

(3) 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

CHEMICAL BEHAVIOR OF CADMIUM IN SANITARY LANDFILL LAYER
OF MUNICIPAL SOLID WASTE BY LYSIMETER EXPERIMENTS

土手 裕*、田中 信寿*、神山 桂一*
Yutaka DOTE*, Nobutoshi TANAKA*, Keiichi KOYAMA*

ABSTRACT ; A chemical behavior of cadmium in sanitary landfill layer was studied by investigating time-variations of the total concentration of dissolved cadmium, $[Cd_t]$ in leachate from lysimeters. One of two kinds of solid waste, artificial refuse (pseudo mixed refuse) and incinerator residue, was packed in each lysimeter and three experimental conditions, semiaerobic and unsaturated, anaerobic and saturated with seawater, and anaerobic and unsaturated were employed, that is, six lysimeters were experimented. In all the lysimeters, a rapid decrease of $[Cd_t]$ was observed. It was found that such decrease resulted from Cd^{2+} precipitation reaction with S^{2-} which was supplied by both biological decomposition of protein and reduction of sulfate. A model for calculating time-variation of $[Cd_t]$ was proposed, in which the production rate of S^{2-} and CdS precipitation equilibrium were considered. The model could explain the decrease of $[Cd_t]$ by properly choosing the effective coefficient γ which is the ratio of S^{2-} involved in CdS precipitation reaction to S^{2-} produced.

KEYWORDS ; Sanitary landfill, Cadmium, Sulfide, Lysimeter study

1. はじめに

埋立地から漏出してくる溶存カドミウム濃度を推定することは、地下水汚染防止や、浸出水処理を行なう上で重要である。そのためには廃棄物層内におけるカドミウムの物理的、化学的挙動を明らかにしなければならない。筆者らはすでに、 OH^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} の存在下で化学平衡論的に決まる溶存カドミウム濃度を表現する式を得ている¹⁾。

本研究では、充填物として人工ごみ、焼却灰の2種類を用い、埋立条件として準好気性、海面、嫌気性埋立を想定した模擬埋立実験によってカドミウムの挙動を調べ、ごみの種類や埋立方式による相違について検討した。さらに、これらの模擬埋立実験におけるカドミウムの挙動が OH^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} により説明できるかどうかを考え、説明できない場合にはカドミウムの挙動に影響を与える他の因子を明らかにし、併せてその影響を定量的に表現することを試みた。

2. 実験方法

実験条件を Table 1 に示す。充填物としては、人工ごみと焼却灰の2種類を用いた。人工ごみの組成を Table 2 に示す。紙、繊維、落葉、プラスチックおよび金属（水で洗浄したスチール缶）は2 cm四方に切断した。ガラスとしては水で洗浄したビールびんを割って使用した。厨芥は加えなかった。焼却灰は2 cmふるいを通過したものを用いた。焼却灰中のカドミウム量は、加えたカドミウムと比較して微量であった。有機物としては、人工ごみ及び焼却灰にグルコース、ポリペプトンを加えた。

カラムNo 1, 2 はごみ充填層の上下端で空気との接触が可能で、主に準好気性埋立の集水管・ガス抜き管近傍、表層などの好气的になる可能性のある部分を模擬している (Fig. 1 (a))。カラムNo 3, 4 は充填層を模擬海水²⁾で浸漬させてあり、埋立層に海水が十分ある状態を模擬している (Fig. 1 (b))。カラムNo 5, 6 はカラム内に空気が侵入しないようになっており、埋立層内部の嫌気的な部分を模擬している (Fig. 1

*北海道大学工学部衛生工学科 (Dept. of Environ. & Sanitary Eng., Hokkaido Univ.)

(〒060 札幌市北区北13条西8丁目) (Nishi 8, Kita 13, Kitaku Sapporo 060, Japan)

(c))。なおカラムの材質は硬質塩化ビニルで、充填層部分は内径154mm、充填層厚さ288mmである。

カドミウムを加えずに2週間、水の循環のみを行なった後、カドミウムを総水量に対して約10mg/ℓとなるように塩化カドミウム溶液として加えた。カドミウムの添加方法は、直接充填層に添加するのではなく、まず水レシーバーに加えて浸出液と混合させてから、その混合液を通常の循環方法で循環することにより行なった。その日を経過日数0日とした。水の循環は、1日に1度レシーバー内の水をカラム上部へ戻すことで行なった。なお実験装置全体は室温20℃以上に制御された部屋に置かれたが、カラム内の水温は15～25℃の範囲にあった。

採水の間隔は1～2週間であるが、10回目の採水までは7日間隔であった。また各カラムとも11回目と12回目の採水の間隔は約120日である。採水量は1ℓで、同量の蒸留水または模擬海水を補充水として加えた。採水後、海面及び嫌気カラムはカラム内のガスをN₂で置換した。

pH, IC, EC, Fe²⁺は採水した原液を用いて、Cl⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺-N, TOC, UV₂₂₀, UV₂₆₀は0.45μメンブランフィルターで加圧ろ過したろ液を用いて分析した^{3,4)}。金属は原液中のものを全金属、ろ液中のものを溶存金属として、Na, Kは炎光光度法により、Ca, Mg, Cd, Fe, Mn, Zn, Cuは原子吸光法により分析した。

Table 1 Experimental conditions

Column No.	1	2	3	4	5	6
Layer condition	Semiaerobic Unsaturated	Aerobic Sea water	Aerobic Sea water	Aerobic Sea water	Anaerobic Unsaturated	Anaerobic Unsaturated
Material kind [kg]*2	A.R. 1.11	Ash 6.28	A.R. 1.12	Ash 6.42	A.R. 1.11	Ash 6.30
Water [ℓ]	4.54	4.57	5.05	4.20	4.57	4.25
Glucose [g]	126	75.0	210	87.5	126	75.0
Polypeptone[g]	78.0	45.0	130	52.5	78.0	45.0
Cadmium [mg]	43.7	37.7	47.9	34.7	45.1	34.2
Initial Cd*[mg/ℓ]	9.63	8.25	9.48	8.26	9.87	8.05

Note ; A.R. means artificial refuse, shown in Table 2.

Ash means incinerator residue.

* : saturated with artificial sea water

*2 : on dry base

*3 : calculated value

Table 2 Composition of

artificial refuse

component	wt%
Newspaper	15.0
Tissue paper	7.7
Textile	9.1
Corrugate paper	25.8
Fallen leaves	5.2
Soil	3.9
Plastics	17.8
Glass	8.8
Steel can	6.7

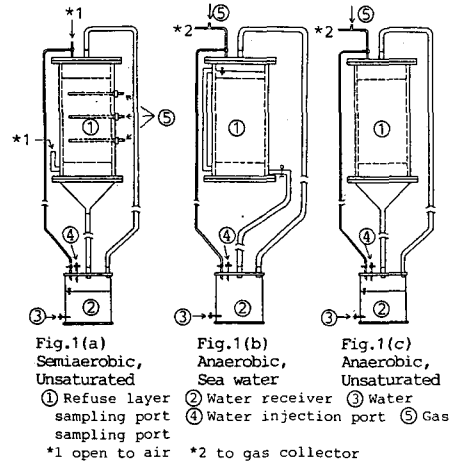


Fig. 1 Experimental apparatus

3. 実験結果

3. 1 廃棄物や埋立条件によるCd挙動の相違について

測定結果を溶存Cd, NH₄⁺-N, SO₄²⁻についてFig. 2 (a)～(f)に示す。pH, IC, Cl⁻については、既報⁵⁾を参照されたい。図中の一点鎖線は、採水および補充水を加えることによる希釈効果を表している。ある物質の濃度の変化の傾きがこの線と等しければその物質は見かけ上希釈のみで減少していることを、また濃度の変化の傾きがより右下がりであれば減少反応が、そうでなければ増加反応が見かけ上起きていることを意味している。ただし模擬海水中の成分については、見かけ上反応がなければ濃度は一定である。

最初に、Cd挙動の全体的な特徴をまとめると、次の通りである。①全ての条件において、Cd濃度の急激な減少がみられる。②その急激な減少が起こる時期は、条件によって異なる。③その後、人工ごみ・準好気カラムでは、Cdの定常的な漏出がみられる。④その他の条件では、急激な減少の後、Cdは不検出となり、漏出はみられない。

さらに詳しくCd挙動について述べる。まず、人工ごみカラムと焼却灰カラムの相違について述べる。各埋立条件とも溶存Cdが急激に減少するまでは、人工ごみカラムの方が溶存Cd濃度が高い。これは有機物分解に伴い有機酸が生成され、焼却灰カラムに較べアルカリ度の小さい人工ごみカラムでpHが非常に低く、加えたCdのはほぼ全量が溶存状態で存在するためである。逆に、焼却灰カラムで初期溶存カドミウム濃度がTable 1の値に較べて非常に小さいのは、人工ごみカラムに較べてpH, ICが高くCdCO₃沈殿が生じるためである。また、海面カラムを除いて人工ごみカラムの方が急激に減少する時期が早い。これは後述するように、人工ごみカラムで大量のタンパク質分解がより早く生ずることに原因していたと思われる。

次に、埋立条件による違いについて述べる。Cd濃度が急激に減少するまでは、海面カラムでのCd濃度が高い。これは、模擬海水中のCl⁻によるCd-Cl錯体生成によるものであると推定される。また急激に減少する時期は、海面カラムが最も遅かった。海面カラムでは塩濃度が非常に高いので微生物活性が弱く、後

述するような大量のタンパク質分解や硫酸還元が遅れて生じることに原因があると思われる。

3. 2 Cdの挙動に影響を与える因子

Fig. 2中の溶存Cd濃度の計算値とは、実験開始時に加えたCd量及び採水によりカラムから抜き取ったCd量から計算(方法1)される濃度(Phase I)と、 OH^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} により計算(方法2)される溶存Cd濃度(Phase II)のうちの小さい方の値である。この図から、 OH^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} による計算値がCdの挙動をどの程度表現できるかを考える。対象となるのはPhase IIが現れるカラムNo. 2, 4, 6であるが(人工ごみカラムNo. 1, 3, 5ではpHが低く、 OH^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} による溶存Cd計算の適用外にある)、カラムNo. 2, 6については、Cdが急激に減少するまでの部分は計算式の推定誤差の精度範囲内でよく表現している。カラムNo. 4については、 OH^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} による計算方法ではCd-Cl錯体生成量が大き

くなるため、方法1による計算値の方が低いことになる。以上から、溶存Cd濃度が急激に減少するまでは、Cdの挙動をpHが中性でCl濃度があまり高くない場合には OH^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} で比較的良く説明できた。

次に、各カラムとも実測されたCdが予想されるCd濃度よりもある時期を境にして非常に小さくなっていることから、 OH^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 以外に溶存Cd濃度を制限する因子が存在すると考えられる。そこでCdが急激に減少する場合や、定量限界以下となる場合の他の物質の挙動を調べてみると、各カラムとも NH_4^+-N の増加、 SO_4^{2-} の減少が生じていることが分かる。このことをより明確にするために次式で計算されるCd、 NH_4^+-N 、 SO_4^{2-} の反応速度 $R^{6,7)}$ をFig. 3(a)~(f)に示す。

$$R = \{(C_i - \alpha' C_{i-1})V - C^0 Q\} / (W \Delta T \times 1000) \quad (1)$$

R: 反応速度 [mol/(ℓ・d)] ; C_i : i回目に採水した時の濃度 [mg/ℓ]

α' : 残存率 ($\equiv 1 - Q/V$) ; V: 総水量 [ℓ] ; Q: 補充水量 [ℓ]

C^0 : 補充水中の濃度 [mg/ℓ] ; W: 式量 (例えば SO_4^{2-} については96) ; ΔT : 採水間隔 [d]

各カラムともCdの減少速度が大きくなっている時や定量限界以下になる時に、 NH_4^+-N の増加速度、 SO_4^{2-} の減少速度が大きくなっていることが分かる。

以上から、Cdの減少には NH_4^+-N の増加や SO_4^{2-} の減少が関係していることが明らかになり、その機構を次のように解釈することができる。つまり、 NH_4^+-N の増加はタンパク質であるポリペプトンが生物分解されていることを示しており、ポリペプトン中には硫黄Sが含まれているので、その一部が S^{2-} として液中に供給されることを意味する。また SO_4^{2-} の減少は硫酸還元が生じているためと考えられ、還元された S^{2-} の一部が液中に供給されることを示す。 S^{2-} は Cd^{2+} と反応して難溶性のCdSを生成することから、本実験で実測された溶存Cd濃度の減少は、タンパク質の生物分解、硫酸還元により生じた S^{2-} との反応によりCdS沈澱を生じたためと言える。そこで次の第4章でCd濃度の変化を NH_4^+-N 増加量、 SO_4^{2-} 減少量により定量的に表現することを試みる。

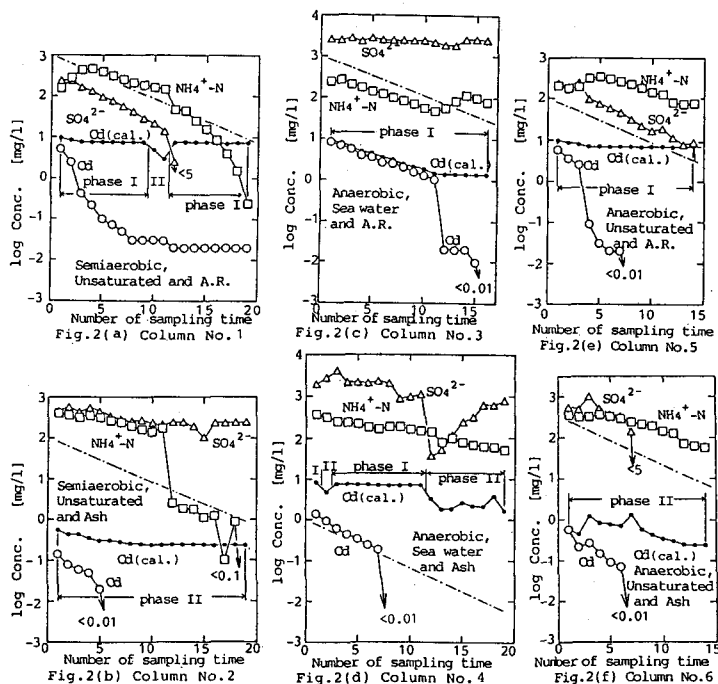


Fig.2 Variation of concentration of dissolved Cd, NH_4^+-N and SO_4^{2-} with time and comparison of observed Cd with calculated Cd by the method shown in previous work¹⁾ [Phase I means [Cd], which is simply calculated by both of initially added Cd and removed Cd in sampled water, and Phase II means [Cd], which is determined by the method of previous work¹⁾ with assumption of $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$ or CdCO_3 precipitation.]

4. OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} , S^{2-} による溶存 Cd 濃度計算に関する考察

4. 1 計算式の提案

1) S^{2-} により Cd^{2+} 濃度が決まる場合の計算式の導出

Cd^{2+} 濃度が、 OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} によって決まる場合についての計算方法は前報¹⁾で述べた。ここでは Cd^{2+} 濃度が S^{2-} によって決まる場合の計算方法について述べる。そのための仮定は次の通りである。① S^{2-} は Cd^{2+} のみと反応する。当然、全ての S^{2-} が Cd^{2+} と反応するわけではないので、これを後述する有効率 γ を導入することで考慮する。② S^{2-} と Cd^{2+} の化合物は CdS 沈殿のみである。

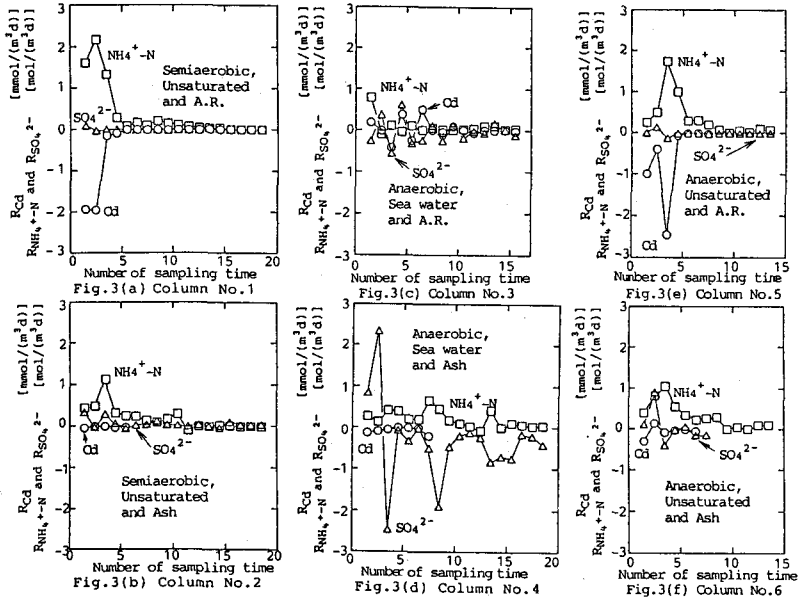


Fig.3 Production rate of Cd, NH_4^+-N and SO_4^{2-}

まず、カラム内の全 Cd 存在量 $[\text{T-Cd}]$ を次式で与える。

$$[\text{T-Cd}] \equiv [\text{Cd}] + [\text{Cd}_c] + [\text{CdS}] \quad (2)$$

$[\text{Cd}_c]$ は Cd の OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} 錯体の濃度、 $[\text{CdS}]$ は CdS 沈澱量を総水量で割って液中の濃度に換算したものである。また次式で計算される $[\text{Cd}_t]$ を溶存 Cd 濃度と呼ぶことにする。

$$[\text{Cd}_t] \equiv [\text{Cd}] + [\text{Cd}_c] \quad (3)$$

一方、全硫化物濃度 $[\text{T-S}]$ は、上述した仮定から以下のように書ける。

$$[\text{T-S}] \equiv [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] + [\text{CdS}] = \beta [\text{S}^{2-}] + [\text{CdS}] \quad (4)$$

$$\beta \equiv 1 + [\text{H}]^2 / (K_{s1} \cdot K_{s2}) + [\text{H}] / K_{s2} \quad (5)$$

ここで K_{s1} , K_{s2} は硫化水素の酸解離定数である。また $[\text{S}]$ と $[\text{Cd}]$ の間には次の関係がある。

$$K_{sp} \geq [\text{Cd}][\text{S}] \quad (6)$$

K_{sp} は Cd^{2+} と S^{2-} との溶解度積定数である。CdS 沈澱を生じている場合には等号が、生じていない時には不等号が成立する。

今、CdS 沈澱を生じるとすると、式(2), (4), (6)より $[\text{S}]$ についての二次方程式が得られる。

$$\beta [\text{S}]^2 - a [\text{S}] - K_{sp} = 0 \quad (7)$$

$$a \equiv [\text{T-S}] - ([\text{T-Cd}] - [\text{Cd}_c]) \quad (8)$$

式(7)を解くと $[\text{S}]$ が得られる。 $[\text{S}] = \{a + (a^2 + 4\beta K_{sp})^{0.5}\} / (2\beta)$ (9)

また、 $[\text{Cd}]$ は次式で得られる。 $[\text{Cd}] = K_{sp} / [\text{S}]$ (10)

このとき、次式を満足しなければならない。 $[\text{CdS}] = [\text{T-Cd}] - [\text{Cd}] - [\text{Cd}_c] > 0$ (11)

なお、 $[\text{Cd}_c]$ を計算するには $[\text{Cd}]$ の値が必要となるため、適当な $[\text{Cd}]$ を仮定して $[\text{Cd}]$ が収束するまで繰り返し計算を行わなければならない。以上から、 OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} , $[\text{T-Cd}]$, $[\text{T-S}]$ が与えられると $[\text{Cd}_t]$ が計算できる。

また前述したが、以上の計算により $[\text{Cd}_t]$ が計算できるのは、 Cd^{2+} 濃度が S^{2-} 濃度により決まる場合、つまり式(10)で計算される $[\text{Cd}]_1$ と OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} との沈澱平衡により計算される $[\text{Cd}]_2$ との関係が、 $[\text{Cd}]_1 < [\text{Cd}]_2$ となる場合である。

2) OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} , S^{2-} による $[\text{Cd}_t]$ の計算方法

OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} は実測値から与えられるので、 $[\text{T-Cd}]$ と $[\text{T-S}]$ が与えられると $[\text{Cd}_t]$ が計算できる。

a) $[T-Cd]$, $[T-S]$ の実測値による表現 i 回目の採水時の $[Cd_t]$ を計算する場合を考える。 Cd は採水によってのみ系から除かれるとすると、 $[T-Cd]$ は次式で書ける。

$$[T-Cd]_i = [T-Cd]_{i-1} - (1-\alpha') [T-Cd]_{i-1} \quad (12)$$

$[T-Cd]_{i-1}$: $(i-1)$ 回目のサンプル中の全 Cd 濃度

また $[T-S]$ について同様に次のように書ける。

$$[T-S]_i = [T-S]_{i-1} + \bar{R}_i \Delta T_i - (1-\alpha') \beta_{i-1} [S]_{i-1} - (1-\alpha') ([T-Cd]_{i-1} - [Cd_t]_{i-1}) \quad (13)$$

右辺第2項は $(i-1)$ 回目から i 回目の採水の間に生成・消滅する S の量を表わす項で、 $\bar{R}_i$ は生成・消滅の速度、 ΔT_i はその間の日数である。第3項、第4項は採水により抜き取られる S の量を表わす。第4項はサンプル中の SS 性 Cd を全て硫化物とみなして沈澱として抜き取られる量を表わし、 $[Cd_t]_{i-1}$ は $(i-1)$ 回目のサンプル中の溶存 Cd 濃度の実測値である。計算で、硫化物が生じない場合には第4項を0とおく。

b) $\bar{R}$ について S はタンパク質分解と硫酸還元により与えられるから、 $\bar{R}_i$ を次式で表す。

$$\bar{R}_i = \gamma (f R_{N_i} - R'_{si}) \quad (14)$$

$$R'_{si} = R_{si} - R_i \quad (15)$$

R_N , R_s は式(1)で計算される NH_4^+-N および SO_4^{2-} の反応速度である。 f はポリペプトン中の N 1 mol に対する S の mol 比で $f = 0.0195$ であり、 $f R_N$ でポリペプトンからの S の供給速度を表わす。また R_i は、充填層からの SO_4^{2-} の溶出速度で、人工ごみカラムでは0とした。焼却灰カラムでは、カラムNo.2の実験結果で焼却灰から SO_4^{2-} が持続的に増加 (Fig. 2 (b)) していることから、焼却灰から SO_4^{2-} の持続的溶出があると考えた。カラムNo.2では、12回目の採水以降カラム内の酸素濃度が10%もあることから硫酸還元は生じていないと考え、式(1)で計算される SO_4^{2-} の増加速度を焼却灰からの溶出速度とした。その平均値を充填した焼却灰重量及びカラム内水量で補正した値、カラムNo.4では $R_i = 1.29 \times 10^{-4}$, カラムNo.6では $R_i = 1.25 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\ell \cdot d)$ を用いた。さらに $\bar{R}$ には、 H_2S として気相への移行や空気酸化、あるいは Cd 以外の成分との反応による減少の項も加わるが、まだ十分には把握できていないので、その影響を有効率 γ という係数で表した。

c) 計算のための初期条件 計算を開始する際の初期条件は次の通りである。 $[T-Cd]_1$ は実験開始時に加えた値 (Table 1の最下段) を用いた。 $[T-S]_1$ は式(13)で、第1, 3, 4項を0とおいて、次のように求められる。 $[T-S]_1 = \bar{R}_1 \Delta T_1$ (16)

また $\bar{R}_1$ の計算では、式(1)の C^0 として NH_4^+-N の場合は0、 SO_4^{2-} の場合には海面カラム以外では0、海面カラムでは模擬海水中の濃度を用いた。

以上より $[T-Cd]_1$, $[T-S]_1$ が計算できるので $i=1$ 以降の計算が可能となる。計算には、 CdS の溶解度積定数⁷⁾ $K_{sp} = 10^{-27}$ 、および硫化水素の酸解離定数⁸⁾ $K_{s1} = 10^{-7}$, $K_{s2} = 10^{-12.9}$ を用いた。

なお、この解析の目的は Cd 濃度の減少パターンを説明することであり、厳密な Cd 濃度の値を求めることではないので、平衡定数のイオン強度、温度による補正は行わなかった。

4. 2 計算結果

溶存 Cd 濃度の計算値を実測値と比較して Fig. 4 に示す。図中の Phase II' とあるのが CdS 沈澱を考慮しても Cd^{2+} 濃度が OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} 沈澱で決まる場合で、Phase III とあるのが S^{2-} により Cd^{2+} 濃度が決まる場合である。計算に用いた γ の値を Table 3 に示す。 γ は Cd が急激に減少する部分で実測値と計算値が一致するように決めた。実測された $[Cd_t]$ の減少パターンと計算による $[Cd_t]$ 減少パターンは概ね一致しており、4. 1 で提案したモデルは有効であると言える。

a) 個々のカラムについて Cd の挙動を計算結果および NH_4^+-N , SO_4^{2-} の反応速度 (Fig. 3) から考察する。カラムNo.1では、初期の Cd の急激な減少は、同時期に大量のタンパク質分解が生じており、それによって供給される S^{2-} との CdS 沈澱生成によると考えられる。濃度が一定となる部分で実測値と計算値は一致しないが、これについては後述する。次にカラムNo.2では、計算では採水6回目から Cd は急激に減少しているが、タンパク質の大量の分解はそれ以前にすでに起きており、両者の間にずれが生じる。これは、 S が供給されたことにより直ちに CdS 沈澱を生ずるわけではなく、 $[Cd]$ との積が溶解度積定数 K_{sp} よりも大きい $[S]$ に達するまで、 CdS 沈澱が生じないためである。カラムNo.3では、計算上は全領域での CdS 沈澱生成を示しているが、実験前半の Cd が急激に減少するまでの部分では、溶存 Cd 濃度は3. 2で述べた方法1で計算される濃度と較べて、僅かに低いだけである。この部分では塩濃度が高いために、微生物活性が弱くタンパク質の分解や硫酸還元による S の供給量が少ない。そのため、生成される CdS 沈澱量

が少なく、溶存Cd濃度を大きく減少させるには至っていない。その後のCdの急激な減少は、Sの供給量自体はあまり変わらないがpHが上昇したために、硫化水素の酸解離平衡がずれて[S]が増えたことにより、CdS沈澱生成量が増えたためである。カラムNo.4でも、Cdが急激に減少するまでの部分ではカラムNo.3と同様にSの供給が少なく、溶存Cd濃度を大きく減少させるには至っていない。また、カラムNo.3よりCdが急激に減少する時期が早い理由は、供給S量が多いことと、タンパク質分解、硫酸還元速度が大きくなる時期が、早いからである。カラムNo.5についても、採水3回目までは供給されるSの量が少なく、溶存Cd濃度を大きく減少させるには至っていない。それ以降、Cdが急

激に減少しているのは、タンパク質分解によるSの供給速度が大きくなったためである。カラムNo.6では、カラムNo.2と同様に実験初期でSの供給量が少なく[S]が低いために、[Cd]との積が溶解度積定数 K_{sp} よりも小さく、CdS沈澱が生成しない。

なおカラムNo.1(人工ごみ, 準好気)については、3.1で特異な挙動を示すことを指摘したが、この挙動について γ を用いて解釈してみる。Fig. 4(a)に示す通り、実験の初期部分を合わせようとすると、 γ は大きくなり後半部分の濃度一定の部分は一致しない。また、後半部分を合わせようとすると、 γ は小さくなり前半部分を表現できない。このことから、カラムNo.1では実験の前半と後半での γ の値が異なり、前半で γ は大きく後半で γ は小さい値を取ると考えられる。カラムNo.1は、充填層の上下端で空気との接触が可能である点が、他のカラムと異なる。従って、実験の前半では、有機物が大量にあることから充填層内部は嫌氣的であるが、実験の後半では有機物が少なくなり、表層で S^{2-} の空気酸化が生じている可能性がある。そのため γ が小さくなっていることが考えられ、今後埋立層からの溶存Cdの溶出を考える上で、重要な示唆を与えるものと思われる。

b) γ について γ の値を見ると、 γ は極端に小さな値を取ることから、生成したSのほんの一部しかCdとの反応に使用されないことが分かる。また、カラムNo.1以外は、第一近似的には γ をカラム毎に定数扱いしても良いと思われる。次に、 γ の値について充填物、埋立条件による比較を行なうと、人工ごみと焼却灰に関しては、明確な大小関係の傾向は見られなかった。埋立条件について比較すると、海面カラムの γ が他のカラムに較べて小さい。これは、イオン強度の大きい海面カラムについてもイオン強度=0として計算したことが、理由の1つと考えられる。

このように、 γ は各カラムで同一の値を取るわけではない。また、 γ を定量的に推定するためには、タンパク質中のSの S^{2-} への転換率や、 S^{2-} のCdとの反応以外の減少反応としては、 S^{2-} の H_2S としての気相への移行速度、空気中の酸素による S^{2-} の酸化速度、他の金属と S^{2-} との反応量等を明らかにする必要がある。従って、4.1で提案した計算式を実際の埋立地に用いる場合に、 γ をどの様に決めるか今後の問題である。

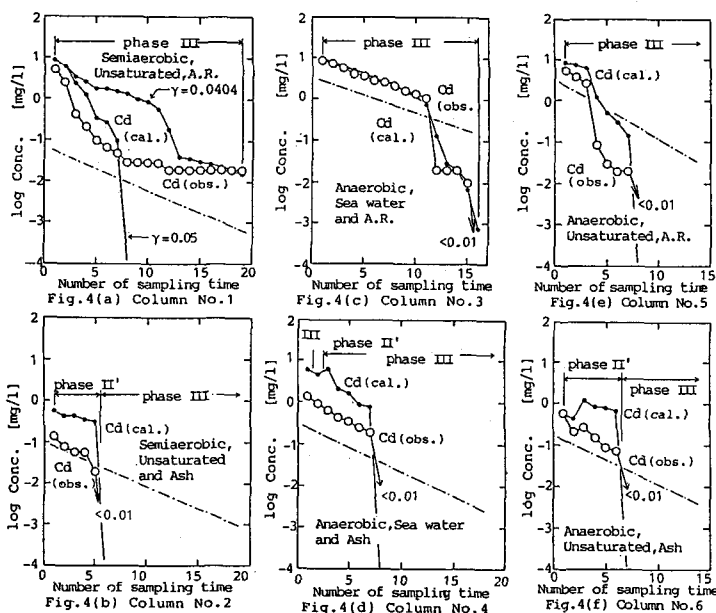


Fig.4 Comparison of observed Cd with calculated Cd by the method shown in Sec. 4.1 [Phase II' means [Cdt], which is determined by Sec. 4.1 in case that $Cd(OH)_2$, $Cd(OH)Cl$ or $CdCO_3$ precipitation controls Cd^{2+} concentration, and Phase III means [Cdt], which is determined by Sec. 4.1 in case that CdS precipitation controls Cd^{2+} concentration.]

Table 3 Effective coefficient γ , defined in Eq.(14)

column	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
γ	0.05	0.11	0.00073	0.002	0.035	0.014

5. 結論

本研究では、充填物として人工ごみ・焼却灰の2種類、埋立条件として準好気、海面、嫌気の3種類の計6種類のカラムを用いた模擬埋立実験により、Cdの挙動を調べた。その結果得られた主な結論は、以下の通りである。

(1) 次のような実験事実が得られた。①全ての条件において、Cd濃度の急激な減少がみられた。②その急激な減少が起こる時期は、条件によって異なり、充填物で較べると焼却灰の方が、埋立条件の違いでは海面カラムが遅いことが認められた。③その後、人工ごみ・準好気カラムでは、Cdの定常的な漏出がみられた。④その他の条件では、急激な減少の後、Cdは不検出となり、漏出はみられなかった。⑤溶存Cd濃度が急激に減少するまでは、人工ごみカラムの方が焼却灰カラムよりも溶存Cd濃度が高く、また埋立条件の違いでは海面カラムの濃度が高かった。

(2) Cdの挙動は OH^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} との反応に加えて、タンパク質の生物分解、硫酸還元により供給される S^{2-} との沈澱生成をも考慮しなければならないことが分かった。

(3) タンパク質の生物分解、硫酸還元によるS供給及び硫化カドミウム沈澱生成をも考慮した計算モデルを提案した。そのモデルは、供給されたSの有効率 γ を変化させることにより、 $[\text{Cd}_t]$ の減少パターンをよく説明できた。

(4) 得られた γ は非常に小さな値であった。カラムNo.1以外は、カラム毎に定数扱いができたが、カラムによって異なった値を取った。

今後、さらに長期的なカドミウムの漏出や漏出傾向について実験を行う予定である。

謝辞：本研究の実験を行なうにあたり協力して頂いた本学科卒業生 森川淳一、山川佳久君に感謝します。

参考文献

- 1) 土手裕・田中信寿・神山桂一：埋立層内汚水中の溶存カドミウム濃度に及ぼす OH^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} の影響に関する研究、衛生工学研究論文集、Vol. 24、pp. 177～186 (1988)
- 2) 和田清夫：海洋の辞典、p. 76、東京出版 (1972)
- 3) 日本分析化学会北海道支部編：水の分析 ー第3版ー、化学同人 (1981)
- 4) 日本下水道協会：下水試験法 ー1974年版ー、日本下水道協会 (1978)
- 5) 土手裕・田中信寿・神山桂一：模擬埋立カラムを用いた埋立層内汚水中の溶存カドミウムの挙動に関する研究 (第2報)、第43回土木学会年次講演会講演概要集 第2部、pp. 922～923 (1988)
- 6) 田中信寿・神山桂一：都市廃棄物嫌気性埋立層中の可溶性汚濁物生成過程に関する研究、土木学会論文集、No. 381/II-7、pp. 217～225 (1987)
- 7) 田中信寿・土手裕・神山桂一：模擬ごみ埋立層内における汚濁成分の反応速度測定法に関する考察、第38回廃棄物処理対策全国協議会全国大会講演集、pp. 105～110 (1987)
- 8) R.M.Smith and A.E.Martell: Critical Stability Constants, Vol.4: Inorganic complexes, (1976), Plenum Press, New York
- 9) 玉虫文一 他：岩波理化学辞典 第3版増補版、岩波書店 (1983)