

「廃棄物の適正処理・水処理に係る調査研究助成制度」
研究成果発表会
要旨集

平成29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、本センターでは、大阪湾フェニックス事業として、大阪湾内に尼崎沖、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。

瀬戸内海の海水面を埋め立てるという大阪湾フェニックス事業の特性上、広域処理対象区域においては、3Rの推進等により、最終処分量を減量化することが必要です。廃棄物の受入、船による運搬、揚陸、埋立等の作業に当たっては周辺環境に悪影響を及ぼすことがないよう、環境保全措置を継続的に改善・強化することが求められます。また、これまでに整備した処分場のうち、尼崎沖及び泉大津沖の管理型区画については、既に廃棄物の受入れを平成13年度に終了しており、早期廃止に向けた検討を行っているほか、現在管理型処分場として稼働している神戸沖及び大阪沖に続く新たな埋立処分場を確保するため、フェニックス3期神戸沖埋立処分場（仮称）の建設に向けて環境影響評価手続に着手したところです。

このように、フェニックス事業を初めとする海面処分場では、事業の進捗に合わせた様々な課題を抱えています。海面処分場を用いた廃棄物の広域処理を円滑に推進していくためには、発生している課題に対処するだけではなく、地域社会に安心をもたらす事業として、地域の信頼を得ることが不可欠であり、廃棄物分野の基礎研究、応用研究等を積み重ね、より適切な事業スキームの構築、廃棄物処理システム全体の最適化、効率的な事業運営に必要な技術開発を推進していくことが必要です。

「廃棄物の適正処理・水処理に係る調査研究助成制度」は、センターの公益事業の一環として、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水処理に寄与する調査研究を対象として、大学・研究機関等における若手研究者に対して助成を行うものであり、平成20年度から実施しています。廃棄物分野を取り巻く環境は刻々変化しており、本制度が、本分野の調査研究、技術開発を加速させ、センターのみならず、同様の課題を抱える海面処分場等の持続的な発展に寄与することを期待しています。

本要旨集には、平成28年度に採択された9件の研究成果の概要を掲載しています。本要旨集をお読みになった皆様のお役に立てば幸いです。

平成29年7月19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(その2)・・・ 大阪市立大学都市研究プラザ テニユアトラック特任 准教授 遠藤 智司	1
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3)・・・・・・・・・・ 北海道大学大学院工学研究院 准教授 東條 安匡	5
3. 最終埋立処分地における有害化学物質の挙動予測に向けた浸出水中有機物の網羅的解析・・・・・・・・・・ 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻 助教 日下部 武敏	9
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3)・・・・・・・・ 山口大学大学院創成科学研究科 教授 今井 剛	13
5. 少子高齢化時代における循環資源の退蔵の実態と適正管理方策に関する研究・・・・・・・・・・・・・・・・ 福岡大学工学部社会デザイン工学科 助教 鈴木 慎也	17
6. 生物応答を用いた最終処分場浸出水の毒性原因物質群評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 岡山大学大学院環境生命科学研究科 助教 田村 生弥	21
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(その2)・・・・・・・・・・ 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	25
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(その2)・・・ 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環境調査グループ 主任研究員 相子 伸之	29
9. 跡地利用時の強度および重金属等の安全性の観点からみた建設発生土の適切な港湾埋立管理方法に関する研究・・・・・・・・ 京都大学大学院地球環境学堂 准教授 乾 徹	33

* 所属、役職は平成28年度申請時のものです。

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（その２）

○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）には搬入廃棄物から溶出する様々な物質が存在する。内水は処分場から海洋へと放流される前に水質浄化処理が施され、排水基準に関連した検査が行われる。一方、微量有機汚染物質には現在、規制対象とされている物質以外にも様々なものが存在する。未規制汚染物質についても監視体制を整備することが、処分場の安全性に対する信頼を保つことに寄与すると考えられる。また処分場は廃止後も含め長期的な管理が必要なため、経済的かつ信頼できる水質測定方法を用いることが望まれる。

有機汚染物質の測定に関しては、近年、世界的にパッシブサンプリングの研究・開発が盛んに行われている[1]。本研究が対象とする平衡型パッシブサンプリングでは、ポリマー収着剤を水等に曝露し、分配平衡に達した後、ポリマー中の汚染物質濃度（ C_p ）を測定する。平衡に達していることから、 C_p は水中の溶存濃度（ C_w ）と式1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。このようにして測った濃度は遊離溶存濃度と呼ばれ、汚染物質による生物影響を評価する際の優れた指標であるとされている[2, 3]。

昨年度の研究では現場で水に直接ポリマーシートを曝露する方法を検討した。その研究結果から抽出された課題を踏まえ、本年度はポリマーシートを使った疎水性有機汚染物質の底質パッシブサンプリング方法を確立し、海面埋立処分場の調査に応用することを目的とした。この方法では採取した底質を実験室内でポリマー吸着剤と混合し、一定期間振とうし、分配平衡に到達させた上でポリマー中の汚染物質濃度を測る。そして式1から間隙水中遊離溶存濃度に変換し、水生生物への毒性値と比較する。昨年度内水から検出した多環芳香族炭化水素類（PAH）をモデル物質として研究を行った。一般的な全量抽出による底質中総濃度も測定し、パッシブサンプリングによる結果と比較した。また主な搬入廃棄物である都市ごみ焼却灰（主灰、飛灰）及び大阪湾沿岸海洋の底質も同様な方法で測定し、処分場底質の結果と比較した。

2. 調査研究方法

2-1. 調査試料

海洋埋立廃棄物処分場の内水底質試料は大阪湾広域臨海環境整備センターの協力の下、採取した。採取は2016年10月、図1に示す11箇所でエクマン採泥器により行った。

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、遊離溶存濃度、疎水性有機汚染物質、PAH

大阪湾沿岸底質試料は 2016 年 12 月、図 2 に示す大阪湾沿岸域 8 地点で採取した。採取は内水底質と同様な方法で行った。また比較対象として廃棄物焼却施設からの主灰と飛灰をそれぞれ 3 試料ずつ PAH 測定に供試した。

2-2. 底質中総濃度の測定

底質試料は凍結乾燥し、粉末化した。試料 0.5 をトルエン 7 mL と混合し、10 分間超音波抽出した。その後 10 分間遠心分離 (350 g) し、溶媒を入れ替え、同様な操作をさらに 2 回繰り返した。抽出液は溶媒をヘキサンに置換し、10%水不活性化アルミナカラムでクリーンアップ後、アセトニトリルで定容し、蛍光検出器付高速液体クロマトグラフ (HPLC) にて PAH を分析した。焼却灰も同様に分析した。

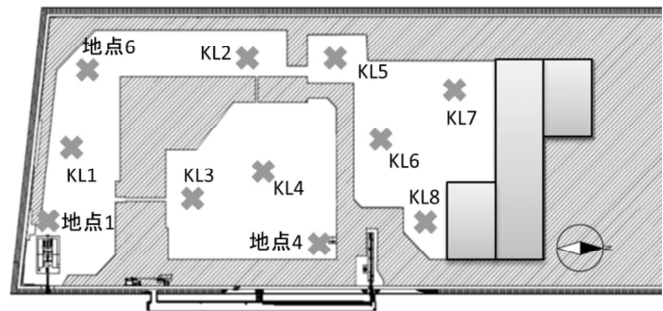


図 1 埋立処分場・内水ポンドにおける採泥地点

2-3. パッシブサンプリング

低密度ポリエチレンの薄膜シート (30 μm 及び 50 μm 厚) をパッシブサンプラーとして使用した。ポリエチレンシートは小片に切り出し、ヘキサン、アセトン、メタノールで各 1 時間ずつ超音波洗浄してから用いた。試料 25–40 g (湿重量)、ポリエチレンシート一片、アジ化ナトリウム水溶液 15 mL をバイアル中で混合し、28 日間、室温にて水平振とうした (150 rpm)。バイアルから取り出したポリエチレンシートは水で湿らせたキムワイプで拭き、付着物を除去した後、5 mL アセトン/ヘキサン (1:1) により 2 時間×2 回超音波抽出をした。抽出液は窒素吹付けにより乾固し、アセトニトリルで定容の上、HPLC で分析した。

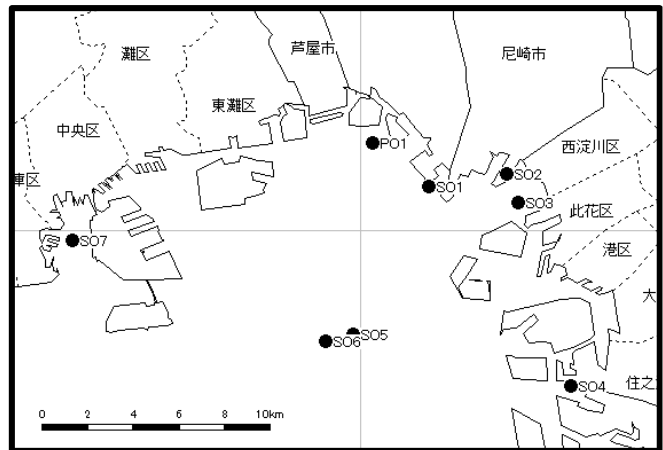


図 2 大阪湾沿岸における採泥地点

3. 結果と考察

3-1. 全量抽出による PAH 総濃度

対象とした 10 種類の PAH の合計濃度は内水ポンド底質で 0.88–26 mg/kg、大阪湾沿岸底質で 0.30–1.7 mg/kg、焼却灰で < 0.1 mg/kg であった (いずれも乾燥重量当たり、図 3)。沿岸底質と比べ、内水ポンド底質でおよそ一桁濃度が高かった。一方、焼却灰中の PAH 濃度は低かったため、焼却灰は内水ポンドの PAH の主要な起源ではないと考えられる。PAH 組成は内水ポンド内の全地点で類似しており、同種の起源による PAH の負荷が示唆される。内水底質ではフルオランテン、ピレンの割合が比較的高く、この 2 物質で総 PAH 濃度の約 42–52% を占めた。また沿岸底質の PAH 組成も全地点で類似していたが、内水底質と比べフルオランテン、ピレンが占める割合は 27–39% と比較的低く、高分子の PAH の割合がより高い結果となった。

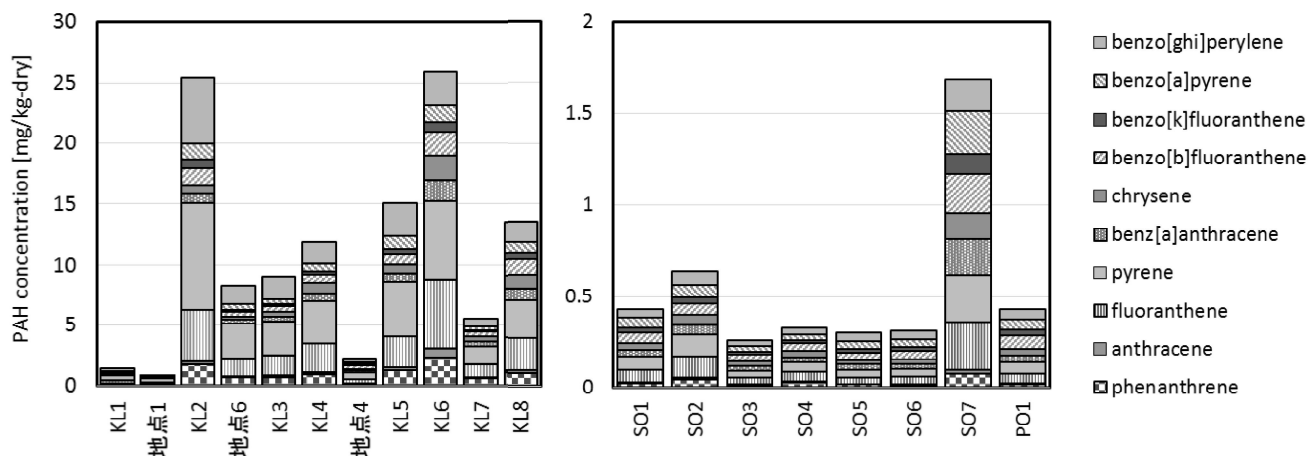


図3 PAHの底質中総濃度 (左) 処分場内水、(右) 大阪湾沿岸

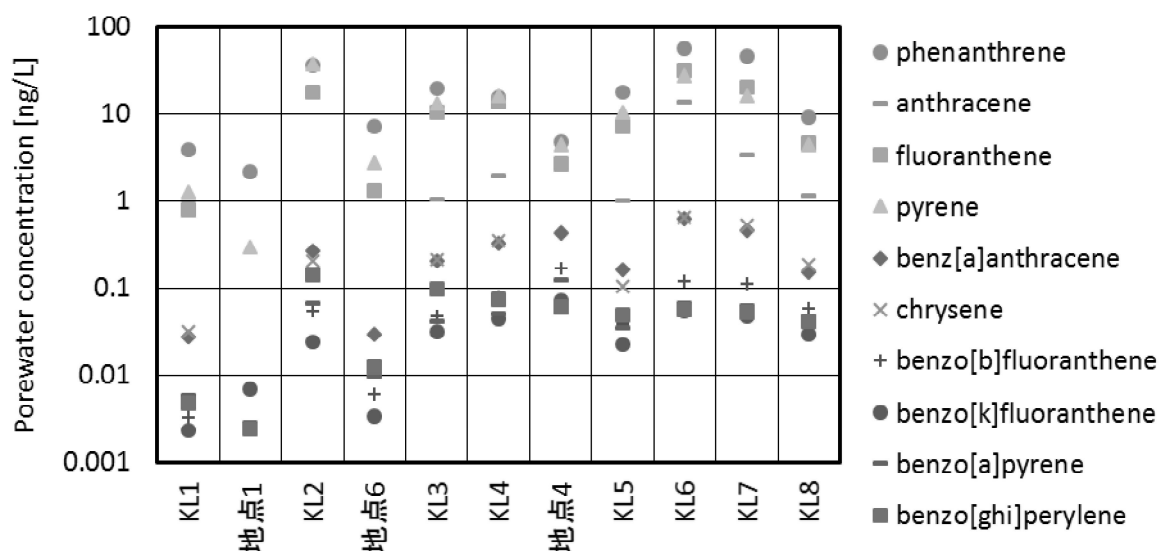


図4 パッシブサンプリングで測定した海面埋立処分場底質間隙水中PAHの遊離溶存濃度

3-2. パッシブサンプリングによるPAH間隙水中遊離溶存濃度

パッシブサンプリングによる間隙水中遊離溶存濃度の結果を図4に示す。間隙水濃度は底質総濃度とは異なる傾向が認められた。例えば、KL7は内水ポンドにおいて総濃度が比較低い地点であるが、間隙水濃度中濃度は比較的高かった。また大阪湾沿岸において、SO7は総濃度が高い地点であるが、間隙水濃度は比較的低かった。従って、底質総濃度で比較する場合と間隙水中濃度で比較する場合とで、汚染レベルの相対的な評価に大きな違いが出ることがわかった。

パッシブサンプリングで測定した遊離溶存濃度を文献中の毒性試験の結果と比較した。本研究で測定したPAH間隙水中遊離溶存濃度から、米国EPAのガイダンスに基づき毒性単位(TU)を計算した[3]。TUは式2のように計算される。

$$TU = C_w / FCV \quad (2)$$

FCV は Final Chronic Value（最終慢性毒性値）である。全 PAH の TU を足し合わせた値が 1 以上の場合、底生生物に有害影響の懸念があると判断される。処分場内水底質の間隙水中においては 10 種の PAH の TU の和は最大で 0.01 程度であり、有害影響の懸念があるとされるレベルより 100 倍以上低い値であった。毒性への影響はフェナントレン、ピレン、フルオランテンの寄与が大きかった。また大阪湾沿岸底質において TU は 0.001 程度であった。なお本来なら TU の計算においては本研究で測定していない種類の PAH も考慮すべきであるが、たとえすべての PAH を考慮したとしても 1 を大きく下回るという結論に影響はないと考えられる。

4. 結論

本研究の成果は以下のようにまとめられる。

- 1) 全量抽出法による底質総濃度の測定により、調査対象とした海面埋立処分場内水ポンドの底質における PAH 濃度は大阪湾沿岸底質よりおよそ 1 桁程度高い範囲で分布していた。
- 2) 都市ごみ焼却灰中の PAH 濃度は総じて低く、内水底質 PAH の主要な起源ではないと推察された。
- 3) ポリエチレンシートを用いた底質パッシブサンプリングにより内水底質の PAH 遊離溶存濃度の測定を試行した。これは我々の知る限り世界でも例のない試みである。
- 4) 地点間比較により、遊離溶存濃度は総濃度とは異なる傾向を示すことがわかった。
- 5) 毒性単位の計算により、対象とした海面埋立処分場底質の PAH 遊離溶存濃度は底生生物に有害影響の懸念があると判断されるレベルより 100 倍程度低いことが示唆された。

以上の成果から、パッシブサンプリングを用いて底質間隙水中遊離溶存濃度の測定を行うことにより、一般的な全量抽出による総濃度の測定では得られない有意義な知見を得ることができると結論付ける。今後の研究課題は PAH 以外の物質へとパッシブサンプリング法を拡張していくことである。

参考文献

- [1] Booij, K.; Robinson, C. D.; Burgess, R. M.; Mayer, P.; Roberts, C. A.; Ahrens, L.; Allan, I. J.; Brant, J.; Jones, L.; Kraus, U. R.; Larsen, M. M.; Lepom, P.; Petersen, J.; Profröck, D.; Roose, P.; Schäfer, S.; Smedes, F.; Tixier, C.; Vorkamp, K.; Whitehouse, P., Passive Sampling in Regulatory Chemical Monitoring of Nonpolar Organic Compounds in the Aquatic Environment. *Environmental Science & Technology* 2016, 50, (1), 3-17.
- [2] Di Toro, D. M.; Zarba, C. S.; Hansen, D. J.; Berry, W. J.; Swartz, R. C.; Cowan, C. E.; Pavlou, S. P.; Allen, H. E.; Thomas, N. A.; Paquin, P. R., Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. *Environmental Toxicology and Chemistry* 1991, 10, (12), 1541-1583.
- [3] U.S. EPA. 2012. Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms: Procedures for the Determination of the Freely Dissolved Interstitial Water Concentrations of Nonionic Organics. EPA-600-R-02-012. Office of Research and Development, Washington, DC 20460

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 3)

○東條安匡・岡本侃大・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

著者らは、一昨年度および昨年度、本助成制度により「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 1 およびその 2）」を実施してきた。これまでの検討から、以下のことが明らかとなった。

(1) 内水中の Mn 濃度は pH に強く支配され、pH=9 程度で急激な濃度減少を生ずる。(2) ORP は pH に比べて Mn 濃度への影響は小さい。(3) 高 pH での Mn 濃度低下は、pH8~9 で MnCO_3 および pH10 以上で $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の沈殿を形成するためである。(4) 焼却灰層への内水の循環で、pH を上昇させ、Mn の濃度を低下させることができる。(5) 早期に内水ポンド内の Mn 濃度を低下させるためには、100m 四方の面積に日量 4000t 以上の内水を循環させれば、4 年以内に 0.5mg/L 以下に低下させることができる。

ただし、これまでの検討の多くは、内水のみを対象としており、Mn の主たる溶出源である鉱さいを共存させた場となっていない。神戸沖処分場では、現在でも焼却灰量と同程度の量の鉱さいが月によっては搬入・埋立処分されている。すなわち、鉱さいが共存する系を検討することは不可欠である。また、平成 27 年度に実施した内水の焼却灰層への循環実験では、循環位置として、①陸域表面部、②陸域内部、③内水位以深を想定して 3 つの系（系 1：不飽和・好気、系 2：不飽和・嫌気、系 3：飽和・嫌氣的）、を作成したが、嫌気雰囲気を用意した系 2、3 においても ORP は高い状態のままであり、嫌氣的・還元雰囲気を再現できなかった。実際の神戸沖処分場の内水ポンドでは、既往の報告にある通り、深部ではかなり強還元的な雰囲気が形成されている。したがって、そのような雰囲気下における影響も考慮する必要がある。加えて、平成 27 年度の内水循環実験では、追加系として系内（タンク内ヘッドスペース、焼却灰カラムの空間部）を N_2 では無く、 CO_2 パージした系を設定し、内水の循環を行った。その結果、pH の上昇は起こらず、Mn 濃度の低下は起こらなかった。pH が Mn 濃度低下を支配していることから当然の結果である。但し、中性化は焼却灰層で必ず起こりうる重要な反応であることから、その進行速度を明らかにする必要がある。

そこで、平成 28 年度は最終年度として、上記した 3 つの課題点を対象として以下の 3 つの検討を実施した。①鉱さい共存下における Mn 濃度低減現象の確認：昨年用いた実験装置にて内水中に鉱さいを投入した条件で、内水の焼却灰層への循環を行い、Mn 濃度を追跡する。②強還元雰囲気が Mn 濃度低減に与える影響の確認：強還元雰囲気が Mn 濃度の挙動、特に、浸出水循環の効果に与える影響を確認する。内水ポンドを模擬したタンク内に、鉱さいとともに還元剤を添加して、焼却灰層への循環実験を行う。③焼却灰の中性化の進行速度：不飽和の焼却灰層で中性化が進行する速度を実験的に検討し、中性化の進行の程度を確認する。本稿では、③については割愛する。

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、溶解性マンガン、pH、内水ポンド

2. 調査研究方法

2.1 内水と焼却灰

試料は、一昨年度採取した鉍さいと、昨年度採取した試料（焼却灰、内水）を使用した。鉍さいは、神戸沖処分場に搬入される製鉄所鉍さいを約20kg、神戸基地にて採取した。試料は可能な限り空気と接触しないよう、多重にしたビニール袋に詰め、プラスチック製のペール缶に入れ密封した。実験室に持ち帰った試料は、2kg 程度を 60℃で24 時間乾燥させ、その後ジョークラッシャー（Retsch 社製 BB-50）にて、粒径 2mm 以下に粉碎した。焼却灰は神戸基地のストックヤードにて採取し、内水は神戸沖処分場にて採取した。焼却灰は、搬入車両がストックヤードに展開した堆積場所からスコップにより合計 30kg 程度を採取した。試料は可能な限り空気と接触しないよう、多重にしたビニール袋に詰め、密封した。内水は、神戸沖処分場の水処理施設内第一汚水計量槽から、サイフォンにより 18L ポリタンクへ採水した。合計 180L 採取し、採取後、試料水が空気と触れないようにヘッドスペースの空気を排除した。

2.2 内水の焼却灰層循環による Mn 濃度低減に鉍さいが与える影響

昨年度実施した内水の焼却灰層への循環試験に鉍さいを共存させ、そこからの溶出が Mn 濃度の低減にどのような影響を与えるのかを検討した。実験装置を図 1 に、実験条件を表 1 に示す。内水ポンドを想定したタンク内に内水を 18L 注入後、鉍さいを設定量投入した（表 1）。また、上部空間は大気開放し、焼却灰充填カラムも上部は大気開放した。この装置を 3 基作成した。カラムに焼却灰を 200g 充填し、ポンプを作動させ内水を 2mL/min で循環させた。一定時間ごとに三方コックの位置から内水を採取し、pH、ORP、Mn 濃度を測定した。循環は 216 時間（L/S=86）まで行った。

表 1 各系の具体的な実験条件

系	焼却灰 [g]	鉍さい [g]	鉍さい／焼却灰 [-]	内水 [L]	焼却灰充填高さ [cm]	焼却灰充填密度 [g-wet/cm ³]
1	200	100	0.5	18	13.5	1.08
2	200	200	1	18	13.5	1.08
3	200	1000	5	18	14	1.04

2.3 強還元雰囲気 that Mn 濃度低減に与える影響の確認

図 2 に示す実験装置を使用した。タンク内に内水を 15L 注入し、その後鉍さいを 200g 投入した。さらに、還元雰囲気とするために内水中に 0.001mol/L となるよう硫化ナトリウム（Na₂S）を添加した。装置上部のカラムには、2mm 以下に破碎し粒度調整した焼却灰を 200g 充填した。その後、酸化雰囲気となることを抑制するために焼却灰充填カラムのヘッドスペースと内水タンクのヘッドスペースを N₂ パージした。その後、図 2 左下に位置する Tube ポンプを稼働させ内水の焼却灰層への循環を開始した。循環流量は、2mL/min とした。一定時間ごとに、三方コックの位置から内水 50mL を採水し、その内水の pH、ORP および Mn 濃度を測定した。

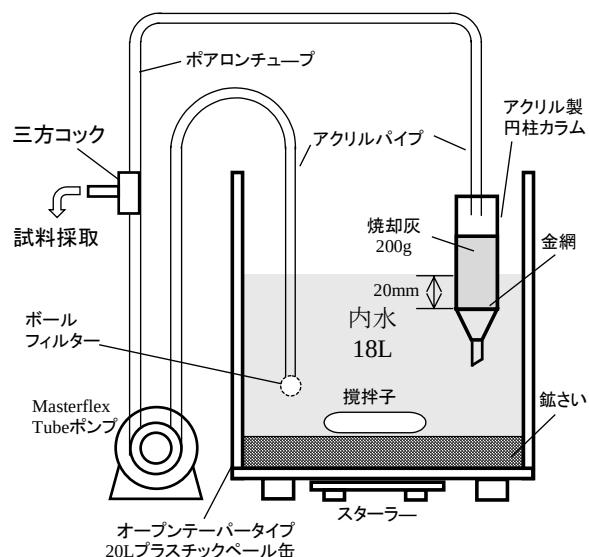


図 1 鉍さいが共存する場合での内水の焼却灰層への循環試験装置

3. 結果と考察

3.1 内水の焼却灰層循環による Mn 濃度低減に鉍さいが与える影響

図 3 に内水中の鉍さい投入量を変えて行った 3 系での実験結果を示した。図 3(a) は Mn 濃度の推移を示したものである。鉍さい量の少ない系 1 では緩やかな低下傾向を示したが、1mg/L をやや下回るレベルで濃度の低下は抑制された。昨年度、内水のみで実施した焼却灰への循環実験では、L/S=70 で 0.2mg/L を下回る濃度にまで低下したが、そのような大幅な低下は確認できない。鉍さい量を増加させた系 2、3 ではさらに濃度低下は緩慢で、単に 1~2mg/L の範囲で変動しているようにも見える。同図(b) は pH の変化を示した。pH は鉍さい投入直後に約 8.6(系 1)~9.2(系 3) に上昇した(内水の初期 pH=7.7)。鉍さいの主要構成元素は Ca, Si, Fe, Al であり、主に Ca の溶出

により pH が上昇したと思われる。その後、系 1 では 9.5 前後、系 2 では 9.8 前後、系 3 では 10.5 前後で推移した。同図(c)には、pH と Mn 濃度の関係を示したが、点は系 1~系 3 へと鉍さい量が多くなるほど pH が上昇する右方向へシフトし、それに伴い、Mn 濃度もやや低下しているように見える。

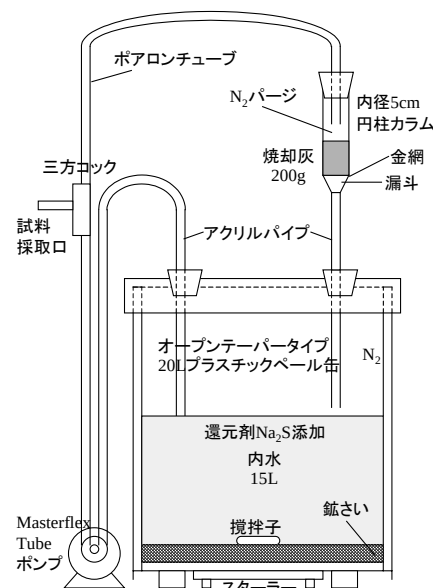
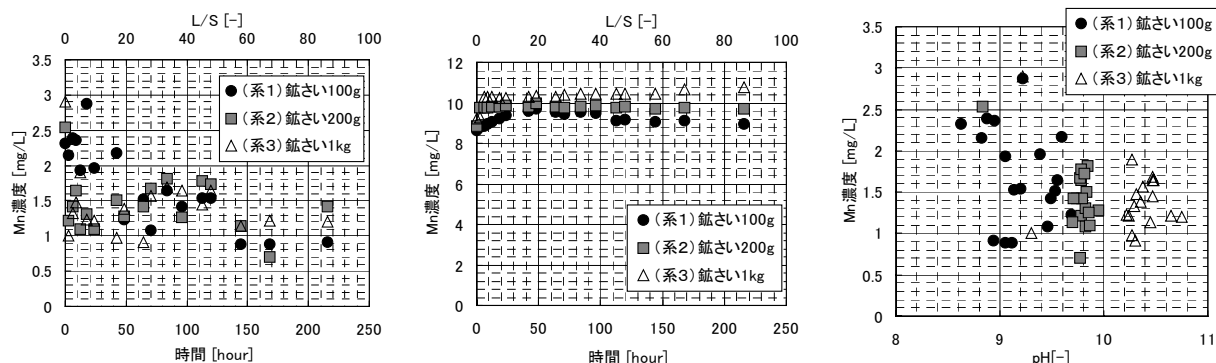


図 2 還元条件での循環実験装置



(a)各系での経過時間及び L/S での Mn 濃度の変化 (b)各系での経過時間及び L/S の pH の変化 (c)各系での pH と Mn 濃度の関係

図 3 内水の焼却灰層へ循環に鉍さいを共存させた場合の Mn 濃度、pH の変化

神戸沖処分場で問題となっているのは、内水中の Mn 濃度が神戸市の設定している放流水基準 2mg/L とほぼ同等であることにある。昨年度の内水のみでの焼却灰層への循環では、基準値を大幅に下回る 0.2mg/L まで低下したが、鉍さいが共存することで、1~2mg/L の範囲で Mn 濃度は維持され、それ以上の低下が難しいことが解った。これは、焼却灰への循環で意図している pH の上昇による Mn 濃度の低下とは違う現象が Mn 濃度を支配していることを意味する。そこで、何故 Mn 濃度が低下しないのかを平衡計算から考察してみる。

pH=9 以下で形成される Mn 沈殿は主に MnCO_3 であり、pH が 10 を過ぎてから Mn(OH)_2 の生成が開始する。そこで、今、内水中に固体の MnCO_3 が大量に存在し、その状態で pH を上昇させていく系を考える。内水組成は、実際に神戸沖処分場の内水を分析して得た値を使用した。図 4 が計算結果である。(a)図に示す通り、内水中には大量に Ca と Mg が存在し、Mn 濃度は pH=10 まで 3.7mg/L で維持される。これは MnCO_3 の溶解平衡によるものである。(b)図に無機炭素と炭酸イオン濃度を、(c)図に

この系で生成する沈殿を示すが、pH=7.5 から $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の生成が起きており、その沈殿生成に CO_3^{2-} を奪われ、炭酸イオン濃度が低くなる結果、 MnCO_3 の溶解度積を下回り、Mn は上記した濃度で維持される。pH=10 を超えると、さらに $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の沈殿生成が加速される。ここで CO_3^{2-} の濃度上昇が起こるのは、固相に大量に存在する MnCO_3 の溶解によるものである。さらに pH が上昇し、10.5 を超えると固相 MnCO_3 がさらに溶解し、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ に変わる様子が図(c)から確認できる。すなわち、今回の実験で Mn 濃度が 1~2mg/L より低下しないのは、鉱さいから溶出した Ca と内水中の Mg から $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ が生成し、その反応により IC が奪われるため、pH=9~10 の領域では Mn が MnCO_3 を形成できないためであると考えられる。

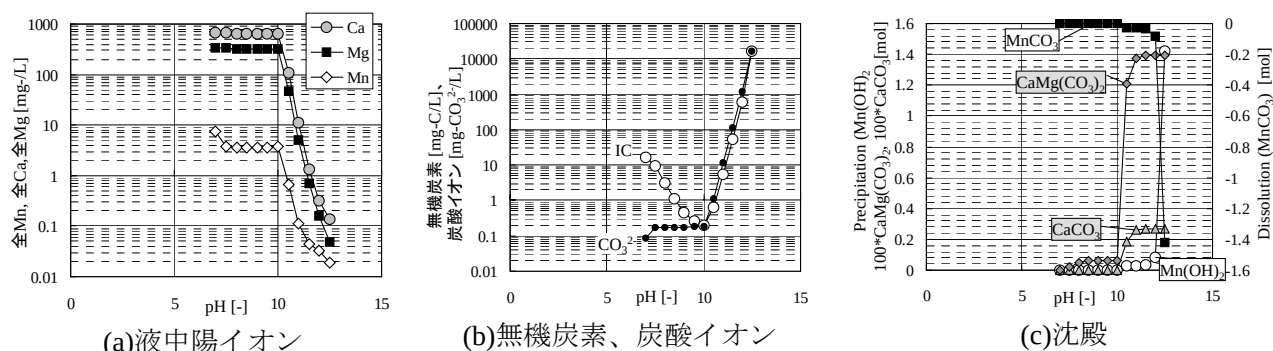


図 4 内水中に MnCO_3 が大量に存在する系での液相と固相の各種組成の変化

3.2 強還元雰囲気が Mn 濃度低減に与える影響の確認

図 5 に Mn 濃度及び pH と ORP の変化を示した。初期 ORP は還元剤の添加により -260mV まで低下した。しかし、Mn 濃度は、前節の実験とほぼ同じ濃度範囲で推移し、還元雰囲気が Mn 濃度を上昇させることはなかった。したがって、本実験での Mn 濃度も $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の生成に

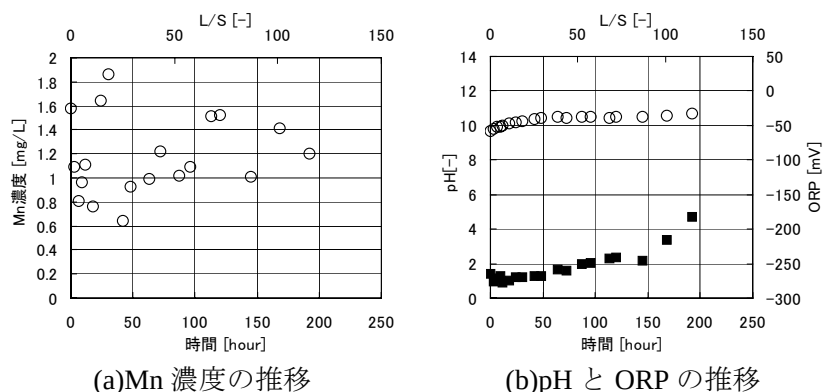


図 5 強還元雰囲気での内水の焼却灰層への循環の結果

よる IC の欠乏により決定されているものと推察される。なお前節の実験と本実験のいずれにおいても内水を循環中に内水タンク内に多量の白色沈殿が生成した。XRF による分析の結果、Mg, Ca, Cl, Na であり、Mn も約 1%含まれていた。この沈殿の性状からも前節で示した反応が生じていたことが強く示唆される。

4. まとめ

神戸沖処分場において内水中の Mn 濃度を低下させるために、焼却灰層への内水の循環を提案し検討を行ってきた。しかし、鉱さいが共存する場合、ドロマイト ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) の生成により IC が消費され Mn 濃度を大きく下げることができないことが解った。焼却灰層を通過した直後はより高い pH であり水酸化物沈殿を形成していると考えられることから、循環後は内水ポンドに戻さず、水処理施設から排除することが現実的な手段であると思われる。

最終埋立処分地における有害化学物質の挙動予測に向けた浸出水中有機物の網羅的解析

○日下部武敏、京都大学大学院工学研究科
高岡昌輝、京都大学大学院地球環境学堂

1. 調査研究の背景と目的

本調査研究の目的は、実際の埋立処分地において、有害化学物質の動態やリスクに影響を及ぼす因子のひとつとして埋立処分地浸出水中有機物に着目し、各種評価手法を適用してその化学的描像を分子レベルで明らかにすることである。本調査研究の特色は、埋立処分地内で水銀および水銀化合物の挙動に強く影響を及ぼすと考えられる溶存態有機硫黄(dissolved organic sulfur, DOS)に着目した点にある。

2. 調査研究方法

本研究では、前記の目的を達成するため、様々な機器分析手法により浸出水中溶存有機物(dissolved organic matter, DOM)の特性解析を実施した。また、本調査研究を進める中で、浸出水中の粒子態有機物(particulate organic matter, POM)についても組成解析を行うことにした。本調査研究は、主な埋立組成が焼却残灰と持込ごみである2つの最終埋立処分地にて2016年10月に実施した。以下に、本調査研究で適用した調査研究方法について記す。

i) 採水方法と前処理方法

埋立処分地①では、埋立年度の異なる2つの地区からの浸出水(浸出水Aおよび浸出水B)を各々の集水管の末端で採取した。埋立処分地②では、埋立地末端で浸出水(浸出水C)を採取した。実験室に持ち帰った浸出水は、あらかじめ450℃で4時間熱処理したGE-Whatmann製ガラス繊維ろ紙GF/B(孔径1.0 μm)で吸引ろ過した。本研究では、吸引ろ過で得たろ液中の有機物をDOM、ろ紙に捕集された有機物をPOMと定義する。POMを捕集したろ紙は、105℃で2時間乾燥させた後、分析までの間デシケーターで保管した。

ii) 水質分析

本調査研究では、ろ液の溶存有機炭素(DOC)濃度、フミン物質含有量(芳香族性)の指標であるSUVA₂₅₄(specific ultraviolet absorbance at 254 nm)、3次元励起蛍光(EEM)スペクトルを分析した。

iii) 高速サイズ排除クロマトグラフィー(HPSEC)による分子量分布

DOMの分子量(サイズ)は、その処理性や反応性を考える上で重要な特性のひとつであることが知ら

日下部武敏

京都大学 大学院工学研究科 都市環境工学専攻 環境デザイン工学講座

〒615-8540 京都市西京区京都大学桂 C-1-3-462

Phone: 075-383-3339 e-mail: kusakabe.taketoshi.2w@kyoto-u.ac.jp

キーワード: 最終埋立処分地、浸出水、溶存有機物(DOM)、溶存態有機硫黄(DOS)、組成解析

れている。本研究では、有機物に対して非選択性を有する総炭素 (total carbon, TC) 検出器と、UV 検出器を組み合わせることで、浸出水中 DOM の分子量分布評価を実施した。供試したサンプルは、凍結濃縮により 10 倍したものであった。分子量校正曲線作成のための標準物質には pullulan を用いた。

iv) 固相抽出法 (SPE) による浸出水中 DOM の濃縮・精製

本研究では、代表研究者らが確立し、環境水 (湖沼、河川) や都市下水二次処理水に適用してきた条件で、浸出水中 DOM の固相抽出を実施した。使用した固相抽出カートリッジは Agilent 製 Bond Elute PPL であった。吸引ろ過した水試料 (約 4 L) の pH を 2.0 に調整した後、固相抽出カートリッジに通水した。夾雑物の洗浄除去、カートリッジ乾燥の後、LC/MS グレードの methanol で溶出させ、DOM を回収した (以降、SPE-DOM と表記)。

v) ESI-Orbitrap MS 法による DOM 組成解析

本研究では、イオン化法には、ソフトなイオン化法であるエレクトロスプレーイオン化法 (electrospray ionization, ESI) を採用した。使用した質量分析装置は、Thermo Scientific 製 EXACTIVE で、分解能は 100,000 (@ m/z 200) であった。分析は Direct infusion 分析で行い、ネガティブモードで精密質量情報を取得した。本研究では、 $S/N > 3$ の条件で抽出したピークを解析した。精密質量から推定した組成式に基づいて van Krevelen diagram を作成した。さらに、本研究では含硫黄有機物に着目していることから、推定組成式に硫黄 (S) が含まれるものについては、Royal Society of Chemistry が提供している化学データベース ChemSpider で検索することで、溶存有機硫黄 (DOS) の候補分子をいくつか推定した。

vi) ^1H NMR 法による DOM 構造解析

NMR 法の大きな特徴は網羅性であり、分子全体の構造をもれなく調べるためには、NMR は欠かせない手法のひとつと言える。本研究では、2 次元 NMR 測定も試みたが、十分な SPE-DOM 量を得ることができなかったため、 ^1H NMR 測定のみを実施した。 ^1H NMR 測定用サンプルは methanol 抽出液 (SPE-DOM) を重水素化溶媒 (methanol- d_4) に置換してから NMR 測定に供した。

vii) 熱化学分解 GC/MS 法による POM 組成解析

本調査研究の当初の計画では浸出水中 DOM のみの解析であったが、ESI-Orbitrap MS の解析を踏まえて、浸出水中 POM の組成解析も実施することにした。本研究では、通常の熱分解 GC/MS 分析では検出されにくい高極性の熱分解生成物 (炭水化物、多塩基酸、多価アルコール等) もカバーできるように有機アルカリ共存下での熱化学分解 (thermochemolysis) GC 法を採用した。使用した有機アルカリ試薬は最も汎用的な tetramethylammonium hydroxide (TMAH) であった。熱分解加熱炉の温度は 450°C とし、シングルショット法で熱化学分解させた。検出されたピークの MS スペクトルから、ピークの直前あるいは直後のバックグラウンドスペクトルを減算処理した後、NIST (National Institute of Standards and Technology) のマススペクトルデータベース (NIST14) に収録されている EI Mass Spectral Library でライブラリー検索を実施した。ここでは、類似度が 90 以上の結果を解析対象とした。

3. 調査研究結果と考察

本調査研究で得られた主な成果をまとめて報告する。本研究で採取した浸出水 A~C の水質分析結果を表 1 に示す。浸出水 A および浸出水 B は pH と DOC 濃度が高かった。一方、浸出水 C は pH と DOC 濃度が低かった。SUVA₂₅₄ の値からは、浸出水中 DOM の芳香族性に大きな差は見られなかった。EEM 分析の結果より、浸出水 A および B はフルボ酸様物質に加え、トリプトファン様物質やチロシン様

表 1 埋立処分地①および②で採取した浸出水 A～C の水質

浸出水		pH (-)	DOC 濃度 (mgC/L)	SUVA ₂₅₄ (L/mgC/cm)
埋立処分地①	A	8.82	7.47	0.020
	B	8.80	10.72	0.025
埋立処分地②	C	6.45	1.84	0.024

物質も卓越していた。このことは、(中間)覆土に含まれていた腐植化が進行した有機物(土壌有機物のようなもの)が雨水で洗い出されたことに加え、何らかの(微)生物活性の存在を示唆する。一方、浸出水 C はトリプトファン様物質が主要成分であり、フミン酸様物質およびフルボ酸様物質は比較的少なかった。

HPSEC-TC/UVA₂₅₄ 分析の結果より、今回の調査した浸出水 A～C に共通して分子量が $10^2 \sim 10^3$ Da の範囲にあるフミン物質が卓越していた。浸出水 A および B については、共通して 10^6 Da 付近に高分子溶存有機物が含まれていた。HPSEC-UVA₂₅₄ クロマトグラムからこれらの高分子溶存有機物は吸光特性を有していないことから、タンパク質というよりは炭水化物(多糖類)を中心とする成分で構成されているものと考えられた。なお、この成分は浸出水 C では検出されていない。一方、 10^2 Da 以下の低分子量有機物については、浸出水 A～C に共通の傾向は見られず、埋立組成や経過年数などに応じて、多様な低分子量有機酸や中性物質から構成されていた。

本調査研究において、前記の方法で固相抽出を行った際の浸出水 A～C の回収率は、それぞれ 82.3%、85.5%、80.6%であった。浸出水 A～C から抽出した SPE-DOM の MS スペクトルに対して、 $S/N > 3$ の条件でピークピックアップした結果、検出されたピーク数はそれぞれ 1,994、1,958、1,771 であった。検出ピークの精密質量情報から各ピークの組成式を推定した結果を図 1 に示す。なお、浸出水 A～C から抽出した SPE-DOM のうち、推定組成式が 1 つに決まった成分数はそれぞれ 290、285、180 であった。図 1 より、推定された組成式はいずれの浸出水についても CHO、CHON、CHNOS、CHOS、その他の順に多かった。本調査研究で注目した含硫黄有機物(CHNOS および CHOS)については、浸出水 A～C から抽出した SPE-DOM のうち約 7%を占めていることが明らかとなった。推定した組成式に基づき作成した van Krevelen diagram より、含硫黄有機物のプロットは局在しておらず、タンパク質や脂質、炭水化物、リグニン、CRAM(carboxyl-rich alicyclic molecules)といった特定のグループに帰属されないことが分かった。浸出水中に存在する DOS の起源としては、焼却灰の重金属固定剤として使用されたキレート剤(の分解産物)や、埋立物中に元々含まれていた成分、埋立処分地内の細菌などの生成物などが考えられる。そこで、組成が推定された成分のうち、 ^{13}C および ^{34}S が含まれていないものについて ChemSpider による候補分子の検索を行い、浸出水 A～C に含まれていた含硫黄有機物の候補分子を得た。

起源や構造が不明な候補分子も多く残されているが、当初予想していたよりも多様な含硫黄有機物が埋立処分地浸出水中 DOM を構成していることが本調査研究により明らかとなった。浸出水中 DOS は水銀と強く相互作用してその挙動に強く影響を及ぼしている可能性があることから、今後は、より詳細な構造解析(同定)と定量が欠かせない。

^1H NMR スペクトルの比較から、浸出水 C と比べて、浸出水 A および浸出水 B の SPE-DOM には aromatics (δ_{H} 10～7.0ppm) や olefins (δ_{H} 7.0～5.3ppm) が多く含まれていた。また、脂肪族性プロトン領域(δ_{H} 3.1～0.0ppm)で比較すると、浸出水 A～C から抽出した SPE-DOM は多様な成分で構成されて

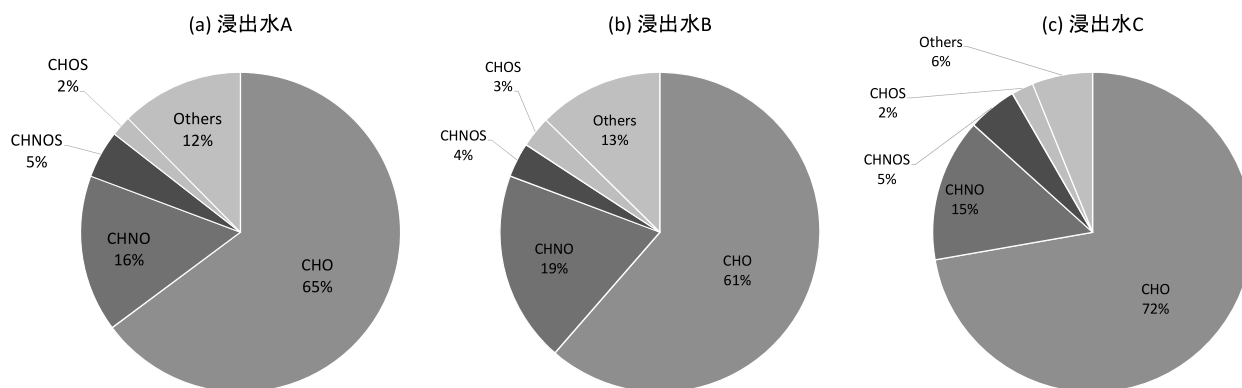


図 1 浸出水 A～C から抽出された SPE-DOM の組成式推定の結果

いた。このことは、HPSEC 分析で低分子量有機酸や中性物質が多様であったことと一致している。

熱化学分解 GC/MS 分析の結果、浸出水中 DOM と比べて、浸出水中 POM はそう多くの含硫黄有機物を含んでいなかった。浸出水 A の POM から含硫黄有機物は検出されなかった。浸出水 B の POM から、有機系の多硫化物($\text{CH}_3\text{-S}_n\text{-CH}_3$, $n = 2 \sim 4$)のほか、イソチオシアナート類($-\text{N}=\text{C}=\text{S}$)が検出された。浸出水 B および浸出水 C の POM には、共通して環状 S_8 分子が検出された。浸出水中 POM には、硫黄を含まない有機物として、含窒素化合物が比較的多く検出されたほか、高級脂肪酸や高級アルコール、脂質類、芳香族化合物が浸出水中 POM を構成していた。概して、浸出水中 POM にはそれほど多くの含硫黄有機物が含まれていなかった。したがって、埋立処分地内の水銀動態を考えるならば、溶存態有機硫黄(DOS)の機能や役割の解明がより重要であると考えられる。

4. 結論

本調査研究では、実際の埋立処分地において、有害化学物質の動態やリスクに影響を及ぼす因子のひとつとして埋立処分地浸出水中の溶存態有機物(DOM)に着目し、各種評価手法を適用して網羅的な組成解析を実施した。概して、浸出水中 POM にはそれほど多くの含硫黄有機物が含まれていなかったことから、埋立処分地内の水銀動態を考えるならば、浸出水中 DOM、とりわけ溶存態有機硫黄(DOS)の機能や役割の解明がより重要であると考えられた。起源や構造が不明な候補分子も多く残されたが、当初予想していたよりも多様な含硫黄有機物が埋立処分地浸出水中 DOM を構成していることが本調査研究により明らかとなった。浸出水中 DOS は水銀と強く相互作用してその挙動に強く影響を及ぼしている可能性があることから、浸出水中 DOS のより詳細な構造解析(同定)と定量、そして浸出水中 DOM と水銀の相互作用の定量的解析が欠かせない。

最後に、本調査研究で得られた浸出水中有機物の組成に関する知見が、今後の埋立処分地の管理や、埋立処分地内の有害化学物質の動態解析やリスク予測などに資することができれば幸いである。

謝辞

本調査研究を遂行するにあたり、関係自治体の多大なるご支援を賜りました。また、本調査研究は平成 28 年度廃棄物・海域水環境保全に係る調査研究費助成制度(研究課題番号:281004)の支援を受けて行われたものです。ここに記して、関係各位に深く感謝の意を表します。

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3）

○今井 剛 山口大学大学院創成科学研究科

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 に関する研究は、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ことが挙げられる。そこで本調査研究では、耐塩性 PAOs の存在を期待して、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表層土壌を植種源に培養を行った。また、既往の PAOs の集積(大量)培養方法に問題点があったことより、新たな培養装置の導入も試みた。そして、既往のサンプルに対して微生物群集構造解析を行い、菌叢評価を経て耐塩性 PAOs の種類を系統分類する。さらに単離した高効率 PAOs の生物学的リン除去プロセスへの組み込みを検討することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 土壌採取地点の検討実験

2.1.1 採取試料

本研究では海岸部から約 200m の地点(Point1)と約 300m の地点(Point2)でそれぞれ干潟表層土壌を採取し、採取場所の違いが培養に影響を与えるのか調査した。植種源には福岡県福岡市和白の和白干潟の干潟土壌を用いた。

2.1.2 使用培地ならびに培養方法

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ならびに実験条件を表 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 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$ とを主な炭素源とした。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。さらに培地中の塩分濃度は海水と同じ 3.5%とした。培養容器には容量 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 角のポリウレタン製スポンジを使用した。PAOs のリン除去能力は温度によらないと報告されている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 $2[\text{mg/L}]$ 以上の溶存酸素を確保した。

表 1 使用培地の組成ならびに実験条件

培地組成	嫌気培地	好気培地
CH_3COONa	200mg-COD/L	0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$	200mg-COD/L	0
KH_2PO_4	5mg-P/L	5mg-P/L
NH_4Cl	1mg-N/L	1mg-N/L
人工海水の素	35,000mg/L	35,000mg/L
運転条件	嫌気時	好気時
運転時間[h]	4	8
攪拌速度[h]	0	150
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 ($\text{PO}_4\text{-P}$, TOC)

試料中における PAOs 優占の確認は、嫌気時のリン放出、好気時のリン摂取の ($\text{PO}_4\text{-P}$) 値と嫌気

【連絡先】 今井 剛 〒755-8611 山口県宇部市常盤台 2-16-1 山口大学大学院創成科学研究科
TEL: 0836-85-9312 (FAX 共用)、E-mail: imai@yamaguchi-u.ac.jp

【キーワード】 リン蓄積細菌、探索、リン回収・リサイクル、生物学的栄養塩除去、海域水環境保全

時の全有機炭素（TOC）消費量の結果から判断した。そのために PO₄-P 及び TOC を測定した。

2.2 培地の炭素源の変更実験

既往の研究においては他の淡水系 PAOs の培養を参考に、使用する嫌気培地の炭素源には PAOs の競合細菌であるグリコーゲン蓄積細菌 (GAOs)の増殖を抑制するために酢酸とプロピオン酸とを使用していた。本研究では嫌気培地中の炭素源に既往のもの、酢酸のみ、プロピオン酸のみ、の 3 種類を用い、耐塩性 PAOs の培養にどのような影響が出るのか調査した。各培地の組成を表 3 に示す。なお、培養方法・条件に関しては 2.1.3 の方法と同様の方法で行った。

表 3 各種培地の組成

嫌気培地組成	既往培地	酢酸のみ	プロピオン酸のみ
CH ₃ COONa	200mgCOD/L	400CODmg/L	0
C ₂ H ₅ COONa	200mgCOD/L	0	400CODmg/L
KH ₂ PO ₄		5mgP/L	
NH ₄ Cl		1mgN/L	
人工海水の素		35,000mg/L	

2.3 新規培養装置の導入

既往の培養方法においては、好気時に振とう器による攪拌を必要としていたため、培養日数が進むにつれてスポンジ担体が磨耗してしまうという問題点があった。また、大量に PAOs を培養することを考えた場合、曝気(本調査研究では攪拌)にかかるコストの削減は重要である。そこで新たに、散水ろ床法の一つである下向流スポンジ懸垂(Down-flow Hanging Sponge :DHS)リアクターを導入した。図 1 に装置の模式図を示す。DHS は反応器内にスポンジ担体を懸垂または充填した装置で、反応器内を排水で満たすことで嫌気状態を作り出し、好気時には反応器の上部より排水を散水することで、排水とともに酸素をスポンジ内に供給できる(図 2)。つまり、好気時の攪拌等を必要としない装置であるため、スポンジの磨耗の心配がなく、さらに曝気コストが削減できる。また、本研究ではフラスコでの培養実験を DHS と同条件で行い、両者を比較することで DHS の有用性を検討した。各培養条件を表 4 に示す。

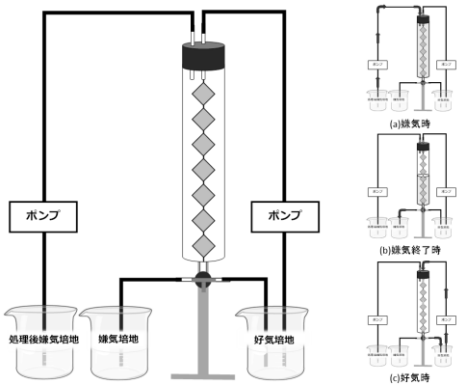


図 1 DHS リアクターの模式図

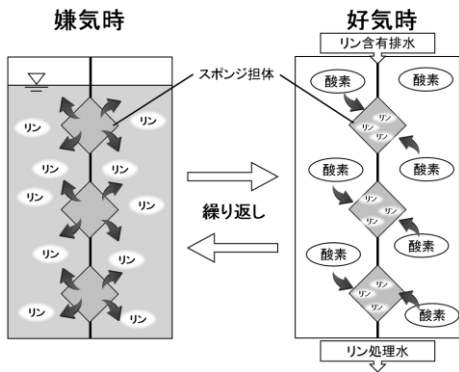


図 2 DHS リアクターの原理

表 4 DHS 等の培養条件

培養条件	培養条件	
	DHSリアクター	フラスコ培養(DHS比較用) 既往のフラスコ培養
スポンジの個数[個]	7	10
スポンジの総体積[cm ³]	56	80
培地の量[ml]	500	150

2.4 微生物群集構造解析

昨年度の調査研究にて抽出した 16S rRNA 領域を対象に PCR による増幅を行った試料に対して、次世代シーケンサーを用いた微生物群集構造解析を行った。なお、微生物群集構造解析はタカラバイオ株式会社に委託した。

3. 実験結果と考察

3.1 土壌採取地点別の培養

図 3 に Point1,2 における各種測定結果を示す。嫌気時のリン酸放出ならびに TOC 消費、好気時のリン酸摂取の結果より、Point2(海側)より Point1(海岸側)から採取した土壌から培養した

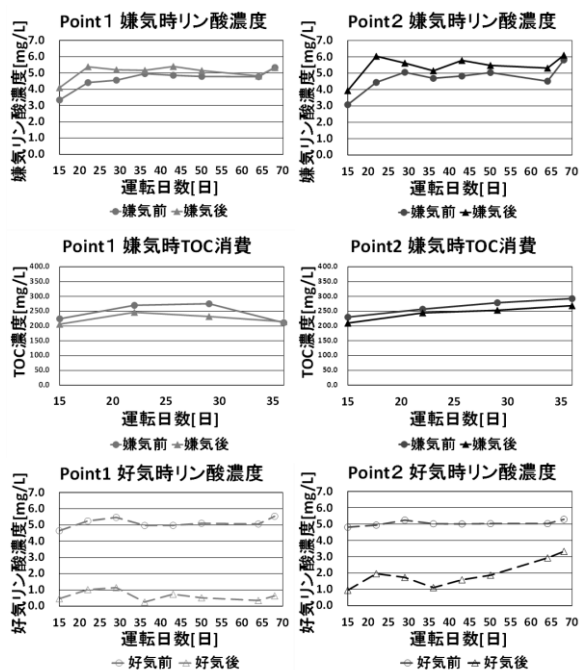


図3 Point1,2における各種測定結果

サンプルの方が優位であると考えられた。原因としては標高の差が考えられ、測量等の詳細なデータはないもののPoint2の方が海側であり低い標高と考えられる。土壌を採取した日は大潮であり、通常では干出しないPoint2も干潟になっていた。つまり、通常時は干出せず、そのため好気環境になりにくく、嫌気/好気環境を繰り返す場所に生息するPAOsはPoint1に比べて少なかったと示唆される。

また、H28年度のサンプルはH27年度の和白干潟を植種源としたサンプルよりリン放出・摂取の能力が低下していた。これに関しては、植種源である土壌を採取した時期の違いが影響していると考えられる。本年度(5/19)は前年度(7/11)に比べて約二ヶ月早い時期に採取を行った。他の研究において、和白干潟におけるN/P比は夏場(8月)にもっともレッドフィールド比に近づくことが示されており、レッドフィールド比により近かった昨年度に採取した土壌の方がPAOsを含む全微生物量が多かったのではないかと考えられる。

3.2 DHSならびにフラスコでの培養結果

図4にDHSならびに比較用フラスコ培養の嫌気時及び好気時におけるリン酸濃度の挙動の結果を示す。

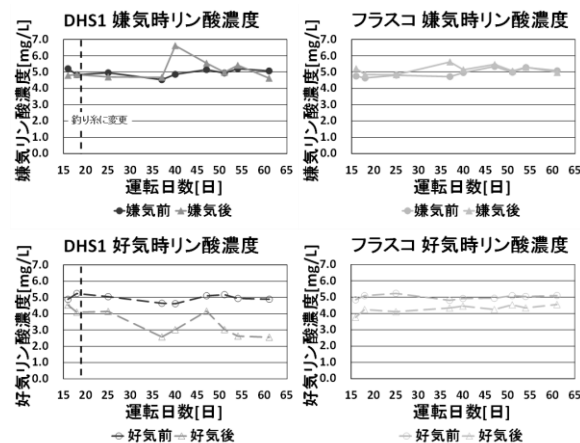


図4 DHSならびにフラスコでの培養結果

フラスコ培養に関しては、測定を開始した培養16日目よりリン酸放出が確認され、DHSでは少し遅れて培養18日目より確認された。その後、DHSでは最大で1.76mg/L、フラスコでは0.9mg/Lのリン酸放出を示した。しかし、両サンプルとも培養40日目付近よりリン放出量が減少し始め、最終的にリン放出が確認されなくなった。原因としては硫酸塩還元細菌との基質の競合が考えられる。培養が進むにつれてサンプルから徐々に硫化水素臭のような臭いが発生し、スポンジ担体の色も黒く変色していった。このことより、担体内に硫酸塩還元細菌が増殖したことが示唆された。

DHS1における好気時のリン酸摂取は平均で1.53mg/L(培養61日目において最大値である2.33mg/Lを示した)。一方で、フラスコ培養におけるリン酸摂取は平均で0.72mg/L(培養25日目において最大値である1.11mg/Lを示した)であった。予想では、曝気・攪拌等を行っていないためDHSの方が処理能力で劣ると考えていたが、結果はDHS1の方が優位であった。

3.3 改良型DHSによる培養結果

3.3.1 改良型DHSリアクター

3.2の結果より、DHSによる培養に優位性が

示されたため、改良した DHS(以後 DHS2)による培養実験を実施した。DHS2 には新たに培地排出用ポンプを 2 台導入し、装置をオートメーション化させた。また、処理する培地の量を 500ml から 300ml、スポンジ担体の数を 7 個から 6 個に変更した。また、比較用に同条件でフラスコによる培養も行った。

3.3.2 培養結果

図 5 にそれぞれの培養結果を示す。

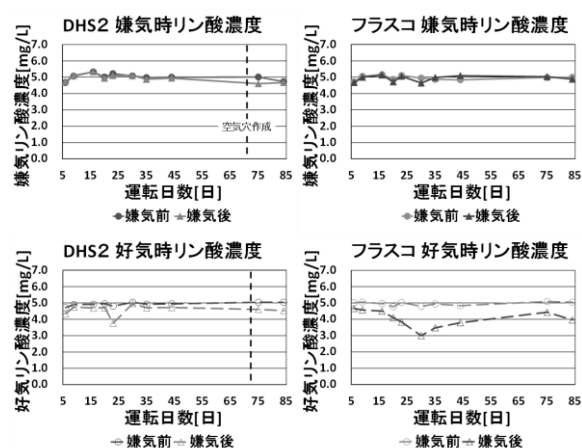


図 5 DHS2 ならびにフラスコでの培養結果

好気時のリン酸摂取に関しては両者で確認されたが、DHS2 のリン酸摂取量はごくわずかであった。これに関しては、装置内に空気が上手く供給されていない可能性が考えられたため、培養 73 日目において装置に空気穴を作成し、装置内への空気の供給を促した。その結果、リン酸摂取量は増加し、最終的には 0.51mg/L に達した。嫌気時のリン酸摂取に関しては、両培養法とも確認されなかった。さらに、好気時のリン酸摂取量に関しても処理能力が 3.2 の培養結果よりも低下した。本研究ではスポンジ担体を違う種類のものに変更したため、菌体の固定に問題があったことが原因と考えられる。

3.4 基質変更がリン酸摂取に及ぼす影響

各培地を使用した培養における平均リン酸摂取量を表 5 に示す。

好気時の平均リン酸摂取量は、炭素源にプロ

表 5 各培地でのリン酸摂取量

	酢酸+プロピオン酸	酢酸	プロピオン酸
平均リン酸摂取量	0.67mg/L	0.168mg/L	0.86mg/L

ピオン酸を用いたサンプルにおいて最も高い値を示した。また、嫌気時のリン酸放出はすべてのサンプルにおいて安定的に確認されなかったが、炭素源がプロピオン酸の培養においては、培養終盤に安定的に確認された。これはグリコーゲン蓄積細菌が成長しにくいとされるプロピオン酸を基質として用いたことの効果であると考えられる。以上より、耐塩性 PAOs の培養においては炭素源にプロピオン酸を使用することが有効であると考えられる。

3.5 微生物群集構造解析結果

山口湾の 59 日目のサンプルより、耐塩性の PAOs と思われる *Beggiatoa* の存在が確認された。その近縁な種には好気時にポリリン酸並びに PHA の合成を行う *Acinetobacter* がおり、この種がリン処理に関与したと考えられる。

4. 本研究調査のまとめ

本研究は干潟表層土壌からの耐塩性 PAOs の培養を試みたものである。その結果、沿岸部に近い地点の土壌で高いリン酸摂取能力が確認された。このことより、耐久性 PAOs は潮の干満のある沿岸部に多く存在していると考えられた。微生物群集解析の結果から、耐塩性 PAOs と考えられている *Beggiatoa* の存在が確認され、また、新種の耐塩性 PAOs の存在 (*Rhodobacterales* あるいは *Arcobacter*) が示唆される結果が得られた。使用する培地に関しては、炭素源にプロピオン酸を用いることが有効であることが明らかとなった。また、耐塩性 PAOs を生物学的リン除去プロセスへ組み込むためには大量培養が欠かせず、大量培養装置として DHS を導入した結果、その構造に関してはさらなる改良が必要であるものの、その適用の可能性が示された。

少子高齢化時代における循環資源の退蔵の実態と適正管理方策に関する研究

○鈴木慎也(福岡大学)・高田光康・多島良(国立環境研究所)・沼田大輔(福島大学)

1. はじめに

平成 28 年高齢社会白書によれば、我が国の総人口に占める 65 歳以上人口の割合は 26.7%に達しており、「超高齢社会」が既に到来している。身体能力や意欲等の低下、大病を患う可能性の増加、一人暮らしとなった場合の地域社会とのつながりの希薄化・孤立化の可能性など、高齢化の進行に伴うリスクはごみ処理にも影響を与えることが懸念されている。高齢世帯では粗大ごみを出したくても出せない状況があると考えられるが、どんな世帯で、どんな種類のものが、どの程度“退蔵”されているのか、その実態はほとんど分かってないのが現状である。そこで、本稿では災害時に廃棄物となる退蔵物の実態把握を目的として筆者らが実施した調査の結果をもとに、高齢世帯に特徴的な退蔵物の実態について取りまとめ、報告する。

2. 研究対象および方法

(1) 研究対象

本研究においては、粗大ごみに該当する大型のものを網羅的に調査することを念頭に置き、退蔵物を「家庭系一般廃棄物のうち、家電製品、不燃物あるいは粗大物に分類されるもの(袋に入れて排出できる可燃物、小物類は含まない)であって、所有者が使用・利用する意思がないにもかかわらず、一定期間(3 年以上)排出されずにその管理範囲にとどめ置かれ続けているもの」と定義した。

退蔵物の実態を調査するにあたり、災害時には退蔵物が仮置場に多く排出されると想定されることから、熊本地震における災害廃棄物の仮置き場を視察した。また、「退蔵実態予備調査」として、筆者らの自宅や近縁者に対する訪問調査を行い、退蔵物の品目・大まかな退蔵年数・退蔵する理由を抽出した。以上の結果をもと

に調査対象品目を 22 種類選定した。

表-1 退蔵実態調査の概要

調査名	退蔵実態調査
調査方法	インターネットアンケート調査
調査期間	2016年11月28日(月)～29日(火)
調査対象	民間調査会社の登録会員(n=1,037) ・岩手県(n=63)、宮城県(n=180)、福島県(n=91)、兵庫県(n=624)、熊本県(n=79) ・上記5自治体を対象に男女比・年齢構成比は人口構成比率に従って抽出 ・回答者の世帯構成をもとに「高齢世帯(n=116)」「それ以外の世帯(n=921)」に分類
調査対象品目	家具・寝具 ・毛布、・ソファ、・テーブル、・タンス、 ・本棚、・ベッド、・マットレス 家電製品 ・冷蔵庫、・扇風機、・エアコン、・洗濯機、 ・掃除機、・こたつ、・テレビ、・大型スピーカ その他 ・金庫、・ミシン、・バイク、・自転車、 ・リヤカーまたは一輪車、・ピアノ、・ゴルフバッグ
設問項目	・同居者の人数・年齢構成 ・粗大ごみなどを捨てる機会の有無・処分担当者 ・退蔵している品目・個数 ・退蔵している理由

(2) 研究方法

退蔵物の種類、退蔵数や退蔵する理由を明らかにするため、2016 年 11 月 28 日(月)～29 日(火)にかけて、インターネットによるアンケート調査を

【連絡先】 鈴木慎也 〒814-0180 福岡市城南区七隈 8-19-1 福岡大学工学部社会デザイン工学科

TEL: 092-863-8238 FAX: 092-863-8248 E-mail: ssuzuk@fukuoka-u.ac.jp

キーワード: 高齢世帯, 粗大ごみ, 退蔵物, アンケート調査

実施した。その概要を表-1 にまとめて示す。2.(1)に示した定義に従い、退蔵している品目・個数を調べた。さらに、退蔵実態予備調査において抽出した項目を対象に、退蔵している理由を調査した。1,000件程度の標本数となるように回答者を募り、実際には1,037件の有効回答を得た。回答結果により同居者の人数・年齢構成を確認の上、回答者を「高齢世帯(n=116)」と「それ以外の世帯(n=921)」に分類した。ここで“高齢世帯”とは、「高齢単身世帯(65歳以上の者一人のみの一般世帯)及び高齢夫婦世帯(夫が65歳以上、妻が60歳以上の夫婦1組のみの一般世帯)」という国勢調査における総務省統計局の定義に従った。

3. 退蔵品目数・退蔵世帯割合

全ての回答世帯における退蔵品目数別の世帯数を、累積相対度数とあわせて図-1に示す。ここで退蔵品目数とは、調査対象22品目のうち少なくとも1個は退蔵している品目の数とした。高齢世帯に絞って議論を進めると、退蔵品目数ゼロの高齢世帯が22.4%に過ぎないこと、すなわち77.6%もの高齢世帯が少なくとも1種類の退蔵物を退蔵していることに注目すべきである。累積相対度数を見ると、全体の3割程度の高齢世帯は1～2品目を退蔵しているに過ぎない一方で、10品目以上を退蔵している高齢世帯が、全体の2割程度を占めることも確認された。

品目別における退蔵世帯割合(回答世帯全体のうち、該当品目を退蔵している世帯の割合)を表-2に示す。本調査結果においては、回答世帯全体の調査結果だけでなく、高齢世帯(n=116)とそれ

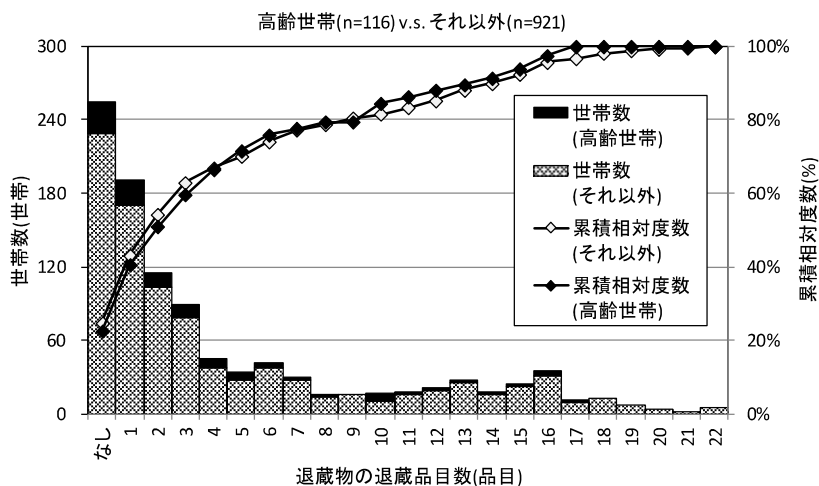


図-1 退蔵品目数についての度数分布

表-2 品目別における退蔵世帯割合

		普及率	退蔵世帯割合			検定結果	
分類	品目	全体	全体	高齢世帯	それ以外		
家具・寝具	毛布	－	41.9%	52.6%	40.6%	**	
	テーブル	－	31.9%	35.3%	31.5%		
	タンス	－	24.6%	25.9%	24.4%		
	マットレス	－	22.4%	22.4%	22.4%		
	本棚	－	22.1%	23.3%	21.9%		
	ベッド	60.5%※b	21.2%	19.0%	21.5%		
	ソファ	－	19.0%	19.0%	19.0%		
家電製品	テレビ	98.1%※a	29.6%	27.6%	29.9%		
	扇風機	－	27.2%	26.7%	27.3%		
	掃除機	98.1%※b	26.3%	24.1%	26.6%		
	エアコン	92.5%※a	22.5%	22.4%	22.5%		
	冷蔵庫	98.4%※b	22.0%	19.0%	22.4%		
	こたつ	－	20.8%	23.3%	20.5%		
	洗濯機	99.0%※b	20.5%	18.1%	20.8%		
	大型スピーカ	－	8.9%	7.8%	9.0%		
その他	自転車	82.8%※b	25.9%	20.7%	26.6%		
	ミシン	69.3%※b	16.8%	12.1%	17.4%		
	ゴルフバッグ	38.2%※b	16.3%	22.4%	15.5%		*
	ピアノ	23.6%※b	9.5%	12.9%	9.1%		
	金庫	－	6.5%	6.0%	6.5%		
	バイク	19.9%※b	4.9%	1.7%	5.3%		*
	リヤカー・一輪車	－	3.7%	3.4%	3.7%		

※a: 内閣府・消費動向調査「主要耐久消費財の普及率」2016年3月時点

※b: 内閣府・消費動向調査「主要耐久消費財の普及率」2004年3月時点

(*: 10%水準, **: 5%水準)

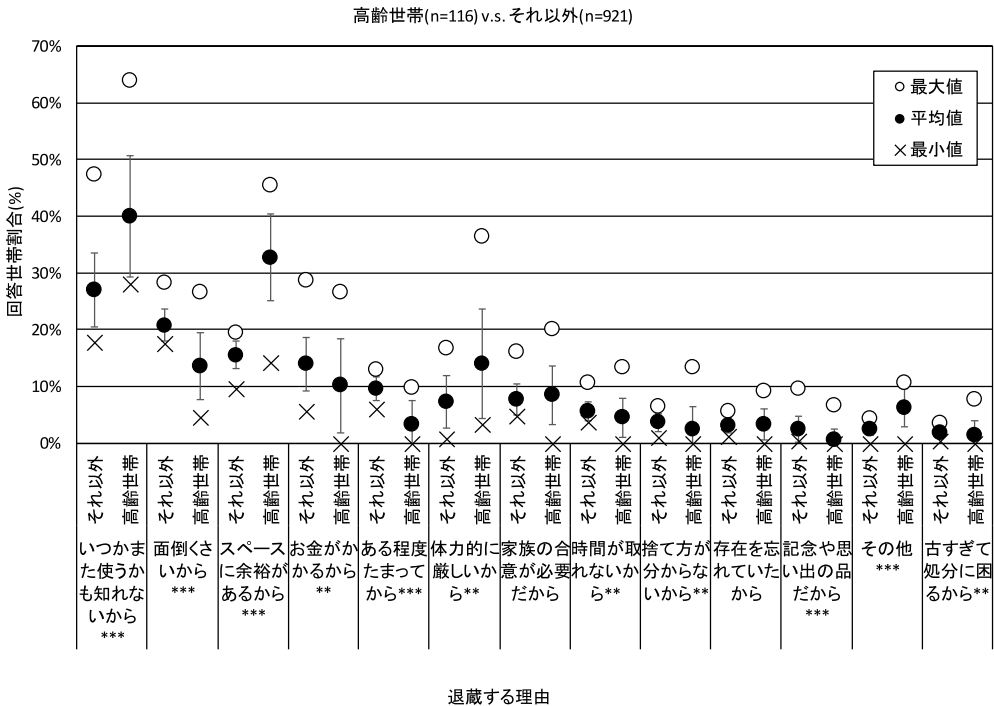
以外(n=921)に分けて求めた退蔵世帯割合も合わせて示した。なお、品目については、表-1 に示す「家具・寝具」、「家電製品」、「その他」の3種類に分類し、回答世帯全体(n=1,037)の退蔵世帯割合の高い順に並べて示した。また、参考のために内閣府による消費動向調査に基づく「主要耐久消費財の普及率」が得られたものは、表中に合わせて記載した。さらに、高齢世帯とそれ以外とで退蔵世帯割合が高い方を網掛け表記にして示した。本調査結果によれば、高齢世帯がより多く退蔵しているものは、毛布、テーブル、タンス、本棚(以上、「家具・寝具」)、こたつ(家電製品)、ゴルフバッグ、ピアノ(以上、「その他」)の7品目であり、家具・寝具に該当するものが多い傾向にある。テレビ、扇風機、掃除機、エアコンなどの他の家電製品については、対照的に高齢世帯のサンプルの方が若干低い退蔵世帯割合を示した。

4. 退蔵する理由と世帯属性による違い

次に、それぞれの品目に対してその退蔵世帯を対象に、退蔵する理由を調査した。退蔵する理由としてその他を含む13項目の選択肢を用意し、複数回答可で回答を得た。ここでは、回答の偏りを避けるために、高齢世帯(n=116)の退蔵世帯割合が10%に満たなかった4品目(金庫、大型スピーカ、リヤカー・一輪車、バイク)を対象から除外し、18品目に対する調査結果をまとめた。

13の退蔵理由の選択肢に対し、各品目について、退蔵世帯のうち、当該品目を退蔵する理由として回答した世帯の割合(以下、「回答世帯割合」と呼ぶ。)を求めた。全ての品目で共通する退蔵理由を選択肢として挙げていたため、選択肢ごとに回答世帯割合の基本統計量を求めたものを図-2 に示す。図中には、各選択肢の回答世帯割合の最大値、平均値、最小値を示しており、平均値に示した上下のエラーバーが標準偏差を示している。さらに、回答世帯割合の平均値の高いものから順に並べて表示している。

この図によれば、高齢世帯以外の世帯では、「いつか



※上下のエラーバーは標準偏差
(*: 10%水準, **: 5%水準, ***: 1%水準)

図-2 退蔵する理由に対する回答世帯割合の分布

また使うかもしれないから」、「面倒くさいから」、「スペースに余裕があるから」、「お金がかかるから」などが、退蔵する主な理由となっていることが分かる。それに対し、高齢世帯の結果を見ると、「いつかまた使うかもしれないから」、「スペースに余裕があるから」、「体力的に厳しいから」、「面倒くさいから」が主な理由となっている。高齢世帯では“もったいない意識”が強いことと、子供が独立することなどにより住居内のスペースに余裕が生まれることから、上記の項目に対して有意差が生じたと推察される。また、高齢世帯では全体的に標準偏差が大きい項目が多く、品目によって回答の傾向が大きく異なる。特に、「体力的に厳しいから」の標準偏差が大きいことから、運搬に伴う負担感は品目によって大きく異なることが分かる。

退蔵実態予備調査においても、高齢世帯の場合には、もともと子供部屋だった場所に、独立した子供が不要になったものを持ち込んだ様子が確認されていた(図-3)。別の高齢世帯では、スペースに余裕があるとの理由により、配偶者などの遺品が手つかずの状態で退蔵されている様子も観察された。ただし、本調査結果からは必ずしも記念や思い出の品という理由で退蔵されている訳ではないことが推察された。

退蔵実態予備調査においても、高齢世帯の場合には、もともと子供部屋だった場所に、独立した子供が不要になったものを持ち込んだ様子が確認されていた(図-3)。別の高齢世帯では、スペースに余裕があるとの理由により、配偶者などの遺品が手つかずの状態で退蔵されている様子も観察された。ただし、本調査結果からは必ずしも記念や思い出の品という理由で退蔵されている訳ではないことが推察された。

5. まとめ

本研究では、退蔵物の実態をその理由とともに調査し、特に高齢化との関係を明らかにした。

- ・ 22 品目を対象とした調査結果においては、77.6%もの高齢世帯が少なくとも 1 つの退蔵物を退蔵していることが確認された。10 品目以上を退蔵している高齢世帯が全体の 2 割程度を示した。
- ・ 多くの品目で 20～30%程度の世帯が退蔵していることが示唆された。一般的な世帯で退蔵されやすいものは高齢世帯となっても同様に退蔵されやすいことが示唆されたが、家具・寝具については、高齢世帯の方が退蔵する割合が高い
- ・ 退蔵する理由が高齢世帯とそれ以外で異なる点としては、高齢世帯では「いつかまた使うかも知れないから」、「スペースに余裕があるから」、「体力的に厳しいから」という回答が多い。

	
子供時代の学習机と持ち込まれた テレビ・ビデオデッキ・扇風機など	曾祖母の遺品の電気こたつ(押入れにあり、ほぼ存在が忘れられている)
	
古くなった冷蔵庫(お金を払って処分する にしても手間もかかるため退蔵)	40 年ほど前のテレビデオ(故人の所有物 であり、特に捨てようとも思わない)

図-3 退蔵実態予備調査による退蔵物の一例

1. 緒論

廃棄物最終処分場には、焼却残さ、廃プラスチック、溶融飛灰、不燃ごみ、破碎ごみ等様々な廃棄物が埋め立てられる。最終処分場には安定型、管理型、遮断型処分場の 3 種類がある。安定型と管理型では雨水が廃棄物に接触すると、廃棄物中の有害成分が溶出する懸念がある。最終処分場浸出水にはさまざまな化学物質が含まれているがすべての物質について濃度測定を実施し、1 つ 1 つの物質の水生生物に対する毒性を評価するのは多大な時間とコストがかかる。そこで、近年、工場排水などの様々な化学物質を含有する試料の影響を生態影響の観点から観察する手法として **whole effluent toxicity (WET)** という手法が用いられてきた。WET は排水を生物に直接ばく露することにより、未知物質の影響や混合物の複合影響を含めて評価できる手法である。一方、WET で用いられる藻類生長阻害試験は前培養を含め試験に 2 週間程度の時間と、専門の技術者を必要としコストが割高であるという問題がある。また、生態影響が検出された試料について様々な物質が含まれる場合、影響原因を特定するのは困難である。また、影響原因が単一の物質とは限らず、複数物質の複合影響も想定される。しかし、対策のためにはなんらかの情報が必要であり、WET ではそのような化学的特性を把握する手法 **Toxicity identification evaluation (TIE)** がある。この TIE 手法を用いるには複数回の試験が必要であり、迅速な試験手法が求められている。

本研究では、管理型最終処分場の浸出水を対象として魚類胚・仔魚期毒性試験と藻類生長阻害試験を最終処分場浸出水に適用し、生態影響を検討した。さらに従来の藻類生長阻害試験より短期間、省スペースで試験が可能となる藻類遅延発光阻害試験を浸出水評価に適用可能か検討を行った。また、藻類遅延発光阻害試験を用いて、浸出水の影響原因物質群を推定した。

2. 実験方法

2.1 対象処分場

管理型廃棄物最終処分場 A と、管理型廃棄物最終処分場 B から、浸出水の原水と処理水をそれぞれサンプリングした。それぞれの処分場の特徴を表 1 に示す。

表 1 最終処分場の埋め立て対象物

	種類	埋め立て対象物
処分場 A	一般廃棄物 最終処分場	焼却残渣（主灰）, 溶融飛灰, 不燃ごみ, 焼却残渣（飛灰）, 破碎ごみ・処理残渣
処分場 B	一般廃棄物 最終処分場	その他 破碎ごみ・中間処理残渣(焼却灰・固化灰・不燃物残渣) 焼却残渣

田村生弥 岡山大学大学院環境生命科学研究科(環)

〒700-8530 岡山県岡山市北区津島中 3-1-1

Tel : 086-251-8851、Email : ikumi.tamura@okayama-u.ac.jp

生物応答・処分場浸出水・藻類生長阻害・藻類遅延発光阻害

2.2 魚類胚・仔魚期短期毒性試験

試験用の容器は容量 90 mL のガラス容器を使用して、公比を 2 として上記飼育水を用いて試験物質を希釈した。試験日の朝に採卵し、受精卵を選別して各容器 15 個入れ、各濃度区 3 連で試験を実施した。温度は $25\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、明暗周期は 16 時間明、8 時間暗に設定した。48～72 時間毎に換水した。試験期間は 14 日間とし曝露 10 日後までに孵化した割合を孵化率として算出し、孵化した仔魚のうち 14 日後に生存している仔魚の割合からふ化後生存率を算出した。

2.3 藻類生長阻害試験

容器はあらかじめ蒸気滅菌した 300 mL の三角フラスコを使用し、連数はコントロール(陰性対照区)を 6 連、その他の各濃度区 3 連用意した。培地濃度が一定になるように試料を希釈した。まず、濃度 5 倍の OECD 培地で試料濃度が 80%になるように希釈した。その後、濃度 1 倍の OECD 培地で公比 2 として 5%まで希釈した。試験操作はクリーンベンチ内において滅菌操作で行い、試験液はメンブレンフィルターでろ過滅菌し、三角フラスコはシリコセンで蓋をした。あらかじめ OECD 培地内で対数増殖期まで培養したムレミカヅキモを植種し、初期細胞濃度を 10,000 cells/mL とした。培養は照明付きインキュベータ内で行い、試験温度は $23\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、連続照射した。培養中は 100 rpm で往復振とうし、24, 48, 72 時間後に吸光度を測定し、顕微鏡下で計数したムレミカヅキモの細胞数に換算し、生長速度を対照区と比較した。

2.4 藻類遅延発光阻害試験

この手法は浜松ホトニクス株式会社が国立環境研究所と共同で開発し、個別化学物質の試験結果が従来の藻類生長阻害試験とある程度の相関があることが知られている。藻類遅延発光阻害試験は浜松ホトニクス株式会社より供与された凍結藻類を解凍後一時間前培養したものを試験に用いた。その後培養計測チューブに試料を 9.5 mL ずつ各 3 連に分注し、その中に前培養後の藻類細胞を 0.5 mL ずつばく露した。その後 $24\pm 1^{\circ}\text{C}$ で回転培養し、6 時間、24 時間の遅延発光を測定し、生長速度を対照区と比較した。いずれの生態影響試験でも多重比較検定である Dunnett 検定を行い、対照区と比較して有意な影響が認められない最大無影響濃度(NOEC)を算出した。

2.5 影響原因物質群推定のための前処理

2.5.1 疎水性有機物除去

固相カートリッジは OASIS HLB を使用した。(Waters) 真空マニホールドを使い、超純水 10ml→メタノール 10ml→超純水 10ml の順で通水し (1ml/min)、コンディショニングを行った。コンセンレーターにカートリッジをセットし、試料水を一つのカートリッジにつき 1L、10ml/min で通水した。有機物除去後の試料水は冷蔵保存した。

2.5.2 金属類除去

固相カートリッジはノビアスキレートカラムを使用した (日立)。真空マニホールドを使い、メタノール 5ml→超純水 10ml→0.3M 硝酸 10ml→超純水 10ml→0.1M 酢酸アンモニウム 5ml の順で通水し (1ml/min)、コンディショニングを行った。試料水はカートリッジに通液する前に、前処理として、酢酸アンモニウムを 0.1M となるように加え、pH5.5 になるよう、硝酸で調製した。前処理完了後、コンセンレーターにカートリッジをセットし、試料水を一つのカートリッジにつき 1L、10ml/min で通液した。金属類除去後の試料水は冷蔵保存した。

3.結果と考察

浸出水 A の原水・処理水ともに魚類への影響は検出されなかった。
藻類の試験結果を図 1、2 に示す。藻類生長阻害試験では原水、処理水ともに影響は検出されなかった。一方藻類遅延発光阻害試験では原水でわずかな阻害が確認された。

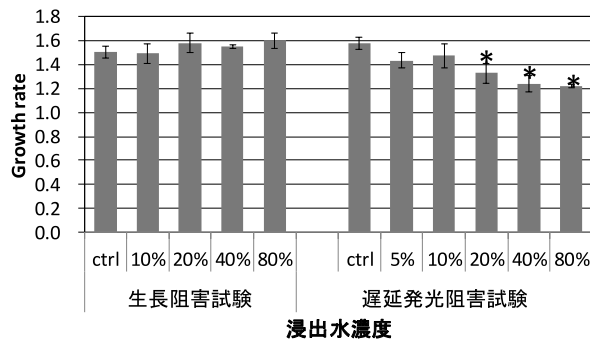


図 1 浸出水 A 原水 藻類試験結果

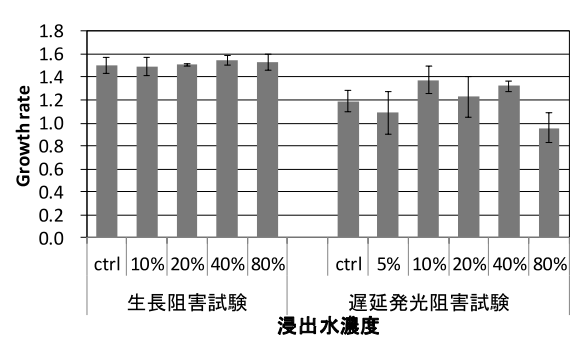


図 2 浸出水 A 処理水 藻類試験結果

浸出水 B では原水 80%で魚類へ生態影響が確認された（図 3）。

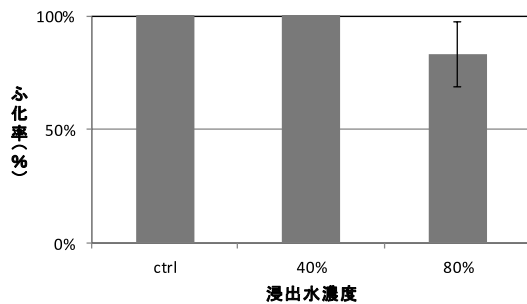
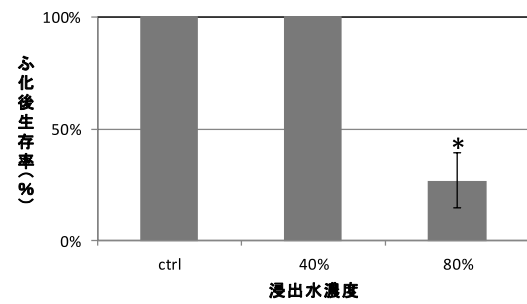


図 3 浸出水 B 原水 魚類胚・仔魚期短期毒性試験の結果



また、藻類の試験結果を図 4 に示す。

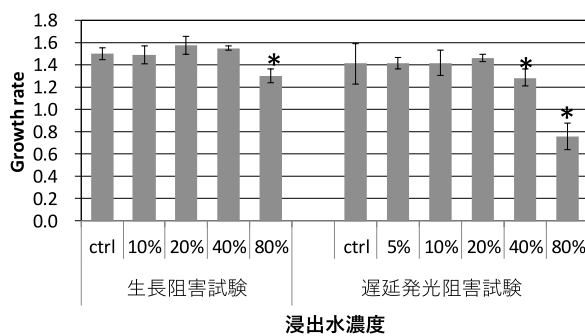


図 4 浸出水 B 原水藻類試験結果

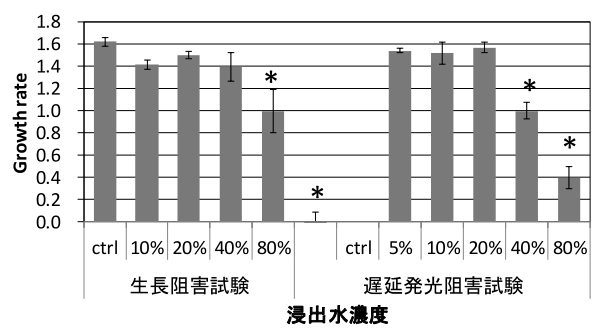


図 5 浸出水 B 処理水藻類試験結果

藻類生長阻害試験の阻害が藻類遅延発光阻害試験より低かったのは高い窒素濃度（21.0 mg/L）により影響がマスキングされた可能性が考えられる。

毒性原因推定のため固相抽出カラムによる疎水性有機物除去と金属カチオン除去後の試験結果を以下に示す。

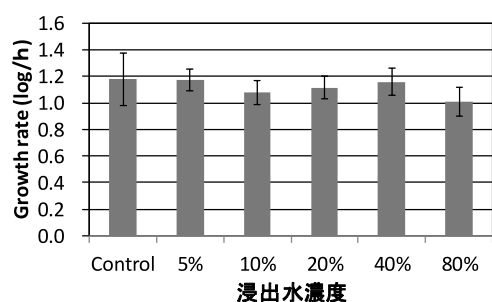


図 6 浸出水 A 疎水性有機物除去後
遅延発光阻害試験結果

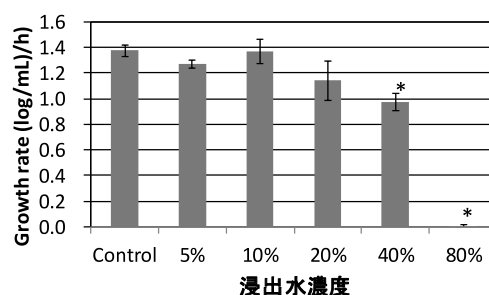


図 7 浸出水 B 疎水性有機物除去後
遅延発光阻害試験結果

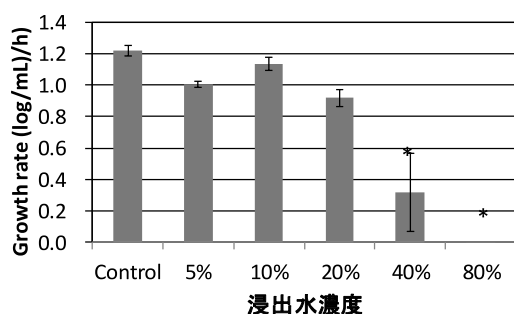


図 8 浸出水 B 金属カチオン固相抽出後
遅延発光阻害試験結果

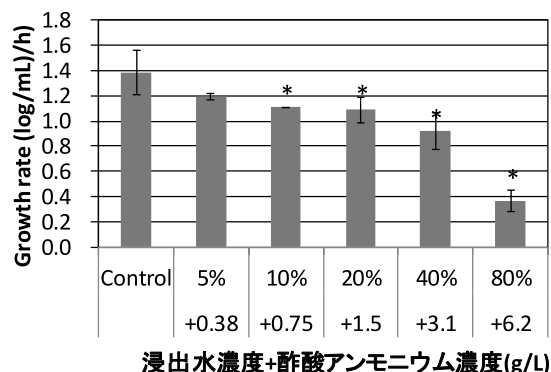


図 9 浸出水 B+酢酸アンモニウム
遅延発光阻害試験結果

疎水性有機物除去後浸出水 A は毒性が低減された。このため浸出水 A の毒性原因物質群は疎水性有機物であったと推定された。一方、浸出水 B は①未処理の B-処理水②金属カチオン固相抽出後の B-処理水（金属カチオンが除去された後の B-処理水+酢酸アンモニウム）③未処理の B-処理水+酢酸アンモニウムそれぞれの試験結果から①と②を比較しても毒性は変化していないが、これは酢酸アンモニウムの毒性が上乘せされたことにより見かけ上変化が表れていない状態だと考えられる。そこで②と③を比較すると、③の方が強い毒性影響が表れており、金属カチオン固相抽出によりなんらかの毒性原因が除去されていると考えられる。よって、B-処理水の毒性原因の一つとして金属があることが示唆された

4.結論

藻類生長阻害試験と藻類遅延発光阻害試験を処分場浸出水に適用した場合、藻類遅延発光阻害試験は同じかあるいはやや検出感度が高いことがわかった。また、処分場 A の浸出水については、原水には何らかの疎水性有機物の毒性影響があることが分かった。処分場 A 処理水は生態影響が低いことが分かった。処分場 B の浸出水に関しては、原水、処理水ともに生物発光阻害の毒性影響がみられた。疎水性有機物の除去を実施したが、影響は増減せず、疎水性有機物は毒性原因ではないことが示唆された。金属カチオン固相抽出を行った結果、影響原因は金属ではないかと推測された。今回は定性的な推定を行ったが、今後、複合影響も含めて定量的に毒性を評価して、原因物質の特定を進めていく必要がある。

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（その2）

○日高 平（京都大学大学院工学研究科）

中村真人（農業・食品産業技術総合研究機構農村工学研究部門）

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。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はますます注目されてきている。

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。消化汚泥の処理は液肥としての活用が現実的であるものの、肥料として活用する際には残存する有機物の嫌氣的分解が土壤中で進み、温室効果ガスでもあるメタンがそのまま大気中へ放出される恐れがある。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污水处理汚泥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、嫌気性消化および水田培養実験を行い、基礎的知見の集積を試みた。

2. 調査研究方法

(1) 嫌気性消化実験

オキシデーションディッチ法からの脱水汚泥（表1）を用いて、低温条件を含む嫌気性消化として、15、25、30および35℃での連続式実験を行った。嫌気性消化反応器の有効容積は0.2 L以上とした。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回程度消化汚泥の体積が0.2 Lになるように消化汚泥を引き抜いた。投入基質は、脱水汚泥Aもしくは脱水汚泥Bである。昨年度から運転していた中温（35℃）嫌気性消化汚泥（脱水汚泥Aおよび模擬生ごみ投入）を種汚泥として、運転を開始した。消化汚泥の異なる温度条件への馴致を図るため、有機物負荷率は0.5～1.0 kgVS/(m³・d)と、一般的な指針値である1～3 kgVS/(m³・d)に対して、低めの設定である。

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、下水汚泥、メタン、液肥、水田

汚泥の分解率向上を目指して、80℃程度の超高温可溶化処理の有無および可溶化処理の位置によるバイオガス生成量の差異を明らかにするため、可溶化処理を組み込んだ連続式嫌気性消化実験を実施した。図 1 に示すとおり、3 系列を設定した。基質投入および可溶化は前述の連続式実験と同様に週 2 回行った。投入した脱水汚泥 B は、高濃度の場合攪拌に影響が出る可能性があることから、TS を 5% に設定した。嫌気性消化槽の有効容積は 0.5 L とし、毎回の可溶化処理投入量は 90 g-wet とした。嫌気性消化槽の温度は中温（35℃）に設定し、有機物負荷率は、2.0 kgVS/(m³・d) とした。

・ R1（前段）：

脱水汚泥 B を超高温可溶化し消化槽に投入

・ R2（後段処理）：消化汚泥を一部引抜き超高温可溶化処理の後消化槽に返送

脱水汚泥 B は無処理で投入

・ R0（無処理）：

脱水汚泥 B のみを無処理で投入

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
TS(%)	15.2	15.8
VS(%)	12.0	12.7
VS/TS(-)	0.79	0.81
C(%DS)	39.3	39.0
H(%DS)	5.6	5.8
N(%DS)	6.5	7.2
P(%DS)	2.4	2.3
S(%DS)	1.0	1.0

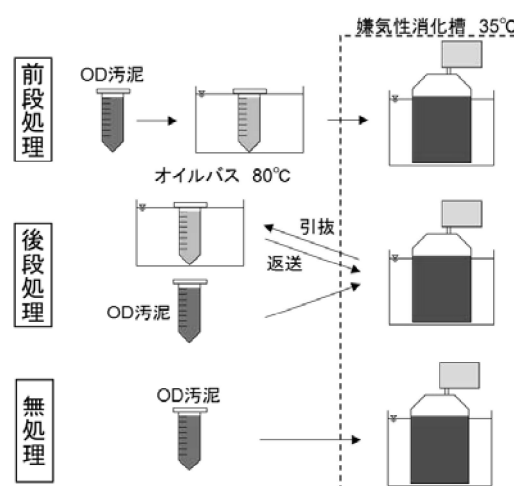


図 1 超高温処理を組み込んだ実験の概要

(2) 水田培養実験

嫌気性消化汚泥の液肥利用に伴う分解特性を分析するために、水田を模擬した培養実験を行った。稲わら、脱水汚泥 B、脱水汚泥 B 由来の温度条件が異なる嫌気性消化汚泥、ならびに好気性消化汚泥を比較した。稲わらは、茨城県つくば市の農業・食品産業技術総合研究機構農村工学研究部門の試験水田で栽培された水稻の稲わらを微粉碎したものである。

水田培養試験は、嫌気培養を 3 反復で行った。容量約 60 mL のバイアル瓶に、風乾後 2 mm のふるいを通させた重粘土水田土壌を乾土として 5 g、各試験区に施用する資材、および脱気した脱イオン水 9.65 mL を加えた後、ブチルゴム製の栓で密栓した。気相部分を高純度窒素（純度 99.9995%以上）で置換して試験管ミキサーで攪拌する操作を 3 回繰り返し、培養を開始した。用いた水田土壌は、農村工学研究部門内で採取した。土性は HC で、全炭素、全窒素、陽イオン交換容量および遊離酸化鉄含量は、それぞれ 17 g/kg、1.2 g/kg、15.4 cmol_c/kg および 13.6 g Fe/kg であった。稲わらの添加量は、現場の水田における一般的な稲わらのすきこみ量に合わせて、0.027 g とした。他の資材については、稲わら区と VS ベースで同量となるように施用量を設定した。そのため、嫌気性消化汚泥の水田への施用量は、現在各地で行われている消化汚泥の施用量の 3 倍程度である。培養期間中、バイアル瓶を 30℃の恒温庫に静置した。培養開始後、7、14、21、28、35、42、49、56、63 および 70 日後にヘッドスペースのガス 0.2 mL を採取した。

(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、オートアナライザー（ブラン・ルーベ）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。嫌気性消化実験での発生バイオガス量は、ガスバッグで捕集してガラス製シリンジを用いて、もしくはガス流量計（AER-208、テクニクス）により測定した。水田培養試験でのバイオガス組成は、ガスクロマトグラフ（GC-14B、検出器 TCD、（株）島津製作所）で測定した。バイオガス生成量は、メタンおよび二酸化炭素濃度ならびにヘッドスペースの容積から算出した。

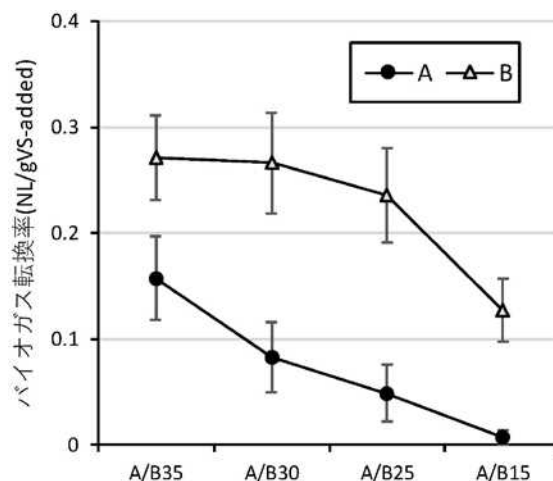


図 2 異なる温度条件下でのバイオガス転換率
(平均値±標準偏差)

3. 結果および考察

(1) 嫌気性消化実験

低温条件を含む連続式実験でのバイオガス転換率は徐々に上昇しており、異なる温度条件に馴致している様子が観察された。脱水汚泥 A および脱水汚泥 B それぞれについて、安定したと考えられる 190～220 日目および 300～420 日目のバイオガス転換率の平均値±標準偏差は、図 2 に示す通りであり、A/B 後の数字が温度条件 (°C) を表している。全体として、35°C で最も高いバイオガス転換率が得られ、温度が低いほどバイオガス転換率が低下する傾向が見られた。15°C については、脱水汚泥 A を投入していた時期のバイオガス転換率が低かったものの、徐々に増加したことから、時間をかけて馴致された可能性が考えられる。pH は 7～8 程度を維持しており、安定した運転がなされていた。ノンパラメトリック法を用いた統計解析を行ったところ、脱水汚泥 A については、A30/A25 間、A25/A15 間について有意な差が見られなかったものの、それ以外で有意な差が見られた。脱水汚泥 B については B35/B30/B25 間で有意な差が見られなかった。

可溶化処理を組み込んだ連続式実験における投入 VS あたりのバイオガス生成量は、R0 で平均約 0.16 NL/gVS-投入であり、前述の B35 の結果や既往研究における OD 汚泥からの生成量（約 0.1～0.2NL/gVS）と概ね一致した。前段処理を施した R1 で最もバイオガス転換率が高く、その他の 2 つの系のおよそ 1.3 倍であった。後段処理を施した R2 におけるバイオガス転換率は約 20% であり、処理を施していない R0 と同等の値であった。可溶化処理を組み込んだ連続式実験における平均 TOC ガス化率を、図 3 に示す。これは投入 TOC に対する、バイオガス（メタンガスおよび二酸化炭素）に移行した割合を、炭素ベースで算出したものである。R1 で 25% 程度、R2 および R0 で 20% 程度であった。これらの値は、COD ベースでの分解率と同等であり、R1 における可溶化処理の効果が確認された。これらの結果より、前段処理を施した R1 において、可溶化

処理を組み込むことでバイオガス生成が向上することが示された。今回後段処理を施した R2 では明確なバイオガス生成向上が観察されなかったものの、回分式実験で可溶化が進行することは確認された。後段処理により溶出した COD 成分は難（遅）分解性である可能性も考えられる。ただし、既往研究では、より長時間超高温処理を施した場合にバイオガス転換率が向上する例も報告されている。可溶化処理時間などの処理条件を工夫することで、バイオガス転換率向上につながる可能性は考えられる。

(2) 水田培養実験

無施用区からの生成量を差し引いた資材由来の VS あたりの累積バイオガス生成量の経時変化を見ると、バイオガス生成は培養開始直後から観察され、56～70 日後ではほぼ終了した。各資材の VS/TS 比と 70 日後における投入 VS あたりのバイオガス転換率の関係を図 4 に示す。稲わら、脱水汚泥、嫌気性消化汚泥、好気性消化汚泥の順に多く、脱水汚泥 B に対して、嫌気性消化汚泥

で 1/3～1/2 程度、好気性消化汚泥で 1/8～1/6 程度であった。B15 では、嫌気性消化実験でのバイオガス生成量が最も少なく、水田培養実験における生成量が最も多かった。B35 では水田培養実験で、より低温の嫌気性消化汚泥よりバイオガス生成量が多かった。嫌気性消化実験時に、B35 のみ有機物負荷率を高めに設定しており、採取試料のばらつきから嫌気性消化での残存有機物が多かったためと考えられる。VS/TS 比とメタン発生量については正の相関関係が見られた。水田からのメタン発生量は、有機物の分解程度がより影響することが示唆された。

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、水田実験によるメタン放出特性も把握することで、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。

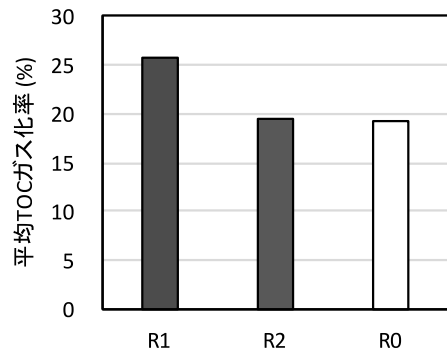
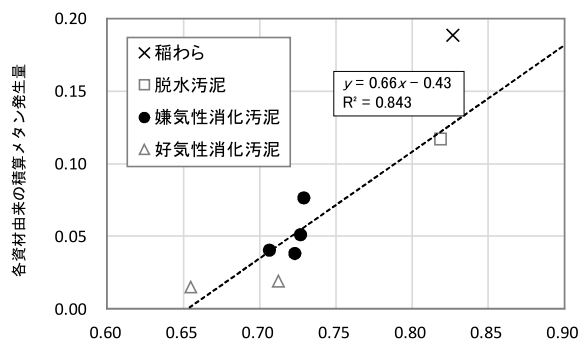


図 3 消化汚泥 TS 濃度の経時変化



※回帰式は稲わら区を以外のデータに基づき求めた。

図 4 各資材の VS/TS 比と VS あたりのメタンガス発生量の関係

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）

諏訪 裕一（中央大学理工学部生命科学科）

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ない、膨大な維持管理コストがかかる。

窒素処理には、概ね従来から硝化／脱窒プロセスが適用されている。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しなければならず、維持管理コストを高める要因の 1 つとなっている。

著者らの先行研究で、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 : 嫌氣的アンモニア酸化）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、硝化／脱窒法に比べて供給酸素量が節約でき、余剰汚泥の発生も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、このアナモックスと部分的亜硝酸化を融合した高効率・低コストの窒素低減技術（SAD (Simultaneous Anammox and Denitrification) システム）の構築を目指して、まず部分的亜硝酸化とアナモックスを 1 つの処理槽で同時に実現できるパイル担体へ調整池水中の細菌群集を集積させ、窒素除去性能を検討する。

【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 環境研究部

住所：〒583-0862 大阪府羽曳野市尺度 442 TEL：072-979-7064 FAX：072-956-9790

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) 部分的亜硝酸化／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、パイル担体ユニットを浸漬した一槽式部分的亜硝酸化／アナモックスリアクターを構築した。この一槽式処理が進行しているリアクターにBOD 源として易分解性有機物を添加することによって、アナモックス処理と脱窒処理が同時に進行するSAD システムによる窒素除去が進行するか検証した。図1にその概略図を示す。パイル担体（オーヤパイル社製：試作品 15ZJ02）を、縦30

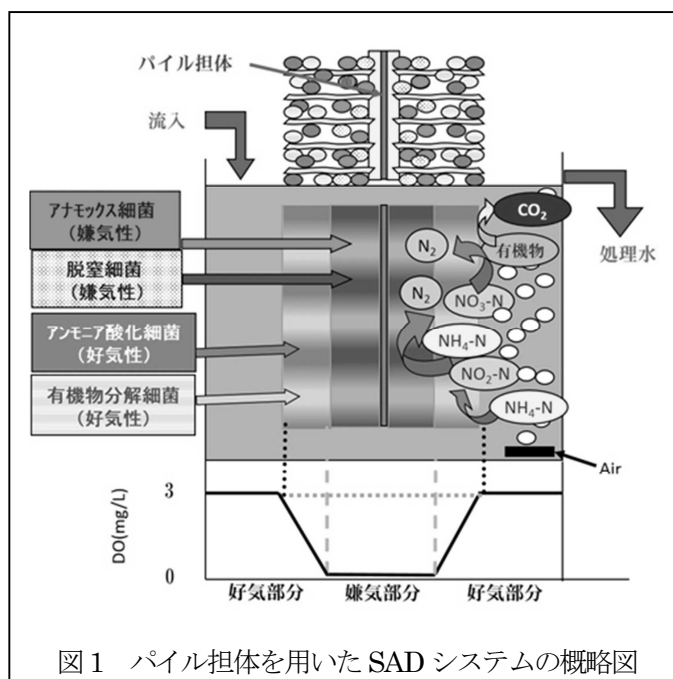


図1 パイル担体を用いたSAD システムの概略図

cm、横16.5 cmに裁断したもの四枚を、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NH₄-Nを含む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、4.3時間になるように調整した。リアクターのアナモックス処理が安定した後、147日から157日の期間、合成浸出水に有機態炭素（TOC）濃度が平均34mg/Lになるように易分解性有機物として酢酸ナトリウムを追加した。なお、この期間の平均処理温度は26.0℃であった。

(2) 現地リアクターで集積した汚泥を用いた一槽式リアクターの構築

泉大津管理型処分場の浸出水処理施設に設置したパイル担体ユニットでアンモニア酸化細菌、脱窒菌、アナモックス菌含む汚泥を集積した。担体上に集積されたこの汚泥を採取し、実験室内において容量が5.4 Lの一槽式SAD リアクターに投入した。このリアクターの仕切り板に、パイル担体（9RA-91-70）を設置した。このリアクターに、合成浸出水を滞留時間12～24時間で連続的に流入した。リアクターにはプロペラを設置し、リアクター内の水を攪拌した。水温は、ヒーターにより25℃に調整した。実験開始124日目～138日には、エアポンプで緩やかに通気し空気を供給した。

(3) 集積した汚泥の付着量とアナモックス・脱窒活性

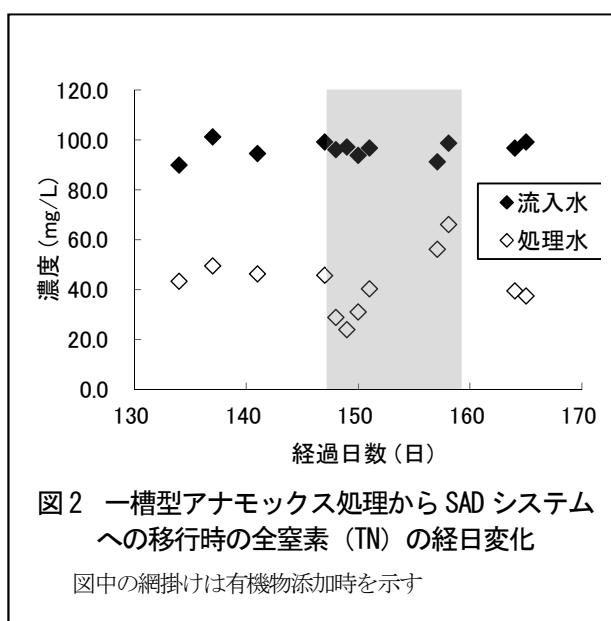
調整した底泥スラリーを Ar ガスをパージした後、嫌気箱内で 30 mL 容バイアルに入れブチルゴム栓をした。その後、スターラーで攪拌しながら、バイアル内を置換装置で He ガスに置換した。

バイアルサンプルは 6 本用意し、3 系列 2 連の添加方法で窒素源をガスタイトシリンジを用いて添加した。すなわち、バイアル 1~4 は、 $\text{NH}_4\text{-N}$ を 400 μM と硝酸態窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$) を 1000 μM の終濃度となるように 2 種添加した。バイアル 1、2 には $\text{NH}_4\text{-N}$ に ^{15}N 標識した $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ と標識のない NaNO_3 を、バイアル 3、4 には標識のない NH_4Cl と $\text{NO}_3\text{-N}$ に標識した K^{15}NO_3 をそれぞれ添加した。また、バイアル 5、6 には $\text{NH}_4\text{-N}$ を 400 μM のみを終濃度となるように添加した。アナモックス活性あるいは脱窒活性は、これらのバイアルごとの時間あたりの $^{29}\text{N}_2$ あるいは $^{30}\text{N}_2$ の発生量として評価した。

3. 結果および考察

(1) 部分的亜硝酸化／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

処理水中の TOC 濃度は、5 mg/L 程度と低濃度であり、リアクター内で速やかに消費された（図表には示していない）。有機物添加初期では窒素除去率が高まった。これは、有機物添加により栄養源が補給され脱窒活性が高まったことが推察された。しかしながら、有機物添加から 9~10 日目には除去率は低下した。このとき汚泥が若干黒みがかかり、硫化水素の発生も疑われたが、詳細については不明であった。一方で、有機物添加終了後は速やかに除去率が定常期と同様まで回復した。



(2) 現地リアクターで集積した汚泥を用いた一槽式リアクターの構築

処理水の全溶存態窒素 (TDN) は、流入水の TDN 濃度を 50mg/L 程度とした処理開始後 6 日目あるいは 13 日目では、21.3 mg/L あるいは 27.7 mg/L となった（図表には示していない）。流入水の TDN 濃度を 100 mg/L 程度とした処理開始後 20 日目~125 日目までは 18.2 mg/L~75.5 mg/L の範囲を変動した。エアレーション開始 1 週間後から急激に上昇し、処理開始後 130 日目には 101.8 mg/L と流入水の濃度に迫るほど上昇した。エアレーションを停止すると徐々に低下し、処理開始後 193 日目には 16.8mg/L になった。その後、239 日目までは 21.7 mg/L~41.2 mg/L で推移した。

流速を上げ、窒素負荷を高めた 328 日目には 70.5 mg/L まで上昇したが、その 2 日後の 330 日目には 32.7 mg/L まで低下した。

流入水あるいは処理水の TDN 濃度と処理水の流入量から、窒素負荷速度 (NLR) と窒素処理速度 (NRR) を算出し、図示した (図 3)。NLR を 28.1 ~ 317.0 g/m³/day の範囲でアンモニア態窒素を負荷したところ、NRR は 5.0 ~ 209.8 g/m³/day の範囲で変動した。NRR は、エアレーション開始 1 週間

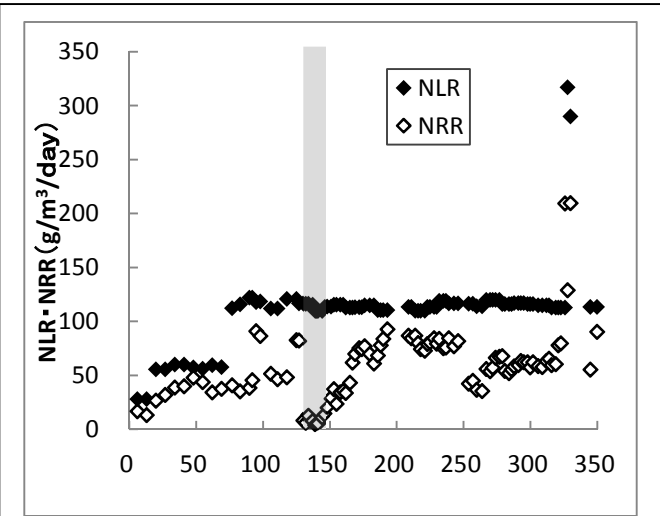


図 3 窒素負荷速度 (NLR) と窒素処理速度 (NRR) の経日変化

図中の網掛けはエアレーション時を示す

後から急激に低下し、処理開始後 130 日目には 5.0 g/m³/day となり、エアレーション停止後 1 週間後から徐々に上昇し、処理開始後 193 日目には 92.7 g/m³/day となった。NLR を 317.0 g/m³/day あるいは 290.0 g/m³/day と高めた処理開始後 328 日目あるいは 330 日では、NRR はそれぞれ 129.0 g/m³/day あるいは 209.0 g/m³/day と高まった。このリアクターにおける NRR の全期間の平均は 117.5 g/m³/day となった。

(3) 集積した汚泥の付着量とアナモックス・脱窒活性

泉大津処分場に設置したリアクターの 1 ヶ月後に付着していた汚泥では、アナモックス速度は脱窒速度より低く見積もられた (表 1)。一方で、12 ヶ月後に付着していた汚泥では、アナモックス速度は脱窒速度より低く見積もられたが、アナモックスの占める割合は高まった。このことから、時間の経過に伴い汚泥付着が進むにつれて、付着汚泥中のアナモックス活性の割合が高まることが推察された。

和歌山県工業研究センターあるいは大阪府立環境農林水産総合研究所に設置したリアクターの汚泥では、アナモックス速度は脱窒速度より高く見積もられた (表 1)。

本研究の結果から、実験室でパイル担体リアクターを用いて有機炭素を含まない合成浸出水で処理することで、アナモックス活性が高まることが示唆された。

表 1 汚泥のアナモックスおよび脱窒活性			
試料	活性(μg/gVSS/hr)		
	アナモックス		脱窒
泉大津担体上			
	1 ヶ月	47	226
	12 ヶ月	58	133
室内試験			
	和歌山	319	51
	大阪	173	49

跡地利用時の強度および重金属等の安全性の観点からみた 建設発生土の適切な港湾埋立管理方法に関する研究

○乾 徹（京都大学）

1. はじめに

我が国の大都市部においては、従前より港湾・海面埋立地の高度跡地利用に注力となってきた。これは、埋立地の多くが大都市圏に近い港湾内の重要な地点に立地していることを背景としており、跡地を土地資源として交通用地や工業用地、緑地や公園等として有効活用、売却していくことが資源循環、および埋立事業の健全な経営の観点からも望ましい。一方、今後国内で計画・実施される土木事業を展望すると、東京外かく環状道路の各事業区間、中部横断道、リニア中央新幹線といった大規模のトンネル掘削工事が控えており、各事業から数百～数千万 m^3 規模の大量の掘削土砂・岩石が発生する見込みである。これらの大規模掘削を円滑に実施するためには、大量の掘削土砂の有効利用先を確保した上で、短期間に搬出し、利用先に円滑に輸送することが重要となる。しかし、これらの工事区間においては地質由来のヒ素等が含有されている地層が広く分布するため、このような地層を対象に工事を行う場合には、環境安全性の基準を満たすか否かを判定する必要がある。近年、これらの自然由来の重金属等を含む地盤材料の品質やトレーサビリティを担保した上で積極的に港湾埋立等に有効利用する取り組みが開始されている。例えば、東京外かく環状道路千葉県区間においては、海洋汚染防止法の基準を満たす土砂約 140 万 m^3 を一定の品質を満たすことを確認した上で港湾埋立材料として利用している。このような現状を受けて、平成 28 年 12 月に示された「今後の土壤汚染対策の在り方について（第一次答申案）」においては、自然由来特例区域及び埋立地特例区域から発生する基準不適合土壌は、適正な管理の下での資源の有効利用を図ることが示されている。

以上の状況を勘案すると、建設工事で発生する自然由来の重金属等を含む土砂等の港湾・海面埋立への受入が今後も増加すると予測される。その一方で、跡地利用時に基準を超過する溶出が発生する場合には適切な対応が求められるため、長期的な有害物質の動態に基づいた埋立管理が重要となる。本研究では、単一埋立条件下における自然由来のヒ素等の移動性を明らかにすることを目的として、埋立層表層付近における降雨浸透による溶出挙動、および埋立層内水位より深い領域における海水環境中での溶出挙動を評価する観点から、通水溶媒を純水および海水とした上向流カラム溶出試験、および現場での降雨浸透を模擬して大型カラム浸透溶出試験を自然由来のヒ素を含有する海成堆積物（砂質土）を対象に実施した。

2. 実験方法

2.1 対象とした海成堆積物試料

ある沿岸域で深度約 10 m の地点から採取したヒ素を含有する海成堆積物を試料とした。試料の物理化学特性を表 1、外観を図 1 に示す。土質区分は砂 [S] である。なお、表 1 中に示したヒ素の全含有量は JIS K0470「土砂中の全ヒ素および全鉛の定量－エネルギー分散方式蛍光 X 線分析法」、ヒ素の溶出濃度は平成 3 年 8 月 23 日環境庁告示第 46 号の付表に記載の試

乾 徹 京都大学大学院地球環境学堂

〒606-8501 京都市左京区吉田本町 TEL: 075-753-5752

E-mail: inui.toru.3v@kyoto-u.ac.jp

キーワード：海面埋立、建設発生土、自然由来ヒ素、溶出

験方法にそれぞれ基づいて評価した。

2.2 実験方法

2.1 に示した試料を上向流カラム通水試験、および大型カラム浸透試験に供試した。

上向流カラム通水試験は ISO/TS21268-3 に準じて実施した。カラムは内径 50 mm、高さ 300 mm のアクリル製のものであり、これに自然含水比状態で試料を充填した。カラムへの充填は試料を 15 層に分け、各層につき 125 g のランマーを落下高さ 20 cm から 3 回ずつ突き固めることにより行い、乾燥密度は 1.32 Mg/m^3 となった。次に、供試体を飽和させるため送液ポンプを用いて溶媒をカラムの下端から通水させ、溶媒がカラム上端まで達した後に一度ポンプを停止し供試体を 2 日間静置した。その後、通水速度を 12 mL/hour とした上向流で通水を開始し採水タンクにて浸出液の採水を所定の分画毎に行い、各種化学分析に供した。通水溶媒には純水、および人工海水（八洲薬品株式会社製金属腐食試験用アクアマリン）を使用した。

大型カラム浸透試験には直径 150 mm、高さ 700 mm のアクリル製のカラムを用いた。試料は湿潤状態で粒度調整をしない状態で使用し、締固め度が 85%（乾燥密度 1.49 Mg/m^3 ）となるようにカラムに充填した。試験装置と実施状況を図 2 に示す。13 本のニードルを設置した降雨浸透装置を介して 20 cm の水頭差で一日あたり液固比 $L/S = 0.05$ に相当する 919 mL（降雨強度ベースで 52 mm/day）の純水を浸透させた。供試体には 10 cm 深さ、30 cm 深さ、50 cm 深さに図 2 に示すようなポラスカップを先端に取り付けた採水管を貫入させ、減圧ポンプを用いて採水を行った。また、カラム底部からの排水も 2 日毎（ $L/S = 0.1$ ）採水を行った。なお、試験中の平均的な浸透水の保持時間は、4.5 日程度であった。

上記の試験で採水した溶液は pH（水素イオン濃度指数）、酸化還元電位、電気伝導率（EC）を測定した後に、 $0.45 \mu\text{m}$ 孔径メンブランフィルタで濾過し、溶液中のヒ素、アルミニ

表 1 海成堆積物の物理化学特性

粒子密度 $\rho_s (\text{g/cm}^3)$	2.640
最大乾燥密度 $\rho_{dmax} (\text{g/cm}^3)$	1.75
最適含水比 $w_{opt} (\%)$	17.2
pH	8.71
電気伝導率 (mS/m)	42.2
土質区分	
粒度分布	
砂 分	96.0%
シルト分	4.0%
主要化学成分	
SiO ₂ (wt%)	57.3
Al ₂ O ₃ (wt%)	24.4
Fe ₂ O ₃ (wt%)	9.8
K ₂ O (wt%)	4.4
CaO (wt%)	1.9
ヒ素全含有量 (mg/kg)	50
ヒ素溶出濃度 (mg/L)	0.003



図 1 使用した海成堆積物試料

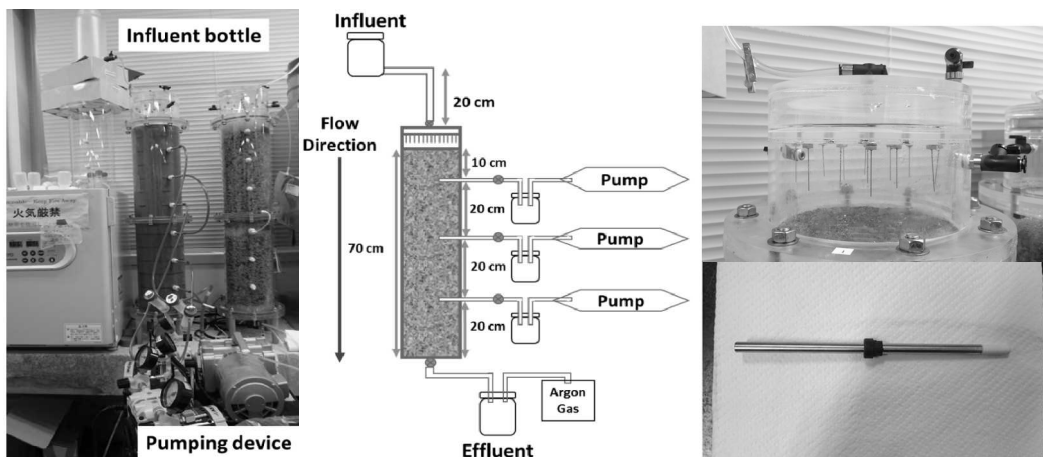


図 2 大型カラム浸透試験装置（左：試験装置図、右上：降雨浸透装置、右下：採水装置）

ウム、カルシウム、カリウム、鉄、ナトリウム、マグネシウム、硫酸イオン、および塩化物イオンの濃度を原子吸光分光光度分析法、ICP 発光光度分析法、イオンクロマトグラフ法を用いて測定した。

3. 実験結果とその考察

図 3 に大型カラム浸透試験と上向流カラム通水試験における液固比で表記した累積浸透量とヒ素溶出濃度の関係を示す。大型カラム浸透試験の結果については、各深度から採取した検液と底部からの排出水についての分析測定結果をそれぞれ示す。一方、上向流カラム通水試験の結果は、純水と人工海水を溶媒としたときの結果を大型カラム浸透試験の底部からの排出水を対象とした分析測定結果と比較して示している。

大型カラム浸透試験におけるヒ素の溶出挙動の特徴として、図 4 に示す EC の測定結果が示す他の陽イオン、陰イオンにみられるような初期の高い溶出がみられずに、溶出濃度が徐々に上昇傾向にあること、および深さ方向に比例的に溶出濃度が増加していないことが挙げられる。このことは明らかに表面洗浄に依らない溶出傾向であるといえ、Eh の測定結果から確認できる実験の進行に伴う還元性への移行傾向が影響した可能性が指摘できる。また、L/S = 2.0 以降に比較的深さが深い領域で溶出濃度が増加する傾向はアルミニウムイオンや鉄イオンの溶出挙動と緩やかな相関が指摘できる。累積流量が大きい上向流カラム通水試験においてはこの傾向が顕著である。図 5 に上向流カラム通水試験におけるアルミニウム濃度とヒ素濃度の比較を示すが、両者には良い相関が確認でき、水酸化アルミニウムの溶解がヒ素の溶出に影響を及ぼした可能性が指摘される。また、深さ方向に溶出量が増加しない要因としては、他のヒ素イオンと共沈するイオンが深さ方向に濃度が増加することによって再吸着等が発生した可能性が指摘される。

図 6 に大型カラム浸透試験と上向流カラム通水試験で計測されたヒ素溶出濃度と通水量から算出した単位質量試料からの累積ヒ素溶出量と液固比に換算した累積浸透量の関係を各試験で比較した結果を示す。純水と海水を溶媒とした上向流カラム通水試験結果を比較すると、海水を溶媒とした場合に 3 倍程度高い濃度での溶出が L/S = 10 まで継続した後、濃度が低下する傾向が確認された。現時点では明確な要因は同定できていないが、純水を溶媒とした場合と比較して Eh が低く、鉄の溶出濃度が海水中濃度より大幅に高

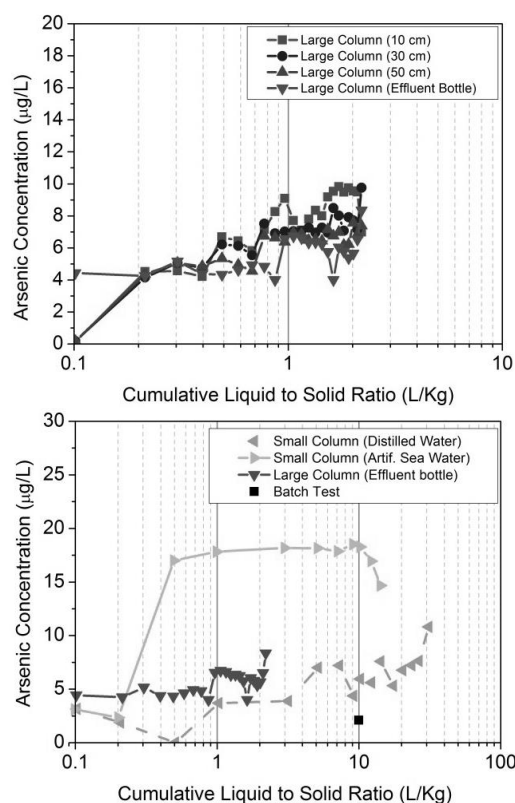


図 3 大型カラム浸透試験（上）と上向流カラム通水試験（下）におけるヒ素溶出濃度—累積浸透量の関係

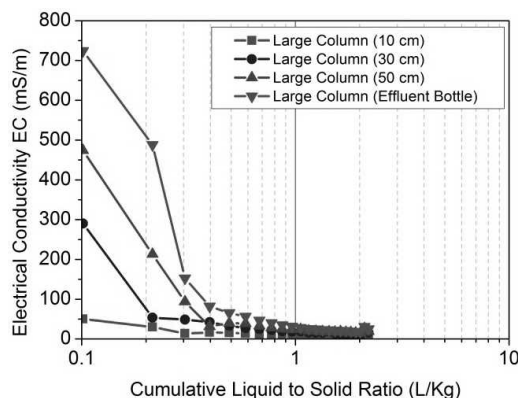


図 4 大型カラム浸透試験における EC—累積浸透量の関係

くなっていることから、鉄イオンの還元性溶解がヒ素溶出を促進した可能性が指摘できる。しかしながら、鉄イオン、ヒ素ともに溶出濃度自体は低下傾向にあることから長期的な溶出の可能性は比較的小さいと考えられる。一方、上向流カラム通水試験と大型カラム浸透試験結果を比較すると、後者は累積流量が $L/S = 2$ をわずかに超えた時点であるが、上向流カラム通水試験と概ね整合する結果となっている。このことは、現場に比較的近い条件でのヒ素の溶出挙動を上向流カラム通水試験は概ね適切に評価しうることを示唆している。これは、大型カラム浸透試験においては深さ方向への浸透に伴って比例的に溶出濃度が増加しないために、小規模のカラム通水試験においても同等の結果が得られたと考えられる。また、浸透流量が増加するとアルミニウムの溶解によってヒ素溶出の傾向がみられたことから、大型カラム浸透試験においても同様の傾向がみられるかを継続して観測する必要がある。

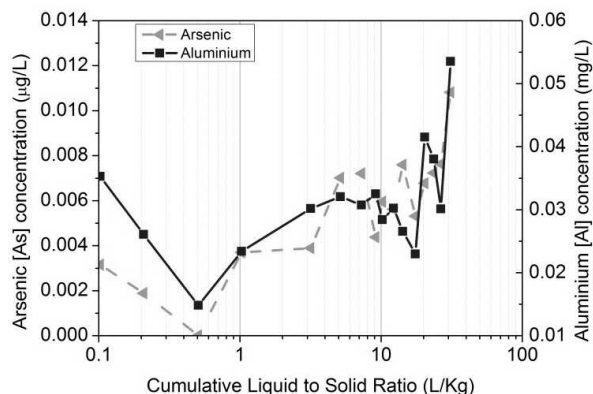


図5 上向流カラム通水試験におけるヒ素溶出濃度とアルミニウム溶出濃度の比較

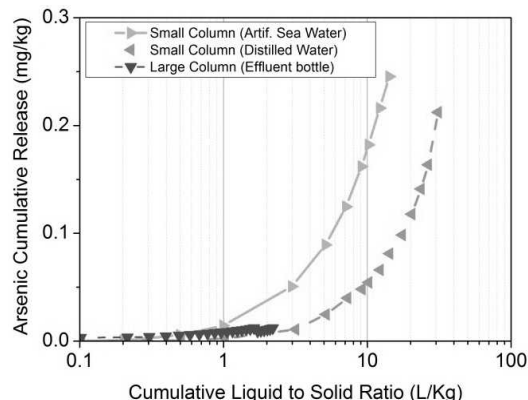


図6 累積ヒ素溶出量—累積浸透量の関係の比較

4. おわりに

本研究で得られた主な結果とその実務的な観点からの解釈を以下に要約する。

- ・ 砂質系の海成堆積物を対象とした上向流カラム通水試験において、海水を通水させた場合には純水と比較して還元的な環境となり、濃度自体は低いものの初期の溶出濃度は3倍程度高い値になった。鉄イオンの溶出挙動の相違が挙げられ、海水においては鉄イオンがヒ素の溶出に関与した可能性が指摘される。その一方、純水中でみられた溶出濃度の増加傾向は確認されておらず溶出濃度が低下傾向にあることから、長期的に大きな溶出リスクが発生することは現在の試験結果からは考えにくい。
- ・ 新たに開発・製作した大型カラム浸透試験装置を用いて、重力による不飽和浸透条件下におけるヒ素、各種イオンの溶出挙動を上向流カラム通水試験の結果と比較・検証した。ヒ素は、溶出濃度に明確な深度方向の依存性が確認されず、上向流カラム通水試験とカラム浸透試験における溶出量はほぼ整合する結果が得られた。上向流カラム通水試験ではアルミニウムイオンの溶解とヒ素の溶出が連動する傾向が確認され、水酸化アルミニウムの溶解がヒ素の溶出に関与していることが示唆された。
- ・ ヒ素の溶出挙動の観点からの適切な埋立方式を検討すると、酸化的な環境が維持される場合には降雨浸透に伴うヒ素の溶出が抑制される傾向にあることから、比較的浅層で降雨浸透を覆土等で抑制した形態での埋立が望ましいと判断される。