

平成26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27年7月

大阪湾広域臨海環境整備センター

ご あ い さ つ

大阪湾広域臨海環境整備センター（大阪湾フェニックスセンター）は、大阪湾圏域の広域処理対象区域から発生する廃棄物を適正に処理し、圏域の生活環境の保全を図るとともに、港湾の秩序ある整備により港湾機能の再編・拡充を図り、地域の発展に寄与することを目的として昭和 57 年に設立されました。以来、大阪湾フェニックスセンターでは、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 2,000 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。

こうした中、昨年度は、ダイオキシン類基準超過廃棄物の搬入事案が発生したことを受け、排出事業者に対する抜取検査を強化するなど信頼回復に向けた再発防止のための取組を進めるとともに、関係者の理解と協力の下、一般廃棄物焼却施設のばいじん処理物を対象に受入基準の遵守状況を確認するため、新たに年 3 回の中間検査を義務付けるなど、厳格かつ重層的な検査体制を導入しました。

昨今、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は、「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つを基本施策とする「環境管理計画」を平成 20 年 3 月に策定しました。この計画では、フェニックス事業の中での環境保全対策にとどまらず、環境問題に関心を持ち活動している市民や研究者と積極的に関わり、情報交換と支援を行っていく必要性についても述べられています。

「廃棄物・海域水環境保全に係る調査研究費助成制度」は、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、平成 19 年度に創設しました。本日は、平成 26 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吉田英樹先生、ご発表いただく研究者の方々にはご多忙な中、貴重なお時間をいただき厚くお礼申し上げます。

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

平成 27 年 7 月 22 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. アルカリ添加・再生賦活処理による活性炭上のPFCsの分解（その2） 大阪工業大学工学部環境工学科 教授 渡辺信久	1
2. 1,4-ジオキサン等の有機化合物に対する 遮水シートの遮蔽性能とメカニズムの解明 立命館大学理工学部環境システム工学科 講師 石森洋行	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（その2） 北海道大学大学院工学研究院 准教授 石井一英	9
4. 海面処分場内水位以深に存在する 焼却残渣埋立物におけるマンガンの動態解明 北海道大学大学院工学研究院 准教授 東條安匡	13
5. 水処理負荷低減を目的とした 下水汚泥処理工程からのリンとカリウムの同時回収の試み 大阪市立環境科学研究所 研究員 中尾賢志	17
6. 人工干潟における栄養塩類無機化（その2） 公益財団法人ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター 主席研究員兼研究主幹 宮崎一	21
7. 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3） 京都大学大学院工学研究科 准教授 西村文武	25
8. 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3） 京都大学大学院地球環境学堂 准教授 田中周平	29
9. 新規高効率リン蓄積細菌の探索・同定と その生物学的栄養塩除去プロセスへの適用に関する調査研究 山口大学大学院理工学研究科 教授 今井剛	33

アルカリ添加・再生賦活処理による活性炭上の PFCs の分解(その 2)

○ 渡辺信久¹、 山本勝也²、 羽賀雄紀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粒状活性炭(Granular Activated Carbon,GAC)は、浸出水に放出された有機フッ素化合物(Perfluorinated Compounds, 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、再生賦活処理が行われるが、この工程で、吸着保持された PFCs が無機化されるならば、最終処分場が環境に対して有効な「PFCs シンク」として機能を果たすことができる。

我々はすでに、N₂雰囲気中、700 °C、で PFCs が GAC 表面上で無機化することを確認した。無機化された F 分の収率は、PFOA, PFHxA および PFOS でそれぞれ 73.9%以下、90.5%以下および 82.5%以下であり、9.5 ~ 26.1%が不明のままであった。また、これらの実験で「短鎖 PFCs」(PFCs から段階的に炭素鎖を切り離して短くなったもの)の残留は僅少であった。このことから、GAC 再生賦活処理の際に、短鎖 PFCs 以外の何らかの有機 F が生成・散逸している可能性が疑われた。本年は、揮発性有機フッ素(Volatile Organic Fluorine, VOF)を定量し、再生賦活処理の条件との関連を調べた。

2 実験

2.1 熱化学処理および試料採取

3 種類の PFCs : PFOA, PFHxA および PFOS を対象物質として、GAC に予め別々に吸着させた状態のもの(10 mgPFCs g⁻¹)を試料とした。実験装置および方法を図 1 に示す。ボートに乗せた試料を水平に設置した石英管(内径 20 mm、長さ 1200 mm)に挿入し、N₂ガス雰囲気中で電気炉で加熱した(700, 800, 900 および 1000 °C)。オフガスは洗浄管(50 mL 精製水)、氷冷した 2 連の蛇管凝縮トラップ(ガラス製)を経て、2 本の直列捕集管: Tenax TA(おおよそ沸点 100 °C 以上の物質を捕集する)および Carboxen 569(同 70 ~ 100 °C)で VOF を捕集した。それぞれを、VOF(TA)および VOF(569)と呼ぶ。捕集管出口から、バッファータンクを経て、吸引ポンプに接続し、流量計が 1.5 L min⁻¹(管内線速度 26 ~ 34 cm s⁻¹)となるように石英管入口の吸引速度を調整した。

アルカリを添加する実験では、8M NaOH で 50 μ L(F との当量比は 20 ~ 30 倍)を GAC 上に滴下した。

GAC をボートに乗せ、石英管に挿入し、N₂ガスで 2 min 置換した後に、加熱域に移動し、10 min 保持した。回収された試料は、オフガス洗浄水、石英管内壁とボートの洗浄水、熱処理後の GAC、VOF(TA)および VOF(569)である。

2.2 無機 F および PFCs の分析

無機 F は、イオンクロマトグラフに注入して定量した。水試料中の短鎖 PFCs は、メタノールで希釈して LC/MS で定量した。GAC 試料は高速溶媒抽出の後、LC/MS に注入した。

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

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

キーワード: 有機フッ素化合物、活性炭、分解、賦活

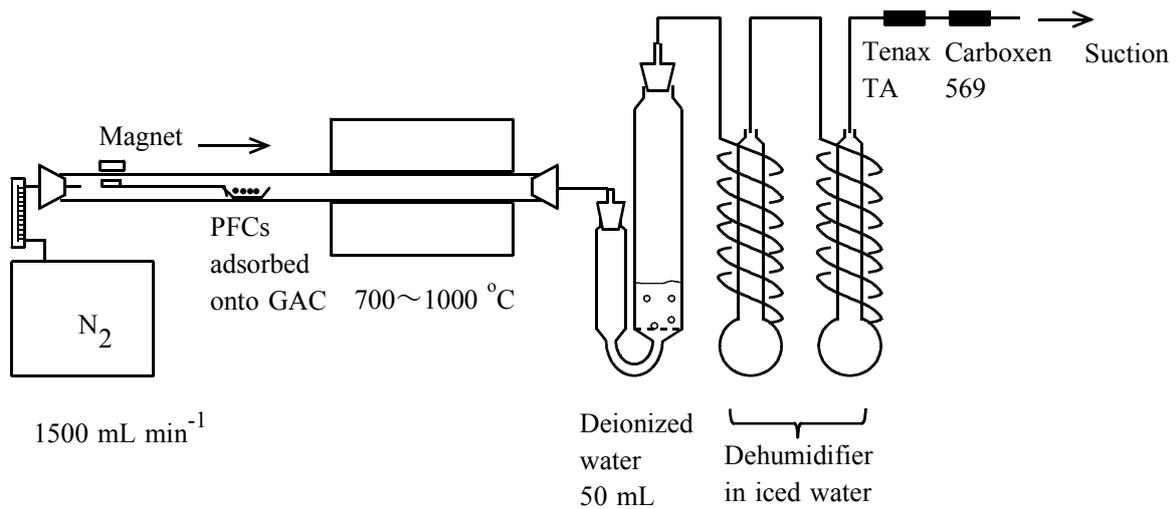


図1 PFCs を吸着させた GAC を N₂ 気流中で加熱し、オフガスを洗浄・除湿後に VOF (TA) と VOF (569) を捕集する

表 1 得られる試料と分析対象

	フッ化物イオン	フルオロカルボン酸 ・アルキルスルホン酸塩	VOF (TA)	VOF (569)
オフガス捕集管	X	X		
石英管及び GAC 洗液	X	X		
GAC	X			
オフガス捕集			X	X

2.3 VOF の定量

VOF の定量は、自作装置による大気圧 He ラジオ波バリヤー放電原子発光分析 (Atmospheric Pressure Helium Radiofrequency Barrier Discharge Atomic Emission Spectroscopy: He-rfBD-AES 図 2) を適用した。この方法は、He プラズマに気相試料を導入し、F の原子発光輝線 (739.9 nm) をモニタリングするものである。検出限界は 6.9 ngF である。

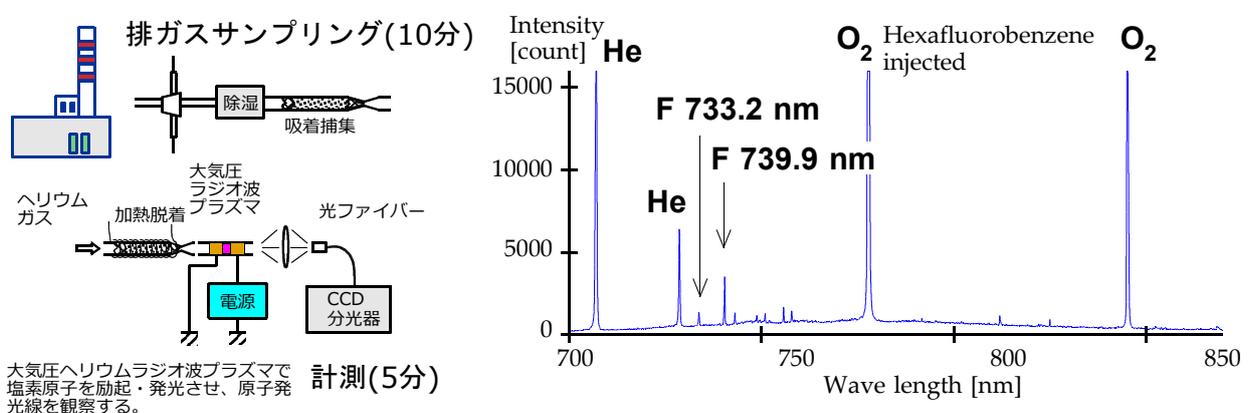


図 2 He-rfBD-AES の概略の説明 (左図) および得られる発光スペクトル (右図)

F の定量のための最適化として、1) 石英よりも誘電率が高いアルミナ管の使用(電流密度の向上)、2) 放電管の空冷(バックグラウンドを低下させる)、3) 細径管(id 2 mm)を使用して管内での滞留時間を短くする(放電管内壁との反応の抑制)、が効果的であった。

3 結果

3.1 PFOA の再生賦活

GAC に吸着された PFOA を N_2 気流中で加熱し、回収された無機・有機 F を図 3 に示す。全回収率は、アルカリを添加していない系で温度とともに上昇し、46.4%(700 °C) ~ 81.4%(1000 °C) であった。一方、アルカリを添加した系では温度とともに下降し、85.4%(700 °C) から 43.9%(1000 °C) であった。アルカリを添加していない系ではほとんどの無機 F はオフガスで検出され、アルカリを添加していると無機 F は石英管と GAC の洗液で検出された。700 °C での結果だけを比較すると、アルカリを添加した系で、無機 F、全 F ともに回収率が高く、アルカリを伴う再生賦活が一定の無機化促進をしている様子がわかる。すなわち、1 年目の研究結果を再確認する結果となった。

しかし、「アルカリ添加なし、700 °C」の系で、全 F のうち 13.2% が VOF(569) として検出された。VOF は、熱化学的なプロセスの中で生じた揮発性の有機 F であり、大気へ放出されるものである。この VOF は、温度の上昇とともに低下したが、「アルカリを添加系」においては、1000 °C の条件においても 2.6% が VOF(569) として残留した。

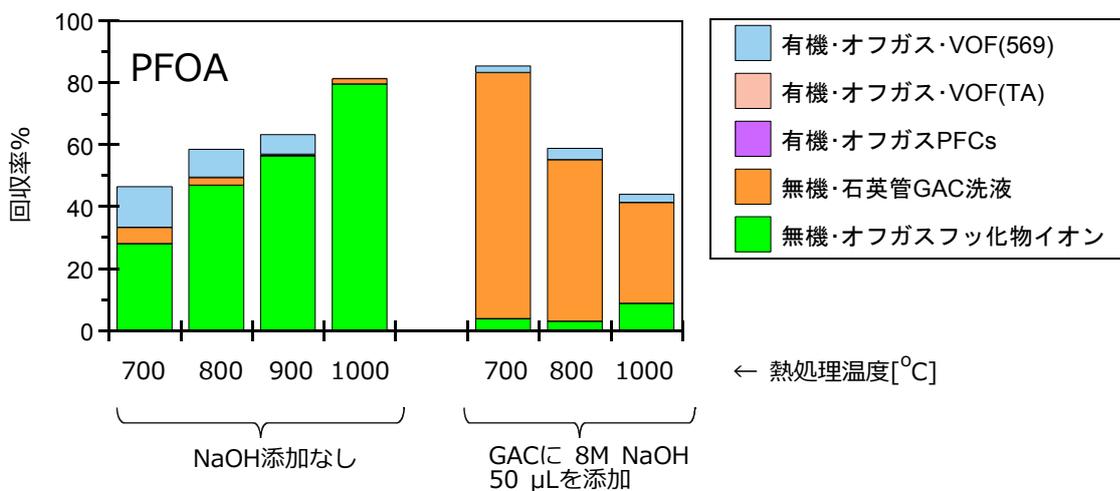


図 3 PFOA を吸着させた GAC の賦活再生における F の収支

3.2 PFHxA および PFOS の再生賦活

PFHxA および PFOS の再生賦活での回収率はそれぞれ、47.7 ~ 95.4%、62.9 ~ 128.9% と PFOA のそれより改善した。温度と回収率の傾向は PFOA のそれと同等であった。VOF の検出は、PFOA より低めであった。

3.3 VOF について

今回の実験では、VOF は沸点 100 °C 以上の VOF(TA) と、沸点 70 ~ 100 °C の VOF(569) を調べ、VOF(TA) が検出されることはなかった。すなわち、揮発性有機 F として残留するものは、かなりの低分子(沸点 100 °C 未満)域に偏在していると考えられる。そして、沸点 70 °C 未満のものは Carboxen 569 でも捕集できず、逃している可能性がある。例えば、 C_2F_6 であれば沸点

は-78℃であり、これらは、吸着捕集は不可能である。

これらの低分子 VOF は、大気中での寿命がきわめて長く、温室効果ポテンシャル(GWP)が10000 近くになることもあり、その抑制方策を講じなければならない。

4 再生賦活を実施している工場の見学

2014年9月に、フェニックス最終処分場余水処理に使用される GAC を再生賦活している工場「MC エバテック」を見学した(図4)。ロータリーキルンに投入し、低カロリーガス(コークス製造時に排出される副生ガス)と空気を吹き込み、GAC が燃えつきない程度に燃焼させ(滞留時間1～2 h、GAC 重量減は通常は20～40%、フェニックス使用 GAC の場合は10～20%)、最終的にはキルン出口付近で900～950℃になっている。

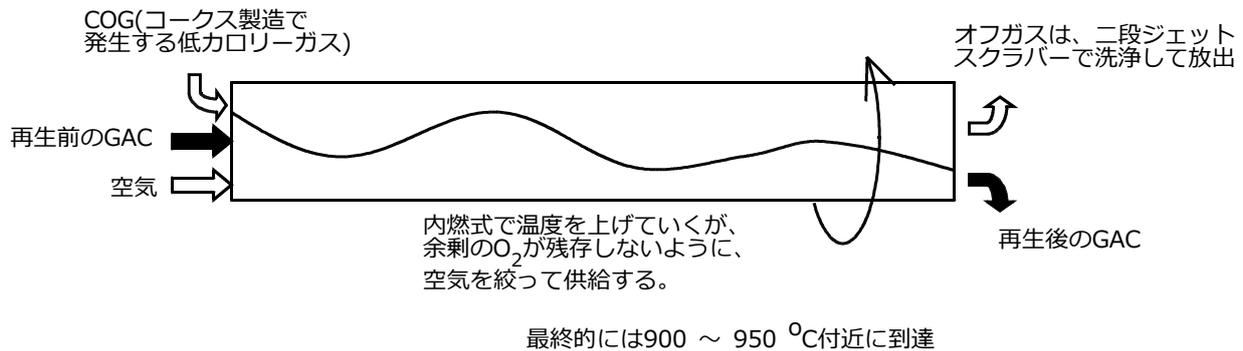


図4 実際のGACの賦活再生工程

キルンオフガスは、水洗して大気へ放出している。また、再生賦活処理後の GAC は水洗してから出荷している。

以上の工場見学から、GAC の賦活再生は、この研究で得られた最適な条件(GAC を比較的低い温度からゆっくりと昇温させ、最終的にはガスを1000℃付近で分解する)で実施されているものと考えられた。一方、キルンオフガスを水洗して大気へ放出していることから、この再生賦活は、有機物の分解と GAC の賦活を達成する大変良好な条件を達成しているものと考えられた。

5 結論

本研究の1年目で再生賦活の工程における効率的な無機化に GAC とアルカリが作用していること、2年目で室温捕集が可能な VOF が最大で初期の13.2%であったが、条件の改善によってそれを低減できること、実際の GAC の再生賦活処理での工程が良好な条件であることを突き止めた。3年目においては、温室効果ガスを含めた VOF の消長を加味した研究を行い、最終処分場の化学物質シンクとしての有効性を明らかとしたい。

1,4-ジオキサン等の有機化合物に対する遮水シートの遮蔽性能とメカニズムの解明

○石森洋行¹⁾

¹⁾ 立命館大学

1. 調査研究の目的

遮水シートはその細孔径と浸出水成分の水和径が遮蔽性能の支配因子になると考えられる。無機物質の水和径は大きく、シートの細孔径を通過できないため、焼却灰埋立主体の処分では有利とされてきた。しかし廃油の直接埋立が行われる諸外国では、ベンゼン等がシートを通過する問題があり、有機化合物の水和径が小さいためだと考えられる。管理型産廃処分場の浸出水にときに高濃度で存在する1,4-ジオキサンは、ベンゼンと同じ分子径をもち、非極性物質であるにも関わらず、水との親和性は高いといった特異な性質をもつ。既往の知見では遮水シートを通過するのかが判断できないので、1,4-ジオキサンについて遮水シートへの透過度を拡散係数として実測し、そのメカニズムが細孔径と水和径の大小関係によるものかを検証するために、水和径の異なる有機化合物に対して拡散係数を調べることで細孔径を推測し、拡散係数に及ぼす細孔径と水和径の影響を検討した。

2. 調査研究方法

2. 1 拡散透過試験

遮水シートを通過する有機化合物の透過度を拡散係数として測定する。図1と図2に示す装置に遮水シートを供し、シートにより試験機内部が2つに分割された各セルに対して、一方（リサーバ）には所定濃度の1,4-ジオキサン水溶液を、もう一方（レセプタ）には純水を満たす。試験開始後には、リサーバからレセプタに向かって、遮水シートを横切るように有機化合物が拡散浸透するので、リサーバ/レセプタ内の濃度は時間的に減少/増加する。そのプロファイルを以下の拡散方程式にフィッティングすることで、遮水シート内を流れる有機化合物の拡散係数を求めた。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{for } 0 < x < L \quad (1)$$

c : 遮水シート内を移動する有機化合物濃度 (mg/m^3)、 t : 経過時間 (s)、 x : 距離 (m)、 L : 遮水シートの厚み (m)、 D : 遮水シート内を通過する有機化合物の拡散係数 (m^2/s)を表わす。初期条件は、次式で与えられる。

$$c(x, 0) = 0 \quad (2)$$

また有機化合物水溶液が浸入する面での遮水シートの境界条件は、

$$c(0, t) = Kc_{\text{in}}(t) \quad (3)$$

$$c_{\text{in}}(t) = c_{\text{in}}(0) - \frac{1}{L_{\text{in}}} \left(\int_{x=0}^{x=L} c(x, t) dx - L_{\text{out}} c_{\text{out}}(t) \right) \quad (4)$$

石森洋行

立命館大学 理工学部 環境システム工学科

〒525-8577 滋賀県草津市野路東 1-1-1

(P) 077-599-4349, (F) 077-561-2667, (Email) ishimori@fc.ritsumei.ac.jp

キーワード：遮水シート、遮蔽性能、拡散係数、1,4-ジオキサン、ビスフェノール A

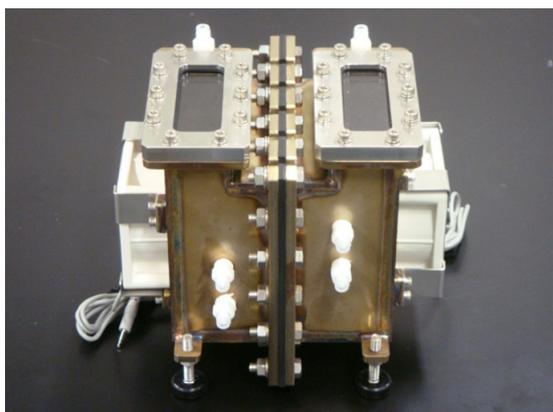


図1 遮水シート拡散透過試験装置

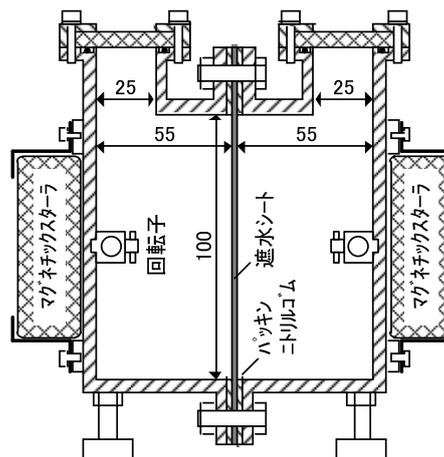


図2 試験装置内部の詳細

であり、有機化合物水溶液が浸出する面では、

$$c(L, t) = Kc_{out}(t) \quad (5)$$

$$c_{out}(t) = c_{out}(0) + \frac{1}{L_{in}} \int_{\tau=0}^{\tau=t} D \frac{dc(L, \tau)}{dx} d\tau \quad (6)$$

となる。ここで、 c_{in} ：遮水シートに対して浸入面の有機化合物濃度 (mg/m^3)、 L_{in} ：浸入面側にある溶液注入スペースの長さ ($= 55 \times 10^{-3} \text{m}$)、 c_{out} ：浸出面の有機化合物濃度 (mg/m^3)、 L_{out} ：浸出面側にある純水注入スペースの長さ ($= 55 \times 10^{-3} \text{m}$)、 K ：分配係数を表わす。式(1)-(6)からなる方程式は COMSOL MP 5.0 を用いて数値解を求め、実験から得た遮水シートから浸出する有機化合物濃度の変化にもっとも適合する分配係数と拡散係数を最小二乗法に基づき同定した。なお 1,4-ジオキサン濃度については、検水に当該物質が 1 種類しか含まれていないことから、GC-FID によって測定した。

2. 2 遮水シートの細孔径評価

基本的には上述と同じ試験を行うが、有機化合物水溶液には、水道法で規制されている VOC23 成分の混合溶液を用いて、遮水シートを通過する各成分の拡散係数を評価する。拡散透過試験によって得られる各有機化合物成分の拡散係数と水和径の関係を調べることで、遮水シートを通過する閾値となる細孔径を明らかにする。なお、この方法では試験中の VOC の揮発を抑える必要があるため、試験機内のヘッドスペースが無くなるような工夫が必要になる。VOC 濃度はページアンドトラップ-GCMS により効率よく測定した。

2. 3 メカニズム解明

シートの細孔径と有機化合物の水和径が遮蔽性能の支配因子となる場合、拡散透過試験から得られる拡散係数は、水和径に対する細孔径の比に追従して大きくなると考えられる。水和径に対する細孔径の比が 1 以下であれば物理的には遮蔽できると考えられるので、実測された拡散係数と突き合わせることで、遮水シートの遮蔽性能が細孔径と水和径によって説明できるのかを検証した。ここでは水和径の代替指標として、有機化合物の分子量を用いた。

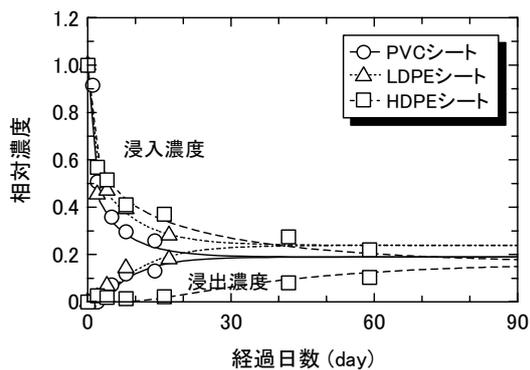


図3 遮水シートに浸入・浸出するベンゼンの濃度

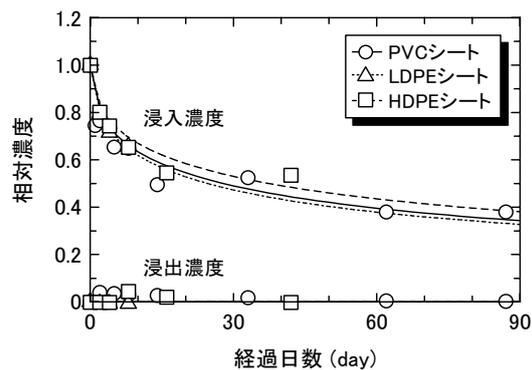


図4 遮水シートに浸入・浸出するビスフェノールAの濃度

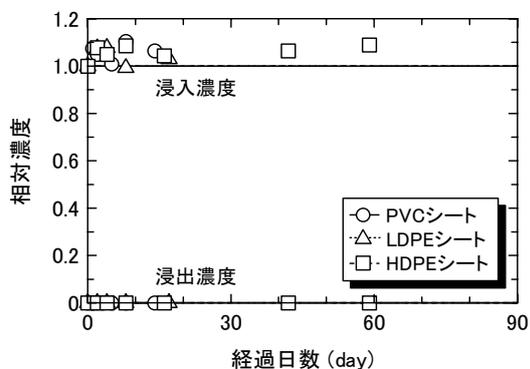


図5 遮水シートに浸入・浸出する1,4-ジオキサンの濃度

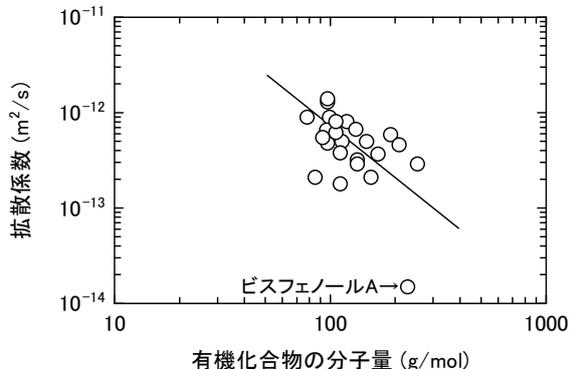


図6 遮水シートを通過するときの有機化合物の拡散係数と分子量の関係

3. 結果と考察

図3から図5にPVCシート、LDPEシート、およびHDPEシートに浸入、または浸出する有機化合物濃度の変化を示す。有機化合物の種類については、紙面の都合上、本報告ではベンゼン、ビスフェノールA、および1,4-ジオキサンの3種類を挙げる。プロットは拡散透過試験から得られた実験値を示し、実線は遮水シート内の物質挙動モデルにフィッティングした結果である。

遮水シートへの有機化合物の透過性は、遮水シートの種類および有機化合物の種類に応じて明瞭な違いが現われた。遮水シートへの有機化合物の吸着性が無い（分配係数 = 1）場合には、遮水シートに浸入または浸出する有機化合物の相対濃度は0.5に収束することから、図3のプロット（実測値）をみると、ベンゼンはすべての遮水シートに対して吸着性を有することがわかる。またシート内拡散性も、HDPEシート < LDPEシート < PVCシートの順で大きくなった。図4のプロットをみると、試験時間がまだ十分に経過していないため、現時点で確実にいえることはPVCシートにはビスフェノールAは吸着性を示した。遮水シートから浸出する有機化合物濃度をみると、ベンゼンに比べるとその値はほぼゼロを維持している。遮水シートからビスフェノールAが漏れ出していないことを意味するが、これはベンゼンよりもビスフェノールAの方が遮水シートへの吸着性が高く、拡散係数が低いことを示唆している。ビスフェノールAにはベンゼン環を2つ有するため、ベンゼンよりも疎水性が高いため遮水シートへの吸着性が高く、ベンゼンよりも分子構造が大きいためシート内の拡散透過性が低いと考えられる。

1,4-ジオキサンは、図5のように、遮水シートに浸入する有機化合物濃度は初期値から変化が認められなかったため、遮水シートへの吸着も拡散も生じなかった。遮水シートは1,4-ジオキサンに対して適正な遮蔽性を示すと結論付けられる。なお Aminabhavi と Naik (1999)では1,4-ジオキサンの原液を用いて遮水シートの浸漬試験を行い拡散係数を求めており、この既往研究の結果では1,4-ジオキサン原液には拡散透過性を有することが指摘されている。1,4-ジオキサンの拡散透過性は濃度レベルに依存すると考えられ、処分場浸出水のような水溶液中では1,4-ジオキサンは水和し分子構造が大きくなるため拡散透過性が低くなり、水分子をもたない原液を用いた既往研究では異なる知見となったと推察される。

遮水シートを通過する際の透過性を示す拡散係数は、有機化合物のどのような物性に支配されているのかは未解明であるが、本研究ではその支配因子が有機化合物の分子径であると仮説を立て、その大きさである分子量との相関を調べた。その結果を図6に示す。一意的な傾向は認められなかったものの、概略的には分子量が高くなるにつれて拡散係数は低くなることがわかった。遮水シートの遮蔽メカニズムとして有機化合物の大きさと遮水シートの孔径の関係が影響している可能性が示唆された。

4. 結論

わが国の廃棄物最終処分場の浸出水にときとして高濃度で検出されるビスフェノールAと1,4-ジオキサンに着目し、最終処分場底部遮水工に用いられる合成樹脂系の遮水シートの遮蔽性を評価し、以下の知見を得た。

- (1) 塩化ビニルシート、低密度ポリエチレンシート、高密度ポリエチレンシートの3種類を検討したところ、有機化合物のひとつであるベンゼンは、既往研究での報告通りに、約1ヶ月の短期間で遮水シートを通過した。
- (2) ビスフェノールAは、ベンゼンよりも遮水シートの親和性は高いものの、遮水シートからの浸出は本試験期間の間は認められなかった。分配係数はベンゼンよりも5倍ほど高いものの、拡散係数は1オーダー低いので、遮水シートを通過しにくい物質であることがわかった。
- (3) 1,4-ジオキサンは、いずれの遮水シートに対しても浸出することが認められなかった。分配係数、拡散係数ともに非常に低い値であり、水中に溶解した1,4-ジオキサンは遮水シートを通過しないことが明らかとなった。
- (4) 有機化合物の拡散透過性は、塩化ビニルシートと低密度ポリエチレンシートは同程度の拡散係数を持ち、高密度ポリエチレンシートはそれよりも1オーダー程低い拡散係数を示した。高密度ポリエチレンシートは有機化合物を透過しにくい遮水シートであった。
- (5) 遮水シートを通過するか否かは、各有機化合物の分配係数が支配要因となり、その値が大きいほど遮水シートを短時間で通過する。一方で拡散係数は、各有機化合物間で 1.0×10^{-13} ~ $1.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ でありいずれにおいてもほぼ同じ値を示した。

本研究では有機化合物の大きさを、分子量を指標として整理したが、今後この関係を精査するために、有機化合物の水和半径等を指標として関係解析を行うことで、遮水シートの遮蔽性の支配因子を特定する必要がある。

長期調査データ解析による最終処分場の早期安定化のための水分制御方法に関する研究（その2）

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

1. 調査研究目的

最終処分場の合理的な水分制御方法を確立するために、昨年度同様に、同じ中間処理施設から同一性状の廃棄物を受けいれているが管理方法は異なる最終処分場（クローズドシステム処分場及びオープン型最終処分場）を対象とし、①受入廃棄物及び既に埋め立てられた廃棄物からの汚濁物質（COD成分と塩素イオンを対象）の溶出ポテンシャル量を繰り返し溶出試験により推定し、最終処分場へのインプット量及び残存溶出ポテンシャル量を評価する。また、過去の浸出水量及び浸出水原水濃度データより、最終処分場より浸出水により系外へ出たアウトプット量を推定する。②以上より、最終処分場の汚濁物質の物質収支を表現するボックスモデルを構築することを、本研究の目的とする。

2. 調査研究方法及び結果・考察

(1) 対象最終処分場の概要

表1に示す本研究で対象とする3つ最終処分場は、広域処理を行っている3つの自治体の最終処分場である。本地域は豪雪地帯の一つであり、年間降雪量は10m程度である。広域処理では、同一の焼却炉、同一の破碎施設を共有しており、処理量に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。

C処分場は、最終処分場内の廃棄物に大きな移動があったことから、これまでのデータとの比較が困難になったため、今年度は、DとE処分場で調査を行うこととした。

(2) 汚濁物質収支ボックスモデルの構築

本研究で構築するモデルでの考慮事項は以下の通りである。

①最終処分された廃棄物層内で生じる、洗い出し、微生物分解反応、物理・化学反応などの複雑な挙動をミクロな視点からモデル化するのではなく、最終処分場を一つのボックスと捉えた上で、1年毎の水分及び汚濁物質の物質収支をマクロな視点から捉える。

表1 本研究で対象とする最終処分場の概要

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

代表者連絡氏名：石井一英

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

循環計画システム研究室

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

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

- ②焼却残渣や不燃物の無機物主体の廃棄物が埋め立てられることを想定し、汚濁物質として、廃止基準にある COD_{Mn} (以下、単に COD とする) と塩素イオンを対象としてモデル化を行う。
- ③主たる安定化プロセスとしては、上記汚濁物質の洗い出しを想定する。従って、対象とする汚濁物質は、最終処分場から浸出水を経由して、系外へ出る可能性のある汚濁物質が対象となる。
- ④サンプリングの空間分布や方法によって生じる現地調査データの誤差とモデルの推定誤差を加味してもなお、洗い出しのみでは、現地のデータが表現できない場合が想定される。その誤差の説明の要因を試みるとともに、微生物分解や他の物理化学的機構を考慮した、減衰メカニズムも考慮することにする。

⑤従って、モデルの主たる入力条件としては、

- インプット
 - ・埋立物毎の埋立量
 - ・埋立物毎の溶出ポテンシャル量
- アウトプット
 - ・浸出水量と浸出水濃度 (COD 及び塩素イオン) となる。また、モデルの出力は、
- 残存ポテンシャル量の推測値
- 浸出水濃度の推測値 (COD 及び塩素イオン) となる。

図1に、汚濁物質収支ボックスモデルのイメージを、 COD を例に示す。例えば、埋立1年目に埋め立てられた廃棄物から溶出しうる COD 量を

COD_{in}^1 とすると、一部は洗い出しにより浸出水を経由して洗い出される。その量を COD_{out}^1 とする。一方、上記で説明したように、洗い出しだけでは説明できない現象による損失も考慮する。溶出しうる COD の一部分は、微生物や化学的作用による分解による損失、あるいは、廃棄物粒子への再吸着等により捕捉による損失により損失するものと考えられ、現時点では全ての現象は解明されている訳ではない。本研究では、こうした現象等による損失を、ひとまとめにして、「減衰」として捉える。よって、溶出しうる COD 量の一部は、減衰により損失すると考えることにする。この量を、 COD_{bio}^1 とする。以上、洗い出しと減衰による量を差し引いたものが、残存溶出ポテンシャル量 COD_{res}^1 となる。

2年目は、まず1年目の残存ポテンシャル量から、洗い出しと減衰により減った量である $COD_{out}^{1,2}$ と $COD_{bio}^{1,2}$ を考慮する。次に、2年目に埋め立てられた廃棄物は、1年目と同様に、溶出しうる COD 量 $COD_{in}^{2,1}$ から、洗い出し量 $COD_{out}^{2,1}$ と減衰量 $COD_{bio}^{2,1}$ を差し引く。すなわち、2年目の洗い出しによる損失量 $COD_{out}^{2,1}$ は、 $COD_{out}^{1,2}$ と $COD_{out}^{2,1}$ の和で表現され、同様に減衰による損失量 $COD_{bio}^{2,1}$ は、 $COD_{bio}^{1,2}$ と $COD_{bio}^{2,1}$ の和となる。よって、2年目の残存ポテンシャル量 $COD_{res}^{2,1}$ を求めることが可能となる。

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

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

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

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

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

本モデルの現地データを用いて決定すべきパラメータは、溶出率と減衰係数となる。図2にこれらのパラメータ決定の考え方を示す。

①インプット量の推定：実際に最終処分場に搬入さ

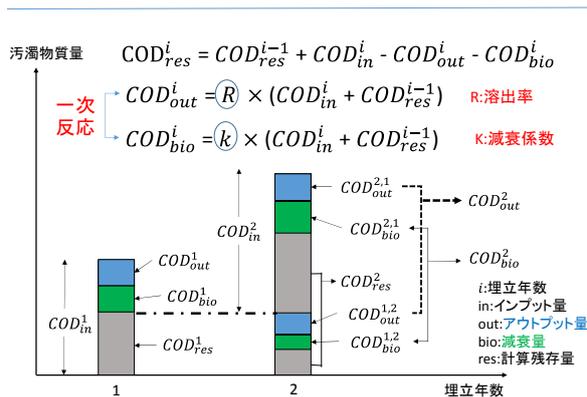


図1 汚濁物質収支ボックスモデルのイメージ

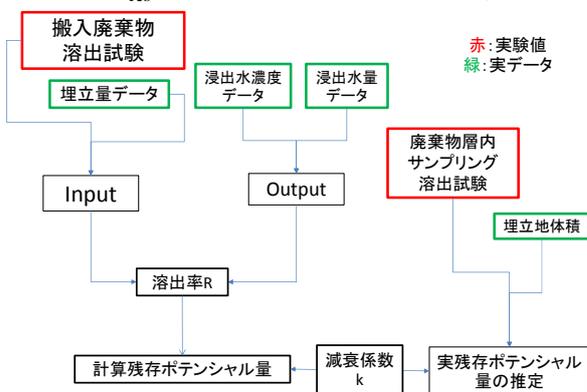


図2 溶出率と減衰係数の決定の考え方

れる廃棄物の繰り返し溶出試験により、最大溶出ポテンシャル量を推定する。本研究では過去のデータが無いので、今年度に採取したサンプルにより推定された最大溶出ポテンシャル量を、過去に埋め立てられたものと同程度と仮定して評価する。毎年のインプット量は、この廃棄物種類毎の最大溶出ポテンシャル量と各廃棄物の埋立量で推定される。

- ②アウトプット量の推定：本研究でのアウトプットは、浸出水を経由して系外へ出る汚濁物質であると定義しているため、浸出水量と浸出水原水の濃度を乗じたもので決定できる。ただし、オープン型最終処分場の場合は、浸出水量や濃度に季節変動があることから、これらを考慮するために、毎月のデータを用いる。
- ③溶出率 R の決定：以上より、埋立開始からの現時点までの①インプット量を推定し、これらの値を用いて計算される毎年のアウトプット量が、②の実測を踏まえたアウトプット量とマッチするように、溶出率 R を決定することができる。その際には、最小二乗誤差を最小にする手法を用いた。
- ④計算残存ポテンシャル量の推定：③より、現時点における計算残存ポテンシャル量を求めることができる。
- ⑤実残存ポテンシャル量の推定：次に、実際に埋め立てられている廃棄物サンプルを採取し、繰り返し溶出試験により、残存ポテンシャル量を推定する。廃棄物層全体の値を推測する必要があることから、できる限り、廃棄物層から多くのサンプルがあった方が良い。また、埋立時期を考慮して鉛直および水平などの空間分布を考慮する必要がある。
- ⑥減衰係数 k の推定：サンプリング誤差や分析誤差等を考慮してもなお、計算残存ポテンシャルよりも、実残存ポテンシャルが低い場合は、洗い出し以外の現象により、対象成分が減衰していると考え、両者がマッチするように減衰係数 k を推定する。

(3) インプット量及びアウトプット量の推定

インプット量は、実際に搬入されている焼却残渣及び不燃破砕物を採取し、繰り返し溶出試験（公定法 13 号試験）を 5 回行った。浸出水原水は、8 月～12 月の定期的な分析を行った。廃棄物の埋立量及び浸出水発生量は、自治体の協力を得てデータを入手した。一例として、表 2 に D 処分場のインプットとアウトプット量の推定値を示す。

表 2 D 処分場のインプットとアウトプット量の推定値

		H14	H15	H16	H17	H18	H19	H20	H21	H22	H23	H24
	埋立年数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	埋立年度	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
埋立量 (t)	焼却残渣	15.2	20.5	45.6	52.9	58.6	63.3	54.4	64.1	47	50	51.4
	不燃破砕物	14.6	45.7	79.2	80.8	142.9	77.7	74.4	66.4	58.1	61.5	59.1
散水量(m3)		10	150	187	468	589	573	469	480	454	628	452
浸出水量(m3)		6.1	91.4	114.0	206.6	379.5	362.6	253.7	307.8	314.7	407.2	349.6
COD(kg)	input	28.6	72.2	131.6	138.5	222.3	141.2	131.2	127.1	105.4	111.8	109.5
	output	0.2	3.5	4.4	11.6	8.3	12.3	8.1	11.8	12.1	15.6	11.9
Cl(kg)	input	1247.9	2252.1	4516.3	5018.3	6712.8	5597.3	4972.8	5396.9	4166.7	4436.1	4458.2
	output	25.5	383.2	477.7	179.7	1783.7	1522.9	1141.7	1290.2	1319.1	1706.8	1573.2

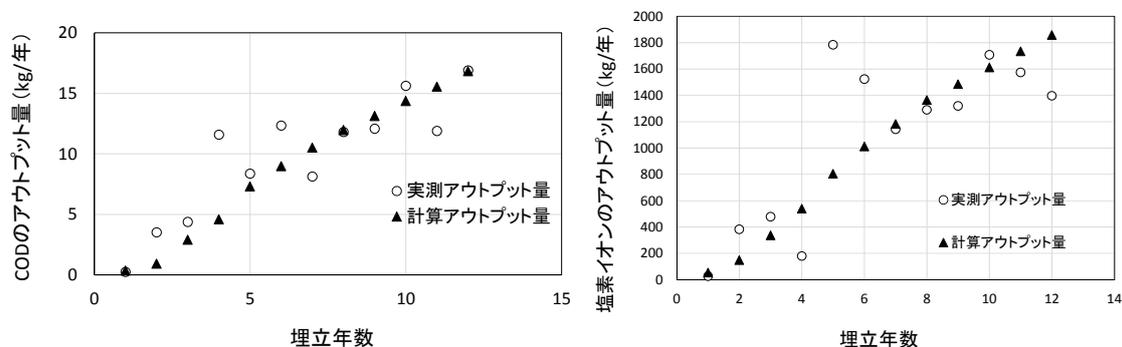


図 3 D 処分場の COD 及び塩素イオン濃度のアウトプット量の実測値と計算値の比較

(4) 溶出率及び減衰係数の推定

アウトプット量について、実測値と計算値の差の二乗和が最小になるように、COD 及び塩素イオンの溶出率を推定した。各処分場、各汚濁物質についての計算値と実測値の比較を図 3 に示す。

溶出率 R の推定結果は、D 処分場の COD については 0.010 (1/年)、塩素イオンについては 0.043 (1/年)、E 処分場の COD については 0.678 (1/年)、塩素イオンについては 0.114 となった。

(5) 残存ポテンシャル量の計算値と実測値との比較

図 4 に、残存ポテンシャル量の計算値と実測値との比較を示す。まず、塩素イオンは分解等による損失はほとんどなく、ほとんどが水溶性であると考えてもよいことから、(B)の塩素イオンの比較は、物質収支がどの程度とれているのかの一つの目安となる。D 処分場は、平均値で 64%、E 処分場は、平均値で 76%となり、現場スケールの実測値であることと、一次近似的なボックスモデルという精度を考慮すると、比較的良好な結果であると言える。

これを踏まえると D 処分場の COD については、計算残存ポテンシャル量よりも有意に実残存ポテンシャル量が小さいことが分かる。D 処分場の実残存ポテンシャル量と実残存ポテンシャル量が等しくなるように、減衰定数 k の推定を試みた。その結果、 $k=0.109$ (1/年) となった。

一方、オープン型処分場である E 処分場については、実残存ポテンシャル量の方が大きい結果となった。これは、アウトプットの実測値が過大に評価されたため、計算残存ポテンシャル量が小さくなったことが要因であると考えられる。上述したように、雪解け時の浸出水濃度はかなり希釈されていると考えられることから、アウトプット量の再推定をする必要があると考えられる。

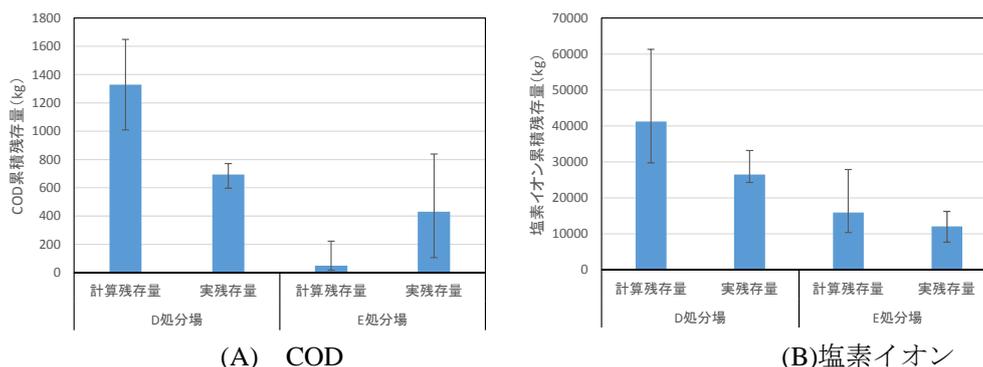


図 4 残存ポテンシャル量の計算値と実測値の比較

3. 結論

①焼却残渣と不燃破砕物を埋め立てしているクローズドシステム処分場及びオープン型処分場の実測データを用いて、浸出水の廃止基準項目である COD と塩素イオン濃度を予測可能な汚濁物質収支ボックスモデルを構築することができた。

②特に、定期的な散水により、浸出水質が安定しているクローズドシステム処分場において、モデルの適合度が高いことが明らかになった。オープン型処分場の場合は、通年の浸出水質の変動を考慮したモデルへの改良が必要である。

③クローズドシステム処分場においては、過去の調査結果より、廃棄物層内温度も 40~50 度になっていることから、比較的好気的条件が保たれていると予想された。その結果、洗い出しのみならず、例えば微生物分解による減衰も考慮しないと、モデルでの説明ができないことが明らかとなった。

今後は、オープン型処分場でのモデル精度の向上及び、減衰項の具体的な物理・化学・微生物学的な意味について考察を深めていく必要がある。

海面処分場内水位以深に存在する焼却残渣埋立物におけるマンガンの動態解明

○東條安匡・田村和樹（北海道大学大学院工学研究院）

1. はじめに

大阪湾広域臨海環境整備センターの神戸沖処分場では、平成 10 年頃から内水ポンドの Mn 濃度が上昇し、排水基準である 10mg/L に近い値も観測されるようになっていた。同センターはこれまで、原因究明のための多様な調査を実施し、Mn 濃度が高い原因として、1)Mn 含有量、溶出量がともに高い製鉄所鉱さいからの寄与が疑われること、2)内水ポンド内に温度躍層が形成され、比較的水深の深い場所で嫌気的な雰囲気が発達し、そこで溶出した Mn がポンド内に広がり高濃度化した可能性があること等が明らかにされてきた。同センターは、温度躍層の発達や嫌気性雰囲気の形成を回避するために、内水ポンドの深い領域を埋め立て、水深を浅くする対策工事を実施した。以降、Mn 濃度が数 10mg/L といった高濃度になることは回避される傾向にある。しかしながら、依然として 2mg/L 前後の Mn 濃度は内水ポンド全域で確認され、神戸市の指導要綱に定められた放流水の基準を満足することが困難なことから、更なる濃度低減が求められていた。

一般に、Mn は還元雰囲気下で溶出が促進され、酸化雰囲気になると酸化物を形成し、再度固体として沈殿することが広く知られている。神戸沖処分場の内水ポンドの表層付近は大気に接触しており、比較的好気的な環境が形成される条件は揃っている。しかしながら、本処分場の Mn 濃度は表層であっても低下していない。一方で、同様の海面埋立地である尼崎、泉大津では、神戸沖処分場の 1 桁程度低い濃度が確認されている。本研究では、何故、こうした差異が生じているのか、どうしたら内水の Mn 濃度をより低減できるのか、さらに Mn 濃度を支配している現象は何かを明らかにすることを目的に実験および数値計算から検討を行った。

2. 調査研究方法

平成 26 年 11 月 28 日に大阪湾広域臨海環境整備センター神戸沖処分場において内水を採取した。試料は、水処理施設の第一汚水計量槽から、直接、柄杓によって 4L のポリタンク（6 個）へ採水した。固体試料も同日に神戸沖処分場に搬入される製鉄所鉱さいと焼却灰をそれぞれ約 20kg 採取した。採取した内水については、実験室に持ち帰った後、初めに pH、ORP をそれぞれ各対応電極で、Mn 濃度を原子吸光光度計にて分析した。次に、マイクロウェーブにより酸分解した試料について ICP で無機成分を分析したほか、塩素、硫酸イオンをイオンクロマトグラフィー、無機炭酸を TOC 計で測定した。固体試料については含水率を測定した後、乾燥してジョークラッシャーで粉碎して、金属含有量を蛍光 X 線分析により、また鉱物組成を粉末 X 線回折により分析した。

次に、内水のみを対象に、次の 4 種の検討を実施した。1)高 pH 化による Mn 沈殿の可能性の検討、2)内水の pH と ORP の関係の把握、3)内水単独の pH 依存試験、4)還元剤を添加した内水の pH 依存試験。1)は内水に NaOH を添加して pH を 13 付近にまで上昇させ、Mn 濃度の変化と沈殿の生成に

代表連絡者：東條安匡（北海道大学大学院工学研究院）

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

キーワード：海面処分場、溶解性マンガン、pH、酸化還元電位

ついて確認した。2)は内水の pH と ORP の関係を、自動滴定装置により測定した。pH 調整には酸側 HNO₃、アルカリ側 NaOH を用い、ORP と pH を連続的に追跡した。4)は、初期添加型の並行型バッチ試験として pH 依存試験を行った。ポリ瓶に 100mL の試料水を入れ (10 検体)、酸側の 4 検体には設定した最終平衡 pH となるよう HNO₃ を添加し、アルカリ側は 5 検体に NaOH を同様に設定 pH となるよう添加して密閉した。1 検体は pH 調整剤を添加せず、試料水のみとした。本検水を恒温振盪機で 48 時間連続浸透し、浸透前後の pH、ORP、振盪後の Mn 濃度を測定した。5)は 4)と同様の初期添加型のバッチ型で pH 依存試験としたが、予め試料水に還元剤として Na₂SO₃ を 1g 添加した。測定項目は 4)と同様である

次に、内水と廃棄物が混在した場の Mn 挙動を明らかにするために、鉱さいと焼却灰それぞれに対して pH 依存試験を実施した。溶媒には現場から採取した内水を使用して L/S を 10 とした。試料自体がアルカリ性を有していたため、pH 調整は HNO₃ のみを用いて 9 段階の最終 pH となるようにし、48 時間連続浸透した。測定項目は振盪前後の pH、ORP、そして振盪後は濾過を行い、濾液について ICP 発光分析法により Al, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Pb, S, Si, Zn を対象に分析した。

最後に、上記の内水の pH 変化による Mn 挙動、沈殿生成、沈殿物の内容を USGS の地球化学モデル Phreeqc2 により再現することを試みた。また、Mn 濃度低下に pH と ORP のいずれが支配的なのかを計算によって確認した。さらに、実験で得られた Mn 濃度や現場での Mn 濃度が何に支配されているのかを検討するために、Mn 化合物をデータベースから抽出し、純水溶媒あるいは海水と接触させる計算を実施し、実測値と近い溶出濃度となる Mn 化合物を探索した。

3. 結果と考察

表 1 (a) 内水の成分濃度 (pH, ORP, 陰イオン類)

指標	pH	ORP(mV)	Cl (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg-SO ₄ ²⁻ /L)	IC (mg-C/L)
値	6.5-7.7	45-212	18391	61.4	14.8

表 1 (b) 内水の成分濃度 (無機元素)

元素	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Al
濃度(mg/L)	651	0.04	678	331	1.6	5120	ND	ND

表 1 に、内水の分析結果を示す。試料水の保管状況の影響のためか、ORP は現場で観測されている値よりも高い値であった。陰イオンについては Cl と IC はほぼ海水と同程度の濃度であったが、SO₄²⁻ は海水に比べてやや低くなっていた。無機元素で豊富な元素は Na で、次いで、Ca、K であった。海水と比較すると、Na が約半分、Ca が 1.5 倍、K が 2 倍、Mg が 1/4 という差が生じていた。こうした海水との差異は、当初全て海水であったものが、水処理施設による排水と新たに加わる降雨、さらに廃棄物からの塩類の溶出によって引き起こされたものであると考えられる。なお Mn の濃度は、本分析では 1.6mg/L であった。後述する各種試験においても無添加系の Mn

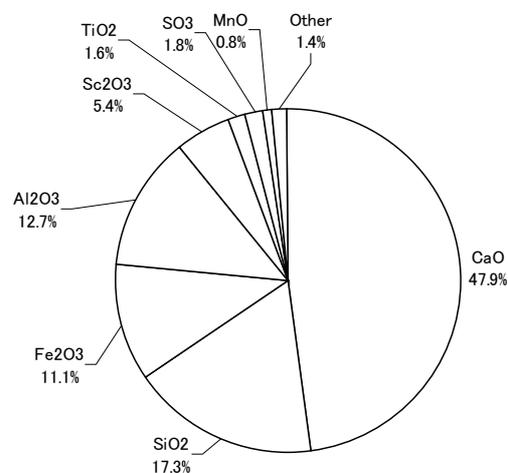


図 1 鉱さいの組成

濃度は概ね 1mg/L に近い値であった。図 1 に XRF によって分析した鉱さいの組成を示す。主要な構

成元素は、Ca, Si, Fe, Alであった。これらの4元素の酸化物態で約90%を占めた。Mnに関しては元素単独としての割合で1.2%、酸化物としてMnOを仮定した場合0.8%であった。XRDによって測定した鉱物組成の結果は示さないが、主要な鉱物は、Gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)、Melilite、Akermanite ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)であった。いずれも、高炉スラグ等でその存在が報告されている。Mn化合物については、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$, MnCO_3 , $\text{H}_{0.6}\text{Mg}_{0.144}\text{MnO}_{2.85}$, Mn_3O_4 , $\text{H}_{8.16}\text{Mg}_{0.47}\text{Mn}_6\text{O}_{16.9}$ のピーク一致度が比較的高かったが特定には至らなかった。Mnの含有量が1%以下であることに因るものと考えられた。

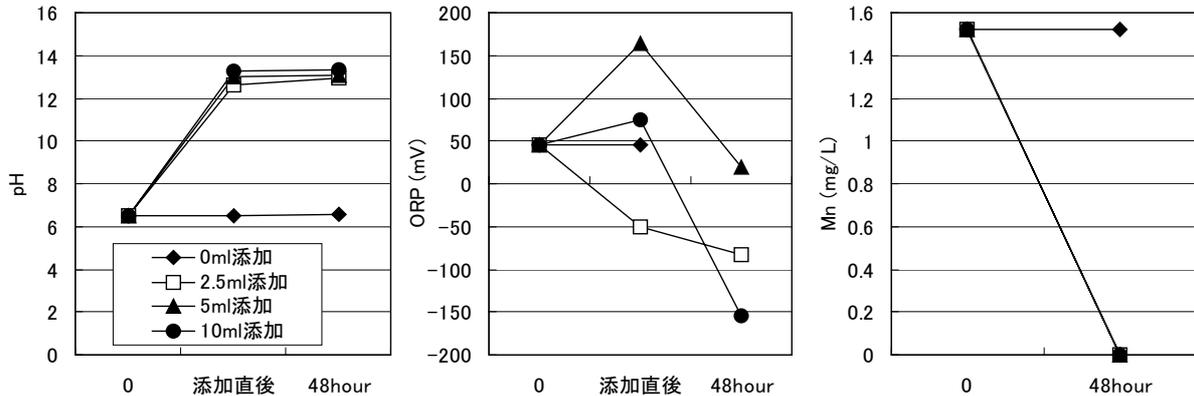


図2 内水にNaOHを添加してpHを急激に上昇させた場合の変化

図2に内水にNaOHを添加してpHを急激に上昇させた際のpH、ORP、Mn濃度の変化を示した。各線は、NaOH添加量の違いを示す。いずれもpHは添加直後に13前後にまで上昇し、最終ORPは低下した。特筆すべきは、無添加系ではMn濃度は一定であるが、添加系ではいずれも急激に濃度が低下し、不検出となったことである。振盪中には懸濁物が発生し、その組成をXRFで分析したと

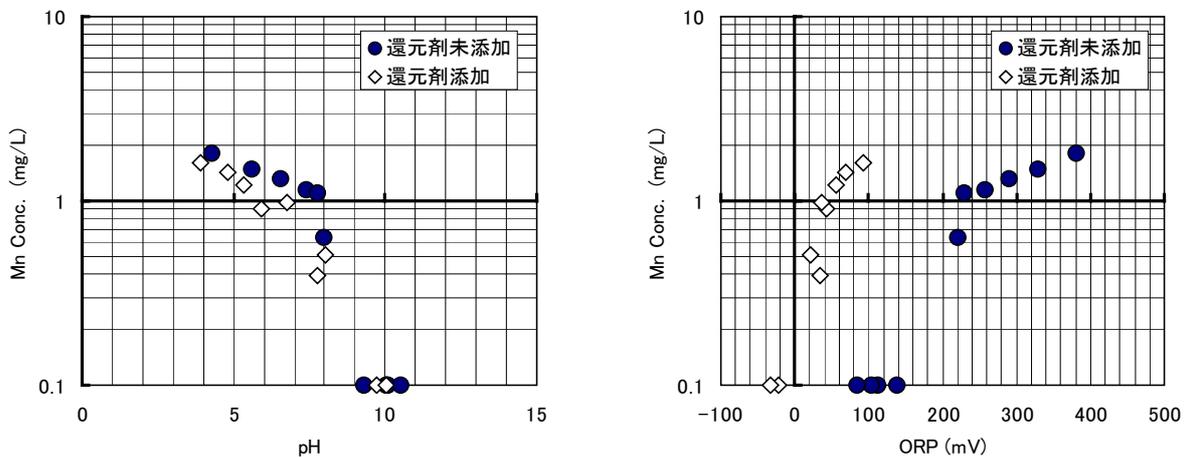


図3 内水中Mn濃度のpHおよびb ORP依存性の変化

ころ、主要成分はCaとMgであり、その存在比からDolomiteの生成が想像された。Mnは1%程度の濃度で沈殿に含まれており、pH上昇によって沈殿が生成し、液相から除去されたものと思われる。

図3は、内水に対して実施したpH依存試験の結果である(還元剤添加系の結果も合わせて示した)。左図に示す通り、Mn濃度はpHの変化に鋭敏に反応している。低pH側では、初期値(pH=7.7、ORP=約200mV)に対して濃度は上昇しており、酸化雰囲気等の影響で懸濁態となっていたMnがpHの低下で再溶解したと思われる。他方、高pH側では、pH=8を超える位置から急激にMnの濃度

が低下し、pH=9 以上では検出限界を下回った。還元剤を添加した系では ORP は明らかに下がったが、Mn 濃度の低下傾向は還元剤無添加の結果と変わらず、pH が上昇することで Mn の濃度低下は引き起こされた。ORP は両者で大きく異なっており、両者を同じ ORP で比較すると濃度は全く異なっていた (右図)。これらから、内水中の Mn は ORP よりも pH により強く支配されている事が示された。

鉱さいと焼却灰の pH 依存試験の結果を図 4 に示した。鉱さいでは、pH=6 で 127mg/L と高い濃度が検出されたが、そこから僅かにアルカリ側に pH がシフトするだけで急激に濃度は低下した。pH=7 では鉱さいからの顕著な溶出は生じておらず、pH=9 では内水中に存在していた溶存態 Mn も析出して濃度減少すること、逆に pH=6 では鉱さいからの新たな溶出が生じて急激に濃度上昇を引き起こしていたといえる。この結果からも Mn の溶出が pH に極めて鋭敏に反応していることがわかる。焼却灰は鉱さいに比較して Mn 含有量が低かったが、溶出パターンはほぼ鉱さいと同じであり (低 pH で上昇、高 pH で減少)、溶出濃度の測定値はほぼ同一の線上にあった。

これらの実験結果に対して地球科学モデルによる検討を行った。内水の組成を前提とした数値計算では (内水単独)、図 5 に示す通り Mn 濃度は明らかな pH 依存性を示した。濃度減少の開始する pH が実測値とややずれているが、実測と同様の傾向を示していることがわかる。高 pH での Mn 濃度の低下は図 6 に示す通り $MnCO_3$ と $Mn(OH)_2$ の生成によるものと推定された。すなわち、急激な pH 上昇に伴い生成した沈殿物中の Mn はこれらのいずれかであったと考えられる。一方、固相共存下で Mn 濃度を支配する Mn 化合物を探索した結果、Hausmannite (Mn_3O_4) が平衡する溶解度が、実測の Mn 濃度と近い結果であった。

4. まとめ

内水中の Mn は ORP よりも pH に鋭敏に反応し、pH=8 を超えると急激に濃度低下した。その傾向は、鉱さいや焼却灰が共存しても同様であった。焼却灰層への循環や水処理施設での pH 調整など、pH を 8 以上に上昇させることで Mn 濃度は低減できる可能性がある。

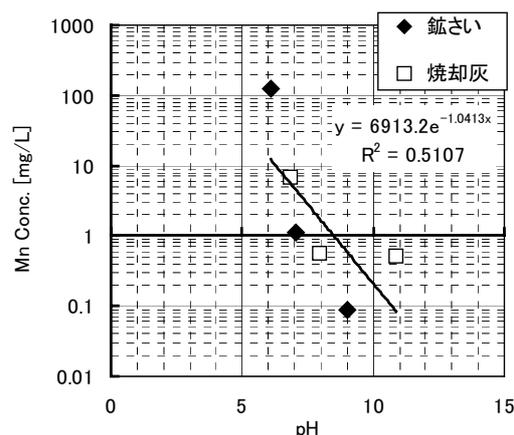


図 4 鉱さいと焼却灰の pH 依存試験結果

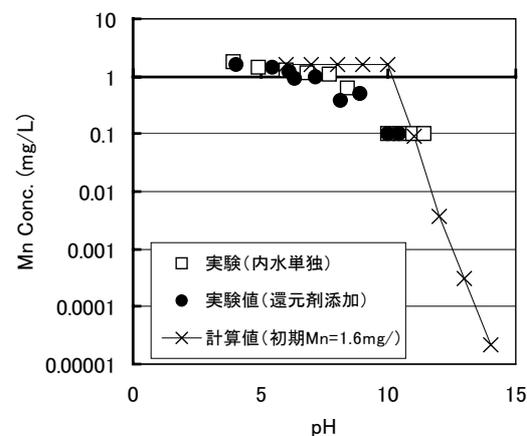


図 5 内水中 Mn の pH 依存性の比較

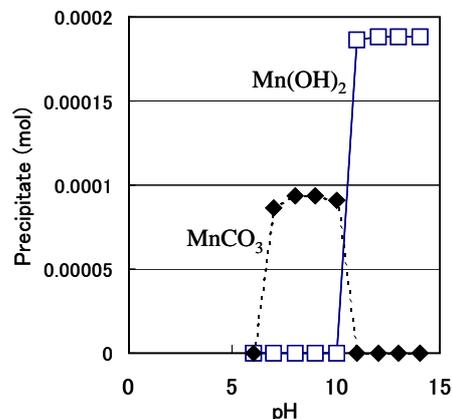


図 6 高 pH で生成する Mn 沈殿

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

○中尾賢志（大阪市立環境科学研究所）

1. はじめに

リンは世界的に偏在している資源であり、一部の国においてのみ採掘可能な状況であるので「枯渇資源」と称されている。カリウムについても同じ状況であり、カリウムも将来国家戦略的物質になる可能性が高い。リンとカリウムは下水道に流入しており、特にリンは海域や湖沼の富栄養化の原因になることから閉鎖性水域に排水する事業者への排出規制は厳しく、その除去・回収技術の更なる発展が待たれている。

本調査研究は、廃棄物である下水汚泥の処理工程から水処理へのリン負荷低減を目指し、リン単独ではなくカリウムも同時回収することにより、肥料の三大要素のうち二つをMPP（リン酸マグネシウムカリウム）として下水汚泥処理工程から回収しようとする試みである。また、鉄など、下水汚泥を処理する際に用いられる代表的な凝集剤である無機凝集剤由来金属のMPP生成阻害の程度を下水汚泥脱離液の模擬液を用いて探った。

2. 実験材料および方法

2.1 下水汚泥脱離液の水質分析

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

2.2 K/P=5の条件下におけるリン濃度変動によるMPP生成実験

リンとカリウムのモル比 K/P を 5（既往研究および筆者の研究（未発表）を参考）に固定し、リン濃度を 1, 2, 3, 4, 5 mM に変化させ（つまりカリウム濃度はそれぞれ 5, 10, 15, 20, 25 mM）、MPP 生成実験を行った。MPP 生成実験は上記のリンとカリウムの濃度にリン酸水素二カリウムと塩化カリウムを用いて調製した模擬分離液 45 mL を 1M NaOH で pH 11.5 に調製し、リンと同モルのマグネシウムを硫酸マグネシウム溶液 5 mL として 1 時間かけて 10 回添加（つまり 6 分毎に 0.5 mL 添加）した。硫酸マグネシウム溶液を添加すると pH が若干低下するので、その都度 1M NaOH を添加して pH 11.5 を維持した。そうして生成した沈殿物を上澄液と一緒にメンブレンフィルター（アドバンテック製 A045A047A：孔径 0.45 μ m）で吸引ろ過した。ろ液は吸引ろ過後に直ちに定容した。そうして得たろ液と実験に供する前の模擬分離液と硫酸マグネシウム溶液中のリンとカリウム、マグネシウムの濃度を測定し、その差の濃度と溶液量を乗じて沈殿物に移行した量とした。ろ紙および捕捉された沈殿物は 30 分間、80°C で恒温器の中で乾燥させた。

【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:下水汚泥処理, リン, カリウム, MPP(リン酸マグネシウムカリウム), 無機凝集剤

2.3 P = 3 mM の条件下におけるカリウム濃度変動による MPP 生成実験

リン濃度を 3 mM に固定し、カリウム濃度を 3, 6, 9, 12, 15 mM に変化させて MPP 生成実験を行った。MPP 生成実験は 2. 2 と同様にして行った。

2.4 P = 3 mM, K = 9 mM の条件下における鉄濃度変動による MPP 生成実験

鉄を硫酸鉄 (II) 七水和物の溶液として Fe 濃度が模擬分離液中に 0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 mM となるよう添加して MPP 生成実験を行った。MPP 生成実験は 2. 2 と同様にして行った。得られた沈殿物の SEM 観察と EDX 分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 脱水分離液の水質

脱水分離液の水質分析結果を **Table 1** に示した。リン濃度が比較的高く、カリウムも比較的高濃度であった。ただ、SS やアンモニア性窒素が高いなど、MPP 生成を阻害する物質の影響は高いと思われた。しかし、それらをうまく除去できたと仮定し、以降の実験ではリン酸とカリウム濃度が舞洲スラッジセンターの脱水分離液に近い「模擬分離液」を調製して MPP 生成実験を行うこととした。

Table 1 Experimental data for the sewage sludge effluent from MSC

							mg/L	
pH	SS	BOD	COD	T-N	NH ₄ -N	T-P	PO ₄ -P	
7.98	417.5	144.5	796.0	1044.5	880.0	50.2	45.2	
K	Mg	Na	Fe	Al	Ca			
113.3	21.3	137.2	21.1	5.3	13.9			

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

既往研究により、MPP 生成の最適条件はモル比で K/P = 5 以上であるとされる。これを詳細に検討するために、モル比 K/P = 5 は固定のまま、リン濃度を変動させて MPP 生成実験を行った結果が **Fig. 1** である。

リン濃度 2 mM 以下 (つまり P:2 mM, K:10 mM 以下) ではマグネシウムに対するリン回収率、カリウム回収率とも低かったが、リン濃度 3 mM 以上になるとリンの回収率は 90%、カリウム

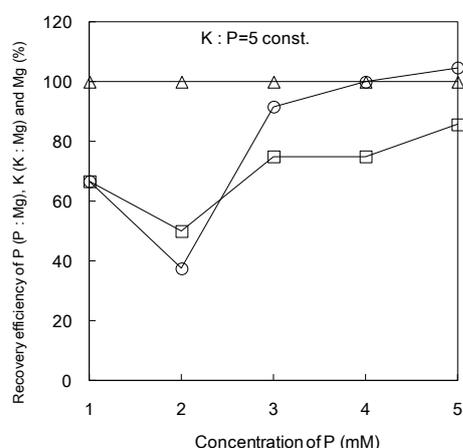


Fig. 1. Effect of the concentration of P on recovery efficiency of P (○) and K (□) against Mg (△) from synthetic effluent.

の回収率は75%以上になった。よって、MPPが生成する最低リン濃度は3 mM であるとして、次の実験ではリン濃度を3 mM で調製した模擬分離液を用いて実験を進めることとした。

3.3 P = 3 mM の条件下におけるカリウム濃度変動による MPP 生成への影響

MPP が生成する最低リン濃度は3 mM であるとし、本実験ではカリウム濃度を変化させて MPP 生成の変化をみた (Fig. 2)。K/P が高くなるほどマグネシウムに対するリンの回収率が高くなり、カリウムの回収率は K/P が3以上で75%以上であったことから、MPP 生成条件は K/P=3 以上が最適であると判断した。

3.4 MPP と MAP の条件つき溶解度積の pH 依存性(MPP と MAP の生成仕分け)

pP_{SMPP} と pP_{SMAP} の pH 依存曲線 (Fig. 3) から沈殿形成の至適 pH は、それぞれ pH 11.6 と pH 10.1 で、至適 pH における条件つき溶解度積は 9.06 および 9.42 となった。MPP の至適 pH が 11.6 であるという計算結果は既往研究と矛盾せず、また、pH 11.3 以上では MPP の条件つき溶解度積は MAP よりも小さく、MPP の方が結晶を形成し易いことを示す。

3.5 P = 3 mM , K = 9 mM の条件下における鉄濃度変動による MPP 生成への影響

Fig. 4 に鉄濃度変化による MPP 生成の変化を示す。

鉄濃度が 0 ~ 0.2 mM ではリンの回収率は安定していたが、カリウムの回収率は 20 ~ 80% 変動し不安定であった。鉄濃度 0.2 mM でカリウム回収率 80% を示した後、鉄濃度 0.5 mM 以上ではカリウムはほとんど回収

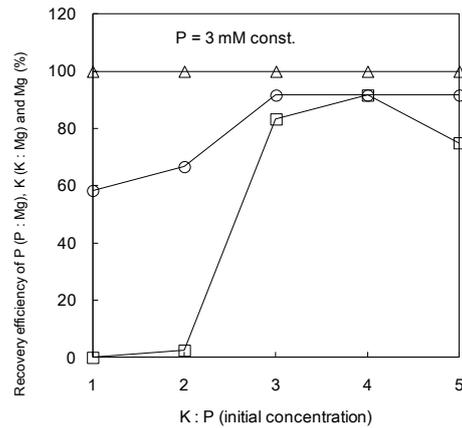


Fig. 2. Effect of the concentration of initial K:P on recovery efficiency of P (○) and K (□) against Mg (Δ) from synthetic effluent.

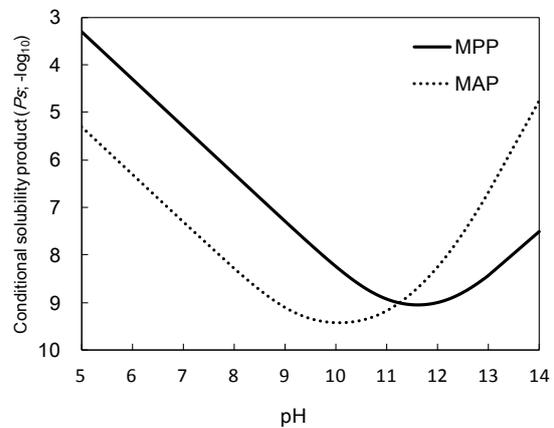


Fig. 3. Effect of pH on the conditional solubility product of MPP and MAP.

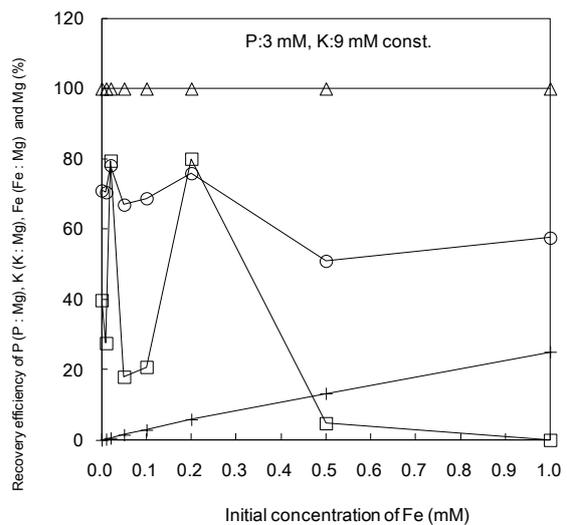


Fig. 4. Effect of Fe concentration on recovery efficiency of P (○), K (□), and Fe (+) against Mg, Mg (Δ) from synthetic effluent (P = 3 mM, K = 9 mM).

されなかった。マグネシウムは鉄の濃度に変化しても回収率は100%であった。鉄によるMPP生成の阻害を視覚的および元素構成のレベルで確認するため、本実験で得た結晶(Fe濃度0.5, 0.2mM時の)のSEM/EDX分析を行った(Fig. 5)

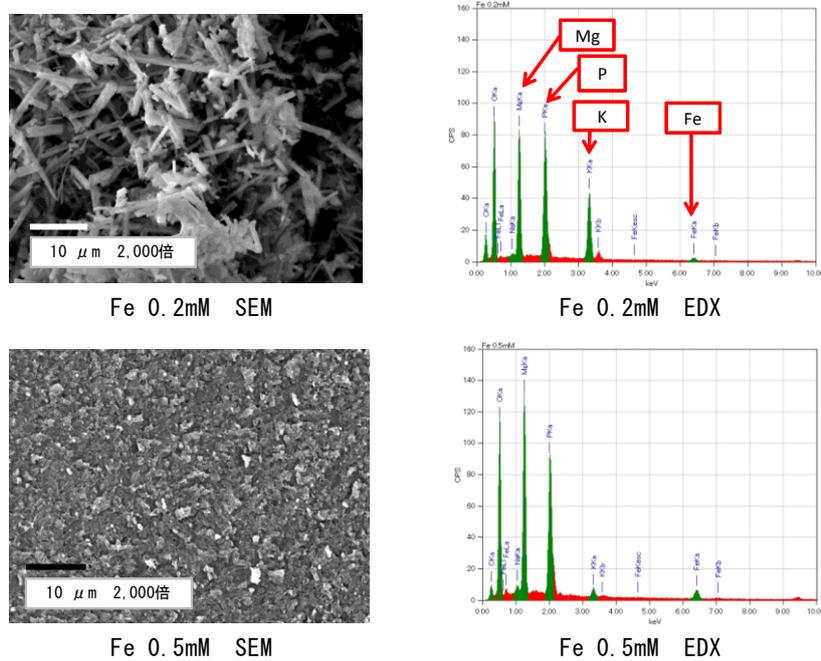


Fig. 5. SEM images and EDX analysis of the chemical composition of precipitates generated from synthetic thickener effluent (P = 3 mM, K = 9 mM, Fe = 0.2, 0.5 mM).

Fig. 5のSEM/EDXの結果によると、EDX分析において、鉄濃度が0.2 mM以下では、MPP特有の針状結晶が確認できたが、鉄が0.5 mM以上になると鉄のピークが明確に確認でき、MPP特有の針状結晶は確認できなくなった(例として0.2, 0.5mMの結果を示した)。これは鉄によってMPP生成が阻害されたことが原因であると思われる。鉄濃度が0.2~0.5 mMを境にしてMPP特有の針状結晶が確認されなくなることから、鉄濃度が0.2~0.5 mMの間が鉄のMPP生成阻害濃度と考えられる。舞洲スラッジセンター脱水分離液中の鉄濃度が0.377 mMであったことから、今回の実験条件では実分離液の鉄濃度レベルの影響でMPP生成が阻害される可能性は否定できない。

4. まとめ

1. 下水汚泥処理工程から発生する脱水分離液を模した模擬分離液のMPP生成実験により、MPPが生成可能な最低限のリン濃度は3 mM(93 mg/L)、カリウム濃度は9 mM(352 mg/L)であった。
2. pH 11.3以上ではMAPよりもMPPの方が生成しやすいと推測された。
3. 鉄によるMPP生成阻害実験により、鉄濃度0.2~0.5 mMの間が鉄のMPP生成阻害濃度と考えられ、舞洲スラッジセンター脱離液に含まれる鉄の濃度レベルでのMPP生成阻害の可能性は否定できない。

人工干潟における栄養塩類の無機化（その2）

兵庫県環境研 ○宮崎 一，梅本 諭，松林 雅之，藤森 一男

1. 研究目的

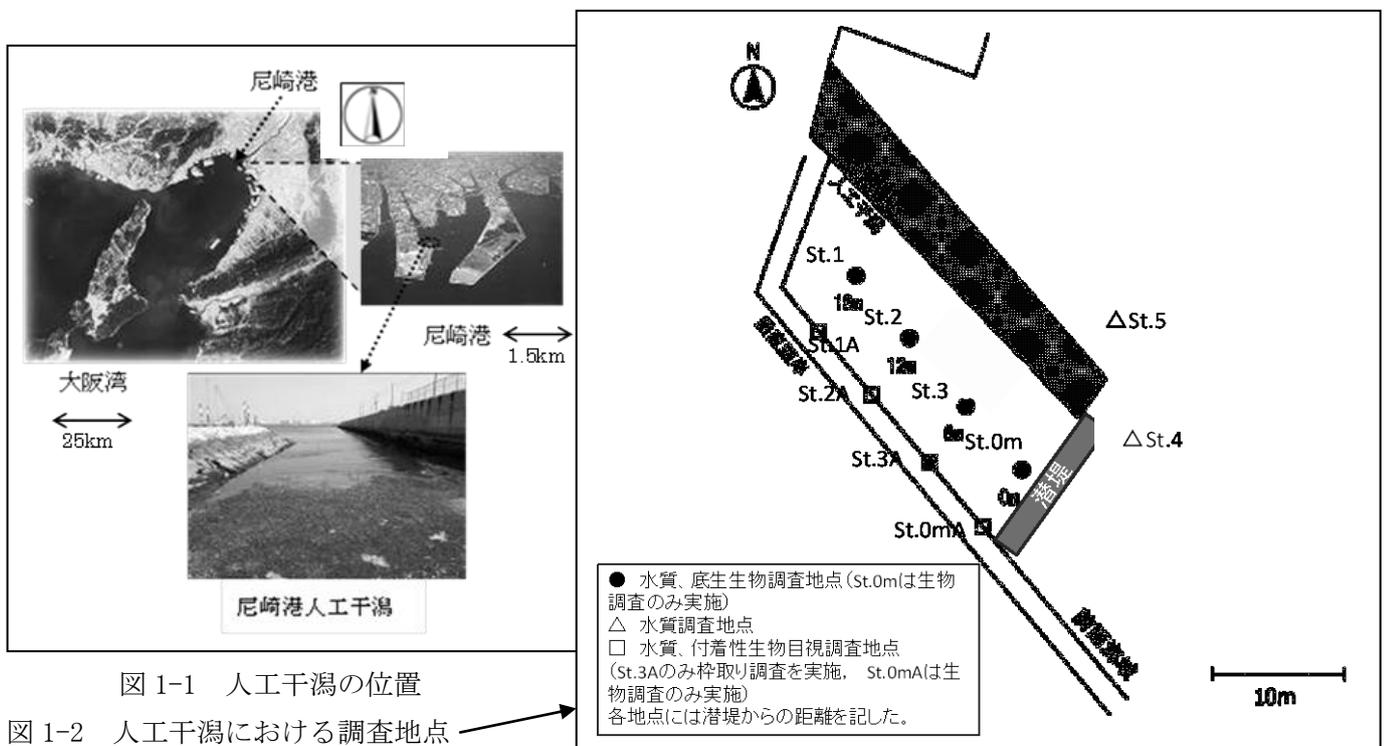
近年、沿岸域では大阪湾奥のように富栄養化による悪影響が継続する海域と、播磨灘におけるノリの色落ちのように貧栄養に悩む海域が現れる等問題が複雑化している。生物の生息に不可欠な窒素、リンの栄養塩類は良好な環境条件下においては、生態系を構成する生物により体内に取り込まれる有機化と生物が枯死した後、他の生物に再利用される形態に分解される無機化による物質循環が確立されている。

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

2. 研究方法

2-1 研究フィールドおよび水質調査地点

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



(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18号
TEL 078-735-6911, FAX 078-735-7817, E-mail:miyazaki-h@hies-hyogo.jp
キーワード：人工干潟、栄養塩類、無機化

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。

2-2 調査研究方法

平成 26 年 6 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および潮位変化による栄養塩類濃度の変動を検討した。採水は塩化ビニル製のバケツ等による直接採水を行い、分析は工場排水試験方法 JIS K0102 および気象庁の海洋観測指針等に記載された常法に従って行った。

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、垂直護岸に付着生息する付着性生物について調査を実施した。付着性生物調査方法については、3-2 付着性生物調査方法に別途記載する。

3 結果と考察

3-1 人工干潟内部における栄養塩類の濃度分布

人工干潟における栄養塩類の指標としてアンモニア性窒素 ($\text{NH}_4\text{-N}$) とりん酸性りん ($\text{PO}_4\text{-P}$) を取り上げ、図 2-1 および 2-2 に示す

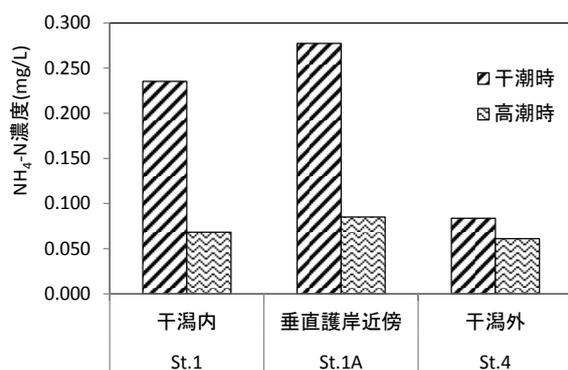


図 2-1 NH₄-N の濃度分布

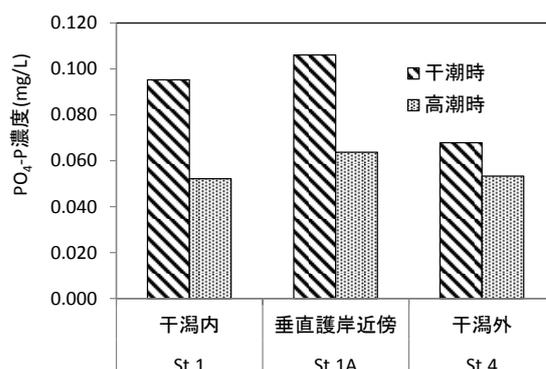


図 2-2 PO₄-P の濃度分布

対照区とした干潟外と比較して、干潟内および垂直護岸近傍では $\text{NH}_4\text{-N}$ および $\text{PO}_4\text{-P}$ ともに高濃度であった。このことは干潮時、高潮時ともに認められた。垂直護岸近傍では底生生物が生息する底面積が干潟内部と比較して少ないにも関わらず、干潟内と同等以上の栄養塩類濃度が認められた。このことから、垂直護岸に生息する付着生物が栄養塩類生成に寄与していることが考えられた。以下においては、垂直護岸に生息する付着性生物に関して実施した調査結果を記述する。

3-2 付着性生物調査方法

付着性生物については、垂直方向の生息域の違いによって干出時間が異なるため、種類数、個体数、湿重量が大きく異なる。このため、図 1-2 に示す St. 3A において図 3 に示すように本海域の平均潮位を中央にして垂直方向に 4 試験枠を設定した。それぞれの枠に方形枠 (33cm×33cm) をあて、方形枠内の付着性生物を採取し、1.0mm 目のメッシュ袋に入れて 10%の海水ホルマリンで固定した。その後、試験室に持ち帰って種の同定、種ごとの個体数および湿重量を測定した。

3-3 付着性生物調査結果

種類数の経時変化を図4-1に示す。上部および中部の枠①および枠②においてゆるやかな増加が認められた。海水の貧酸素化の発生が収まることによると考えられる節足動物の出現が寄与していた。

枠③においては軟体動物、節足動物の種類変動に伴う種類数の減少から増加、枠④においては軟体動物の種類数減少に伴う増加からの減少が認められた。

個体数の経時変化を図4-2に示す。上部および中部の枠①および枠②と比較して平均潮位以下の枠③および④にお

いて11月および12月には個体数が多かった。1月には枠②におけるフジツボ類の増加および枠③におけるイガイ類の増加があり、枠②と枠③では11月以来の増加傾向が維持された。枠④においては、増加は継続されたが、特定種の急増は認められなかったため増加傾向は枠②および③と比較して緩やかになった。

湿重量の経時変化を図4-3に示す。

11月には干出時間が短い下部の枠において湿重量が多かった。

12月には下部の枠③が枠④を上回り、1月には個体数と同様に中部の枠②が枠④を上回ることとなった。

これらの傾向は概ね個体数の増加が認められた種の湿重量増加が支持していた。また、枠③と枠④においてはマガキ

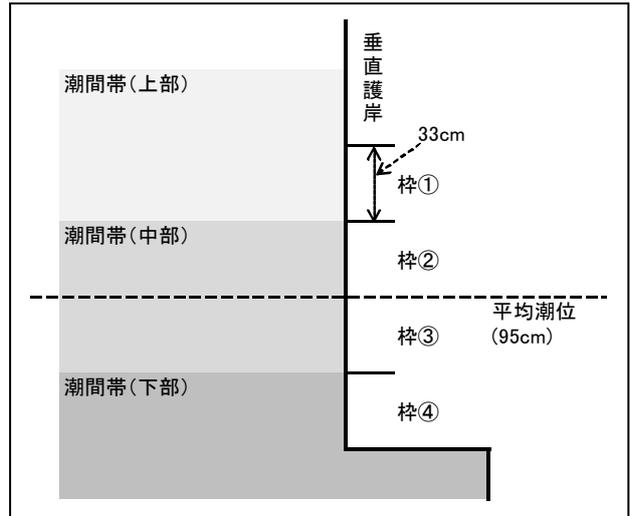


図3 付着性生物調査枠の設定図

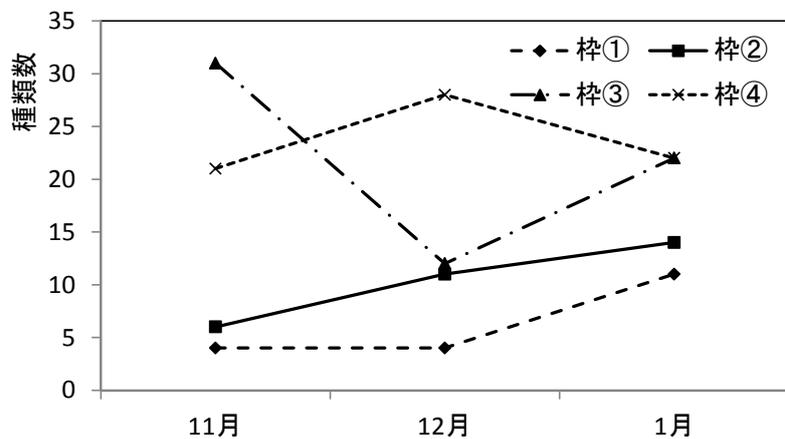


図4-1 付着性生物種類数の経時変化

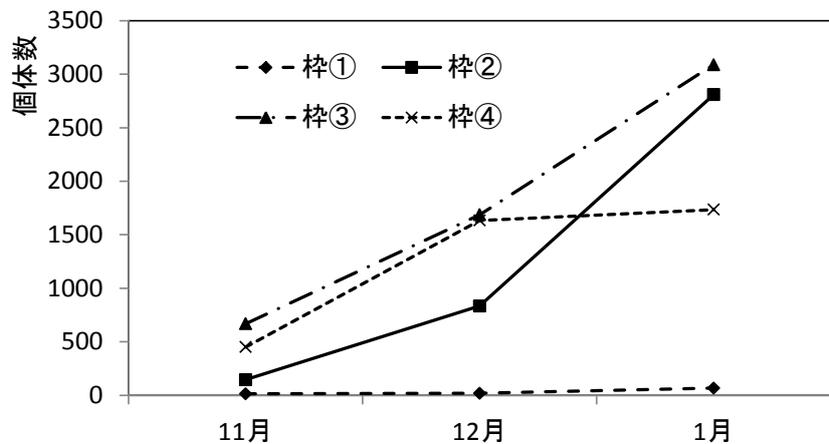


図4-2 付着性生物個体数の経時変化

の湿重量差の影響が認められた。

なお、上部である枠①は長い干出時間のため、種類数、個体数、湿重量ともに低い結果が得られた。

3-4 付着性生物多様度指数

シャノン・ウィーバー関数を用いた多様度指数(H')を用いた付着性生物多様度指数調査結果を図5に示す。

上部の枠①では、調査期間を通して多様性の低い結果となった。この結果は出現する種が特に干出に強い特徴を有する少数の種で構成されていたことが要因と考えられた。

中部から下部に位置する枠②～枠④では、11月調査にやや高く、12月調査以降ではやや低い値となった。

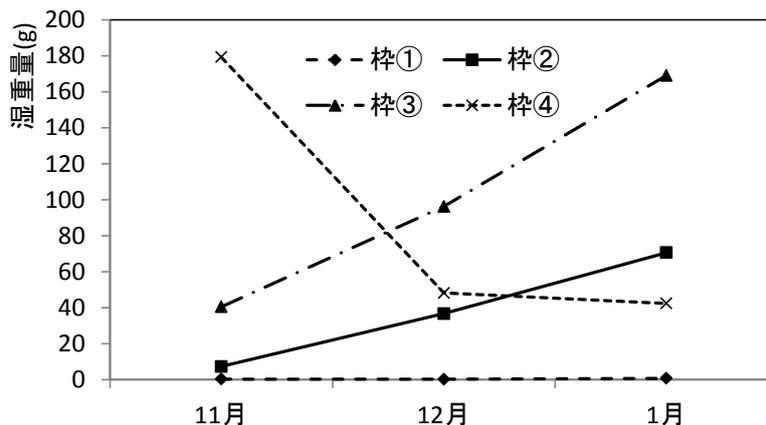


図 4-3 付着性生物湿重量の経時変化

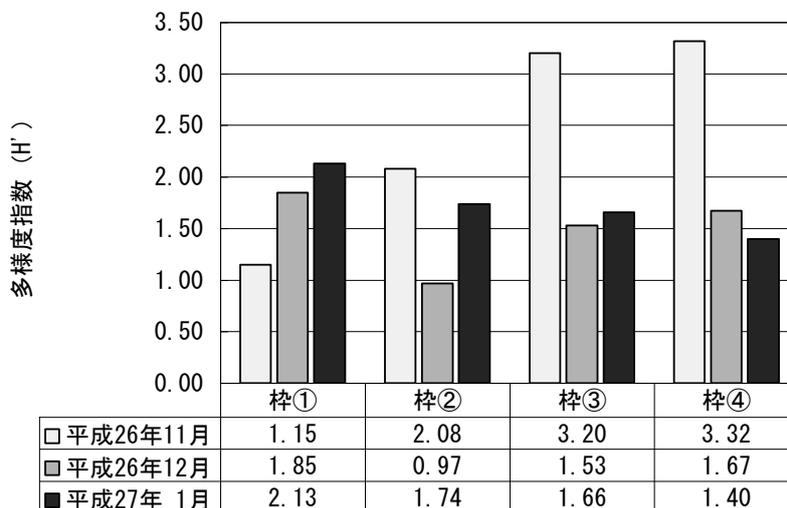


図 5 付着性生物多様度指数 (H') の調査地点別経時変化

この結果については、イガイ類やフジツボ類などの個体数が顕著に増加し、一部の種が大きく優占する状況となり、種組成が単調に変化したことが評価されたと考えられた。

4 結論

人工干潟内部の垂直護岸近傍において高濃度の栄養塩類が認められた。これは干潟内部に生息する垂直護岸に生息する付着性生物が生成を担っていると考えられた。垂直護岸に生息する付着性生物は種類数、個体数、湿重量に関して垂直方向に差が認められ、また経時的変化が認められた。

これらの知見は栄養塩類の生成を担う生物量の把握に重要であり、各海域現場の環境特性に応じた人工干潟における栄養塩類無機化の検討時に不可欠なものとなる。

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3)

○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
高部祐剛 (独)土木研究所

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立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ものもある。また、PFCs 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。一方、環境中の作用によって難分解性の PFCs が生成するケースも報告されている。竹峰(2013)は、2011年に兵庫県内の排水処理場において、生物処理槽へフッ素テロマーアルコール類 (FTOHs)が高濃度に流入し、生物処理槽後に PFCAs 濃度が急激に上昇していることを報告している。PFCs の環境中における低減のみならず、生成も含めた挙動把握が、制御や対策を行う上で第一歩となる。とりわけ、生物反応が大きく寄与していると考えられるため、生物反応が生起する環境条件の把握が、挙動解明の重要なステップとなる。ここでは、酸素の有無の影響に着目した。PFCs の変換挙動を把握することは、廃棄物最終処分場からの有機フッ素化合物の挙動を知るための必要な事項であり、それらを把握した上での適切な処理が、処理効率向上や結果としてのエネルギー削減に寄与するものと考えられる。ここでは、昨年、一昨年で開発、評価してきた PFCs の除去プロセスに関連する FTOHs の微生物作用による挙動の把握を目指し、その生物学的な変換特性に焦点を当てて、廃棄物処分場における物質挙動の動力学的な情報を得ることを目指すこととした。具体的には、PFCs を含有する産業排水を対象とした排水処理場での汚泥を、これら想定場において存在しうる微生物叢の典型例であるとして用いた。そして回分実験を中心として、好気、無酸素および嫌気条件で生物反応を生じさせ、それぞれでの FTOHs 分解特性および PFCAs 生成特性を把握することを目的とした。

2 研究方法

排水処理場汚泥を用いた回分実験により検討した。用いた汚泥は、窒素除去を目的とした間欠曝気 (10 時間曝気、2 時間曝気なし)を採用しており、排水処理フローは、原排水→スクリーン→調整槽→生物処理槽→沈殿槽→放流となっている産業廃水処理場から採取したものである。なお、竹峰 (2013)は、2011年に同排水処理場において、生物処理槽前後の PFCAs および FTOHs 濃度を測定しており、生物処理槽前では、FTOHs が 10000 ng/L 程度で含有されていた一方で、生物処理槽後は不検出であった一方で、生物処理槽前後で、PFCAs 濃度の急激な増加が見られ、PFOA が 2000 ng/L 程度で検出されたことを報告している。有機フッ素化合物が恒常的に流入している環境下で形成

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、生物反応

された微生物叢を有する汚泥であり、実際の処分場内部など、開放系で形成される微生物群の実例とみなすことができる。

本研究では、生物処理槽流入水および生物処理槽汚泥を採取した。サンプルはステンレス管、またはプラスチック製の容器を用いて回収を行った。採取時の流入水および汚泥の温度および pH は、それぞれ 27.2-30.5℃および 6.72-7.29、ならびに 24.9-25.8℃および 6.70-7.09 であった。

回分実験には、図-1 に示すポリプロピレン製のリアクターを用いた。ガラス製の攪拌子を用いて、汚泥を攪拌した。側面に設置したサンプリング口よりポリプロピレン製のシリンジによりサンプルを回収した。また、後述するように、好気条件下での実験では、上部の空気穴から、空気ポンプを用いて空気を送り込んだ。また、無酸素、嫌気条件下では、高純度窒素ガスを充満したガスパックを空気穴に取り付け、系を密閉した。回分実験は、20℃の室温下で実施した。

ここでは 8:2 FTOH を対象とした。実験実施に先立ち、FTOH の汚泥への吸着特性や、リアクター壁面への吸着特性、曝気による揮発特性を調査し、汚泥への吸着が卓越すること、そのために曝気による揮散は無視できること、またリアクターへの吸着も無視しうることを確認した。

汚泥による 8:2 FTOH 生分解実験を始めるにあたり、生物活性維持のために必要となる基質を作成した。GF/B (Whatman)ろ過後の生物処理槽流入水 (54.9 mgC/L)を、60℃の条件下でロータリーエバポレーターを用いて、約 15 Lの流入水を 1.5 Lまで濃縮した。炭素の回収率は 42%程度であった。そして、硫酸アンモニウムおよびリン酸カリウムを添加し、栄養塩を調整した(濃縮液)。調整後の炭素、窒素、リン濃度は、それぞれ、231 mgC/L、62.5 mgN-NH₄⁺/Lおよび 13 mgP/Lである。また、無酸素条件下のリアクターに投入する濃縮液には、430 mgN-NO₃⁻/Lとなるように、硝酸ナトリウムを添加した。さらに、0.1 Mの塩酸を用いて、pH7 に調整した本濃縮液を、生分解実験のリアクターでの実験開始時に添加した。生分解実験では、リアクターを 3 系列用意し、好気条件、無酸素条件および嫌気条件下で実験を行った。実験開始 6 時間前に、汚泥 1.425 LおよびGF/Bでろ過した生物処理槽への流入水 0.1 Lを加え、各処理条件に馴致した。なお、無酸素条件を模したリアクターについては、20 mgN-NO₃⁻/Lとなるよう、硝酸ナトリウムを添加した。実験開始直前に各リアクターから 100 mLの汚泥を引きぬき、0 時間のサンプルとした。

実験開始と同時に、それぞれのリアクターに、8:2 FTOH をメタノールに溶かした 1 g/L の溶液を 50μg (50μg-8:2 FTOH)、ならびに基質を含む濃縮液 75 mL を添加した。好気条件のリアクターでは、10 分曝気を停止した後、再開し、無酸素および嫌気条件のリアクターでは、8:2 FTOH を添加した 10 分後に高純度窒素を吹き込み、リアクターのヘッドスペース中に含まれる空気を追い出した。

サンプリングについては、1、3、6、12、24 時間後にそれぞれ 100 mL ずつ引き抜いた。40 mL を FTOHs 測定に、10 mL を PFCAs 測定に、残りの 50 mL を SS、VSS、DOC および窒素類の測定に用いた。また、0.1 M の塩酸または水酸化ナトリウムを用いて、12 時間おきに各リアクターの pH を 7 に調整した。

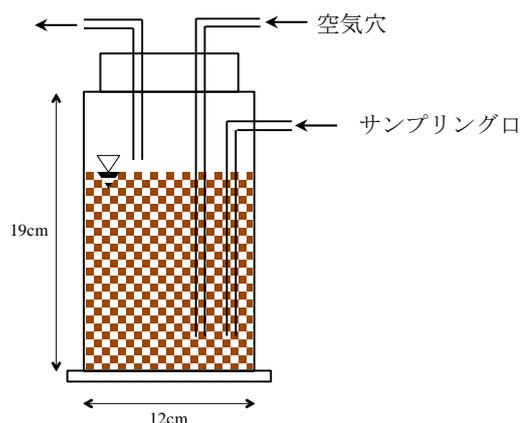


図-1 回分実験用リアクター

3 実験結果および考察

各リアクターでのDO濃度は、好気、嫌気および無酸素条件下でそれぞれ、5.6 から 11.3 mgO₂/L、0 から 0.1 mgO₂/Lおよび 0 から 0.6 mgO₂/Lであった。また、ORPについては、それぞれ 220 から 260 mV、-40 から-30 mVおよび-90 から 50 mVであった。各リアクターでの 8:2 FTOH濃度変化を図-2 に示す。図より、好気、無酸素、嫌気のそれぞれの条件において、8:2 FTOHが分解していることが理解できる。これまで、好気条件および嫌気条件での 8:2 FTOHは報告されているが(Liu et al., 2010; Wang et al., 2005; Zhang et al., 2013)、無酸素条件下での 8:2 FTOHの分解を報告した例は少ないと考えられる。次に、生物分解を一次反応と見なし、単位SS当たりの 8:2 FTOH分解速度定数を算出した。結果として、好気、無酸素、嫌気での分解速度定数は、それぞれ 0.113、0.0292 および 0.00497 L/g-SS/hとなった。このことから、各条件下で 8:2 FTOHの分解が見られた一方で、好気条件での分解速度定数は、嫌気条件に比べ、25 倍大きい値となった。

各リアクターでの PFCA濃度変化について、PFHxA および PFOA を例にとり図-3 に示す。PFOA について、時間経過とともに、好気条件下での濃度が上昇しているのに対して、無酸素および嫌気条件では、顕著な変化が見られなかった。また、PFHpA および PFNA についても、好気条件下でのみ、濃度の上昇が確認された。なお、本実験で濃縮液として用いた生物処理槽流入水に対して、8:2 FTOH を添加せず汚泥と接触させた結果、PFCAs の上昇が見られなかったことを各条件について、確認している。

一方、その他の PFCAs については、PFHxA に示されるように、各リアクターにおいて、濃度に変化が見られなかった。

以上より、好気条件下において、8:2 FTOH が分解され、PFHpA、PFOA および PFNA が増加することが明らかとなった。Martin et al. (2005)は、8:2 FTOH の生物分解経路を提案しており、PFOA および PFNA が生成する可能性を提示している。本研究においては、これらの物質に加えて、PFHpA の増加も確認した。また、好気条件での 8:2 FTOH が速やかに分解され、サンプリングによって 8:2 FTOHs が系外に移動しなかったと考え、24 時間の生物反応によって、投入した 8:2 FTOH のモル数に比して、10.8%の PFCAs が生成した。一方、無酸素および嫌気条件では、

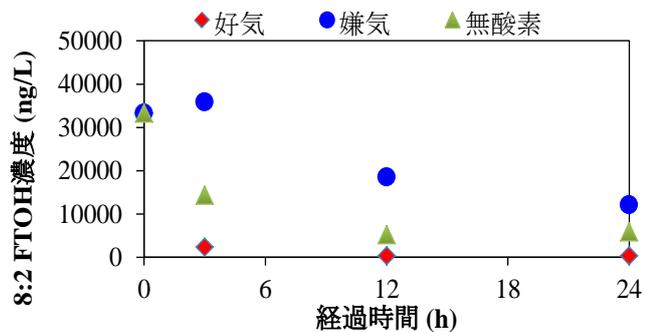


図-2 各リアクターでの 8:2 FTOH 濃

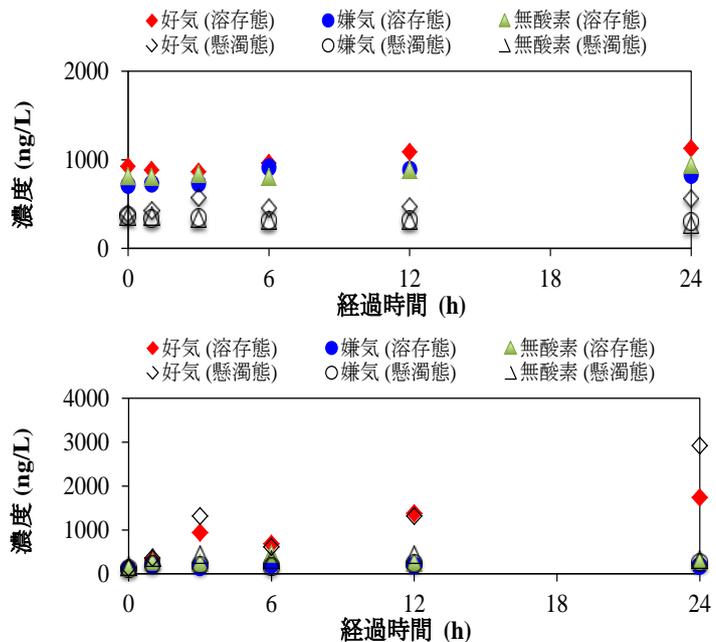


図-3 各リアクターでの PFHxA (上図) および PFOA (下図)の濃度変化

PFCAs の生成が見られなかったが、これは、好気条件に比して、8:2 FTOHs の分解速度が緩やかであったことが一因である可能性が考えられる。

4. まとめ

本研究では、処理場における FTOHs の生分解および PFCA 生成メカニズムを解明するために、FTOHs が高濃度に流入していることが報告されている排水処理場での汚泥を用いた回分実験を、好気、無酸素および嫌気条件で実施し、それぞれでの FTOHs 分解特性および PFCAs 生成特性の把握を試みた。得られた結果を以下に示す。

- (1) 好気、無酸素および嫌気条件を模した回分実験系それぞれで 8:2 FTOH の分解が確認された。
- (2) 好気、無酸素および嫌気条件での 8:2 FTOH 分解は、好気条件で最も速く、嫌気条件で最も遅かった。単位 SS 当たりの分解速度定数を算出した結果、それぞれ 0.113、0.0292 および 0.00497 L/g-SS/h となり、好気条件での分解速度定数は、嫌気条件での値の 25 倍となった。
- (3) 好気条件では、8:2 FTOH の分解にともない、PFHpA、PFOA および PFNA の増加が見られ、24 時間の生物反応によって、投入した 8:2 FTOH のモル数に比して、10.8% の PFCAs が生成した。
- (4) 無酸素および嫌気条件では、24 時間の生物反応では、PFCAs の増加が確認されなかった。

以上の結果から、排水処理場における FTOHs 分解に伴う PFCAs 生成が確認され、生物処理槽での FTOHs 分解および処理水放流にともなう、環境中への PFCAs 負荷における FTOHs 由来の PFCAs の寄与が示された。

引用・参考文献：

- 竹峰秀祐：有機フッ素化合物の環境実態および排出源の解明と環境挙動シミュレーションを応用した将来濃度予測に関する研究、平成 24 年度水質保全研究助成 成果報告書、2013。
- J. Liu, N. Wang, B. Szostek, R.C. Buck, P.K. Panciroli, P.W. Folsom, L.M. Sulecki, C.A. Bellin, 6-2 Fluorotelomer alcohol aerobic biodegradation in soil and mixed bacterial culture, *Chemosphere*, Vol.78, pp.437-444, 2010.
- J.W. Martin, K. Chan, S.A. Mubury, P.J. O'Brien: Bioactivation of fluorotelomer alcohols in isolated rat hepatocytes, *Chemico-Biological Interactions*, Vol.177, pp.196-203, 2005.
- S. Zhang, B. Szostek, P.K. McCausland, B.W. Wolstenholme, X.Lu, N. Wang, R.C. Buck, 6:2 and 8:2 Fluorotelomer alcohol anaerobic biotransformation in digester sludge from a WWTP under methanogenic conditions, *Environmental Science and Technology*, Vol.47, pp.4227-4235, 2013.
- N. Wang, B. Szostek, R.C. Buck, P.W. Folsom, L.M. Sulecki, V. Capka, W.R. Berti, J.T. Gannon: Fluorotelomer alcohol biodegradation-direct evidence that perfluorinated carbon chains breakdown, Vol.39, pp.7516-7528, 2005.

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3）

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

1. 背景および目的

ペルフルオロ化合物(Perfluorinated Compounds, PFCs)は、アルキル基の水素がすべてフッ素に置換された疎水部分(Perfluoro-)と親水性の官能基からなり、カルボキシル基をもつペルフルオロカルボン酸類 PFCAs($C_{n-1}F_{2n-1}COOH$)とスルホ基を持つペルフルオロスルホン酸類 PFASs($C_nF_{2n+1}SO_3H$)の2種類に大別される。PFCsは難分解性であり、一度環境中に放出されると分解されずに水や土壌中に残留する。したがって、排出源のひとつである産業廃水に対して適切な処理方法の導入が必要である。また、PFCsの原料となる蛍石(CaF_2)は、生産国に偏りがあり、日本は中国からの輸入に依存している。一国集中による供給リスクの低減のため廃液中からのフッ素リサイクル方法が望まれる。上記の背景を鑑み、下記の4つの課題を設定した。1) 産業廃水に対するイオン交換樹脂の適用、2) PFHxAの紫外線分解に及ぼす影響要因の検討、3) 産業廃水の吸着処理後のPFHxA濃縮液に対する紫外線照射実験、4) 紫外線照射後の試料からのフッ素回収率の検討の結果から、イオン交換ポリマーに吸着させた対象化合物を溶出させ、紫外線を照射する「イオン交換ポリマー吸着-紫外線照射連続処理」について検討を行い、最終処分場廃水中の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. 分析および実験の方法

2.1. PFCs濃度の分析

高速液体クロマトグラフ質量分析計によりPFCs濃度の分析を行った。分解生成物の確認のため、 m/z が50~350の範囲でマススペクトルをMS2スキャンモードで測定した。

2.2. 回分式吸着実験の方法

吸着剤はマクロポーラス型・スチレン系の弱塩基性アニオン交換樹脂B-A103/1622を使用し、吸着剤の添加量を0~50mg添加して回分式吸着実験を行い、吸着等温線から吸着容量を求めた。回分式吸着実験は125mLのPP製ボトルを用い、恒温振とう器を用いて、125rpm、25°Cの条件下で行った。溶媒には4ヶ所の工業団地の産業廃水を用い、初期PFHxA濃度が50mg/LになるようにPFHxAを添加した。また、産業廃水中のDOC、硫酸イオン、塩化物イオンを測定し、試料中の夾雑物が吸着量に及ぼす影響を検討した。

2.3. 紫外線照射実験の方法

PFHxAを対象に装置出力、初期濃度、反応温度、照射時間の4つの影響要因を検討した。紫外線照射の効果を本研究では、PFHxA分解率と脱フッ素化率により検討した。PFHxA分解率は、初期PFHxA濃度と紫外線照射後のPFHxA濃度から以下の式2.1を用いて算出した。

$$\text{PFHxA 分解率(\%)} = (1 - C_{\text{PFHxA}} / C_0) \times 100 \quad (\text{式 2.1})$$

C_{PFHxA} : 紫外線照射後のPFHxA濃度(mg/L), C_0 : 初期PFHxA濃度(mg/L)

脱フッ素化率は初期PFHxA濃度と紫外線照射後のF濃度から式2.2を用いて算出した。

$$\text{脱フッ素化率(\%)} = \{(C_0 / M_{\text{PFHxA}}) \times 11 \times M_F - C_F\} \times 100 \quad (\text{式 2.2})$$

M_{PFHxA} : PFHxAのモル質量(g/mol),

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-shuhei@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

M_F : フッ化物イオンのモル質量(g/mol), C_F : 紫外線照射後のフッ化物イオン濃度(mg/L)

2.4. 産業廃水を対象とした紫外線分解およびフッ素回収試験

産業廃水を用いて反応温度、照射時間の影響要因を検討した。PP 製のカラム試験器、ペリスティックポンプを用いて連続式吸着試験を行った。流速は 5 mL/min で PFHxA 除去率が 0% になるまで通水した。MeOH: Milli-Q が 7:3、NaCl が 5% 含まれるように調整した脱離液を使用して、カラム内に脱離液を通水することで PFHxA を吸着剤から脱離し、PFHxA が高濃度で含まれる分離濃縮液を採取した。

フッ素回収実験は福井らの方法を参考にスターラーを用いて温度 80°C、攪拌時間 10 分の条件下で、試料に塩化カルシウムを理論反応量の 3 倍量添加して実験を行った。また、紫外線照射後の試料の pH は 3~4 程度であったため、水酸化ナトリウムを使用して中和してから使用した。生成したフッ化カルシウムはコロイド状の微細な粒子であるため、0.2 μm のシリンジフィルターによりろ過後、ろ過水中のフッ化物イオン濃度を測定することにより、生成したフッ化カルシウム量を推定した。

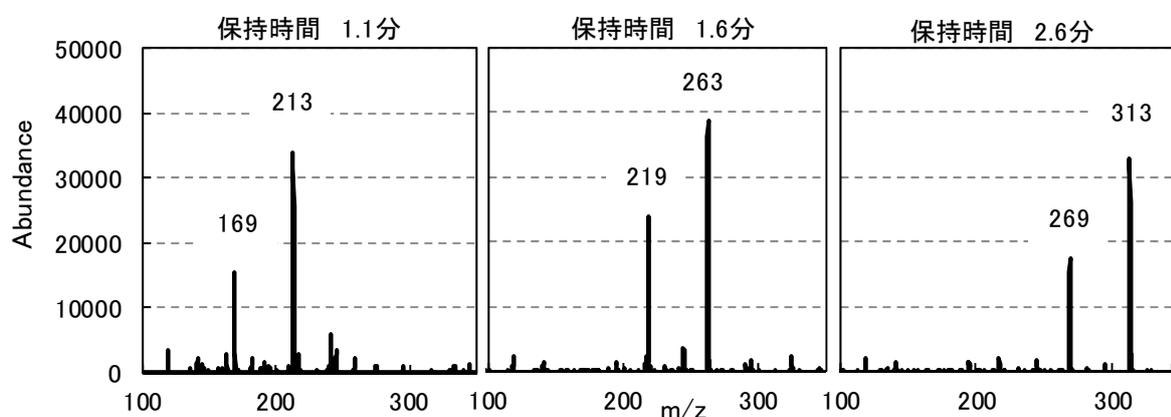


図1 保持時間1.1分、1.5分、2.6分におけるMSスペクトル
初期濃度50 mg/L、反応温度50°C、照射時間10分

3. 結果および考察

3.1. PFHxA の分解機構の探索

HPLC-MS/MS のフルスキャンモードを使用し、m/z が 50~350 範囲で測定を行い、反応温度 50°C における PFHxA の分解生成物の検討および分解機構の検討を行った。保持時間 5 分以内の 3 つのピークそれぞれの保持時間における m/z が 100~350 の範囲のマスマスペクトルを図 1 に示す。保持時間 1.1 分では、m/z が 213, 169 のピークが存在した。また、保持時間 1.6 分では、m/z が 263, 219 のピークが存在し、2.6 分では m/z が 313, 269 のピークが存在した。それぞれの保持時間で最も大きいピークは、保持時間 1.1 分では PFBA($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{COO}^-$, m/z = 213)、保持時間 1.6 分では PFPeA($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{COO}^-$, m/z = 263)、PFHxA($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{COO}^-$, m/z = 313)であり、短鎖の PFCs のピークが存在した。PFCs の次にみられる大きなピークは、各 PFCs の m/z よりも 44 小さいことから、PFCs からカルボキシル基が外れたものであると推察された。検出された短鎖の PFCs のクロマトグラムを図 2 に示す。TIC においてピークが確認された炭素数が 4~6 の PFCs に加え、炭素数 2, 3 の PFCs も検出され、PFHxA の分解過程において短鎖の PFCs が生成されることが確認された。PFCs 以外の分解生成物のクロマトグラムを図 3 に示す。炭素数 2~6 の PFCs からカルボキシル基が脱離した物質である CF_3^- , CF_3CF_2^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$ が検出された。図中にはこれらの内 m/z が 169, 219, 269 のクロマトグラムを示した。さらに、PFCs の C-F 結合

の内の1つがHに置換された形である $\text{CF}_3\text{CHF}\text{COO}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHF}\text{COO}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CHF}\text{COO}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CHF}\text{COO}^-$ が検出され、図中には m/z が 195, 245, 295 のクロマトグラムを示した。

本研究では、PFHxA の分解生成物として C-F 結合の内の1つがHに置換された形である $\text{CF}_3\text{CHF}\text{COO}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHF}\text{COO}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CHF}\text{COO}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CHF}\text{COO}^-$ が検出されており、PFHxA についても同様の脱フッ素化の機構が想定された。一方で、PFHxA の脱フッ素化率は 70% 程度であり、PFHxA は完全には脱フッ素化されていなかった。その要因の1つとして、中間生成体の生成が挙げられる。PFHxA の分解生成物として炭素数 2~6 の PFCs からカルボキシル基が脱離した物質である CF_3 , CF_3CF_2^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2^-$,

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2^-$ が検出されており、これらの物質は C-F 結合のみによって構成されており、PFCs と比較すると分解が困難であると考えられる。このように、分解過程に紫外線を吸収しにくい構造の中間生成体が生じることによって、紫外線では分解されずに試料中に残存もしくは大気中に揮散している可能性が示唆された。

3.2. 吸着処理後の濃縮液に対する紫外線分解効率の検討

各照射時間における PFHxA 分解率を図 4 に示す。照射時間 10 分, 20 分, 30 分, 40 分, 50 分における PFHxA 分解率は 42.8%, 78.4%, 90.7%, 94.1%, 96.6% であり、照射時間 30 分で PFHxA 分解率が 90% に達した。吸着処理なしの廃水試料の紫外線分解では、速度定数が 0.05分^{-1} 、半減期が 13.0 分であった。一方で、吸着処理後の濃縮液試料の紫外線分解では速度定数が 0.09分^{-1} 、半減期が 7.6 分であった。これより、吸着処理によって廃水中の夾雑物質が減少することで、PFHxA の分

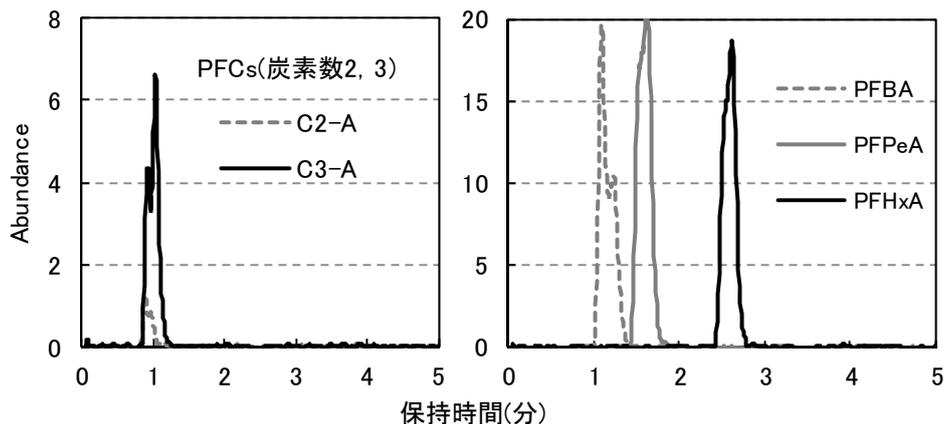


図2 紫外線照射後のPFCsのクロマトグラム
初期濃度50 mg/L、反応温度50°C、照射時間10分

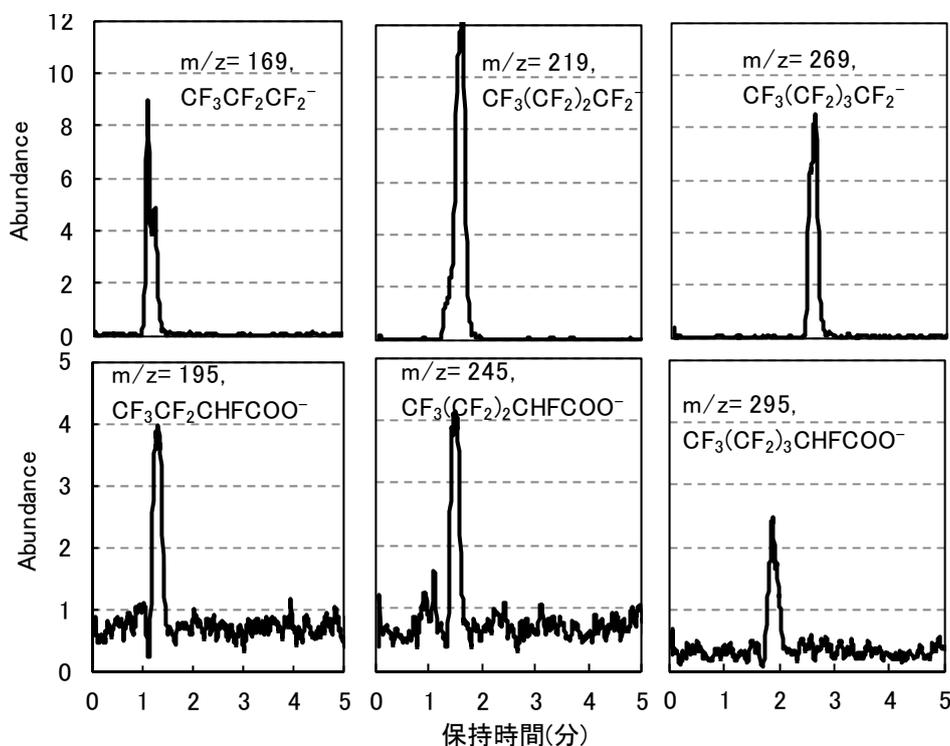


図3 紫外線照射後の分解生成物のクロマトグラム
初期濃度50 mg/L、反応温度50°C、照射時間10分

解効率が向上することが示唆された。

3.3. 紫外線照射後試料からのフッ素回収率の検討

廃水試料および吸着処理後の濃縮液の2種類を対象に反応温度 80°C、攪拌時間 10 分の条件でフッ素の回収実験を行い、フッ素回収率の検討を行った。試料はどちらも 50 分間紫外線照射後の試料を用いた。それぞれの試料におけるフッ素の回収率を図 5 に示す。吸着処理なしの廃水試料では、フッ素回収率が 26.2%であった。一方で、吸着処理後の濃縮液の試料では、フッ素回収率が 65.8%となり、吸着処理の前処理による夾雑物の低減は、分解率の向上だけではなく、フッ素の回収率も向上させることが示唆された。

4. 結論

PFHxA の紫外線分解に及ぼす影響要因の検討について、以下の主な知見を得た。

- 1) VUV16W、VUV6W、UV8W の紫外線照射による PFHxA の半減期はそれぞれ、2.3 分、15.8 分、315 分であり、短波長かつ出力の高い紫外線ランプで大幅に分解速度が向上した。
- 2) 反応温度 50°C、65°C、80°C の照射時間 20 分後の脱フッ素化率は 60.0%、53.7%、43.7% であり、温度低くなると、脱フッ素化率が高くなる傾向であった。
- 3) 反応温度 50°C、50 分間の紫外線照射では、PFHxA 分解率は 100% になり、脱フッ素化率は 30 分で 66.6% となり、30 分以降はほとんど脱フッ素化が進行しなかった。
- 4) PFHxA 分解時の中間生成体として、短鎖の PFCs、フッ化物イオンに加え、炭素数 2~6 の PFCs からカルボキシル基が脱離した化合物や PFCs の C-F 結合の内の 1 つが H に置換された化合物がみられた。

産業廃水を対象とした紫外線分解およびフッ素回収方法の検討について以下の知見を得た。

- 5) 照射時間 10 分、反応温度 50°C、65°C、80°C において PFHxA 分解率は 31.2%、27.4%、16.5% であり、50°C において PFHxA 分解率が高くなった。
- 6) 産業廃水に対する紫外線分解時の PFHxA の半減期は 13.0 分であったが、吸着処理後の濃縮液に対する紫外線分解時の半減期は 7.6 分と短縮され、吸着処理により分解効率が向上することが明らかとなった。
- 7) フッ素の回収では、80°C、10 分攪拌の条件において吸着処理なしの廃水試料では、26.2%、吸着処理後の濃縮液では 65.8% のフッ素が回収された。

以上より、イオン交換ポリマーに吸着させた対象化合物を溶出させ、紫外線を照射する「イオン交換ポリマー吸着-紫外線照射連続処理」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した。

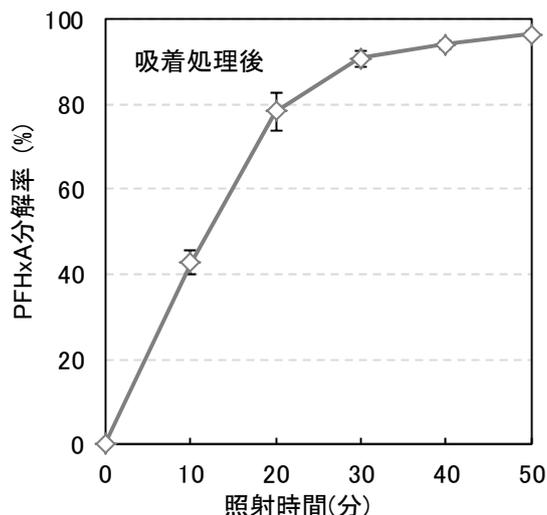


図4 照射時間とPFHxA分解率の関係
反応温度50°C、VUV16W

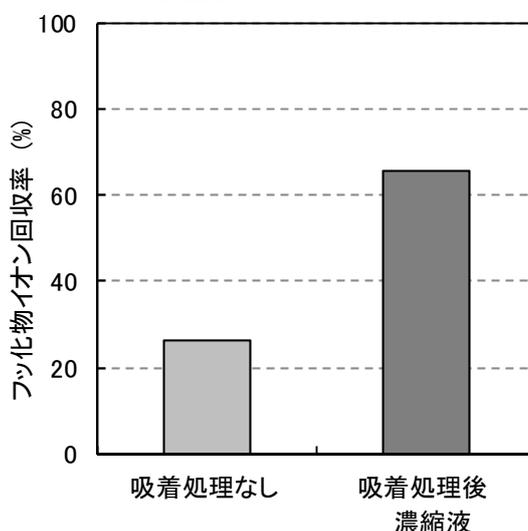


図5 各試料におけるフッ素回収率
反応温度80°C、攪拌時間10分

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

○今井 剛 山口大学大学院理工学研究科

1. 調査研究目的

リンは肥料の三大要素の1つであり、生体の必須元素でもあるため、他の物質や技術開発などにより代替が効かないという点で、極めて貴重な枯渇性資源である。その上、我が国ではリンの全量を海外輸入に依存している。リンを輸出制限する国も存在し、将来的に戦略資源となり得るリンの回収を行うことが急務である。

本研究では、リン回収技術として他の技術よりも低コストで排水からリン回収が可能な生物学的リン除去法に用いられるポリリン酸蓄積細菌 (Polyphosphate Accumulating Organisms: PAOs) に着目し、従来下水処理場内でしか発見されていない PAOs をその外部から探索・培養することを主目的とする。この探索では、高いポリリン酸蓄積能力を持つ高効率 PAOs の発見を期待し、嫌気・好気環境が常に存在する干潟等の土壌を主な対象とする。PAOs の自然界における主な生息域が判明すれば、未だに不明な点が多い PAOs の生態情報が解明され高度水処理プロセスの安定運用にも繋がると期待される。さらに探索・単離後の高効率 PAOs の生物学的リン除去プロセスへの組み込みを実験的に検討する。

2. PAOs 培養実験

2.1 採取試料

土壌をサンプリングし、培養を行った試料についてまとめたものを表 1 に示す。海水系試料については塩田土壌以外は干潟土壌である。

2.2 使用培地

培養実験に使用した培地について海水系培

地を表 2、淡水系培地を表 3 に示す。嫌気時には酢酸ナトリウムとプロピオン酸ナトリウム (プロピオン酸ナトリウムは PAOs の競合菌の GAOs を抑制するとの報告があるため) を主な基質として、運転日数を区切って第一期間を Phase1 とした。また基質量を 2 倍にした第二期間を Phase2 とした。これは基質量を変化させることで後述の水質分析においても変化が起こることを期待して行った。なお、培養開始日が異なる試料があるため各 Phase の期間が異なるものもある (下記以外、Phase1:0 日~58 日、Phase2:59 日~)、(和白干潟と荒尾干潟の試料、Phase1:0 日~43 日、Phase2:44 日~)。

表 1 採取試料

試料 (海水系)	所在地
よか公園	佐賀県佐賀市東与賀町
新有明漁港	佐賀県杵臼郡白石町
道の駅 鹿島	佐賀県鹿島市菅成甲
諫早湾 砂干潟	長崎県諫早市太良町
諫早湾 泥干潟	長崎県諫早市太良町
マングローブ林 底泥	タイ王国 cong kon
塩田土壌	タイ王国 Phet kasem Road
和白干潟	福岡県福岡市東区和白
荒尾干潟	熊本県荒尾市
試料 (淡水系)	所在地
田んぼ土壌	山口大学工学部近辺
奈刺汚泥	宇都市東都浄化センター

表 2 海水系培地

使用培地組成(海水系)	嫌気基質[mg/L]	好気基質[mg/L]
CH ₃ COONa (Phase1)	100	0
C ₂ H ₅ COONa (Phase1)	100	0
CH ₃ COONa (Phase2)	200	0
C ₂ H ₅ COONa (Phase2)	200	0
KH ₂ PO ₄	22(5[mg-P/L])	22(5[mg-P/L])
NH ₄ Cl	3.8(1[mg-N/L])	3.8(1[mg-N/L])
人工海水の素(GEX社製)	35,000	35,000

表 3 淡水系培地

使用培地組成(淡水系)	嫌気基質[mg/L]	好気基質[mg/L]
CH ₃ COONa (Phase1)	100	0
C ₂ H ₅ COONa (Phase1)	100	0
CH ₃ COONa (Phase2)	200	0
C ₂ H ₅ COONa (Phase2)	200	0
KH ₂ PO ₄	22(5[mg-P/L])	22(5[mg-P/L])
NH ₄ Cl	153(40[mg-N/L])	153(40[mg-N/L])

2.3 培養方法および条件

培養容器は三角フラスコ (200~300[mL]) を

【連絡先】今井 剛 〒755-8611 山口県宇都市常盤台 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】リン蓄積細菌、探索、リン回収・リサイクル、生物学的栄養塩除去、海域水環境保全

使用した。培地は毎回フラスコ容量の半分まで加えた。2[cm]角のポリウレタン製スポンジを担体として用い、スポンジ担体を試料に浸して菌体を接種した。各三角フラスコに4~5個(32~40[cm³])のスポンジ担体を菌体接種後に投入した。三角フラスコは通気性のあるスポンジ栓で蓋をした。培養時の運転条件をまとめたものを表4(海水系試料の運転条件)、表5(淡水系試料の運転条件)に示す。

表4 海水系試料の運転条件

海水系試料 運転条件	嫌気時	好気時
温度[°C]	25	25
攪拌速度[rpm]	0	140
pH	7.9±0.1	7.9±0.1
塩分濃度	3.5%	3.5%

表5 淡水系試料の運転条件

淡水系試料 運転条件	嫌気時	好気時
温度[°C]	25	25
攪拌速度[rpm]	0	140
pH	7.0±0.1	7.0±0.1

培養は恒温振とう器を用いて行った。嫌気時には試料は静置し、好気時は振とう攪拌を行うことで溶存酸素を確保した。また嫌気時間と好気時間は、嫌気時間：好気時間=1:2となるように嫌気=約4時間、好気=約8時間とした。

3. 水質測定項目 (PO₄-P、TOC)

一般的に PAOs は、嫌気時には有機物を摂取してリン酸を体外に放出し、好気時には放出分以上にリン酸を菌体内に取り込む。嫌気と好気を繰り返すと PAOs が次第に優占する。試料中の PAOs の優占については、培養液をサンプリングして嫌気と好気前後のリン酸 (PO₄-P) 濃度と全有機炭素 (TOC) 濃度を測定し、その結果から考察する。好気時の培地中の炭素源は 0[mg-C/L]に設定したため、TOC の測定は嫌気前後のみである。PO₄-P 濃度はモリブデン青吸光光度法で定量した。TOC 測定は島津製作所製 TOC-V-CPN を使用した。

3.1 測定結果

表1にある過半数の試料において TOC 消費が確認されたため、何らかの微生物の存在が示

唆されたが、PAOs が示すリン酸変化に関する挙動を確認できなかった。そのため各試料の中から PAOs 優占の可能性がある試料を抜粋して結果を示す。表1中で PAOs 優占の可能性があると考えられる試料は、和白干潟であった。和白干潟との比較のために同日に採取した荒尾干潟の結果も示す。和白干潟の嫌気後と好気後の PO₄-P を図1と図2に示し、TOC については図3に示した。荒尾干潟の嫌気後と好気後の PO₄-P は図4と図5に示し、TOC については図6に示した。

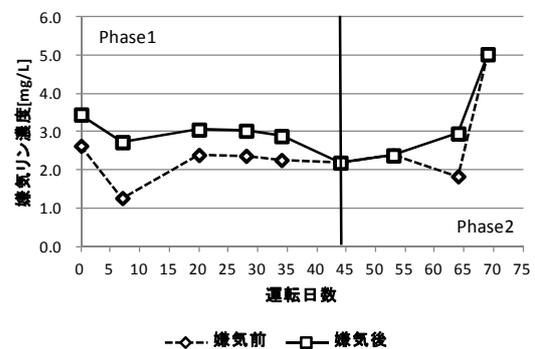


図1 和白干潟の嫌気後 PO₄-P

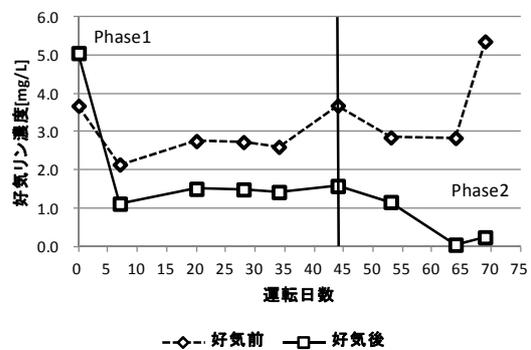


図2 和白干潟の好気後 PO₄-P

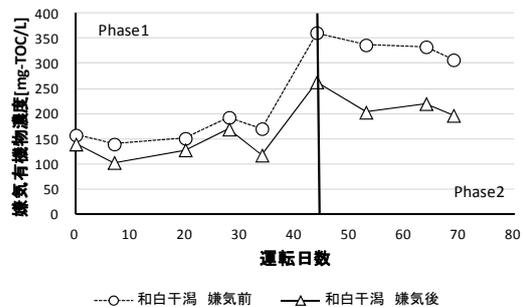


図3 和白干潟の嫌気後 TOC

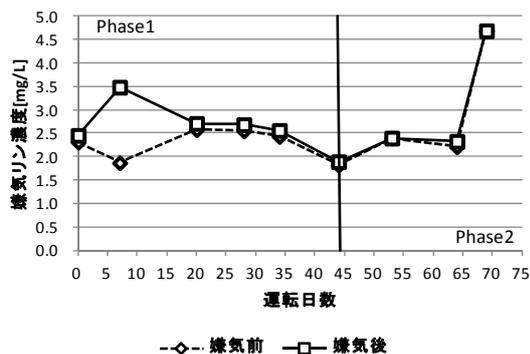


図4 荒尾干潟の嫌気後 PO₄-P

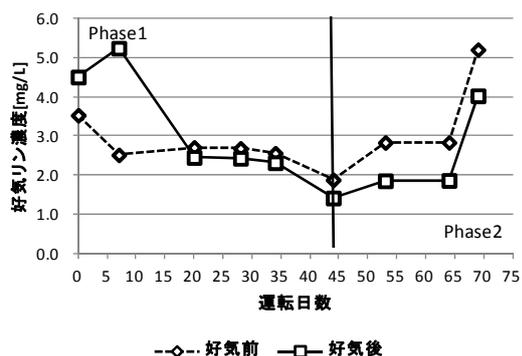


図5 荒尾干潟の好気後 PO₄-P

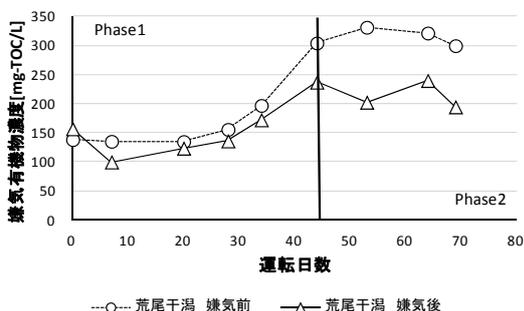


図6 荒尾干潟の嫌気後 TOC

図1～図3の和白干潟は、培養の序盤から TOC 消費が確認されていたが、培地中の基質を2倍とした Phase2 (44日以降) から TOC 消費量も大きくなり、それに合わせて好気後の PO₄-P 値が徐々に低下し、リン摂取が確認された。しかし嫌気後のリン放出は Phase2 以降で徐々に減少した。嫌気時には次に示す荒尾干潟の試料程ではないが、わずかに硫化水素と考えられるガスが発生していたため、硫酸還元菌の存在も示唆された。嫌気時のリン放出が確認できなかったものの、TOC 消費や好気後のリン摂取から PAOs に近い微生物の存在が示唆され

た。培養継続後に、さらに嫌気時にリン放出も確認されれば PAOs が存在していることが示されるため、引き続き培養をすべきと判断した。

図4～図6の荒尾干潟は、培養期間の前半では、嫌気時のリン放出がある場合でも、好気時にはリン摂取は起きなかった。しかし、嫌気時のリン放出が減少し始めてから、徐々に好気時のリン摂取が確認された。TOC 消費も行われていたことから、何らかの微生物の存在が示唆された。したがって、引き続き培養を継続し、今後の挙動を確認すべきと判断した。本試料には糸状細菌が担体表面に発生していた。Phase2以降から培養の嫌気時に培養液全体が緑色を呈し硫化水素と考えられるガスが発生していた。このことから硫酸還元菌が優占している可能性がある(嫌気時は PAOs だけでなく硫酸還元菌の生育条件にも適する)。この際の PO₄-P 測定ではモリブデン青吸光度法で青色ではなく黄色を示す測定障害を受けていた。

4. PCR-DGGE 法による微生物評価について

培養後の微生物種を確認するために PCR-DGGE (DGGE: 変性剤濃度勾配ゲル電気泳動) 法を用いた。本法は試料中の全細菌に普遍的に存在しかつ種の推定が可能な遺伝子 16SrRNA 遺伝子を標的とした遺伝子解析を行うことで試料中の微生物群集構造解析が可能となるものである。電気泳動の結果として得られたバンドの数は存在する細菌の種類数に相当し、バンドの位置は細菌種に固有のものであり、電気泳動のバンドパターンを比較することで、試料中の細菌群集構造の変化・相違を追跡することができる。

4.1 微生物群集構造解析

上述の培養 69 日目の和白干潟と荒尾干潟に対して PCR-DGGE 法を適用した。DNA 抽出には ISOIL for Beads Beating (Nippon Gene) を使用し、DNA を抽出した。PCR 増幅は全細菌を対象とした UNIV27F/UNIV1492R のプ

ライマーを使用した。PCR 反応は初期変性を 95°C で 5 分行い、95°C で 1 分、54°C で 40 秒、72°C で 1 分のサイクルを 30 サイクル行った後、最後に伸長反応を 72°C で 10 分行った。

図 7 に電気泳動後の和自干潟と荒尾干潟のバンドを示す。左からマーカー (異なるゲル同士でバンドを比較するものさしの役割を果たす)、荒尾干潟、和自干潟の順に並んでおり、各番号は特徴的なバンドを示している。

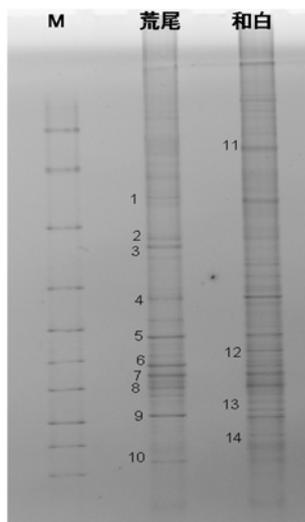


図 7 電気泳動後のバンド

荒尾干潟は好気時のリン除去も少ない試料であったため 1~10 のバンドはリン除去に寄与していた菌のバンドとは考え難い。好気時に顕著なリン除去がみられた和自干潟は 11~14 のバンドのように荒尾干潟にはないバンドが確認された。したがって、このバンド中のいずれかが PAOs の可能性があると考えられる。

5. 本調査研究のまとめ

本調査研究報告書の内容は、PAOs 探索・培養実験が主な内容である。培養実験では、11 種類の試料 (海水系試料: 9 種類、淡水系試料: 2 種類) を対象とした。これら試料の中で PAOs の優占の可能性があると判断されたのは、和自干潟であった。しかし一般的な PAOs が示す嫌気時のリン放出は顕著でなかった。また他の試料採取時において過半数の試料は土壌底層部

(嫌気層) を中心にその採取を行っていたことが原因と考えられるが、全く PAOs の存在を示すリン放出・摂取を確認できなかった。しかし和自干潟の試料は土壌表層部と海水を中心に採取をした結果、顕著なリン摂取を確認できたため、以後の試料採取時にはこれに留意する。また Phase2 以降に、特に荒尾干潟試料において、硫酸還元菌の影響、すなわち培養の嫌気時に培養液全体が緑色を呈し硫化水素と考えられるガスが発生していた。この際の $PO_4\text{-P}$ 測定はモリブデン青吸光光度法で青色ではなく黄色を示す測定阻害を受けていた。今後、干潟系の試料を培養する際にも同様の現象が起こると推測されるため対策が必要である。

また、PCR-DGGE 解析により今年度は和自干潟と荒尾干潟の同条件で培養した異なる試料同士で比較を行った。複数の特徴的なバンドの中でも和自干潟にのみ現れた 11~14 までのバンドのいずれかが PAOs である可能性があると考えられるため、引き続き PCR-DGGE 法を用いて単一バンドを取得し、菌種を同定する必要がある。

6. 今後の予定

- 今年度の試料採取時の反省点を踏まえて引き続き干潟土壌を培養対象とし、自然界だけでなく PAOs の生育環境に類似した高度処理を行っているし尿処理場等の汚泥も培養対象とする。
- ポリリン酸蓄積能力を定量評価するために単位菌体重量当たりのリン酸摂取量の値を測定する。
- フラスコ培養よりも安定して培養可能な系を検討・作成する。
- 今年度は各試料の比較を PCR-DGGE 法を用いて試験的に行ったが、培養経過毎の微生物菌叢の確認を行っていなかったため、次年度は同一試料の経時変化を確認し、バンドの切り出しと精製を経て PAOs の同定を行う。