

原著

最終処分場の浸透水中の溶存有機物の特性と水処理の検討

梶原佑介*、志水信弘、土田大輔*、濱村研吾、永瀬誠、池浦太莊

スチレンジビニルベンゼン共重合体樹脂を用いた樹脂吸着分画法で溶存有機物(DOC)を疎水性-親水性、酸性-中性-塩基性の違いによって分画することで、最終処分場の浸透水の有機汚濁を評価した。また、塩化第二鉄及び粉末活性炭を水処理剤として用いた場合の各分画成分の除去率を検討した結果、A旧安定型最終処分場の浸透水において塩化第二鉄を用いた場合、最大で疎水性中性成分が24%、疎水性酸成分が60%、親水性成分及び疎水性塩基成分が17%除去された。また、粉末活性炭を用いた場合、最大で疎水性中性成分が100%、疎水性酸成分が94%、親水性成分及び疎水性塩基成分が38%除去された。

[キーワード：溶存有機物、分画、難分解性有機物、フミン物質、水処理]

1 はじめに

安定型最終処分場では、有害物質を含まず性状が安定しているとされる安定5品目(廃プラスチック類、ゴムくず、金属くず、ガラス及び陶磁器くず、建設廃材)を処分しているが、処分場の中には人体に有害な硫化水素が発生している処分場もある。福岡県においては、平成12年に安定型最終処分場の浸透水排水ピット内で、浸透水採取中の事業所作業員が硫化水素中毒で死亡するという事故も起きている¹⁾。

高濃度の硫化水素が発生する条件は、①硫酸還元菌の存在、②硫酸塩の存在、③硫酸塩還元菌が増殖するための有機物の存在、④硫酸塩還元菌が増殖するのに適当な温度・水分・嫌気の状態が維持されていること、⑤発生した硫化水素と化合する物質が少ないこと、等が挙げられる²⁾。この中で、高濃度の有機物は硫化水素の発生のみならず、公共用水域に高い有機汚濁水を流出してしまうという問題もある。このような背景から、本研究では、処分場に起因する有機物に着目し、処分場の浸透水中の有機物の特性を把握することで、最終処分場の適切な水処理方法を提案し、高い有機汚濁浸透水の流出を防止することを目的とした。

通常、有機汚濁の指標として用いられるものはBOD(生物学的酸素要求量)及びCOD(化学的酸素要求量)である。BODは河川の有機汚濁を測る環境基準項目になっており、生物に代謝されやすい有機物いわゆる易分解性有機物量の指標となるが、生物に有毒な物質がある場合には正確に測ることができない。CODは湖沼や海域の有機汚濁を測る環境基準

項目になっており、有機物を化学的に酸化することで難分解性有機物も含んだ有機物量の指標となるが、物質によっては酸化率が異なりすべての有機物量を示すものとは限らない。また、どちらも有機物量を酸素消費量として表したもので、詳細な有機物汚濁についての言及は難しい。そこで本研究では、有機物そのものを全炭素量で表した全有機炭素(TOC)を用いて浸透水中の有機物について考察を行った。TOCのうち溶存態のものを溶存有機炭素(DOC)という。

このDOCを樹脂吸着分画法により親水性成分及び疎水性塩基成分、疎水性酸成分、疎水性中性成分の3つに分画し、評価を行った。DOCを分画・評価する方法としては、Leenheer³⁾が非イオン性マクロ網状アクリル樹脂(XAD-8)を用いた方法を開発し、今井ら⁴⁾がその分析方法を改良し、琵琶湖や霞ヶ浦のDOCの特性や起源についての解明を行っている。また、角脇ら⁵⁾は精製に多種の有機溶媒と多大な時間を要するXAD-8に代えて、より簡便なスチレンジビニルベンゼン共重合体樹脂を用いた分画手法を提案し、XAD-8との整合性を確認した。そこで、本研究では、この角脇らの方法に準じて調査を行った。

2 方法

2・1 樹脂吸着分画法による有機物の分画

2. 1. 1 試薬

アセトン及びメタノールは和光純薬工業社製の残留農薬・PCB分析用試薬を、水酸化ナトリウム溶液及び塩酸は容量分析用試薬を、超純水はアドバンテック社製の超純水製造装置(RFU424BA)で精製されたものをそれぞれ使用した。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PS2(カートリッジ型、充填量：265mg)を使用した。

福岡県保健環境研究所 (〒818-0135 太宰府市大字向佐野 39)

* (財) 福岡県環境保全公社

(〒808-0135 北九州市若松区ひびきの 2-1)

なお、このPS2は、使用前に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を順に1mL/minで通液、洗浄した。さらに使用前に0.1N水酸化ナトリウム溶液10mL、超純水5mL、0.1N塩酸10mLを順に1mL/minで通液、洗浄後、使用した。

2・1・2 装置

DOCの測定には島津製作所製のTOC5000を使用し、試料溶液を(1+1)HClでpH2以下に調整し、キャリアーガスを通気して無機炭素を除去後、DOCを測定した。

分画用のペリスタポンプはIWAKI社製のPST-100Nを使用し、チューブには、タイゴンローラーポンプ用高強度シリコンチューブを用いた。

2・1・3 試料

調査試料は、福岡県内において2009年度に調査を行った最終処分場の浸透水、処理水等(80件)の中からDOC濃度が5mg/L以上のものを抽出し、調査を行った。また、硫化水素発生履歴のあるA旧安定型最終処分場の浸透水及び処理水について2008年9月から2010年1月にかけて毎月1回調査を行った。

2・1・4 分画操作方法

試料を孔径0.45 μ mのメンブレンフィルター(材質:セルロースアセテート)で濾過した後、(1+1)HClを用いてpH2以下に調整した。これをDOC1とする。このDOC1をPS2に1mL/minの流速で10mL通液し、出てきた通過液をDOC2とする。次に、逆方向からPS2に0.1N水酸化ナトリウム溶液10mLを通液し、出てきた溶出液をDOC3とする。DOC1は試料中の全溶存有機物を示し、酸性下でPS2を通過したDOC2は親水性成分及び疎水性塩基成分を示し、酸性下でPS2に補足され、アルカリ溶液で溶出されたDOC3は疎水性酸成分を示す。また、酸性下でPS2に補足され、アルカリ溶液でも溶出されない分画成分は疎水性中性成分を示す。親水性成分は糖酸、脂肪酸、糖類、タンパク質等に、疎水性塩基成分は芳香族アミン等に、疎水性酸成分はフミン物質であるフミン酸、フルボ酸等に、疎水性中性成分は炭化水素、農薬、LAS等に対応すると考えられる⁴⁾。

2・2 水処理実験方法

2・2・1 試薬

塩化第二鉄及び粉末活性炭は、和光純薬工業社製の特級試薬を使用した。

2・2・2 試料

塩化第二鉄による水処理実験材料には、2009年10月に採水したA旧安定型最終処分場の浸透水を用いた。粉末活性炭に

よる水処理実験材料には、2010年1月に採水したA旧安定型最終処分場の浸透水を用いた。

2・2・3 水処理方法

塩化第二鉄水溶液を用いた処理は、浸透水50mLに20%塩化第二鉄水溶液を0、0.14、0.15、0.16、0.17、0.18mL添加し、室温で30分間スターラーで攪拌した後、分画操作を行った。

粉末活性炭を用いた処理は、浸透水50mLに粉末活性炭を0、5、10、25、50、100、250、500、1000mg添加し、室温で5時間スターラーで攪拌した後、分画操作を行った。

3 結果及び考察

3・1 分画操作のブランク値

DOCを分画・評価する上で最も重要なことはブランク値をできる限り抑えることである。そのために分画に用いる樹脂を予め洗浄し、樹脂等由来のDOC成分を取り除く必要がある。

連結して精製したPS2の1番目、5番目及び10番目におけるブランク値を表1に示す。これらの平均値から、DOC1、DOC2、DOC3のブランク補正值をそれぞれ0.5、0.6、0.7mg/Lとした。

ちなみに、超純水をPS2カートリッジに通さずにそのまま分析しただけでも0.1mg/L程度のブランク値が出る。

表1 ブランク補正值

	DOC1 (mg/L)	DOC2 (mg/L)	DOC3 (mg/L)
PS2-1	0.42	0.51	0.72
PS2-5	0.48	0.64	0.70
PS2-10	0.53	0.65	0.71
平均	0.48	0.60	0.71

3・2 県内処分場の浸透水等の水質調査

表2に浸透水等の水質データを示す。DOC濃度が5mg/Lを超えたものは18検体あり、BODが0.5mg/L未満~10mg/L、CODが8.8~36mg/L、DOCが5.5~25mg/Lの範囲であった。図1にDOC組成比を示す。DOC組成比は親水性成分及び疎水性塩基成分が8.8~29%、疎水性酸成分が55~83%、疎水性中性成分が6.6~25%であった。次に、BOD/COD比とDOC組成比の関係を図2に示す。一般的に、BOD/COD比の値が小さくなる程、易分解性有機物の微生物分解が進み、難分解性有機物の蓄積が起きていると考えられる⁶⁾。今回の結果でも、図2に示すように、BOD/COD比の減少とともに、生物分解により生成される難分解性有機物フミン物質に代表される疎水性酸成分の割合が大きくなっているものと考えられる。しかし、その他の成分の組成比に関しては明確な増減は見られなかった。

表2 県内処分場の浸透水等の水質データ

試料番号	pH	EC (μ S/cm)	BOD (mg/L)	COD (mg/L)	DOC (mg/L)
1	7.9	1300	2.4	13	6.8
2	6.2	120	1.2	17	7.5
3	7.4	1050	1.4	13	7.3
4	6.7	2140	1.1	10	7.5
5	7.3	1340	< 0.5	13	8.4
6	7.6	1830	0.6	11	8.6
7	7.0	1770	1.8	15	11
8	7.2	233	2.2	24	10
9	7.2	2840	1.7	28	23
10	7.4	2220	0.8	13	7.7
11	7.4	448	1.3	8.8	5.9
12	8.2	1400	2.1	25	15
13	7.3	1200	4.6	24	16
14	7.9	1490	1.7	36	23
15	11.4	3190	0.5	28	13
16	11.7	3810	6.4	27	16
17	7.1	2180	10	31	12
18	7.7	3690	5.6	27	25

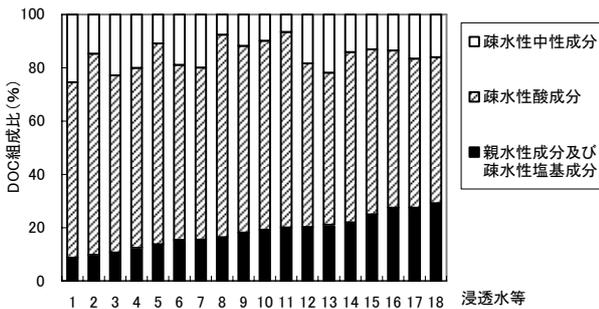


図1 県内処分場の浸透水等のDOC組成比

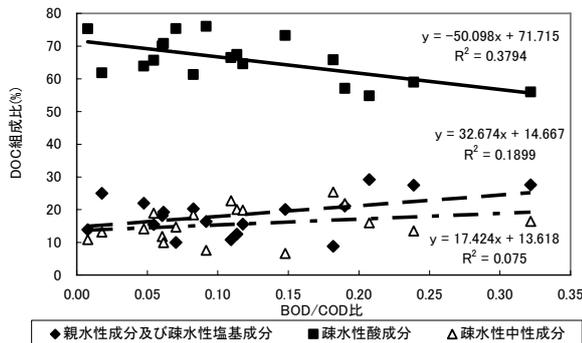


図2 県内処分場の浸透水等のBOD/COD比とDOC組成比

3・3 A旧安定型最終処分場の水質調査

3・3・1 浸透水調査

表3にA旧安定型最終処分場の浸透水の水質データを示す。BODは4.7~20mg/L、CODが36~62mg/L、DOCが24~45mg/Lの範

囲であった。図3にDOC濃度と降水量の関係を示す。降水量は試料採取日以前日までの1ヶ月間のものを示す。図3より、2008年9月から2009年6月にかけてDOC濃度は減少方向にあったが、6月中旬から8月中旬にかけての月間600mmを超える降雨を受けて、7月、8月のDOC濃度は約1.7倍まで増加した。その後、再び減少方向に転じた。

表3 A旧安定型最終処分場の浸透水の水質データ

調査年月	pH	EC (μ S/cm)	BOD (mg/L)	COD (mg/L)	DOC (mg/L)
2008年9月	6.8	2250	8.7	52	34
2008年10月	6.7	2240	8.2	54	34
2008年11月	6.9	2260	8.8	50	33
2008年12月	7.0	2170	20	41	29
2009年1月	7.0	2220	7.1	53	25
2009年2月	6.9	2110	11	36	27
2009年3月	7.0	2210	6.0	47	27
2009年4月	6.9	2240	7.4	42	25
2009年5月	6.9	2190	5.7	41	24
2009年6月	7.1	2150	6.4	37	24
2009年7月	6.9	2260	12	59	40
2009年8月	6.8	2320	9.2	62	45
2009年9月	6.8	2350	8.0	45	38
2009年10月	6.8	2310	4.7	45	39
2009年11月	6.8	2190	5.2	39	32
2009年12月	6.9	2260	6.3	43	35
2010年1月	7.0	2230	5.7	42	32

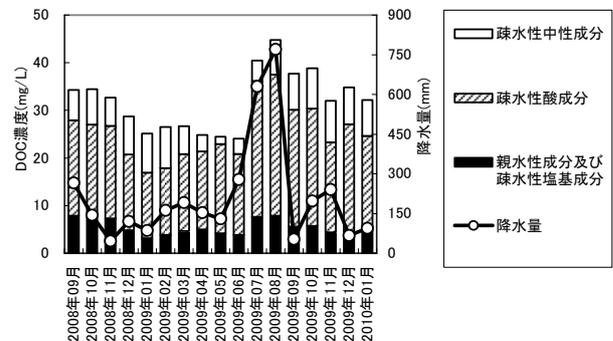


図3 A旧安定型最終処分場のDOC濃度と降水量の関係

3・3・2 処理水調査

表4にA旧安定型最終処分場の処理水の水質データを示す。BODは0.9~4.8mg/L、CODが20~49mg/L、DOCが15~39mg/Lの範囲であった。ここで、各分画成分の浸透水と処理水における組成比を表5に示す。その結果、組成比の平均値は、疎水性中性成分が20%から16%に、疎水性酸成分が62%から67%に、親水性成分及び疎水性塩基成分が17%から18%に変化していた。

表4 A旧安定型最終処分場の処理水の水質データ

調査年月	pH	EC (μ S/cm)	BOD (mg/L)	COD (mg/L)	DOC (mg/L)
2008年9月	7.6	1620	3.1	29	18
2008年10月	7.8	1440	4.8	20	15
2008年11月	7.7	1660	3.0	24	19
2008年12月	7.8	1620	1.6	23	16
2009年1月	7.8	1610	1.9	30	15
2009年2月	8.0	1580	3.5	26	18
2009年3月	7.9	1560	1.7	32	19
2009年4月	8.0	1550	0.9	29	18
2009年5月	8.0	1660	2.9	28	19
2009年6月	7.9	1500	2.0	21	15
2009年7月	7.9	1780	3.6	39	29
2009年8月	7.8	2100	4.5	49	39
2009年9月	7.8	1930	2.2	41	27
2009年10月	7.9	1820	0.9	29	22
2009年11月	7.6	1740	0.9	35	20
2009年12月	7.7	1780	1.0	28	20
2010年1月	7.8	2010	1.7	32	22

表5 各分画成分の浸透水と処理水における組成比の変化

	疎水性中性成分		疎水性酸成分		親水性成分及び疎水性塩基成分	
	浸透水 (%)	処理水 (%)	浸透水 (%)	処理水 (%)	浸透水 (%)	処理水 (%)
2008年9月	19	7	58	64	23	29
2008年10月	22	17	55	62	24	21
2008年11月	18	27	60	53	22	20
2008年12月	28	16	55	69	17	15
2009年1月	33	22	55	64	12	14
2009年2月	32	13	53	71	14	16
2009年3月	22	23	61	63	17	14
2009年4月	14	24	66	59	20	16
2009年5月	6	17	77	65	17	18
2009年6月	13	16	71	67	16	18
2009年7月	11	4	71	75	19	21
2009年8月	16	8	66	74	18	18
2009年9月	20	14	65	70	15	16
2009年10月	22	15	63	69	15	17
2009年11月	27	19	59	66	14	15
2009年12月	22	9	65	74	13	17
2010年1月	23	17	62	69	14	14
平均	20	16	62	67	17	18

3・4 水処理方法の検討

3・4・1 塩化第二鉄による水処理方法

代表的な疎水性酸成分であるフミン物質は、酸性下での塩化第二鉄を用いた荷電中和により凝集沈殿ができる⁷⁾。そこで、A旧安定型最終処分場の浸透水を用いて、塩化第二鉄によるDOC成分の除去効果を検討した。浸透水のpHは7前後であり、塩化第二鉄の添加により容易に酸性化する。酸添加によるpH調整は行わなかった。その結果を図4示す。DOC濃度は添加量0.16mL時に最も減少し(約45%減)、添加量が増すと微増した。20%塩化第二鉄水溶液は添加量の増加に伴ってpHが下がり、4以下になると除去効果に限界が見られた。添加量0.16mL時の各分画成分の除去率は、親水性成分及び疎水性塩基成分が17%、疎水

性酸成分が60%、疎水性中性成分が24%であった。また、除去されたDOCの83%を疎水性酸成分が占めていた。

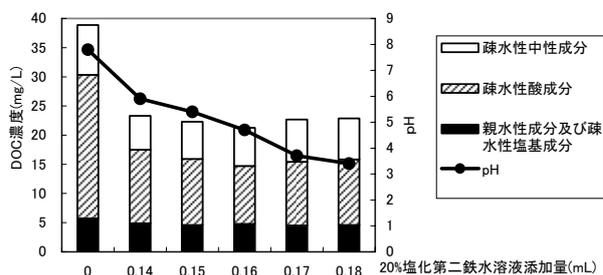


図4 塩化第二鉄によるDOC成分の除去効果

3・4・2 粉末活性炭による水処理方法

A旧安定型最終処分場の浸透水を用いて、粉末活性炭によるDOC成分の除去効果を調べた結果を図5示す。DOC濃度は添加量とともに減少し、添加量1000mg時の各分画成分の除去率は、親水性成分及び疎水性塩基成分が38%、疎水性酸成分が94%、疎水性中性成分が100%であった。疎水性中性成分に関しては添加量5mgの時点で95%が除去されており、疎水性中性成分の除去に効果的であることが分かった。

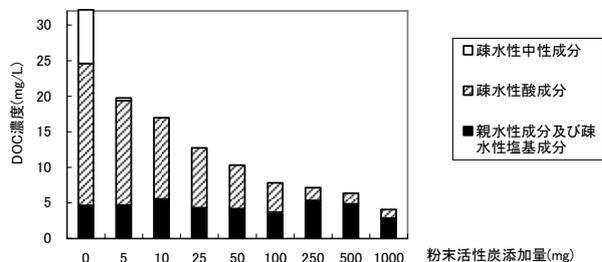


図5 粉末活性炭によるDOC成分の除去効果

4 まとめ

最終処分場の浸透水の有機汚濁を把握するため、樹脂吸着分画法を用いてDOCを分画・評価するとともにその水処理について検討した結果、以下のことが分かった。

- ① 処分場の浸透水等のDOC組成比は親水性成分及び疎水性塩基成分が8.8~29%、疎水性酸成分が55~83%、疎水性中性成分が6.6~25%であった。また、BOD/COD比の減少とともに、疎水性酸成分の割合が大きくなっていった。
- ② A旧安定型最終処分場の現在の水処理によって、各分画成分の平均組成比は、疎水性中性成分が20%から16%に、疎水性酸成分が62%から67%に、親水性成分及び疎

水性塩基成分が17%から18%に変化していた。

- ③ 水処理実験において、塩化第二鉄を水処理剤として用いた場合、最大で疎水性中性成分が24%、疎水性酸成分が60%、親水性成分及び疎水性塩基成分が17%除去されたが、pHが4以下になると除去効果に限界が見られた。
- ④ 水処理実験において、粉末活性炭を水処理剤として用いた場合、最大で疎水性中性成分が100%、疎水性酸成分が94%、親水性成分及び疎水性塩基成分が38%除去された。

文献

- 1) 高橋浩司ら：安定型最終処分場における事故調査，福岡県保健環境研究所年報30号，192-195，2003.
- 2) 井上雄三ら：安定型最終処分場における高濃度硫化水死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，国立環境研究所研究報告第188号，2005.
- 3) J. A. Leenheer: Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters, Environ. Sci. Technol., 15, 578-587, 1981.
- 4) 今井章雄ら：琵琶湖湖水及び流入河川水中の溶存有機物の分画，陸水学雑誌，59，53-68，1998.
- 5) 角脇怜，吉田恭二：スチレンジビニルベンゼン共重合体樹脂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，Vol. 32，No. 4，205-211，2009.
- 6) 渡辺正孝ら：湖沼における有機炭素の物質収支および機能・影響の評価に関する研究，国立環境研究所研所特別研究報告第62号，2004
- 7) 松藤康司，田中綾子，柳瀬龍二：産業廃棄物最終処分場の環境管理，（社）全国産業廃棄物連合会，2010.

Characteristics of dissolved organic compounds in seepage water at final landfill site and water treatment

Yusuke KAJIHARA, Nobuhiro SHIMIZU, Daisuke TSUCHIDA*, Kengo HAMAMURA, Makoto NAGASE and Taso IKEURA

Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences, Mukaizano 39, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan

**Fukuoka Research Center for Recycling Systems, Hibikino 2-1, Wakamatsu, Kitakyushu, Fukuoka 808-0135, Japan*

Organic pollution of seepage water at final landfill sites was evaluated by fractionating dissolved organic compounds (DOC) based on differences in hydrophobic-hydrophilic and acidic-neutral-basic properties employing the resin adsorption fractionation method using a styrene divinylbenzene copolymer resin. The removal rates of each fraction using ferric chloride and powdered activated carbon as water treatment agents were also determined. When ferric chloride was used for the treatment of seepage water at old inert-type landfill site A, the maximum removal rates of hydrophobic neutral and hydrophobic acidic components were 24 and 60%, respectively, and that of hydrophilic and hydrophobic basic components was 17%. When powdered activated carbon was used, the maximum removal rates of hydrophobic neutral and hydrophobic acidic components were 100 and 94%, respectively, and that of hydrophilic and hydrophobic basic components was 38%.

[Key words; dissolved organic matter, fractionation, persistent organic matter, humic materials, water treatment]