

平成25年度
「廃棄物・海域水環境保全に係る調査研究費助成制度」
成果発表会要旨集

平成26年7月

大阪湾広域臨海環境整備センター

ご あ い さ つ

大阪湾広域臨海環境整備センター（大阪湾フェニックスセンター）は、大阪湾圏域の広域処理対象区域から発生する廃棄物を適正に処理し、圏域の生活環境の保全を図るとともに、港湾の秩序ある整備により港湾機能の再編・拡充を図り、地域の秩序ある発展に寄与することを目的として昭和57年に設立されました。以来、大阪湾フェニックスセンターでは、平成2年に尼崎沖、4年に泉大津沖、13年に神戸沖及び21年に大阪沖の4最終処分場を整備し、近畿2府4県168市町村、約2000万人の圏域から発生する廃棄物の最終処分を行なっています。平成23年度には、管理型民間産業廃棄物の受入量を21年度比3割減とする受入抑制を実施したうえで、一般廃棄物の受入枠の一部を産業廃棄物の受入枠に振り替えることにより埋立期間を平成33年度から39年度まで延伸すべく基本計画の変更を行いました。

近年、廃棄物処理を取り巻く社会情勢は大きく変化し、3Rによる循環型社会形成の推進、人と自然との共生の確保、地域社会との連携・協力といった視点も求められています。大阪湾フェニックスセンターが何をなすべきかを検討し、「環境負荷の少ない健全で持続可能な循環型社会形成の一翼を担うとともに、美しい大阪湾の再生や都市環境の創造に貢献していく。」という方向性のもと、「循環型社会の形成に向けた取組」、「自然との共生をめざした大阪湾フェニックスセンター事業の推進」、「環境コミュニケーションの推進による地域社会との連携」の3つの基本施策とする「環境管理計画」を平成20年3月に策定しました。

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

本日は、平成25年度に採択された研究課題について、その成果を披露いただく機会として成果発表会を企画いたしました。基調講演をお願いしております宮脇健太郎先生、ご発表いただく研究者の方々にはご多忙な中、貴重なお時間をいただき厚くお礼申し上げます。また、公益財団法人廃棄物・3R研究財団には助成事業の公募や本発表会の運営を委託しており、その労に感謝いたします。

平成26年7月25日

大阪湾広域臨海環境整備センター
理事長 吉本 知之

目 次

1.	最終処分場における残留性・蓄積性のある有機フッ素化合物類の 挙動調査と効率的対策の検討（その2）	京都大学大学院地球環境学堂 准教授 田中周平	1
2.	鋳造溶解副生物（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（その2）	福岡大学工学部 准教授 武下俊宏	5
3.	長期調査データ解析による最終処分場の早期安定化のための水分制御方法に関する研究	北海道大学大学院工学研究院 准教授 石井一英	9
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3）	山口大学大学院理工学研究科 教授 今井剛	13
5.	アルカリ添加・再生賦活処理による活性炭上のPFCsの分解	大阪工業大学工学部 教授 渡辺信久	17
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3）	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	21
7.	改質浄水発生土による海面埋立処分場内水の水質浄化および肥料成分の回収	大阪市立環境科学研究所 研究員 中尾賢志	25
8.	人工干潟における栄養塩類無機化	公益財団法人ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター 研究主幹 宮崎一	29
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（その2）	京都大学大学院工学研究科 准教授 西村文武	33

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（その 2）

○田中周平、藤井滋穂、河野佑太、安藤悠、鈴木裕識、石川一真、鈴木遼（京都大学）

1. 背景および目的

PFCs関連工場では、凝集沈殿、活性炭吸着処理等の処理方法を施しているが、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。ペルフルオロ化合物類（PFCs）を対象に、紫外線を照射する処理方法の検討を行い、最終処分場排水中のPFCsを効率的に回収・無害化する技術を提案することを主目的とした。

2. 調査および実験の方法

2.1. 分析の方法

12 種類の PFCs（PFBS, PFHxS, PFOS, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnA, PFDaA）に本年度は FTOHs（フッ素テロマーアルコール類）に加えて、新たに前駆物質として FTCAs（フッ素テロマーカルボン酸類）、FTUCAs（フッ素テロマー不飽和カルボン酸類）、FOSAs（ペルフルオロアルキルスルホンアミド類）、FOSEs（ペルフルオロアルキルスルホンアミドエタノール類）の分析を行った。具体的には、①最終処分場の各処理工程での挙動調査、②安威川流域水質調査、③安威川底質および植物への移行調査、④大阪湾への影響調査、⑤紫外線照射による分解試験を行った。分析は固相抽出法と HPLC-MS/MS により行った。本年度は、③では多地点における底質中の PFCAs 蓄積量を深さ別に調査した。④では淀川下流から大阪湾にかけて船を使った調査を実施した。また、安威川での汚染が顕著な PFHxA 等を対象に、⑤では対象溶液をペリスタリックポンプで送液し、紫外線を照射する装置を設置した。運転条件を制御することで、照射時間、照射距離、紫外線波長、添加剤の有無・濃度、水温等をコントロール因子とし、フッ化物イオンまでの分解条件を検討した。

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、2013 年 12 月 3 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

2013 年 6 月 7 日に安威川流域内の A 下水処理場の約 5.5 km 上流の地点および約 0.8 km 下流の地点において、河川水、底質およびヨシを採取した。採取した水試料は速やかに研究室に持ち帰り、PFCs および前駆物質の分析直前まで - 4℃で冷凍保存した。底質はコアサンプラーで採取した後、深さ 3 cm 毎に切り分け、植物は採取後に葉、生長点、茎、根に切り分け、PFCs および前駆物質の分析前まで - 4℃で冷凍保存した。

2.4. 淀川下流から大阪湾における調査

2013 年 7 月 8 日に淀川から大阪湾への流下方向に沿って、淀川河口部 4 点の汽水と大阪湾内湾

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

部 6 点の海水の計 10 地点で実施した。大阪湾内湾部においては表層水、表層から鉛直方向に 5 m 間隔の海水、さらに海底から直上 1 m の海水を採水した。

2. 5. 紫外線照射による分解試験

4 種の PFCs と 2 種の添加剤を用い、紫外線の発光波長、照射時間、反応温度、添加剤濃度等の照射条件を変更し実験を行い、各照射条件が PFCs の分解に及ぼす影響要因を検討した。

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

2011 年 11 月 10 日、2012 年 11 月 27 日、2013 年 12 月 3 日の結果を比較し図 1 に示す。2013 年 12 月 3 日は、流入水から放流水まで PFDA, PFNA, PFUnDA, PFDoDA と PFOS が定量下限値未満であった。3 つのデータを比較すると、本処理工程において PFCs はほぼ処理できていないことが読み取れる。この傾向は他の下水処理場とも類似している。また、PFOA の代替物質である PFHxA と PFOS の代替物質である PFBuS の濃度が上昇しているのが特徴であり、2013 年には PFOA よりも PFHxA 濃度が上回った。

3. 2. 埋立処分場の浸出水処理場における FTOHs の挙動とその他の前駆物質

4:2FTOH, 6:2FTOH, 8:2FTOH, 10:2FTOH の処理工程別の挙動を 2012 年 11 月 27 日、2013 年 12 月 3 日を比較し図 2 に示す。2 年間のデータを比較すると、8:2FTOH の流入水中濃度が近似していたにも関わらず、その後の挙動が大きく異なることが読み取れる。2012 年の採水日の前後に前駆物質を吸着した活性炭などが処分場に入ったことが予想される。流入水中の 6:2FTOH, 10:2FTOH の濃度も大きく増加していた。6:2FTOH は PFHxA への移行にともない排出量が増えている物質である。10:2FTOH については排出源を予想することが難しかった。今後は、これらの前駆物質からの PFCs 生成に関する研究が必要である。本年度は新たに前駆物質として FTCAs (6:2FTCA, 8:2FTCA, 10:2FTCA)、FTUCAs (6:2FTUCA, 8:2FTUCA, 10:2FTUCA)、FOSAs (FOSA, NMeFOSA, NEtFOSA)、FOSEs (NMeFOSE, NEtFOSE) の分析を行い、すべての物質が検出限界以下であることを示した。

3. 3. 安威川の河川水、土壌、植物の PFCs 汚染の現況

流量を勘案すると 4,937 g/day の PFHxA が安威

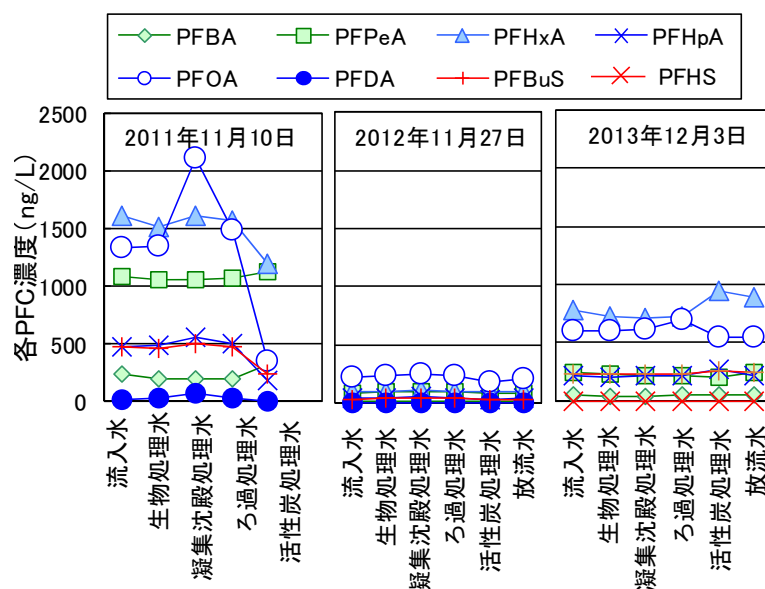


図1 埋立処分場の浸出水処理場におけるPFCsの挙動

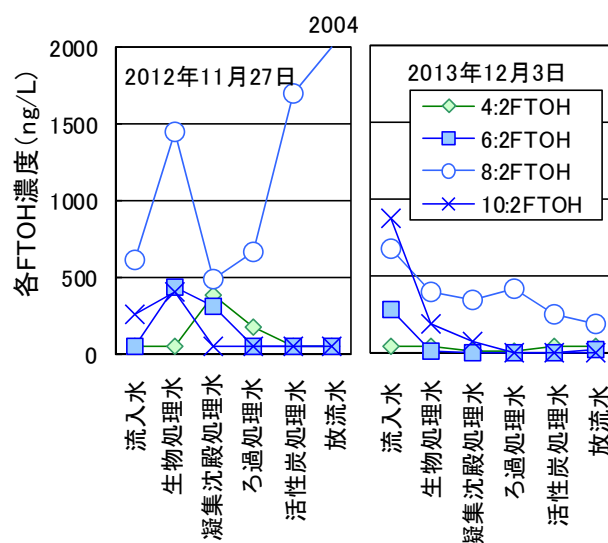


図2 埋立処分場浸出水処理場のFTOHsの挙動

川から大阪湾に流れていることが示された。2013 年 6 月 7 日に下流土壌において 11,537~35,079 ng/kg-dry の PFHxA が確認された。この 1 年間で土壌への蓄積がさらに進行していることが示された。下流のヨシの葉から 53,651 ng/kg-dry、茎では 17,050 ng/kg-dry の PFHxA が検出された。PFOA も葉に高く蓄積する傾向があり、下流で 11,640 ng/kg-dry であった。一方、茎では下流で 6,321 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た。さらに、前駆物質である N-EtFOSE を下流のヨシの葉から 7,460 ng/kg-dry、茎から 4,509 ng/kg-dry 検出した。前駆物質の状態でも植物体中に取り込まれていることが示唆された。

3. 4. 淀川下流から大阪湾への PFCs の挙動

淀川下流域では 4~24 ng/L と低濃度であり安威川下流との合流点後にて 136 ng/L まで濃度が上昇した。濃度の鉛直分布は一樣ではなく、表層付近に PFHxA が留まっている様子が見て取れた。PFOA 濃度は淀川下流域では 12~30 ng/L であり、安威川下流との合流点後でも 19 ng/L であった。PFOA の負荷は淀川からの負荷が多い傾向が読み取れた。また、濃度の鉛直分布は一樣ではなく、表層付近に PFOA が留まっている様子が見て取れた。

3. 5. 過硫酸カリウム添加紫外線照射による PFCs の分解に及ぼす影響要因の検討

254 nm を放射する紫外線ランプ（以下 UV）と 254 nm に対する相対照度で 1%程の 185 nm 波長を放射する紫外線ランプ（以下 VUV）の 2 種類の紫外線ランプを用いて、紫外線波長が PFCs の分解に及ぼす影響を検討した。PFNA に対して 30 分の紫外線照射後試料の MS スペクトルを図 3 に示す。保持時間 5.1 分において PFCA のフッ素-炭素結合のフッ素が水素と置換したと推移される $m/z : 395$ ($C_7F_{14}HCOOH$) および $m/z : 195$ ($C_3F_6HCOO^-$) が検出された。したがって、PFHxA, PFOA, PFNA は紫外線照射による分解過程で短鎖の PFCA への分解が進行するものと、直接炭素とフッ素の結合を切断し、脱フッ素化する 2 つの分解経路が存在する可能性が示唆された。

ペルオキシ二硫酸カリウムと硫酸を混合した酸性酸化剤を用いて、加熱と紫外線照射の併用による PFCs の分解に及ぼす影響を検討した。PFHxA の反応温度 80 °C および 95 °C、PFOA の反応温度 95 °C の条件下における紫外線照射後試料の MS スペクトル（保持時間 PFHxA 3.2 分、PFOA 7.6 分）を図 4 に示す。PFHxA では反応温度 80, 95 °C 共に m/z 269 が最も高く、次いで m/z 313 が高かった。PFOA では m/z 413 が最も高く、次いで m/z 369 が高かった。 m/z 313 と m/z 413 は PFHxA と PFOA の Precursor Ion である。一方で m/z 269 と m/z 313 は PFHxA と PFOA のカルボキシル基が開裂したペルフルオロアルカン類 ($C_nF_{2n+1}H$, $n = 4 \sim 7$) であると推測される。Hori らは PFCA の硫酸ラジカルによる分解機構は官能基であるカルボキシル基が外れることから分解が進行するコルベ機構であることを示唆した。本研究では硫酸ラジカルと水との反応が優先される温度は PFCA によって異なること、また一定の温度を超えるとペルフルオロアルカン類に分解されコルベ機構が起こらないため、PFCA の分解が進行しない可能性が示唆された。

本実験で得られた結果から一次反応を仮定し、速度定数および半減期を算出した。過硫酸カリウム添加紫外線照射における速度定数と半減期を表 1 に示す。反応温度

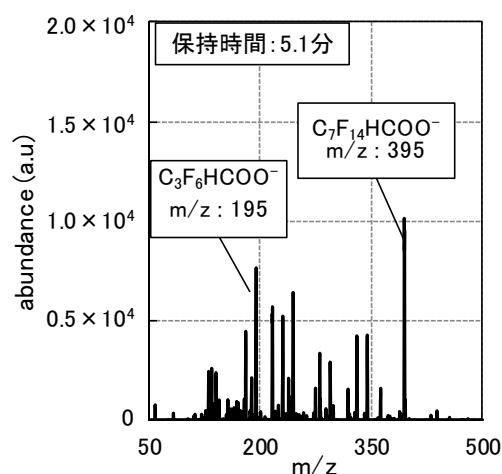


図3 紫外線照射後のPFNAのMSスペクトル
(初期濃度5 mg/L、紫外線254+185 nm、
反応温度65 °C、添加剤なし)

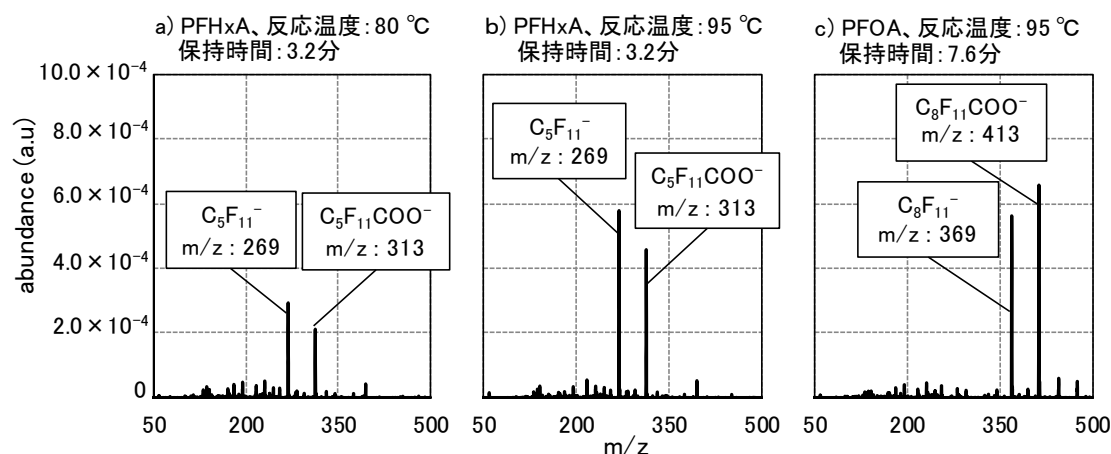


図4 各反応温度条件下における紫外線射後試料のMSスペクトル
(初期濃度5 mg/L、紫外線波長254+185 nm、照射時間10分、添加剤 $K_2S_2O_8+H_2SO_4$)

65 °C, 80 °Cの場合における半減期は PFHxA で 3.4 分, 3.0 分、PFOA では 2.9 分, 1.8 分、PFNA では 2.7 分, 3.0 分であった。半減期までに必要なエネルギー量は 65 °C と 80 °C で比較すると差は 0.2 mJ/cm² であった。一次反応を仮定した場合における PFOA の速度定数を他の研究との比較した結果、速度定数は最も高かった。半減期までに必要な消費エネルギーは 44 kJ/L であり、収集した知見の限りでは最も低く、エネルギー効率の観点からも本研究で示した分解手順が優れている可能性が示唆された。

表1 一次反応をモデルとした速度定数

対象物質	反応温度 (°C)	半減期 $t_{1/2}$ (分)
PFHxA	65	3.4
	80	3.0
PFOA	65	2.9
	80	2.2
PFNA	65	2.8
	80	3.0

4. 結論

本研究では、残留性、蓄積性があり、遺伝子損傷性や神経毒性が強く懸念されている PFCs と前駆物質 FTOHs さらに前駆物質 FTCAs, FTUCAs, FOSA, FOSE を対象に、最終処分場の各処理工程における挙動調査を行った。主な結果を以下に記す。

- 2013 年 12 月 3 日の廃棄物処分場の流入水から放流水では、PFOA と PFHxA および PFBS が数百～数千 ng/L で検出され、PFDA, PFNA, PFUnDA, PFDoDA と PFOS が定量下限値未満であった。前駆物質 FTCAs, FTUCAs, FOSA, FOSE はすべて検出下限値未満であった。
- 安威川下流の河川水から PFHxA が約 18,000 ng/L, PFOA が約 50 ng/L 検出された。同じく土壌から、PFHxA が 11,537～35,079 ng/kg-dry, PFOA が 165～14,777 ng/kg-dry 検出された。またヨシの葉から PFHxA が 53,651 ng/kg-dry, PFOA が 11,640 ng/kg-dry 検出され、さらに前駆物質の N-EtFOSE を葉から 7,460 ng/kg-dry, 茎から 4,509 ng/kg-dry 検出した。
- 過硫酸カリウム添加紫外線照射による PFCs の分解において、短鎖の PFCAs を経て脱フッ素化が進行する分解過程である可能性が示唆された。
- 反応温度 65 °C および 80 °C の場合における半減期は PFHxA で 3.4 分, 3.0 分、PFOA では 2.9 分, 1.8 分、PFNA では 2.7 分, 3.0 分であった。半減期までに必要な消費エネルギー量は 44 kJ/L であり、収集した知見の限りでは最も低く、エネルギー効率の観点からも本研究で示した分解手順が優れている可能性が示唆された。

今後はイオン交換樹脂による吸着後、紫外線照射により分解し、カルシウムを添加することでフッ素を回収するプロセスを示すことが必要である。

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(その2)

○武下俊宏(福岡大学), 村田真理(福岡大学)

これまでの研究概要

廃石膏ボードから回収された石膏紙を嫌気培養すると高濃度の硫化水素ガスが発生する。ところが、石膏紙に溶解ダストを添加して嫌気培養すると硫化水素ガスの発生も硫化物の生成も共に抑制された。これは、溶解ダストに含まれる酸化亜鉛の作用であることが確認された。酸化亜鉛と同様の硫化水素発生抑制作用が亜鉛族酸化物の酸化カドミウムにおいて確認された。さらに、亜鉛族酸化物の酸化水銀について石膏紙の嫌気培養における挙動を調べたところ、硫化水素ガスが発生して硫化水銀が生成した。そのため、培養液の総水銀濃度は減少したが、アルキル水銀濃度は逆に増加した。

目的

平成24年度の調査研究において未解決となっていた、溶解ダストに含まれる酸化亜鉛の硫化水素発生抑制機序の解明を試みる。また、石膏紙の嫌気培養において確認され亜鉛族酸化物の特異な挙動について、現象の解明を行う。得られた知見を基に、廃石膏の資源化利用や最終処分における硫化水素対策として溶解ダストや酸化亜鉛の環境利用を図る。さらに、廃石膏の硫化水素発生条件における亜鉛族酸化物の挙動を把握し、不測の環境リスクを回避する。

方法

廃石膏ボードから回収した石膏紙を硫化水素発生源として用いた。この石膏紙 10g, 純水 200mL, 種菌 1.0mL および溶解ダストや亜鉛族酸化物を指定量 500mL 容のデュラン瓶に添加し、窒素置換後に密栓して 35℃の恒温庫に静置し嫌気培養を行った。実験中は硫化水素や水素、実験終了時に培養液の硫化物や有機酸、金属元素の分析を行った。

結果と考察

1. 溶解ダストの硫化水素発生抑制メカニズム解明

平成24年度の調査研究において、溶解ダスト(酸化亜鉛 48%含有)や酸化亜鉛(試薬特級)をそれぞれ 0.1g 添加した嫌気培養実験において、硫化水素の発生や硫化物の生成が抑制され、さらに培養液の亜鉛イオン濃度の上昇や水素ガスの生成、培養液 pH の低下等が確認された。これらの結果から、嫌気培養実験において石膏紙に含まれるデンプンから有機酸が生成し、溶解ダストに含まれる酸化亜鉛が溶解している可能性が考えられた。そこで、はじめに石膏紙に含まれる有機酸を確認するため、環告13号法による溶出試験を行った。結果を図1に示す。この検液からはイソ酪酸が 21mg/L 検出されたが、その他の有機酸は検出されなかった。検液の pH は 7.4(18℃)であり、亜鉛が 0.5mg/L 検出された。

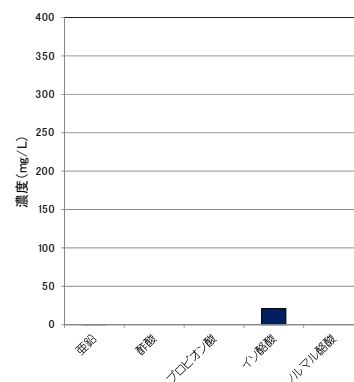


図1 石膏紙の溶出試験結果

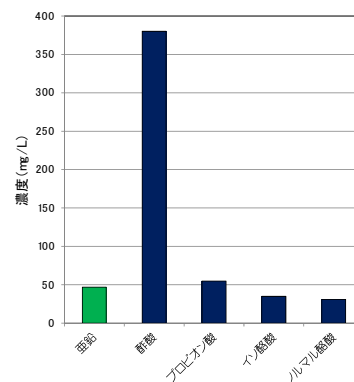


図2 溶解ダストを含む培養液の分析結果

【連絡先】 武下俊宏, 〒808-0002 北九州市若松区向洋町 10 番地, 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, 電話 093-751-9975, takesita@fukuoka-u.ac.jp
【キーワード】 酸化亜鉛, 酸化カドミウム, 酸化水銀, 溶解ダスト, 硫化水素

次に、有機酸の生成を確認するため、溶出試験と同じ石膏紙を用い、そこへ溶解ダスト 0.1g を添加して嫌気培養実験を行った。35日間培養した培養液のろ液(アドバンテック社製 VH020P を、石膏紙の溶出試験を除く全ての実験で使用)の分析結果を図2に示す。この試料には酢酸を主成分とする有機酸が生成しており、弱酸性(pH6.6, 20℃)を示し、亜鉛イオン濃度は 47mg/L であった。ここで、二水石膏や酢酸により酸化亜鉛の溶解量が増加するか試薬(特級)を用いた実験により確認した。酸化亜鉛 0.1g に純水 200mL を添加した試料、酸化亜鉛 0.1g と二水石膏 10g に純水 200mL を添加した試料、酸化亜鉛 0.1g に 500mg/L 酢酸水溶液 200mL を添加した試料の3種類を準備し、35℃の恒温庫に窒素雰囲気下で30日間静置し、ろ液の亜鉛イオン濃度を分析した。分析結果を図3に示す。亜鉛イオン濃度は、純水のみを添加した試料で 1.8mg/L、二水石膏を添加した試料で 17.5mg/L、酢酸水溶液を添加した試料で 270mg/L であった。これより、二水石膏や酢酸の存在により酸化亜鉛の溶解量が増加することが確認された。本結果はまた、石膏紙の二水石膏あるいは培養実験により石膏紙から生じる酢酸が酸化亜鉛の溶解を促進することを示しており、特に有機酸生成によるpH低下により溶解ダストの酸化亜鉛が溶解して亜鉛イオン濃度を増加させることが示された。続いて、11種類の異なる溶解ダストについて、溶解ダスト 0.1g に 500mg/L 酢酸水溶液 200mL を添加して窒素雰囲気下で30日間35℃に静置した試料のろ液の亜鉛イオン濃度を測定した。この測定結果と、平成24年度に報告した蛍光 X 線分析による溶解ダストの酸化亜鉛含有率との関係を図4に示す。これより、酢酸水溶液により溶解ダストから溶出する亜鉛イオン濃度と、蛍光 X 線分析による溶解ダストの酸化亜鉛含有率の間には正の相関関係が示された。次に、11種類の異なる溶解ダスト 0.1g と石膏紙 10g を添加した嫌気培養実験を行い、溶解ダスト11種類とブランク1種類の嫌気培養実験で発生した硫化水素濃度の最大値と 500mg/L 酢酸水溶液により溶解ダストから溶出した亜鉛イオン濃度との関係を図5に示す。これより、培養液の亜鉛イオン濃度が 90mg/L 未満では硫化水素ガスが発生するが、90mg/L 以上の濃度では硫化水素ガスの発生が抑制されることが確認された。さらに、硫化物と 500mg/L 酢酸水溶液により溶解ダストから溶出した亜鉛イオン濃度との関係を図6に示す。これより、培養液の亜鉛イオン濃度が 110mg/L 未満では硫化物が生成するが、110mg/L 以上の濃度では硫化物の生成が抑制されることが確認された。以上の2つの実験結果から、培養液の亜鉛イオン濃度が 110mg/L 以上に維持される場合に硫化水素の発生も硫化物の生成も共に抑制されることが明らかになった。亜鉛イオン濃度と硫化水素発生抑制の直接的な関係をさらに調べるため、石膏紙 10g に塩化亜鉛(試薬特級、溶解度 81.2%, 25℃)を用いて亜鉛イオン濃度を 50mg/L

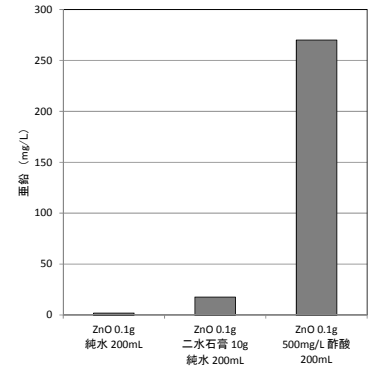


図3 二水石膏、酢酸が酸化亜鉛の溶解に与える影響

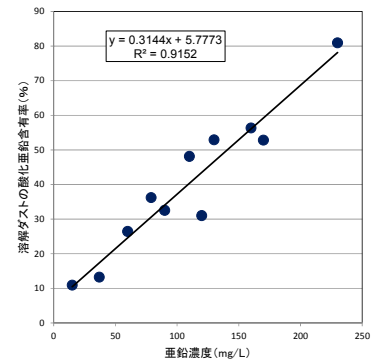


図4 酢酸により溶解ダストから溶出する亜鉛濃度と溶解ダストの酸化亜鉛含有率の関係

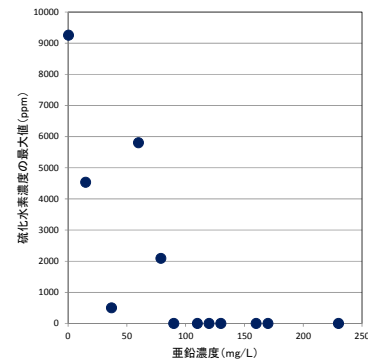


図5 酢酸により溶解ダストから溶出する亜鉛濃度と硫化水素濃度の最大値の関係

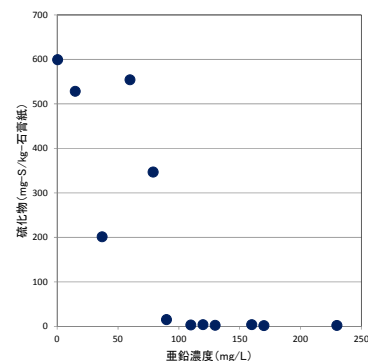


図6 酢酸により溶解ダストから溶出する亜鉛濃度と硫化物の関係

間隔で 0～250mg/L に調製した水溶液 200mL を添加して嫌気培養実験を行った。実験中の硫化水素濃度の最大値と亜鉛濃度の関係、および実験終了時に測定した硫化物と亜鉛濃度の関係をそれぞれ調べた結果、硫化水素の発生も硫化物の生成も共に抑制される亜鉛イオンの最低濃度は 100～150mg/L の範囲に存在することが確認された。以上の実験結果から、培養液の亜鉛イオン濃度が硫酸還元菌の硫化水素発生抑制に関与することが確認された。

2. 廃石膏の嫌気培養に添加された亜鉛族酸化物の挙動

平成24年度の調査研究において、酸化カドミウムにも酸化亜鉛と同様の硫化水素発生抑制作用が確認された。まず、二水石膏や酢酸により酸化カドミウムの溶解量が増加するか試薬(特級)を用いた実験により確認した。酸化カドミウム 0.1g に純水 200mL を添加した試料、酸化カドミウム 0.1g と二水石膏 10g に純水 200mL を添加した試料、酸化カドミウム 0.1g に 500mg/L 酢酸水溶液 200mL を添加した試料の3種類を準備し、窒素雰囲気中で 35℃ の恒温庫に 30 日間静置し、各ろ液のカドミウムイオン濃度を測定した。分析結果を図7に示す。カドミウムイオン濃度は、純水のみを添加した試料で 2.9mg/L、二水石膏を添加した試料で 12.4mg/L、酢酸水溶液を添加した試料で 395mg/L となった。本結果は、石膏紙の二水石膏あるいは培養実験により石膏紙から生じる酢酸が酸化カドミウムの溶解を促進することを示している。次に、二水石膏や酢酸により酸化水銀の溶解量が増加するか試薬(特級)を用いた実験により確認した。酸化水銀 0.1g に純水 200mL を添加した試料、酸化水銀 0.1g と二水石膏 10g に純水 200mL を添加した試料、酸化水銀 0.1g に 500mg/L 酢酸水溶液 200mL を添加した試料の3種類を準備し、窒素雰囲気中で 35℃ の恒温庫に 30 日間静置し、各ろ液の総水銀(T-Hg)を測定した。分析結果を図8に示す。T-Hg は純水のみを添加した試料で 61.5mg/L、二水石膏を添加した試料で 77.0mg/L、酢酸水溶液を添加した試料で 220mg/L となった。本結果は、石膏紙の二水石膏あるいは培養実験により石膏紙から生じる酢酸が酸化水銀の溶解を促進することを示している。次に、酸化亜鉛や酸化カドミウムの存在が酸化水銀に与える影響を調べるため、石膏紙 10g に酸化水銀 0.1g と酸化亜鉛 0.1g、石膏紙 10g に酸化水銀 0.1g と酸化カドミウム 0.1g を添加した嫌気培養実験を行った。30 日間培養したろ液の T-Hg の分析結果を図9に示す。酸化水銀のみ添加した試料では硫化水素ガスが発生し、難溶性の硫化水銀(黒色)が生成したため T-Hg は 0.14mg/L であった。これに対し、酸化水銀に酸化亜鉛、あるいは酸化水銀に酸化カドミウムを添加した試料では硫化水素は発生しなかったが、T-Hg は硫化水素ガスが発生した試料よりも高く、かつ酸化水銀 0.1g を純水に添加した試料より低い値を示した。さらに、同試料のアルキル水銀(R-Hg)の分析結果を図10に示す。酸化水銀に酸

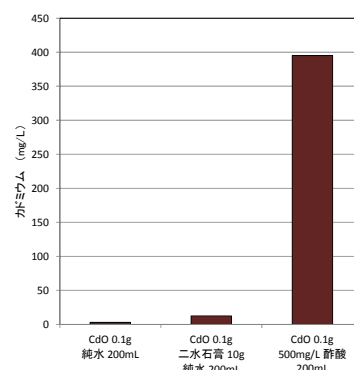


図7 二水石膏、酢酸が酸化カドミウムの溶解に与える影響

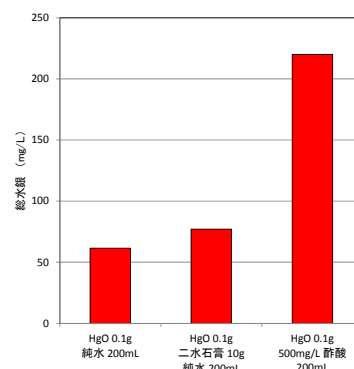


図8 二水石膏、酢酸が酸化水銀の溶解に与える影響

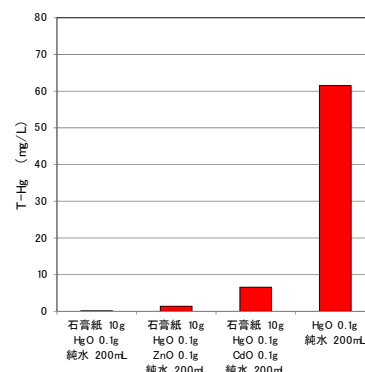


図9 酸化水銀を含む培養液の総水銀濃度

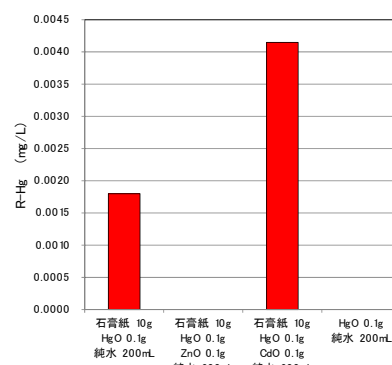


図10 酸化水銀を含む培養液のアルキル水銀濃度

化亜鉛を添加した培養実験では R-Hg は非検出 (定量下限値 0.0005mg/L 未満)であった。一方、酸化水銀のみを添加,あるいは酸化水銀と酸化カドミウムを添加した培養実験では R-Hg が検出された。特に酸化水銀と酸化カドミウムを添加した試料において R-Hg が高くなった。ここで、酸化水銀に酸化亜鉛,あるいは酸化水銀と酸化カドミウムを添加した培養実験試料のシリコン栓に黒色物質の吸着が確認された。シリコン栓に吸着した黒色物質の硫酸洗浄液の T-Hg 分析結果から求めた水銀吸着量は、酸化亜鉛添加試料で 0.17mg, 酸化カドミウム添加試料で 0.22mg であった。この金属水銀の生成機序を明らかにするため、試薬 (酸化水銀, 酢酸) および高純度ガス (水素, 窒素) を用い、酸化水銀 0.1g に純水 200mL あるいは 500mg/L 酢酸水溶液 200mL を添加し、さらにヘッドスペースガスを窒素あるいは水素置換した試料を準備し、30 日間 35℃の恒温庫に静置した。ろ液の T-Hg 分析結果を図11に示す。T-Hg は純水よりも酢酸水溶液を添加した試料で高くなり、また酢酸水溶液の場合ではヘッドスペースガスが窒素よりも水素の場合に高くなった。さらに、ろ液の R-Hg 分析結果を図12に示す。R-Hg は純水を添加した試料では非検出であったが、酢酸水溶液を添加した試料ではヘッドスペースガスが窒素の場合 0.37mg/L, 水素の場合 0.38mg/L それぞれ検出された。一方、シリコン栓への黒色物質の吸着は、酸化水銀に酢酸水溶液を添加し、かつヘッドスペースガスが水素の場合に確認された。シリコン栓への水銀吸着量は 0.88mg であった。黒色物質に R-Hg は検出されなかった。よって、黒色物質の生成は、水銀イオンが水素で還元されて金属水銀となり、溶解度減少により気相に拡散しシリコン栓に吸着したと考えられた。石膏紙に酸化水銀と酸化亜鉛,あるいは酸化水銀と酸化カドミウムを添加した培養実験の場合にも同様の機序により黒色物質がシリコン栓に吸着すると考えられた。

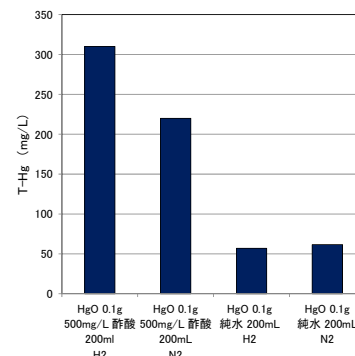


図11 黒色物質生成条件とろ液の総水銀濃度

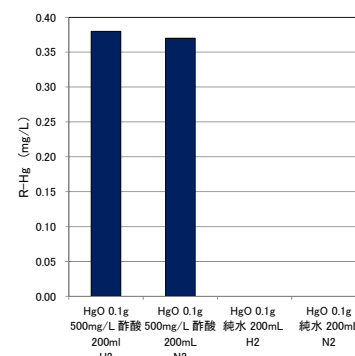


図12 黒色物質生成条件とろ液のアルキル水銀濃度

結論

石膏紙の嫌気培養により、酢酸を主成分とする有機酸が生成し、溶解ダストに含まれる酸化亜鉛を溶解させること、硫酸還元菌の硫化水素発生抑制効果が亜鉛イオン濃度に依存していることが確認された。亜鉛イオンは呼吸阻害作用を示すことが報告¹⁾されており、硫酸還元菌の硫酸呼吸 (嫌気呼吸) が抑制されるため硫化水素の発生も硫化物の生成も共に抑制されると類推された。カドミウムイオンも呼吸阻害作用を示すことが報告¹⁾されている。次に、酸化亜鉛, 酸化カドミウムおよび酸化水銀は、二水石膏と混合した水溶液や酢酸水溶液により、亜鉛, カドミウム, 水銀の溶解量が増加すること、石膏紙の嫌気培養実験に酸化水銀を添加した試料, 酸化水銀と酸化カドミウムを添加した試料において R-Hg が生成すること, R-Hg は酸化水銀を酢酸水溶液に添加するだけで生成すること, 酸化水銀と酸化亜鉛を添加した試料, 酸化水銀と酸化カドミウムを添加した試料の嫌気培養において、シリコン栓に黒色物質が吸着することが確認された。シリコン栓の黒色物質は金属水銀であり、その生成機序については酸化水銀が酢酸により溶解して水銀イオン濃度が増加し、そこへ水素が存在すると水銀イオンが還元されて金属水銀となり、溶解度減少により気相に拡散しシリコン栓に吸着すると考えられた。

引用文献

1) 井上堅太郎, ミトコンドリア膜に対する亜硝酸イオンとカドミウムイオン, 亜鉛イオンとの相互作用について, 岡山医学会誌, 90 巻, 5-6 号, 689-695(1978).

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

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

1. 研究目的

一般に、最終処分場は埋立終了後の長期維持管理、特に長期の浸出水の処理が必要である。オープン型処分場では、降雨・降雪の影響を受けるため、最終覆土を施工しても、比較的大量に発生する浸出水処理を継続せざるを得ず、特に豪雨時には発生量が增大することが、浸出処理コスト増大の要因となっている。一方、クローズドシステム最終処分場（以下、CS 処分場）では、定期的な散水が、廃棄物安定化に大きく貢献し、同時に浸出水発生量抑制にもつながる可能性がある。このような観点から、最終処分場の早期安定化のための水分制御方法を確立するために、これまで様々な実験及び数値モデル開発等の研究が行われてきた¹⁾。しかし、実最終処分場での実証的研究は極めて少ない。それは、実最終処分場での埋立廃棄物の質的变化は、埋立時の廃棄物の質・量、処分場の構造、埋立方法、気温・降雨等の気象条件など多くの因子に左右されることに加えて、長期調査データ解析が必要であることが理由であると考えられる。

そこで本研究では、長期間の最終処分場の安定化に関するデータを解析し、

- ①CS 処分場の廃棄物安定化のために必要な水分制御方法としての散水の役割を明確にすること、
- ②安定化に必要な水分量の観点から、CS 処分場とオープン型処分場での廃棄物安定化の度合いについて比較することを目的とした。

2. 方法

本研究では、表 1 のように 4 つの CS 処分場と 1 つのオープン型処分場を対象とした。A と B 最終処分場を比較することで、CS 処分場の廃棄物安定化のための散水の役割について考察することにする。C 及び D、E 最終処分場は、広域処理を行っている 3 つの自治体の最終処分場である。本地域は豪雪地帯の一つであり、年間降雪量は 10m 程度である。広域処理では、同一の焼却炉、同一の破碎施設を共有しており、処理量に見合った焼却灰及び破碎不燃物の埋立を、2002 年秋の同時期に開始した。従って、同一性状の廃棄物を同一時期に埋め立てられた廃棄物の安定化状況を比較できる。C と D 最終処分場は、CS 処分場であり、水が凍結する 12 月から 4 月の期間を除いて散水されている。一方、E 最終処分場はオープン型処分場であり、冬期は雪のために浸出水発生量は低減し、そして雪どけの春先に大量に浸出水が発生するという特徴がある。

A、C、D 最終処分場の平面図及び温度計設置位置、廃棄物採取位置を図 1～図 3 に示す。測定項目は、廃棄物層内及び施設内部・外気温度、採取廃棄物の含水率の測定及び溶出試験（TOC、Cl⁻濃度）、浸出水発生量と浸出水質（COD(Mn)、Cl⁻、T-N）である。なお、処分場によって異なるが、2012 年までは、ほぼ同一箇所の廃棄物を鉛直方向に採取し、溶出試験結果の経時変化を解析することにした。2013 年は、水平的な分布や、埋立時期の異なる廃棄物の比較を行うために、サンプリング位置を増やし、解析を行うこととした。

代表者連絡氏名：石井一英

連絡先：〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目 北海道大学大学院工学研究院
循環計画システム研究室

電話番号：011-706-7284 電子メール：k-ishii@eng.hokudai.ac.jp

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

キーワード：最終処分場、安定化、長期調査データ、水分調整

表 1 本研究で対象とする最終処分場の概要

施設名	A	B	C	D	E
立地場所	新潟県	長野県	北海道	北海道	北海道
処分場の種類	クローズド型	クローズド型	クローズド型	クローズド型	オープン型
埋立開始	1998年8月	1998年4月	2002年12月	2002年12月	2002年11月
埋立終了(予定)	2010年6月	2005年3月			
2013年時点の状況	1区画目終了	閉鎖後管理中		埋立中	
埋立面積 [m ²]	952	800	1000	900	2800
埋立容量 [m ³]	7100	2660	4500	3825	7100
深度 [m]	9.3	5	5.8	5.4	3.6
浸出水処理施設規模 [m ³ /day]	10	1.5	5	4	15
埋立廃棄物	破碎不燃残渣	焼却灰と破碎不燃物	焼却灰と破碎不燃物(3処分場同一性状)		
散水量	5 m ³ /day (降雨量5 mm/dayに相当), 浸出係数 = 0.7	0	1 - 3 m ³ /day (降雨量1 - 3 mm/dayに相当), 浸出係数 = 0.7	1.5 - 4 m ³ /day (降雨量1.7 - 4.4 mm/dayに相当), 浸出係数 = 0.7	平均11 m ³ /day 浸出水発生 (降雨量4.9 mm/dayに相当)
散水時期	12月～4月の冬期は散水なし (廃棄物受入無し)	-	12月～4月の冬期は、凍結のため散水なし	12月～4月の冬期は、凍結のため散水なし	春先の雪どけ水により浸出水多く発生

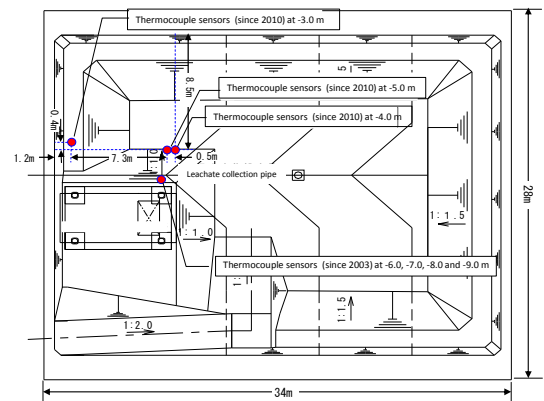
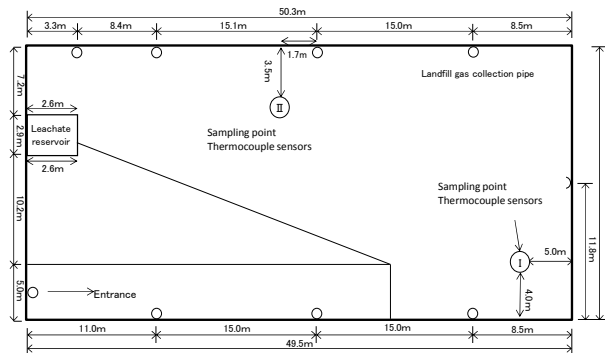
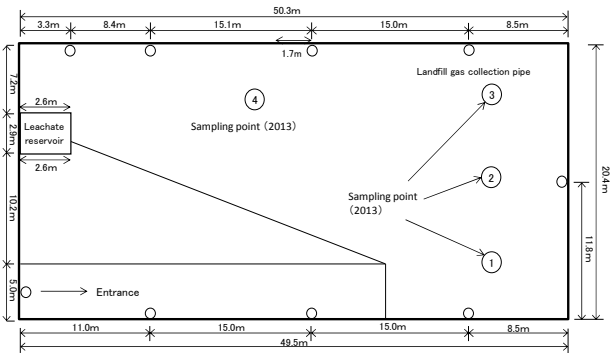


図 1 A 最終処分場の温度計設置位置

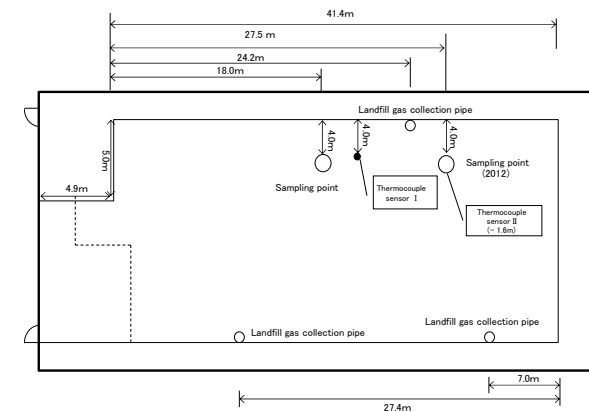


A: 温度計設置位置と廃棄物サンプリング位置 (2005 - 2012)

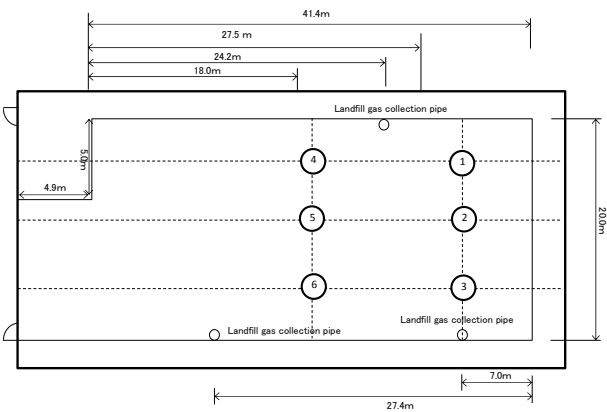


B: 廃棄物サンプリング位置 (2013)

図 2 C 最終処分場の温度計設置位置と廃棄物サンプリング位置



A: 温度計設置位置と廃棄物サンプリング位置 (2005 - 2012)



B: 廃棄物サンプリング位置 (2013)

図 3 D 最終処分場の温度計設置位置と廃棄物サンプリング位置

3. 結果と考察

(1) 散水の役割明確化のための A と B 処分場の比較

図5に、A最終処分場の廃棄物層内温度を示す。施設あるいは大気の気温の季節変動が見られ、それに応じて廃棄物層内温度も変動している。温度計を設置した当初より、廃棄物層内温度の減少傾向が見られたが、2005年度から、溶融施設の導入により埋め立てられる不燃物の内容が変更したために、再度、廃棄物層内温度の上昇が見られた。2011年～2013年の期間は、温度計の異常のためか、夏期の温度ピークが見られなかったが、2010年と2013年のデータを見る限り、2010年の埋立終了後も温度の低下傾向が見られる。廃棄物層内の微生物活動が低下しているのが原因であると考えられる。一方、B最終処分場も、図には示していないが、同様に廃棄物層内の温度低下傾向が見られた。散水は行われてはいないが、埋立時の保有水分で微生物分解は生じていることが示唆された。

図6に、AとB最終処分場の廃棄物の溶出試験結果としてのTOC濃度の経時変化を示す。ほぼ同一箇所のサンプリングによる比較となっている。散水を行っているA最終処分場では、TOC濃度の低下が見られるのに対して、散水を行っていないA最終処分場では、廃棄物層内の温度上昇は見られたものの、TOC濃度の顕著な低下は確認できなかった。

同様に、図7にCl⁻濃度を示す。A最終処分場は、元来Cl⁻の含有量の少ない廃棄物を埋め立てているので、B最終処分場に比べて低レベルになっている。B最終処分場では、散水が無いためCl⁻濃度の低下は見られず、むしろ埋立に伴い蓄積されているように見える。

以上のTOC濃度とCl⁻濃度の経時変化より、CS処分場の廃棄物の安定化にとって、散水は、有機・無機の汚濁物質を低減させるという意味で不可欠であることが分かる。さらに、散水は廃棄物層に微生物分解に必要な水分を与えるという意味よりも、汚濁物質を洗い出すために必要であるということができる。

(2) 同一性状の廃棄物を埋め立てているCS処分場とオープン型処分場の比較

図8に、C最終処分場において、2005年～2012年のほぼ同位置でサンプリングされた廃棄物の溶出試験結果を示す（主に焼却灰が埋め立てられた地点、地点1）。2012年時点で、TOC濃度で10mg/L以下、Cl⁻濃度も500mg/L程度以下と低レベルになっている。

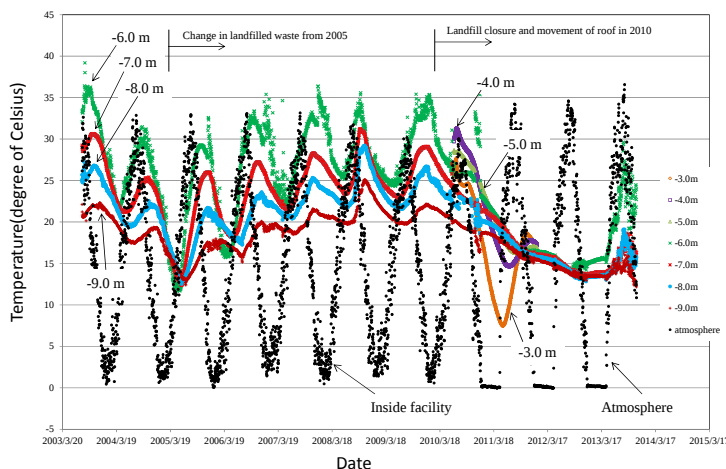
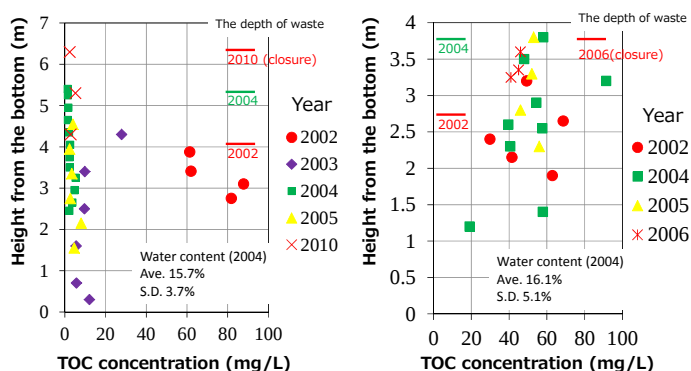


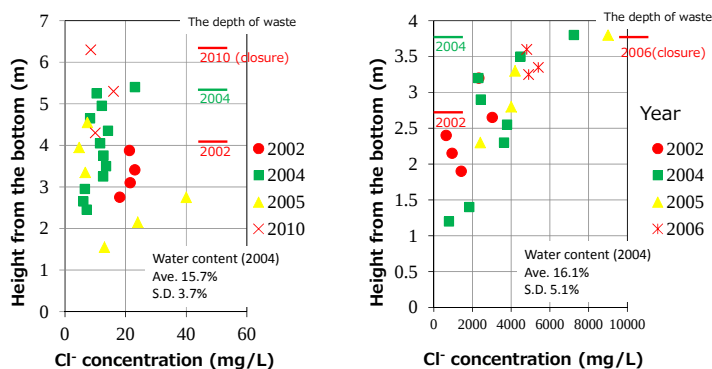
図5 A最終処分場の廃棄物層内温度（2003年～2013年）



A: A最終処分場（散水有り）

B: B最終処分場（散水無し）

図6 溶出試験におけるTOC濃度の経時変化



A: A最終処分場（散水有り）

B: B最終処分場（散水無し）

図7 溶出試験におけるCl⁻濃度の経時変化

2013 年度に行った埋立年次が分かっている平面的な廃棄物のサンプリングによる溶出試験結果を図 9 に示す。各地点での埋立年次と時期から分かるように、時間が経過すると共に、TOC 濃度及び Cl^- 濃度が減少していることが分かる。

D 最終処分場も、C 最終処分場と同様の傾向であった（誌面の関係から図は掲載しない）。

オープン型の E 最終処分場の溶出試験結果を図 10 に示す。なお、2012 年のサンプリングが 2 箇所ある。E 最終処分場も、同一性状の廃棄物を埋め立てている C 及び D 最終処分場と同様に濃度の減少が見られる。3 つの最終処分場を比較すると、TOC 濃度及び Cl^- 濃度共に、同レベルにまで洗い出しが進行していると判断できる。

3 つの最終処分場の埋立廃棄物総量及び浸出水発生総量を用いて液固比を算出した結果、CS 処分場である C と D 最終処分場は、2013 年の時点で 1.73 と 2.20 であるのに対して、オープン型最終処分場である E 最終処分場は 45.3 であり、CS 処分場に比べて 20 倍以上の水分をこれまで安定化に使用してきたと言える。一方、3 つの処分場の溶出試験結果では大きな違いは見られなかった。つまり、CS 処分場では、液固比で未だ 2 程度の水分しか使用しておらず、溶出試験値からすると十分な水分量であるとも言える。つまり、溶出試験からみた廃棄物の安定化に必要な水分量は、CS 処分場の場合、オープン型最終処分場に比べて、大幅に削減可能であるということが分かる。

4. 結論

- ①CS 処分場における散水は、廃棄物からの有機・無機汚濁物質の溶出量の低減化にとって不可欠であり、特に、微生物分解よりも洗い出し効果に大きく寄与することを示した。
- ②A 最終処分場では、埋立閉鎖後も継続的に散水を行っているが、塩素イオン濃度は低下したが、散水頻度が減少したために COD(Mn) は増加する結果となった。すなわち、有機物の溶出機構は、塩素イオンとは異なることを示した（なお、これに対する結果と考察は誌面の関係から掲載していない）。
- ③同一性状の廃棄物を埋め立てている CS 処分場とオープン型最終処分場の比較について、廃棄物溶出試験により TOC 濃度及び塩素イオン濃度共に低下傾向にあること、そして 3 つの処分場でそのレベルに大きな違いが見られないことから、廃棄物の安定化に必要な水分量は大幅に削減でき、結果として浸出水処理コストも削減できることを示した。

参考文献

- 1) Ishii, K., Furuichi, T., and Tanikawa N. (2009). Numerical model for a watering plan to wash out organic matter from the municipal solid waste incinerator bottom ash layer in closed system disposal facilities, Waste Management, 29, pp. 513-521.

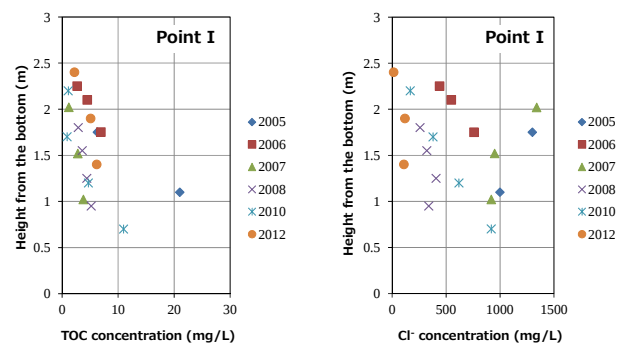


図 8 C 最終処分場の TOC 濃度と Cl^- 濃度の経時変化（地点 1）

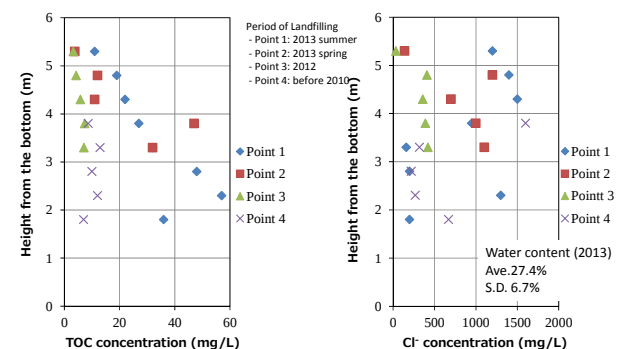


図 9 C 最終処分場の TOC 濃度と Cl^- 濃度の経時変化

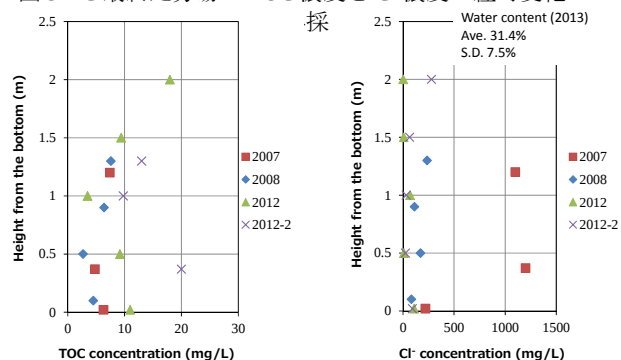


図 10 E 最終処分場の TOC 濃度と Cl^- 濃度の経時変化

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

○今井 剛 山口大学大学院理工学研究科

1. 調査研究目的

下水処理場から十分な回収がされないままに排出されているリンは、原油に勝る貴重な枯渇性資源である。また、リンは海域等における水質汚濁を引き起こす原因物質であり、海域保全のための排出量削減対策が急務である。一方で、下水処理場における廃棄物問題の第一は「下水処理にともなって必然的に排出される余剰汚泥の発生量の膨大さ」であり、現在最も有効な利用法の1つであるセメント原料化では、リンをセメントの形で封印してしまうという問題(コンクリートからリンを回収するのは現状極めて難しい)がある。そこで、高濃度リン含有排水を通水させることにより、リンを効率的に吸着除去・回収を行うことができるリン吸着法に着目した。

本調査研究では、これまでの2年間でリン吸着法の下水処理場への配置箇所として、嫌気性消化脱離液及び放流前処理水の2点が適することが明らかとなったため、それを回分実験を通して再度確認するとともに、吸着したリンの脱離実験を行って吸着材の反復利用回数等を把握し、リン吸着材の最適配置シミュレーションのためのプログラム構築に寄与する。また、昨年度の研究で、高速回転ディスク(本研究室で開発)による余剰汚泥の可溶化液からのリン回収実験を行ったが、直接リンを回収することが困難であることが確認されたため、可溶化液を嫌気性消化し、その消化液からリンを回収する可能性について実験的に確認する。加えて、下水処理場へのリン吸着材の最適配置シミュレーションのためのプログラムを完成する。

2. リン吸着脱離実験

本調査研究では、**図1**の吸着材を使用した。

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材($\Phi = 1.0 \sim 1.8\text{mm}$)である。本吸着材は、富栄養化に寄与するリン濃度(T-P) 0.02mg/L以上の極低濃度の場合から、高濃度のリンも効率よく吸着する。なお、本吸着材は、ろ過材であるため処理対象水のSSの除去が必要となる。

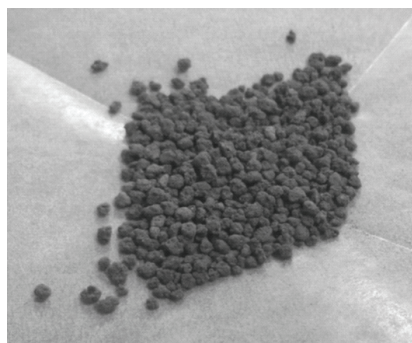


図1. 使用した吸着材

2.1. リン吸着実験

吸着実験はリン酸二水素ナトリウム($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 156.01$)を蒸留水に溶かして1.5mg/Lに調製したものに対し、1gの吸着材を入れて振とう・攪拌しリンを吸着させた。吸着結果を**図2**に示す。縦軸は吸着率、横軸は同条件で行ったサンプルの番号である。グラフより、1時間の攪拌により平均で97%の吸着が可能であることが確認できた。

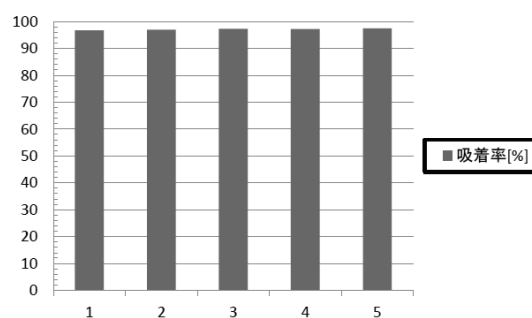


図2. 吸着実験結果

2.2. 吸着材からのリン脱離実験

本調査研究では、前述の通り下水処理場からのリン除去、回収を目的とする。リン吸着後にリンを再利用するには、吸着材からリンを脱離させて利用可能な形とする必要がある。そのためリン脱離に関する実験を行った。吸着材の基本情報は、吸着材提供会社の情報を参考にした。

実験は、あらかじめリンを吸着させた吸着材を乾燥させた後、0.5Mの H_2SO_4 溶液を脱離液として30分間振とう攪拌し脱離させた。脱離結果を図3に示す。縦軸は脱離率、横軸はサンプル番号である。

リン脱離率は10%となった。脱離液の濃度や脱離時間を変化させることで、脱離率の向上が見込める可能性があるが、本調査研究に使用した吸着材は脆く、微細な粉末状になりやすい性質があったため、回収としての利用ではなく、吸着後に直接肥料などとして使用することが望ましいと考えられる。

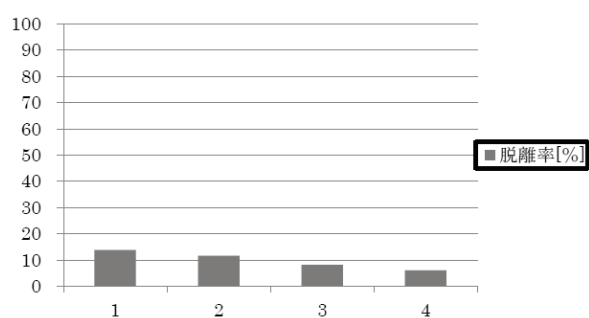


図3. 脱離実験結果

3. 吸着材配置箇所

一般的な下水処理場の処理工程と吸着材配置箇所を図4に示す。図中の丸印(○)が吸着材配置箇所である。

リン吸着材配置箇所には、吸着材と処理対象水との接触時間を十分に確保するために低流量であり、効率よくリンを回収するために高リン濃度である場所が適する。昨年度の研究において、リン吸着材の下水処理場への配置箇所として嫌気性消化脱離液及び放流前処理水の2箇所が適することが明らかとなっている。今年

度は、この2箇所についてリン吸着実験を行った。

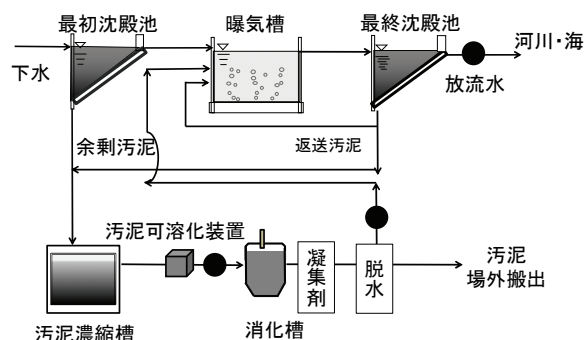


図4. 吸着材設置箇所

3.1. 放流前処理水

放流前処理水は、下水処理場での採水後、 $1\mu\text{m}$ のガラス繊維ろ紙でろ過したものを用い、カラムを使用して吸着実験を行った。初期リン濃度は 1.16mg/L であった。用いたカラムは内径 3.6cm 、吸着材充填層の高さは 13cm である。空塔速度は 0.5m/h で行った。実験結果を図5に示す。

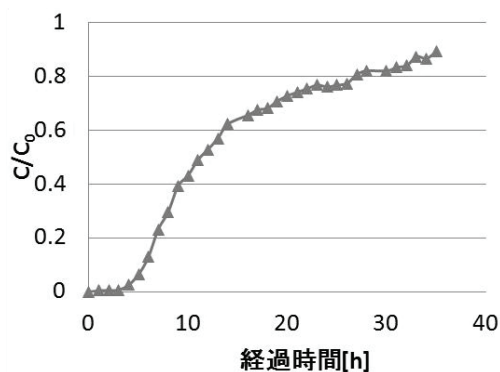


図5. カラム実験結果

ここで、縦軸の C/C_0 とは初期リン濃度に対する通過リン濃度を示す。完全な破過(=すべての吸着材充填層が吸着平衡の状態になり、吸着されなかった吸着質が出てくる状態)曲線とは、 C/C_0 が1に達していなければならない。しかし今回採水した処理水量が十分でなかったため、破過には至らなかった。しかしながら、グラフのように吸着は順調に行われており、放流前処理水はリン吸着箇所として適していることが明らかとなった。

3.2. 嫌気性消化脱離液

3.2.1. 可溶化处理

嫌気性消化脱離液は、余剰汚泥を嫌気性消化して得られる。本調査研究では、高速回転ディスク装置を用いて余剰汚泥の物理的破碎を行い可溶化した後に、下水処理場から入手した消化汚泥と混合し嫌気性消化を行うことで汚泥中の有機物を分解しリンを溶出させた。高速回転ディスク装置の模式図を図6に示す。

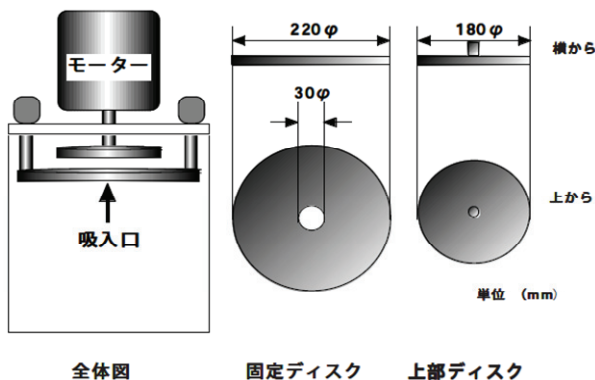


図6. 高速回転ディスク装置

余剰汚泥は下水処理場にて採取し、ろ布を用いて余剰汚泥を濃縮した後、高速回転ディスク装置を用いて可溶化处理を行った。運転条件は既存の研究より最適とされたディスク間隔 1cm、回転数 5000rpm、処理時間 45 分で行った。高速回転ディスク処理前後で汚泥温度は 25℃から 82℃に変化した。また、処理前後の SS、VSS、COD、pH、PO₄-P、T-P の変化を表1に示す。

可溶化处理によりリン濃度が増加したことから、リンの溶出が確認できた。これはディスク間に働くせん断力により余剰汚泥の細胞膜・壁

表1. 可溶化处理前後のデータ

	処理前	処理後 (45分後)
SS [mg/L]	25000	23200
VSS [mg/L]	4880	4760
COD [mg/L]	22800	18400
pH	7.30	6.79
PO ₄ -P [mg/L]	6.8	40.4
T-P (汚泥) [mg/L]	401	525
T-P (上澄み) [mg/L]	61.2	108

を破碎できたためと考えられる。この実験では余剰汚泥に前処理を行わずに可溶化处理を行った。前処理としてアルカリ剤添加や加温などを行えば、さらに可溶化率が向上しリンが溶出する。可溶化率が上昇するにしたがって、リンはさらに溶出することから、可溶化处理は短時間でリン溶出に有効であることがわかった。

3.2.2. 可溶化余剰汚泥の嫌気性消化

可溶化余剰汚泥の嫌気性消化前後のリン濃度を表2に示す。便宜上、可溶化余剰汚泥を「可」、消化汚泥を「消」と表記する。

表2. 嫌気性処理前後のデータ

可：消	1：1	2：1
嫌気性消化前 PO ₄ -P [mg/L]	32.2	35.9
嫌気性消化後 PO ₄ -P [mg/L]	54.0	71.7

汚泥比率が可：消=1:1 のときは、リン濃度が嫌気性消化前に比べて約 1.7 倍に増加した。可：消=2:1 のときは、リン濃度が嫌気性消化前に比べて約 2 倍に増加した。表2から可：消=2:1 の場合により多くのリンが溶出したことが確認できた。これはリンを取り込んでいる可溶化余剰汚泥の割合が多いためと考えられる。

3.3. 嫌気性消化後汚泥のリン吸着実験

3.2.2.において嫌気性消化を行った汚泥の SS を取り除いた上澄み液を用いて、吸着材によるリン吸着実験を行った。これにより可溶化处理を行ったことによる、リン吸着への吸着阻害等への影響がないかを回分実験により確認した。

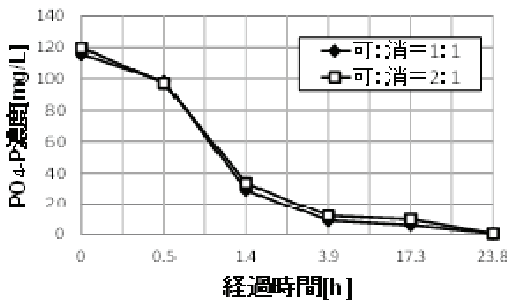


図6. 嫌気性消化後処理液のリン吸着実験

吸着実験の結果を図 6 に示す。

実験結果より、時間経過とともに、リンが吸着され、上澄み液中のリン濃度が順調に減少したことがわかる。異なる汚泥比率の嫌気性消化後の上澄み液でも吸着に問題なかった。これは嫌気性消化により、可溶化余剰汚泥中の有機物が分解されて吸着阻害が起こりにくくなったためと考えられる。この結果及び 4.2. の結果から、可溶化余剰汚泥を嫌気性消化した後にリン吸着材を設置することが最適であると考えられる。

4. 吸着材の必要量を求める計算プログラムの開発

実際の下水処理プロセスでは消化槽後(消化槽返流水)に吸着材を設置することが望ましい。そこで実際に吸着材を導入し、リン回収を行う場合に吸着材の必要量を計算できるプログラムを Excel の VBA を用いて構築した。図 7 に操作画面を示す。

設置場所	消化槽返流水		
	入力項		出力項
滞留時間 t [h]=	0.17	カラム断面積 S [m ²]=	0.40
流入流量 Q [m ³ /h]=	8.33	線速度 u [m/h]=	29.41
空隙率 ε [-]=	0.68	管径 D [m]=	0.71
充填密度 m [kg/m ³]=	925	カラム容積 V [m ³]=	2
カラム長 L [m]=	5	処理水量 Q [m ³]=	552
リン初濃度 C_0 [mg/L]=	65	吸着材必要量 w [kg]=	1850
破過時間 t_b [h]=	68	リン吸着量 q [kg]=	5.02
吸着面積 a [m ²]=	0.14		
計算実行①	計算実行②	消化槽返流水	最初沈殿池
		放流水	データ消去

図 7. VBA を用いた計算プログラム

本計算プログラムは吸着材の物性や、下水流量、流入リン濃度などを図 7 の左の入力項に入力し計算実行ボタンを押すと、右の出力項に吸着材の必要量やリン吸着量が計算・表示される。これにより下水処理場でのリン回収の需要に合わせた吸着材量を推算できる。

5. まとめ

本調査研究は、下水処理場に吸着法を適用することを想定し、昨年度の研究において吸着法の対象として望ましいと判明した、放流前処理

水と嫌気性消化脱離液それぞれの対象水におけるリン吸着挙動について実験を行い、その適正配置を確認した。

リン吸着・脱離性能把握実験を行ったところ、吸着に関してはビーカー実験において 1 時間の攪拌を行うことで 97% の吸着が可能であった。また、脱離に関しては、30 分の脱離時間では 10% 程度しか脱離できないことが判明した。本調査研究に使用した吸着材を用いる場合、脱離を行うには吸着と同等の時間、もしくはそれ以上の時間を要する可能性がある。

放流前処理水と嫌気性消化脱離液について、どちらも良好なリン吸着が可能であることが確認できた。放流前処理水では SS 分が少ないため、ろ過処理を行わずともリン吸着が可能である。リン濃度が低いため回収目的としての適用には不向きであるが、排水規制クリアのためのリン除去として適用が可能である。また、昨年度の研究において可溶化処理を施した可溶化余剰汚泥からのリンの直接吸着は困難であることが確認されたが、可溶化処理後に嫌気性消化を行うことで、リンの良好な吸着が可能であることが明らかとなった。未可溶化処理の余剰汚泥を用いた嫌気性消化脱離液においても良好なリン吸着が可能であるが、可溶化処理との併用により、リンのさらなる溶出に加え、産業廃棄物となっている余剰汚泥の減容化にもつながるため、有効な手法であるといえる。

さらに、実際に下水処理場に吸着材を配置することを想定して、実下水処理場のデータを使用して計算を行った。リン回収に関する推算では、空塔滞留時間と充填層の長さを任意の値に設定することで、カラムの大きさや吸着材の必要量、吸着可能量等が計算できた。また、本調査研究では前述の計算が可能な VBA プログラムを構築した。まだ改良の余地があり、一つの操作ですべてを計算できるようになったとはいえないが、リン吸着材必要量及びリン回収量推算の大幅な時間短縮が可能となり、リン回収への効率化が図れたことは大きな成果といえる。

○ 渡辺信久¹、 竹峰秀祐²、 山本勝也²

(1 大阪工業大学, 2 (公財)ひょうご環境創造協会
兵庫県環境研究センター)

1 背景および目的

最終処分場浸出余水の処理で使用した活性炭(GAC)は、浸出水に放出された有機フッ素化合物(PFCs)を、吸着保持する。こうして使用された GAC を再活性化するために、再生賦活処理(不活性ガスもしくは水蒸気雰囲気での加熱)が行われるが、この工程で、吸着保持された PFCs が、脱着して大気に放出されるのではないかと懸念がある。

我々はすでに、活性炭中の F 分計測にあたって、燃焼温度の上昇に伴う回収率の低下を確認し、そのメカニズムとして、 CaCO_3 の熱分解に由来する CaO が F を捕捉しているためであると考察した¹。また、試薬の PFOA を空気気流中で燃焼し、300 °C での揮発、500 °C での一部無機化、700 °C での完全無機化を確認した²。海外の文献では、汚泥に消石灰(Ca(OH)_2)を添加して燃焼させることで PFCs を CaF_2 に導くことが報告された³。有機ハロゲンの無機化をアルカリ剤が促進するという現象は、有機 Cl および有機 Br に対しても知見を得ており⁴、PFCs についても同様の効果を予測することは、きわめて自然なことであると考えている。

しかしこれまでの知見は、燃焼雰囲気での PFCs の無機化に関するものであるが、その効率、不活性ガスや水蒸気雰囲気(活性炭の再生賦活は、活性炭を再使用する目的があり、燃焼してしまうわけにはいかない)での挙動は未解明であり、本研究は、再生賦活過程での PFCs の無機化を特に調べようというものである。

2 実験

3 種類の PFCs : PFOA, PFHxA および PFOS を対象物質として、原体状態もしくは GAC に予め吸着させた状態のものを試料とした。実験装置および方法を図 1 に示す。 N_2 ガスで内部を置換した石英管を 700 °C に保った管状電気炉に差し込み、この中に、試料(F 量で 0.6 ~ 6 mg)をのせた燃焼ボートを挿入した。燃焼ボートは、中ボートの上に小ボートを重ねて使用した。小ボートに試料を乗せ、中ボートには、過熱水蒸気条件の際に 1 mL の精製水を入れた。この方法で、燃焼ボートを石英管の加熱域に挿入すると、水蒸気が蒸発・膨張して、雰囲気が過熱水蒸気になる。 N_2 雰囲気で反応させるときには、中ボートに水を入れることなく、実験を行った。

なお、過熱水蒸気が生成する瞬間には、石英管内部の気体の体積が急激に膨張する。この気体を逃がすことなく、閉じ込めておくために、燃焼ボートを加熱域に移動する前に、ガスバッグを接続した。また、石英管の加熱域から十分に離れた領域は室温であり、ここで過熱水蒸気が凝縮し、水滴として加熱域に環流するように、実験に際しては管状炉をわずかに傾けた。試料にアルカリを添加することの効果を確認するために、試料をのせる小ボートに当量の 10 倍以

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

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

キーワード: 有機フッ素化合物、活性炭、分解、賦活

上の NaOH (8 M NaOH 水溶液 0.5 mL) を滴下して、実験を行った。すべての実験は、2 回ずつ行い、再現性を確認した。

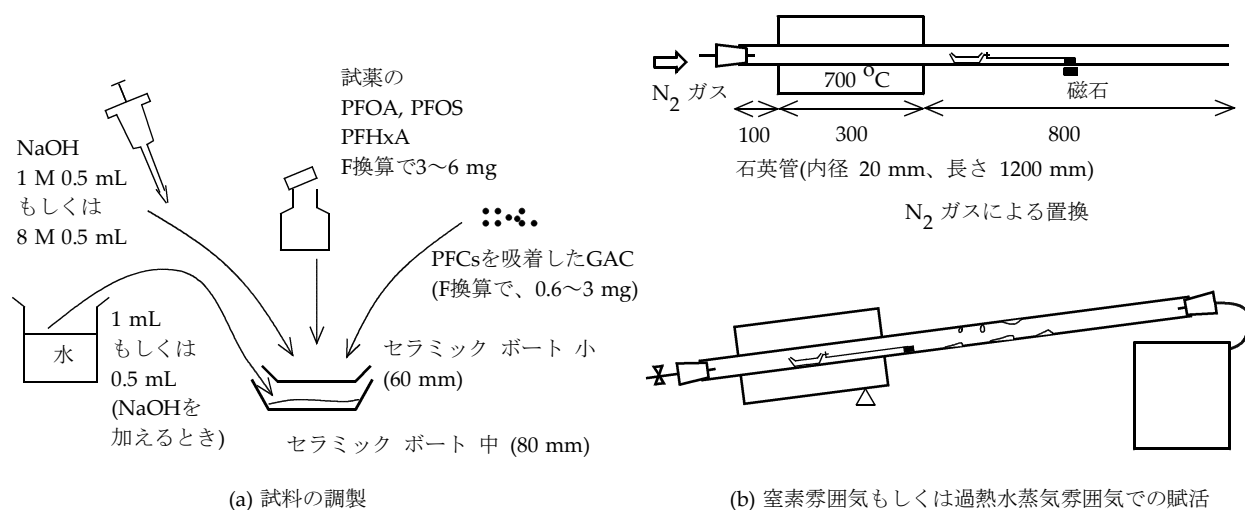


図1 実験方法

計測対象(図 2)は、中・小の燃焼ボートと石英管の内壁の洗液、そして GAC とした。検出対象は、F⁻ (イオンクロマトグラフで計測) と C₄ ~ C₈ カルボン酸・スルホン酸 PFCs とした。なお、GAC 上の F⁻ と PFCs の両方の計測を実施するため、実験回数を 4 回とし、2 回の実験では水洗後に F⁻ を計測し、残りの 2 回の実験では高速溶媒抽出・PFCs 計測を実施した。

なお、イオンクロマトグラフによる F⁻ の計測にあたっては、Na⁺ や有機物の影響を除去するためのカートリッジカラムおよびメンブレンフィルターを連結して装置に注入した。

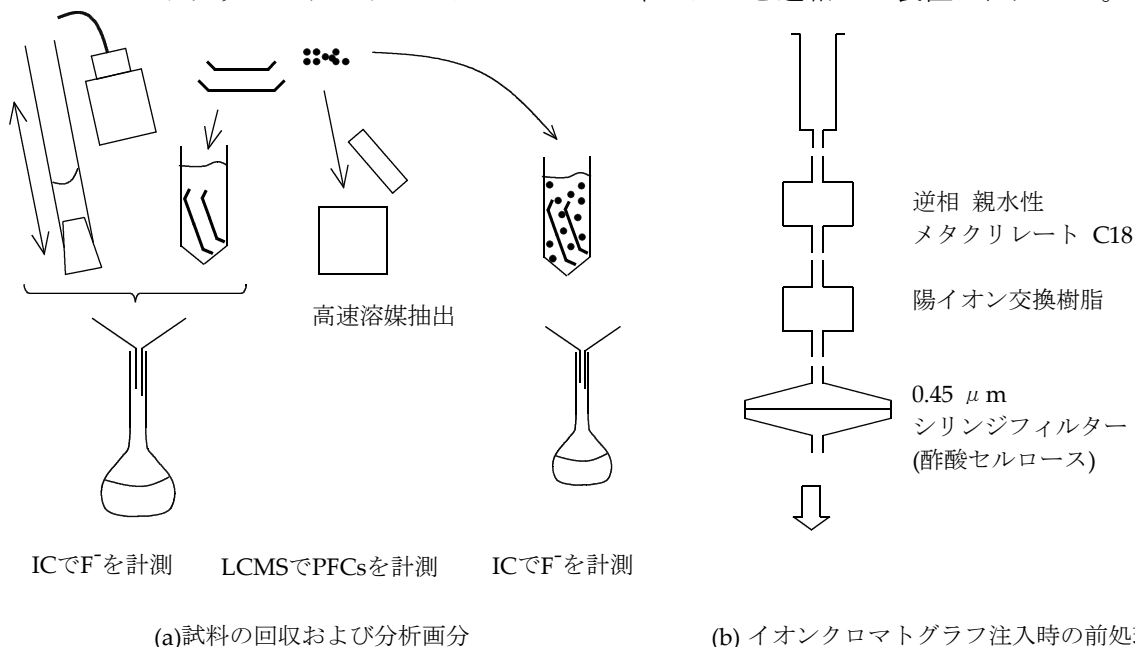


図2 計測方法

3 結果および考察

1) 反応時間

PFCs を吸着した GAC を過熱水蒸気で賦活する実験で、PFCs 実験時間を 2, 5, 10 および 30 min で比較したところ、10 min で反応が終了していた(図 3)。F の回収率は約 70% であった。以降、実験時間を 10 min と固定した。

2) 原体(試薬)を使用した実験

実験結果の一覧を表 1 に示す。PFOA と PFHxA は、類似の結果を得た。N₂ ガス中で実験したところ、F として回収される割合は 29.5 および 46.0% であった。一方、過熱水蒸気で実験したところ、F として回収される割合が 12.5% および 3.5% であり、特に回収率が低くなった。これは、水蒸気によって気体が膨張した際に、同時に気化した PFOA と PFHxA が、加熱域から飛び出して(飛散散逸)、室温域まで到達し、結果的に無機化されなかったものと考えられる。PFOA と PFHxA は揮発性を持つので、飛散散逸以外にも揮発散逸による回収率が低下しているものと考えられた。なお、PFCs として検出された割合は 1% 以下であったが、やはり、過熱水蒸気を使用した実験でその割合が高く。これも、飛散散逸の効果であると考えている。

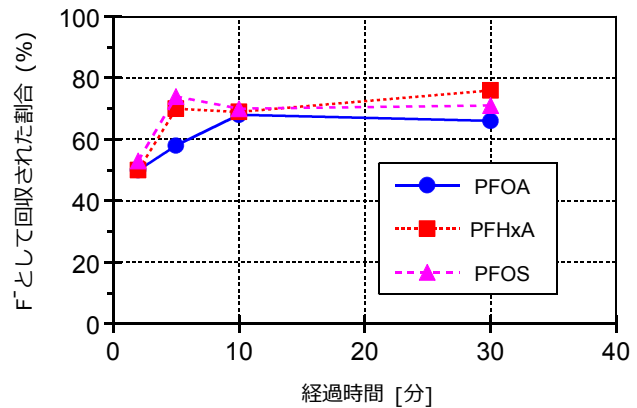


図3 賦活時間と無機化されたFの回収率

表 1 各実験での無機 F および PFCs として回収された割合 (%)

	窒素ガス	過熱水蒸気	アルカリ添加+ 過熱水蒸気
原体 PFOA	29.5 (0.165)	12.5 (0.725)	26.0 (0.16)
原体 PFHxA	46.0 (0.115)	3.5 (0.48)	16.0 (0.06)
原体 PFOS	48.5 (<0.05)	71.5 (<0.05)	34.5 (0.14)
GAC 吸着 PFOA	50.9 (<0.05)	66.0 (<0.05)	73.9 (<0.05)
GAC 吸着 PFHxA	74.0 (<0.05)	50.0 (<0.05)	90.5 (<0.05)
GAC 吸着 PFOS	69.9 (<0.05)	82.5 (<0.05)	79.6 (<0.05)

数値は初期 F 量に対する無機 F の回収率%

()内の数値は PFCs 状態での回収率%

一方、原体の PFOS は、Fとして回収される割合が 34.5 ～ 71.5%であり、PFOA、PFHxA と比較して、揮発散逸の効果が小さかった。PFCs として検出された割合も低かった。

3) GAC に吸着させた PFCs を使用した実験

GAC は F の回収率の向上に寄与した。PFOA, PFHxA, PFOS について、Fとして回収される割合は、50 ～ 90.5%であった。また、C₄ ～ C₈ カルボン酸・スルホン酸 PFCs としての残留も、全く、見られなかった。すなわち、GAC は PFCs が揮発散逸・飛散散逸することを抑制する効果を持つ。また、このことによって、加熱域に長時間閉じ込めることができ、その場で PFCs は熱的に破壊される。

4) アルカリ添加の効果

NaOH を添加した実験を実施したところ、Fとしての回収率も向上し、また F が石英管内壁から活性炭表面上に移行した。図 4 に PFOA での実験結果を示す。すなわち、GAC 上で PFCs が熱的に分解した後、HF が揮発して活性炭から離れるのに対して、NaOH の効果で、NaF 塩を形成して GAC 上でとどまることが確認された。実験の観察でも、処理後の GAC 表面に白い沈着物が確認されたので、この中に NaF が含まれているものと推察された。

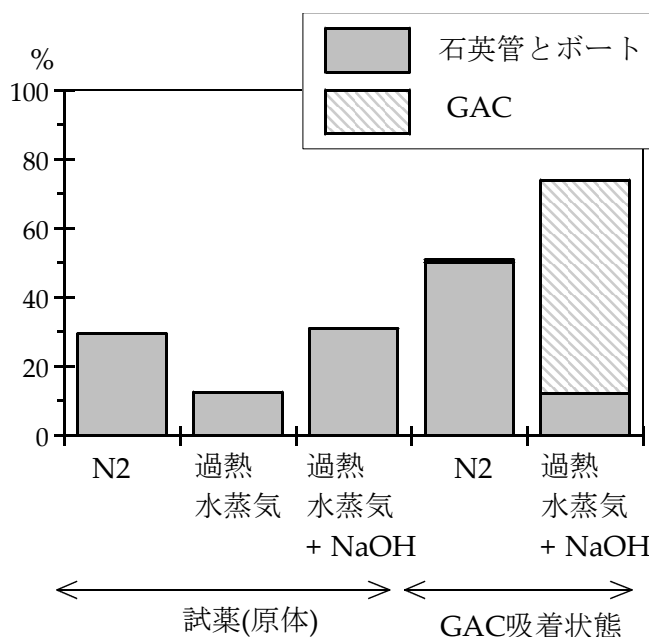


図4 PFOAの賦活でFとして回収された量

4 結論

700 °C N₂ 雰囲気中で、PFCs(PFOA、PFHxA および PFOS)は無機化された。Fの回収率は最高で 90.5%であった。C₄ ～ C₈ カルボン酸・スルホン酸 PFCs として残留する割合は、1%以下であった。原体を用いた実験では回収率が低く、また、有機状態で残留する割合も多かった。その理由として、飛散・揮発による加熱部からの散逸が考えられた。一方、GAC に吸着した PFCs については、飛散・揮発散逸が抑制され、無機化された F の回収率は高くなった。また加熱された後の GAC 上には、PFCs の残留は見られなかった。過熱水蒸気が無機化を促進する効果は見られなかった。アルカリを作用させると、生じた無機 F を、HF として気相に放出するのではなく、GAC 上に引き留める効果を持つ。

以上のことから、再生賦活工程で PFCs の分解に影響を及ぼす 2 つの因子：GAC による散逸の抑制とアルカリ添加による気相 HF の抑制の効果があることが明らかとなった。

今後は、残留副生成物を含めて、実際の装置・運転パラメータを得るための研究を展開したい。

*1 高田光康ら(2013)廃棄物資源循環学会誌, 24:105-112, *2 竹峰秀祐ら(2013)分析化学 62:107-113, *3 Wang F et al (2013) Environ Sci Technol 47: 2621-2627, *4 Yamamoto S et al(2014)3Rincs, A_066, 2014 Mar 10-12, Kyoto

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 3）

○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）

諏訪 裕一（中央大学理工学部生命科学科）

1. 調査研究目的

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。これまでの調査から、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が、この低下が調整池のどの場所で起こるのか明らかになっていなかった。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、調整池底泥における窒素代謝に関わる細菌群集構造とその機能について anammox 反応を中心に解析した。

2. 調査研究方法

<細菌叢の解析>

堺第 7-3 区埋立処分場と泉大津沖埋立処分場のそれぞれの調整池から採取した底泥について、anammox 菌を中心に細菌叢を解析した。

<連続培養試験>

それぞれの調整池の底泥を種として下記の実験槽を構築した。浸出水を模した無機塩培地（人工浸出水）には、 $\text{NH}_4\text{-N}$ のみ、あるいは $\text{NH}_4\text{-N}$ と亜硝酸態窒素（ $\text{NO}_2\text{-N}$ ）を窒素源として入れ、pH を 9.0 に調整した。また、人工浸出水の塩分濃度は調整池の濃度を考慮し、堺調整池の底泥を入れた培養槽の人工浸出水では 0.5%、泉大津調整池の培養槽では 3.0% に調整した。

○円筒攪拌培養槽：円筒に底泥を入れて培養装置の底に静置し、直上水を攪拌することにより、底泥の表面では好気条件、底泥内部では嫌気条件になり、硝化と脱窒を確認することができる。

○揺動床培養槽：担体として揺動床を用い、曝気により好気条件で培養することにより、底泥中の硝化（アンモニア酸化および亜硝酸酸化）ポテンシャルを確認することができる。

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

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

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

キーワード：浸出水調整池、窒素循環、anammox、硝化、脱窒

○嫌気培養槽：底泥を浸漬した菊花状不織布を入れ、窒素ガスで脱気した無機塩培地で培養することにより、独立栄養的脱窒（anammox 反応など）を確認することができる。

<15N トレーサー法>

NH₄-N 源と NO₃-N 源（あるいは NO₂-N）として異なる窒素同位体を含む試薬を両方添加し、発生する窒素ガスの分子量から、硝酸性脱窒（従属栄養脱窒など）と anammox を区別して測定することができる。

3. 結果および考察

<細菌叢の解析>

堺調整池および泉大津調整池の底泥において DNA を抽出し、その DNA を鋳型として H1 および H4 プライマーを用いて PCR を行った結果、それぞれの調整池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、堺調整池あるいは泉大津調整池のそれぞれ 20 クローンの 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。このことから、どちらの調整池の底泥にも anammox 菌が存在することが確認された。

泉大津調整池底泥では、16S rDNA 内部領域を PCR 法により増幅し、次世代シーケンサーにより約 10,000 リードについて解析した。この結果、クロストリジア綱、アルファプロテオバクテリア綱、およびデルタプロテオバクテリア綱の細菌が順に多く存在し、それぞれ 14%、12%、および 10% と見積もられた。この試料中の細菌叢は非常に多様であり、約 600 属の細菌が検出され、*Rhodovulum* 属、*Thauera* 属、および *Clostridium* 属に近縁な細菌が順に多く存在し、検出されたリード数（優先率）は、それぞれ 460（2.7%）、458（2.7%）、および 368（2.2%）であった。また、相同性検索からは属の推定が困難なリードが 40% 以上あり、未同定の細菌が多数存在することも推定された。一方、今回のシーケンスで検出された anammox 活性を持つ既知の細菌は、*Ca. Brocadia* 属と近縁の細菌のみであり、そのリード数は 6 と非常に低い数値であった。このことから、調整池の底泥には既知の anammox 菌は非常に少ないことが推察された。

<硝化>

堺調整池の底泥を入れた円筒攪拌培養槽における連続培養では、培養開始 20 日程度で NH₄-N および NO₂-N が速やかに酸化され、添加した窒素とほぼ同量の硝酸態窒素（NO₃-N）が検出された（図 1）。一方で、揺動床培養槽でも、円筒攪拌培養槽と同様に人工浸出水に加えた NH₄-N は、速やかに NO₃-N まで酸化された（図表には示していない）。これらの結果から、堺調整池の底泥は、アルカリ条件下でアンモニア酸化、亜硝酸酸化ポテンシャルを有していることが明らかになった。揺動床培養槽による培養後には、アンモニア酸化菌の *Nitrosomonas nitrosa*、*Nitrosomonas marina* および亜硝酸酸化菌の *Nitrospira marina* に近縁な細菌が検出され、これらの菌が硝化反応に関与していることが示唆された。なお、円筒攪拌培養槽あるいは揺動床培養槽の試験からは脱窒反応を確認することはできなかった。

泉大津調整池の底泥を入れた円筒攪拌培養槽の連続培養では、培養開始 20 日で $\text{NH}_4\text{-N}$ は $\text{NO}_2\text{-N}$ まで酸化されたが、 $\text{NO}_3\text{-N}$ に酸化されるまで実験開始 100 日程度の長い期間を要した (図 1)。一方で、揺動培養槽でも人工浸出水に加えた $\text{NH}_4\text{-N}$ は、 $\text{NO}_2\text{-N}$ までは実験開始 10 日程度で速やかに酸化されるものの、 $\text{NO}_3\text{-N}$ まで酸化されるまでには実験開始 100 日程度の長い期間を要した (図表には示していない)。これらの結果から、泉大津調整池の底泥は脱窒、アンモニア酸化、亜硝酸酸化ポテンシャルを有しているが、亜硝酸酸化が阻害され $\text{NO}_2\text{-N}$ が残留しやすい条件であることが示唆された。

この結果を受け、塩分濃度が 0.5% の人工浸出水で泉大津調整

池の底泥を培養したところ、実験開始 20 日程度で $\text{NO}_3\text{-N}$ まで酸化された (図表には示していない)。このことから、泉大津処分場の底泥では、塩分濃度の高い条件下では亜硝酸酸化が抑制され、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、 $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{NO}_2\text{-N}$ の両方を窒素源とする 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。揺動床培養槽による培養後には、アンモニア酸化菌の *Nitrosomonas halophila*、および亜硝酸酸化菌の *Nitrospira marina* に近縁な細菌が検出され、これらの菌が硝化反応に関与していることが示唆された。なお、3.0%あるいは 0.5% の人工浸出水で培養したどちらの円筒攪拌培養槽、あるいは揺動床培養槽の試験でも脱窒反応は確認できなかった。

<Anammox>

円筒攪拌培養槽で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細菌が集積できた。すなわち、堺調整池の底泥では、解析したクローンのほとんどが *Ca. Kuenenia stuttgartiensis* と 99% もしくは 98% の一致がみられたのに対し、泉大津調整池では *Ca. Kuenenia stuttgartiensis* と 99% の一致がみられるクローンの他に、堺調整池の底泥からは検出されなかった細菌が占有して検出された。この細菌は 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。

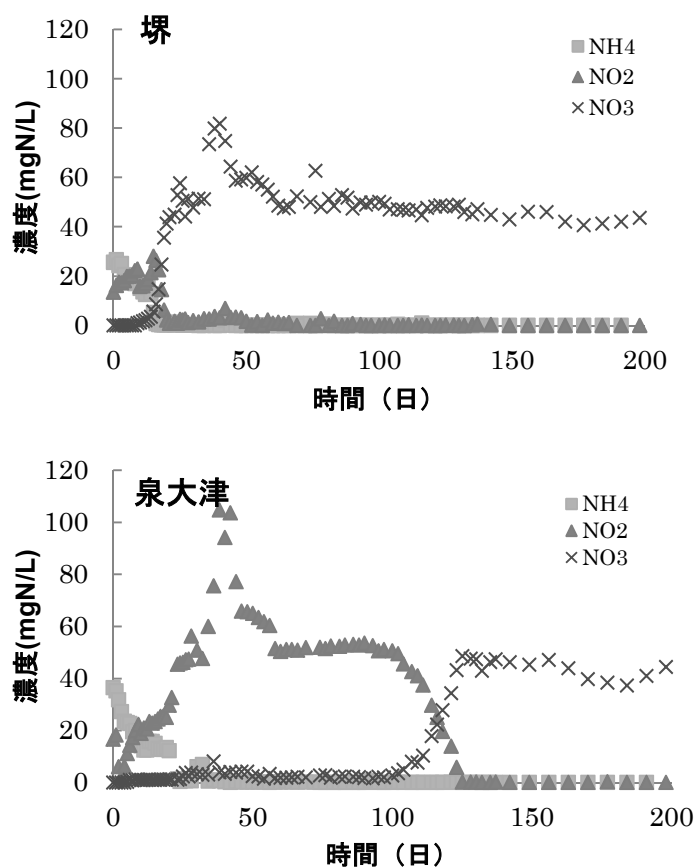


図 1 円筒攪拌培養槽処理水中における窒素濃度の経時変化

円筒攪拌培養槽で培養した堺調整池の底泥を接種した嫌気培養槽では、流入した人工浸出水の全溶存態窒素 (TDN) より処理水中のそれが低くなった。人工浸出水は無機塩培地であり、有機物は加えていないことから、独立栄養的脱窒反応が示唆された (図 2)。なお、この培養槽内では、人工浸出水中に含まれる $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{NO}_2\text{-N}$ は、処理水中ではほとんど検出されず、TDN のほとんどは $\text{NO}_3\text{-N}$ であった。このことは先述の独立栄養的脱窒反応が、亜硝酸酸化が起こる比較的好気条件で起こっていることが示された。この培養で集積された底泥について、 ^{15}N トレーサーを用いた活性試験を実施したところ、 $^{15}\text{NH}_4\text{-N}$ 系および $^{15}\text{NO}_3\text{-N}$ 系の両方で $^{29}\text{N}_2$ の発生がみられた。このことから、堺調整池底泥における脱窒が、 $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{NO}_3\text{-N}$ の両方の窒素源を用いた反応、すなわち anammox 反応であることが確認された (図 3)。

一方で、円筒攪拌培養槽で培養した泉大津調整池の底泥を入れた嫌気培養槽では、人工浸出水と処理水の TDN は同程度であり、窒素低下は顕著ではなかった (図 2)。細菌叢解析から、泉大津調整池底泥でも anammox 菌の存在は確認されてい

ることから、今回の培養では集積が途上であったと推察され、処理水の TDN の顕著な低下はみられず anammox 反応は確認できなかったと考えられた。

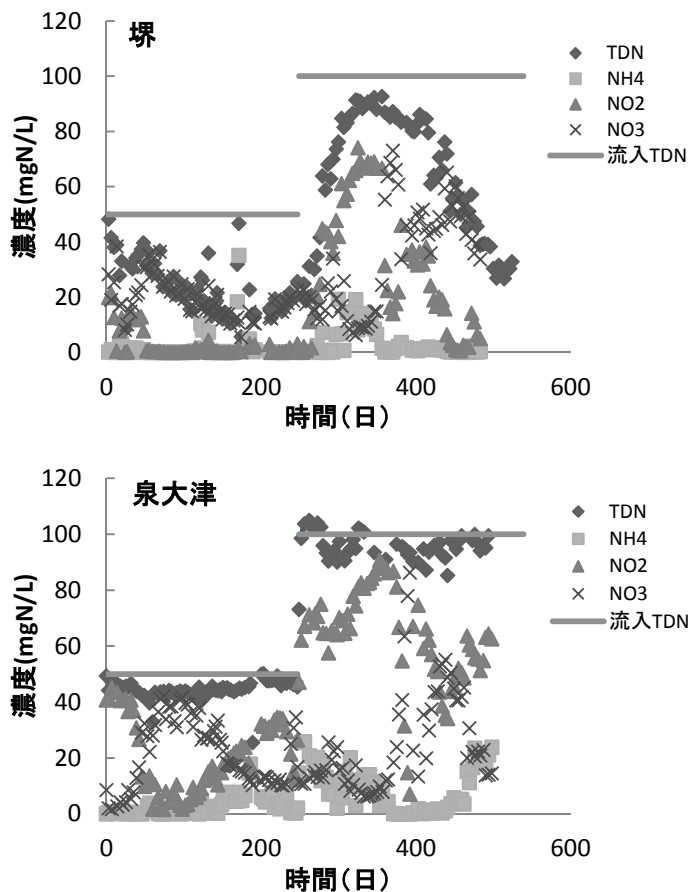


図 2 嫌気培養槽処理水中における窒素濃度の経時変化

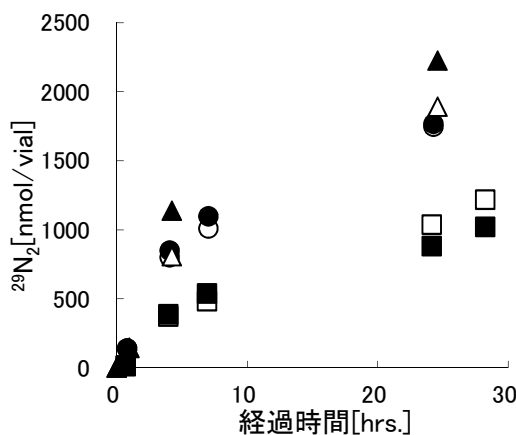


図 3 嫌気培養した堺調整池底泥中の anammox による

$^{29}\text{N}_2$ 発生量

(○, ●) : $^{15}\text{NH}_4\text{-N}$ 系 ($^{15}\text{NH}_4\text{-N} + ^{14}\text{NO}_3\text{-N}$)、(△, ▲) : $^{15}\text{NO}_3\text{-N}$ 系 ($^{14}\text{NH}_4\text{-N} + ^{15}\text{NO}_3\text{-N}$)、(□, ■) : 負対照系 ($^{15}\text{NH}_4\text{-N}$ のみ)

改質浄水発生土による海面埋立処分場内水の水質浄化 および肥料成分の回収

○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栄養塩類が溶出して内水面に植物プランクトンが大発生し、排水中の pH や SS が高い値となることがある。このため薬剤（酸や凝集剤）を添加することにより排水基準を満足しているが、処理に多量の薬剤を要する。薬剤使用量を削減するためには内水の栄養塩類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、浄水場で凝集沈殿処理において生成する浄水発生土は、凝集剤の成分であるアルミニウムを含有しているため栄養塩類の一つであるリン酸イオンを吸着する能力があり、またろ過材として用いることにより懸濁物質（植物プランクトン等）の除去も期待できる。本調査研究では、改質した浄水発生土をろ過材として用いて埋立処分場内水の水質浄化能をベンチスケールで確認した。さらに、埋立処分場内水を処理した使用済み浄水発生土から枯渇資源であるリンとカリウムといった肥料成分を MPP（リン酸カリウムマグネシウム： $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）として同時回収する方法について条件検討を行った。

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。

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 海面埋立処分場内水の水質浄化実験

平成 25 年 5 月に大阪市北港処分地南地区第 2 工区にて内水を採水し、水質を分析した。焼成発生土 5 g をカラム（内径 1.0 cm ϕ 、充填高さ 12.9 cm）に充填し、処分場内水 10 L を下降流で通水した。通水速度は 50~70 mL / h（LV：0.64~0.89 m / h）で、1 L ずつ通水するごとに流出液を採水し、SS、TOC、COD、全リン（T-P）、リン酸態リンを測定した。

【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, MPP(リン酸カリウムマグネシウム)

2.4 模擬リン酸カリウム脱着液を用いた MPP 回収実験

予備実験により、カリウムのモル濃度はリンの 5 倍量以上でないと MPP を生成できないと考えたので、リン (3.8 mM) とカリウム (19.4 mM) のリン酸カリウム模擬脱着液 45 mL 作成し、1 M 水酸化ナトリウム溶液で pH 11.5 に調製した。その液にリンと等量モルになるように硫酸マグネシウム溶液 5 mL を攪拌しながら 1 時間かけて (0.5 mL を 6 分毎に 10 回) 添加した。pH 11.5 を維持するために硫酸マグネシウムを添加するたびに 1 M 水酸化ナトリウム溶液を加えて pH 11.5 を維持した。左記操作により発生した沈殿物は孔径 0.45 μm のメンブレンフィルター (ADVANTEC 製 DISMIC 25CS045AN) で吸引ろ過し、回収した。その際に発生したろ液中のリンを含む金属を ICP-AES で測定し、模擬脱着液中の金属の減少量から沈殿物への移行量を計算した。

2.5 吸着発生土脱着液からの MPP 回収実験および元素分析

10% 水酸化ナトリウム溶液 250 mL とリンで吸着飽和させた焼成発生土 (吸着発生土) 5 g が入った 500 mL 三角フラスコに入れてロータリーシェイカーで 120 rpm、室温条件で 3 時間振盪後、1 日静置して上澄み液を孔径 0.45 μm のメンブレンフィルター (ADVANTEC 製 DISMIC 25CS045AN) でろ過した。得られた脱着液にカリウムのモル濃度がリンのモル濃度の 5 倍以上になるように塩化カリウムを添加した。脱着液の全リン (T-P) とカリウム、金属類を測定した。

上記のろ液を濃塩酸で pH 11.5 に調製し、2.4 の操作を行い回収した。回収した沈殿物を乾燥して元素分析を行った。

2.6 アルミニウムによる MPP 生成阻害実験および回収物の SEM 観察と元素分析

吸着発生土脱着液中のアルミニウム濃度 54 mM を模し、アルミン酸ナトリウムを用いて 54 mM の 1/2, 1/10, 1/100, 1/500, 0 のアルミニウムを含むリン酸カリウム模擬脱着液 (カリウムはリンの 4~5 倍量。リンモル濃度 3.85~4.19 mM, カリウムモル濃度 16.4~18.2 mM。NaOH 濃度は 0%) を調製し、2.4 と同様の操作を行って沈殿物を回収し、乾燥させて SEM 観察と元素分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 海面埋立処分場内水の水質浄化実験

結果

図 1 に有機質関係指標の濃度変化を示す。焼成発生土に通水することにより、濁度は約 5 分の 1, SS は約 15 分の 1, TOC は約 2 分の 1, COD は約 3 分の 1 に減少したが、通水量が増加するにつれて上昇傾向にあった。

図 2 に全リンおよびリン酸態リンの濃度

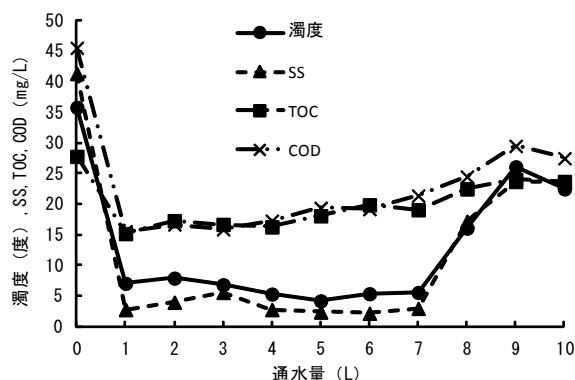


図 1 焼成発生土カラム処理に伴う処分場内水の濁度と SS, TOC, COD の変化 (0 は原水)

変化を示す。原水中に約 0.8 mg/L あった全リンは、通水により 0.1 mg/L まで低下した。約 0.6 mg/L あったリン酸態リンは流出液中には殆ど検出されなかった。しかし、通水量が 7 L を超えたあたりから濃度上昇し始め、焼成発生土のリン吸着容量を超えたと考えられた。

3.2 模擬リン酸カリウム脱着液を用いた MPP 回収実験結果

表 1 に実験結果を示す。リンはそのほとんどが沈殿に移行し、カリウムもマグネシウムの沈殿量の半分反応し、沈殿に移行した。この結果ではマグネシウム 0.16 mmol の全てが MPP を形成しているとは言えないが、ある程度は生成したと考え、次は吸着発生土から実際に脱着液を作成し、MPP 生成を試みることにした。

3.3 吸着発生土からの MPP 回収実験結果

表 2 に実験結果を示す。カリウムのモル濃度はリンのモル濃度の 9.2 倍であった。リンは殆ど沈殿物に移行せず、カリウムはマグネシウムと同程度、沈殿物に移行した。また、アルミニウムが非常に多く沈殿物に移行した。これらの沈殿物が何かを推測するために、沈殿物の元素分析を行った結果、アルミニウムとケイ素のピークが確認された（図 3）。よって、この沈殿物はアルミニウムとケイ素、カリウムからなる沈殿物であると推測し、アルミニウムとケイ素が MPP の生成阻害要因となっていると考えた。

3.4 アルミニウムによる MPP 生成阻害実験および回収物の SEM 観察

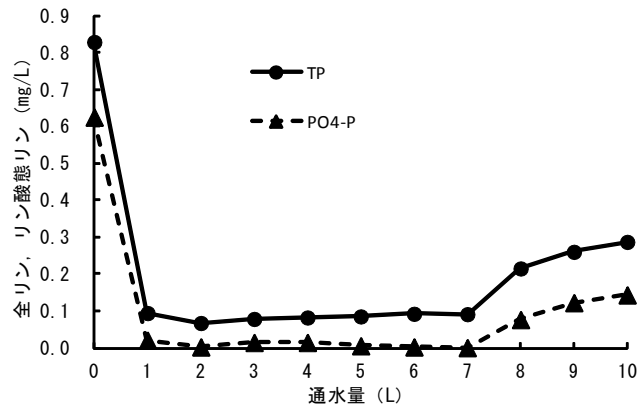


図 2 焼成発生土カラム処理に伴う処分場内水の
表 1 模擬リン酸カリウム脱着液 MPP 回収実験結果

	P	K	Mg
模擬リン酸カリウム脱着液	0.17	0.87	< 0.01
添加硫酸マグネシウム溶液	< 0.01	0.01	0.16
MPP生成ろ過液	0.03	0.80	< 0.01
沈殿移行量	0.14	0.08	0.16

表 2 吸着発生土からの MPP 回収実験結果

	P	K	Mg	Al
模擬リン酸カリウム脱着液	0.16	1.47	< 0.01	2.50
添加硫酸マグネシウム溶液	< 0.01	0.02	0.15	< 0.01
MPP生成ろ過液	0.15	1.33	< 0.01	1.47
沈殿移行量	0.01	0.16	0.15	1.03

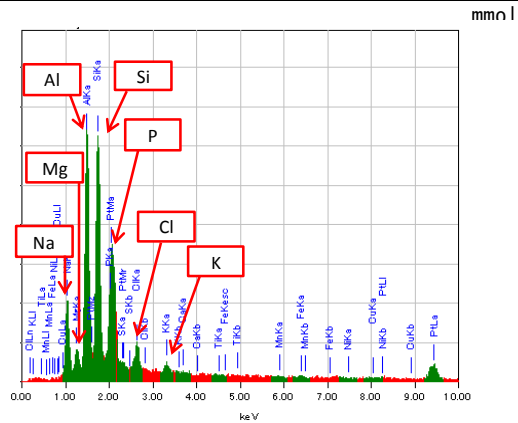


図 3 吸着発生土回収物 元素分析結果

回収された MPP 様の沈殿生成に及ぼすアルミニウム濃度の影響を、MPP 生成度 ($(P+K)/Mg$: モル比) という指標を用いて示した (図 4)。それによるとアルミニウム濃度が高くなるほど MPP 生成度が低下する傾向がみられた。アルミニウム濃度が 26.6mM で MPP 生成度は 0.50 になり、アルミニウム濃度が 4.59 mM で MPP 生成度は 0.44 であった。アルミニウム濃度が 0.52 mM 以下になると急激に MPP 生成度が上昇し、アルミニウム濃度が 0.26 mM, 0.08 mM で MPP 生成度 1.63 が最高値となった。

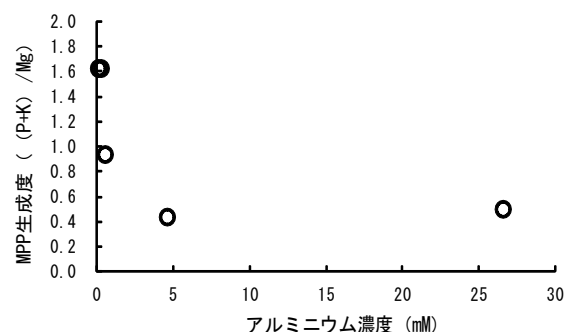


図 4 アルミニウムの MPP 生成阻害

次にそれぞれのアルミニウム濃度で生成した沈殿物の SEM 観察結果 (写真 1, 2) を示す。

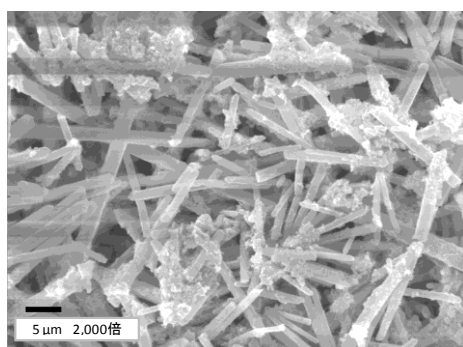


写真 1 アルミニウム濃度「1/100」(0.52 mM) の溶液から回収した MPP 結晶の SEM 画像



写真 2 アルミニウム濃度「0」(0.08 mM) の溶液から回収した MPP 結晶の SEM 画像

SEM 観察により、アルミニウム濃度「1/100」(0.52 mM) 以下から MPP に特徴的な針状結晶が確認できたが、それとともに「残渣」のようなものが確認された。アルミニウム濃度「0」(0.08 mM) だとそれらはほとんど確認できなかった。SEM 観察と同時に行える元素分析の結果、この「残渣」はアルミニウムを含む化合物であることを確認した。

4. まとめ

1. 焼成発生土による海面埋立処分場内水の浄化作用は、有機質除去能は原水の 1 / 15~2 / 3 の除去能を有した。リン関係については破過するまで 0.1 mg / L 未満に処理できるほど高い除去能を有する。
2. 模擬リン酸カリウム脱着液を用いた MPP 生成実験結果から、MPP 生成にはカリウムのモル濃度がリンの約 5 倍以上必要であり、pH 11.5 に調製してゆっくりとしたマグネシウム添加で MPP の結晶が得られた。
3. アルミニウムが MPP 生成の阻害物質であることが推測された。

人工干潟における栄養塩類の無機化

兵庫県環境研 ○宮崎 一，松林 雅之，藤森 一男

1. 研究目的

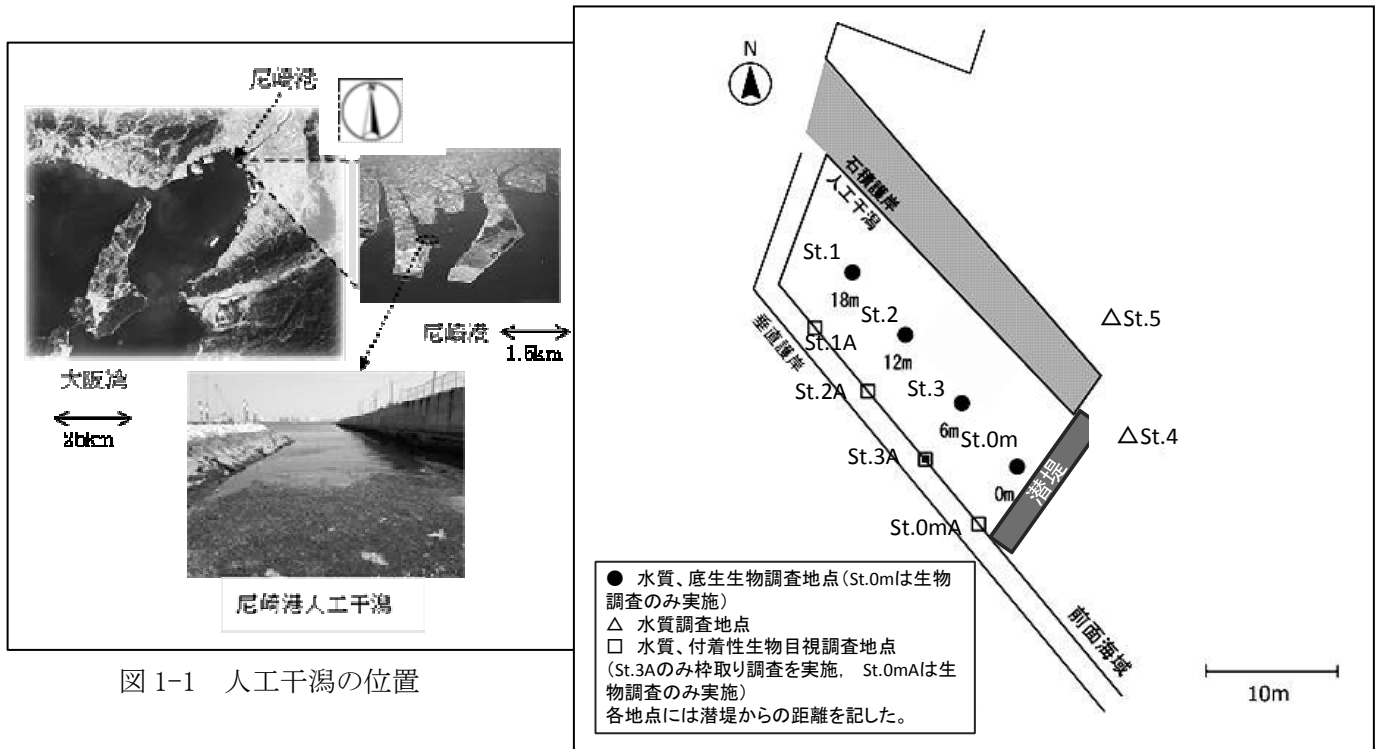
近年、沿岸域では大阪湾奥のように富栄養化による悪影響が継続する海域と、播磨灘におけるノリの色落ちのように貧栄養に悩む海域が現れる等問題が複雑化している。生物の生息に不可欠な窒素、リンの栄養塩類は良好な環境条件下においては、生態系を構成する生物により体内に取り込まれる有機化と生物が枯死した後、他の生物に再利用される形態に分解される無機化による物質循環が確立されている。

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

2. 研究方法

2-1 研究フィールドおよび水質調査地点

大阪湾奥に位置し、施錠可能な出入り口を有するフェンスに囲まれることにより不特定の人立ち入りを制限できる尼崎港人工干潟（図 1-1 以下、人工干潟とする。）を選定した。



人工干潟の内外および垂直護岸近傍（生物調査は垂直護岸壁面）に図 1-2 のとおり調査地点を設定した。

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

〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3 丁目 1 番 27 号

TEL 078-735-6922, FAX 078-735-7817, E-mail:miyazaki-h@hies-hyogo.jp

キーワード：人工干潟、栄養塩類、無機化

2-2 調査研究方法

平成 25 年 4 月から 12 月まで水質調査を実施し、人工干潟内外での栄養塩類の分布を評価した。また、潮汐による潮位の変動、高潮位が継続することによる栄養塩類の変動の有無を検討した。また、栄養塩類無機化においては生物の営みを通じた物質循環が主要な役割を果たすことから、平成 25 年 9 月、11 月および平成 26 年 1 月に人工干潟に生息する底生生物および垂直護岸に付着生息する付着生物について調査を実施した。

3 結果と考察

栄養塩類に関する水質調査においては亜硝酸性窒素、硝酸性窒素、全りんについても測定したが明確な関係が得られなかったため、ここではアンモニア性窒素($\text{NH}_4\text{-N}$)とリン酸性りん($\text{PO}_4\text{-P}$)および植物プランクトン量の指標であるクロロフィル-a(Chla)について論述する。

人工干潟内外および垂直護岸近傍で実施した水質調査結果を図 2-1 および 2-2 に示す。

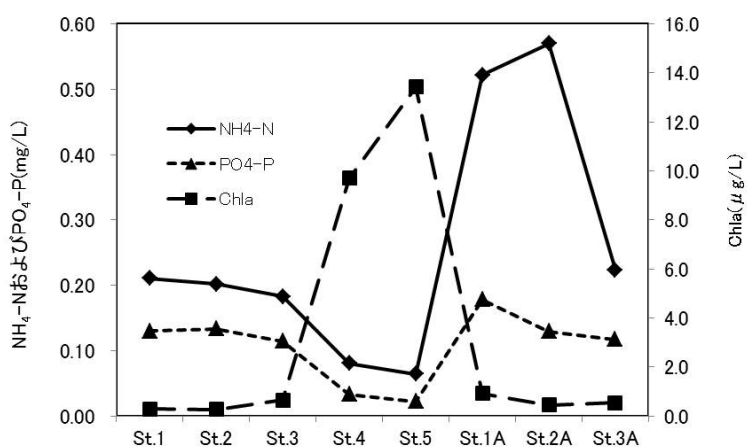


図2-1 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ および Chla の地点間の濃度分布(5月9日)

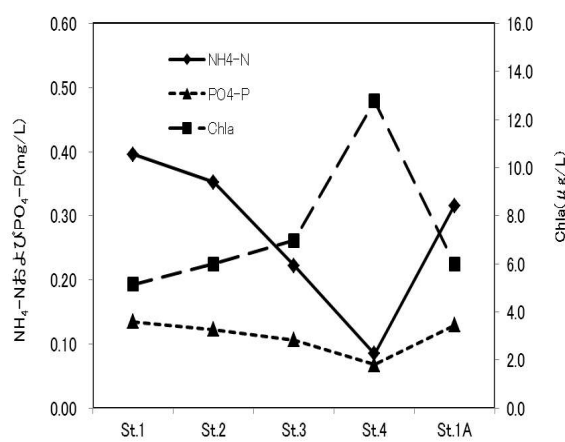


図2-2 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ および Chla の地点間の濃度分布(10月2日)

人工干潟外部(St. 4;5)で高濃度であった Chla は干潟内部 (St. 1;2;3) または垂直護岸近傍(St. 1A;2A;3A) では減少し、これらの地点では無機化された栄養塩類である $\text{NH}_4\text{-N}$ および $\text{PO}_4\text{-P}$ が高濃度となっていることが示された。

潮位変動と栄養塩類無機化の関係では、図 3-1 および図 3-2 に示すとおり、干潮後の潮位の上昇に伴い、人工干潟内部(St. 1;2;3)において $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の減少が認められた。

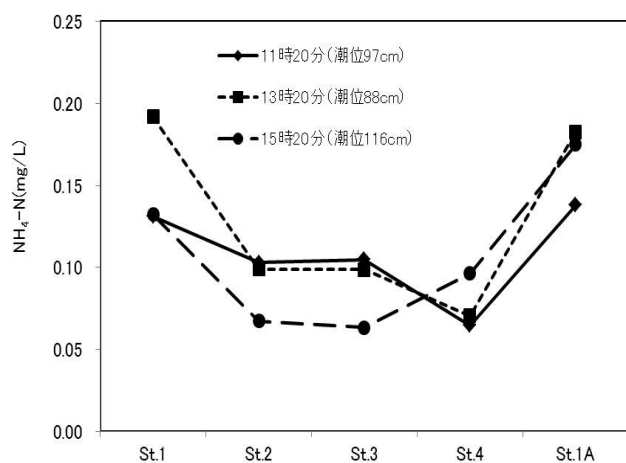


図3-1 潮位変動に伴う $\text{NH}_4\text{-N}$ 量の変化(12月3日)

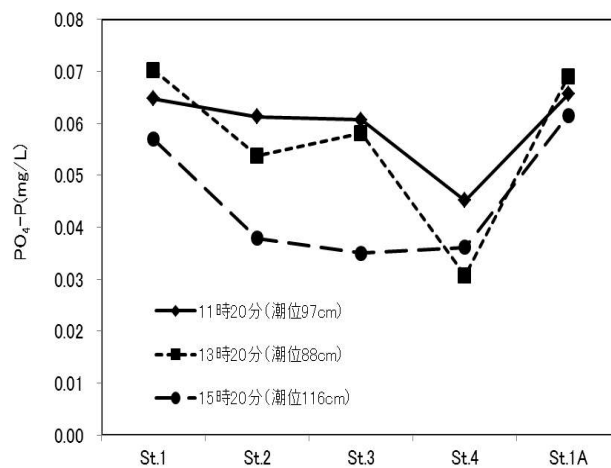


図3-2 潮位変動に伴う $\text{PO}_4\text{-P}$ 量の変化(12月3日)

図 3-3 のとおり潮位の上昇に伴い Chla が増加したことも併せて考えると、栄養塩類の減少の原因は人工干潟外の海水による希釈および海水とともに干潟内に到来した植物プランクトンによる吸収と考えられた。

高潮時の調査においては図 4-1 に示すとおり垂直護岸近傍 (St. 1A) において $\text{NH}_4\text{-N}$ の増加が認められた。この傾向は $\text{PO}_4\text{-P}$ においては図 4-2 に示すとおり St. 1A のみ途中まで認められたが、調査終了時には他の地点と同様に $\text{PO}_4\text{-P}$ は減少した。また、図 4-3 のとおり Chla は St. 1A において最も大きな減少を示した。

これらの結果から、生息場が垂直方向である特性を有する垂直護岸付着生物が $\text{NH}_4\text{-N}$ に関してより多く栄養塩類無機化に関与できる可能性が示唆された。

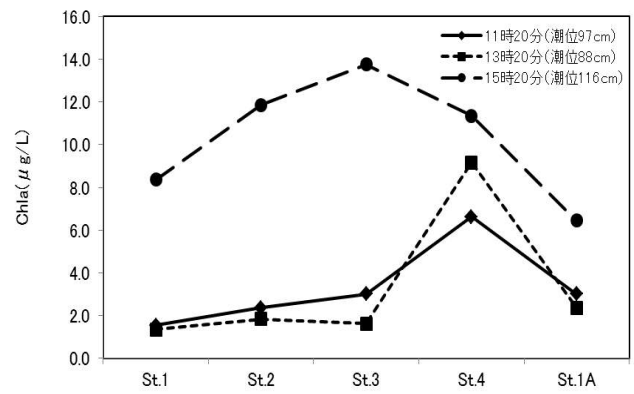


図3-3 潮位変動に伴うChla量の変化(12月3日)

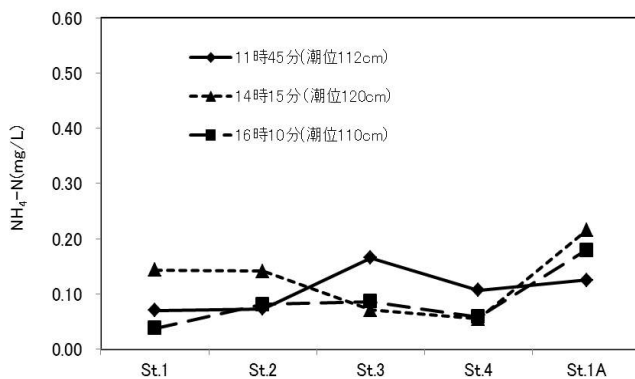


図4-1 高潮時の $\text{NH}_4\text{-N}$ 量の変化(12月10日)

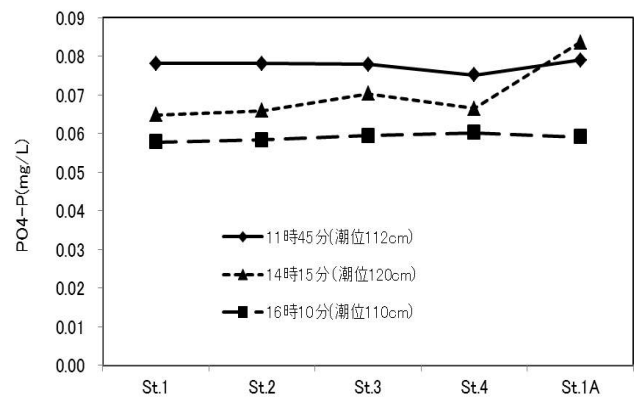


図4-2 高潮時の $\text{PO}_4\text{-P}$ 量の変化(12月10日)

底生生物に関しては、以下のとおりとなった。

(9月調査)

9月調査で出現した底生生物は種類数が37種、個体数が3,749個体/0.4 m²、湿重量が252.87g/0.4 m²であった。各調査地点で出現した底生生物を動物門別にみると、種類数は各調査地点で軟体動物門や環形動物門、節足動物門がバランス良く出現していた。個体数は調査地点0mで環形動物門が優占しており、その他の調査地点では軟体動物門や環形動物門、節足動物門に加え、調査地点6mでは刺胞動物門などがバランス良く出現していた。湿重量は各調査地点で軟体動物門が優占していた。

主な優占種は、環形動物門の *Polydora* sp.、アシナガゴカイ、節足動物門のヨーロッパジツボなどであった。

(11月調査)

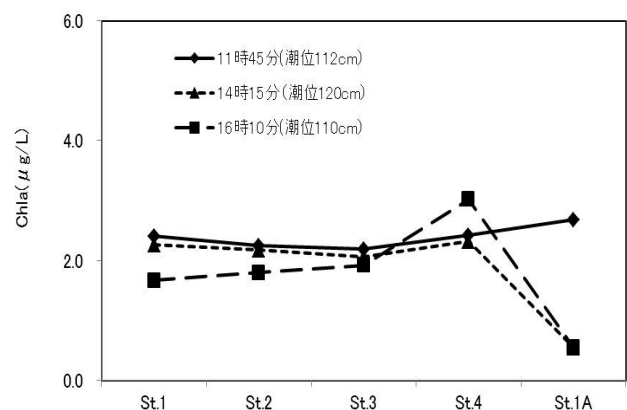


図4-3 高潮時のChla量の変化(12月10日)

11月調査で出現した底生生物は種類数が45種、個体数が4,542個体/0.4 m²、湿重量が541.06g/0.4 m²であった。各調査地点で出現した底生生物を動物門別にみると、種類数と個体数は各調査地点で軟体動物門や環形動物門、節足動物門がバランス良く出現していた。湿重量は各調査地点で軟体動物門が優占していた。

主な優占種は、環形動物門のアシナガゴカイ、軟体動物門のコウロエンカワヒバリガイなどであった。

(1月調査)

1月調査で出現した底生生物は種類数が43種、個体数が3,149個体/0.4 m²、湿重量が227.48g/0.4 m²であった。各調査地点で出現した底生生物を動物門別にみると、種類数は各調査地点で軟体動物門や環形動物門、節足動物門がバランス良く出現していた。個体数は、環形動物門が優占しており、軟体動物門や節足動物門、刺胞動物門の多い調査地点もみられた。湿重量は各調査地点で軟体動物門が優占しており、環形動物門も多かった。

主な優占種は、環形動物門のミズヒキゴカイやアシナガゴカイなどであった。

付着性生物の調査結果は以下のとおりであった。

(9月調査)

9月調査で出現した付着性生物は種類数が45種、個体数が個体1,113/0.4 m²、湿重量が683.54g/0.4 m²であった。出現した付着性生物を動物門別にみると、潮間帯（上部）では、軟体動物門が優占し、干出に強いタマキビなどが出現した。潮間帯（中部）から潮間帯（下部）にかけては、種類数と個体数では節足動物門、湿重量では軟体動物門が優占しており、刺胞動物門や軟体動物門、環形動物門の出現量も多かった。

主な優占種は、軟体動物門のコウロエンカワヒバリガイ、節足動物門のウエノドロクダムシやヒゲツノメリタヨコエビなどであった。

(11月調査)

11月調査で出現した付着性生物は種類数が38種、個体数が個体564/0.4 m²、湿重量が376.74g/0.4 m²であった。出現した付着性生物を動物門別にみると、潮間帯（上部）では、軟体動物門が優占し、タマキビや節足動物門のイワフジツボなど、干出に強い生物が出現した。潮間帯（中部）から潮間帯（下部）にかけては、種類数は節足動物門、個体数では軟体動物門や節足動物門、湿重量では軟体動物門が優占しており、刺胞動物門や環形動物門の出現量も多かった。

主な優占種は、刺胞動物門のタテジマイソギンチャク、軟体動物門のコウロエンカワヒバリガイ、節足動物門のタカノケフサイソガニなどであった。

(1月調査)

1月調査で出現した付着性生物は種類数が46種、個体数が個体1,225/0.4 m²、湿重量が627.14g/0.4 m²であった。出現した付着性生物を動物門別にみると、潮間帯（上部）では、軟体動物門が優占し、マルウズラタマキビなど、干出に強い生物が出現した。潮間帯（中部）から潮間帯（下部）では、種類数と個体数では軟体動物門や環形動物門、節足動物門の出現量が多く、湿重量では軟体動物門が優占していた。

主な優占種は、軟体動物門のコウロエンカワヒバリガイ、節足動物門のウエノドロクダムシやタカノケフサイソガニなどであった。

4 結論

人工干潟内部および垂直護岸近傍において栄養塩類無機化が認められた。これは干潟内部に生息する底生生物および垂直護岸に生息する付着性生物が担っていると考えられた。無機化された栄養塩類は潮汐により希釈され、到来する植物プランクトンにより吸収されることにより濃度変動が起こることが示唆された。

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(その2)

○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の報告もある。

本研究では、昨年度に引き続き、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。本年度は、更に浸出水からの除去ではなく、PFCs そのものを分解処理する手法について検討した。具体的には紫外線や放電処理における設計操作因子、エネルギー評価、モデルによる一般化の可能性について検討した。これらはリスク評価を行う際の基礎的知見となる。

2 PFOA を対象とした紫外線処理技術の適用性評価と紫外線/過酸化水素処理のモデル化

2-1 実験概要

PFCs の一つである PFOA を対象として、より応用しやすいモデル式の形で結果を提示することを目的とし、pH を変化させて紫外線処理を行い、その結果を利用してモデル式を構築した。さらにより実際に近い形で評価するために、実装上において利点を有する UV/ H_2O_2 処理法に着目し、特定のパラメーターがわかれば対象物質の濃度を推定できるモデル式を構築し、それを実験によって実証する。さらにモデル式を構築する過程や、構築したモデル式を用いて、反応に関する考察を行った。

2-2 実験方法

試水の条件を表 1 に示す。超純水に PFOA(Alfa 製)を 10mg/L となるように溶解させ、温度は 25°C で UV185 処理を行った。試水 D、E は、試水の吸光度を統一するために添加した KCl の影響の有無を確認するために作成した。

2-3 実験結果および考察

実験結果の例(試水 A~C)を図 1 に示す。PFOA の残存率の経時変化は、pH によって違いは観察されなかった。PFOA の紫外線による分解において、特定の pH に優位性はなかった。これは、 PFOA^- と $\text{PFOA}(\text{H}^+ \text{が解離したものとそうでないもの})$ において、量子収率 $\times$ モル吸光係数の値に違いがないことを示すと考えられる。

また、紫外線処理後の物質量を表すモデル式を以下に示す。

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、放電処理、モデル化

$$\ln \frac{[A]_T}{[A]_0} = -\frac{2\pi}{V} \cdot \Phi_A \cdot \frac{\epsilon_A}{a} \cdot r_0 \cdot E(0) \cdot (1 - 10^{-ax_1}) \cdot T$$

表 2 にモデルのパラメータについての説明を付記した。この式は、リアクター内の微小体積における対象物質の分解量を計算し、それをリアクター全体で平均化したものである。これにより、PFOA の紫外線による分解量を推測することが可能である。また、紫外線処理モデルを過酸化水素を同時に添加した促進酸化処理にも拡張させ、モデル試水(模擬浸出水)や環境水、廃水(下水)を対象として、検証を行いラジカル連鎖反応をも考慮したモデルと、連鎖反応までは考慮しない簡易モデルを用いて、モデルの適用性について検討した。結果として以下の知見を得た。

- ・純水系における検証から、バックグラウンドのスカベンジ関連物質が 10^4 オーダー以上の範囲、すなわち DOC が共存する実際の水(環境水および下水)においては、簡易モデルにおいても実測値をよく予測できることが示された。スカベンジ速度が小さい範囲においては、副生成物の影響が示唆された。

- ・実際の水においては、DOC の $\text{HO}\cdot$ との反応速度定数の低下が考えられ、DOC の質変化を評価することで、実測値と非常に良い一致が見られた。

- ・モデルを用いた実証においては、対象物質の反応性が重要であると考えられた。 $\text{HO}\cdot$ により分解しやすい物質でも、 H_2O_2 の添加量を増やすのみでは分解率に限界があり、また逆に $\text{HO}\cdot$ によって分解しにくい物質の場合、 H_2O_2 の添加量は重要でなく、分解率を向上させるためには紫外線の線量を上げるだけでよいことが示された。PFOA や PFOS は $\text{HO}\cdot$ のみでは分解はほとんど進行しないことが分かっているため、反応効率を上げるためには、線量が重要な因子になる。

表 1 試水 A～E の試水条件

	pH	pH調整	緩衝液	緩衝液濃度 (mM)	KCl (mM)
A	7	－	$\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$	1	0.073
B	2	H_3PO_4		－	0.032
C	4	H_3PO_4	－	－	0.18
D	7	－	$\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$	1	0.18
E	7	－	$\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$	2.66	0

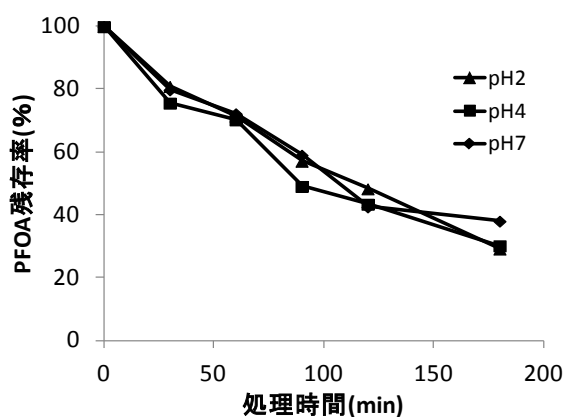


図 1 PFOA 残存率

表 2 モデル式のパラメーター

$[A]_0$	対象物質Aの初期濃度 [mol/L]
$[A]_T$	対象物質Aの、処理時間T[s]後の濃度 [mol/L]
V	リアクターの体積 [L]
Φ_A	Aの量子収率 [mol/Einstein]
ϵ_A	Aのモル吸光係数 [1/(M・m)]
r_0	紫外線ランプの半径 [m]
$E(0)$	ランプ表面における、単位時間・面積あたりの光子フルエンス [Einstein/m ² /s]
x_1	ランプ表面からの、反応が起こっているとみなせる範囲までの距離 [m]
T	処理時間[s]

3 パルス放電処理の設計・操作因子に関する検討

3-1 研究概要

放電処理では、PFOAに加え、紫外線処理では困難と言われているPFOSが分解できると報告されている。ここではより詳細に設計操作因子について実験により検討するとともに、処理の際のエネルギー効率について検討した。

3-2 実験方法

図2に反応器の概略を示す。アクリル性の同軸円筒型反応器であり、外部円筒と内部円筒の内径は各々150mmと100mmである。外部円筒の上面にはステンレス製の剣山電極(針の本数266本、剣山の分布範囲 $\phi=60\text{mm}$)を設置し、内部円筒上部にステンレス電極を正対させている。この電極間に処理対象廃水を導入した。この電極により、正パルス電圧の印加により剣山電極の先端から下方に設置したステンレス電極に向かって伸びる正ストリーマが、廃液と接触し、化学反応を生じさせる。また反応器内の気相部にはアルゴンガスを充填させ、窒素や酸素ガスが存在しない雰囲気中で放電処理を行った。処理対象とした廃水は、リン酸緩衝液に、PFCを1, or 3mg/Lとなるように投入したものをを用いた。反応器には200mLの廃水を入れ、回分式で処理を行った。また反応は室温(25℃)で開始した。操作周波数は200Hzであり、操作印加電圧は3, or 5kVとした。

3-3 結果・考察

図3にパルス放電処理と各種紫外線処理方法におけるPFCsの除去効率を示す。ここではPFCs除去効率の指標として、処理装置運転にかかる単位エネルギーあたりの処理物質質量($\mu\text{mol/kJ}$)を用いた。放電処理時に消費されたエネルギーは反応時間内の各時刻における測定電流値と測定電圧値をかけあわせた値を反応時間で積分して算出した。

PFOA、PFOSは紫外線を用いた処理で分解される例が報告されている。ここでは我々の先行研究結果1)と比較することとした。なお、この紫外線処理における初期濃度は10mg/L程度である。パルス放電処理においては、回分実験初期段階の放電電力量が2kJまでの範囲において0.15($\mu\text{mol/kJ}$)以上のPFCs除去効率が見られるケースがあった。この時の条件として、印加電圧は、電極上の針から放電が均一になされる5kV以下であった。パルス放電処理では、PFOSの分解も0.026~0.157($\mu\text{mol/kJ}$)の範囲でなされていた。一方、紫外線処理では、低圧水銀ランプ(主波長254nm)を用いた処理ではPFOA、PFOSともに分解することはできず、波長185nmの紫外線が含まれる場合には紫外線単独でPFOAの分解がなされることが示されている。またK₂S₂O₈やKIを添加したケースでは、PFOAの分解は、パルス放電処理と同程度の処理効率を有することが示されている。これら紫外線処理のケースでは、反応速度はPFCsの濃度に関して一次反応的であることから、初期濃度がパルス放電処理のケースと比較して高い条件であり、0.21~0.28($\mu\text{mol/kJ}$)の効率で処理がなされていた。

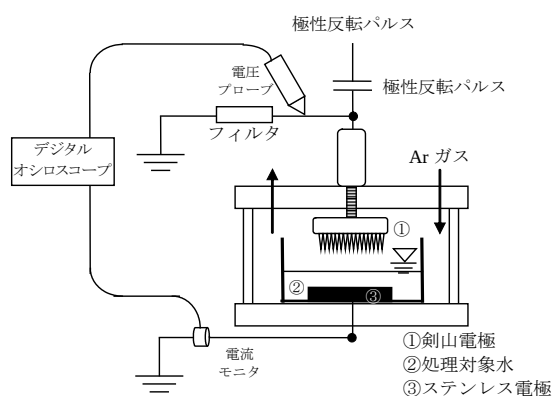


図2 反応器の概略図

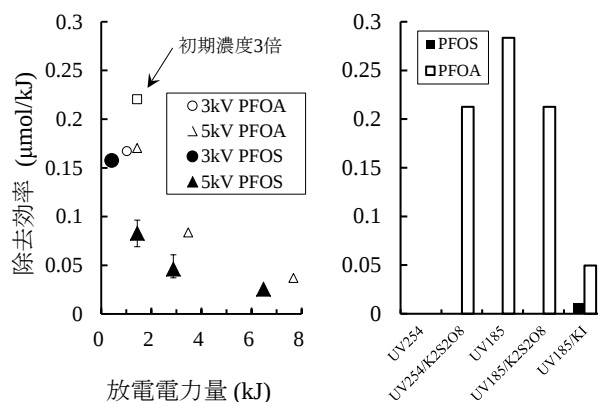


図3 PFCsの除去効率の比較

一方、PFOS は KI 添加紫外線処理で分解されるものの、その効率は低く、 $0.01(\mu\text{mol/kJ})$ 程度であり、パルス放電処理の 1/10 の除去効率であった。用いた低圧水銀ランプにおける波長 185nm の紫外線の相対光強度は、波長 256nm の紫外線の 1/10 程度であり、185nm の紫外線の反応部分のみを考慮すれば除去効率は高い値を示すことになる。しかし、その場合においても PFOS の分解除去効率はパルス放電処理の方が優れていた。なお、超音波キャビテーションを用いた処理方法では、 $0.0025(\mu\text{mol/kJ})$ の処理効率で、PFOS が分解できたとの報告がある。これらと比較しても、パルス放電処理法は処理の効率が優れているものと考えられる。

4. まとめ

- 1) PFOA の分解において、pH による影響はなかった。また PFOA の紫外線分解はモデル式で表すことができ、この式は物質ごとの量子収率・吸光係数をあてはめることで、PFOA 以外の物質にも適用可能であると考えられる。また実装の際に、他の化学物質が共存する浸出水処理では AOP 処理も PFCs 処理の効率化に寄与するものと考えられ、その反応を表現する数値モデルを開発した。通常の対象とする水質範囲では、特にラジカル連鎖反応を考慮しないモデルにおいても、処理結果を十分に再現するものであることを明らかにした。
- 2) 単位エネルギーあたりの処理物質量を指標とした処理効率について、パルス放電処理法と、紫外線処理法を比較したところ、PFOA に関しては、両者は同程度の処理効率を示したが、PFOS の分解については、パルス放電処理の効率が高く、難分解性である PFOS の処理にも活用しうるものであることが示された。PFOS の分解も可能な点においては、PFOA 分解が可能な他の処理システムよりも優れている処理法であると考えられる。

引用・参考文献：

- 1) 西村文武・津野 洋・林 佳史・松村千里・中野 武：紫外線処理による有機フッ素化合物の分解除去特性に関する研究，土木学会論文集 G(環境)，Vol. 67, No.7, pp.III_687 - III_695, 2011.
- 2) Vecitis, C . D. Wang, Y., Cheng, Park, H., Mader, B . T.: and Hoffmann, M. R: Sonochemical degradation of perfluorooctanesulfonate in aqueous film-forming foams, Environ. Sci. Technol., 44, pp.432-438, 2010.