

平成21年5月18日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19560816
 研究課題名（和文） 廃棄物埋立地の長期的物質挙動を表現する数値計算モデルの高度化
 研究課題名（英文） Upgrading numerical model for expressing long-term behavior of waste in landfill
 研究代表者
 東條 安匡（TOJO YASUMASA）
 北海道大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：70250470

研究成果の概要：

廃棄物埋立地での物質挙動を表現する数値計算モデルに有害化学物質の挙動を組み込むために、有機物分解に伴って生成する腐植物質の挙動を実験的に追跡した。易分解性物では分解初期に腐植物質の僅かな生成が確認されたものの、継続的な腐植の生成は認められなかった。また白色腐朽菌による木質分解においてはリグニン減少は起こったものの腐植の生成を確認するには至らなかった。埋立物中の PAH 含有量を実測し、長期動態モデルに組み込んだ結果、分配係数の大きな物質は固相に長期残存することが明らかになった。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2007年度 | 1,900,000 | 570,000 | 2,470,000 |
| 2008年度 | 1,300,000 | 390,000 | 1,690,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,200,000 | 960,000 | 4,160,000 |

研究分野：廃棄物工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：適正処分の技術とシステム

1. 研究開始当初の背景

最終処分場内部において廃棄物が安定化して行く過程は、易分解性有機物の分解のような短期・中期のものから、最終的な土壌還元のような数百年を要すると考えられているものまでである。近年は、中間処理や資源化の進展により、埋立物は無機化し、重金属や難分解性有機汚染物質など、かつての有機物主体の埋立物とは大きく異なる性状に変化しており、より長期におよぶ安全の保障と、そのための埋立地内の物質挙動の解明や予測が必要となっている。将来に向けて埋立地

を真に環境安全・安心なものとして行くためには、その内部に生起する現象を明らかにし、現在の埋立物が、将来どのようなプロセスを経て安定化していくのか、環境への汚染物質放出は「いつ」、「どのように」して起こるのか、さらには、そのときの環境へのインパクトはどの程度かといったことを明確にすることが不可欠である。

これまで多くのライシメータ実験や実規模試験の結果は、廃棄物中の有機物分解や様々な物質（重金属・有機化合物等）挙動に関して、多くの有用な知見を提供してきた。

しかし、こうしたアプローチには、“実験的に実現可能な時間・空間スケール”という制約や“特定の条件下”という制約が存在する。そのため1990年代後半から、こうした制約を補って時間的・空間的な外挿や、多様な条件下での検討を可能にする手段として埋立地内で生起する現象をモデル化する研究が盛んに進められている。El-Fadel(1996)のモデル(廃棄物の嫌気性分解によるメタン生成とガスと熱の移動を表現)が最初に提案されて以降、McDougall(1999)が、廃棄物の分解に起因した埋立地の沈下モデルを提案し、近年では、White(2004)が、廃棄物中に存在する個々の有機物の嫌気性分解を詳細にモデル化して、ガスや浸出水の移動と組み合わせたモデルを提案する等、埋立層内の物質挙動を表現するモデルは、より精緻で高度なモデルに発展しつつある(Oldenburg et al.(2002), Haarstrick(2004), Damien(2005))。しかしながら、こうしたモデルは、目的はそれぞれガス生成、沈下等と異なるが、いずれも有機物の分解過程に着目し、特に埋立層内が嫌気性条件であるときの現象を対象としている。これは欧米の埋立地が従来有機物主体であり、主として嫌気性埋立地であるためである。一方、我が国では通常、埋立地は準好気性埋立地として設計される。準好気性埋立地では、底部集排水管から外気が取り入れられる結果、埋立層内には、嫌気性領域と好気性領域が混在する。すなわち準好気性埋立をモデル化するには、嫌気性条件だけでなく、好気性条件での有機物分解や菌体の増殖等を考慮する必要がある。準好気性埋立が対象でなくとも、例えば、埋立地内の長期的な安定化を考える際、活発な分解期に層内が嫌気的でも最終的には大気が浸入して好气的になって安定化を迎える。したがって、長期の予測を行おうとする場合においては、好気性条件の考慮は必須となる。

田中(2002)は、埋立地をモデル化するにあたって、嫌気性反応だけでなく好気性反応も扱えるモデルを提唱し、さらに欧米のモデルでは考慮されていない窒素の挙動も取り込んだモデルを開発した。このモデルは、単一の埋立セルを計算ユニットとして、有機物の分解過程における各種の微生物反応を定式化し、埋立セルにおける反応現象をプログラム上に再現するものである。具体的には、セルを固相、液相、気相の三相に分割し、固相を有機物、菌体、無機物に、さらに有機物を易分解性、難分解性、非分解性とする。易分解性、難分解性有機物の分解現象には、好気性・嫌気性分解それぞれに9つの分解プロセスを設定し、酸素分圧によって切り替える。各分解反応の進行により生成する有機酸、アンモニア等、及びCO₂、CH₄等により液相、気相内の物質質量が変化するが、セル内の

物質収支は、反応による生成量と浸出水の流出、ガスの圧力差による放出と各ガス成分の拡散による放出を考慮することで表現する。pH等は液相内での各物質の解離平衡と電荷バランスから決定する。田中と筆者は共同して本モデルを用いて250年間の計算を実施し、生物分解性有機物の分解挙動に関して、初期の好気相から酸発酵相、メタン生成相を経て、最終的に酸素と窒素の侵入による安定化相に至るといった従来の知見通りの分解プロセスを再現できることを確認した。但し、これまでの研究において作成したモデルには以下のような課題が残されている。

- ・有機物の分解に伴う腐植の生成：重金属類、有機化学物質の挙動は、フミン、フルボ等の腐植物質の存在に強く支配されることが多くの研究者から報告されている。しかしながら、現在のモデルでの有機物分解は、易分解性、難分解性有機物それぞれが、嫌気性条件下では酸発酵を経てメタン発酵、好気性条件下ではCO₂、H₂O、NH₃へ分解し、分解に伴って生成した菌体も同様の過程によって最終的に分解するとしており、高分子の有機物が生成する過程は考慮されていない。便宜的に現モデル中では、有機物の分解速度に比例してある一定量の腐植が生成するとしているが、生成定数などに科学的根拠がない。長期的な安定化プロセスと有害物(重金属・有害有機化学物質)の挙動を精緻に再現するためにも、腐植の生成過程をモデル化することが不可欠である。

- ・難分解性有機化学物質等の挙動：焼却灰中のDXN、臭素系難燃剤、PCB、PAHその他疎水性有機化学物質など、現在埋立地での挙動が懸念されている化学物質は多いが、現モデルではこれらの消長が考慮されていない。こうした物質の挙動は、溶解度、固相との分配、揮発、分解、および溶存態有機物(DOM)によりその挙動が支配されると考えられている。既往の研究では、ダイオキシンなど一部の化学物質に関して固液分配則に基づくモデル化が試みられており、それらを本モデルに取り込む必要がある。

- ・重金属類の挙動：現モデルにおいて無機成分として明示的に考慮しているのは固相炭酸カルシウムのみである。無機化が進んでいる埋立物に関しては、重金属挙動の考慮は極めて重要であり、特に有害重金属類である鉛、カドミウム等の長期的な溶出現象を表現することが必須である。現モデルでは液相電荷バランスからpHを決定し、その条件で溶解平衡に基づいて重金属の溶出量を計算することを試みているが、溶出濃度が極端に大きく、非現実的な結果に終わっている。時雄ケミカルモデルと連結する等の取り組みが必要である。

2. 研究の目的

上記に示した課題点に取り組み、現存のモデルを高度化することを本研究の目的であるが、特に腐植物質の生成に関しては、モデル化するための知見が少なく、基礎的な生成現象の把握、パラメータの決定が不可欠であると考えられる。そこで、本研究では特に有機物分解に伴う腐植物質の生成過程に焦点を当てて研究を実施した。また、有害化学物質に関しては、埋立廃棄物に関して情報の少ない PAH を取り上げ、埋立物中の PAH 含有量の把握とその消長に関するモデル化を試みた。

3. 研究の方法

(1) 有機廃棄物の分解における腐植物質生成

本研究では数種の模擬廃棄物を好気的条件下で分解させ、腐植物質の生成挙動に関して実験的に検討した。腐植物質は、有機物が微生物によって分解され、それらが縮重合してできた難分解性有機物であると定義されている。したがって埋立地内の廃棄物分解過程においても同様の過程により腐植物質は生成していると推察される。埋立地内の廃棄物の分解は、好気性分解と嫌気生分解に二分されるが、一般土壌において嫌気的条件よりも好気的条件下の方がより腐植物質の生成に至適であるとされている。そこで本研究では、好気性条件下での分解反応を対象に腐植物質の生成を追跡することとした。

試料には、厨芥を模擬し、易分解性有機物の代表としてドッグフード（乾燥後、2mm 以下に調整）（以降 DF と称する）、セルロース主体の廃棄物の代表として紙（上質紙を 2mm 以下に裁断）、リグニン含量の高い木（乾燥後 2mm 以下に粉碎）の 3 種を用いた。各試料に関してはそれぞれ熱灼減量、元素分析、固体 TOC、各繊維量（セルロース、ヘミセルロース、リグニン含有量）、腐植物質炭素量を測定した。測定の結果、DF は易分解性有機物を、紙はセルロースを、木は他の試料に比べてリグニンが豊富であった。

これら 3 種の試料をカラムに含水率を現場容水量に調整して植種と共に充填し、1.0L/(min・kg) で下端からエアポンプで送気した。なお試料の乾燥を防ぐために、流入側には蒸留水を入れたフラスコを設置した。実験装置全体は恒温槽に入れ、温度を 30℃ に制御し、31 日間（木は 24 日間）連続運転した。4 日ごとにカラムを開け、試料の一部を採取し、含水率、熱灼減量、固体 TOC、腐植物質炭素量について分析を行った。各試料毎に、良好な好気性分解を起こすため、DF と紙にはバルク材を加え、また、紙と木の充填層に関しては特に窒素源が少ないため、C/N 調整の為に硫酸アンモニウムを添加した。

(2) 白色腐朽菌による木質系廃棄物の分解と

腐植生成

前記(1)では有機性廃棄物からの腐植生成を確認する目的で、有機物基質としてドッグフード、紙、木を用いた。腐植の生成には 4 つの経路が存在するとされ、その一つが植物中のリグニンが微生物分解を経て腐植物質に至る経路であり、埋立廃棄物中には木質廃棄物も多いことから、埋立地における腐植生成に木質系廃棄物のリグニン分解が寄与している可能性は十分考えられる。リグニンは難分解性の有機物であるが、コンポスト化反応の堆積後期に担子菌によって分解されると考えられている他、白色腐朽菌によってリグニンが分解を受けることは広く知られている。そこで、2 つ目の研究として、有機物分解に伴う腐植生成としてリグニン由来の生成に着目し、白色腐朽菌を用いた木材の好気性分解試験を実施した。特に試料中有機炭素およびリグニンの腐植中炭素への転換率を把握することを試みた。

試料は、樹種や材齢、履歴などによって分解特性が異なると考えられたため、a) 建材、b) 埋立地から掘削して得られた木材（埋立後の推定年数 5 年）、および c) 広葉樹の剪定枝の 3 種を用いた。白色腐朽菌として、静岡大学より提供を受けた白色腐朽菌（高活性リグニン分解菌 *P. sordida* YK-624 株/ウスキイロカワタケ）を用いた。培養は、PDA 液体培地を用いて 30℃ で振盪培養した。実験は、フラスコを用いたバッチ実験とし、次の手順で実施した。1) 乾燥後 2mm 程度に粉碎した試料 1g を 50mL の三角フラスコに入れる。2) グルコース 0.1g を含む溶液 1.5mL を添加し、シリコ栓をしてオートクレーブ（121℃、20 分）にて滅菌。3) 液体培養した菌をクリーンベンチ内にて培地成分を水洗して除き、ホモジナイズした後、菌液（0.01g-菌/mL-菌液）とし、1mL をサンプルへ添加、4) 以上の操作の後インキュベータ（30℃）にて 30 日間培養した。なお乾燥を防ぐため、4, 5 日毎に滅菌水を約 1mL 添加した。培養開始後、0, 5, 10, 15, 20, 30 日目に次の分析を実施した。リグニン（Klason リグニン法）、セルロース [αセルロース・αセルロース]（Wise 法によりホロセルロース定量後、NaOH 浸漬による残渣として αセルロース定量）、腐植物質（IHSS の抽出法を簡略化、酸抽出/アルカリ抽出で得られた各画分の TOC を測定）、灰分（重量法）、TOC（Shimadzu TOC-V SSM-5000A にて測定）。各試料（3 試料）につき、各回収日（計 6 回）、および分析項目別（4 項目分（1 項目 2 サンプル））でサンプルを作成し、3 試料×6 日分×4 測定分×2 の計 144 サンプルを実験に供した。

(3) 埋立て処分される廃棄物中の多環芳香族炭化水素（PAHs）とその長期的動態

PAHs の長期的動態をモデル化するためには、まず、初期値となる埋立物中の含有量を

把握する必要がある。PAHsは有機物の不完全燃焼によって生じると言われており、焼却残渣（底灰）や道路堆積物中には焼却や自動車排ガス由来のPAHsが含まれる可能性が高い。また環境省の一般廃棄物処理事業実態調査によると、平成17年度の全最終処分量（約730万t）のうち約62%（450万t）が焼却残渣、約18%（28万t）が処理残渣であり処分量の大半を占めている。以上のことから焼却残渣（底灰）、道路堆積物、破碎不燃残渣を対象とした。試料は底灰を12施設から13検体、道路堆積物は主要幹線から1検体、破碎不燃残渣は3施設から3検体入手した。試料は未乾燥のまま16mmの篩にかけ、破碎の困難な物を取り除いた。その後、1kg以上を乾燥機（35℃以下）で乾燥し、四分法により約150gを取り、乳鉢を用いて粉碎した。この粉碎試料についてPAHs含有量と固体TOCの分析を行った。

粉碎試料約20gにサロゲート混合液（各サロゲート0.5μg含む）を添加し、120mLのアセトンヘキサン溶媒（1:1）を用いて、6時間ソックスレー抽出後、35度以下にしたウォーターバスに浸しながら溶媒が約1mLになるまで窒素パーズした。脱水は無水硫酸ナトリウムを用いた。濃縮した抽出液のクリーンアップにはシリカゲルカートリッジカラム（Wako Presep-C Silica Gel）を用いた。溶出液（1%アセトンヘキサン10ml）を再度、1mL以下に濃縮し、シリンジスパイクとしてヘキサクロロベンゼン（13C6）20μg/mLを5μL添加し1mlに定容した（以下分析試料）。マイクロシリンジを用いて分析試料1μLをGC/MSに注入した。分析は、粉碎試料1つに対し5回以上行った。分析の結果、測定値に再現性のないもの（本研究では、試料を2回測定し、2回目に対する1回目の定量濃度の比が0.8以下または1.2以上となったもの）は考察対象からは除外した。さらに、サロゲート回収率の目標値を50~120%としたが、測定試料によって分析値（濃度）は得られても十分なサロゲート回収率を得られないものがあったため、それらについても除外した。

4. 研究成果

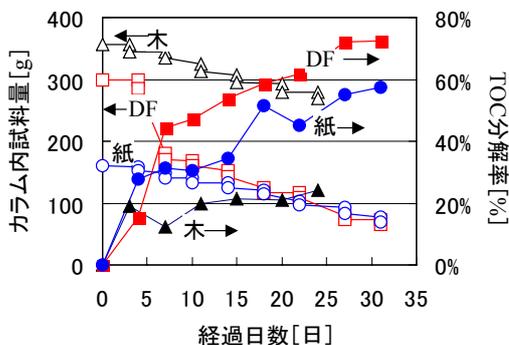


図1 試料量の変化とTOC分解率

(1) 有機廃棄物の分解における腐植物質生成
 カラム内試料重量の変化とTOC分解率を図1に示した。いずれの実験も含水率は一定に保たれており、好気性分解が起こる条件は維持できていた。DFは初期1週間で全体の50%が分解し、4週間にはTOC分解率で73%に達した。一方、紙は最終的に61%分解したが、木のTOC分解率は低く4週間で約25%であった。図2に試料中の腐植態炭素量の変化を示した。DFはTOCの分解期に一致して腐植の増大が認められ、その後低下するという結果となった。この初期の増大はDF中に含まれる蛋白質等から初生腐植物質が生成したためと考えられ、また、その後の低下は生成した腐植が分解したものと考えられた。紙・木に関しては腐植の生成は今回の実験では確認できなかった。

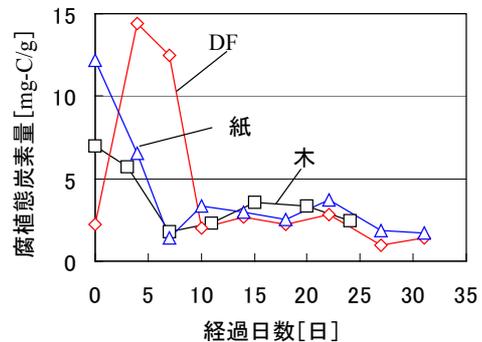


図2 腐植態炭素量の変化

(2) 白色腐朽菌による木質系廃棄物の分解と腐植生成

図3に、各日数経過後の試料重量、リグニン、ホロセルロース、TOCを、初期試料重量に対する割合で示した。いずれの試料についても、日数経過と共に重量が減少していることから、分解は進行したと思われる。試料の重量減少率は、30日後で建材9%、埋立地採取木材8.5%、剪定枝8%であった。木材中の構成成分では、実験精度によるばらつきも認められるが、リグニンの減少率が、30日後で3.2%、3.6%、1.2%、ホロセルロースでは2.1%、4.7%、3.0%（各々、建材、埋立地採取木材、剪定枝）であった。図4には、腐植として定量された炭素の試料中TOCに対する割合を示した。実測された腐植量は開始時よりほぼ変化が無

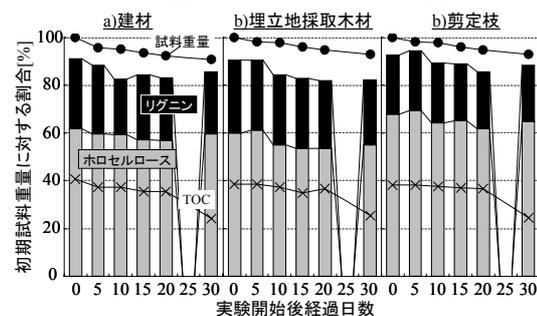


図3 重量、リグニン、セルロース、TOC変化

く、TOC が図 3 に示すとおり減少していることから、対 TOC 比としては増加すると期待されたが、本図に示すとおり FA, HA 共に不規則に変動しており増加傾向は認められない。リグニンの分解経路には、酵素により低分子化する系と逆に高分子化する系が存在し、前者では低分子化後にベンゼン環の開裂を受

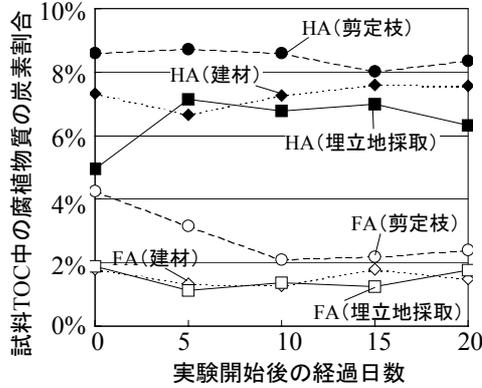


図 4 試料 TOC 中の腐植物質の炭素割合

けて菌体の代謝系に取り込まれると言われている。今回の実験では、前述したとおりリグニンとセルロースの分解量の和が試料減少量にほぼ対応していることから、低分子化の経路で代謝された結果、腐植の増大を確認し得なかったものと推察される。

(3)埋立て処分される廃棄物中の多環芳香族炭化水素 (PAHs) とその長期的動態

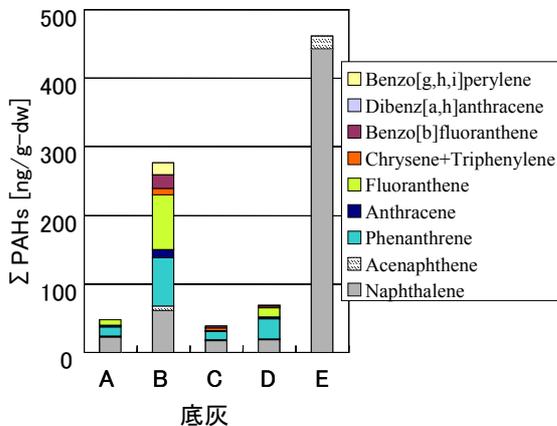


図 5 各試料中の PAH 含有量

底灰中の PAHs 合計量を図 5 に示す。各灰でサロゲート回収率を達成した PAHs 数に差があるため、単純に比較できないが、灰間で PAHs の含有量に差が認められた。すべての試料に Naphthalene が検出され、特に灰 E での含有量が突出して高かった。灰 B では、Phenanthrene, Fluoranthene も Naphthalene と同程度の含有を示した。高沸点の PAHs はサロゲート物質の回収率が低く、今回の分析では検出はあったものの信頼性が低いために除外している。灰中の PAH 含有量に差が生じた要因として灰中の固体 TOC を考え、図 6

に各 PAHs 含有量と固体 TOC の関係を示したが、灰 E を除けば、顕著な相関は認められない。

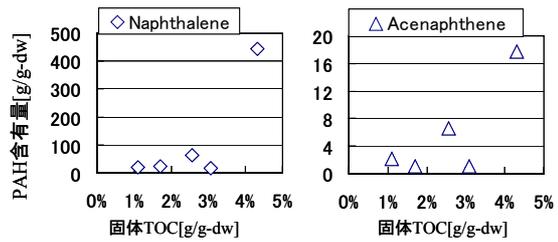


図 6 PAH 含有量と TOC の関係

得られた PAH 含有量の結果を用いて底灰の埋立層を対象として一定の浸透水量、および有機物分解に伴うガス発生を考慮したモデルを作成し、PAH については固-液間では分配係数、気-液間ではヘンリー定数、生分解では分解速度が固相濃度に一次比例するとして計算した。図 7 に示すとおり、分配係数が高い PAH (図の例では Fluoranthene) は 30 年かけても固相に残存し、浸出水、ガスを介した排出は初期 PAH 含有量の数%に満たないという結果を得た。

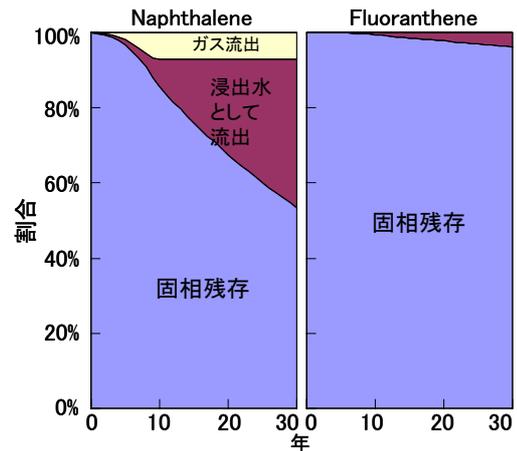


図 7 PAH 含有量と TOC の関係

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Sang-Yul Kim, Yasumasa Tojo, Toshihiko Matsuto, Compartment model of aerobic and anaerobic biodegradation in a municipal solid waste landfill, Waste Management & Research, Vol. 25, pp. 524-537, 2007. 査読有

[学会発表] (計 2 件)

- ① Junpei Kawata, Yasumasa Tojo, Toshihiko Matsuto, Basic study on wood waste degradation by white rot fungi and synthesis of humic substance, The 12th

Korea-Japan Joint International Session, Proceedings of the 2008 Spring Conference of the Korea Society of Waste Management, pp.94-96, 2008/5/8 Suncheon National University, Suncheon, Korea, 査読無

- ② Ai Shinbori, Yasumasa Tojo, Toshihiko Matsuto, Study on production of humic substances in the process of biodegradation of organic matters, The 2007 Environmental Societies Joint Conference, The 11th Korea-Japan Joint International Session, pp.196-198, 2007/5/3 BEXCO, Pusan, Korea, 査読無

6. 研究組織

(1) 研究代表者

東條安匡 (TOJO YASUMASA)
北海道大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：70250470

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし