

「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

令和元年7月

大阪湾広域臨海環境整備センター

目次

	ページ
1. 調整池設置型硝化/アナモックスシステムによる海面埋立管理型処分場浸出水の窒素低減技術の開発……………	1
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自然環境グループ 主任研究員 相子 伸之	
2. 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(その3)……………	5
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	
3. 焼却残渣資源化のための焼却主灰と飛灰の区画埋立管理方法の提案(その2)……………	9
北海道大学大学院工学研究院循環共生システム研究室 助教 佐藤 昌宏	
4. 陸上残土に含まれる重金属類の長期溶出性に関する科学的知見の提供:残土に含まれる二酸化チタンの重要性評価……………	13
山口大学大学院創成科学研究科 准教授 鈴木 祐麻	
5. 廃棄物埋立処分場の排水処理プロセスにおけるMicroplasticsの低減効果と周辺環境への影響調査……………	17
京都大学大学院地球環境学堂 准教授 田中 周平	
6. 浸出水中窒素除去への嫌気性アンモニア酸化(ANAMMOX)反応の適用と温室効果ガスの排出抑制(その2)……………	21
京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻 准教授 西村 文武	
7. 高反応性消石灰に起因する焼却飛灰からの有機物汚濁負荷に関する研究(その2)……………	25
大阪市立大学大学院工学研究科 准教授 水谷 聡	

調整池設置型硝化/アナモックスシステムによる 海面埋立管理型処分場浸出水の窒素低減技術の開発

○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・赤木 知裕（和歌山県工業技術センター）

諏訪 裕一・川面 佑登（中央大学理工学部生命科学科）

平 大輔（崇城大学生物生命学部）

1. 調査研究目的

海面埋立管理型処分場の浸出水には数十から数百 mg/L の高濃度で含まれており埋立が終了した後も水質を管理しなければならない。浸出水に含まれる窒素の大部分はアンモニア態窒素 ($\text{NH}_4\text{-N}$) である。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。一方で、著者らのこれまでの研究では、泉大津沖処分場の調整池では滞留期間中に窒素濃度を低下していることが明らかになった。また、この窒素濃度の低下には、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。さらに、窒素処理施設へ送る浸出水量を調整する調整池の池水からアンモニア酸化菌とアナモックス菌を集積し、これらの細菌を含む汚泥を用いて同一の担体上でアンモニア酸化（好気条件）からアナモックス（嫌気条件）までを反応させ、窒素除去がおこなえることを明らかにした。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、海面埋立処分場に建設される管理型処分場において、土着の細菌を利用して浸出水の窒素濃度を低減する、安価で実用的な装置を開発する。ここで提案する浄化システムは、調整池設置型で、パイル担体とエアレーターを調整池に浮かべる構成のため大規模な施設整備を必要としない。このシステムでは、パイル担体の外部の好気層にはアンモニア酸化菌、内部の嫌気層にはアナモックス菌を含む土着菌の汚泥が集積され、好気性/嫌気性のどちらの細菌も利用して窒素を効率的に処理できる。このシステム開発の実用性検証のため、調整池に数地点パイル担体ユニットを設置し、汚泥を定着させその活性を測定する。一方で、調整池から採取した汚泥を実験室で馴養し、汚泥中に共生する細菌叢を明らかにするとともに汚泥の窒素除去能力および活性に関するデータをもとにして、処分場の規模や浸出水量に合わせて、設置する装置の規模や量、設置コストなどの試算を行う。

【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：〒572-0088 大阪府寝屋川市木屋元町 10-4 TEL：072-833-2770 FAX：072-831-0229
E-mail：aiko@mbox.kannousuiken-osaka.or.jp
キーワード：浸出水、調整池設置型浄化システム、アナモックス、脱窒 アンモニア酸化、

2. 調査研究方法

(1) 調整池設置型パイル担体による污泥の集積

泉大津処分場の浸出水流入付近に設置されている散気装置に、塩ビパイプで作成した格子にパイル担体を取り付けたパイル担体ユニットを取り付けた。パイル担体は、污泥減容化に用いられる標準担体に加え、アナモックス用に開発された高密度の担体、あるいはハニカム構造の担体の合計3種類を一つのユニットに設置し、水深1、2、3、4、および5mの箇所に設置した。このユニットは平成29年9月22日~12月1日、および平成30年7月30日~平成31年1月8日まで設置した。設置最終日にはユニットを回収し、污泥を採取

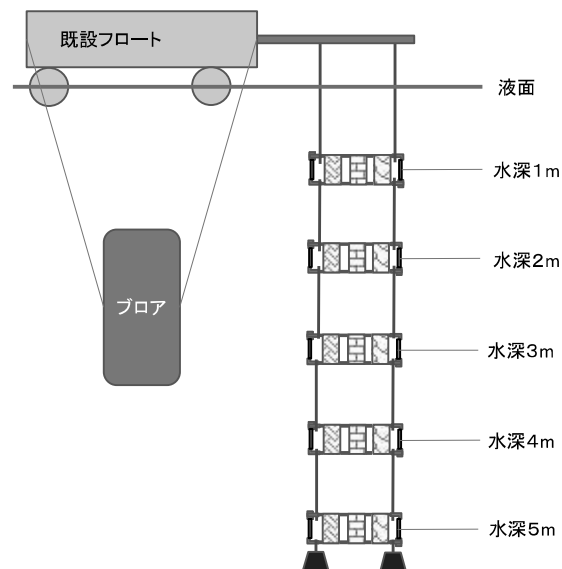


図1 担体の設置方法

した。污泥は、乾燥重量、強熱減量を測定するとともに次世代シーケンサーを用いた網羅的な菌叢解析、あるいは後述する活性測定に供した。

(2) 塩水系合成浸出水による馴養

内寸が、幅14cm、奥行き10.5cm、深さ50cmの透明塩化ビニール製塩ビ角型容器に、容量が5.4Lとなるように底面から37cmの流出口をつくり、この流出口に塩化ビニール管を付属した。

この容器には、流入側と流出側の両方に幅3cmとなるように、厚さ0.5cmの仕切り板を設置した。この仕切り板の下方を7.5cm角で切り抜き、上方は水面より4.5cm低くした。この2枚の仕切り板のうち、流入側には内側のみに、流出側には内側と外側に、合計3枚の調整池から回収したパイル担体を設置した。このパイル担体は、平成30年7月30日から平成30年10月19日まで設置し、試料として污泥を採取した後の担体を使用した。

このリアクターに、塩水系合成浸出水を2mL/分の速さ、すなわち、HRT=48hで連続的に流入した。リアクターには攪拌機（IKA社製RW20 digital）を設置し、シャフトは2枚の仕切り板の間に配置し、攪拌の上行流で水を循環した。シャフトには直径4cmの羽を取り付け800rpmで攪拌した。水温は、ヒーターにより25℃に調整した。

(3) ユニットに付着した污泥とそれを馴養した污泥の付着量とアナモックス・脱窒活性

泉大津処分場から採取した污泥あるいはそれを馴養した污泥について¹⁵Nトレーサーを添加した

嫌気回分培養試験を行った。すなわち、嫌気箱内で 10 mL 容バイアルに、Ar ガスをパージした汚泥スラリーを 8mL 入れ、ブチルゴム栓をした。その後、バイアル内を置換装置で He ガスに置換した。9 本のバイアルのうち、培養系 1、2 には ^{15}N 標識した $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ と標識のない NaNO_2 を、培養系 3、4 には ^{15}N 標識のない NH_4Cl と標識した $^{15}\text{NaNO}_2$ を、培養系 5、6 には ^{15}N 標識した $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ と標識のない NaNO_3 、培養系 7、8 には ^{15}N 標識のない NH_4Cl と標識した $^{15}\text{NaNO}_3$ 、培養系 9 には $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ のみを、それぞれ終濃度が $500\ \mu\text{M}$ となるように添加した。それぞれの培養系におけるヘッドスペースの $^{29}\text{N}_2$ および $^{30}\text{N}_2$ を GCMS で測定した。

3. 結果および考察

(1) 調整池設置型パイル担体によるに汚泥の集積

採取した付着汚泥の乾燥重量と強熱減量を表 2-4-2 に示す。付着汚泥の乾燥重量は、同じ深さであれば蜂の巣構造 (1) で少なく、通常 (2) あるいは高密度 (3) のパイル担体で同程度に多い傾向があった。また、設置の深度が増すほど付着量は減る傾向にあった。強熱減量は、どの地点でも同程度であり 20%~30% 程度であった。

パイル担体への付着汚泥のいずれの試料でも Rhodobacteraceae, Burkholderiaceae, Rhodocyclaceae 科など脱窒菌群を多く含む従属栄養性の菌が 3.7~10.5% の高密度で検出された。また、水深 1m の汚泥からは Cyanobacteria 門の割合が約 3% であり、他の深度に比べて優先度合が高く、これが光合成能を有していると思われた。一方で、アナモックス菌では割合は 0.02% 以下と非常に低いものの 15 試料すべて検出され、その種は *Brocadiales_unclassified* であり *Candidatus Scalindua* と近縁であった (図表には示していない)。また、アンモニア酸化を担う細菌としては、Nitrosomonadaceae 科が 0.2% 程度検出された。

(2) ユニットに付着した汚泥とそれを馴養した汚泥の付着量とアナモックス・脱窒活性

調整池から採取した汚泥について ^{15}N トレーサーを添加した嫌気回分培養試験を実施した結果、 $\text{NH}_4+^{15}\text{NO}_2$ を添加した培養区で直線的に増加したが、 $^{15}\text{NH}_4+\text{NO}_2$ を添加した培養区では、それぞれの培養区とも $^{29}\text{N}_2$ の増加は確認できず、これらの汚泥ではアナモックス活性は認められなかった。

表 1 3 種類の担体に付着した汚泥の乾重量と強熱減量 (g/m^2)

深度(m)	ハニカム構造		標準		高密度	
	1		2		3	
	乾重量	強熱減量	乾重量	強熱減量	乾重量	強熱減量
1	1,120	300	1,540	370	1,240	300
2	580	130	1,410	270	1,170	240
3	370	80	1,160	220	1,120	230
4	370	90	970	230	910	190
5	400	100	940	230	750	160

一方で、68 日間巡馴養した試料を嫌気培養したときの、 $^{15}\text{NH}_4+\text{NO}_2$ あるいは $\text{NH}_4+^{15}\text{NO}_2$ を添加した培養区で直線的に増加し、馴養汚泥のアナモックス活性が確認された（図2）。さらに、興味深いことに $^{15}\text{NH}_4+\text{NO}_3$ あるいは $\text{NH}_4+^{15}\text{NO}_3$ を添加した培養区でも $^{29}\text{N}_2$ の顕著な発生がみられ、アナモックス活性が確認された。

これらからそれぞれの生成速度と比活性を求め、以下の表 2-3-3 に示した。 NO_3 依存性のアナモックス活性が検出され、 NO_2 依存のアナモックス活性に比べ 14.5～14.7%と顕著であった。 $^{29}\text{N}_2$ の生成速度が最も高かったものは $^{15}\text{NH}_4+\text{NO}_2$ を添加した培養区であり、最も生成速度が低かったものは $\text{NH}_4+^{15}\text{NO}_3$ を添加した培養区であった。これらのことから、パイル担体ユニットで集積された汚泥では、アナモックス菌と脱窒菌のどちらも常在しているものが脱窒が優占しており、DO や窒素などが適した条件になると、短期間でアナモックス活性が高まることが示唆された。

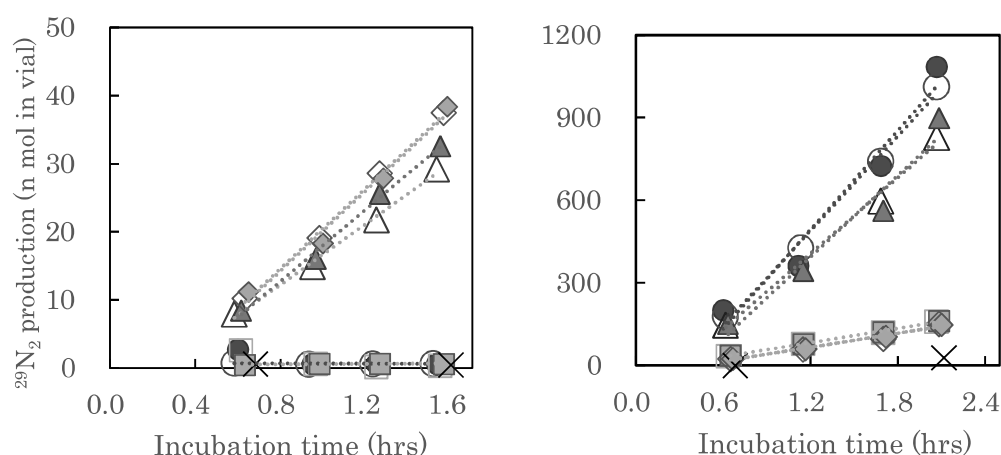


図2 ユニット付着汚泥（左）と馴養汚泥（右）の培養時間当たりの $^{29}\text{N}_2$ の生成量

図中のシンボルは、それぞれ○,●： $^{15}\text{NH}_4+\text{NO}_2$ 、△,▲： $\text{NH}_4+^{15}\text{NO}_2$ 、□,■： $^{15}\text{NH}_4+\text{NO}_3$ 、◇,◆： $\text{NH}_4+^{15}\text{NO}_3$ 、×： $^{15}\text{NH}_4$ （ネガティブコントロール区）を示す。

表 2 馴養 68 日後の試料にそれぞれの基質を添加したときの $^{29}\text{N}_2$, $^{30}\text{N}_2$ の生成速度と比活性

添加した基質	アナモクス ($^{29}\text{N}_2$ 生成)			脱窒 ($^{30}\text{N}_2$ 生成)		
	生成速度(n mol/in vial)	R ²	relative activity (%)	生成速度(n mol/in vial)	R ²	relative activity (%)
$^{15}\text{NH}_4+\text{NO}_2$	586.29	0.976	100.0	-	-	-
$\text{NH}_4+^{15}\text{NO}_2$	477.18	0.976	81.4	40.87	0.979	100
$^{15}\text{NH}_4+\text{NO}_3$	86.17	0.995	14.7	-	-	-
$\text{NH}_4+^{15}\text{NO}_3$	85.15	0.991	14.5	-	-	-

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(その3)

○日下部武敏、京都大学大学院工学研究科
高岡昌輝、京都大学大学院工学研究科

1. 調査研究の背景と目的

本調査研究で注目した浸出水中に共存する溶存有機物(dissolved organic matter, DOM)は、微量有機汚染物質および重金属類と相互作用(吸着や錯形成)することにより、可溶化を促進して水中移行性を高める役割を果たす一方、気相への移行や生物利用性を低減する効果もあると考えられる。さらに、化学物質の酸化・還元、分解等のプロセスに関与する微生物活性には、有機基質としての DOM の存在が欠かせない。しかしながら、浸出水中 DOM についての理解が深まっている状況にはない。

平成 30 年度の調査研究目的は、過年度と同じ最終埋立処分地を研究フィールドとして、有害化学物質の動態やリスクに影響を及ぼす因子の一つとして埋立処分地浸出水中の DOM に着目し、高分解能質量分析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とともに、DOM と水銀(Hg^{2+})との錯体(DOM-Hg)の条件付き安定度定数(K)を評価することである。本研究では、固相抽出した有機物(SPE-DOM)の網羅的な組成解析にオービトラップ型質量分析計を使用した。さらに、SPE-DOM に対して有機元素組析(C, H, N, S)を行うこととした。また、DOM-Hg 錯体の条件付き安定度定数(K)については、埋立処分地内の複数の観測井から孔内水を採取し、それぞれの DOM に対して蛍光消光法による定量的評価を行い、 Hg^{2+} イオンの存在形態を推定するとともに、平成 29 年度に評価した集水管末端で採取した浸出水中 DOM のそれと比較を行った。

2. 調査研究方法

本調査研究では、上記の目的を達成するため、実際の最終埋立処分地から浸出水中 DOM を固相抽出し、機器分析手法による浸出水中 DOM の網羅的な組成解析および微量有機元素分析(C, H, N, S)、並びに蛍光消光法による DOM-Hg 錯体の条件付き安定度定数(K)の評価を実施した。採水調査は、主な埋立組成が焼却残灰と持込ごみである最終埋立処分地(1 か所)にて、2018 年 10 月 3 日～4 日および 12 月 25 日～26 日に実施した。10 月度調査はオービトラップ型質量分析計による網羅的な組成解析および微量有機元素分析を、12 月度調査ではオービトラップ型質量分析計による網羅的な組成解析および微量有機元素分析、並びに蛍光消光法による条件付き安定度定数(K)の評価を実施した。以下に、本調査研究で適用した実験方法および材料について概略を記す。

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、組成解析、溶存態有機硫黄(DOS)、条件付き安定度定数

2.1 採水方法と水質分析

平成 30 年度は、最終埋立処分地内の埋立年度の異なる 5 つの地区(I、II、III、IV、V)の観測井から孔内水を採取した。地区 I については、2 か所の異なる観測井から孔内水を採取した(I-1 および I-2)。採取した浸出水をポリ瓶(HDPE 製)に入れて氷冷しながら研究室に持ち帰った。持ち帰った浸出水は、あらかじめ 450°C で 4 時間熱処理したガラス繊維ろ紙 GF/B(孔径 1.0 μm)で吸引ろ過した。本調査研究では、この吸引ろ過操作で得たろ液中の有機物を溶存有機物(DOM)と定義する。

2.2 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の pH を 2.0 に調整した後、コンディショニングした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、メタノールで溶出させ、DOM を抽出した。

2.3 ESI-Orbitrap MS 法による浸出水中 DOM の組成解析

本研究では、浸出水中 DOM の組成を網羅的に検出して解析するために、質量分析を行った。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(ESI)を採用した。使用した質量分析装置は、EXACTIVE Plus(Thermo Fisher Scientific)であった。分析は direct infusion で行い、negative モードで精密質量情報を取得した。取得した MS スペクトルから $S/N > 3$ の条件でピークピックし、シグナルの精密質量から Molecular Formula Calculator を用いて組成式(C、H、O、N、S)を推定し、1 つに定まったもののみを採用した。

2.4 蛍光消光法による DOM-Hg 錯体の条件付き安定度定数(K)の評価

本調査研究では、蛍光消光法により DOM-Hg 錯体の条件付き安定度定数(K)を評価した。本法の原理は、DOM の蛍光団が Hg^{2+} と相互作用することで、DOM の蛍光が消光する現象を利用したものであり、modified Stern-Volmer プロットから条件付き安定度定数(conditional stability constant, K)を求めることができるというものである(Ryan & Weber, 1982 他)。用いた DOM 水溶液は、12 月度調査で SPE によって濃縮精製した DOM メタノール抽出液を角型透明ボトルに入れ、ドラフト内でメタノールを揮発除去させた後、超純水を注入して溶解させることで調製した。遠心チューブにこの DOM 水溶液 10 mL を入れ、pH およびイオン強度(I)がそれぞれ 6.1 ± 0.1 および 0.10 M (KNO_3)となるように調整した後、所定の濃度(0~30 μM)となるように水銀溶液を添加した。25°C で 12 時間以上回転攪拌した後、蛍光分析に供した。過年度と同様に、最も大きく消光した蛍光ピーク($\text{Ex/Em} = 330 \text{ nm}/425 \text{ nm}$)のみを解析対象とした。この蛍光ピークはフミン酸様物質に帰属されるものであった(Chen *et al.*, 2003)。

2.5 浸出水 DOM の微量有機元素分析方法

供試サンプルは、遠心濃縮によってメタノール抽出液からメタノールを除去した残渣であった。CHN 分析には CHN コーダー MT-5(ヤナコ)を、S 分析には燃焼イオンクロマトグラフ YHS-11(ヤナコ)を使用した。本調査研究では、C、H、N、S 以外を酸素含有率(O%)として算出した。

3. 調査研究結果と考察

埋立年度の異なる 5 つの地区から採取した 6 つの浸出水から抽出した 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し、組成式を推定した結果、地区 II(2018 年 10 月)を除いて、概ね検出ピーク数、組成式推定ピーク数に大きな違いは見られなかった。次に、組成推定された成分の内

訳(CHO、CHON、CHOS、CHONS)を図1に示す。図1より、地区IIIで窒素を含む成分(CHON)が多い、地区Vで硫黄を含む成分(CHOS)が多い等の地区ごとの特徴が明らかとなった。比較のため、検出ピークのマスリストからヒートマップを作成した(図2)。これらの結果より、調査日間の違いは小さく、浸出水DOMを構成している成分は地区ごとに異なることが明らかとなった。今回調査した地区のごみ組成は、いずれも持込ごみと焼却残灰であり、埋立年度は地区Iが最も古く、地区Vが最も新しい。地区Iと地区Vの組成が比較的類似しており、地区Iと地区IIIが類似していないという結果になっていることから、埋立時期や経過年数と浸出水DOMの有機物組成には関係がなく、他の要因(例えば、覆土、湛水状況、水みち、等)による影響があるものと推察された。

次に、DOMと Hg^{2+} は1:1錯体を形成すると仮定し、modified Stern-Volmerプロットの回帰直線から傾きと y 切片を求め、条件付き安定度定数(K)を解析した。その結果、 $\log K$ は2.52~4.95の範囲であった。なお、平成29年度に集水管末端で採取したDOMの水銀(Hg^{2+})に対する条件付き安定度定数($\log K$)は、4.86であった。これらの結果より、平成29年度に集水管末端で採取したDOMの条件

付き安定度定数と比べると、埋立年度の異なる地区から採取したDOMのそれは概ね同じレベルかやや低い値であることが明らかとなった。さらに、蛍光消光法で求めた条件付き安定度定数($\log K$)とDOMのS組成(S/C)の関係(図3)より、水銀との相互作用($\log K$)とS組成の間に正の相関が認められ、最終埋立処分地内の水銀の挙動に溶存有機硫黄(DOS)が影響を及ぼしていることを支持する結果となった。しかしながら、本調査研究で求めた条件付き安定度定数($\log K$)、埋立処分地の水質データ(pH、

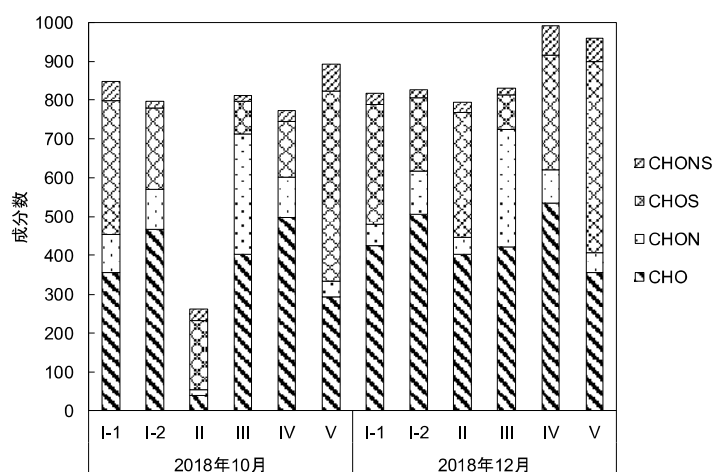


図1 本調査研究で推定された成分の内訳

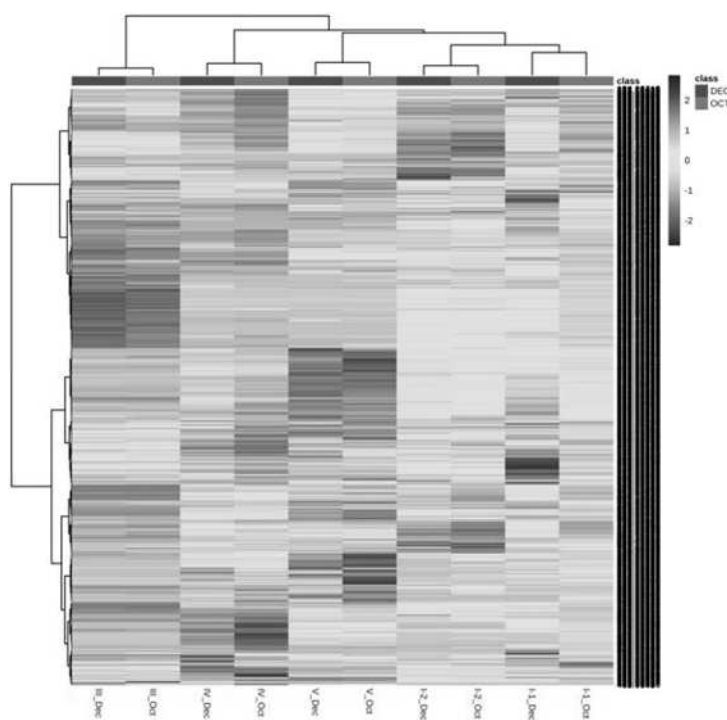


図2 検出された成分のマスリストのヒートマップ
(ただし、地区IIのデータを除いた。)

OH⁻、NH₃、PO₄³⁻、Cl⁻、DOC)等を用いて簡易平衡計算を行い、Hg²⁺イオンの存在形態を推定したところ、pHによらず、主な存在形態はクロロ錯体およびアンミン錯体であると推定された。このことは、浸出水中の塩化物イオン濃度やアンモニア濃度が高いことに起因していると考えられた。したがって、蛍光消光法により評価した条件付き安定度定数に基づく解析では、DOMと錯体を形成している水銀(DOM-Hg)の存在割合は非常に低く、浸出水中DOMがHg²⁺に及ぼす影響はほぼ無視できることが明らかとなった。

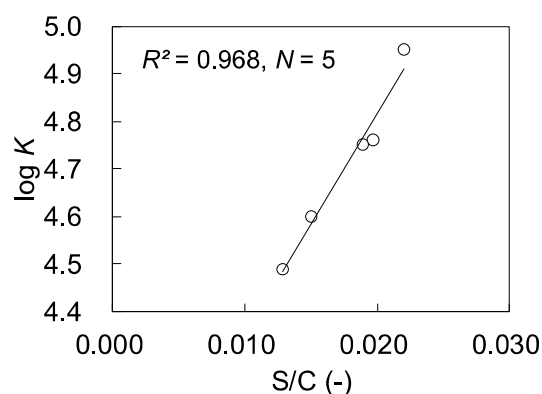


図 3 log K と S 組成との関係

4. 結論

オービトラップ型質量分析計を用いて浸出水中 DOM の網羅的な組成解析を行った。その結果、埋立年度の異なる 5 つの地区ごとに特徴的な組成(地区 III では窒素を含む成分(CHON)が多く、地区 V で硫黄を含む成分(CHOS)が多い、等)を有していることが明らかとなった。最終処分地内の水銀挙動を理解するため、埋立年度の異なる 5 つの地区から採取した孔内水から抽出した DOM と水銀(Hg²⁺)の錯体(DOM-Hg)の条件付き安定度定数(K)を蛍光消光法により測定した。平成 29 年度に集水管末端で採取した DOM の結果と比べると、埋立年度の異なる地区から採取した DOM のそれは概ね同じレベルかやや低い値であることが明らかとなった。本調査研究で求めた条件付き安定度定数(log K)を用いてHg²⁺イオンの存在形態を推定したところ、pHによらず、主な存在形態はクロロ錯体およびアンミン錯体であり、DOMと錯体を形成している水銀(DOM-Hg)の存在割合は非常に低く、浸出水中DOMの影響はほぼ無視できることが明らかとなった。水銀との相互作用(log K)は、DOMのS組成(S/C)と正の相関が認められ、最終埋立処分地内の水銀の挙動に溶存有機硫黄(DOS)が影響を及ぼしていることを支持する結果であった。

参考文献

- Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J. A. and Booksh, K. (2003). Fluorescence excitation– emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*, **37**(24), 5701-5710.
- Ryan, D. K. and Weber, J. H. (1982). Fluorescence quenching titration for determination of complexing capacities and stability constants of fulvic acid. *Analytical Chemistry*, **54**(6), 986-990.

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 30 年度「廃棄物の適正処理・水処理に係る調査研究費助成制度」(研究課題番号:301002)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。

焼却残渣資源化のための焼却主灰と飛灰の区画埋立管理方法の提案（その2）
—焼却主灰の塩化物溶出速度モデルと焼却飛灰の炭酸中和処理の検討—

○佐藤昌宏、三木茜、泉澤由弥、石井一英（北海道大学）

1. はじめに

都市ごみ焼却残渣は、埋立量削減及び資源の有効利用の観点からセメント原料としての資源化が期待される。しかし、含有される塩化物の除去の必要性や資源化コストが最終処分に比べ割高であるとの認識¹⁾により利用が進んでいない。そこで、最終処分場において焼却主灰を飛灰と分けて保管し、降雨や散水により主灰の塩化物を低減し、掘起しによりセメント原料に利用できれば、最終処分量の削減だけでなく、資源化における前処理施設の代替が期待できる。しかし、埋立深さ方向の効率的な塩化物除去には埋立深さや浸透量の管理が必要となり、それらの知見は乏しい。

焼却飛灰の埋立処分では、長期的な安全・安心のために、塩化物等の洗い出し及び前処理による重金属の不溶化が必要である。しかし、処理飛灰の埋立処分は、浸出水処理の維持管理の観点から課題を抱えている。散水量の少ないクローズドシステム処分場や浸出水を循環している処分場では塩類濃度が高くなるため、膜処理をせざるを得ない。また、排ガス処理で使用された消石灰を含む飛灰やセメント固化された飛灰からは高濃度のカルシウムが溶出し、集排水管や浸出水処理設備へのカルシウムスケールが懸念される。さらに、有機系キレート剤は浸出水中の窒素除去に影響を与えるという報告²⁾がある。従って、これらの課題解決のためには、重金属を不溶化するだけでなく、埋立物の汚濁物質低減が必要になると考えられる。

以上、焼却主灰の埋立時の効率的な塩化物除去および有機キレート剤に替わる焼却飛灰の前処理による埋立地への汚染物質の負荷低減を目指し、焼却主灰の塩化物溶出速度モデルの決定及び焼却飛灰の炭酸中和処理による重金属・塩類の溶出性の評価を目的とした。

2. 研究方法

2.1 焼却主灰の塩化物溶出速度モデルのパラメータの決定

焼却主灰の塩化物溶出速度が固相内濃度と固相周りの不動水相との間の濃度差に比例するととして、式(1)で与えた。また、固相内濃度は、固相中の空隙及び固相表面に極近傍に存在する水中の平均濃度であり、固相含有量に依存するとした（式(2)）。式(1)及び式(2)を用いて、不動水相中の平均塩化物イオン濃度の時間変化は式(3)で示すことができる。

$$q = -k(C_{av} - C_s) \quad \cdots(1) \quad C_s = S/f \quad \cdots(2) \quad V \frac{dC_{av}}{dt} = -ka_s(C_{av} - \frac{S}{f}) \quad \cdots(3)$$

ここで q : 固相から不動水相 (L1 相) への溶出フラックス(g-Cl/m²/s)、 k : 物質移動係数(m/s)、 C_{av} : L1 相の平均塩化物イオン濃度(g/m³)、 C_s : 固相内の平均塩化物イオン濃度 (g/m³)、 a_s : L1 相に接している固相の表面積(m²)、 S : 固相中塩化物含有量 (g/g-solid)、ただし易溶性塩化物のみを考慮、 f : 固相含有量を固相内濃度に換算するファクター (m³/g-solid) (単位換算係数と呼ぶ)、 V : 液相量 (m³)

【連絡先】 佐藤昌宏 〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 北海道大学大学院工学研究院

TEL : 011-706-7284、E-mail : satomasahiro@eng.hokudai.ac.jp

【キーワード】 焼却主灰、塩化物溶出挙動、焼却飛灰、炭酸中和、最終処分場

複数の粒度別の焼却主灰を試料として浸漬溶媒試験（浸漬時間 10～360 分、液固比 30、浸漬溶媒、蒸留水または NaCl 溶液）を実施した。浸漬液中の初期条件として、濃度差に依存せず、灰粒子表面から洗い出される表面洗浄濃度（ C_w ）の有無と浸漬溶媒に NaCl 溶液を用いた場合の Cl 濃度を考慮し、実測値に式(3)をフィッティングした（最小二乗法）。なお、比表面積は窒素ガスの BET 吸着法によって算出した、表 1 の値を用いた。

表 1 焼却主灰の粒度別比表面積

粒度 (mm)	<0.075	0.075-0.25	0.25-0.5	0.5-2.0	2.0-4.75
比表面積 (m^2/g)	2.15	1.33	1.51	1.38	0.700

焼却主灰に接触する Cl 濃度（ C_{sol} ）が溶出挙動に与える影響を見るために、浸漬溶媒の Cl 濃度を 0～16g/L に変化させて、上述と同じように 15 分浸漬して、溶液の Cl 濃度を測定し、浸漬溶媒の Cl 濃度を差し引くことで実質溶出濃度を算出した。また、残渣の Cl 含有量を温水抽出法により測定し、溶出率を、溶出量を溶出量と残存 Cl 量の和で除することで算出した。0.075 mm 未満及び 0.075～0.25 mm の粒度を試料とした。

2.2 焼却飛灰の炭酸中和及び処理灰の溶出性評価

都市ごみ焼却飛灰をガラス容器に入れ、液固比 10 となるように蒸留水を投入し、二酸化炭素ガス（100%）を流量 0.5L/min でおおむね 10 分間通気した（以降、炭酸中和とする）。通気後、液中の pH が 7 程度になったことを確認し、固液分離後、溶出液中の金属イオン濃度と塩化物イオン濃度を分析した。分離した固分を 105 度で乾燥し、粉碎後、環境庁告示 13 号溶出試験（以下、13 号試験）に供した。溶出試験後に溶出濃度、pH、固分の残存含有量を分析した。対照試験として、CO₂ ガス通気を行わず、他同様の条件で、実験した（以降、水洗とする）。

3. 結果と考察

3.1 焼却主灰の塩化物溶出速度モデルの決定

表 2 に得られたパラメータ及びモデルの残差平方和(RSS)を示す。どちらのモデルも実測値に良く適合した。RSS を比較すると、0.075 mm 未満では特に、表面洗浄を考慮したモデルで RSS が小さくなった。2-4.75mm、0.5-2mm、0.075-0.25 mm では、表面洗浄なしのモデルのほうが RSS は小さく、0.25-0.5mm ではほとんど変わらなかった。また、粒度 0.075-0.25mm では、浸漬溶媒濃度が 0, 2g-Cl/L のどちらでも、表面洗浄なしのモデルの方が RSS は小さくなった。 C_w は粒度との関連性は見られ

表 2 決定した溶出速度モデルのパラメータと RSS(最左列：浸漬溶媒濃度)

	粒度	表面洗浄なし			表面洗浄あり			
		$k \times 10^{-8}$	$f \times 10^{-5}$	RSS	$k \times 10^{-8}$	$f \times 10^{-5}$	C_w	RSS
g/L	mm	m/s	m^3/g		m/s	m^3/g	g/L	
	2-4.75	1.8	1.1	1.2×10^{-3}	0.47	0.93	0.074	1.1
	0.5-2	0.093	0.11	8.5×10^{-4}	4.8×10^{-9}	5.1×10^{-9}	0.032	4.8×10^{-1}
	0.25-0.5	0.24	0.03	1.8×10^{-3}	0.13	0.24	0.20	1.5×10^{-3}
	0.075-0.25	0.015	0.043	4.1×10^{-3}	9.2×10^{-3}	0.028	0.045	2.4×10^{-2}
2	0.075-0.25	0.088	0.24	2.9×10^{-2}	2.0×10^{-3}	0.15	0.21	2.0×10^{-1}
	<0.075	0.097	0.27	1.7×10^{-1}	2.0×10^{-3}	0.016	0.79	7.0×10^{-2}

なかったが、 k 及び f は粒度が小さいほど、小さくなる傾向を示した。粒度が小さいほど含有量が大きく、固相内濃度が高くなる、すなわち f は小さくなることを反映したと考えられる。

浸漬溶媒の Cl 濃度を变化させたときの 15 分浸漬後の実質溶出濃度は、 C_{sol} が高くても大幅に減少することはなかった。これは残存 Cl 量のばらつきによるものと考え、 C_{sol} ゼロと高濃度で溶出率を比較したところ、溶出率は 0.075 mm 未満の粒度では 84% から 79% に、0.075-0.25 mm の粒度では 90% から 86% に減少した (C_{sol} はそれぞれ 8, 16g/L)。焼却主灰に接触する水の Cl 濃度が高いことで、固相からの溶出が抑制されていると考えられる。

3.2 炭酸中和処理における溶出率及び処理灰の溶出率

表 3 に溶出試験における各種イオンの溶出濃度を示す。炭酸中和によって pH はアルカリ性から弱アルカリ性に低下した。Cl、K、Na イオン濃度は、未処理灰に比べて大きく低下し、さらに炭酸中和に比べて単純な水洗のほうがその低下は大きかった。未処理灰で Cd イオン、Cu イオン濃度は定量下限値未満であったが、炭酸中和、水洗後も依然として定量下限値未満だった。一方、Pb イオンおよび Zn イオン濃度は、炭酸中和、水洗によって定量下限値未満まで低減された。しかし、Cr イオン濃度は、炭酸中和では低下したが、水洗では低下しなかった。

表 3 溶出試験における各種元素の溶出濃度

	pH	Cl mg/L	Ca mg/L	Cd mg/L	Cr mg/L	Cu mg/L	K mg/L	Na mg/L	Pb mg/L	Zn mg/L
未処理灰	No data	22,900	5,290	<	0.525	<	5,930	6,810	12.2	2.00
炭酸中和	8.56	5,310	1,630	<	0.192	<	1,220	1,560	<	<
水洗	12.93	2,690	1,890	<	0.619	<	704	821	<	<
熱処理	11.14	18,800	3,730	<	0.158	<	6,950	8,760	<	<

< は検出下限値未満を示す。

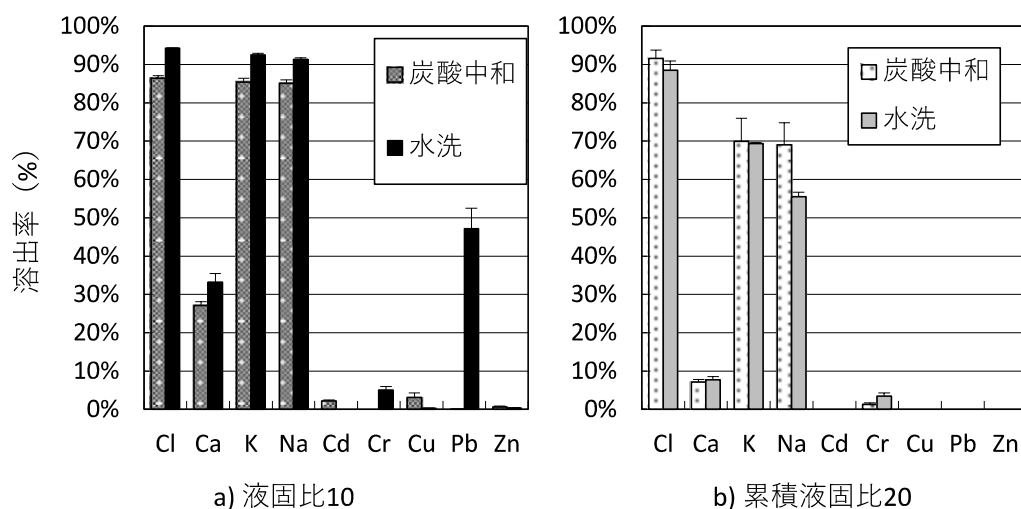


図 1 処理時及び 13 号溶出試験（炭酸中和、水洗で累積液固比 20）時の溶出率の比較

溶出性を比較するため、図 1 に処理時および 13 号溶出試験での溶出率を示す。処理前及び溶出試験前の含有量を 100%としている。液固比 10 の炭酸中和と水洗処理を比較すると、塩類はおおむね炭

炭酸中和で溶出率がやや低い傾向にあった。処理時の pH の違い(炭酸中和で中性程度、水洗で 12 以上)、または炭酸塩の生成が寄与し、炭酸中和での溶出率が低下したものと考えられる。しかし、累積液固比 20 (13 号試験) では、Na を除いて炭酸中和と水洗でほとんど溶出率に差異がない。従って、塩類については炭酸塩の形成の可能性はあるものの、溶出率を変化させるほど溶出性には寄与しなかったと考えられる。Cl を除いては、累積液固比が増えることで溶出率は低下していることから、洗い出しにより相対的に易溶性物質が減少したと考えられる。Cd や Cu や Zn の溶出率は、水洗に比べて、炭酸中和時に高く、13 号試験ではゼロ(検出下限値以下)となった。pH が中性域～弱塩基(13 号試験時の pH)での溶出性が変化したこと、液固比が増加したことにより、相対的に易溶性量が減ったことにより検出下限値以下になったと考えられる。逆に、Cr や Pb の溶出率は、炭酸中和時に水洗よりも低下し、13 号試験においても Cr では同様の傾向を示し、Pb は検出下限値未満であった。pH が中性域～弱塩基域では、溶出性が低下したと考えられる。

4. 結論

焼却灰主灰の埋め立て保管における効率的な塩化物除去に向けて、焼却主灰の塩化物溶出速度モデルを決定するために、浸漬溶出試験を実施し、溶出モデルのパラメータである物質移動係数(k)と固相含有量から固相内濃度への単位変換係数(f)及び、濃度差に依存しない溶出濃度(表面洗浄由来の溶出濃度、 C_w)を決定した。さらに、最終処分場への負荷量低減、溶出抑制のための有機キレート剤処理に代わる前処理方法の基礎的検討として、焼却飛灰の炭酸中和処理(液固比 10、 CO_2 ガス通気)を実施し、以下の知見を得た。

- 浸漬溶出実験における浸漬溶媒中の平均塩化物イオン濃度に溶出速度モデルは良く適合した。特に 0.075 mm 以下の灰試料に対しては、初期の表面洗浄を考慮したほうが最小二乗法における残差平方和が小さく、モデルの適合性が向上した。一方、他の粒度では、表面洗浄を考慮する必要はなかった。
- 表面洗浄由来の溶出濃度は、粒度と関連は見られなかった。 k や f は粒度との関連がみられ、粒度が小さいほど小さくなる傾向を示した。
- 炭酸中和処理における塩類の溶出率は、水洗処理に比べて小さいものの、処理灰からの溶出率は、両者で差異はなかった。Ca の溶出率は、炭酸中和というよりは水洗降下により低下した。一方、Pb と Cr の溶出率は水洗と比べて小さく、処理灰でも溶出率はゼロまたは小さく、中和の効果といえた。逆に Cu、Cd、Zn は処理時に溶出率が大きいものの、処理灰でも溶出率はゼロだった。
- 元素によっては処理時の溶出率が高く、処理灰からの溶出率が低くなることから、塩類及び重金属の最終処分場への負荷量低減および溶出抑制の観点で炭酸中和処理は有効であると言えた。

参考文献

- 1) 環境省九州地方環境事務所、経済産業省九州経済産業局：平成 21 年度九州ブロックにおけるリユース・リサイクル促進による地域循環圏の構築に関する調査報告書、平成 22 年
- 2) 内田ら：キレート処理飛灰が埋立管理に与える影響(その 3)、第 23 回廃棄物資源循環学会研究発表会、2012

陸上残土に含まれる重金属類の長期溶出性に関する科学的知見の提供

：残土に含まれる二酸化チタンの重要性評価

○ 鈴木 祐麻（山口大学大学院創成科学研究科，山口大学ブルーエネルギーセンター）

1. 研究背景および目的

カドミウムによる土壌・底質の汚染は重要な環境問題である。例えば米国において、カドミウムは ATSDR (The Agency for Toxic Substances and Disease Registry) が発表したスーパーファンドサイトにおける全国優先リストの 7 位に登録されている。また、我が国においても全国で多くのサイトが含有基準（150 mgCd/kg）あるいは溶出基準（0.01 mgCd/L）を超過している。

土壌・底質に含まれる金属酸化物が効果的に重金属を収着し、その結果、重金属類の環境内挙動に影響を与えることはよく知られた知見である。しかし、二酸化チタンが重金属を効果的に収着することは知られているものの、土壌科学分野のほとんどの報告は酸化鉄あるいは酸化マンガンに着目している。そこで本研究の目的は、土壌中に含まれるアナターゼがデキシーカオリナイトからのカドミウムの溶出に与える影響を定量的に評価することである。この目的を達成するために、1) デキシーカオリナイトと試薬のアナターゼへのプロトンとカドミウムの吸着現象を内圏錯体と外圏錯体を組み合わせたモデルを用いてモデリングし、2) 得られた錯体定数を用いてカドミウムの溶出濃度を予測した。また、3) 塩分濃度がカドミウムの溶出性に与える影響を定量的に評価した。この要旨では 1) の一部について報告するが、当日の発表では 2) および 3) についても発表する。

2. 実験方法

デキシーカオリナイト（Kaolinite No. 7, Dixie Rubber Pit, Bath, SC）は（株）ニチカから購入した。デキシーカオリナイトは不純物として酸化鉄および二酸化チタン（アナターゼ）の金属酸化物を含み、それぞれの含有量は 1.67 wt.% (Fe_2O_3 として) および 1.48 wt.% (TiO_2 として) である。アナターゼは純度が 99% 以上の試薬を Sigma-Aldrich（St. Louis, MO）から購入した。これらの固体の BET 比表面積はデキシーカオリナイトが $24.9 \text{ m}^2/\text{g}$ でアナターゼが $9.4 \text{ m}^2/\text{g}$ である。あらかじめ決められた量の固体（デキシークレーあるいはアナターゼ）を 50 mL のポリプロピレン容器に測り取った。この際、固体の量はそれぞれの比表面積を考慮して、表面積として 15 あるいは 75 m^2 となるように測り取った。その後、カドミウムの濃度が 0.2 mmol/L あるいは 2 mol/L となるように $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を添加した水溶液を 30 mL 加えた。なお、この水溶液には、バックグラウンドイオンとして NaNO_3 が 0.001、0.01、あるいは 0.05 mol/L となるように加えた。そして、NaOH あるいは HNO_3 水溶液を用いて pH を調節し、24 時間浸とうした。24 時間後、遠心分離により固液分離を行い、 $0.2 \mu\text{m}$ のメンブレンフィ

代表連絡者氏名：鈴木 祐麻

連絡先：0836-85-9690, tsuzuki@yamaguchi-u.ac.jp

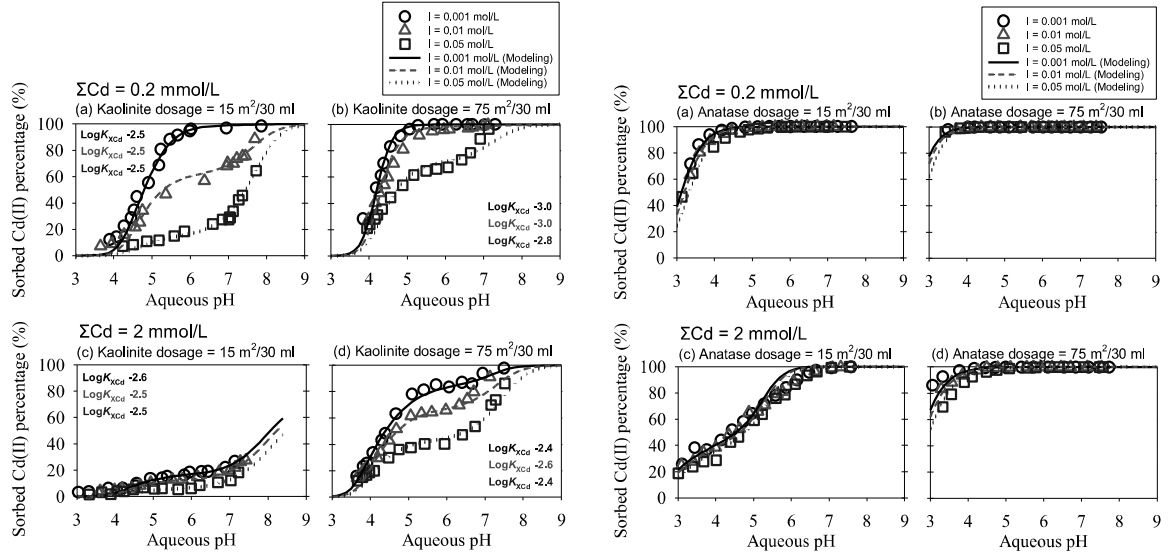


Fig. 1 Cd(II) adsorption edges on kaolinite/anatase with different NaNO_3 concentrations, solid dosages, and initial Cd(II) concentrations.

ルターを用いてろ過を行うことで得られたろ液の pH を直ちに測定した。さらに、原子吸光光度計 AA-6200 (Shimadzu Corp., Kyoto, Japan)を用いたフレイム法によりカドミウム濃度を測定した。

測定滴定曲線とカドミウムの吸着曲線は表面錯体およびイオン交換反応を考慮したモデルにより解析を行った。カオリナイトの吸着サイトに関する既存の文献によると、カオリナイトには2種類の吸着サイトが存在するとされている。一つ目は可変電荷となるエッジ $\equiv\text{SOH}$ （シラノール基あるいはアルミノール基）であり、二つ目は永久電荷 $\equiv\text{X}^-$ である。そして吸着形態については、一つ目の $\equiv\text{SOH}$ には内圏錯体を形成することで吸着し、二つ目の $\equiv\text{X}^-$ にはイオン交換態を形成することで吸着するとされている。これらの文献情報を踏まえ、本研究で考慮した反応は下記の通りである。

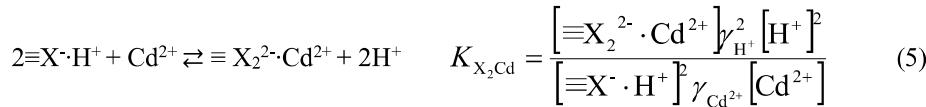
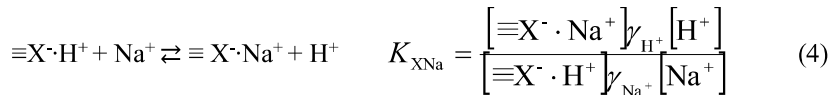
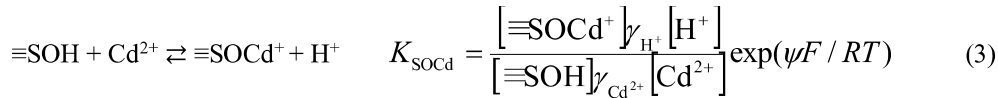
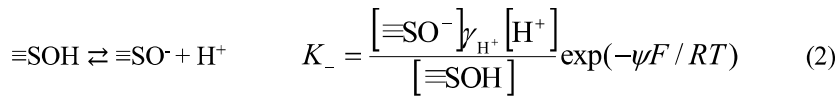
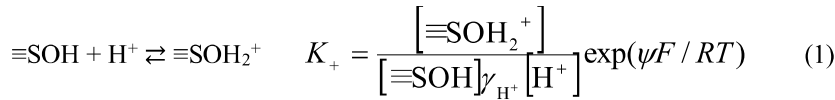


Table 1. Surface complexation model parameters used to model the experimental data and comparison with literature values.

	This study		Literature [1]
	Anatase	Kaolinite	Kaolinite
<i>Surface acidity constants</i> ^a			
Log K_+	2.8 ^b	3.2	4.63
Log K_-	-9.2 ^b	-9.2	-7.54
<i>Surface cation adsorption constants</i> ^a			
Log K_{SOCd}	0.1	-4.4	-3.23
Log K_{XNa}	—	-2.9	-2.02
Log K_{X2Cd}	—	-2.6 ^c	1.22
<i>Site density</i>			
$[\equiv\text{SOH}]_{\text{Total}}$ (mmol/g)	0.2 ^d	0.13	0.0502
$[\equiv\text{X}^-]_{\text{Total}}$ (mmol/g)	—	0.035	0.012
<i>Others</i>			
Specific surface area (m ² /g)	9.4	24.9	22.42
Capacitance κ (F/m ²)	1.2	1.2	1.2

^a Intrinsic constants at zero ionic strength

^b Sahai and Sverjensky, 1997 [2]

^c Average value of 12 experimental conditions shown in Fig. 1. See Fig. 1 for the value for each condition.

^d This value is calculated assuming a site density of 12.5 sites/nm² [2] and specific surface area

ここで γ は水相における化学種の活量係数、 ψ は表面ポテンシャル(V)、 F はファラデー定数(C/mol)、 R はガス定数(J/(mol K))、そして T は絶対温度(K)である。本研究では、2つの可変電荷サイト $\equiv\text{SiOH}$ and $\equiv\text{AlOH}$ の区別はせず、さらに上述した反応以外の反応、例えば $(\equiv\text{SOH})_2\text{Cd}$ や $\equiv\text{X}^- \cdot \text{Cd}(\text{OH})^+$ も考慮しなかった。

異なる固体添加量、カドミウムの初期濃度、そして NaNO_3 の濃度条件下で得られた吸着曲線をモデリングした結果を Fig.1 に示す。また、得られたパラメーターを Table1 にまとめる。Fig.1 から、カドミウムの吸着特性に関して、デキシーカオリナイトとアナターゼで2つの大きな違いがあることが分かる。まず、アナターゼはデキシーカオリナイトに比べて高いカドミウムの吸着性を示し、その差は酸性領域で特に大きかった。この結果は、酸性雨に晒された際に、アナターゼの土壌含有量が土壌全体のカドミウムの吸着性/脱着性に大きな影響を及ぼすことを示唆する

結果である。次に、カドミウムのアナターゼへの吸着が NaNO_3 濃度にほぼ依存しないのに対して、デキシーカオリナイトへの吸着は NaNO_3 濃度に強く依存し、 NaNO_3 濃度が高くなるにつれて吸着性が低くなった。文献で議論されているように、バックグラウンドイオンの濃度はイオン交換で吸着する場合に大きな影響を与えるのに対して、内圏錯体を形成することで $\equiv\text{SOH}$ に吸着する場合には影響を与えない。つまり、カドミウムの吸着性が NaNO_3 濃度にほぼ依存しなかったアナターゼの場合は主な吸着メカニズムは $\equiv\text{SOH}$ における内圏錯体の形成と結論づけることができる。その一方、カドミウムの吸着性が NaNO_3 濃度に強く依存したデキシーカオリナイトの場合は、 $\equiv\text{X}^-$ へのイオン交換反応が無視できない吸着メカニズムである。しかし、Fig. 1(d)に顕著に表れているように、カドミウムの吸着率は pH5.0-6.0 の領域で一旦一定になり、pH が 6.0 以上で再度上昇する傾向が得られた。このことは、pH 領域により異なる吸着メカニズムが発現していることを示唆している。

4. 結論

アナターゼはデキシーカオリナイトよりカドミウムを効果的に吸着し、その差は酸性領域にてより大きかった。デキシーカオリナイトの場合、pH が 6.0 以下では $\equiv\text{X}_2^{2-}\cdot\text{Cd}^{2+}$ が主な吸着メカニズムであるが、pH が 6.0 以上では主な吸着メカニズムは $\equiv\text{SOCd}^+$ であった。また、アナターゼの場合は pH によらず主な吸着メカニズムは $\equiv\text{SOCd}^+$ であった。

今後の予定としては、今年度検討を試みたがデキシーカオリナイトの透水性が低く失敗に終わったカラム実験を再検討すること、海水に含まれるカルシウムイオンやマグネシウムイオンがカドミウムの溶出性に与える影響を評価すること、そして酸化鉄の被覆がアナターゼのカドミウム吸着・脱着性に与える影響を評価することを計画している。

参考文献

- [1] X. Gu, L. J. Evans, Surface complexation modelling of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) adsorption onto kaolinite, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 72 (2008) 267-276.
- [2] N. Sahai, D. A. Sverjensky, Evaluation of internally consistent parameters for the triple-layer model by the systematic analysis of oxide surface titration data, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 61 (1997) 2801-2826.

廃棄物埋立処分場の排水処理プロセスにおける Microplastics の低減効果と 周辺環境への影響調査

田中周平

京都大学大学院 地球環境学堂 准教授

1. 研究の背景および目的

プラスチックなどの海洋ごみへの関心が世界的に高まっており、G7 環境大臣会合では気候変動や生物多様性と並んで重要なテーマに掲げられている。研究者らは、下水処理プロセスにおける Microplastics（以下 MPs）の挙動調査を行い、1 日あたり 1 億 2 千万個が流入し、生物処理、砂ろ過を有する処理過程を経ても、1 日あたり 44 万個が放流水として環境中に放出されていることを報告してきた。本研究では廃棄物埋立処分場の排水処理プロセスにおける MPs の低減効果を把握することを主目的とする。特に生物処理、凝集沈殿処理で発生した汚泥中の MPs の挙動に着目することで、汚泥処理を含めた処理系全体での物質収支を把握し、周辺環境への排出を最小限に抑えるための効率的な運転方法を検討するための材料とする。

2. 調査および分析の方法

2.1. 調査場所、採水地点および採取方法

2018 年 8 月 28 日に発生した台風第 21 号は「非常に強い」勢力を保ったまま 9 月 4 日に日本に上陸した。大阪湾と紀伊水道では記録的な高潮となり、大阪と神戸では 1961 年の第 2 室戸台風時の観測記録を超える高潮となった。その影響により、多くの埋立処分場が冠水し、水処理施設が通常稼働に戻るまでに長期間を要した。その中で関係者の方々と相談し、埋立処分場で 2018 年 11 月 28 日に採水と試料採取を行うことができた。埋立処分場よりポンプアップされ、排水調整池にホースで導入している流出部にて浸出水を採水した。浸出水の採水では流量を測定し、その後、排水部分に直接プランクトンネットを固定し、1.44 m³ の水をろ過した。排水調整池からポンプアップされた水が污水計量槽に導入されており、今回は、污水計量槽に水中ポンプを設置し採水した（貯水池後原水）。また、曝気槽の流出部にも水中ポンプを設置し採水した（曝気槽流出水）。最後に、放流設備内の放流ポンプから直接採水を行った（放流水）。

2.2. 試料の前処理方法

実験室に持ち帰ったプランクトンネットは、洗浄瓶に入れた過酸化水素水（30%）により表面を洗い出した。洗い出した試料は 1L のふた付きガラス瓶に受け、300~400 mL にメスアップ後、室温下でドラフト内に 7 日間静置した。ドラフト内で静置した試料は清浄な 100 μm プランクトンネット上に吸引ろ過後、超純水で十分に洗浄し、25℃において 2 時間乾燥した。

乾燥後、プランクトンネット上の試料をアルミ皿またはガラス製ペトリ皿に移した。ネットからややはがれにくい場合はミクロスパーテル等を用いた。浸出水試料には、白い粒子が多く存在した。貯水池後の原水では粒子はあまり確認できず、曝気槽流出水では少し茶色がかった粒子が、放流水でも少し茶色がかった粒子を確認することができた。

2.3. Microplastics の計測方法

前処理を行った試料を対象に、浸出水および貯水池後の原水についてはそれぞれ全量、曝気槽流出水および放流水については量が多かったため円錐 4 分法により分割し、それぞれ全量の 1/16、1/8 を測定・成分同定に供し、測定後、全量に換算した。

MPs と予想される粒子を手選別により分離し、実体顕微鏡（STZ-161-TLED, 島津理化製）

と専用デジタルカメラ（MoticamU, 島津理化製）を用いて撮影した。撮影後のデジタル画像をもとに、MPs の長軸径（ l ）、短軸径（ s ）を計測した。この結果から式（1）を用いて 2 軸平均径を算出し、平均粒径（ d ）とした。

$$d = (l + s) / 2 \quad (\text{式 1})$$

2.4. Microplastics の成分同定の方法

MPs の成分同定には、フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR, Agilent Cary 630）を用いた。検出部分には、ゴム、ポリマー、塗料、繊維などの吸光度の高いサンプルに最適なダイヤモンド ATR を用いた。バックグラウンド・スペクトルの測定は分析開始時に行い、検出部分のクリーニングにはメタノールを用いた。分析の波数の範囲は $650 \sim 4,000 \text{ cm}^{-1}$ とした。MPs の定性は、Agilent Micro Lab FT-IR ソフトウェアのライブラリを用い、ヒット率の最も高い結果を採用した。

3. 研究の結果および考察

3.1. 浸出水中の Microplastics

浸出水は水温 22.0°C 、pH は 11.4 であり、1,440 L を目開き $100 \mu\text{m}$ のプランクトンネットに通水し、前処理を行った結果、40 の粒子が残った。すべての粒子を FT-IR にかけたところ、全体の 28%にあたる 11 粒子が砕け成分同定に至らなかった。また、全体の 63%にあたる 25 粒子はプラスチック成分ではなかった。残りの 4 成分についてはプラスチック成分と同定された。浸出水中から検出された MPs を図 1 に示す。図の左上にある白色の繊維はポリエチレンと同定された。図の左下にある半透明の粒子もポリエチレンであった。図の右上にある半透明の繊維もポリエチレンであり、図の右下の半透明の繊維も同じくポリエチレンであった。浸出水からは 4 つの MPs が検出され、濃度は $2.78 \text{ 個}/\text{m}^3$ であり、平均径は $975 \mu\text{m}$ であった。

3.2. 貯水池後の処理施設の原水の中の Microplastics

浸出水は貯留池を経て排水処理施設に取り込まれる。貯水池後の処理施設の原水は水温 15.5°C 、pH は 8.5 であり、1,450 L を目開き $100 \mu\text{m}$ のプランクトンネットに通水し、前

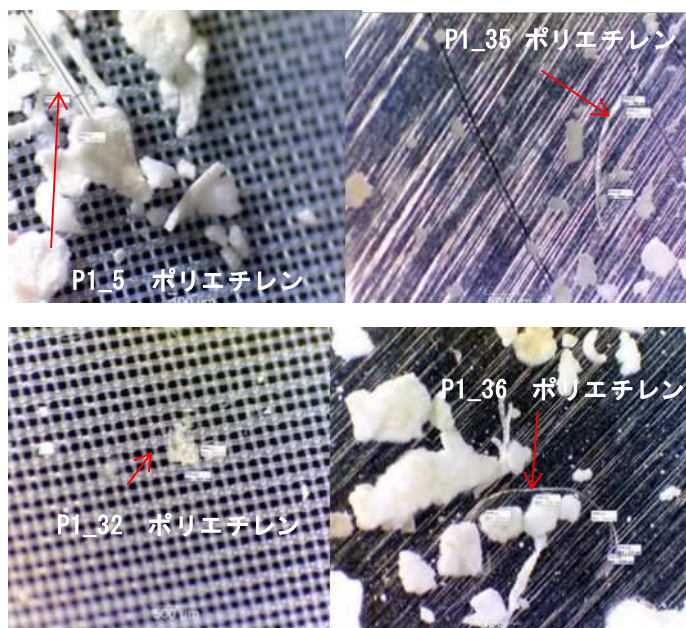


図1 浸出水中から検出されたMicroplastics

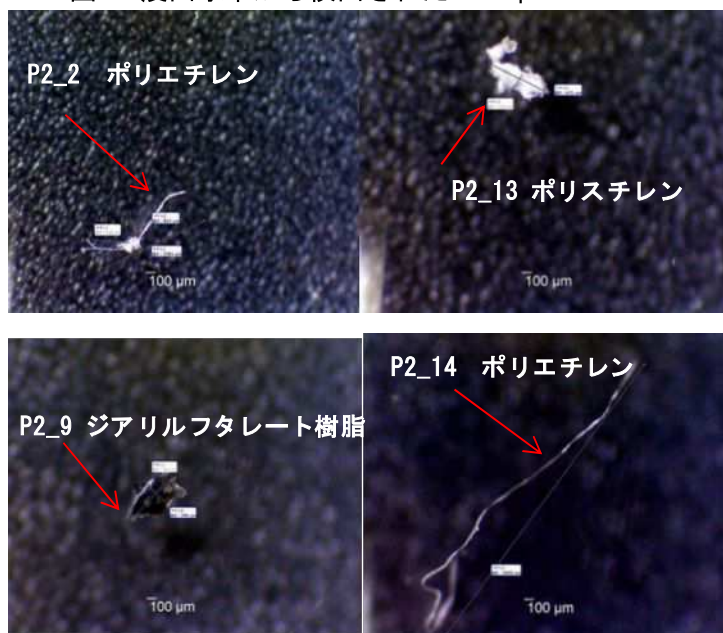


図2 水処理施設原水から検出されたMicroplastics

処理を行った結果、35 の粒子が残った。すべての粒子を FT-IR にかけてところ、全体の 31 %にあたる 11 粒子が砕け成分同定に至らなかった。また、全体の 57%にあたる 20 粒子はプラスチック成分ではなかった。残りの 4 成分についてはプラスチック成分と同定された。水処理施設原水中から検出された MPs を図 2 に示す。図の左上の白色の繊維はポリエチレンと同定された。図の左下にある粒子はジアリルフタレート樹脂であり、図の右上の白い綿状のものがポリスチレンであった。図の右下の白い繊維もポリスチレンであった。水処理施設の原水からは 4 つの MPs が検出され、濃度は 2.76 個/m^3 であり、平均径は $1,045 \mu\text{m}$ であった。

3.3. 曝気槽流出水中の Microplastics

浸出水は貯留池を経て排水処理施設に取り込まれる。貯水池後の処理施設の原水は水温 15.5°C 、pH は 6.9 であり、 $1,560 \text{ L}$ を目開き $100 \mu\text{m}$ のプランクトンネットに通水し、前処理を行った。最初粒子 40 個を対象にしていたが、全体の粒子量が多かったため、残りの試料を 4 分法を 3 回行い、さらに 9 個を分析した。その後、残りを 4 分法を 4 回行い 131 個を分析した。合計 180 の粒子を FT-IR にかけてところ、全体の 15%にあたる 27 粒子が砕け成分同定に至らなかった。また、全体の 17%にあたる 30 粒子はプラスチック成分ではなかった。残りの 123 成分についてはプラスチック成分と

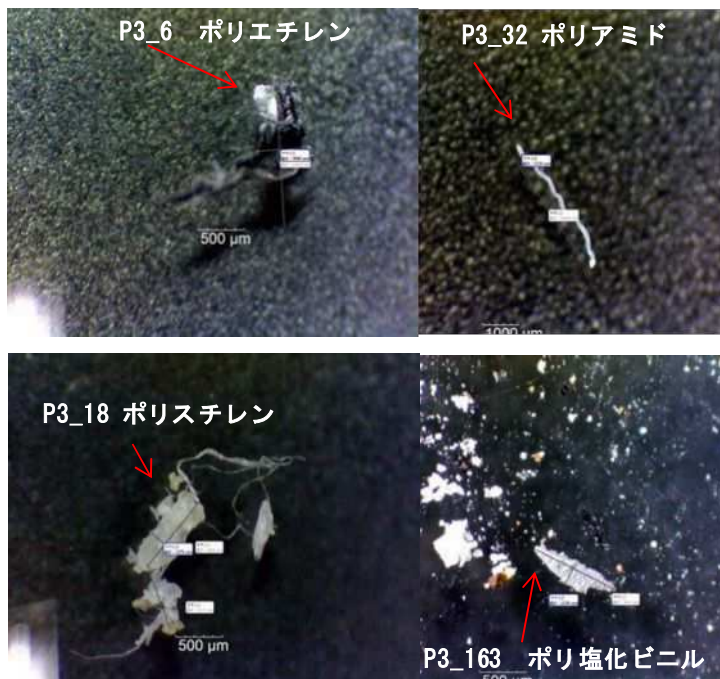


図3 曝気槽流出水から検出されたMicroplastics

同定された。曝気槽流出水中から検出された MPs を図 3 に示す。図の左上にある粒子がポリエチレンと同定された。図の左下にある破片状のものがポリスチレンであった。図の右上の白い繊維状のものがポリアミドであり、図の右下の白い破片状のものはポリ塩化ビニルであった。曝気槽流出水からは 123 個の MPs が検出された。これは 4 分法を使った後の数であり、濃度に換算すると 958 個/m^3 であり、平均径は $388 \mu\text{m}$ であった。検出された成分の内 98.7% はポリエチレンであり、次いで、ポリ塩化ビニルの 1.1%、ポリプロピレンの 0.1%、ポリアミドの 0.1% という構成であった。白いポリエチレン製の接触担体が利用されていることから、これらが使用過程における衝撃や経年劣化に伴い破損し、流出した可能性が予想された。

3.4. 放流水中の Microplastics

曝気槽流出水は凝集沈殿槽、砂ろ過を経て放流される。放流水は水温 15.5°C 、pH は 7.2 であり、 $14,400 \text{ L}$ を目開き $100 \mu\text{m}$ のプランクトンネットに通水し、前処理を行った。最初粒子 9 個を対象にしていたが、全体の粒子量が多かったため、残りの試料を 4 分法を 2 回行い、さらに 134 個を分析した。合計 143 の粒子を FT-IR にかけてところ、全体の 22%にあたる 31 粒子が砕け成分同定に至らなかった。また、全体の 20%にあたる 29 粒子はプラスチック成分ではなかった。残りの 83 成分はプラスチックと同定された。放流水中から検出された MPs を図 4 に示す。図の左上にある粒子状のものがポリエチレン、図の左下にある繊維状のもの

はポリアミドであった。図の右上の破片状が PTFE であり、図の右下の白い破片状のものがポリプロピレンであった。放流水からは 83 個の MPs が検出された。これは 4 分法を使った後の数であり、濃度に換算すると $22.4 \text{ 個}/\text{m}^3$ であり、平均径は $235 \mu\text{m}$ であった。検出された成分の内、92.6%はポリエチレンであり、次いで、ポリアミドの 3.7%、ポリプロピレンの 2.5%、PTFE の 1.2%という構成であった。

3.5. 各処理工程ごとの Microplastics 量の変化

浸出水、貯水池後の水処理施設原水、曝気槽流出水、放流水の試料中における MPs 濃度は、それぞれ $2.78 \text{ 個}/\text{m}^3$ 、 $2.76 \text{ 個}/\text{m}^3$ 、 $958 \text{ 個}/\text{m}^3$

$\text{個}/\text{m}^3$ 、 $22.4 \text{ 個}/\text{m}^3$ であった。曝気槽流出水中の MPs 濃度の著しい増加がみられた。この要因として、接触担体の材質がポリエチレン製であることから、担体在使用過程において破損し、その破片が MPs として検出されたと考えられる。その後、曝気槽流出水から放流水への処理工程によって、約 98%は除去されていたが、放流水中からも $22.4 \text{ 個}/\text{m}^3$ の MPs が検出された。大阪湾の表層水の平均値 $1.83 \text{ 個}/\text{m}^3$ と比較すると、約 12 倍高い値となった。ちなみに浸出水中の MPs 濃度は $2.78 \text{ 個}/\text{m}^3$ と低いことから、本排水処理施設の曝気槽内のプラスチック担体の取扱いについて、さらに研究を進める必要がある。

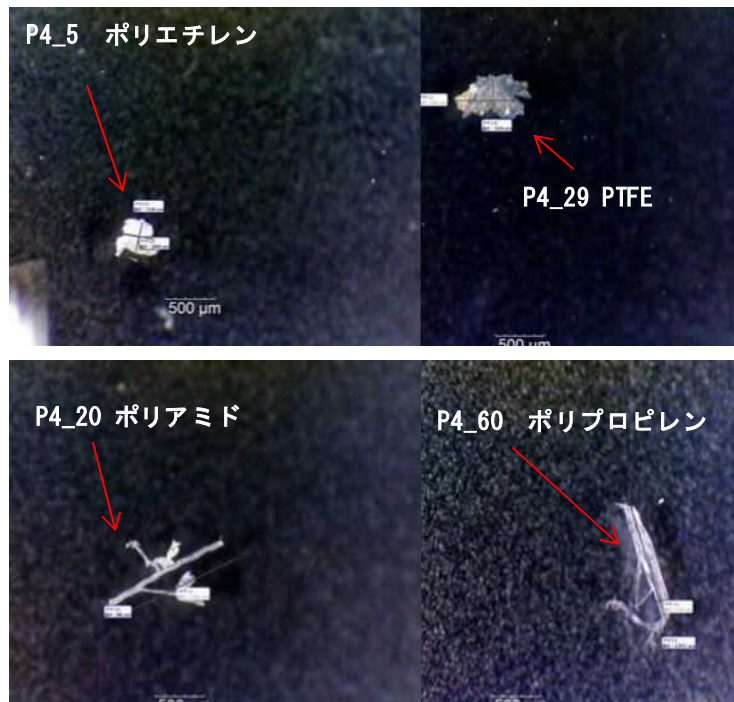


図4 放流水から検出されたMicroplastics

4. まとめと今後の課題

廃棄物埋立処分場の浸出水、排水処理施設の原水、曝気槽流出水、放流水について、 $100 \mu\text{m}$ 以上の MPs を対象に、挙動調査を実施した結果、以下の主な知見を得た。1) 浸出水から $2.78 \text{ 個}/\text{m}^3$ 、排水処理施設の原水から $2.76 \text{ 個}/\text{m}^3$ 、曝気槽流出水から $958 \text{ 個}/\text{m}^3$ の MPs が検出された。内、98.7%はポリエチレンであり、曝気槽で使用されているプラスチック担体と同じであった。2) 放流水から $22.4 \text{ 個}/\text{m}^3$ の MPs が検出された。内、92.4%がポリエチレンであり、曝気槽内で生成したプラスチック担体由来であることが推測された。上記の結果から、本埋立処分場では、曝気槽内のプラスチック担体が劣化し、一部が MPs として放流水にも混ざっていることが示唆された。今後は、曝気槽内で使用されているプラスチック担体の劣化速度などを求める実験を行い、プラスチック担体の適切な管理方法について検討していく予定である。また、さらに小さい $10 \mu\text{m}$ レベルの MPs の分析方法も開発したことから、2 年目には、さらに微小な MPs の挙動を明らかにすることとする。謝辞：本調査研究は、京都大学大学院生の垣田正樹氏、Aim 氏、研究員の井上暁子氏の補助を受けました。最後に、廃棄物の適正処理・水処理に係る調査研究助成制度の補助を受けたことを記し、謝意を表します。

浸出水中窒素除去への嫌気性アンモニア酸化(ANAMMOX)反応の適用と温室効果ガスの排出抑制(その 2)

○西村文武
京都大学大学院工学研究科

1) はじめに

閉鎖性水域等における富栄養化の抑制のために、環境水域へ排出される廃水中の窒素・リンなどの栄養塩を除去することは、重要であり、長年の水環境における課題である。現在廃水中からの窒素の除去技術としては、いわゆる生物学的硝化脱窒法が最も広く普及している。しかし、この手法においては、硝化工程で多大な曝気動力がかかる点、硝化細菌が自栄養性細菌であり、増殖速度が遅く反応槽内での維持に工夫が必要になる点、脱窒の際に有機物添加が必要である点および余剰汚泥の発生が多いといった問題点等を有している。

1990 年後半に発見されたアナモックス反応を用いた窒素除去プロセスは、従来法と比較して省資源・省エネルギー型であり、窒素除去の際の大幅なランニングコストの削減が期待される。しかし、アナモックス反応も適用する排水中のさまざまな共存物質により種々の影響を受けることが知られている。また、直接はアナモックス反応に影響を与えない場合においても、窒素化合物は種々の生物反応の影響を受けることが知られており、有機物が存在する場合においては、従属栄養性微生物の硝酸呼吸、亜硝酸呼吸に伴う脱窒、有機物が枯渇しかつ好氣的条件下においては、硝化反応が生起する。また還元性硫黄化合物が存在し、無酸素条件下で有機物の存在が小さい場合には、硫黄脱窒が生じるケースが考えられる。濃度の大小はあるが、廃棄物浸出水中には種々の有害微量有機化合物や、硫黄化合物の存在が知られており、アナモックス適用にあたってはそれらの影響を把握することは必要となる。また、アナモックス細菌にはその代謝過程において温室効果作用が二酸化炭素の約 300 倍近い亜酸化窒素(N_2O)を発生させないと言われており、 N_2O 発生抑制面においても有用であると考えられている。しかし、アナモックス反応が生起する環境条件下では、その他の微生物反応も生起することから、アナモックスを主体とする反応システムにおいても、システム全体としては、 N_2O 発生はあることが知られている¹⁾²⁾。そこで、大阪湾や瀬戸内海などの閉鎖性海域において、海面埋立地からの浸出水に含有される窒素分を除去するにあたり、種々の効果が期待できる嫌気性アンモニア酸化反応を適用する際の窒素除去特性と温室効果ガス(N_2O)の排出抑制に関する基礎的な知見を得ることを目的とした。具体的には、海面埋立地等、比較的硫黄化合物濃度が高い環境下における、廃棄物埋め立て地浸出水などの濃度変化が生じる水中における窒素除去への嫌気性アンモニア酸化反応の適用と、温室効果ガスの発生特性を調査し、アナモックス反応時の N_2O 発生に及ぼす影響と排出抑制策に関する考察を行った。昨年度は、チオシアン酸イオンの影響として、50mgSCN⁻/L 程度のチオシアン酸イオンの混入で、アナモックス反応と硫黄脱窒は共存し得るが、100mgSCN⁻/L 以上のチオシアン酸イオン存在下では、アナモックス反応よりも硫黄脱窒反応がほぼ完全に優先化することを明らかにした。そして、チオシアン酸イオン存在下では、硫黄脱窒がアナモックスよりも優先するが、アナモックスにも亜硝酸態窒素など基質が行き渡る条件では、硫黄脱窒とアナモックスが共存する可能性を示すなどの成果を得た。今年度は、より詳細に亜酸化窒素発生機構を実験により観察するとともに、菌叢解析も行い、内部微生物槽の状況も把握し、反応機構解明を目指した。

西村文武

〒615-8540 京都市西京区京都大学桂(C1-221)

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

Tel.: 075-383-3349, Fax.: 075-383-3351, Email: nishimura.fumitake.3n@kyoto-u.ac.jp

Key words: アナモックス、亜酸化窒素、海面埋立地、微生物群集解析

2) 研究方法

実験装置(リアクター)の概要および運転条件をそれぞれ図1および表1に示す。

有効容積 50mL の丸底遠沈管をリアクターとして用い、シリコン栓でいオシアン密閉し嫌気条件を保ち連続式で培養を行った。シリコン栓には 2 本のガラス管を通し、1 本は一端を底面近くまで挿入し流入用とした。もう 1 本は先端をシリコン栓の直下部付近に置き、液体および気体の流出用とした。温度は水浴により 35℃を保った。また pH は 7~8 の範囲で HRT は 1hr 程度に設定した。担体は不織布(ポリエステル 100%、日本バイリーン)を用い、充填率は体積比で 0.32(比表面積で 425.7m²/m³)とした。汚泥は、第 4 章で不織布担体を用いてカラム型リアクターで 59 日間集積培養したものを用いた。汚泥の植種は、このリアクターよりの流出水で満たしたタンク内で ANAMMOX 細菌を集積培養した不織布から汚泥をこすり落とし、新たな不織布に付着させ、タンク内で遠沈管リアクターに移し替えて行った。液体培地はポンプチューブを用いて流入させた。また流出用チューブの先に注射針を取り付け、液を満たして密閉したバイアルに接続し、発生するガスを捕集した。流入水は窒素ガスで曝気し DO が 0.05mgO₂/L 以下となるように調整し、またその pH は硫酸により 7 程度となるよう調整した。このリアクター 3 系列において、流入培地中にフェノール、チオシアン酸イオンおよびチオ硫酸をそれぞれ添加し影響をみた。1 系列は対照用とした。

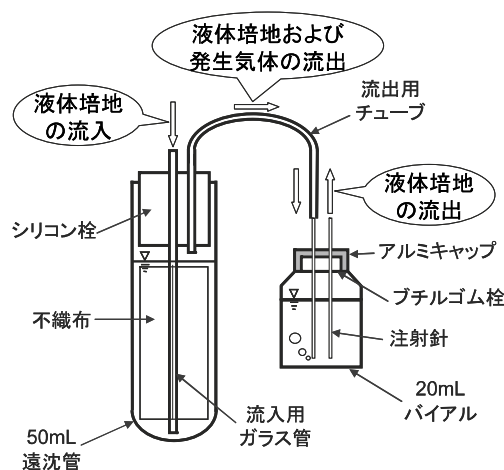


図1 実験装置概要

表1 リアクター運転条件

容積		0.05 L
温度		35 ℃
pH		7～8
DO		0.05 mgO ₂ /L 以下
担 体	種類	不織布 (5×2×0.7 cm ³)
	充填率	体積比 0.32
	比表面積	425.7 m ² /m ³
攪拌		流入の際の水流により攪拌
培養方法		連続式
流速		0.7 mL/min 程度
HRT		1.0 hr 程度
培地		NH ₄ ⁺ と NO ₂ ⁻ を各 50 mgN/L 含む 人工無機培地

3) 結果および考察

例として、図2にチオシアン酸イオン添加リアクターにおける各態窒素濃度の経日変化を示す。アンモニア性窒素および亜硝酸性窒素の同時除去が発現し、リアクター内の不織布も十分赤色を呈したことから、ANAMMOX 活性を十分量有しているとみなし、運転開始 40 日目に流入水中にチオシアン酸イオンを添加した。ANAMMOX 細菌は回分式リアクターにおいて、50mg/L 以上のチオシアン酸イオン存在下でその活性に阻害が現れることが予備実験によって確かめられているため、チオシアン酸イオンの初期添加量は 50mg-SCN⁻/L とした。フェノール添加槽と同様にして、図3および図4にチオシアン酸イオン添加リアクターにおける ANAMMOX 反応による窒素除去と亜酸化窒素の発生量および割合を示す。硫黄脱窒細菌の代謝反応でアンモニア性窒素は消費されるが、アンモニア性窒素の消費は硫黄分 1 mgS の消費に対して高々2%程度である。したがってチオシアン酸イオンを基質とする硫黄脱窒細菌の菌体合成に使用されるアンモニア性

窒素は本実験では最大でも $0.025\text{kgN}/\text{m}^3$ 担体/day 程度であるため、硫黄脱窒細菌の菌体合成に使用される分のアンモニア性窒素は無視しうるものとしてリアクター内の窒素除去反応に占める ANAMMOX 反応の割合を既往研究で提示されている式に従い算出した。

図 3 および図 4 より、 $50\text{mg-SCN}^-/\text{L}$ のチオシアン酸イオンを曝露してから約 14 日間は、無機態窒素除去速度に大きな変化は見られず、また全窒素除去速度に占める ANAMMOX 反応割合も変化が見られなかったため、 $50\text{mg-SCN}^-/\text{L}$ の濃度のチオシアン酸イオンは ANAMMOX 活性に阻害を及ぼさないとみなし、最初にチオシアン酸イオンを加えてから 14 日後(運転開始 56 日目)に流入水中のチオシアン酸イオン濃度を $100\text{mg-SCN}^-/\text{L}$ に引き上げたところ、直ちにリアクター内の酸化態窒素濃度が減少し、アンモニア性窒素が蓄積した。同時に ANAMMOX 活性も急激に減少し、全窒素除去速度に占める ANAMMOX 活性の割合は 0.25 程度に減少した。この期間で無機態窒素除去量に大きな変化は見られず、またチオシアン酸イオンが消費されているため、ANAMMOX 細菌に対してチオシアン酸イオン分解菌(脱窒細菌)の基質摂取が優位にあり、反応が優先的に進行したためと推察された。

また、流入チオシアン酸イオン濃度を $100\text{mg-SCN}^-/\text{L}$ に引き上げてから、 N_2O の発生が確認できるようになり、 N_2O の発生量は最大で発生ガスの 0.6% に達した。すなわち、この時点では除去窒素の 0.6% が N_2O として水中から除去されたこととなる。対照系列からは N_2O の発生が確認できなかったため、これは硫黄脱窒細菌の代謝の関与が推察される。また、流入チオシアン酸イオン負荷増加から約 2 日が経過した頃からリアクター内に黒い粒子が確認できるようになり、負荷増加から 14 日後には不織布は完全に黒色となった。これは硫黄脱窒細菌の代謝によって発生した硫酸イオンが硫酸還元菌により硫化水素(H_2S)に変換され、培地中の鉄イオンと反応して硫化硫黄が発生したためと考えられた。

30 日間の曝露期間後、流入水中からチオシアン酸イオンを除き、活性の回復を図ったところ、フェノールと同様阻害除去後 27 日で ANAMMOX 活性が回復したとみなせた。フェノール添加槽と同期間で回復したのは、この期間では ANAMMOX 細菌は阻害を受けたのではなく、基質摂取において劣勢であったために活性が抑えられていただけであり、フェノールおよびチオシアン酸イオンの枯渇で他の脱窒細菌がウォッシュアウトされ、ANAMMOX 細菌が十分に基質を摂取できるようになったことに起因するものと考えら

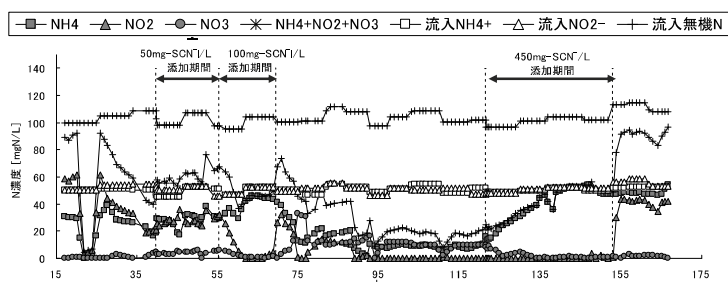


図 2 チオシアン酸イオン添加槽における各態窒素濃度の経日変化

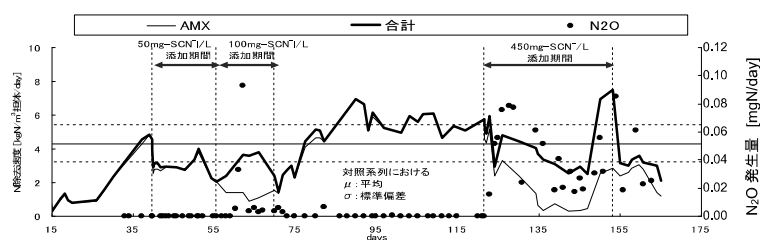


図 3 チオシアン酸イオン添加槽における窒素除去速度および N_2O 発生量の経日変化

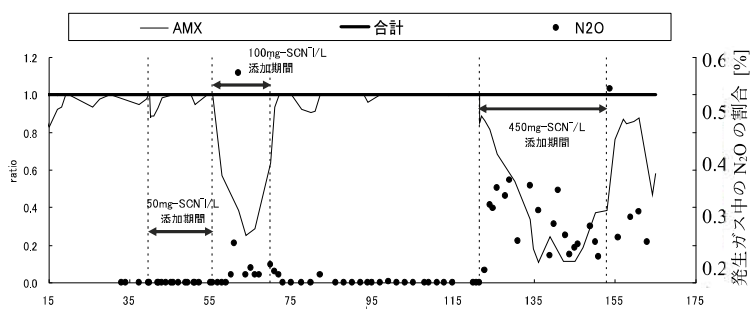


図 4 チオシアン酸イオン添加槽におけるアナモクス反応割合および N_2O 発生量割合の経日変化

れた。

その後、実廃水中の濃度レベルでの曝露からの回復を見るため、運転開始 121 日目に実廃水濃度レベルである 450mg-SCN⁻/L のチオシアン酸イオンを流入水中に添加した。添加後直ちにリアクター内の酸化態窒素濃度が減少し、添加後 4 日でリアクター内の無機態窒素はほぼアンモニア性窒素となった。この期間で ANAMMOX 活性の割合は 0.1 にまで低下し、リアクター内の不織布は黒色を呈した。また、発生する亜酸化窒素の量は添加チオシアン酸イオン濃度が多いほど増加する傾向が見られた。30 日間チオシアン酸イオンに曝露させた後、流入水中からチオシアン酸イオンを除いた後、窒素除去速度は直ちに阻害添加前の 6 割程度にまで達したが、その後は横ばい状態であり、チオシアン酸イオン除去後 12 日間までは完全に回復するには至らなかった。その他、独立栄養性細菌である ANAMMOX 細菌に影響を与えうると考えられる化合物(フェノール、チオ硫酸)についても同様の検討を行なったところ、硫黄化合物が共存した時の N₂O 発生が観察される結果となった。

4) まとめ

本研究では、廃棄物最終処分場での原位置における窒素除去法の確立を目指し、その基礎的知見を得るべく、嫌気性条件下でアンモニア酸化を伴う、ANAMMOX 反応に着目し、その反応特性と共存する化学物質の影響について、実験を行い検討した。以下に本研究で得られた知見を示す。

1. ANAMMOX 細菌に対し、400mg-Phe/L 以下のフェノールを加えた期間では ANAMMOX 活性は約 6 割程度を保っており、その後 27 日で回復したが、フェノールの曝露を繰り返すことで馴致する可能性が示唆された。
2. チオシアン酸イオンおよびチオ硫酸は、各々 100mg-SCN⁻/L および 750mg-S₂O₃²⁻/L 以下では ANAMMOX 活性を阻害することはなかったが、長期間の暴露する間に硫黄脱窒を生じさせる生物相が形成され、結果として脱窒反応に占める ANAMMOX 反応の割合を低下させることがわかった。しかしチオシアン酸イオンおよびチオ硫酸の流入が無くなると再び ANAMMOX 反応が脱窒の主要な反応となることがわかった。一ヶ月程度の硫黄化合物の共存では、硫黄脱窒の割合が増加するものの、ANAMMOX 菌が反応槽から駆逐されることはないことが示され、ANAMMOX 反応を活用した原位置での窒素除去システムの可能性が確認された。
3. 亜酸化窒素は、フェノールを用いた脱窒反応が共存する条件では発生が確認できなかった。一方チオシアン酸イオンあるいはチオ硫酸が共存して硫黄脱窒反応が生じるときには亜酸化窒素の反応が確認された。
4. アナモックス反応が生起している反応器において、チオシアン酸イオン等の還元性硫黄化合物が混在すると、Thiobacillus をはじめとする硫黄脱窒を行う微生物が優先することが示された。ANAMMOX 細菌は徐々に存在割合が低下し、硫黄脱窒が生じない領域において生育する形態になることが、菌叢解析結果からも明らかになった。

引用・参考文献

- 1) 西村文武, 村角浩平, 楠田育成, 高部祐剛, 水野忠雄: 亜硝酸型硝化-ANAMMOX プロセスにおける亜酸化窒素の排出特性に関する基礎的研究, 土木学会論文集 G (環境), Vol.70, No.7, pp. III_243-III_249, 2014.
- 2) Astrid A. van de Graaf, Peter de Bruijn, Lesley A. Robertson, Mike S. M. Jetten, J. Gijs Kuenen: Autotrophic growth of anaerobic ammonium - oxidizing microorganisms in a fluidized bed reactor, Microbiology, Vol.142, pp.2187-2196. 1996.

高反応性消石灰に起因する焼却飛灰からの 有機物汚濁負荷に関する研究(その2)

○水谷 聡 (大阪市立大学)

1. 研究の背景と目的

昨年度の本助成研究（高反応性消石灰に起因する焼却飛灰からの有機物汚濁負荷に関する研究（その1））により、近年、使用が増加している高反応性消石灰が最終処分場における浸出水の有機汚濁負荷の1つの原因となっていることが明らかとなった¹⁾。そこで本年度は、高反応性消石灰に由来する有機汚濁成分の化学的な分解性を評価するとともに、高反応性消石灰を使用している焼却施設に、焼却主灰、集塵灰（集塵機で捕集された灰）、薬剤等を用いた飛灰（ここで飛灰とは、集塵灰に加えて、ボイラー灰なども含めた灰を表す）安定化処理物などを提供して頂いて各々の有機汚濁の溶出負荷を求め、最終処分場の有機汚濁負荷に、高反応性消石灰が寄与する割合を推定することを目的とした。

2. 研究方法

2.1. 高反応性消石灰に由来する有機汚濁成分の化学的分解性の評価

最終処分場の浸出水処理において問題が生じる可能性を把握するために、高反応性消石灰の溶出液のCOD_{Cr}とCOD_{Mn}をそれぞれ測定し、両者の差を見ることで、溶出する有機炭素成分の化学的分解性について検討した。

市販されている高反応性消石灰18種（A～R）を対象とし、100 mL容の広口ポリプロピレン製ビンに試料10.0 gと蒸留水100 mLを加え（L/S=10）、振とう幅4～5 cm、200回/分で6時間平行振とうした。静置後、孔径1.0 μmのメンブランフィルターで吸引濾過した濾液を試料溶液としてCOD_{Cr}とCOD_{Mn}を測定した。COD_{Cr}の測定はアメリカ標準法（密閉還流滴定法）²⁾に従って行い、COD_{Mn}の測定はJIS K0102 17.に従って行った。

2.2. 焼却残渣から溶出する有機炭素成分への高反応性消石灰の寄与の評価

昨年度に行ったアンケートにおいて、追加調査に協力いただけると回答のあった13施設に対して改めて試料提供を依頼し、主灰、集塵灰、飛灰処理物等を入手した。これらの施設では、昨年度のアンケート調査結果から、使用している高反応性消石灰が特定できている。これらの試料に対して液固比10の溶出試験を行い、得られた検液のTOCを測定した。これらの溶出試験の結果と、昨年度の調査で把握した高反応性消石灰からのTOCの溶出性に関する情報、昨年度のアンケートの回答で得られた飛灰固化物と焼却主灰の年間排出量の知見を合わせ、最終処分場に搬入される焼却残渣の有機汚濁負荷物質の内訳を推定した。

【連絡先】 水谷聡 大阪市住吉区杉本 3-3-138 大阪市立大学大学院工学研究科

Tel/fax 06-6605-2727 miz@eng.osaka-cu.ac.jp

【キーワード】 高反応性消石灰、都市ごみ焼却飛灰、TOC、COD、化学分解性

3. 結果と考察

3.1. 高反応性消石灰に由来する有機汚濁成分の化学的分解性の評価

化学的に分解性が低い有機炭素成分の割合を評価するため、 COD_{Cr} と COD_{Mn} の差を難化学分解性COD量と見なし、この値の COD_{Cr} に対する割合を難化学分解性COD率(%)として、式(1)に基づいて算出した。

$$\text{難化学分解性COD率(\%)} = ((\text{COD}_{\text{Cr}} - \text{COD}_{\text{Mn}}) / \text{COD}_{\text{Cr}}) \times 100 \quad \text{式(1)}$$

図1にTOC溶出量と COD_{Cr} 、 COD_{Mn} および難化学分解性COD率を示す。 COD がほぼ0であった消石灰Nを除く17種の高反応性消石灰から溶出する有機炭素成分の難化学分解性COD率は、23.5～48.1%であった。このことから、高反応性消石灰から溶出する有機炭素成分の約1/4～1/2は化学的に分解性が低い有機炭素成分である可能性が示唆された。

図2にTOCとCODの相関図を示す。消石灰Nを除いた高反応性消石灰について、 COD_{Cr} および COD_{Mn} ともに強い相関を示した一方で、難化学分解性COD率についてはTOC溶出量とは相関が見られなかった。このことから、高反応性消石灰から溶出する有機炭素成分のうち化学的に難分解である有機炭素量は消石灰の種類により様々であると考えられる。

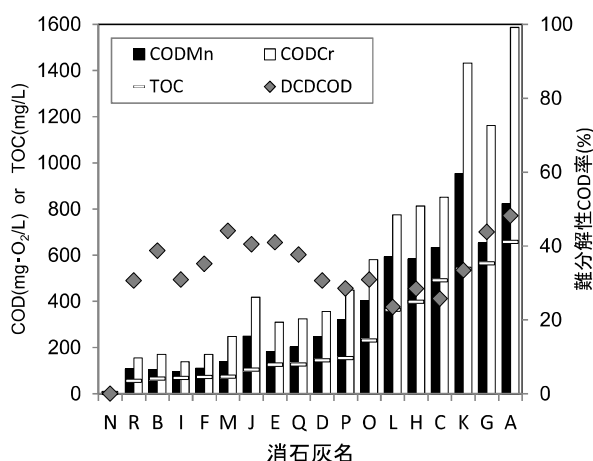


図1 消石灰の TOC, COD 溶出量
及び難化学分解性 COD 率

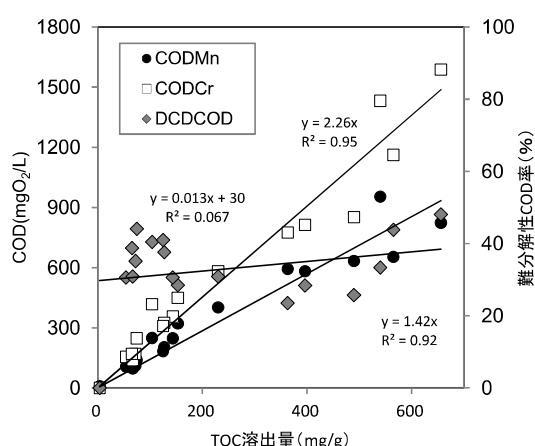


図2 TOC 溶出量と COD の相関

3.2. 焼却残渣から溶出する有機炭素成分への高反応性消石灰の寄与

3.2.1. 主灰, 集塵灰, 飛灰処理物の TOC

主灰, 集塵灰, 飛灰処理物から溶出した溶液のTOCを, 焼却施設の基本情報とともに表1に示す。すべての施設において, 飛灰処理物から溶出するTOC量は集塵灰に対して増加しており, また増加量は施設により様々であった。これは主に飛灰の中間処理に用いられるキレート薬剤に起因しており, 飛灰の中間処理に用いられるキレート薬剤の種類や量は施設により異なるため, TOC溶出量の増加量も施設によって異なっていると考えられる。

表 1 提供施設の基本情報と溶出 TOC

施設 番号*	基本情報			溶出 TOC(mg/g)		
	炉形式	排ガス 処理方式	消石灰	主灰	集塵灰	飛灰 処理物
74	ストーカ	乾式	高反応性	0.03	0.27	0.76
70	ストーカ	乾式	高反応性	0.34	0.07	0.59
72	ストーカ	乾式	高反応性	0.18	0.51	0.62
5	ストーカ	乾式	高反応性	0.12	0.23	2.67
35	ストーカ	乾式	高反応性	0.36	0.43	1.01
37	ストーカ	乾式	高反応性	0.03	0.49	1.00
1	ストーカ	乾式	特号	0.38	0.00	0.27
25	ストーカ	乾式	特号	－	0.04	0.64
38	ストーカ	湿乾併用	特号	0.17	0.00	0.18
39	ストーカ	湿乾併用	特号	－	0.11	0.31
40	ストーカ	湿式	－	0.03	0.00	0.01
34	ストーカ	湿式	－	0.16	0.06	0.07
47	流動床	乾式	特号	0.01	0.00	0.03

*施設番号は、筆者らが機械的に振った識別番号である。

3.2.2. 焼却残渣における高反応性消石灰由来の有機炭素成分の寄与率の推定

本試算では前節に示した施設のうち、①高反応性消石灰を使用しており、主灰・集塵灰・飛灰処理物の全てを入手してTOCの溶出量が把握できており、かつアンケートで主灰とばいじんの排出量および消石灰と中間処理薬剤の使用量が把握できている6施設、および②高反応性消石灰は使用せず、焼却残渣からの有機炭素溶出量が把握できており、かつアンケートで主灰とばいじんの排出量および中間処理薬剤の使用量が把握できている4施設をあわせた10施設を対象とした。高反応性消石灰から溶出する有機炭素量は、昨年度の報告書や過去の報告⁹⁾で示した方法で求めたTOC溶出係数（表2）を用いた。

表 2 高反応性消石灰の TOC 溶出係数 (mg-TOC/g-消石灰)

試料名	A	B	C	D	E	F	G	H	I
TOC溶出係数	6.56	0.65	4.90	1.44	1.25	0.72	5.65	3.97	0.67
試料名	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
TOC溶出係数	1.04	5.40	3.63	0.75	0.04	2.30	1.53	1.27	0.54

各施設の由来別有機炭素溶出量を図3に、全施設での溶出する有機炭素の内訳を図4に示す。図3より、各施設の高反応性消石灰由来の有機炭素成分溶出量比は3～45%となった。多くの施設では、主灰やキレート薬剤に由来する有機汚濁負荷の割合が高かったが、中には高反応性消石灰由来の有機炭素成分の溶出量のみで、他の施設における有機炭素成分の溶出量の総量を上回る施設も存在し、これは各施設で用いられる高反応性消石灰のTOC溶出係数の

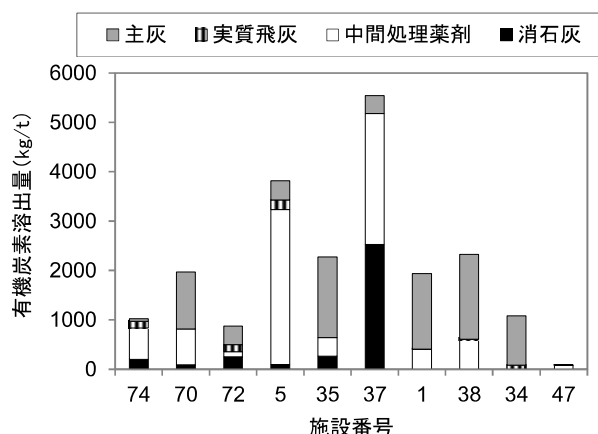


図3 各施設の由来別有機炭素溶出量

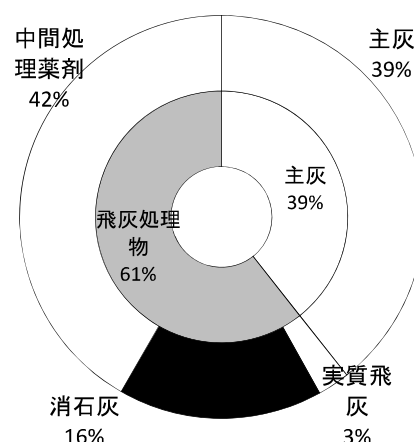


図4 溶出有機炭素の内訳（10施設合計）

大小に大きく依存していた。また全施設の合計で見ると、飛灰処理物の汚濁負荷が61%を占め、また高反応性消石灰由来の有機炭素成分の寄与率は、全体の16%と算出された。

このように、焼却処理施設から排出される焼却残渣から溶出する有機炭素成分を考える上で、高反応性消石灰由来の有機炭素成分は重要な要素の一つであると考えられる。今後は、有機炭素成分の同定などを進めていくことが望まれる。

4. 結論

本研究で得られた知見を以下にまとめる。

1. COD_{Cr} と COD_{Mn} の差の COD_{Cr} に対する割合（難化学分解性 COD 率）は、23.5～48.1%であり、高反応性消石灰から溶出する有機炭素成分の約 1/4～1/2 は化学的に分解性が低い有機炭素成分である可能性が示唆された。
2. 焼却残渣試料が入手できた 10 施設における焼却残渣から溶出する有機炭素への高反応性消石灰の寄与率は 16%であった。
3. 高反応性消石灰由来の有機炭素の溶出量のみで、他施設からの総有機炭素成分溶出量を上回る試料も存在したことから、焼却残渣から溶出する有機炭素成分を考える上で、高反応性消石灰由来の有機炭素成分は重要であることが確認された。

5. 参考文献

- 1) 的崎克規, 水谷聡, 肴倉宏史, 貫上佳則, 都市ごみ焼却における排ガス処理用消石灰に含まれる有機炭素成分 (TOC), 第 28 回廃棄物資源循環学会研究発表会 講演原稿 2017, pp.399-400, 2017
- 2) American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation: Standard Methods For the Examination of Water Wastewater, 508 B. Closed Reflux, Titrimetric Method, 535-537, 16th Edition

謝辞 試料を提供して下さった自治体、各種メーカーの方々に感謝いたします。