

平成27年度
「廃棄物・海域水環境保全に係る調査研究費助成制度」
研究成果発表会
要旨集

平成28年7月

大阪湾広域臨海環境整備センター

ご あ い さ つ

大阪湾広域臨海環境整備センター（大阪湾フェニックスセンター）は、大阪湾圏域の広域処理対象区域から発生する廃棄物を適正に処理し、圏域の生活環境の保全を図るとともに、港湾の秩序ある整備により港湾機能の再編・拡充を図り、地域の発展に寄与することを目的として昭和57年に設立されました。以来、大阪湾フェニックスセンターでは、尼崎沖、泉大津沖、神戸沖及び大阪沖の4最終処分場を整備し、近畿2府4県168市町村、約2000万人の圏域から発生する廃棄物の最終処分を行っています。

瀬戸内海を巡る最近の動きとしては、昨年10月に「瀬戸内海環境保全特別措置法の一部を改正する法律」が公布、施行され、従来の水質規制中心の法律を抜本的に見直し、生物の多様性・生産性を確保した「豊かな海」にするために大きく転換しました。

大阪湾フェニックスセンターでは、法の趣旨に沿った形で、海面埋立護岸について、生態系に配慮した環境配慮型護岸を可能な限り取り入れることで、海域環境の修復・再生にも配慮した取り組みを行っております。今後も、瀬戸内海環境保全特別措置法の理念に基づいたこのような自然との共生をめざした取り組みを進めてまいります。

昨今、廃棄物処理を取り巻く社会的要請として、3Rによる循環型社会形成の推進、人と自然との共生の確保、地域社会との連携・協力といった視点が求められており、大阪湾フェニックスセンターでは、これらを具体化するための基本施策を盛り込んだ「環境管理計画」を平成20年3月に策定しました。

この計画では、フェニックス事業の中での環境保全対策にとどまらず、環境問題に関心を持ち活動している市民や研究者と積極的に関わり、情報交換と支援を行っていく必要性についても述べられています。「廃棄物・海域水環境保全に係る調査研究費助成制度」は、このような考え方をもとに、先進的な調査研究を行おうとする中堅・若手研究者に対して助成を行い、その成果を通じて、大阪湾圏域における循環型社会の形成と廃棄物の適正処理及び海域の水環境保全に寄与することを目的とし、平成19年度に創設した制度です。

本日は、平成27年度に採択された研究課題について、その成果を披露いただく機会として成果発表会を企画いたしました。基調講演をお願いしております樋口壯太郎先生、ご発表いただく研究者の方々にはご多忙な中、貴重なお時間をいただき厚くお礼申し上げます。

本日の成果発表会が、ご参加いただきました皆様にとって良い情報交換の場となり、関係者同士の繋がりを深め、有意義なものとなれば幸いです。

平成28年7月20日

大阪湾広域臨海環境整備センター
理事長 荒木 一聡

目 次

ページ

1. パッシブサンプラーを用いた廃棄物埋立処分場及びその周辺における微量有機汚染物質の測定……………	1
大阪市立大学都市研究プラザ テニュアトラック特任 准教授 遠藤 智司	
2. 海面処分場内水位以深に存在する焼却残渣埋立物におけるマンガンの動態解明(その2)……………	5
北海道大学大学院工学研究院 准教授 東條 安匡	
3. 水処理負荷低減を目的とした下水汚泥処理工程からのリンとカリウムの同時回収の試み(その2)……………	9
大阪市立環境科学研究所 研究員 中尾 賢志	
4. 新規高効率リン蓄積細菌の探索・同定とその生物学的栄養塩除去プロセスへの適用に関する 調査研究(その2)……………	13
山口大学大学院理工学研究科 教授 今井 剛	
5. 膜分離型高速汚泥処理システムの開発……………	17
地方独立行政法人大阪府立環境農林水産総合研究所 任期付研究員 吉田 弦	
6. 長期調査データ解析による最終処分場の早期安定化のための水分制御方法に関する研究(その3)……………	21
北海道大学大学院工学研究院循環計画システム研究室 准教授 石井 一英	
7. 集約嫌気性消化による小規模処理施設での廃棄物系バイオマス有効活用の促進……………	25
京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻 助教 日高 平	
8. 一槽式SADシステムによる海面埋立管理型処分場浸出水の高効率・低コストの窒素低減技術の提案……………	29
地方独立行政法人大阪府立環境農林水産総合研究所環境情報部環境調査グループ 主任研究員 相子 伸之	
9. 人工干潟における栄養塩類無機化(その3)……………	33
公益財団法人ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター 主席研究員兼研究主幹 宮崎 一	
10. アルカリ添加・再生賦活処理による活性炭上のPFCsの分解(その3)……………	37
大阪工業大学工学部環境工学科 教授 渡辺 信久	

パッシブサンプラーを用いた廃棄物埋立処分場及びその周辺における微量有機汚染物質の測定

○遠藤智司、水谷聡、貫上佳則（大阪市立大学）

1. 調査研究目的

海面廃棄物処分場の保有水（内水）は搬入廃棄物と直接接触しているため、様々な汚染物質を含む可能性がある。環境保全や汚染の早期発見のためには、未規制の物質に対しても監視体制を整備しておくことが望ましい。しかし微量有機汚染物質は種類が多く、それぞれの測定費用も比較的高い。中長期に渡り処分場を維持、管理するためには、経済的かつ信頼できる水質測定方法を確立する必要がある。

近年、欧米を中心にパッシブサンプリング（passive sampling）と呼ばれる環境分析法が盛んに研究されている。平衡型パッシブサンプリングでは、パッシブサンプラーと呼ばれるポリマー収着剤を現場に固定・係留する。十分な期間、ポリマー収着剤を水に曝露し、分配平衡に達した後、サンプラーを引き上げ、ポリマー中の汚染物質の濃度（ C_p ）を測定する。 C_p は水中の溶存濃度（ C_w ）と以下の関係にある。

$$C_w = C_p / K_{pw} \quad (1)$$

ここで K_{pw} はポリマー／水分配定数である。式1より、 K_{pw} が既知ならば C_p を C_w に換算できることがわかる。この方法は対象物質を水からポリマーに収着させて分析するため、物質を濃縮することができ、極めて低い疎水性化学物質の水中溶存濃度（例えば pg/L レベル）でも測定することができるといわれている。

本研究の目的は、平衡型パッシブサンプリングによる海面廃棄物処分場内及びその周辺海水中の疎水性微量有機汚染物質の測定方法を確立し、試行することである。対象物質は多環芳香族炭化水素類（PAH）、ポリ塩化ビフェニル類（PCB）とした。PAHは有機物の燃焼を主な起源の1つとするため、廃棄物焼却残渣の搬入のある廃棄物処分場で検出される可能性がある。本研究では内水、処理後放流水、周辺海水についてパッシブサンプリングを行い、測定方法に関する検討を行った。特にポリマーシートの種類と各物質の平衡到達時間について詳細に検討した。また上述の K_{pw} の測定を行い、文献値と比較した。

2. 調査研究方法

2-1. 調査地

パッシブサンプラーの係留は大阪湾広域臨海環境整備センター・神戸沖埋立処分場（神戸市東灘区向洋町地先）にて行った。係留地点は内水、処理後放流水、周辺海水にパッシブサンプラーを曝露できるよう、それぞれ排水処理施設の取水口付近、排水処理施設東部の放流水槽内、処分場東側の廃棄物揚陸棧橋と処分場外壁の間を選定した。

連絡先：遠藤智司 大阪市立大学都市研究プラザ・工学研究科

〒558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138, 06-6605-2763(Tel/Fax), satoshi.endo@urban.eng.osaka-cu.ac.jp

キーワード：パッシブサンプリング、埋立処分場、溶存濃度、疎水性有機汚染物質、PAH

2-2. パッシブサンプラーの作成

パッシブサンプラーにはポリオキシメチレン (poly(oxyethylene), POM; 76 μm 厚、CS Hyde Company) と2種類の厚さの低密度ポリエチレン (Low-density polyethylene; 30 μm 及び 50 μm 厚、大倉工業社) の薄膜シートを使用した。以後これらのシートを順に POM、PE30、PE50 と呼ぶ。シリコンシートの使用も検討したが、その弾力性と粘着性からシートを広げて固定することが難しかったため使用しなかった。ポリマーシートは 20 cm $\times$ 3.5 cm に切り出し、メタノール及びアセトンで超音波洗浄後、図1左のようにステンレス枠に固定した。ポリマーシートを付けたステンレス枠は4つずつステンレスカゴに固定し、カゴをロープで吊るすことで各調査地点の水中に係留した (図1右)。

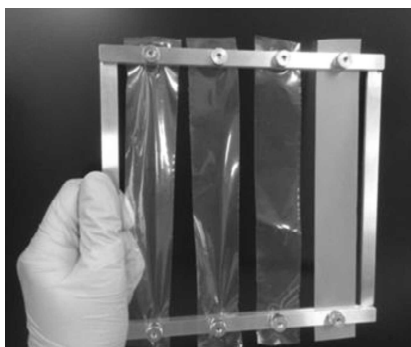


図 1 (左) ステンレス枠とポリマーシート、(右) 4つのステンレス枠が固定されたステンレスカゴ

2-3. パッシブサンプラーの係留期間

予備試験として 9/1～9/14 の 14 日間、サンプラーを設置した。次に本試験として 10/21～12/16 の 56 日間サンプラーを設置し、16、28、42、56 日目にステンレス枠を順次回収した。

2-4. パッシブサンプラーの分析

実験室に持ち帰ったポリマーシートはその日のうちにステンレス枠から切除し、付着物の除去を行った。付着物は水で湿らせたキムワイプで繰返し拭くことにより除去した。試料は 25 mL のアセトン/ヘキサン (1:1) による 2 時間超音波抽出を 2 回行い抽出した。抽出液中に粒子が見られる場合は、石英ウールで濾過し粒子を除去した。抽出液は濃縮、定容の上、PAH は蛍光検出器付高速液体クロマトグラフ (HPLC)、PCB は電子捕獲検出器 (ECD) 付ガスクロマトグラフにより分析した。

2-5. ポリマー／水分配係数の測定

PAH の POM／水分配定数及びポリエチレン／水分配定数を測定した。測定は Kwon et al. (2007) の partition controlled delivery method により行った。まず PAH を水／メタノール中でポリマーシートに吸着させた。そのポリマーシートを別のガラス容器に移し、水中で PAH を部分的に脱着させ、分配平衡に達するまで振とうした。ポリマー中及び水中の PAH 濃度を測定し、式 1 から K_{pw} を算出した。

表 1 ポリエチレン／水($K_{PE/water}$)及び POM／水分配定数($K_{POM/water}$)の測定結果($n = 5$ or 6)

	$\log K_{PE/water}$		$\log K_{POM/water}$	
	mean	SD	mean	SD
phenanthrene	4.21	0.02	4.28	0.09
anthracene	4.40	0.02	4.42	0.08
fluoranthene	4.84	0.03	4.99	0.04
pyrene	4.99	0.03	5.14	0.05
benz[a]anthracene	5.68	0.05	5.60	0.14
chrysene	5.71	0.03	5.77	0.03

3. 結果と考察

3-1. ポリマー／水分配定数

本研究では表 1 に示す 6 種の PAH について分配定数の値を測定した。値は文献値と概ね一致していた(Smedes et al., 2009; Hawthorne et al., 2011)。

3-2. ポリマーシートへの付着物

内水に設置したサンプラーには黒い粒子が付着し、処分場外の海水に設置したサンプラーには様々な生物が付着した。キムワイプで拭くことにより付着物は概ね除去できたが、完全に除去することはできなかった。放流水槽に設置したサンプラーには目立った付着物はなかった。



図 2 左から内水、放流水、処分場外海水に 42 日間浸漬したパッシブサンプラー

3-3. 係留実験の結果

PCB は予備試験において内水、放流水から不検出であったため、本試験では対象物質としなかった。パッシブサンプリングにおける一般的な感度と周辺海域のモニタリング調査結果等を考慮すると、調査対象とした処分場における PCB 溶存濃度は周辺環境の濃度よりも相当低いことが推察される。

PAH は全試料から検出された。図 3 にパッシブサンプラー中 PAH 濃度の一例を示す。3 環、4 環 PAH は内水、放流水では濃度の上下変動があったのに対し、周辺海水では一様な濃度上昇が見られた。3 環、4 環 PAH ではいずれの場合も POM と比べてポリエチレンで濃度変動が大きかった。ほとんどの場合においてポリエチレン中の濃度が POM 濃度を上回った。厚さの異なる 2 つのポリエチレンシートを比較すると、濃度は同程度か、あるいは PE30 中の濃度が PE50 中の濃度より高かった。5 環、6 環の PAH は全 3 地点の全ポリマーにおいて、時間とともに一貫して濃度が上昇した。

厚さの異なる 2 つのポリエチレンシート (PE30 と PE50) の濃度を比較することにより平衡到達を判断することができる。両シートは同じ環境に曝露しているため、平衡に到達すれば濃度は同じとなる。3 環、4 環 PAH の PE50/PE30 濃度比は、ばらつきはあるものの概ね 1 付近に分布していた。従って 3 環、4 環 PAH のポリエチレン／水分配については全地点で概ね 2 週間以内に分配平衡に達していたと推察される (但しクリセンを除く)。一方、5 環、6 環の PAH は濃度比が 1 より低く、約 0.6 で一定しており、これらの PAH は分配平衡に達していなかったと考えられる。

式 1 を用いてポリマー中濃度から水中溶存濃度へと換算した。内水、放流水、処分場外海水の PAH 溶存濃度に大きな違いは見られなかった。

4. 結論

本研究より以下の知見が得られた。

- 1) POM 及び PE シートを用いた平衡型パッシブサンプリングにより海面埋立処分場の内水、処理放流水、周辺海水から PAH を検出した。
- 2) 3 環、4 環 PAH は 2 週間以内に分配平衡に到達することが示唆された。
- 3) 5 環、6 環 PAH は調査期間内の全地点、全ポリマーにおいて平衡に未到達であった。
- 4) PAH のポリマーシートへの吸着では水境膜が律速となっていることが示唆された。
- 5) ポリマーシートには付着物が見られたが、拭き取りにより概ね除去することができた。
- 6) POM はポリエチレンより強度があり表面が滑らかであることから操作性に優れていた。
- 7) POM はポリエチレンシートに比べ経時的な濃度変動の幅が小さく、前者は比較的長い期間、後者は比較的短い期間の水中溶存濃度を反映している可能性が示唆された。

以上より、本研究で用いた平衡型パッシブサンプリングにより海面埋立処分場における 3 環、4 環 PAH 程度の疎水性を持った汚染物質を測定することができると結論づける。一方、さらに疎水性の高い物質については一層の検討が必要である。

引用文献

- Hawthorne, S.B., Jonker, M.T.O., van der Heijden, S.A., Grabanski, C.B., Azzolina, N.A., Miller, D.J., 2011. Measuring picogram per liter concentrations of freely dissolved parent and alkyl PAHs (PAH-34), using passive sampling with polyoxymethylene. *Anal. Chem.* 83, 6754-6761.
- Kwon, J.H., Wuethrich, T., Mayer, P., Escher, B.I., 2007. Dynamic permeation method to determine partition coefficients of highly hydrophobic chemicals between poly(dimethylsiloxane) and water. *Anal. Chem.* 79, 6816-6822.
- Smedes, F., Geertsma, R.W., van der Zande, T., Booij, K., 2009. Polymer-water partition coefficients of hydrophobic compounds for passive sampling: application of cosolvent models for validation. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7047-7054.

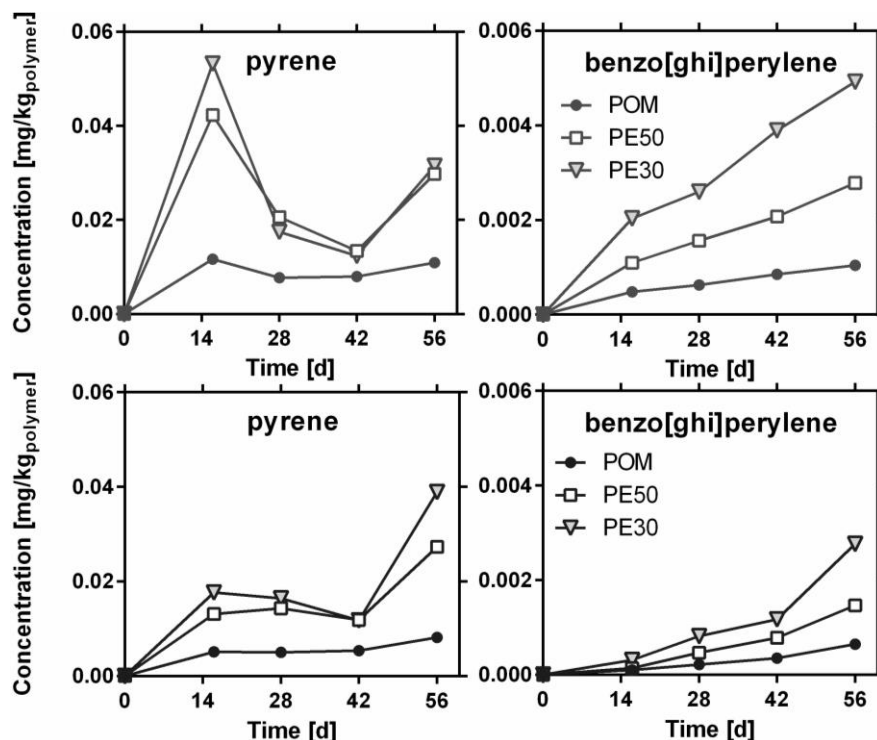


図 3 ポリマーシート中 PAH 濃度の経時変化。(上段) 処分場内水、(下段) 処理後放流水。

海面処分場内水位以深に存在する焼却残渣埋立物におけるマンガンの動態解明(その 2)

○東條安匡・阿部知恵子・松尾孝之・松藤敏彦（北海道大学大学院工学研究院）

1. はじめに

昨年度、筆者らが本助成制度により実施した研究において、大阪湾広域臨海環境整備センター神戸沖処分場の内水の Mn 濃度は ORP よりも pH に強く依存し、pH が 8 以上で急激に低下し、pH=9 を超えると検出限界になること、さらに、この濃度減少は Mn が $\text{Mn}(\text{OH})_2$ あるいは MnCO_3 の沈殿を形成するためであることが明らかになった。すなわち、内水ポンドの Mn 濃度は pH を制御することで、低減させることが可能である。pH を上昇させるには、水処理施設で pH 調整剤を用いることが一つ考えられる。しかし、本研究では、神戸沖処分場の主要な埋立物である焼却灰が有する pH 上昇効果を利用することを考えた。すなわち、ポンド内の内水を焼却灰埋立層へ循環させること（図 1）で pH を上昇させ、焼却灰層内で沈殿とし固定することを目指す。

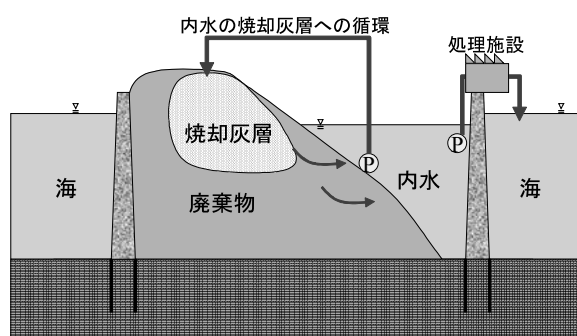


図 1 内水の焼却灰埋立層への循環

2. 調査研究方法

2.1 内水と焼却灰の採取

内水は、平成 27 年 11 月 6 日に大阪湾広域臨海環境整備センター神戸沖処分場において採取した。試料は、水処理施設の第一汚水計量槽から、18L のポリタンク（10 個）へ採水した。焼却灰も同日に神戸沖処分場に搬入されるクリーンセンター焼却灰を約 30kg 採取した。採取した内水は、採水後原位置で pH, EC, ORP, 温度を測定し、実験室に持ち帰った後、再度 pH, ORP, 温度を測定し、さらに、Mn 濃度を原子吸光光度計にて分析した。内水の分析結果を表 1 に示した。

表 1 神戸沖処分場で採取した内水ポンドの水質

	pH (-)	ORP (mV)	EC (mS/cm)	温度(℃)	Mn 濃度(mg/L)
現場測定値	7.56	218	18.39	19	
実験室での測定値	7.68	211.8		22.8	1.82

2.2 焼却灰による高濃度 Mn 溶液の濃度低減の可能性

始めに、人為的に高濃度の Mn 溶液を作成し、極めて高い Mn 濃度であっても焼却灰によって引き起こされる高 pH により Mn 濃度が低減するのを確認した。試薬として二塩化マンガン・4 水和物 ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) を用いて 2, 7, 19, 43, 199, 377, 2231mg/L の Mn 溶液を作成した。溶液の pH は約 5.5、ORP は 200~300mV であった。各溶液 100mL に焼却灰 10g を添加し、6 時間振盪した。振盪後、pH と ORP を測定した後、0.45 μm メンブレンフィルターで濾過し、原子吸光光度計で Mn 濃度を測定した。

代表連絡者：東條安匡（北海道大学大学院工学研究院）

〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目 TEL 011-706-6828、tojo@eng.hokudai.ac.jp

キーワード：海面処分場、溶解性マンガ、pH、内水ポンド

2.3 Mn 濃度低減可能な焼却灰の最少量の把握

Mn の濃度低下は、焼却灰に由来する高 pH によって実現される。すなわち、高 pH を維持できなくなれば、当然、Mn 濃度の低下は抑制されると予想される。そこで、どこまで焼却灰量を減らせば、高 pH を維持できなくなり、Mn 濃度の低減が困難となるのかを検討した。前節の実験と同様、二塩化マンガン・4 水和物を用いて Mn 濃度 2231mg/L の溶液を作成した。この Mn 溶液（各 100mL）に対して、液固比(L/S)が 10~1000 の範囲となるように焼却灰を 10, 5, 4, 2.5, 2, 1, 0.2, 0.1g 添加した。焼却灰添加後、振盪機で 6 時間振盪し、振盪後の pH、ORP、Mn 濃度を測定した。

2.4 浸出水循環に関するカラム試験

上記の検討から、Mn 溶液の濃度を焼却灰によって低減できることが確認されたため、神戸沖処分場での焼却灰層への内水の循環を直接模擬した実験を行った。実験装置を図 2 に示す。内径 5cm のアクリル製カラムに焼却灰を 200g 充填した。内水のタンクには 20L のオープンターパーティタイプのプラスチックペール缶を用い、内水を 12~18L 入れ、攪拌子とスターラーで常時攪拌できるようにした。内水はチューブポンプによって循環させ、焼却灰表面に導いた。内水の循環流量は 2mL/min とした。途中で三方コックを設置し、循環中の内水を一定時間ごとに採取し、pH、ORP、Mn 濃度を測定した。Mn 濃度は、採取した内水を 0.45 μ m のメンブレンフィルターで濾過後、原子吸光光度計で測定した。

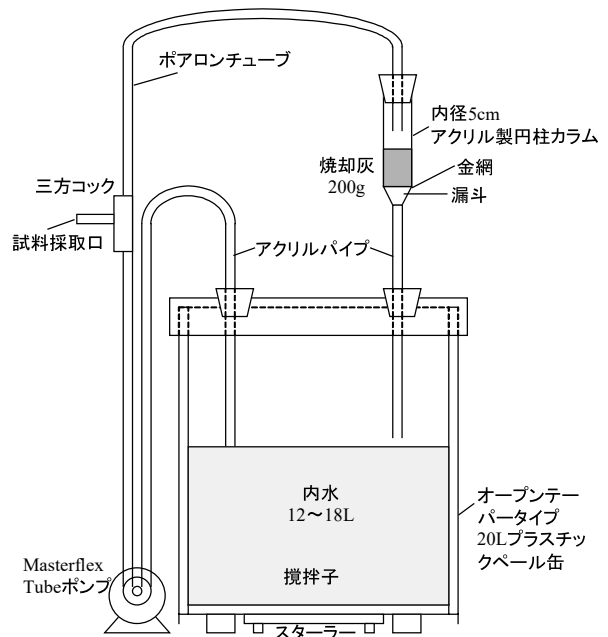


図 2 内水循環のカラム実験装置

表 2 各系の具体的な実験条件

系列名	焼却灰量	内水量	空隙	雰囲気	循環水量
系 1	200g	12L	大気	大気	2mL/min
系 2	200g	12L	N ₂	N ₂	2mL/min
系 3	200g	18L	内水	N ₂	2mL/min

実験は、Mn 濃度が 0.2mg/L を下回るまで継続することとした。実験系は、神戸沖処分場の焼却場埋立位置を考え、①陸域表面部（不飽和・好氣的）、②陸域内部（不飽和・嫌氣的）、③内水位以深（飽和・嫌氣的）とし、3 つの系を設定した。設定した系の条件を表 2 に示す。

3. 結果と考察

図 3 に、作成した Mn 溶液の焼却灰添加前の Mn 濃度、および焼却灰を添加し、6 時間振盪した後の Mn 濃度を示した。図に示すとおり、Mn 濃度は全ての溶液で、焼

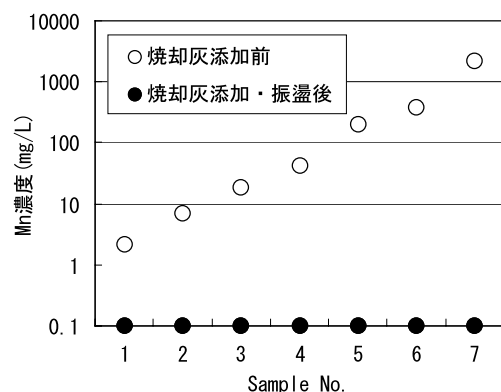


図 3 焼却灰添加前後の Mn 濃度の変化

却灰添加・6 時間振盪後に検出下限(0.1mg/L)以下となった。本実験では、Mn 濃度を著しく高くしたが、最も高濃度の Mn 溶液でも 10g の焼却灰の添加により Mn の濃度を低下させることができた。図 4 は、焼却灰添加前、添加直後、6 時間振盪後の pH と ORP の関係を示した。図に示すとおり、焼却灰を添加することで pH は 8 以上となり、ORP も低下した。さらに 6 時間浸透すると pH は 10 以上となり、ORP は負値になった。この領域は Mn が $Mn(OH)_2$ として安定になる。したがって、水酸化物となって沈殿したものと考えられる。

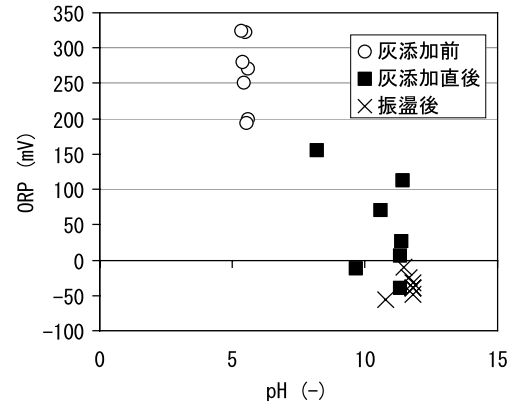


図 4 焼却灰添加前後の pH-ORP

3.2 Mn 濃度低下と pH 上昇に必要な焼却灰量

図 5 に、初期濃度 2231mg/L の Mn 溶液 100mL に量を変化させて焼却灰を添加した場合の Mn 濃度と pH の変化を示す。添加量が 5g 以上 (L/S=20) で Mn は検出限界以下になり、pH も 10 を超えた。しかし、焼却灰量が減少すると pH は 8 程度までの上昇に留まり、Mn 濃度の減少量も小さくなった。本実験では、極めて濃い Mn 溶液を用いたため、Mn 濃度低下の抑制が比較的小さな L/S で起こったと考えられ、実際の神戸沖処分場の濃度であればより大きな L/S まで Mn 濃度の低下は可能と想像された。

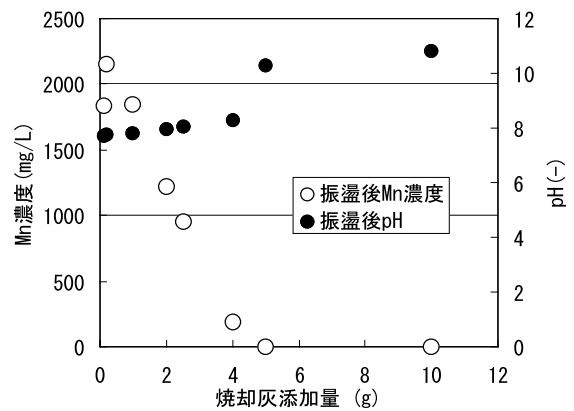


図 5 焼却灰添加量の変化による pH と Mn 濃度の変化

3.3 内水循環カラム実験の結果

図 6 にカラム実験における各系の pH と Mn 濃度の変化を示した。循環開始後、pH は緩やかに上昇し、L/S=10 でいずれの系も 8.5 付近となった。また、L/S=40 を超えてから再び上昇し、L/S=70 で 9 に到達した。右に示した Mn 濃度は、いずれの系も L/S の増大にともなって順調に低下し、L/S=30 で

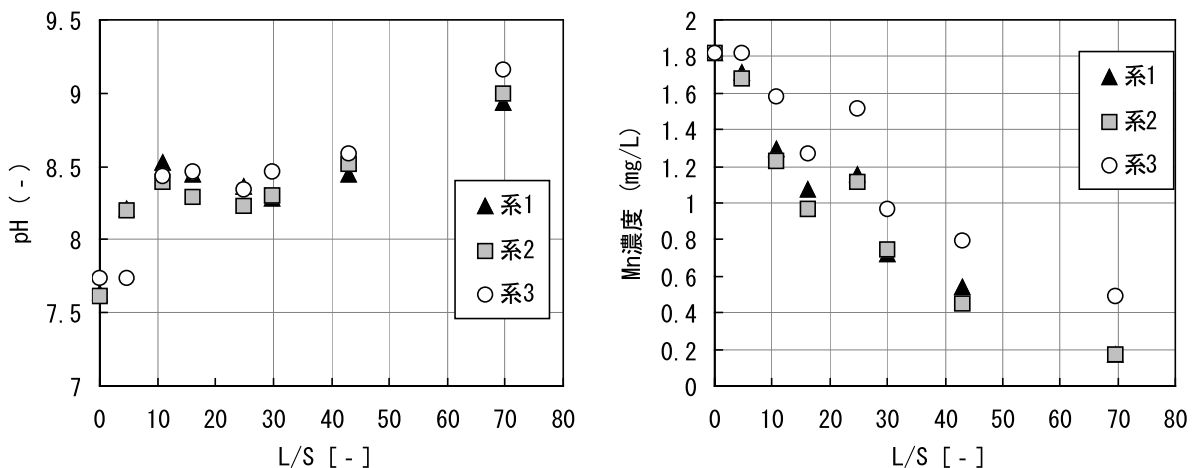


図 6 内水循環カラム実験による pH と Mn 濃度の変化

1mg/L を下回り、最終的に L/S=70 で 0.5mg/L 以下となった。以上より、大阪湾広域臨海環境整備センターに搬入されるクリーンセンター焼却灰に内水を循環させることで、初期約 2mg/L の Mn 濃度を L/S=70 で 0.2mg/L にまで低下させることができることが示された。

3.4 神戸沖処分場で適用するための予測計算

本現象に重要な要素は、焼却灰の量、循環させる水量、内水の存在量である。もし、神戸沖処分場において循環を行うならば、どの程度の焼却灰量が必要なのか、循環はどの程度の速度で行うべきか、どのくらいの時間を掛けるのかを具体的に示す必要がある。そこで、図 7 に示すモデルを用いて、現実に神戸沖処分場にて内水の焼却灰層への循環を行う計算を行い、必要な焼却灰量、循環水量、要する時間について検討した。図 7 のモデルから、内水ポンドの Mn 濃度は以下の式で表現できる。

$$C = C^* - \frac{V}{q} \frac{(C_i - C_{i-1})}{\Delta t} \quad (1)$$

C が内水ポンドの Mn 濃度、V は内水の総量となる。q の循環水量はいくつかのケースを想定する。C* は焼却灰層を通過した後の濃度であり、式(1)を用いるためには何らかの関数で表現する必要がある。焼却灰によって引き起こされる pH の上昇は、液固比 (L/S) に強く依存している。すなわち、pH は L/S の関数にできる (pH=func(L/S))。また、Mn 濃度は pH に支配される。これまでの検討から、pH=9 を超えると Mn 濃度はほぼ検出限界以下となる。すなわち、焼却灰層を通過した内水において、ある特定の pH(pH* とする) 以上では C*=0 と設定できる。一方、pH* 以下では、pH* から立ち上がり pH が小さくなるに従い、元のマンガン濃度(C₀)に漸近する曲線を描くはずである。したがって、pH > pH* : C*=0、pH < pH* : C* = C₀(1 - Ae^{B·pH}) とすることができる。これらの関数系は実験的に決定した。神戸沖処分場の内水量(V)を平成 27 年 3 月 31 日時点の残余埋立容量 (4,480,000 m³) とし、100m 四方の面積 (深さ 7m) に内水を循環する場合の計算結果を図 8 に示した。本計算結果から、1000t/day の循環水量では Mn 濃度を低下させるには長期間を要するが、4000t/day 以上であれば 4 年以内に 0.5mg/L を下回る濃度に低減できる。

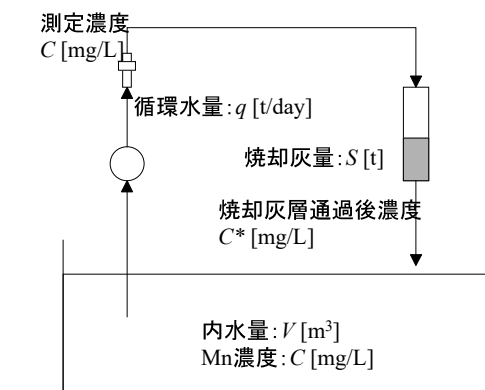


図 7 実規模の予測計算に用いたモデル

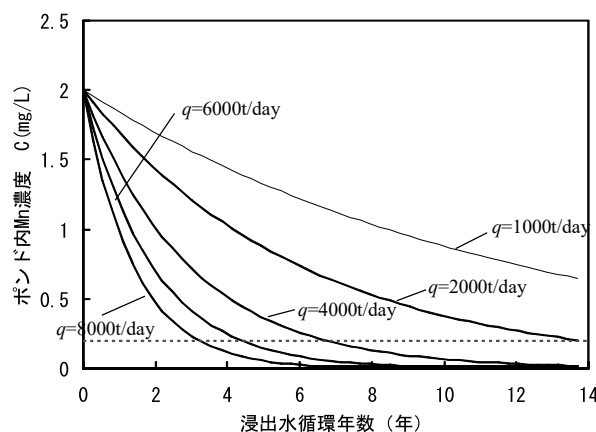


図 8 神戸沖で 100m 四方の領域に内水を循環する場合の循環水量と Mn の濃度低減に要する年数

4. まとめ

内水中の Mn 濃度は焼却灰への循環によって低下させることができる。カラムを用いた循環実験から L/S=70 程度で初期の 1/10 の Mn 濃度になった。予測計算から、神戸沖処分場で早期に Mn 濃度を下げるには、100m 四方の領域に、日量 4000t の内水を循環すればよいことが示された。

水処理負荷低減を目的とした下水汚泥処理工程からの リンとカリウムの同時回収の試み（その２）

○中尾賢志（大阪市立環境科学研究所）

1. はじめに

我々は MPP（リン酸マグネシウムカリウム）と MAP（リン酸マグネシウムアンモニウム）の生成を人為的に制御できる技術開発を目指しており，将来的には下水処理場からリンと窒素，カリウムといった肥料の三要素を回収することが可能となると考えている。昨年度までの貴センター助成研究結果では，下水汚泥分離液中のリン濃度とカリウム濃度は MPP 生成の条件を必ずしも満足しておらず，特にカリウム濃度の低さが問題となった。しかしながら，し尿を受け入れている下水処理場や植物系バイオマスと下水汚泥を混合嫌気消化している汚泥分離液ではリンとカリウムの濃度はおのずと高くなることが考えられ，将来的に本研究で得られた成果が枯渇資源であるリンとカリウムの回収に資することが期待される。また，MPP の生成についてもアンモニウム共存下での生成についての知見は乏しく，更なる研究がまたれるところである。

本調査研究では「窒素とカリウム回収の競合」に焦点をあて，アンモニウムとカリウム共存下での MAP と MPP の生成度合いを確認することを目的とした。

2. 実験材料および方法

2.1 下水汚泥分離液の水質分析

下水汚泥分離液は大阪市の舞洲スラッジセンターから脱水分離液を供与して頂き，水質分析を行った。

2.2 MAP 生成最適 pH 確認実験

リン源としてリン酸水素二ナトリウム，窒素源として塩化アンモニウムを蒸留水に溶かし，リン濃度 5 mM，アンモニウム濃度 25 mM の模擬分離液を 45 mL 調製し，1 mM と 20%水酸化ナトリウム溶液で pH を 8.0，8.5，9.0，9.5，10.0，10.5，11.0，11.5，12.0 に調整した。マグネチックスターラーで攪拌しながらリンと同モルのマグネシウムを硫酸マグネシウム溶液 5 mL として 1 時間かけて 10 回に分けて 0.5 mL ずつ室温にて添加（つまり 6 分毎に 0.5 mL 添加）した。硫酸マグネシウム溶液を添加すると pH が若干低下するので，その都度 1 M 水酸化ナトリウムを添加して pH を維持した。そうして生成した沈殿物を上澄液と一緒にメンブレンフィルター（アドバンテック製 A045A047A：孔径 0.45 μ m）で吸引ろ過した。ろ液は吸引ろ過後に直ちに定容した。そうして得たる液と実験に供する前の模擬分離液と硫酸マグネシウム溶液中のリンとアンモニウ

【連絡先】 中尾 賢志 〒543-0026 大阪市天王寺区東上町 8-34 大阪市立環境科学研究所

TEL:06-6771-3389 FAX:06-6772-0676 e-mail:sat-nakao@city.osaka.lg.jp

キーワード:下水汚泥処理,リン, MPP(リン酸マグネシウムカリウム), MAP(リン酸マグネシウムアンモニウム)

ム、マグネシウムの濃度を分析し、その差の濃度と溶液量を乗じて沈殿物に移行した量とし、式(1)により各元素の沈殿移行率を求めた。ろ紙および捕捉された沈殿物は30分間、80℃で恒温器の中で乾燥させた。

$$\text{沈殿移行率(\%)} = \frac{C_{\text{ini.}} \times V_{\text{ini.}} - C_{\text{sup.}} \times V_{\text{sup.}}}{C_{\text{ini.}} \times V_{\text{ini.}}} \times 100 \quad (1)$$

ini. = initial (模擬分離液)

sup. = supernatant (上澄液)

2.3 N/P=5の条件下におけるリン濃度変動によるMAP生成実験

リンと窒素の比(N/P)を5に固定し、リン濃度を1, 2, 3, 4, 5 mMに変化(つまりアンモニウム濃度は5, 10, 15, 20, 25 mMに変化)させてMAP生成実験を2.2と同様にして行った。

2.4 P=3 mMの条件下におけるアンモニウム濃度変動によるMAP生成実験

リン濃度を3 mMに固定し、アンモニウム濃度を3, 6, 9, 12, 15 mMに変化(つまり、N/P比を1, 2, 3, 4, 5に変化)に変化させてMAP生成実験を2.2と同様にして行った。

2.5 P=3 mM, N=9 mM, K=9 mMの条件下におけるMAPとMPP生成実験

カリウム源として塩化カリウムを用いて2.2の模擬液のリン濃度が3 mM、アンモニウム濃度が9 mM、カリウム濃度が9 mMとなるように調製し、pHを8.0, 8.5, 9.0, 9.5, 10.0, 10.5, 11.0, 11.5, 12.0, 12.5に変化させてMAPおよびMPP生成実験を2.2と同様にして行った。

3. 結果および考察

3.1 脱水分離液の水質

脱水分離液の水質分析結果を表1に示した。リン濃度が比較的高く、カリウムも比較的高濃度であった。しかし、SSやアンモニア性窒素をある程度除去できたと仮定し、以降の実験ではリン酸とカリウム濃度が舞洲スラッジセンターの脱水分離液に近い「模擬分離液」を調製してMAPもしくはMPP生成実験を行うこととした。なお以後のMAP生成実験ではアンモニア性窒素濃度はカリウム濃度と近い条件であると仮定して行った。

表1 脱水分離液の水質 (mg/L)

pH	SS	BOD	COD	T-N	NH ₄ -N	T-P	PO ₄ -P
8.24	390	190	570	1,000	950	65	52
K	Mg	Na	Fe	Al	Ca		
110	13	130	19	4.5	13		

3.2 MAP 生成の最適 pH 条件

マグネシウムの沈殿移行率は 78 ~ 112% で変化した。リンは pH 10.5 を頂点として最も沈殿移行率が高く、91% であった。アンモニウムの沈殿移行率は pH 10.0 で最も高く 41% であった(図 1)。

沈殿物が MAP であると仮定すると pH 10.0 ではリンは 0.21 mmol、アンモニウムが 0.46 mmol、マグネシウムが 0.23 mmol 沈殿に移行したことになる。MAP は各元素、分子が等モル量で反応するので、本実験結果ではアンモニウムの沈殿量が多いことになる。この原因として分離液中のアンモニウムがアルカリ性にある場合、アンモニアストリッピングが生じアンモニアとして揮散してしまうことが考えられる。その揮散量は検証実験により 41% と計算された。本実験結果より、pH 10.0 が MAP 生成の至適 pH とし、以降の実験では MAP 生成実験の場合、全て pH を 10.0 で行うこととした。

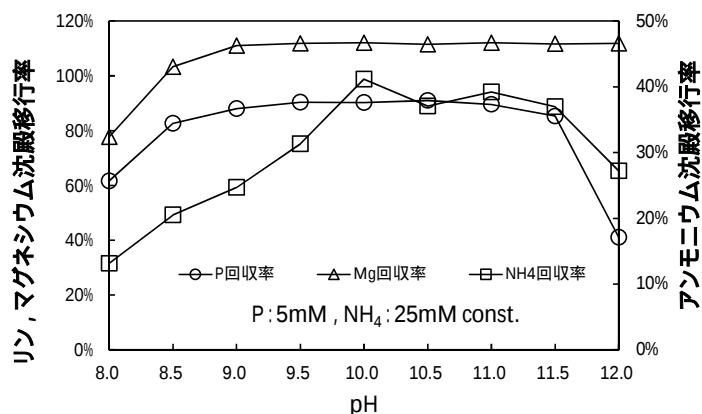


図 1 pH 変動による P, Mg, NH₄ の沈殿移行率の変化

3.3 N / P = 5 の条件下におけるリン濃度変動による MAP 生成への影響

リン濃度 3 mM 以上でリン沈殿移行率は 80% を超えた(図 2)。アンモニウム沈殿移行率はリン濃度 3 mM 以上で 30% を超えたが、先ほどの pH 変動実験よりもアンモニウム沈殿移行率が低かった。本実験結果より、リン濃度 3 mM 以上であれば MAP としてある程度回収できていると推測された。よって、MAP が生成する最低リン濃度は 3 mM であるとして、次の実験ではリン濃度を 3 mM で調製した模擬分離液を用いて実験を進めることとした。

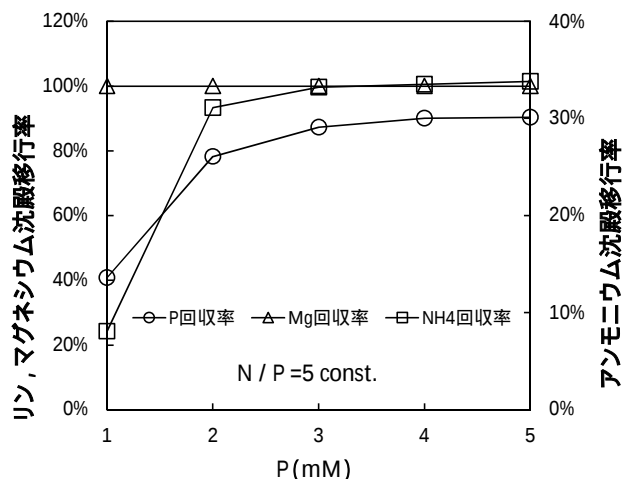


図 2 N / P = 5 固定でのリン濃度変動による P, Mg, NH₄ の沈殿移行率の変化

3.4 P = 3 mM の条件下におけるアンモニウム濃度変動による MAP 生成への影響

MAP が生成する最低リン濃度は 3 mM であるとし、本実験ではアンモニウム濃度を变化させて MAP 生成の変化をみた (図 3)。N / P が 3 以上でリンの沈殿移行率が 80% を超えたので MAP 生成には N / P 比 3 以上が最適であると判断した。3.3 および本実験よりリンが 3 mM 以上、アンモニウムが 9 mM 以上で MAP が生成すると推測された。

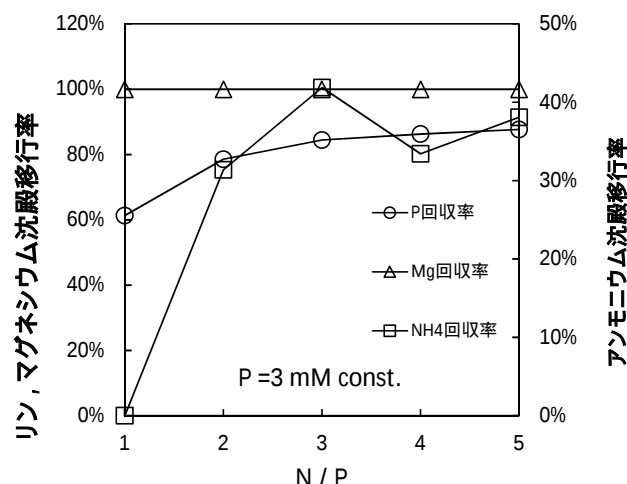


図 3 P = 3 mM における N / P 比変化による P , Mg , K の沈殿移行率の変化

3.5 P = 3 mM , N = 9 mM , K = 9 mM での pH 変化の MAP と MPP 生成への影響

リン沈殿移行率は pH 9.5 ~ 11.5 で沈殿移行率 80% を超えた (図 4)。アンモニウム沈殿移行率が最も高かったのは pH 10.5 の 43% で図 1 とは異なる結果となった。次いで pH 11.0 の 42% で pH 10.0 は 5 番目に高い 28% であった。この原因は不明であるが、アンモニアストリッピング反応の「ムラ」および、カリウムイオンの共存が影響した可能性がある。カリウム沈殿移行率が最も高かったのは pH 11.5 の 24% であった。この結果は我々の既往研究と同じ結果であり、アンモニウムが共存しても pH 11.5 が MPP の生成至適 pH であることが推察された。

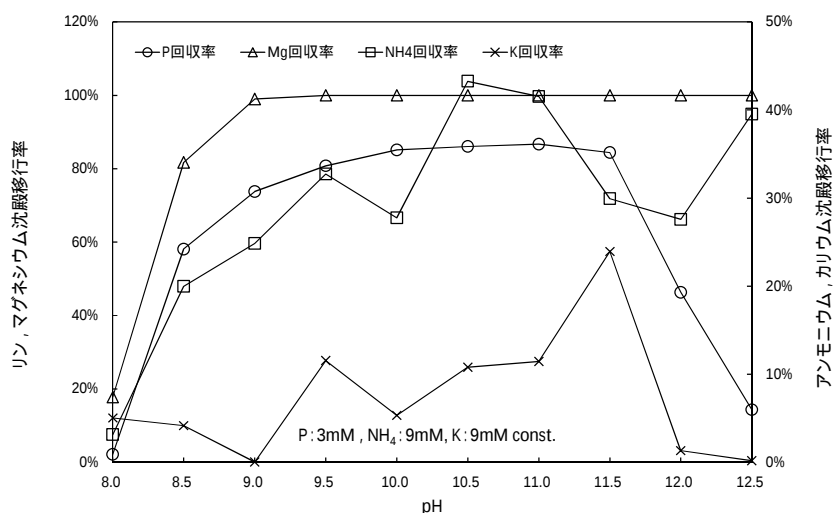


図 4 P = 3 mM における N / P 比変化による P , Mg , K の沈殿移行率の変化

4. まとめ

1. リン濃度 5 mM , アンモニウム濃度 25 mM の条件での MAP 生成の最適 pH 値は 10.0 と推定された。
2. 下水汚泥脱水分離液を模した模擬液の MAP 生成実験により、リン沈殿移行率が 80% を超える MAP 生成可能な最低限のリン濃度は 3 mM , アンモニウム濃度は 9 mM であった。
3. MPP の至適 pH はアンモニウムイオンが共存しても 11.5 であることが推察された。

新規高効率リン蓄積細菌の探索・同定とその生物学的栄養塩除去プロセスへの適用に関する調査研究（その2）

○今井 剛 山口大学大学院理工学研究科

1. 調査研究目的

本調査研究では、枯渇性資源であるリンの回収技術として他の技術よりも低コストで排水からのリン回収が可能な生物学的リン除去法においてリン除去を担う微生物であるポリリン酸蓄積細菌 (Polyphosphate Accumulating Organisms: PAOs) に着目した。この PAOs は細菌群であり複数の種類が存在するが、過去の PAOs 研究は、ほとんどが下水処理場内の淡水性 PAOs に関するものであり、報告された問題点として、生物学的リン除去において、塩分存在下ではリン除去能力が大きく低下する点にあった。

そこで本調査研究では、これまでに下水処理場内でしか発見されていなかった PAOs を下水処理場外部から探索して、その中でも一般的な PAOs である淡水性 PAOs よりもリン蓄積能力の高い、塩耐性を持つ菌を培養することを目的とした。そして、その耐塩性 PAOs のリン除去能力を評価し、菌種の系統分類を行った。培養試料には、PCR-DGGE 法を用いた微生物群集構造解析を行い、菌叢評価を経て、耐塩性 PAOs の種類を系統分類していく。この探索では、耐塩性 PAOs の発見を期待して、生物学的リン除去プロセスと同様に嫌気・好気環境が常に存在し、塩分が存在する干潟土壌を主な培養対象とした。耐塩性 PAOs が発見・培養されれば、食品系工場排水や漁業集落排水等の淡水生 PAOs では十分なリン除去を行えない塩分・リン含有排水に対して、生物学的リン除去法を適用できる可能性がある。

2. 実験方法

2.1 PAOs 培養実験

2.1.1 採取試料

本研究では耐塩性 PAOs の発見を期待して干潟土壌を培養対象として、各種干潟土壌を採取した。その中でも福岡県福岡市和白の和白干潟の土壌と海水を採取し、培養実験を行った結果を中心に報告させていただく。

2.1.2 使用培地

生物学的リン除去において、PAOs は嫌気時に、排水中の有機物を摂取し基質として菌体内に貯蔵する際にリン酸を体外に放出する。このため好気時には、排水中に有機物がなくても貯蔵基質を利用して、放出した以上のリン酸を菌体内に取り込む。培養実験に使用した培地の組成を表 1 に示す。嫌気培養時には既往の研究において PAOs 培養に使用された CH_3COONa と $\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$ を主な基質とした。また、前述の PAOs の特性を生かすため、好気培養時にはこれら基質量は 0 として、PAOs のみの優占を図った。さらに培地内の塩分濃度は海水と同じ 3.5% とした。

表 1 培地組成

培地組成	嫌気培地[mg/L]	好気培地[mg/L]
CH_3COONa	200	0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$	200	0
KH_2PO_4	22 (5[mg-P/L])	22 (5[mg-P/L])
NH_4Cl	3.8 (1[mg-N/L])	3.8 (1[mg-N/L])
人工海水の素 (GEX社製)	35,000	35,000

2.1.3 培養方法および条件

培養容器は容量 300mL 三角フラスコを使用した。本研究では微生物保持能力に優れているスポンジ担体を採用し、2cm 角のポリウレタン

代表連絡者：今井 剛，〒755-8611 山口県宇部市常盤台 2-16-1 山口大学大学院理工学研究科，TEL. 0836-85-9312，E-mail: imai@yamaguchi-u.ac.jp
キーワード：リン蓄積細菌 (PAOs)，スクリーニング (探索)，同定，生物学的リン除去

製スポンジを使用した。培養時の運転条件を表 2 に示す。PAOs のリン除去能力は温度に依らないことから室温で培養実験を行い、試料の攪拌には振とう器を使用した。嫌気時には試料は静置し嫌気状態として、好気時は攪拌を行うことで好気性微生物が活発に活動できる 2[mg/L]以上の溶存酸素を確保した。

表 2 培地組成

運転条件	嫌気時	好気時
攪拌速度[rpm]	0	150
運転時間[h]	4	8
温度[°C]	室温	室温
pH	7.9±0.1	7.9±0.1
塩分濃度[%]	3.5%	3.5%

2.1.4 水質測定項目 (PO₄-P, TOC, T-P, VSS)

試料中における PAOs 優占の確認には、嫌気時のリン放出、好気時のリン摂取の (PO₄-P) 値と嫌気時の全有機炭素 (TOC) 消費量の結果から行う。また、菌体当たりのリン含有率を算出するために菌体中の全リン (T-P) の測定を行った。この際の菌体量は強熱減量 (VSS) の測定を好気培養後の試料に対して行うことで算出した。

2.1.5 菌体当たりのリン含有率

培養試料のリン蓄積能力の評価のために、菌体当たりのリン含有率を測定した。リン含有率算出のために菌体量を VSS 測定により求め、菌体中の T-P 測定を好気培養後の試料に対して行った。変更点は表 1 の KH₂PO₄ の値を、レッドフィールド比を参考に 32[mg-P/L]とした。培養条件は変更させず、試料に上限までリンを摂取させるようにした。

2.1.6 処理時間におけるリン除去能力推移

表 2 の運転条件を処理時間のみを変更した場合に、リン除去濃度にどのような影響が生じるかを検証した。培地組成は 2.1.5 と同様に KH₂PO₄ を 32[mg-P/L]として、処理時間合計を 0.375 時間 (約 23 分) ,0.75 時間 (45 分) ,1.5 時間,3 時間,6 時間,12 時間,16 時間,18 時間の 8 パターンで運転を行い、各パターンの好気前後の PO₄-P を測定した。各処理時間における嫌気時

間と好気時間の比は全て 1 : 2 に設定した。

2.2 微生物群集構造解析

2.2.1 分析用試料の採取および DNA 抽出

培養経過毎の菌叢変化を確認するため、分析用試料の採取は、リン酸摂取量が上昇した際の運転日の好気培養終了後に行った。本研究では運転日数 0,37,59 日目の和白干潟を DNA 抽出の対象とした。

2.2.2 PCR-DGGE 法の適用

培養後の微生物種を確認するために PCR-DGGE (Denaturing Gradient Gel Electrophoresis : DGGE : 変性剤濃度勾配ゲル電気泳動) 法を用いた。抽出 DNA を鋳型に PCR 増幅は全細菌を対象とした UNIV27F/UNIV1492R のプライマーと UNIV357F with GC clamp/518R を使用した。得られた PCR 産物は、15μL ずつ採取して DGGE 法により解析を行った。DGGE 法のグラジエントゲルの作製と泳動には、BIO-RAD 社の D-Code システムを使用し、ゲルは 10%濃度ポリアクリルアミドゲルを 30~70%勾配で作成した。泳動条件は 70V で 16 時間とした。塩基配列解析のため、ゲル上のバンドを切り出してバンド中の DNA を回収した。回収した DNA は、PCR-DGGE 法の適用を複数回繰り返すことで、単一バンドを取得した。そして単一バンドから入手した DNA は、UNIV357F/518R のプライマーで再増幅し、入手した PCR 産物は精製して塩基配列の決定を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 PAOs 培養実験

和白干潟の嫌気後の TOC 消費量を図 1 に、嫌気後と好気後の PO₄-P 値を図 2 と図 3 に示す。図 1 の TOC 消費量のグラフでは、TOC 測定装置の故障により運転日数 2 日目から 37 日目の間の測定結果は欠損としている。運転日数の経過とともに TOC 消費量も増加していき微生物が増殖したことが確認された。

図 2 の嫌気後の PO₄-P 値のグラフでは、培養

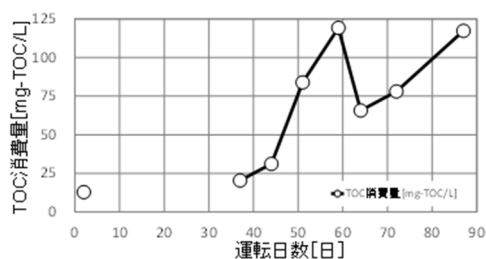


図1 嫌気後 TOC 消費量

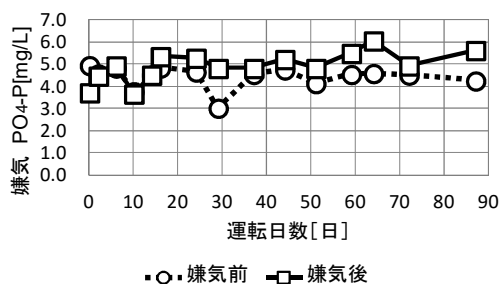


図2 嫌気後 PO₄-P 値

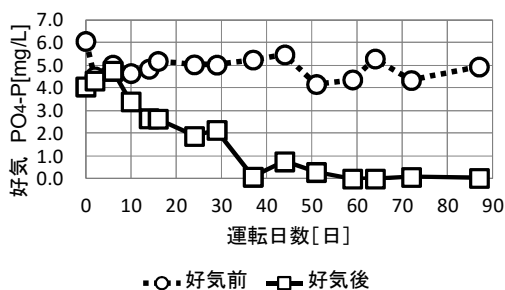


図3 好気後 PO₄-P 値

16 日目以降から嫌気前の PO₄-P 値よりも嫌気後の PO₄-P 値の方が上昇するリン放出が確認され、図 3 の好気後の PO₄-P 値のグラフでは、培養 10 日目以降から好気前の PO₄-P 値よりも好気後の PO₄-P 値が減少するリン酸摂取が確認された。特に 37 日目以降から顕著なリン酸摂取が確認され、59 日目以降では、ほぼ全てのリンが除去された。

図 1 から TOC 消費量が増加してきた 51 日目には偏性嫌気性細菌である硫酸塩還元細菌が増殖してきたためではないかと考えられる。これは、嫌気培養後に硫化水素臭を発生させていたことや培地中の基質や運転条件が PAOs だけでなく硫酸塩還元細菌の培養条件にも合致していたため、硫酸塩還元細菌の存在が考えられた。図 2 の嫌気時のリン放出は確認されたが、その値は淡水性 PAOs と比べても高いものではなかった。このことから PAOs は硫酸塩還元細菌

菌との基質競合によりリン放出量に影響が出ていた可能性がある。図 3 では、10 日前後でリン摂取が確認できたことから、耐塩性 PAOs は、この時点から徐々に増殖していたと考えられる。しかし合成培地に順応する馴致期間が必要であったために培養序盤ではリン摂取が活発ではなく、培養環境に順応して増殖してきた 37 日目からは、顕著なリン摂取が確認されたと考えられる。

3.2 菌体当たりのリン含有率

VSS 値と T-P 濃度の測定結果を表 3 に示す。菌体当たりのリン含有率は、菌体中の T-P と採取試料内の上澄み中の T-P の差を VSS 値で除して求めた。表 3 から求めた菌体当たりのリン含有率は約 3.4%であった。AO 法における汚泥では菌体当たりのリン含有率は 2~4%であるため、和白干潟の培養試料は生物学的リン除去に用いられる汚泥と同程度のリン含有率を示した。

表 3 好気培養後の VSS と T-P

VSS[mg/L]	1260
上澄みT-P濃度[mg/L]	8.1
菌体+上澄みT-P濃度[mg/L]	92.7

3.3 処理時間におけるリン除去濃度

処理時間におけるリン除去濃度の結果を図 4 に示す。リン除去濃度は、好気前後で PAOs により除去されたリン濃度である。図 4 から処理時間合計が 0.375 時間~12 時間の間は、リン除去濃度は単調増加していき、12 時間で最もリン除去濃度の値が高くなった。しかし 16 時間、18 時間ではリン除去濃度が減少していった。既往の研究では、淡水性 PAOs の処理時間合計は 12 時間または 16 時間で最も高いリン除去濃度を示したという報告からも、耐塩性 PAOs も、概ね淡水性 PAOs の処理時間におけるリン除去濃度の推移と同様な結果を示すことがわかった。

3.4 PCR-DGGE 結果と塩基配列解析結果

本研究では和白干潟以外にも、山口湾干潟や砂地を対象に同様の実験を行った。これら山口

湾干潟や砂地の試料においても運転日数経過とともにリン放出および顕著なリン摂取が確認された。そこで今回は、これら試料中に運転日数経過とともに現れたバンドの傾向から特徴的なバンドとして番号付けを行い、以降のバンド切り出し及び精製の対象とした。

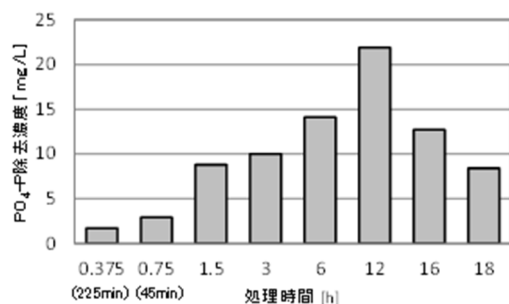


図4 処理時間におけるリン除去濃度

図5に電気泳動後の和自干潟のバンドを示す。左から順に異なるゲル同士でバンドを比較するための、スケールの役割であるマーカー(M) DGGE Marker2(Nippon Gene), 運転日数0日目, 37日目, 59日目, さらに昨年度の研究で培養した, 顕著なリン摂取が確認された和自干潟(旧と表記)の順に並んでいる。図中の上部の数字は運転日数を示している。各レーン中の各番号は和自干潟中の特徴的なバンドを示している。図5から運転日数0日目~59日目にかけて新たに出現したバンドや消失したバンドが確認できる。これらバンドの中には, リン摂取が顕著となった運転日数に対応するようにバンドが出現しているものがある。そこで運転日数の経過とともに出現したバンド2, 10, 12, 14, 15に注目した。これらバンドは顕著なリン摂取が確認された際に出現したバンドであるため, PAOs由来のDNAが含まれている可能性があると考えられる。

また図5に示したDGGEゲル上の特徴的なバンドのうち, バンド2については塩基配列解析を行うことができた。今回得た配列はBLAST (Basic Local Alignment Search Tool) を用いて相同性検索をした。*Desulfobulbus japonicus* が最も高い相同率を示し, 相同率は

96%であった。バンド2由来の塩基配列は硫酸塩還元細菌である *Desulfobulbus* 属に帰属する細菌に由来する配列である可能性が高いと考えられる。

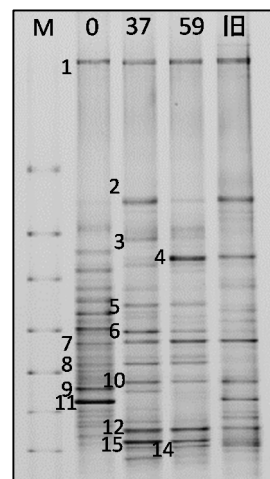


図5 電気泳動後のバンド

4. 本調査研究のまとめと今後の予定

本研究で使用した培地中には海水と同程度の3.5%の塩分存在下であったが, 淡水における生物学的リン除去法と同様なリン除去が確認された。このことから耐塩性PAOsは干潟土壤中に存在している可能性が高いと考えられる。また菌体当たりのリン含有率は約3.4%を示し, 生物学的リン除去法で用いられる汚泥と同程度のリン含有率を示した。さらに, 嫌気・好気処理の処理時間合計が12時間において最もリン酸の除去が確認された。電気泳動後のバンドではリン摂取が顕著となった運転日数37日目, 59日目に現れた特徴的なバンドは2, 10, 12, 14, 15であった。その中でも塩基配列の決定に成功したバンド2の塩基配列解析を行った結果, 塩硫酸塩還元細菌である *Desulfobulbus* 属由来のDNAである可能性が高かった。よって残る特徴的なバンド10, 12, 14, 15がリン除去に寄与した菌PAOsのDNAである可能性があるため, 引き続きPCR-DGGE法を用いて残るバンドの切り出し工程を繰り返して, 単一バンドの取得を目指す必要がある。

膜分離型高速汚泥処理システムの開発

○吉田 弦, 瀬山 智博, 平康 博章 (大阪府立環境農林水産総合研究所)

1. はじめに

下水汚泥のリサイクル技術として、エネルギー回収が可能な嫌気性消化は実用可能な水準に達している。しかし、処理速度が中温発酵の場合 20～30 日程度と遅いために、大容量の消化槽を必要とするなど、設置・維持にかかるコスト等が障壁となって、導入が進んでいない。有機性排水処理のために開発された嫌気性消化の一種である UASB 法 (upflow anaerobic sludge blanket) は処理速度が極めて速いが、SS 濃度が高い下水汚泥への適用は困難である。そこで本研究では、可溶化槽に膜分離工程を組み込み (膜分離可溶化槽)、可溶化した汚泥から SS が含まれない有機酸主体の膜分離液を確保することで、UASB 法による処理を可能にして、処理時間の大幅な短縮を図る膜分離型高速汚泥処理システムの開発を目指す。

膜分離型高速汚泥処理システムの概略図を図 1 に示す。前段の可溶化槽内に精密ろ過膜を設置する。可溶化槽において汚泥は酸発酵した後、精密ろ過膜により固液分離され、液相のみが後段の UASB 槽に送られる。膜によって分離された SS は UASB 槽に流入する

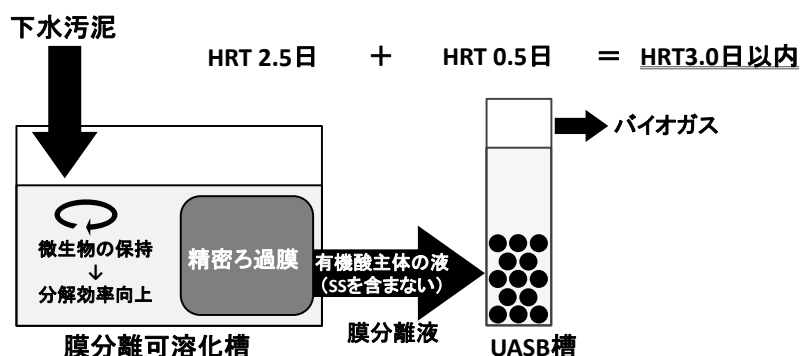


図 1 膜分離型高速汚泥処理システム概要

ことなく、可溶化槽内に残るため、汚泥滞留時間 (SRT) が増加し、汚泥分解効率の向上が期待できる。また、後段に送られた膜分離液は易分解性の有機酸を主体とするため、短時間での処理が可能となる。これによって、総水理学的滞留時間 (総 HRT: 可溶化槽 HRT と UASB 槽 HRT の合計) を大幅に短縮し、汚泥の高速処理を実現しうると考えられる。本システムでは前段の膜分離可溶化槽の運転性能が、システム全体の汚泥処理性能やエネルギー収支に深く関係する。そこで本年度は、膜分離可溶化槽の運転性能を検証した。原料に実際の下水処理場から排出される余剰汚泥および混合汚泥 (初沈汚泥と余剰汚泥の混合物) を用いて、原水の種類や可溶化槽の運転条件が、SS 減少率や TS 減少率、膜分離液の性状といった処理能力に及ぼす影響を検討した。

【連絡先】 吉田 弦 地方独立行政法人 大阪府立環境農林水産総合研究所 環境研究部

住所: 〒583-0862 大阪府羽曳野市尺度 4 4 2 TEL: 072-958-6554 FAX: 072-956-9691

E-mail: YoshidaG@mbox.kannousuiken-osaka.or.jp

キーワード: 下水汚泥、膜分離、嫌気性消化、UASB

2. 実験材料および方法

実験は図 2 に示すシステムフローで膜分離可溶化槽を運転して行った。膜分離可溶化槽には、ポリカーボネートを加工して作製した密閉型水槽と微生物培養用ジャーファーマンタを用いた。密閉型水槽内には精密ろ過膜を充填した膜モジュールを設置した。大阪府内の下水処理場で採取後、SS 濃度 1%程度に調整した余剰汚泥または混合汚泥（初沈汚泥 7：余剰汚泥 3 で混

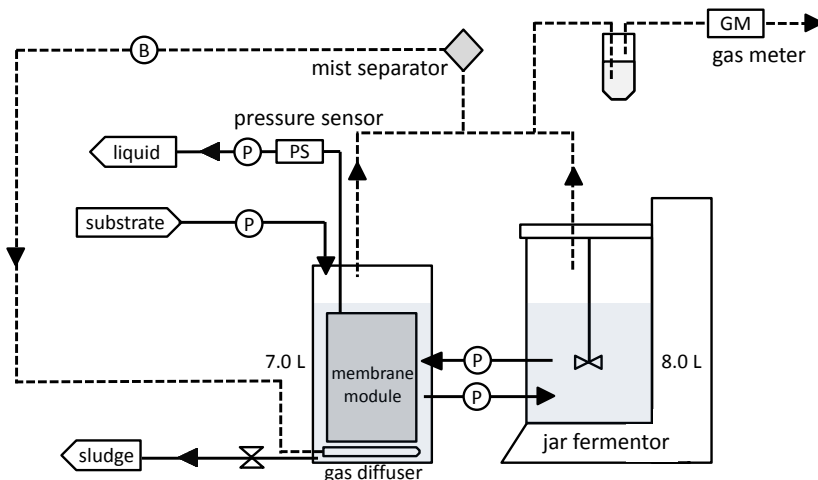


図 2 実験装置システムフロー

合）を、膜分離可溶槽に連続的に投入して実験を行った。また膜モジュールより膜分離液を連続的に引き抜いた。膜分離可溶化槽の槽内温度は 35℃に設定した。可溶化槽の HRT は 2.5 日で運転し、フラックスを制御して、SRT を 6.0 日および 12.0 日に設定した。槽内の汚泥濃度と、膜分離液の性状および膜差圧を経時的にモニタリングした。

3. 実験結果および考察

(1)膜分離可溶化槽における汚泥減少率

図 3 に膜分離可溶化槽における累積汚泥減少率を示す。累積汚泥減少率は以下の式より算出した。

$$\text{累積汚泥 (TS・VS・SS) 減少率 (\%)} = \left\{ 1 - \left(\frac{\text{試験期間全体の TS・VS・SS 排出量 (mg)}}{\text{試験期間全体の TS・VS・SS 投入量 (mg)}} \right) \right\} \times 100$$

HRT2.5 日での可溶化槽の運転において、余剰汚泥を原水とした場合、TS 減少率は 33%、VS 減少率は 33%、SS 減少率は 33%となった。一方で混合汚泥では、TS 減少率は 35%、VS 減少率は 34%、SS 減少率は 45%となった。また、SRT を 6.0 日から 12.0 日に延長することで、TS 減少率は 45%、VS 減少率は 45%、SS 減少率は 54%へとそれぞれ向上した。これは汚泥の滞留日数を長くすることで、微生物の分解時間が長く確保でき、分解率が向上したためと考えられる。以上より、混合汚泥を対象とした場合は、HRT2.5 日の膜分離可溶化槽で、中温嫌

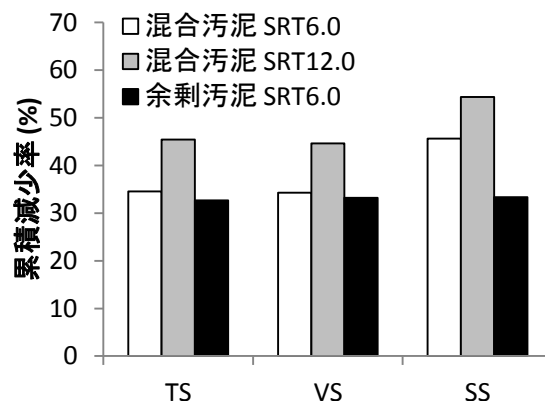


図 3 可溶化槽の累積汚泥減少率

気性消化に匹敵する減容化性能を示すことが可能であった。

(2)膜分離液の性状と可溶化槽における COD 物質収支

図 4 に膜分離可溶化槽より生成された膜分離液の COD 濃度の経時変化を示す。混合汚泥を処理対象とした場合、膜分離液の COD 濃度は SRT6.0 日で 3,000 mg/L、SRT12.0 日で 4,000 mg/L 程度を維持していた。また、膜分離液の COD の大部分は酢酸やプロピオン酸などの揮発性脂肪酸であった。膜分離液に COD や揮発性脂肪酸が蓄積された原因は、可溶化が促進し、酸生成菌の基質が十分に存在したためと考えられる。また槽内 pH は 5.0～6.0 に維持されていたため、メタン生成が抑制され有機酸が蓄積したものと推察される。以上のことから、混合汚泥を原料にした場合、膜分離可溶化槽は汚泥の可溶化と酸生成という UASB 槽の前処理としての機能を十分果たすことができると考えられる。一方で、余剰汚泥では膜分離液の COD 濃度が 500 mg/L 以下で推移した。この COD 濃度は UASB 法における基質として考えた場合、メタンガスの回収がそれほど期待できない不十分な低い値である。この原因として、酸発酵により生成された有機酸が、直ちに消費されてガス化されたことが疑われたため、可溶化槽内のバイオガス組成を分析したところ、メタンが検出された。したがってメタン生成菌による酸の消費があったと推察される。これは、余剰汚泥の可溶化率が混合汚泥と比較して低いため、有機酸の生成量が少なく、槽内の pH が 7.0 前後となり、メタン生成菌の活動が抑制できなかったためと考えられる。そのため、生成された有機酸が消費され、蓄積することがなく、膜分離液の COD 濃度は低くなったと考えられる。

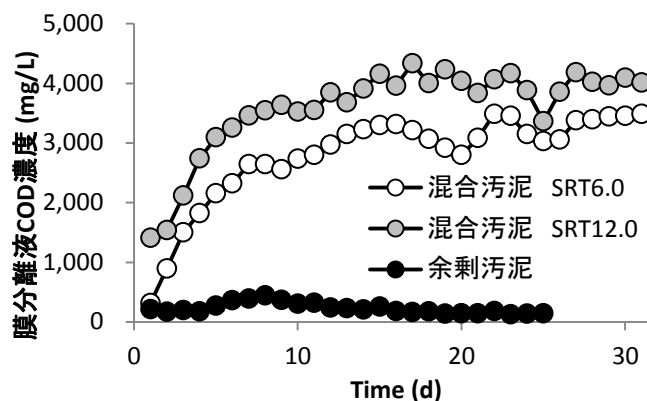


図 4 可溶化槽の膜分離液性状

図 5 に膜分離可溶化槽における COD 物質収支を示す。投入 COD 量に対するそれぞれの項目の比率を表した。混合汚泥を対象にした場合、SRT を延長することで COD の系外への排出量の低下と、膜分離液への移行量の増加が観察された。SRT12.0 日では膜分離液への移行量は、投入量の 17% となった。一方で、余剰汚泥を対象とした場合、膜分離液への移行率は 0.9% となり、低い値となった。本条件による運転では、余剰汚泥の減容化は可能であるが、生成した可溶性成分が可溶化槽内で消費されガス化するため、膜分離液への有機成分の移行と、それによるエネルギーの一括回収

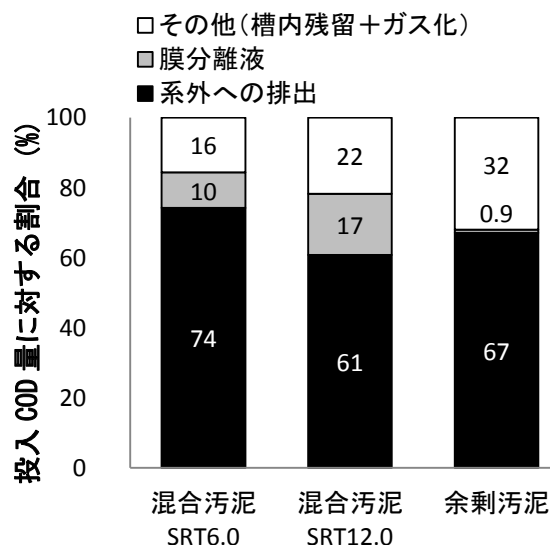


図 5 膜分離可溶槽の COD 物質収支

は困難であることがわかった。今後は、可溶性の COD や揮発性脂肪酸が蓄積するよう、運転条件を検討し、槽内環境を制御する必要がある。

4. まとめ

余剰汚泥および混合汚泥を用いて膜分離型高速汚泥処理システムにおける膜分離可溶化槽の運転を実施し、処理性能の検証と物質収支の算定を行った。結果の要点を以下に示す。

- ① 余剰汚泥のみを原水とした場合、HRT2.5 日で SS 減少率は 33%、TS 減少率は 33%となった。また、膜分離液の COD 濃度は 500 mg/L 程度となり、膜分離液への COD 移行率は投入量に対して 0.9%となったため、システム全体のエネルギー収率は低くなると推察された。
- ② 混合汚泥を原水とした場合、HRT2.5 日以内で SS 減少率は 45%、TS 減少率は 35%となった。また SRT を 6.0 日から 12.0 日に延長することで、SS 減少率は 54%、TS 減少率は 45%へと向上した。
- ③ 混合汚泥を用いた場合、膜分離液へ COD と揮発性脂肪酸の蓄積が確認された。HRT2.5 日、SRT12.0 日で運転した場合、膜分離液への COD 移行率は投入量に対して 17%になった。膜分離液には揮発性脂肪酸が UASB 法の基質となりうる十分な量が蓄積していたため、目標とした処理日数 3.0 日以内の高速処理システムの実現が期待できた。

長期調査データ解析による最終処分場の早期安定化のための水分制御方法に関する研究（その3）

○石井一英（北海道大学）、坂本 篤（日本国土開発(株)）、藤山淳史（北海道大学）

1. 調査研究目的

昨年度の2014年度は、最終処分場の合理的な水分制御方法を確立するために、同じ中間処理施設から同一性状の廃棄物を受けいれているが管理方法は異なる最終処分場（クローズドシステム処分場及びオープン型最終処分場）を対象とし、1) 受入廃棄物及び既に埋め立てられた廃棄物からの汚濁物質（COD成分と塩素イオンを対象）の溶出ポテンシャル量を繰り返し溶出試験により推定し、最終処分場へのインプット量及び残存溶出ポテンシャル量を評価した。また、過去の浸出水量及び浸出水原水濃度データより、最終処分場より浸出水により系外へ出たアウトプット量を推定した。2) 以上より、洗い出しと減衰を考慮した最終処分場の汚濁物質の物質収支を表現するボックスモデルを構築した。最終年度の2015年度は、新規1件のCS処分場へのモデル構築を踏まえ、汚濁物質収支ボックスモデルの精度向上のため、溶出率の時間変化に着目した解析を行う。また、感度解析により、将来の浸出水水質と固液比の関係を考慮し、廃止にまで必要な散水量について検討することを目的とする。

2. 調査研究方法及び結果・考察

(1) 対象最終処分場の概要

表1に示す本研究で対象とする3つ最終処分場は、広域処理を行っている3つの自治体の最終処分場である。本地域は豪雪地帯の一つであり、年間降雪量は10m程度である。広域処理では、同一の焼却炉、同一の破碎施設を共有しており、処理量に応じた焼却灰及び破碎不燃物の埋立を、2002年秋の同時期に開始した。従って、同一性状、同時期に埋め立てられた廃棄物の安定化状況を比較できる。

CとD最終処分場は、CS処分場であり、水が凍結する12月から4月の期間を除いて散水されている。一方、E最終処分場はオープン型処分場であり、冬期は雪のために浸出水発生量は低減し、そして雪どけの春先に大量に浸出水が発生するという特徴がある。

(2) 汚濁物質収支ボックスモデルの構築

本研究で構築するモデルでの前提条件と目的は昨年度の報告書を参考にされたい。

図1に、汚濁物質収支ボックスモデルのイメージを、CODを例に示す。例えば、埋立1年目に埋め立てられた廃棄物から溶出するCOD量を COD_{in}^1 とすると、一部は洗い出しにより浸出水を経由して洗い出される。その量を COD_{out}^1 とする。また上記で説明したように、洗い出しだけでは説明できない現象による損失や増大も考慮する。例えば、溶出するCODの一部分は、微生物や化学的作用による分解による

表1 本研究で対象とする最終処分場の概要

施設名	C	D	E
立地場所	北海道		
処分場の種類	クローズド型	クローズド型	オープン型
埋立開始	2002年12月	2002年12月	2002年11月
埋立終了(予定)			
2013年時点の状況	埋立中		
埋立面積[m ²]	1000	900	2800
埋立容量[m ³]	4500	3825	7100
深度[m]	5.8	5.4	3.6
浸出水処理施設規模[m ³ /day]	5	4	15
埋立廃棄物	焼却灰と破碎不燃物(3処分場同一性状)		
散水量	1 - 3 m ³ /day (降雨量1 - 3 mm/dayに相当), 浸出係数 = 0.7	1.5 - 4 m ³ /day (降雨量1.7 - 4.4 mm/dayに相当), 浸出係数 = 0.7	平均11 m ³ /day 浸出水発生(降雨量4.9 mm/dayに相当)
散水時期	12月～4月の冬期は、凍結のため散水なし	12月～4月の冬期は、凍結のため散水なし	春先の雪どけ水により浸出水多く発生

代表者連絡氏名：石井一英

連絡先：〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目 北海道大学大学院工学研究院

循環計画システム研究室

電話番号：011-706-7284

電子メール：k-ishii@eng.hokudai.ac.jp

URL: <http://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/smcspl/>

キーワード：最終処分場、安定化、長期調査データ、水分調整

損失、あるいは、廃棄物粒子への再吸着等により捕捉による損失により損失するものと考えられ、一方、時間の経過と共に低分子化が進み溶出する成分が増大する場合も考えられ、現時点では全ての現象は解明されている訳ではない。本研究では、こうした現象等による損失や増大を、ひとまとめにして、「補正」として捉える。この量を、 COD_{co}^i とする。以上、洗い出しと補正による量を差し引いたものが、残存溶出ポテンシャル量 COD_{res}^i となる。

2年目は、まず1年目の残存ポテンシャル量から、洗い出しと補正量である $COD_{out}^{1,2}$ と $COD_{co}^{1,2}$ を考慮する。次に、2年目に埋め立てられた廃棄物は、1年目と同様に、溶出する COD 量 COD_{in}^2 から、洗い出し量

$COD_{out}^{2,1}$ と減衰量 $COD_{co}^{2,1}$ を差し引く。すなわち、2年目の洗い出しによる損失量 $COD_{out}^{2,1}$ は、 $COD_{out}^{1,2}$ と $COD_{co}^{1,2}$ の和で表現され、同様に減衰による損失量 $COD_{co}^{2,1}$ は、 $COD_{co}^{1,2}$ と $COD_{co}^{2,1}$ の和となる。よって、2年目の残存ポテンシャル量 COD_{res}^2 を求めることが可能となる。

以上、 COD 成分を対象とした場合の、 i 年目の物質収支式は、以下の通りとなる。

$$COD_{res}^i = COD_{res}^{i-1} + COD_{in}^i - COD_{out}^i - COD_{co}^i \quad (1)$$

$$COD_{out}^i = R \times (COD_{in}^i + COD_{res}^{i-1}) \quad (2)$$

$$COD_{co}^i = k \times (COD_{in}^i + COD_{res}^{i-1}) \quad (3)$$

ここで、洗い出しと減衰は一次反応的に現象を捉え、 R を溶出率、及び k を補正係数と定義することとした。次元はいずれも (1/年) である。

本モデルの現地データを用いて決定すべきパラメータは、溶出率と減衰係数となる。図2にこれらのパラメータ決定の考え方を示す。詳細は、昨年度の報告書を参考にされたいが、補正係数についてのみ概説する。サンプリング誤差や分析誤差等を考慮してもなお、計算残存ポテンシャルが実残存ポテンシャルに差異がある場合には、洗い出し以外の減少による減衰・増大を考慮して、両者がマッチするように補正係数 k を推定することにした。補正係数の意味合いとしては、単なるモデルの精度の補正という意味合いではなく、埋立時点で溶出可能な汚濁物質質量に何らかの変化があったと考えることができる。例えば、溶出可能な汚濁物質の一部が微生物により分解してしまう（減衰）、埋立時には溶出しなかった汚濁物質が廃棄物の固相自身の分解により溶解性の汚濁物質に変化してしまう（増大）、などが考えられる。

(3) インプット量及びアウトプット量の推定

インプット量は、昨年度サンプリングした測定例を利用した。焼却灰中の汚濁ポテンシャル COD は、 0.64 kg/t-waste (最大値 0.79 、最小値 0.50)、塩素イオンは、 61.39 kg/t-waste (最大値 73.20 、最小値 49.57) となった。破碎不燃残渣は COD が、 1.29 kg/t-waste (最大値 1.57 、最小値 1.01)、塩素イオンが 21.52 kg/t-waste (最大値 37.46 、最小値 15.95) となった。

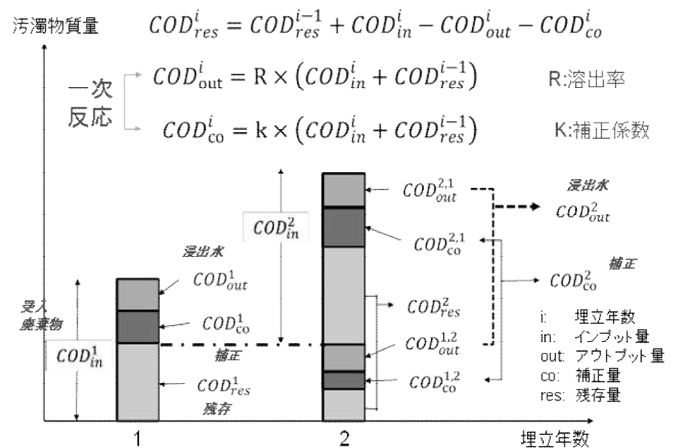


図1 汚濁物質収支ボックスモデルのイメージ

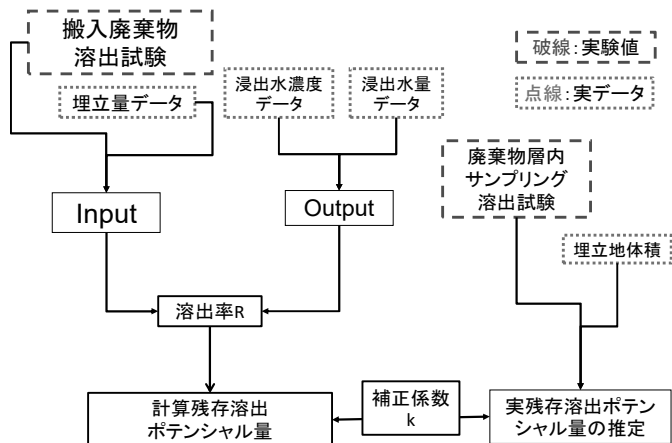


図2 溶出率と補正係数の決定の考え方

(4) 溶出率の推定

アウトプット量について、実測値と計算値の差の二乗和が最小になるように、COD 及び塩素イオンの溶出率を推定した。その際、溶出率 R について、次の 3 通りの考え方で算出し、最も誤差の小さな R を採用することとした。

- 1) R は一定
- 2) 時間を変数とする減少関数と考える (a, b はパラメータ)

$$2-1) \quad R = a \times e^{-bt} \quad (4)$$

$$2-2) \quad R = a \times t^{-b} \quad (5)$$

表 1 に各処分場の COD 及び塩素イオン濃度について溶出率について示す。溶出率 R の推定結果は、C 及び E 処分場では R は一定であり、E 処分場の方が 2 オーダー大きな値になった。また、D 処分場では、減少関数として R を考えた方が、誤差が小さいことが分かった。一方、塩素イオンについては、いずれも減少関数として R を考えた方が良いことが分かった。

表 1 各処分場の COD 及び塩素イオン濃度について溶出率

処分場	COD の溶出率	塩素イオンの溶出率
C 処分場	$R = 0.007$ (一定)	$R = 0.13 \times e^{-0.48t}$
D 処分場	$R = 0.02 \times t^{-0.46}$	$R = 0.10 \times t^{-0.76}$
E 処分場	$R = 0.41$ (一定)	$R = 0.27 \times t^{-0.82}$

(5) 残存ポテンシャル量の計算値と実測値との比較と補正係数の推定

まず、塩素イオンは分解等による損失はほとんどなく、ほとんどが水溶性であると考えてもよいことから、塩素イオンの比較は、物質収支がどの程度とれているのかの一つの目安となる。平均値の比較において計算残存量／実残存量を算出すると、D 処分場が 1.36、E 処分場が 0.90、C 処分場が 0.41 となり、D 及び E 処分場は比較的両者が一致していることが分かる。現場スケールの実測値であることと、一次近似的なボックスモデルという精度を考慮すると、比較的良好な結果であると言える。

次に、COD についても、同様の計算残存量／実残存量を算出すると、D 処分場が 1.81、E 処分場が 0.11、C 処分場が 1.66 となり、大きなばらつきが生じており、両者が一致しているとは言えない。特に、C 及び D 処分場は、計算残存ポテンシャル量よりも有意に実残存ポテンシャル量が小さいことが分かる。これは、洗い出しだけでは説明できない要因（本研究では補正としているが）を考慮する必要性のあることを示している。

一方、オープン型処分場である E 処分場については、実残存ポテンシャル量の方がかなり多い結果となった。これは、先ほど述べたように、廃棄物中の有機物は、時間が経過すると、最初は溶出しない成分であっても、低分子化が行われ、溶出するように形態が変化する可能性がある。E 処分場は、雪解け時に水びたしとなることから、嫌気性領域で、有機物の形態が変化し、正味の溶出ポテンシャル量が増加したことが一因であると考えられる。

そこで、実残存量と計算残存量が一致するように、補正係数を求めた（C 処分場 0.083、D 処分場 0.074、E 処分場 -0.29(1/y)）。最終処分場に埋め立てられた廃棄物中の有機物は複雑な挙動をとるのは明らかであり、長期的に汚濁物質を減衰させる要因と増大させる要因が複雑に絡んでいる。本研究では、最終処分場での汚濁物質の物質収支を、洗い出しによって説明できる部分と、洗い出しによって説明できない部分に分けて考えている。すなわち洗い出し以外の現象をすべてまとめて総合的な補正係数として表していることになる。そのような観点から、補正係数の意味合いを考察すると、C 及び D 処分場のように補正係数が正の値をとるときは、汚濁物質を減衰させる要因と増大させる要因を比べた場合に、どちらかと言えば減衰させる要因の方が大きいことを意味していると考えられる。逆に、補正係数が負の値をとるときには、増大させる要因の方が、その時点では大きいことが考えられる。ただし、将来にわたって増大するということは考えられないので、あくまでも解析した時点までの解釈という前提である。

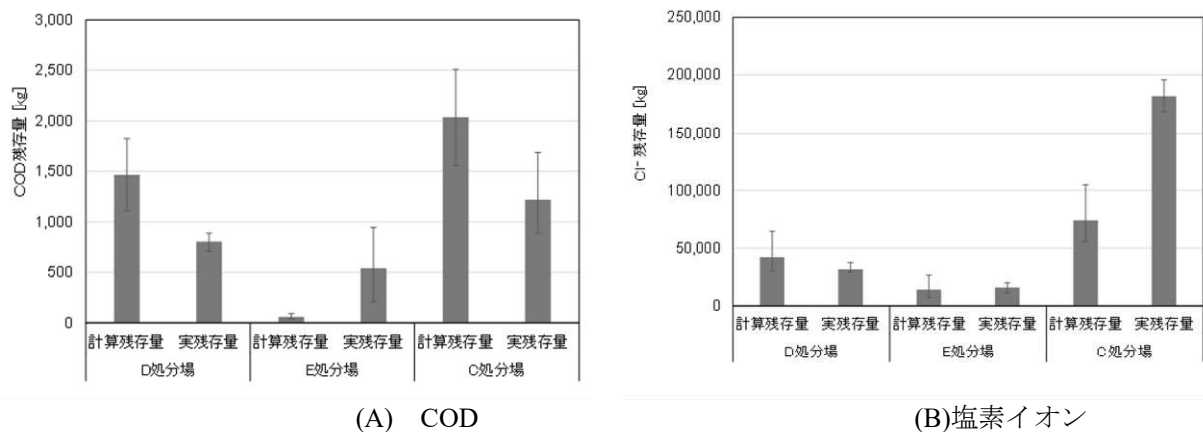


図4 残存ポテンシャル量の計算値と実測値の比較

(6) CS 処分場の水分制御方策について

次に埋立作業が埋立 14 年目に終了したとして、その後の浸出水水質の予測を試みた。さらに、CS 処分場である C 及び D 処分場については、水処理施設の容量に余裕があると想定して、感度解析として、埋立終了後、散水量を現状の 2 倍、3 倍とした場合の予測も試みた。また、相当する固液比（累積浸出水量/累積埋立量）もあわせたものを図 5 に示す。

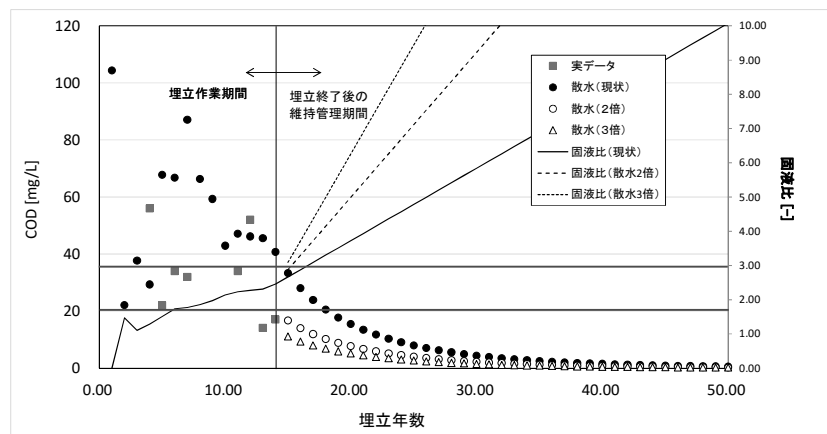


図5 C 処分場の埋立年数と固液比及び COD 濃度予測との関係

例えば、COD 20mg/L を満足するためには、計画・設計・管理要領によると、固液比が 1.5～3.0 必要とされている（ただし廃棄物体積ベース）。そこで各図に、COD20mg/L のラインと固液比 3.0 のラインを引いた。C 処分場の場合、散水を現状、2 倍、3 倍としても、固液比 3.0 以下で COD20 mg/L は満足する可能性が高い。一方、図には示していないが、D 処分場は、固液比 3.0 では COD 20mg/L を満足しない可能性もあることが分かった（散水を現状のままとすると、COD が 20 mg/L の時の固液比は 3.3）。

3. 結論

- ①昨年度開発した汚濁物質収支ボックスモデルについて、溶出率の関数形を検討し、より精度の高い手法として提案することができた。また、補正係数の意味づけについて考察した。
- ②汚濁物質収支ボックスモデルを用いた将来の浸出水水質予測及び固液比の関係を整理することができ、今後の CS 処分場の水分制御の設計や管理に有効であることを示した。ある濃度以下になるまでに必要な固液比は、処分場の条件によって異なるので、処分場の供用開始からのデータ解析に基づき、柔軟に散水量の設定ができるよう設計時から考慮しておくが望ましいと言える。

集約嫌気性消化による小規模処理施設での廃棄物系バイオマス有効活用の促進

○日高 平（京都大学大学院工学研究科）

1. 調査研究の目的

嫌気性消化は、古くより廃棄物系バイオマスの生物化学的および衛生学的安定化、ならびに減容化の手段として活用されてきた。下水処理場でも活用されてきたものの、発生するメタンガスの利用についてはそれほど積極的でない場合も多く、30%程度は無効焼却されている（国土交通省資料）。平成 26 年 7 月に発表された新下水道ビジョン（国土交通省・日本下水道協会, 2014）では、長期ビジョンの一つの柱として、水・資源・エネルギーの集約・自立・供給拠点化が掲げられており、下水汚泥の有効利用の促進を目指すこととされている。平成 27 年 5 月に公布された改正下水道法では、下水道管理者に対する下水汚泥のエネルギー利用の努力義務が規定されている。このような背景の元、下水処理場を拠点とした下水汚泥やその他の廃棄物系バイオマスのエネルギー利用がますます注目されてきた。

小規模施設での嫌気性消化は、これまでエネルギー回収効率の悪さからほとんど注目されていなかったものの、市町村の合併により類似施設を複数抱える地方公共団体の施設更新にあわせて、バイオマス拠点施設への集約による効率化が期待されている。本研究では小規模処理施設を主なターゲットとし、循環型社会の形成に向けて汚水処理汚泥に加えて生ごみなどの地域の廃棄物系バイオマスを含めた集約嫌気性消化導入の促進のために、現状調査および集約が想定される廃棄物系バイオマスを用いた室内基礎実験を行い、基礎的知見の集積を試みた。

2. 調査研究方法

(1) 廃棄物系バイオマスの嫌気性消化実験

廃棄物系バイオマスとして、外来魚および刈草を対象とした回分式の嫌気性消化実験を行い、そのバイオガス転換特性や混合効果を調査した。用いた外来魚は、琵琶湖で採取したブルーギルおよびブラックバスであり、料理用包丁およびまな板を用いて数 mm 程度まで粉砕した。内蔵、身、ならびに骨および頭の 3 部分に分けて粉砕後の TS を測定したところ、それぞれ 21.6、24.3、および 27.3%であった。刈草は京都大学桂キャンパス構内で採取し、はさみを用いて数 mm 程度まで粉砕した。粉砕後の TS は 36.1%であった。植種汚泥には下水汚泥の嫌気性消化汚泥を用い、実験開始まではウォーターバスにより高温（55℃）条件下で保管し、植種汚泥からのバイオガス生成をなるべく抑えるようにした。植種汚泥の TS は 1.3%であった。

日高 平

京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻水環境工学分野

〒615-8540 京都市西京区京都大学桂 C1-223

TEL(075)383-3350, FAX(075)383-3351, hidaka.taira.4e@kyoto-u.ac.jp

キーワード：混合嫌気性消化、生ごみ、下水汚泥、メタン、相乗効果

外来魚および刈草の混合比を変化させた9ケースの条件を設定し、高温（55℃）条件での嫌気性消化実験を行った。植種汚泥は20 mLずつ投入した。投入基質量（gVS）の植種汚泥量（gVS）に対する割合は50%に設定した。

表1 下水汚泥および模擬生ごみ試料の性状

	脱水汚泥 A	脱水汚泥 B	模擬生ごみ
TS(%)	14.8	16.6	93.6
VS(%)	11.8	13.2	87.2
C(%DS)	39.3	39.0	46.3
H(%DS)	5.6	5.8	6.5
N(%DS)	6.5	7.2	4.0
P(%DS)	2.4	2.3	1.0
S(%DS)	1.0	1.0	0.3

(2) 廃棄物系バイオマスと下水汚泥の混合嫌気性消化実験

異なるオキシデーションデイツィ (OD) 法の処理場にて、脱水汚泥 A および脱水汚泥 B を採取した。模擬生ごみとして、ドッグフード（ビタワン、日本ペットフード社）を用いた。これらの性状は、表1に示す通りである。

嫌気性消化反応器はガラス容器（1 L）で作成した。普段

の基質投入時には消化汚泥の引き抜きを行わずに、月1～2回程度（後述の消化汚泥のTS濃度の測定日に）体積が0.5 Lになるように消化汚泥を引き抜いた。反応器の攪拌は通常行わず、基質投入時にのみ攪拌した。これらは、維持管理に手間のかからない簡易運転を目指して設定した。

連続式実験の設定条件を表2に示す。運転開始直後の67日間は、Run 0として週1～3回模擬生ごみのみを徐々に負荷を上げながら投入した。その後は週2回を基本として基質を投入した。Run 1はすべてRun 0で培養した消化汚泥を継続して用いた。Run 2では、A1、A3、およびA4をRun 1から継続して運転するとともに、B1はA2の消化汚泥を用いて開始した。投入基質のTS濃度は、これまでの研究結果を参考に、沸騰後冷ました水道水を加えて希釈して10%とした。A3のRun 2では、模擬生ごみを希釈せずに投入することで、希釈水の影響を除くようにした。

嫌気性反応器（容量0.5 L）に消化汚泥および基質を投入し、中温条件下（34℃±1℃）で5週間程度回分式にて嫌気性消化実験を行った。種汚泥としては、連続式実験で培養した消化汚泥の混合物を用いた。脱水汚泥 A のみ、脱水汚泥 A + 模擬生ごみ、および模擬生ごみのみの条件を設定した。脱水汚泥および模擬生ごみの混合比は、連続式実験でのA3系列と同様の設定である。基質投入濃度は、用いた消化汚泥のVSに対する割合が0.2程度となるように設定した。

(3) 分析方法

実験前後の試料を対象に、性状の分析を行った。pH、TS、およびVSは、下水試験方法に従って分析した。アンモニア性窒素の分析は、吸光度計（DR2400、HACH 社）およびアンモニア

表2 連続式実験の条件

反応器	投入基質	設定TS (%)	設定有機物負荷率(kgVS/(m³・d))		
			Run 0	Run 1	Run 2
			0～67日目	68～153日目	154日目～
A1	脱水汚泥 A	10	—	1.0	2.0
	模擬生ごみ	10	0.09～0.85	—	—
A2	脱水汚泥 A	10	—	1.0	
	模擬生ごみ	10	0.09～0.85	0.38	
A3	脱水汚泥 A	10	—	1.0	2.0
	模擬生ごみ	10	0.09～0.85	0.94	—
		93	—	—	1.9
A4	模擬生ごみ	10	0.09～0.85	0.94	1.9
B1	脱水汚泥 B	10			2.0

※設定有機物負荷率は、消化汚泥引抜直後の容積(0.5 L)を用いて算出

試薬（HR、HACH 社）を用いた。元素分析（CHNPS）は、京都大学薬学研究科有機微量元素分析総合研究施設にて実施した。

3. 結果および考察

(1) 廃棄物系バイオマスの嫌気性消化実験

高温での刈草および外来魚を対象とした回分式実験におけるバイオガス発生量を、図 1 に示す。刈草および外来魚をあわせて、植種汚泥の VS に対して 50% となるように添加しており、両端のプロットが単独嫌気性消化の結果である。刈草単独で 0.30 L/gVS-投入程度、外来魚単独で 0.34 L/gVS-投入程度のバイオガス転換率が得られた。図中の点線は、刈草および外来魚を単独で嫌気性消化した場合のバイオガス転換率を用いて、両者を混合した場合の転換率を、単純に投入量に応じて積算されると仮定して計算した値である。ほとんどの場合、この点線より高い値が得られている。これは、混合させることによって、相乗効果が発揮されたことを意味しており、それぞれ単独で嫌気性消化するよりも効率のよいことが示された。種々の廃棄物系バイオマスを混合することで、スケールメリットが働くこと以上の効果が期待できる。

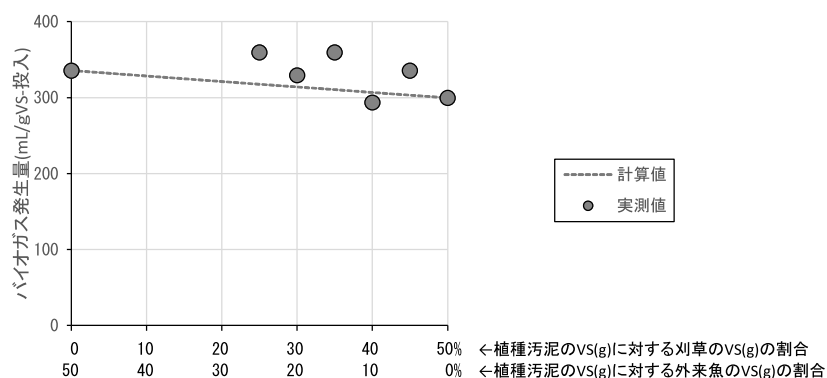


図 1 高温での刈草および外来魚を対象とした回分式実験結果

(2) 廃棄物系バイオマスと下水汚泥の混合嫌気性消化実験

連続式実験中の TS 濃度の経日変化を、図 2 に示す。消化汚泥の TS 濃度は、投入 TS 濃度 10% 程度に対して、脱水汚泥 A のみを投入した A1 では、6.8% に達した。模擬生ごみのみを投入した A4 では、消化汚泥の TS 濃度が 2.6% 程度まで減少していた。脱水汚泥および模擬生ごみを混合した A2 および A3 では、その中間の濃度であった。VS 濃度についても同様の傾向が示され、A1 および A4 の 200 日目で消化汚泥の VS 濃度はそれぞれ 4.8% および 1.6% であった。

連続式実験中のアンモニア性窒素濃度について、模擬生ごみを投入した系では 2,000 mgN/L 以上に増加していたのに対して、脱水汚泥のみを投入した A1 では 1,000 mgN/L 以下であった。中温嫌気性消化において、アンモニア性窒素濃度 4,000 mgN/L 程度でも大きな阻害が見られなかったことが報告されており、今回の濃度で阻害影響はなかったと判断される。

投入 VS あたりのバイオガス転換率の平均値を図 3 に示す。投入基質あたりのバイオガス転換率は、下水脱水汚泥のみの場合、投入基質 VS あたりで、脱水汚泥 A は 0.1 LN/g-VS 投入程度、脱水汚泥 B は 0.2 LN/g-VS 投入程度であった。おおむね既往研究で報告されている範囲内に収まっている。脱水汚泥 A は週一回の脱水操作で得られたのに対して、脱水汚泥 B は平日毎日の脱水操作で得られた点が異なっている。模擬生ごみのみを投入した A4 では、0.7 LN/g-VS 投入程度

のバイオガス転換率が得られた。混合効果を検証するために、混合嫌気性消化を行った A2 および A3 でのバイオガス発生量については、Run 1 および Run 2 別に A4 で得られた割合で模擬生ごみからのバイオガス発生量に相当する分を差し引き、脱水汚泥由来のバイオガス発生量とし、投入脱水汚泥量で除することで、みかけの投入脱水汚泥 VS あたりの値を算出した。A2 および A3 いずれも、A1 の場合よりも 1.5～2 倍程度高い値が得られていた。これは、脱水汚泥および模擬生ごみ単独の嫌気性消化におけるバイオガス発生量の単純和よりも向上していることを意味し、どちらの成分の分解率が向上したかは不明であるものの、何らかの相乗効果が考えられる。

回分式実験での累積生成バイオガス量の結果を、図 4 に示す。36 日間の実験で、ほぼバイオガス生成は落ち着いている。脱水汚泥 A および模擬生ごみを混合した場合の模擬生ごみのみに対する増加量（ア）は、脱水汚泥 A のみの場合（イ）よりも大きく、単純な投入基質量の和以上に、バイオガス生成量が増加する相乗効果が観察された。バイオガス生成速度で見ると、実験開始後数日間で、特に差が大きく、反応に関わる微生物の活動が活性化されていた。4 系列の種汚泥は同一であり、模擬生ごみ試料の含水率が低いので、4 系列の消化汚泥濃度や攪拌条件の差は、連続式実験の場合に比してほとんど無いと考えられる。この点から、連続式実験で観察された相乗効果が、改めて確認されたといえる。pH およびアンモニア性窒素濃度については、特に阻害影響はない範囲であった。

4. 結論

集約嫌気性消化による小規模処理施設での廃棄物系バイオマス有効活用の促進に向けた基礎的知見を集積することができた。今後より幅広い廃棄物系バイオマスでのデータを集積するとともに、元々バイオガス転換率が低い OD 法からの汚泥の分解を促進する前処理技術を開発することで、集約処理の検討に資する知見になるものと考えられる。

謝辞: 下水汚泥試料採取では、地方公共団体下水道関係者にお世話になりました。

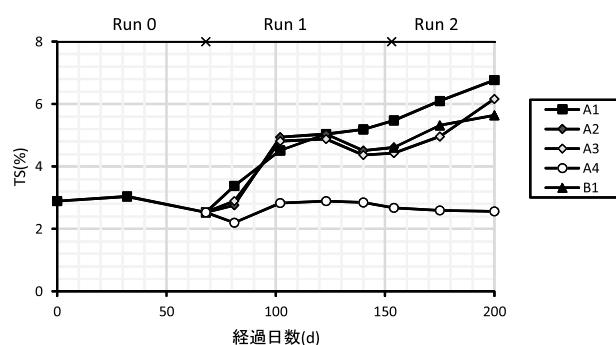


図 2 消化汚泥 TS 濃度の経時変化

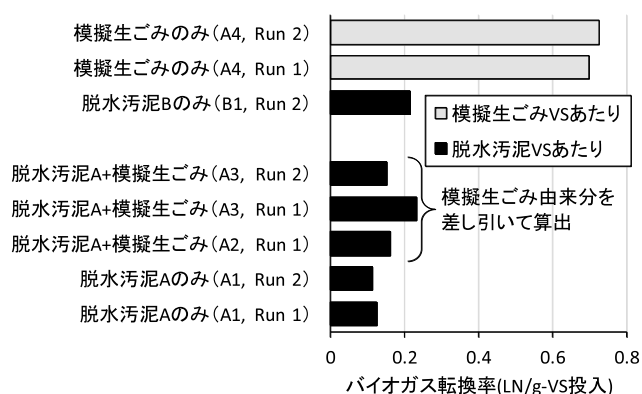


図 3 投入 VS あたりのバイオガス転換率

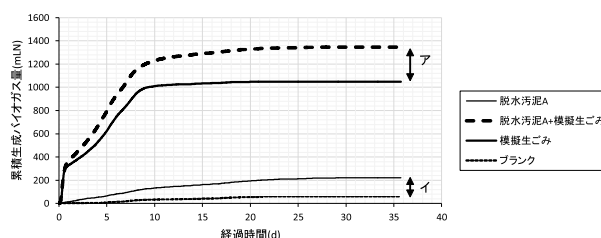


図 4 回分式実験での累積生成バイオガス量

一槽式 SAD システムによる海面埋立管理型処分場浸出水の 高効率・低コストの窒素低減技術の提案

○相子 伸之（地方独立行政法人大阪府立環境農林水産総合研究所）

山際 秀誠（和歌山県工業技術センター）

1. 調査研究目的

海面埋立管理型処分場の浸出水には高濃度のアンモニア態窒素（ $\text{NH}_4\text{-N}$ ）が含まれており、埋立が終了した後も水質を管理し、基準値を守って排水しなければならない。埋立終了から処分場の廃止までには長期間を要するため、その期間は処理施設を稼働し続けなければならず、膨大な維持管理コストが長期間に渡ってかかる。

窒素処理には、概ね従来からの硝化／脱窒プロセスが適用される。脱窒には、微生物に容易に分解される電子供与体となる有機炭素（BOD）が必要である。埋立初期の浸出水には BOD は十分に含まれているが、埋立終了後は BOD が低下するため、メタノールなどの有機物を添加する必要があり、維持管理コストを高める要因の 1 つとなっている。

一方で、著者らのこれまでの研究では、堺 7-3 区処分場あるいは泉大津沖処分場の調整池では滞留期間中に窒素濃度が低下していることが明らかになった。また、この窒素低下には、アナモックス菌（anammox : anaerobic ammonium oxidation : 嫌気的アンモニア酸化）の関与が示唆された。アナモックスは、嫌気条件下において $\text{NH}_4\text{-N}$ を電子供与体、亜硝酸態窒素（ $\text{NO}_2\text{-N}$ ）を電子受容体として N_2 に還元する独立栄養的脱窒反応であり、従属栄養的な脱窒プロセスと異なり電子供与体として有機炭素を必要としない。さらに、窒素除去能力が高く、余剰汚泥が少ないなどのメリットがあるため、効率的かつ経済的な脱窒プロセスとして期待が高まっている。

本研究では、このアナモックスを利用した高効率・低コストの窒素低減技術を開発するための基礎的な知見を得ることを目的として、パイル担体を用いて調整池水中の細菌群集を集積する。このパイル担体はこれまでにアナモックス処理とその前駆処理である部分的亜硝酸化を 1 つの処理槽で同時に行うことのできる担体としての実績がある。調整池には従属栄養性の脱窒菌も存在していると考えられるため、部分的亜硝酸化～アナモックス～従属栄養性脱窒を 1 つの処理槽でハイブリッドに行うことの出来る、SAD（Simultaneous Anammox and Denitrification）システムの構築を目指す。本年は、実験室に設置したリアクターによる低濃度アンモニア態窒素の除去性能と現地調整池に設置したリアクターによる SAD 汚泥の集積について検証したので報告する。

【連絡先】 相子伸之 地方独立行政法人 大阪府立環境農林水産総合研究所 環境情報部

住所：〒537-0025 大阪市東成区中道 1 丁目 3-62 TEL：06-6972-5810 FAX：06-6972-7665

E-mail：aiko@mbox.kannousuiken-osaka.or.jp

キーワード：浸出水調整池、窒素循環、anammox、硝化、脱窒

2. 調査研究方法

(1) 部分亜硝酸化／アナモックス一槽式リアクターによる低濃度アンモニア態窒素の除去性能

和歌山県工業技術センターにおいて集積し、冷蔵保存した種汚泥を用いて、一槽式部分亜硝酸化／アナモックスリアクターを構築した。図1に概略図を示す。すなわち、パイル担体（オーヤパイル社製）を、縦30 cm、横16.5 cmに裁断したものの四枚を、アルミフレームに取り付けて固定化材を作製し、20 Lスケールの一槽式アナモックス処理槽に設置し、種汚泥を initial MLSS = 約1,500 mg/Lになるように投入した。添加した空気は、リアクター下部に設置した散気管より通気した。このリアクターには、100 mg/Lの $\text{NH}_4\text{-N}$ を含む

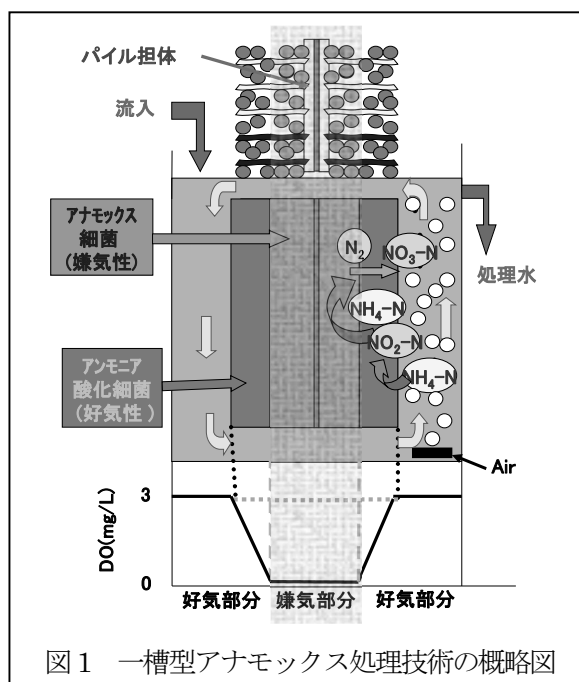


図1 一槽型アナモックス処理技術の概略図

合成浸出水を連続的に流入した。リアクターにおける滞留時間を、0～42日で約5時間（run1）、42～71日で約4時間（run2）、71日～177日までは3.5時間（run3）になるように調整した。さらに、178日目から10日間は少量の通気のみを行い運転を休止し、処理効率の回復を確認した。また、実験開始から192日まで、水温はヒーターにより28℃～30℃に調整したが、192日以降は20℃～22℃に調整し、低温域での処理効率を確認した。

(2) 現地調整池に設置したパイル担体リアクターによるSAD汚泥の集積

泉大津沖処分場の浸出水処理施設に容量が10 Lのパイル担体リアクターを設置し、調整池池水中のアンモニア酸化細菌、脱窒菌、アナモックス菌を集積した。この一槽式SADリアクターに、処理施設の原水である調整池の池水（以下、流入水）を50 mL/分～95 mL/分の速さで平成27年7月9日から12月14日まで連続的に流入させた。なお、このリアクターは水温調節を行わなかった。

3. 結果および考察

(1) 部分亜硝酸化／アナモックス一槽式リアクターによる低濃度アンモニア態窒素の除去性能

投入した initial MLSS = 約1,500 mg/Lの種汚泥は、24時間では浮遊汚泥はほとんど観察されなくなり、パイル担体へ付着した。その後、滞留時間5時間で合成浸出水を流入したところ、添加後4週間後には、流入水中の全窒素（TN）が平均96.2 mg/Lに対し、処理水中TNは平均21.1 mg/Lにまで減少した（図表には示していない）。このことから約1ヶ月の予備運転で、冷蔵保存した

種汚泥から窒素除去率
75%以上のアナモックス
活性が得られることが判
明した。

この期間において、流
入水中のTNは平均96.2
mg/Lに対し (run1)、30
～42 日では、処理水中の
TN の平均値は 20.7
mg/L (窒素除去率：
78.5%)、42～71 日 (run2)
では、処理水中のTNは
平均 25.7mg-N/L (窒素
除去率：73.3%)、71～
178 日 (run3) では、処
理水中のTNは、25.9 mg/L (窒素除去率：73.1%)
であった。滞留時間の影響については、5 時間
から 4 時間、また 4 時間から 3.5 時間へと滞留
時間を変化させた直後は、処理水中のTN値が
それぞれその後は低下し、7 割程度のアナモッ
クス処理ができた (図 2)。さらに、run1 から
run2 に変更した際に、残留するNO₃-Nが減少
し、NH₄-Nが高くなった。これは、滞留時間を
短くすることによって、流入窒素負荷が高くな
ったにも関わらず、その負荷上昇分の空気が
確保出来なかった為であると推察した。そこで、

処理槽内に通気する空気量を増量すると、徐々に残留のNH₄-Nが減少し、63 日以降にはアンモ
ニア態窒素濃度が低下しアナモックス処理が進行するようになった。そこで、滞留時間を run2 から
run3 に変更させた際にも、空気量も増加させた。これによって、滞留時間の変化に対する応答がよ
りスムーズになり、残留するTNの上昇を 6 mg/L 程度に抑えることが出来た。また、アナモッ
クス処理が進行している際には、NH₄-N と NO₂-N が約 5 mg/L 程度残留している。この残留濃度を
さらに低下させることができれば、一槽式アナモックス処理の理論値である約 88%の窒素除去
率には達しないと考えられた。NH₄-N と NO₂-N が残留しない処理条件の検討が今後の課題として
あげられた。

10 日間休止後の運転再開直後には、約 50 mg/L のTNが残留しており、そのほとんどがNO₃-N

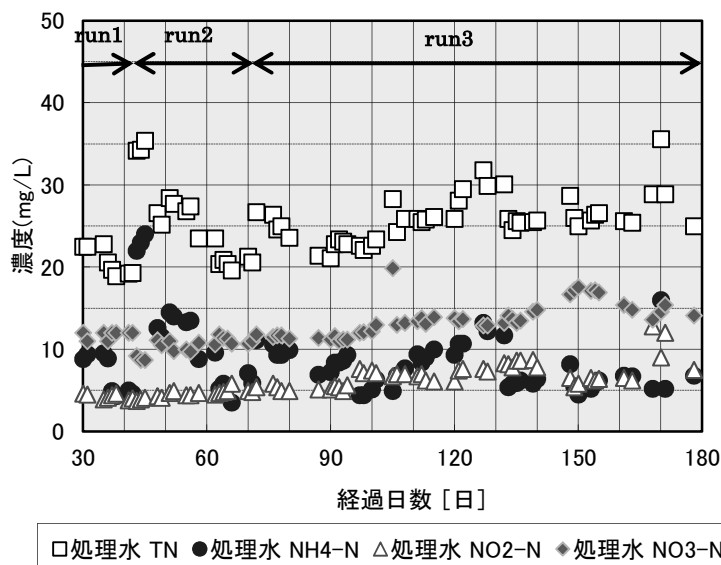


図 2 一槽型アナモックス処理における各態窒素の経日変化
run1、run2、およびrun3の滞留時間はそれぞれ5、4、および3.5時間とした

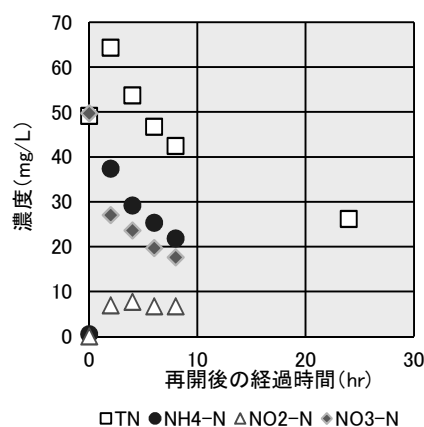


図 3 長期休暇明けのリスタート時の全窒
素および各態窒素の経時変化

であった（図 3）。合成浸出水の流入が再開された後、2 時間後で最大の TN 濃度である 64mg-N/L に達してからは、徐々に窒素除去率も改善し、24 時間後には停止前の窒素除去率にまで復帰することが確認できた。このことより、断続的に運転を休止しても 24 時間の予備運転で窒素除去率が回復することが明らかになった。

低温領域での運転において、処理水中の TN の平均値は、42.6 mg/L であり、約 100mg/L の流入に対し、3.5 時間の滞留時間で泉大津沖処分場の目標に当たる 60 mg/L 以下までは低下できるものの、平均の窒素除去率は 53.8% となり、28℃～30℃ の水温で運転したときの 73% に比べて低くなった。このリアクターでは、28℃ 以上でのアナモックス活性が高いアナモックス菌が優占しており、短期間での温度低下に対しては高い窒素除去率の維持は困難であることがわかった。しかしながら、現在のアナモックスリアクター中には多くの種類のアナモックス菌が生育していると推測され（山際・平：未発表）、長期間にわたり低温領域での運転を継続していくことによって、低温領域での活性が高いアナモックス菌が優占種として得られる可能性が考えられた。

（2）現地調整池に設置したパイル担体リアクターによる SAD 汚泥の集積

7 月から 12 月の 5 ヶ月間に、パイル担体上には多くの汚泥が付着した。流入水の全溶存態窒素（TDN）は、18.7 mg/L～29.9 mg/L の範囲で推移した（図表には示していない）。この値は、例年の調整池の TDN に比べて低かった。一方で、処理水の TDN は流入水のそれを若干下回り、本試験で設置したリアクターでは、調整池の水中から汚泥を集積して窒素を除去できることが明らかになった。

流入水あるいは処理水の TDN と処理水の流入量から、窒素負荷速度（NLR）と窒素除去速度（NRR）を算出し、図示した（図 4）。NRR は、リアクター設置後の 7 月 9 日から変動をしながら徐々に増加し、11 月 6 日に最大の 0.06 kg/m³/day となった（図 3）。その後、NRR は低下し 11 月 18 日以降は 0.02 kg/m³/day 以下で推移した。NRR の低下には、冬期における水温の低下が考えられた。また、これらの NRR の値は、先述の和歌山県工業研究センターで集積した汚泥を用いた試験における平均値の 0.34 kg/m³/day と比べて低かった。この理由として、流入水の TDN がきわめて低く、この試験期間には十分に汚泥が集積されなかったと考えられた。

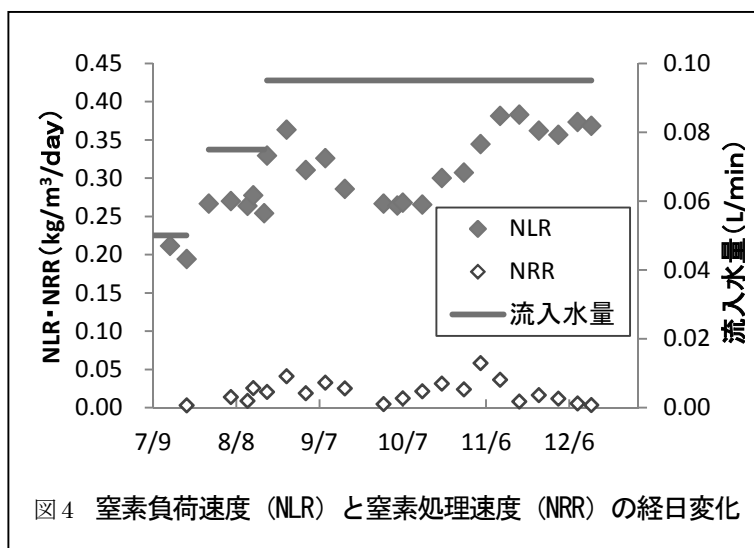


図 4 窒素負荷速度（NLR）と窒素処理速度（NRR）の経日変化

人工干潟における栄養塩類の無機化（その3）

兵庫県環境研 ○宮崎 一，梅本 諭，松林 雅之，藤森 一男

1. 研究目的

近年、沿岸域では大阪湾奥のように富栄養化による悪影響が継続する海域と、播磨灘におけるノリの色落ちのように貧栄養に悩む海域が現れる等問題が複雑化している。生物の生息に不可欠な窒素、リンの栄養塩類は良好な環境条件下においては、生態系を構成する生物により体内に取り込まれる有機化と生物が枯死した後、他の生物に再利用される形態に分解される無機化による物質循環が確立されている。

自然海岸の減少による生態系の劣化は正常な物質循環の維持を不可能とし、結果として、富栄養化または貧栄養化の進行を招いている。本研究では生物の生息場を確保し、生態系の正常化のために造成された人工干潟に対して栄養塩供給場としての観点から評価し、利用することを目的とする。また、これまでは重要視されなかった人工干潟の干潟周囲の護岸に付着する生物についても評価し、各生息場の栄養塩供給場としての可能性を検討し、貧栄養化への対応に資する。

2. 研究方法

2-1 研究フィールドおよび水質調査地点

大阪湾奥に位置し、施錠可能な出入り口を有するフェンスに囲まれることにより不特定の人立ち入りを制限できる尼崎港人工干潟（図1以下、人工干潟とする。）を選定した。人工干潟および垂直護岸壁面に図2および図3のとおり調査地点を設定した。

2-2 調査研究方法

人工干潟内に生息する生物の生息環境を把握するため、水質観測機器を人工干潟内（図2 St.3(8月)、St.4(9月および10月))に設置し溶存酸素、塩分、水温について30分間隔で1昼夜にわたり、経時的に連続観測を実施した。

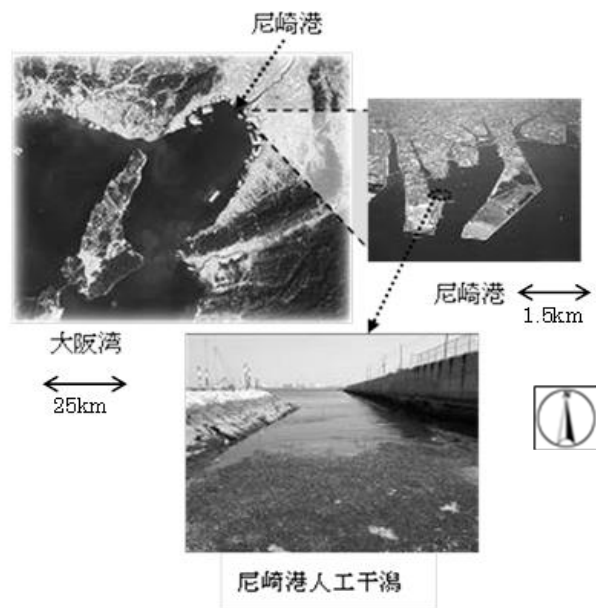


図1 人工干潟の位置

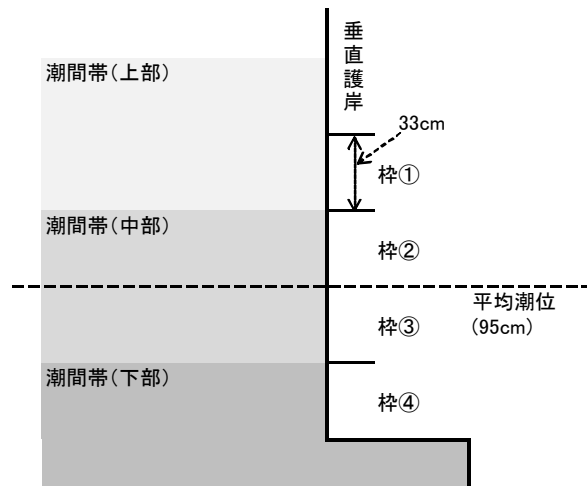
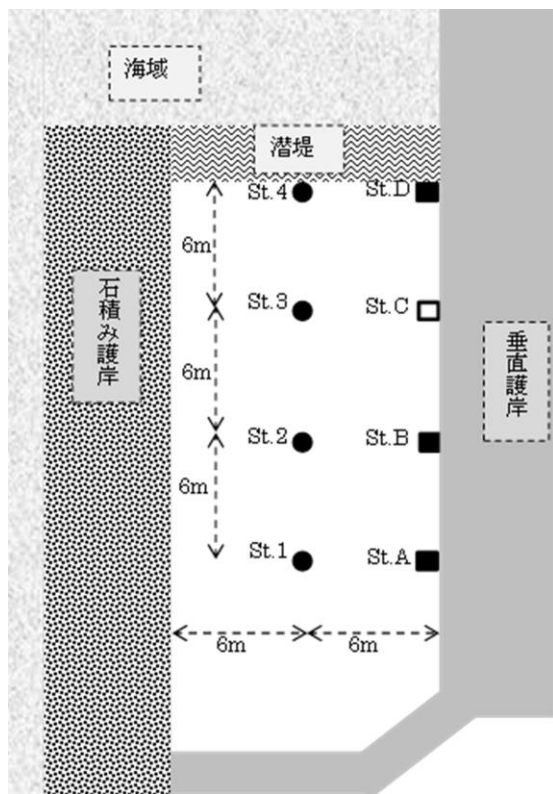
生物調査については、平成27年9月および11月、平成28年1月の3回にわたり実施した。底生生物については、図2のSt.1~4において手動式グラブ型採泥器もしくは方形枠を用いて、干潟の表層土を0.10㎡採取した。採取した表層土は、1.0mm目さらには95μmメッシュのふるいにかけて、1.0mm目のふるい上に残った残留物をマクロベントス用、1.0mm目のふるいを通過し、95μmのメッシュ

(公益財団法人)ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター 水環境科 宮崎 一

〒654-0037 神戸市須磨区行平町3丁目1番18号

TEL 078-735-6911, FAX 078-735-7817, E-mail:miyazaki-h@hies-hyogo.jp

キーワード：人工干潟、栄養塩類、無機化



左図 図2 人工干潟における調査地点

●底生生物および微生物調査地点 □付着生物枠取り調査地点 ■付着生物目視調査地点

上図 図3 垂直護岸の付着生物枠取り調査地点(St. C)における採取位置

ふるい上に残った残留物をメイオベントス用試料とした。付着性生物については垂直護岸において、図2のSt. Cにおいて図3で示す4枠に33cm×33cmの方形枠(面積0.1 m²)をあて、方形枠内の付着性生物を採取し、1.0mm目のメッシュ袋に入れた。採取した生物試料はそれぞれ約10%の海水ホルマリンで固定した後、試験室に持ち帰って種の同定、種毎の個体数および湿重量を測定した。また、付着性生物の目視観察では、付着性生物を採取した箇所を避けて33cm×33cmの方形枠(面積0.1 m²)をあて、枠内を目視で定点観察を実施した。

また、底質中の微生物は、底質を保冷した状態で実験室に持ち帰り、全真正細菌の標的遺伝子(16S rRNA)についてリアルタイムPCR解析を行った。

3 調査結果と考察

3-1 人工干潟内水質調査

過去2年間の調査において人工干潟における栄養塩類の生成への寄与が明らかになった人工干潟内に生息する生物の生存に悪影響を与えるものであり、富栄養化した閉鎖性海域において発生が危惧される貧酸素化の現状把握を試みた。環境省が生息段階において貧酸素耐性の低い水生生物を除き、水生生物が生息できる場を保全・再生する水域又は再生産段階において貧酸素耐性の低い水生生物を除き、水生生物が再生産できる場を保全・再生する水域に必要とし環境基準値として定めた3.0mg/L未満を貧酸素化とすると、夏季および秋季に海水の貧酸素化が認められた。例として8月に発生した貧酸素化を図4に示す。調査期間中は貧酸素化が1昼夜を超えて継続することはなかったので、生物の成体の突発的な大量死は認められなかった。しかしながら、幼生段階では成体よりも貧酸素化に弱い生物種が多いことから、長期的には生態系を構成する生物種に悪影響を与えることが危惧される。一

例として、人工干潟において栄養塩の生成に重要な役割を担う二枚貝類の繁殖は成体と比較して貧酸素化に弱い浮遊幼生の発生・浮遊・底質への着底のプロセスを含むことを挙げることが出来ることから、貧酸素化に対する対応は必須である。

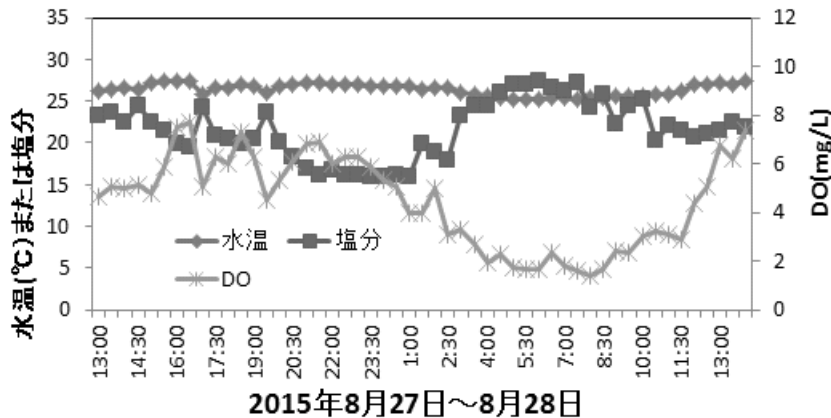


図 4 人工干潟内海水の水温、塩分、溶存酸素濃度(DO)の経時変化
使用観測機器：水温塩分計 ACT-HR、溶存酸素計 ADOW-CMP (両機と共に JFE アドバンテック社製)

3-2 底生生物および付着性生物（マクロベントス）調査

底生生物については、3年間の調査期間中で構成する種の変化が認められた。

1年目は、冠水時間が長い地点ではスピオ(Polydora)類、ゴカイ類（ミズヒキゴカイ、アシナガゴカイ）のような貧酸素化に強い種が優先した。これらは堆積物食性生物であり、摂食のために大量の海水をろ過する懸濁物食性生物と比較して、貧酸素化に含まれる恐れがある有害な硫化水素に接する時間または吸収する量が少ないことから、貧酸素化への耐性が高いことが想定されるため優先種となったと考えられる。このことは、貧酸素化が改善されていく、秋季から冬季への季節変化に伴い、懸濁物食性生物であるコウロエンカワヒバリガイ、フジツボ類が加入してくることからも支持される。

2年目は、懸濁物食性を有する二枚貝類であるホトトギスガイ、コウロエンカワヒバリガイが人工干潟全体で優先し、貧酸素化の悪影響が比較的少なかったと考えられた。

3年目はコウロエンカワヒバリガイが最優先種となり、2年目同様に貧酸素化の悪影響は比較的少ないと考えられたが、前年度の最優先種であるホトトギスガイから最優先種が代わった。

また、2年目および3年目においてもゴカイ類、スピオ類のような堆積物食性生物も認められることから、人工干潟内での食性に関する多様性の維持が確認された。人工干潟内での栄養塩類の安定的な生成のためには2通りの食性の維持は重要であると考えられる。

付着性生物については、冠水・干出時間が大きく異なる垂直護岸が生息場であるため、潮間帯の上部、中部、下部に設置した調査位置により生物の種類数、個体数、湿重量ともに大きく異なった。

上部においては、タマキビ類のように干出に耐性がある種が優先した。中部および下部においては、コウロエンカワヒバリガイ、フジツボ類、カニ類、スピオ類等多様な生物種が認められた。

個体数および湿重量については、冠水時間の長い中部および下部が餌料成分を補足し易いことがあり、多数で重量も大きくなった。

以上のことから、付着性生物による栄養塩類の生成は潮間帯中部以深において盛んになると考えられる。また、垂直護岸に生息する生物には底質中には生息が認められないタマキビ類をはじめ、人工干潟の生態系に多様性を与える効果があることから、今後の調査研究の進展による活用が期待される。

3-3 底生生物（メイオベントス）および底質中の微生物調査

マクロベントスと比較して体のサイズが小さいメイオベントス（1.0mm 目のふるいを通過し、95 μ m メッシュに残留した底生生物）および底質中の微生物は単位重量あたりの代謝率が大いこと、世代時間が短く回転率が高いことから人工干潟の物質循環に大きな影響を有すると考えられる。しかしながら、干潟に生息するメイオベントスおよび微生物に関する知見は未だ不足していることから、人工干潟において調査を実施した。

図 5 に示すとおり人工干潟においては、通常の浅海域においてと同等のメイオベントスが生息していることより、調査時期による生物量の大きな変動がないことが認められた。また、底質中の微生物に関しては $4.29 \times 10^7 \sim 1.32 \times 10^9 \text{ cells/g}$ の範囲にあると考えられ、海草藻場における底泥中の細菌類の現存量は約 $13 \times 10^8 \text{ cells/l}$ （鈴木, 1997）²⁾とする報告の値と比較する

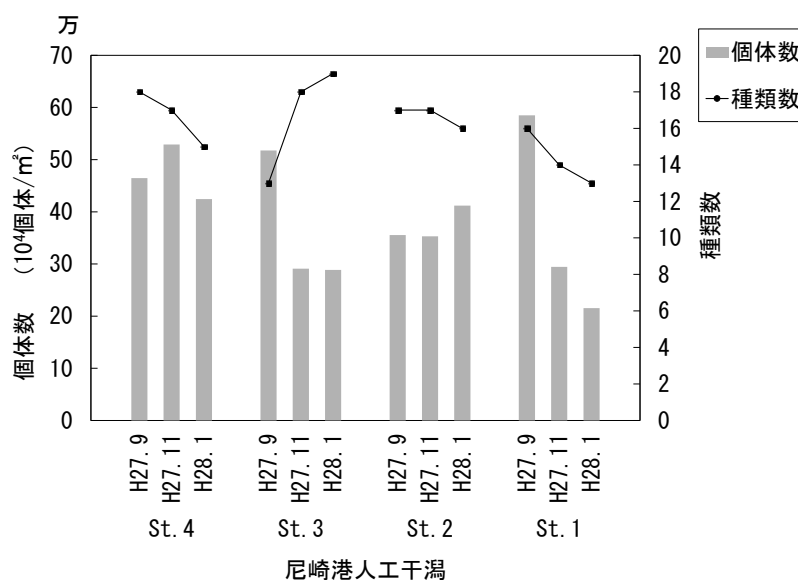


図 5 底生生物（メイオベントス）の出現状況

と、かなり多くの細胞数が確認された結果となった。以上のことから、人工干潟では、メイオベントスおよび微生物による物質循環を通じた栄養塩類生成への寄与が考えられた。

4 結論

1 人工干潟において夏季から秋季にかけて貧酸素化が認められた。短時間で成体の大量死に至らない貧酸素化でも幼生には影響を与えることがあることから、生態系を構成する生物種の変動を考慮した対応が求められる。

2 3年間の調査期間中においても底生生物の種の変化が認められた。また、付着性生物においては、冠水・干出時間の差による生息種の相違が認められた。これらの種の変遷および生息場の違いによる生息種の多様性を活用することが栄養塩類生成の効率化には重要となる。

3 本干潟においては、通常の浅海域と同等のメイオベントスおよび海草藻場以上の微生物の存在量が確認された。両者ともに海域における物質循環に重要な役割を果たす存在であることから、人工干潟による栄養塩類供給への寄与が示唆された。

参考文献

- 1) David Raffaelli and Stephen Hawkins (1996) 潮間帯の生態学 下. 朝倉彰訳, 文一総合出版
- 2) 鈴木 曄 (1997) 海洋生物と炭素循環. 東京

○ 渡辺信久
(大阪工業大学)

1 背景および目的

最終処分場浸出余水の処理で使用した粒状活性炭(GAC)は、浸出水に放出された有機フッ素化合物(Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances: PFASs, PFCs と呼ばれてきたが、用語統一で PFASs がふさわしいとされる¹⁾)を吸着保持する。この GAC を再活性化するために、貧酸素状態での燃焼で再生賦活処理が行われる。この工程で、吸着保持された PFASs が無機化されるならば、最終処分場が環境に対して有効な「PFASs シンク」として機能を果たすことができる。

燃焼については、フロンガスは燃焼によって分解される^{2,3)}ことがわかっており、我々も、試薬状態 PFOA の 90%の無機化を実証した⁴⁾。また、近年 PFOA を含有した製品を焼却してもそれが PFOA の汚染源となることはない⁵⁾ことが示された。しかし、燃焼でない状態での PFASs の挙動については不明であった。熱分解による無機化が期待される一方、有機状態での気相への放出も懸念される(塩素系物質についてはこれまで酸素濃度と温度の関連が、示されている⁶⁾)。そのため我々は、PFOA、PFHxA および PFOS の不活性ガス中での熱挙動について調べてきた。その結果、不活性ガス中での破壊は燃焼に比べて困難であるが、GAC に吸着された状態で固相表面での破壊が進行するが、揮発による気相への離脱と競合し、揮発性有機フッ素(VOF)として残留することがわかった。一方で、実施設の見学により、GAC の緩慢な加熱(PFASs の破壊には望ましい条件であると考えられる)を確認した。

本年は、実施設での GAC の緩慢な加熱を再現し、またオフガス捕集液を通過したガスを -72 °C の Tenax TA で吸着させた(総揮発性フッ素(TVOF))。またアルカリ添加の効果を確認する実験を行った。

2 実験

実験の概要を図 1 に示す。対象とする PFASs は揮発性である PFOA と PFHxA とした。昨年の実験では GAC の加熱温度をガス温度と同一にしていたが、本年は長尺石英管と連結電気炉によって、GAC を 700 °C に保ち、ガス温度のみを上昇させ、ガス滞留時間を 0.5 s から 1 s に変更させた。無機 F の回収は、「GAC および石英管の洗液」と、オフガス捕集液の両方で行った。残留 PFASs は昨年までの結果で、GAC に残ることはなく、ガス加熱温度が低温の時に限りオフガス捕集液にわずかに残留する程度であったので、本年は行わなかった。また、VOF の捕集を室温 Tenax TA - Carboxen 569 から、- 72°C Tenax TA に変更し、TVOF とした(なお、実験当初では液体窒素(-196 °C)での捕集を試みたが、GAC から揮発する CO などが閉塞し、実験の続行が困難であったため、-72 °C での捕集に変更した)。

3 結果

3.1 PFOA および PFHxA の GAC からの離脱と VOF の生成

実験結果を図 2 に示す。ガス加熱温度が 700 °C のときに、約 10%の TVOF が検出されたが、ガス加熱温度が 900、1000 °C であれば、それらは検出されなかった。回収された無機 F は、アルカリを添加していない系ではオフガス捕集液に、アルカリを添加した系では、「GAC と石英管の洗液」に主として存在した。このことから、アルカリを添加していない系では GAC から PFASs が離脱した後で気相で無機化していることと、アルカリ添加系では GAC 表面から PFASs が離脱する前に固相でのアルカリによる破壊が起こることが明らかとなった。

3.2 オフガス捕集液中の水溶性有機 F について

アルカリを添加していない系では、とくにオフガス加熱温度が低い条件で F の回収率が低くなった。これらは、オフガス捕集液中の水溶性有機 F(これまで標準物質の入手可能な PFASs として同定される量はわずかであった)であると考えられる。物質検索の興味が喚起されるが、PFASs の無機化を目的とする技術開発であれば、GAC からの揮発離脱を抑制し、固相表面での分解を促進することのほうが肝要であると考えられる。

渡辺信久 〒 535-8585 大阪市 旭区 大宮 5-16-1 大阪工業大学 工学部 環境工学科

TEL 06 - 6954 - 4409 e-mail nobuhisa.watanabe@oit.ac.jp

キーワード: 有機フッ素化合物、活性炭、分解、賦活

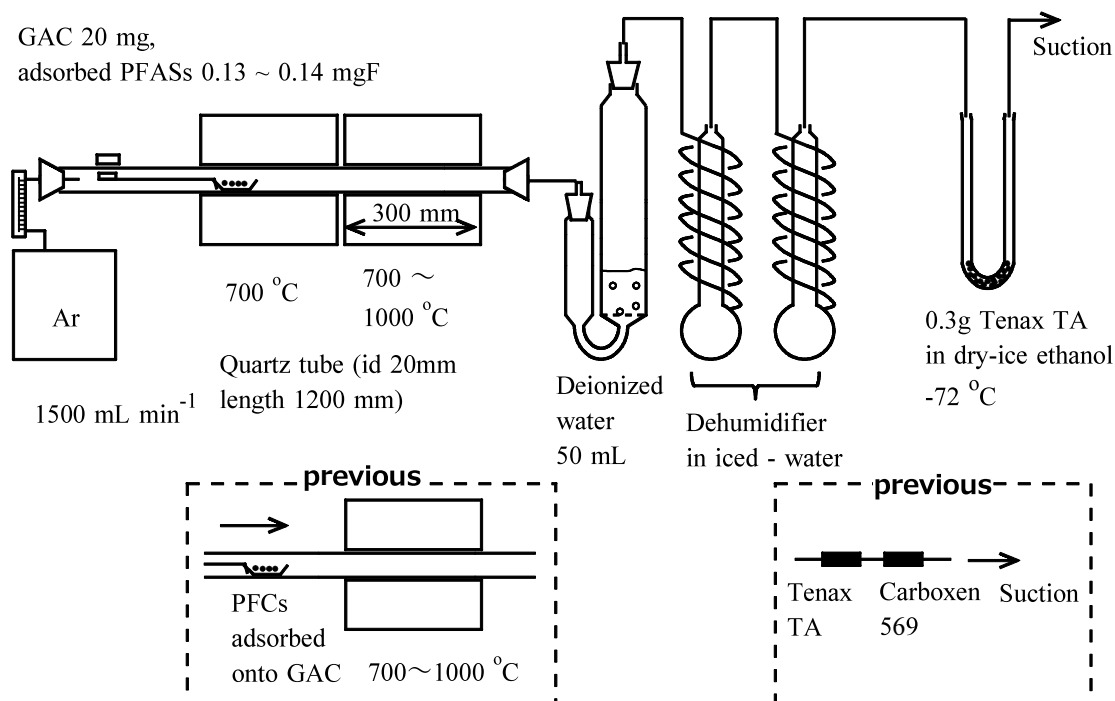


図 1 実験の概要

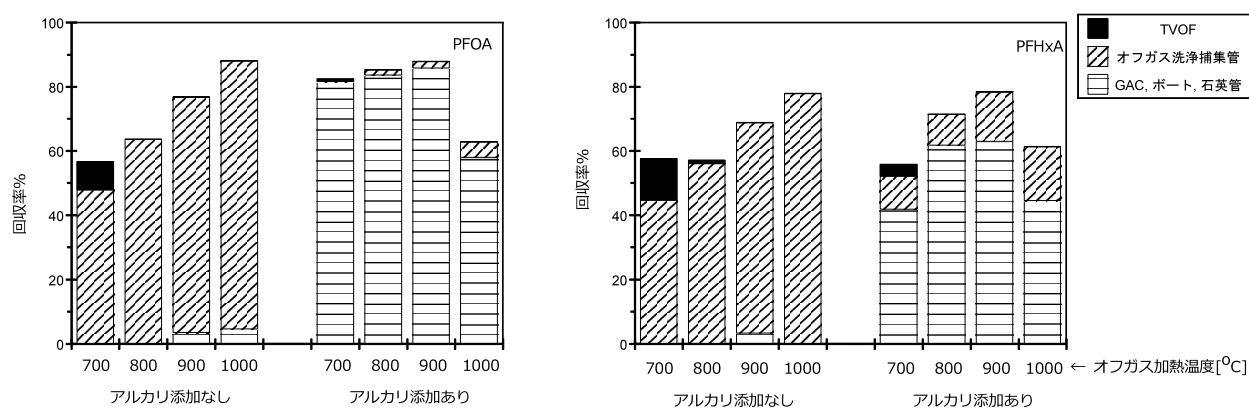


図 2 GAC に吸着した PFASs (左: PFOA、右: PFHxA) をアルゴン気流中で加熱した場合の F の分配

4 結論

GAC に吸着捕集された PFASs は、GAC を緩慢に加熱しオフガスを 900 °C 付近の温度で加熱する (実施設の条件はこれに近い) ことで、PFASs は十分に無機化されることが予測される。安定して PFASs を無機化するためには GAC に保持させることが効果的である。

本研究の準備期間を含めた経緯を PFOA に絞ってまとめた (表 1)。アルカリ添加と GAC に保持することの重要性に至るまでの経緯を記した。3 年間の継続に感謝申し上げます。

文献

- 1) Buck RC ら (2011) Integr Environ Assess Manag 7: 513 – 541;
- 2) 上野 広行ら (1996) 大気環境学会誌 31: 88-94;
- 3) 浦野紘平ら (1997) 大気環境学会誌 32: 331-340;
- 4) 竹峰秀祐ら (2013) 分析化学 62:107-113;
- 5) Taylor PH ら (2014) Chemosphere 110: 17 – 22;
- 6) Duvall DS ら (1980) US EPA, EPA-600/9-80-011, pp. 121-131

表 1 PFOA に関する本研究の経緯 (2 ページ連続、1 枚目)

PFOA	加熱温度、雰囲気	試料	アルカリ 添加の有無
■ 準備段階 ■ PFOAは空気気流中で燃焼・無機化する。 PFASsは空気雰囲気中で700 oC以上で残留しない(気相およびGAC表面の両方で)。GACの実験で回収率が低い、GACを風乾している間にPFOAが散逸した可能性も否定できない。	500 oC Air Flow	試薬	
	700 oC Air Flow	試薬	
	900 oC Air Flow	試薬	
	500 oC Air Flow	GAC 吸着	
	700 oC Air Flow	GAC 吸着	
	900 oC Air Flow	GAC 吸着	
■ 1年目 ■ PFOAは、700 oC、窒素雰囲気中で分解する。 揮発して加熱域から散逸すると未分解となる。 GACに吸着させておくと固相にとどまり、無機化・回収率は向上する。 GAC上でPFASsは検出されなかった。	700 Argon no flow	試薬	
	700 Argon no flow	試薬	NaOH addition
	700 Argon no flow	GAC 吸着	
	700 Argon no flow	GAC 吸着	NaOH addition
■ 2年目 ■ GACに吸着したPFOAを加熱すると、分解と離脱が競合する。 気相に移行したPFOAは、700、800、900 oCを通過した後で、10%程度がVOFとして残留する。気相温度を1000 oCとすると、残留率は0.1%まで急激に下がった。 アルカリを添加しても、高温によるPFOAの気相への移行を抑制することにはつながらなかった。	700 oC Argon flow	GAC 吸着	
	800 oC Argon flow	GAC 吸着	
	900 oC Argon flow	GAC 吸着	
	1000 oC Argon flow	GAC 吸着	
	700 oC Argon flow	GAC 吸着	NaOH addition
	800 oC Argon flow	GAC 吸着	NaOH addition
	1000 oC Argon flow	GAC 吸着	NaOH addition
	1000 oC Argon flow	GAC 吸着	NaOH addition
■ 3年目 ■ GACの加熱温度を700 oCの一定に保ち、ガスの加熱温度を700、800、900、1000 oCと上昇させた。VOFはドライアイスーエタノール浴に浸したTenax TAカラムで捕集した。 VOFはガス加熱温度700 oCの時以外は検出されなかった。 アルカリを添加していない系では、無機FとVOFの和は温度とともに上昇した。気相へ移行した有機Fの無機化には高い温度が必要である。 アルカリを添加した系では、無機FとVOFの和は安定していた。 このことから、アルカリ成分を保持したGACを徐々に加熱することでPFASsの無機化が達成できることがわかった。	GAC 700 oC, Gas 700 oC Argon flow	GAC 吸着	
	GAC 700 oC, Gas 800 oC Argon flow	GAC 吸着	
	GAC 700 oC, Gas 900 oC Argon flow	GAC 吸着	
	GAC 700 oC, Gas 1000 oC Argon flow	GAC 吸着	
	GAC 700 oC, Gas 700 oC Argon flow	GAC 吸着	NaOH addition
	GAC 700 oC, Gas 800 oC Argon flow	GAC 吸着	NaOH addition
	GAC 700 oC, Gas 900 oC Argon flow	GAC 吸着	NaOH addition
	GAC 700 oC, Gas 1000 oC Argon flow	GAC 吸着	NaOH addition
	GAC 700 oC, Gas 1000 oC Argon flow	GAC 吸着	NaOH addition

表 1 つづき (2 ページ連続、2 枚目)

無機化されたF の回収率(%)		PFASsとして 残留した割合(%)		揮発性有機フッ素(VOF)として残留した割合(%)		
無機F (固相・管内壁)	無機 (F吸収液)	PFASs (固相・管内壁)	PFASs (吸収液)	VOF (bp 100 oC以上)	VOF (bp 50-100 oC)	VOF (bp 50 oC以下)
NA	28	NA	6	NA	NA	NA
NA	89	NA	<0.1	NA	NA	NA
NA	87	NA	<0.1	NA	NA	NA
NA	56	<0.1	0.4	NA	NA	NA
NA	56	<0.1	<0.1	NA	NA	NA
NA	47	<0.1	<0.1	NA	NA	NA
30		0.2	NA	NA	NA	NA
26		0.7	NA	NA	NA	NA
51		<0.1	NA	NA	NA	NA
74		<0.1	NA	NA	NA	NA
5	28	<0.02	<0.02	<0.1	13	NA
3	47	<0.02	0.05	<0.1	9	NA
<1	56	<0.02	0.03	<0.1	6	NA
2	80	<0.02	<0.02	<0.1	0.1	NA
80	4	<0.02	<0.02	<0.1	2	NA
52	3	<0.02	<0.02	<0.1	4	NA
33	9	<0.02	<0.02	<0.1	3	NA
0	48	NA	NA	9		
0	64	NA	NA	<0.1		
3	73	NA	NA	<0.1		
5	84	NA	NA	<0.1		
82	0	NA	NA	1		
83	2	NA	NA	<0.1		
86	2	NA	NA	<0.1		
58	5	NA	NA	<0.1		

