

平成24年度
「廃棄物・海域水環境保全に係る調査研究費助成制度」
成果発表会(プログラム)

日時：平成25年7月24日(水) 10:00 ～ 16:30

場所：天満研修センター 4F 405ホール (大阪市北区錦町2-21 TEL 06-6354-1927)

※敬称略

9:30 開場

10:00 開会挨拶

大阪湾広域臨海環境整備センター 常務理事

10:10 基調講演 「(仮題)大阪湾フェニックスセンター神戸沖処分場における水質改善の取り組み」

大阪市立大学大学院 工学研究科都市系専攻 都市リサイクル工学分野 教授

貫上 佳則

10:50 フェニックス事業の紹介

大阪湾広域臨海環境整備センター 環境課長

— 研 究 者 発 表 —

11:10 1. 最終処分場における有機フッ素化合物類および前駆物質の挙動調査と効率的処理方法の検討

京都大学大学院地球環境学堂 地球親和技術学廊環境調和型産業論分野 准教授

田中 周平

11:35 2. 浚渫土等の再資源化における低環境負荷型処理技術の適用性評価(その3)

京都大学大学院地球環境学堂 社会基盤親和技術論分野 准教授

乾 徹

12:00

— 休 憩 —

13:10 3. 跡地利用を前提とした最終処分場の総合再評価手法の提案

北海道大学大学院工学研究院

環境創生工学部門・環境管理工学分野循環計画システム研究室 助教

翁 御棋

13:35 4. 下水及び余剰汚泥からのリン回収の最適化による海域環境保全に関する調査研究(その2)

山口大学大学院理工学研究科 環境共生系専攻 教授

今井 剛

14:00 5. 鑄造溶解副生物(溶解ダスト)の硫化水素抑制材利用と硫化水素抑制メカニズム解明に関する研究

福岡大学工学部 産学官連携研究機関資源循環・環境制御システム研究所 准教授

武下 俊宏

14:25

— 休 憩 —

14:40 6. 管理型廃棄物最終処分場の浸出水調整池における自然発生的ANAMMOX反応を利用した窒素低減技術に関する研究(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 主任研究員

相子 伸之

15:05 7. 改質浄水発生土を用いた埋立処分場内水のリン除去および回収

大阪市立環境科学研究所 調査研究課 都市環境グループ 研究員

中尾 賢志

15:30 8. 下水汚泥の前処理によるメタン発酵促進とシロキサン低減に関する検討

京都大学大学院工学研究科 都市環境工学 准教授

大下 和徹

15:55 9. 大阪湾域における廃棄物埋立処分場浸出水中の有機フッ素化合物の効果的削減手法開発と評価に関する研究

京都大学大学院工学研究科 都市環境工学 准教授

西村 文武

16:20 閉会挨拶

公益財団法人 廃棄物・3R研究財団 専務理事

八木 美雄

最終処分場における有機フッ素化合物類および 前駆物質の挙動調査と効率的処理方法の検討

○田中周平、藤井滋穂、河野佑太、安藤悠、鈴木裕識
Pattarawan Chularueangaksorn (京都大学)

1. 背景および目的

人工的に作り出された有機化合物が地球上のさまざまな人々を含め生物から高濃度で検出され問題となっている。有機フッ素化合物類（以下PFCs）関連工場では、処理できないまま高濃度で水環境中に排出されている例が多く観察されている。さらに環境中への排出を懸念する工場ではPFCs廃水を焼却処理しているが、燃焼費用が高いこと、フッ化水素の発生により燃焼炉を傷める等の問題点が指摘されている。そのため、排水処理で使用された活性炭は、最終処分場に運ばれることが多い。その後、未処理のまま大阪湾に排出され魚介類等へ蓄積していることが予想された。本研究では、12種類のPFCsとその前駆物質を対象に4つの目的を設定した。1.最終処分場の下水処理工程における詳細な挙動を明らかにする、2.イオン交換ポリマーによる吸着効率を検討する、3.紫外線照射による完全分解・無害化条件を検討する、4.安威川の水環境、土壌、植物の汚染状況を把握する。上記①から④の目的を達成することで、最終処分場排水中のPFCsおよび前駆物質を効率的に回収・無害化する技術を検討した。

2. 調査および実験の方法

2.1. 分析の方法

本研究では、主に12種類のPFCs（PFBuS, PFHxS, PFOS, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnA, PFDoA）と前駆物質（4:2FTOH, 6:2FTOH, 8:2FTOH, 10:2FTOH）を対象に研究を行った。PFCs試料の前処理には固相抽出法を用いた。測定はHPLC-MS/MSにより行った。定量は絶対検量線法により行い、 R^2 値は概ね0.999以上、最終濃度は、標準添加回収率により補正した。水試料中のFTOHsの前処理には有機溶媒による液液抽出法を用いた。測定はGC-MSにより行い、定量は絶対検量線法により行った。 R^2 値は概ね0.999以上、最終濃度は8:1FAのピーク強度比較により補正した。調査現場では水温、pH、電気伝導度の3水質項目を、実験室では溶存有機炭素濃度、浮遊物質濃度、揮発性浮遊物質濃度の3水質項目を測定した。

2.2. 埋立処分場の浸出水処理場における調査

有機汚濁の低減を目的とし、処理方式には接触酸化処理、凝集沈殿処理、ろ過・活性炭吸着処理、滅菌処理を組み合わせた浸出水処理場において、2012年11月27日に調査を実施した。実験室でPFCs, FTOHsおよびその他水質を測定した。

2.3. 安威川の水、土壌、植物調査

2012年7月7日、大阪府茨木市に所在するN下水処理場の放流水および安威川との合流点の上下流の水、ヨシ、底質を採取した。対象水を共洗いした容器に採集し、水温、DO、pH、電気伝導率を記録した。底質の採集には柱状採掘器を用いた。底質は3 cmごとに分け湿重量を測定した。105℃で1時間乾燥させたものを標準網ふるい106 μmを用いてふるい分け、抽出試料とした。植物は、葉、茎ごとに、105℃で1時間乾燥させたものを破砕し分析試料とした。

2.4. 大阪湾の魚介類調査

代表連絡者氏名：田中周平、連絡先：京都市左京区吉田本町 京都大学地球環境学堂、
TEL：075-753-5171、E-mail：t-shuhe@eden.env.kyoto-u.ac.jp
キーワード：有機フッ素化合物類、PFCs、吸着処理、UV処理、無害化

大阪湾で水揚げされたエビを購入し、厚生労働省の TDS に基づいて、tert-butyl methyl ether(MTBE)を抽出溶媒とするイオンペア抽出により前処理を行った。5 ng の内標準物質 (MPFHxA, MPFOA, MPFDA, MPFOS) を添加し回収率を得た。

2.5. イオン交換ポリマーによる吸着試験

吸着試験では、3 種類の非イオン交換ポリマーと 5 種類のイオン交換ポリマーを用いて、回分式振とう試験、連続式吸着試験を行った。振とうは、恒温振とう器で 25℃、140 rpm、最大振とう時間 100 時間の条件下で行った。

2.6. 紫外線照射による分解試験

実廃水を処理した PFCs 吸着済みの吸着剤から PFCs を脱着させ、作成した PFCs 濃縮水を対象に紫外線分解実験を実施した。本研究では、試料と酸化剤を混合し、紫外線照射を行うことで回分式の実験データを採取した。

3. 結果および考察

3.1. 埋立処分場の浸出水処理場における PFCs の挙動

流入水から放流水まで 3 種の PFCAs (PFNA, PFUnDA, PFDoDA) と 2 種の PFASs (PFHxA, PFOS) が定量下限値未満であった。他の 6 種の PFCAs と PFBuS の処理工程別の挙動を図 1 に示す。もともと検出されたのは PFOA であり、流入水で 227 ng/L, 生物処理水で 238 ng/L, 凝集処理水で 247 ng/L, ろ過処理水で 232 ng/L, 活性炭吸着処理水で 187 ng/L, 放流水で 215 ng/L であった。活性炭吸着処理で少し減少したが、おおよそ処理されずに放流されていた。この傾向は他の PFCs でも同様であった。

3.2. 埋立処分場の浸出水処理場における前駆物質 FTOHs の挙動

従来、アルコールとして揮発し、大気中で検出されていた FTOHs を本研究では浸出水から比較的高濃度で検出した。流入水からは、8:2FTOH が 617 ng/L 検出された。その後、生物処理水で 1,446 ng/L, 凝集処理水で 496 ng/L, ろ過処理水で 667 ng/L, 活性炭吸着処理水で 1,695 ng/L, 放流水で 2,004 ng/L で検出された。続いて 10:2FTOH が流入水で 265 ng/L, 生物処理水で 409 ng/L 検出されたが、その後は定量下限値以下であった。

3.3. 安威川の河川水、土壌、植物の PFCs 汚染の現況

放流水から 21,472 ng/L の PFHxA が検出され、放流口下流の安威川でも 20,614 ng/L が検出された。PFOA は 157 ng/L, 194 ng/L であった。同放流水からは、2005 年 3 月に 36,774 ng/L の PFOA を検出したが、その後 PFOA 濃度は低下傾向にあった。一方で、PFHxA 濃度が近年高くなる傾向にあった。流量を勘案すると、5,894 g/day の PFHxA が安威川から大阪湾に流れていることが示された。土壌サンプルからは PFHxA と PFOA が高い含有率で検出された (図 2)。深さ 40cm の土壌まで PFHxA が含有していることが示された。PFOA は深さ

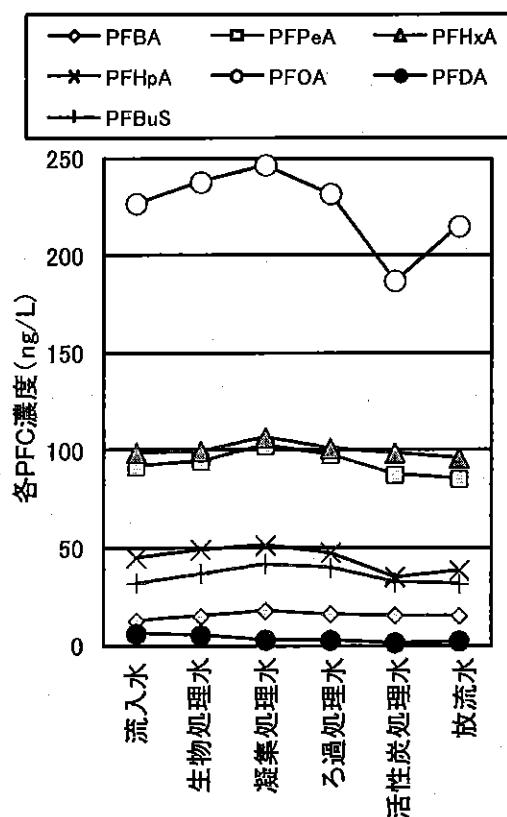


図1 埋立処分場の浸出水処理場における PFCs の挙動(2012年11月27日)

9cm 位深では大幅に含有率が上昇し、21~24cm では 27,979 ng/kg-dry であった。土壌中には高濃度の PFOA が蓄積されていることが示された。

PFHxA は植物の葉に高く蓄積する傾向があり、平均値は上流で 61,187 ng/kg-dry、下流で 69,704 ng/kg-dry であった。一方、茎では上流で 4,574 ng/kg-dry、下流で 7,377 ng/kg-dry であった。PFOA も葉に高く蓄積する傾向があり、平均値は上流で 11,562 ng/kg-dry、下流で 24,637 ng/kg-dry であった。一方、茎では上流で 2,767 ng/kg-dry、下流で 10,118 ng/kg-dry であった。鎖長の短い PFHxA の方がより葉に蓄積される傾向が示された。また、水中の PFOA 濃度の低下後も依然として植物中には PFOA が比較的高い濃度で蓄積されていることが示された。

3.4. 大阪湾のエビ中の PFOA 含有量

大阪湾のエビからは PFOA が検出された。成人の食品群別一日摂取量に換算すると、0.32 ng/kgbw/day となり、厚生労働省の TDS で示された 0.06 ng/kgbw/day (14 食品群) の値を魚介類のみで超えた。

3.5. イオン交換ポリマーによる実廃水の吸着処理試験

6 種類の吸着剤による PFOS 吸着量と振とう時間との関係の検討の結果、PFOS の短時間での吸着にはイオン交換基が重要であることが示唆された。PFOS に対する 5 種類のイオン交換性ポリマーと粒状活性炭による連続処理試験の結果、PFA300 の吸着効果が最も高く、活性炭の約 3 倍処理効果が継続されることが示された。

3.6. 紫外線照射による PFOA 分解試験

照射時間と PFOA 分解率の関係から、反応温度が 80 °C の場合、分解率は照射時間 3 分で 83%、照射時間 10 分で 99.9%、照射時間 20 分および 30 分では 99.9% 以上であった。各照射時間における紫外線照射後 PFOA 試料のフッ素収支率を図 3 に示す。反応温度 80 °C において、照射時間 3 分では PFOA よりも短鎖の PFCA's が検出された。照射時間 10 分以降では短鎖 PFCA's がさらに分解しフッ化物イオンの占める割合が増加した。

分解過程に生じる副生成物の確認のために紫外線照射後試料の TIC と MS スペクトルを m/z が 50-500 の範囲で測定した。紫外線照射前後における PFOA 試料の TIC を図 4 に示す。紫外線照射前の PFOA 試料においては保持時間 5.7 分付近に PFOA のピークが確認された。一方で 30 分間の紫外線照射後の TIC では保持時間 1.3 分付近に高いピークが検出された。また、PFOA が分解

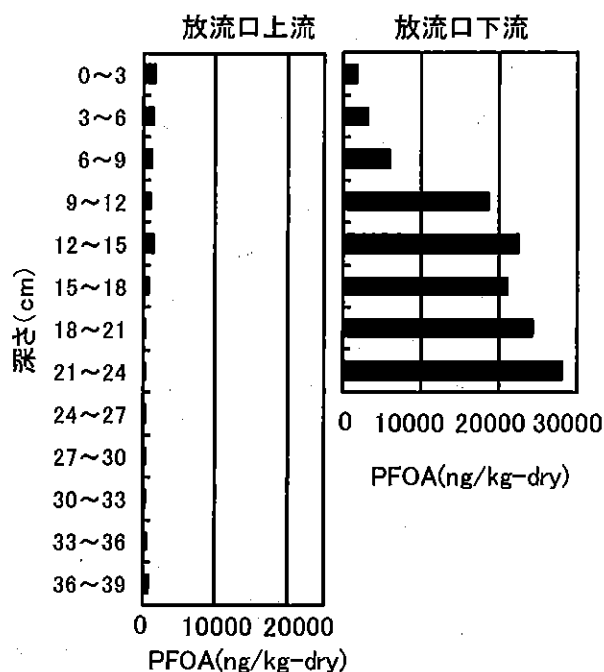


図2 N下水処理場放流口の上下流(安威川)の土壌中のPFOA含有量(2012年7月7日)

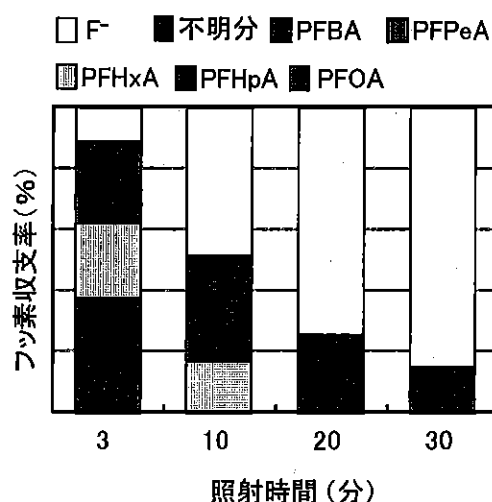


図3 紫外線照射後のフッ素収支率
(初期濃度:5 mg/L、
紫外線波長:254+185 nm、
添加剤:K₂S₂O₈+H₂SO₄)、80°C

されているため保持時間 5.7 分付近にピークは見られなかった。よって、保持時間 1.3 分付近に検出された物質は紫外線照射により PFOA 試料から生成され物質であることが示唆された。

30 分間紫外線照射後の PFOA 試料の保持時間 1.3 分における MS スペクトルを図 5 に示す。保持時間 1.3 分において 59, 141, 223, 305, 387, 469 の m/z が検出された。これらは酢酸の m/z から 82 ずつ増加していることから溶離液で使用している酢酸が酸化剤や中和剤の NaOH と反応して生じたものであると推測された。

PFCs 濃縮水に過硫酸カリウム紫外線照射を行った結果、PFOA 分解率は 85.6% であり、大幅な減少は見られなかった。したがって、PFCs 濃縮水に含まれる溶存夾雑物の影響が小さい可能性が示唆された。よって吸着剤からメタノールを用いて分離した PFCs 濃縮水を対象とした過硫酸カリウム紫外線照射による PFOA の分解の有用性が示唆された。

4. 結論

本研究では PFCs と前駆物質である FTOHs を対象に最終処分場の各処理工程、河川水、土壌、植物中の挙動調査およびポリマーによる吸着と紫外線照射による分解試験を実施した。主な成果を以下に記す。

- 1) 流入水から放流水まで PFNA, PFUnDA, PFDoDA, PFHxS, PFOS が定量下限値未満であった。6 種の PFCAs と PFBuS が検出され、特に PFOA と PFHxA および PFPeA が高濃度であった。
- 2) 処理工程別の挙動を調査した結果、どの処理工程においても処理効果が見られなかった。
- 3) 安威川下流の河川水において、PFHxA が約 20,000 ng/L, PFOA が約 200 ng/L 検出された。同じく土壌から、PFHxA が 7,547~18,219 ng/kg-dry, PFOA が 1,714~27,979 ng/kg-dry 検出された。PFOA は深さ 9cm から高濃度で検出されたことから、2008 年以前の高濃度汚染の影響が土壌に蓄積されていることが示唆された。同じくヨシの葉から PFHxA が 69,704 ng/kg-dry, PFOA が 24,637 ng/kg-dry 検出された。
- 4) 過硫酸カリウム添加紫外線照射による PFOA の分解において、反応温度 80 °C で照射時間を 30 分に調整した結果、フッ化物イオンへの分解と無害化を確認した。
- 5) イオン交換ポリマーによる実廃水からの PFOA 吸着処理後の濃縮液に紫外線照射を適用した結果、高い分解率を得ることができた。

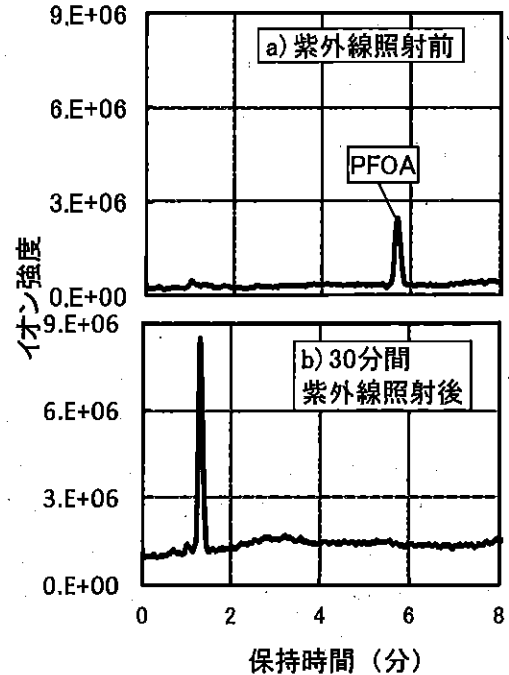


図4 紫外線照射前後のPFOA試料のTIC
(濃度:5 mg/L、波長:254+185 nm、
温度:80 °C、添加剤: $K_2S_2O_8+H_2SO_4$)

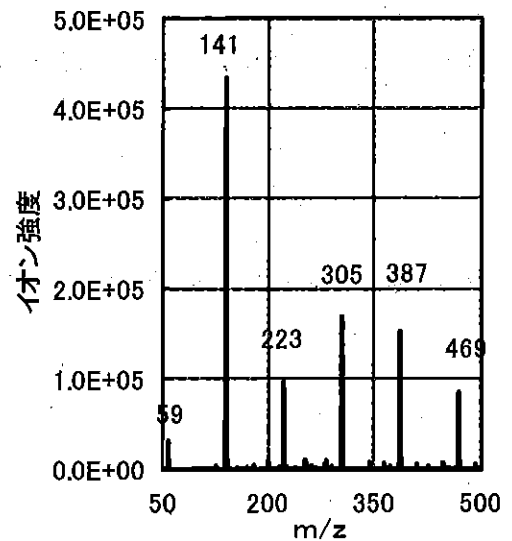


図5 保持時間1.3分における
紫外線照射後のMSスペクトル
(濃度:5 mg/L、波長:254+185 nm、
温度:80 °C、添加剤: $K_2S_2O_8+H_2SO_4$ 、
時間:30分)

京都大学 〇乾 徹・勝見 武
大幸工業 水野克己

1. はじめに

海面処分場は広大な面積を有し、大都市圏からのアクセスが容易で港湾区域内の重要な地点に立地している。そのため、跡地の土地資源としての利用価値は高く、有効活用していくことが資源循環、ならびに海面処分場の健全な経営の観点から望ましい。跡地利用を進めるにあたって、現在は海面処分場の廃止基準の考え方、形質変更に伴う環境影響といった環境的側面から議論が主に進められているが、海面処分場に投入される焼却灰や汚泥、スラグといった廃棄物の主要な埋立物の地盤としての支持力や植生基盤としての機能の確保も重要な一面となる。研究代表者らは、平成 21 年度本助成事業「浚渫土等の再資源化における低環境負荷型処理技術の適用性評価（研究課題番号：210009）」において、海面処分場に投入される浚渫土を対象とした低環境負荷型の処理技術として、気泡による含水比低減効果や分解促進効果、下水汚泥炭化物による含水比低減効果や強度上昇、および下水汚泥炭化物によるセメント固化処理時の悪臭の脱臭効果について適用性を検討し、植生基盤への早期適用を試みている¹⁾。

地盤の支持力という面からは、海面処分場に投入される焼却灰やスラグといった材料はその性状が土砂に近く、水硬性を有することが広く知られており、自然のエージング作用によって十分な支持力を発揮することが予測される。しかしながら、海面埋立処分場に受け入れられている廃棄物の地盤工学的特性に関する知見は十分でない。したがって、跡地の高度利用を行う場合には廃棄物地盤の支持力を期待せずに杭基礎を施工する例が多く、自然環境中におけるエージング作用とそのメカニズムを含めた強度変形特性を明らかにすることで、低環境負荷型の跡地利用に貢献することが期待できる。

本調査研究では、海面処分場の廃棄物埋立地盤の強度変形特性に及ぼすエージング作用の影響を把握することを目的として、採取した埋立直前の廃棄物試料を対象として、エージング作用が強度変形特性の実験的検討を実施した。具体的には、実際の地盤環境を想定するために処分場内部の水を模擬した水中で様々な期間養生した締固め供試体に対して圧密非排水三軸圧縮試験をはじめとする各種試験を実施した。平成 23 年度廃棄物・海域水環境保全に係る調査研究費助成事業「浚渫土等の再資源化における低環境負荷型処理技術の適用性評価（その 2）（研究課題番号：230006）」においては、比較的短い期間海水条件下で養生した混合廃棄物材料の強度変形特性の評価を行ったが、今年度は、①長期材料の混合廃棄物の強度変形特性の評価と経時変化の考察、②非排水条件下でのせん断強度上昇のメカニズムの同定、を行ったので結果を以下に報告する。

2. 実験方法

2.1 使用材料および供試体の作製

ある海面処分場の搬入基地に搬入された後、一連の運搬・積み

表-1 混合廃棄物の物理化学特性

粒子密度 ρ_s (g/cm ³)	2.67
均等係数 U_c	3.6
曲率係数 U_c'	85
最大乾燥密度 ρ_{dmax} (g/cm ³)	1.28
最適含水比 w_{opt} (%)	34.5
自然含水比 w (%)	27.4
主要化学成分*	
CaO	51.6
Fe ₂ O ₃	20.4
SiO ₂	9.1
Al ₂ O ₃	4.3

*蛍光 X 線分析による半定量分析結果

代表連絡者：乾 徹 〒606-8501 京都市左京区吉田本町 京都大学大学院地球環境学堂

TEL: 075-753-5752, E-mail: inui.toru.3v@kyoto-u.ac.jp

キーワード：廃棄物埋立地盤、強度変形特性、海面処分場、

替え過程を経て、海面処分場に投入される直前の廃棄物試料を実験に使用した。埋立てに至るまでの運搬・積替え過程を経て、廃棄物は攪拌作用を受けており均質性は高くなっている。原位置での正確な含水比は不明であるが、かなりの水分を含む湿潤状態であった。採取した試料は、室温が 20℃ に保たれた室内で風乾させた。その後、十分に攪拌し、粒径 9.5 mm 以下にふるい分けし、大きな岩石やガラス片などを除去し使用した。当該試料の粒度分布、および基本的な物理化学特性を表-1 に示す。化学組成から、酸化カルシウムがポルトランドセメント並みに多く含まれることが分かる。Ca、Si および Al が存在していることから、水和反応またはポゾラン反応により、廃棄物内に固結力が生じることが示唆される。供試体の作製は、試料を最適含水比 34.5% になるよう調整し、湿潤密度 1.64 g/cm^3 の直径 50 mm、高さ 100 mm の供試体を作製した。この初期密度は実測された廃棄物地盤の密度を参考に決定している。これらを模擬浸出水に浸漬・脱気飽和させた後に、体積膨張が生じないように所定期間養生した。模擬浸出水は、大阪府内の沿岸にて採取した海水を約 30 L 用意し、海水と廃棄物を液固比 10 で混合して 7 日間放置した。その後、75 μm のメッシュ通過分を使用した。

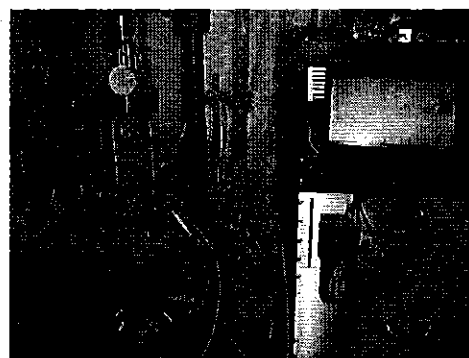


写真-1 三軸圧縮試験装置

2.2 実験方法

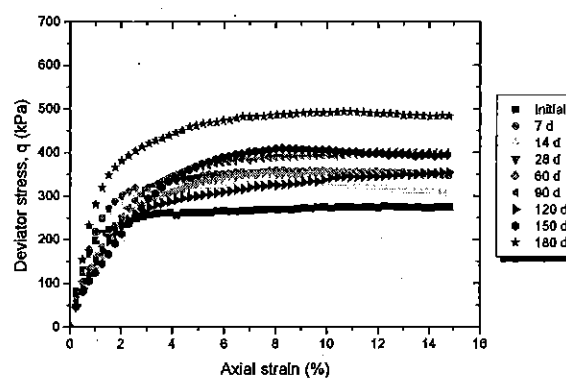
所定期間養生終了後、拘束圧を 50, 100, 150 kPa (背圧 240 kPa) の 3 段階に変化させ、圧密非排水 (CU) 三軸圧縮試験²⁾を行った。試験に際しては、供試体の B 値が 0.95 以上になっていることを確認し、ひずみ速度 0.1 %/min、最大軸ひずみ 15% で载荷を行った。圧縮試験後の供試体は走査型電子顕微鏡による観察および X 線回折分析に供した。なお養生期間は、養生 0 日 (養生なし)、7 日、14 日、28 日、60 日、90 日、120 日、150 日、180 日の 9 水準に設定した。

3. 実験結果とその考察

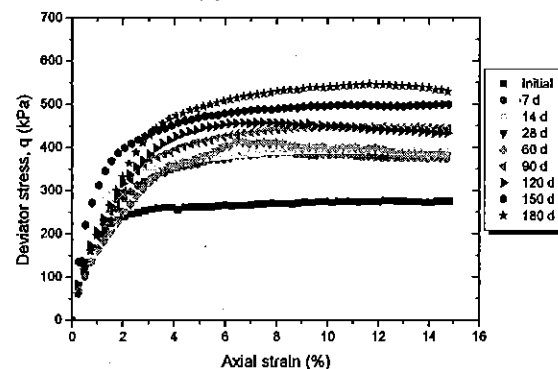
3.1 圧密非排水三軸圧縮試験

図-1、図-2 に圧密非排水三軸圧縮試験の例として、拘束圧 50 kPa、100 kPa のケースにおける軸差応力-ひずみ関係、および間隙水圧増分-ひずみ関係をそれぞれ示す。なお、養生日数は養生 0 日から 180 日のすべてについて記載している。

拘束圧 50 kPa においては水中養生を行っていない試料のピーク強度が約 250 kPa となっており、その他の水中養生した供試体がおおよそ 300~500 kPa の間のピーク強度を示した。拘束圧 100 kPa および 150 kPa においても同様に水中養生していない試料に比べて水中養生した供試体の強度が高い傾向が確認された。間隙水圧増分-ひずみ関係をみると、全ての供試体においてせん断過程初期において間隙水圧のピークが表



(a) 拘束圧 50 kPa



(b) 拘束圧 100 kPa

図-1 軸差応力-ひずみ関係

れ、その後減少していくという過圧密土に特徴的な傾向が見て取れる。本研究では、供試体の初期密度は現場計測結果を参考に設定しているが、実際の埋立地盤も転圧や重機走行によって締め固められていると考えられ、過圧密土に近い状態になっているといえる。特にこの傾向は水中養生期間が長い供試体で顕著であるが、メカニズムとしては以下のようなことが考えられる。水浸養生によってエトリンガイト等の水和生成物が発生する。エトリンガイトは膨張性を有する生成物であることから、载荷の初期段階における間隙水圧の発生を誘発すると考えられる。その一方で、せん断が進行すると水和生成物による間隙の充填によって、体積が膨張する傾向に転じるため、間隙水圧が低下したと考えられる。この結果、軸ひずみの進展によって、平均主応力が上昇し、せん断強度も増加したと推測できる。

図-3 にすべての試験ケースにおける破壊時の平均主応力と軸差応力の関係を示す。ピーク強度と平均主応力の関係は養生日数を問わずほぼ一定であることが確認される。これは、水和生成物自体による大きな固結作用ではなく、前述したように間隙の充填効果によって粒子に作用する応力が増大し、その結果強度が上昇したことを裏付けている。

図-4 に圧密非排水三軸試験の結果から求めた弾性定数と養生日数の関係を示す。養生日数に伴って弾性係数が増加する傾向が確認される。これは、長期の水中養生によって廃棄物試料の硬化が進んでいると考えられる。

3.2 微視的観察による生成物の同定

写真-2 に養生 0 日、および養生 150 日の供試体の電子顕微鏡観察写真（倍率 2000 倍）を示す。針状に析出したエトリンガイトが水中養生によって明らかに増加している様子がわかる。図-5 に養生 180 日の供試体の X 線回折結果を示す。明確な石膏、エトリンガイトの回折ピークが確認できるが、これらの生成は、海水中に硫酸イオンが豊富に含まれていることに起因しており、水中養生日数の経過とともにエトリンガイトが増加することが示唆される。一方、フリーデル氏塩 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) や CASH 系水和物といったエトリンガイトに関連する物質についても明確なピークが確認された。以上のことから、海水中の塩化物イオンや硫酸イオンなどとの相互作用によ

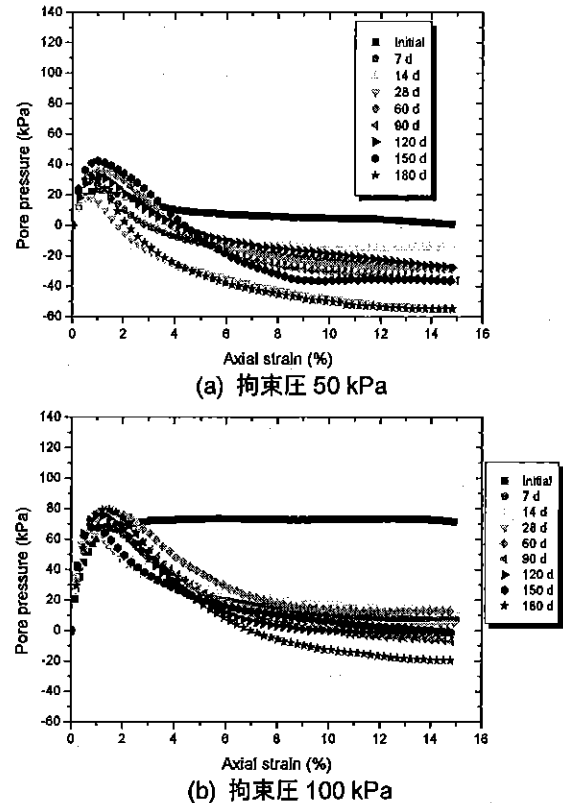


図-2 間隙水圧増分-ひずみ関係

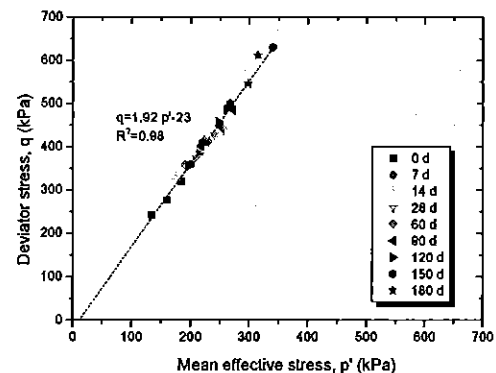


図-3 平均主応力と破壊強度の関係

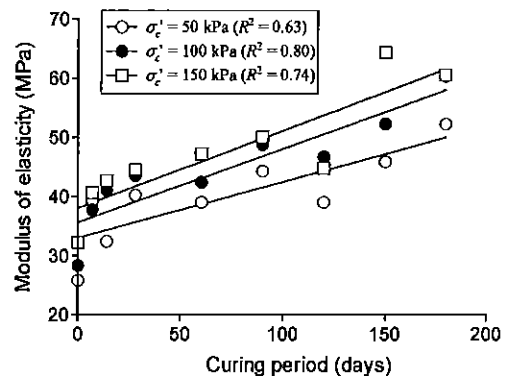


図-4 養生日数と弾性係数の関係

て、供試体中には様々な形態のカルシウム水和物が生成しており、供試体の間隙構造に変化が起きていると考えられる。

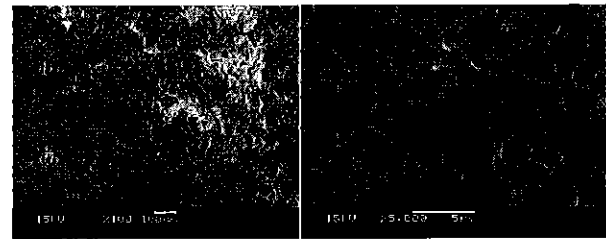
4. おわりに

本調査研究で得られた主な結果を要約すると以下の通りである。

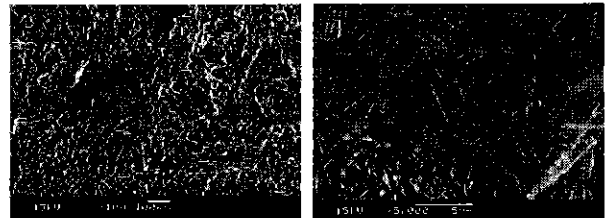
- ・ 最大 180 日間に渡って海水中で養生した混合廃棄物試料を対象に圧密非排水三軸圧縮試験を実施した。得られた間隙水压増分一軸ひずみ関係、有効応力経路の検証結果から、埋立状態の養生による水和物の生成によって過圧密と同等の効果が得られており、特に水中養生期間が長いほどその傾向は顕著であった。
- ・ 養生に伴い、供試体中に生成する膨張性のエトリンガイトが等の反応生成物による間隙の充填が微視的観察結果によって明らかになった。このことから、生成物の充填効果によって、間隙水压挙動の変化、および有効主応力の増大が結果として生じ、非排水せん断強度が増加したことが明らかになった。一方で、生成物による固結効果などは非常に小さく、内部摩擦角や粘着力の大きな変化はみられなかった。また、弾性領域における変形係数も養生によって増加し、硬化する傾向が確認された。

参考文献

- 1) Inui, T., Ikeda, K., Katsumi, T., Kamon, M., and Mizuno, K. (2012): Improvement of dredged sediment using air bubbles or carbonized sewage sludge, Contaminated Sediments: Restoration of Aquatic Environment, ASTM, pp.15-31, doi:10.1520/STP104219.
- 2) 地盤工学会 (2009): 土の圧密非排水三軸圧縮試験方法, JGS-0523-2009.



(a) 養生 0 日



(b) 養生 150 日

写真-2 養生日数が異なる供試体の電子顕微鏡写真
(左：観察倍率 100 倍、右：同 5000 倍)

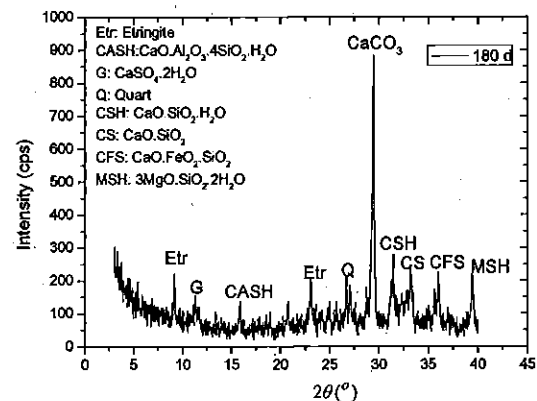


図-5 180 日養生供試体の X 線回折分析結果

跡地利用を前提とした最終処分場の総合再評価手法の提案

○翁 御棋

北海道大学大学院工学研究院助教

1. 調査研究目的

最終処分場は、廃棄物の適正な処理・処分に関して、重要な役割である。近年、最終処分場のストックヤード機能も重視されている。例えば、埋め立てられた廃棄物が将来に利用できる資源の可能性を考えられ、緊急災害が発生した場合に莫大な災害廃棄物の一時保管もできる。また、跡地が有効に利用できれば、新しい価値も生み出せる。現代社会にとって、最終処分場は不可欠である。ただし、最終処分場の立地は困難な場合が多く、また残余容量の少ない施設の数も増えてきている。今後の最終処分場の確保のため、最終処分場の価値の総合評価によりその必要性を示していくことが重要である。本研究では、稼働中の経緯を踏まえた跡地利用の最終処分場の事例について、総合的に価値属性を分析し、各主体に与える価値の推計方法を構築し、対象地域の総価値を推計する。総価値向上のための改善対策を提案し、最終処分場の確保に関する多主体合意に役に立つことを目指す。特に本研究では、環境保全と資源利用の視点に基づき、廃棄物最終処分場のライフサイクルの総価値推計方法と総価値向上のための改善対策の提案を目的とする。図-1では本研究の全体フローを示す。

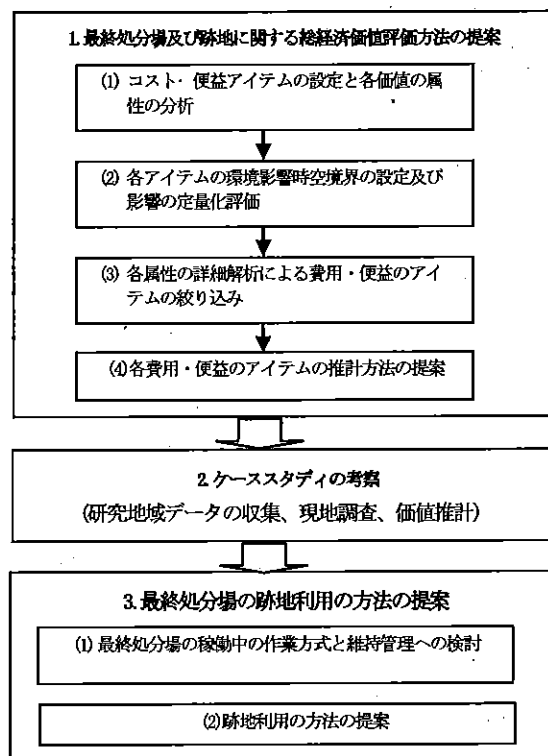


図-1 本研究の全体フロー

2. 調査研究方法

今後、埋立終了を迎える最終処分場の数は増加する。循環型社会の形成が進んだ将来においても必ず必要とされる最終処分場の確保のため、跡地利用も含めた最終処分場の属性ごと経済価値の解明に基づく総経済価値評価方法の開発が必要とされる。また、数多く存在する総合評価の内、費用・便益分析は各関係主体に与える影響を市場価格で示す方法であり、各関係主体にとっても理解しやすいコミュニケーションツールと言える。しかし、最終処分場の稼働中の経緯を踏まえた跡地利用の総経済価値に関する総経済価値評価方法の構築例はほとんどない。また、現在のところ、この課題に関する国内外研究成果はほとんどない。

したがって、本研究ではまず、最終処分場の稼働中及び跡地利用の各段階での価値アイテムに関する総経済価値評価方法を構築する。また、調査分析の結果である最終処分場の跡地の費用・便益の推計値を用いて、環境保全と土地資源の有効利用の観点から、あるべき最終処分場の跡地利用方法を提案する。このような最終処分場の総経済価値の評価は、より良い跡地利用方法の推進だけではなく、今後の最終処分場の安定的確保につながり、もって将来における廃棄物管理の一助となると期待される。本研究では、大きく下記の二つ研究段階で研究を進めていくことにする。

(1) 最終処分場及び跡地に関する総価値の推計

代表連絡者：翁 御棋 北海道大学大学院工学研究院助教；

連絡先：〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目；電話番号：011-706-7284；E-mail: weng@cng.hokudai.ac.jp；

キーワード：最終処分場の機能、最終処分場の跡地利活用、環境・生態サービス価値の推計、アンケート調査、地価分析

A 各価値の属性の分析

文献レビューを行い、過去の事例から、最終処分場とそれらの跡地利用に関する価値の属性を分析する。使用価値と非使用価値などの観点から、最終処分場の機能に関するライフサイクル各段階の詳細な価値属性を分析する。各属性の詳細解析による費用・便益の項目の絞り込み。価値の属性に基づき、最終処分場及びそれらの跡地による費用・便益の項目の内容を、各項目の時間・空間範囲及び関係主体を考慮して、決定する。

最終処分場の跡地利用における研究について、廃棄物学会・埋立研究部会（2005）は、国内 32 箇所最終処分場の跡地利用の事例を検討し、その環境品質の管理のあり方を提案した。Weng and Fujiwara (2011) は、最終処分場における環境価値を含めて、廃棄物管理システムの各段階の環境コスト・便益を挙げられた。また、最終処分場の跡地の利用の国内と海外の事例に基づいて、Weng and Fujiwara (2010) が日本、台湾、オーストラリアのいくつかの跡地再利用の事例をレビューして、SWOT 分析で、跡地の再利用の強み、弱み、機会、脅威を評価した。特に、最終処分場の跡地の利用による環境教育と生態系保育のメリットを指摘された。花嶋ら（2012）がクローズドシステム型など最終処分場の跡地利用の機能を強調した。

上記の研究成果に踏まえて、表-1 では、最終処分場の稼働中および跡地の利用の用途における環境価値のアイテムを挙げた。また、最終処分場の利用における総経済価値の推計フローが図-3 に提案された。

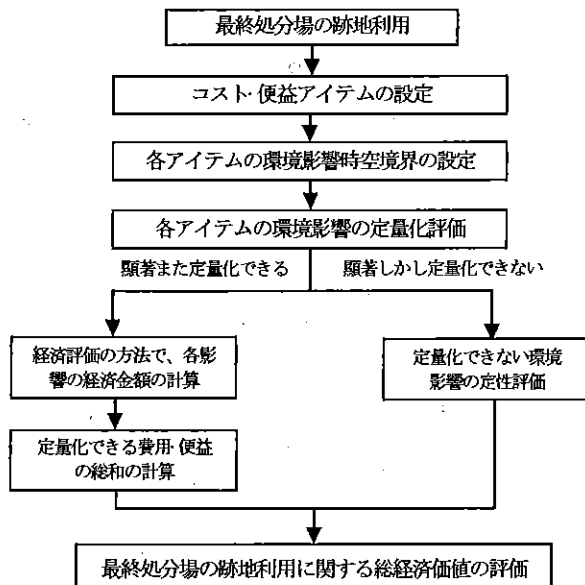


図-2 最終処分場の跡地利用に関する総経済価値の推計フロー

表-1 廃棄物最終処分場の価値の属性とアイテム

最終処分場の使用段階		価値属性		価値のアイテム	
使用中		使用価値	直接使用価値	廃棄物処理・処分 災害廃棄物への対応 教育活動	
			間接使用価値	資源のストック	
			オプション価値	未来にストックされた資源の再利用	
		非使用価値	存在価値	資源が保存された価値	
跡地	未使用	使用価値	直接使用価値	教育活動	
			間接使用価値	緑地の自然保存 生態系の再生 臨時に災害廃棄物への対応 資源のストック	
			オプション価値	未来に資源の再利用 未来に他の利用方法の実行	
			非使用価値	遺産価値	将来世代が跡地を利用する価値
		存在価値	生態系の価値 資源が保存された価値		
		再利用 (公園)	使用価値	直接使用価値	レクリエーションの価値 景観価値 教育活動
				間接使用価値	緑地の自然保存 生態系の再生 臨時に災害廃棄物への対応 資源のストック
				オプション価値	未来に資源の再利用 未来に他の利用方法の実行
	非使用価値		遺産価値	将来世代が跡地を利用する価値	
	跡地	再利用 (市民農園)	使用価値	直接使用価値	レクリエーションの価値 農作物の収益 景観価値 教育活動
				間接使用価値	緑地の自然保存 生態系の再生 臨時に災害廃棄物への対応 資源のストック
				オプション価値	未来に資源の再利用 未来に他の利用方法の実行
				非使用価値	遺産価値
			存在価値	生態系の価値 資源が保存された価値	
再利用 (運動場、駐車場、体育館など営利可能な施設)			使用価値	直接使用価値	営利活動の収入 景観価値 教育活動
				間接使用価値	資源のストック 臨時に災害廃棄物への対応
				オプション価値	未来に資源の再利用 未来に他の利用方法の実行
		非使用価値	遺産価値	将来世代が跡地を利用する価値	
再利用 (清掃工場など廃棄物処理施設)		使用価値	直接使用価値	廃棄物処理による収入 景観価値 教育活動 新しい施設用地の代替	
			間接使用価値	臨時に災害廃棄物への対応 資源のストック	
			オプション価値	未来に資源の再利用 未来に他の利用方法の実行	
	非使用価値		遺産価値	将来世代が跡地を利用する価値	
	存在価値	資源が保存された価値			

B. 各費用・便益の項目の推計方法の提案

環境経済学に基づき、最終処分場に関する各費用・便益の項目は市場財と非市場財の価値方法で推計する。主に、非市場財の価値（例えば、環境質変化による地域アメニティ）は本研究の中心であり、主に以下の方法を利用する。

① ヘドニック法

家賃や土地代の変動を考察し、最終処分場による地域アメニティの変化を評価する。

② CVM 法

最終処分場周辺の住民に対するアンケート調査を実施し、最終処分場の景観価値や生態系再生や匂い問題、廃棄物のストックヤード（資源の将来有効利用や緊急的な災害廃棄物の一時保管など）に関する経済価値を推計する。

(1) ケーススタディの考察

最終処分場の跡地を対象として、費用・便益を試算する。地域自然資源保全と社会資本創造の視点に基づき、最終処分場の稼働中及び跡地利用の各段階での総経済価値を推計する。総価値向上のための改善対策を提案し、最終処分場の確保に関する多主体合意に役立つことを目指す。

3. 結果と考察

本研究では、札幌市東区である最終処分場の跡地利用（モエレ沼公園）を対象とした。本研究で構築した環境価値の推計方法を用いて、その最終処分場の跡地利用における費用・便益を試算する。地域自然資源保全と社会資本創造の視点に基づき、最終処分場の跡地利用の各段階での総経済価値を推計する。総価値向上のための改善対策を提案し、最終処分場の確保に関する多主体合意に役立つことを目指す。

3.1 ヘドニック法における分析結果

本研究では、モエレ沼公園における地価変化が周囲の住宅ブラックに影響すると仮定し、国土交通省地価公示・都道府県地価調査のデータベースを利用した。モエレ沼公園の周辺の三つ基準参考点の歴年の公示地価データを利用して、市街地価格指数（2000年基準年として）を調整した公示地価を分析する。

不燃ごみの埋立終了が地価の変化にプラスの影響を与えたことを明かにした。各段階に、モエレ沼公園地域の環境品質のアメニティの増加によって、地価にプラスの影響が観察できた。特に、地価の変動によって、埋立終了の影響が一番大きいと考えられた。しがし、モエレ沼公園の周辺には、利用できる長期間の公示地価データが少ないため、地価関数の構築ができてなかった。また、最終処分場の跡地利用以外、札幌市の全体的な社会・経済発展の影響など他の地価の変動に関する影響要因も考慮しないといけない。

3.2 アンケートの実施とCVM の分析結果

1. アンケートの実施

本研究では、モエレ沼公園の直接使用価値、環境非使用価値について、二回アンケート調査を行った。アンケートの設問は付録で示した。

まず、モエレ沼公園の直接使用価値について、1月26-27日に、モエレ沼公園の来客にインタビュー調査を行った。99人の回答者から、98個有効サンプルを得た。

次に、2月20-24日に札幌市東区の周辺の住民に、無作為抽出方法で、400通のアンケートが郵送された。2月26日の時点では、80通のアンケートが返送された（回収率20%）。

2. CVM の分析結果

まず、来客の地域分布について、99人の回答者のうちに、87人（87.9%）は石狩市と札幌市からの地元の方、3人（3.1%）は道内の他の地域の方、9人（9%）は本州からの観光客となった。また、モエレ

沼公園の魅力について、99人の中に、66人が自然、61人が建築・景観を選んだ。2/3の来客がモエレ沼公園は最終処分場の跡地と知っていた。

(1) 来客における直接利用価値

次には、来客と住民において、モエレ沼公園の直接利用価値を分析する。表3-2はモエレ沼公園での観光効果に関する利用者の入場の効用[円/(人・回)]における回答結果となった。来客の直接利用価値は540.21 [円/(人・回)]と考えられた。また、札幌市環境局にヒアリング調査の結果より、モエレ沼公園の平均年間来客は775,466人次(平成20-23年)。上記のデータを用いて計算すると、来客において、モエレ沼公園の年間直接利用価値が75.23 億円となった。

比較として、モエレ沼公園の周辺の住民が低い直接利用価値と調査した。この原因は、住民はよく公園を利用して、公園の直接使用価値が低く評価されたと考えられる。

(2) 来客と住民における環境の非使用価値

来客と東区の住民において、モエレ沼公園の環境の非使用価値を分析する。来客にとって、モエレ沼公園における環境の非使用価値は595.06[円/(人・月)]となった。来客において、モエレ沼公園の年間環境の非使用価値が55.37 億円となった。

(3) 来客と住民における生態サービスの非使用価値

来客と東区の住民において、モエレ沼公園の生態サービスの非使用価値を分析する。来客にとって、モエレ沼公園における生態サービスの非使用価値は585.96[円/(人・月)]となった。したがって、来客において、モエレ沼公園の年間環境の非使用価値が54.53 億円となった。

3.3 考察

(1) 最終処分場の稼働中の作業方式と維持管理への検討

モエレ沼公園における環境と生態問題の関心程度のアンケート調査結果によって、地下水と河川的环境汚染及び地盤沈下問題が回答者一番関心の問題となった。したがって、市民合意を得るため、最終処分場の遮水工の施工と地質の調査は重要である。

(2) 跡地利用の方法の提案

もしモエレ沼公園のような成功事例があれば、NIMBY問題の解消について、市民側から最終処分場の建設へ反対意見は減少できるかどうか、市民側の調査結果によって、もし最終処分場の跡地利用の成功事例が多く市民が認識できれば、NIMBY問題の解消が期待できる。また、最終処分場の建設段階から、処分場の建設と跡地利用の計画における市民合意が得られれば、最終処分場の新設が進められると考えられた。

4. 結論

本研究では、総合的な費用・便益分析の視点に基づき、最終処分場とそれらの跡地利用と資源のストックヤードに関する総価値属性を分析した。また、各価値属性の推計手法を提案し、この総合的な評価方法を構築した。

次に、札幌市である最終処分場の跡地をケーススタディとして、費用・便益の推計方法を構築し、対象エリアの環境と生態サービスの非使用価値を試算した。この結果を用いて、廃棄物最終処分場のライフサイクルの総価値推計方法と総価値向上のための改善対策を提案でき、市民共存のための最終処分場の跡地利用方向を提示した。もしよい事業モデルが得るなら、これから新に建設する最終処分場については信頼性回復あるいは向上と期待できる。

研究の課題について、統計的に有意性のあるモデルの構築のため、地価・環境モニタリングのデータベースが特に重要である。今回の事例検証について、最終処分場の跡地利用以外、他の地価に関する影響要因も考慮しないと行けない。また、より有意なCVM調査結果を得るために、市民への環境と生態サービスにおける説明と教育活動が必要である。

下水及び余剰汚泥からのリン回収の最適化による 海域環境保全に関する調査研究（その2）

○今井 剛 山口大学大学院理工学研究科

1. 調査研究目的

下水からのリン除去は、湖沼や内湾等の閉鎖性水域の富栄養化を防止するために重要である。平成23年度における河川のBOD環境基準達成率は93.0%、海域のCOD環境基準達成率は78.4%であるが、湖沼のCOD環境基準達成率は53.7%に過ぎない。したがってこれまでの対策に加え、今後も排水規制の継続と多岐にわたる浄化技術の開発によって水質の改善を図らなければならない。一方、わが国では国内で消費するリンの全量を海外からの輸入に依存している。リンはすべての生物にとって欠くことのできない必須元素であり、リンがなければ食料はもとより低炭素型社会への貢献が期待されるバイオ燃料も生産できない。下水には、リン鉱石輸入量の1割に当たる約5.5万t-Pのリンが流入している。よって下水からのリン回収は非常に重要である。

本調査研究では、リン回収(除去)技術の中で吸着法に着目する。今年度は昨年度のジルコニウム担持セラミックス吸着材に代わり、新たに主成分が SiO_2 (28.16%)、 Al_2O_3 (23.69%)、 Fe_2O_3 (20.44%)の多孔質な水質浄化用リン吸着材を用いる。この方法を用いてリン回収の効率を向上させ、下水(具体的には下水処理場)からリンを回収する際のリン吸着材の適正配置(量を含む)をシミュレーションできるモデルの構築を目指す。すなわち、放流前処理水、汚泥の嫌気性消化脱離液(返流水)、あるいは余剰汚泥の減量化のために実施する高速回転ディスク(本研究室にて開発)による可溶化処理後の可溶化液を嫌気性消化した後の脱離液等を対象に、実験とシミュレーションの両面から検討を行い、適正配置(量を含む)を図る。なお、宇部市の下

水処理場と連携し、実廃液での実験・検討も行う。これにより、下水処理場へ流入する下水からのリン吸着・回収量、それに伴う吸着材の必要量が推算可能となる。昨年度の調査研究では、実用操作を想定したカラム実験のシミュレーションにおいて実験値と計算値に大きなずれがみられたため、計算方法の再確認を行なって本モデルによる計算結果の再現性を高める。また本モデルの汎用性が広げ、実用操作で用いるさまざまな吸着材に対応可能にするため、別の吸着材での実験結果を本モデルによって再現可能か検討する。

2. 調査研究方法

2.1 シミュレーションモデルについて

実用操作では吸着材を充填したカラムに通水することを想定する。カラムの中に水を流す時、吸着材が上流部から徐々に飽和に達し、ある経過時間の後に出口から吸着質が吸着されないまま漏出し始める。この出口における吸着質濃度を通水時間に対して描いた曲線を破過曲線という。この破過曲線は充填層を微小間隔に分割し、

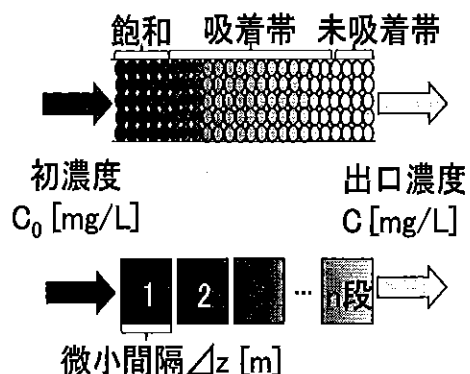


図1 モデルのイメージ

今井 剛、〒755-8611 山口県宇部市常盤台2-16-1 山口大学大学院理工学研究科(工学)、

TEL: 0836-85-9312 (FAX 共用)、E-mail: imai@yamaguchi-u.ac.jp

キーワード: リン回収、下水処理場、モデル、リン吸着材の最適配置、海域水環境保全

物質収支式を数値的に解けば計算することが可能である。本研究では完全混合槽列モデル(図 1 参照)を使用する。これは流体が入ると同時に槽内の濃度が均一になるという完全混合槽を直列に並べたモデルであり、パラメータが分割数 n だけなので簡便であるという特徴を持つ。

2.2 リン酸溶液を用いた固定層カラム実験

リン吸着材を充填したカラムを用いて、固定層カラム実験を行った。固定層カラム実験は、一定濃度の溶液をポンプを用いて、一定量供給し続けることによって連続的に目的試料を除去する方法である。実験条件を表 1 に示す。

表 1 固定層カラム実験条件

カラム径 Φ =	0.036[m]
充填層高さ L =	0.085[m]
充填密度 m =	925[kg/m ³]
流量 Q =	5.5[ml/min]
空塔速度 u =	0.5[m/h]

3. 結果および考察

3.1 シミュレーション方法の改善

シミュレーションに使用する物質収支式を以下に示す。各記号は C :濃度[mg/L]、 t :時間[h]、 u :流速[m/h]、 ε :空隙率[-]、 Δz :分割幅[m]、 K_{fa} :速度定数[h⁻¹]、 C_e :平衡濃度[mg/L]、 q :吸着量[g/kg]、 m :充填密度[kg/m³]、 a, b :経験定数[-]、 i :各段数[-]である。

$$\frac{dC_i}{dt} = -\frac{u}{\varepsilon} \frac{(C_i - C_{i-1})}{\Delta z} - \frac{K_{fa}}{\varepsilon} (C_i - C_{ie}) \quad \dots (1)$$

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{K_{fa}}{m} (C_i - C_{ie}) \quad \dots (2)$$

$$C_{ie} = (q_i/a)^{1/b} \quad \dots (3)$$

昨年度のものに対する改善点は①分割幅 Δz 、②(1)、(2)式中の吸着速度定数 K_{fa} (吸着速度を支配する因子)、③経験定数 a, b の 3 つである。以下

でそれぞれについて説明する。

- ① 分割幅を吸着材の粒径に応じて変更する必要があったため、0.01m から 0.001m に修正した。
- ② 昨年度は K_{fa} を流体濃度基準の総括物質移動容量係数 K_{fa} として、流速・吸着帯の長さ・移動単位数から求めていた。今年度は藤江らが参考になっている Kubota(1980)の方法で速度定数 K_{fa} として求めた。速度定数は 60[h⁻¹] から 20[h⁻¹] になった。
- ③ 昨年度の経験定数は回分実験の結果から求めていたが、カラム試験データからシミュレーションを用いて推算する方がより実用的で、より精度が高くなるため、後者の方法で値を定めた。具体的な数値は定数 b の値を 0.74 から 1.50 にした。また、定数 a は b によって求まる。

以上の全てを改善して計算した結果を図 2 に示す。図から十分に実験値を再現可能であることが示された。次に、今年度新たに得た吸着材を使用した実験値の再現を以下で行う。

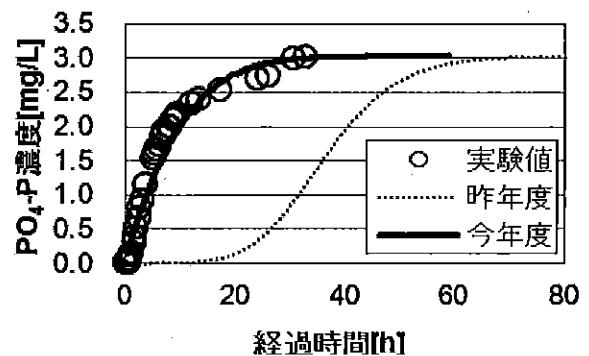


図 2 昨年度の実験値と計算値の比較

3.2 新しい吸着材に関するシミュレーション

本年度使用した吸着材は、株式会社クレアテラにより供給されたもので、主成分が SiO₂(28.16%)、Al₂O₃(23.69%)、Fe₂O₃(20.44%) の多孔質な水質浄化用リン吸着材である。

3.2.1 リン酸溶液を用いた実験値との比較

リン酸溶液は蒸留水にリン酸二水素ナトリウムを適量溶かして作成した。今回の溶液は初濃度 12.6mg/L であった。計算値との比較を図 3 に示す。図から十分に再現可能であることが示された。

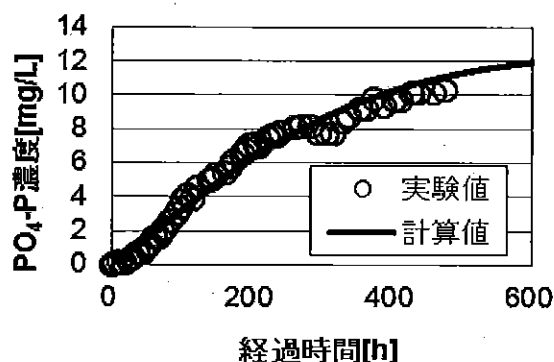


図3 実験値（リン酸溶液）と計算値との比較

3.2.2 実排水を用いた実験値との比較

次に実排水でも実験値の再現が可能かを検討した。今回用いた実排水は宇部市の東部浄化センターで採取した消化汚泥脱離液のろ液である。実験室でガラス繊維ろ紙（孔径 $1\mu\text{m}$ ）を用いてろ過したものを用いて吸着実験を行った。溶液濃度は 15.4mg/L であった。計算値との比較を図4に示す。

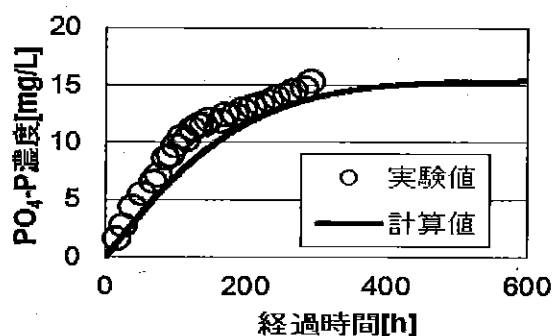


図4 実験値（消化汚泥脱離液）と計算値との比較

実験値は計算値よりもやや先に破過しており、これは吸着質が吸着材に計算値より少なくしか吸着されず、漏出したことを意味する。よって消化汚泥脱離液ろ液中に含まれる物質などによる吸着阻害作用の検討を今後行う必要がある。

4. 高速回転ディスクによる余剰汚泥の可溶化と可溶化液からのリン回収の検討

4.1 実験装置及び方法

余剰汚泥は山口県宇部市東部浄化センターで

採取した。そして、それを実験室に持ち帰り、高速回転ディスク装置によって可溶化処理することで、可溶化液を得た。高速回転ディスク装置の模式図を図5に示す。

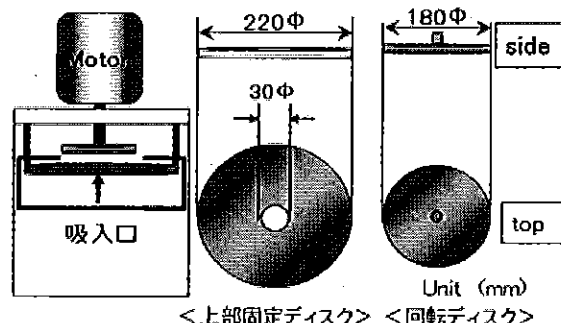


図5 高速回転ディスク装置模式図

既存の研究により、ディスク間隔 1cm 、回転数 5000rpm 、処理時間 45分 が最適運転条件とされているため、本実験での運転条件はこれらの値に設定した。

4.2 余剰汚泥可溶化実験の結果

高速回転ディスク処理前後で温度は 19.8°C から 86.0°C に変化した。また、処理前後の SS と VSS の変化を表2に示す。この結果より得られる可溶化率は 0.20 程度であった。今回は余剰汚泥に対する前処理を行わずに行った。加温やアルカリ剤添加による前処理を行えばより可溶化率が上がりリンの溶出量も増えると考えられる。

表2 可溶化液処理前後の汚泥の SS と VSS

	処理前	処理後(45分後)
SS[mg/L]	23210	18930
VSS[mg/L]	4895	4255

4.3 余剰汚泥可溶化液を対象とした回分式リン吸着実験

可溶化処理後の汚泥について 3500rpm で 10分 間遠心分離を行い、上澄み液をガラス繊維ろ紙（GA-100、孔径 $1\mu\text{m}$ ）を用いてろ過した液を用いた。この溶液に含まれる TP（総リン）をペ

ルオキソ二硫酸カリウム分解法で分解しモリブデン青（アスコルビン酸還元）吸光光度法により測定したところ、**145mg/L のリンが含まれている**ことがわかった。この結果から、余剰汚泥可溶化液は極めてリン回収に適していると考えられる。

回分実験の結果を図 6 に示す。結果はきれいな垂下曲線にならず、リン濃度が高く突出した部分がみられた。これは分解できていなかった汚泥からリンが溶出してきたこと、あるいは可溶化液は極めて細かい SS を多量に含んでいたことや何らかの妨害作用を持つ溶質の存在等が考えられる。しかし、少なくとも吸着材によってリン濃度が下がっていることがわかった。

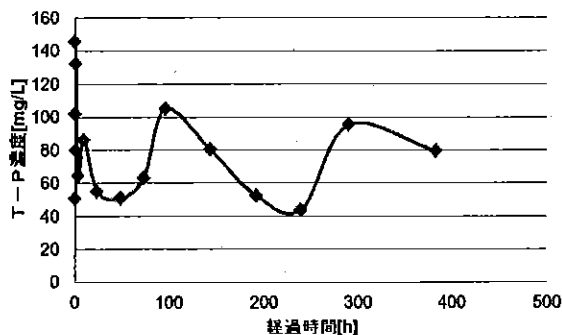


図 6 回分吸着実験結果

以上から、可溶化液は、分解できていなかった汚泥からリンが溶出する可能性や極めて細かい SS を多量に含んでいること、さらに何らかの妨害作用を持つ溶質の存在の可能性等により吸着材によるリンの直接回収が困難であった。そこで、可溶化液を嫌気性消化してエネルギー（メタン）回収を行った後に、嫌気性消化汚泥の脱離液（嫌気性消化汚泥の脱水液）を対象に行うことを前提に来年度さらに検討を進める。

5. 適正配置箇所並びに適正量の検討

以上から、本モデルによる破過曲線の推定が可能となった。この破過曲線の面積と流量及び流入リン濃度とからリン吸着量の算出が可能である。新たに検討する排水についても同様にシ

ミュレーションを作成することで下水処理場の各ポイントでの吸着量が推算できる。さらに、含有リン量に対する回収可能リン量の比較から、リン吸着材の適正配置箇所並びに適正量の検討が可能となる。

6. 本調査研究のまとめと今後の方針

充填層カラム実験の再現に関しては、シミュレーションに用いる変数の計算方法を変えることで、実験値をほぼ再現できることが確認できた。また、別の吸着材を用いたシミュレーションも同様に実験値を再現することが確認できた。よってこのシミュレーションモデルはさまざまな吸着材に対応できる可能性があることが示された。さらに、実排水を用いた場合のシミュレーションも作成することができた。しかし、実測値と計算値に多少ずれが生じた。よって来年度は消化汚泥脱離液ろ液中に含まれる物質等による吸着阻害作用の検討に加え、さらに実験を行って実験値の正確性を向上させる必要がある。

高速回転ディスクを用いた余剰汚泥からの可溶化液には、145mg/L のリンが含まれていることが明らかとなったが、吸着材によるリンの直接回収が困難であった。そこで、可溶化液を嫌気性消化してエネルギー（メタン）回収を行った後に、嫌気性消化汚泥の脱離液（嫌気性消化汚泥の脱水液）を対象にリン回収を行うことを前提に来年度さらに検討を行う。

以上の昨年度の成果（一昨年度の成果を含む）を元に、最終的には下水処理場の様々な状況に合わせて、吸着材量、設置箇所、吸着可能時間、リンの吸着量等を推算できるモデルを本調査研究により構築し、それを用いて下水処理場に流入する下水から可能な限りリンを回収することを目指す。それと同時に下水処理水とともに流出するリンを最小化し、大阪湾圏を中心とした瀬戸内海の海域保全に繋げることを本調査研究の最終目標とし、本調査研究を継続する。

鑄造溶解副生物(溶解ダスト)の硫化水素発生抑制材利用と 硫化水素抑制メカニズム解明に関する研究

○武下俊宏, 村田真理
 福岡大学

研究背景

鑄物工場のキュボラから発生する鑄造溶解副生物(溶解ダスト)は, 金属成分を多く含んでいるが, その多くは産業廃棄物(ばいじん)として埋立処分されている。一方, 廃石膏ボードの排出量は今後増加すると予測されている。しかし, 廃石膏ボードは不適切な管理の下で硫化水素の発生原因となる事が知られており, 最終処分や資源化利用の障害となっている。

研究目的

本研究は, 溶解ダストの硫化水素発生抑制作用を確認し, その抑制成分を特定して抑制作用機序を解明することである。さらに, 特定された物質およびその関連物質について硫化水素発生条件での挙動を調査することである。

研究方法

硫化水素発生試験には 500mL デュラン瓶を用い, そこへ廃石膏ボードから回収した石膏紙 10g(あるいは石膏粉 50g), 純水 200mL を添加した後窒素置換して 35℃の恒温槽に保持した。この実験系を, 溶解ダストに含まれる硫化水素発生抑制物質の特定, 抑制機序の解明, 特定物質およびその関連物質の挙動調査に共通使用した。さらに, 1L 容の共栓メスシリンダーに下水汚泥 200g, 純水 500mL を加えて懸濁後, 窒素置換して 37℃の恒温槽に保持した。この実験系を, 溶解ダストや特定物質の下水汚泥の硫化水素発生抑制実験に共通利用した。

結果と考察

1. 溶解ダストの硫化水素発生抑制材利用の可能性

産業廃棄物として埋立処分されている鑄造溶解副生物(溶解ダスト)を, 廃石膏の硫化水素発生抑制材として利用可能か検討した。まず, 溶解ダストの構成元素を把握するため, 蛍光 X 線分析(リガク, ZSX100)を行った。結果を図1に示す。硫化水素ガスと反応して硫化物を生成する金属酸化物が重量で約 70%含まれていることを確認した。次に, 廃石膏紙 10g を硫化水素発生源とする硫化水素発生試験にこの溶解ダストを 1.0g 添加する実験を行った。結果を図2に示す。これより, 溶解ダストには純鉄粉 1.0g 添加と同様の顕著な硫化水素発生抑制効果が確認されたため, 溶解ダストを硫化水素発生抑制材として利用できる可能性が示された。ここで, 硫化水素ガスや液中の水硫化物イオン (HS^-), 硫化物イオン (S^{2-}) は溶解ダストに含まれる金属酸化物と反応して硫化物となり固定されたと考えられたので, 硫化水素発生試験終了時の試料について硫化物の測定を行った。測定は JIS K0102 ヨ

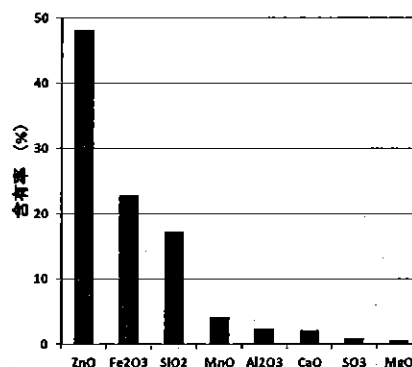


図1 溶解ダストの元素組成

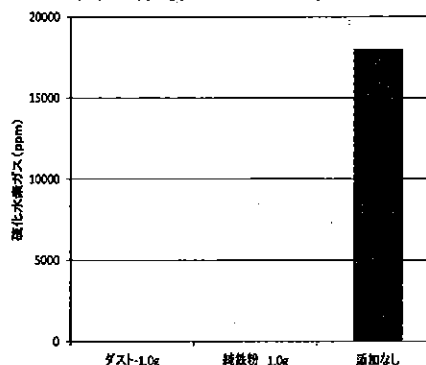


図2 硫化水素発生試験結果

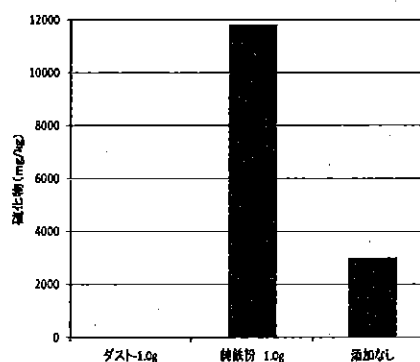


図3 硫化物測定結果

連絡先: 福岡大学産学官連携研究機関 資源循環・環境制御システム研究所 武下俊宏

〒808-0002 福岡県北九州市若松区向洋町 10 番

Tel: 093-751-9975, Fax: 093-751-9976, E-mail: takesita@fukuoka-u.ac.jp

キーワード: 酸化亜鉛, 12 族元素, 廃石膏ボード, 溶解ダスト, 硫化水素

ウ素滴定法によった。硫化物測定の結果を図3に示す。溶解ダストを添加した試料では硫化物も生成していないことが確認された。これは、同時に行った試薬の純鉄粉 1.0g を添加した試料の硫化水素発生試験の結果と全く異なっており、純鉄粉添加の場合には硫化水素ガスは発生しなかったものの、硫化物は大量に生成していた。さらに、溶解ダストを添加した試料では、ヘッドスペースガスの水素濃度の上昇が確認された。

2. 溶解ダストに含まれる硫化水素発生抑制物質の同定

複数の溶解ダストを用いて硫化水素発生試験を行い、溶解ダストの成分含有率(図4)と硫化水素発生濃度(図5)の関係から、硫化水素発生抑制物質を見出す実験を行った。溶解ダストの添加量は 0.1g 一定とした。実験の結果、酸化亜鉛含有率が高い溶解ダストでは硫化水素の発生は認められないが、逆に酸化亜鉛含有率が30%以下の溶解ダストでは、発生する硫化水素濃度が高くなる傾向が見出された。さらに、硫化物についても酸化亜鉛含有率が高い溶解ダストでは硫化物の生成はみられなかったが、酸化亜鉛含有率が30%以下の溶解ダストでは硫化物の生成量が増加する傾向がみられた。以上の結果から、溶解ダストに含まれる酸化亜鉛が硫化水素発生抑制に関係する物質である可能性が高まった。そこで、酸化亜鉛が溶解ダストの硫化水素発生抑制物質であることを確認するため、試薬の酸化亜鉛を用いた実験を行った。試薬の酸化亜鉛(特級)0.1gを石膏紙 10g に添加して硫化水素発生試験を行ったところ、図6に示す様に実験期間中の硫化水素ガスの発生は全く確認されなかった。さらに、硫化水素発生試験終了時の内容物について硫化物の測定を行ったところ、図7に示すように酸化亜鉛を添加した試料では硫化物も生成していないことが確認された。この他、酸化亜鉛と溶解ダストの双方で水素の生成が確認された。以上の実験結果から、酸化亜鉛と溶解ダストの硫化水素発生試験の結果が一致したことから、溶解ダストに含まれる酸化亜鉛が硫化水素発生抑制に寄与している化学物質であることが確認された。

3. 溶解ダストの硫化水素発生抑制機序の解明

酸化亜鉛の硫化水素発生抑制については、硫化水素や硫化物の生成がなく、水素が生成する特異な抑制現象が確認されている。そのため、酸化亜鉛存在下では硫酸還元菌に特別な硫化水素発生抑制メカニズムが機能していると考えられた。そこで、酸化亜鉛と硫酸還元菌の直接接触による相互作用が重要と考え、これらが直接接触する場合には硫酸イオンが存在しても硫酸還元菌は硫酸イオンを利用せず、さらに水素発生をともなう硫化水素発生抑制メカニズムが機能していると予測した(図8)。また、図8の酸化亜鉛と硫酸還元菌の相互作用では、酸化亜鉛が溶解するため亜鉛の液中濃度が増加すると考えられた。酸化亜鉛の溶解を確認するため、石膏紙10gに試薬の酸化亜鉛 0.1g、純水 200mL を添加した硫化水素発生試験終了時の内容物を回収し、そのろ液(アドバンテック、0.2 μ m メンブレンフィルターでろ過)の亜鉛イオン濃度を測定した。比較のため、純水 200mL に酸化亜鉛 0.1g を添加した試料も準備した。実験の結果、純水に酸化亜鉛を添加した試料のろ液の亜鉛イオンは低濃度であったのに対し、石膏紙に酸化亜鉛を添加して硫化水素発生試験を行った

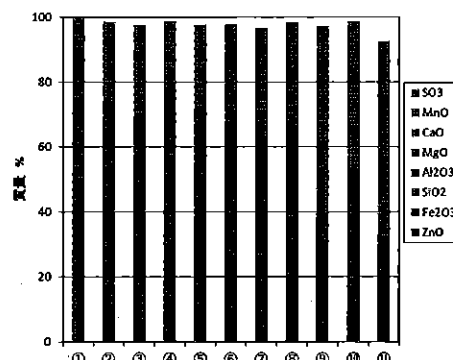


図4 溶解ダストの元素分析結果

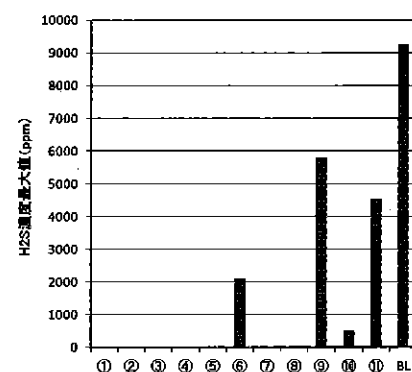


図5 硫化水素濃度の最大値

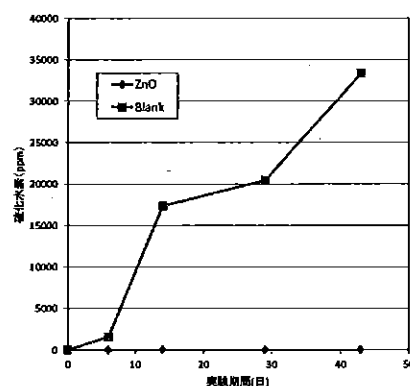


図6 硫化水素濃度の経時変化

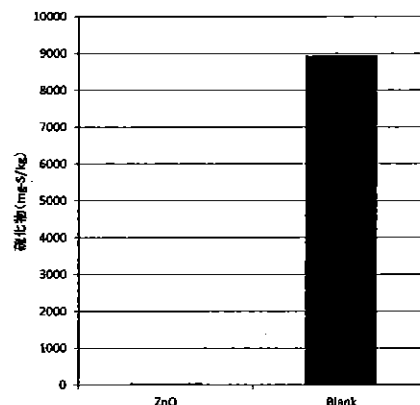
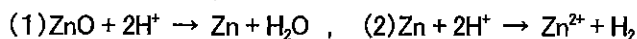


図7 硫化物測定結果

試料のろ液の亜鉛イオン濃度は増加することが確認された(図9)。この結果は図8に示す酸化亜鉛と硫酸還元菌の接触による相互作用を支持するものであると考えられる。さらに、図8に示した酸化亜鉛と硫酸還元菌の相互作用により、酸化亜鉛は次の(1)、(2)の二段階の反応により溶解していることが予測された。



すなわち、この反応の第一段階(1)では酸化亜鉛(ZnO)に硫酸還元菌が還元力のプロトン(H⁺)を渡してZnOを還元し、金属亜鉛(Zn)と水(H₂O)を生成する。第二段階(2)では、第一段階で生じたZnに硫酸還元菌がさらに還元力のH⁺を渡して金属亜鉛の電子(e⁻)を奪い、電気的に中性となった水素(H₂)がガスとして放出される。このとき、Znはe⁻を奪われて亜鉛イオン(Zn²⁺)として水溶液に移行する。この反応は亜鉛と水素のイオン化傾向に従って進行し、酸化亜鉛が利用されることにより水溶液の亜鉛イオン濃度が上昇する、と考えた。また、この反応では、酸化亜鉛が亜鉛イオンとなる過程で金属亜鉛が中間体として生成することになる。そのため、金属亜鉛にも硫化水素発生抑制作用があるか実験により確認した。試薬の金属亜鉛粉末0.1gを石膏紙10gに添加した硫化水素発生試験を行い、金属亜鉛にも硫化水素発生抑制作用があることを確認した。さらに金属亜鉛の場合にも亜鉛が溶解し、水素が発生することを確認した。以上の結果から、酸化亜鉛が硫酸還元菌の細胞膜外のプロトンを消費して溶解し、これにより細胞膜内外に生じるプロトン濃度勾配が消失するため、あるいは生じた亜鉛イオンにより生体エネルギー生成が阻害されるため、下流の硫酸呼吸も停止する硫化水素発生抑制機序が考えられた。

4. 硫化水素発生条件におかれた第12族酸化物の挙動

硫化水素発生条件に酸化亜鉛が存在する場合、これまで述べてきたような特異な硫化水素発生抑制現象が確認されている。そこで、酸化亜鉛以外の第12族酸化物(酸化カドミウムと酸化水銀)についても、硫化水素発生条件での挙動を確認する実験を行った。石膏紙10gに対して酸化カドミウム0.1gを添加した場合、硫化水素発生条件では硫化水素ガスの発生や硫化物の生成はおこらず、カドミウムの溶解と水素の発生が確認された(図10)。これは、硫化水素発生条件におかれた酸化亜鉛の場合と同じ実験結果であった。一方、石膏紙10gに対して酸化水銀0.1gを添加した場合、硫化水素発生条件では高濃度の硫化水素ガスが発生し、酸化水銀(橙色)から硫化水銀(黒色)が生成した。そのため、図11に示す様に総水銀濃度は大幅に減少した。ところが、同時に測定したメチル水銀濃度は硫化水素発生条件において酸化水銀添加試料で増加する結果を得た(図12)。硫化水素発生条件におかれた第12族酸化物は、水素よりイオン化傾向の大きい亜鉛やカドミウムの酸化物の場合には硫化水素や硫化物を生成せずに溶解し、逆に水素よりイオン化傾向が小さい水銀の酸化物の場合には硫化水素が発生し、硫化水銀が生成した。同時に、硫化水素発生条件ではメチル水銀が生成することが確認された。現在、廃石膏ボードは管理型処分場に埋立処分することが廃掃法により定められているが、管理型処分場には他にも焼却残渣などの一般廃棄物や産業廃棄

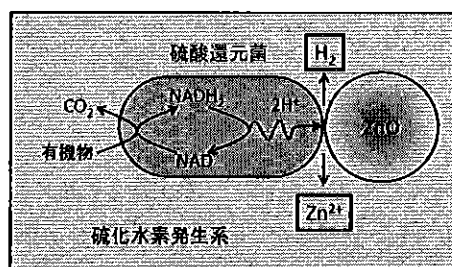


図8 酸化亜鉛による硫化水素抑制機序

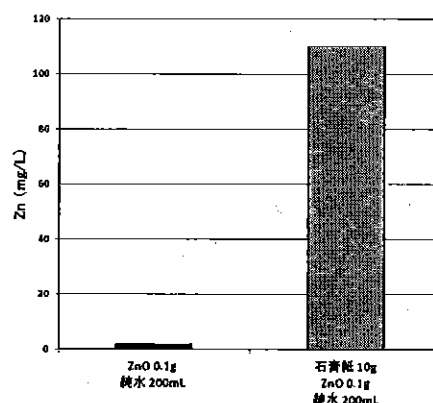


図9 亜鉛の分析結果

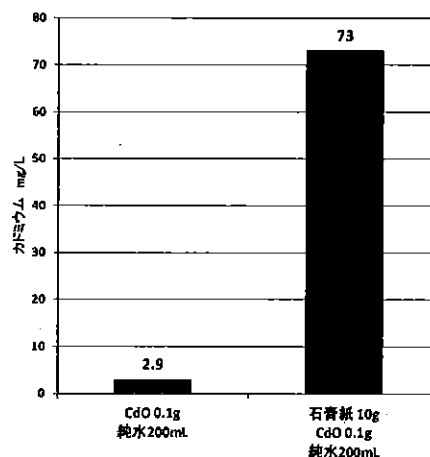


図10 カドミウムの分析結果

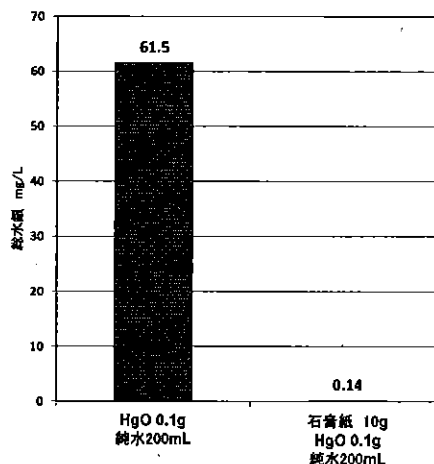


図11 総水銀の分析結果

物も同時に埋立処分されており、そこには微量ながらカドミウムや水銀も含まれている。これらの廃棄物が互いに接触し、第12族元素やその酸化物が硫化水素発生条件と重なれば、ここで確認された現象が生じる可能性がある。そのため、最終処分場ではこれら廃棄物の埋立や管理の方法が重要と考えられる。これまで、硫酸還元菌による硫化水素発生の問題は、悪臭物質かつ有毒物質である硫化水素の発生抑制に重点が置かれてきた。今後は廃石膏による硫化水素の発生抑制に加え、硫酸還元菌の活性を抑制してカドミウムの溶解やメチル水銀の生成を抑制する環境技術研究が必要と考える。

5. 溶解ダストのメタン発酵への利用による硫化水素発生抑制

最後に、溶解ダストの新規用途として、下水汚泥のメタン発酵の際に生じる硫化水素の発生抑制に溶解ダストが利用可能か検討した。図1に示す組成の溶解ダストを本試験に使用した。また、K市浄化センターから提供いただいた初沈汚泥と余剰汚泥を混合して脱水した下水汚泥(含水率74.2%, 有機物量4.3%)を使用した。この下水汚泥200gを純水500mLに懸濁させたメタン発酵液に溶解ダストを10g添加した場合、硫化水素の発生を抑制しつつメタン発酵を行うことが出来たが、溶解ダストを20g添加した場合にはガス発生量が急激に減少し、メタン生成も抑制されることが確認された(図13)。一方、溶解ダストを5g以上添加した試料では、硫化水素ガスの発生濃度は低く維持された(図14)。さらに、実験終了時の発酵液を回収し硫化物を測定したところ、溶解ダストの添加量が10g以下の試料で硫化物の生成量が増加した(図15)。しかし、溶解ダストを20g添加した試料では硫化物の生成量は少なく、メタン発酵前の硫化物量にほぼ等しい値であった。廃石膏ボードから発生する硫化水素は硫酸還元菌の作用によるものであるが、下水汚泥のメタン発酵の際に発生する硫化水素は、硫酸還元菌による硫化水素発生に加え、含硫アミノ酸等の分解による硫化水素発生も考えられる。そのため、下水汚泥のメタン発酵においては溶解ダストに含まれる酸化亜鉛による硫酸還元菌の硫化水素発生抑制に加え、含硫アミノ酸等の微生物分解により生じる硫化水素は溶解ダストに含まれる金属酸化物と反応し硫化物として固定される既知の硫化水素発生抑制の二つが機能していると考えられる。そのため、溶解ダスト添加量が10g以下の場合、硫化水素ガスの発生がみられなくても硫化物の生成量が増加したと考えられた。一方、溶解ダスト20g添加では、多くの微生物の活動が停止し、硫化物の生成も抑制されたと考えた。以上の結果から、溶解ダスト10g添加時に硫化水素の発生を抑制しつつメタンガス生成が最大となったため、この添加量が下水汚泥のメタン発酵における溶解ダストの最適添加量と判断した。また、溶解ダストを20g添加することで、下水汚泥のメタン発生も硫化水素発生も両方抑制できたため、溶解ダストの添加量を使い分けることにより、目的に応じたガス発生抑制が可能と考えられた。

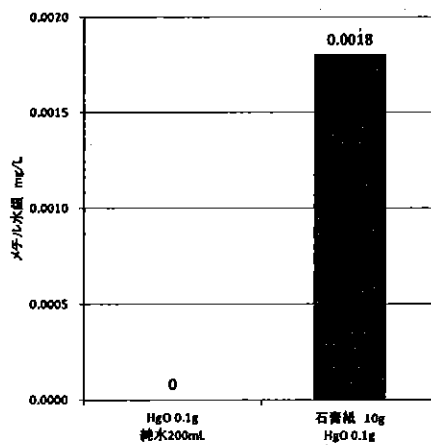


図12 メチル水銀の測定結果

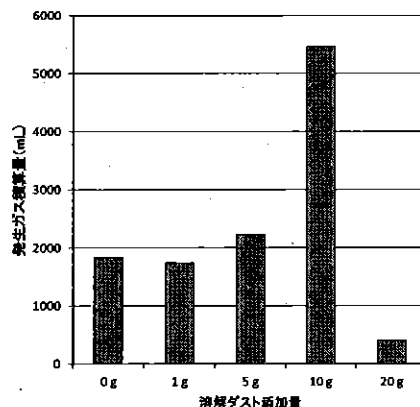


図13 ガス発生量積算値

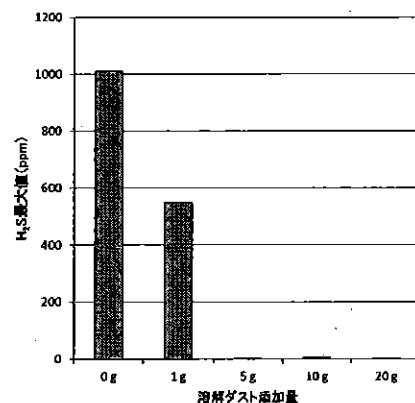


図14 硫化水素濃度の最大値

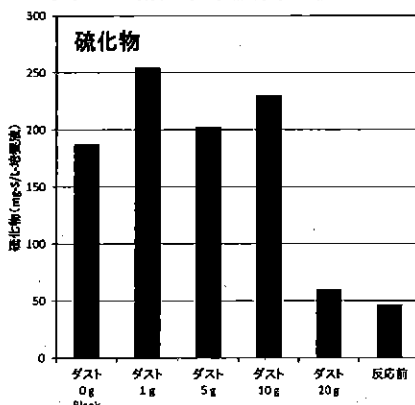


図15 硫化物測定結果

管理型廃棄物最終処分場の浸出水調整池における自然発生的 anammox 反応を利用した窒素低減技術に関する研究 (その2)

○相子 伸之、矢吹 芳教 (地方独立行政法人大阪府立環境農林水産総合研究所)

平 大輔 (崇城大学生物生命学部応用生物科学科)

1. 調査研究目的

産業廃棄物最終処分場の浸出水には、数十から数百 mg/L の高濃度のアンモニア態窒素 (以下、 $\text{NH}_4\text{-N}$) が含まれている。著者がこれまでに処分場で行った予備調査では、S 処分場調整池 (以下、S 調整池) において約 1 か月の滞留期間に浸出水の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度の低下が確認された。しかしながら、この低下が、調整池のどの場所で起こるのかわからなかった。また、この浸出水には有機物が含まれているが、フミン酸やフルボ酸といった難分解性の有機物が多く、易分解性有機物を必要とする従属栄養的な脱窒が起きにくいと考えられる。このことから、現地環境において、独立栄養的な脱窒である嫌氣的アンモニア酸化 (anammox) 反応が自然発生的に起こっていることが推察された。

そこで本研究では、調整池を埋立処分場における一つの浄化施設と捉え、埋立処分場浸出水調整池底泥における窒素収支を明らかにし、底泥中で窒素代謝に関わる細菌群集構造を anammox 反応を中心に解析した。また、浸出水は塩分濃度が高く、pH が非常に高いため、窒素代謝に関わる細菌の耐塩性、アルカリ耐性などの性質を明らかにすることを目的とした。

2. 調査研究方法

本研究では、浸出水の水質や調整池の形状が異なる 2 つの処分場の調整池を調査対象とした。S 調整池は、水量 12,000 m^3 、水面積約 20,000 m^2 、最大水深約 3 m の比較的浅い調整池である。もう一方の I 処分場調整池 (以下、I 調整池) は、水量 200,000 m^3 、水面積約 40,000 m^2 、最大水深約 8 m の比較的深い調整池である。これらの調整池において、水質の現地調査結果と採水した池水の分析結果から水質の分布を調べた。また、流入した浸出水の水循環を推察するために、調整池の詳細な地形と地点流速について 3 次元流速計による調査を試みた。さらに、これらの調整池における anammox 菌の有無を明らかにするため、底泥中の遺伝子解析を行った。

一方で、調整池に生育する微生物の窒素循環に寄与する機能を明らかにするために、埋立処分場から採取した底泥を種として、人工浸出水を用いた好気培養あるいは嫌気培養により、硝化あるいは脱窒に関与する微生物の集積を試みた。さらに、浸出水の水質の特徴である、高 pH あるいは高塩

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

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

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

キーワード：浸出水調整池、窒素循環、anammox、硝化、脱窒

分濃度などの条件下におけるストレス耐性についても検証した。

3. 結果と考察

1) 現地調査

S 調整池における流速は小さいものの水深の浅い場所から深い場所への流向を確認することができ、浸出水は池底の地形に沿った流れをもって滞留していることが推察された（図表には示していない）。また、S 調整池における水温、塩分濃度、電気伝導度の鉛直分布では、上層と下層で大きな差は見られなかった。

一方、I 調整池では水中の粒子が多く、流向流速を把握することができなかった（図表には示していない）。また、I 調整池における昨年度の調査では、水温、塩分濃度、電気伝導度の鉛直分布から水深 3～4m 付近で塩分躍層があることが明らかになったが、本年度の汚濁防止フェンスと散気装置の設置により塩分躍層は水深 7～8m 付近に低下し、上層と下層の水の混合が促進されたことが示唆された。さらに、散気後の全溶存態窒素（TDN）、 $\text{NH}_4\text{-N}$ も上層から下層まで均一化し、それらの濃度は昨年度に比べて低くなる傾向が見られた。

2) anammox 菌の検出

S 調整池および I 調整池の底泥において DNA を抽出し、その DNA を鋳型として HI および H4 プライマーを用いて PCR を行った結果、S 調整池、および I 調整池のそれぞれの浸出水流入付近において増幅が確認された。さらに、電気泳動で精製後、S 調整池あるいは I 調整池のそれぞれ 20 クロウンの PCR 産物について DNA シーケンスしたところ、どちらの PCR 産物についても、KU2、*Candidatus Kuenenia stuttgartiensis* の hzo 遺伝子と 99% 以上一致する配列のみが得られた。

一方で、円筒培養槽にそれぞれの調整池から採取した底泥を入れ、培養装置の底に静置し、水中を攪拌して好気条件にした人工浸出水により連続培養したところ、以下のような anammox 菌特有の遺伝子をもつ微生物が集積できた。すなわち、S 調整池の底泥ではそのほとんどが *C. Kuenenia stuttgartiensis* と 99% もしくは 98% の一致がみられたのに対し、I 調整池では *C. Kuenenia stuttgartiensis* と 99% の一致がみられるクロウンの他に、S 調整池では検出されなかった OTU8 が優先的に検出された。OTU8 は ML-Pla-24 との一致が 91% であり、データベース上で高い相同性を示す配列がみつからず、新規の anammox 菌の可能性が考えられた。

3) 回分培養試験

S 調整池あるいは I 調整池の底泥に初期 pH を 8～12 に調整した人工浸出水を入れた短期間の回分試験では、その反応は pH が高まるにつれ阻害されるものの生物的脱窒反応とみられる $\text{NO}_2\text{-N}$ の低下が確認された（図表には示していない）。この脱窒反応は、培養中の底泥の攪乱により供給された DOC を電子供与体とする従属栄養的脱窒反応であると考えられ、pH の高い浸出水に対して底泥に短期間に脱窒するポテンシャルがあることが示された。

4) 好気連続培養試験

円筒攪拌培養槽および揺動床培養槽に S 調整池の底泥を入れ、塩分濃度 0.5%、pH9.0 の人工浸出水で好氣的に連続培養した結果、アンモニア酸化、亜硝酸酸化が比較的早く起こり、その反応は

長期にわたり継続的に起こることが確認された(図1上、揺動床培養槽の結果)。これらの結果から、S調整池の底泥は、アンモニア酸化、亜硝酸酸化能力を有していることが明らかになった。

一方、円筒攪拌培養槽および揺動床培養槽にI調整池の底泥を入れ、塩分濃度3.0%、pH9.0の人工浸出水を流入した円筒攪拌培養槽および揺動床培養槽を用いた連続培養では、アンモニア酸化が比較的早く起こったが、亜硝酸化は阻害され反応が起こるまでに90日以上長い期間を要した(図1下、揺動床培養槽の結果)。

これらの結果から、I調整池の底泥は、アンモニア酸化、亜硝酸酸化ポテンシャルを有していることが、I調整池は底泥付近で塩分濃度が高く、亜硝酸化が阻害され $\text{NO}_2\text{-N}$ が残留しやすい条件であることが示唆された。

すなわち、浸出水として流入した $\text{NH}_4\text{-N}$ と調整池でアンモニア酸化された $\text{NO}_2\text{-N}$ が混在し、anammox反応に適した環境が部分的に構成されることが推察された。

さらに、人工浸出水の塩分濃度の入れ替え、S調整池の底泥を入れた揺動床培養槽には3.0%の人工浸出水を、I調整池の底泥を入れた揺動床培養槽には0.5%の塩分濃度の人工浸出水を流入した連続培養を行った。その結果、I調整池底泥を入れ塩分濃度を0.5%とした培養槽では、アンモニア酸化、亜硝酸化が速やかに起こったのに対し、S調整池底泥を入れ塩分濃度を3.0%とした培養槽では、亜硝酸化は阻害され反応が起こるまでに30日以上長い期間を要した(図表には示していない)。

5) 嫌気培養

菊花状不織布を担体として用い、円筒培養槽で前培養したS調整池あるいはI調整池のそれぞれの底泥を入れた嫌気培養槽を構築した。

S調整池の底泥を入れた嫌気培養試験では、独立栄養的脱窒反応がみられ(図2上)、anammox反応の可能性が考えられた。先述のクローニングの結果から、この培養槽に入れた底泥中でanammox遺伝子を有する菌の多くは*C. Kuenenia stuttgartiensis*であることが示唆され、培養槽中でこの菌がanammox反応に関与している可能性が示された。

I調整池の底泥を入れた嫌気培養試験では、独立栄養的脱窒反応とみられるTDNの低下がみら

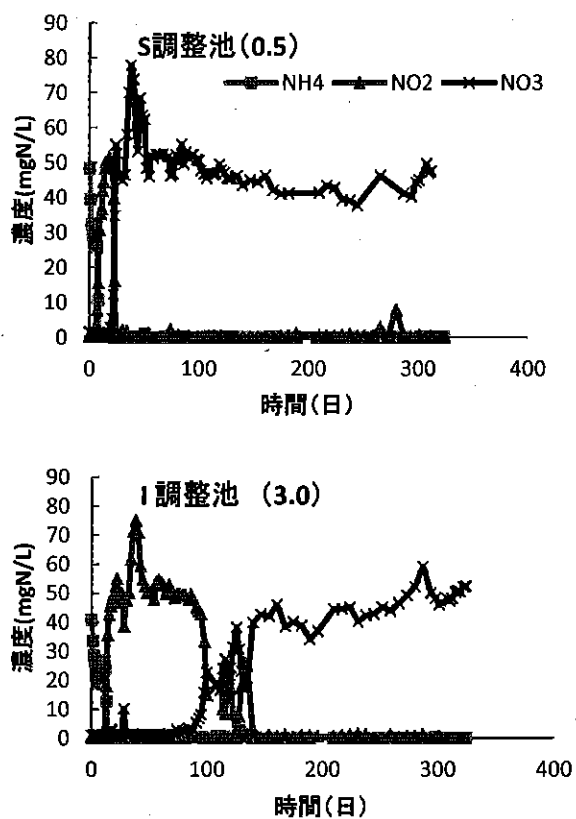


図1 揺動床培養槽処理水中における窒素濃度の経時変化

れたがその反応は小さく (図 2 下)、今後さらに長期的に培養する必要があった。前述のクローニングの結果から、この培養槽に入れた底泥中には、anammox 遺伝子を有する菌として *C. Kuenenia stuttgartiensis* も含まれていたが、多くの割合で検出されたのは別の属の菌株 OUT8 であった。OUT8 はデータベース上で高い相同性を示す配列がみつからず、新規の anammox 菌の可能性もあった。この菌が、調整池底泥で anammox 反応に関与している可能性があるため、今後も培養を続けその特性について確認する必要があると考えられた。

4. まとめ

(1) S 調整池における水温、塩分濃度、電気伝導度の鉛直分布では、上層と下層で大きな差は見られなかった。

(2) I 調整池における水温、塩分濃度、電気伝導度の鉛直分布から水深 7~8m 付近で塩分躍層があることが明らかになり、汚濁防止フェンスと散気により上層と下層の水の混合が促進されたことが示唆された。

(3) S 調整池および I 調整池の浸出水流入付近の底泥から anammox 菌の遺伝子が検出され、DNA シーケンスの結果 *Candidatus Kuenenia stuttgartiensis* の hzo 遺伝子と 99% 以上一致する配列であることが明らかになった。円筒培養槽試験で集積した底泥を増幅した PCR 産物をクローニングした結果、S 調整池の底泥ではその多くが *C. Kuenenia stuttgartiensis* と 99% もしくは 98% 一致するものであった。一方で、I 調整池では *C. Kuenenia stuttgartiensis* と 99% 一致するクローンの他に、S 調整池では検出されなかったクローンが優先的に検出され、新規の anammox 菌の可能性がみられた。

(4) S 調整池および I 調整池の底泥では、その反応は pH が高まるにつれ阻害されるものの初期 pH が 8~12 の高アルカリ条件下でも脱窒反応がみられた。

(5) 塩分濃度を 3.0% の高い濃度で培養した試験区では亜硝酸酸化が阻害され、亜硝酸が残留しやすいことが示唆された。

(6) 菊花状不織布培養装置を用いた嫌気培養試験の結果から、S 調整池の底泥を入れた培養槽では独立栄養性の脱窒反応が確認され、anammox 反応の可能性が考えられた。一方、I 調整池の底泥を入れた培養槽でも、独立栄養性の脱窒反応が示唆されたがその反応は小さかった。

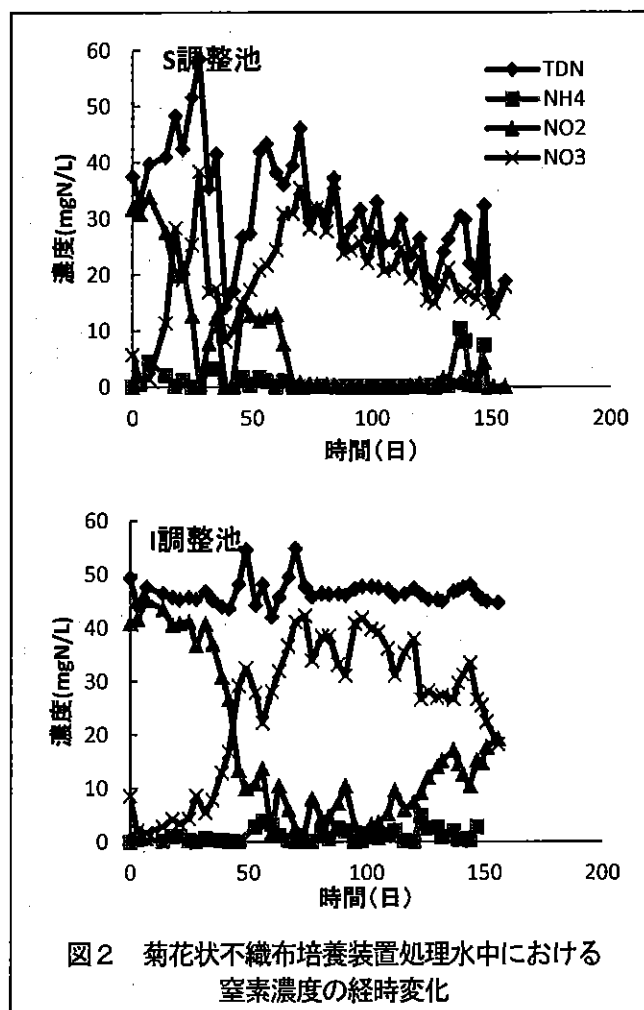


図2 菊花状不織布培養装置処理水中における窒素濃度の経時変化

改質浄水発生土を用いた最終処分場内水のリン除去および回収

○中尾賢志*, 西尾孝之 (大阪市立環境科学研究所)

1. はじめに

大阪市では港湾域の浚渫土砂を海面埋立処分場に最終処分しているが、埋め立てた浚渫土砂からリンが溶出して内水面に植物プランクトンが大発生し、内水の pH や SS が高い値となる。この対策として、酸や凝集剤を添加することにより埋立処分場排水の排水基準を満足しているが、処理に多量のコストを要することが課題となっている。薬剤使用量を削減するためには内水のリン濃度を低下させて植物プランクトンの発生を抑制する必要がある。

一方、大阪市内の浄水場の凝集沈殿処理工程で生じる浄水発生土は水道原水中に浮遊していた粘土鉱物質や有機物を含む懸濁粒子と浄水工程で添加された硫酸バンドなどの凝集剤が含まれており、リン酸イオンを吸着する能力が残存していることを確認している。

そこで我々は、浄水発生土のリン吸着能に着目し、大阪市が管理する海面埋立処分場内水からのリン除去による水質改善の有効性を、ろ過方式の想定のもとラボスケールで評価・検討し、さらに除去したリンの回収を試みた。

2. 実験材料および方法

2.1 実験に使用した浄水発生土

浄水発生土は、A 浄水場の脱水ケーキを用いた。この浄水場では凝集剤として硫酸バンドを使用しており、脱水方式は無薬注機械脱水である。

水発生土中の全窒素 (T-N)、全リン (T-P)、重金属類、強熱減量および含水率について測定した。

2.2 浄水発生土の改質

浄水発生土を目開き 4.75 mm の篩を通すことで粒状化し、有機物と窒素の除去を目的として 600 °C で 2 時間焼成した (以下、焼成発生土とする)。そのあと、篩にかけて 1 mm 以上 2 mm 未満の粒子を実験に用いた。

2.3 焼成発生土のリン吸着等温線

リン酸水素二カリウムとリン酸二水素カリウムをそれぞれ 200 mmol・L⁻¹ 作成し、混合して pH 7.0 に調製したものをリン酸水溶液として用いた。1~200 mmol・L⁻¹ の 9 段階に調製したリン酸水溶液それぞれ 50 mL を焼成発生土 1 g が入った三角フラスコにいれてロータリーシェイカーで 3 時間、120 rpm、約 25 °C の条件で振盪後 3 日間静置してほぼ平衡に達した上澄み溶液のリン酸濃度を測定した。

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

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

キーワード:海面埋立処分場, 植物プランクトン, 浄水発生土, 凝集剤, リン除去・回収

2.4 海水成分によるリン吸着能への影響の測定

処分場内水(海水)の焼成発生土へのリン吸着を阻害すると考えられるものは主に塩化物イオンである。この影響を測定するために、塩化ナトリウム濃度を $0\sim600\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ の 7 段階になるよう調整した $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ リン酸混合水溶液 50 mL に焼成発生土 1 g を三角フラスコにいれて 2.3 と同様の方法によりリン吸着能を調べた。

2.5 リン吸着の pH 依存性の測定

pH 4.0～pH 11 までの $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ リン酸混合水溶液を作成し、50 mL に焼成発生土 1 g を三角フラスコにいれて 2.3 と同様の方法によりリン吸着能を調べた。

2.6 処分場内水を用いたカラム試験

焼成発生土 5 g を内径 1.0 cm ϕ 、高さ 20 cm のカラムに充填し、処分場内水 5 L を下降流で通水させた。初期濃度は 1 L 毎に採取しリン酸濃度を測定した。通水速度は $5.3\text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$ (Bed Volume: 担体充填容量 (mL)) で、200 mL ずつ採水し、リン酸濃度を測定した。

2.7 処分場内水から除去したリンの回収

リン酸溶液にカルシウムを添加し、高 pH 条件に調製するとヒドロキシルアパタイト (HAP) が下式に従って沈殿物となって生成することが一般的に知られている。



本試験では、2.6 で使用したカラムに充填された焼成発生土に蒸留水 30 mL を通水して洗浄・乾燥させたものに水酸化ナトリウム水溶液 2 % 溶液を用いてリンを脱着し、そのろ液に塩化カルシウムを HAP 形成モル比 ($\text{Ca}/\text{P}=1.67$) の 1.0～1.7 倍量を溶液で添加し、1 時間攪拌させたあとのろ液中のリン濃度を測定した。

3. 結果および考察

3.1 浄水発生土と焼成発生土の成分組成

浄水発生土(脱水ケーキ)と焼成発生土の成分組成測定結果を表 1 に示す。浄水発生土を 600°C で焼成することにより、有機分は 5 分の 1 程度になり、全窒素は燃焼により殆どなくなるが、リンは若干濃縮されて残留した。焼成により 1.2 倍前後の濃縮が起こったと考えられる。

表 1 浄水発生土と焼成発生土の成分組成

	WC	IL	T-N	T-P	Al	Fe	Mg	Mn	K	Na
Dehydrated sludge (D)	64.6	23.9	8.1	3.6	77.7	29.6	3.4	1.0	6.4	2.2
Sintered sludge (S)	—	5.2	0.4	4.3	109.3	31.0	3.8	1.6	7.7	6.5
S / D Ratio	—	0.2	<0.1	1.2	1.4	1.0	1.1	1.6	1.2	3.0

WC: Water Content (%)

IL: Ignition Loss (%)

mg $\cdot$ g $^{-1}$ dry

3.2 リン吸着等温線

焼成発生土を吸着剤としたリン吸着実験の結果を吸着等温線として図1に示す。ここで q = 吸着量 ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), C_e = 平衡リン酸濃度 ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) である。

ある物質の吸着能を評価する際によく用いられる式として、理論的に導出された Langmuir 吸着等温式と経験式として導出された次の Freundlich 吸着等温式がある。両者の検討の結果、焼成発生土のリン吸着は Freundlich 吸着等温線に近似(図1)できることがわかった。

3.3 海水成分によるリン吸着能への影響の測定結果

図2に塩化物イオン濃度が焼成発生土のリン吸着能へ与える影響を示す。塩化物イオン濃度が高くなるほどリン吸着量が増える傾向になった。原因は不明であるが、海水の塩化物イオン濃度に近い $600 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度でもリン吸着能の阻害は確認できなかった。

同様に、海水の硫酸イオン濃度に近い $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度でもリン吸着能の阻害は確認できなかった。

3.4 リン吸着の pH 依存性

図3に焼成発生土によるリン吸着能の pH 依存性を示す。pH 7.0 付近から吸着量が下がり始め、pH 11 で急激に吸着量が下がることがわかった。これは、植物プランクトンの増加により内水の pH が上昇すると焼成発生土のリン吸着能が低下する可能性を示す。しかしながら、処分場内水の pH である 7~9 での吸着能の阻害は小さかった。

3.5 処分場内水を用いたカラム試験結果

処分場内水を用いて行ったカラム試験結果を図4に示す。カラムを通った処理水中のリン酸濃度は約 300 BV まで $0 \sim 0.01 \text{ mg L}^{-1}$ ($C/C_0 = 0.02$ 相当) 以下で変動し、500 BV で 0.028 mg L^{-1} ($C/C_0 = 0.06$ 相当) となった。処理水の濃度

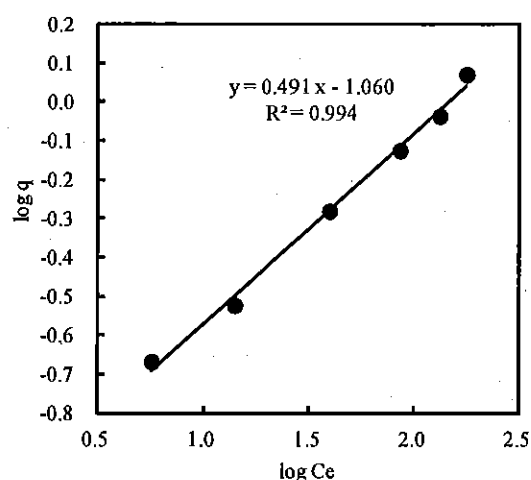


図1 Freundlich 吸着等温線

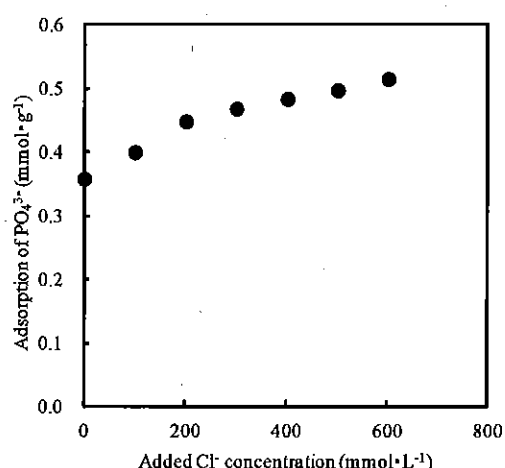


図2 塩化物イオンによるリン酸吸着への影響

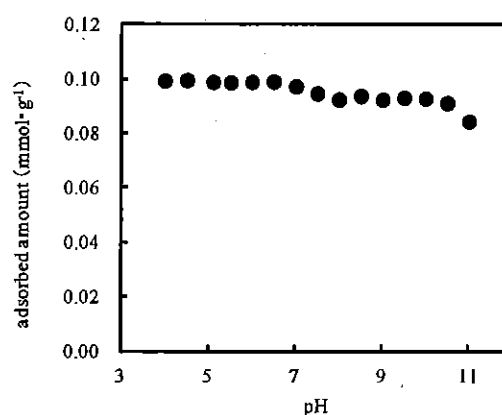


図3 pHによるリン吸着量の変化

変動が激しいのは、カラム試験の実施期間中、夜間は通水を停止しており、その間にカラム中の焼成発生土がリンを吸着し、カラム流出水のリン濃度が低下したからである。

埋立処分場内水の植物プランクトン大発生はリン酸濃度 0.01 mg L^{-1} ($C/C_0 = 0.02$ 相当) 以上で生じると考えられることから、内水中のリン酸濃度を 0.01 mg L^{-1} 以下に浄化することを目標としてこれを破過点とすると、破過点を初めて超えたのは約 300 BV 通水した時点であった。

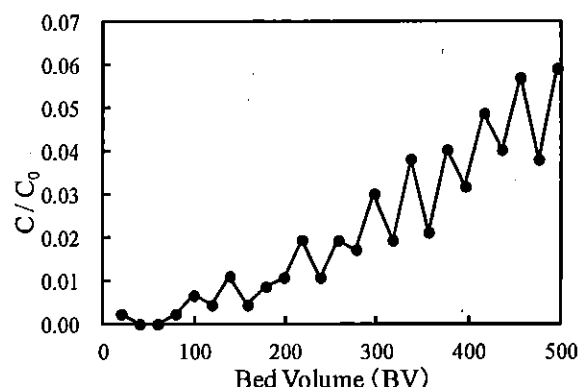


図 4 処分場内水を用いたカラム試験の破過曲線

3.6 処分場内水から除去したリンの回収結果

表 2 に処分場内水から除去したリンの回収とアルミニウムの回収の結果を示す。

ろ液中に 3.09 mmol L^{-1} のリンが残留し、HAP 形成モル比 1.0 倍量では 92.6 %, 1.2 倍量では 96.2 %, 1.5 倍量では 97.7 %, 1.7 倍量では 98.3 % の回収率を得た。

表 2 処分場内水および焼成発生土からのリンとアルミニウムの回収

Strength of HAP Ca / P ratio	pH	Concentration of phosphorus ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Phosphorus recovery rate (%)	Concentration of Aluminum ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)
0.0	13.73	3.09	—	45.2
1.0	13.55	0.23	92.6	39.3
1.2	13.56	0.12	96.2	39.3
1.5	13.55	0.07	97.7	38.2
1.7	13.54	0.05	98.3	37.9

4. まとめ

1. 焼成発生土のリン酸吸着特性は Freundlich 吸着等温線に近似でき、海水の主成分である塩化物イオンは吸着に負の影響を及ぼさず、pH に対する依存性も処理想定水である処分場内水の pH 7~9 では影響は小さかった。
2. 焼成発生土によるろ過方式での内水のリン吸着は、植物プランクトンが大発生するリン酸濃度 ($0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 以下に抑える性能を有しており、破過点とする濃度を超えたのは約 300 BV 通水した時点であった。
3. 処分場内水のリンを焼成発生土により除去して回収した結果、HAP 形成モル比 1.0 倍量以上の塩化カルシウム溶液の添加で 92 % 以上の回収率を得た。

下水汚泥の前処理によるメタン発酵促進とシロキサン低減に関する検討

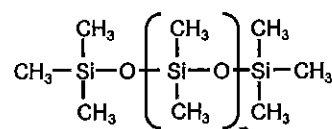
○大下和徹、高岡昌輝、尾森圭悟、水野忠雄（京都大学）

1. 背景と研究目的

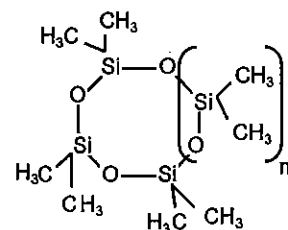
下水汚泥は、日本では産業廃棄物に位置づけられ、2010年度で約221万t-Dry Solid発生している¹⁾。下水汚泥はカーボンニュートラルとしての性質を有することからバイオマス資源として位置づけられ、エネルギー源としての有効利用が注目されている。下水汚泥のエネルギー利用法の一つに、メタン発酵が挙げられるが、この方法は、汚泥を38℃、あるいは55℃付近で、嫌気性状態に保持することにより、汚泥中の有機分を、メタンを主成分とする消化ガスに分解する処理方法であり、汚泥を減容化した上で、消化ガスのエネルギー利用を図ることができる伝統的な手法である。

しかし、消化ガス中には、特に有機ケイ素化合物であるシロキサン（図1）が、10~100mg/m³_N程度含まれており、これがガスエンジン等の発電機器中で燃焼し、SiO₂のスケールとなってガス発電に悪影響をおよぼすことがわかっている。したがって、消化ガス中に移行したシロキサンは、ガスエンジン等の前で除去されなければならない、活性炭等による吸着除去が導入されるケースもある。また、シロキサンは、リンス、化粧品等に含まれており、生活排水経由で、下水処理場に流入し、汚泥に濃縮され、メタン発酵の段階で消化ガス中に移行することが明らかになっている。シロキサンには環状と鎖状のものがあり、汚泥中には主に環状シロキサンのD4、D5が主に含まれている²⁾。

ところで、近年、従来のメタン発酵では、汚泥の減容化は有機分減少率として60%程度にとどまっていることから、メタン発酵の前段階で、汚泥を超音波、オゾン、加温、アルカリ添加などで前処理し、汚泥中の有機分を嫌気分解されやすい形にし、メタン発酵を促進させる高度な手法が研究されている^{3), 4)}。この前処理により、汚泥減容化率、有機分減少率は増加し、消化ガス発生量も増加するが、この場合のシロキサンの挙動に関しては、国内外を含めほとんど報告がない。シロキサンは水への溶解度が低く、汚泥中ではそのほとんどが、汚泥粒子に抱合、吸着されていると考えられるが、常温での蒸気圧が比較的高く、曝気槽上部のガスからも検出されている²⁾。このため、メタン発酵の前処理として汚泥に何らかのエネルギーを与えると同時に、曝気処理を行うことで、汚泥中のシロキサンは比較的容易に気相へ除去できる可能性がある。そこで、本研究では、下水汚泥のメタン発酵の前処理として、加温処理に曝気をくみあわせた処理により、下水汚泥中シロキサンをあらかじめ除去することを目的とした。具体的には、まず加温+曝気処理における下水汚泥中シロキサンの基礎的な挙動を明らかにし、次にパラメータ実験により、より最適な加温処理実験条件を調査した。この結果をもとに、最適な処理条件でシロキサン除去処理を行った汚泥に対してメタン発酵実験を行い、シロキサンが低減された消化ガスが得られるかどうかを確認した。最後に、この加温+曝気処理によるシロキサン除去プロセスの導入価値を確認するために、エネルギー試算を行った。



鎖状シロキサン(Ln+2)



環状シロキサン(Dn+3)

図1 シロキサンの構造

2. 実処理場における下水汚泥中シロキサンの分析

2-1 下水汚泥サンプルのサンプリングおよび分析方法

下水汚泥のサンプリングは、大阪府猪名川流域下水道原田処理場にて行い、初沈濃縮汚泥、混合濃縮汚泥、余剰濃縮汚泥、消化汚泥を対象とし、それぞれに含まれるシロキサンを、ヘキサシラン、あるいはヘキサシラン+アセトンによる溶媒抽出法⁵⁾により抽出し、抽出液をGC/MSで測定することにより汚泥サンプル中のシロキサン濃度を測定した。

大下和徹 京都市西京区京都大学桂 C1-3-463 TEL075-383-3336 E-Mail: oshita@epsehost.env.kyoto-u.ac.jp

2-2 分析結果

各種汚泥中シロキサン濃度の測定結果を表2に示した。鎖状のシロキサンは検出されず、環状シロキサンであるD4、D5、D6が検出された。各種汚泥中シロキサン濃度は、D5が最も高く、次いでD6、D4であった。消化ガス中のシロキサンはD5とD4が主成分であり、この関係と概ね対応していた。D6に関しては消化ガスへと移行せず、汚泥中に残留するものと考えられた。また、汚泥種別のシロキサン濃度を調査すると、余剰濃縮汚泥に多く検出され、D5で7.8mg/L、D6で0.52mg/Lであった。また、初沈濃縮汚泥には、ほとんどシロキサンは含まれておらず、D5が0.34mg/L、D6が0.05mg/Lと低い濃度となりこの結果は先行研究⁶⁾の結果とも対応した。

表2 汚泥中シロキサン濃度分析結果 (N=3)

汚泥種	化合物	混合濃縮汚泥		初沈汚泥		余剰汚泥		消化汚泥	
		平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差
シロキサン濃度(mg/L)	D4	0.13	0.09	<0.01	<0.01	0.16	0.11	<0.01	<0.01
	D5	3.66	0.43	0.34	0.01	7.77	1.73	0.84	0.06
	D6	0.26	0.11	0.05	<0.01	0.52	0.04	0.12	<0.01

3. 加温処理実験

3-1 実験方法

汚泥を、曝気をともなった系において加温処理した際の汚泥中シロキサンの除去挙動を評価するために、図3-1に示す実験装置で加温処理実験を行った。実験装置は窒素ガス、または空気ガスボンベ、ガス流量計、ガラス製の汚泥処理槽、回転パドルとマグネチックスターラー、シロキサンのサンプリグ装置、および乾式ガスメーターからなる。汚泥の加温は、ガラス製の汚泥処理槽にバンドヒーターを巻き、K熱電対と温度調節器で行った。汚泥から揮発除去されたシロキサンのサンプリグには、樹脂吸着剤を5g ガラスカラムに充填し、ガラスウールで両端を固定したものを用い、定期的に吸着剤を交換することで、揮発されたシロキサン量の時間変化を評価した。また、実験前後に汚泥中シロキサン量を測定し、シロキサン除去率を評価した。また、処理温度やガス流量などのパラメータを変化させ、最適な処理条件を調査した。実験条件を表3-1に示した。

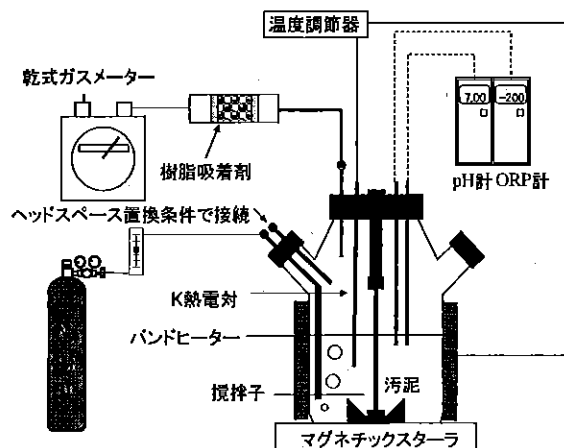


図3-1 加温処理実験装置図

3-2 実験結果

表3-1の実験条件でパラメータ実験を行った結果、シロキサン除去の観点から最適な処理条件は表3-2に示す結果となった。この条件では汚泥中のシロキサンとして、ほぼ全量のD4、約90%のD5、約70%のD6が除去できるという結果が得られた。例として、この条件におけるシロキサン揮発率(汚

表3-1 加温処理実験条件

パラメータ	条件
汚泥量	2L
攪拌速度	120rpm
吸着剤量	5g
実験時間	48h
吸着剤交換時間	6h・12h・24h・48h
温度	30°C・60°C・80°C
汚泥種	混合濃縮汚泥・初沈濃縮汚泥・余剰濃縮汚泥
ガス種	N ₂ ・Air
ガス流量	0.1L/min・0.5L/min・1.0L/min
通気形態	曝気・ヘッドスペース置換

表3-2 最適な加温処理条件

パラメータ	条件
汚泥量	2L
攪拌速度	120rpm
吸着剤量	5g
実験時間	48h
吸着剤交換時間	6h・12h・24h・48h
温度	80°C
汚泥種	混合濃縮汚泥
ガス種	Air
ガス流量	0.5L/min
通気形態	曝気

泥中シロキサンのうち、気相へ除去されたシロキサン（割合）の時間変化を図 3-2 に示した。

4. メタン発酵実験

4-1 実験方法

汚泥をメタン発酵するにあたっては、図 3-1 に示す装置を再構築した。実験装置は、ポリカーボネート製培養容器、攪拌子、マグネチックスターラー、発生したガスを捕集するためのアルミ製ガスバック(1L)からなる。また、培養容器を一定の温度に保つため、バンドヒーターを巻き、K 熱電対と温度調節機で温度管理を行った。実験方法は、まず、培養容器に加温処理を施した混合濃縮汚泥、または、未処理の混合濃縮汚泥（基質）と消化汚泥（種汚泥）が固形分比で 1 対 1 になるように混合し、嫌気性状態にするために ORP 値が-250mV になるまで窒素ガスで曝気し、ORP が充分に下がったことを確認してから容器を窒素パージして密閉し、加温を開始した。

本研究では、中温メタン発酵を行うこととし、汚泥の温度は 37℃に保ち、10 日間実験を行った。発生した消化ガスはアルミ製のガスバック(2L)で捕集し、ガスバックがいっぱいになり次第、新しいものと交換した。

消化ガスの組成を MicroGC(VARIAN 製：CP4900)により分析するとともに、メタン発酵を行う前の基質、種汚泥中のシロキサン量、メタン発酵終了後の汚泥残渣中のシロキサン量、発消化ガス中のシロキサン量を求めた。

4-2 実験結果

3 の実験で得られた最適条件の処理を施しシロキサンを除去した混合濃縮汚泥に対して中温メタン発酵実験を行った結果、それぞれから発生したガス量を図 4-1 に示す。シロキサン除去処理を行った汚泥からは、未処理の汚泥に比較して約 1.6 倍の量の消化ガスが得られた。またガス中のシロキサン量を図 4-2 に示す。この結果から、消化ガス中の基質由来のシロキサンは、D5 で約 95%削減された。

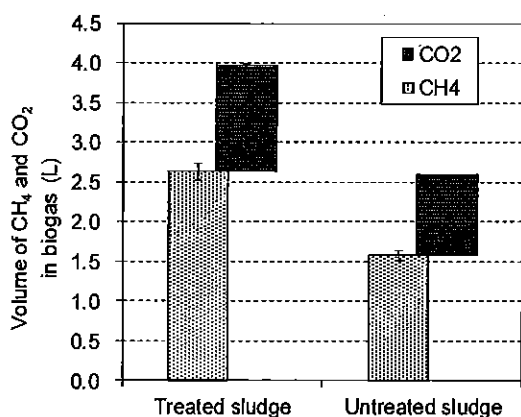


図 4-1 発生した消化ガス量・組成

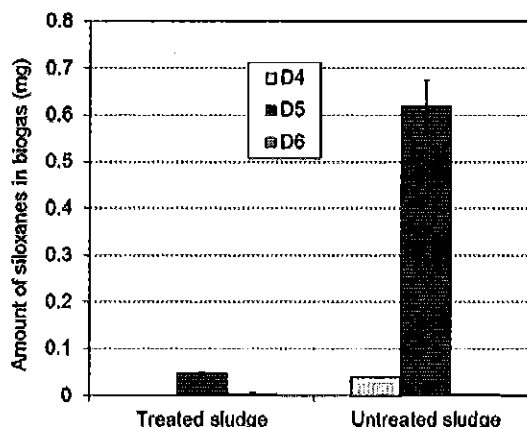


図 4-2 消化ガス中シロキサン量

5. エネルギー計算

本研究で得られた最適条件でシロキサン除去を行った後、中温メタン発酵をするプロセスと、従来の中温メタン発酵のプロセスをそれぞれ実処理場に導入した場合の熱収支計算を行った。その結果、汚泥焼却補助燃料としての消化ガスの利用を考えた場合、消化ガスから加温に必要なエネルギーを補

填しつつ、焼却炉等への補助燃料として、1.24 倍の熱を供給可能であると算定された。また、発電と廃熱利用を考えた場合（コージェネレーション）、従来ケースより発電量は、1.6 倍になり、また、シロキサン除去装置は除外できることがわかった。ただし廃熱は、加温に必要な熱がわずかに足りないため、焼却炉廃熱等を利用する必要があると算定された。

6. 結論

- (1) 下水汚泥中シロキサンを分析した結果、環状シロキサンである、D3、D4、D5、D6 が検出され、D5 が最も多く、次いで D6、D4 であった。
- (2) パラメータを変化させ加温処理実験を行った結果、最適な処理条件は流量 0.5L/min の空気曝気を行いながら 48 時間で 80℃の加温処理を施す条件で、この処理を行えば、ほぼ全量の D4、約 90% の D5、約 70% の D6 が除去できるという結果が得られた。
- (3) 得られた最適条件でメタン発酵実験を行った結果、シロキサン除去処理を行った汚泥からは、未処理の汚泥に比較して約 1.6 倍の量、かつシロキサン濃度が低減された消化ガスが得られ、この結果から、消化ガス中のシロキサンは D4 で 100%、D5 で約 95%削減されると推定された。
- (4) 本研究で対象としたプロセスと、従来プロセスを実処理場に導入した場合の熱収支計算を行い、比較した結果、本研究プロセスでは、焼却補助燃料としての消化ガスの利用を考えた場合、消化ガスから加温に必要なエネルギーを補填しつつ、1.24 倍の熱を焼却炉へ供給可能であると算定された。また、発電と廃熱利用を考えた場合、従来ケースより発電量は、1.6 倍になり、また、シロキサン除去装置は除外できることがわかった。廃熱は、加温に必要な熱がわずかに足りないため、焼却炉廃熱等を利用する必要があると算定された。

参考文献

- 1) 社団法人 日本下水道協会 HP <http://www.jsww.jp/data-room/data.html>
- 2) 大下和徹ら：下水処理場におけるシロキサンの挙動に関する研究、下水道協会誌論文集、Vol.44, No.531, pp.125-138 (2007)
- 3) 見手倉幸雄ら：超音波を用いた余剰汚泥削減システムに関する研究、環境工学研究論文集、Vol.39, pp.31-41 (2002)
- 4) 高島正信：下水汚泥の嫌気性消化における物理化学処理併用プロセス形態の実験的検討—熱処理を例として—、環境工学研究論文集、Vol.40, pp.303-310 (2003)
- 5) Raf Dewil et al.: The analysis of volatile siloxanes in waste activated sludge, Talanta, Vol.74, pp.14-19 (2007)
- 6) 小北浩司：下水処理における有機ケイ素化合物の挙動と除去に関する研究、京都大学修士論文 (2005)

謝辞

本研究を遂行するにあたり、京都大学大学院都市環境工学専攻 藤森崇助教、塩田憲司技術職員、修士 2 回生辻本悠真氏、修士 1 回生藤目基慎、大澤恵芳秘書、大阪府都市整備部下水道室、大阪府猪名川流域原田水みらいセンター、大阪ガス株式会社にご協力を頂いた。ここに記して感謝の意を表す。最後に、本研究は平成 24 年度「廃棄物・海域水環境保全に係る調査研究助成事業」により遂行されたことを明記し、感謝の意を表す。

大阪湾域における廃棄物埋立処分場浸出水中の有機フッ素化合物の効果削減手法開発と評価に関する研究

○西村文武、水野忠雄 京都大学大学院 工学研究科都市環境工学専攻

1 はじめに

有機フッ素化合物(PFCs)が最も高濃度で検出される可能性の高い場所は最終処分場浸出水である。大阪湾をはじめとして海上埋立や海域に流入する河川の流域においては多くの廃棄物埋め立て最終処分場が存在する。浸出水からは PFCs は $\mu\text{g/L}$ オーダーで検出されている。また、有機フッ素化合物は、その難分解性の性質のため、生物処理や凝集沈殿、オゾン処理といった一般的な水処理方法では除去が困難である。膜分離処理や活性炭処理やによる除去の有効性は報告されているものの、膜分離処理においては濃縮水の処理の問題点があり、活性炭処理においては、共存有機物によって吸着能の低下を招くという報告もある。そこで、本研究では、最終処分場浸出水における PFOA の効率的な除去を目的とし、活性炭処理の前段にオゾン処理を組み込んだオゾン/活性炭処理による PFOA の吸着能向上の検討、さらにオゾン/活性炭処理と現在行われている活性炭処理、また PFOA を分解できるとされている紫外線処理や分離技術としての膜分離処理など、他の処理法とのコストや CO_2 排出量の比較を行い、浸出水からの PFOA の除去性能に関する評価を行った。

2 調査・研究方法

2-1 実験概要

実浸出水を対象としたオゾン処理による PFOA の活性炭吸着能の変化を検討するために、まず、4 か所の処分場の浸出水に対し、オゾン処理時間を数段階に設定し、半回分式オゾン処理実験を行った。続いて、オゾン処理前およびオゾン処理後の浸出水を用いて、実浸出水での回分式 PFOA 活性炭吸着平衡実験および回分式 PFOA 活性炭吸着平衡実験を行った。実験装置の概要は図 1 のとおりで、測定項目および方法は表 1 のとおりである。

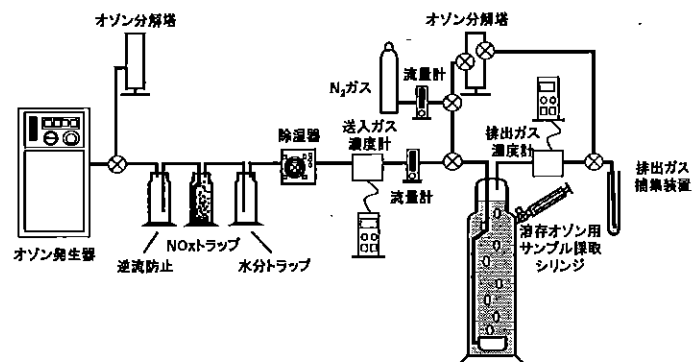


図 1 実験装置の概要

表 1 測定項目および分析方法

測定項目	単位	分析方法(使用機器)
溶存オゾン濃度	mgO_3/L	インジゴ法、ACVK法(紫外/可視分光光度計:UV1650-PC、島津製作所)
TOC	mgC/L	燃焼赤外線分析法:TC-IC法(TOC-L、島津製作所)
UV254	abs	吸光光度法(紫外/可視分光光度計:UV1650-PC、島津製作所)
Cl ⁻ 濃度	g/L	イオンクロマトグラフ(ICS-1100(CD20/UV-D-500 UV/VIS)、DIONEX)、CD検出法
Br ⁻ 濃度	mg/L	イオンクロマトグラフ(ICS-1100(CD20/UV-D-500 UV/VIS)、DIONEX)、UV検出法
BrO ₃ ⁻ 濃度	$\mu\text{g/L}$	イオンクロマトグラフ(ICS-1100(CD20/UV-D-500 UV/VIS)、DIONEX)、ポストカラム吸光光度法
PFCs濃度	$\mu\text{g/L}$	高速液体クロマトグラフ(AQUITY UPLC、waters)
		タンデム型質量分析法(QUATTRO PREIMER、waters)

代表連絡者 西村文武 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻

電話 075-383-3349、FAX075-383-3351

nishimura.fumitake.3n@kyoto-u.ac.jp

キーワード 廃棄物最終処分場浸出水、有機フッ素化合物、コスト評価、オゾン処理

2-2 実浸出水への半回分式オゾン処理実験

2-2-1 浸出水水質と実験条件

実験で使用した A～D 処分場の処理フローと採水した地点を図 2 に、その浸出水水質を表 2 に示す。B および C 処分場に関しては 2 回採水を行った。処分場の特徴として、近年ごみの減容化などで増加している焼却灰や PFCs が検出される可能性が高い不燃ごみが埋立物に含まれている処分場を選定した。また、A 処分場は海面埋め立ての処分場であり、B、C および D 処分場は陸上埋め立ての処分場である。また、D 処分場は 2 系列あったが、採水時に、砂ろ過を含む系列が稼働しておらず、砂ろ過を含まない系列では、凝集沈殿と粉状活性炭処理を同時にしていたため、生物処理後の浸出水を採水し、ろ紙(GF/B 孔径 1 μ m Whatman)でろ過をしたものを試水とした。

表 2 各処分場の浸出水水質

	pH	UV254	TOC(mgC/L)	Cl ⁻ (g/L)	Br ⁻ (mg/L)	BrO ₃ ⁻ (μ g/L)
A処分場	6.82	0.132	13.3	18.0	95.0	0
B処分場	7.83, 7.94	0.092, 0.075	9.1, 5.7	2.5, 2.4	23.1, 22.1	0, 0
C処分場	7.75, 8.00	0.107, 0.100	9.5, 6.0	0.697, 0.776	2.9, 2.5	0, 0
D処分場	8.22	0.573	30.2	0.26	2.5	0

全てのオゾン処理において、流入オゾンガス濃度は 40mgO₃/L、オゾンガス流量は 100mL/min とした。オゾン処理時間は基本的に 2、5、10、15min とし、海面埋め立ての A 処分場のみ、他の処分場より Cl⁻、Br⁻濃度が 1～2 オーダー高く、それらとオゾンが反応する可能性が高いとして、オゾン処理時間を 15min の代わりに 50min とした。

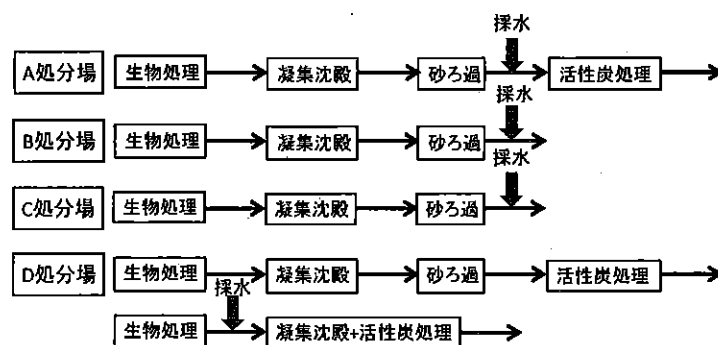


図 2 各処分場の処理フロー

2-3 回分式 PFOA 活性炭吸着平衡実験

2-3-1 実験条件

オゾン処理を施した各時間における各処分場浸出水 40mL に、初期 PFOA 濃度を 5 段階 (0.25、0.5、1、2.5、5mg/L) になるように加えた後、PFOA の濃度の違いによる pH 低下の影響をなくすために、リン酸緩衝液 1mM で加え、よく攪拌した後に、粒状活性炭 (Filtrisorb300 カルゴンカーボンジャパン社製)0.1g を加えた。温度 20℃ の条件下において、130rpm で 24 時間振盪した。24 時間後、速やかにろ紙(GF/B 孔径 1 μ m Whatman)でろ過を行い、活性炭と液相を分離し、液相中の PFOA 濃度を測定した。

2-4 回分式 PFOA 活性炭吸着速度実験

2-4-1 実験条件

オゾン処理前と 2-2 において数段階にオゾン処理時間を設定してオゾン処理した各処分場浸出水 40mL に粒状活性炭 (Filtrisorb300 カルゴンカーボンジャパン社製)0.1g、初期 PFOA 濃度 1mg/L およびリン酸緩衝液 1mM になるように加え、pH7、温度 20℃ の条件下において、130rpm で振盪し、10、20、30、60、120、180、240min でサンプルを採取した。各サンプリング時間に速やかにろ紙(GF/B Whatman)でろ過を行い、活性炭と液相を分離し、液相中の PFOA 濃度を測定した。

3 調査・研究結果および考察

3-1 実浸出水への半回分式オゾン処理実験

C 処分場浸出水等のオゾン処理の結果では、TOC、TC および IC にほとんど変化はなかった。これらのことから、オゾン処理によって、有機物の無機化はほとんど行われないが、 BrO_3^- が途中から生成し始めることや UV254 の変化から水質の変化が起きていることが示唆された。

3-2 回分式 PFOA 活性炭吸着平衡実験

活性炭吸着平衡後の PFOA の挙動を Freundlich 型の吸着等温式 $q=KC^{1/n}$ (q : 活性炭単位重量あたり PFOA 吸着量(mg/g)、 K : 吸着係数、 C : 平衡時の水相濃度(mg/L)、 $1/n$: 吸着指数)を用いて表記させ、実験結果と計算値の最小二乗法によって K と $1/n$ を算出した。D 処分場以外の全ての処分場において、それぞれ時間に差はあるもののオゾン処理時間 2min~10min の間で K の値が最大になり、その後小さくなっていった。D 処分場はオゾン処理時間に比例して K の値が大きくなったが、それは D 処分場が他の処分場よりも TOC や UV254 の値が 3~5 倍程度高く、UV254 がオゾン処理時間に対し比例的に減少し続けていることなどから、オゾン添加量をさらに増やしていけば、他の処分場と同様の結果になるのではないかと推察された。

3-3 回分式 PFOA 活性炭吸着速度実験

Freundlich 型の吸着等温式を用いて、液相と活性炭相での濃度勾配によって吸着が行われているとして作成した吸着速度式(式 1)における吸着速度定数 $\omega(\text{min}^{-1})$ を算出した。その結果を表 3 に示す。

$$\frac{dq}{dt} = \omega \left(KC^{\frac{1}{n}} - q \right) \quad (\text{式 1})$$

表 3 ω (吸着速度定数)の値(min^{-1})

	オゾン0min	オゾン2min	オゾン5min	オゾン10min	オゾン15min
A処分場	0.00021	0.0002	0.0002	0.00022	0.00028
B処分場①	0.00039	0.00025	0.00012	0.00028	0.00022
B処分場②	0.00025	0.00028	0.00023	0.00021	0.00035
C処分場①	0.00020	0.00020	0.00016	0.00025	0.00028
C処分場②	0.00022	0.00020	0.00015	0.00011	0.00011
D処分場	0.00036	0.00029	0.00034	0.00029	0.00028

次に、各オゾン処理時間にあたるオゾン消費量を横軸にとり、 K とオゾン消費量の関係を図 3 に示す。D 処分場以外の全ての処分場において、それぞれ差はあるものの、オゾン消費量がある一定の値のときに K の値が最大になり、その後小さくなっていったことから、 K を最大にする適切なオゾン添加量が存在することが示唆された。 K の値が最大になったときのオゾン消費量は、A 処分場: $1.45\text{mgO}_3/\text{L}$ 、B 処分場 1 回目: $1.96\text{mgO}_3/\text{L}$ 、B 処分場 2 回目: $4.93\text{mgO}_3/\text{L}$ 、C 処分場 1 回目: $0.22\text{mgO}_3/\text{L}$ 、C 処分場 2 回目: $6.16\text{mgO}_3/\text{L}$ であった。

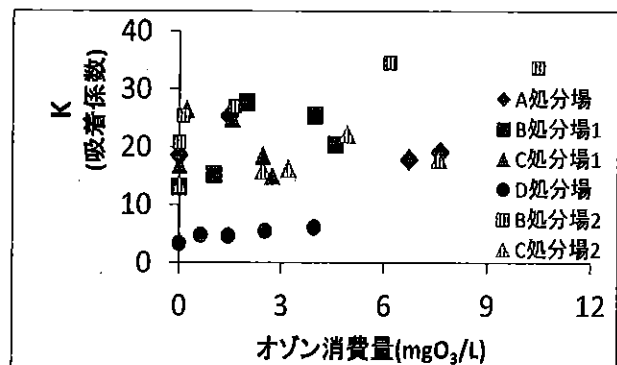


図 3 吸着係数 K とオゾン消費量

4 オゾン処理を組み込んだ活性炭処理による PFCs 除去と他の処理法との比較

4-1 条件設定

条件設定として、流入 PFOA 濃度 10 μ g/L、流出 PFOA 濃度が 1 μ g/L 以下であることとした。流入濃度は日本における浸出水で検出される最大程度の濃度であり、流出濃度は流入濃度に対して 90%の除去率であることと、各国の水道でのガイドライン値の約 10 倍程度であることから設定した。

4-2 コスト比較

活性炭処理、オゾン/活性炭処理、紫外線処理、膜分離処理についてランニングコストを中心に比較検討を行った。単位処理水量あたりのコストおよび CO₂ 排出量について全ての処理をまとめたものを、図 4 および図 5 に示す。活性炭処理でのコストの大部分は活性炭購入費であるため、ランニングコストを計算する際に、どの程度の水量まで破過せずに処理できるのかを計算する必要がある。そこで、作成した連続式粒状活性炭吸着モデルから破過日数を算出した。単位処理水量あたりのランニングコストおよび CO₂ 排出量の両方の観点から、PFOA の除去に適切な処理法はオゾン/活性炭処理であると考えられた。

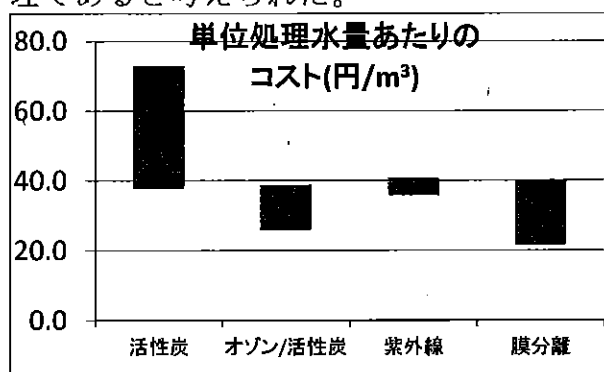


図 4 各処理のコスト

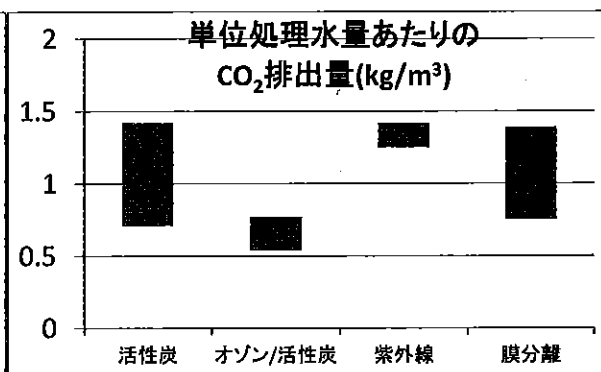


図 5 各処理の CO₂ 排出量

5 まとめ

1. 最終処分場浸出水にオゾン処理を行うことで、浸出水質の変化が見られ、Freundlich 型の吸着等温式 $q=KC^{1/n}$ (q : 活性炭単位重量あたり PFOA 吸着量(mg/g)、 K : 吸着係数、 C : 平衡時の水相濃度(mg/L))において、活性炭への PFOA の吸着定数 K や吸着指数 $1/n$ が大きくなり、PFOA の活性炭吸着能が向上することが示された。
2. オゾン処理を行い、吸着係数 K を最大にした各処分場の浸出水での PFOA の破過日数は、オゾン処理をしていない場合の 1.4~2.3 倍になり、オゾン/活性炭処理によって実浸出水処理においても PFOA の効率的な処理が可能であることが示唆された。
3. 単位処理水量あたりのコストは、活性炭処理: 45.56~91.13 円/m³、吸着係数 K を最大にするオゾン処理: 0.24~2.18 円/m³、オゾン/活性炭処理: 28.61~45.06 円/m³、紫外線処理: 35.86~40.69 円/m³、膜分離処理: 21.49~39.91 円/m³ となり、膜分離処理もしくはオゾン/活性炭処理が PFOA の除去に適切だと考えられた。
4. 単位処理水量あたり CO₂ 排出量は、活性炭処理: 0.71~1.42kg/m³、吸着係数 K を最大にするオゾン処理: 0.0041~0.1334kg/m³、オゾン/活性炭処理: 0.49~0.77kg/m³、紫外線処理: 1.25~1.42kg/m³、膜分離処理: 0.75~1.39kg/m³ となり、オゾン/活性炭処理が PFOA の除去に適切だと考えられた。
5. 単位処理水量あたりのランニングコストおよび CO₂ 排出量の両方の観点から考えると、PFOA の除去に適切な処理法はオゾン/活性炭処理であると考えられた。