

硝酸イオン化学的変遷挙動評価モデルの施肥由来硝酸性窒素汚染事例への適用

阿部徹*¹ 平野史生*² 三原守弘*² 本田明*²

硝酸イオン化学的変遷挙動評価モデル (NEON) は、地層処分施設およびその周辺における硝酸イオンの化学的変遷挙動を把握するために開発された評価ツールである。硝酸イオンは TRU 廃棄物に易溶性の塩として含まれており、放射性物質の移行挙動に影響を及ぼす可能性がある。したがって、地層処分の安全性を評価するための基礎情報として硝酸イオンの化学形態の変化を評価する必要がある。NEON では硝酸イオンと、金属、鉱物および微生物との反応がモデル化されており、このうち微生物との反応は微生物の活動による窒素循環等の過程を取り入れて構築している。各反応モデルは室内実験の結果と比較され、おおむね再現できることが確認されている。そこで、TRU 廃棄物の地層処分を想定したスケールにおける NEON の適用性を評価することを目的として、地下水の硝酸性窒素汚染の天然事例について再現解析を実施し、モデルの適用性を評価した。再現解析には広島県生口島の事例を取り上げた。NEON を用いて計算された硝酸イオンおよびその化学変遷物であるアンモニウムイオンの濃度分布は、数百メートル規模でおおむね再現しており、NEON の広域的条件下における適用性が示された。

Keywords: 地層処分, TRU 廃棄物, 硝酸イオン, インダストリアルアナログ, 硝酸イオン化学変遷, 硝酸性窒素汚染

Degradation of TRU waste in a geological disposal facility may cause the formation of a nitrate plume. A Nitrate Evolution model due to mineral reactions, microbial activity, and metal corrosion (NEON) has therefore been developed to evaluate the chemical behavior of a nitrate plume and assess its potential to impact on radionuclide migration and the safety case for geological disposal of TRU waste. The NEON model includes the redox reactions of nitrogen, as nitrate, nitrite and ammonium ions, and their reaction with groundwater, minerals, microorganisms, including the microbial mediated nitrogen cycle, and metal corrosion products. Small scale laboratory experiments can be reproduced satisfactorily, however, it is necessary to demonstrate the applicability of the NEON model on scales relevant to the geological disposal of TRU waste. In the current study, an industrial analogue of a nitrate plume from the pollution of groundwater from nitrate fertilizers used on Ikuchi Island in Hiroshima Prefecture, Japan was selected to test the applicability of the NEON model. Concentration profiles of nitrate and ammonium ions in the groundwater were successfully reproduced over the hundreds of meters scale demonstrating the applicability of the NEON model in evaluating the chemical behavior of a nitrate plume derived from the geological disposal of TRU waste.

Keywords: geological disposal, TRU waste, nitrate ion, industrial analog, nitrate evolution, nitrate plume

1 緒言

わが国は、資源の有効利用、高レベル放射性廃棄物の減容化・有害度低減等の観点から、使用済み核燃料を再処理し、回収されるプルトニウム等を有効利用する核燃料サイクルの推進を基本的方針としている[1]。再処理に伴い超ウラン核種を含む TRU 廃棄物が発生するが、TRU 廃棄物の一部には硝酸イオンが易溶性の塩として含まれる。

TRU 廃棄物を地下深部に処分する場合、酸化性の化学種である硝酸イオンは、処分環境の酸化還元状態を変化させると共に、硝酸イオンおよびその還元生成物であるアンモニアが放射性元素と錯体を形成することにより、放射性物質の移行挙動に影響を及ぼす可能性がある。このため硝酸塩を含有する TRU 廃棄物の処分における安全性を評価するには、深部地下環境における硝酸イオンの化学形態の長期的な変化を評価することが必要である。日本原子力研究開発機構（以下、原子力機構）は、処分場閉鎖後の硝酸イオンの化学的変遷挙動を解析により評価することを目的と

して、NEON (Model for Nitrate Evolution due to mineral reaction, microbial activity and metal corrosion) を構築した[2]。

NEON では、硝酸イオンと、①処分施設内に存在する鉄等の金属、②処分施設周辺の岩盤に存在する鉱物および③微生物、との化学的相互作用とそれによる硝酸イオンの化学的変遷挙動に基づき、化学反応とその反応速度がモデル化されている。これらのモデルは、個別の現象ごとに室内試験の結果と比較され、解析結果が試験結果とおおむね一致することが確認されている[2-4]。

しかしながら、地層処分における安全性の評価では、地下の処分場とその周辺岩盤における物質移行が対象となることから、室内試験より広域的な空間スケールのフィールドデータとの比較等を通じてモデルの適用性を確認することが重要である。このようなデータとして、例えば、農業の分野では、自然界での施肥等による地下水の硝酸性窒素汚染について多くの研究が行われており、硝酸イオンの濃度分布をはじめとしたさまざまなフィールドデータが報告されている[例えば 5, 6]。これらのデータをインダストリアルアナログ[7]として活用することが可能である。

大西ら[8]は、広島県生口島（いくちじま）において数十年規模で行われている施肥の影響による硝酸性窒素汚染事例の調査を行い、地下水中の硝酸イオン濃度に加え、溶存酸素、溶存有機物、アンモニウムイオン濃度等の化学種に関して体系的な測定データを報告している。また、海岸線から約 1 km 内陸までの鉛直二次元断面について Kriging 法によって作成した各濃度分布から、調査対象地域の一部において微生物の活動に起因した硝化反応および脱窒反応が起きている可能性を示している。

本研究では、より広域的なフィールドにおける NEON の適用性を確認することを目的として、NEON における微生物

Comparison of field data and numerical simulation of nitrate evolution in groundwater using the model of nitrate evolution by Tooru ABE (tooru.abe@jcal.co.jp), Fumio HIRANO, Morihiro MIHARA and Akira HONDA

*1 日本原燃分析株式会社 再処理分析部

Reprocessing Analysis Department Japan Nuclear Fuel Chemical Analysis Corporation

〒039-3212 青森県上北郡六ヶ所村大字尾駈字野附 1-3

*2 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構 核燃料・バックエンド研究開発部門 核燃料サイクル工学研究所 環境技術開発センター 基盤技術研究開発部

Radioactive Waste Processing and Disposal Research Department Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories Sector of Nuclear Fuel, Decommissioning and Waste Management Technology Development Nuclear Backend Technology Center Japan Atomic Energy Agency

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

(Received 7 November 2019; accepted 20 February 2020)

物と硝酸イオンとの化学的相互作用と、物質輸送とを連成させた解析モデルを用いて、生口島における硝酸性窒素汚染事例の再現解析を行った。

2 NEON の概要

2.1 NEON の微生物反応モデルの概要

前述したように NEON は金属、鉱物および微生物の作用による硝酸イオンの化学的変遷挙動をモデル化したものである。このうち微生物による作用については、微生物の増殖と死滅による炭素および窒素の循環等の過程を取り入れ、活性汚泥モデルである ASM(Active Sludge Model)[9]を改良し、数学モデルとして構築している[2]。

微生物による作用の 1 つとしては脱窒反応があり、硝酸呼吸能をもつ多数の細菌の存在が認められている[例えば 10]。硝酸呼吸は一般に酸素の少ない嫌気条件でおこる。酸素が多い条件では酸素呼吸を優先し、酸素が少なくかつ硝酸や亜硝酸等の脱窒基質が存在する条件で酸素呼吸に代わって硝酸呼吸が行われる。

また、脱窒反応は電子の授受を伴う酸化還元反応であり、電子受容体である硝酸イオンに対して有機物等の電子供与体が必要となる。TRU 廃棄物中には、除染等で使用したウエス等の有機物が存在し、さらに処分施設の建設に用いられるコンクリートにおいても、コンクリートの流動性を高めるといった観点から有機系の添加剤（例えば、ポリカルボン酸等）が用いられる可能性がある。このような処分施設に存在すると想定される有機物は、NEON において硝酸呼吸時における電子供与体としての利用しやすさに応じて 3 種類に分類されている。ウエス（主にセルロース）の分解生成物であるイソサッカリン酸等の低分子有機化合物を「高利用性有機物」、コンクリート添加剤等の合成高分子有機化合物やその分解生成物を「中利用性有機物」、さらに地下水中のフミン酸等の天然高分子有機化合物を「低利用性有機物」として定義して取り扱われている。これら有機物に関係するパラメータは、脱窒反応における役割から、解析における重要なパラメータの 1 つであるといえる。

脱窒反応について多くの研究が行われており、Hill らによって提唱された、自然界における脱窒反応の有無の指標となる地下水中の酸素濃度の影響もその研究事例の 1 つである[11]。Hill らは地下水の溶存酸素濃度が 2~3 mg/dm³ 以下となるとき、微生物の活動により硝酸性窒素濃度が減衰すると述べている。これは NEON を用いた解析を行うに当たり、微生物による作用の有無を設定する重要な指標となる。

2.2 NEON の微生物反応モデルで考慮されているプロセス

原子力機構は室内試験や文献[例えば 12-15]を通じて、微生物の増殖と死滅による窒素循環に関する主なプロセスである「固体有機物の可溶化」、「有機物を利用した硝酸還元菌等の増殖」、「硝酸還元菌等の死滅」等に関する速度パラメータおよび反応係数を導き、NEON に用いている。NEON の微生物の作用における主なプロセスである、上記 3 つのプロセスにおける反応速度式の概要等を以下に示す。

NEON におけるパラメータの詳細については原子力機構が作成した報告書[2]を参照されたい。

2.2.1 可溶性有機物の供給と消費

ASM を含む微生物モデルにおいて多くの場合、微生物は可溶性有機物を利用するものとされており、分子量の大きな固体有機物は可溶性有機物に分解されてから利用される。NEON では固体有機物を非生物的過程で分解される分解性固体有機物（以下、 X_s ）と分解されにくい難分解性固体有機物（以下、 X_{inert} ）に分類しており、これら固体有機物の分解によって生成される多様な可溶性有機物を次のプロセスである硝酸呼吸への利用しやすさに応じて高利用性有機物（以下、 Z_{ssa} ）、中利用性有機物（以下、 Z_{ssb} ）、低利用性有機物（以下、 Z_{ssc} ）の 3 種類に分類される。また、固体有機物が分解されたときは一定の割合で Z_{ssa} 、 Z_{ssb} 、 Z_{ssc} が生成されると仮定し、 X_s から Z_{ssa} が生成される比率を f_{1a} 、 Z_{ssb} が生成される比率を f_{1b} 、 Z_{ssc} が生成される比率を f_{1c} 、 X_{inert} から Z_{ssa} が生成される比率を f_{2a} 、 Z_{ssb} が生成される比率を f_{2b} 、 Z_{ssc} が生成される比率を f_{2c} としている。このとき、各分配比率の総和を $f_{1a} + f_{1b} + f_{1c} = 1$ 、 $f_{2a} + f_{2b} + f_{2c} = 1$ としている。ここで、NEON における X_s の可溶化反応の速度式を式(1)に、 X_{inert} の可溶化反応の速度式を式(2)にそれぞれ示す。固体有機物の可溶化における反応速度は、固体有機炭素量に対する一次式としてモデル化されている。

$$\frac{d\{X_s\}}{dt} = -k_1 \cdot \{X_s\} \quad (1)$$

$$\frac{d\{X_{inert}\}}{dt} = -k_2 \cdot \{X_{inert}\} \quad (2)$$

ここで $\{X_s\}$ (mol-C/dm³) および $\{X_{inert}\}$ (mol-C/dm³) は、それぞれ単位体積の空間に存在する X_s および X_{inert} の量に対応した炭素量として定義される。また、 k_1 (1/s) は X_s の分解速度定数であり、 k_2 (1/s) は X_{inert} の分解速度定数である。

2.2.2 可溶性有機物を利用した微生物の増殖

NEON において取り扱っている硝酸還元菌（以下、 X_{b1} ）の空間密度に対応した炭素量の時間変化を式(3)に示す。

$$\frac{d\{X_{b1}\}}{dt} = R_{g1} + R_{d1} \quad (3)$$

ここで、 $\{X_{b1}\}$ (mol-C/dm³) は、単位体積の空間に存在する X_{b1} の菌数に対応した炭素数として定義される。 R_{g1} (mol-C/dm³・s) と R_{d1} (mol-C/dm³・s) は、それぞれ X_{b1} の増殖速度と死滅速度である。本項では、このうち増殖速度について示す。なお、NEON において取り扱っている亜硝酸還元菌（以下、 X_{b2} ）の反応密度に対応した炭素量の時間変化についても、式(3)と同様に表されている。

NEON における有機物を利用した微生物の増殖としては、 X_{b1} による硝酸イオンから亜硝酸イオンへの還元と、 X_{b2} による亜硝酸イオンから窒素ガスへの還元の 2 段階を取り扱っている。一方、硝酸イオンから窒素への直接的な還元に関しては、微生物の種類が限定的であることから取り扱っ

ていない。各微生物の増殖速度は ASM の取り扱いに従い Monod 式[16]で表し、前述した有機物の利用性の3分類と、微生物2種類を組み合わせると計6種類の反応を考慮している。反応機構としては Z_{ssa} などの可溶性有機物の一部が微生物の増殖に使われ、残りは代謝に利用され CO_2 となる。 X_{b1} の増殖速度 R_{g1} を式(4)に示す。

$$\begin{aligned} R_{g1} &= R_{g1a} + R_{g1b} + R_{g1c} \\ &= k_{3a} \cdot \left(\frac{[Z_{ssa}]}{K_{ssa} + [Z_{ssa}]} \right) \cdot \left(\frac{[Z_{not}]}{K_{not} + [Z_{not}]} \right) \cdot \{X_{b1}\} \\ &\quad + k_{3b} \cdot \left(\frac{[Z_{ssb}]}{K_{ssb} + [Z_{ssb}]} \right) \cdot \left(\frac{[Z_{not}]}{K_{not} + [Z_{not}]} \right) \cdot \{X_{b1}\} \quad (4) \\ &\quad + k_{3c} \cdot \left(\frac{[Z_{ssc}]}{K_{ssc} + [Z_{ssc}]} \right) \cdot \left(\frac{[Z_{not}]}{K_{not} + [Z_{not}]} \right) \cdot \{X_{b1}\} \end{aligned}$$

ここで、 R_{g1a} 、 R_{g1b} 、 R_{g1c} は、それぞれ可溶性有機物として Z_{ssa} 、 Z_{ssb} 、 Z_{ssc} を用いる場合の増殖速度を示している。また、 $\{X_{b1}\}$ (mol-C/dm³) は単位体積の空間に存在する X_{b1} の菌数に対応した炭素数として定義される。 $[Z_{ssa}]$ 、 $[Z_{ssb}]$ 、 $[Z_{ssc}]$ (mol-C/dm³) および $[Z_{not}]$ (mol-N/dm³) は、それぞれ液相中の Z_{ssa} 、 Z_{ssb} 、 Z_{ssc} の濃度および硝酸イオンの濃度を示している。また、 $[K_{ssa}]$ 、 $[K_{ssb}]$ 、 $[K_{ssc}]$ (mol-C/dm³) および K_{not} (mol-N/dm³) は、それぞれ Monod 式における Z_{ssa} 、 Z_{ssb} 、 Z_{ssc} および硝酸イオンの飽和定数を示している。 k_{3a} 、 k_{3b} 、 k_{3c} (1/s) はそれぞれ Z_{ssa} 、 Z_{ssb} 、 Z_{ssc} を利用したときの X_{b1} の増殖定数である。

2.2.3 微生物の死滅により生成する有機物の再利用

本項では、前項の式(3)における死滅項である R_{d1} について述べる。NEON における微生物の死滅については ASM を含む一般的な微生物モデルの取り扱いに従い、単位体積の空間に存在する微生物の菌数に対応した炭素数に対する一次式として死滅速度をモデル化している。ASM では死滅した菌体が固体有機物に変化して可溶化過程を経て可溶性有機物として再利用されるのに対して、NEON では微生物の菌液等が直接利用される可能性についても考慮しており、微生物が死滅する際、分解性の高さに応じた2種類の固体

有機物 (X_s , X_{inert})、および利用性の高さに応じた3種類の可溶性有機物 (Z_{ssa} , Z_{ssb} , Z_{ssc}) の、計5種類の有機物に変化するとしている。このとき、 X_s , X_{inert} , Z_{ssa} , Z_{ssb} , Z_{ssc} は一定の割合で生成されると仮定しており、 X_{b1} から X_s が生成される比率を f_{9a} 、 X_{inert} が生成される比率を f_{9b} 、 Z_{ssa} が生成される比率を f_{9c} 、 Z_{ssb} が生成される比率を f_{9d} 、 Z_{ssc} が生成される比率を f_{9e} としている。このとき、各分配比率の総和を $f_{9a} + f_{9b} + f_{9c} + f_{9d} + f_{9e} = 1$ としている。また、死滅菌体中の窒素が固体性窒素化合物 (以下、 X_{nd}) を経て生成するアンモニアと菌液等に含まれるアンモニアについても考慮している。式(5)に、 X_{b1} が死滅して5種類の有機物が生成されるとき速度 R_{d1} を示す。

$$R_{d1} = -b_{H1} \cdot \{X_{b1}\} \quad (5)$$

ここで、 b_{H1} (1/s) は死滅した菌体から有機物が生成される際の速度定数である。

他方、 X_{nd} からアンモニアが生成される速度は X_{nd} の量に対応した一次式としてモデル化されている。式(6)に、 X_{nd} からアンモニアが生成される速度 R_N を示す。

$$R_N = -k_N \cdot \{X_{nd}\} \quad (6)$$

ここで、 $\{X_{nd}\}$ (mol-N/dm³) は、単位体積の空間に存在する固体性窒素化合物 (X_{nd}) の量に対応した窒素数として定義される。 k_N (1/s) は X_{nd} からアンモニアが生成される際の速度定数を示している。

2.3 微生物反応モデルにおける成分量計算および計算コードへの実装

NEON では各成分の時間変化を追跡するため、ここまでの各プロセスを集約し、差分法により数値解析を行っている。1つの成分が複数の反応式に含まれていることから、プロセスの集約方法として Peterson マトリクス[9]による表現方法を用いている。この手法は ASM でも用いられているものである。上記の微生物による作用を含めた NEON の反応速度式群を汎用の化学計算コードのインプットに記載することにより、硝酸イオンの変遷量を計算することが可能となっている[2]。

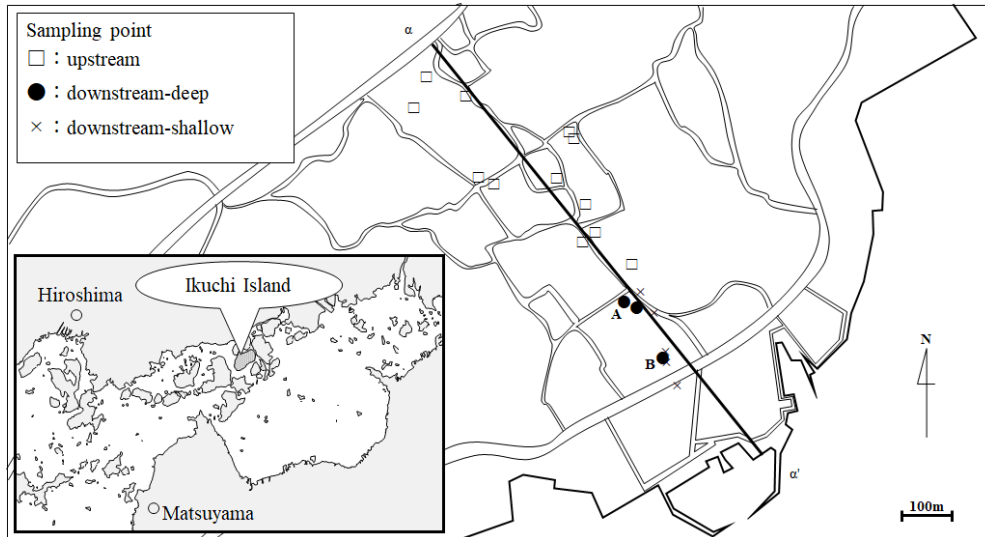


Fig.1 Study area (Ikuchi Island)

3 解析対象地域のフィールドデータ

広島県生口島は花崗岩を基盤とした瀬戸内海上の島である。果樹園面積が島の40%を占め、施肥に伴う河川水および地下水の硝酸性窒素濃度の上昇が報告されている[17]。一方、島南部に位置する宮原地区の一部において地下水の硝酸性窒素濃度の減衰が確認されており、施肥による窒素負荷量の変動や降雨水量との関係からは説明が困難であり、地下水中の各成分の分布・推移から、部分的に脱窒反応が生じている可能性が示唆された[8]。この地域の地層構造は、表層～深度約2 mに砂質土層、約2～14 mに粘土質土を含む砂礫層、約14～17 mに花崗岩の風化土層、約17～30 mに花崗岩の風化軟岩が分布し、深度30 m付近が基盤岩との境界であると報告されている[18]。大西らは宮原地区において、Fig.1に示したサンプリングポイントから地下水を採水・分析し、各化学種の濃度分布および水理水頭分布を報告している[8]。報告内容の一部として溶存酸素濃度分布 (Fig.2)、溶存有機物濃度分布 (Fig.3)、硝酸イオン濃度分布 (Fig.4)、およびアンモニウムイオン濃度分布 (Fig.5)を示す。

A地点付近には家屋が多く建ち並び、海岸から700 m以上離れた山側の領域のほとんどが果樹園を中心とした農耕地となっている。地下水中の溶存酸素濃度に着目すると、B地点を中心に4 mg/dm³以下の低濃度領域が存在していることがわかる。硝酸イオン濃度に着目すると、海岸から500～700 mの領域を中心に20 mg/dm³以上の領域が存在し、A地点から海側の領域において減衰傾向を示していることがわかる。アンモニウムイオン濃度に着目すると、B地点を中心とした比較的浅い領域において1 mg/dm³以上となる領域が確認できる。大西らはこれらの傾向に加えて、溶存有機物濃度分布も示しており、A地点の地表から15 m程度の深さ、およびA地点とB地点の間となるあたりの地表に近い領域に比較的濃度の高い領域が存在していることが確認できる。また、N₂O濃度分布から下流側深部において不完全な脱窒反応が、下流側浅部において完全な脱窒反応が起きている可能性があるとして結論付けている[8]。

4 NEONを用いたフィールドデータの再現解析

本研究では硝酸イオンの変遷について空間的な拡がりを解析することから、汎用化学計算コードであるPHREEQCと、地下水の流れと溶存化学種の輸送を連成させたPHASTコード[19]を用いて解析を行った。NEONの各反応式、および反応速度式をコーディングしたものをインプットファイルに組み込み、PHREEQCによる化学解析を実行する際に併せて硝酸イオンおよびその反応生成物である亜硝酸イオン、アンモニウムイオン等の反応量が計算されるように設定した。解析に必要な熱力学データベースとしては原子力機構の熱力学データベース050700c0.tdb[20]を用いた。なお、解析ではNEONによる硝酸イオンの酸化還元反応の速度論的な計算を行うため、硝酸イオンおよびその反応生成物については別途定義し、熱力学データベース上で計算される化学平衡計算スキームからは除外した。

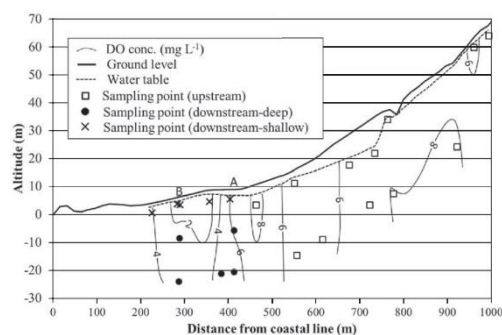


Fig.2 Distribution of DO concentration on $\alpha\alpha'$ line [8]

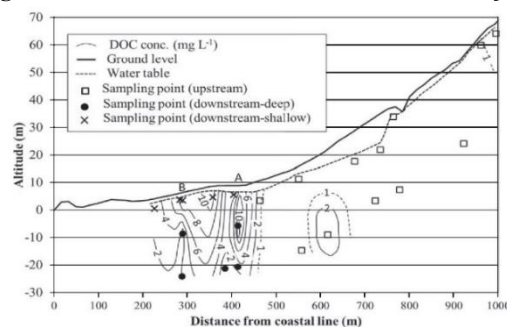


Fig.3 Distribution of DOC concentration on $\alpha\alpha'$ line [8]

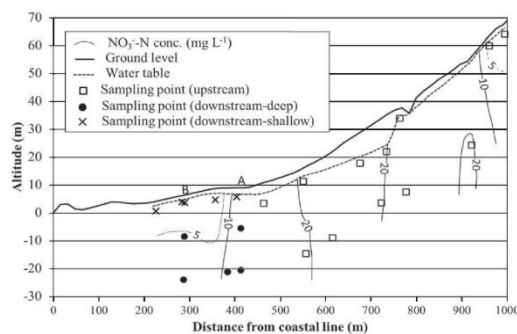


Fig.4 Distribution of NO₃⁻-N concentration on $\alpha\alpha'$ line [8]

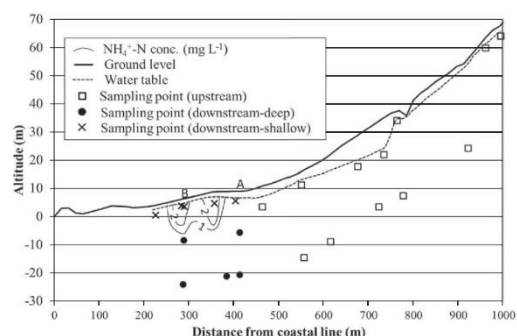


Fig.5 Distribution of NH₄⁺-N concentration on $\alpha\alpha'$ line [8]

4.1 解析体系および解析条件

大西らの報告[8]や齋藤らの報告[17, 18]を基に、対象地域を再現するように解析体系を設定した。各設定値をTable 1に、解析体系模式図をFig.6に示す。

解析結果を大西らの報告内容と比較するため、Fig.1における α - α' 間の標高-30～+70 mを解析対象領域として設定し、x軸を海岸線からの距離、z軸を標高とした2次元断面により評価することとした。

地層構造については、齋藤らの報告[18]におけるB地点の地質柱状図を参考に、花崗岩風化軟岩層とそれを覆う砂礫層との組み合わせからなる構造として設定した。なお、

Table 1 Input parameters

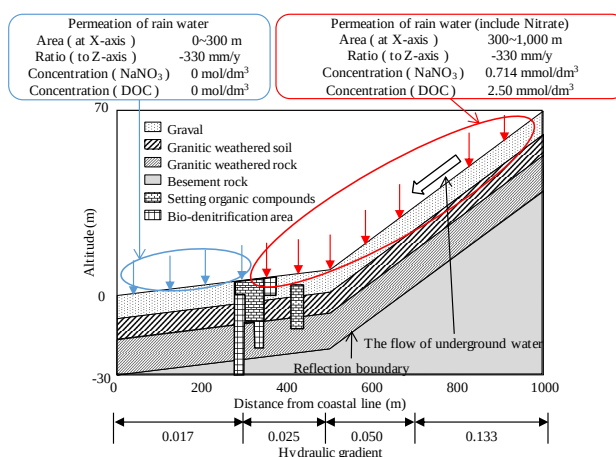
Parameter	Value	
Area	1,000 m×100 m	
X-axis	0~1,000 m	
Z-axis	-30~70 m	
Mesh size	25 m×2.5 m	
Dispersivity		
X-axis	100 m	
Z-axis	10 m	
Terrain gradient		
X : 0~500m	2 m/100 m	
X : 500~1,000m	12 m/100 m	
Geological structure		
(Depth / Hydraulic conductivity / Assumed porosity)	Pattern I	Pattern II
Gravel	0-9 m / 1.7×10^{-5} m/s / 0.40	0-14 m / 1.7×10^{-5} m/s / 0.40
Granitic weathered soil	9-17 m / 6.5×10^{-5} m/s / 0.10	14-17 m / 6.5×10^{-5} m/s / 0.10
Granitic weathered rock	17-30 m / 7.5×10^{-6} m/s / 0.10	17-30 m / 7.5×10^{-6} m/s / 0.10
Besement rock	30 m- / -	30 m- / -
Time step	2.5×10^{-4} y	
Analysis time	20 y	

Table 2 Analytical cases

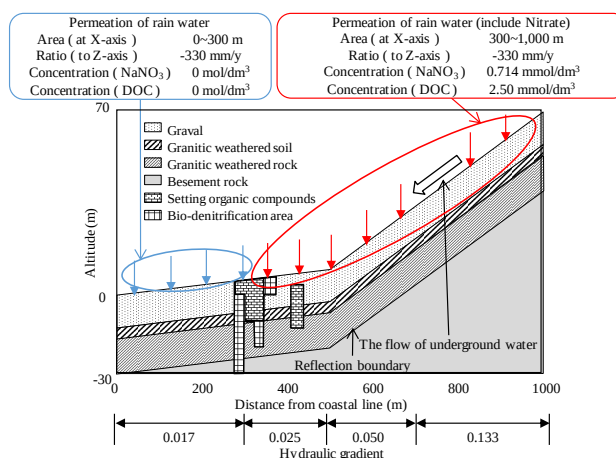
Case name	Geological structure	Considerations of nitrate reaction
I-ON	Pattern I	Consideration
I-OFF	Pattern I	Without consideration
II-ON	Pattern II	Consideration
II-OFF	Pattern II	Without consideration

齋藤らの報告によると、花崗岩風化軟岩層と砂礫層との間に花崗岩風化土層が存在している。この風化土層は風化の度合いにより間隙率が砂礫層に近い値から花崗岩風化軟岩層に近い値まで幅広い値を示すとされており[21,22]、本解析では花崗岩風化土層を砂礫層または花崗岩風化軟岩層の一部として取り扱うこととした。花崗岩風化土層を砂礫層の一部として取り扱った場合を Pattern I、花崗岩風化軟岩層の一部として取り扱った場合を Pattern II とした。これらの地層構造について地表を基準として z 軸方向に対する厚さが x 軸の値（海岸線からの距離）によらず一定となるように設定した。また、花崗岩の風化に関する各種文献[21,22]を参考に各層の間隙率を設定した。動水勾配は大西らの報告内容を基に設定した。また、風化軟岩層と基盤岩盤との境界を反射境界とし、地表から 330 mm/y のフラックスで降雨水が浸透する設定とした。地層中の間隙は常に地下水によって満たされた状態として取り扱い、解析を行った。

硝酸性窒素は果樹園等において地表に散布され、雨水を通じて地中を移動する。本解析では、硝酸性窒素を硝酸ナトリウムとして取り扱い、文献[23]を基に土壤に浸透した降雨水中の硝酸ナトリウム濃度（0.714 mmol/dm³）を設定した。大西らは Fig.4 や Fig.5 といった地下水中の各化学種の濃度分布から下流域の一部で脱窒反応が起きている可能性があるとしている。そこで本解析では、脱窒反応が比較的起きていないと想定される $x \geq 500$ の領域における解



(a) Initial ground water : NaNO₃ 3.2 mmol/dm³



(b) Initial ground water : NaNO₃ 2.7 mmol/dm³

Fig.6 Simulation system at used pattern I (a), and pattern II (b)

析時間経過後の硝酸イオン濃度分布が、Fig.4 に示される実測分布を再現するように地下水中の硝酸ナトリウム初期濃度を設定した。

地下水中の有機物の初期濃度の設定においては、地表から雨水が浸透する際に含まれるものと、地中の固体有機物が地下水中に溶出するものの2種類を想定した。前者の有機物については、地表における動植物の死骸等から発生するが、その発生速度は不明であるため、渡辺らの文献[24]にある温帯における有機物層から鉱質土層に供給される溶存有機炭素量を採用した。大西らによると生口島の年降水量は1,059 mmであり[8]、齋藤らはその約30%程度が地下水として流出すると推定していることから[18]、年間に地表から浸透する雨水の量を算出し、上記の溶存有機炭素量が雨水に含まれるとして、地表から浸透する雨水に含まれる溶存有機物濃度を設定した。後者については、大西らの報告 (Fig.3) を参考に、A地点の深度15 m付近 ($400 < x < 425$) および深度0~15 m ($275 < x < 350$) の地点に固体の有機物を設定し、これらが一定の割合で地下水に溶出するものとした。これにより解析時間経過後の溶存有機物濃度分布が大西らの報告[8]を再現するように設定した。NEONを用いた解析を行うに当たり、有機物について微生物活動における利用性の高さを設定する必要がある。今回の解析における有機物は、前述のとおり、地表の動植物の死骸等を発生源としていることから、微生物活動における利用性は高いものとして、2.1における高利用性有機物を選択した。時間ステップについては、1 time stepに地下水が進む距離を水平方向におけるメッシュサイズで除した値であるクーラン数を指標として、クーラン数が1より十分小さくなるように設定した。

本研究はNEONにおける微生物の作用に関するモデルの適用性を評価することを目的としている。そこで、前述した2パターンの地質構造に対してNEONによる硝酸塩の化学的変遷を考慮した場合と、考慮せず物質移行のみ実施した場合の解析をそれぞれ実施した。これらの条件の組合せにより設定された解析ケースをTable 2に示す。

大西らや齋藤らによる知見では、硝酸性窒素濃度は季節変動があるものの経過年数による変動は確認できないとしている。そこで本解析では、解析領域において定常的に同一の濃度分布を示すために必要となる時間を指標として解析時間を設定し、解析の結果をフィールドデータと比較した。Table 2におけるすべての解析ケースについて、解析上のすべてのセルにおいて1年間の硝酸イオン濃度変化が1%未満となる解析時間について検討したところ、解析時間として17年以上経過することでこの条件を満足したため、本研究における解析時間を20年と設定した。

4.2 解析結果

各ケースにおける硝酸イオン濃度分布をFig.7に示す。また、それぞれの解析結果をFig.4と比較するため、実測値 (Fig.4) における等高線間の濃度が距離に比例して変化していると仮定してFig.7(c)を作図した。

フィールドデータからは硝酸イオンの著しい減衰傾向が認められなかった $x \geq 500$ の領域において、硝酸塩の化学

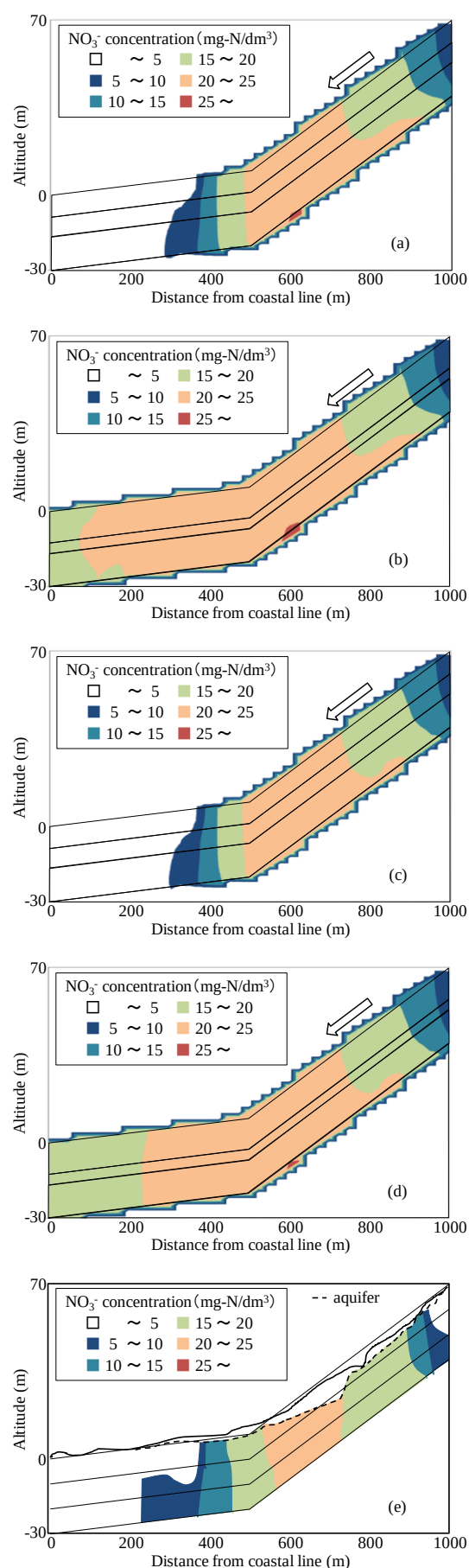


Fig.7 Simulated and measured concentrations of NO_3^-
(a)I-ON (b)I-OFF (c)II-ON (d)II-OFF (e)field data

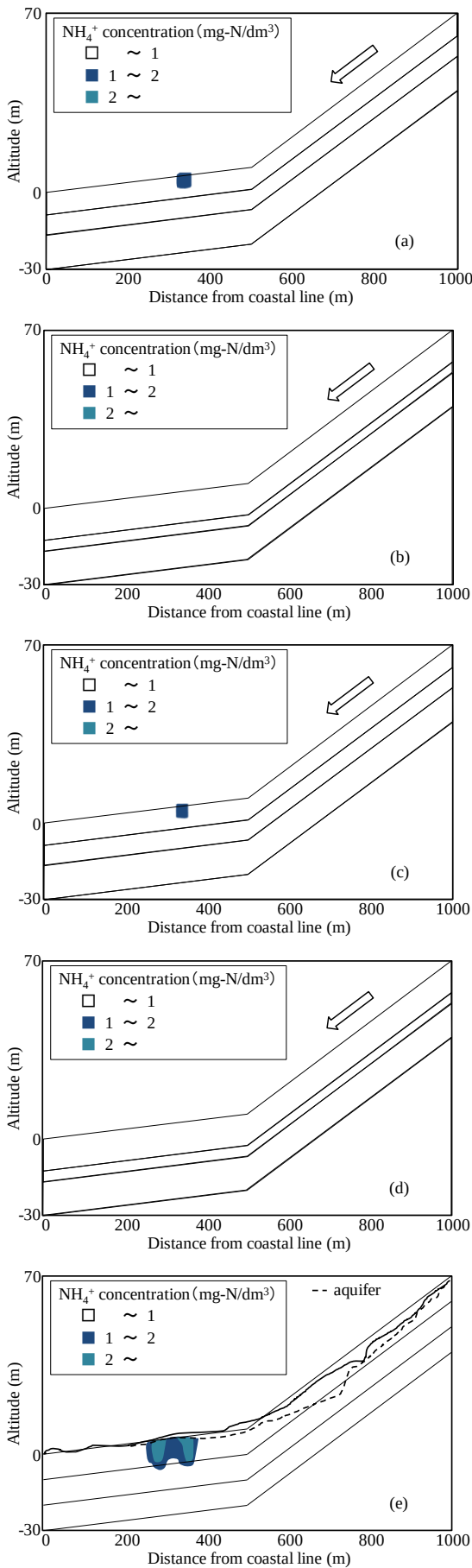


Fig.8 Simulated and measured concentrations of NH_4^+
 (a)I-ON (b)I-OFF (c)II-ON (d)II-OFF (e)field data

変遷を考慮しない解析ケース I-OFF および II-OFF の解析結果である **Fig.7(b)**および(d)が(e)に示される硝酸イオン濃度分布をおおむね再現していた. このことから, 地層構造等の物質移行に関与する各パラメータの設定値は妥当であると考えられる. また, **Fig.7(a)**と(c), (b)と(d)をそれぞれ比較したところ, 地層構造の違いによる大きな差異は確認されなかった.

一方, (a)と(b), (c)と(d)を比較することにより NEON によって算出された硝酸塩の化学的変遷挙動が硝酸イオンの濃度分布に影響を与えていることが確認でき, (a)および(c)は(e)に近い硝酸イオン濃度分布を示した. とくに $300 \leq x \leq 400$ の領域において(e)で確認される局所的かつ著しい硝酸イオン濃度の減衰傾向が(a)および(c)において確認されるのに対し, (b)および(d)ではこの傾向が確認されなかった. この領域では **Fig.2** で示されているように地下水中の溶存酸素濃度が低いため微生物が硝酸呼吸を行っていると考えられており, NEON による化学的変遷を考慮した解析により, この減衰傾向をおおむね再現できたと考えられる. 但し, $200 \leq x \leq 300$, 深度 10 m 以深の領域においては, フィールドデータと比べて硝酸イオン濃度がやや低い結果となった. (e)に示したフィールドデータでは, B 地点の深度 20 m 以深において $10 \mu \text{g-N/dm}^3$ 程度の亜酸化窒素が確認されており[8], 同領域において不完全な脱窒反応が生じた可能性があると考えられている. しかしながら本解析のモデルではこのような不完全な脱窒反応を考慮することができず, このことがフィールドデータとの違いが生じた要因である可能性がある.

各解析ケースにおけるアンモニウムイオン濃度分布を **Fig.8** に示す. **Fig.7** と同様に **Fig.5** のフィールドデータを基として **Fig.8(e)**を作成した. アンモニウムイオンは解析上, NEON における化学的変遷により生成されるため, (b)および(d)においてアンモニウムイオンは確認されない. 一方, (a)および(c)では微生物との作用が起こりうる $300 \leq x \leq 400$ の地表に近い領域でアンモニウムイオンが生成されていることが確認できた. また, 同領域における地下水中のアンモニウムイオン濃度はフィールドデータと同程度であり, NEON による化学的変遷挙動を考慮した解析により, フィールドデータのアンモニウムイオン濃度分布をおおむね再現できたと考えられる.

5 結言

本研究では, TRU 放射性廃棄物の処分場閉鎖後における硝酸イオンの化学的変遷挙動を解析により評価することを目的として開発された NEON の広域な体系に対する適用性を, 広島県生口島における地下水の硝酸性窒素汚染事例の再現解析を行うことにより評価した.

各種文献およびフィールドデータを基に解析領域の体系を設定したうえで, $x \geq 500$ の領域における硝酸イオン濃度分布がフィールドデータを再現するような地下水, および降雨水の組み合わせを仮定した.

この解析体系を用いて, 2 種類の地層, および NEON による化学的変遷挙動の考慮の有無を組み合わせで解析ケー

スを設定し、 $x \leq 500$ の領域における硝酸イオン濃度、およびその変遷物であるアンモニウムイオン濃度の分布を確認した。その結果、NEON による化学的変遷挙動を考慮した解析ケースにおいて、硝酸イオン、アンモニウムイオン濃度分布ともにフィールドデータをよく再現していた。

以上のことから、NEON の微生物との作用の評価手法は広域的空間へも適用可能であると考えられる。他方、微生物の活動に必要な地下水中の溶存有機物について、地中に固体有機物を設定し、そこから地下水へ溶出するとした特殊な条件を仮想して解析を実施していることから、今後、実態を詳細に調査して、フィールドデータを拡充すると共に、拡充したデータを反映した評価を進めていくことが重要である。このように、モデルの妥当性の面からだけではなく、フィールドデータの拡充や、モデルへのこれらのデータの反映方法を検討していくことが、広域的空間に対する NEON の適用性の検討を、より詳細に進めていくうえで重要であると考えられる。

謝辞

本研究の一部は、経済産業省からの委託事業である「地層処分技術調査等事業(処分システム評価確認技術開発)」(平成 26 年度～平成 29 年度)、および「高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 (TRU 廃棄物処理・処分に関する技術開発)」(平成 31 年度)の成果である。

また、本研究を行うに当たり、元日本原燃分析株式会社社員の大蔵稔氏には貴重な御助言をいただいた。以上をここに記し、深く感謝の意を表する。

参考文献

- [1] 経済産業省：エネルギー基本計画。平成 30 年 7 月 3 日 (2018)。
- [2] 日本原子力研究開発機構：平成 24 年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処分技術 硝酸塩処理・処分技術高度化開発-6 年研究成果のとりまとめ-報告書。経済産業省資源エネルギー庁委託事業報告書, pp.2-1 - 2-32 (2013)。
- [3] 本田明, 増田薫, 建石剛, 加藤修, 井上博之: 高アルカリ性・高硝酸ナトリウム濃度条件における炭素鋼の腐食に伴う硝酸イオンの化学的変遷挙動とそのモデル化。材料と環境 **60**(12), pp.541-552 (2011)。
- [4] 日本原子力研究開発機構：平成 29 年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術開発事業 処分システム評価確認技術開発報告書。経済産業省資源エネルギー庁委託事業報告書 (2018)。
- [5] Hill, A. R., Devito, K. J., Vidon P. G.: Long-term nitrate removal in a stream riparian zone, *Biogeochemistry*, **121**, pp.425-439 (2014)。
- [6] 梅宮善章: 果樹園の施肥に由来する窒素負荷の現状。園芸学研究. **3**(2). pp.127-132 (2004)。
- [7] Miller, B., Chapman, N. A.: Postcards from the past: Archaeological and industrial analogs for deep repository materials, *Radwaste Magazine*, **2**(1), pp.32-42 (1995)。
- [8] 大西晃輝, 小野寺真一, 齋藤光代, 清水裕太, 吉川昌志: 大量施肥農業流域における不圧地下水中での溶存 N_2O の空間分布特性。陸水学雑誌 **75**(1), pp.1-11 (2014)。
- [9] 国際水協会・生物学的廃水処理の設計および運転を支援するための数学モデルに関するタスクグループ編, 味埜俊監訳: 活性汚泥モデル: ASM1, ASM2, ASM2d, ASM3. 環境新聞社, 東京 (2005)。
- [10] 長沼毅, 足立奈保美, 藤田夕佳, 谷本大輔, 渡辺史子, 岡本拓士, 村上由記, 天野健治, 岩月輝希, 濱克宏: 東濃地下の窒素固定菌・硝化菌・脱窒菌: 地下微生物が地下窒素サイクルに関与する可能性。地球惑星科学関連学会 2002 年合同大会予稿集, 東京, 平成 14 年 5 月 27～31 日, B006-011 (2002)。
- [11] Hill, A. R., Devito, K. J., Campagnolo, S., Sanmugadas, K.: Subsurface denitrification in a forest riparian zone: Interactions between hydrology and supplies of nitrate and organic carbon, *Biogeochemistry*, **51**, pp.193-223 (2000)。
- [12] 日本原子力研究開発機構：平成 21 年度地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術 硝酸塩処理・処分技術高度化開発報告書。経済産業省資源エネルギー庁委託事業報告書 (2010)。
- [13] 日本原子力研究開発機構：平成 22 年度地層処分技術調査等委託費 TRU 廃棄物処分技術 硝酸塩処理・処分技術高度化開発報告書。経済産業省資源エネルギー庁委託事業報告書 (2011)。
- [14] 加藤卓, 中西博, 稲垣学, 本田明, 塚本政樹: TRU 廃棄物処分システムに与える微生物影響について。JNC TN8400 2005-022, 核燃料サイクル開発機構 (2005)。
- [15] 市岡高男, 佐来栄治, 加藤進, 澤智代, 木村俊夫, 菅原庸: 微生物の機能を利用した水質浄化 (第 3 報) - 担体付着微生物群集による有機物分解および窒素除去-。三重県環境科学センター研究報告, 第 19 号 (1999)。
- [16] Monod, J.: Recherches sur la croissance des cultures bactériennes. Hermann et Cie, Paris (1942)。
- [17] 齋藤光代, 小野寺真一, 竹井務: 沿岸扇状地小流域における硝酸性窒素流出過程。陸水学雑誌 **66**(1), pp.1-10 (2005)。
- [18] 齋藤光代, 小野寺真一: 沿岸農業流域における地下水による硝酸性窒素流出の季節変動特性。陸水学雑誌 **70**(2), pp.141-151 (2009)。
- [19] Parkhurst, D. L., Kipp, K. L., Charlton, S. R.: PHAST Version 2 - A program for simulating groundwater flow, solute transport, and multicomponent geochemical reactions. Techniques and Methods 6-A35, U.S. Geological Survey (2010)。
- [20] Arthur, R. C., Sasamoto, H., Oda, C., Honda, A., Shibata, M., Yoshida, Y., Yui, M.: Development of thermodynamic databases for hyperalkaline, argillaceous systems. JNC TN8400 2005-010 核燃料サイクル開発機構 (2005)。
- [21] 楠田啓, 西山孝, 西田一彦: 花崗岩の風化に伴う微小

割れ目の形成と間隙率の発達について. 土質工学会論文報告集 **32**(2), pp.169-175 (1992).

- [22] 土質工学会編: 風化花崗岩とまさ土の工学的性質とその応用. 土質工学会土質基礎ライブラリー 16 (1979).
- [23] 前田守弘: 硝酸性窒素による地下水汚染にどう対処するか. 化学と生物, **45**(3), pp.219-222 (2007).
- [24] 渡辺彰, 浅川大地, 川東正幸, 大手信人, 長尾誠也, 眞家永光, 加藤英孝, 竹中眞: 土壌-河川-海生態系における溶存有機炭素(DOC)の動態と機能. 日本土壤肥料科学雑誌, **80**(1), pp.89-94 (2009).