

# 都市ごみ埋立地における多環芳香族炭化水素の挙動と長期的放出予測に関する研究

## 学位論文内容の要旨

我々の社会から排出される廃棄物は、最終的には都市ごみ埋立地において処分される。極めて多様な物質が利用されている現代社会においては、廃棄物中に有害物質(重金属, 有機化学物質)が含まれることは不可避であり、それら有害物質に起因する環境影響を最小化することが埋立地管理において重要な課題となっている。特に、残留性を有する難分解性の有機化学物質については、埋立地の管理期間を越えた時間スケールでの動態をも考慮する必要がある。これは、我が国の埋立地の廃止基準では、廃棄物の安定化を浸出水中の汚濁物質濃度や埋立ガス発生量から判断するが、廃止以降も廃棄物の安定化は長期に渡って継続し、それに伴う層内環境の変化等が有機化学物質の動態に影響を与える可能性があるからである。廃止後は、浸出水処理は停止し、埋立地の容器構造も保障されないため、有害物質の放出可能性に関しては十分に検討しておく必要がある。

本研究では、有害化学物質として、多環芳香族炭化水素(PAHs)に着目した。PAHsはダイオキシン類等と同様に燃焼過程(不完全燃焼)で非意図的に生成する有機化学物質であり、Benzo[a]pyreneに代表される発ガン性のほか、変異原性、生殖毒性が疑われているものが複数存在し、特性としても疎水性を有すると共に分子量が大きいものほど難分解性であると報告される。加えて、我が国では焼却残渣の埋立処分量が圧倒的に多く、埋立地に多くのPAHsがもたらされていると考えたからである。

埋立地におけるPAHsの動態を明らかにするためには、まず、1) 存在量を把握し、次いで挙動を把握するために、2) 固液気相間の分配、3) 分解、4) 水分やガスによる輸送に関する知見が必要となる。そこで本研究では、はじめに、埋立地へもたらされるPAHsの種類と量を把握するために焼却灰中のPAHs含有量を明らかにし、次に、PAHsの有機炭素への親和性を考慮して、廃棄物固相の有機炭素へのPAHs分配特性、廃棄物固相から溶出する溶存有機炭素への分配特性について検討した。さらに、生物分解性として焼却灰溶出液を用いたPAHs分解実験を行い分解速度式を決定した。最後に、埋立層内での有機物分解、水分/ガス移動を表現できる埋立地シミュレーターにPAHsの挙動・分解モデルを組み込み、埋立地からのPAHs放出の長期予測を試みた。

本論文は6章で構成され、以下に概要を示す。

第1章では、本研究の背景として、埋立地における長期的な安全・安心に関わる課題を述

べるとともに PAHs に関する既往の研究を整理し、本研究の目的と構成を述べた。

第 2 章では、焼却灰由来で埋立地にもたらされる PAH を明らかにするために、焼却灰中の PAHs 含有量の把握を試みた。始めに、焼却灰からの PAHs の効果的な抽出方法が不明であったことから、3 つの溶媒、Acetone/Hexane(A/H)、Dichloromethane(DCM)、Toluene/Methanol(T/M) による添加回収実験を行い、回収率について検討した。その結果、naphthalene や acenaphthene のような比較的 low molecular weight の PAHs では、A/H 抽出による分析法が最も良好な回収率を示し、phenanthrene~pyrene、および chrysene 以降の high molecular weight PAHs では、T/M 抽出による分析法が良好な回収率となった。この結果を元に、T/M 抽出による分析を採用して 10 施設の都市ごみ焼却灰を対象に 18 種類の PAHs 全含有量を決定した。PAHs の含有量は、灰の種類によって差が大きく、100 倍程度の差が確認された。一方、個別の PAH については、灰種によって含有量の大小はあるものの含有 PAH の種類には類似のパターンが認められ、naphthalene、phenanthrene、fluoranthene が焼却灰中の主要な PAH であった。

第 3 章では、焼却灰中に多く含まれていた 3 種類の PAHs を対象物質として、PAHs の分配特性の把握を試みた。埋立層内で PAHs は、固相吸着態、溶存態、溶存有機炭素 (DOC) 吸着態の 3 つの形態で存在すると考えられ、この 3 種間での分配係数を明らかにする必要があった。本研究では、固相マイクロ抽出法 (SPME) を採用することで、それぞれの形態の PAH を同時に決定する方法を提案し、DOC への分配係数 (KDOC)、固相有機炭素への分配係数 (Koc) を対象とした 3 種の PAHs について決定した。

第 4 章では、焼却灰埋立層内での PAHs の微生物による分解を把握するために、嫌気性条件下での分解実験を行った。焼却灰は高アルカリであり、pH が低下するまでは生分解が起これず、降雨等によるアルカリ成分の洗い出しのみでは pH の低下は見込めないことを確認した。そこで大気中の二酸化炭素による中和を想定し、焼却灰溶出液を炭酸中和し、その溶液中での PAHs 分解を追跡した。結果、焼却灰層内での PAHs の分解速度は濃度に 1 次比例し、分解速度定数を決定した。

第 5 章では、埋立層内で生じる諸現象 (有機物分解、水分移動等) を計算可能な埋立地シミュレータを用いて、埋立地からの PAHs (acenaphthene, phenanthrene, fluoranthene) 放出の長期的な予測を行った。まず、DOC への PAHs 分配を考慮するため、DOC 溶出モデルを組み込み、さらに 3 章、4 章の検討から得られた PAHs 分配・分解モデルを組み込んだ。焼却灰埋立層を対象とし計算した結果、約 50 年経過すると層内の pH は生分解が起こり得るまで低下した。50 年以前では、固相への吸着が支配的であり、埋立地からの放出された量は初期量に対して 10% 未満であった。50 年以降は分解が支配的となって 90% 以上が分解した。初期存在量の 99% が分解または放出され、層内から消失するには、62 年から 115 年が必要であると予測できた。

第 6 章は、結論であり、論文の主な内容をまとめた。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 松 藤 敏 彦  
副 査 教 授 五十嵐 敏 文  
副 査 准教授 東 條 安 匡

## 学位論文題名

### 都市ごみ埋立地における多環芳香族炭化水素の挙動と長期的放出予測に関する研究

本研究は、埋立地にもたらされる有害化学物質として多環芳香族炭化水素 (PAHs) に着目し、その長期的な挙動を検討したものである。はじめに、埋立廃棄物中に含まれる PAHs の種類と量を把握するために多数の焼却灰中の PAHs 含有量と種類を把握し、次に埋立層内での PAHs の長期的な消長を支配する有機炭素への分配特性、さらには嫌気性条件下での微生物による分解特性を実験的に明らかにしている。最後にそれらの知見をもとに、既存の埋立地シミュレーターに PAHs の挙動・分解モデルを組み込み、100 年程度の時間スケールでの PAHs の消長とその環境へ放出が生態系に与える影響について評価している。

本論文は 6 章で構成されている。

第 1 章は、序論であり、廃棄物埋立地の安全・安心に関わる課題、PAHs に関する既往の研究、そして研究の目的と論文構成が示されている。

第 2 章では、埋立地にもたらされている PAHs を明らかにするために、焼却灰を対象とした PAHs の含有量把握が行われている。まず、3 種の溶媒、Acetone/Hexane (A/H)、Dichloromethane (DCM)、Toluene/Methanol (T/M) による添加回収実験を行い回収率について検討した結果、低分子の PAHs では A/H 抽出が最も良好である一方、高分子 PAHs では、T/M 抽出による分析が良好な回収率となることを見出している。この成果に基づき、T/M 抽出によって 10 施設の都市ごみ焼却灰を対象に 18 種類の PAHs の含有量を決定しており、PAHs の含有量が灰の種類によって 100 倍程度の差が存在すること、個別の PAH については灰種によって含有量の大小はあるものの PAH の種類には類似のパターンが認められ、naphthalene, phenanthrene, fluoranthene が焼却灰中の主要な PAH であることを明らかにしている。

第 3 章では、焼却灰中に多く含まれていた 3 種類の PAHs を対象に PAHs の分配特性の把握が試みられている。埋立層内で PAHs の存在形態を、固相収着態、溶存態、溶存有機炭素収着態の 3 つとし、この 3 種間での分配を、固相マイクロ抽出法 (SPME) の採用と、蒸留水系、抽出 DOC 系、固相共存系の 3 系での PAHs 添加量と SPME の GC-FID のピーク面積の関係から、各形態の PAH を同時に決定する独自の手法を用いて明らかにしている。本手法により、DOC への分配係数 ( $K_{DOC}$ )、固相有機炭素への分配係数 ( $K_{oc}$ ) が 3 種の PAHs について決定されている。

第 4 章では、焼却灰埋立層内での PAHs の微生物による分解を把握するために、嫌気性条件下での分解実験を行っている。まず、焼却灰は高アルカリで pH が低下するまでは生分解が起こらず、降

雨等によるアルカリ成分の洗い出しのみでは pH の低下は見込めないことを確認している。そこで大気中の二酸化炭素による中和を想定し、焼却灰溶出液を炭酸中和し、その溶液中での PAHs 分解を追跡した結果、焼却灰層内での PAHs の分解速度が濃度に 1 次比例することを確認し、分解速度定数を決定している。

第 5 章では、埋立層内で生じる有機物分解や水分移動等を計算する埋立地シミュレータを用いて、埋立地からの PAHs 放出の長期予測が行われている。DOC への PAHs 分配を考慮するために DOC 溶出モデルを組み込み、さらに 3 章、4 章の検討から得られた PAHs 分配・分解モデルを組み込んだシミュレータにて、焼却灰埋立層を対象とした計算を実施し、約 50 年経過すると層内の pH が生分解が起こり得るまで低下すること、50 年以前では、固相への吸着が支配的であり、埋立地から放出される PAHs は初期存在量に対して 10% 未満であること、50 年以降は分解が支配的となって 90% 以上が分解すること等を示している。廃棄物の分解が激しい時期には、DOC の濃度上昇により PAHs の浸出水中濃度も上昇するが、諸外国で設定されている生態影響に関する基準値を上回ることはいくことを示し、最終的に埋立地から放出する PAHs による環境影響は大きくないと結論付けている。

第 6 章は、結論であり、論文の主な内容がまとめられている。

これを要するに、著者は多環芳香族炭化水素の埋立地内における長期的消長を、埋立地へもたらされる量、内部での分配・分解特性、さらに長期予測モデルから明らかにし、放出経路、最大濃度等からリスクが大きいことを示している。これらの成果は、廃棄物処分場の長期的な安全安心を保証する重要な学術的知見を提供していると言える。以上より、著者は北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。