挙動

埋立開始からの経過時間と浸出水中のB濃度との関係を埋立途中(a)と埋立終了後(b)に分けて図4に示した(a: n=27, b: n=93)。埋立途中(a)においては指数関数的に濃度が増加し、炭酸系イオンやマグネシウムイオンの濃度変化に類似していた<sup>3)</sup>。Bは高いpHよりも低いpHの方が廃棄物固相から溶出しやすい特性があることが分かっている<sup>12)</sup>。すなわち、埋立途中の濃度増加は区画内に投入される埋立廃棄物量の増加と、pH低下(図2)に伴う溶出性向上による相乗効果が強く影響していることが考えられる。

埋立終了後においては指数関数的に濃度減少し、塩化物イオン等の易溶出性イオンの濃度変化に類似していた<sup>3)</sup>。Bは酸素との親和性が高く、中性付近の水中においてはB(OH)<sub>3</sub>が主な形態であり、[B(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>も少量存在する<sup>13)</sup>。B(OH)<sub>3</sub>は未解離の状態でも水溶性で、溶解度は5.7 g cm<sup>-3</sup>(25℃)である。従って、埋立終了後において連続的に濃度が減少した原因の一つは、Bが難溶性の硫化物を形成しにくく、B(OH)<sub>3</sub>の水に溶解しやすい特性が作用していると考えられた。

#### 3.3 AsとSbの溶出挙動

AsとSbについて、埋立開始からの経過時間と浸出水中

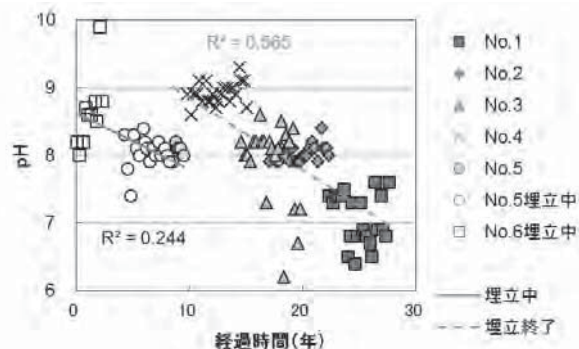


図2 pHの経時変化<sup>2,3)</sup>

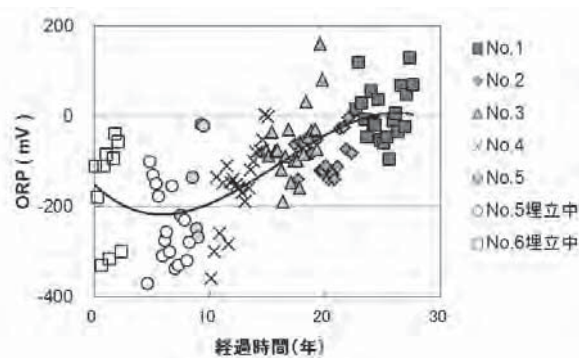


図3 ORPの経時変化<sup>2,3,9)</sup>

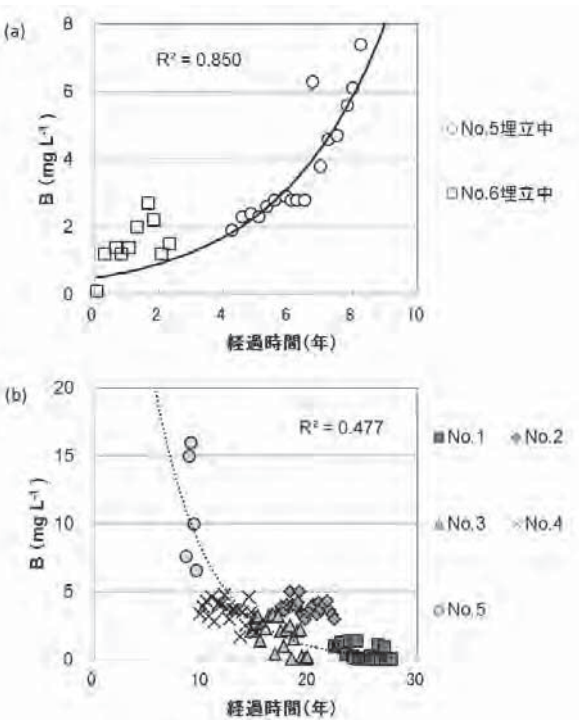


図4 浸出水のB濃度の経時変化<sup>14)</sup>

の濃度との関係をそれぞれ図 5 (a : n=25, b : n=68) と図 6 (a : n=27, b : n=68) に示した。両元素とも埋立途中 (a) においては濃度の増加傾向がみられた。これは、新たな埋め立てにより増加する区画内廃棄物からの溶出量が増えることが主な要因と考えられた。

埋立終了後 (b) においては As と Sb は共に、No.2~4 では時間経過に伴い濃度が減少するが、No.1 は転じて濃度増加し、特徴的な濃度変化挙動が確認された。As と Sb が類似した溶出挙動を示したことは、これらの元素が同族元素 (第 15 族) であるためと考えられる。

As は好气的条件下では電離しやすい 5 価の  $H_3AsO_4$  の形態をとりやすく、嫌气的条件下では微生物呼吸により、解離しにくい 3 価の  $H_3AsO_3$  に還元される<sup>15,16)</sup>。また、 $H_3AsO_4$  は土壌中では吸着性が強く、鉄やアルミニウムの酸化物粒子に吸着して固定されているが、 $H_3AsO_3$  は吸着性が低いため<sup>17)</sup>、水への溶出性が高い。

Sb については、水域に存在する主な成分は  $Sb(OH)_5$  か  $Sb(OH)_6^-$  であるが、嫌气的条件下においては 3 価の  $Sb(OH)_3$  や  $Sb(OH)_4^-$  が主となる<sup>18)</sup>。一般的には土壌に吸着しやすい元素といわれるが、高い pH か低い pH となると土壌からの洗脱が早いことが分かっている<sup>18)</sup>。

上述した特徴から、第 4 区画の層内状態は嫌気性であるため (図 3)、As と Sb はそれぞれ 3 価の  $H_3AsO_3$  と  $Sb(OH)_3$  が主な存在形態であると考えられる。As に関しては、第 2~4 区画では時間経過とともに埋立物固相から  $H_3AsO_3$  の溶脱が進行するため、次第に層内残存量が減少する。また、層内状態が次第に嫌気性から好気性に変化することで、 $H_3AsO_4$  の形態が相対的に増加し、溶出性が低下することも濃度減少の原因と推察される。また、Sb については層内状態の好酸化に伴い  $Sb(OH)_3$  から  $Sb(OH)_5$  に形態変化しながら溶出すると考えられるが、次第に層内残存量が減少することと、pH が中性化することで (図 2)、溶出性が低下する効果<sup>18)</sup>が働いていると考えられる。

なお、第 1 区画において浸出水濃度が増加した原因の一つとしては、埋立層内が嫌気性状態となっていた期間に難溶性の硫化物を形成していた As と Sb が、層内状態の好酸化に伴い硫酸塩に酸化されて溶出しやすくなることが影響している可能性がある。すなわち、上述した埋立層内含有量の減少と形態変化に伴う濃度低下メカニズムよりも、生成された硫酸塩の溶出作用が優先的となっていることが推察された。

#### 4. まとめ

管理型最終処分場の安定化においては、有機物の生物分解に酸素が消費されることから、埋立層内状態が嫌気化する。その結果、多くの金属類が難溶性の硫化物を形成し、浸透水に溶解しにくくなるといわれている<sup>10,11)</sup>。しかし、本研究で着目した半金属である B、As および Sb の浸出水中の濃度は、時間経過とともに長期的に連続的な変化挙動を示した。このことは、埋立層内が嫌気状態になる期間においても、半金属は重金属に比べて硫化物を形成しにくく、水溶性の化合物として溶出する特性を有することが原因であると推察された。また、As と Sb の一部は重金属と同様に難溶性硫化物を形成するが、安定化の進行により層内状態が好酸化するに伴い、硫酸塩に酸化されて溶出する可能性が示唆された。さらに、同族元素である As と Sb の溶出特性は類似していることが確認された。

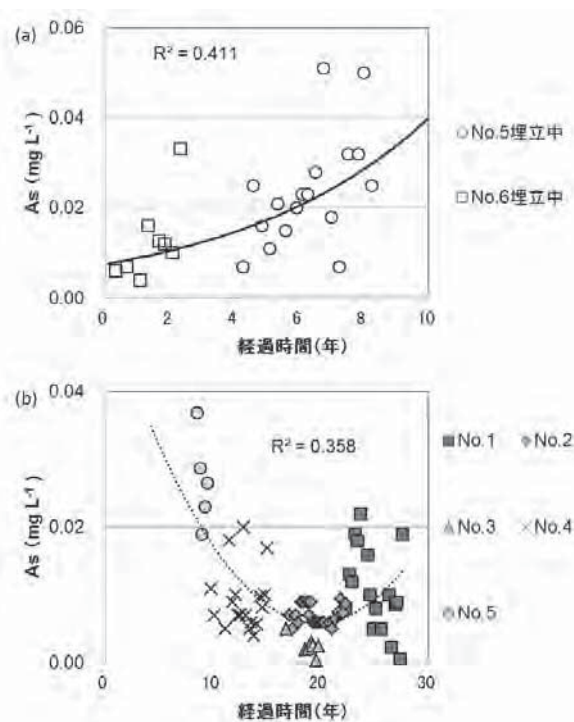


図 5 浸出水の As 濃度の経時変化<sup>14)</sup>

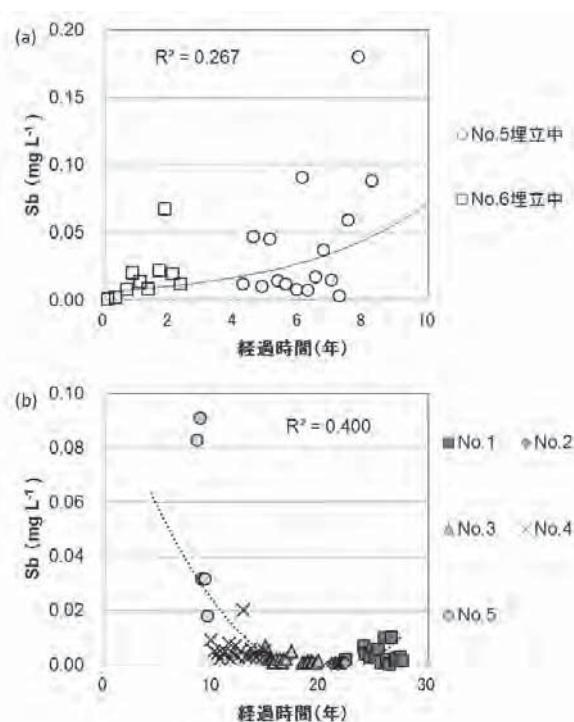


図 6 浸出水の Sb 濃度の経時変化<sup>14)</sup>

#### 謝辞

本研究は、特別電源所在県科学技術振興事業「跡地利用された最終処分場における安定化に関する研究」の一部である。調査に御協力いただきました関係者の方々に感謝します。

## 参考文献

- 1) 朝倉宏: 廃棄物埋立地の透水性と安定化, 国立環境研究所循環型社会・廃棄物研究センターオンラインマガジン循環・廃棄物のけんきゅう 2008年6月30日号, <http://www-cycle.nies.go.jp/magazine/kenkyu/20080623.htm> (閲覧日 2015年10月18日)
- 2) 田中宏和, 香村一夫: 管理型最終処分場の安定化における塩類溶出特性一層内浸入水量が浸出水の塩類濃度に及ぼす影響一, 廃棄物資源循環学会論文誌, **28**, 13-25(2017)
- 3) 田中宏和, 香村一夫: 管理型最終処分場の安定化における塩類溶出特性 (その2) 一経過時間と埋立層から溶出するイオン種の関係についての一考察一, 廃棄物資源循環学会論文誌, **28**, 114-127(2017)
- 4) 柳瀬龍二, 平田修, 松藤康司, 花嶋正孝: 使用済み乾電池の埋立処分に伴う埋立 20年間の水銀の挙動, 廃棄物資源循環学会論文誌, **20**(1), 12-23(2009)
- 5) 土手裕, 田中信寿, 神山桂一: 廃棄物内汚水中の溶存カドミウム濃度に及ぼす OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の影響に関する研究, 衛生工学研究論文集, **24**, 177-186(1988)
- 6) 土手裕, 田中信寿, 神山桂一: 模擬埋立実験による廃棄物埋立層内におけるカドミウムの化学的挙動に関する研究, 衛生工学研究論文集, **25**, 21-27(1989)
- 7) 土手裕, 田中信寿, 神山桂一: 都市廃棄物埋立処分場浸出水中の溶存カドミウム濃度の長期的経時変化に関する理論的研究, 衛生工学研究論文集, **26**, 49-60(1990)
- 8) 寺島奏: 都市廃棄物埋立地における汚濁物の挙動一現象と基礎, ならびに無機汚濁物の挙動一, 廃棄物学会誌, **7**(2), 148-167(1996)
- 9) 田中宏和, 山田正人, 香村一夫: 最終処分場モニタリング技術の現状と課題, 廃棄物資源循環学会誌, **27**(1), 27-38(2016)
- 10) J.F. Rees: The Fate of Carbon Compounds in the Landfill Disposal of Organic Matter, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, **30**, 161-175(1980)
- 11) T.H. Christensen, R. Cossu, R. Stegmann: LANDFILLING OF WASTE: LEACHATE, ELSEVIER APPLIED SCIENCE, 65-88(1992)
- 12) 独立行政法人 国立環境研究所: 廃棄物埋立処分における有害物質の挙動解明に関する研究 (特別研究), 国立環境研究所特別研究報告 SR-40-2001, 9-46 (2001)
- 13) 経済産業省, 新エネルギー・産業技術総合開発機構: 有害性評価書 ホウ素及びその化合物, 化学物質排出把握管理促進法政令号番号 1-304, Ver.0.4, 1(7), 11
- 14) 田中宏和, 中村大充, 大家清紀, 石垣智基, 遠藤和人, 山田正人, 香村一夫: 管理型最終処分場における半金属の溶出特性, 第28回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, 439-440(2017)
- 15) 長谷川浩: 自然界におけるヒ素のスペシエーションと植物との相互作用, 海洋化学研究, **26**(1), 14-21(2013)
- 16) 伊田健司, 鈴木章, 平野洋一, 川瀬義矩: ヒ素の水環境中における存在形態とその挙動, 埼玉県環境科学国際センター報, **5**, 141-144(2004)
- 17) 山村茂樹: 微生物を利用して汚染土壌からヒ素を除去する, 国立環境研究所, 国環研ニュース, **26**(5), (2007)
- 18) 環境省 環境リスク評価室: 化学物質の環境リスクの評価 第6巻, アンチモン及びその化合物