

終了報告論文

最終処分場における汚染物質の動態と適正処分に関する研究

研究期間（平成19年度～21年度）

梶原佑介*、土田大輔*、志水信弘、濱村研吾、永瀬誠、池浦太荘

要 旨

汚濁物質の発生抑制対策や最終処分場の適正管理を目的として、浸出水の高汚濁負荷の実態を調査し、有機物の組成や動態を明らかにするとともに、プラスチックや埋立廃棄物等からの溶出物(有機物)や微生物による硫酸塩還元反応について検討を行った。

浸出水中の溶存有機炭素(DOC)組成比の平均値は、親水性成分と疎水性塩基成分が17%、疎水性中性成分が21%、疎水性酸成分は62%であり、生物分解生成物である疎水性酸成分がDOCの大半であった。DOC組成比の変化は、疎水性中性成分比と水温の間に負の相関関係があった。

DOC抽出量は、木・竹、紙、繊維、プラスチック、ゴム・皮革、その他の順で大きかった。また、埋立廃棄物1kgあたりのDOC抽出量に対するプラスチックの寄与は、約30～70%であった。可塑性ポリ塩化ビニルから溶出した添加剤(または分解生成物)は、硫酸塩還元菌による硫酸塩還元反応に利用されることが示された。

[キーワード：①最終処分場 ②浸出水 ③硫化水素 ④有機性汚濁物質 ⑤溶存有機炭素]

1 はじめに

県内の安定型最終処分場では過去に硫化水素による事故が発生しており、汚濁負荷の高い浸出水やそれに伴う硫化水素の発生は、県民の関心が高く、その防止対策が強く求められている。一方、処分場における硫化水素発生の原因となる有機物の特定や起源の解明等の詳細な検討事例¹⁾は、全国的にも少なく、具体的対策を検討するための知見が不足している。

そこで、本研究では最終処分場の適正管理や汚濁物質の発生抑制対策を目的として、浸出水の高汚濁負荷の実態を調査し、有機物の組成や動態を明らかにするとともに、プラスチックや埋立廃棄物等からの溶出物(有機物)や微生物による硫酸塩還元反応について検討を行った。

2 研究方法

2.1 硫化水素発生の原因となる浸出水中の有機物の解明

2.1.1 浸出水中の有機物及び組成の検討

試料は、硫化水素発生履歴のあるA安定型最終処分場跡地の浸出水及び処理水について平成20年9月から平成22年1月まで毎月、樹脂吸着分画法^{2),3)}により分画し溶存有機炭素濃度(DOC)を測定した。

スチレンジビニルベンゼン共重合体樹脂は日本ウォーターズ社製のPS-2を使用した。PS-2は10個を連結し、アセトン60ml、メタノール60ml、超純水30ml、1N水酸化ナトリウム溶液60ml、超純水30ml、1N塩酸60ml、超純水30mlの順に1ml/minの流速で洗浄を行った。使用時には、0.1N水酸化ナトリウム溶液10ml、超純水5ml、0.1N塩酸10mlの順に1ml/minの流速で再洗浄した。

試料を孔径0.45 μ mのメンブレンフィルターでろ過後、(1+1)塩酸によりpH2に調整したものをDOC1とし、DOC濃度(mg/L)を測定した。DOC1をPS2に1ml/minの流速で10ml通液した通過液をDOC2とし、DOC濃度(mg/L)を測定した。次に、逆方向からPS-2に0.1N水酸化ナトリウム溶液10mlを通液した溶出液をDOC3とし、DOC濃度(mg/L)を測定した。予備試験の平均値からDOC1、DOC2、DOC3のブランク補正值(mg/L)をそれぞれ0.5、0.6、0.7とした。

各溶液は、DOC1が試料中の全溶存有機物を示し、DOC2が親水性成分(Hi)及び疎水性塩基成分(Hob)を、DOC3が疎水性酸成分(Hoa)を、溶出されない成分が疎水性中性成分(Hon)を含む。一般的に、Hiは糖酸、脂肪酸、糖類、タンパク質等を、Hobは芳香族アミン等を、Hoaはフミン酸、フルボ酸等を、Honは炭化水素、農薬、LAS等を含む

* (財) 福岡県環境保全公社 リサイクル総合研究センター (〒808-0135 福岡県北九州市若松区ひびきの2-1) とされている²⁾。

2. 2 プラスチック廃棄物や埋立土壌等からの溶出物(有機物)等の解明

2. 2. 1 埋立廃棄物の組成と有機物の抽出、分画

A 安定型最終処分場跡地の3カ所(W1、W2、W3)で実施した過去の掘削調査において採取した埋立廃棄物を試料とし、厚生省環境衛生局水道環境部長通知(昭和52年11月4日環整第九五号)に基づき組成分析を行い、各品目毎に可燃分を測定した。

廃棄物からの有機物の抽出条件は国立環境研究所の報告¹⁾を参考に、1cm角に裁断した廃棄物試料8gに80mlの超純水を加え、ガラス耐圧ビンで120℃、30分、オートクレーブで熱処理後、ガラス繊維ろ紙でろ過し、抽出液とした。抽出液は、樹脂吸着分画法により分画し、塩酸でpH2.0に調整後、DOCを測定した。また、糖類はフェノール硫酸法により測定した。

抽出液中DOCの分画は、角脇ら^{2),3)}の方法を参考にしてPS-2を使用し、アセトン、メタノール、1N塩酸、1N水酸化ナトリウム、0.1N塩酸、0.1N水酸化ナトリウム、超純水の順で各10mlを自然流下させ、洗浄を行った。

抽出液のDOC濃度(T-Cmg/L)から約200mgCのDOCを含む抽出液(T-Vml)に全量が20mlになるよう超純水を加えた。これをPS-2に自然流下で通液後、さらに超純水3mlを通液し、溶出液を塩酸酸性にして容量(V₁ml)及びDOC濃度(C₁mg/L)を測定した。次に0.1N塩酸10mlをPS-2に通液し、溶出液の容量(V₂ml)及びDOC濃度(C₂mg/L)を測定した。次に0.1N水酸化ナトリウム10mlを逆方向からPS-2に通液し、溶出液を塩酸酸性にして容量(V₃ml)及びDOC濃度(C₃mg/L)を測定した。また、超純水20mlを同様に操作してブランク値(V_{1b1}、C_{1b1}、V_{2b1}、C_{2b1}、V_{3b1}、C_{3b1})を測定し、下記の式によりブランク値の補正を行い、各成分の割合を算出した。

$$\text{Hi 割合 (\%)} = (V_1 \times C_1 - V_{1b1} \times C_{1b1}) * 100 / (T-C \times T-V)$$

$$\text{Hob 割合 (\%)} = (V_2 \times C_2 - V_{2b1} \times C_{2b1}) * 100 / (T-C \times T-V)$$

$$\text{Hoa 割合 (\%)} = (V_3 \times C_3 - V_{3b1} \times C_{3b1}) * 100 / (T-C \times T-V)$$

$$\text{Hon 割合 (\%)} = 100 - \text{Hi 割合} - \text{Hob 割合} - \text{Hoa 割合}$$

また、下記の計算式により廃棄物品目毎に各成分毎の抽出量を算出した。

$$\text{抽出量 (mgC/g)} = ((\text{抽出液量 (ml)} / 1000) \times \text{抽出液の DOC 濃度 (mg/L)}) / \text{抽出に用いた廃棄物量 (g)} \times \text{各成分割合 (\%)} / 100$$

2. 2. 2 ポリ塩化ビニル(PVC)を栄養源とした硫酸塩還元菌の培養試験方法

溶出添加剤が硫酸塩還元菌に利用されるかどうかを確認するためPVCを栄養源とした培養試験(マイクロゾム

試験)を実施した。容量26mLのバイアルを多数本用意し、PVC、硫酸塩還元菌の植種、必須無機塩類(SO₄²⁻、N、Pなど)を入れて嫌氣的に培養した。PVCとして添加剤を含む可塑性PVCと添加剤を含まない非可塑性PVCを用いた。適当な時間間隔ごとにバイアルを開封し、溶存態有機炭素(DOC)、pH、酸化還元電位(Eh)、硫酸イオン(SO₄²⁻)、硫化物イオン(S²⁻)、揮発性脂肪酸(VFA)を測定した。また、溶出した添加剤を特定するため、別途溶出試験を実施し、GC-MSを用いてフェノール類、フタル酸エステル類を測定した

2. 3 埋立処分場からの発生ガスの実態調査

A 安定型最終処分場跡地において、平成19年7月から平成20年3月まで月に1回、5カ所のボーリング孔にテフロン管を下ろし、テドラーバッグに埋立層内ガスを採取した。採取したガスについては、GC-FFPDにより含硫ガスの分析を行った。

3 結果及び考察

3. 1 浸出水中の有機物の解明

図1にDOC濃度と降水量の関係を示す。降水量は試料採取日前日までの1ヶ月間の総量である。DOC濃度は、平成20年9月から平成21年6月にかけて減少傾向にあったが、7月、8月のDOC濃度は約1.7~1.9倍まで増加し、その後、再び減少傾向に転じた。夏期のDOC濃度上昇は、6月中旬から8月中旬にかけての月間600mm超の降雨の影響と考えられた。

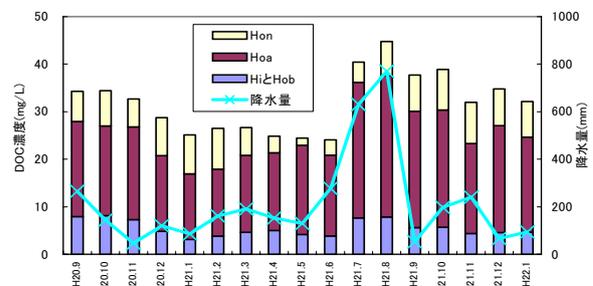


図1 DOC濃度と及び降水量の関係

図2にDOC成分比と水温の関係を示す。DOC成分比の平均値はHiとHobが17%、Honが21%、Hoaが62%であり、Hoaが半数以上であった。Hoaは生物分解生成物である難分解性成分であることから、浸出水中のDOCは埋立層内での生物分解が進んでいることが示された。

DOC成分比の変化については、Hon比が平成20年9月の19%から1月に33%まで上昇し、5月に6%まで低下し、平成21年11月に再び27%まで上昇していた。水温は平成20年9月の24.8℃から12月に18.8℃まで低下し、9月までに26.8℃まで上昇し、平成11年1月に再び23.1℃まで低下しており、Hon比は気温と負の相関関係を示した。一般的に気温の低下とともに生物活動は低下すること

から、Hon が生物利用されず組成比が上昇した可能性があり、Hon は微生物の基質となっている可能性がある。

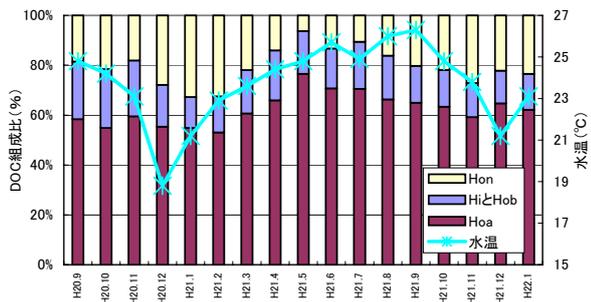


図2 DOC成分比と水温の関係

3. 2 プラスチック廃棄物や埋立土壌等からの溶出物(有機物)等の解明

3. 2. 1 プラスチック等の埋立廃棄物から溶出する有機物の検討

プラスチック等の埋立廃棄物から溶出する DOC 成分比を検討するため、埋立廃棄物の組成分析、DOC の抽出、分画を行った。埋立廃棄物の組成分析の結果については、表 1 に示し、品目毎(ゴム・皮革、プラスチック(プラスチックについては、目視によりさらに細分類)、繊維、紙、木・竹、その他(5mm 以下の土壌等))の単位重量あたりの DOC 抽出量を図 3 に示す。

埋立廃棄物の組成は、W1、W2、W3 ともその他が約 50~60%、プラスチックが約 30%であり、その他を除くと埋立廃棄物のほとんどはプラスチックであった。

DOC 抽出量は、木・竹、紙、繊維、プラスチック、ゴム・皮革、その他の順で大きかった。木・竹、紙の抽出量は 5.1mgC/g、3.0mgC/g と大きく、ゴム・皮革(平均 1.0mgC/g)、プラスチック(平均 0.68mgC/g(W3 カーペットを除く))と比較し 5~10 倍も大きかった。木・竹、紙、繊維の DOC 成分比は、Hi が多い傾向があり、また多量の糖が検出されたことから植物繊維由来のセルロース分解物がこのことに寄与していると考えられた。

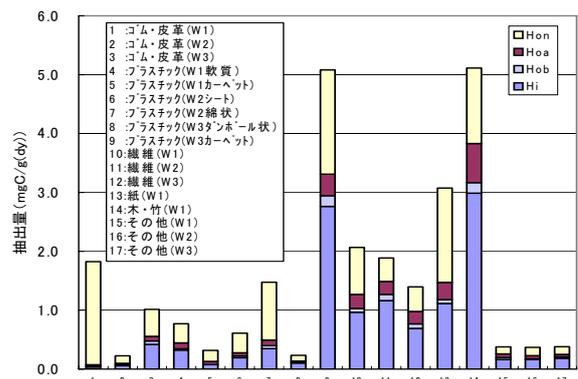
一方、一般的に有機物の溶出が少ないとされるプラスチックやゴム・皮革でも、その他の平均値(0.37mgC/g)と比

較し約 2 倍の DOC 抽出量であった。また、有機物の組成は、Hon が多い傾向を示したことから、これらの溶出物はプラスチックやゴムに多用される各種エステル等の添加剤の抽出によるものと考えられた。

特にプラスチックのうち一部の試料(W3 カーペット)では、木・竹と同等の高い DOC 抽出量を示した。これは W3 カーペットが繊維とプラスチックの複合材であり、繊維等の DOC 抽出量の多い物を含むためと考えられた。繊維は埋立が禁止されているが、複合材料は選別時点で分離不可能なため、プラスチックとして埋立処分されると考えられる。このような複合材を含むプラスチック等の廃棄物は、有機物の供給源となる可能性があり注意が必要と考えられた。

図3 埋立廃棄物からの有機物の溶出と組成

埋立廃棄物から抽出された DOC 成分比は品目毎に傾向が異なっていたが、概ね Hi と Hon で構成されていた。一方、浸出水中の DOC は Hoa が多いことから、Hi と Hon が微生物により分解生成物として Hoa に変化したと考えられる。Hi は糖や脂肪酸など微生物が利用しやすい物質であるが、炭化水素等の物質を含む Hon についてもフタル酸



エステル等が硫酸塩還元菌の基質となる報告¹⁾があることから、微生物の基質となる可能性が高いと考えられる。

次に、組成分析の結果(重量比率)に品目毎の単位重量あたりの DOC 抽出量を乗じたものを DOC ポテンシャル(mgC/kg)と定義し、埋立物 1kg あたりに対する各品目の寄与割合を試算した結果を表 1 に示す。

表 1 埋立廃棄物 1kg あたりの DOC ポテンシャルと寄与割合

| 試料 | 項目 | ゴム・皮革 | プラスチック | 繊維 | 紙 | 木・竹 | 金属類 | ガラス類 | 陶器・石類 | その他 |
|----|-------------------|-------|--------|------|------|------|-----|------|-------|------|
| W1 | 重量比率(%) | 1.2 | 26.5 | 2.0 | 0.6 | 1.2 | 1.1 | 0.9 | 6.3 | 60.2 |
| | DOCポテンシャル(mgC/kg) | 21.0 | 144 | 41.7 | 18.1 | 60.9 | | | | 227 |
| | 寄与割合(%) | 4.1 | 28 | 8.2 | 3.5 | 11.9 | | | | 44.3 |
| W2 | 重量比率(%) | 1.4 | 27.4 | 1.2 | 0 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 9.1 | 59.4 |
| | DOCポテンシャル(mgC/kg) | 3.0 | 286 | 23.6 | 0 | 27.1 | | | | 219 |
| | 寄与割合(%) | 0.6 | 51.2 | 4.2 | 0 | 4.8 | | | | 39.2 |
| W3 | 重量比率(%) | 6.9 | 34.6 | 1.7 | 0.9 | 0.1 | 3.5 | 0.2 | 1.7 | 50.4 |
| | DOCポテンシャル(mgC/kg) | 70.2 | 921 | 23.6 | 28.0 | 2.0 | | | | 192 |
| | 寄与割合(%) | 5.7 | 74.5 | 1.9 | 2.2 | 0.2 | | | | 15.5 |

木・竹、紙、繊維の DOC 抽出量は、他品目に比べ非常に大きい、組成比が小さいためその寄与割合は 0~約 10%と低かった。一方、その他は重量比率が高いため、約 15~40%の寄与があった。

特に廃棄物全体の DOC ポテンシャルに対し、プラスチックの寄与割合は約 30~70%であった。これは、安定型処分場の埋立物の大部分をプラスチックが占めているため、DOC 抽出量は少なくとも、溶出有機物の総量が大きくなるためである。このことから埋立物から溶出する有機物に関して、プラスチックの寄与は無視できないことが明らかになった。

3. 2. 2 プラスチックから溶出する有機物の蓄積

可塑性 PVC 入りマイクロコズムでは、培養期間中に DOC が蓄積した。一方、非可塑性 PVC 入りマイクロコズムでは DOC の蓄積は認められなかった。このことから、溶出した有機物は添加剤由来と判明した。図 4(a)に可塑性 PVC を入れたマイクロコズム内の DOC および VFA の濃度を示す。DOC の大部分は、微生物の主な代謝産物である酢酸によって占められていた。また、別途実施した溶出試験により、可塑性 PVC の一部からはフェノールとビスフェノール A の溶出が確認された。

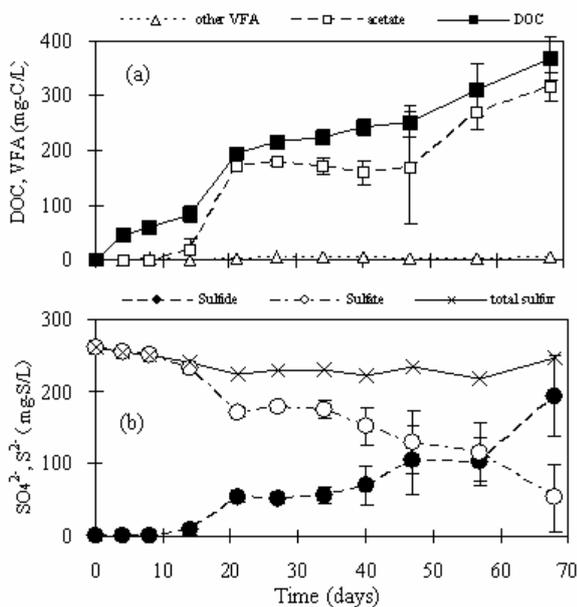


図 4 可塑性 PVC 入りマイクロコズム内の水質変化

(a) DOC, VFA; (b) SO_4^{2-} , S^{2-} ; エラーバーは標準偏差 (n=3)

3. 2. 3 プラスチックから溶出する有機物による微生物の硫酸塩還元反応

図 4(b)に可塑性 PVC 入りマイクロコズムにおける SO_4^{2-} および S^{2-} の濃度変化を示す。可塑性 PVC 入りマイクロコズムでは、 SO_4^{2-} から S^{2-} への還元が起きており、硫化水素の発生が認められた。一方、非可塑性 PVC 入りマイクロコ

ズムでは硫酸塩還元反応は認められなかった。これらの結果から、硫酸塩還元菌は可塑性 PVC から溶出した添加剤 (またはその分解生成物) を利用して増殖できることが示された。

3. 3 埋立処分場からの発生ガスの実態調査

最終処分場では、特有の臭気を感じる事が多く、その強度も処分場毎に異なっており、埋立層内環境を反映したガスが排出されていると考えられた。そこで、臭気の原因たるガスを調査し、埋立層内環境との関係を検討することとした。

その結果、A 安定型最終処分場跡地の埋立層内ガスから保持時間が 11.5 分の特異的なピークを検出した。そこで、入手可能な含硫黄化合物の標準物質 (11 物質) と比較したが、いずれの物質の保持時間とも一致せず同定には至らなかった。

4 まとめ

- ① 浸出水中 DOC 組成比の平均値は、Hi と Hob が 17%、Hon が 21%、Hoa が 62% であり、生物分解生成物である Hoa が DOC の大半であった
- ② DOC 成分比の変化は、Hon 比と水温の間に負の相関関係があった。
- ③ DOC 抽出量は、木・竹、紙、繊維、プラスチック、ゴム・皮革、その他の順で大きかった。また、埋立廃棄物の DOC 抽出量に対するプラスチックの寄与割合は、約 30~70%であった。
- ④ 可塑性 PVC から溶出した添加剤 (または分解生成物) は硫酸塩還元菌により利用され、硫酸塩還元反応が起きることが示された。

5 行政的意義、貢献

本研究では、適正管理がなされない場合、現行法を遵守してもプラスチックを主体とする廃棄物では、硫化水素が発生する可能性あることを示すなど、現行法のプラスチック処理方法の問題点を明らかにした。

また、浸出水の分析結果は、排水処理対策の策定に必要な資料として行政的貢献ができる。

文献

- 1) 井上雄三ら、安定型最終処分場における高濃度硫化水素発生機構の解明ならびにその環境汚染防止対策に関する研究、国立環境研究所報告第 188 号、2005
- 2) 今井章雄ら、湖沼において増大する難分解性有機物の発生原因と影響評価に関する研究、国立環境研究所特別研究報告 SR-36-2001、2001
- 3) 角脇伶ら、スチルジビニルベンゼン共重合体を用いた天然水中における疎水性と親水性の溶存有機物の分画、水環境学会誌、Vol. 32、No. 4、p205-211、2009