

浸出水中の重金属・有機化学物質の長期的消長に関する研究

宮崎大学 ○土手裕
九州大学大学院 宮脇健太郎、崎田省吾
福岡大学 柳瀬龍二

1. はじめに

「循環型社会における埋立処分のあり方」に関する研究を推進するために、埋立処分場から発生する浸出水中の有害物質についての長期的な変化を予測することが必要である。そのための準備として、筆者らのグループは既往の文献を調査し、処分場の中での重金属・有機化学物質の長期的な消長・形態変化に関する情報を整理した。

2. 重金属について

1) 実埋立地および大型カラムの浸出水水質

実際の埋立地からの浸出水水質例を表1に示す。外国の事例については埋立後の具体的な年数が不明なものもあるが、埋立後数十年経過したデータである。日本の事例は埋立後2 - 18年目のデータである。重金属に関しては、一部日本の排水基準を超える場合もあるが、浸出水中の重金属濃度は微量である。

表1 実埋立地および大型カラムの浸出水水質

文献番号	1	2	3	4	5 a	5 b	6	7	排水基準 (日本)
pH	-	-	-	-	6.9	9.4	11.18	10.0	5.8-8.6
Cd	0.006	0.0002	0.0002-0.018	<0.01-<0.04	<0.01	<0.01	0.0001	<0.01	0.1
Ni	0.13	0.028	0.0036-0.348	<0.01-0.1	0.01	0.02	-	-	-
Zn	0.67	0.2	0.05-9	<0.01-0.47	0.04	<0.01	0.0187	-	5
Cu	0.07	0.002	0.004-0.27	<0.02-0.17	<0.01	<0.01	0.47	-	3
Pb	0.07	<0.005	0.005-0.019	<0.04-0.13	<0.01	<0.01	0.0008	<0.01	0.1
T-Cr	0.08	0.003	0.005-1.62	<0.01-0.05	<0.01	<0.01	0.0393	<0.05	0.5(as Cr())
t-Fe	-	-	-	-	5.5	0.19	-	<0.1	10
Mn	-	-	-	-	2	0.04	0.0027	<0.1	10
Hg	-	-	-	-	<0.0005	<0.0005	<0.0005	-	0.005
As	-	-	-	-	<0.01	<0.01	-	<0.01	0.1

1: デンマークでの106箇所の古い埋立地の浸出水の平均値

2: デンマークでの埋立終了した埋立地の浸出水の平均値

3: ドイツでの埋立21 - 30年後埋立地の浸出水の範囲

4: イギリスでの4箇所の古い埋立地の浸出水の範囲

5 a: 日本、14年間の埋立、埋立終了後4年目 (一般廃棄物)

5 b: 日本、5年間の埋立、埋立終了後4年目 (一般廃棄物)

6: 日本、埋立中、埋立開始から2年目のデータ (海面埋立、一般廃棄物の焼却残渣主体)

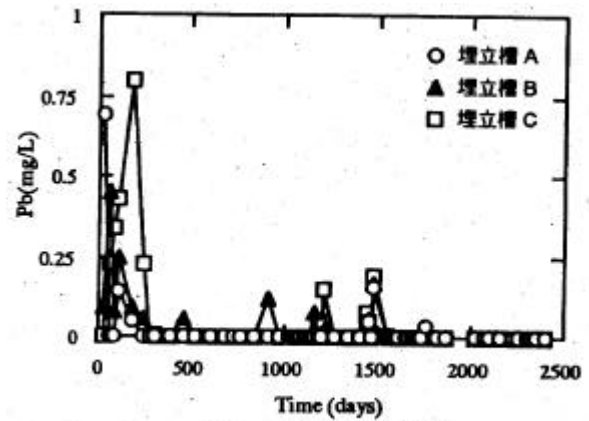
7: 日本、7年間の埋立、埋立終了から16年目 (産業廃棄物・管理型)

大型カラム実験でのPb、Cdの経時変化を図1に示す⁸⁾。埋立物は焼却残渣を主体にして埋立槽Aは未処理飛灰、埋立槽Bはキレート処理飛灰、埋立槽Cはリン酸処理飛灰を20%充填したものである。初期に重金属は溶出したが、排水基準以下で長期に溶出が認められた。

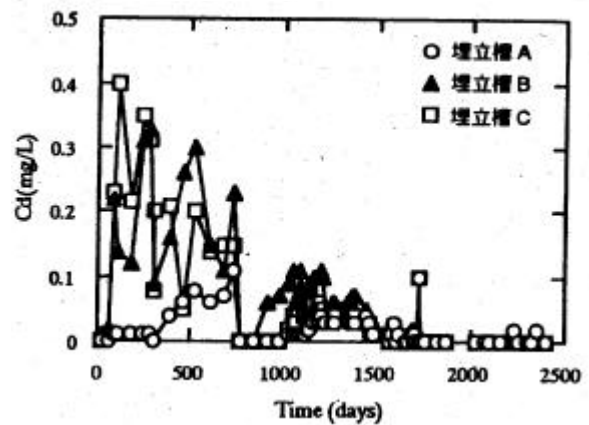
このように、重金属に関しては埋立初期にある程度高い濃度で溶出するが、長期的には低濃度のままであると思われる。

実際の埋立地でのボーリングコア中の重金属形態分析例を表2に示す⁹⁾。この埋立地はドイツの有害廃棄物埋立地であり、埋立物の88%が、有害廃棄物焼却施設からのスラグ、メッキスラッジ、廃水処理スラッジ、汚染土壌、炉解体廃棄物、金属水酸化物スラッジで占められている。これらを1年間だけ埋め立

てた区域から、埋立終了後 1, 3, 5 年目にコア(長さ 8 m、直径 8 cm) が採取された。廃棄物中の含有量の高い重金属は銅 (1.1%)、鉄(11%)、亜鉛(3.7%) である。表 2 から重金属は、炭酸塩、リン酸塩、硫酸塩、水酸化物に変化することが分かる。重金属以外では calcite, gypsum も認められる。重金属は処分場内で数年かけて鉱物化しているようである。



a) Pb



b) Cd

図 1 大型カラム浸出水水質

表 2 ボーリングコア中の化合物形態

	1 年目	3 年目	5 年目
酸化物 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ZnO Cu_2O		Zincite	Maghemite Zincite Cuprite
水酸化物 $\alpha\text{-Zn(OH)}_2$ $\gamma\text{-Zn(OH)}_2$ $\gamma\text{-FeOOH}$ $\alpha\text{-FeOOH}$	Wulfingite	Wulfingite Lepidocrocite	Ashoverite Lepidocrocite Goethite
ハロゲン化物 $\text{Zn}_5(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_2\text{Cl(OH)}_3$			Simonkolleite Atacamite
炭酸塩 ZnCO_3 $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$			Smithonite Hydrozincite

表2 (つづき)

	1 年目	3 年目	5 年目
硫酸塩 $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Zn,Cu})_2\text{Al}_2(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_{0.5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{ZnFe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{ZnFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_{15}(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{22} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{CuPb}(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ $\text{Cu}_{19}\text{Cl}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{32} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_4\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ $\text{CuFe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		Wroewolfeite	Wroewolfeite Zn-Woodwardite Lishizhenite Gunningite Zincobotryogen Ramsbeckite Linarite Connellite Woodwardite Brochantite Guildite
リン酸塩 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}_2(\text{OH})(\text{PO}_4) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Fe,Mn,Ca})_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{ZnFe}(\text{OH})(\text{PO}_4)$ $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ $\text{Cu}_5[(\text{OH})_2(\text{PO}_4)]_2$ $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)(\text{OH})_3$ $\text{CuFe}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Vivianite Strengite	Vivianite Spencerite Iron phosphate hydrate Sarkopsite Tarbuttite	Spencerite Graftonite Phosphophyllite Scholzite Libethenite Pseudomalachite Cornetite Chalcosiderite

2) 溶出モデルについて

浸出水水質中の重金属濃度の長期的な予測をモデルによって行っている場合に考慮している現象を表3にまとめた。いずれの場合も共通して支配している現象として化学平衡および収着が挙げられている。文献10では超長期(数十万年)には、炭酸塩によるpHバッファーが残り、有害物質も炭酸塩の形で固定されているとしている。また、炭酸イオン、水酸化物イオン以外の配位子は希釈・分解されるので、これら以外の配位子は錯体形成には寄与しないとしている。

また、溶出試験の結果¹²⁻¹⁴⁾からは、pHが重金属の溶出に最も大きな影響を与えているとしている。

表3 溶出モデルで考慮されている重金属溶出抑制機構

文献	10	11
化学平衡	○	○
酸化還元電位	○	
炭酸塩バッファー	○	
収着	○	○
錯体生成	○	○
拡散		○

3. 有機化学物質について

1) 実埋立地および大型カラムの浸出水水質

ビスフェノールAの浸出水中濃度の経年変化の事例として¹⁵⁾、海面埋立で埋立終了後9年後で6 µg/L、15年後で0.14 µg/Lの例がある。

変異原性(エームス試験による)の経年変化の事例として¹⁶⁾、20年間一般廃棄物を埋め立てていた処分場の埋立終了前後2年のデータがある。埋立前は200-1,500 net revertants/Lの範囲であった物が、埋立終了後ではほぼ500 net revertants/Lで推移し、埋立終了とともに変異原性が減少した。

ダイオキシン類については、大型カラムを用いた結果があり¹⁷⁾、焼却残渣を埋め立てて18年後の焼却残渣中のダイオキシン類を調査したところ、溶出が極めて小さかった。(溶出率(TEQ) <0.0001 0.041%)。

2) 長期的な変化

有機化合物については、長期的な変化を予測するモデルについての文献は見つけれなかった。短期的には、埋立物への吸着や¹⁸⁾、生物分解^{19)、20)}についての報告がある。

4. おわりに

重金属については浸出水中濃度について経年的に測定されているが、有機化合物についてはダイオキシン類などを除いて規制対象となっていないことから、重金属のような時系列的なデータは少なく、今後のフィールドデータの蓄積が必要な分野である。

重金属に関する長期的な溶出機構の概略はおおよそ明らかになっている。今後は、その中で重要な要素であるpHの長期的な予測を進める必要がある。

<引用文献>

- 1) Kjeldsen, P. and Christophersen, M., Composition of leachate from landfills in Denmark, Waste Manag. Res., 19, p.249, 2001
- 2) Jensen, D. L. and Christensen, T. H., Colloidal and dissolved metals in leachates from four Danish landfills, Water Res., 33, p.2139, 1999
- 3) Kruemperlbeck, I. and Ehrig, H.J., Long-term behavior of municipal solid waste landfills in Germany, Proc. 7th International Waste Management and Landfill Symposium (Sardinia 99), p.27, 1999
- 4) Robinson, H. D., The technical aspects of controlled waste management. A review of the composition of leachates from domestic wastes in landfill site, Report for the UK Department of the Environment, Waste Science and Research, Aspinwall & Company, Ltd., London, UK, 1995
- 5) 中島 孝 他、一般廃棄物最終処分場浸出水の水質の経時変化について(第6報) 栃木県保健環境センター年報、6, p.67, 2001
- 6) 梅澤 浩二 他、浸出水水質の推移について(平成11年度調査) 東京都環境科学研究所年報 2000, p. 69, 2000
- 7) 新村 行雄 他、産業廃棄物最終処分場(管理型)の安定化に関する研究(第8報) 富山県環境科学センター年報研究報告、30-2, p.46, 2002
- 8) 宮脇健太郎 他、埋め立てられた薬剤処理飛灰の浸出水への影響および長期安定性、第13回廃棄物学会研究発表会講演論文集、p.1028, 2002
- 9) Gade, B. et al., Long-term behavior and mineralogical reactions in hazardous waste landfill: a comparison of observation and geochemical modeling, Environmental Geology, 40, p. 248, 2001
- 10) Monstbauer, P., Criteria selection for landfills: do we need a limitation on inorganic total content, Waste Management, 23, p. 547, 2003
- 11) Bozkurt, B. et al., Long-term processes in waste deposits, The Science of the Total Environment, 250, p. 191, 2000
- 12) Twardowska, I. and Szczepanska, J., Solid waste: terminological and long-term environmental

risk assessment problems exemplified in a power plant fly ash study, *The Science of the Total Environment*, 285, p. 29, 2002

- 13) Brunori, C. et al., Comparison between different leaching/extraction tests for the evaluation of metal release from fly ash, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 75, p. 19, 1999
- 14) Johnson, C. A. et al., Assessing the potential long-term behavior of the landfill fraction of sorted demolition wastes, *Journal of Environmental Quality*, 28, p. 1061, 1999
- 15) 浦瀬太郎、宮下健一郎、廃棄物処分場浸出水およびその処理過程で検出されるビスフェノールAの調査、第13回廃棄物学会研究発表会講演論文集、p.1023, 2002
- 16) 染谷 孝 他、変異原性試験による廃棄物埋立処分場浸出水中の微量汚染物質サーベイランス、水環境学会誌、15, p. 244, 1992
- 17) 柳瀬龍二 他、焼却残渣埋立実験におけるダイオキシン類に関する検討、第21回全国都市清掃研究発表会講演論文集、p.316, 2000
- 18) Oman, C. and Spannoar, C., Sorption of organic compounds to solid waste, *Waste Manag. Res.*, 17, p.275, 1999
- 19) 川越保徳 他、廃棄物処分場浸出水からのリン酸トリエステル類 (POEs) 分解最近の分離、第7回生物利用新技術研究シンポジウム論文集、p.52, 2000
- 20) 川口知司 他、廃棄物層内におけるフタル酸エステル類の挙動に関する研究、第11回廃棄物学会研究発表会講演論文集、p.1092, 2000