



Title	焼却灰埋立地における硫酸塩還元反応による重金属固定に関する基礎的研究
Author(s)	宮脇, 健太郎
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第3837号
Issue Date	1996-03-25
DOI	<a href="https://doi.org/10.11501/3111962">https://doi.org/10.11501/3111962</a>
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/51304">https://hdl.handle.net/2115/51304</a>
Type	doctoral thesis
File Information	000000297153.pdf



焼却灰埋立地における硫酸塩還元反応  
による重金属固定に関する基礎的研究

宮脇健太郎

①

焼却灰埋立地における硫酸塩還元反応  
による重金属固定に関する基礎的研究

1995年12月

宮脇健太郎

# 目次

第1章 序論	1
1.1 埋立地における重金属流出ポテンシャルについて	2
1.2 埋立地内における重金属の挙動について	7
1.2.1 重金属挙動の機構	7
1.2.2 埋立地における硫酸塩還元の可能性	11
1.2.3 重金属固定における沈殿の安定性	11
1.3 本研究の目的と意義	13
1.4 本論文の構成	15
第2章 炭酸ガス吸収による焼却灰埋立層浸出液 pH の中和に関する研究	20
2.1 はじめに	20
2.2 模擬カラムを用いた予備的考察	20
2.3 炭酸ガス吸収および降雨溶出実験	21
2.3.1 実験方法	21
2.3.2 焼却灰の炭酸ガス吸収量と浸出液 pH 低下	22
2.3.3 炭酸ガスによる焼却灰自体の中和	25
2.3.4 大気中炭酸ガスによる中和	25
2.3.5 炭酸ガス吸収量に対する含水率の影響	26
2.3.6 洗い出しの影響	27
2.4 炭酸ガス吸収のモデル化	27
2.4.1 容器内炭酸ガス吸収のモデル式	27
2.4.2 大気中放置のシミュレーション	29
2.5 おわりに	30
第3章 焼却灰中の各種特性及び埋立地内硫酸塩還元菌の分布	32
3.1 はじめに	32
3.2 実験に用いた灰試料及び分析方法	32
3.2.1 実験試料と試料調整方法	32
3.2.2 分析方法	34
3.3 灰中の硫黄化合物	35
3.3.1 最大溶出可能硫酸イオン可能量	35
3.3.2 焼却灰中の硫酸塩以外の硫黄化合物	35

3.4	硫酸イオン溶出量に対する pH 及び攪拌時間の影響.....	36
3.4.1	pH の影響.....	36
3.4.2	攪拌時間の影響.....	37
3.5	焼却灰共存での溶出液中硫酸塩還元反応における硫酸イオンの溶出.....	40
3.6	8 施設の焼却灰における特性比較.....	41
3.6.1	硫酸イオン溶出.....	41
3.6.2	灰中の重金属含有量及び溶出量の測定.....	41
3.6.3	熱灼減量 (I.L.) と溶出 TOC.....	41
3.7	焼却灰の硫化物付吸収量.....	41
3.8	埋立地内における硫酸塩還元菌の存在.....	45
3.9	おわりに.....	45
第4章 灰溶出液中における硫酸塩還元反応の反応条件に関する研究.....		47
4.1	はじめに.....	47
4.2	実験試料及び分析方法.....	48
4.3	溶出液中での環境条件.....	49
4.3.1	温度の影響.....	49
4.3.2	pH の影響.....	51
4.4	有機栄養量と硫酸イオン濃度の影響.....	51
4.4.1	溶液中の硫酸イオンと TOC の関係.....	51
4.4.2	溶液中の利用可能な TOC 量.....	51
4.4.3	本実験において利用された栄養の種類.....	51
4.5	反応阻害に関する検討.....	58
4.5.1	高濃度溶出液における反応実験.....	58
4.5.2	塩濃度の影響.....	60
4.5.3	重金属濃度の影響.....	62
4.6	おわりに.....	62
第5章 異なった施設の焼却灰を用いた溶出液中 硫酸塩還元反応に関する研究.....		66
5.1	はじめに.....	66
5.2	試料及び分析方法.....	66
5.2.1	試料.....	66
5.2.2	分析方法.....	66
5.2.3	土壌植種液.....	67

5.3 異なる施設の焼却灰での硫酸塩還元反応.....	67
5.3.1 実験方法.....	67
5.3.2 施設別結果.....	67
5.3.3 施設間比較.....	80
5.3.4 硫酸塩還元の利用基質.....	82
5.4 植種の影響に関する検討.....	87
5.4.1 実験方法.....	87
5.4.2 結果及び考察.....	87
5.4.3 まとめ.....	95
5.5 おわりに.....	96
第6章 焼却灰及び土充填層における硫酸塩還元反応に関する研究.....	97
6.1 灰充填層と土充填層を直列に接続したカラム実験.....	97
6.1.1 実験の目的と実験方法.....	97
6.1.2 分析方法.....	99
6.1.3 実験結果.....	100
6.1.4 考察.....	115
6.1.5 埋立模擬実験のまとめ.....	117
6.2 焼却灰充填層における硫酸塩還元能力の検討.....	118
6.2.1 実験目的と方法.....	118
6.2.2 分析.....	120
6.2.3 実験結果.....	120
6.2.4 考察.....	131
6.2.5 トレーサ応答実験結果と考察.....	141
6.2.6 反応速度に関する考察.....	144
6.2.7 まとめ.....	149
6.3 おわりに.....	150
第7章 結論.....	151
謝辞.....	155

## 第1章 序論

現在、廃棄物の問題は大きな社会問題の一つとなっている。その理由の一つは廃棄物処分施設、特に埋立処分場の立地が困難になったということにある。つまり、このまま新たな埋立地が建設できなければ、ごみを処分する場所が無くなり、ごみ処理システムが破綻する恐れがでてきたからである。全国の埋立地の残余年数は、すでに8年（1990年度）<sup>1)</sup>を切っており、一部の自治体では、埋立地が確保できなくなっている。

埋立処分場の立地が困難になった理由は、住民の環境に対する意識が高くなり、いわゆるNIMBY (Not In My Back Yard) 症候群が多く見られるようになって埋立地建設に対する反対が多くかつ強くなってきているからである。ごみ輸送車による大気汚染や交通事故に対する心配、地価が下がる、景観が悪くなる等のほか、特に埋立地から発生する浸出水による公共水域、地下水汚染の心配、埋立地からの発生する埋立ガスによる悪臭や火災などの心配、蠅やカラスなど衛生害虫獣の心配等が大きな理由として挙げられる。

そのため、地域対策として周辺道路や住民集会所の整備、埋立跡地の利用による住民還元、地元住民の雇用などの対策と共に、埋立技術の改良によって環境保全を確実に実現できるようにするといった努力が行われている。

また埋立処分場の環境保全につながる中間処理として、リサイクル等によって処分ごみ量を減少させる努力を行うと共に、可能な限りごみを焼却することが行われている。わが国では市町村で処理されるごみの74.3%（1992年度）<sup>1)</sup>が焼却されるようになってきている。

焼却処理によって、埋立ごみ量が減少するという効果があるが、同時に埋立処分される焼却残渣に含まれる有機物が微量であるので、蠅の発生やカラスの飛来を防止でき、浸出水中の有機汚濁（BODやCOD成分、窒素など）濃度を減少させることができるし、悪臭やメタンガスなどの発生量を減らすことができる。このように中間処理の変化によって、自治体の埋立地に投入される廃棄物に占める焼却残渣の割合は39.4%（1992年度）<sup>1)</sup>となり、焼却残渣のみを埋め立てる埋立地も建設されるようになった。

焼却処理によってごみの衛生処理は実現したが、新たな問題を発生させている。つまり、焼却によって有機物をガス化することになるので、当然、焼却残渣中に重金属などの無機成分が濃縮される。また、重金属などの無機成分は、高温反応によって酸化物や塩化物などの化合物となって焼却残渣中に存在するので、焼却前よりも水への溶解性が高まることもあって埋立地による重金属汚染ポテンシャルは大幅に高くなっている。このようなことから、ごみ層内における質変換現象として研究すべき課題が、ごみ層中における微生物による有機物分解現象から、ごみ層内における重金属の挙動へと変化している。

本研究は、上述したような埋立技術に関する状況をふまえて、焼却残渣埋立地内の重金属を長期的に固定し流出を抑制するために、焼却残渣中に豊富に含有される硫酸塩を微生物学的に還元して重金属硫化物を生成させることが可能かどうか、また温度などの環境因子が微生物反応に影響するかどうか、について基礎的に研究したものである。

本章ではまず、1.1節で、自治体の焼却炉から排出された焼却灰 (Bottom Ash) と集塵灰 (Fly Ash) 中の重金属含有量測定値を文献調査し、これらの含有量が通常の土壌に比べ如何に高濃度であるかを示す。次に、これらの灰に含まれる重金属の汚染ポテンシャルを産業廃棄物溶出試験によって調べた結果を整理し、灰中にどの程度の可溶性成分が含まれているかを示した。さらに、焼却残渣を埋立処分している埋立地の浸出水分析値 (浸出水集排水管から流出した浸出水で水処理される前の値) をまとめた。これらのことから焼却残渣主体埋立地における重金属の挙動を研究することの重要性を示す。次に、1.2節では、ごみ層中における重金属の挙動に関する機構を考察し、本研究で研究対象とする硫酸塩還元菌 (SRB) による硫化物生成による重金属固定研究の意義づけを行うと共に、これに関する文献レビューを行う。また、重金属の固定に関する硫化物生成の重要性について考察する。このような背景の中から設定した本研究の目的、意義などを、1.3節に整理する。

最後に、1.4節で本論文全体の構成について述べる。

## 1.1 埋立地における重金属流出ポテンシャルについて

この節においては、重金属流出ポテンシャルを考えるため、以下のように、焼却灰中含量、溶出試験結果 (環境庁告示13号)、埋立地浸出水水質について文献調査を行った。

### (1) 重金属含有量

表1-1に焼却灰及び集塵灰についての文献から重金属含有量をまとめた。なお比較のため非汚染土壌の含有量も示した。土壌に比べ、焼却灰や集塵灰の重金属含有量は高いことがよくわかり、多くの重金属で100倍近い値を示す。特に集塵灰では有害性の高いCdが高い傾向にある。焼却灰、集塵灰についてそれぞれの元素の平均及び標準偏差を示したが、全体で見ると含有量の差にはかなり大きな幅があることがわかる。重金属は形態により溶解のし易さが異なるため、含有量から重金属溶解の可能性を簡単に決定することはできない。しかし、このような焼却残渣が埋立地に処分された場合、周辺環境に比べて極端に重金属が集積しているため、環境汚染を引き起こす潜在的可能性を持っていると言える。

### (2) 溶出試験

焼却灰及び集塵灰の有害性評価のために、溶出試験を用いた数多くの調査研究が行われている。これを表1-2にまとめた。焼却灰について見ると、Pbで埋立処分基準 (新基準) を越えているも

表1-1 (その1) 焼却残渣重金属含有量と焼却条件など

非汚染土壌	集塵灰										年	備考	文献	
	Cd	Pb	Cr	Zn	Cu	Ni	Hg	As	Fe	Mn				排ガス処理 混入の有無
0.295	17.2	20.3	59.9	19	11.7	0.8	5.7	26800	451	EP灰入	ストカ 300	1987	浅見ら	2)
0.44	29	50	86	34	28	1.1	29.1	-	-	EP灰入	ストカ 150	87	飯村	
0.33	17.1	25.7	54.9	24.8	18.6	0.61	0.54	-	-	EP灰入	ストカ 75	87	環境庁	
0.035	1440	1250	-	-	-	0.8	5.7	-	-	EP灰入	ストカ 300	1987	<5mmのみ	3)
6.2	246	95.9	-	-	-	1.1	29.1	-	-	EP灰入	ストカ 150	87		
5.2	297	51.4	-	-	-	0.61	0.54	-	-	EP灰入	ストカ 75	87		
55.4	2210	6.56	6870	4580	223	3.92	6.43	54600	2200		ストカ	87	<5mmのみ	4)
15.3	1360	283	3740	3890	101	1.73	6.96	60300	2230		ストカ	87		
25.8	1800	192	4910	1980	91.5	0.315	11.3	53600	1640		ストカ	87		
15.5	1460	281	3560	1640	898	1.04	7.65	57500	2270		ストカ	87		
19.5	1570	278	3910	1740	899	1.36	7.62	59000	2010		ストカ	87		
2.2	200	42	1400	490	13	0.11	0.5	18000	560	MC灰入	ストカ	88		5)
3.7	1400	54	4300	9900	72	<0.05	0.5	16000	380	なし	ストカ	88		
17	450	130	1500	730	66	-	4	30000	440		ストカ	89		6)
-	880	-	1300	1400	-	<0.005	-	10000	-		ストカ	95	<2mmのみ	7)
-	800	-	3100	1900	-	<0.005	-	15000	-		ストカ	95		
<10	700	1000	2000	5800	-	<0.1	-	34900	-		ストカ	95		8)
<10	1000	600	4200	1600	-	0.93	-	29000	-		ストカ	95		
平均	11.76	1054	328	3399	2971	295.4	0.851	7.3	36492	1466				
標準偏差	15.4	611.2	390.6	1658	2703	376.9	1.051	8.025	19451	857.6				
集塵灰 F-1	0.303	7330	867	-	-	9.1	17	-	-		ストカ 300	87	EP灰	3)
F-2	270	1760	238	-	-	41.4	32.5	-	-		ストカ 150	87	EP灰	
F-3	140	3300	147	-	-	24.2	2.7	-	-		ストカ 75	87	EP灰	
F-4	139	3830	1030	14500	1320	159	19.1	14500	684		ストカ	87		4)
F-5	85.4	2370	716	11300	821	213	7.67	16200	883		ストカ	87		
F-6	82.2	3250	1170	13800	883	434	1.39	20400	1100		ストカ	87		
F-7	130	3660	648	14000	998	182	3.55	13800	630		ストカ	87		
F-8	112	3060	451	12800	914	126	4.22	11700	537		ストカ	87		
F-9	37	1000	-	2800	290	7.4	0.73	8500	120	Ca(OH) <sub>2</sub>	全 150(75*2)	88	EP灰	9)
F-10	120	3300	-	12000	1100	160	1.5	5600	220	なし	機バ 30(15*2)	88	EP灰	
F-11	67	820	-	5100	570	20	<0.05	8000	490	なし	機バ 60(30*2)	88	EP灰	
F-12	62	890	26	2730	-	2.8	-	-	-	Ca(OH) <sub>2</sub>		89	EP灰	10)
F-13	31	2100	10	5750	-	5.7	-	-	-	Ca(OH) <sub>2</sub>		89	EP灰	
F-14	185	3300	151	10700	-	7.1	-	-	-	なし		89	EP灰	
F-15	95	2440	208	28900	-	-	-	-	-	Ca(OH) <sub>2</sub>		90		11)
F-16	88	1470	238	26200	-	-	-	-	-	なし		90		
F-17	88	2250	274	29800	-	-	-	-	-	なし		90		

単位: 含有量 [mg/kg], 処理量 [t/d] - : 測定値なし, 全: 全連続式, 准: 準連続式, <: 以下, >: 以上

表1-1 (その2) 焼却残渣重金属含有量と焼却条件など

集塵灰	Cd	Pb	Cr	Zn	Cu	Ni	Hg	As	Fe	Mn	排ガス処理	灰混入	炉形式, 処理量	年	備考	文献
F-18	21	1900	210	3900	-	-	0.3	4.3	-	-	-	-	流動(全) <149	93	-	12)
F-19	26	1900	400	4200	-	-	0.65	18	-	-	-	-	流動(准)	93	全国124工場集計値	
F-20	164.2	3307	436	18500	-	-	6.99	34.2	-	-	-	-	ストカ(全) >150	93	-	
F-21	170	435.6	428	11300	-	-	8.05	28.9	-	-	-	-	ストカ(全) <149	93	-	
F-22	10.6	517	-	1480	-	-	1.16	6.8	-	-	-	-	ストカ(全) >150	93	-	
F-23	125	3350	180	10300	-	-	4.7	7.1	-	-	-	-	ストカ(全) <149	93	-	
F-24	106	4350	8	2040	-	-	1.89	19	-	-	-	-	ストカ(全) >150	93	-	
F-25	82	2840	250	-	-	-	3.42	9.4	-	-	-	-	ストカ(全) <149	93	-	
F-26	42	990	2100	-	-	-	2	-	-	-	-	-	ストカ(准)	93	-	
F-27	49	1100	90	9000	700	-	0.4	9	14000	-	Ca(OH)2	-	ストカ	95	-	13)
F-28	-	990	-	3800	200	-	<0.005	-	2000	-	CaO	-	ストカ	95	-	7)
F-29	-	1200	-	5100	400	-	0.21	-	-	-	Ca(OH)2	-	-	95	-	
F-30	-	19900	-	33000	1800	-	<0.005	-	11000	-	湿式	-	-	95	-	
F-31	-	4600	-	9800	760	-	3.55	-	-	-	湿式	-	-	95	-	
F-32	19	1450	245	7050	275	37	0.46	0.57	13500	-	-	-	-	95	-	8)
F-33	20	1100	200	2700	1400	-	0.8	-	13100	-	-	-	-	95	-	
F-34	20	800	200	7600	2100	-	0.1	-	50500	-	-	-	-	95	-	
F-35	20	3300	300	7100	6800	-	0.1	-	80500	-	-	-	-	95	-	
F-36	20	5000	200	8100	7100	-	0.2	-	56200	-	-	-	-	95	-	
F-37	20	900	200	3400	1800	-	4.4	-	29900	-	-	-	-	95	-	
F-38	10	900	200	3700	2000	-	0.3	-	32100	-	-	-	-	95	-	
F-39	10	1500	200	4400	2100	-	0.1	-	29300	-	-	-	-	95	-	
F-40	10	1500	200	5600	2500	-	0.2	-	31600	-	-	-	-	95	-	
F-41	<10	2600	300	5100	2500	-	0.14	-	30600	-	-	-	-	95	-	
F-42	15.9	2070	390	6100	3830	150	0.06	-	49300	1890	Ca(OH)2	-	-	95	EP灰	14)
F-43	15.8	2580	410	6730	3750	145	1.2	-	50100	1680	Ca(OH)2	-	-	95	EP灰	
F-44	19	1920	330	6200	3340	146	0.12	7.2	33500	1360	Ca(OH)2	-	-	95	EP灰	
F-45	97.9	1290	-	-	-	-	4.74	-	-	-	-	-	ストカ(全)	95	EP灰	15)
F-46	28	1200	150	3600	630	37	3.4	5.6	3850	-	乾式	-	ストカ	95	BF灰	16)
F-47	40.9	3000	-	-	-	-	1.8	13.7	10500	-	湿式	-	ストカ	95		17)
F-48	57.9	2100	-	-	-	-	1.63	9.9	8400	-	Ca(OH)2	-	ストカ	95	-	
F-49	140	1900	-	-	-	-	0.438	23.4	11200	-	-	-	-	95	-	
F-50	77.1	3000	-	-	-	-	0.603	22.8	10500	-	(アリカリ後添加)	-	ストカ	95	-	
F-51	138	3430	-	10100	499	-	-	-	-	-	-	-	-	95	-	
F-52	380	4800	-	20700	-	-	-	-	-	-	-	-	-	95	-	18)
平均	76.82	2689	373	9785	1835	139.7	3.884	16.95	23116	-	-	-	-	-	-	-
標準偏差	77.33	3249	400.7	6613	1965	60.28	2.116	9.625	20633	-	-	-	-	-	-	-

単位: 含有量[mg/kg], 処理量[t/d] -: 測定値なし, 全: 全連続式, 准: 準連続式, <: 以下, >: 以上

表1-2 焼却灰と飛灰の溶出試験(環境庁告示13号)

焼却灰	pH	Cd	Pb	Cr	Zn	Cu	Ni	Hg	As	排ガス処理	灰混入	炉形式, 処理量	年	備考	文献	
LB-1	-	<0.01	0.3	0.43	0.15	-	-	<0.0005	<0.05	MC灰入	なし	ストカ	1988	<2mmのみ	5)	
LB-2	-	<0.01	0.37	0.12	0.15	-	-	<0.0005	<0.05	なし	なし	ストカ	88			
LB-3	-	N.D.	0.05	N.D.	0.17	-	-	N.D.	-			ストカ	89		19)	
LB-4	-	0.03	0.05	0.05	0.02	-	-	N.D.	-			ストカ	89			
LB-5	-	N.D.	0.04	N.D.	0.02	-	-	N.D.	-			ストカ	89			
LB-6	-	0.04	0.06	N.D.	0.11	-	-	N.D.	-			ストカ	89			
LB-7	12.2	N.D.	0.14	N.D.	0.16	-	-	N.D.	N.D.			全連	91		20)	
LF-1	7	24	4.7	N.D.	600	-	-	N.D.	N.D.	Ca(OH)2		全 150(75*2)	85	EP灰	21)	
LF-2	12.4	N.D.	11	N.D.	-	-	-	-	-	なし		機バ 30(15*2)	89	EP灰	9)	
LF-3	7.5	12	6.3	N.D.	-	-	-	-	-	なし		機バ 60(30*2)	89	EP灰		
LF-4	10.1	0.11	0.05	0.73	-	-	-	-	-				89	EP灰		
LF-5	12.5	<0.1	16.5	<0.1	2.7	-	-	0.0009	-	Ca(OH)2			89	EP灰	22)	
LF-6	12.8	<0.1	60.5	<0.1	18.4	-	-	0.001	-	Ca(OH)2			89	EP灰		
LF-7	8.4	7.2	11.3	<0.1	13.7	-	-	0.0021	-	湿式			89	EP灰		
LF-8	-	0.46	0.17	0.28	1	-	-	N.D.	-	Ca(OH)2		ストカ	89		19)	
LF-9	-	0.04	0.12	0.28	0.06	-	-	N.D.	-	Ca(OH)2		ストカ	89			
LF-10	-	N.D.	0.04	0.03	0.01	-	-	N.D.	-	Ca(OH)2		ストカ	89			
LF-11	-	0.76	0.07	N.D.	0.05	-	-	N.D.	-	Ca(OH)2		ストカ	89			
LF-12	-	0.03	0.05	0.04	0.04	-	-	0.04	-	NaOH		ストカ	89			
LF-13	6.9	28	7.8	<0.05	400	-	-	<0.0005	<0.005				93	EP灰	23)	
LF-14	6.6	21	8.2	<0.05	380	-	-	<0.0005	<0.005				93	EP灰		
LF-15	9.42	0.05	0.03	-	N.D.	N.D.	-	-	-			ストカ 400	93	EP灰	24)	
LF-16	9.22	0.075	N.D.	-	N.D.	0.01	-	-	-			ストカ 400	93	EP灰		
LF-17	9.50	0.014	N.D.	-	N.D.	N.D.	-	-	-			ストカ 400	93	EP灰		
LF-18	9.52	1.78	0.12	-	0.434	N.D.	-	-	-			ストカ 400	93	EP灰		
LF-19	9.42	0.027	N.D.	-	N.D.	N.D.	-	-	-			ストカ 400	93	EP灰		
LF-20	9.42	0.023	N.D.	-	N.D.	0.01	-	-	-			ストカ 400	93	EP灰		
LF-21	9.48	0.028	N.D.	-	N.D.	0.01	-	-	-			ストカ 400	93	EP灰		
LF-22	9.42	3.06	0.12	-	0.653	0.01	-	-	-			ストカ 400	93	EP灰		
LF-23	9.52	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	-	-	-			ストカ 400	93	EP灰		
LF-24	12.4	<0.001	23.9	-	-	-	-	0.0013	-			ストカ(全)	95	EP灰	15)	
LF-25	12.3	<0.005	36	0.1	-	-	-	0.0026	-			ストカ	95	BP灰	16)	
LF-26	11.8	N.D.	0.42	-	-	-	-	0.0019	-			ストカ	95		17)	
LF-27	12.3	N.D.	24.5	-	-	-	-	0.0029	-			ストカ	95			
LF-28	12.3	N.D.	3.18	-	-	-	-	0.00054	-			ストカ	95			
LF-29	10.5	0.088	0.1	-	-	-	-	0.00147	-			ストカ	95			
LF-30	11.08	0.008	0.03	-	0.139	0.007	-	-	-			ストカ	95		18)	
埋立基準		0.3	0.3					0.005	0.3							
土壤環境基準		0.01	0.01					0.0005	0.01							

単位: mg/L, N.D.: 検出下限以下, -: 測定値なし

処理量: 単位 t/d

表1-3 埋立処分場浸出水測定例

処分地	埋立物	pH	Cd	Pb	Cr	Zn	Cu	Ni	Hg	Fe	Mn	年	備考	文献
L1	陸上	灰, 不	0.18	0.97	N.D.	0.65	0.26	-	0.02	-	-	1976		25)
L2	陸上	灰, 他	0.5	8.5	-	6	5	-	-	-	-	1976~77	最大値	26)
L3	陸上	灰22%	0.08	3	1	30	4	0.8	0.07	700	-	1969~75	最大値	27)
L4	陸上	灰	N.D.	N.D.	0.02~1.1	0.01~0.05	0.01~0.36	-	-	1.4~6.0	0.44~1.6	1977~78		28)
L5	陸上	灰, 不, 泥	N.D.	0.08	0.13	0.1	N.D.	-	-	8.69	27.6	1979		29)
L6	陸上	灰, 不, 粗, 泥	N.D.	0.35	0.17	-	0.11	0.67	-	7.63	0.7	1978		
L7	陸上	灰, 不, 粗	N.D.	0.25	0.25	-	0.05	-	0.0114	0.75	16.6	1978		
L8	陸上	灰, 不, 厨芥	0.05	-	1.63	0.9	0.3	-	-	0.75	0.7	1978		
L9	陸上	灰5%, 生, 泥	<0.0001	0.106	0.003	1.4	0.049	-	-	61.4	16.6	1980		30)
L10	陸上	灰27%, 家35%	0.09	1.63	-	0.52	-	-	-	78.8	10.95	1972~76	最大値	31)
L11	陸上	灰26%	0.4	0.6	0.4	4	0.04	0.18	-	50	10	1977~81	最大値	32)
L12	海面	灰, 他	0.01	0.02	-	0.198	0.088	0.03	0.0009	2.29	1.14	1985~89	最大値	33)
L13	陸上	灰, 不	<0.005	<0.05	<0.01	0.4	<0.01	<0.05	<0.0005	3.4	14.6	1989		34)
L14	陸上	灰, 不	<0.005	<0.05	<0.01	0.6	0.5	<0.06	0.001	30	6.3	1989		
L15	陸上	灰, 不	<0.005	<0.05	<0.01	0.4	<0.01	<0.07	<0.0005	12	7.8	1989		
L16	海面	灰78.%, 事14%	-	0.2~2.0	-	0.2~1.9	0.3~0.6	最大0.5	-	0.1~0.5	最大0.3	1986~89		35)
排水基準			0.1	0.1	2	5	3		0.005					
水質基準			0.01	0.01	0.05(6価)	1(水道水)	1(水道水)	0.01	0.0005					

注) 灰: 焼却残渣, 不: 不燃物, 泥: 汚泥, 粗: 粗大ごみ, 生: 生ごみ, 家: 家庭ごみ, 事: 事業系一廃, -: 未測定  
 単位: [mg/L]

のがあり、また他の重金属についても、無視できない濃度での溶出がみられる。参考のため土壌環境基準も示したが、明らかに汚染土壌のレベルである。また、ある1施設の焼却灰について2年間の継続調査を行った例<sup>9)</sup>では、検体数427の溶出試験において11%でPbの旧基準値(3mg/L)を越えている。焼却灰についてのデータが集塵灰についてのものに比べて少ないが、これは集塵灰のほうが圧倒的に重金属含有量が高く、有害であると認識されていることを示している。現在、新施設では集塵灰は、キレート剤等による重金属固定を行った後に埋め立て処分することになっている(平成3年法律改正)。

### (3) 浸出水水質

埋立地浸出水(水処理前)水質の調査結果を表1-3にまとめる。埋立地により搬入物が様々であり、焼却残渣の埋立割合がはっきりしない場合も多いが、いくつかの埋立地で一時的とはいえ排水基準をかなり越える場合や基準値を満足してはいるがわずかに低いにすぎない場合がある。表1-3の測定地中には調査事例中の最大値の場合もあるので、単純な記述はできないが、Cdで15例中3例、Pbで15例中9例(旧基準では3例)、Znで14例中2例、Cuで15例中1例、Hgで7例中3例で排水基準を越えている。どのような埋立地も水質基準と比較すると様々な重金属がかなりの濃度で流出していることから、水処理なしでの放流が難しいことが分かる。

### (4) まとめ

以上の結果を見ると、埋立地からの重金属流出ポテンシャルがあることは明らかである。特に灰の中に高い濃度で重金属を含有しているので、現在流出が認められない(濃度が検出下限以下)埋立地においても、pHなどの埋立層内環境条件の変化により長期間経過後に流出が起こる可能性がある。従って、埋立地管理上は、埋立地を閉鎖し水処理施設の運転を停止した後に長い年月を経過してからも重金属の漏出はないと保証できることが重要である。なお、集塵灰に関しては法改正により特別管理一般廃棄物に指定され、何らかの処理なしで埋立地に搬入されることは無くなったが、今まで埋め立てられてきたもの及び既設炉や小規模(5t/d未満)の炉からはこれからも搬入されることから、集塵灰からの重金属溶出は完全になくなったとも言えない。

これらのことから、埋立地から重金属が漏出することのないようにすることが大切である。

## 1.2 埋立地内における重金属の挙動について

### 1.2.1 重金属挙動の機構

埋立地内での重金属の移動形態としては、大きく分けて二つが考えられる。一つは層内の間隙水中に溶解したイオンでの移動と、もう一つは微粒子状(灰粒子及び沈殿(コイト)粒子)の移動である。埋立初期においてはSS状の重金属の流出が見られるという報告<sup>36)</sup>もあるが、ごみ層は優れたフィルター性能を持つことから長期的に見る場合イオンとしての移動が重要である。ここでは、

灰中の環境条件により変化をするイオン状での挙動（溶解，不溶化）について検討する。

廃棄物中の重金属存在形態は、塩または金属固体である。これらから溶解した重金属はイオンとして、移動することになる。イオン態の重金属の不溶化プロセスでは、吸着と沈殿生成が考えられる。吸着についての検討は数多く行われ、たとえば土手ら<sup>37)</sup>は焼却灰等にCdを吸着させ分配係数を求めている。灰による重金属吸着効果は認められ重金属固定に寄与するが、吸着量が飽和に達した後は、上部から移動してくるイオンの固定化には寄与できない。このことから、埋立地内での重金属不溶化プロセスにおいては沈殿生成が主プロセスであると考えられる。

焼却灰主体の埋立地を想定し、考えられる沈殿生成による溶解及び不溶化の機構について考えられるものを図1-1に整理した。

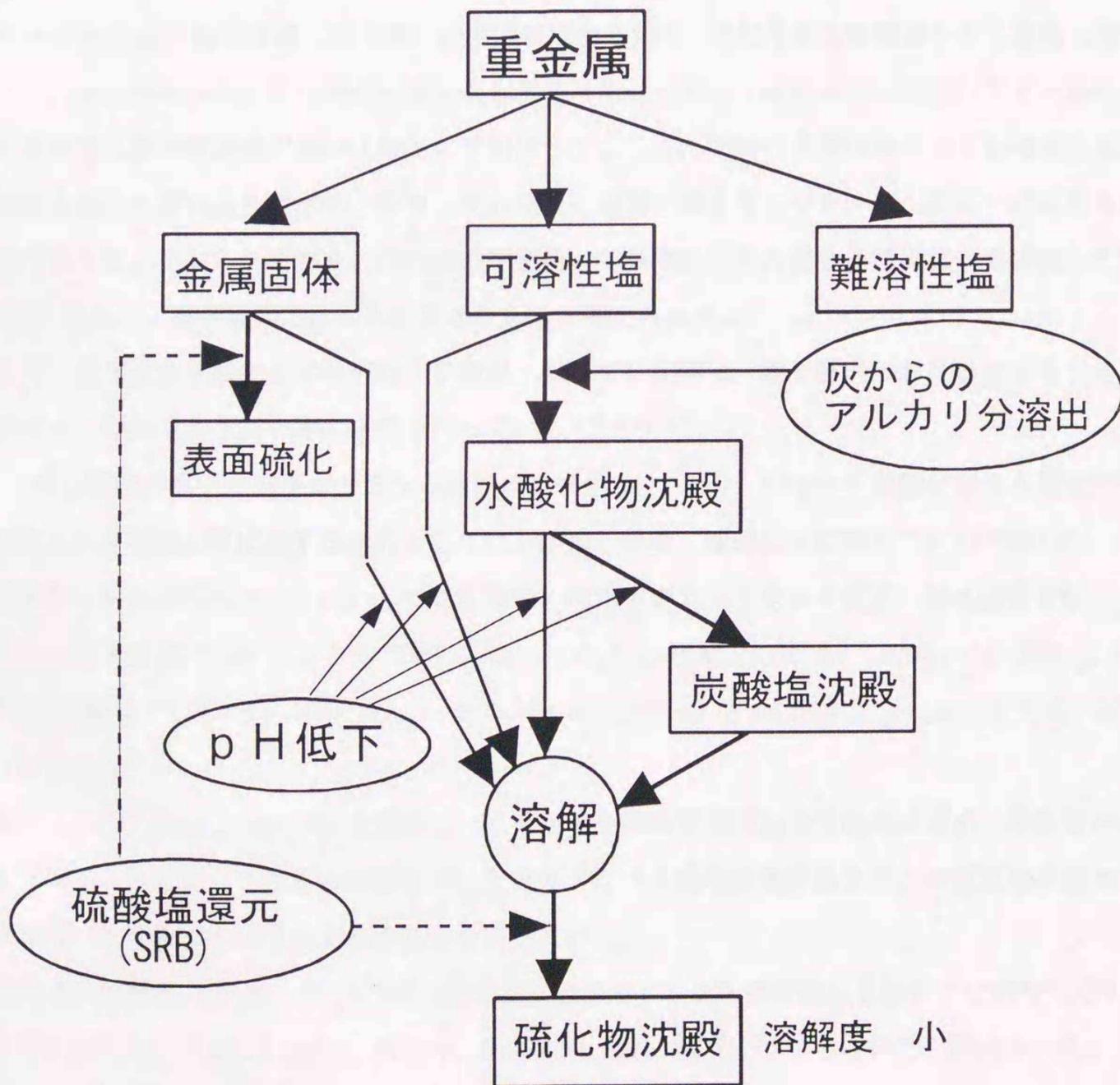


図1-1 重金属不溶化メカニズム

a) 可溶性塩として存在する重金属（塩化物等）が水と接触し溶解すると、焼却灰層ではアルカリ性物質の溶解も多く pHが高くなる場合が考えられ、水酸化物として沈殿する。ここで、層内の pHが低下すると、水酸化物はすぐに溶解してくる。

b) 層内の pH低下の原因については、 $\text{CO}_2$ （大気の侵入，微生物活動による供給）による中和，降雨によるアルカリ成分の洗い出し，降雨中の酸性物質による中和等が挙げられる。この中で主な要因は $\text{CO}_2$ による中和であると考えられ（本論文2章において検討している），その場合は重金属は炭酸塩となって沈殿する。一般に重金属炭酸塩は溶解度が低く塩化物などに比べて難溶性と言われる物が多い。しかし，後述（1.2.3節）するように炭酸塩沈殿では浸出水中濃度は，放流基準を越えてしまう。

c) 埋立地において炭酸塩が $\text{CO}_2$ 分圧やpH変化により溶解するような場合が考えられる（1.2.3節で簡易的に検討する）。そのような場合には，吸着も起こると考えられるが，埋立地内が嫌気状態となつてかつpHが硫酸塩還元菌（SRB）の至適域にある場合，焼却残渣は硫酸塩を多く含有し覆土等からの菌の供給があるため硫酸塩還元が起きる可能性がある。硫酸塩還元が進行すると硫化水素が生成され重金属が硫化物の沈殿として固定される。また同時に金属固体として存在する重金属表面も硫化水素により硫化物となり，それ以上の溶解が進まなくなる。硫化物は一般に非常に安定であることが知られており，硫化物薬剤を用いて集塵灰からの重金属溶出抑制を検討した例<sup>22) 38)</sup>もあり，重金属固定に大きく寄与できると考えられる。

さて，北海道大学衛生工学科清掃工学講座において，土手は，埋立層内におけるカドミウムの挙動について次のような一連の研究を行っている<sup>37) 39) 40)</sup>。

(a) 埋立層内汚水中の溶存カドミウム濃度の及ぼす $\text{OH}^-$ ， $\text{Cl}^-$ ， $\text{CO}_3^{2-}$ の影響に関する研究<sup>39)</sup>

埋立ごみ中の重金属に関する研究としては，溶出，吸着，輸送などに関するものが多いが，化学的挙動に関するものは少ないとしてごみ層中の汚水中のカドミウムの沈殿・錯体反応を研究している。Cdと反応するイオンとして $\text{OH}^-$ ， $\text{Cl}^-$ ， $\text{CO}_3^{2-}$ ，沈殿としては， $\text{CdCO}_3$ ， $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ， $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$ ，錯体として， $\text{Cd}(\text{OH})_m\text{Cl}_n^{2-m-n}$  [ $m, n=1, 2, 3, 4$ ] と $\text{Cd}(\text{CO}_3)_m$  [ $m=1, 2, 3, 4$ ] を考えている。

純水に $\text{NaCl}$ ， $\text{CdCl}_2$ ， $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を溶解し，平衡定数や溶解度積定数を実験的に求め，文献値と比較している。さらに，これらの定数を用いた全カドミウム溶存濃度計算法が，実埋立地浸出水濾過液を用いた実験でもほぼ成立することを示している。

錯体生成の結果， $\text{Cd-OH}^-$ - $\text{CO}_3^{2-}$ - $\text{Cl}^-$ 系では全溶存カドミウム濃度はある値以下にはならない。つまり， $\text{pH} < 11$ では $0.2 \text{ mg/l}$ ， $\text{pH} > 11$ では $0.04 \text{ mg/L}$ 以下にはならないことが分かった。したがって炭酸沈殿に依存する系では，大量のCdイオンがあった場合には工場排水基準（ $0.1 \text{ mg/L}$ ）を越えてしまう。

(b) 模擬埋立実験による廃棄物埋立層内におけるカドミウムの化学的挙動に関する研究<sup>40)</sup>

充填物として人工ごみ（紙、繊維、落葉、プラスチック、金属、ガラスで構成したモデル混合ごみ）と焼却灰を用い、準好気性、海面埋立嫌気性、山間嫌気性の3種の埋立環境において、Cdを添加して、その後の長期的な浸出水中のCd濃度の挙動を追跡している。

その結果、全ての実験条件で浸出水中Cd濃度の急減が見られたが、モデル混合ごみ・準好気性条件ではCdの定常的な漏出（0.02 mg/L）が見られたが、他の条件では不検出（0.01 mg/L以下）となった。Cd濃度の急減は、蛋白質の分解時や硫酸イオンの還元、つまり硫化物イオンの生成時に見られ、硫化カドミウム沈殿生成反応を考慮した全溶存カドミウム濃度計算式によって、実験結果を説明できた。

(c) 都市廃棄物埋立処分場浸出水中の溶存カドミウム濃度の長期的経時変化に関する理論的研究<sup>37)</sup>

まず、実験によって人工ごみと焼却灰へのカドミウム吸着がヘンリー則で表せることを明らかにし、その定数である分配係数を定めている。そして上記の2つの研究で得られた、全溶存カドミウム濃度計算式を使い、モデル混合ごみと焼却灰、嫌気状態と好気状態を組み合わせた4つの埋立条件について、pH、Cl<sup>-</sup>濃度及びCO<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>ガス組成の時間的変動に関するシナリオを設定し、長期的な浸出水中Cd濃度の計算を行っている。なお、反応系は、Cd-OH<sup>-</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Cl<sup>-</sup>系における錯体生成・沈殿生成反応とCd-S<sup>2-</sup>系の沈殿反応、Cd吸着反応であり、S<sup>2-</sup>は、ごみ中に含まれる蛋白質の分解によるものと、焼却灰などから溶出したSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>（灰からの溶出速度=8.4×10<sup>-4</sup> mol/(kg·d)）の還元によって供給される。ただし、生成したS<sup>2-</sup>の内γのみがCdと反応するとしている。また、S<sup>2-</sup>の減少速度として酸素による酸化速度、降雨浸透水による洗い出し、埋立ガスによる希釈を考慮している。さらに、安全側のシナリオとして、ごみ中に含有するCdが全て埋め立て初期に可溶化するとしている。

その結果、溶存性Cdに対して十分な量のS<sup>2-</sup>が供給される場合には、大量のCdS沈殿が生成し、全溶存Cd濃度は非常に小さくなる。その後大きなガス発生や酸素侵入によるSの酸化があっても、全溶存Cd濃度は、緩やかに増加するのみで、最高濃度は10<sup>-4</sup>—10<sup>-3</sup> mg/L程度にとどまり、環境水質基準（0.01 mg/L）を越える可能性は極めて小さい。一方、十分なS<sup>2-</sup>が供給されない場合には、CdSは生成するが、全溶存Cd濃度は高いままで徐々に減少するにすぎず、環境基準を越えたまま推移する。したがって、どんな濃度のCdイオンの溶出・流入があったとしても浸出水中の全溶存Cd濃度を環境水質基準以下に維持するためには、S<sup>2-</sup>の供給が発生するCdイオン量に見合うだけあるかどうか第一に重要であるとの結論を得ている。

以上の実験及び理論的研究の結果からも、重金属流出抑制を目的とした重金属固定のためには、重金属を硫化物沈殿とすることが効果的であることがわかる。

### 1.2.2 埋立地における硫酸塩還元の可能性（文献等）

埋立地内において、硫酸塩還元が実際に起きている可能性があるかどうか検討した。埋立地からの硫化水素の発生について調べたところ（表1-4）、ガス抜き管からのガスに多く含まれていることがわかる。メタンが同時に生成していることが多いことから層内は十分嫌氣的であり、硫酸塩還元が起きているといえる。ただし硫化水素の生成源としてタンパク質中のSもあり、有機物の多い（生ゴミ、下水汚泥等を搬入した）埋立地では、その寄与も大きいと考えられる。

海面埋立地での硫酸塩還元菌（SRB）についての調査<sup>45)</sup>では、ボーリング孔からの採水によりSRBが最大で $10^2 \sim 10^3$  MPN/mL存在していることが報告されている。陸上埋立地内ボーリング調査<sup>46)</sup>において、硫化物が焼却残渣層で最大0.5mg/gを示している報告もある。

メタン生成抑制のためのカラム実験での硫酸塩還元反応の検討<sup>47)</sup>によると、下水汚泥と焼却灰を充填しているカラムにおいて層内を嫌氣的に保ち、上部から $SO_4^{2-}$ を含む水を供給した場合、流出水ORPが $-100 \sim -400$ mVとなり、SRB至適域になり、カラム流出液中の $SO_4^{2-}$ が減少し、同時にメタン生成の抑制と硫化水素の発生がみられ、SRBとメタン生成菌との間で酢酸をめぐる競争が起きていると結論づけている。また $SO_4^{2-}$ 添加のカラムは未添加のカラムと異なり、高濃度の酢酸生成が起きており、酢酸を生成するSRBが働いたと推測できる。

また、3.8節で調査結果を示しているが、焼却残渣のみの埋立地においてボーリング調査を行ったところSRBが焼却灰層内でも確認できた。

これらのことから実際の埋立地内で硫酸塩還元が起きている可能性が高いことが考えられる。

### 1.2.3 重金属固定における沈殿の安定性

ここで1.2.1節で述べた炭酸塩及び硫化物沈殿の溶解性について検討する。

炭酸平衡時の重金属濃度について簡易的な検討を行う。

ガス中炭酸濃度  $p_{CO_2}$  [mol/mol] と液中炭酸モル濃度 ( $H_2CO_3$ ) [mol/L] の関係

$$(H_2CO_3) = H_C \cdot p_{CO_2} \quad (1-1)$$

ここで、ヘンリー定数  $H_C = 3.9 \times 10^{-2}$  (20°C) (文献<sup>48)</sup>)

液中の ( $H_2CO_3$ ) , ( $HCO_3^-$ ) , ( $CO_3^{2-}$ ) [mol/L] 間の関係

$$(H_2CO_3) = (H^+) (HCO_3^-) / K_{ac1} = (H^+)^2 (CO_3^{2-}) / (K_{ac1} K_{ac2}) \quad (1-2)$$

ここで、 $K_{ac1} = 4.47 \times 10^{-7}$  ,  $K_{ac2} = 5.01 \times 10^{-11}$  (文献<sup>49)</sup>)

式 (1-1) , (1-2) から、

$$(CO_3^{2-}) = \{K_{ac1} K_{ac2} H_C / (H^+)^2\} p_{CO_2} \quad (1-3)$$

$$\begin{aligned} IC &\equiv \{(H_2CO_3) + (HCO_3^-) + (CO_3^{2-})\} \\ &= \{1 + K_{ac1} K_{ac2} / (H^+)^2 + K_{ac1} / (H^+)\} H_C \cdot p_{CO_2} \cdot 12000 \quad [mg/L] \end{aligned} \quad (1-4)$$

表1-4 埋立地ガス(硫化水素について)

処分地	埋立物	H <sub>2</sub> S (ppm)	温度 (°C)	CH <sub>4</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	N <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	備考	文献
G1	海面	0.73	24.0	3.7	11.5	78.7	6.1		41)
G2	ガス抜き装置	1.32	28.0	21.4	4.5	68.4	5.6	埋立が5層になって	
G3	ごみ, プラスチックごみ, 焼却残渣,	1.34	20.0	10.1	1.9	76.2	11.9	おり、それぞれの層	
G4	汚泥, 告示産廃,	1.8	57.0	20.77				間に横型のガス抜き	42)
G5	鉱滓	2.8	41.0	14.42				装置(104カ所)があ	
G6		9.7	67.0	22.52				る。	
G7		1.8	53.0	32.22					
G8		150	35.0	28.71					
G9		2.2	49.0	59.24					
G10		0.4	46.0	42.15					
G11		2	26.0	33.03					
G12		12	63.0	37.29					
G13		3.3	51.0	16.44					
G14		44	25.0	29.08					
G15	陸上	0.0033	30.8 (気温)					8月と2月に測定	43)
G16	作業場大気中	0.0026	8.5					している。	
G17	焼却残渣,	0.0036	30.2						
G18	不燃物	0.0026	5						
G19		0.0027	32.8						
G20		0.003	11.2						
G21	海面	最大							44)
	ボーリング孔	1740							
		(1992年度)							

以上により、ガス中の炭酸ガス濃度 [mol/mol] と水中の pH を決定すると、 $(\text{CO}_3^{2-})$  や IC が定まる。

次に、炭酸イオン  $\text{CO}_3^{2-}$  と重金属イオン  $\text{M}^{2+}$  の沈殿平衡によって、水中の  $\text{M}^{2+}$  の濃度が決まると考える。ただし、ガス中から炭酸が供給されるとして、水中における炭酸イオン消費に係わらず、炭酸イオン濃度は、pH と炭酸ガス濃度からのみによって決まるとして計算し表 1-5 に示す。

埋立が終了してから、時間経過とともに、 $p_{\text{CO}_2}$  が減少し、最終的には、大気濃度の  $p_{\text{CO}_2}$  になる。このときには、炭酸塩として全ての重金属が沈殿しているとすれば、重金属濃度は増加して水質環境基準を越えるので、長期的に水管理を行わなければならないということになる。

一方、硫化物沈殿についても同様に考えてみる。

ガス中硫化水素濃度  $p_{\text{H}_2\text{S}}$  [mol/mol] と液中炭酸モル濃度  $(\text{H}_2\text{S})$  [mol/L] の関係は

$$(\text{H}_2\text{S}) = H_s \cdot p_{\text{H}_2\text{S}} \quad (1-5)$$

ここで、ヘンリー一定数  $H_s = 0.114$  (20°C) (文献<sup>48)</sup>)

液中の  $(\text{H}_2\text{S})$ ,  $(\text{HS}^-)$ ,  $(\text{S}^{2-})$  [mol/L] 間の関係

$$(\text{H}_2\text{S}) = (\text{H}^+) (\text{HS}^-) / K_{a_{s1}} = (\text{H}^+)^2 (\text{S}^{2-}) / (K_{a_{s1}} K_{a_{s2}}) \quad (1-6)$$

ここで、 $K_{a_{s1}} = 1.0 \times 10^{-7}$ ,  $K_{a_{s2}} = 10^{-12.9}$  (文献<sup>51)</sup>)

式 (5), (6) から、

$$(\text{S}^{2-}) = \{K_{a_{s1}} K_{a_{s2}} H_s / (\text{H}^+)^2\} p_{\text{H}_2\text{S}} \quad (1-7)$$

$$\text{TS} \equiv \{(\text{H}_2\text{S}) + (\text{HS}^-) + (\text{S}^{2-})\}$$

$$= \{1 + K_{a_{s1}} K_{a_{s2}} / (\text{H}^+)^2 + K_{a_{s1}} / (\text{H}^+)\} H_s \cdot p_{\text{H}_2\text{S}} \cdot 32000 \text{ [mg/L]} \quad (1-8)$$

以上により、ガス中の硫化水素ガス濃度 [mol/mol] と水中の pH を与えると、 $(\text{S}^{2-})$  や TS が定まる。

次に、硫化物イオン  $\text{S}^{2-}$  と重金属イオン  $\text{M}^{2+}$  の沈殿平衡によって、水中の  $\text{M}^{2+}$  の濃度が決まると考える。ただし、水中における硫化物イオン消費に係わらず、ガス中から硫化物が供給されるとして、硫化物イオン濃度は、pH と硫化水素ガス濃度からのみによって決まるとして計算し、その結果を表 1-6 に示す。

この計算結果から見ると、一旦、重金属が硫化物沈殿になってごみ層内に固定されると、ガス中の硫化水素濃度が 1ppb レベルまで低下しても、鉄を除いて容易に水質基準を越えない。特に、Cd や Pb の値は  $p_{\text{H}_2\text{S}} = 1\text{ppt}$  まで下がっても小さいままである。このことから、ごみ層内で金属を硫化物沈殿の形で固定することの有利さが分かる。

### 1.3 本研究の目的と意義

1.1~1.2 において、実際の埋立地における重金属ポテンシャルの大きさを示した。さらに、重

表1-5 重金属炭酸塩沈殿の溶解濃度

	M <sup>2+</sup> の最大濃度 [mg/L]	溶解度積 <sup>50)</sup> log Ksp	炭酸イオンとの平衡M <sup>2+</sup> 濃度 [mg/L]				水質環境基準
			pH=8 p <sub>CO2</sub> =0.1(%)	pH=8 p <sub>CO2</sub> =0.01	pH=8 p <sub>CO2</sub> =0.001		
CdCO <sub>3</sub>	0.1	-13.74	2.34 × 10 <sup>-6</sup>	2.34 × 10 <sup>-7</sup>	2.34 × 10 <sup>-4</sup>	0.01	
ZnCO <sub>3</sub>	5	-9.06	0.0652	0.652	6.52	1(水道水)	
PbCO <sub>3</sub>	0.2	-13.48	7.86 × 10 <sup>-6</sup>	7.86 × 10 <sup>-5</sup>	7.86 × 10 <sup>-4</sup>	0.01	
CuCO <sub>3</sub>	20	-9.86	0.0100	0.100	1.00	1(水道水)	
FeCO <sub>3</sub>	1	-10.46	2.22 × 10 <sup>-3</sup>	0.0222	0.222	0.3(水道水)	
IC			2150	215	21.5		
	M <sup>2+</sup> の最大濃度 [mg/L]	溶解度積 log Ksp	炭酸イオンとの平衡M <sup>2+</sup> 濃度 [mg/L]				
			pH=7 p <sub>CO2</sub> =0.1	pH=7 p <sub>CO2</sub> =0.01	pH=7 p <sub>CO2</sub> =0.001	pH=7 p <sub>CO2</sub> =0.0003	
CdCO <sub>3</sub>	0.1	-13.74	2.34 × 10 <sup>-4</sup>	2.34 × 10 <sup>-3</sup>	0.0234	0.078	
ZnCO <sub>3</sub>	5	-9.06	6.52	65.2	352	2170	
PbCO <sub>3</sub>	0.2	-13.48	7.86 × 10 <sup>-4</sup>	7.86 × 10 <sup>-3</sup>	0.0786	0.262	
CuCO <sub>3</sub>	20	-9.86	1.00	10.0	100.4	335	
FeCO <sub>3</sub>	1	-10.46	0.222	2.22	22.2	73.9	
IC			256	25.6	2.56	0.768	
	M <sup>2+</sup> の最大濃度 [mg/L]	溶解度積 log Ksp	炭酸イオンとの平衡M <sup>2+</sup> 濃度 [mg/L]				
			pH=6 p <sub>CO2</sub> =0.1	pH=6 p <sub>CO2</sub> =0.01	pH=6 p <sub>CO2</sub> =0.001		
CdCO <sub>3</sub>	0.1	-13.74	0.0234	0.234	2.34		
ZnCO <sub>3</sub>	5	-9.06	652	6520	65200		
PbCO <sub>3</sub>	0.2	-13.48	0.0786	0.786	7.86		
CuCO <sub>3</sub>	20	-9.86	100	1004	10043		
FeCO <sub>3</sub>	1	-10.46	22.2	222	2220		
IC			67.7	6.77	0.677		

表1-6 重金属硫化物の溶解濃度

	M <sup>2+</sup> の最大濃度 [mg/L]	溶解度積 log Ksp	硫化物イオンとの平衡M <sup>2+</sup> 濃度 [mg/L]			水質環境基準
			pH=7 p <sub>H2S</sub> =10ppm	pH=7 p <sub>H2S</sub> =0.1ppm	pH=7 p <sub>H2S</sub> =1ppb	
CdS	0.1	-27.94	8.99 × 10 <sup>-12</sup>	8.99 × 10 <sup>-10</sup>	8.99 × 10 <sup>-8</sup>	0.01
ZnS	5	-22.2	2.87 × 10 <sup>-5</sup>	2.87 × 10 <sup>-4</sup>	0.287	1(水道水)
PbS	0.2	-29.15	1.02 × 10 <sup>-10</sup>	1.02 × 10 <sup>-10</sup>	1.02 × 10 <sup>-8</sup>	0.01
CuS	20	-36.1	3.52 × 10 <sup>-20</sup>	3.52 × 10 <sup>-18</sup>	3.52 × 10 <sup>-16</sup>	1(水道水)
FeS	1	-19.42	0.00148	0.0148	1.48	0.3(水道水)
TS (pH=7)			0.073	7.30 × 10 <sup>-4</sup>	7.30 × 10 <sup>-6</sup>	
TS (pH=6)			0.040	4.01 × 10 <sup>-4</sup>	4.01 × 10 <sup>-6</sup>	
TS (pH=8)			0.401	4.01 × 10 <sup>-3</sup>	4.01 × 10 <sup>-5</sup>	

金属を確実に長期的にごみ層中に固定するためには、硫化物固定が非常に重要であることを示した。そのため、焼却灰主体埋立地において、硫酸塩還元反応は起きるかどうか、SRBが活発に活動するための環境因子はどうであればよいか、重金属硫化に十分な $S^{2-}$ を供給できるかどうかなどを基礎的に研究することを目的に実験、検討を行った。

これらの基礎的な知見の集積から、さらに応用的（実用的）検討が行われることにより、埋立地内で長期的に重金属を固定し続ける埋立工法や管理方法を開発できると考えている。

#### 1.4 本論文の構成

第1章では、本研究の背景、研究の目的、意義について整理し、本論文の構成について述べている。

第2章では、焼却灰埋立におけるpH中性化に関する研究を行い、微生物活動により生じるレベルの $CO_2$ 濃度だけでなく空気中の炭酸（0.03%）によっても高いアルカリ性を示す灰層中汚水の中和が起こることを明らかにしている。

第3章では、研究に用いた各種分析方法と、試料として用いた焼却灰に関する分析結果を整理し、以後の研究の基本データとした。重金属や硫酸塩などの含有量及び熱灼減量、硫酸イオンやTOCなどの溶出量、さらに灰試料の持つ硫化物イオン吸収能等について分析し、結果を整理・解析している。その他に、埋立地内ボーリング調査における硫酸塩還元菌（SRB）の分布についても述べる。

第4章では、一つの焼却灰試料を対象として、灰溶出液中における硫酸塩還元反応の環境条件である、温度、ORP、pH、TOC濃度、硫酸イオン濃度、利用される有機栄養の種類等について検討している。

第5章では、異なる8つの施設の焼却灰を対象として、炭酸で中和された灰溶出液中硫酸塩還元反応を行い、硫酸塩還元反応が起こる条件を検討している。また、TOC成分において反応の進行と共に酢酸が蓄積することがわかっているが、この酢酸を利用できるSRBが増殖・活動するかどうかも検討した。

第6章では、灰が共存し水が流通するという条件下でも同様に反応が進むのかを検討するため、焼却灰試料を充填したカラム実験を行い、灰充填層における反応の進行度の状況を検討し、またその時に生じる硫化物量について検討した。

第7章では、研究の総括を行い、本基礎研究によって得られた成果から実際の埋立地において硫酸塩還元による重金属固定が起こる可能性を考察し、応用的な意味で、確実に硫酸塩還元反応を起こさせるための前処理を検討した。

以上の構成の概略を図1-2に示した。

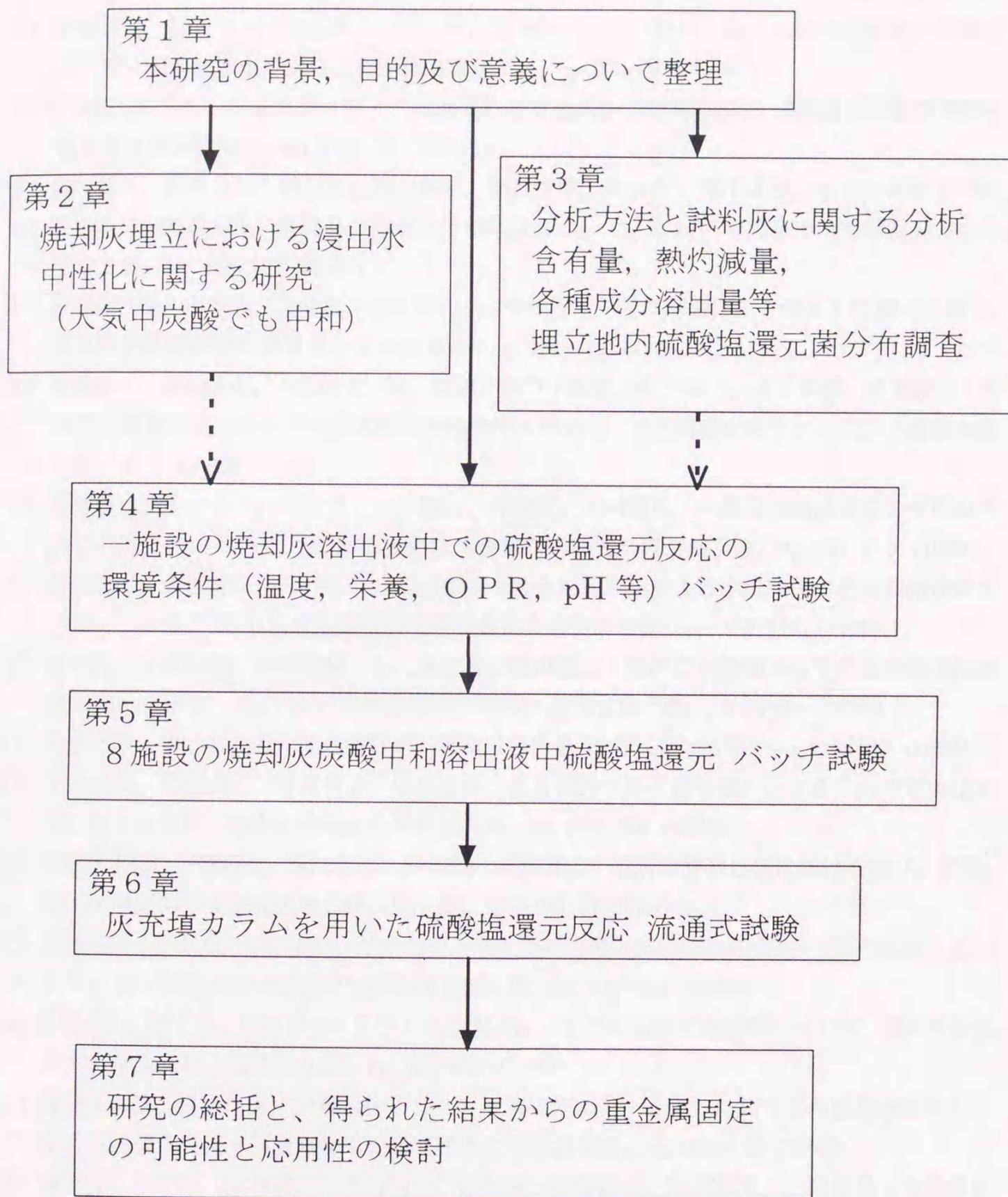


図 1-2 本論文の流れ

## 参考文献

- 1) 廃棄物学会編：ごみ読本，中央法規出版（1995）
- 2) 岡高明：土壌のはなし 25 土壌汚染1 銅、砒、シム、ヒ素，水，34巻，4号，pp. 76-79（1990）
- 3) 伊藤尚夫，福永勲，西谷隆司，中川吉永，井上善介：ごみ焼却工場における重金属の物質収支，第8回全国都市清掃研究発表会講演論文集，pp. 105-108（1987）
- 4) 秋山薫：都市ごみ焼却処理に伴う二次廃棄物の重金属などの実態調査，第8回全国都市清掃研究発表会講演論文集，pp. 149-153（1987）
- 5) 貴田晶子，野馬幸生：焼却灰の溶出特性，都市清掃，第41巻，第164号，pp. 223-228（1988）
- 6) 貴田晶子，野馬幸生：廃棄物の海水浸漬積試験について，第10回全国都市清掃研究発表会講演論文集，pp. 195-197（1989）
- 7) 金藤紘一郎，市原忠，後藤拓，比屋根均，古角雅行：アーク溶融による飛灰処理技術の開発，第6回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 384-386（1995）
- 8) 田原賢一，西野順也，吉成直人，渡辺哲也，梅田十次郎，桜井健士，吉田英樹，鈴木俊行：都市ごみ焼却炉から排出される飛灰の溶融物性と前処理，第6回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 391-393（1995）
- 9) 野馬幸生，貴田晶子，児玉学，山下俊之，神頃貢，古川義久：一般廃棄物焼却灰の中間処理とその有効性について，第10回全国都市清掃研究発表会講演論文集，pp. 167-169（1989）
- 10) 藤沢能成，大垣陽二，吉井裕二，宮地常晴：重金属安定剤による、飛灰中の重金属溶出防止方法について，第10回全国都市清掃研究発表会講演論文集，pp. 170-172（1989）
- 11) 田中勝，石井智彦，谷本正晴，上代真之輔，細川能之：都市ごみ焼却飛灰中の重金属溶出特性に関する研究，第11回全国都市清掃研究発表会講演論文集，pp. 90-93（1990）
- 12) 加藤秀平：ばいじんの中間処理技術，都市清掃，第46巻，第193号，pp. 117-132（1993）
- 13) 井元義訓，吉田修一，青樹和彦，山本正樹，古角雅行：高周波溶融炉による飛灰の無害化处理，第6回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 378-380（1995）
- 14) 梅田十次郎，西野順也，渡辺哲也，萩原均，吉成直人：飛灰の溶融処理における排ガス処理，第6回廃棄物学会研究発表会講演論文集，397-399（1995）
- 15) 勝浦英雄，井上卓，田中慎一，鈴木康史：飛灰薬剤処理方法における発生ガス等の低減化について，第6回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 428-431（1995）
- 16) 江崎正和，河上勇，住友実：セメント及び薬剤による飛灰の安定化处理について，第6回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 432-434（1995）
- 17) 藤田晃太郎，根岸久美，伊藤弘樹：セメント系材料により固化した都市ごみ焼却飛灰からの鉛の溶出傾向，第6回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 438-440（1995）
- 18) 澤池寛，高木毅，浦中国夫，蓑田哲生，福永勲，伊藤尚夫，村上忠夫，三野禎男：水洗浄法によるごみ焼却飛灰の無害化处理の実施事例，第6回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 460-462（1995）
- 19) 樋口壮太郎，高橋富男，古田秀雄：焼却残渣埋立に伴う $\text{Ca}^{2+}$ ， $\text{Cl}^{-}$ の溶出特性について（その1），第10回全国都市清掃研究発表会講演論文集，pp. 204-207（1989）
- 20) 大森亮一，谷田部秀夫，鈴木秀夫，小林紀男：不燃性破碎ごみの溶出特性について，第12回

- 全国都市清掃研究発表会講演論文集, pp. 210-212 (1991)
- 21) 竹中伸也: EP ダストの化学組成とその処理法, 第4回全国都市清掃研究発表会講演論文集, pp. 162-165 (1983)
  - 22) 藤沢能成, 大垣陽二, 吉井裕二, 宮池常晴: 重金属安定剤による飛灰中の重金属類溶出防止方法について, 第10回全国都市清掃研究発表会講演論文集, pp. 170-172 (1989)
  - 23) 澤池寛, 藤川輝昭, 高田達也, 村川忠夫, 前田信広: 加湿混練方式によるEP灰無害化处理, 第14回全国都市清掃研究発表会講演論文集, pp. 239-241 (1993)
  - 24) 澤池寛, 蓑田哲生, 福永勲: 飛灰の洗浄法について, 都市清掃, 第46巻, 第193号, pp. 148-153 (1993)
  - 25) 岩井重久, 北尾高嶺, 浦辺真郎: 廃棄物処分場浸出水の重金属除去について, 廃棄物処理対策全国協議会第27回全国大会講演論文集, pp. 75-76 (1976)
  - 26) 寺島泰, 浦辺真郎, 土居通治: 都市ごみ焼却残渣の埋立に伴う重金属などの挙動に関する基礎的研究, 廃棄物処理対策全国協議会第29回全国大会講演論文集, pp. 77-83 (1978)
  - 27) 山田浩一, 井上善介, 本多淳裕: 陸上埋立地における汚水の排出特性, 用水と排水, 第20巻, 第11号, pp. 1301-1309 (1978)
  - 28) 吉田豊, 成富武治, 永田知子, 中山和好: 焼却灰埋立地における浸出液の経時的変化について, 廃棄物処理対策全国協議会第30回全国大会講演論文集, pp. 65-69 (1979)
  - 29) 大方政信, 出納正杉, 小島秀生, 横山晴美: 2, 3の廃棄物埋立地浸出水における水質特性について, 廃棄物処理対策全国協議会第31回全国大会講演論文集, pp. 122-127 (1980)
  - 30) 高橋靖弘, 井上雄三, 田中信寿, 神山桂一, 白鳥悟士: 混合ごみ埋立地浸出水処理施設の調査結果について, 廃棄物処理対策全国協議会第32回全国大会講演論文集, pp. 104-109 (1981)
  - 31) 小柳高好, 小川泰一, 金子正紀, 三上佳秀, 高橋俊和, 藤井毅: 埋立処分場浸出汚水水質の経年変化, 第2回全国都市清掃研究発表会講演論文集, pp. 139-143 (1981)
  - 32) 赤池繁, 鈴木邦雄, 三上佳秀: ごみ埋立処分地からの浸出水中の鉄、マンガンについて, 第8回全国都市清掃研究発表会講演論文集, pp. 222-225 (1987)
  - 33) 福永勲, 山本攻, 井上善介, 高見澤一裕: 廃棄物埋立処分場浸出水における重金属類の挙動, 廃棄物処理対策全国協議会第40回全国大会講演論文集, pp. 16-19 (1989)
  - 34) 清水典徳, 丹野幹雄, 小林進: 一般廃棄物埋立地の浸出水及び処理水の性状について, 第10回全国都市清掃研究発表会講演論文集, pp. 213-215 (1989)
  - 35) 金井正, 村木宏, 藤井健, 百瀬英雄: 焼却残渣主体海面処分場余水水質変化について, 都市清掃, 第45巻, 第190号, pp. 485-489 (1992)
  - 36) 松藤康司, 花嶋正孝, 柳瀬龍二, 田中勝, 池口孝, 島岡隆行: 焼却灰の埋立処分に伴う微量重金属の挙動に関する実験的研究, 都市清掃, 第39巻, 第150号, pp. 37-49 (1986)
  - 37) 土手裕, 田中信寿, 神山桂一: 都市廃棄物埋立処分場浸出水中の溶存カルシウム濃度の長期的経時的変化に関する理論的研究, 衛生工学研究論文集, 第26巻, pp. 49-60 (1990)
  - 38) 鍋島淑郎, 佐久間英三: ごみ焼却場で発生する焼却飛灰の硫化物処理における各種サルファー剤の処理性能について, 第15回全国都市清掃研究発表会講演論文集, pp. 149-151 (1994)
  - 39) 土手裕, 田中信寿, 神山桂一: 埋立層内汚水中の溶存カルシウム濃度に及ぼす $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$

- の影響に関する研究, 衛生工学研究論文集, 第24巻, pp. 177-186 (1988)
- 40) 土手裕, 田中信寿, 神山桂一: 模擬埋立実験による廃棄物埋立層内におけるカドミウムの化学的挙動に関する研究, 衛生工学研究論文集, 25, pp. 21-27 (1989)
  - 41) 増田淳二, 福山丈二, 伊藤尚夫: 臭気センサー利用による埋立処分地臭気発生量の推定, 第4回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp. 425-428 (1993)
  - 42) 福山丈二, 増田淳二, 伊藤尚夫: 北港廃棄物処分地におけるガス発生実態とその経年推移, 水処理技術, 第35巻, 第3号, pp. 115-125 (1994)
  - 43) 厚生省生活衛生局水道環境部: 昭和63年度 最終処分場の管理技術に関する調査報告書 平成元年3月 (1989), p110
  - 44) 東京都清掃局, (財) 廃棄物研究財団: 平成5年度 廃棄物埋立処分場有効活用に係わる処理技術開発調査報告書 平成6年3月 (1994), p21
  - 45) K. Takamizawa, H. Shamoto, H. Horitsu, K. Kawai, T. Suzuki, T. Mori, I. Fukunaga and H. Iida : Distribution of Sulfate-reducing Bacteria at a Sea-based Solid Waste Disposal Site and Their Role on Insolubilization of Heavy Metal Ions in Leachate, J. of the Japan Society of Waste Management Experts, Vol. 5, No. 3, pp. 89-97 (1994)
  - 46) 大迫政浩, 井上雄三, 古市徹, 田中勝: 焼却残渣埋立層内における重金属類の移動特性に関する実態調査, 第4回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp. 575-578 (1993)
  - 47) 金正権, 松井三郎: 硫酸塩還元を用いた廃棄物埋立地からのメタン発生抑制法の研究, 廃棄物学会論文集, 第5巻, 第4号, pp. 151-160 (1994)
  - 48) 日本化学会編: 化学便覧基礎編 II (改訂3版), 丸善, (1984), pp. 158-159
  - 49) R. M. Smith and A. E. Martell: Critical Stability Constants, Vol. 4: Inorganic Complexes, (1976), Plenum Press, New York
  - 50) L. G. Sillen et al.: Stability Constants of Metal Complexes Sec. 1, Chem. Soc. London (1964)
  - 51) L. D. Benefield J. F. Judkins B. L. Weand: Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment, (1982), Prentice-Hall, New Jersey

## 第2章 炭酸ガス吸収による焼却灰埋立層浸出液 pHの中和に関する研究

### 2.1 はじめに

焼却灰主体埋立地内での重金属移動において、1章で述べたように、pHはイオンの溶解、沈殿反応に対する重要な環境要因である。また、第3章で述べるように、重金属固定に有効であると考えられる硫酸塩還元反応においても、pHが中性域でなければ硫酸塩還元菌(SRB)の活性は低い。

さて、焼却灰埋立地あるいはその模擬実験については多くの報告があり、1988～92年の間に国内で発表された報告を整理したところ、以下のようにまとめることができた。焼却灰はアルカリ分を多く含むため、振とう溶出試験を行なうと浸出液のpHは12前後と高い<sup>1)</sup>。しかし、a) 実際の埋立地浸出液のpHは中性域である<sup>2, 3, 4)</sup>。一方、ライシメータによる模擬実験における浸出液の場合、b) pHが11～12のまま低下しないもの<sup>5, 6, 7, 8)</sup>と、c) pHが11前後から中性域まで急激に低下するもの<sup>7, 8)</sup>、の3つに分けられた。(最近の文献のみとしたのは、近年ごみ質の変化とともに、焼却灰中の強熱減量が小さくなっているためである。文献<sup>6, 7)</sup>には強熱減量の記載があり、それぞれ2.9%、7.2%であった)。

本章では、このような違いがなぜ生じるのかについて考察し、焼却灰埋立地浸出液のpHを中和させる要因を明らかにする。

### 2.2 模擬カラムを用いた予備的考察

ライシメータ実験のうち、文献7, 8はb) c) 双方の結果を同時に得ており、pH低下の原因を考えるのに都合がよい。金谷<sup>7)</sup>は、焼却灰(粒径9.5mm以下)を1mの高さに充填したアクリルカラムを用い、屋外において自然降雨を与えるとpHが約1か月後に10.5から7付近まで急激に低下したが、室内で人工降雨を連続的に流すと高pHが続いたと報告している。また、中野ら<sup>8)</sup>は埋立構造を模擬した充填量6トンあるいは20トンという大型の屋外実験で、準好気性埋立のpHは3か月あるいは13か月後に12から7まで急激に低下したが、嫌気性埋立では2年を経過しても下がらないと報告している。

自然降雨は人工降雨と違って間欠的であり、層内の含水率が低くなり、気相部の割合が増加して通気性が良好となる時期がある。(これに対し、pHが低下しない文献5, 6はいずれも連続的に降雨を与えている。) また、準好気性埋立とは埋立層下部に埋設される集排水管出口が大気に解放されており、層内に大気が侵入できる構造であるが、嫌気性埋立は管出口が水封され、層底部が滞水している。これらのことにより、大気成分が焼却灰層中に侵入できることが浸出液pH低下に影響しており、大気中の炭酸ガスによる中和が原因ではないかと考えられる。pH低下の要因としては、酸性雨や溶出成分の洗い出しも考えられるが、前者は中野らの報告<sup>8)</sup>によって、後者は金谷

の報告<sup>7)</sup>によって、共に決定的な影響を持たないことが示されている。

この予想を確かめるため、内径5 cm 高さ40cmの亚克力製カラムを用いた実験を行った。焼却灰はA施設(第3章のA施設であるが採取時期が異なる)の灰ピットより採取したボトムアッシュで、風乾後に水を加えて予め含水率20%とした。試料は4 mmメッシュふるい通過分を用い、湿重量で500 gを充填した(高さ22~26cm)。実験は、1) カラム上下端大気解放(好気性埋立を模擬) / カラムを密閉し窒素ガス充填(嫌気性埋立を模擬)、2) 降雨間隔: 7日ごと / 1日ごと、3) 焼却灰粒

径: 4 mm以下 / 2~4mm、の組み合わせで行った。降雨は、20mLの無炭酸水を一度に与えた(上部に一旦湛水する)。浸出水pHの変化を図2-1に示す。

7日ごとに降雨を与えた場合、上下端解放では浸出液のpHは速やかに低下するが、密閉状態のものはほとんど下がらない。この実験ではカラム底部には6 mm径のガラスビーズを50 g(高さ1.5cm)敷いたが、以前の実験においてカラム上下を解放してもビーズを敷かないとpHは低下が起きなかったが、これは底に水分飽和部分ができて大気への侵入を妨げたと考えた。また、上下端を解放しても、降雨を毎日とした場合には、7日ごとの降雨に較べてpH低下は緩慢になった。これらの結果は、上記の仮定と矛盾がないが、定性的な説明の域を出ていない。

そこで、次の2.3節で述べるような短いカラムを用いたバッチ実験を行い、炭酸ガス吸収量と浸出液pHの関係を定量的に把握することを試みた。カラムが短いと内部はほぼ均一と考えられ、炭酸ガスの吸収量測定も容易に行えるからである。

## 2.3 炭酸ガス吸収および降雨溶出実験

### 2.3.1 実験方法

前節の筆者らの実験も含めて、これまでの焼却灰を用いた模擬実験では、取扱い・保存の容易さのため一旦乾燥したものを使うことが多かった。しかし、乾燥により特性が変化する可能性が

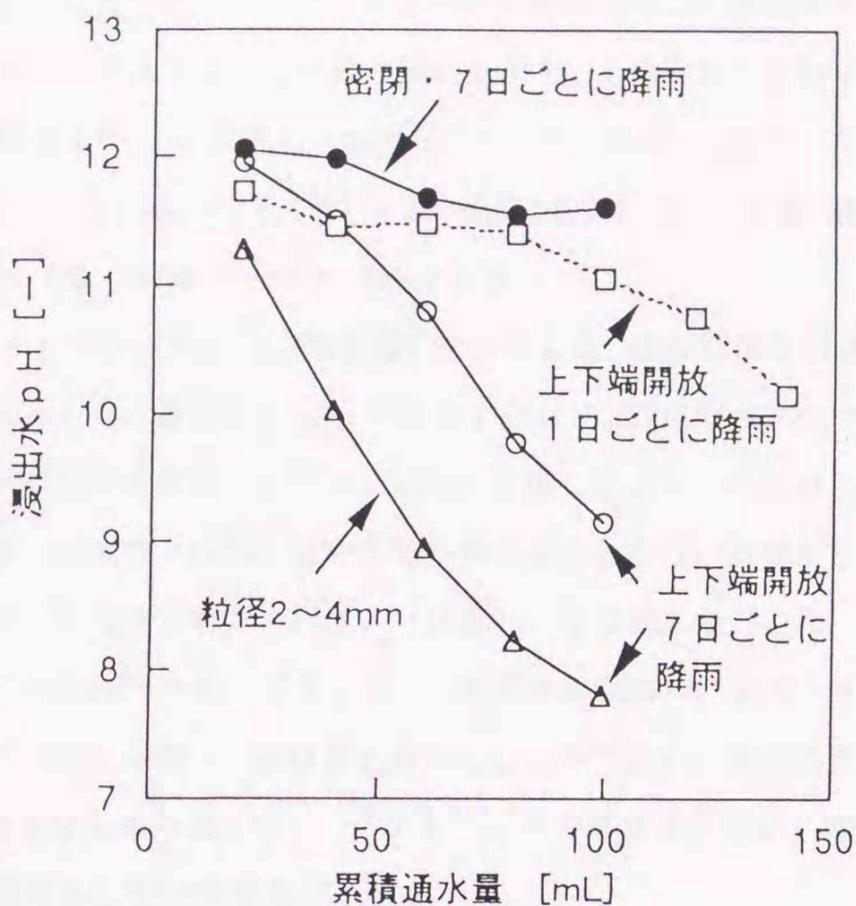


図2-1 カラム実験における浸出水pHの経時変化  
(焼却灰: 4mmふるい通過分)

あり、実際の埋立地に投入される状況とも異なる。そこで、前節と同じ清掃工場から焼却灰を採取し（採取時期は同じでない）、空き缶などの大きなものを取り除いたのち、水分の蒸発を防ぐためビニール袋に密閉して保存して試料とした。この試料の含水率は25~16%（保存中に低下した）、熱灼減量は2.8%、粒径分布（乾状態）は0.25以下：8.1%、0.25~0.5：8.3%、0.5~1.0：10.8%、1.0~2.0：15.3%、2.0~5.6：26.4%、5.6mm以上：31.1%である。

試料は内径5 cm、長さ5 cmのアクリルカラムに20 g（湿重量）を充填した。焼却灰は金網（1 mmメッシュ）で支え、軽く詰める程度とした（層厚約1 cm）。内容量1100mLの広口びんにCO<sub>2</sub>：30%、N<sub>2</sub>：70%のガスを通気し、びん内の空気を置換したのち、試料を充填したカラムを入れて密栓し、実験を開始した。また、炭酸ガスが吸収されるに従い容器内部が陰圧となり、外部から空気が侵入するのを避けるため、窒素ガスを充填したガスパック（容量1L）を接続した。これにより、びん内部の炭酸ガス濃度（びんのふたのガスサンプリング口よりガスを採取し、ガスクロマトグラフで測定）を経時的に測定することで炭酸ガス吸収量を求めることができる。降雨に相当する注水は、炭酸ガス吸収後、カラムをびんから取り出し、メスピペットで蒸留水を20mL、表面に均等に与えた。浸出液は速やかに流出し、そのpHを測定した。

実験は、表2-1に示すA、B、C、D、Eの5つの実験のパターンで行った。カッコ内は実験条件で、例えばA<sub>1</sub>（0.5h→20mL）とは、炭酸ガス中に30分放置し、その後20mLの降雨を与えたことを示す。上付き「\*」とは実験前に降雨を1回与えているとの意味であり（「\*\*」は降雨が2回）、例えばA<sub>1</sub>\*とはA<sub>1</sub>の試料に対し再び炭酸ガス吸収→降雨を繰り返したことを表す。実際の埋立地では炭酸ガス吸収が連続的かつ長期間に行われるのに対し、降雨による洗い出しは間欠的で相対的に短時間で起こるが、表2-1のパターンは、炭酸ガス吸収も短時間に行わせたことに相当する。

### 2.3.2 焼却灰の炭酸ガス吸収量と浸出液pH低下（実験A）

図2-2に、実験Aにおける炭酸ガスの累積吸収量を示す。以下では吸収量を焼却灰乾燥重量あたりで表示する。

A<sub>3</sub>を見ると、24時間で0.63mmol-CO<sub>2</sub>/g-ash（dry）が吸収されている。（このとき、容器中の炭酸ガス濃度は29.2から9.1%に低下した。）花嶋ら<sup>9)</sup>は、焼却灰中カルシウムの60%がCaOの形態で存在すると報告しているが、本研究で用いた焼却灰中のカルシウム量を測定したところ1.5mmol/g（dry）であり、CaOを焼却灰の主なアルカリ供給源と考えると、上記の炭酸ガス吸収量との対応がほぼつく。（ただし、カルシウム組成は焼却灰ごとに異なると考えられるので、オーダーの比較である。）すなわち、アルカリの中和のために炭酸ガスが吸収されたと考えられる。

そこで、炭酸ガス吸収量と浸出液pHの関係を見ることにする。図2-3は、炭酸ガス中の放置時

表 2-1 実験番号及び実験条件

実験A：炭酸ガス吸収量の大きさと浸出液 pH の関係を知る	
R → A <sub>1</sub> (0.5h→20mL)	→ A <sub>1</sub> * (24h→20mL)
R → A <sub>2</sub> (3h→20mL)	→ A <sub>2</sub> * (24h→20mL)
R → A <sub>3</sub> (24h→20mL)	→ A <sub>3</sub> * (24h→20mL)
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ R：清掃工場から採取した焼却灰</li> <li>・ (0.5h→20mL) は (0.5時間炭酸ガス吸収後、20mLの降雨) の意</li> </ul>	
実験B：焼却灰自体が中和されるかどうか (カッコ内は放置時間)	
B <sub>1</sub> (0.5h)、B <sub>2</sub> (3h)、B <sub>3</sub> (1d)、B <sub>4</sub> (7d)	
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 炭酸ガス中に試料を放置</li> <li>・ 炭酸ガス吸収後試料を5g取り出し、固液比1:10で振とうし、pH測定。</li> <li>・ 残りの試料に、15mLの降雨を与え、浸出液のpH測定。</li> </ul>	
実験C：大気中の炭酸ガスで焼却灰の中和が可能か (カッコ内は放置時間)	
C <sub>1</sub> (1d)、C <sub>2</sub> (2d)、C <sub>3</sub> (3d)	
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 室内に試料を放置</li> <li>・ pH測定は、実験Bと同じ。</li> </ul>	
実験D：含水率と炭酸ガス吸収量の間を知る (カッコ内は含水率[%])	
D <sub>1</sub> (0)、D <sub>2</sub> (7)、D <sub>3</sub> (10)：乾燥機中で乾燥後、カラムに充填	
D <sub>4</sub> (20)	: Rと同じ
D <sub>5</sub> (25)	: Rに蒸留水1mLを加えた
実験E：洗い出しの影響	
R → E <sub>1</sub> (24h→5mL)	→ E <sub>1</sub> * (24h→5mL) → E <sub>1</sub> ** (24h→17mL)
R → E <sub>2</sub> (24h→10mL)	→ E <sub>2</sub> * (24h→10mL) → E <sub>2</sub> ** (24h→17mL)
R → E <sub>3</sub> (24h→20mL)	→ E <sub>3</sub> * (24h→20mL) → E <sub>3</sub> ** (24h→17mL)
R → E <sub>4</sub> (20mL→24h→20mL)	→ E <sub>4</sub> * (24h→20mL)
R → E <sub>5</sub> (50mL→24h→20mL)	→ E <sub>5</sub> * (24h→20mL)
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ E<sub>1</sub>**、E<sub>2</sub>**、E<sub>3</sub>**：実験Bと同じ振とう実験を行った。</li> </ul>	

間を変えたA<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>に降雨を与えたときの浸出液pHを、炭酸ガス吸収量に対してプロットしている。Rとは、試料焼却灰に炭酸ガス吸収を行わせることなく降雨を与えたものであるが、炭酸ガス吸収量が多い順 (R < A<sub>1</sub> < A<sub>2</sub> < A<sub>3</sub>) にpHが低下しており、アルカリ中和の進行度合いが違うためと考えられる。その後、再び炭酸ガス吸収を行わせると、1度目の吸収量が多いほど吸収量は小さい (図2-2)。このときの浸出液pHを、2度の通算炭酸ガス累積吸収量に対して示すと図2-3中のA<sub>1</sub>\*、A<sub>2</sub>\*、A<sub>3</sub>\*となるが、累積吸収量、pHともに大差がなく、いずれも1度目の浸出液pHより低い。このことは、炭酸ガス吸収が飽和に近づいていることを示している。なお、図2-2でA<sub>2</sub>はA<sub>3</sub>に重なるはずであるが、サンプルのばらつきのためか、今回の実験においては図に示す程度のばらつきがあった。

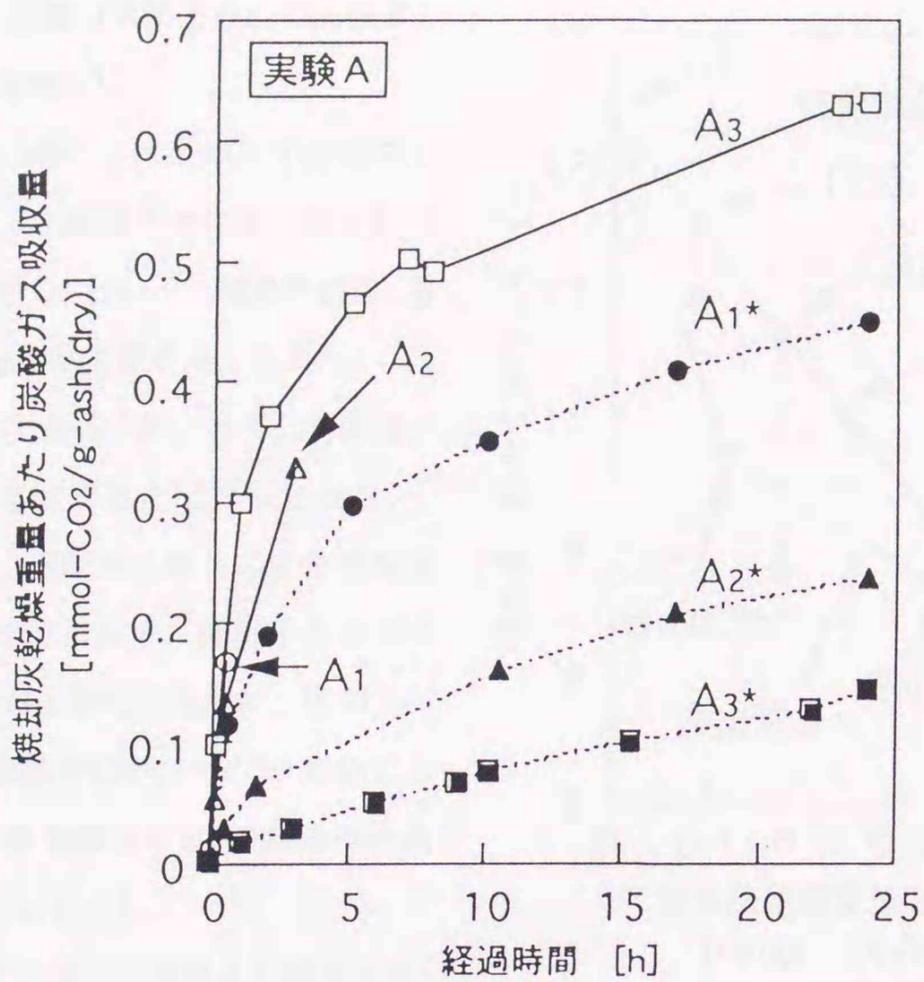


図 2-2 焼却灰炭酸ガス吸収量経時変化  
(\*は降雨後の試料)

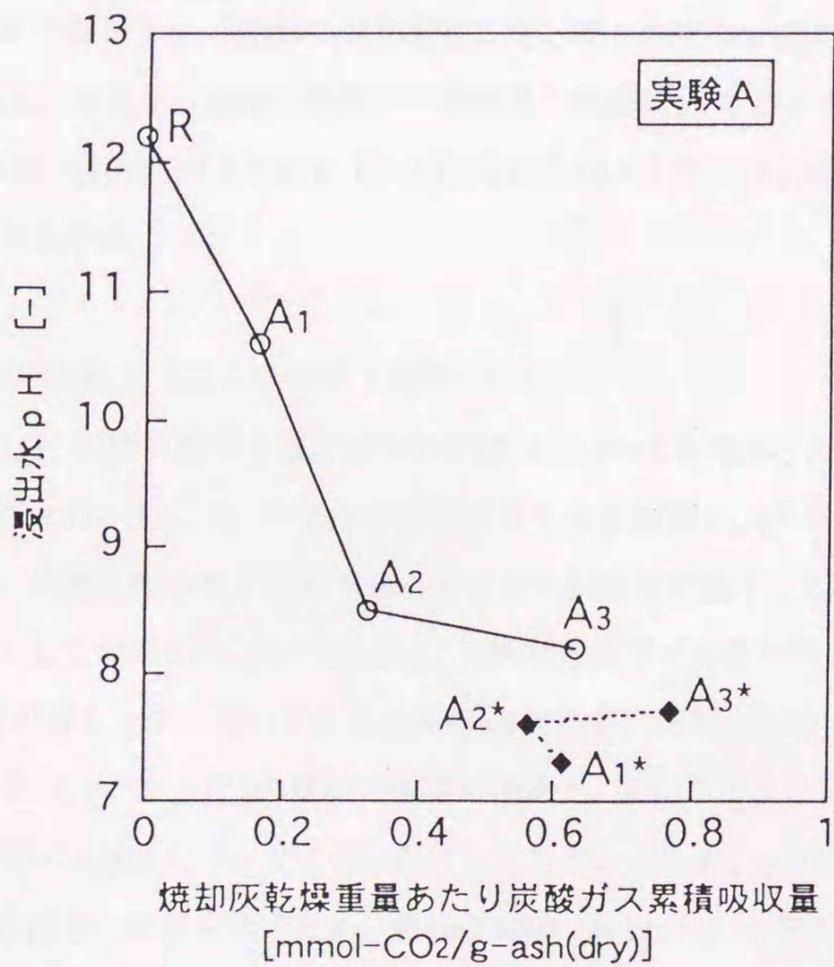


図 2-3 炭酸ガス吸収による浸出液 pH の低下

### 2.3.3 炭酸ガスによる焼却灰自体の中和 (実験B)

焼却灰層中では、固相中溶解成分の溶出、降雨浸透水による溶出成分の洗い出し、といった現象の結果、浸出液のpHが決定する。したがって、浸出液のpH低下が、必ずしも固相の中和を意味するとは言いきれない。そこで、炭酸ガス吸収による固相部の変化を見るため、降雨を与え浸出水中のpHを測定する他に、焼却灰の振とう試験を行い、そのpHを測定した。これを実験Bとし、実験条件は表2-1に示している。

炭酸ガス吸収方法はAと同様だが、所定の時間炭酸ガス中に放置したのち全試料20gの内の一部5gを取って

固液比1:10で振とうし、溶液のpHを測定した。残りの灰15gには15mLの降雨を与え、浸出液のpHを測定した。結果を、横軸に炭酸ガス吸収量、縦軸にpHをとって図2-4中の実線で示す。振とうによるpHは、浸出液pHより高いものの、やはり低下しており、灰が炭酸ガスによって中和されていることがわかる。

### 2.3.4 大気中炭酸ガスによる中和 (実験C)

実験A、Bは、初期炭酸ガス濃度30%の雰囲気で行っているが、大気中の濃度はそのわずか1000分の1にすぎない。そこで、大気中に焼却灰カラムを放置し、pHが低下するかどうかを見た。ただし、室内に放置したので1日間で含水率が5%前後まで低下してしまい、1日経過するごとに蒸留水を滴下して調湿した。その結果を、実験Bと比較するため図2-4に破線で示す。C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>とも、上が振とう溶出液、下が浸出液のpHである。比較のため、振とうによるpHが実験Bと一致するよう、C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>の横軸の位置を決めた。図に示すように、確かにpHは低下しており、大気中の炭酸ガス濃度レベルで中和が起こることがわかった。なお、乾燥することで灰の質が変化したわけではないことを示すため、乾燥焼却灰(後述のD<sub>1</sub>と同じ)の結果(溶出試験)を、縦軸上に×印で示した。

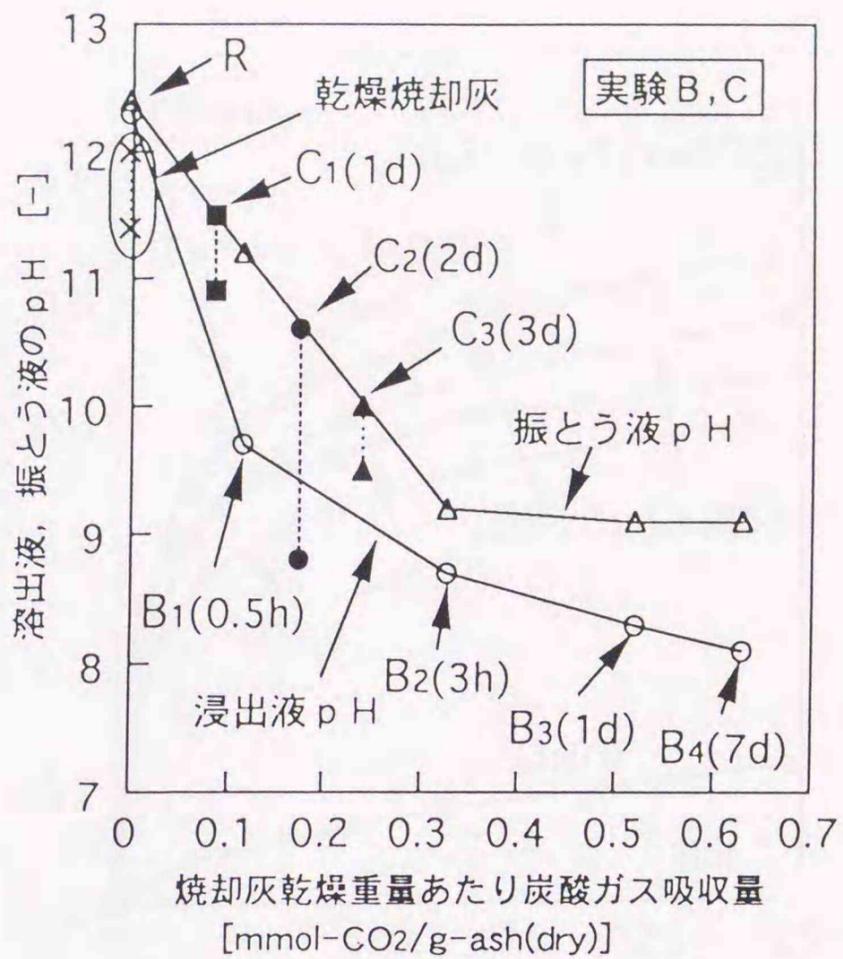


図2-4 浸出液pHと振とう溶出液pHの相関  
(ある炭酸ガス吸収量に対して両者を測定)

2.3.5 炭酸ガス吸収量に対する含水率の影響 (実験D)

次に、炭酸ガス吸収量に対する含水率の影響を調べた。低含水率とするには、焼却灰を100°Cの乾燥機中に45分～70分入れて乾燥させた後、カラムに充填し、高含水率はカラムに充填後、蒸留水1 mLを加えて調整した。炭酸ガスの吸収量を図2-5に示す。何も手を加えないD<sub>4</sub>に較べて、含水率の低いD<sub>3</sub>、D<sub>2</sub>および含水率の高いD<sub>5</sub>は、吸収量が低下している。図中のBlk (ブランク) とは焼却灰を入れずに同様の実験を行ったもので、吸収源がないにも係わらず、

見かけ上吸収量が正となっている (焼却灰量がゼロなので、炭酸ガス減少量をD<sub>4</sub>の焼却灰乾燥重量で割った値をプロットした)。これは、窒素を充填したガスパックとの間のガス交換によると思われる。図2-2、図2-4、図2-5の結果はこの分を差し引いて考えなければならないが、定性的な傾向を大きく変えるものではないので、補正は行わない。D<sub>1</sub>は、乾燥器中に24時間おいて含水率をゼロとしたものだが、他の試料と同様な吸収量変化が見られることから、やはり炭酸ガスを吸収していることがわかる。以上の結果より、含水率により多少の変化はあるが、含水率がゼロに近くならない限り、焼却灰は大きな炭酸ガス吸収速度を保っている。したがって、水分が存在する状態において、固相中のアルカリ成分Mが溶解してアルカリ性を呈し  $[MO + H_2O \rightarrow M^{2+} + 2OH^-]$ 、CO<sub>2</sub>が水分に溶解  $[CO_2 + H_2O \rightarrow CO_3^{2-} + 2H^+]$  して生成したH<sup>+</sup>で中和される。つまり、全体として  $[MO + CO_2 \rightarrow MCO_3]$  という中和反応が起こったと考えられる。

なお、清掃工場における焼却灰の採取後、実験AからDまでは1か月が経過し、この間徐々に保存試料の乾燥が進んでいたが、図2-2のA<sub>3</sub>よりも図2-5のD<sub>4</sub>の吸収量が小さいのは、含水率の低下が影響しているかもしれない。(短時間に水を加えたD<sub>5</sub>(25)は、保存中の試料の状態を模擬できていない可能性がある。)

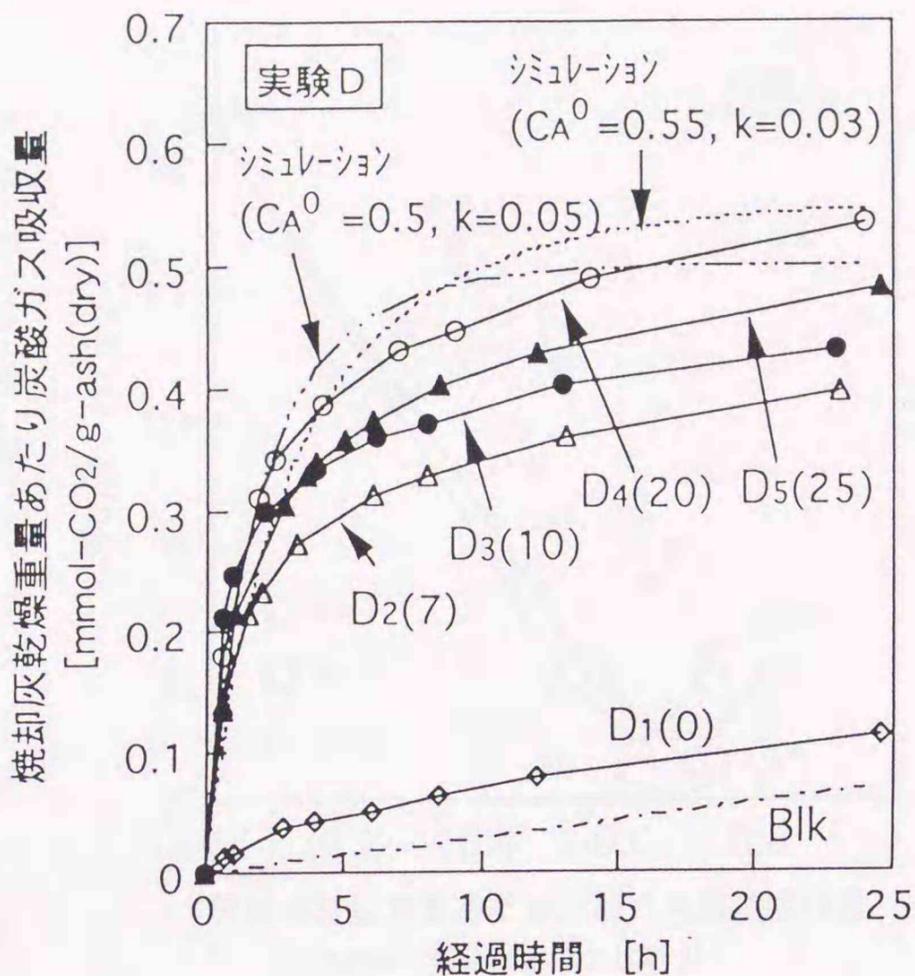


図2-5 炭酸ガス吸収量に対する含水率の影響  
(カッコ内は含水率[%])

### 2.3.6 洗い出しの影響 (実験E)

実際の埋立地では、自然降雨による洗い出しが間欠的に起こる。そこで、降雨量を変化させて炭酸ガス吸収を繰り返す実験Eを行い、洗い出しの影響を調べた。結果を図2-6に示す。 $E_1, E_2, E_3$ の炭酸ガス吸収量が同じになるのは当然だが、降雨量を5, 10, 20mLと変えたにも係わらず、浸出液のpHは同じであった。また、2度目 ( $E_k^*$ :  $k=1\sim 3$ )、3度目 ( $E_k^{**}$ :  $k=1\sim 3$ )の炭酸ガス吸収量、pHにも差がない。3度目の浸出液pHが高いのは、実験B, Cと同様に振とう試験もを行い、充填状態を乱したことが影響していると考えられるが、振とうによるpHは8.4あ

るいは8.5で、これも差がなかった。以上の結果より、洗い出し水量はpH変化に影響しないと言える。なお、 $E_3, E_3^*$ と同じ降雨条件である $A_3, A_3^*$ の浸出液中カルシウム濃度(それぞれ9.43, 5.36mmol/L)から流出量合計を計算すると0.30mmolとなるが、これは充填した焼却灰が含有するカルシウム量24mmol ( $1.5\text{mmol/g-dry} \times 16\text{g}$ )の1.3%にすぎなかった。

一方、 $E_4, E_5$ は、炭酸ガス吸収前に20mL、50mLの降雨を与えたものであるが、事前の洗い出しが多いほど炭酸ガス吸収量が小さく、pHは高かった。これについては、まだ解釈できていないが、 $E_1, E_2, E_3$ の浸出液は、 $E_4, E_5$ のそれに較べて濁りが少ないとの特徴があった。

## 2.4 炭酸ガス吸収のモデル化

### 2.4.1 容器内炭酸ガス吸収のモデル式

前節では、炭酸ガスによる中和が浸出液pHを低下させることを実験的に明らかにした。ここでは、「容器内の炭酸ガスが焼却灰表面まで拡散移動し、固相中のアルカリと等モルで反応する」というモデルを考えることにする。

容器内の炭酸ガス濃度を $C_G$  [mmol/L]、灰固相中のアルカリ濃度(乾重量あたり)を $C_A$  [mmol/g]と書くと、等モル反応であるから次の式が成立する。

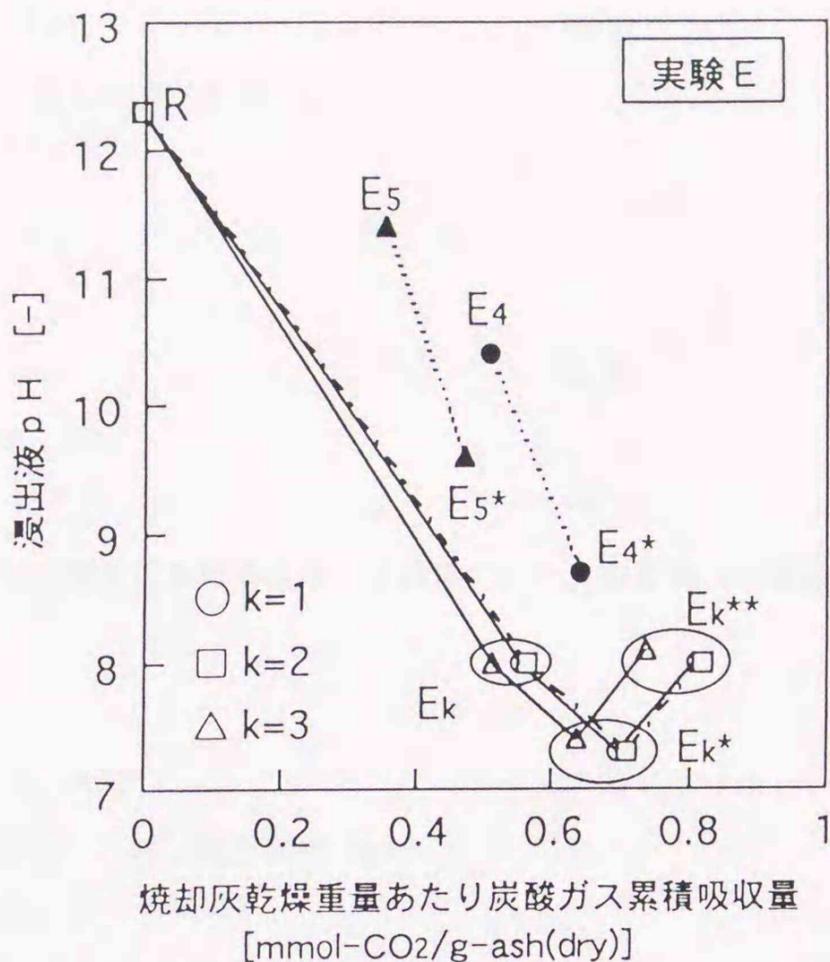


図2-6 浸出液pHに対する洗い出し水量の影響

$$S \cdot dC_A / dt = V \cdot dC_G / dt \quad (2-1)$$

S : 焼却灰の質量 [g]    V : 容器内ガス容積 [L]

アルカリと炭酸ガスの反応速度は

$$dC_A / dt = -k C_A C_G^* \quad (2-2)$$

k : 反応速度定数 [L / (mmol · h)]

で表すことができる。ここで、 $C_G^*$ とは灰表面における炭酸ガス濃度であり、灰表面への炭酸ガス吸収速度は次式で表される。

$$dC_G / dt = -K (A / V) (C_G - C_G^*) \quad (2-3)$$

K : ガス側物質移動係数 [m/h]    A : 灰表面積 [m<sup>2</sup>]

$$\text{これらを、初期条件：} t = 0 \text{ で } C_A = C_A^0, C_G = C_G^0 \quad (2-4)$$

の下で解くと、次式が得られる。

$$(1 - \beta / \alpha) \ln (C_G / C_G^0) + (\beta / \alpha) \ln (C_G - \alpha / C_G^0 - \alpha) = -K_a t \quad (2-5)$$

ここで

$$\begin{aligned} \alpha &\equiv C_G^0 - (S / V) C_A^0 && [\text{mmol/L}] \\ \beta &\equiv K_a / k && [\text{mmol/L}] \\ K_a &\equiv K (A / V) && [1/h] \end{aligned} \quad (2-6)$$

炭酸ガス吸収量とアルカリ消費量の収支式 ((2-1) 式を積分して得られる)

$$S (C_A^0 - C_A) = V (C_G^0 - C_G) \quad (2-7)$$

よりわかるように、 $\alpha$ とは $C_A^0$ がすべて消費されたときの炭酸ガス濃度である。また、 $\beta$ はガス側物質移動速度と反応速度の比に相当する。実験は1日程度の時間を要していることから、反応律速であると考えられる。そこで $\beta \rightarrow \infty$ とすると (5) 式より、次の解が得られる。

$$C_G = \alpha / \{1 - (1 - \alpha / C_G^0) \exp(-k \alpha t)\} \quad (2-8)$$

また、焼却灰の炭酸ガス吸収量 [mmol/g] は次式で与えられる。

$$[\text{CO}_2] = (V/S) (C_G^0 - C_G) \quad (2-9)$$

いま、 $C_A^0$ として24時間の炭酸ガス吸収量（平衡吸収量の代わりとして用いる）を与え、実験  $D_4$  のデータ

$$S = 16.0 \text{ g}, V = 1.1 \text{ L}, C_G^0 = 13.0 \text{ mmol/L}, C_A^0 = 0.55 \text{ mmol/L}$$

を用いて式 (8) (9) による炭酸ガス吸収量を計算すると、図5の点線のようになり、 $k = 0.03 \text{ L}/(\text{mmol} \cdot \text{h})$  ( $k \alpha = 0.16 \text{ h}^{-1}$ ) 程度でよく一致している。(Blkとして示した漏れのことを考慮し、 $C_A^0 = 0.50$ 、 $k = 0.05$  ( $k \alpha = 0.30 \text{ h}^{-1}$ ) としたときの結果も図に示す。) ただし、実験結果からは吸収量が飽和に達せず、徐々に  $C_A^0$  が増加するように見え、焼却灰中心部のアルカリ成分がゆっくりと反応系に加わっているのではないかと思われる。モデルは灰中のアルカリ濃度を均一と考え（分布を考慮していない）、ただ一つのパラメータ  $k$  で表現しているため、その点の模擬は十分でない。

以上のことから、灰中のアルカリの中和は、炭酸ガスとアルカリの反応律速で生じていると考えてよく、その反応速度定数はおよそ  $0.03 \text{ L}/(\text{mmol} \cdot \text{h})$  であることがわかった。

#### 2.4.2 大気中放置のシミュレーション

実験Cのように大気中に焼却灰が放置されているときは、前節の容器内炭酸ガス濃度が大気濃度  $C_{G(\text{air})}$  と同じであると考えてよいから、式 (2) より

$$dC_A/dt = -k C_{G(\text{air})} C_A = -k' C_A \quad k' = k C_{G(\text{air})} \quad (2-10)$$

となる。この解は  $C_A = C_A^0 \exp(-k' t)$  なので、炭酸ガス吸収量は

$$[\text{CO}_2] = C_A^0 - C_A = C_A^0 (1 - \exp(-k' t)) \quad (2-11)$$

で計算される。図2-1の実験で用いた試料は、実験A～Eで用いた試料と採取時期が異なっている

が、参考のため計算を行ってみる。上で求めた  $k = 0.03$  [L/ (mmol · h)] を使うと、5週間後には炭酸ガス吸収量が0.16となり、図3-3よりこれに対応するpHを読みとると10.5となる。上下端を解放し、7日ごとに降雨を与えたとき(累積通水量100mLに相当)と較べると、傾向は再現できている。 $k = 0.05$  とすれば、pHは9と計算される。

一方、同様の方法で実験Cについて計算すると、 $k = 0.6$ 程度でないと実験結果と一致せず( $k$ が一桁大きい)、吸収が予想されるよりかなり早い。このことは、式(2)の反応速度が中和反応と固相内物質移動との総括反応速度であることを示唆している。今後さらに、 $C_g$ の異なった条件、あるいは灰層中に水分が存在する場合について、速度定数 $k$ を定める必要がある。

## 2.5 おわりに

硫酸塩還元菌の生育には、pH中性域になることが必要である。文献的に焼却灰埋立地の浸出水pHを調べてみると、実際の埋立地浸出水pHは中性であるが、溶出実験や模擬実験では焼却灰埋立層浸出液pH低下の様子が異なっていた。この様な差異は $CO_2$ 吸収の大小が原因していると考えいくつかの方法で実験を行った。

本研究によって得られた主な結果をまとめると、以下のようになる。

- 1) 焼却灰浸出液のpHは、炭酸ガスの吸収によって中和される。pHの中和は、炭酸ガスが焼却灰中アルカリを中和することによる。したがって、 $CO_2$ 吸収量にはアルカリ分に相当する飽和値がある。
- 2) 大気中の炭酸ガス濃度レベルでも、pHを中和させることができる。
- 3) 含水率による炭酸ガス吸収量変化は大きくはなく、浸出液pHに対する降雨量(洗い出し水量)の影響も小さい。
- 4) 炭酸ガス吸収は、反応律速とした固相中アルカリとの反応モデルでほぼ模擬できた。

さて浸出液のpHを低下させる要因は、例えば埋立層内における高分子有機物の分解による酸生成など、炭酸ガス吸収以外にも考えられる。しかし、炭酸ガスの吸収による中和は、どの埋立地でも起こりうると考えられる。焼却灰は大粒径の割合が高いので、透気係数も大きい。透気係数の小さな覆土を施すことは処理を必要とする浸出水量削減に効果があるが、炭酸ガスの層内への拡散侵入には不利である。本研究の結果から考えると、焼却灰をなるべく浅く、広く拡げ、覆土はしないことがpHの低下を促進する。また、埋立地底部の集排水管によって埋立地内を好氣的にしようとする「準好気性埋立」は、炭酸ガスの供給を促す構造でもある。さらに積極的にpHの中性化をはかるならば、埋立地搬入前に炭酸ガス濃度の高い焼却排ガスでアルカリ分を中和する方法もありうる。

## 参考文献

- 1) 例えば、樋口壮太郎、山口隆二、花嶋正孝、島岡隆行：焼却残渣埋立に伴う  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^{-}$  の溶出特性について（その2）、第11回全国都市清掃研究発表会、pp. 162-164（1990）
- 2) 清水典徳、丹野幹雄、小林進：一般廃棄物埋立地の浸出水及び処理水の性状について、第10回全国都市清掃研究発表会、pp. 213-215（1989）
- 3) 勝村陽子、森田俊二：最終処分場埋立地の浸出水の実態について、第11回全国都市清掃研究発表会、pp. 152-154（1990）
- 4) 惣田昱夫、福井博、吉野秀吉、坂本広美、淡路宣男：一般廃棄物埋立地からの浸出水の性状と経年変化について、第11回全国都市清掃研究発表会、pp. 155-157（1990）
- 5) 古田秀雄、原田浩幸、中島重旗：都市ごみ焼却残渣における  $\text{Ca}^{2+}$  の溶出特性に関する研究、第2回廃棄物学会研究発表会、pp. 297-300（1991）
- 6) 柳瀬龍二、花嶋正孝、松藤康司、長野修治、永井恵子、島岡隆行：廃棄物埋立槽における水銀の挙動（第1報）、第9回全国都市清掃研究発表会、pp. 187-189（1988）
- 7) 金谷健、寺島泰：焼却灰埋立地浸出水の水量水質変化に関する研究、第3回廃棄物学会研究発表会、pp. 487-490（1992）
- 8) 中野憲一、島岡隆行、松藤康司、花嶋正孝、樋口壮太郎、堀井安雄：無機塩類を高濃度に含む埋立地の浸出水流出特性について（3）、第2回廃棄物学会研究発表会、pp. 467-470（1992）
- 9) 花嶋正孝、島岡隆行、樋口壮太郎、山口隆三、堀井安雄、長岡英明：廃棄物の積み増しによる無機塩類濃度制御に関する研究、第2回廃棄物学会研究発表会、pp. 281-284（1991）

## 第3章 焼却灰の各種特性及び埋立地内硫酸塩還元菌の分布

### 3.1 はじめに

第2章の研究により、高いpHを持つ焼却灰層もCO<sub>2</sub>の吸収に伴って中性化することがわかった。さらに、土壌中には硫酸塩還元菌 (SRB) 及び一般の微生物が多く存在し、かつ埋立地では定常的に覆土が行われていることから、微生物が焼却灰中の有機物を利用し、酸素を消費することにより嫌気状態が生じ、硫酸塩還元反応が進行する可能性は大きい。そうすると、重金属が硫化物として固定され長期にわたり溶出しなくなると考えられる。

硫酸塩還元による硫化物生成が重金属不溶化にどれだけ寄与できるかを知るためには、焼却灰からの硫酸イオン供給、及び硫化物固定される灰中の金属量などを把握する必要がある。また焼却施設には、いくつかの炉形式が存在し、地域的なごみ質の違いもあり、生じる焼却灰中の含有成分及び溶出特性等が異なると思われる。そこで以下に述べる各種の試験を行った。また、実際に埋立地内で硫酸塩還元菌 (SRB) が存在しているかどうかについても検討を行った。

本章の構成は、まず3.2節で使用した灰試料及び分析測定方法について述べた (分析方法は以後の4, 5, 6章に共通である)。3.3節は焼却灰中の硫黄化合物について検討し、3.4節ではSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>溶出に対する影響因子 (pH, 攪拌時間) を調べた。3.5節では硫酸塩還元が進行する時の灰からの溶出についてみた。3.6節は異なる施設間の比較を行った。3.7節では、焼却灰の硫化物吸収量を調べた。3.8節では埋立地内のSRB存在調査 (ボーリングによる垂直分布) について述べた。3.9節でまとめを行った。

なお、本章は、以上の目的のため様々な時期に行った実験を再構成したので、分析方法等に統一がとれていない部分がある。

### 3.2 実験に用いた灰試料及び分析方法

#### 3.2.1 実験試料と試料調整方法

全連続炉 (A, B, C, D, E)、準連炉 (F)、機械化バッチ炉 (G, H) の計8施設から採取した焼却灰を用いた (表3-1に炉の概略を示す。)。工場の灰ピットからクレーンにより取り出し、プラスチックコンテナに移しとり、研究室内の乾燥機でステンレスバット中に広げて75°C, 4日間乾燥し、2 mmふるい下を得て以下の実験の試料とした (6章では5.6mm以下)。A施設については採取時期の異なる灰があり、これらをA1, A灰と区別して呼ぶ。3章における実験ではA施設 (A1灰) を主に用い、3.4.2節はC, D, E施設 (C, D, E灰)、3.6節は全施設 (A, B, C, D, E, F, G, H灰)、3.7節はC, E施設 (C, E灰) を用いた。

各施設の採取焼却灰の粒径分布を図3-1に示す。ただし、ふるい分け時には空き缶等の大型金属くずは除いてある。図3-1から分かるように2mm以下の灰の割合は、施設により異なっていて、2mm以下の試料は全灰の15%~65%の範囲にある。したがって、以下で示す試料の特性は全灰のそれとは必ずしも同じでないと思われる。例えば、各粒径別に測定したI.L.を重みづけ平均して全灰のI.L.を計算してみると(表3-2)、2mm以下のI.L.と全灰のI.L.とは、必ずしも一致しない。特に2mm以下試料の全灰に占める割合が小さくなると一致がよくないことが分かる。

表3-1 8施設概略

灰	炉形式	竣工年	ごみ種	集塵灰混入の有無	灰採取年月
A1	全600t/d	1980	可	無	1992年10月
A					1993年4月
B	全300t/d	1971	可	無	1993年4月
C	全600t/d	1985	可	無	1993年4月
D	全600t/d	1974	可	無	1993年4月
E	全75t/d	1979	可	有	1993年4月
F	準130t/d	1990	可不粗	無	1993年4月
G	機バ37t/d	1983	可不	有	1993年4月
H	機バ64t/d	1975	可	有	1993年4月

可：可燃ごみ，不：不燃ごみ，粗：粗大ごみ

全：全連続(24h運転)，準：準連続(16h運転)，機バ：機械化バッチ(8h運転)

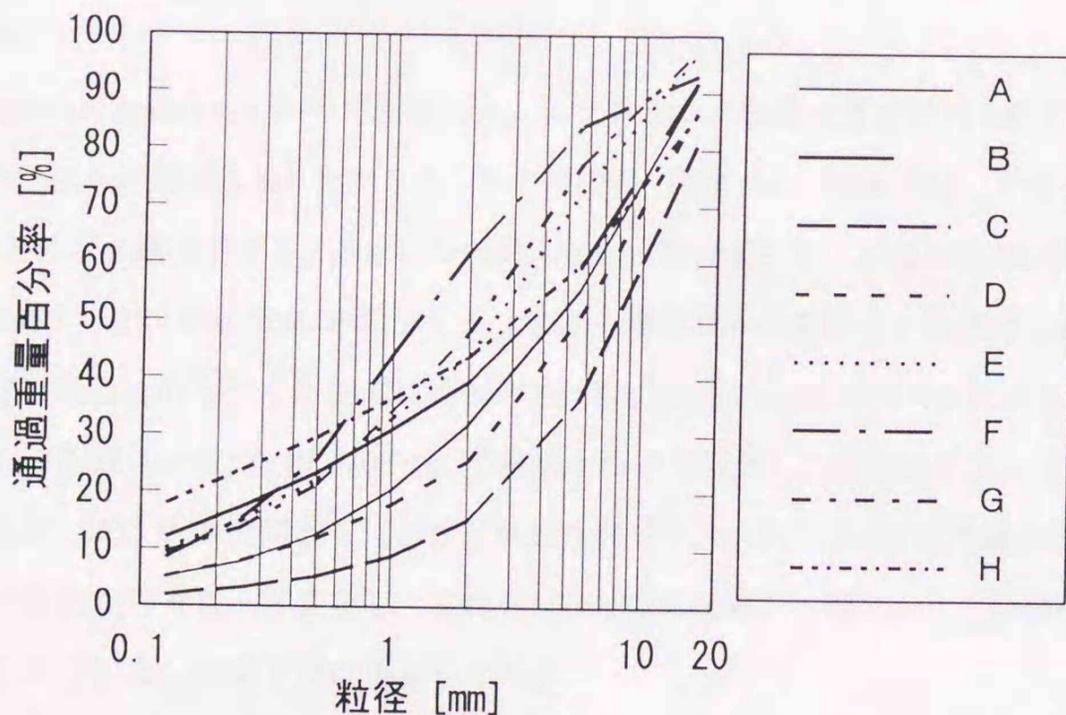


図3-1 各施設から採取した灰の粒径分布

表3-2 熱灼減量の推定

施設	熱灼減量(I.L.) [%]			重量割合 [%]			推定I.L.* [%]
	<2mm	2~5.6mm	5.6mm<	<2mm	2~5.6mm	5.6mm<	
D	8.06	2.93	2.44	25.3	23.2	51.5	3.98
E	15.2	15.1	10.9	40.3	25.8	33.9	13.7
F	6.69	4.00	2.30	55.1	25.5	19.3	5.15

\*粒径別のI.L.を重量割合で重みづけ平均した。

### 3.2.2 分析方法 (本論文全般共通)

硫化物以外は、試料液を0.45  $\mu\text{m}$ メンブレンフィルターでろ過後、適当な濃度に希釈し分析した。以後記述のない分析についてはすべてろ過を行っている。

- 1) 硫酸イオン濃度：イオンクロマトグラフィーにより測定。定量下限は5mg/L。分離カラム：東ソー TSKgel IC-Anion-PW, 検出：電気伝導度, 溶離液：グルコン酸カリウム水溶液
- 2) 硫化物濃度：下水試験方法の硫化物測定方法<sup>1)</sup> に準じて定量した。N<sub>2</sub>ガスを試料液中に通気しながら試料液100mLに対し濃硫酸5 mLの割合で添加した。なお硫酸添加は、反応容器中に前もって試験管に入れておきN<sub>2</sub>通気中に混合し行った。発生した硫化水素を1 w/v% 酢酸亜鉛溶液100mLに吸収し、N/40 珞素溶液10mLおよび塩酸0.5mlを加えてN/40 珞硫酸ナトリウム溶液で滴定した。定量下限は0.04mg-Sである。
- 3) 亜硫酸イオン、珞硫酸イオン濃度：イオンクロマトグラフィーにより測定。定量下限は2mg-S/L。分離カラム：東ソー TSKgel IC-Anion-PW, 検出：UV220nm, 溶離液：4mM K<sub>2</sub> HPO<sub>4</sub>
- 3) TOC (総有機炭素)：TOC-5000 (島津製作所製) で測定。
- 4) 低級脂肪酸 (酢酸, プロピオン酸など)：ガスクロマトグラフ (日立163) FID, 分析条件：ガラスカラム3mm  $\phi$   $\times$  2m, 充填材 Chromosorb101 80/100 3%FFAP, Column Temp. 175°C, Inj. Temp. 240°C, キャリーガスN<sub>2</sub> 30mL/min
- 5) 乳酸：Barker, Summerson法<sup>2)</sup> で測定した。プラスチック製遠心管に試料5mLと200g/L CuSO<sub>4</sub>  $\cdot$  5H<sub>2</sub>O 1mLを入れ蒸留水4mLを加える。その後少量 (約0.5g) のCa(OH)<sub>2</sub>を加え、よく混合し30分間ときどき振り混ぜる。遠心沈降 (約3000rpm, 約2分) し、上澄み液1mLを試験管に取り、40g/L CuSO<sub>4</sub>  $\cdot$  5H<sub>2</sub>O 0.05mLを添加する。ここへ濃硫酸6mLを加えよく混合し沸騰水浴中で5分間加熱する。この後すぐに20°Cに冷却する (水に漬ける)。溶液が冷えたことを確認しp-トルビロフェニール溶液 (0.15gを1N NaOH 1mLで沸騰水浴中で溶解し、蒸留水を加え10mLとする。) を0.1mL加え、30°Cで30分間置く (ときどき振り混ぜる。)。次に100°C (沸騰水浴) で90秒間加熱すると紫色から青色へと変化し、これを560nm吸光光度計で測定した。なお標準液としては乳酸リチウムを用いた。定量下限は5mg/Lである。
- 6) 糖 (還元糖)：フェノール硫酸法<sup>3)</sup> で測定した。試験管に試料2mLと5%フェノール液1mLをいれ、濃硫酸5mLを加え、すぐによく混和し、10分間放置する。その後よく振り混ぜ30°C水浴で20分置き、490nmで吸光度を測定。標準液としてはグルコースを用いた。定量下限は、10mg/Lである。
- 7) 難分解TOC (E260)：吸光光度計で、液の260nm吸光度 (E260) を測定し難分解性TOC濃度 (mg-C/L) = 50  $\times$  E 260 [-] として計算した。これは、一般の水圏におけるフミン質等の生物難分解性有機物の吸光度 (E260) からの概算<sup>4)</sup> 方法である。

- 8) 熱灼減量 (I. L.) : 電気炉で 600°C 3 時間加熱して測定する。
- 9) 金属 : 原子吸光光度計 (日立 170-50A) で測定する。ほとんどの金属は吸光法, Na, K は発光法で測定した。中間処理法は後述。

### 3.3 灰中の硫黄化合物

#### 3.3.1 最大溶出可能硫酸イオン量 (含有量)

焼却灰中の硫酸塩の最大溶出可能量 (=含有量と考えられる) を調べた。

灰 10g に対し 1N 塩酸水溶液 100mL を加え溶出 (1 時間) ・ろ過 (0.45 μm メンブレンフィルター) する。さらにろ過残渣に 0.5N 塩酸水溶液 100mL を加え溶出・ろ過することを 2 度繰り返した。それぞれのろ液の硫酸イオン濃度を測定し加えあわせたところ、19.1mg-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/g-ash (6.38mg-S/g-ash) となった。この値は 3 回行った分析の平均である (変動係数 CV [%] = 5.24)。これは真の含有量と断定はできないが、硫酸塩還元において使用されうる最大溶出可能硫酸イオン量といえる。以後本論文では、この値を含有量と呼ぶ。同様の方法 (ただし測定は 1 サンプルのみ) で 8 施設について含有量を求めた (表 3-3)。施設によって硫酸塩の含有量は大きく異なっていた。I. L. 測定値と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含有量との相関を求めたが、I. L. が大きいほど SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含有量も多い傾向が見られたが、有意な相関ではなかった。むしろ全連続炉 > 機械化バッチ炉 > 準連続炉の順に SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含有量が高いという傾向が見られた。

#### 3.3.2 焼却灰中の硫酸塩以外の硫黄化合物 (A1 灰)

硫酸塩還元の進行に伴って生成する硫化物量を後の実験では測定するが、生成量を正しくとらえるには、焼却灰中に初めから存在する硫黄化合物 (金属硫化物, 含硫タンパク質, 亜硫酸塩, チチ硫酸塩) の量を知っておく必要がある。分析法を以下に示す。

- 1) 金属硫化物 : 灰 10g に蒸留水 100mL を加え、3.2 節で述べた硫化物の測定法によった。
- 2) 有機性硫黄 (含硫タンパク質等) : 灰 1g を空気流通下 (250mL/min) の燃焼管内で 800°C 30 分

表3-3 8施設灰硫酸塩含有量及び溶出量

灰	含有SO <sub>4</sub> mg/g-ash	中和無し			炭酸中和			I. L. [%]
		溶出SO <sub>4</sub> [mg/L]	溶出率[%]	pH	溶出SO <sub>4</sub> [mg/L]	溶出率[%]	pH	
A1	19.2	180	9.38	11.4	580	30.2	7.5	15.2
A	19.7	110	5.58	12.6	618	31.4	7.4	9.5
B	27.6	670	24.3	12.6	1240	44.9	7.1	8.2
C	21.6	562	26.0	10.8	1070	49.5	7.8	5.4
D	19.0	201	10.6	12.6	763	40.2	7.6	9.4
E	12.2	61.6	5.05	12.2	553	45.3	7.4	15.7
F	5.4	23.9	4.43	12.8	256	47.4	8.3	6.4
G	12.5	153	12.2	12.0	555	44.4	7.9	5.1
H	8.6	61.6	7.16	12.9	582	67.7	8.6	8.2

燃焼し、燃焼ガスを3%過酸化水素溶液(100mL×2)で吸収し、ろ過後イソコマトグラフィーにより硫酸イオンとして定量した。これを燃焼性Sとして、この値と金属硫化物の差を、有機性硫黄とした。ただし、元素状硫黄が存在した場合は、これも含んでいる。

3) 亜硫酸, 亜硫酸 灰10gに蒸留水100mLを加え、CO<sub>2</sub>吹き込みによって中和した後、イソコマトグラフィーにより分析した。

その結果、金属硫化物及び含硫タンパク質は各々0.05mg-S/g-ash(2サンプル平均), 0.11mg-S/g-ash(6サンプル平均)で、硫酸塩含有量(この焼却灰の硫酸塩含有量は6.38mg-S/g-ash)からみるとごくわずかであり、亜硫酸, 亜硫酸塩は検出できなかった。なお、この二つの硫黄化合物は、硫酸塩還元の進行した液中においても検出できなかった。

### 3.4 硫酸イオン溶出量に対するpH及び攪拌時間の影響

#### 3.4.1 pHの影響 (A1灰)

焼却灰からの硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)溶出のpH依存性を確かめるため、灰10gに水100mLを加え、塩酸を用いてpH調整し、室温で24時間放置後ろ過した後、pH, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>を測定した。なお、塩酸無添加時のpHは11.3であった。図3-2に示すように、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はpHの減少と共に増加する傾向となった。同様にCa<sup>2+</sup>なども、ほぼ同じpH依存性にあることがわかった。またpH中性域では、硫酸塩含有量(19.1-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

-/g-ash)の30~50%が溶出したことがわかる。従って、実際の埋立地ではpHの変動に従って溶出硫酸イオン量が変化することが考えられる。

このpH依存性が化学平衡によるものかどうか確かめるため、焼却灰の代わりに適当な試薬を用いて以下の2つの実験を行った。

a) 焼却灰中に存在し得る硫酸塩の一つと考えられるCaSO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O: 0.36gを100mL蒸留水に入れ攪拌した。この量は、図3-2の条件での灰

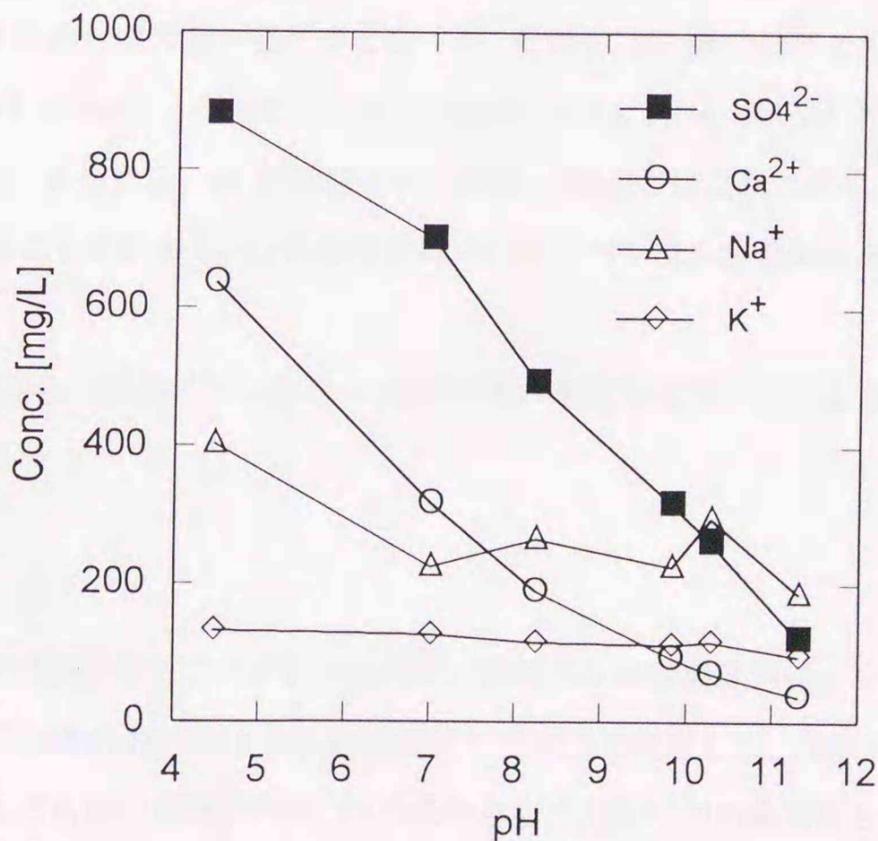


図3-2 異なるpH条件での溶出濃度

からの溶出実験と同じ硫酸塩含有量となるように設定した (20mg- $\text{SO}_4^{2-}$ /g-ash)。この溶液に塩酸及び水酸化ナトリウム溶液を添加して pH を適当な値に調整し、pH と  $\text{SO}_4^{2-}$  を測定した。

b) 焼却灰はカルシウム含有量が多く、水に接するとカルシウムが多く溶け出す。そこで硫酸イオン溶出量に対するカルシウムの影響を考慮するため、焼却灰中に存在していると考えられる4種のカルシウム化合物 ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  :

0.36g,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  : 0.074g,  $\text{CaCl}_2 \cdot$

$2\text{H}_2\text{O}$  : 0.41g,  $\text{CaCO}_3$  : 0.75g) を蒸留水 100mL に溶解した。これら各化合物の量は、 $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  は a) と同量、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は灰からの溶出液の pH11 になる量、 $\text{CaCl}_2$  は焼却灰中の可溶性塩素量 20mg/g-ash 相当、 $\text{CaCO}_3$  は灰中のカルシウム量に近くなるように加えた (全カルシウム量約 54mg/g-ash)。この溶液を HCl 中和により pH を変化させ、硫酸イオン濃度を測定した。

結果を図 3-3 に示す。いずれの場合も pH1~2 で溶出量が多くなるが、それ以上の pH ではほとんど変化がなく、a) は 1200mg/L、b) は 900mg/L となった。 $\text{CaSO}_4$  は純水に 0.2g/100mL (20°C) 溶解する<sup>5)</sup> が、これは  $\text{SO}_4^{2-}$  で 1400mg/L に当たる。a) の硫酸イオン濃度 1200mg/L はこれに近く、溶出量が溶解度によって決定していることがわかる。b) の濃度が低いのはカルシウムが過剰に存在するためと考えられる。

図 3-2 と図 3-3 の比較より、焼却灰からの硫酸イオン溶出の pH 依存性が単純な化学平衡によるものではないと考えられた。

### 3.4.2 攪拌時間の影響

硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) の溶出量が pH に依存することがわかったが、物理的な溶解濃度等により濃度が異なっている可能性もあるため、スター-攪拌により、溶出濃度を経時的に測定した。なお、実際の埋立地の pH 低下は炭酸ガスによる可能性が高いため、pH の条件として炭酸中和の有無の 2 ケースについて行った。

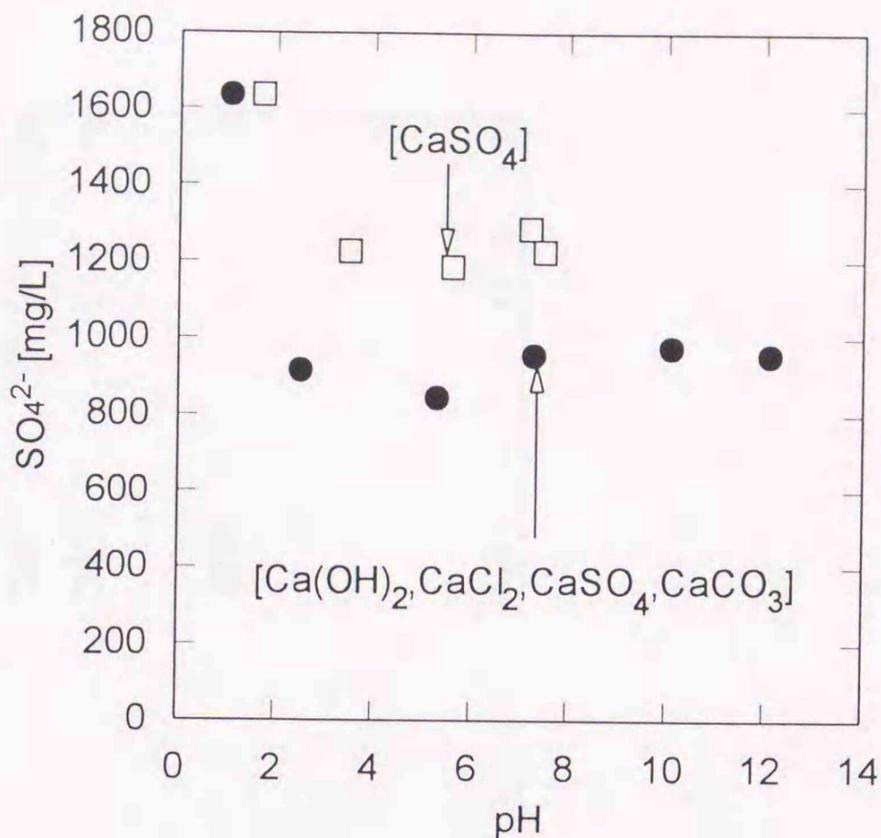


図3-3 pHによる硫酸イオン溶解濃度変化 (試薬利用)

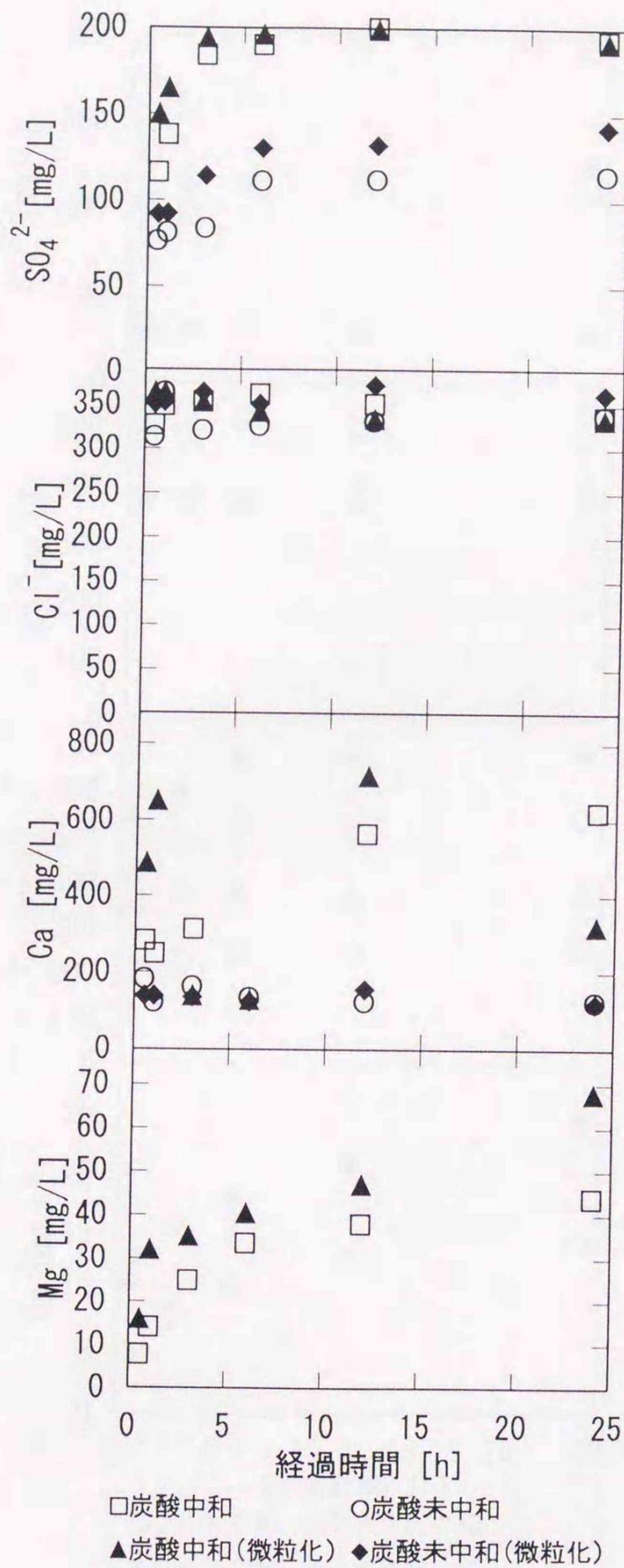


図3-4 攪拌時間による溶解成分濃度変化 (E灰)

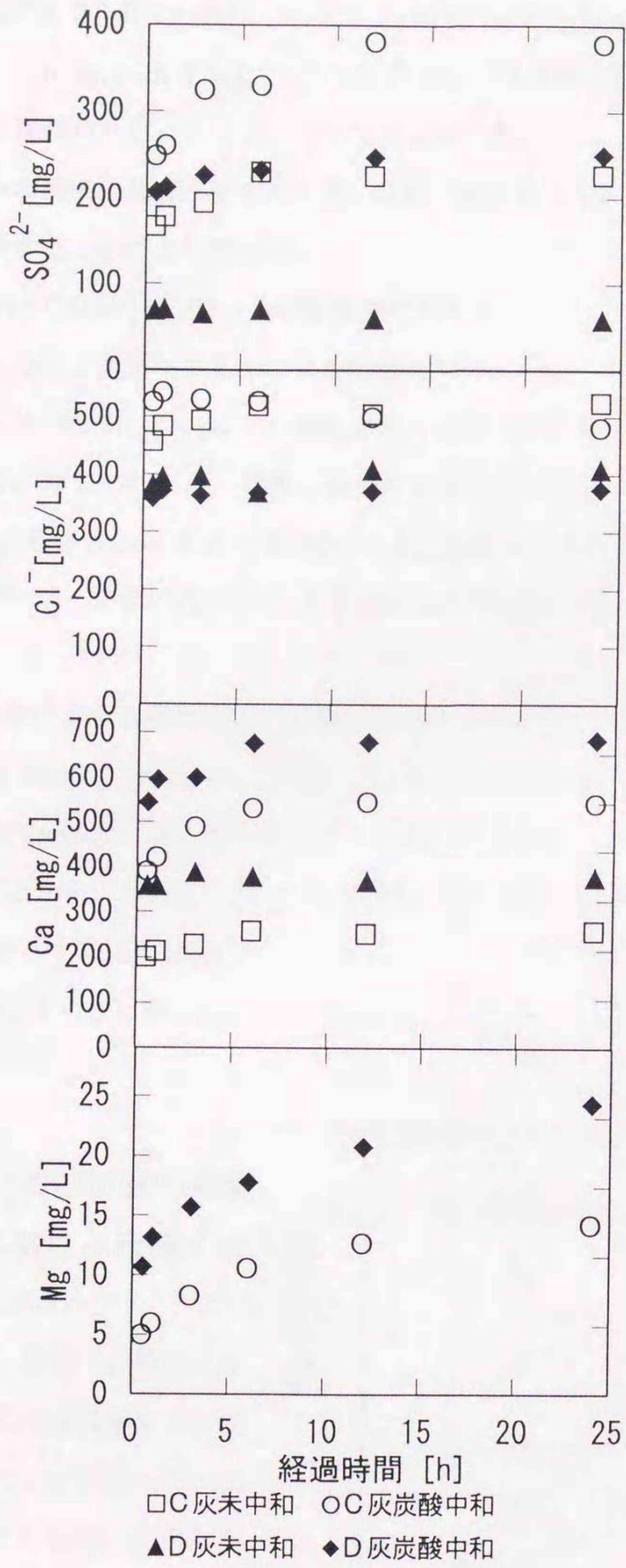


図3-5 攪拌時間による溶解成分濃度変化 (C, D灰)

1Lのアクリル製容器に灰10g (C, D, E灰) とイオン交換水500mLを入れスターラ攪拌を行い、0.5, 1, 3, 6, 12, 24時間まで5mLずつ採取し0.45  $\mu$ mメンブレンフィルターろ過を行い分析を行った。分析項目はpH,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , Ca, Mg, Na, Kである。C, D, E灰については炭酸中和の有無、及びE灰についてはボールミルによる微粒化を行ったものについても実験した。

炭酸中和は、アクリル容器に灰及び水を入れた後、容器下部から $\text{CO}_2$ ガスを5分間流入し上部の気相をすべて $\text{CO}_2$ で置換することにより行った。

図3-4にE灰についての $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , Ca, Mg濃度変化を示す。 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度は6時間程度でほぼ一定になることがわかる。またボールミルによる微粒化を行ったサンプルは、初期(0.5~3h)で、粉碎を行わないものに比べて $\text{SO}_4^{2-}$ , Ca,  $\text{Cl}^-$ 濃度が早く上昇する傾向が見られたが、溶出量には違いは見られなかった。Mgについては、炭酸中和を行わない場合ほとんど溶解しない(0.5mg/L以下)が、炭酸中和のある場合Caと同様の傾向を示した。炭酸中和の有無によって濃度は異なるが、時間経過と共に $\text{SO}_4^{2-}$ が一定値に近づいた。C, D灰についても図3-5に示すのと同様の傾向であった。

$\text{SO}_4^{2-}$ , Caの溶出量に対する炭酸中和の影響について検討すると、E灰ではCaは400mg/L(約10mmol/L)、 $\text{SO}_4^{2-}$ は90mg/L(約1mmol/L)高い。またC, D灰ではCaは300mg/L(約7.5mmol/L)、 $\text{SO}_4^{2-}$ は200mg/L(約2mmol/L)高くなっていた。3種の灰において、いずれもモル濃度で見ると $\text{Ca} > \text{SO}_4^{2-}$ であることから、単純に $\text{CaSO}_4$ のみが溶解したとは考えられず、炭酸中和により $\text{CaSO}_4$ 及び他のCa化合物(主に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ )が溶解していると考えられる。

### 3.5 焼却灰共存での溶出液中硫酸塩還元反応における硫酸イオンの溶出(A1灰)

以上の実験により、灰からの硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )溶出量はpH条件が定めればほぼ一定の値を示すことがわかった。 $\text{SO}_4^{2-}$ が液中から減少する場合、灰固体からさらに溶出が生じるのではないかと考え、焼却灰を共存させた溶出液中硫酸塩還元反応を行ってみた。

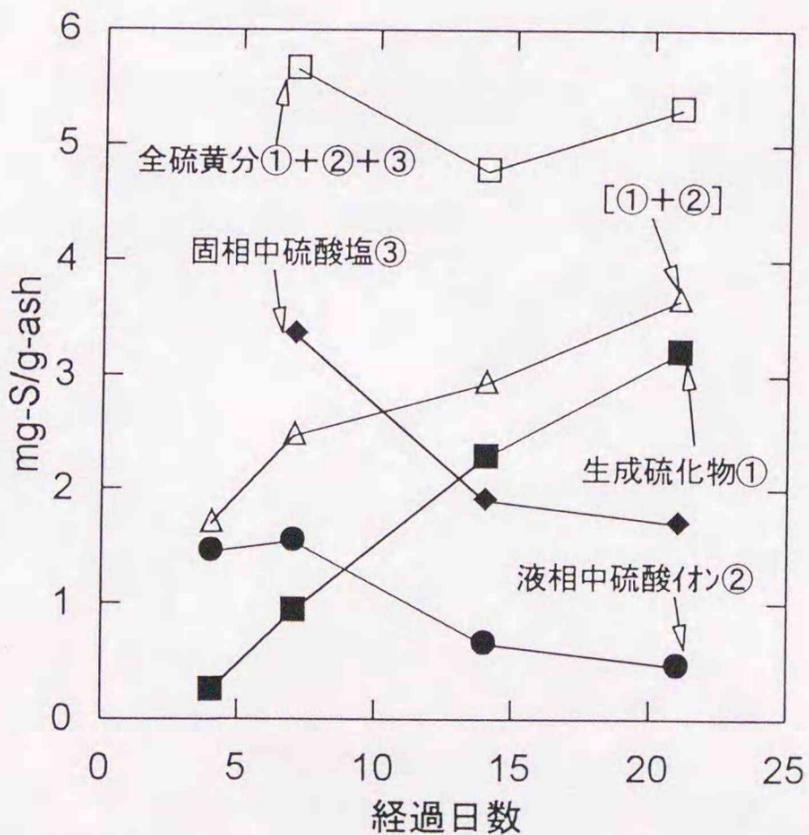


図3-6 灰共存硫酸塩還元反応における硫黄化合物収支

多数本の100mL密閉ビンに焼却灰10gと蒸留水100mLを入れ、CO<sub>2</sub>通気を5分行い、植種液(4.2参照)1mLと塩化第1鉄溶液(FeCl<sub>2</sub> 1g/10mL)1mLを加え35°C恒温槽にビンを逆さにして静置した。分析項目は、液中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、灰中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、及び硫化物である。多数本のビンから経過日数を変えて6個ずつ取り出し、3個は硫化物、残りをSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>用とし分析した。

結果を図3-6に示す(3サンプル平均値)。全硫黄量はあまり変化していないが、液中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と硫化物の和が増加し灰中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が減少しており、灰から徐々にSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が溶出してくることが確認できた。このことから、硫酸イオンは初期に2割程度しか溶出していないが、溶液中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の減少に伴い溶出し、硫酸塩還元に使われると考えられる。

### 3.6 8施設の焼却灰における特性比較

#### 3.6.1 硫酸イオン溶出

焼却施設間で焼却灰中の硫酸塩含有量が異なっており、溶出特性も異なることが考えられる。そこで8施設について灰：蒸留水=10g：100mLの比率で振とう溶出(1時間)を行った。炭酸溶出はCO<sub>2</sub>通気5分後、振とう溶出(1時間)を行った。分析結果は表3-3に示す。

図3-7に含有SO<sub>4</sub>と溶出SO<sub>4</sub>の関係を示した。含有量と溶出量に相関が見られた(図中に回帰直線を示す)。未中和の場合相関係数r=0.846(水準1%で有意)、炭酸中和の場合相関係数r=0.914(水準1%で有意)となった。炭酸中和によりSO<sub>4</sub>の溶出濃度がかなり高くなることがわかる。増加の割合は施設により一定ではないが、溶出濃度のpH依存性がどの施設の灰においてもあることが確かめられた。また、炭酸中和を行った場合、含有量の30~50%が溶出した。

#### 3.6.2 灰中の重金属含有量及び溶出量の測定

体として存在する重金属は硫酸塩還元により硫化物として固定されるが、灰からどの程度の重金属が溶出するかを把握するため、以下の方法で検討した。なお施設により重金属含有量及び溶出量が異なると考えられ、8施設について比較した。溶出は炭酸中和後に行ったが、これは埋立地内ではpHがCO<sub>2</sub>により中性

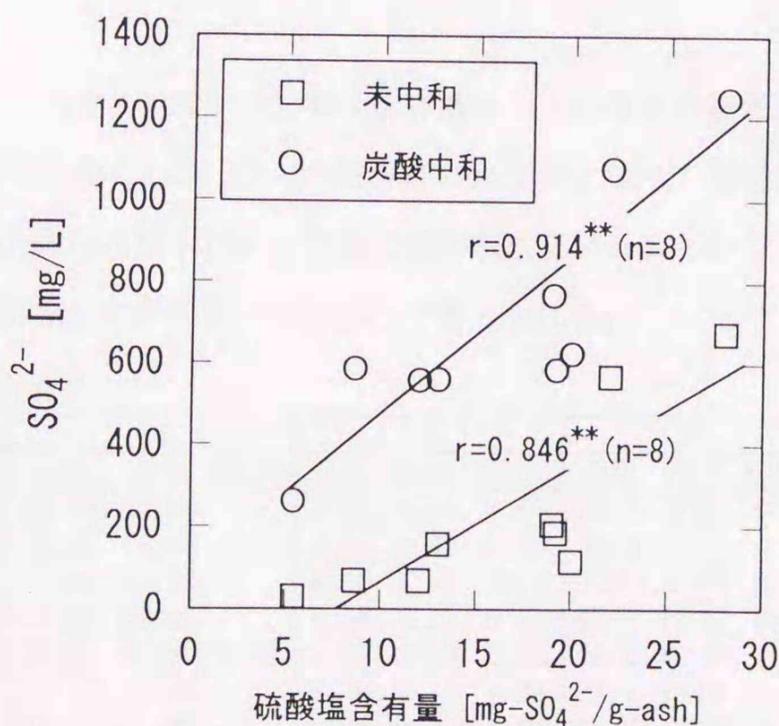


図3-7 硫酸塩含有量と硫酸イオン溶出濃度(溶出及び炭酸溶出)

化すると考えられ、その状態での重金属溶出量を求めるためである。一般にほとんどの重金属でpH中性域の理論溶解量がアルカリ性でのものより高い。ただし、両性金属の場合はpHが高く(12以上) になると溶解量が高くなる。

また焼却灰中に多く存在すると考えられるNa, K, Caも併せて測定した。

以下の様な測定を行った。

- 1) 金属含有量：灰約3gを取り精秤し、王水分解後、続けて過塩素酸分解したサンプルを100mLに調整し、適宜希釈を行い原子吸光光度計で分析した(2もしくは3サンプルについて含有量を求め平均値を分析値とした)。
- 2) 金属溶出量：灰試料100gを採取し、灰：蒸留水=1g：10mLの比率で水を加えCO<sub>2</sub>通気(5分)後、振とう(1時間, 120rpm)を行い、ろ過した物を原子吸光光度計で測定した(炭酸中和溶出濃度と呼ぶ)。なお、Na, K, Caについては炭酸中和を行わない溶出も行った。

重金属含有量及び炭酸中和溶出濃度を表3-4に示した。ほぼ、文献値(表1-1参照)とおなじオーダーにあったが、Feの含有量が他の金属に比べてかなり多い。ただし溶出率は低い。

有害重金属として特にCd, Pbに注目すると、含有量自体は少ないが、溶出についてはCdで2施設、Pbで4施設で認められた。どの重金属もC灰のCuを除いて溶出率は最大2%になった。どの元素もある程度の溶出が認められることから、濃度は低くとも埋立地内で浸出水中に長期にわたり溶け出すと考えられる。また、重金属含有量の大部分は溶解していないが、灰中で金属元素もしくは灰表面での炭酸塩として残存していることが考えられる。炭酸塩は1.2.3節で述べたように、IC(溶存無機炭素)が低下すると溶解することが考えられるため、実際の埋立地中ではこの値以上に溶出してくる可能性がある。

Na, K, Caの含有量及び溶出量を、表3-5に示す。これらの元素は含有量のうちかなりの割合が溶出している。3元素中では、Caが溶出率が少なくCaSO<sub>4</sub>などの難溶性の化合物となって存在している部分が多いと考えられる。これらの元素は炭酸中和により溶出量が増えていることから、pHの減少に伴って粒子中のアルカリ成分が溶出してきたのではないかと考えられる。

表3-4 8施設灰の重金属含有量と溶出濃度

灰	Zn			Pb			Cd			Cu			Fe		
	含有	溶出	溶出率	含有	溶出	溶出率	含有	溶出	溶出率	含有	溶出	溶出率	含有	溶出	溶出率
A	2.6	1.2	0.46	0.86	<0.1		<0.005	<0.05		2.22	2.16	0.97	99.0	0.53	0.01
B	6.5	<0.05		1.41	0.14	0.10	0.03	<0.05		2.01	1.32	0.66	90.1	<0.1	
C	8.4	0.1	0.01	3.02	<0.1		0.06	<0.05		1.56	17.0	10.9	112	0.68	0.01
D	3.8	<0.05		1.78	<0.1		0.02	<0.05		1.84	1.15	0.63	63.8	0.11	0.00
E	1.6	0.6	0.38	0.38	<0.1		0.03	0.06	2.03	0.33	0.13	0.39	16.2	0.16	0.01
F	1.9	<0.05		0.38	<0.1		<0.005	<0.05		0.78	1.12	1.44	23.1	0.14	0.01
G	2.6	5.9	2.29	0.98	0.15	0.15	<0.005	0.08		0.22	0.35	1.54	18.7	<0.1	
H	3.5	<0.05		1.18	<0.1		<0.005	<0.05		0.30	0.17	0.56	25.8	0.11	0.00

含有：含有量(2mm以下の灰)，溶出：炭酸中和での溶出濃度(2mm以下の灰) <0.05：定量下限 0.05mg/L 以下  
 単位：含有量 [mg/g-ash]，溶出量 [mg/L]，溶出率 [%]

表3-5 8施設灰の金属類特性比較

灰	Na					K					Ca					pH	
	含有量	溶出	%	炭酸	%	含有量	溶出	%	炭酸	%	含有量	溶出	%	炭酸	%	溶出	炭酸
A	8.86	185	21	254	29	2.73	98.4	36	113	41	80.7	388	4.8	868	10.8	12.6	7.4
B	15.6	559	36	753	48	4.67	442	95	599	128	107	711	6.6	1090	10.2	12.6	7.1
C	11.5	553	48	705	61	4.81	431	90	258	54	66.2	517	7.8	465	7.02	10.8	7.8
D	12.8	416	33	482	38	3.92	332	85	402	102	90.5	662	7.3	860	9.5	12.6	7.6
E	12.1	396	33	588	48	3.01	340	113	411	136	61.3	323	5.3	677	11.0	12.2	7.4
F	11.8	228	19	251	21	2.85	124	43	132	46	76.3	372	4.9	465	6.10	12.8	8.3
G	11.4	433	38	658	58	2.57	134	52	175	68	77.2	61.4	0.8	1180	15.3	12.0	7.9
H	10.8	296	27	432	40	3.58	75.0	21	169	47	106	598	5.6	425	4.00	12.9	8.6

溶出：1:10溶出(未中和)，炭酸：1:10溶出(炭酸中和)，%：溶出率  
 単位：含有量 [mg/g-ash]，溶出量 [mg/L]，溶出率 [%]

3.6.3 熱灼減量 (I.L) と溶出TOC

ここでは、焼却灰中に有機物がどの程度含有され、溶出するかを8施設の焼却灰について検討した。溶出量を測定したサンプルは、3.6.2節の溶出サンプルと同じである。

熱灼減量 (I.L.)，溶出 (3.6.2節と同サンプル) による TOC 濃度 (溶出TOC) を表3-6に、I.L. と溶出TOCの関係を図3-8に示した。こ

表3-6 8施設灰の熱灼減量及び溶出TOC

灰	I.L. [%]	中和無し		炭酸中和	
		溶出TOC [mg/L]	pH	溶出TOC [mg/L]	pH
A1	15.2	440	11.4	750	7.5
A	9.5	240	12.6	422	7.4
B	8.2	139	12.6	327	7.1
C	5.4	33.5	10.8	69.6	7.8
D	9.4	201	12.6	315	7.6
E	15.7	489	12.2	592	7.4
F	6.4	386	12.8	561	8.3
G	5.1	34.4	12.0	32.4	7.9
H	8.2	180	12.9	241	8.6

れよりF施設を除いた焼却灰において溶出条件別(炭酸中和の有無の2ケース)で各々相関があった(中和無し，中和有りとも有意水準1%で有意)。また、炭酸中和により溶出量が増加しているが、有機物がpHの影響を受けたとは考えにくいので、pHに影響を受けた無機物の溶解に伴い内部に閉じこめられていた有機物が溶け出してきたと考えられる。

3.7 焼却灰の硫化物イオン吸収量

硫酸塩還元により重金属を硫化物として固定することを考える場合、焼却灰にはどのくらいの固定すべき重金属が存在するかを知ることが重要である。つまり、その灰中に硫化物イオンと反応する金属がどれだけ存在するかを調べ、硫酸塩還元により生成する硫化物イオンと比較することで、硫酸塩還元がどの程度重金属不溶化に寄与で

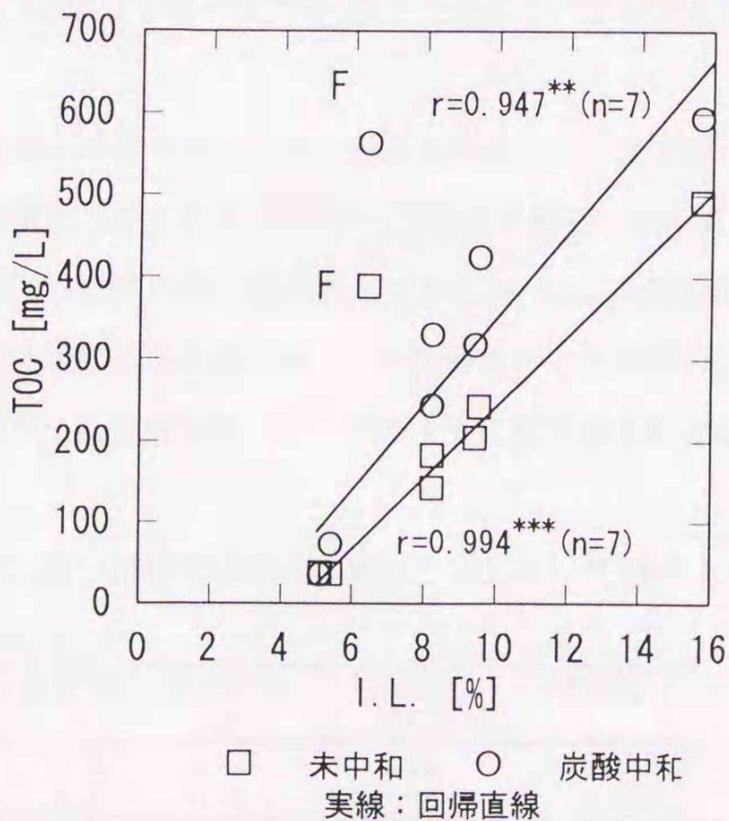


図3-8 熱灼減量(I.L.)と溶出TOC濃度の関係

きるのかを評価することができる。

実験は灰に対して一定量の硫化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) を加えて残留する硫化物を測定することにより行った。300mL 三角フラスコ (ガスパック付き密閉) を用い、灰 5g とイオン交換水 135mL をよく混合し、 $\text{CO}_2$  ガスを 5 分通気し中和した後、 $\text{Na}_2\text{S}$  水溶液 (濃度は灰により異なる) 15mL を加え 12 時間振とうを行った後分析を行った。同一灰について 3 サンプルを作成して並行実験を行い、灰を入れないブランク (BK) も 2 個用意した。分析は、まず  $\text{N}_2$  ガス通気により残留した気相及び液相部の硫化水素 (残留 S) ガスを酢酸亜鉛溶液に吸収させヨウ素滴定法により求めた (詳細は 3.2.2 参照)。次に液中の  $\text{S}^{2-}$  を測定するため 5mL 液を取りイオン交換分析を行った (同時に  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  も測定した。なお、これらは硫化ナトリウム試薬の不純物として少量存在する事がわかった)。さらに  $\text{H}_2\text{SO}_4$  添加により金属硫化物から硫化水素を追い出し酢酸亜鉛溶液に吸収しヨウ素滴定を行った。

表 3-7 に結果を示す。灰を入れていないブランク (BK) を初期添加硫化物と考えて、残留 S を引くことにより減少した (= 灰に吸収された) 硫化物を計算した。C 灰、E 灰の比較では Fe 等金属含有量の多い C 灰が硫化物吸収量も多かった。表中に表 3-3 から計算した灰中の  $\text{SO}_4$ -S 量を併記したが、この値から、灰中の硫酸塩のかなりの部分が硫化物にならなければ、完全に灰中の金属を硫化することはできないと考えられる。一般に有害重金属といわれるものは Fe よりも硫化物溶解度は小さいため Fe が硫化する時には既に液中の他の有害重金属類は十分硫化していると考えられる。さらに、3.6.2 節で得られた炭酸溶出時の重金属濃度から考えると、ここで硫化物イオンと反応したものの大部分は金属固体表面であると推測できる。また、埋め立て層内では、上層より硫酸イオンが供給されることも考えられるので、必ずしも同一灰で  $\text{SO}_4$  量と金属量のバランスを考える必要はないと思われる。

一般に金属硫化物は酸を加えることにより硫化水素を放出すると考えられるので、上で述べた硫化物吸収量と残留 S を加えると硫化物の物質収支がとれる (初期 S = 残留 S + 酸追い出し S) はずである。しかし実際には C 灰で 52.0%、E 灰で 74.6% の硫化物が測定できなかった。硫酸を使用することにより酸化されるかもしれないと考え塩酸による追い出しとの比較を行った実験 (E 灰) では、塩酸のほうが追い出し量がわずかに多かった程度であった。このように収支がとれなかった理由は次のように考えられる。

硫化物には、 $\text{CuS}$  のように希酸では溶けず、濃い硝酸では硫化水素は生成しない<sup>6)</sup> 物もあり、

表 3-7 硫化物吸収量 (単位: mg-S/g-ash)

灰	初期 S ①	残留 S ②	減少 S (吸収量) ③: [①-②]	含有 $\text{SO}_4^*$	酸追出 S ④	不明 S ⑤: [①-②-④]	増加 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
C	6.52	1.06	5.46	7.2	2.66	2.84	0.123
E	4.22	1.69	2.54	4.1	0.64	1.90	0.044

各灰 3 サンプルにおける平均値

\*: 表 3-3 から

SnS, PbS, CdS, HgSは希酸では溶解しない<sup>7)</sup>。これらの金属のうち焼却灰中ではCuは比較的多く含まれており、酸で追い出しても出てこないSは、希酸では硫化水素を生成しない物質と化合したと考えられる。また、一部は灰中の還元性物質と反応した可能性も考えられるが、液中の $S_2O_3^{2-}$ がわずかに増加していた(表3-7に示す。)が、減少Sの約2%程度であり影響はないと考えられる。ただし $H_2SO_4$ 添加時に何らかの反応(酸化反応等)により変化した可能性はあり得ると思われる。

### 3.8 埋立地における硫酸塩還元菌の存在

埋立地内での硫酸塩還元菌(SRB)の存在については、1.2.2節でも挙げたが、海面埋立地における分布に関する報告<sup>8)</sup>があり、SRBがボーリング孔内に存在することが示されている。海面埋立の場合、海洋沿岸域底泥中にSRBが存在すると言われている<sup>9)</sup>ため十分にSRBが供給されていることがわかる。しかし、陸上埋立の場合SRBの供給は覆土などから供給されるため、焼却灰主体埋立地の場合どのように存在しているか不明であった。そこで焼却残渣のみを埋め立てた処分場においてボーリング調査を行い、SRB菌数を測定した。処分場Aは埋立終了後8年、Bは4年経過した埋立地である。

ボーリングに際してはなるべく菌が他から入らないように、滅菌した100mL広口バイリンを用意し、ナブルもなるべくコアナブルの中心部に近いところ(汚染が少ない)を採取した。しかし、ボーリング中に中間覆土などが灰と混ざる可能性はある。採取ナブルは4°Cで冷蔵した。

埋立地採取ナブルを2~3g計り取り、滅菌水50mLを加え、超音波洗浄機を用いて2分間振とうし、1分静置した上澄み液中の菌数を測定した。菌数はm-ISA培地を用いたMPN法で行った。

結果を表3-8に示す。この結果から、中間覆土だけでなく灰層においても菌が存在することがわかった。また、上で述べたようにボーリング中に覆土中の菌が少量灰ナブルに付着する可能性はあるが、菌数のオーダーを見ると覆土と1桁しか変わらず、灰層に菌が存在していることは間違いのないと思われる。

### 3.9 おわりに

焼却灰層内での硫酸塩還元による重金属固定において重要な硫酸イオン溶出量等について基本的なデータを得る実験を行った。得られた主な結果を以下にまとめる。

表3-8 埋立地内硫酸塩還元菌分布

埋立地	深さ[m]	菌数[MPN/g-wet sample]	灰,土の区別
A	0	$1.1 \times 10^4$	土
	0.5	$1.7 \times 10^2$	灰
	1.5	$2.4 \times 10^4$	灰
	2.5	$2.4 \times 10^3$	灰
	3.5	$2.4 \times 10^3$	灰
	4.5	$2.4 \times 10^3$	灰
	5.5	$3.3 \times 10^4$	土
	6.4	$3.5 \times 10^4$	不明(土灰混合)
B	6.5	$4.9 \times 10^3$	土
	0	$4.9 \times 10^3$	土
	1.5	10以下	灰
	3.5	$4.6 \times 10^4$	土
	5.5	$2.4 \times 10^3$	灰
	7.9	$3.3 \times 10^2$	土
	9.5	$1.3 \times 10^2$	灰

- 1) 焼却灰からの硫酸イオン溶出量に pH 依存性が見られた。
- 2) 含有する硫酸塩は施設により異なっており、焼却灰からの硫酸イオン溶出量は中性域で含有量の 30~50%であった。
- 3) 攪拌バッチ溶出実験においては、攪拌時間を長くしても、それほど硫酸イオン濃度が増加しないことがわかった。
- 4) 灰を共存させた硫酸塩還元反応により、液中から硫酸イオンが減少すると徐々に灰固体から硫酸イオンが溶出することがわかった。
- 5) 重金属について含有量の最大 2%程度が炭酸中和条件で溶出し、含有量の多くは灰固体に残存していた。ただし炭酸塩で存在している可能性が大きく溶出量は少ないが、埋立地中で IC が低くなる場合にはさらに重金属が浸出水中に溶出すると思われる。
- 6) 焼却灰の熱灼減量と溶出 TOC 濃度の間に相関が認められた。また溶出条件として炭酸中和を行った場合溶出 TOC がわずかに多かった。
- 7) 焼却灰の硫化物吸収量は C 灰, E 灰においてそれぞれ 5.46, 2.54mg-S/g-ash となった。灰中の硫酸塩のみで同じ灰中の金属を固定すると考えると、灰中の硫酸塩のかなりの部分が硫化物にならなければ灰中の全金属類は硫化できない。
- 8) 埋立地ボーリングにより焼却残渣主体埋立地において灰層に SRB が存在することが確認できた。

#### 参考文献

- 1) 下水試験方法—1984年版—, (社)日本下水道協会, pp. 195-198
- 2) 山中啓: 化学の領域, 増刊 33 号, pp. 105-109, 南江堂 (1958)
- 3) 分析化学便覧 (改訂二版), p. 1230, 丸善 (1971)
- 4) 丹保憲仁, 亀井翼: 処理性評価のための水質変換マトリックス [1], 水道協会雑誌, 第 530 号, pp. 8-18 (1971)
- 5) 化学便覧基礎編 (改訂 3 版), 分冊 2, p. 168, 丸善 (1984)
- 6) 「無機化合物」基礎化学選書 (裳華堂) p193
- 7) 「無機化学各論 (後編)」現代無機化学講座 (3) (技報堂) p93
- 8) K. Takamizawa, H. Shamoto, H. Horitsu, K. Kawai, T. Suzuki, T. Mori, I. Fukunaga and H. Iida : Distribution of Sulfate-reducing Bacteria at a Sea-based Solid Waste Disposal Site and Their Role on Insolubilization of Heavy Metal Ions in Leachate, J. of the Japan Society of Waste Management Experts, Vol. 5, No. 3, pp. 89-97 (1994)
- 9) 松井三郎, 立脇征弘: 硫酸塩還元菌, 環境技術, Vol. 18, No. 4, pp. 229-243 (1989)

## 第4章 灰溶出液中における硫酸塩還元反応の反応条件に関する研究

### 4.1 はじめに

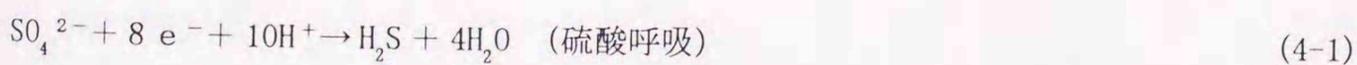
SRBに関する既往の研究は、微生物学的なもの、工学的応用のものに分類されるが、菌自体に多様な種類が存在するため、増殖の速度や影響因子が研究者により異なっている。微生物的研究では、硫酸塩還元を使用される有機物（電子供与体）による分類<sup>1)</sup>がなされており、また、自然界での分布、反応等の研究<sup>2)</sup>がある。工学的応用としては、嫌気性廃水処理でのメタン菌との競合とSRBの役割<sup>3, 4, 5)</sup>、下水管腐食に関するもの<sup>6)</sup>などがあるが、廃棄物分野での研究は最近始められたばかりで、海面埋立地でのSRBの分布<sup>7)</sup>、メタン発生抑制<sup>8)</sup>、安定型埋立地での硫化物生成<sup>9)</sup>などが主なものである。焼却灰埋立地内という特殊な条件下でどのような因子が還元反応を支配するかは、研究されていない。

一般的なSRBの環境因子は、次のとおりである<sup>1, 10, 11)</sup>。

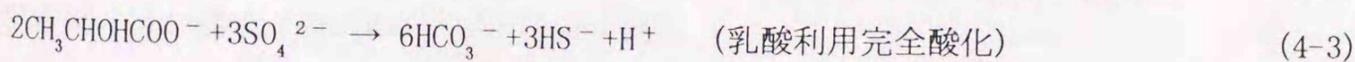
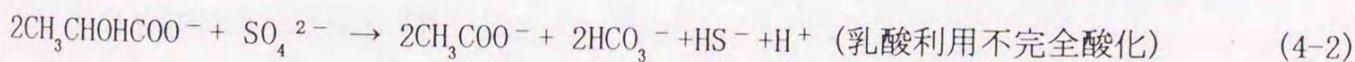
- ・温度：15～45°C（中温菌）
- ・酸化還元電位（ORP）：-100mv（Eh）以下
- ・pH：4.5～9.5（至適範囲は6.5～8.0）
- ・硫化物濃度：遊離H<sub>2</sub>Sが150mg/L程度以上で阻害

これらの条件は、菌種、共存菌の有無により少しずつ異なっている。阻害因子として報告されているものには、硫化水素濃度<sup>1)</sup>、酢酸濃度<sup>12)</sup>、マンガン濃度<sup>11)</sup>などである。

SRBの一般的な生態は文献<sup>1, 10, 11)</sup>を参考にすると次のようにまとめられる。SRBは炭素数3, 4程度の有機酸を電子供与体、硫酸塩を電子受容体として用い生育する偏性嫌気性菌であり、全体としては次のような反応となる。



電子供与体（有機栄養）として乳酸を用いた場合、次の反応により硫酸塩を還元する。



これら式(4-2)、(4-3)の反応は菌により異なり、一般的なSRBであるDesulfovibrio属やDesulfotomaculum属など多くの種では、乳酸不完全酸化（式4-2）である。

乳酸、プロピオン酸以外にも、酢酸、水素、高級脂肪酸、芳香族炭化水素などを利用できる菌種が存在することが明らかにされており、他の従属栄養細菌と共存している場合には、さまざまな種類の有機物もエネルギー源とできる。硫酸塩が存在しない場合発酵により生存し続けるものや、硝酸塩を利用するものもいる<sup>1)</sup>。

自然環境中で、SRBは硫化物に覆われたマイクロポリスを作って生育しており<sup>10)</sup>、多少の酸素が

侵入しても周りの硫化物により除去される。このため、空気への曝露にも耐えることができ、自然界で普遍的に生息している。また、ミクロにみれば特定の部位に遍在する傾向があり、全体の2/3程度は、懸濁物などに付着しており、残りは遊離している<sup>1)</sup>。

本章では、焼却灰層という特殊な条件下で硫酸塩還元反応が起こるかどうかについて検討するため、灰溶出液中の硫酸塩還元に対する影響因子を基礎的に研究した。なお、本研究ではSRBが存在し、溶液のpHが中和され、かつ嫌気的狀態にあることを前提として研究を行った。

## 4.2 実験試料及び分析方法

### (1) 実験試料

第3章で述べた、A1灰、E灰を用いた（表3-1を参照）。

### (2) 焼却灰溶出液

灰/水 = 1g/10mLの割合（100gの灰に1Lの休交換水）で混和し、CO<sub>2</sub>を20分通気後、1時間振とうを行った後、2号濾紙でろ過した。これを以後、炭酸溶出液と呼ぶ。ただしpHに関する実験（4.3.2節）においては、CO<sub>2</sub>中和を行っていない。

### (4) 土壌植種液

植種液は北大農場の土壌50gに蒸留水1Lを加え、容器上部空間を窒素置換して保存した。SRBが豊富に存在する下水汚泥などではなく、SRBにとっては貧栄養条件の土壌を用いたのは、廃棄物埋立地内では覆土により植種されると考えたからである。保存開始時には硫酸塩を500mg-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Lとなるよう供給した。この植種液の菌数は、以下の実験の途中においてm-ISA培地を用いたMPN法<sup>13)</sup>で調べたところ170MPN/mLであった。以下反応条件に関するの実験ではすべて植種を行い、植種前にはスターラ攪拌し、1mLずつ取って用いた

### (5) 分析方法

硫化物以外は、試料液を0.45 μmメンブレンフィルターでろ過後、適当な濃度に希釈し分析した。

（分析の詳細は3.2.2節参照）

- 1) 硫酸イオン濃度：イオンクロマトグラフィーにより測定
- 2) 硫化物濃度：下水試験方法の硫化物測定方法<sup>14)</sup>に準じて定量した
- 3) TOC（総有機炭素）：TOC-5000（島津製作所製）で測定。
- 4) 低級脂肪酸（酢酸、プロピオン酸など）：ガスクロマトグラフ（FID）
- 5) 乳酸：Barker, Summerson法<sup>15)</sup>
- 6) 糖（還元糖）：フェノール硫酸法<sup>16)</sup>
- 7) 難分解性TOC：吸光光度計（260nm吸光度[-] × 50）
- 8) アルカリ金属（Ca, Na, K）：原子吸光光度計で測定。

### 4.3 溶出液中での環境条件

SRBの活性に及ぼす環境因子は、温度が最も重要であり、次いで電子供与体(有機栄養)の濃度、電子受容体( $\text{SO}_4^{2-}$ )の濃度の順とされている<sup>1)</sup>。これらについて実験的に検討する。まず、焼却灰中にSRBが存在するかどうか、焼却灰溶出液中でORPがSRBの至適域まで低下するかどうかについて以下で予備的に確認し、その後に温度、pHの影響について実験した。

#### <予備実験>

##### a) 焼却灰中の硫酸塩還元菌の存在

硫酸塩還元反応実験を始めるにあたって、焼却灰試料中の菌の存在を確かめた。方法は、灰1gと蒸留水10mLを混合し、静置後上澄液1mLを菌数測定用のm-ISA培地<sup>13)</sup>9mLを入れた密閉試験管へ入れ、3日間35°Cで静置した。その結果、硫酸塩還元進行の目安である黒色沈殿生成がなく、乾燥後の焼却灰試料中にはSRBは存在しないと判断された。焼却施設の灰ピットからの採取直後については確認していない。

##### b) 灰溶出液中のORP変化

SRBの活動には、低いレベルの酸化還元電位(ORP)が必要である。この条件を満たすまでに要する時間について調べるため、ORP計を液中に浸漬してORPを連続的に測定した。450mLアクリル容器に灰30gと蒸留水300mL及び土壌植種液2mLを加え、 $\text{CO}_2$ ガス通気により中和した後、容器上層を開放して空気で置換してから密閉し、35°Cで静置した。

ほぼ2~3日でORPが-300mV(白金電極電位)以下となり、SRBの増殖が認められた(黒変)。同時にORP低下の主要因が酸素消費であることを確認するため、容器内気相の $\text{O}_2$ 濃度、 $\text{CO}_2$ 濃度を測定した。結果は図4-1に示すように、微生物活動による酸素消費にともなってORPが低下することがわかった。

#### 4.3.1 温度の影響

炭酸溶出液を4倍希釈したもの30mLに植種液1mLを加え、30mL容密閉試験管に入れ、15, 25, 35°C恒温槽に静置した。このような試験液を多数本作り、一回の分析に2本ずつ分析して平均を取った。結果を図4-2に示す。

図から、温度の減少と共に誘導期間が長くなり、かつ硫酸イオン減少速度が小さくなっている。測定値間の直線の傾きが最大のものを最大 $\text{SO}_4^{2-}$ 減少速度とみると、35°Cで $33.3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  [2~4日間]、25°Cで $13.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  [6~12日間]、15°Cで $8.7\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  [12~17日間]であった。淡水域底泥中の硫酸塩還元反応速度は4°C~37°Cでほぼ直線的に増加すると言われている<sup>2)</sup>が、Arrheniusの式が成り立つとして活性化エネルギーを求めると約51kJ/molとなる。湖水底泥でのSRBの活性化エネルギーは75kJ/molと言われており<sup>2)</sup>、ほぼ近い値であった。

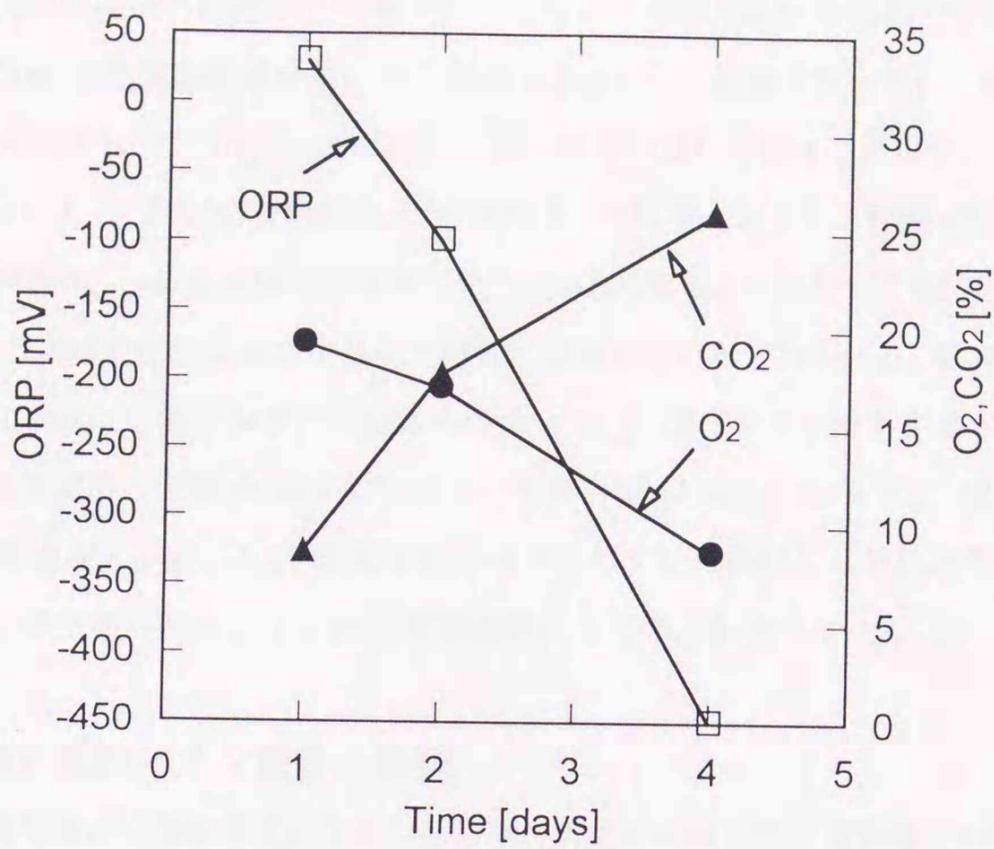


図 4-1 灰溶出液中の ORP, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 経日変化

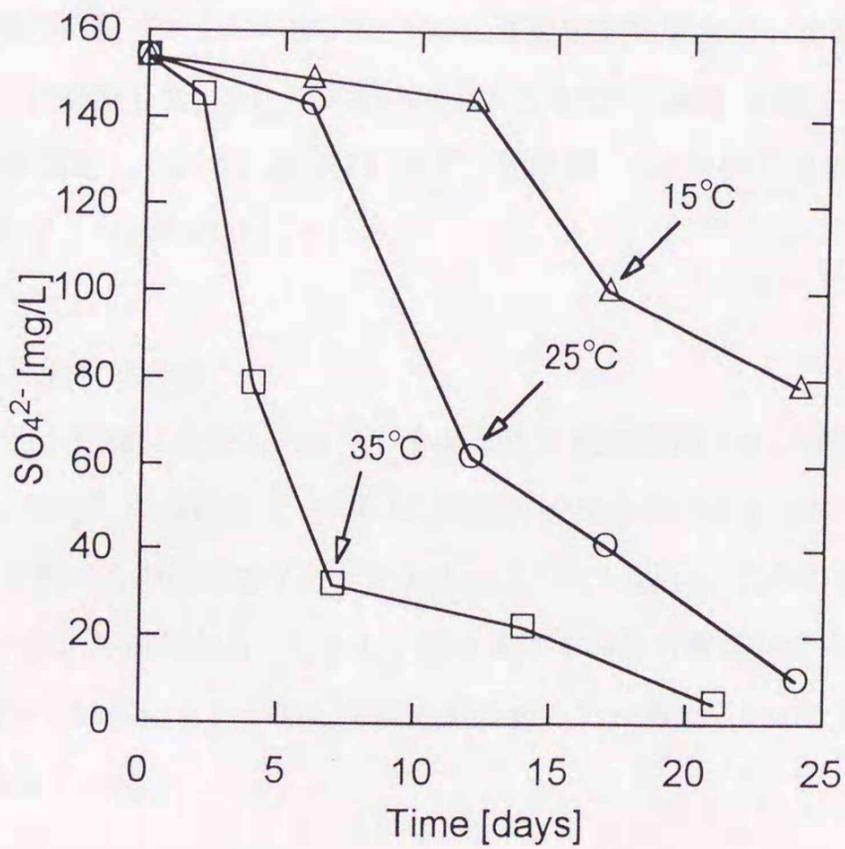


図 4-2 硫酸塩還元における温度影響

#### 4.3.2 pHの影響

硫酸塩還元菌の灰溶出液中の増殖可能 pH 域を知るために、灰溶出液を 2N 塩酸で 5 段階の pH に調整し、多数本の 30mL 容密閉試験管を用い 35°C 恒温で静置した。経過日数と共に、各 pH 条件毎に  $\text{SO}_4^{2-}$  と pH の分析を行った。 $\text{SO}_4^{2-}$  の経日変化 (2 本の平均値) を図 4-3 に示す。

図より、初期 pH ; 8.7, 7.2 の試料は順調に反応が進行している。しかし、初期 pH 10.1, 5.6 の試料は反応の開始が遅れ、しかも pH 値の再現性に乏しかった (図中に一部のサンプルについて測定値幅を示す)。また反応開始の遅れは pH の中性化の遅れに関係していると思われる。初期 pH 4.3 以外のもは pH が変化したので、各サンプルの測定時の pH と  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度をプロットすると図 4-4 のようになる。硫酸塩還元反応の至適 pH 域は 6.5~8.0 で生育可能 pH 域は 4.5~9.5 といわれている<sup>1)</sup> が、本実験の硫酸塩還元が起こる pH 領域は 6.9~7.8 とわずかに狭いことがわかる。また初期 pH が 6~10 ならば、微生物活動によって pH が至適範囲になる作用を持つといえる。

#### 4.4 有機栄養量と硫酸イオン濃度の影響

灰溶出液中の有機栄養が硫酸塩還元に十分であるか、またどの程度の有機栄養が必要であるのかを実験的に調べた。

##### 4.4.1 溶液中の硫酸イオンと TOC の関係

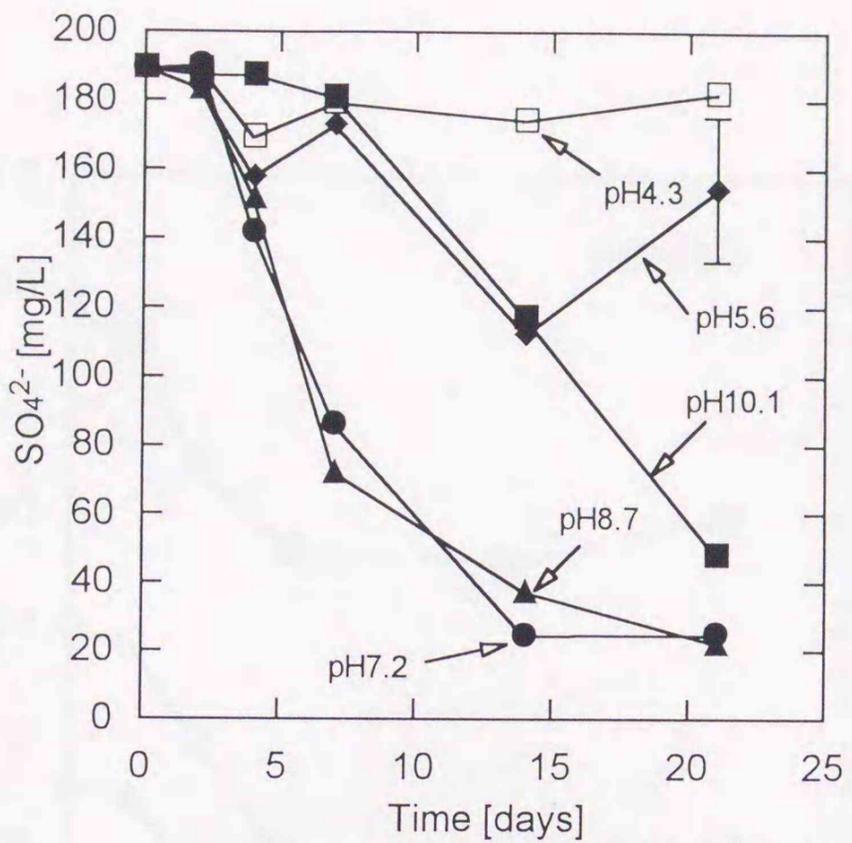
炭酸溶出液を 5 段階に希釈 ( $\times 1 \sim \times 20$ ) し、30mL 容密閉試験管を用い上記と同様に試験液を用意し、35°C 恒温槽中に静置した。 $\text{SO}_4^{2-}$  の経時変化 (2 本の平均値) を図 4-5 に示す。TOC は実験開始時と 21 日目のみ測定しており、表 4-1 に示す。無希釈, 2 倍希釈では  $\text{SO}_4^{2-}$ , TOC 共に充分残っているにも係わらず、反応が停止している。

##### 4.4.2 溶液中の利用可能な TOC 量

炭酸溶出液を 4.4.1 節と同様に希釈し、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を添加して初期硫酸イオン濃度を一定 (約 600mg/l) に揃えて実験した。 $\text{SO}_4^{2-}$  の経時変化 (2 本の平均値) を図 4-6 に示す (TOC については表 4-2) が、10 倍希釈, 20 倍希釈のものは反応がわずかしこ起こっていない。このことより、反応は TOC によって制限されていることがわかる。しかし、図 4-5, 4-6 の無希釈サンプルでは最終日 (21 日目) の TOC が十分に残っているにもかかわらず反応が停止していることから、TOC 成分の一部しか利用されていないと考えられる。

##### 4.4.3 本実験において利用された栄養の種類

本実験で用いている SRB がどのような有機栄養を用いているかを検討した。



pH5.6サンプルについて21日に実測値の幅を示す  
 図4-3 硫酸塩還元反応での初期 pH の影響

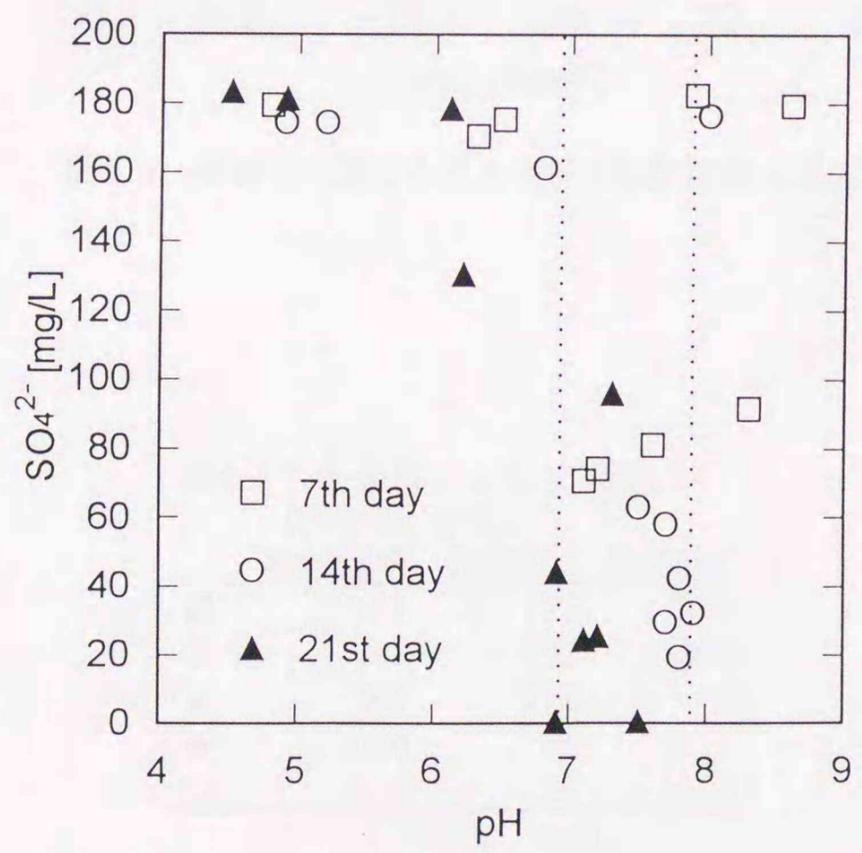


図4-4 反応の進行に伴う pH 変化と硫酸イオン濃度

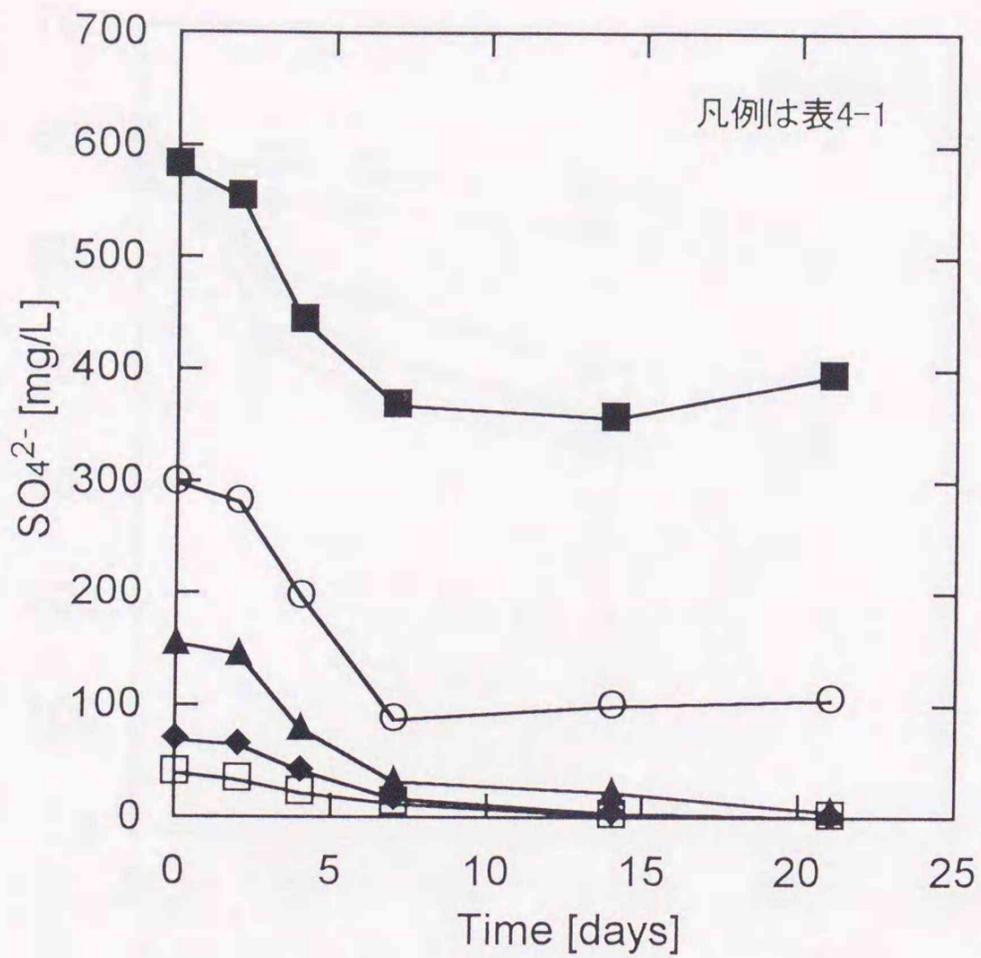


図4-5 希釈率の異なる溶出液中の硫酸塩還元反応

表4-1 各条件のTOC変化  
(図4-5に対応)

	希釈倍率	初期TOC	最終TOC
■	×1	725	578
○	×2	642	200
▲	×4	178	74
◆	×10	49	17.2
□	×20	25	10.5

単位：mg/L

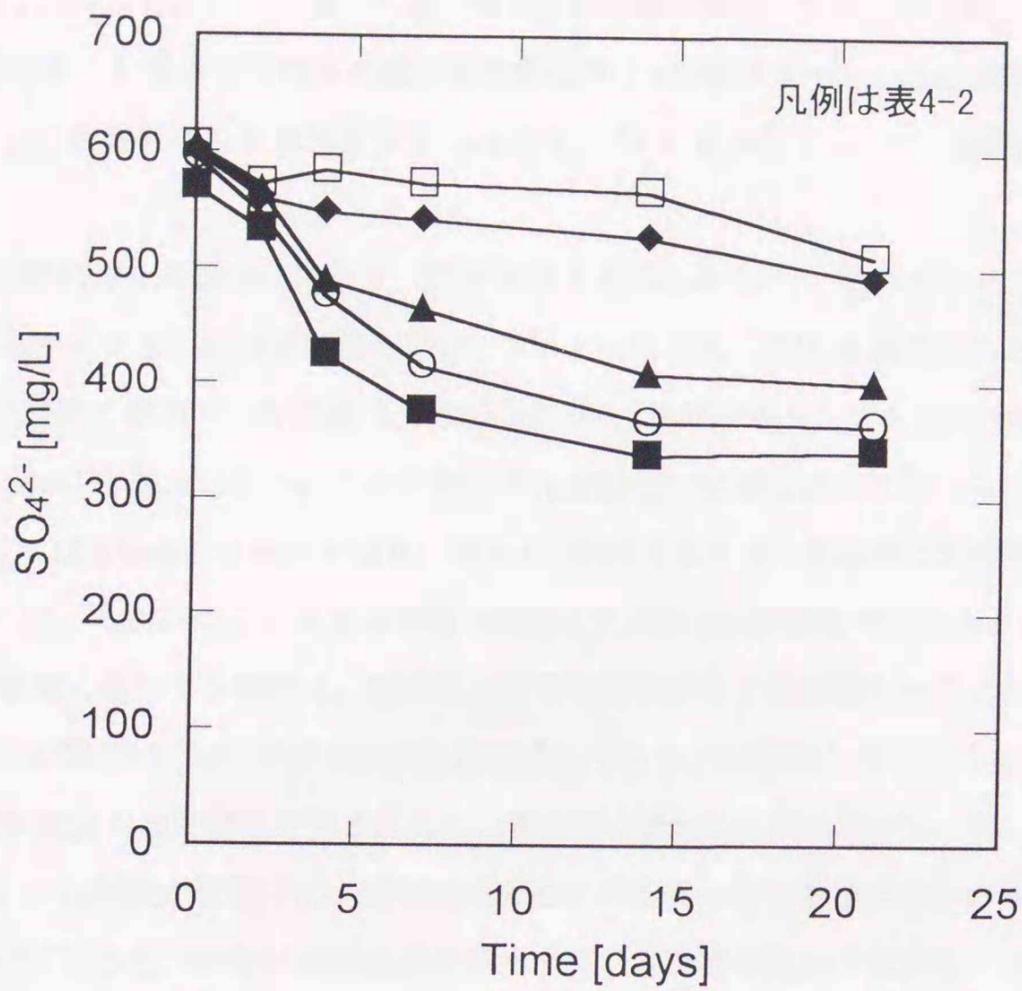


図4-6 希釈率の異なる溶出液中硫酸塩還元反応  
(硫酸塩添加)

表4-2 各条件のTOC変化  
(図4-6に対応)

	希釈倍率	初期TOC	最終TOC
■	×1	777	593
○	×2	381	262
▲	×4	209	120
◆	×10	70	51
□	×20	37	26.5

単位：mg/L

実験方法は、これまでと同様 30mL 容密閉試験管を用い、炭酸溶出液に対し、文献<sup>1, 17)</sup> 調査から考えて乳酸、酢酸、プロピオン酸、グルコース、でんぷん、ペプトンを各々 500mg/L となるように添加したもの、および無添加のものについて硫酸塩還元反応を行った（無添加：2 系列，添加：各 1 系列）。TOC 成分として、糖，乳酸，揮発性脂肪酸（酢酸，プロピオン酸，酪酸等），生物難分解性有機炭素（フミン質のような生物難分解物質は 260nm の吸収を示し、液の 260nm 吸光度（E260）を測定すると生物難分解性有機炭素濃度（mg-C/L）=50 × E 260 [-] として概算できる<sup>18)</sup>）を測定した。

$\text{SO}_4^{2-}$  の経時変化を図 4-7 に示す（無添加は 2 系列の平均値）。無添加サンプル以上に  $\text{SO}_4^{2-}$  減少量が明らかに大きいのは乳酸添加のサンプルのみであり、SRB の基質であるといわれているプロピオン酸，酢酸の添加では反応量は増加しなかった。乳酸添加サンプルでは 4 日目と 6 日目の間で、乳酸が 3.5mmol/L 減少したが、この乳酸が不完全酸化で硫酸塩還元に使われたとすると、式 4-2 より  $\text{SO}_4^{2-}$  は 170mg/L の減少となり、図 4-7 における 6 日目の無添加と乳酸添加の  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の差と一致した。これらのことより本実験で増殖した SRB は乳酸資化性であるといえる。また、硫酸塩還元が急速に進行する時期は、無添加と有機栄養添加とではほぼ等しいことから、硫酸塩還元が始まるまでの期間は、ORP 等が SRB の至適領域になるまでの時間と考えられる。

次に、TOC 成分の経時変化を見るために、無添加の場合の分析結果を図 4-8 に示した。これから、反応においては酢酸が蓄積され、硫酸塩還元反応が活発になる前後の 2 つの期間（1～3 日，4～6 日）に分けてみると、前者は硫酸塩還元がわずかで有機物の低分子化反応が進行し、後者は主として硫酸塩還元反応が進行して酢酸が増加している。

ただし全期間で乳酸濃度が高くなることなく SRB が働くことから、他の従属栄養細菌による高分子有機炭素の分解反応により生成した乳酸は、すぐに SRB に利用されていると考えられる。

二つの期間において微生物的に利用された炭素分の収支を、硫酸塩還元菌としては乳酸資化性不完全酸化反応（式 4-2）を前提とし、高分子有機炭素の分解反応は SRB 以外の細菌によるとして 1 日目，3 日目，6 日目における TOC 及び TOC 成分分析値から 1～3 日及び 4～6 日の間の中間生成物量を推定し、図 4-9 に示した。推定方法は、SRB が乳酸不完全酸化反応（式 4-2）を行うと仮定し 1～3 日と 4～6 日について次のように行った。前半（1～3 日）では硫酸塩還元が少なく他の微生物による酢酸生成が考えられるため、式 4-2 に従って硫酸イオン減少量から乳酸利用量を求め、酢酸増加量を計算した。また 4～6 日においては、酢酸増加のほとんどが SRB によると仮定して、酢酸増加量から乳酸利用量を計算した。なお、この時直接揮発性脂肪酸（VFA）を経由して酢酸ができるルートと、乳酸を経由して硫酸塩還元により酢酸ができるルート考えた。図 4-9 において 4～6 日の間の乳酸不完全酸化硫酸塩還元により生成する酢酸（8.3mmol-C/L）から、式 4-2 を用いて硫酸イオン減少量を計算すると 2.1mmol- $\text{SO}_4^{2-}$ /L となる。これは、実測値の約 3mmol- $\text{SO}_4^{2-}$ /L よ

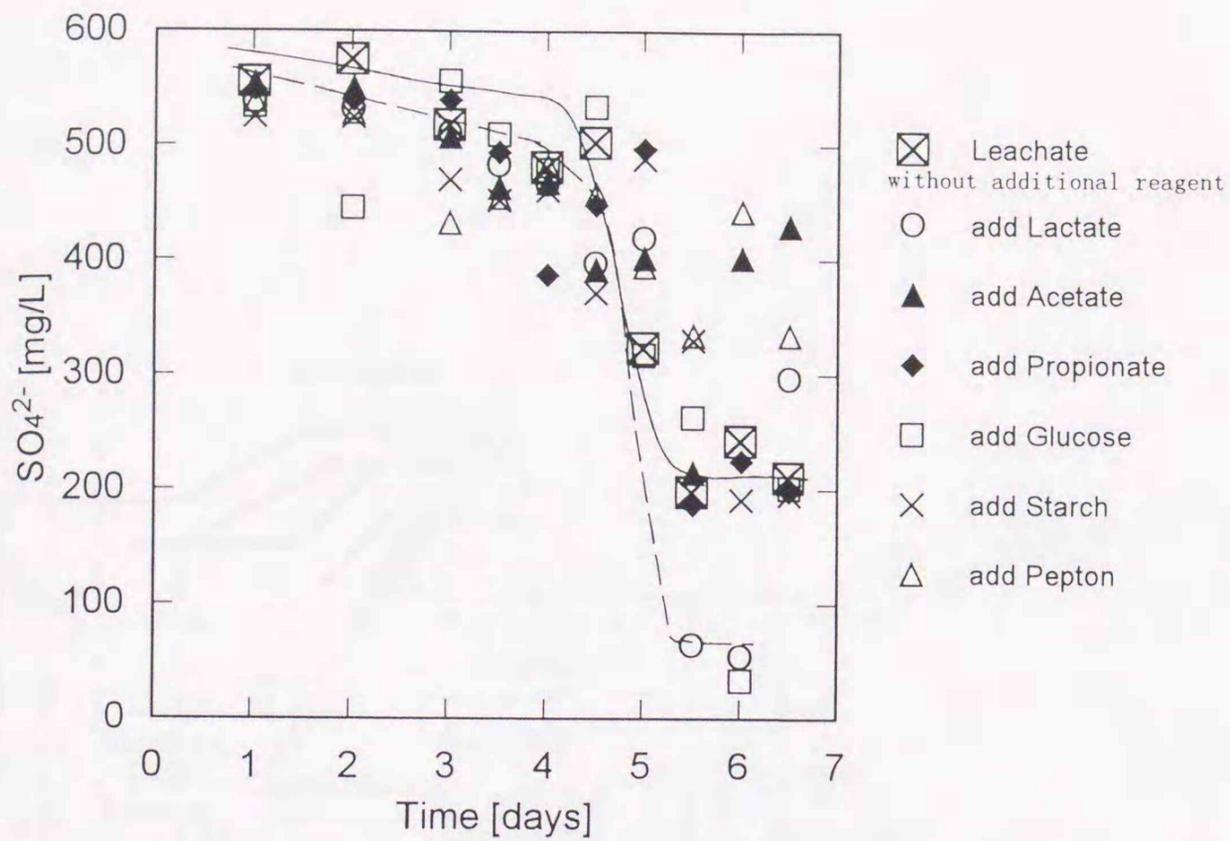


図4-7 有機栄養添加の影響  
(実線：未添加溶出液，破線：乳酸添加)

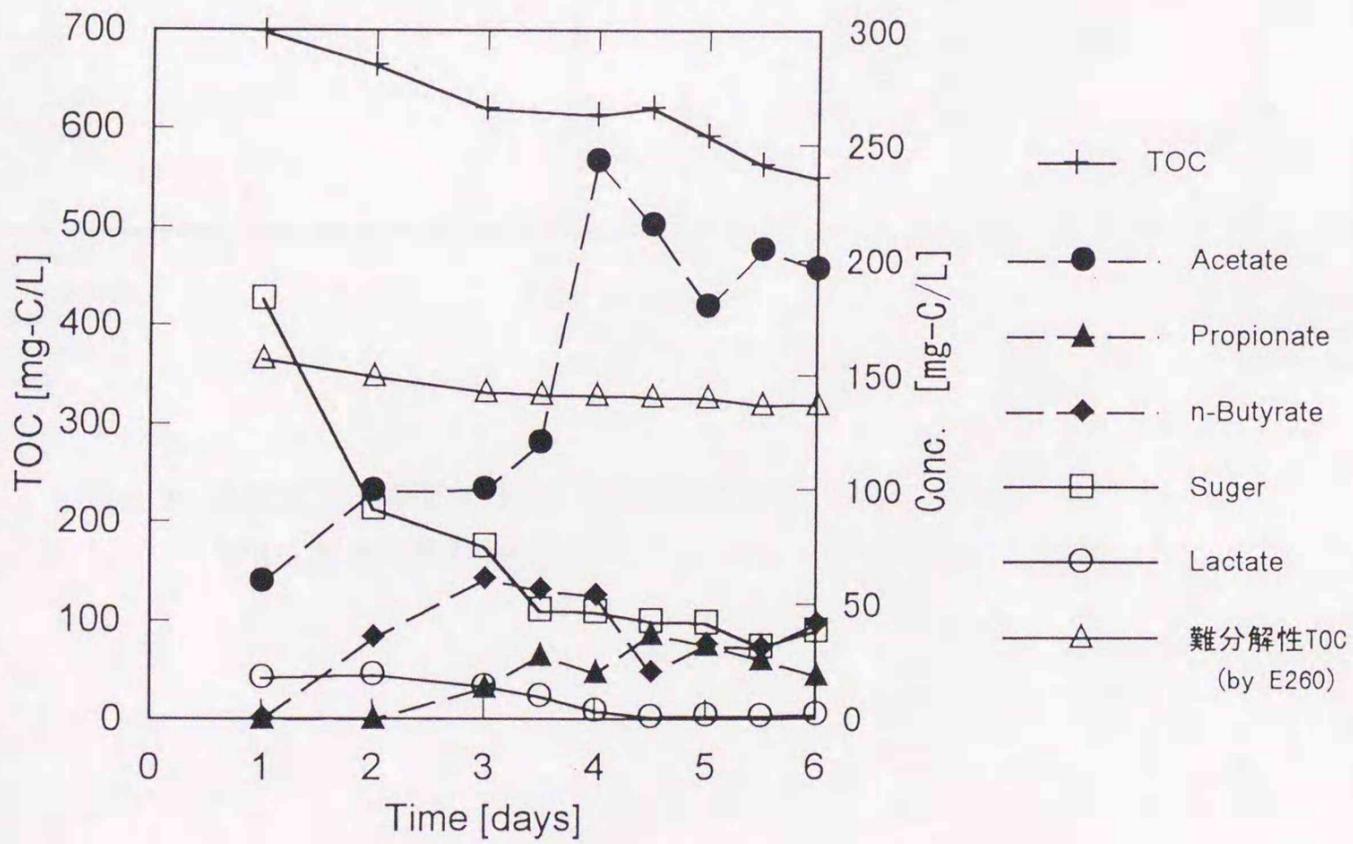


図4-8 硫酸塩還元反応における有機化合物濃度変化

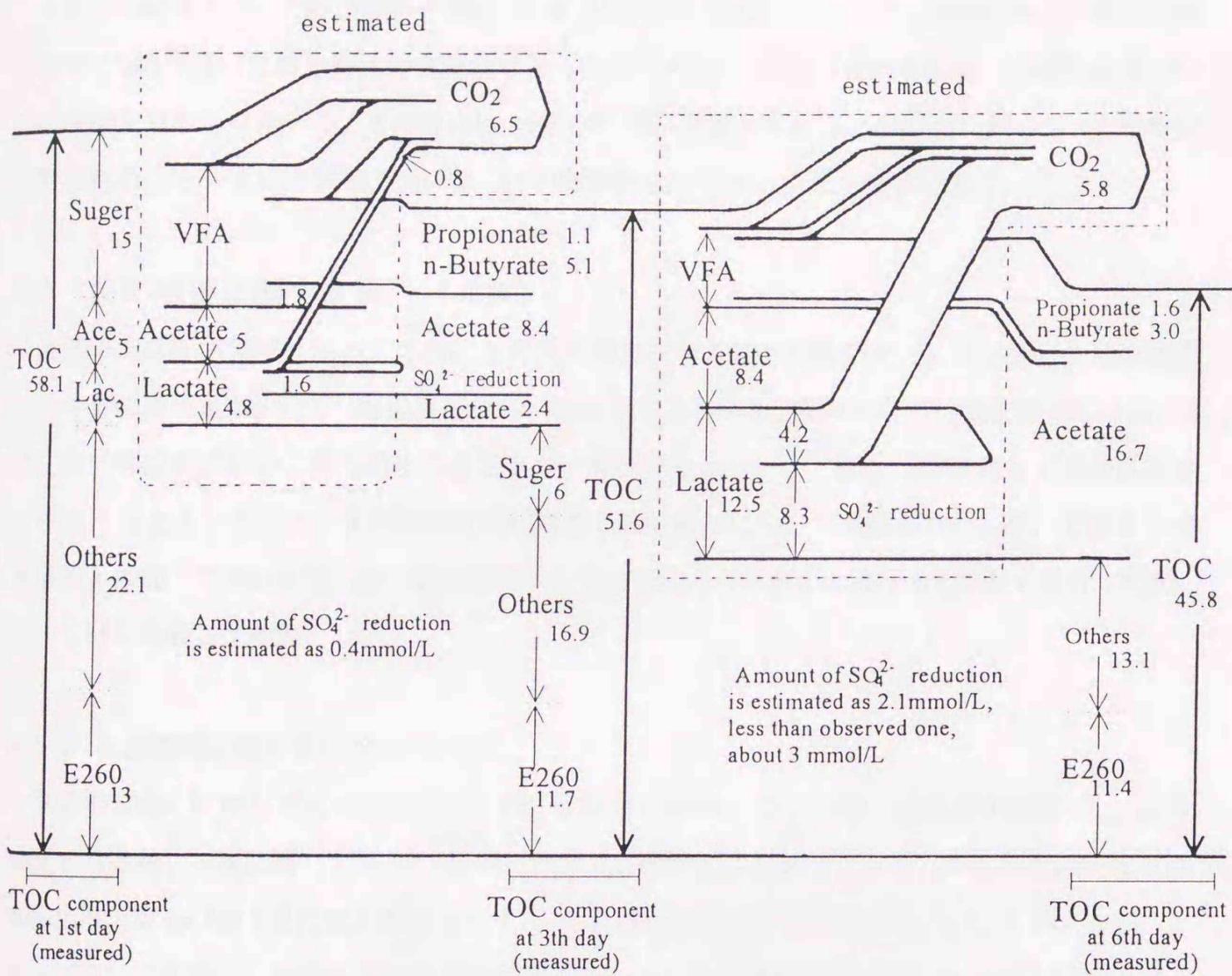


図 4-9 硫酸塩還元反応における炭素物質収支 (単位: mmol-C/L)

VFA: 揮発性脂肪酸(酢酸除く), Ace.: 酢酸, Lac.: 乳酸

り小さく、部分的な完全酸化反応も生じていたとも考えられる。このようにして推定された乳酸生成消費量は14.9mmol-C/Lで、全TOCの約25%であった。つまり、硫酸塩還元で灰溶出液中の25%の有機炭素が使われたことになる。また、灰溶出液中の有機炭素の半分以上がSRB以外のものも含む何らかの微生物活動に利用され、さらに反応にほとんど関与しないTOC部分が存在するが、その半分程度は生物難分解性有機炭素であると推定されたことになる。

これらの結果から、灰溶出液中のSRBの有機栄養利用の概略が次のように推定できた。灰溶出液中のTOCの約半分は生物分解性の有機物であったが、さらに、その半分の有機物しか硫酸塩還元反応の栄養とはならなかった。その理由は、SRBの活動が活発となるまでの期間において、有機物が消費されること、また本実験で用いたSRBが乳酸資化性であったことなどにある。

#### 4.5 反応阻害に関する検討 (E灰)

実際の焼却灰主体埋立地内での反応を考える場合、今までの実験で用いた溶出液よりも焼却灰に対する接触水量が少なく、塩濃度等が高い場合も考えられる。海水中にすむ微生物以外では、増殖に高い塩濃度において阻害が生じることが一般に知られている。また、SRBに対して重金属阻害の報告<sup>5)</sup>もある。そこで、まず溶出液成分濃度の高い場合について実験を行い、続いて塩または重金属を添加して検討を行った。試料に用いた焼却灰は4.3節までと異なるE施設である(特性については3章表3-1参照)。

##### 4.5.1 高濃度溶出液における反応実験

蒸留水500mLに対して灰100gを入れ、CO<sub>2</sub>通気20分後振とう1時間(毎分120往復)し、2号ろ紙でろ過後、ろ液に対して新たに灰100gを加える操作を5回繰り返した。得られた溶出液を濃縮溶出液と呼ぶ(表4-3に成分濃度を示す)。この濃縮溶出液を希釈倍率5, 2.5, 1.33, 1.25, 1倍(原液)で希釈し、多数本の30mL容密閉試験管に1mLの土壌植種液と共に入れ35°C恒温に保った。随時、1~2本の試験管を抜き取りORP, TOC, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等の分析を行った。なお希釈倍率5が4.3.1節の実験での濃度のほぼ2倍に相当する。

図4-10にSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ORP, 糖の経時変化を示した。図から、ORPは溶出液の希釈倍率が高いほど早く低下する傾向があり、溶出液の希釈倍率が高いほど糖が減少し始めるまでの時間が短くなっている。全体として見ると、前節までのORP低下速度に比べて遅いことがわかった。初期の微生物活動について検討するため、図4-11に塩素イオン(Cl<sup>-</sup>)濃度と糖濃度の半減日数を示した。図よりCl<sup>-</sup>濃度が8000mg/Lを越えると急に阻害が大きくなることがわかる。しかし40日程度経過後にはすべての希釈率でORPがSRBの至適域である-300mV(Pt)程度になり、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の減少が認められた。

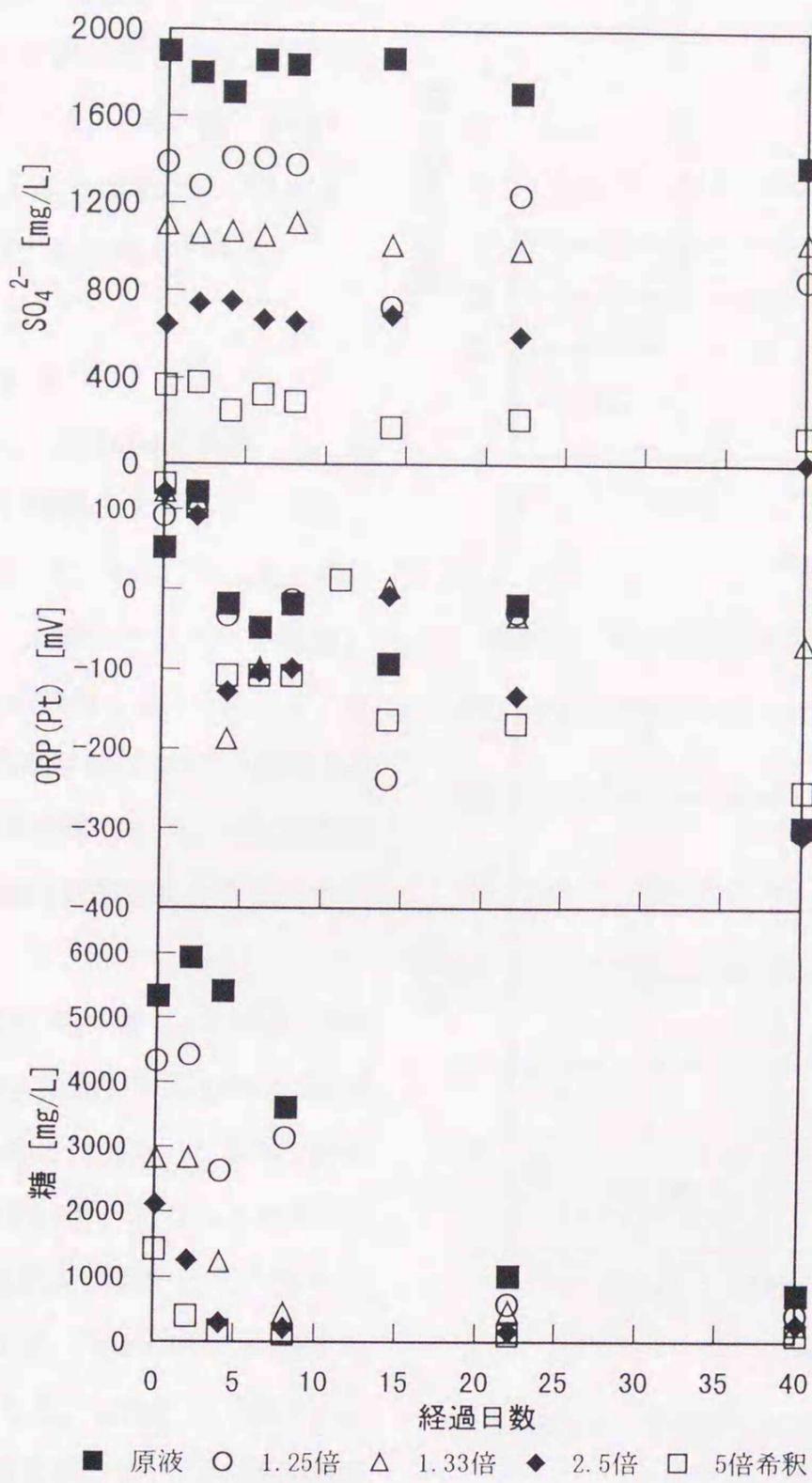


図4-10 溶出液濃度の影響

表4-3 濃縮溶出液成分(単位: mg/L):E施設

Ca	Na	K	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	TOC
4360	5950	5160	1890	11400	4500
Cd	Cu	Fe	Zn	Mn	
0.26	6.26	5.4	5.33	1.15	

これらのことから塩濃度等が高い濃縮溶出液中においては、溶存酸素及び結合性酸素消費を行う微生物に阻害が生じORP低下が遅れると考えられる。ただし、ORP低下が進み-300mV (Pt) に達すると速やかにSRBによる硫酸塩還元が進行すると考えられる。

#### 4.5.2 塩濃度の影響

蒸留水 2L に対して灰 200g を入れ、CO<sub>2</sub> 通気 20 分後振とう 1 時間、2 号ろ紙でろ過したものを溶出液として、NaCl, CaCl<sub>2</sub>, KCl の添加量を変え、4 種のサンプルを調整した。それぞれの元素濃度を表 4-4 に示す。多数本の 30mL 容密閉試験管に 30mL の調整済み溶出液と 1mL の土壌植種液を入れ 35°C 恒温に保った。ここから随時試験管を抜き取り分析を行った。

結果を図 4-12 に示す。「塩 3」では多少 ORP 低下が遅れ、「塩 4」において明らかに ORP 低下の様子が他の条件とは異なっており、28 日までは硫酸塩還元は進行しなかったが、他のサンプルでは硫酸塩還元が進行した。図 4-13 に Cl<sup>-</sup> 濃度と、ORP が -250mV (Pt) に達する日数との関係を示した。これから「塩 3」と「塩 4」の中間の濃度域を境にして微生物活動への阻害が大きく異なることがわかった。

ただし「塩 4」のサンプルも 55 日目の測定を行ったところ ORP -340mV, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 濃度 55.3mg/L (2 サンプル平均値) となり、硫酸塩還元が認められた。つまり塩濃度が高い場合、ORP に関与する微生物活動に阻害が認められ、ORP の低下に時間はかかるけれども、いずれの塩濃度でも 1.5 カ月程度で SRB の至適 ORP に達し、硫酸塩還元が起こることがわかった。

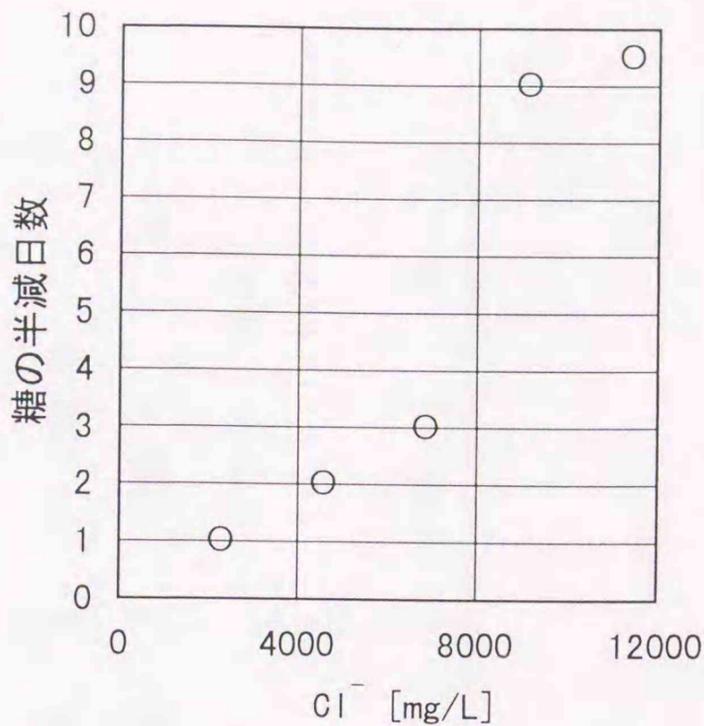


図4-11 糖の半減日数に対する塩素濃度影響

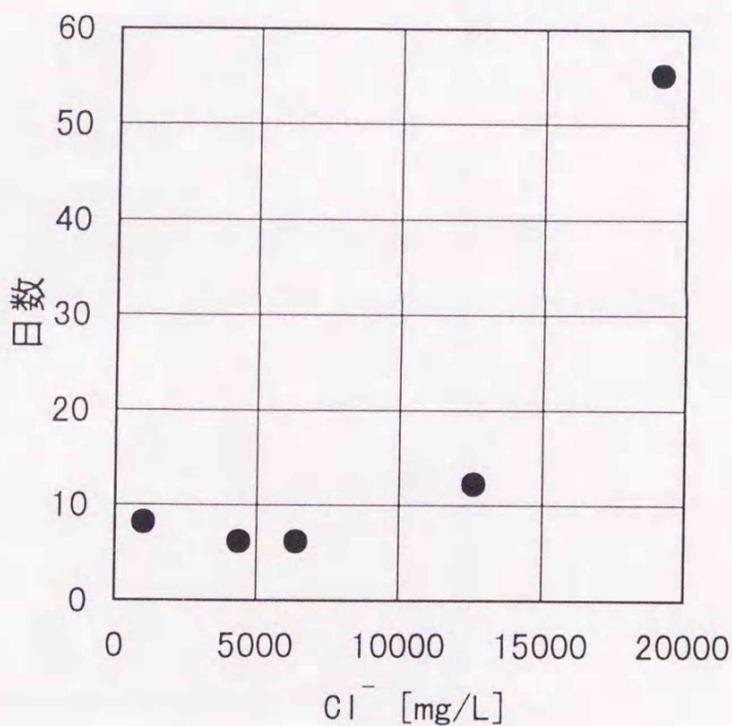


図4-13 塩素濃度とORP-250mV以下に達する日数の関係

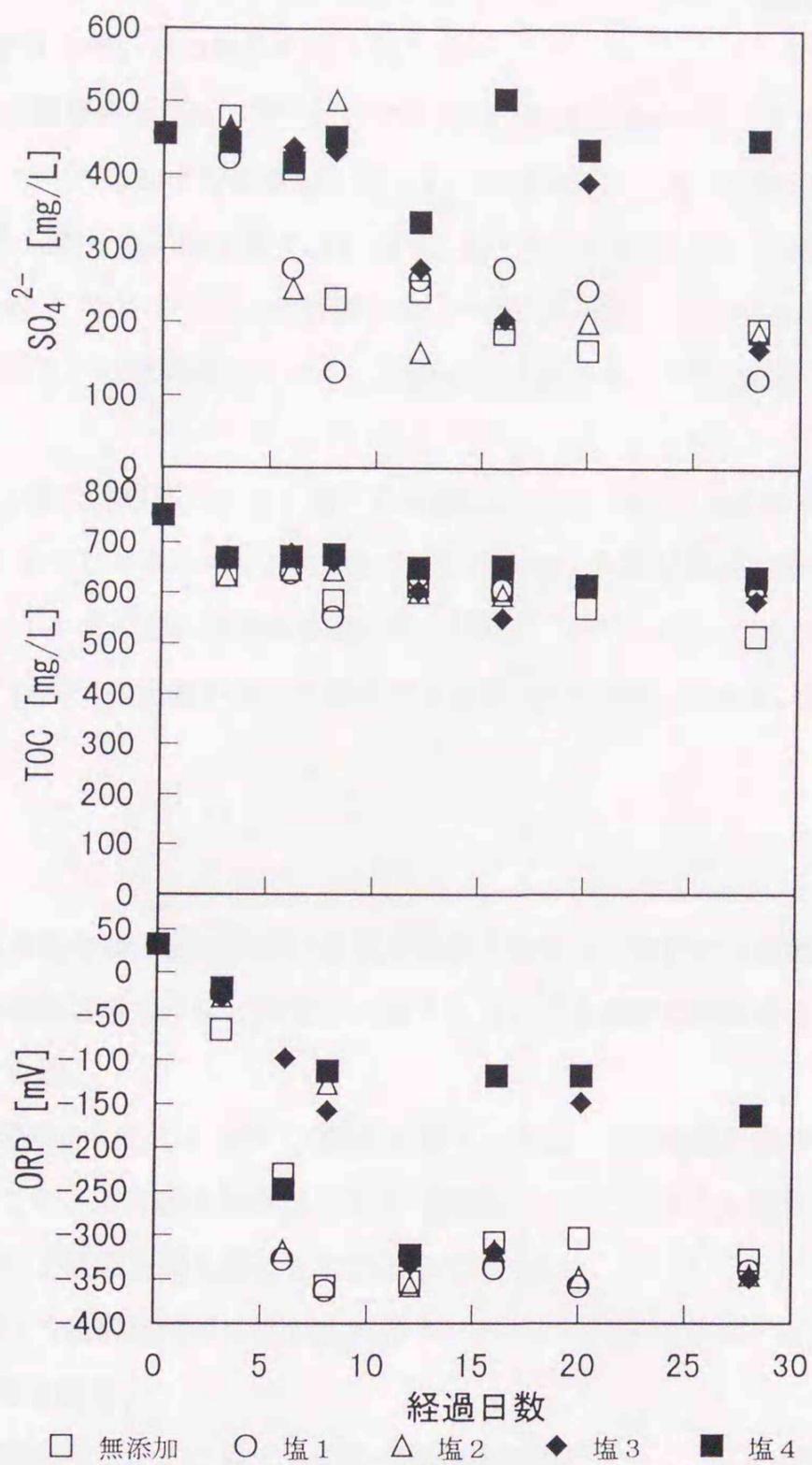


図4-12 塩濃度の影響

表4-4 塩類添加実験初期値(単位:mg/L)

	Ca	Mg	Na	K	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
無添加	968	55.1	628	475	476	983
塩1	1510	51.6	1680	1850	476	4380
塩2	2550	64.0	1970	1980	476	6380
塩3	4860	56.3	4200	2810	476	12600
塩4	6900	53.9	5030	2640	476	19100

### 4.5.3 重金属濃度の影響

$\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  の添加により溶出液を調整し、表 4-5 の条件で塩濃度の影響実験と同様に硫酸塩還元反応を行った。その結果を図 4-14 に示す。

図 4-14 より、重金属無添加に比べ添加サンプルは反応初期において、ORP 低下が遅れ、さらに  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の減少についてもわずかに少なくなっている傾向がみられた。銅 (Cu) 濃度と、ORP が  $-250\text{mV}$  (Pt) に達する日数との関係を図 4-15 に示す。図より、大きくはないが阻害が生じていることがわかった。しかし、28 日までにはほぼ同じ  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度に達することがわかった。実際の埋立地内でのタイムスケールで見ると硫酸塩還元に与える影響はわずかであると思われる。

以上 4.5.1~4.5.1 節の実験結果から、塩や重金属濃度が高い場合、ORP 低下を伴う微生物活動に対する阻害が生じることが確かめられた。ただしある程度の時間が経過し ORP さえ下がれば硫酸塩還元反応が同じレベルまで進む可能性が高いことが明らかになった。つまり埋立地内での硫酸塩還元反応においては多少の阻害が生じた場合でもタイムスケールから考えて十分、反応は進行すると思われる。

## 4.6 おわりに

焼却灰中に含まれる重金属の固定反応に重要な役割を演ずるとされる硫酸塩還元反応について、灰溶出液中での硫酸塩還元反応に影響する因子について基礎的な検討を行った。得られた主な結果を以下にまとめる。

- 1) 硫酸塩還元菌が増殖を始めるには低い ORP が必要であるが、これは他の微生物活動の溶存酸素消費によって起こり、本実験の炭酸溶出液中 (固液比 1/10) では 3 日間程度必要であった。
- 2) 今回の実験で用いた硫酸塩還元菌は乳酸資化性であった。
- 3) 灰溶出液中における硫酸塩還元反応の環境因子の内、pH, 温度, ORP については既往の SRB 研究とほぼ同じ結果を得た。
- 4) 灰溶出液中の硫酸塩還元反応に対する TOC の影響は極めて大きく、この反応の制限因子である。本実験で用いた灰から溶出した TOC の約半分は生物分解性の有機物であったが、SRB が活発でない期間の消費も大きく、結局 SRB が利用できる乳酸は生物分解性有機物の約半分に相当する量だけであった。
- 5) 焼却灰層内での高塩濃度等を考慮した濃縮溶出液中では、濃度が濃いほど ORP 低下が遅れた。この理由としては好気性細菌や通性嫌気性細菌の増殖が遅れるためと推測されるが、ORP が SRB の至適領域に達するとすぐに硫酸塩還元が炭酸溶出液 (固液比 1/10) と同じレベルまで進行した。

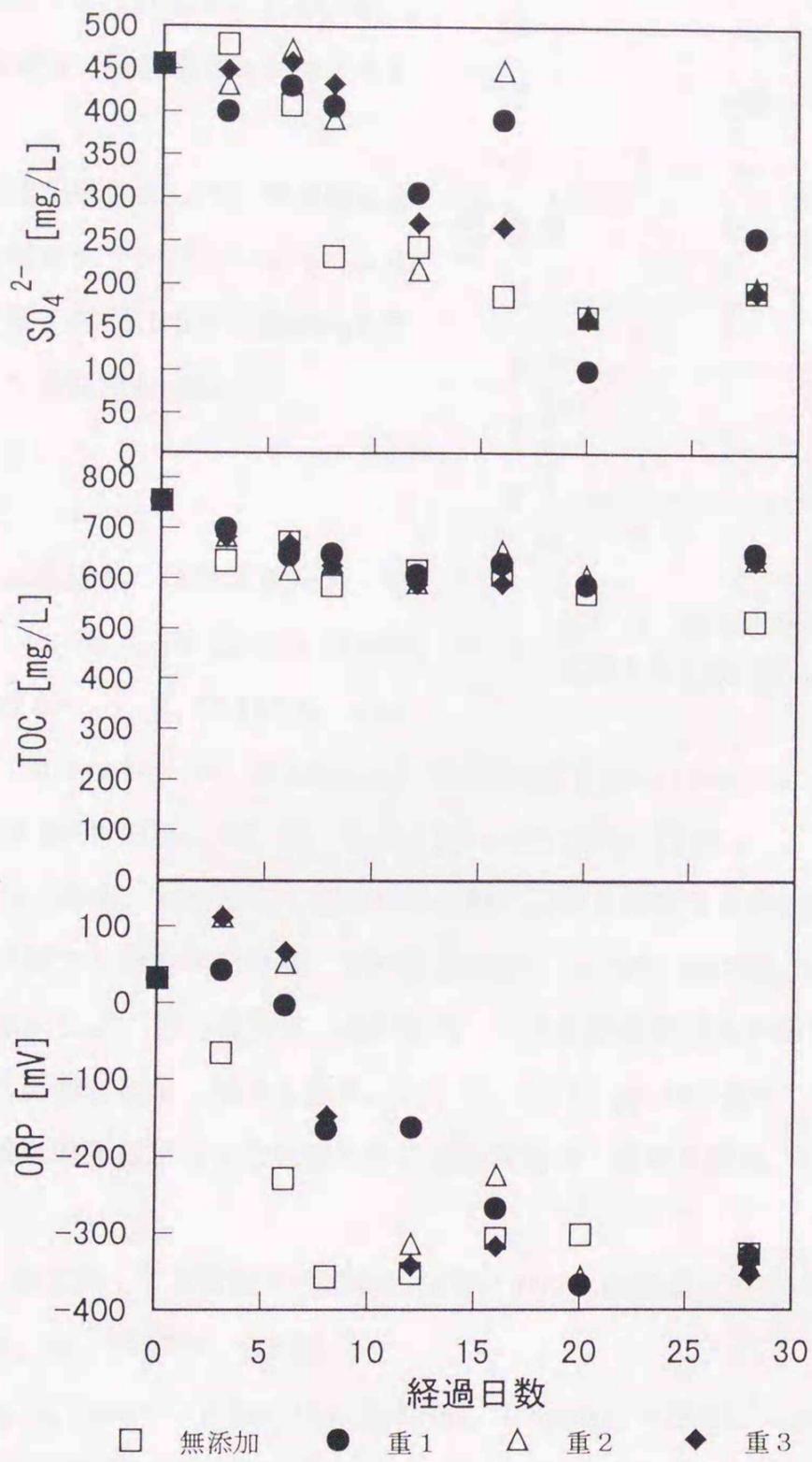


図4-14 重金属の影響

表4-5 重金属添加(単位:mg/L)

	Cu	Cd	Zn
無添加	<0.5	<0.05	1.81
重1	2.26	0.09	1.81
重2	5.53	0.19	2.65
重3	4.88	0.23	3.76

- 6) 塩類添加溶出液において、高塩濃度サンプルではORP低下が遅れ阻害が認められたが、55日経過後、硫酸塩還元が認められた。
- 7) 重金属添加溶出液において、本実験における濃度で無添加サンプルに比べて反応初期にORP低下が遅れ阻害が認められたが、わずかな遅れであった。

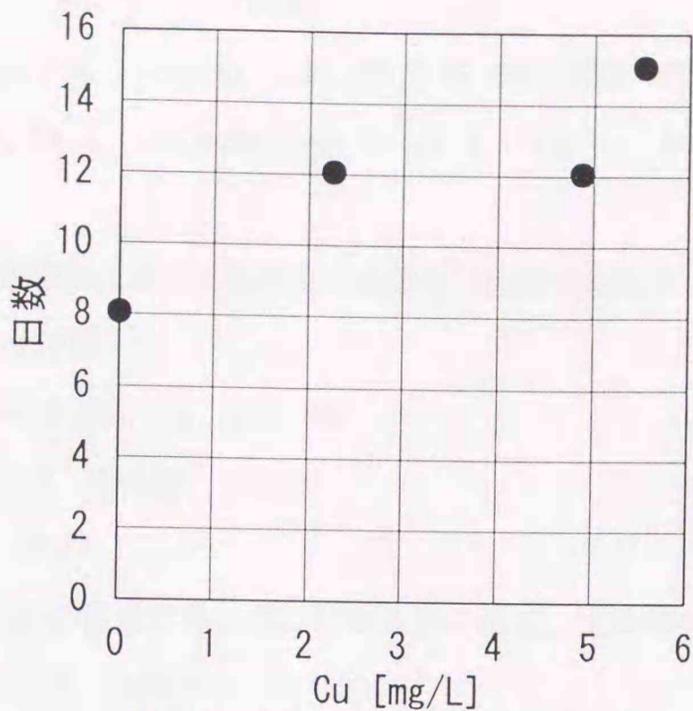


図4-15 銅(Cu)濃度とORP-250mV以下に達する日数の関係

#### 参考文献

- 1) 松井三郎, 立脇征弘: 硫酸塩還元菌, 環境技術, Vol. 18, No. 4, pp. 229-243 (1989)
- 2) K. INGVOSEN, J. G. ZEIKUS, and T. D. BROCK: Dynamics of Bacterial Sulfate Reduction in a Eutrophic Lake, APPL. ENVIRON. MICROBIOL, Vol. 42, No. 6, pp. 1029-1036 (1981)
- 3) 依田元之, 北川幹夫, 宮地有正: 嫌気性生物膜における酢酸資化性硫酸塩還元菌とメタン生成菌の競合に関する動力学的考察, 下水道協会誌, Vol. 25, No. 288, pp. 42-52 (1988)
- 4) 宮地有正, 依田元之, 渡辺美和子, 北川幹夫: 下水及び産業排水の嫌気性処理に及ぼす硫酸塩還元細菌の影響と利用, 用水と廃水, Vol. 31, No. 4, pp. 333-339 (1989)
- 5) 嶋田協: 硫酸塩還元細菌による坑排水中の重金属処理, 用水と排水, Vol. 31, No. 5, pp. 440-444 (1989)
- 6) 古賀みな子, 森忠洋: 下水管路内沈殿物の分解における硫酸還元細菌の役割: 水環境学会誌, Vol. 15, No. 2, pp. 121-125 (1992)
- 7) K. Takamizawa, H. Shamoto, H. Horitsu, K. Kawai, T. Suzuki, T. Mori, I. Fukunaga and H. Iida: Distribution on Sulfate-reducing Bacteria at a Sea-based Solid Waste Disposal Site and Their Role on Insolubilization of Heavy Metal Ions in Leachate, J. of the Japan Society of Waste Management Experts, Vol. 5, No. 3, pp. 89-97 (1994)
- 8) 松井三郎, 金正権: 硫酸塩還元を用いた廃棄物埋立地からのメタン発生抑制及び重金属の固定法の研究 (第1報), 第3回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp. 419-422 (1992)
- 9) 徳江敏夫, 小島一郎, 井上雄三, 大迫政浩, 田中勝: 安定型埋立地における硫酸塩還元による硫化物の生成について, 第4回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp. 563-566 (1993)
- 10) 竹内準一: 硫酸塩還元細菌の生理生態, 用水と廃水, Vol. 31, No. 4, pp. 294-305 (1989)

- 11) 石本真：硫酸還元菌，URBAN KUBOTA, No. 23, pp. 20-25 (1984)
- 12) Reis, M. A. M., P. C. Lemos, J. S. Almeida, M. J. T. Carrondo : INFLUENCE OF PRODUCED ACETIC ACID ON GROWTH OF SULFATE REDUCING BACTERIA, Biotechnology Letters, Vol. 12, No. 2, pp. 145-148 (1990)
- 13) 竹内準一, 田口幸夫, 佐竹研一, 森忠洋：硫酸還元菌の計数法及び硫酸還元活性の測定法, 水質汚濁研究, 第11巻, 第1号, pp. 38-49 (1988)
- 14) 下水試験方法－1984年版－, (社)日本下水道協会, pp. 195-198
- 15) 山中啓：化学の領域, 増刊33号, pp. 105-109, 南江堂 (1958)
- 16) 分析化学便覧(改訂二版), p. 1230, 丸善 (1971)
- 17) 山本良子, 小森友明, 松井三郎：活性汚泥中の硫酸塩還元菌の利用基質の推定, 土木学会第45回年次学術講演会講演概要集, pp. 1032-1033 (1990)
- 18) 丹保憲仁, 亀井翼：処理性評価のための水質変換マトリックス [1], 水道協会雑誌, 第530号, pp. 8-18 (1971)

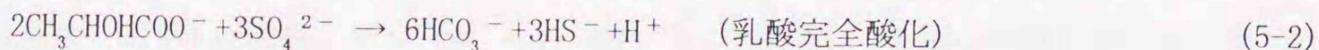
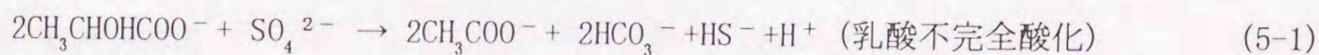
## 第5章 異なった施設の焼却灰を用いた 溶出液中硫酸塩還元反応に関する研究

### 5.1 はじめに

第4章では埋立地内において硫酸塩還元で生成する硫化物により重金属の不溶化が進行する可能性が大きいと考え、様々な条件で硫酸塩還元反応実験を行った。そして炭酸中和された焼却灰溶出液中で微生物による硫酸塩還元が進行することを確認、灰溶出液での硫酸塩還元反応に対する影響因子(温度, pH, TOC等)についてまとめた。しかしそこで用いたのはある一つの施設の焼却灰である。焼却施設には、炉形式の違い、地域的なごみ質の違いがあり、焼却灰中の含有成分及び溶出特性が異なる。

そこで本章では8つの異なった施設の焼却灰を用い、どのような種類の灰でも硫酸塩還元が進行するか、また反応の進行が同様かを検討した。さらに、今までの実験においてはSRBの利用可能なTOC成分が無くなり酢酸が蓄積して硫酸塩還元が停止したが、酢酸の利用できる(酢酸資化性)SRBも自然界で存在するため焼却灰溶出液中での酢酸資化反応についても検討した。なお硫酸塩還元反応は主に以下の反応で進行すると考えられる。

#### 乳酸資化反応<sup>1)</sup>



#### 酢酸資化反応<sup>1)</sup>



### 5.2 試料及び分析方法

#### 5.2.1 試料

3.2.1節に説明した8施設の焼却灰(A, B, C, D, E, F, G, H灰)を用いた。

#### 5.2.2 分析方法(詳細は3.2.2節に示した。)

以下の分析はすべて試料液を0.45 μmメンブレンフィルターでろ過して行った。

- 1) 硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)濃度: イオンクロマトグラフィーで測定。
- 2) TOC(総有機炭素): TOC-5000(島津製作所)で測定。
- 3) 糖(還元糖): フェノール硫酸法
- 4) ORP(酸化還元電位): Pt複合電極(ORP(Pt)+200=Eh [mV])
- 5) 酢酸: ガスクロマトグラフィー(FID)
- 6) 難分解TOC(E260): 吸光光度計(260nm吸光度[-] × 50)

### 5.2.3 土壌植種液

北大農場の土壌 50g に蒸留水 1L を加え  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{SO}_4$  200mg/L 相当) を添加したのち、密閉容器中に嫌気状態で保管した。使用時にスターラーで攪拌後、適当量を窒素ガスで押し出した。植種液中の硫酸塩還元細菌 (SRB) の菌数は MPN 法で確認 (m-ISA 培地<sup>2)</sup>) した。

## 5.3 異なる施設の焼却灰での硫酸塩還元反応

### 5.3.1 実験方法

8 施設 (A~H) の焼却灰炭酸中和溶出液中での硫酸塩還元反応を検討した。また C 及び G 灰については TOC 濃度が低いため、有機栄養の影響を見ようと糖を添加したサンプル (C グルコース, G グルコース) も用意し同時に実験を行った。

各施設について灰 : 水 = 1g : 10mL の割合で混合し  $\text{CO}_2$  20 分通気後振とう 1 時間を行い、さらに 2 号ろ紙でろ過後、溶出液を多数本の 30mL 容密閉試験管に 1mL の土壌植種液 (330MPN/mL) と共に入れ 35°C 恒温に保った。多数本の試験管から随時 1~2 本を抜き取り  $\text{SO}_4^{2-}$ , ORP, pH, TOC を分析した。また TOC 成分として揮発性脂肪酸 (酢酸, プロピオン酸, 酪酸等), 乳酸, 糖, 難分解 TOC 成分 (E260) を、反応の進行にあわせて、いくつかのサンプルについて測定した。

### 5.3.2 施設別結果

1) A 施設 図 5-1 に硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), ORP、及び図 5-2 に TOC 成分の経日変化を示す (図 5-1 の横軸の経過日数は等間隔ではない)。12 日目で ORP が SRB 至適域 (-250~-300mV) まで低下し、同時に  $\text{SO}_4^{2-}$  の減少が始まった。TOC 成分変化を見ると 10~17~24 日と酢酸が増加していることがわかる。また 42 日目の分析サンプルは大きく  $\text{SO}_4^{2-}$  が減少し、同時に TOC 成分の中では酢酸濃度が 24 日目のサンプルに比べて小さいことから酢酸資化性の硫酸塩還元が進行した可能性が大きい。このことについては 5.3.4 節において検討する。42 日以降 59、150 日目のサンプルにおいてはこのような減少が認められなかったため、42 日目のサンプルは特異的に反応が起きたと考えられる。

図 5-3 に ORP に対する糖及び酢酸の変化を示した。この図より微生物が糖を分解すると同時に ORP が低下し、酢酸生成を伴う硫酸塩還元が進行するという一連の反応があることがわかる。この傾向は他の施設においてもほぼ同様であった。

2) B 施設 図 5-4 に硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), ORP、及び図 5-5 に TOC 成分の経日変化を示す。10 日で ORP が SRB 至適域に達したが、 $\text{SO}_4^{2-}$  減少がはっきり見られたのは 24 日以降であった。また 59 日については各 TOC 成分合計が実測 TOC より大きくなっているが、難分解 TOC が E260 の測定値から正確に mg-C/L に換算されないことと、酢酸の分析精度が高くないためと思われる。150 日目では酢酸が減少し同時に  $\text{SO}_4^{2-}$  も減少している。このサンプルについては 5.3.4 節において検討する。

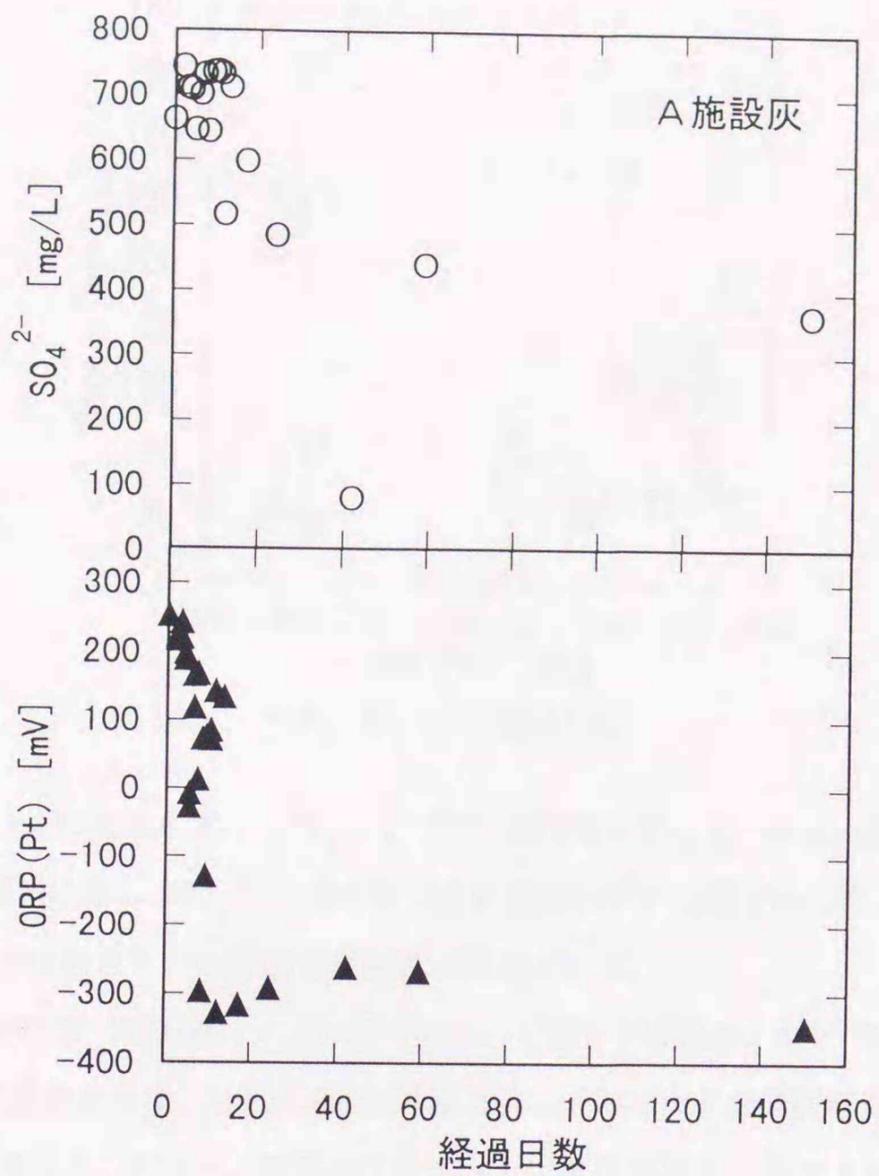


図5-1 硫酸イオン濃度とORP経日変化(A灰)

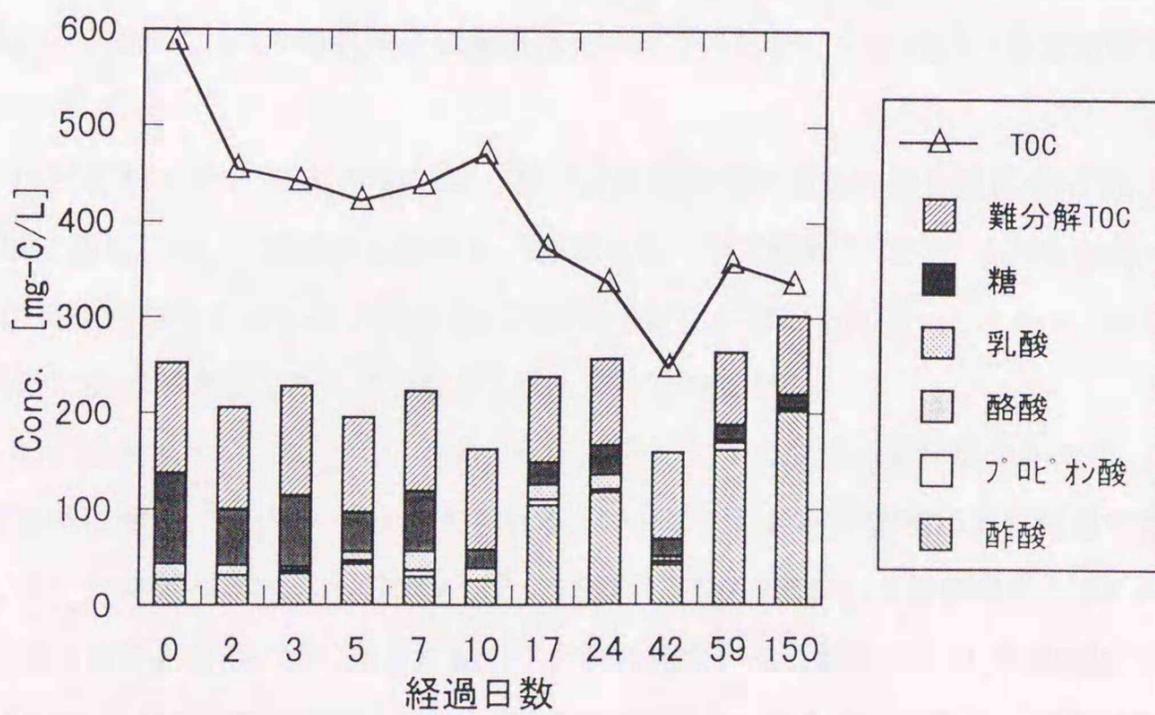


図5-2 TOC成分経日変化(A灰)

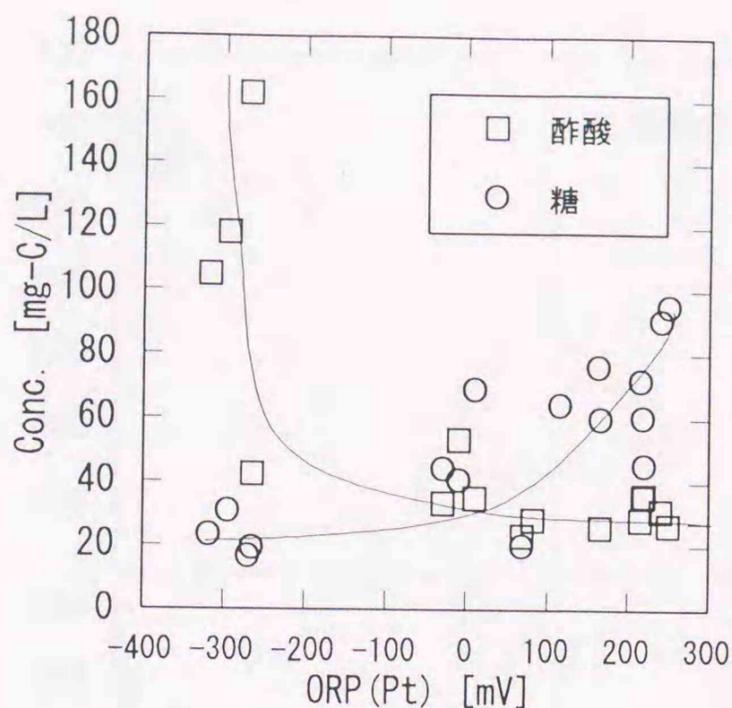


図5-3 酢酸, 糖とORPの関係(A灰)

3) C施設 図5-6に硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), ORP、及び図5-7にTOC成分の経日変化を示す。17日でORPがSRB至適域に達し、 $\text{SO}_4^{2-}$ の減少が見られたがわずかな量であった。また150日においては大きな酢酸減少が起きており酢酸資化反応が推測できる。

C灰にグルコースを添加 (500mg/L) したサンプルについて図5-8に硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), ORP、及び図5-9にTOC成分経日変化を示す。ORPがSRB至適域に達し一部で大きな硫酸塩還元が見られた。しかし全実験期間で見ると、グルコース無添加のとき以上に硫酸塩還元が起きていないことがわかる。24, 150日におけるTOC成分から考えると乳酸資化性SRBが利用できる栄養分がほとんどなくなり、十分な $\text{SO}_4^{2-}$ の還元が起こらなかったのではないかと推測される。また、17日のサンプルは大きくTOC減少が起きており、このサンプルのみ特異的に硫酸塩還元が起こったといえる。5.3.4節で考察する。

4) D施設 図5-10に硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), ORP、及び図5-11にTOC成分の経日変化を示す。8日目にORPが至適域に達し、 $\text{SO}_4^{2-}$ が減少し始める。59日目について酢酸と $\text{SO}_4^{2-}$ の大きな減少が見られ酢酸資化の可能性が考えられる。150日目には同様の変化が認められないことから、59日目のサンプルのみ特異的に反応が進行したと思われる。5.3.4節で考察する。

5) E施設 図5-12に硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), ORP、及び図5-13にTOC成分の経日変化を示す。7日目でORPがSRB至適域に達し、 $\text{SO}_4^{2-}$ の減少が見られる。10日までに酢酸の蓄積により利用できる栄養が無くなり、 $\text{SO}_4^{2-}$ の減少がほとんど停止した。17日目のサンプルにおいて消費されたTOCの42%が硫酸塩還元に伴う消費となる。17~24日において酢酸の減少が見られるが、 $\text{SO}_4^{2-}$ の減少がわずかしか見られないことから酢酸は同時にメタン生成にも利用されたと考えられる。また、150日目における $\text{SO}_4^{2-}$ の減少は、17日以降の酢酸減少量から考えると酢酸資化性反応も考えられる

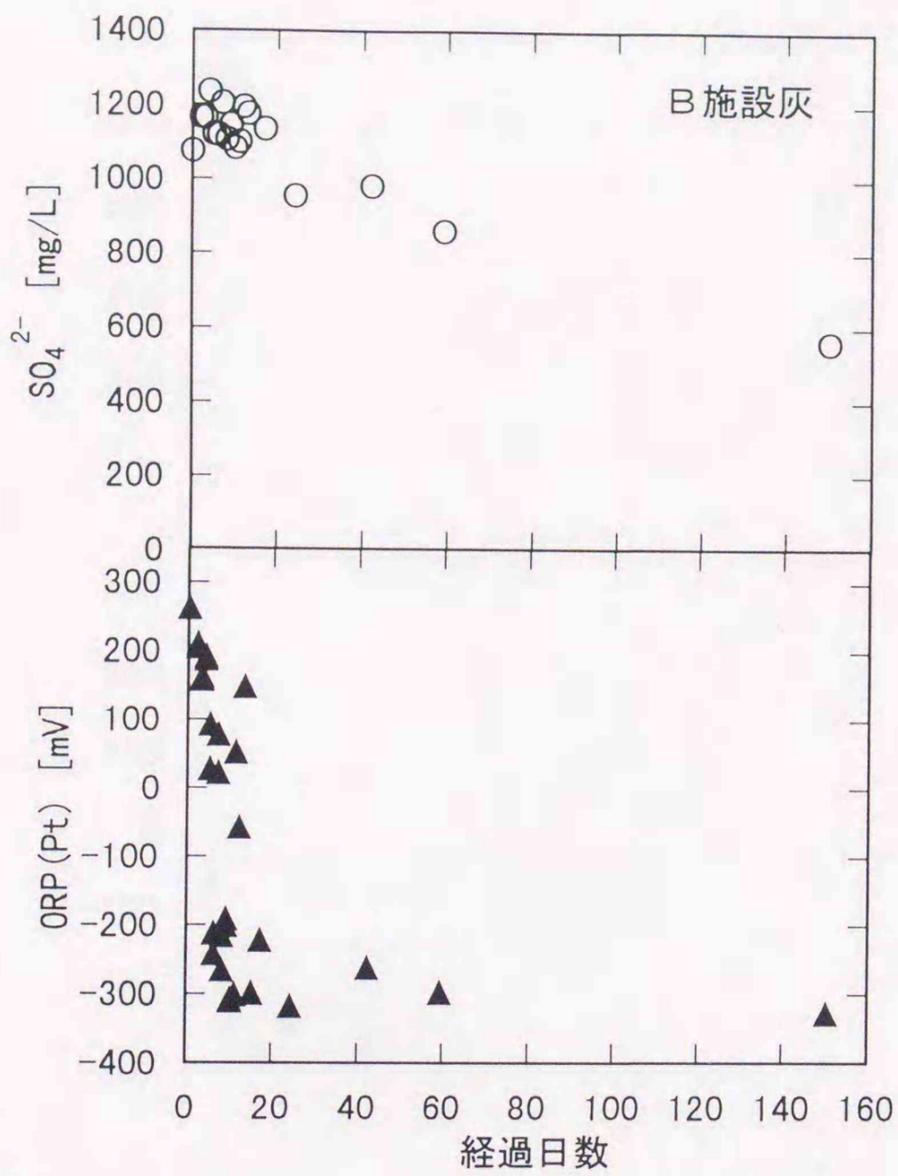


図5-4 硫酸イオン濃度とORP経日変化(B灰)

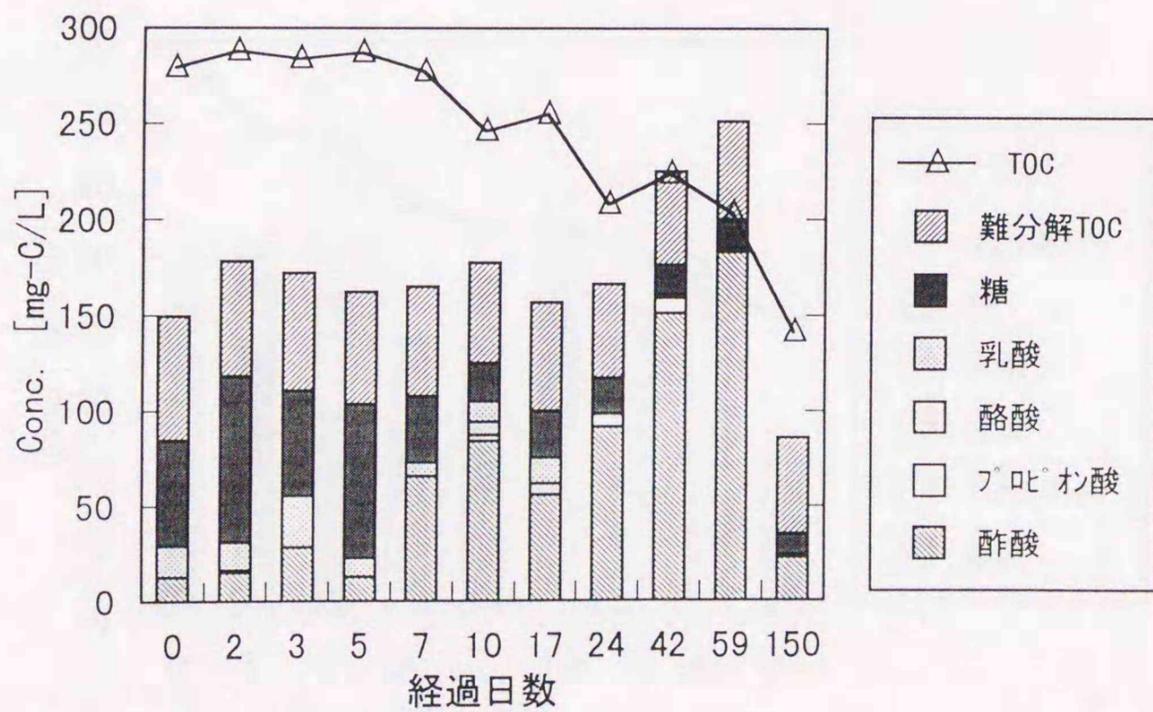


図5-5 TOC成分経日変化(B灰)

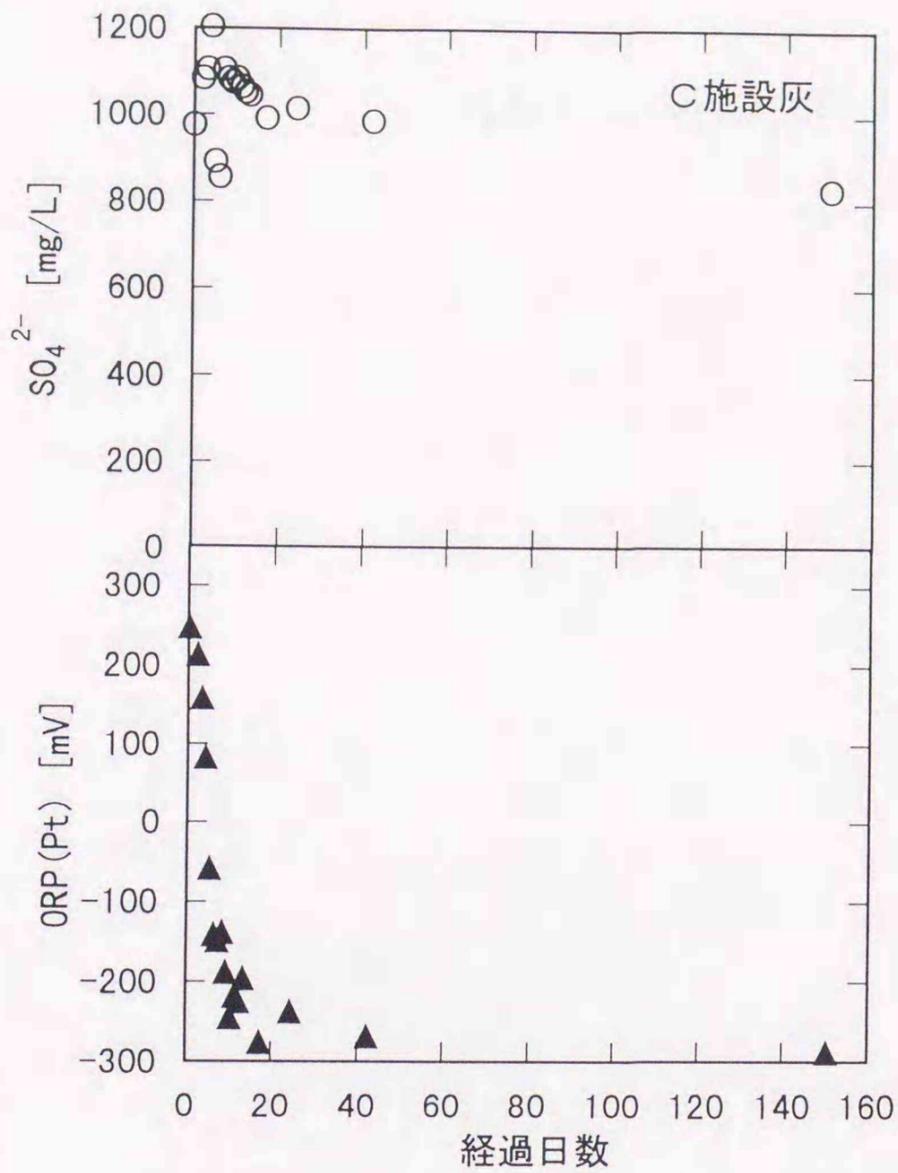


図5-6 硫酸イオン濃度とORP経日変化(C灰)

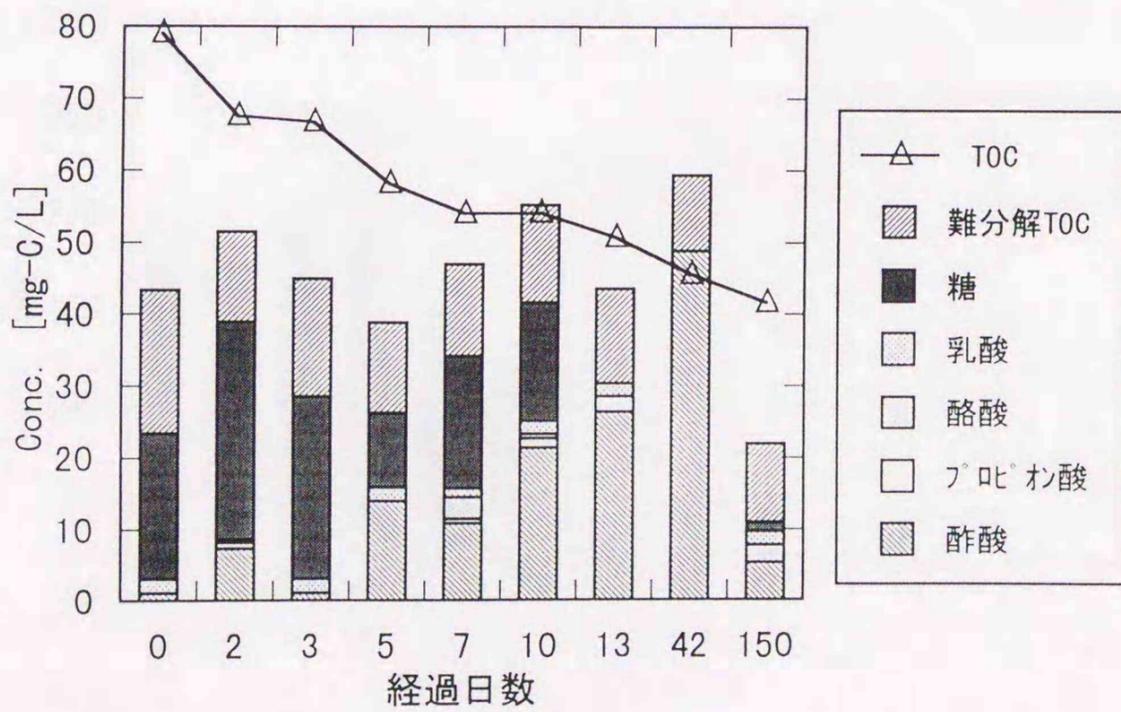


図5-7 TOC成分経日変化(C灰)

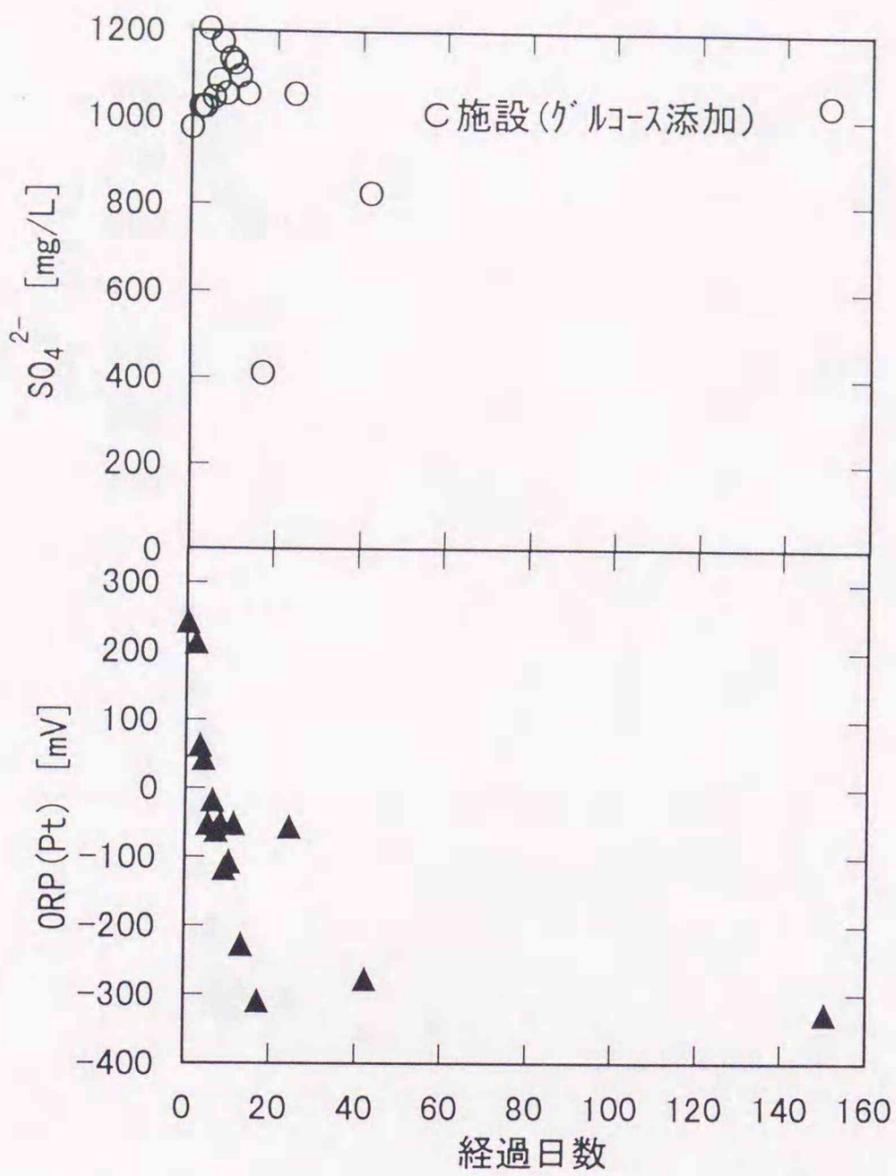


図5-8 硫酸イオン濃度とORP経日変化(C灰グルコース添加)

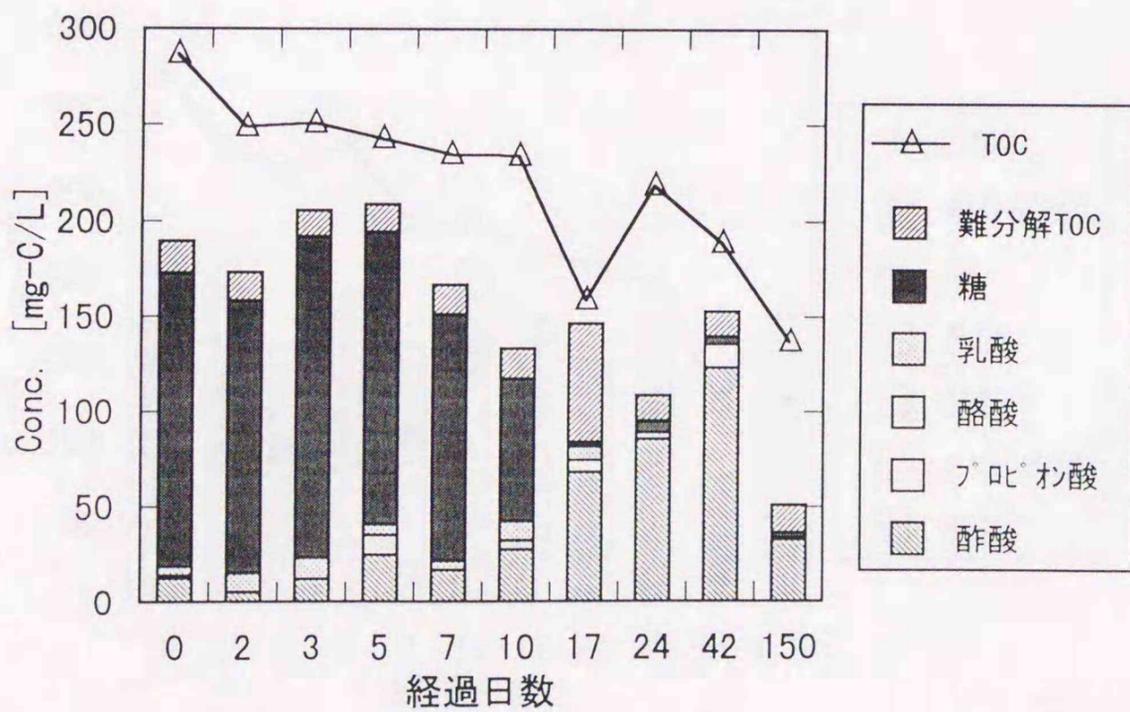


図5-9 TOC成分経日変化(C灰グルコース添加)

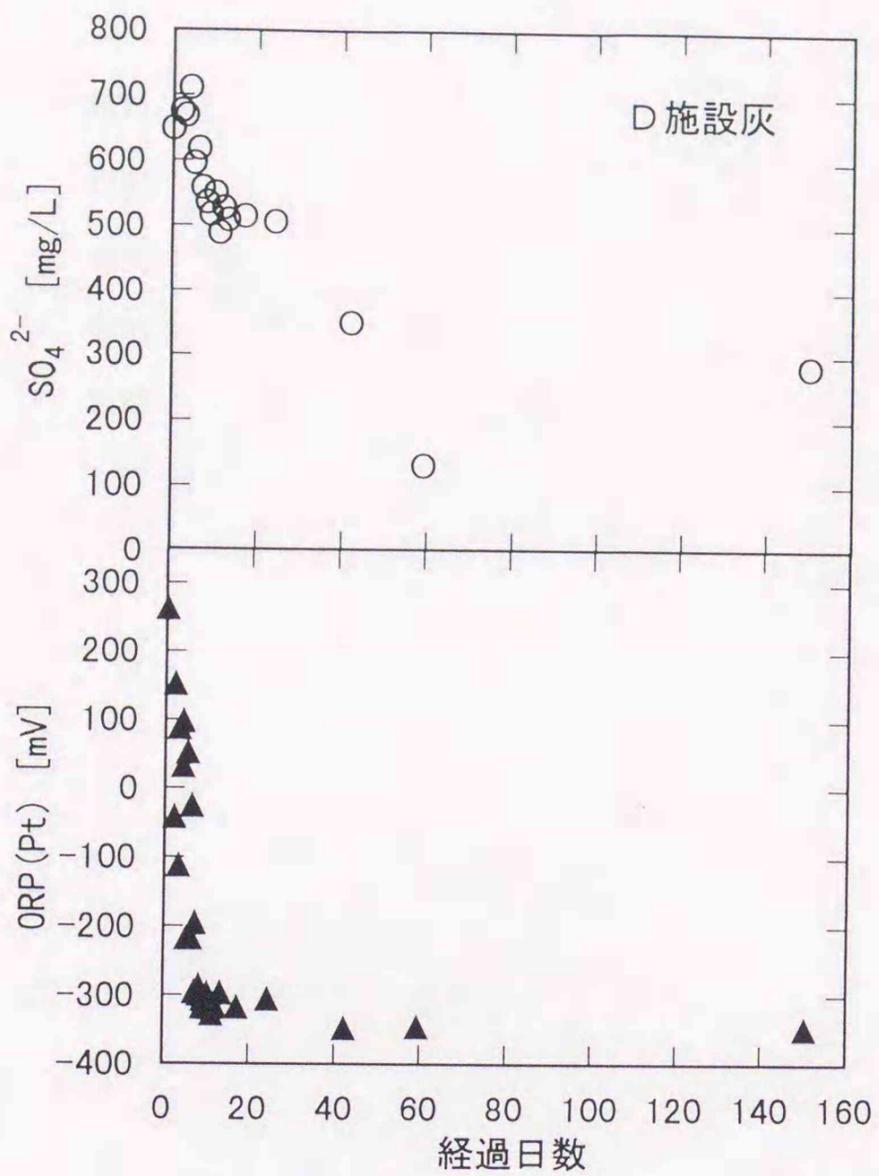


図5-10 硫酸イオン濃度とORP経日変化(D灰)

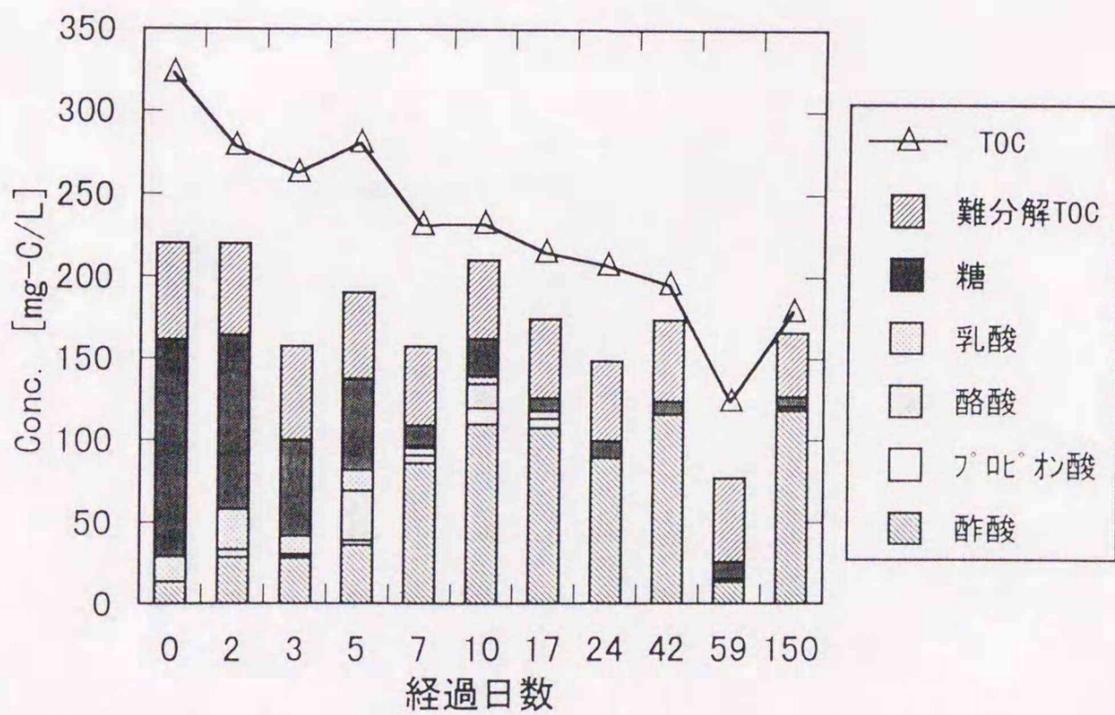


図5-11 TOC成分経日変化(D灰)

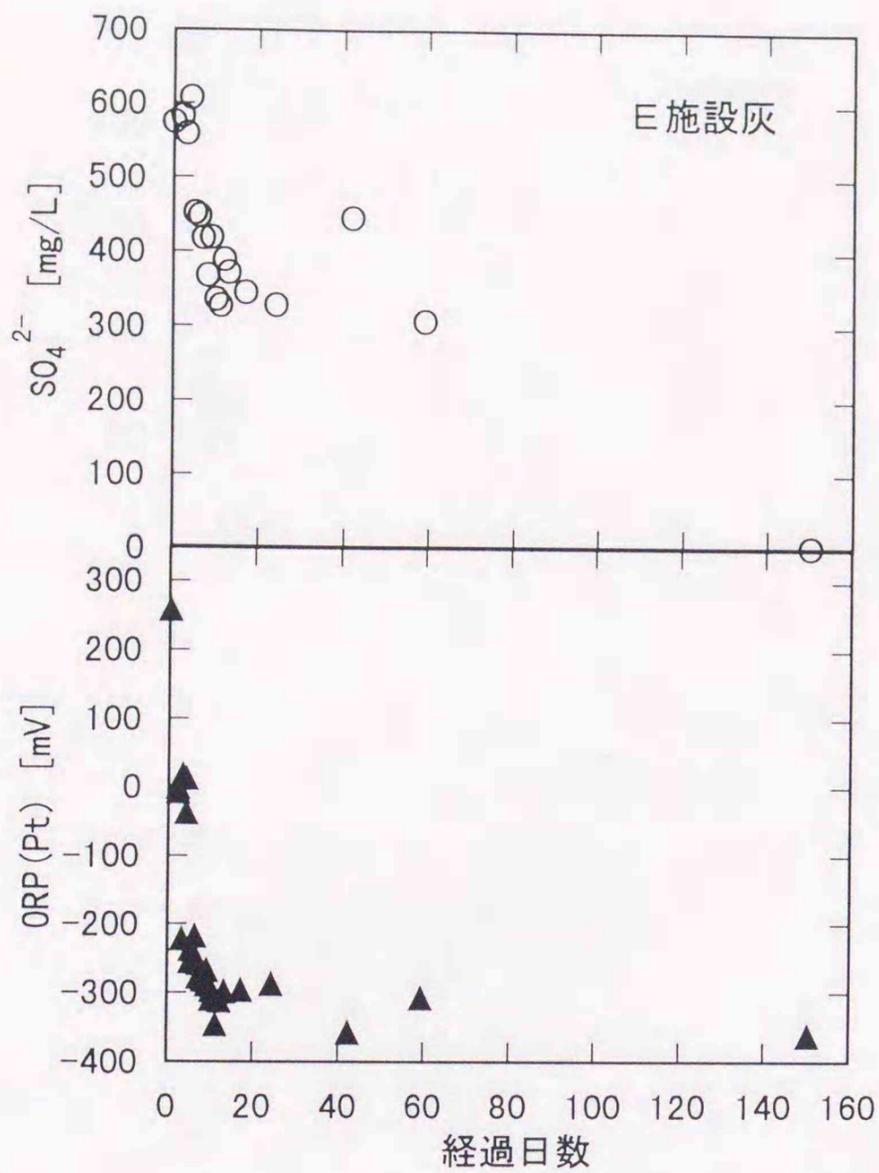


図5-12 硫酸イオン濃度とORP経日変化(E灰)

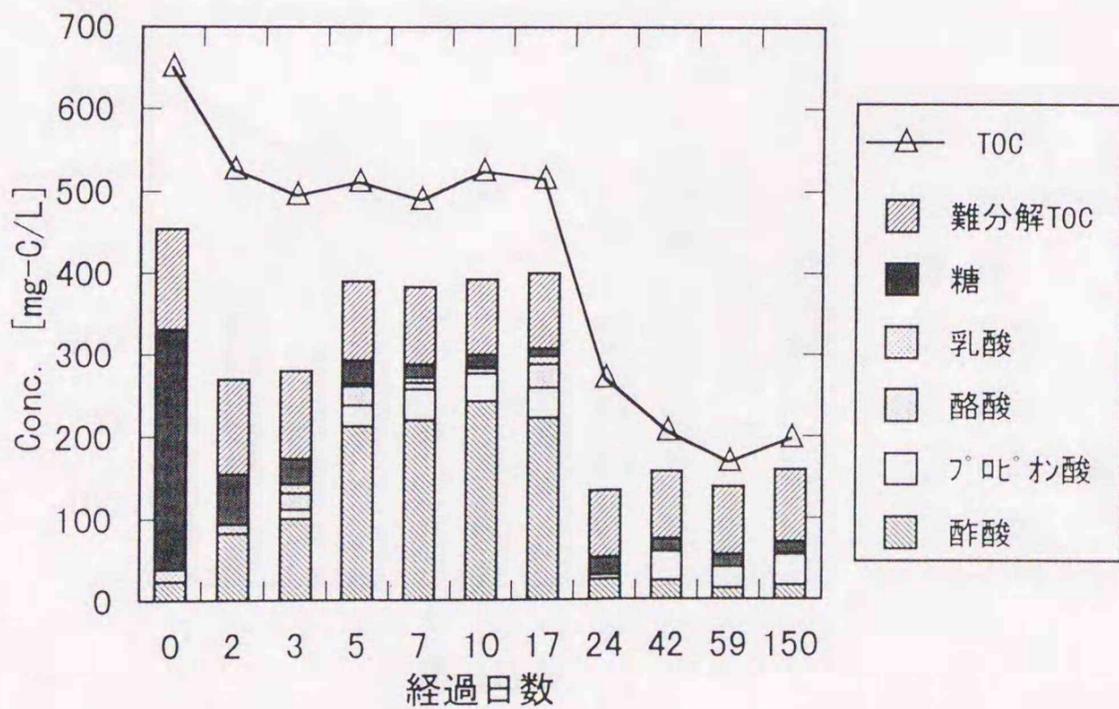


図5-13 TOC成分経日変化(E灰)

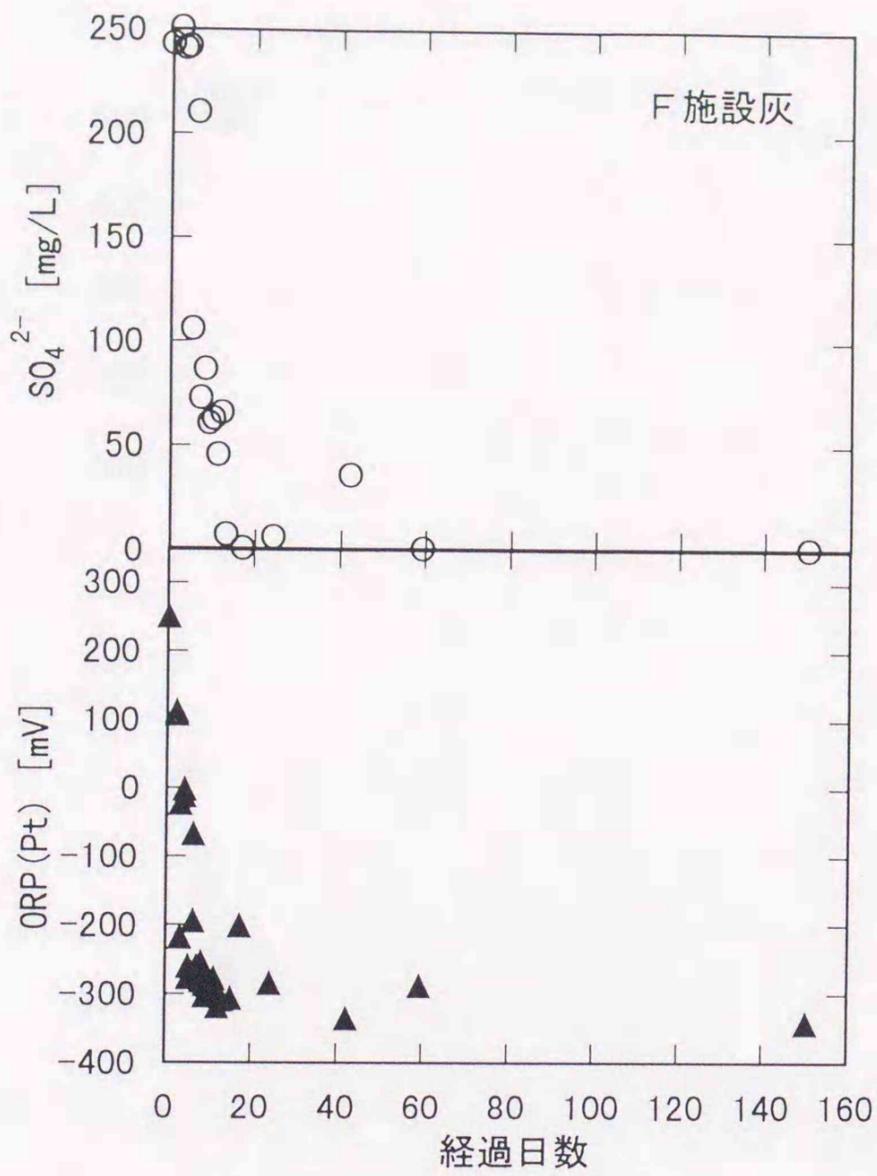


図5-14 硫酸イオン濃度とORP経日変化(F灰)

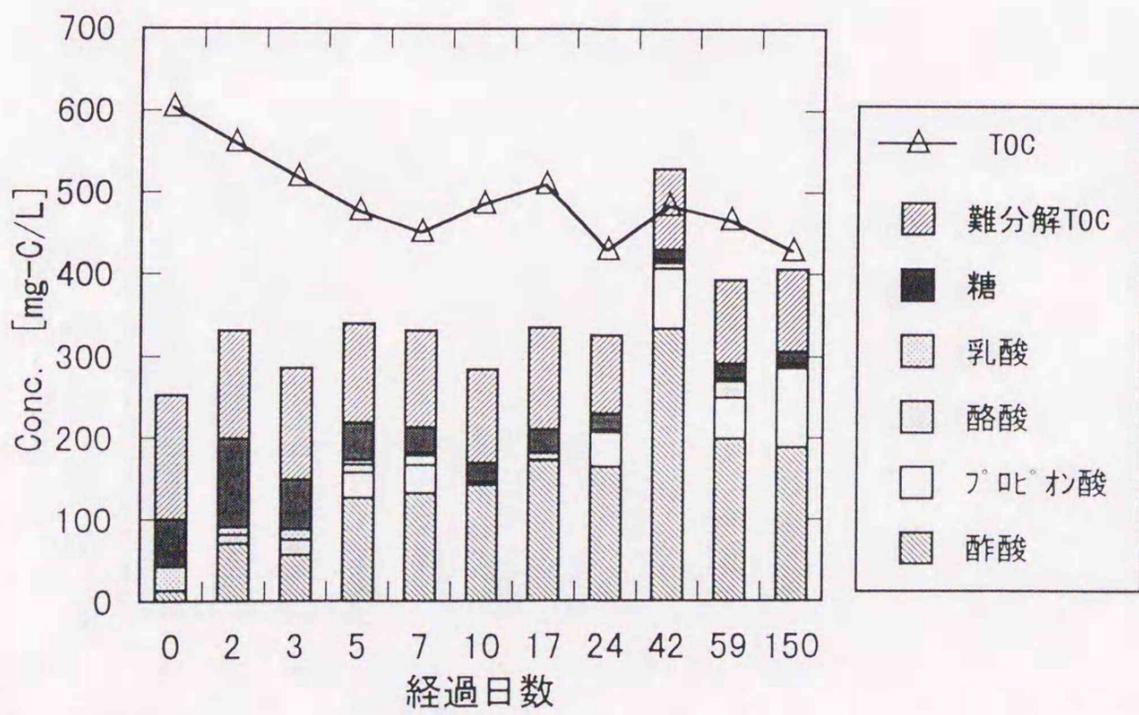


図5-15 TOC成分経日変化(F灰)

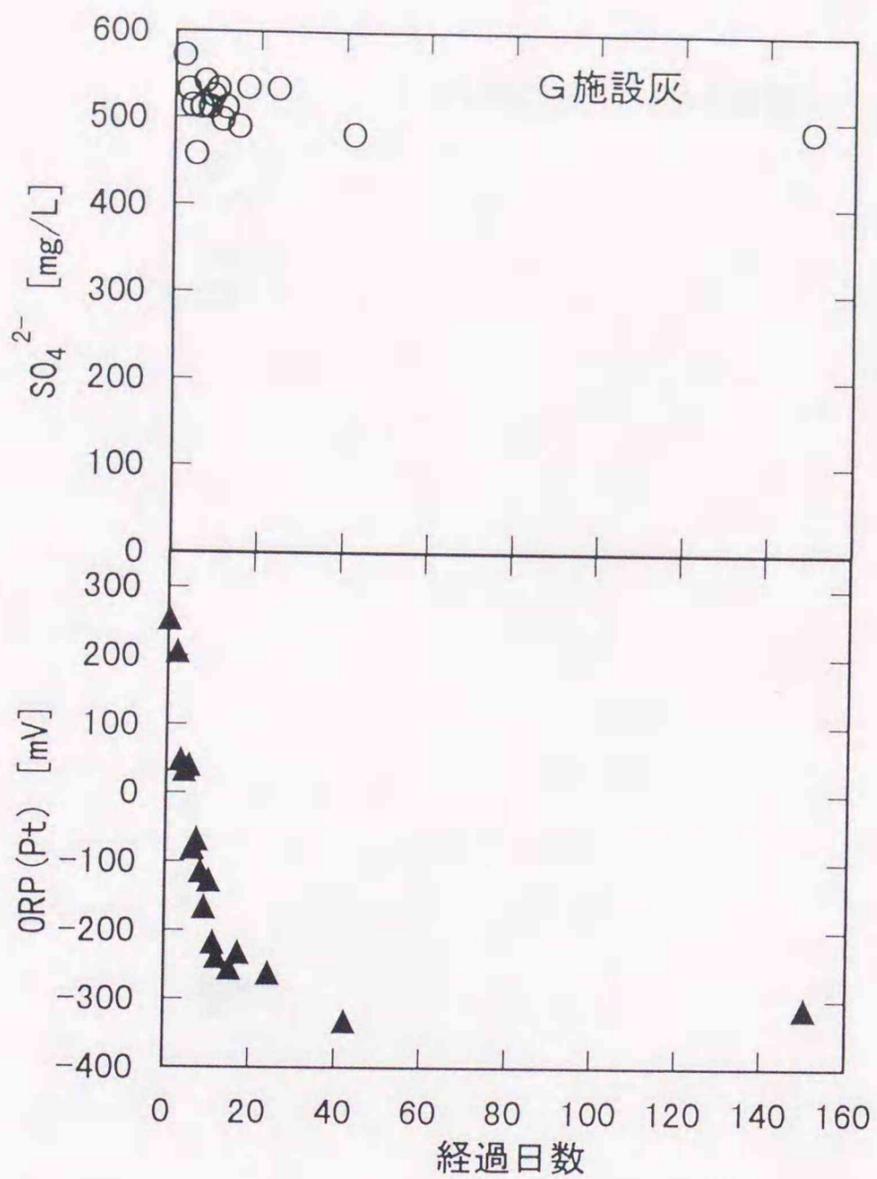


図5-16 硫酸イオン濃度とORP経日変化(G灰)

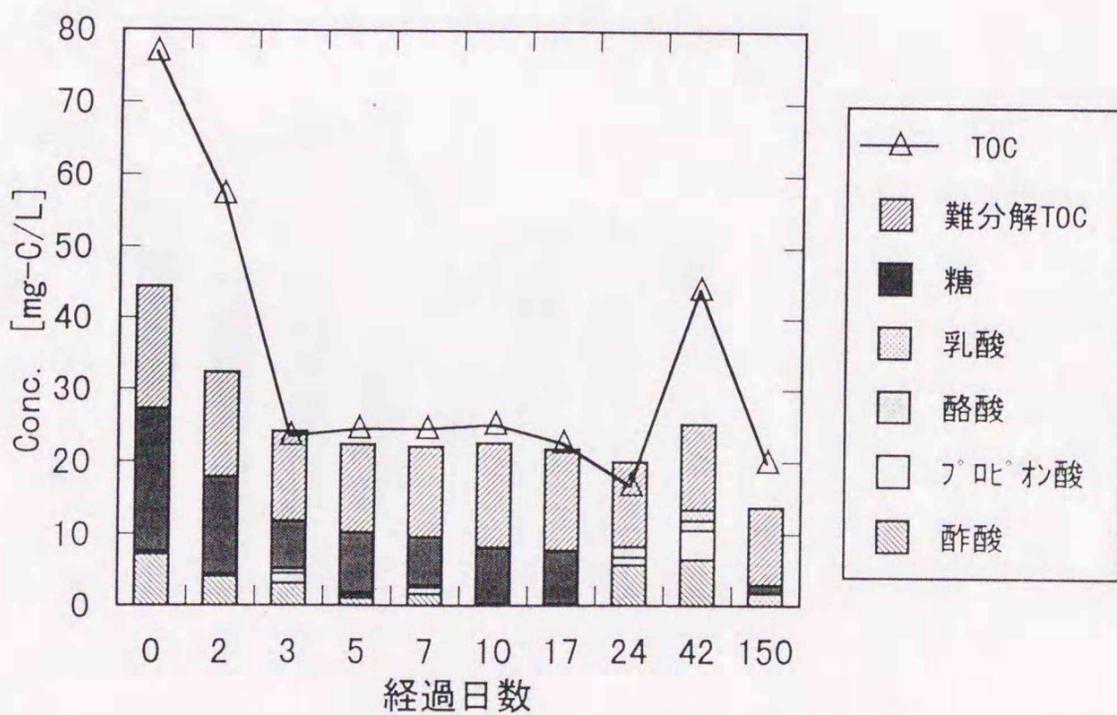


図5-17 TOC成分経日変化(G灰)

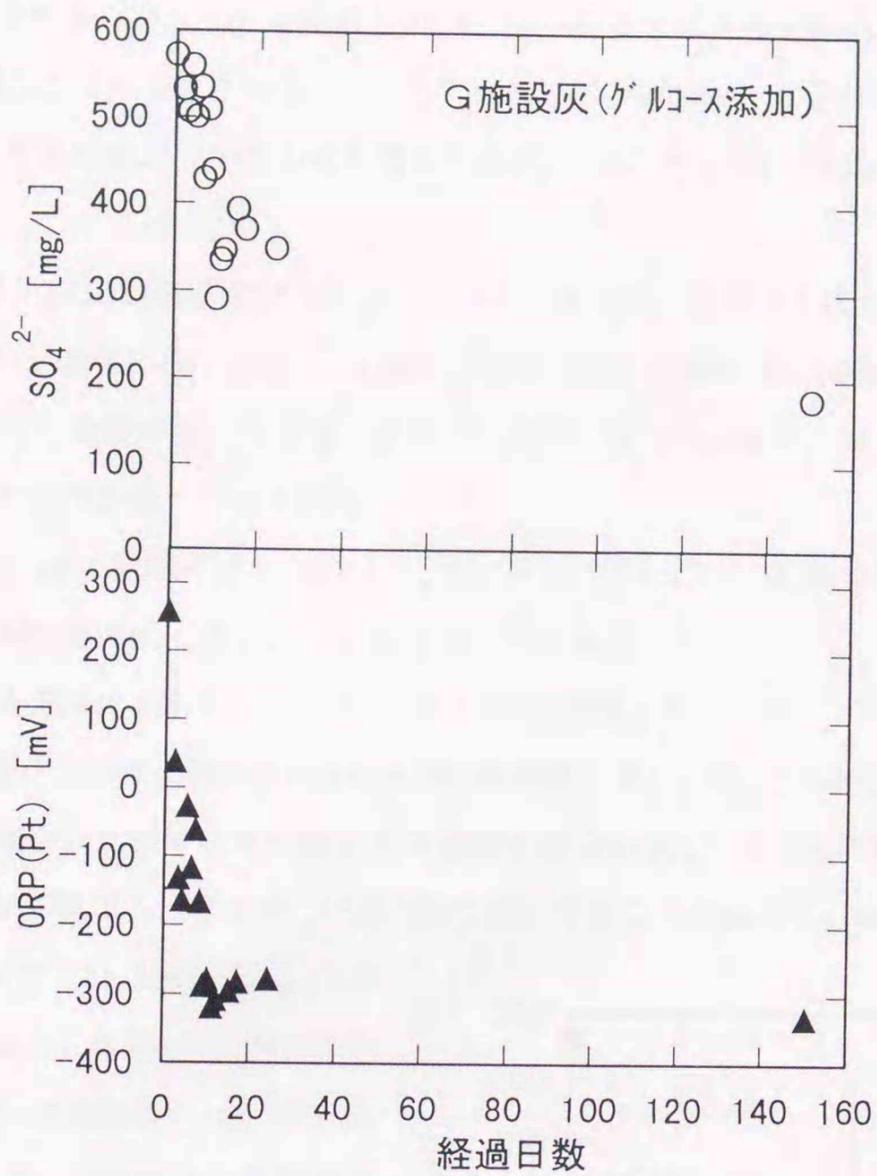


図5-18 硫酸イオン濃度とORP経日変化(G灰グルコース添加)

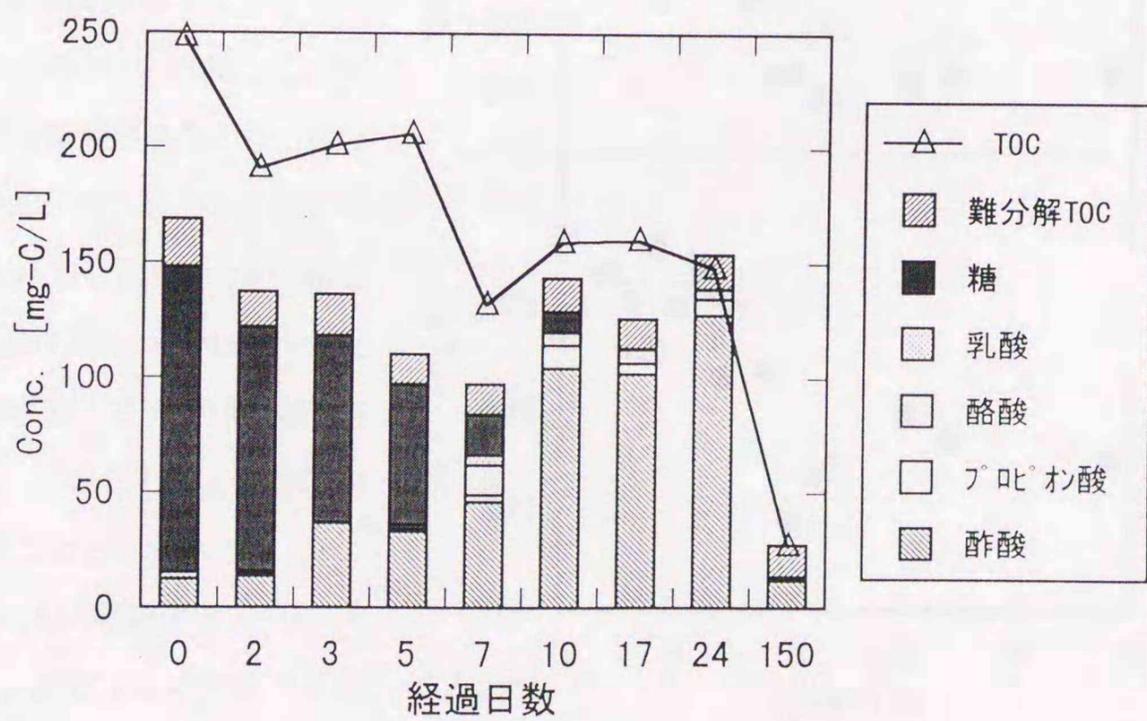


図5-19 TOC成分経日変化(G灰グルコース添加)

が、TOC成分の分析値（図5-13）を見ると24, 41, 59, 150日とほとんど変化していないにもかかわらず $SO_4^{2-}$ が減少していることから、このサンプルにおいては他のサンプルとは実験初期から異なった栄養利用が起こり硫酸塩還元が進んだと考えられる。このことについては5.3.4節において検討している。

6) F施設 図5-14に硫酸イオン ( $SO_4^{2-}$ )、ORP、及び図5-15にTOC成分の経日変化を示す。5日目にORPがSRB至適域に達し、 $SO_4^{2-}$ の減少が見られる。F灰の場合は他の灰に比べて初期TOC濃度に対して $SO_4^{2-}$ 濃度が低いため完全に $SO_4^{2-}$ が無くなった。なお、42日においてはTOC成分合計より実測TOCの方が低くなっている。

7) G施設 図5-16に硫酸イオン ( $SO_4^{2-}$ )、ORP、及び図5-17にTOC成分の経日変化を示す。15日程度でORPがSRB至適域に達し、24日には $SO_4^{2-}$ も減少した。

G灰にグルコースを添加したサンプルについて、図5-18に硫酸イオン ( $SO_4^{2-}$ )、ORP、及び図5-19にTOC成分の経日変化を示す。ORPは9日目にSRB至適域に達し、 $SO_4^{2-}$ の減少も見られた。ここでグルコース無添加の場合と比較するため図5-20に両者の場合の $SO_4^{2-}$ とORPの変化の関係を示す。添加によりORPが早く低下し、また $SO_4^{2-}$ が大きく減少することがわかる。添加TOC（初期値TOC増加分）が171mg-C/L（14.3mmol-C/L）であり、

添加により減少した $SO_4^{2-}$ （24日目の添加サンプル $SO_4^{2-}$  - 未添加サンプル $SO_4^{2-}$ ）は1.40mmol/Lとなる。この値から乳酸不完全資化を仮定すると、添加したグルコースの58.7%が硫酸塩還元を利用されたと言える。C施設のグルコース添加ではSRBが反応する時点で利用可能な栄養が少なくなっていたため、硫酸塩還元がほとんど進まなかったが、G施設では添加したグルコースがSRBに利用された。原因は明らかではないが、ORPがSRB至適域に達するのがG施設が8日早くなっており、このことにより有機物の利用に違いが生じたと思われる。

8) H施設 図5-21に硫酸イオン ( $SO_4^{2-}$ )、ORP、及び図5-22にTOC成分経日変化を示す。ORPは8日目にSRB至適域に達した。

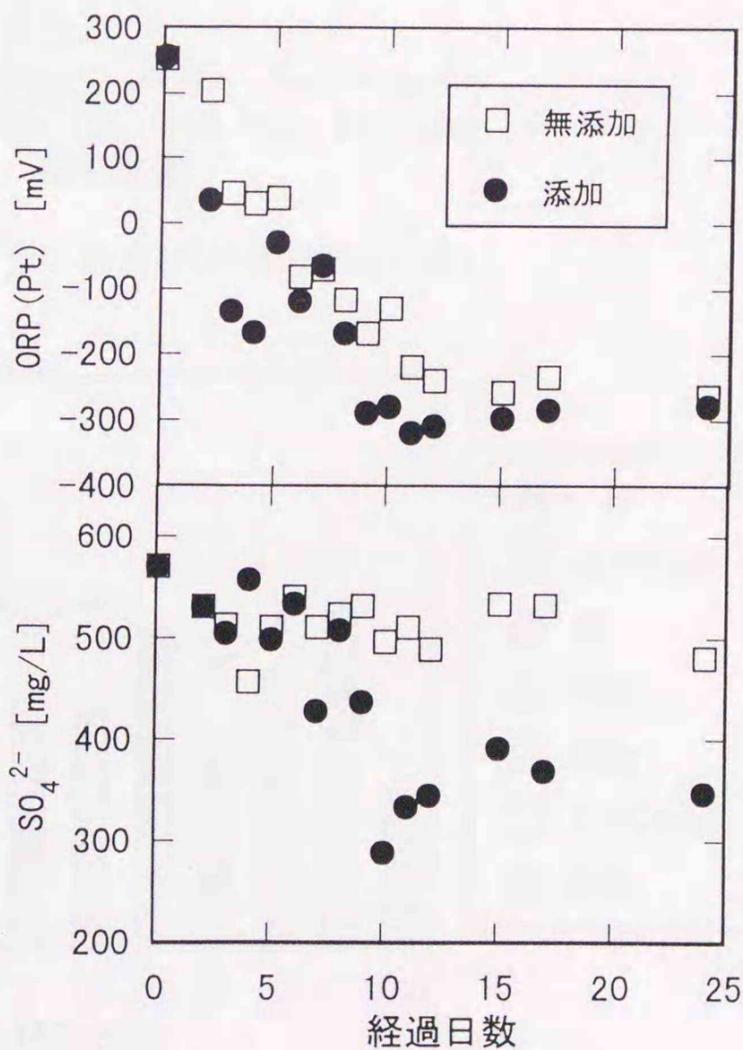


図5-20 グルコース添加の影響

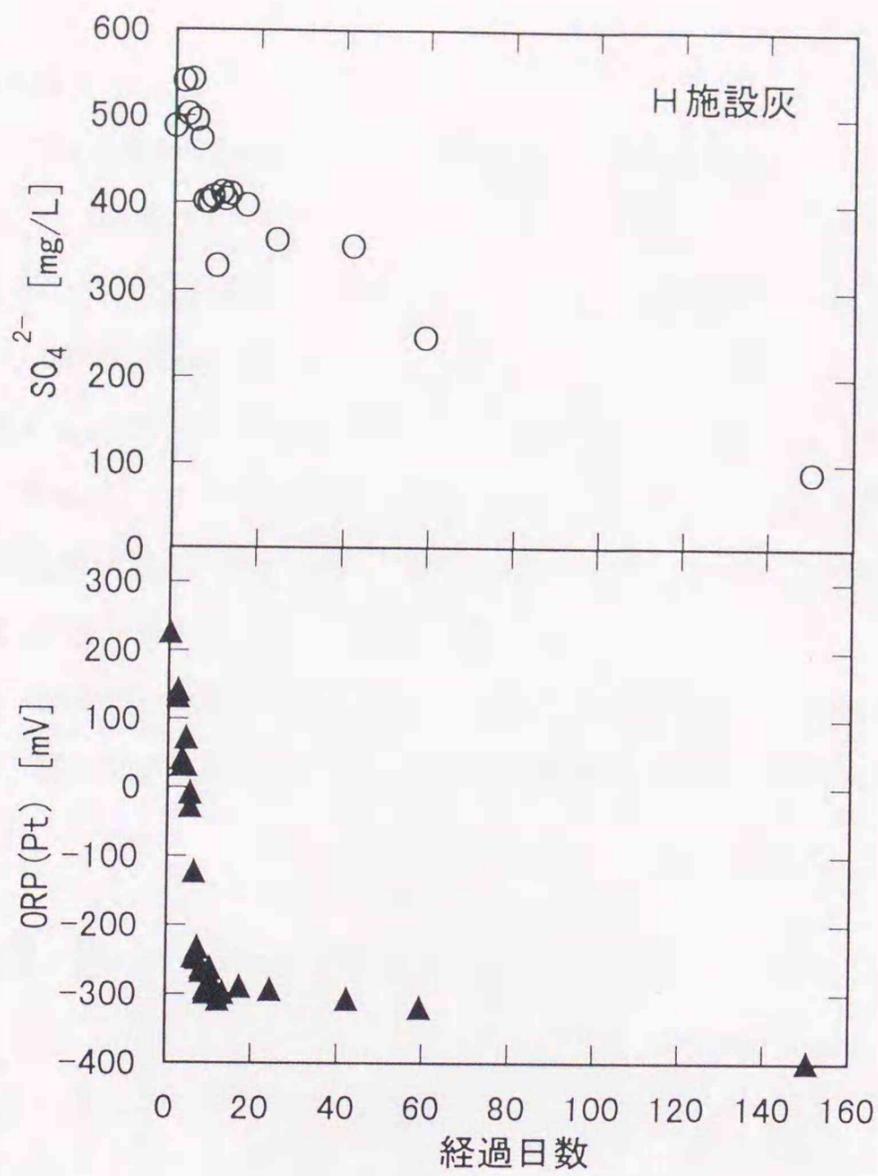


図5-21 硫酸イオン濃度とORP経日変化(H灰)

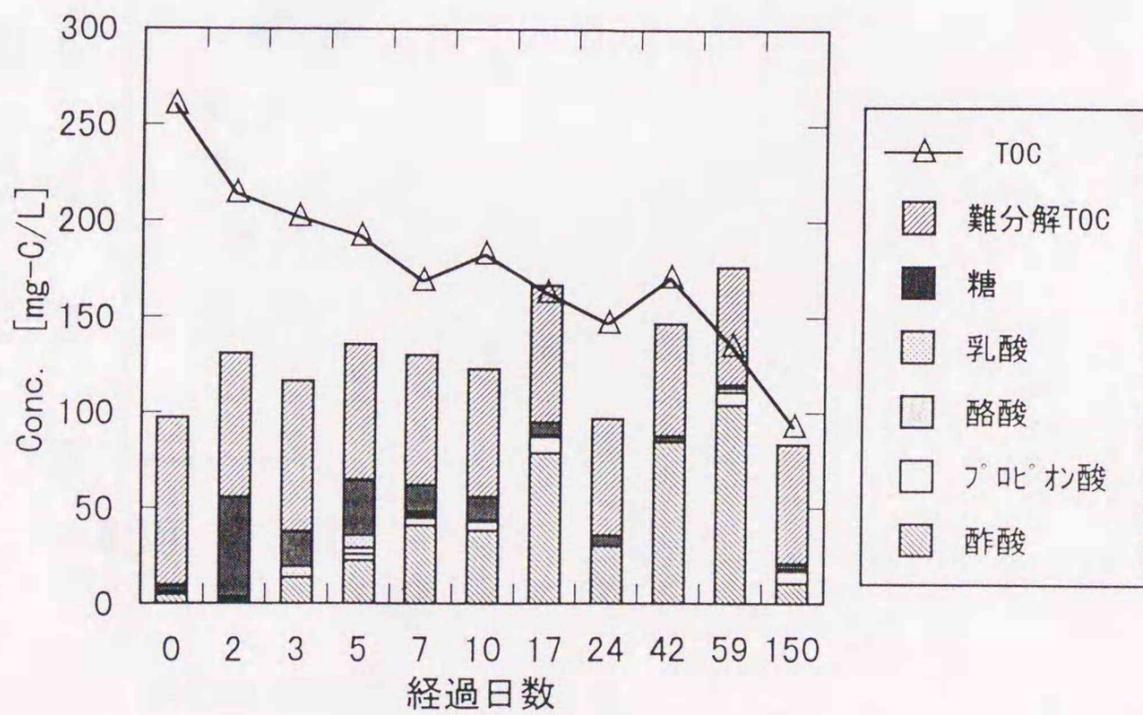


図5-22 TOC成分経日変化(H灰)

### 5.3.3 施設間比較

図5-23に8つの灰を用いた実験のORPに対する $SO_4^{2-}$ の変化をすべてプロットした。ただし、各施設の初期の $SO_4^{2-}$ （分析ばらつきがあるため初期 $SO_4^{2-}$ 濃度は0~4日までの濃度の平均とした）で無次元化して示した。ORPがほぼ-250~-300mV (Pt) に達すると $SO_4^{2-}$ も減少していることがわかる。しかし、ORPが-250~-300mV (Pt) に到達するまでの期間は灰により異なっているため、図5-24に初期TOCと、ORPがSRBの至適域（ORP-250mV以下）に達した日の関係を示した。図より初期TOC濃度が200mg/L以下ではORP低下が遅くなっていることがわかる。このことからTOCの低い場合には、溶存酸素消費や結合性酸素の利用を行う微生物の増殖が遅れるものと推測される。また $SO_4^{2-}$ 減少量（0日~59日、59日に測定していないサンプルは42日）と初期TOCの関係について検討したところ（図5-25）、初期TOCが200mg/L以上あれば活発な硫酸塩還元が起こり、ほぼ200~300mg/Lの $SO_4^{2-}$ 減少が見られる。このことから初期TOC濃度の影響が大きいことが分かる。

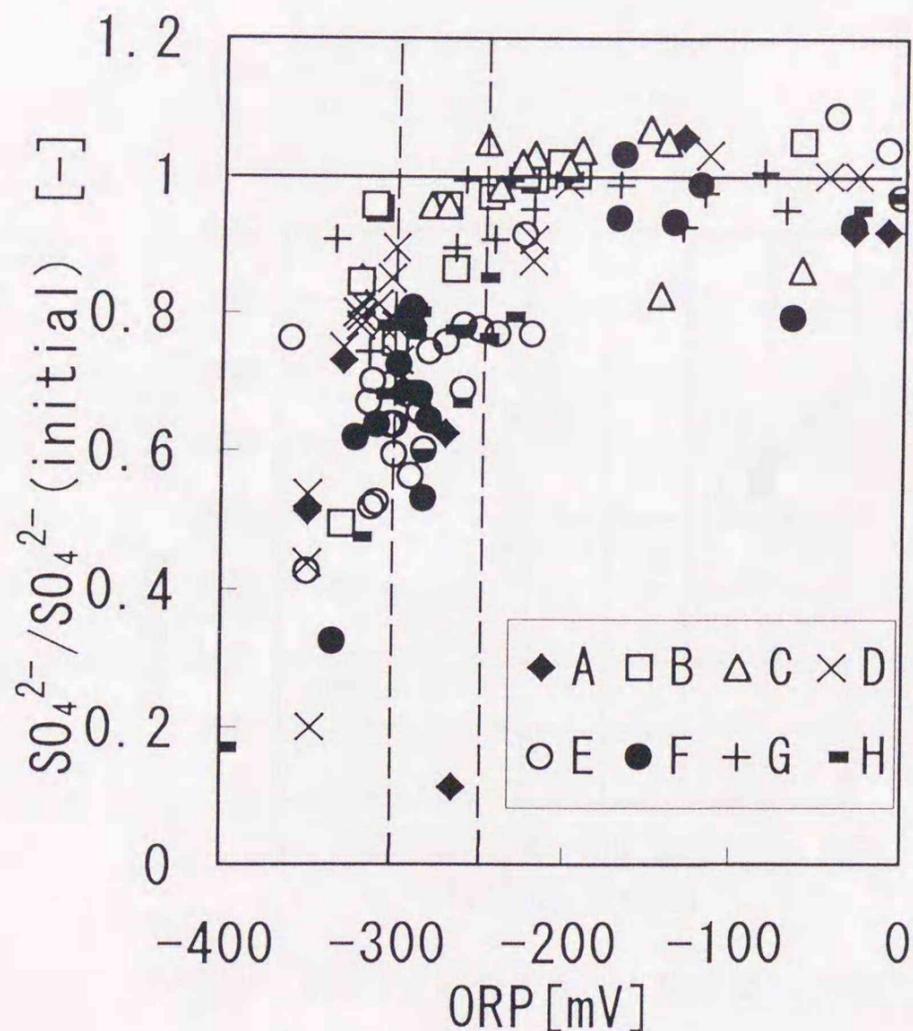


図5-23 硫酸塩還元施設の施設間比較  
（縦軸は各溶出液初期値による無次元濃度）

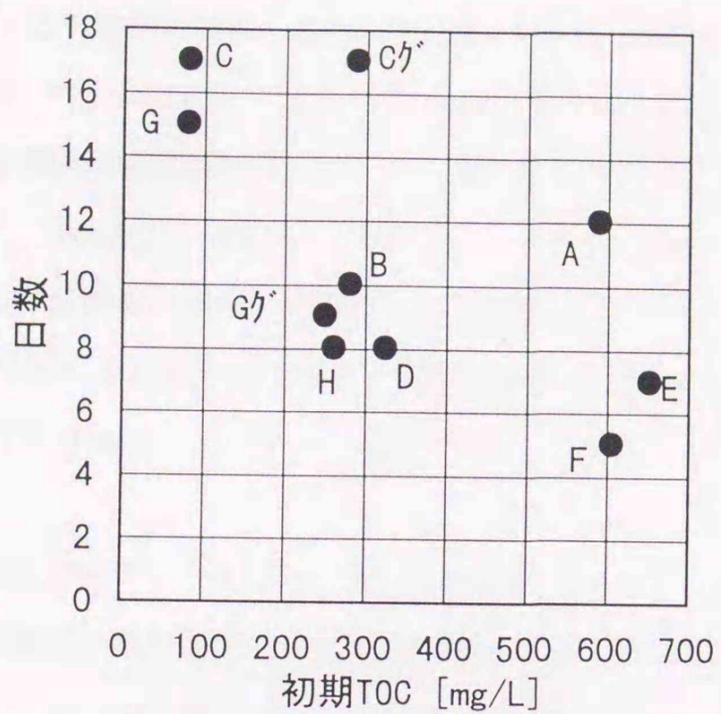


図5-24 SRB 至適 ORP (-250mV) に達する日数

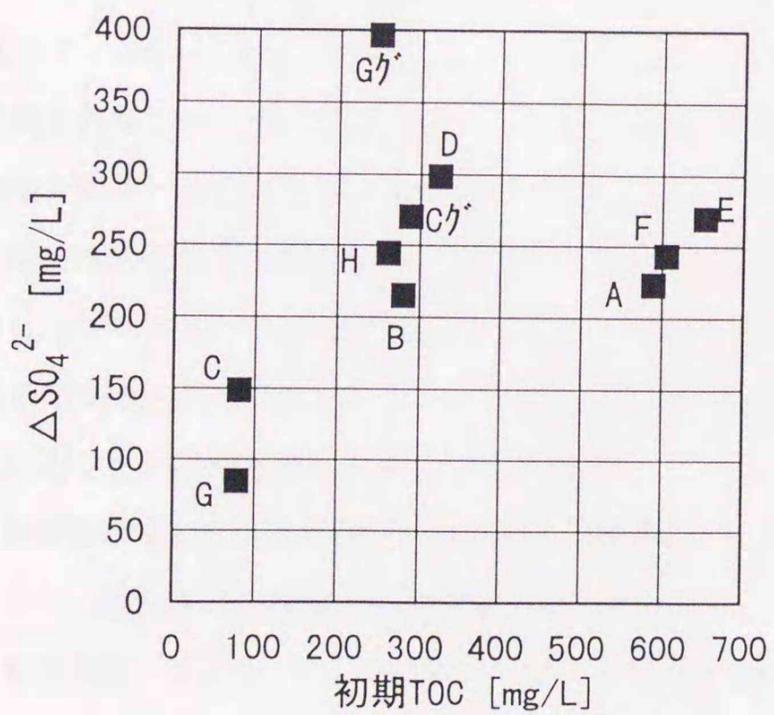


図5-25 初期 TOC に対する SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 減少量 (0~59 日)

#### 5.3.4 硫酸塩還元の利用基質

ここで各焼却灰における硫酸塩還元反応の利用基質について考察する。それぞれのサプルについて、実験開始からのある日数間の酢酸、TOCの変化量、 $\Delta$ 酢酸 (mmol-C/L) と  $\Delta$  TOC (mmol-C/L) を  $\text{SO}_4^{2-}$  の減少量 ( $\Delta \text{SO}_4^{2-}$  (mmol/L)) に対する比として表5-1に示した。以上の実験においては、全般的に硫酸塩還元が酢酸生成を伴っていること、また表5-1の各成分の変化量が乳酸不完全酸化反応の理論値  $\Delta \text{SO}_4^{2-}$  (mmol/L) :  $\Delta$  Ace. (mmol-C/L) :  $\Delta$  TOC (mmol-C/L) = -1 : 4 : -2 に近いものが多いこと、そして一般的なSRB反応は乳酸不完全酸化反応であることから、本実験における反応は乳酸不完全酸化反応であると考えられた。なお、乳酸完全酸化反応が進行した場合でも、 $\Delta \text{SO}_4^{2-}$  (mmol/L) :  $\Delta$  TOC (mmol-C/L) は -1 : -2 になるが、この反応では硫酸塩還元に伴う酢酸生成はない。

C, Gを除く溶出液においては、基本的には活発な乳酸不完全酸化の硫酸塩還元反応がおこり、酢酸が蓄積して、硫酸塩還元菌の利用できる有機栄養分が無くなると、 $\text{SO}_4^{2-}$ 還元減少が停止したと考えられる。一方C, Gは溶出液中のTOCが100mg/L以下であり、ORPが低下したときにはすでに乳酸資化硫酸塩還元を利用できる有機成分がなくなっており、硫酸塩還元がほとんど進行しなかったと考えられる。

特異的とみなせる (例えば図5-10の59日目) サプルが存在しており、この理由について以下に考察する。表5-2に特異的なサプルの分析値を示すが、 $\text{SO}_4^{2-}$ の減少量は、乳酸不完全酸化反応の200~300mg/Lに比べて、400~600mg/Lと大きい。このサプル中の反応としては、①このサプルでは酢酸濃度の増加が見られないが、その直前に分析したサプル同様に硫酸塩還元に伴って酢酸蓄積が進み、その後に酢酸を利用する硫酸塩還元 (酢酸資化反応) が進んだ、②反応開始時から酢酸の増加が生じない乳酸完全酸化反応が進行した、という2つのケースが考えられる。

どちらの反応の可能性が大きいかをTOCの収支をとることで以下のように検討した。また、通常反応である乳酸不完全酸化反応 (式5-1) についてもそのサプルで菌の活性などの環境条件が良好であって急激に反応した可能性もあると考え検討した。

まず①の場合、酢酸資化性SRBは乳酸資化性SRBに比べ馴養が遅れ、また当然酢酸生成 (蓄積) の後で起きることから、直前までは乳酸不完全酸化反応が進み、その後に酢酸資化が起こると考える。そこで、A 42日目サプルについて、24~42日の間で酢酸資化反応 (式5-3) を仮定して計算した炭素収支を、図5-26に示す。 $\Delta \text{SO}_4^{2-}$ が-4.21mmol/LであることからSRBの利用した酢酸は8.42mmol-C/Lとなる。42日サプル中の酢酸濃度は3.4mmol-C/Lであるから、24~42日間の途中で  $(8.4+3.4) = 11.8$ mmol-C/Lの酢酸量が存在したと推定される。この量は24日目の酢酸量9.8mmol-C/Lよりも大きく、24~42日間に2mmol-C/Lの酢酸生成があったと推定される。そして高分子TOCからこの酢酸が生成されることに伴う $\text{CO}_2$ 発生は酢酸の収率を90%と仮定して0.24mmol-C/Lとし

表5-1 各灰における各成分変化量比率

灰	日	モル比率 (実測値)		
		$\Delta S04^{2-}$ ( $\Delta S04^{2-}$ )	$\Delta$ 酢酸 ( $\Delta S04^{2-}$ )	$\Delta$ TOC ( $\Delta S04^{2-}$ )
A	0-17	-1	5.17	-14.21
	0-24	-1	3.12	-8.57
	0-59	-1	4.89	-8.35
B	0-24	-1	3.31	-2.99
	0-42	-1	6.80	-2.71
	0-59	-1	4.80	-2.14
C	0-42	-1	2.78	-2.19
D	0-24	-1	4.24	-6.53
	0-42	-1	2.75	-3.46
	0-150	-1	5.77	-3.17
E	0-7	-1	9.01	-8.18
	0-10	-1	6.44	-3.43
	0-17	-1	6.92	-4.71
F	0-7	-1	5.48	-6.33
	0-10	-1	5.57	-5.51
	0-17	-1	5.24	-3.11
G	0-24	-1	-0.13	-5.35
G <sup>*</sup>	0-10	-1	2.62	-2.52
	0-17	-1	3.57	-3.49
H	0-10	-1	1.53	-3.68
	0-17	-1	6.49	-8.52
	0-42	-1	4.62	-5.15
	0-59	-1	3.26	-4.11
理論値	不完全	-1	4	-2
	完全	-1	-	-2
	酢酸	-1	-2	-2

不完全：乳酸不完全酸化反応

完全：乳酸完全酸化反応

酢酸：酢酸資化反応

表5-2 特異的な反応日とその反応

灰	日	$\Delta S04$	$\Delta$ TOC
A	42	-581	-340
B	150	-513	-138
C <sup>*</sup>	42	-269	-98.0
D	59	-516	-199
E	150	-572	-454
G <sup>*</sup>	150	-395	-221
H	150	-398	-167

$\Delta$ は初期値との差 単位：mg/L

\*：グルコース添加サンプル

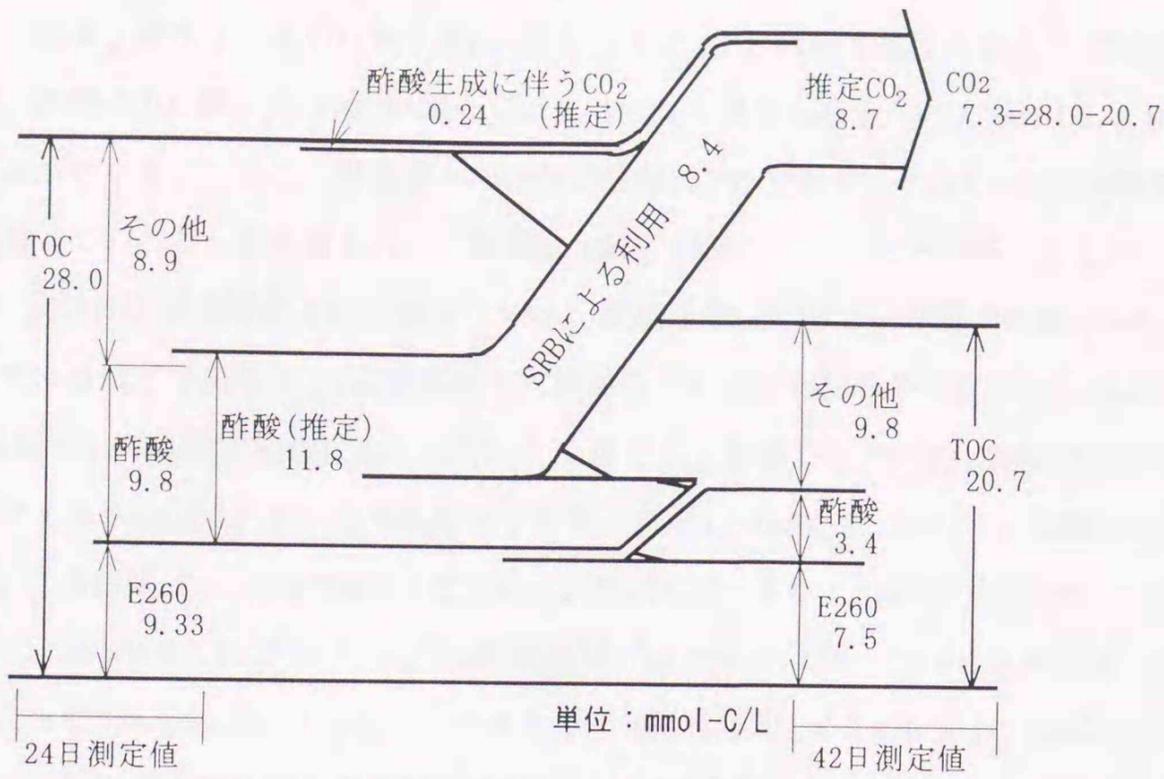


図5-26 A施設における炭素収支(24~42日)  
[酢酸資化反応を仮定]

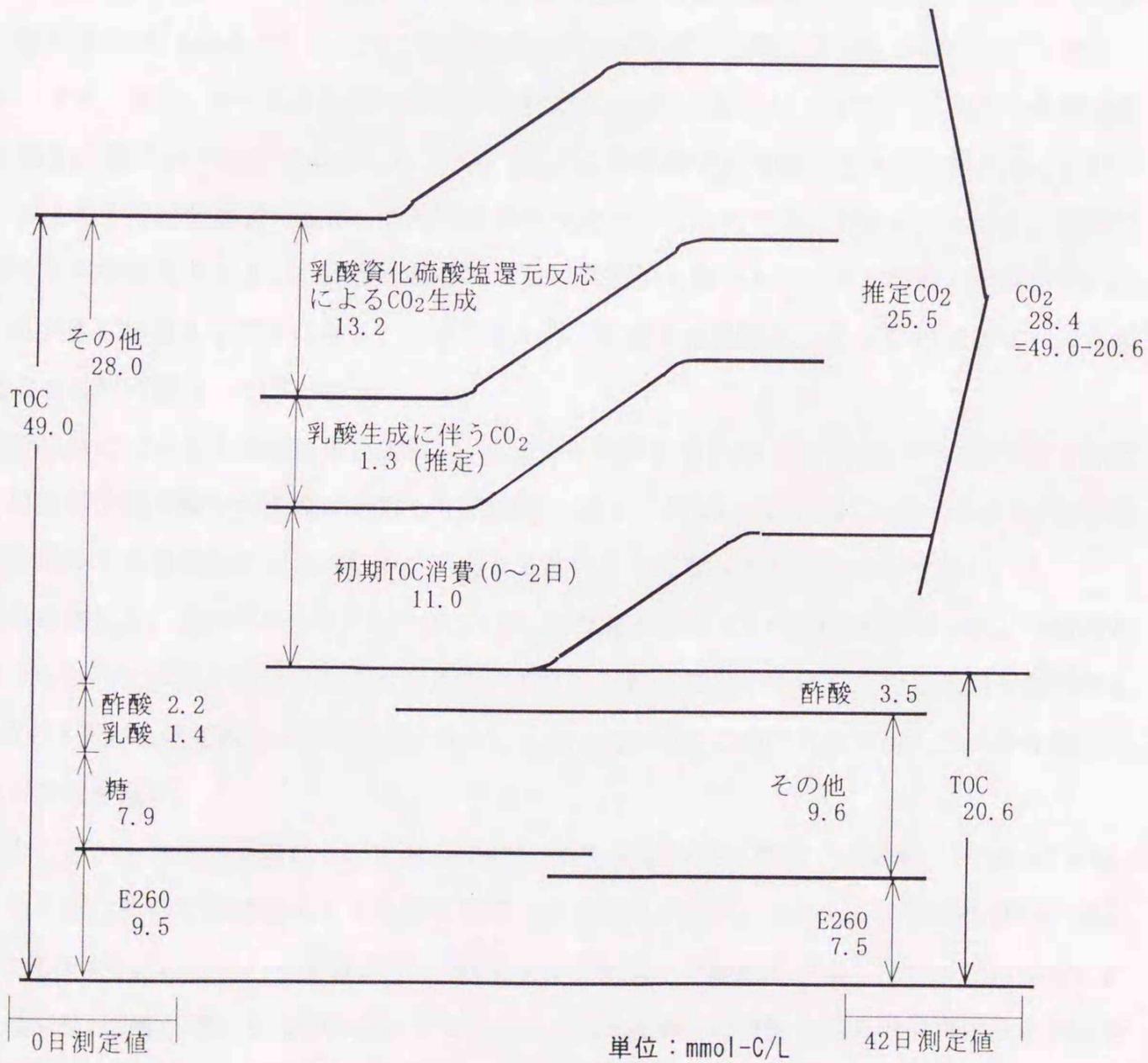


図5-27 A施設の炭素収支(0~42日)  
[乳酸完全酸化反応を仮定]

た。この結果、推定される $\text{CO}_2$ 発生量はSRBによる8.42と酢酸生成による0.24の合計8.7mmol/Lとなり、実際のTOC減少分（TOCの減少分はすべてガス発生となる）の7.3mmol/Lよりわずかに大きいことがわかる。しかし、推定値との相対誤差は約20%であり、これらのサンプル間でTOC利用が多少は違っていることを考慮すると、酢酸資化反応が起こっていたと判断できる。

一方、②の乳酸完全酸化反応が起きるケースは、硫酸塩還元が生じる初期の時点から乳酸完全酸化は起きているはずであるから、実験開始から特異反応日までの間での変化が起こるとして考える。0~42日について乳酸完全酸化反応（式5-2）を仮定して計算したTOC成分の収支を図5-27に示す。 $\Delta \text{SO}_4^{2-}$ （-6.64mmol/L）から利用乳酸量を計算すると13.2mmol-C/Lとなり、乳酸はSRBにより $\text{CO}_2$ となり、この経路により13.2mmol-C/Lの $\text{CO}_2$ が生成する。またこの乳酸生成に伴って生成する $\text{CO}_2$ について、収率90%と仮定し（一般的な乳酸発酵プロセスでは90~100%の収率と言われている<sup>3)</sup>）それによって10%分は $\text{CO}_2$ になるとして考えると $(13.2-1.4) \times 0.1/0.9=1.31\text{mmol-C/L}$ となる。また初期に好気性微生物によるTOC消費があるため、0~2日におけるTOC減少量を実験データから求めると11mmol-C/Lとなった。これらから推定される $\text{CO}_2$ 発生合計量は25.5mmol-C/Lであり実際のTOC減少量の28.4mmol-C/Lと比べて相対誤差は約10%であり乳酸完全酸化が起こったと考えることもできる。また、0~24日において乳酸不完全酸化反応（式5-1）を仮定した場合の中間過程での乳酸生成量が11.0mg/Lであり、42日サンプルではこの乳酸が完全酸化されたと考えることができる。以上のように酢酸資化反応、乳酸完全酸化反応のどちらも可能性がある。しかし、乳酸不完全酸化反応を仮定すると、乳酸完全酸化の3倍の乳酸が必要であり、また酢酸の生成が無いのでTOCが大きく不足することになる。このことから、乳酸不完全酸化によって42日目のデータを説明することは不可能なことがわかる。

B施設以降についても同様に推定を行い、表5-3に結果をまとめた。これらの特異的なサンプルにおいては乳酸不完全酸化が急激に進行した可能性はほとんどない。これは、いくつかのサンプルを除き中間生成物である乳酸が元のTOCすべてよりも多いことになってしまうからである。

表の最終欄には、それぞれのサンプルについての、各反応の起きている可能性を示した。○は相対誤差が30%以内でほぼ矛盾なく説明できるもので、△は相対誤差がそれ以上であるが可能性はある、×TOC収支から見てほとんど考えられない、となっている。この○△×表からみると乳酸完全資化の可能性が高い。

以上のことから特異的反応については、通常見られた乳酸不完全酸化では説明できないことは、明らかである。そして酢酸資化より乳酸完全酸化の可能性が高い。しかし、特異的反応は、長期間おいたサンプルで起こっている場合が多く、嫌気性微生物反応で酢酸が生成しないことは少なく酢酸資化性SRBは増殖が遅いと言われていることから、酢酸蓄積後に馴養されて酢酸資化反応が起きた可能性も考えられることから、酢酸添加による直接的な確認が必要である。

表5-3 特異的サンプルにおける硫酸塩還元による推定TOC変化量と実測TOC変化との比較

サンプル (日)	資化性	日	ΔSO4 <sup>2-</sup>		Δ酢酸		Δ乳酸		ΔCO <sub>2</sub>		初期ΔTOC		ΔTOC		比率		各反応の 可能性
			実測	計算	実測	計算	実測	計算	実測	計算	実測	計算	実測	計算	ΔSO4 <sup>2-</sup>	Δ酢酸	
			a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k				
A42	酢酸 完全	24-42	-4.21	-8.42	-6.30	8.66	-13.2	11.8	1.31	-11.0	-8.66	-7.3	18.6	-1	-1.50	-1.73	○
	不完全	0-42	-6.64	26.5	1.31	0.15	-39.8	38.4	4.27	-11.0	-25.5	-28.4	-10.2	-1	0.20	-4.28	○
B150	酢酸 完全	42-150	-4.39	-8.77	-10.7	10.7	-10.7	9.33	1.04	0	-10.7	-6.92	54.6	-1	-2.44	-1.58	△
	不完全	0-150	-5.34	21.3	0.81	0.09	-32.0	30.6	3.40	0	-11.7	-11.5	1.7	-1	0.15	-2.15	○
C150	酢酸 完全	42-150	-1.64	-3.28	-3.70	3.70	-3.04	2.88	0.32	-0.958	-3.7	-1.43	158.7	-1	-2.26	-0.87	×
	不完全	0-150	-1.52	6.08	-0.34	0.34	-9.12	8.96	0.996	-0.958	-4.32	-4.56	-5.3	-1	-0.22	-3.00	○
C <sup>g</sup> 17	酢酸 完全	10-17	-7.44	-14.8	3.35	16.8	-11.7	11.3	1.27	-3.17	-16.8	-6.3	166.7	-1	0.45	-0.847	×
	不完全	0-17	-5.89	23.5	4.63	0.51	-35.3	34.9	3.89	-3.17	-16.1	-10.7	50.5	-1	0.79	-1.82	△
C <sup>g</sup> 42	酢酸 完全	24-42	-2.38	-4.77	3.13	5.56	-5.6	5.21	0.579	-3.17	-5.56	-2.5	122.4	-1	1.32	-1.05	×
	不完全	0-42	-2.8	11.2	9.23	1.03	-16.8	16.4	1.83	-3.17	-9.35	-8.17	14.4	-1	3.30	-2.92	○
D59	酢酸 完全	42-59	-2.28	-4.56	-8.52	8.52	-10.8	9.48	1.05	-3.67	-8.52	-5.92	43.9	-1	-3.74	-2.60	△
	不完全	0-59	-5.38	21.6	-0.01	0.00	-32.4	31.1	3.43	-3.67	-15.5	-16.6	-6.6	-1	0.00	-3.09	○
E150	酢酸 完全	10-150	-3.11	-6.22	-18.2	18.2	-11.9	9.75	1.08	-10.4	-18.2	-28.1	139.2	-1	0.00	-3.09	×
	不完全	0-150	-5.96	23.9	0.44	0.05	-35.8	34.6	3.79	-10.4	-23.4	-37.8	-38.1	-1	0.07	-6.34	△
G <sup>g</sup> 150	酢酸 完全	24-150	-1.78	-3.56	-9.67	9.67	-8.22	7.97	0.886	-4.75	-9.67	-10.1	33.3	-1	0.07	-6.34	△
	不完全	0-150	-4.11	16.5	-0.04	0.00	-24.7	24.5	2.66	-4.75	-13.9	-18.4	-24.5	-1	-0.01	-4.48	○
H150	酢酸 完全	59-150	-1.62	-3.24	-7.77	7.77	-8.3	8.21	0.907	-3.83	-7.77	-3.54	119.5	-1	-4.80	-2.19	×
	不完全	0-150	-4.15	16.6	0.48	0.05	-24.9	24.8	2.76	-3.83	-13	-14	-7.1	-1	0.12	-3.37	○
		0-150	-4.15	16.6	0.48	16.1	-24.9	24.8	2.76	-3.83	-31	-14	121.4	-1	0.12	-3.37	×

酢酸：酢酸資化反応，完全：乳酸完全酸化反応，不完全：乳酸不完全酸化反応 単位：ΔSO4<sup>2-</sup>:mmol/L, 推定：mmol-C/L  
 d: Δ酢酸に関するCO<sub>2</sub>及びびタン生成量  
 b>cの時、酢酸減少分はタン生成に用いられたとする  
 b<cの時、酢酸増加分は硫酸塩還元以外の反応による生成と考え、その酢酸生成に伴う転化効率を90%とし10%はCO<sub>2</sub>が生成すると考える。

g: Δ乳酸に関するCO<sub>2</sub>及びびタン生成 + 硫酸塩還元で生じるCO<sub>2</sub> - Δ乳酸に関するCO<sub>2</sub>生成 + 初期TOC消費  
 i: -Δ酢酸に関するCO<sub>2</sub>及びびタン生成 + 硫酸塩還元で生じるCO<sub>2</sub> - ΔSO4<sup>2-</sup>を使って反応式より, d:b>cの時b-c, b<cのとき(c-b)/0.9-(c-b)-b,

各成分計算方法 酢酸資化反応  
 i:-d, k:(i-j)/j  
 b:酢酸変化量 (ΔSO4<sup>2-</sup>を使って反応式より)  
 b:酢酸変化量 (反応式より), d:b>cの時b-c, b<cのとき(c-b)/0.9-(c-b), e:乳酸変化量 (反応式より),  
 f:e-初期乳酸, g:f/0.9-f, i:-d+e/3-g+h(乳酸不完全酸化), i:-d+e-g+h(乳酸完全酸化), k:(i-j)/j

乳酸資化反応

## 5.4 植種の影響に関する検討

反応全体としては、初期の酸素消費によるORP低下とその後に起こる乳酸不完全資化による硫酸塩還元によって構成されている。従ってどのような菌の集合体が植種されるかによって反応の進行の様子が異なることが考えられる。そのため異なった植種による比較実験を行った。また、灰溶出液中の硫酸塩還元反応では、通常、SRBに利用可能なTOC成分が無くなり酢酸が蓄積し反応が停止した。酢酸を利用するSRB(酢酸資化性)が灰溶出液中で増殖することができるなら、さらに大きな硫酸塩還元の進行がおこると考えられるので、このことについても併せて検討することとした。灰の特性(主にTOC)による違いも検討するため3施設の灰溶出液に用いて実験を行った。なお、植種には、土壌植種液(2条件)及び下水処理場の消化槽汚泥を用いた。消化槽汚泥を用いた理由は、多様な菌が存在し、しかもSRBが馴養された状態にあり、酢酸資化性SRBも多く存在すると考えたからである。

### 5.4.1 実験方法

まずB, E, G灰の1:10炭酸溶出液を作り(5.3参照)、多数本の30mL容密閉試験管へ植種液1mLとともに入れ35°C恒温槽中で整置し、分析日にその中から1~2本を取り出して $\text{SO}_4^{2-}$ , ORP, pH, TOC, 酢酸の分析を行った。なお6, 8, 10日目は2本の試験管を分析しており、分析値はその平均を用いている

植種液は、A) 土壌植種液(土壌): 北大農場土壌50gに蒸留水1Lを加え、スターラで攪拌しながら懸濁液200mLを取り、この液を超音波洗浄器中で振とうし用いた。B) 土壌植種液(土壌水中): 土壌植種液同様の操作であるが、蒸留水を加えた後長期保存していた。これは、自然界でSRBが底泥中に多く存在する<sup>2)</sup>といわれているので、この条件に近い環境をつくるためである。C) 消化槽汚泥(汚泥): 下水処理場の消化槽汚泥を採取し、大型ガラスビン(10L)中で嫌気状態で保存、使用時に窒素ガスで押し出した。また汚泥には保存中時々グルコースを栄養として添加した。

### 5.4.2 結果及び考察

#### a) 植種液中の菌について

それぞれの植種液についてMPN法により菌数を求めた。MPNに用いた培地はm-ISA培地<sup>2)</sup>及び、改C培地<sup>4)</sup>(butrinのC培地を改変)、改C2培地<sup>4)</sup>(酢酸資化性SRB測定用として改C培地の乳酸塩を酢酸塩で置き換えたもの)である(培地組成は表5-4に示す)。植種液の菌数測定結果については表5-5に示す(10日目に測定)。m-ISA及び改C培地は同じ値が出るのが望ましいが、培地により異なることがわかる。また改C2培地については必ずしも酢酸資化性SRBが測定できているかどうかは明らかではないが、菌の形態からこの培地で増殖した菌は酢酸資化性SRBであろうと

表5-4 硫酸塩還元菌測定培地組成		g/L
m-ISA培地 <sup>2)</sup>	Tryptone (Difco)	10
	Sodium lactate (70%)	5
	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0.5
	MgSO <sub>4</sub> /7H <sub>2</sub> O	2
	FeSO <sub>4</sub> /7H <sub>2</sub> O	0.5
	Iron(III) ammonium citrate	0.5
改C培地 <sup>4)</sup>	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.5
	NH <sub>4</sub> Cl	1
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1
	CaCl <sub>2</sub> /2H <sub>2</sub> O	0.1
	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	2
	酵母エキス	1
	FeSO <sub>4</sub> /7H <sub>2</sub> O	0.2
	Sodium lactate (70%)	3.5
	アスコルビン酸	0.1
	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.05
	改C2培地 <sup>4)</sup>	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
NH <sub>4</sub> Cl		1
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		1
CaCl <sub>2</sub> /2H <sub>2</sub> O		0.1
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O		2
酵母エキス		1
FeSO <sub>4</sub> /7H <sub>2</sub> O		0.2
CH <sub>3</sub> COONa		2.8
アスコルビン酸		0.1
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		0.05

表5-5 培地別植種液菌数 (単位: MPN/mL, 10日目)

	m-ISA培地	改C培地	改C2培地
			酢酸資化SRB用
土壌	2400	2200	7000
土壌水中	240	790	1100
汚泥	7900000	1100000	330000

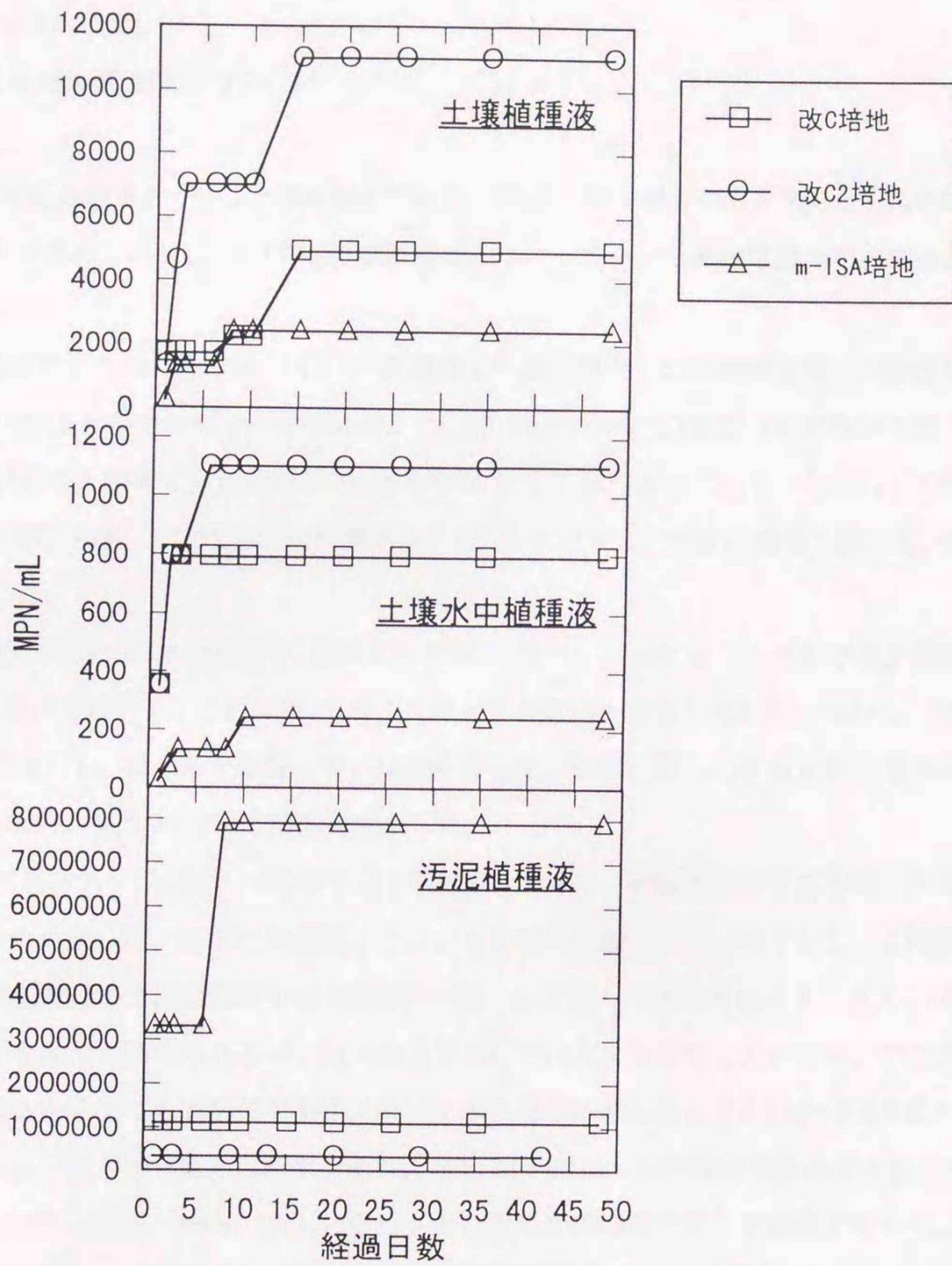


図5-28 MPN法による各植種液の読み取り値の変化

言われている<sup>4)</sup>ので、以下の議論では改C2培地で測定されたものを酢酸資化性SRBとした。

どの植種液においても酢酸資化性SRBが存在することがわかる。土壌植種については水中長期保存の有無による差はあまり見られなかった。一方、汚泥植種液中の菌数が2桁以上多いことがわかる。図5-28に菌数測定値の経日変化を示すが、完全な一定値に達するまでにもう少し日数がかかっている場合もあった。酢酸資化性のSRBは増殖が遅いと言われているが<sup>5)</sup>、培地中ではそのような傾向は見られなかった。

#### b) 植種の影響と硫酸塩還元反応のタイプについて

##### ①E灰について

図5-29にE灰の反応結果を示す。土壌植種サブ<sup>o</sup>ルは、2条件（水中保存の有と無）とも汚泥植種に比べORPの低下が遅れており、またORPがSRB至適域にはいつてからも硫酸塩還元が汚泥植種ほどには進行しない。

土壌植種A)を添加したサブ<sup>o</sup>ルについては、汚泥植種より多少遅いものの硫酸塩還元が進行し40日までには $SO_4^{2-}$ がほとんどなくなる状態に達した。25, 32日については25日目の方が大きく還元反応が進んでいることが考えられるが、ORPがやや32日目に高くなっていることからこのサブ<sup>o</sup>ルにおいて反応の進行が遅れていた可能性が考えられる。また32日まで酢酸は増加し続けた。40日には酢酸は減少した。

次に土壌植種B)（図中の「水中保存」）を添加したサブ<sup>o</sup>ルについてみると、10日までは土壌植種A)同様に硫酸塩還元が進行し、それ以降25日までほとんど反応が停止していた。しかし、32日には急激に反応が進行し、ほとんど硫酸イオンはなくなった。酢酸に関しては10日から増加が土壌植種A)より少ない。また40日には酢酸は減少した。

汚泥植種C)サブ<sup>o</sup>ルについてみると、ORP低下は土壌植種より早く、硫酸塩還元反応も進行が早く $SO_4^{2-}$ 減少量も大きくなった。25日には硫酸イオンがなくなり硫酸塩還元は終了した。この反応の早さと硫酸塩還元量の多さは植種液中のSRB菌数の違いによるものと考えられる。さて、18日目には酢酸の大きな減少が認められるが、10~18日で $SO_4^{2-}$ はあまり変化していない。この大きな酢酸の減少が全体から見ても特異的でありメタン生成が急激に進んだと考えるか、TOC変化もないので酢酸の分析に問題があったかは不明である。また32~40日では酢酸の減少が見られるが、 $SO_4^{2-}$ 変化も無くなり、ORPも-400mV (Pt)に近くメタン生成菌の増殖できうる範囲でもあり、この急激な酢酸の減少はメタン生成によるものではないかと推測される。気相部を持たない系でありメタンの測定を行わなかったため確認はできないが、予備実験において長期間おいたE灰サブ<sup>o</sup>ル液を100mLビン中へ移し35°C5分放置後の気相部からメタンが検出された。このことからメタン生成菌による酢酸利用が起きる可能性もあると考えられる。また、消化槽汚泥中であるので、測定はしていないが多くのメタン菌が存在すると考えられる。

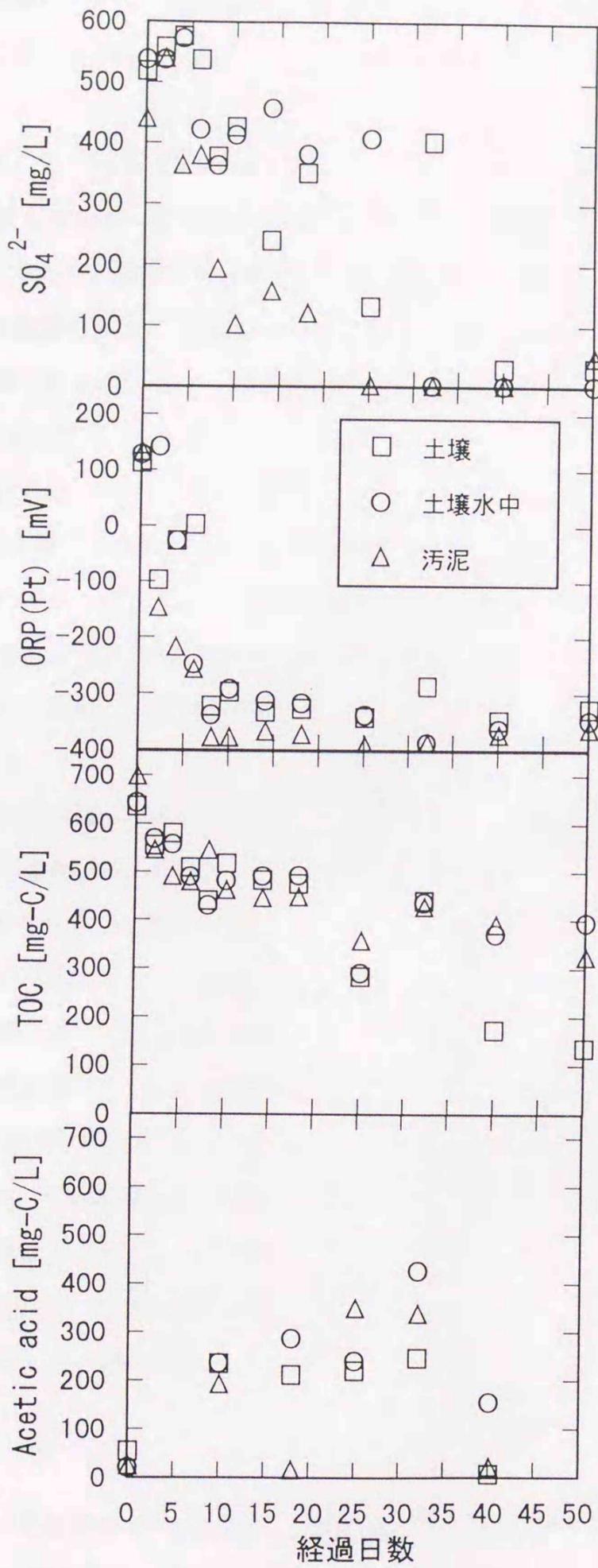


図5-29 E施設灰の硫酸塩還元反応

次にそれぞれの植種について、硫酸塩還元反応の利用基質について検討した。表5-6に本実験での硫酸塩還元反応に伴う  $\Delta SO_4^{2-}$  (mmol/L) と  $\Delta$  酢酸 (mmol-C/L) と  $\Delta$  TOC (mmol-C/L) の比率を示した。

土壌植種A) について、いくつかの日時について示したが、酢酸の減少が見られた40日サンプルのみ直前のサンプルとの値も求めた。この結果から、比率は大きく変動するが、反応日数全般をみると酢酸生成を伴う反応であり、乳酸不完全酸化反応が起きていたと考えられる。ただし、40日目サンプルのみ特異的に、酢酸濃度が低く酢酸資化反応または、乳酸完全酸化反応が生じている可能性があるが、乳酸不完全酸化反応でも生成した酢酸がメタン生成に用いられたとすると可能であり、どの反応が生じたか断定はできなかった。

土壌植種B) については、25日サンプルは $\Delta$ 酢酸が大きくなっているが、ほとんどのサンプルにおいて酢酸生成と共に硫酸塩還元が進行しており、乳酸不完全酸化反応が進行していると考えられる。

汚泥植種C) についても、ほとんどのサンプルも乳酸資化で矛盾なく説明でき、酢酸の生成が見られることから、乳酸不完全酸化反応が進行したと考えられる。18日サンプルでは酢酸濃度が低くなったため、直前サンプルとの比較では酢酸が急激に減少したことになる。

以上のことから、土壌植種における硫酸塩還元反応は、乳酸不完全酸化反応であり、ごく一部のサンプルで酢酸生成後の酢酸資化反応もしくは乳酸完全酸化反応が起きた可能性がある。消化槽汚泥植種においても同様に硫酸塩還元に伴い酢酸生成が進行しており乳酸不完全酸化反応が主に進行したと考えられる。土壌と汚泥の植種において硫酸塩還元が進行する早さと反応量が異なったが、これは汚泥中のSRBについて菌数が多いだけでなく土壌に比べ活性が高かったためと思われる。

## ②B灰について

図5-30にB灰における結果を示す。土壌植種A) においては、20日程度でようやくORPが-300mV (Pt) に達し  $SO_4^{2-}$  の減少が起こる。硫酸塩還元と共に酢酸の増加がおきて、32～

表5-6 各植種における各成分変化量比率

灰 (植種)	日	モル比率(実測値)		
		$\Delta SO_4^{2-}$ ( $\Delta SO_4^{2-}$ )	$\Delta$ 酢酸 ( $\Delta SO_4^{2-}$ )	$\Delta$ TOC ( $\Delta SO_4^{2-}$ )
E (A)	0-10	-1	9.93	-6.55
	0-25	-1	2.57	-5.49
	0-40	-1	-0.783	-7.60
	32-40	-1	-5.14	-3.65
E (B)	0-10	-1	22.7	-16.9
	0-25	-1	13.6	-21.2
	0-32	-1	2.03	-4.10
	0-40	-1	6.10	-3.09
E (C)	0-10	-1	3.89	-6.00
	0-25	-1	4.86	-4.70
	0-18	-1	-0.158	-4.77
	10-18	-1	-19.3	-1.54
B (A)	0-50	-1	3.07	-3.28
B (B)	0-40	-1	2.28	-3.95
	0-50	-1	6.24	-5.88
B (C)	0-10	-1	2.02	-5.31
	0-18	-1	2.01	-4.34
	0-40	-1	0.181	-2.60
	18-40	-1	-1.71	-1.09
理論値	0-50	-1	0.551	-3.05
	18-50	-1	-1.65	-1.10
	不完全	-1	4	-2
	完全	-1	-	-2
	酢酸	-1	-2	-2

不完全：乳酸不完全酸化反応  
完全：乳酸完全酸化反応  
酢酸：酢酸資化反応

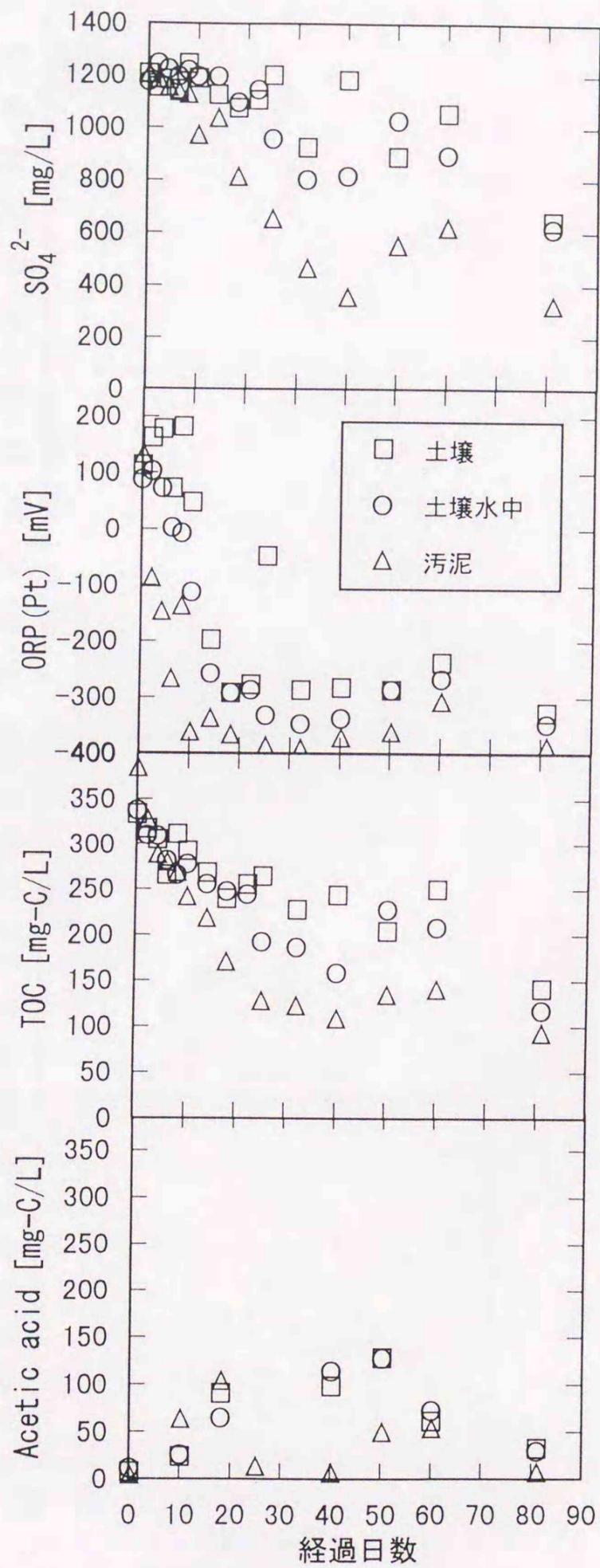


図 5-30 B施設灰の硫酸塩還元反応

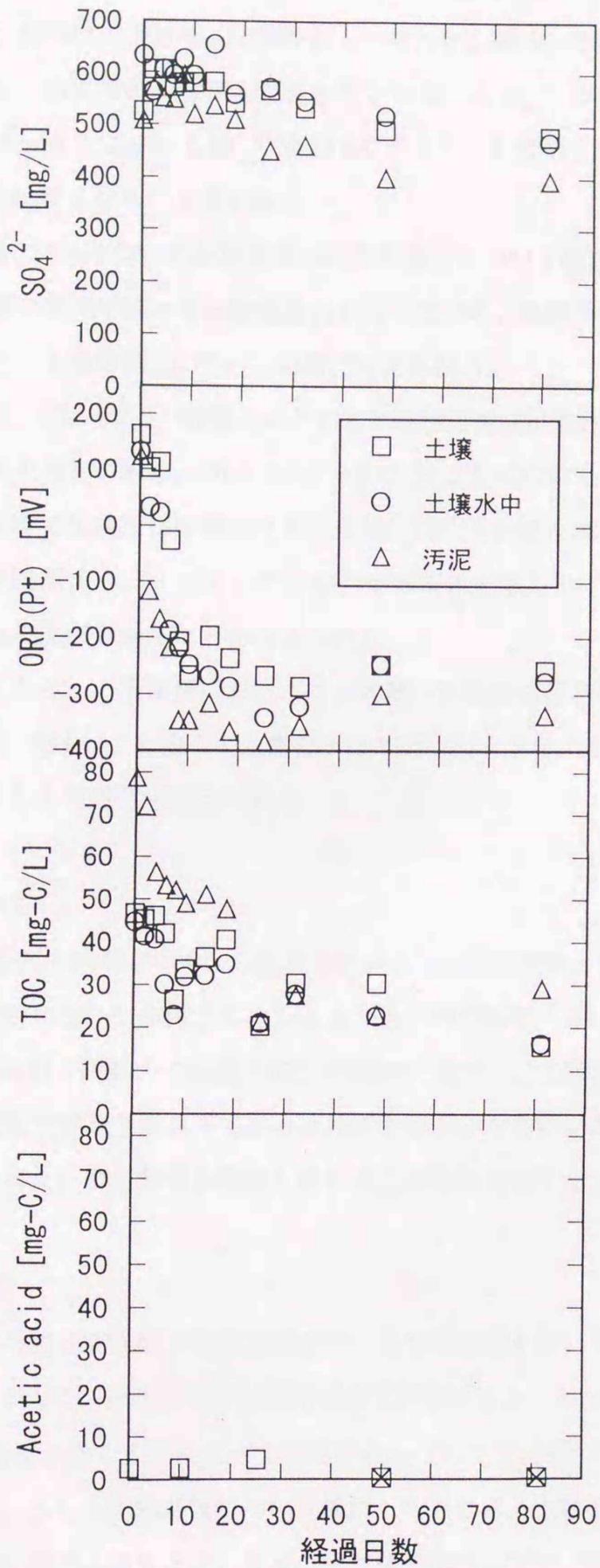


図 5-31 G 施設灰の硫酸塩還元反応

60日では変動は大きい硫酸塩還元はゆっくりと進行した(ほぼ一定ともみなせる)。土壌植種B)についても、傾向は土壌植種A)同様で、やや大きく進行したサンプルもあった。

これに対して汚泥植種ではORP低下も早く10日から $\text{SO}_4^{2-}$ が減少し始め土壌植種より減少量が多かった。25~82日において $\text{SO}_4^{2-}$ 及びTOCがほとんど変化しておらず25日にはほとんど利用可能なTOC成分は無くなったと思われる。

ここで、各サンプルについて硫酸塩還元の利用基質について検討する。表5-6より土壌植種A)においては酢酸の生成に伴って硫酸塩還元が起きており、乳酸不完全酸化反応が起きていたと考えられる。また、土壌植種B)でも、同様に考えられる。

汚泥植種C)においては、酢酸生成とともに硫酸塩還元が進行しており、乳酸不完全酸化反応が進行していたと考えられる。40日目サンプル及び50日目については、酢酸濃度が低く、乳酸不完全酸化反応がおきて生成した酢酸がメタン生成に用いられたと考えられる。直前のサンプルとの $\Delta$ 酢酸の実測値と理論値(-1:-2)が近いことから酢酸資化反応が起きているか、初期から酢酸生成が無く乳酸完全酸化反応が進んだとも考えられる。

以上のことから、土壌植種においては、乳酸不完全酸化反応が起きていると考えられる。汚泥植種の場合は、おもに、乳酸不完全酸化反応が進行したと考えられ、一部40, 50日において特異的な反応が進行した可能性も考えられる。

### ③G灰について

図5-31にG灰の結果を示す。G灰はTOCが少なく前の実験と同様にORP低下はSRBの至適域まで達し、わずかに $\text{SO}_4^{2-}$ が減少した。ここでも、汚泥植種で $\text{SO}_4^{2-}$ 減少量が多かったが、これは溶出液のTOCが低く汚泥中の栄養(TOC)が利用できたことも理由の一つと考えられる。酢酸はほとんどの測定点で定量下限以下であった。TOC自体がかなり低いためどの成分も定量下限付近であることが多かった。また酢酸も乳酸となり得る有機物も無くなり硫酸塩還元が停止した。

### 5.4.3 まとめ

以上3施設の焼却灰炭酸中和溶出液中で、異なる植種を用いて実験した結果、土壌植種2条件には大きな差がなく、汚泥植種では硫酸塩還元が早くまた、大きく進行した。その理由としては、汚泥中のSRB菌数が多く土壌に比べて活性が高かったこと、汚泥においては菌種が豊富であることが考えられる。さらに利用基質について検討したところ、土壌植種においては、ほとんどの場合乳酸不完全酸化反応がおきたといえる。汚泥植種については、E灰では、乳酸不完全酸化反応で説明できた。B灰でも乳酸不完全酸化反応が進行したといえ、ごく一部のサンプルで特異的な反応が起きた可能性があると考えられる。このことから、汚泥植種中でも乳酸不完全酸化反応が主反応

であることがわかった。つまり、植種の違いによらず、焼却灰炭酸中和溶出液中では一般的な反応である乳酸不完全酸化反応の硫酸塩還元が進行し、酢酸の利用や乳酸完全酸化反応などの反応はほとんど生じないことがわかった。

## 5.5 おわりに

特性の異なる8施設の焼却灰を用いて、焼却灰炭酸溶出液中での硫酸塩還元について実験し、その影響因子や利用基質について検討した

本章で得られた知見は以下のようにまとめられる。

- 1) 8施設の焼却灰を用いた硫酸塩還元反応については、糖の減少に伴って初期のORP変化が起こることが、どの焼却灰においても見られた。溶出液中TOCが200mg/L以上ある焼却灰溶出液において、はっきりと認められた。またORPが-300mV (Pt) 以下に低下するのに必要な日数はあまり変わらない。しかし、TOCの低いサンプルについては硫酸塩還元が始まるまでの時間も長くまた、 $SO_4^{2-}$ 減少量もわずかであった。
- 2) どの施設においても、利用可能な有機物が無くなり硫酸塩還元が停止した。いずれも乳酸不完全酸化反応が基本反応であり、酢酸の蓄積が見られた。
- 3) ごく少数のサンプルで特異的に大きく硫酸塩還元が進行した。これらのサンプルについて検討したところ乳酸完全酸化反応が起きた可能性が高いと考えられた。
- 4) 異なる植種について実験した結果、土壌植種と汚泥植種においては、硫酸塩還元反応の開始時期と硫酸イオン減少量に差がみられたが、これは植種液中の菌数と菌活性に原因していると考えられた。汚泥植種の場合、土壌植種に比べて硫酸塩還元がよく進行することが、使用した焼却灰によらずみられた。また、汚泥植種中の反応も、乳酸不完全酸化反応であると考えられた。

## 参考文献

- 1) 松井三郎, 立脇征弘: 硫酸塩還元菌, 環境技術, Vol. 18, No. 4, pp. 229-243 (1989)
- 2) 竹内準一, 田口幸夫, 佐竹研一, 森忠洋: 硫酸還元菌の計数法及び硫酸還元活性の測定法, 水質汚濁研究, 第11巻, 第1号, pp. 38-49 (1988)
- 3) 日本発酵工学会編: 微生物工学, p140, 産業図書 (1983)
- 4) 上木厚子 他「畜産廃水の嫌氣的貯留槽発酵液における硫酸塩還元細菌の分布」、用水と廃水、Vol. 32, No. 2 (1990), pp136-144
- 5) Manabu Fukui, Susumu Takii, Distribution of Lactate-, Propionate-, Acetate-Oxidizing Sulfate-Reducing Bacteria in Various Aquatic Environments, Jpn. J. Limnol., 48, 4, pp249-256 (1987)

## 第6章 焼却灰及び土充填カラムにおける硫酸塩還元反応に関する研究

5章までの実験では、灰溶出液を中心にバッチ実験で硫酸塩還元反応を調べてきた。ここでは、水が不飽和で灰及び土壌層内を流れる状態、いわゆるカラム実験で硫酸塩還元反応を調べる。

### 6.1 灰充填層と土充填層を直列に接続したカラム実験

#### 6.1.1 実験の目的と実験方法

これまではバッチ試験で、かつ液相で硫酸塩還元反応を扱ってきた。実際の埋立層では、灰は半湿潤状態にあり灰と水が共存し、降雨浸透水により洗われ、次第に成分濃度が減少するという時間的経過がある。そこで、灰をカラムに充填し、それに降雨を与えることによって埋立時の経時変化を模擬することとした。さらに、埋立地には中間覆土があり、また底部に土壌を敷く場合があるので、土壌層での硫酸塩還元反応も考えられる。そのため、灰カラムに土カラムを接続する実験装置とした。なお、本実験に先立って行った予備実験で含水率33%状態の灰（植種を行ったもの）において硫酸塩還元の見込みである黒変が全く見られなかったため、灰層では硫酸塩還元はおきにくいと考え、この実験では灰カラムから流出した $\text{SO}_4^{2-}$ が土カラムで還元されることを主に考えた。そのため、灰カラムには植種は行わなかった。

実験装置を図6-1に示す（カラム内径4.98cm、断面積19.48 $\text{cm}^2$ ）。各灰カラムにはテドラバッグを接続したり、各カラムの下端には水トラップを設けることなどにより上下カラム間のガスの流通、およびカラムへの外気の侵入を遮断した。また、実験開始時に装置内のガスを窒素ガスで置換した。実験期間中各カラム内は酸素濃度1%以下であった。実験条件（中和・栄養添加の有無・降雨強度）を表6-1に示す。実験時の室温は $25 \pm 4^\circ\text{C}$ にあった。なお、カラム内の灰及び土壌の底部はアルミ製の縁を付けた1mmメッシュのステンレス製金網を用い支えた。

充填に用いた灰試料（C, E施設）は採取後乾燥（3.2.1で述べている）した後、ふるい等を行わずプラスチックコンテナ中で保管していた物であり、完全密閉ではないため菌の混入の可能性がある。

表6-1 カラム実験の条件

カラム番号	1	2	3	4	5
灰排出施設記号	E	E	C	E	E
充填前の炭酸中和*2	有り	無し	有り	有り	有り
栄養添加*1	無し	無し	無し	有り	無し
計画降雨量[mm/d]	7.5	7.5	7.5	7.5	15

\*1: グルコース, ヘプトン, 酵母エキスを0.333mg/g-dry ashで与えた。

\*2: 中和の方法は、カラム充填後 $\text{CO}_2$ ガスを10分間通気し密閉した。

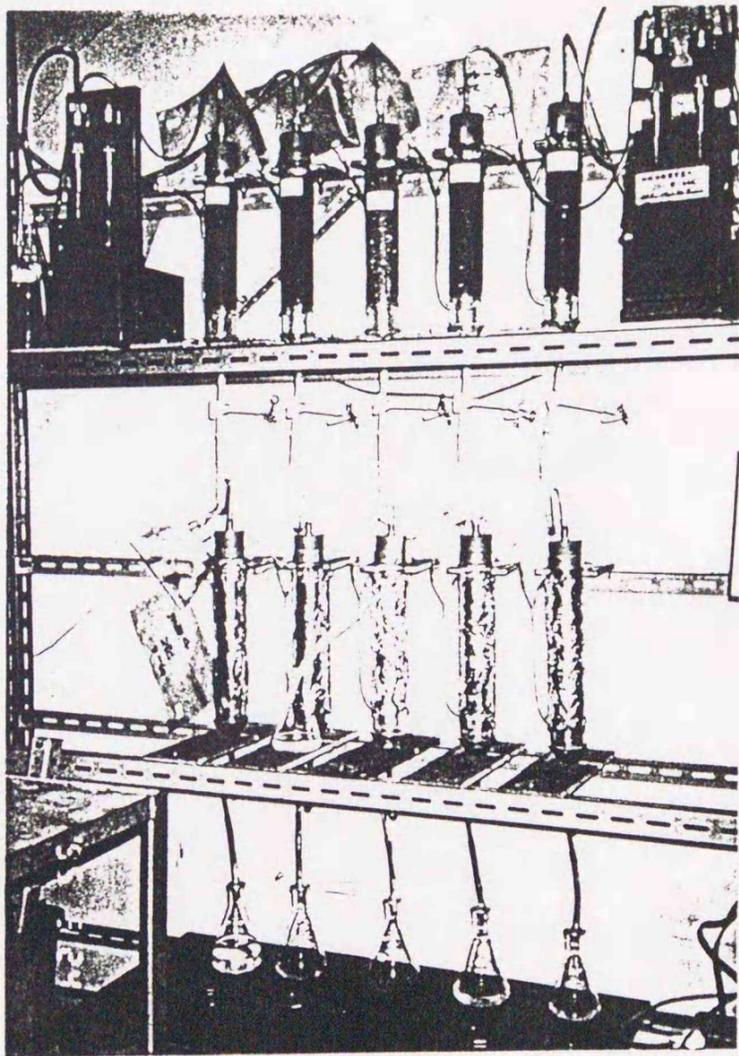
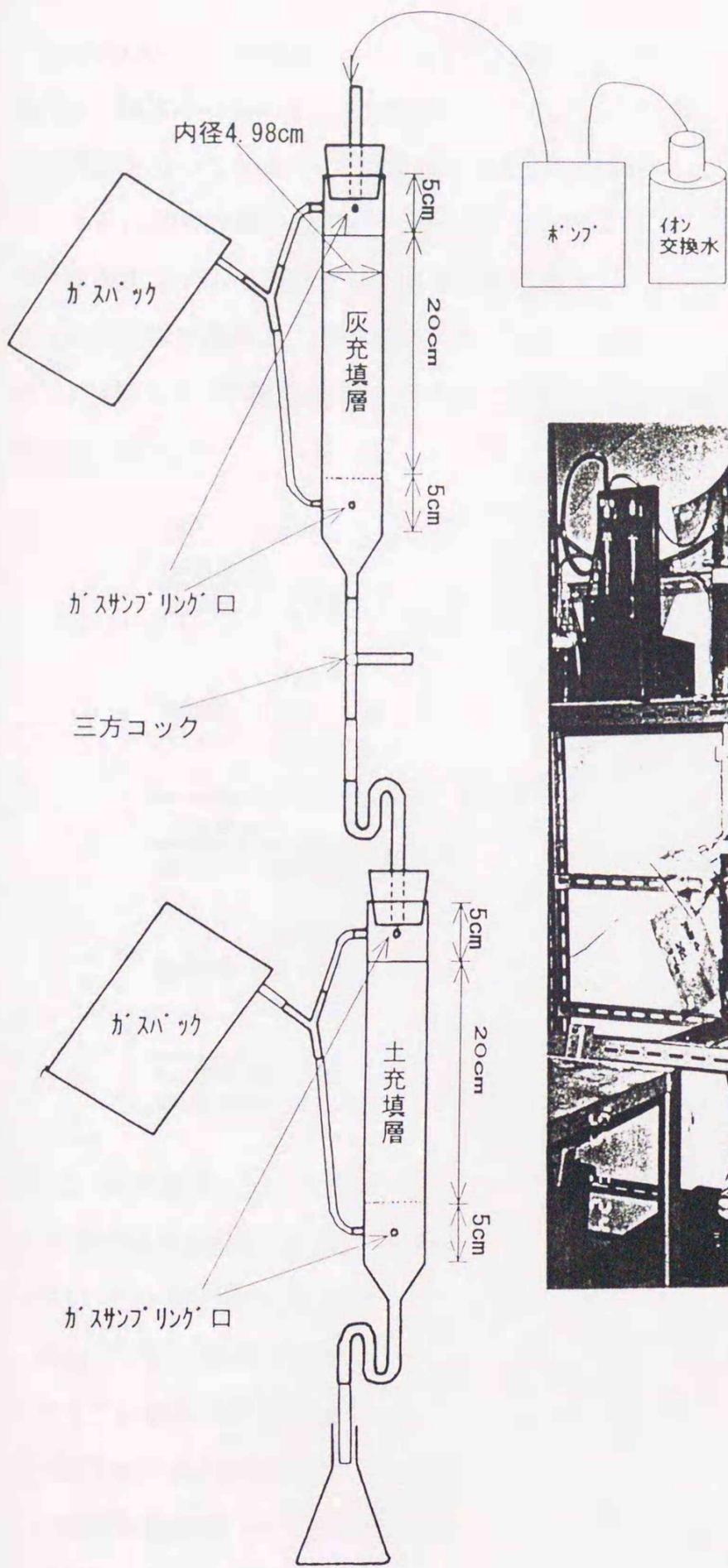


図 6-1 実験装置図

焼却灰はカラム充填前に、ふるい分けを行い5.6mm以下を用いた。また、焼却灰、及び土の充填特性を、解体時のものと共に表6-2に示す。なお、充填時には上記の前処理を行った他は、植種などの操作を行っていない。降雨はシリンジ式定量ポンプで間欠的にカラム上部から与えた（ポンプは1日に30分作動）。灰カラムからの流出水は一旦、カラム下のU字トラップに捕捉された後溢れた水が土カラムへ流出する。約10日間間隔でこのトラップの上の三方コックを閉じ1日間で溜まった流出液を採取し、分析に供した。また、土カラムからの流出水も同様に約10日間に1回採取し、分析した。実験開始から132日後に降雨を停止しカラムを解体し、焼却灰及び土壌の分析を行った。

表6-2 カラム充填特性

灰カラム		1	2	3	4	5
充填時	充填量[g-wet] <sup>*1</sup>	400	400	400	400	400
	[g-dry]	300	300	300	300	300
	充填高さ[cm]	20	20	16	20	20
解体時	残留量[g-wet]	401.1	401.4	408.1	391.7	405.1
	含水率[%]	35	32	28.2	36	36.1
	[g-dry]	260.9	273	293.1	250.5	259
土カラム		1	2	3	4	5
充填時	充填量[g-wet] <sup>*2</sup>	370	370	370	370	370
	[g-dry]	292 <sup>*3</sup>				
	充填高さ[cm]	20	20	20	20	20
解体時	残留量[g-wet]	546.9	540.9	556.9	534.5	544.9
	含水率[%]	32.1	33.4	35.5	33.6	33.4
	[g-dry]	371.3	360.2	359.2	354.9	362.9

\*1: 含水率25% \*2: 含水率21.3%

\*3: 解体時の量に合致しない(何らかの実験ミスかと思われる)

### 6.1.2 分析方法 (3.2.2 節参照)

#### 1) 水中の成分分析法 (0.45 μmメンブレンフィルターろ過後分析)

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: イオンクロマトグラフ分析

TOC: TOC-5000 (島津)

Cl<sup>-</sup>: イオンクロマトグラフ分析

一部のサンプルに対して

揮発性脂肪酸: ガスクロマトグラフ分析

S<sup>2-</sup>: イオンクロマトグラフ分析

#### 2) 固形物中成分分析

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: HCl連続抽出 (3.3.1 節参照)

硫化物-S: サンプルを約5gとり精秤し、200mL三角フラスコへ入れイオン交換水100mLを加え、その時は3.2.2 節の固相中Sの測定と同様の分析を行う。

### 3) 溶出試験

10g サンプル（土壌及び灰）にイオン交換水 100mL を加え、振とう 1 時間（120rpm）後、遠心分離し上澄みを 0.45  $\mu$ m メンブレンフィルターでろ過し、ろ液を 1) と同様に分析する。

## 6.1.3 実験結果

### 1) 流出水量

灰カラム流出水採取量、および土カラム流出水量の経時変化を表 6-3 に示す。土カラムからの累積流出水量の経時変化を図 6-2 に示したが、ほぼ安定した降雨強度で水が供給できているが、全体をみるとその変動は大きい。また、実験期間での平均降雨速度を計算すると、表 6-4 のようになった。なお、実験に用いた降雨強度約 5mm/d は、日本の平均降雨量を 1600mm/y として、平均的な浸出係数を 0.5 としたときの降雨湿潤強度 =  $(1600/365) \times 0.5 = 2.2\text{mm/d}$  の約 2 倍に相当する。

### 2) 流出水中濃度測定結果

灰カラムからの流出水の分析結果を表 6-5 に、土カラムからの流出水の分析結果を表 6-6 (a~e) に示す。なお、表 6-6 における採取日・測定期間、サンプル量及び濃度の表現について、例えば、21 日目の値はその日に採取したサンプル量と濃度を示し、「22~29」は 21 日のサンプル採取から次の 30 日のサンプル採取の間に採取された全サンプルの量とその濃度を示している。さらに、土カラム流出水中の硫化物イオン濃度を随時測定したが検出限界以下 ( $< 0.05\text{mg/L}$ ) であった。

表 6-5, 6-6 から、各カラム毎に灰カラム流出水と土カラム流出水の水質の経時変化を画いたのが、図 6-3 (a~e) である（図中で  $\text{SO}_4^{2-}$  定量下限以下の測定点は破線の下に示した）。

表 6-4 で計算された降雨強度で灰カラムから流出水が流出すると仮定して、表 6-5 の濃度分析データを使って灰カラムからの流出量を計算する（台形近似で数値積分した）と、表 6-7 のようになった。また、土カラムからの成分流出量を計算して表 6-6 に併せて示した。なお、40 日以前は欠測値があるので 41 日以降の流出量として計算した。以上の計算から求めた土カラムの成分流入量と成分流出量（41 日以降）をまとめて表 6-8 に示した。

硫酸イオン測定値（図 6-3）から土カラムでは、カラム 2、3 以外は 40 日目前後から硫酸塩還元反応が起こっていることが明白に分かる。カラム 3 では、実験期間中硫酸塩還元反応は全然見られなかった。また、カラム 2 では硫酸塩還元反応は起こっているが、他のカラムほど十分に起こったとは言い難かった。灰カラムや土カラムのトラップの黒変がカラム 1、4、5 において 30 日目頃から観察されている。また、表 6-8 からみると、土カラムでは、カラム 3、4 を除いて硫酸塩イオンの減少が観察される。

表6-3 灰カラム流出水採取量, 土カラム流出累積水量 単位: [mL]

採取日 測定日	カラム1		カラム2		カラム3		カラム4		カラム5	
	灰カラム 採取量	土カラム 累積量								
0	—*1									
10	—*1									
20		172		80		150		150		360
21	10	182	8	88	10	160	4	154	25	385
29		270		158		250		229		593
30	15.4	300	16.8	178	12.9	266	15.4	248	25.5	622
40		415		304		361		364		858
41	9.11	425	13.5	318	11.4	375	15	383	31.5	888
49		513		406		433		470		1096
50	10.8	529	12.6	422	7.89	445	10.9	484	26	1126
61		627		516		533		587		1395
62	8.54	637	16.5	535	10.8	548	12.8	601	24	1424
69		667		565		606		651		1566
70	8.54	667	14.8	570	11.6	617	7.96	660	22.7	1589
78		741		676		688		736		1787
79	13.4	748	16.8	688	12.3	697	12.2	743	26.1	1814
89		862		852		810		858		2104
90	11.6	874	18.4	873	11.5	826	12.7	878	26.7	2138
99		973		1001		929		985		2387
100	10.3	988	15.8	1021	10.2	945	8.09	999	27.9	2420
111		1103		1177		1059		1118		2725
112	10.7	1114	17.4	1186	6.9	1072	8.7	1128	27.2	2754
119		1186		1289		1129		1193		2943
120	8.1	1197	10	1308		1129	7.1	1203	27.6	2977
131		1306		1478		1264		1314		3294
132	9.5	1316	16.5	1498	9.6	1274	9	1324	32.1	3329

\*1:測定せず(推定量:15mL)

表6-4 実験期間全体での平均降雨強度 [mL/d]

カラム1	9.9*1	+	1.0*2	= 10.9 mL/d = 5.6 mm/d
2	10.2	+	1.5	= 11.7 = 6
3	9.4	+	1	= 10.4 = 5.3
4	10.0	+	1	= 11.0 = 5.6
5	24.2	+	2.7	= 26.9 = 13.8

\*1:100日間の平均土カラム流出水量

\*2:灰カラム流出水採取量分

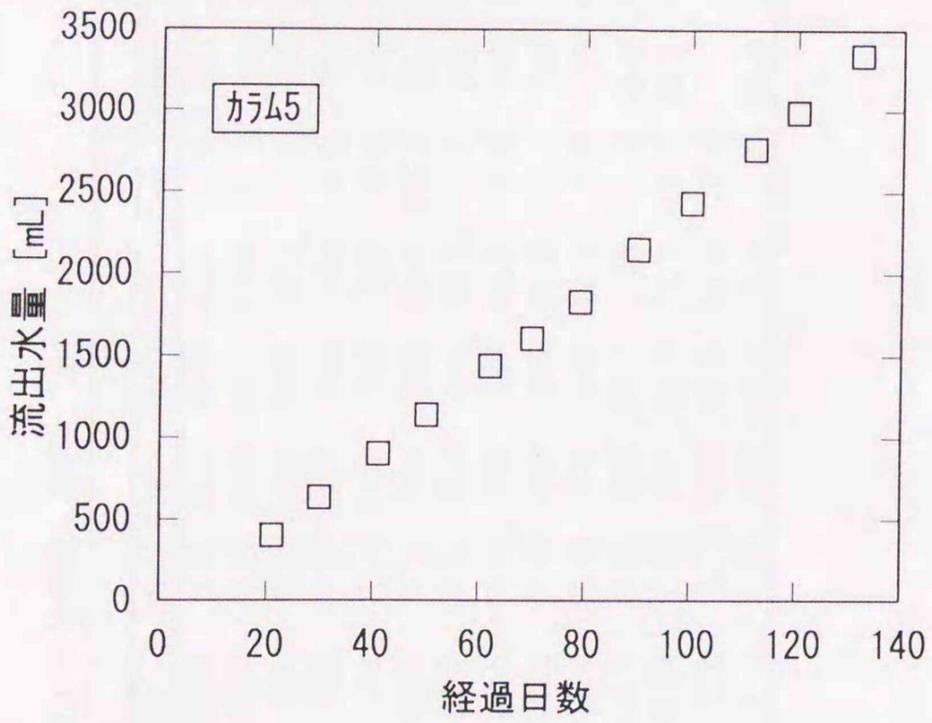
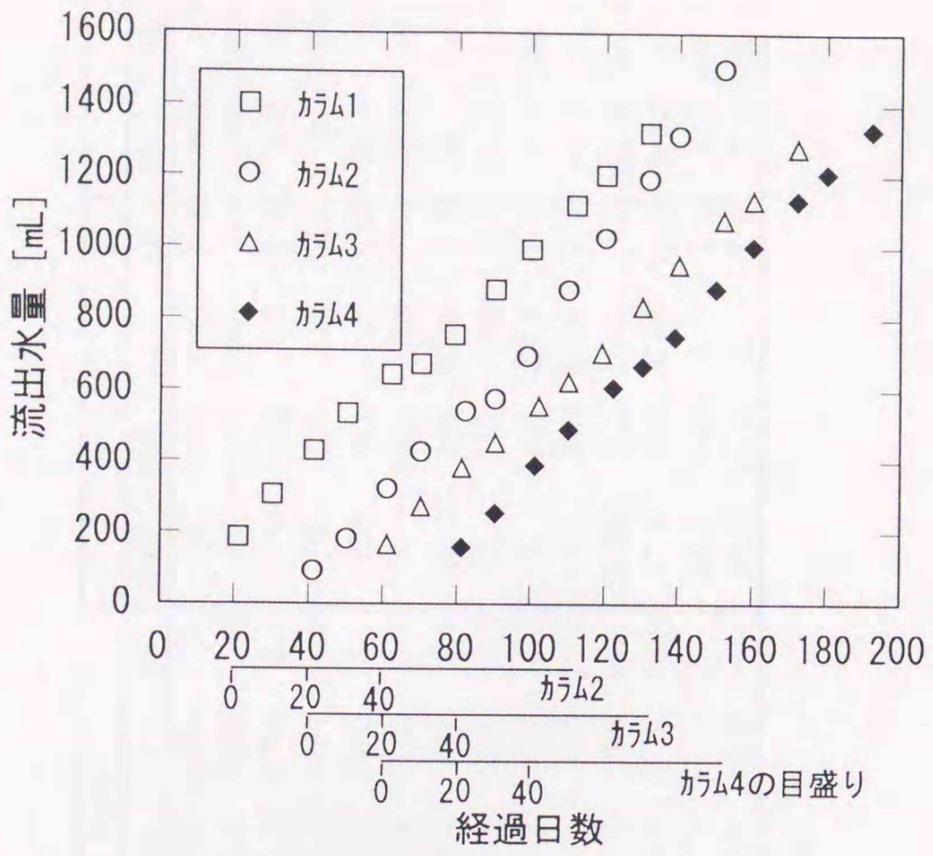


図6-2 土カラムからの累積流出水量

表6-5 灰カラム流出水中の成分濃度 単位：[mg/L]

採取日	カラム1			カラム2			カラム3			カラム4			カラム5				
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	TOC	Cl <sup>-</sup>	pH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	TOC	Cl <sup>-</sup>	pH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	TOC	Cl <sup>-</sup>	pH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	TOC	Cl <sup>-</sup>	pH	
0	2060	5370	28000	9.3	3130	16876	90400	10.2	396	477	26500	12	645	10203	3130	8.9	
10	2960	5190	9380	7.1	1560	5610	11100	10.2	95	95.5	7130	12	5220	41800	12400	7.2	
20	1130	2170	510	7.4	2100	3850	3920	10	332	45.9	6770	8.3	2270	5930	3320	7.6	
30	19.5	1310	164	7.4	1220	810	374	9.6	252	30.3	4230	7.8	783	2500	344	7.6	
41	13.7	1070	181	7.6	1740	748	208	8.8	443	31	3550	8.3	258	992	111	7.7	
50	9.6	973	41.7	7.6	834	644	64.8	8.2	294	55.4	1160	8.2	<5	1060	26	7.7	
62	27.2	356	30.7	7.7	714	318	52.4	7.8	198	19.8	597	8.9	21.4	324	22.6	7.8	
70	37.2	368	35.5	7.7	849	380	52.5	7.6	129	25.3	322	9.5	<5	319	26	7.7	
79	27.8	263	22.1	7.6	512	245	24.8	7.7	105	35.2	232	10.2	<5	269	20.4	7.8	
90	20.7	172	11.4	7.6	405	128	17.5	7.6	75	45.7	162	10.4	<5	140	8.54	7.7	
100	23.4	157	10.3	8.1	360	99.2	18	7.7	55.6	34.6	166	10.7	4.36	153	10.3	8	
112	21.1	167	9.27	7.4	307	91.4	12.9	7.4	22.3	45.8	65.6	10.4	27.5	124	8.46	7.5	
120	22.7	166	8.8	7.7	239	94.5	12.6	7.6	-	-	-	-	38.3	125	7.8	7.9	
132	17.7	160	6.8	7.8	188	62.4	8.3	7.7	24.8	87.6	46.8	11	23.2	95.2	5.4	7.9	

注：-；欠測

表6-6a 土から流出水中の成分濃度と流出成分量(カラム1)

日	サンプル量 [mL]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/L]	TOC [mg/L]	Cl <sup>-</sup> [mg/L]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg]	TOC [mg]	Cl <sup>-</sup> [mg]	pH
0~20	172	1100	3530	14800				
21	10	3700	6330	34800				
22~29	88	—	—	—				
30	29.8	1020	4070	6730				6.7
31~40	115	—	—	—				
41	10.4	<5	1940	362	0	20.2	3.8	7.4
42~49	88	<5	1030	200	0	90.6	17.6	
50	15.4	8.88	625	98.6	0.14	9.6	1.5	7.4
51~61	98	14	298	94.2	1.37	29.4	9.2	
62	10.2	7.58	353	42	0.08	3.6	0.4	7.5
63~69	30	15.2	247	67.3	0.46	7.4	2	
70	0	—	—	—	—	—	—	7.4
71~78	74	<5	225	37.8	0	16.7	2.8	
79	6.8	7.81	239	41.1	0.05	1.6	0.3	7.7
80~89	114	<5	129	41.3	0	14.7	4.7	
90	12.7	<5	148	23.7	0	1.9	0.3	7.7
91~99	99	<5	99.3	22.8	0	9.8	2.3	
100	14.3	<5	135	12.3	0	1.9	0.2	7.6
101~111	115	<5	61.3	9.86	0	7	1.1	
112	11.4	<5	122	7.7	0	1.4	0.1	7.5
113~119	72	<5	78	12.3	0	5.6	0.9	
120	10.5	<5	134	6.5	0	1.4	0.1	7.6
121~131	109	<5	65.1	8.1	0	7.1	0.9	
132	10.3	<5	105	8.0	0	1.1	0.1	7.6
合計(40日以降)					2.1	231.0	48.3	

注：—；欠測

表6-6b 土カラム流出水中の成分濃度と流出成分量(カラム2)

日	サンプ量 [mL]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/L]	TOC [mg/L]	Cl <sup>-</sup> [mg/L]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg]	TOC [mg]	Cl <sup>-</sup> [mg]	pH
0~20	80	371	639	9340				
21	8	-	-	-				
22~29	-	-	-	-				
30	19.7	1880	4550	3450				5.7
31~40	-	-	-	-				
41	14.5	8.0	2320	29890	0	33.6	432.5	6.9
42~49	88	4.8	1400	170	0.42	123.2	15	
50	15.6	48	994	170	0.75	15.5	2.7	7.3
51~61	94	57.4	385	108	5.4	36.2	10.2	
62	19.5	152	378	56	2.96	7.4	1.1	7.5
63~69	30	397	240	76.7	11.91	7.2	2.3	
70	4.5	185	245	65.5	0.83	1.1	0.3	8.2
71~78	106	72.6	198	65.4	7.7	21	6.9	
79	12	22.6	199	50.4	0.27	2.39	0.6	7.6
80~89	164	11.7	116	50.7	1.92	19	8.3	
90	21.5	29.2	139	20.9	0.63	3	0.4	7.9
91~99	128	10.3	62.3	23.7	1.32	8	3	
100	19	<5	116	15.3	0	2.2	0.3	7.6
101~111	156	<5	76.1	14.3	0	11.9	2.2	
112	9.5	<5	95.1	13.6	0	0.9	0.1	7.5
113~119	103	<5	71.7	20.4	0	7.4	2.1	
120	19.3	21.5	93.8	11.8	0.4	1.8	0.2	7.6
121~131	170	9	65.4	11.5	1.53	11.1	2	
132	19.5	25.3	88.5	11.3	0.49	1.7	0.2	7.6
合計(40日以降)					36.53	314.59	490.4	

注：-；欠測

表6-6c 土カラム流出水中の成分濃度と流出成分量(カラム3)

日	サンプル量 [mL]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/L]	TOC [mg/L]	Cl <sup>-</sup> [mg/L]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg]	TOC [mg]	Cl <sup>-</sup> [mg]	pH
21	10	135	12	1380				
22~29	-	-	-	-				
30	16.3	386	19.3	13900				5.7
31~40	-	-	-	-				
41	13.5	<5	-	3570	0	0	48.2	6.2
42~49	58.5	323	13.1	3700	18.9	0.77	216.5	
50	11.8	300	25.6	3420	3.54	0.3	40.4	6.2
51~61	88	322	16.9	2330	28.34	1.49	205	
62	14.6	180	45.2	1140	2.63	0.66	16.6	6.3
63~69	58	290	24.2	1390	16.82	1.4	80.6	
70	11.5	368	53.7	1150	4.23	0.62	13.2	6.7
71~78	70.5	294	44	1260	20.73	3.1	88.8	
79	9.08	183	102	576	1.66	0.93	5.2	6.8
80~89	113	179	55.7	420	20.23	6.29	47.5	
90	16.6	134	123	232	2.22	2.04	3.9	7
91~99	103	105	57.1	205	10.82	5.88	21.1	
100	15.5	82.8	125	191	1.28	1.94	3	7.2
101~111	114	71	64.9	152	8.09	7.4	17.3	
112	13.3	<5	137	123	0	1.82	1.6	7.2
113~119	57	50.7	36.7	120	2.89	2.09	6.8	
120	土カラム閉塞							
121~131								
132								
合計(40日以降)					142.38	36.73	815.7	

注：-;欠測

表6-6d 土から流出水中の成分濃度と流出成分量(カラム4)

日	サンプル量 [mL]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/L]	TOC [mg/L]	Cl <sup>-</sup> [mg/L]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg]	TOC [mg]	Cl <sup>-</sup> [mg]	pH
0~20	150	3020	2190	13900				
21	4	4030	38800	38100				
22~29	-	-	-	-				
30	19.4	3530	25600	18000				6.6
31~40	-	-	-	-				
41	18.2	1020	11000	1520	18.56	200.2	27.7	7.1
42~49	87.5	202	6690	687	17.68	585.4	5.9	
50	14.3	<5	4570	537	0	65.4	7.7	7.3
51~61	103	<5	2320	163	0	239	16.8	
62	13.4	<5	1300	55.4	0	17.4	0.7	7.5
63~69	50	<5	544	61.4	0	27.2	0.8	
70	9.3	<5	620	36.8	0	5.8	0.3	7.7
71~78	75.5	<5	358	30.6	0	27	2.3	
79	7.71	<5	279	29.3	0	2.2	0.2	7.5
80~89	115	<5	225	30.7	0	25.9	3.5	
90	19.2	<5	185	15.6	0	3.6	0.3	7.6
91~99	107	<5	139	17.1	0	14.9	1.8	
100	14.1	<5	164	8.16	0	2.3	0.1	7.6
101~111	119	<5	115	6.84	0	13.7	0.8	
112	10.4	<5	152	5.0	0	1.4	0.5	7.6
113~119	65	<5	107	10.8	0	7	0.7	
120	9.6	<5	137	6.3	0	1.5	0.1	7.7
121~131	111	<5	87.7	5.92	0	9.7	0.7	
132	9.9	<5	130	6.5	0	1.3	0.1	7.6
合計(40日以降)					36.24	1250.9	71.0	

注：-；欠測

表6-6e 土カラム流出水中の成分濃度と流出成分量(カラム5)

日	サンプル量 [mL]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/L]	TOC [mg/L]	Cl <sup>-</sup> [mg/L]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg]	TOC [mg]	Cl <sup>-</sup> [mg]	pH
0~20	360	1300	2590	7780				
21	25	848	2920	5400				
22~29	-	-	-	-				
30	29.31	18.3	733	284				7.2
31~40	-	-	-	-				
41	30.1	<5	301	34.3	0	9.1	1	7.4
42~49	208	<5	117	26.4	0	24.3	5.5	
50	29.4	6.3	130	16.8	0.19	3.8	0.5	7.5
51~61	269	5	120	13.3	1.35	32.3	3.6	
62	28.7	<5	123	7.18	0	3.5	0.2	7.5
63~69	142	<5	74.2	14.8	0	10.5	2.1	
70	23.9	<5	114	9.6	0	2.7	0.2	7.6
71~78	198	<5	73.9	8.7	0	14.6	1.7	
79	26.4	<5	65.6	9	0	1.7	0.2	7.5
80~89	290	<5	48.5	8.3	0	14.1	2.4	
90	34.4	<5	65.3	4.2	0	2.2	0.1	7.5
91~99	249	<5	41.7	5.4	0	10.4	1.3	
100	32.6	<5	64.3	3.9	0	2.1	0.1	7.5
101~111	305	<5	35.2	3.6	0	10.7	1.1	
112	28.7	<5	49.7	3.8	0	1.4	0.1	7.3
113~119	189	<5	30.2	4.5	0	5.7	0.9	
120	34.5	<5	70.6	3.2	0	2.4	0.1	7.5
121~131	317	<5	25.4	2.7	0	8.1	0.8	
132	34.5	<5	26.7	3.3	0	0.9	0.1	7.4
合計(40日以降)					1.54	160.5	22	

注：-；欠測

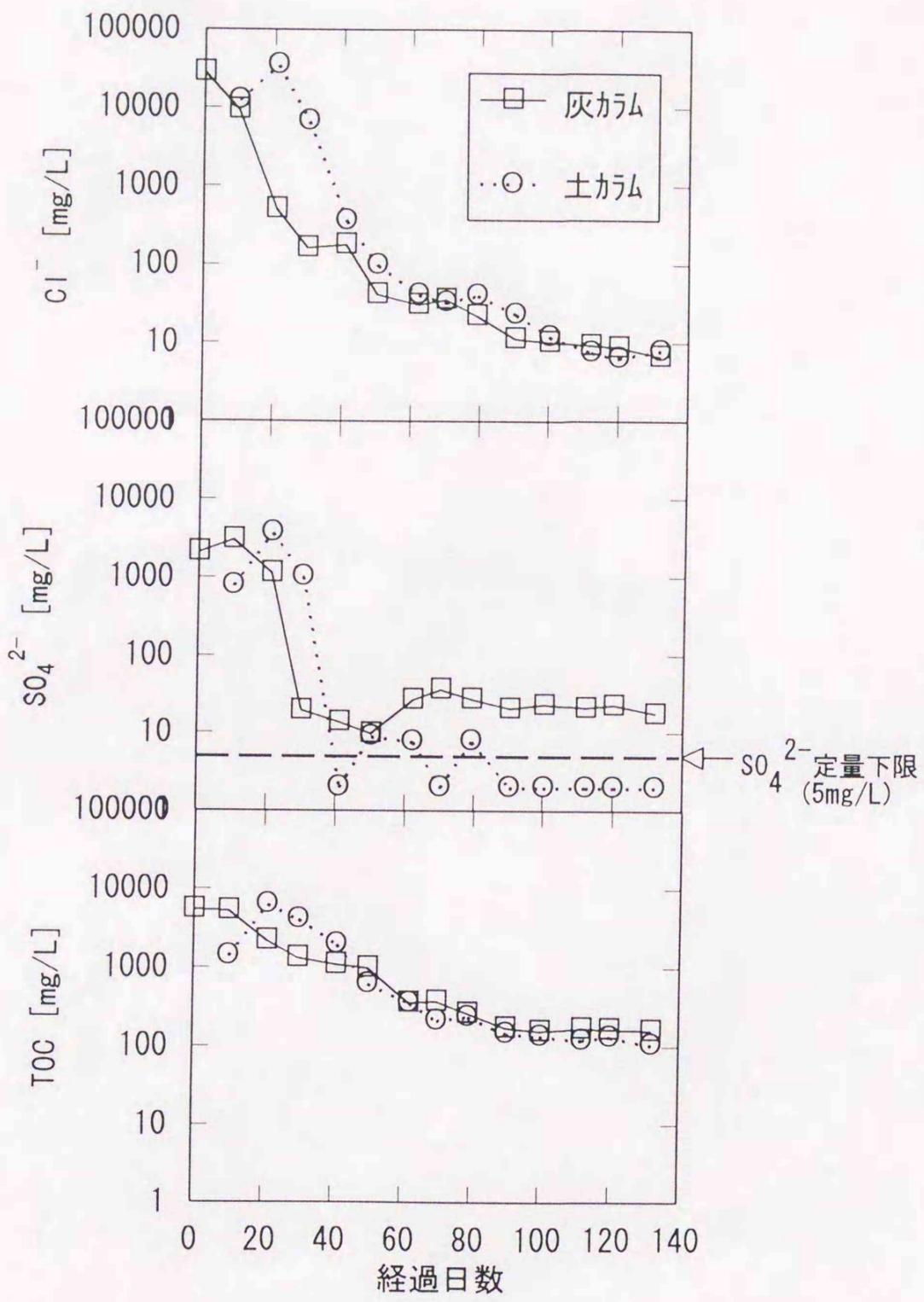


図6-3a カラム流出水質変化(カラム1)

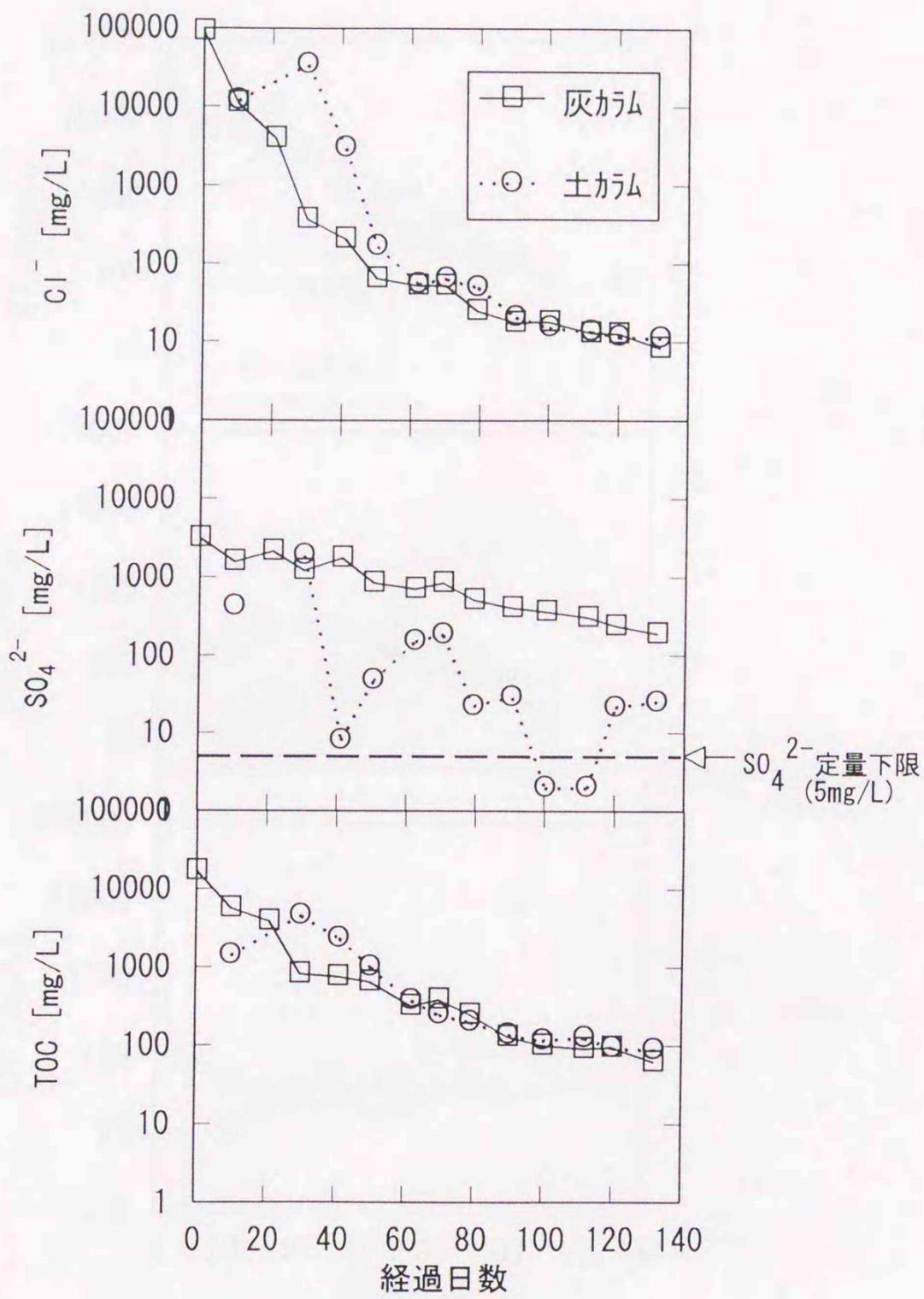


図6-3b カラム流出水質変化(カラム2)

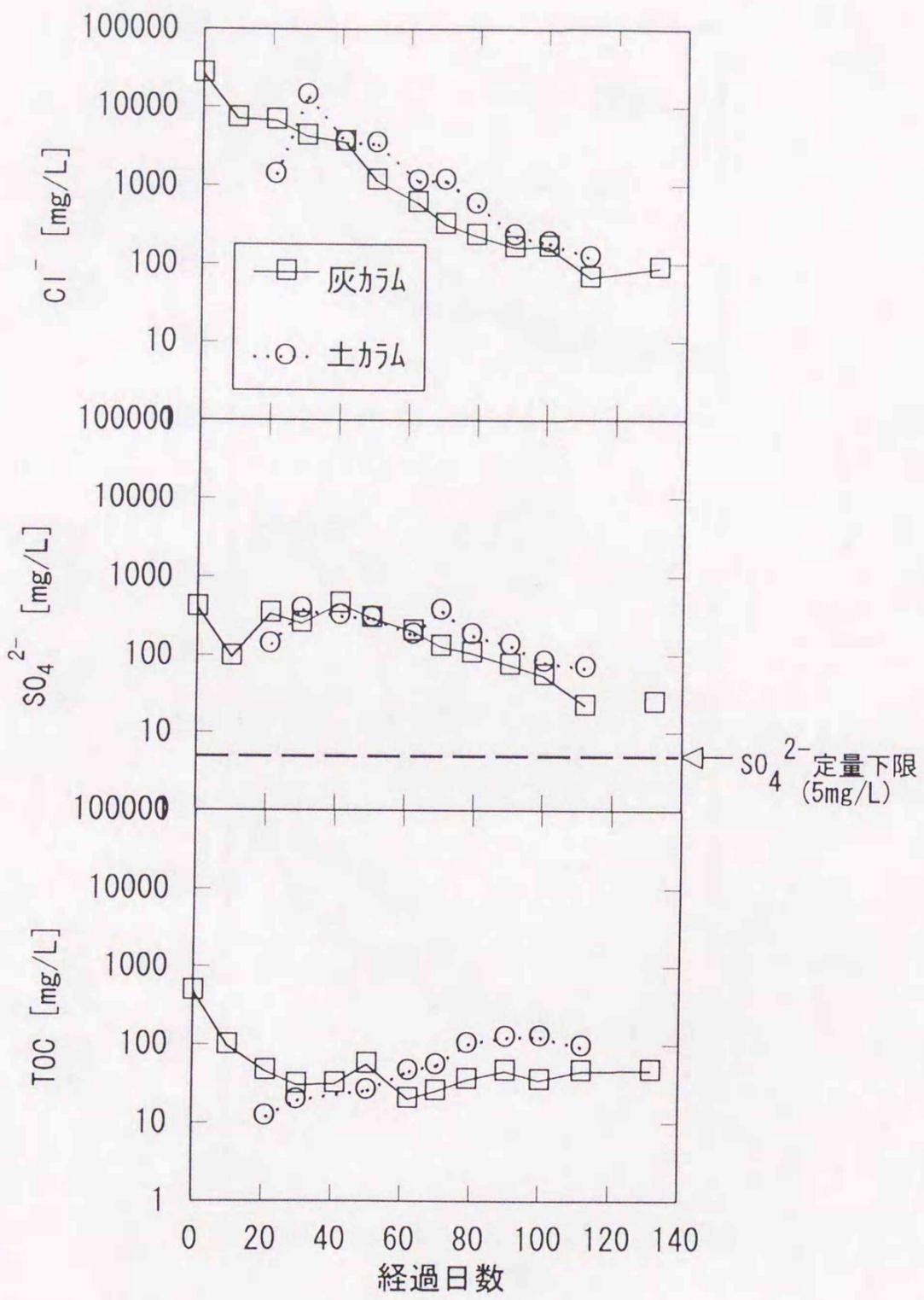


図6-3c カラム流出水質変化(カラム3)

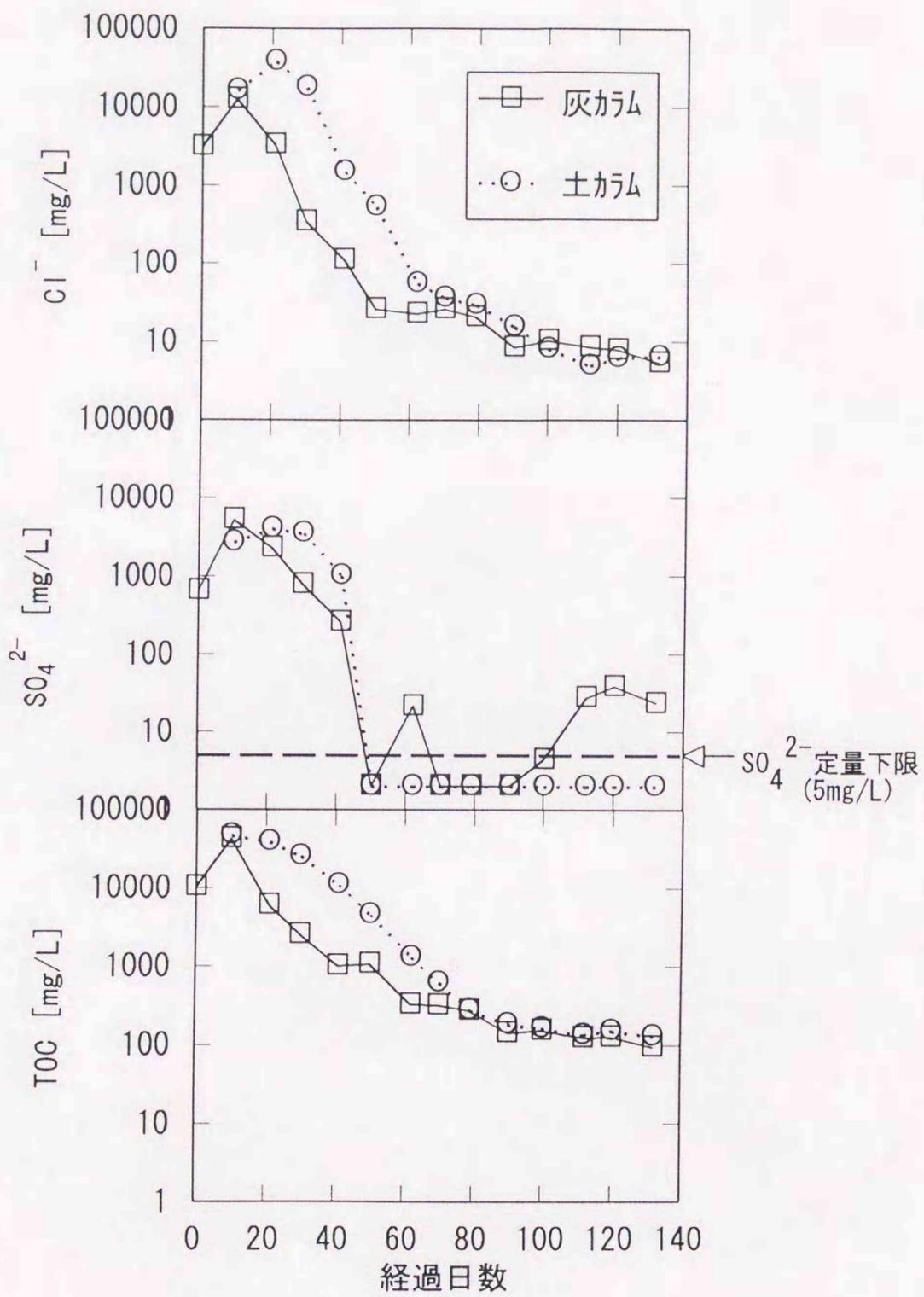


図6-3d カラム流出水質変化(カラム4)

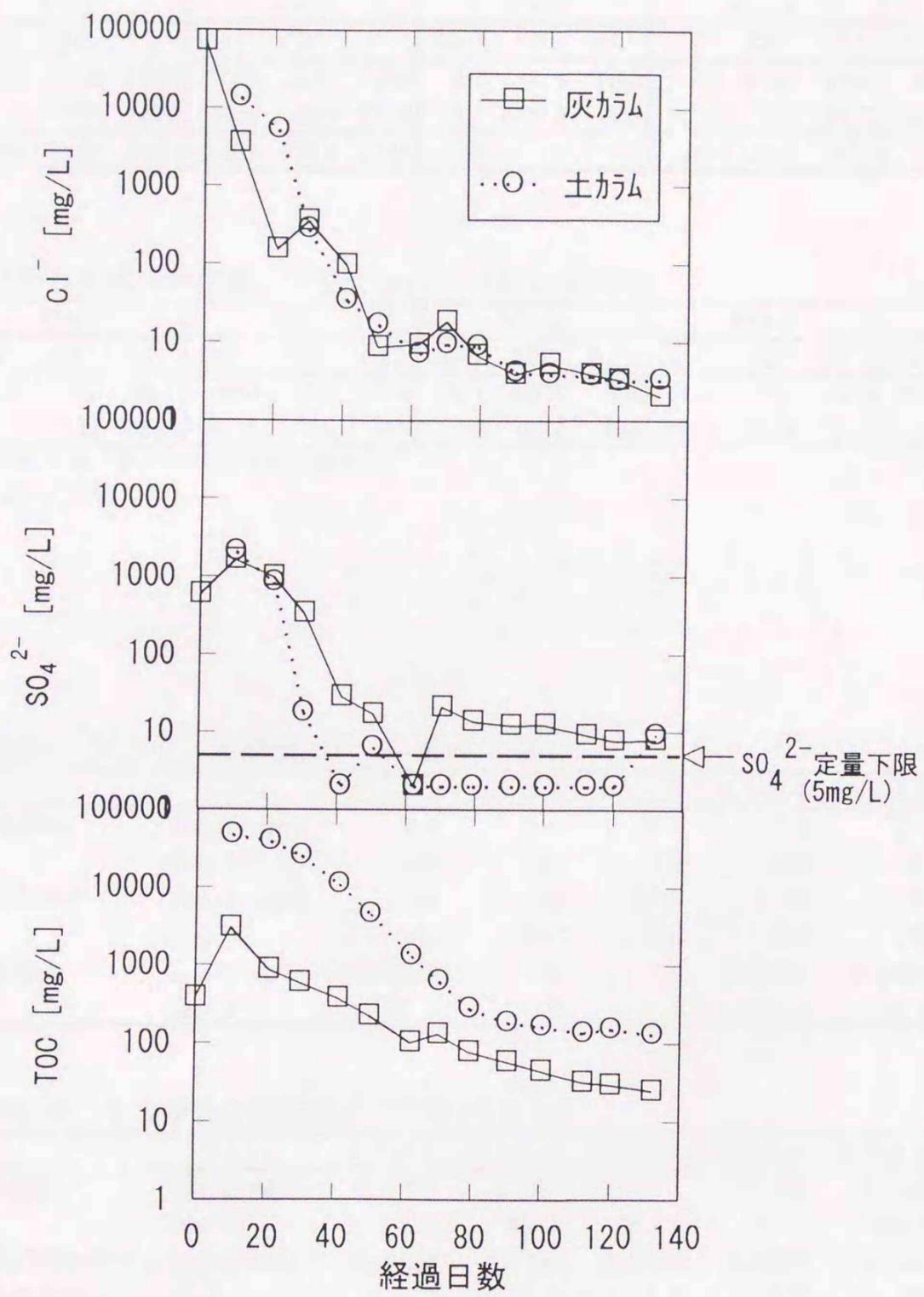


図6-3e カラム流出水質変化(カラム5)

表6-7 灰カラムからの成分流出量 単位：[mg]

計算期間	カラム1			カラム2			カラム3			カラム4			カラム5		
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	TOC	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	TOC	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	TOC	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	TOC	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	TOC	Cl <sup>-</sup>
0~41	562	1409	2645	1009	2315	7119	152	48.6	3709	978	6262	1955	884	1371	10459
41~132	21.2	250	38.5	460	203	27.8	79.7	30.6	233	11.7	233	13.3	24.2	162	14.8
合計	583	1659	2684	1469	2518	7147	232	79.2	3942	990	6495	1968	908	1533	10474

表6-8 土カラムからの成分流出量 単位：[mg] (41日目以降)

計算期間	カラム1			カラム2			カラム3			カラム4			カラム5		
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	TOC	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	TOC	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	TOC	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	TOC	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	TOC	Cl <sup>-</sup>
A:41~132	21.2	250	38.5	460	203	27.8	79.7	30.6	233	11.7	233	13.3	24.2	162	14.8
B:41~132	2.1	231	48.3	36.5	315	490	142	36.7	816	36.2	1251	71.0	1.5	161	22.0

上段：土カラムへの流入量（表6-7の灰カラム流出量から）

下段：表6-6からの計算値

表6-9 灰カラムの残留SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>量(分析値)

		カラム1	カラム2	カラム3	カラム4	カラム5
初期SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	[mg/g-dry]	7.4	7.4	7.6	7.4	7.4
	[mg-S]	740	740	760	740	740
残留SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	[mg/g-ash]	1.24	1.98	5.44	1.48	1.31
	[mg-S]	166	265	740	194	176
残留S <sup>2-</sup>	[mg/g-wet]	0.0825	0	0	0.0518	0.0607
	[mg-S]	33.1	0	0	20.3	24.6

表6-10 土カラムの残留SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>量(分析値)

		カラム1	カラム2	カラム3	カラム4	カラム5
残留SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	[mg/g-wet]	0.0856	0.367	<0.03	0.153	0.144
	[mg-S]	15.4	66.3	<6	27.2	26.2
溶出性SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (終了時)	[mg/g-wet]	0.0457	0.254	0.0206	0.0598	0.132
	[mg]	8.3	45.8	3.8	10.7	24
残留S <sup>2-</sup>	[mg/g-wet]	0.0092	0.104	0	0.0283	0.0333
	[mg-S]	5	56.3	0	15.1	18.1
生成硫化物量*	[mg-S]	6.4	142	<0	<0	7.6

\*：表6-8から(A-B)/3

### 3) 実験終了時における残留 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 量

表 6-9 に灰カラムの残留  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-}$  量 (分析値) を、表 6-10 に土カラムの残留  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-}$  量 (分析値) を示した。なお、灰カラムについて上中下の 3 層に分離して濃度を測定したが、差は認められなかった。また、参考のため充填灰中の  $\text{SO}_4^{2-}$  量も示した。なお、原充填灰中には  $\text{S}^{2-}$  は含まれていないことは別の測定で確認している。

さらに、土中の硫化物量と表 6-8 で計算した土カラムへの流入量 A と流出量 B から計算した硫化物生成予測量  $(A-B) / 3$  を比較すると、カラム 4 を除いてほぼオーダーが一致していることから、この程度の反応が起こったにすぎないことが分かる。

#### 6.1.4 考察

実験結果から次のことが分かった。

- a) 表 6-9, 6-10 に示した解体時の硫化物量分析値からみると、灰カラム 1, 4, 5 で、また土カラム 1, 2, 4, 5 で硫酸塩還元反応が起こったことが分かる。図 6-3 における硫酸イオンの濃度変化からみると (塩素イオンは非反応性であるため塩素イオンの濃度減少速度よりの硫酸イオン濃度の減少が早い場合には硫酸塩還元反応が進行していると推測できる)、カラム 1 では、灰層・土層共に 30 日頃、カラム 2 の土層では 40 日頃、カラム 4 では、灰層・土層共に 50 日頃、カラム 5 の土層では 40 日頃に、硫酸塩還元が起こっていると推測され、いずれも硫酸イオン濃度や TOC 濃度が小さくなってから生じている。ただし、カラム 5 の灰層では、60 日頃に硫酸イオン濃度が検出限界以下に一度なったが、その後は数十 mg/L 程度の硫酸イオンが存在しているので硫酸塩還元反応の発生が図 6-3 からは明確でない。ただし、カラム下部のトラップで黒変 (硫化鉄の生成) が観察された。両結果を見合わせて硫酸塩還元反応が起こらなかったのは、カラム 2 の灰層、カラム 3 の灰及び土層であったことが分かった。
- b) 灰カラム 2 (炭酸中和せず) で硫酸塩還元反応が起こらなかった理由は、pH が高く、pH が 8 以下になったのは 60 日頃で、さらに他のカラムで硫酸塩還元が起こるのに要した日数 (30~50 日) が経過する頃には、灰カラム 2 の TOC は 100mg/L 以下になっていたことにあると思われる。一方、土カラム 2 では pH は初期段階から中性域にあり、40 日頃から硫酸塩還元が起こっている。このときの TOC 濃度は約 2000mg/L である。
- c) 灰カラム 4 において行った栄養添加は効果がなかった。TOC 濃度をみると 0~20 日頃までは栄養添加しなかったカラムのそれと大きな差があるが、硫酸塩還元の起こる頃にはカラム間の TOC 濃度にほとんど差がないことからこのことが理解できる。
- d) カラム 3 (C 施設の灰を使用) では、灰層・土層共に硫酸塩還元が起こらなかった。その理由は、灰層では TOC 濃度が 10 日頃には 100mg/L 以下となっていること、土層では 80 日頃に 100mg/L

を越えるが、その頃にはpHが10以上となっていることからいずれも硫酸塩還元を起こす条件にならなかったことにあると思われる。C灰は第5章の実験でも大きな還元反応は示さなかった。

e) 灰に含まれている硫酸イオン量と反応量（解体時の硫化物量；表6-9, 6-10）を比較すると、表6-11のようになる。転化率はいずれも小さく、5~8%程度である。これは、硫酸塩還元反応開始までの時間が遅く、その間に硫酸イオンやTOC成分の大部分が流出し、反応に関与できなかったからであると考えられる。

f) 灰カラム、土カラムの滞留時間を塩素イオンの減少速度から推測すると、表6-12のようになり、灰層及び土層でかなり長い反応時間を持っていたことが分かる。解体時に測定した重力脱水状態での含水量（表6-12中のf及びi）と塩素イオン減少速度から推定した含水量（表6-12中のd及びg）とを比較すると、後者の方がかなり大きく、流れに関与しない水量が相当量あることが分かる。しかし、少なくとも表6-12に示した滞留時間程度は反応時間があったことが分かる。

なお、推定法は次の通りである。灰カラムにおいては数日間ですべての塩素イオンが灰から溶出し、それが降雨水により希釈される。土カラムにおいては数日間で高濃度の塩素イオンが土カラム内に供給され、それが既に薄くなった灰カラム流出水によって洗い出される。このとき、灰・土層の水分中の濃度は均一（完全混合）とみなせる。これらの仮定により、

$$C = C_0 * \exp(-t / \tau) \quad (6-1)$$

ここで、Cはt=tにおける塩素イオン濃度、C<sub>0</sub>はt=0における仮想塩素イオン濃度、tは日数、τは平均滞留時間（=V/Q）、Vは層内水量、Qは流量である。

表6-11 硫化物への転化割合

カラム		1	2	3	4	5	
含有SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -S	[mg-S]:A	740	740	760	740	740	表9
灰層生成S <sup>2-</sup>	[mg-S]:C	33.1	0	0	20.3	24.6	表9
土層生成S <sup>2-</sup>	[mg-S]:D	5	56.3	0	15.1	18.1	表10
C+D	[mg-S]:E	38.1	56.3	0	35.4	42.7	
転化率 E/A	[%]	5.1	7.6	0	4.8	5.8	

\*;E灰：溶出濃度600mg/L, C灰：溶出濃度1100mg/Lとした。（いずれも炭酸中和時）

表6-12 カラム内反応時間(滞留時間)

カラム		1	2	3	4	5	
灰層滞留時間 [d]	a	7.6	6.5	15.6	5.2	3.3	塩素イオンから推定
土層滞留時間 [d]	b	5.2	3	16.1	5.6	3.7	塩素イオンから推定
流量	[mL/d] c	12	11.2	8.6	11.2	25.3	表4
灰層滞留水量 [mL]	d	91	73	134	58	83	塩素イオンから推定 d=a×c
体積含水率 [%]	e	23	19	34	15	21	塩素イオンから推定 e=d/層容積
含水量	[mL] f	140	128	115	141	146	重力脱水時（表2）
土層滞留水量 [mL]	g	62	34	138	63	94	塩素イオンから推定 g=b×c
体積含水率 [%]	h	16	9	35	16	24	塩素イオンから推定
含水量	[mL] i	176	181	198	180	182	重力脱水時（表2）

#### 6.1.5 埋立模擬実験のまとめ

この実験でも溶出液を使ってバッチで行った実験と同様に、pHが中性で、TOC濃度が数百mg/L程度以上あれば、30～50日程度で硫酸塩還元反応が起こることが分かった。また、植種の行っていない灰カラムにおいても硫酸塩還元反応が進行しており、条件さえ整えば十分灰層でも反応することがわかった。なお、還元反応が起こるまでの日数が多いのは実験温度（約25℃）が低かったことと、灰カラムでは植種を行っておらず菌数が非常に少なかったため、さらにカラムの密閉性や流入水中の溶存酸素の存在などの問題があったためと考えられる。また、灰層でpHが高くて硫酸塩還元反応が起こらなかった場合でもその下に直結した土カラムでは硫酸塩還元反応が起こった。このことから中間覆土での硫酸塩還元反応が重要な役割を果たすであろうと推測される。

しかし、硫酸塩の硫化物への転化率は5～8%と低かった。この理由は硫酸塩還元反応の活性が高くなるまでに大部分の硫酸イオンがカラム内を通過してしまうからである。したがって、ある層へ流入してくる水が清水であるような状態では十分な硫酸塩還元反応が起きることはほとんどなく、水の流入が長期間停止する（雨が降らない期間が長い）場合以外には期待できない。そのため次の硫酸塩還元機構として、硫酸塩還元菌の活性が低い灰層から溶出した硫酸イオンが、下層の硫酸塩還元菌の活性な灰層や土層で還元されるという機構が重要となる。このような状態は実埋立地で十分に考えられることである。また灰層でも硫酸塩還元が進行することがわかったため、次の節で述べる述べる実験、硫酸塩還元菌の活発な反応が起きている灰層における硫酸塩還元能力を測定する実験を行うこととした。

## 6.2 焼却灰充填層における硫酸塩還元能力の検討

### 6.2.1 実験目的と方法

6.1節で行ったカラム実験において、硫酸塩還元活性が高まった土層では硫酸塩還元が進むことが明らかになった。また、灰層においても反応していた。しかし硫酸塩還元反応が起きた時点では上部灰カラムでのTOC,  $\text{SO}_4^{2-}$ が減少していたため、十分な硫酸塩還元が得られなかった。どの程度の硫酸塩還元能力が期待できるのかはわからなかった。そこで本実験では、灰層に継続的に硫酸塩の供給があり、硫酸塩還元が進行する際の能力を把握することを目的とし、灰充填カラムへ焼却灰炭酸溶出液を流し、実験を行った。なお、この実験ではSRB活性の高い灰カラムにおける硫酸塩還元能力を調べるのが目的なので、灰に対して土壌植種を行った。

#### (1) 灰試料と充填方法

試料はB, D, E, F施設の灰の5.6mmふるい下を用いた。カラムの内径が4.98cmと小さく、なるべく小さい粒径を用いるほうが、水の流れが均一に近くなりやすいと考えられるが、4mm以下では滞水してしまうため5.6mm以下の灰を用いた。またそれぞれの灰を充填したカラムを以下では、B, D, E, Fカラムと呼ぶ。

植種に用いた土壌植種液は、北大農場付近の土壌を採取し、この土壌50gとイオン交換水1Lをビン内で混合し、焼却灰に添加する際に攪拌し一定量取った。植種時にビンから取り出した植種液中の土壌量は、4.98g/Lであった。

充填条件を、表6-13に示す。充填方法は灰に対し土壌植種液を一定量(表中の液量)を加え、ビニール袋中で $\text{CO}_2$ 中和( $\text{CO}_2$ を入れた袋に湿灰を入れよく混合し24時間放置)後、アクリルカラムに充填した(図6-4)。カラム内の灰はアクリルの縁を付けた1mmメッシュのステンレス製の網で支えた。土壌植種液のSRB菌数はm-ISA培地を用いMPN法で求め、それからカラムへ与えた菌数を計算し表6-13に併せて示している。各施設の灰は、各々ほぼ同量をカラムに充填しているが、灰により充填高さがかなり異なっている。また、Bカラムにおいては他のカラムと同量の植種液量では、保水容量以上となるので添加する量を減らしてある(表6-13)。充填後嫌気状態にするためにカラム内の気相を $\text{N}_2$ ガスで置換し(下部三方コックから $\text{N}_2$ ガスを入れ上部供給液入り口三方コックから出した。)、ガスバック( $\text{N}_2$ 充填)をつけた。

表6-13 カラム充填条件

カラム	混合量		充填量 (g)	充填高 (cm)	植種総菌数 (MPN)
	灰(g)	植種液(mL)			
B	300	70	363.1	13.0	$1.65 \times 10^5$
D	300	100	385.0	12.5	$2.31 \times 10^5$
E	300	100	383.1	20.0	$2.30 \times 10^5$
F	300	100	392.7	16.5	$2.36 \times 10^5$

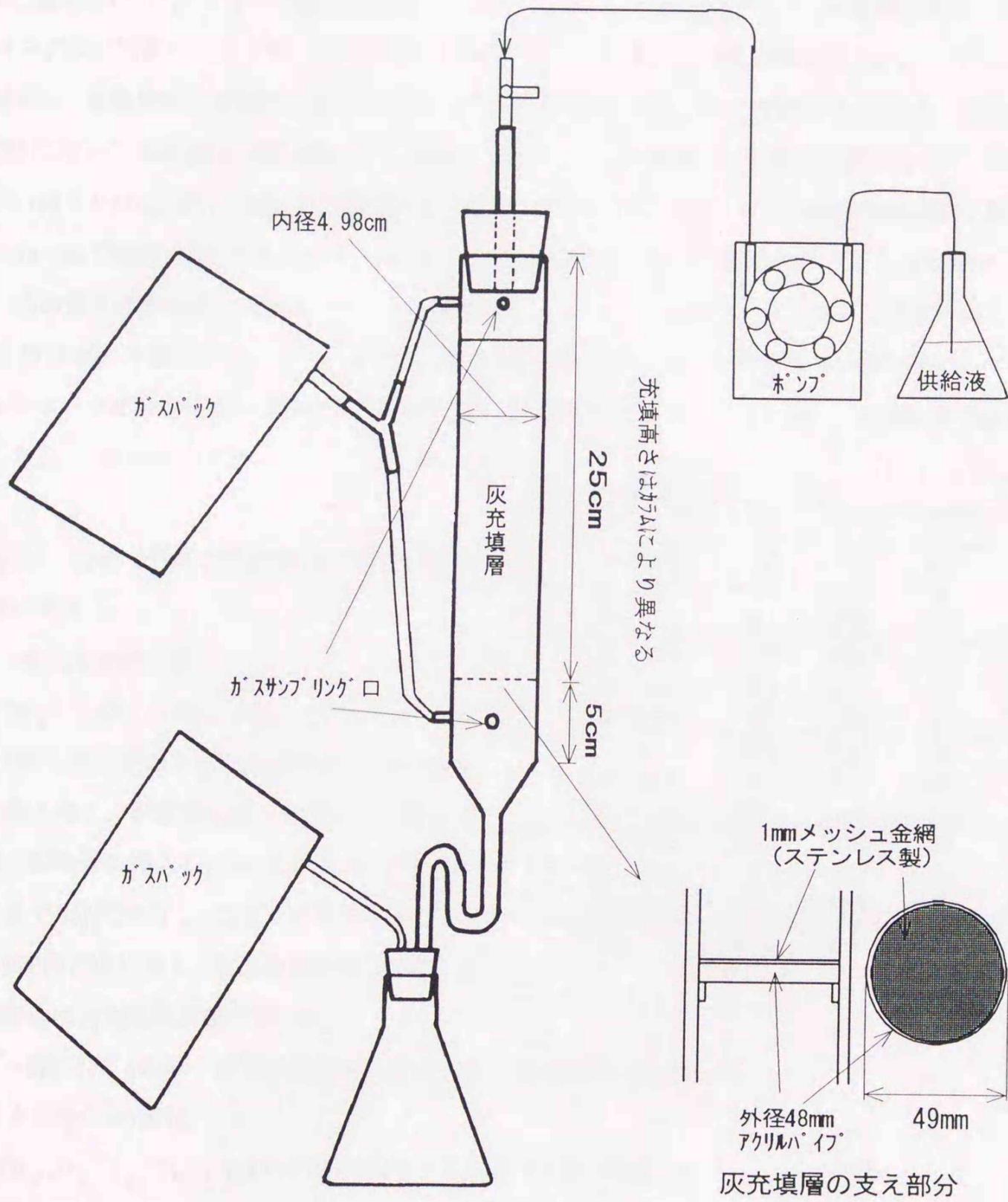


図6-4 実験装置図

## (2) 供給液

供給液について、それぞれのカラム充填灰について、灰：イオン交換水 = 1g : 10mL で混合したものに、CO<sub>2</sub>通気を10分行い、1時間振とう後2号ろ紙でろ過した炭酸溶出液を作り冷蔵庫に保存した。3日分ずつ溶出液を三角フラスコへ入れ、ポンプでカラムへ供給した（成分濃度は表6-14に示す）。供給液は、実験期間中数回作り直したため、濃度が異なっている。特に実験前半0～24日（立ち上げ期）に用いた供給液は、他と異なり手で振とう攪拌したため溶出SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度が低くなっている。37日以降E、Fカラムにおいては、高い濃度の溶出液を作り供給液とした。この高濃度供給液は、灰：水 = 1g : 4mL で混合しCO<sub>2</sub>通気5分後1時間振とうを行い2号ろ紙でろ過することによって作成した。

供給量及び方法は、実験前半の立ち上げ期は、シリンジ式定量ポンプを用い、間欠的に1日1回30分30mLを供給した。また、後半の反応能力測定期には、定常条件を作り出すために、マイクロチューブポンプを用い連続供給（ただしポンプの能力からタイマーを用い、30分おきの供給とした。）1日60mLとした。

表6-14 カラム供給液成分濃度

カラム	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	TOC	pH	
B	1～24日	745	2390	187	7.5
	25～39日	1050	2460	251	7.5
	40～80日	889	2470	229	7.5
D	1～24日	279	3390	163	7.5
	25～39日	551	2010	275	7.2
	40～58日	534	2140	268	7.7
E	1～24日	355	2590	835	7.8
	25～36日	440	1510	800	7.1
	37～48日	1210	4140	2480	7.1
F	1～24日	175	576	540	7.5
	25～36日	265	812	1050	7.4
	37～48日	681	2110	2670	7.3
単位	mg/L	mg/L	mg/L	-	

### 6.2.2 分析（分析方法詳細は3.2.2節参照）

#### 分析項目

#### 1) 流出水中の分析

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, TOC, pH,

ORP：流出液の入った三角フラスコをカラム下部から取り外し、試験管に移した後、白金複合電極を試験管に挿入し、ORPを測定した。安定するまで5分間放置し、目盛りを読みとった。なおORP測定前に流入、流出量測定等のため、10分程度は大気解放状態にあった。

一部のサンプルのみ：揮発性脂肪酸、乳酸、糖、難分解性TOC (E260), S<sup>2-</sup>

#### 2) カラム内ガスの組成

CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>：各カラム下部のガスサンプルリング口からガス採取した。

### 6.2.3 実験結果

#### (1) 流出水量

0～24日を立ち上げ期（実験前半）と呼び、累積流出水量を図6-5aに示す。各カラムの平均流出水量を図中に示す。なおそれぞれのカラムについて経過日数の目盛りを5日ずつ表示をずらしてある。数カ所で段があるように見えるが、これはポンプが不調で流量が減少したところである。変動は

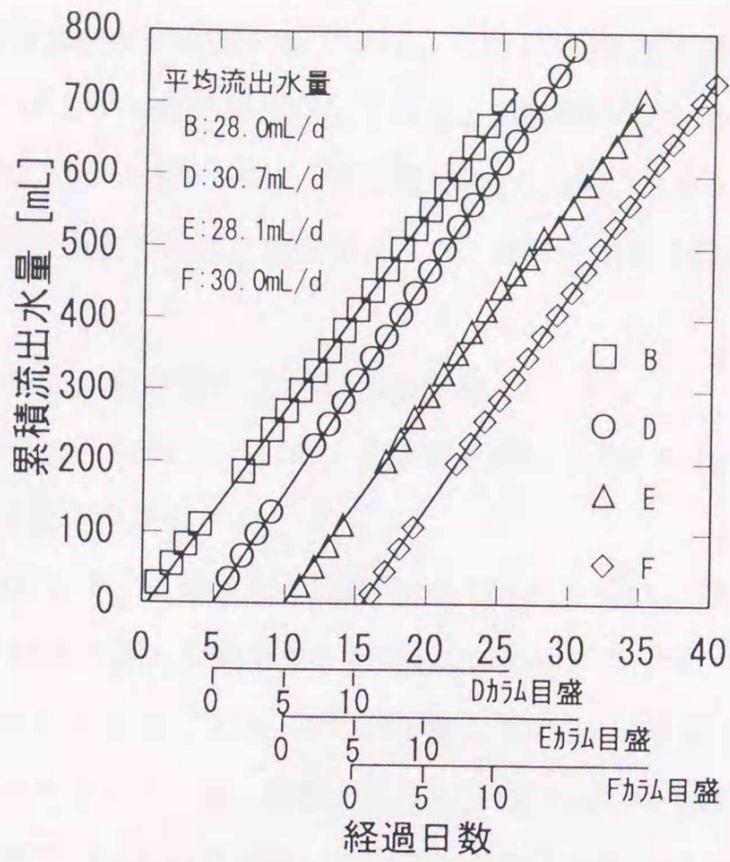


図 6-5a 累積流出水量 (立ち上げ期)

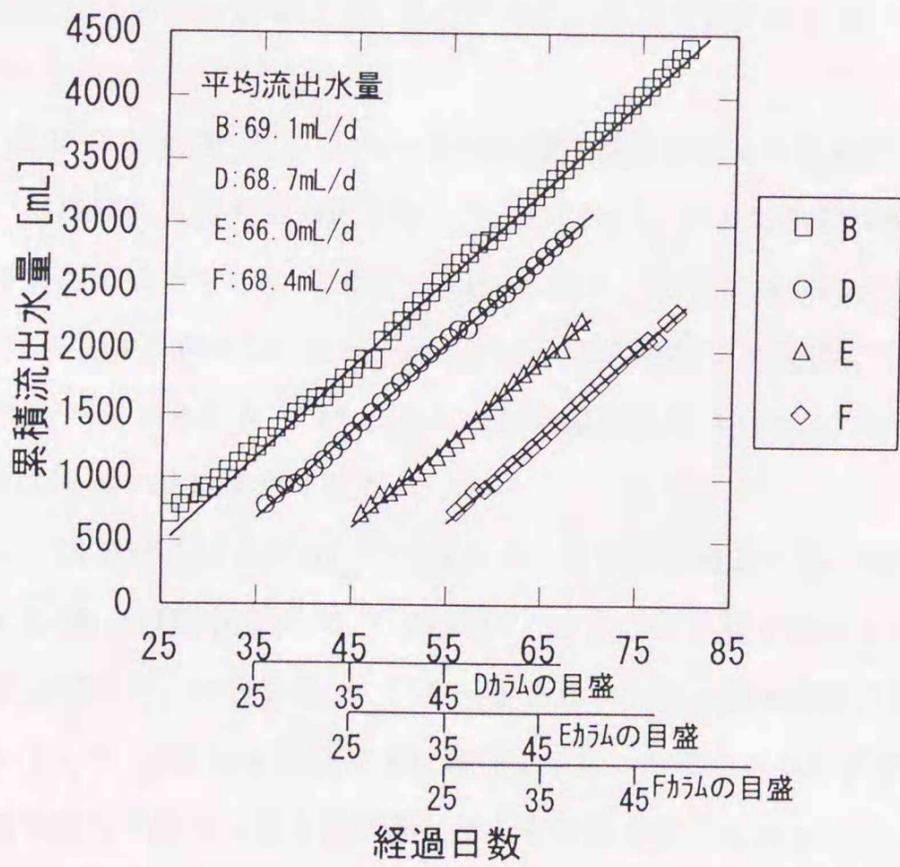


図 6-5b 累積流出水量 (反応能力測定期)

あるが、ほぼ一定に供給されたということが出来る。25～各カラム実験終了日を反応能力測定期（実験後半）と呼び、累積流出水量を図6-5bに示す。各カラム平均流出水量を図中に示す。なお、各カラムについて経過日数を10日ずつ表示をずらしてある。実験開始25日から、カラムへの供給液の流入方法を埋立地内の条件に近いと思われる、定常流での反応が起こるように、連続供給へ変更した（6.2.1に記述）。全体を通してみると変動があるが、ほぼ一定量の供給が行われていたといえる。

## (2) 流出水中成分濃度変化測定結果及び各カラムの状態

$\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、TOC 溶出及びORPについて、全期間を通して図6-6（a～d）に示す。反応能力測定期については、6.2.4節で再度述べる。

Bカラム（図6-6a）は23日までに供給液とほぼ等しい $\text{SO}_4^{2-}$ に達し、それ以降大きな濃度変化は見られない。25日に供給液の流入方式を変えた時点で、 $\text{Cl}^-$ が再び減少している。74日からグルコース添加（TOC500mg/L相当）を行っており、TOCが増加している。ORPは42日程度でようやく-150mVとなり嫌気状態になったといえるが、変動が激しい。74日のグルコース添加以降急激に低下し-300mVに達したが、実験期間中 $\text{SO}_4^{2-}$ は供給液以下とはならなかった（以下になることもあるが、わずかな差であり、分析上の問題ではないかと思われる。）。また、全期間中、2回ポンプ不調で流入量が減少したが、それによる特別な影響は見られなかった。80日で供給液が無くなり実験を終了した。

Dカラム（図6-6b）は25日以降 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ で一時的に溶出濃度が増える現象が見られたが、30日には流出水中の $\text{Cl}^-$ がほぼ流入濃度で一定となった。 $\text{SO}_4^{2-}$ は、38日に供給液濃度以下となった。ORPについては、25日以降低下を始め35日に-150mVになり、40日には-300mVに達した。全期間内で51日と58日にカラム上部で滞水したため上部を開き、灰表層をかき混ぜて乱し、再び $\text{N}_2$ ガスで置換した（上部がサンプリング口から $\text{N}_2$ ガスを流通しながら密閉した。）。なお、58日では、かき混ぜ操作後も再び滞水してしまい実験を終了した。

Eカラム（図6-6c）は、23日時点でまだ $\text{SO}_4^{2-}$ が溶出しており供給液より高い濃度であった。供給液の注入方法を変えた25日以降急激に $\text{SO}_4^{2-}$ が減少し36日には定量下限以下となり、37日に高濃度溶出液注入に切り替えた。44日以降 $\text{SO}_4^{2-}$ が一定となり硫酸塩還元反応がほぼ定常となったとみなして実験を終了した。TOCは初期に急激な減少を示し一時的に5,8日目で増加しているが、これは初期には易溶性成分が流出し微生物活動による可溶化がすこし遅れて生じたためと考えられる。ORP変化については実験開始直後からORPは-150mV以下であった。さらに高濃度供給液切り替え後は-350mV以下にまで低下した。

Fカラム（図6-6d）は、Eカラムと全般的に似た傾向であり、25日の供給方式変更後、数日で $\text{SO}_4^{2-}$ が減少し始め、それ以降硫酸塩還元が進行したと考えられる。36日には定量下限以下になり、37日

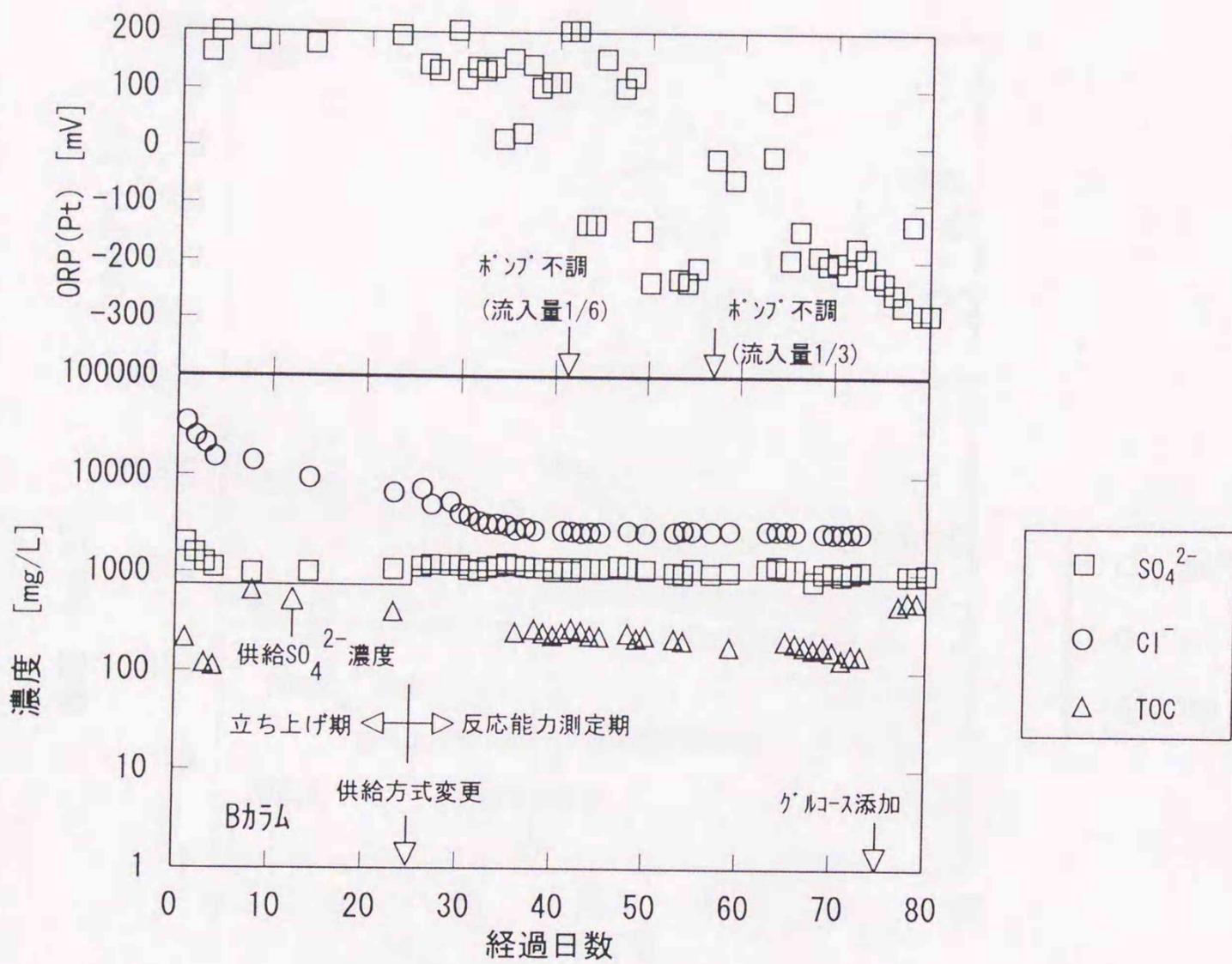


図 6-6a  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , TOC 及び ORP 変化 (Bカラム)

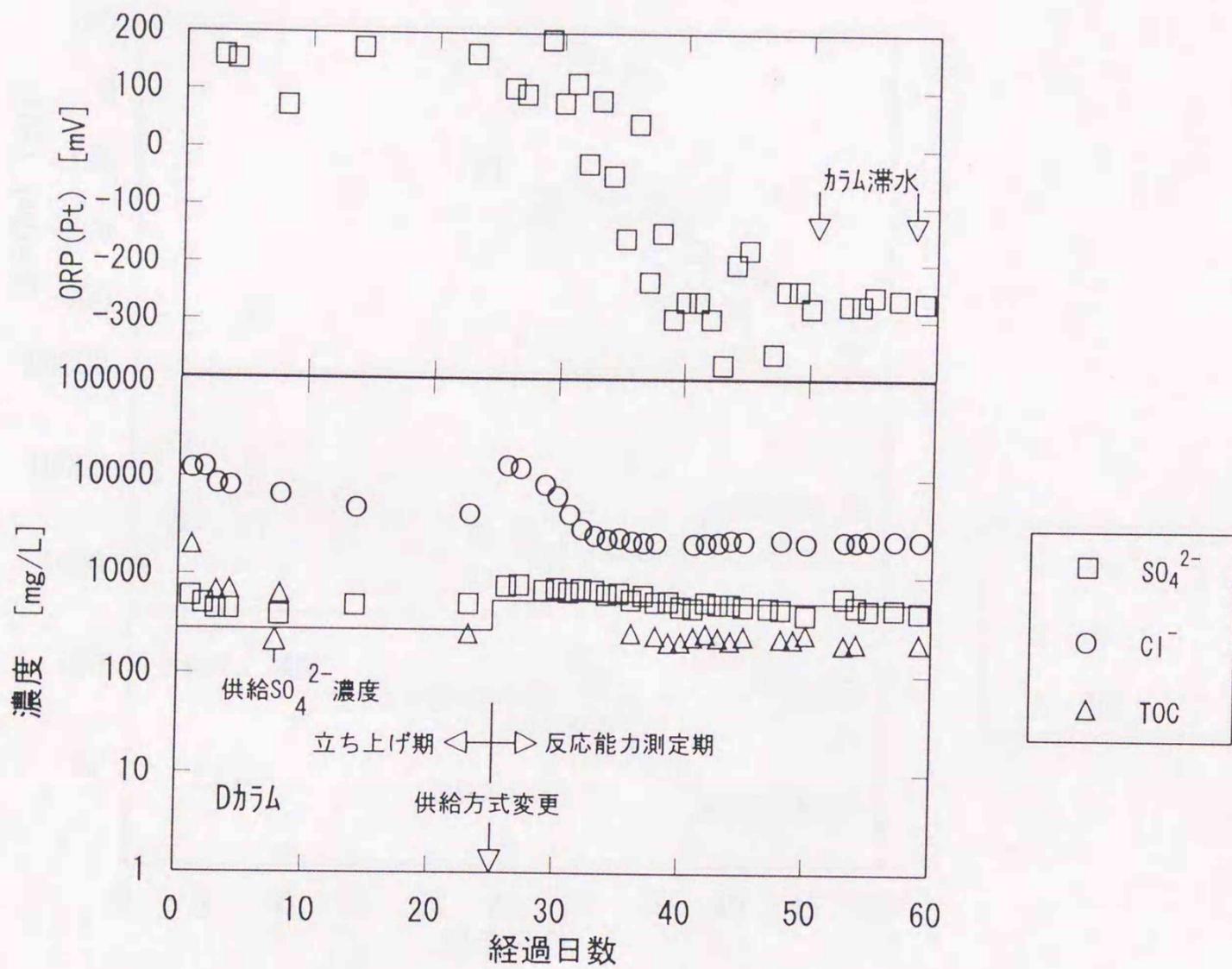


図 6-6b  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , TOC 及び ORP 変化 (Dカラム)

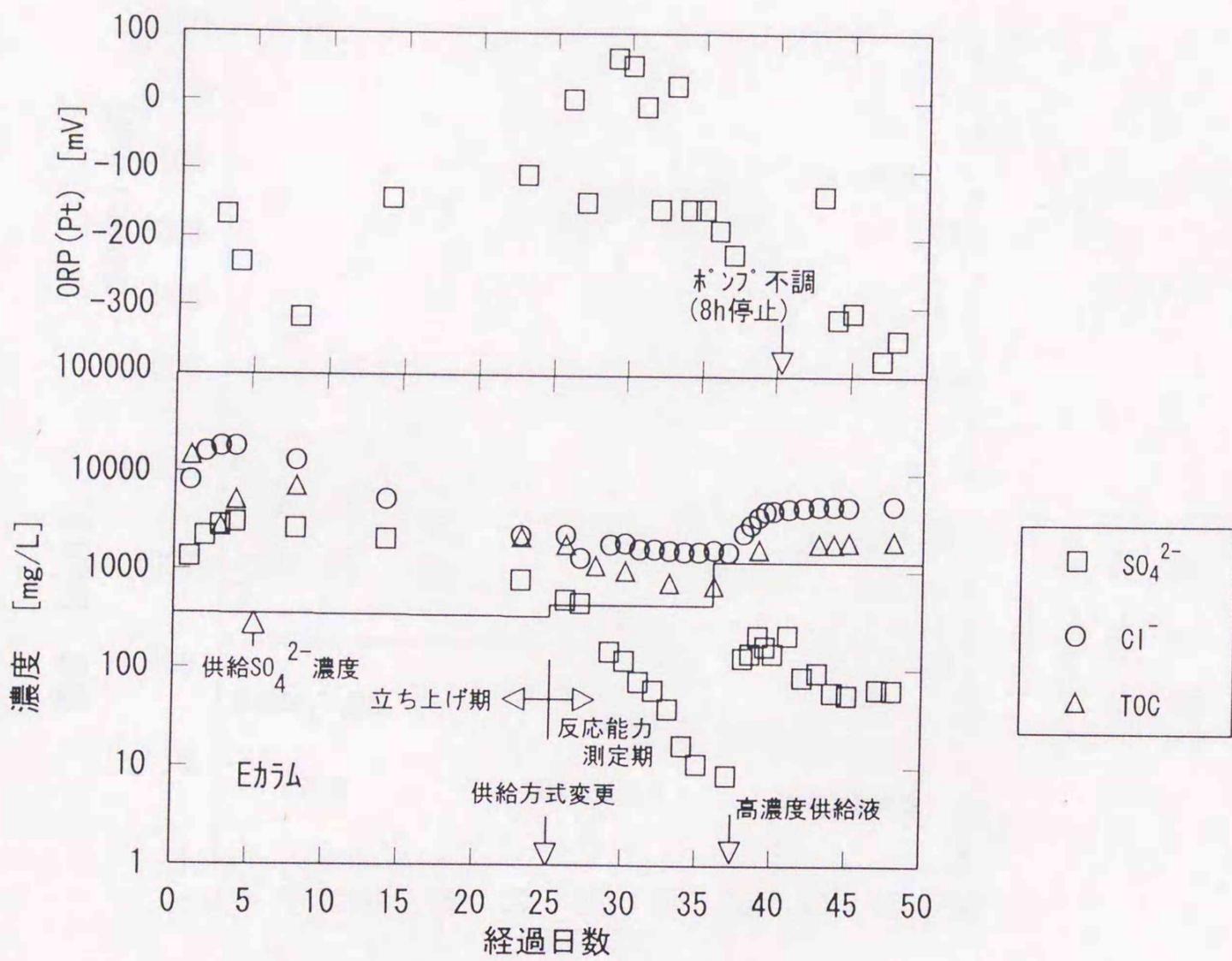


図 6-6c  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , TOC 及び ORP 変化 (Eカラム)

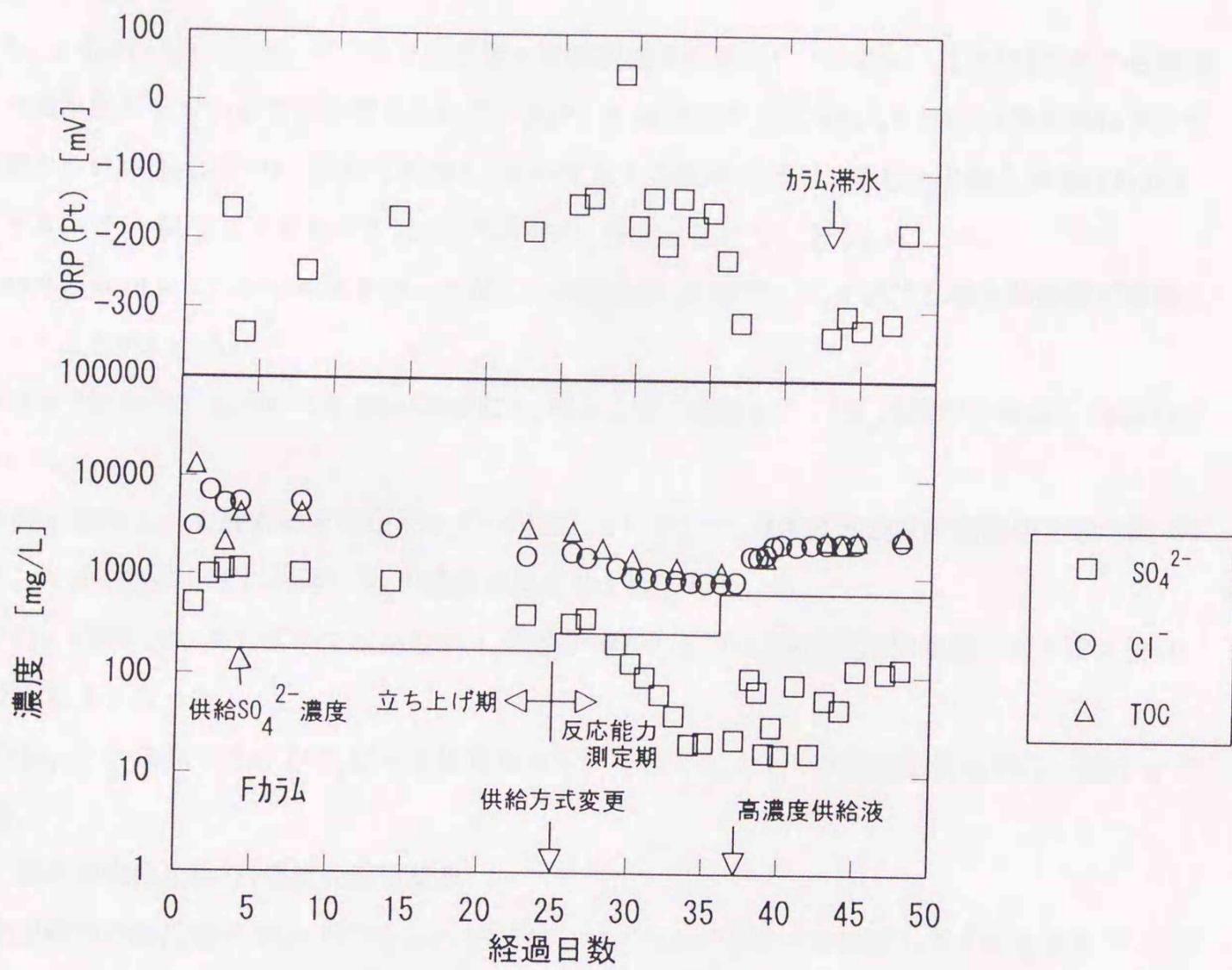


図6-6d  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , TOC 及び ORP 変化 (Fカラム)

に高濃度供給液に切り替え一時的に $\text{SO}_4^{2-}$ の濃度上昇が見られるが45日以降ほぼ一定の $\text{SO}_4^{2-}$ となり反応が定常になったとして実験を終了した。TOCについてもEカラム同様に5,8日目で濃度増加が見られた。ORPも実験期間中-150mV程度で推移(一部25日の供給方式変更後ORPが上昇した)し、高濃度供給液切り替え後-300mV以下に達した。

### (3) ガス成分変化

カラム内ガス濃度変化( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ )を図6-7(a~d)に示す。なおメタンはどのカラムにおいても検出されなかった。

Bカラム(図6-7a)について、20日以降徐々に酸素濃度が増加しているが、これはカラム外から微量に空気が侵入しているためと考えられる。また、 $\text{O}_2$ 組成がゼロにならないのは大気状態にある気相部からガスタイトリングでガス試料を採取し、GCへ注入する段階でどうしても $\text{O}_2$ の混入が避けられず、カラム内で $\text{O}_2$ 組成ゼロであってもいくらかの $\text{O}_2$ が検出されてしまう。

Bカラムのみ74日にグルコース添加を行ったが、この時に $\text{CO}_2$ が増加し $\text{O}_2$ が減少し微生物活動が活発になったことがわかる。

Dカラム(図6-7b)についてもBカラム同様に $\text{O}_2$ が少しずつ増加した。 $\text{CO}_2$ は期間中ほぼ0.7%以内であった。

Eカラム(図6-7c)も酸素濃度はわずかずつ増加している。 $\text{CO}_2$ 濃度は高濃度供給液切り替え後(37日)、大きく増加しそれに伴い $\text{N}_2$ の濃度が見かけ上低下している。

Fカラム(図6-7d)もわずかではあるが $\text{O}_2$ 濃度が増加しEカラム同様高濃度供給液に切り替え後 $\text{CO}_2$ は20%以上となった。

なお、この分析ではArが $\text{O}_2$ ピークに重なっているため $\text{O}_2$ として検出されたものの一部はArである。

### (4) 流出水中硫化物イオン濃度の測定結果

流出液中の硫化物イオン( $\text{S}^{2-}$ )については、いくつかの日時のみ測定したものを表6-15に示す。Bカラムにおいて供給液へのグルコース添加後に17mg/Lという高い濃度を示した。Dカラムにおいても47日目に約4 mg/Lとなる。E, Fカラムについても実験終了直前の硫酸塩還元がよく進行していた47日時点でそれぞれ15.7, 12.3mg/Lという値を示した。

表6-15 流出硫化物イオン

カラム	29日	47日	50日	53日	68日	69日	79日
B	-	<0.1	<0.1	<0.1	1.25	0.369	17.0
D	-	3.98	<0.1	0.626			
E	<0.1	15.7					
F	<0.1	12.3					

- : 未測定

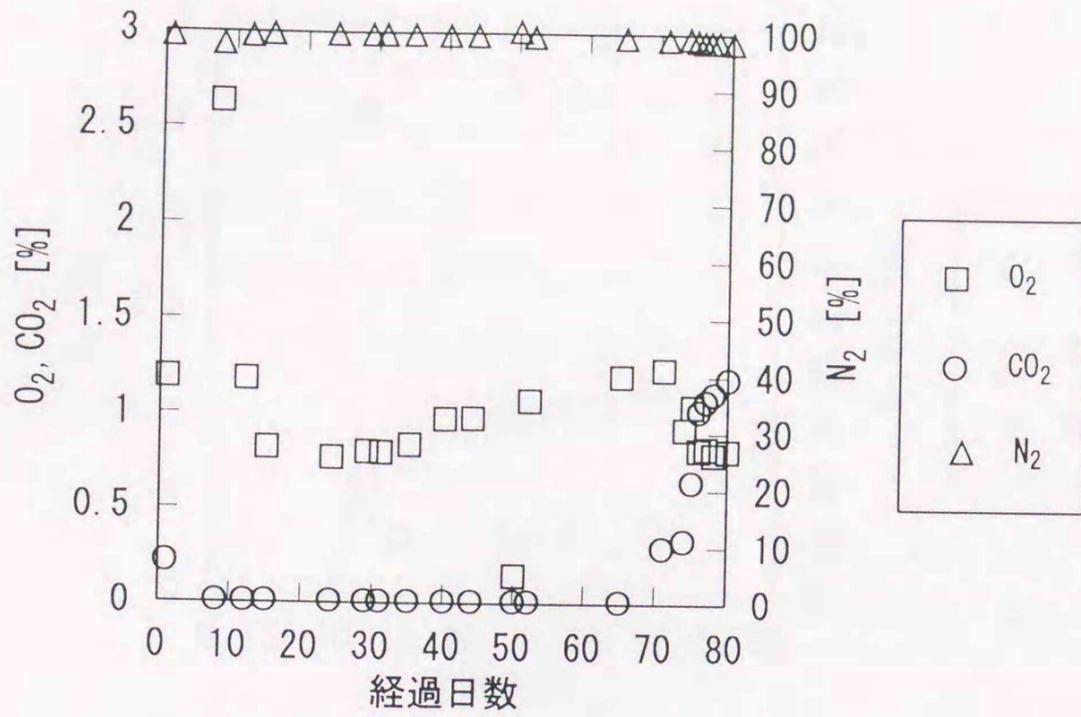


図6-7a カラム気層部ガス濃度 (Bカラム)

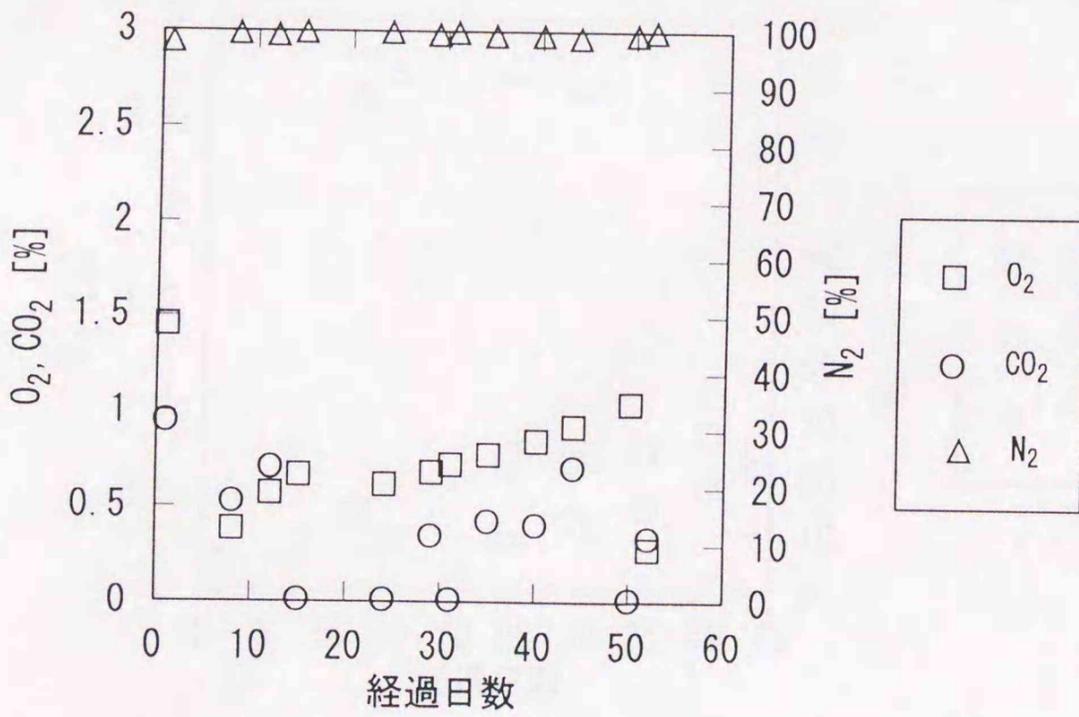


図6-7b カラム気層部ガス濃度 (Dカラム)

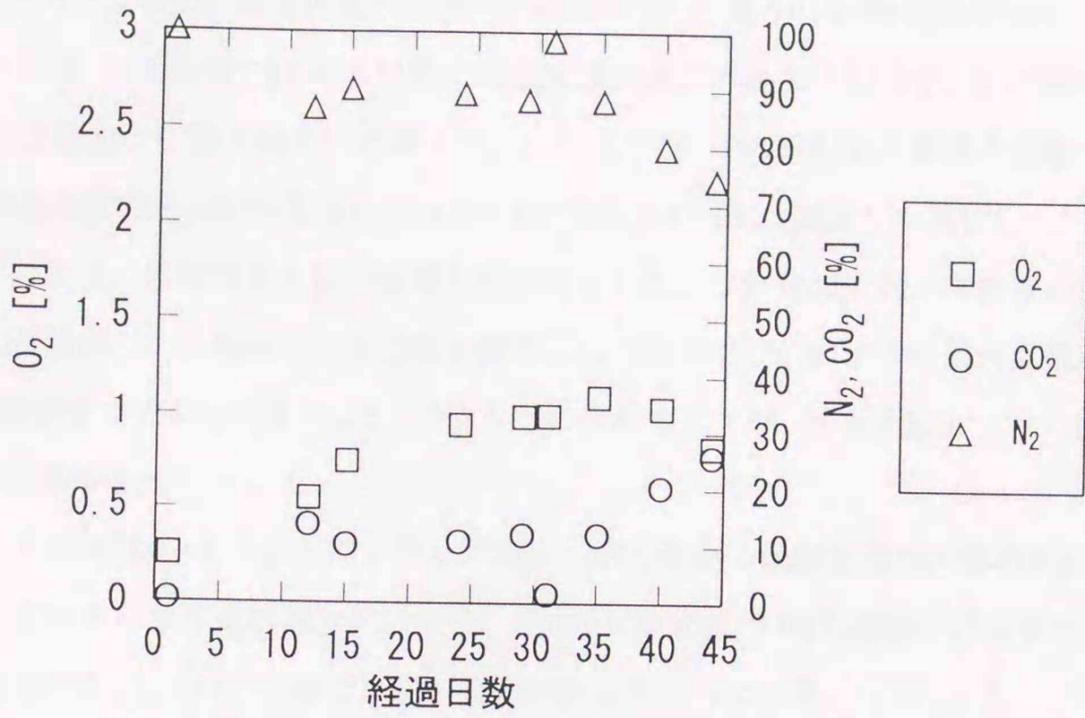


図6-7c カラム気層部ガス濃度 (Eカラム)

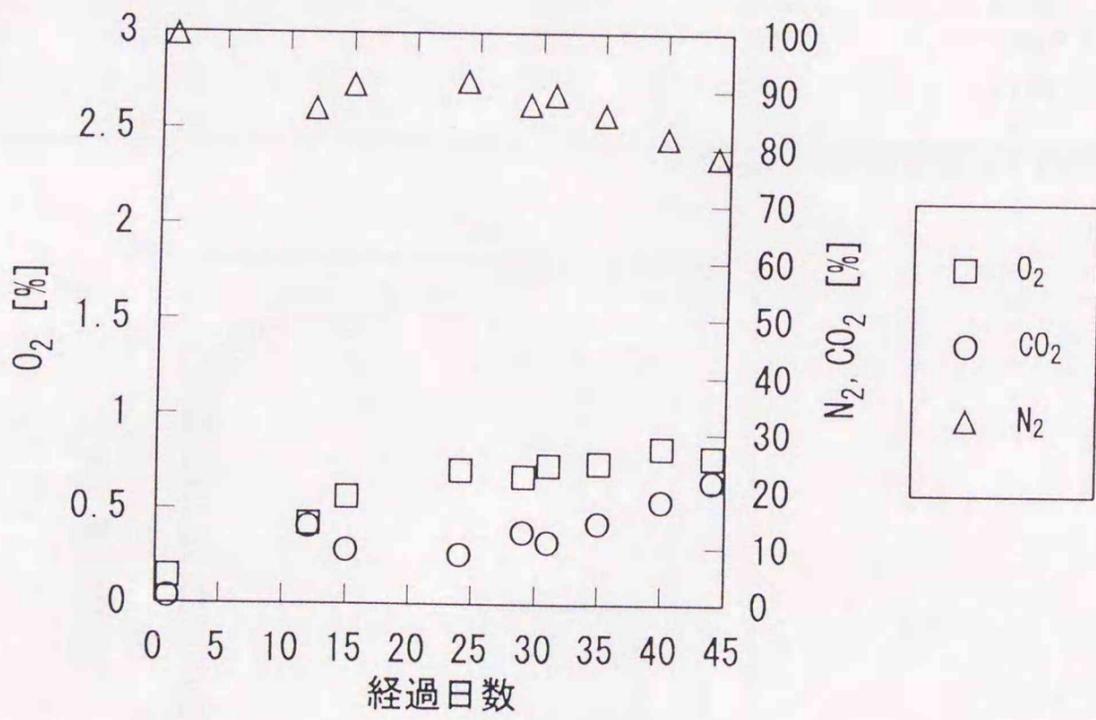


図6-7d カラム気層部ガス濃度 (Fカラム)

(5) その他

立ち上げ期 (23日まで) の  $\text{SO}_4^{2-}$  の流出量について累積量を計算する (台形近似) と、表6-16 (表中のd) のようになる。なお、総流出量から流入供給液中  $\text{SO}_4^{2-}$  を引いた物が真のカラムからの溶出量 (表中のe) となる (6.1実験では40日以降に硫酸塩還元反応が起こったので、この期間 (0~23日間) は反応による  $\text{SO}_4^{2-}$  減少はないと考えた。)。ここでカラム中の硫酸塩含有量と比較するとE, Fカラムにおいては含有量の約50%が流出しているがB, Dカラムでは、約3%程度しか流出していない。

立ち上げ期においては、供給液を1日1回間欠的に注入した。この時の1回の供給後の流出状態を見るため、E, Fカラムについて経時的に流出量を測定した (図6-8)。このように流入直後から流出が始まり、1時間程度で約80%が流出した。つまりこの供給方式では、1日反応して少し洗い出されるという反応状態であった。

3週間程度でE, Fカラムにおいて下部U字トラップが少し黒く着色し硫酸塩還元が認められた。カラム本体はE, Fカラムでは30日以後黒変が部分的に生じ、その後徐々に広がりカラム全体で黒変が生じた。B, Dカラムでは実験終了時まで、カラムの一部で黒変が見られたにすぎなかった。

表6-16 硫酸塩累積流出量(1~23日)

カラム	供給液 $\text{SO}_4$ (mg/L):a	総流出水量 (L):b	総供給 $\text{SO}_4$ (mg):c, (a×b)	累積流出 $\text{SO}_4$ (mg):d	灰からの溶出量 (mg):d-c	灰カラム内初期 含有量(mg)
B	745	0.6350	473.6	645.8	172.2	4950*
D	279	0.6757	188.5	291.7	103.2	3350*
E	355	0.6395	227.0	1311	1084	2138
F	175	0.6726	117.7	553.5	435.8	972*

\*:2mm以下灰の含有量から推定

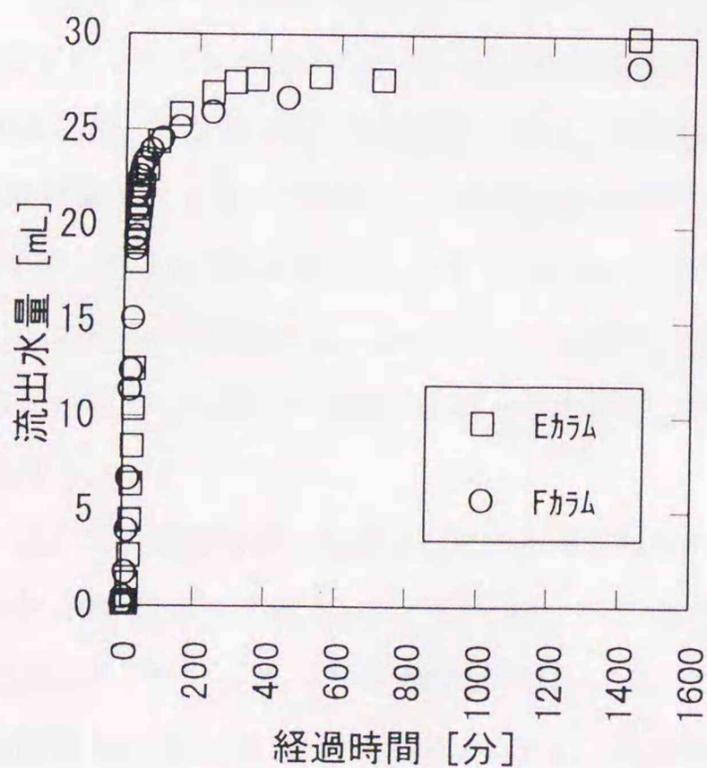


図6-8 1日の累積流出量変化

#### 6.2.4 考察

4施設の灰充填カラムによる実験結果から次のことがわかった。

(1) どのカラムにおいても ORP が  $-200\text{mV}$  程度まで低下し、嫌気状態となり硫酸塩還元が可能な ORP になった。また、供給液 TOC 濃度の高い E, F カラムにおいては、 $\text{SO}_4^{2-}$  は大きく減少し硫酸塩還元が活発に生じたことが明らかである。しかし TOC 濃度の低い B, D カラムについては、D カラムは供給液濃度以下になり硫化物イオン ( $\text{S}^{2-}$ ) も検出されたため、硫酸塩還元が起きていることは間違いない。しかし B カラムにおいては、 $\text{SO}_4^{2-}$  が供給液濃度までは低下せず十分に反応が進んだとは思えなかったが、68 日目に  $\text{S}^{2-}$  が検出されていることからごく少量ではあるが硫酸塩還元が起きていた可能性がある。

なお、これまで行ってきた溶出液中バッチ実験では、完全密閉に近い状態であり、ORP 測定値も、比較的、反応時の ORP に近い状態で計測できたと思われるが、カラム実験においては、カラム中に気相部が多く、また下部三角フラスコも  $\text{N}_2$  置換はされているが、ガスケット接合部等における微量の空気侵入も考えられるため、反応時 (カラム内水中) の ORP とは異なっていた (高くなった) 可能性が強い。

(2) 反応能力測定期のカラムの状態について各カラム毎にまとめると以下のようなになる (部分的には前述したことの繰り返しになる。)

B カラムについて 25 日以降の各測定値を図 6-9 に示す。70 日目になっても  $\text{SO}_4^{2-}$  は、まだ供給液濃度を下回る濃度に至らなかった。このことから、硫酸イオン濃度減少を指標とすると硫酸塩還元は、全く起きていないと判断される。ただし、上で述べたように流出水中にわずかに硫化物イオンが検出されたため、ごくわずかの硫酸塩還元が進行した可能性がある。また、40 日に供給液の  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度が  $889\text{mg/L}$  に下がったにもかかわらず流出液が供給液濃度以上あった。この理由を考えると、25~80 日までの流出  $\text{SO}_4^{2-}$  は  $3848\text{mg}$  (測定濃度  $\times$  水量, 未測定区間は台形近似) であり、流入  $\text{SO}_4^{2-}$  が  $3473\text{mg}$  (供給液濃度  $\times$  水量) であり、この差がカラム中の灰からの溶出  $\text{SO}_4^{2-}$  と考えると、 $375\text{mg}$  となる。実験前半の立ち上げ期における溶出量 (表 6-16) と合わせて  $547\text{mg}$  の  $\text{SO}_4^{2-}$  が溶出したことがわかる。これは灰中の硫酸塩の約 10% にあたり、かなりの部分が灰層中に残留していると考えられる。このことから  $\text{SO}_4^{2-}$  溶出が継続的にあったために、実験期間中供給液濃度以下に成らなかったと考えられる。

TOC が他のカラムに比べ低いため硫酸塩還元が進行しないと考え 74 日から栄養添加の影響をみるため、グルコース添加を行った。ORP はさらに低下した。また  $\text{SO}_4^{2-}$  については減少傾向にはあったが、供給液濃度以下までには低下しなかった。グルコース添加 5 日後の 79 日において硫化物イオン濃度が  $17.0\text{mg/L}$  となり、硫酸塩還元が進んでいることが考えられる (硫化物濃度から  $\text{SO}_4^{2-}$  減少量を推定すると  $51\text{mg/L}$  となる)。B カラムにおいては栄養としてグルコース (TOC  $500\text{mg/L}$  相当) を添加したこと

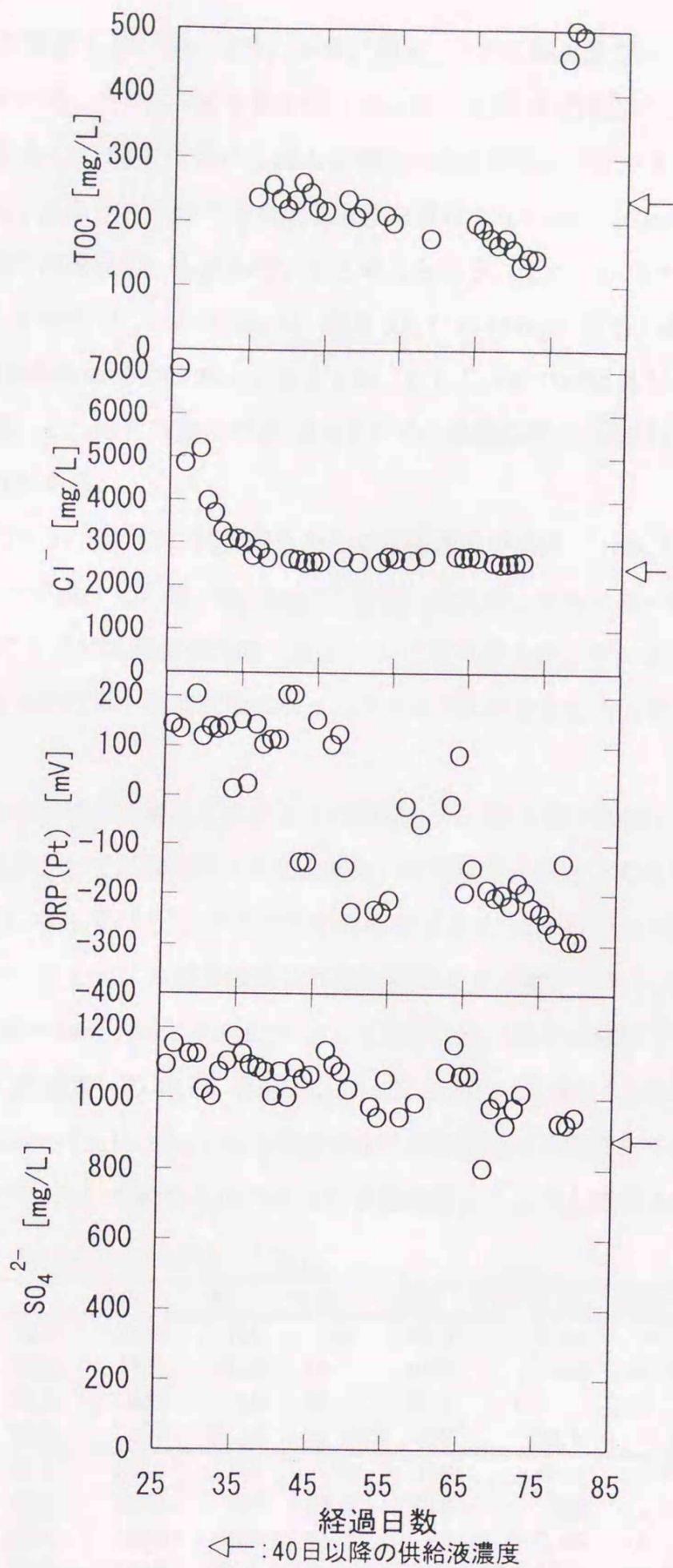


図6-9  $\text{SO}_4^{2-}$ , ORP,  $\text{Cl}^-$ , 及び TOC の変化 (Bカラム)

により硫酸塩還元が進行したが、カラムからの溶出があったため $\text{SO}_4^{2-}$ の減少が明らかにならなかったと考えられる。

Dカラムについて測定値を図6-10に示す。38日以降 $\text{SO}_4^{2-}$ が供給液濃度以下になり硫酸塩還元が進んでいたことがわかる。同時にTOCも変動が大きい供給液TOC濃度以下になっている。灰からの溶出は無視できるとして59日における流入と流出の濃度変化 $\Delta \text{SO}_4^{2-}$ 及び $\Delta \text{TOC}$ を計算すると-1.20, -5.08mmol/Lとなり、乳酸不完全酸化硫酸塩還元では-1mol:-2molとなるため、それ以外の微生物活動(TOC消費反応)も進んでいると考えられる。なお、25日~37日( $\text{SO}_4^{2-}$ が供給濃度以下になった)の流出 $\text{SO}_4^{2-}$ は535mgで、流入 $\text{SO}_4^{2-}$ が443mgとなる。硫酸塩還元が進んでいないとするならばカラムからの溶出は92mgと考えられ、立ち上げ期の溶出量と合わせて195mgの溶出があったことになる。これは含有量の約6%であるため、硫酸塩還元の進行と並行して $\text{SO}_4^{2-}$ 溶出が続いている可能性がある。

Eカラムにおいて図6-11で示すように25日から硫酸塩還元が進行し、 $\text{SO}_4^{2-}$ はORPの減少に伴い低下している。 $\text{SO}_4^{2-}$ が減少し定量下限(5mg/L)を切ったため、さらに高い濃度でカラムの硫酸塩還元能力を見るため37日目に高濃度供給液(表6-14)に切り替えた。その後44日目以降で $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度がほぼ一定となったため、定常状態になったと考えTOC成分を分析した(分析結果を表6-17に示す)。

流入供給液から流出液への変化を次のように推定した。第5章で考察したように灰充填層中の硫酸塩還元反応は主として乳酸資化(不完全酸化)硫酸塩還元反応と考えられる(このカラム実験の場合も酢酸蓄積型になっている)。そこでこの反応を仮定し、Eカラムについて45及び35日での推定炭素収支を図6-12に示した。中間生成物の乳酸は硫酸イオン減少量から、式5-1の反応が起こる時 $\Delta \text{SO}_4^{2-} : \Delta \text{乳酸} = 1\text{mol} : 2\text{mol}$  (6mol-C)として推定した(図中の破線で示した成分が推定値)。TOC消費量(≒ $\text{CO}_2$ 生成量)の48.6%(45日), 62.5%(35日)がSRBによる利用と考えられる。なお $\Delta \text{SO}_4^{2-} : \Delta \text{TOC} = -1\text{mol} : -2\text{mol}$ の比率はSRBの栄養利用が酢酸資化や乳酸完全酸化だとしても同じである。Eカラムにおいて酢酸生成の半分は硫酸塩還元によると推測された。また推定された

表6-17 流入及び流出TOC成分 単位: mg-C/L

カラム		TOC	糖	乳酸	酢酸	プロピ 酸	酪酸	難分解TOC(E260)	
E	45日目	流入	2480	716	107	74.8	7.16	<5	388
		流出	1880	21.8	<5	1090	155	31.1	264
	35日目	流入	861	345	<5	18.5	<5	<5	165
		流出	687	7.32	<5	397	36.9	12	114
F	45日目	流入	2670	788	154	166	13.8	12.6	562
		流出	2290	383	20.8	916	182	138	431
	35日目	流入	1050	400	11.8	62	6.45	<5	247
		流出	1040	43.6	9.64	432	67.6	49.5	236
B	流入	229	30.4	17.8	16.9			61.8	
D	流入	263	35.8	18.4	8.72			50.9	

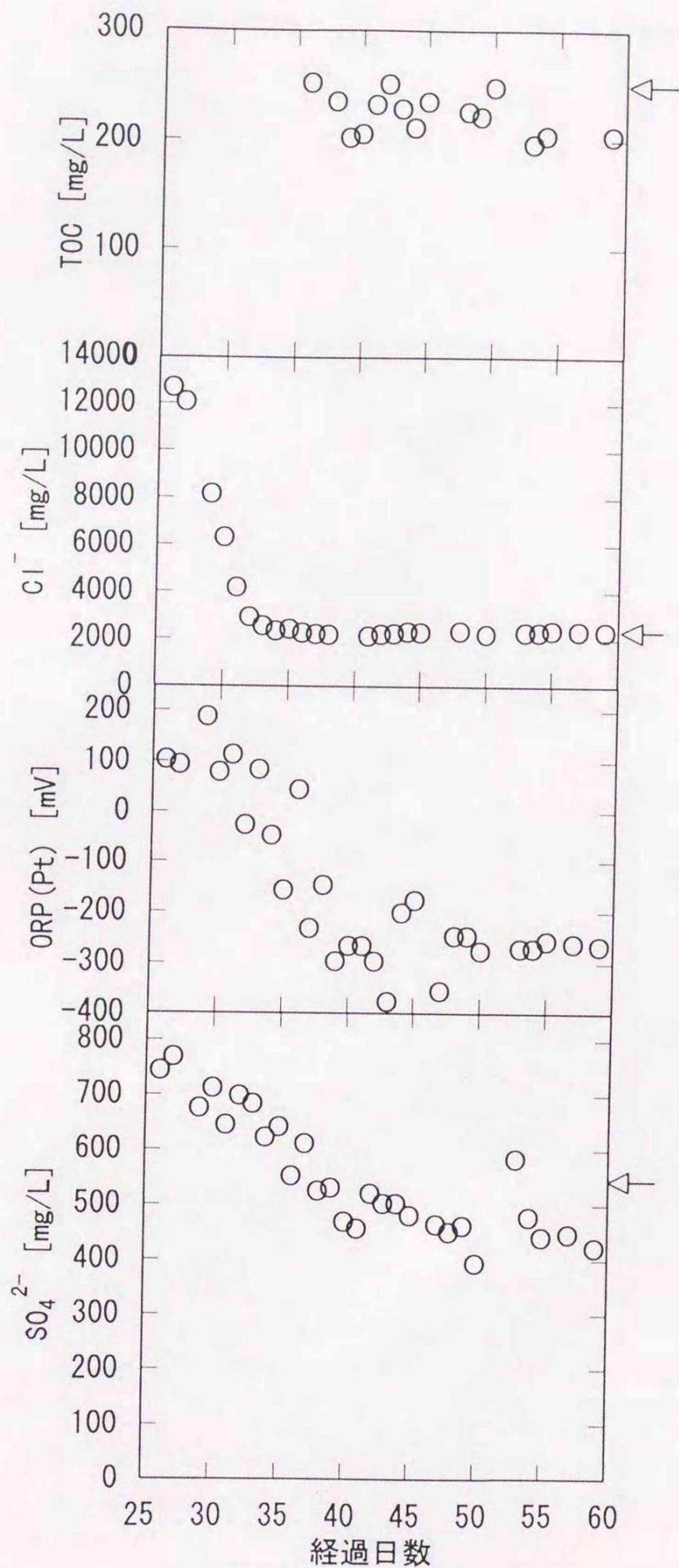


図6-10  $\text{SO}_4^{2-}$ , ORP,  $\text{Cl}^-$ , 及び TOC の変化 (Dカラム)

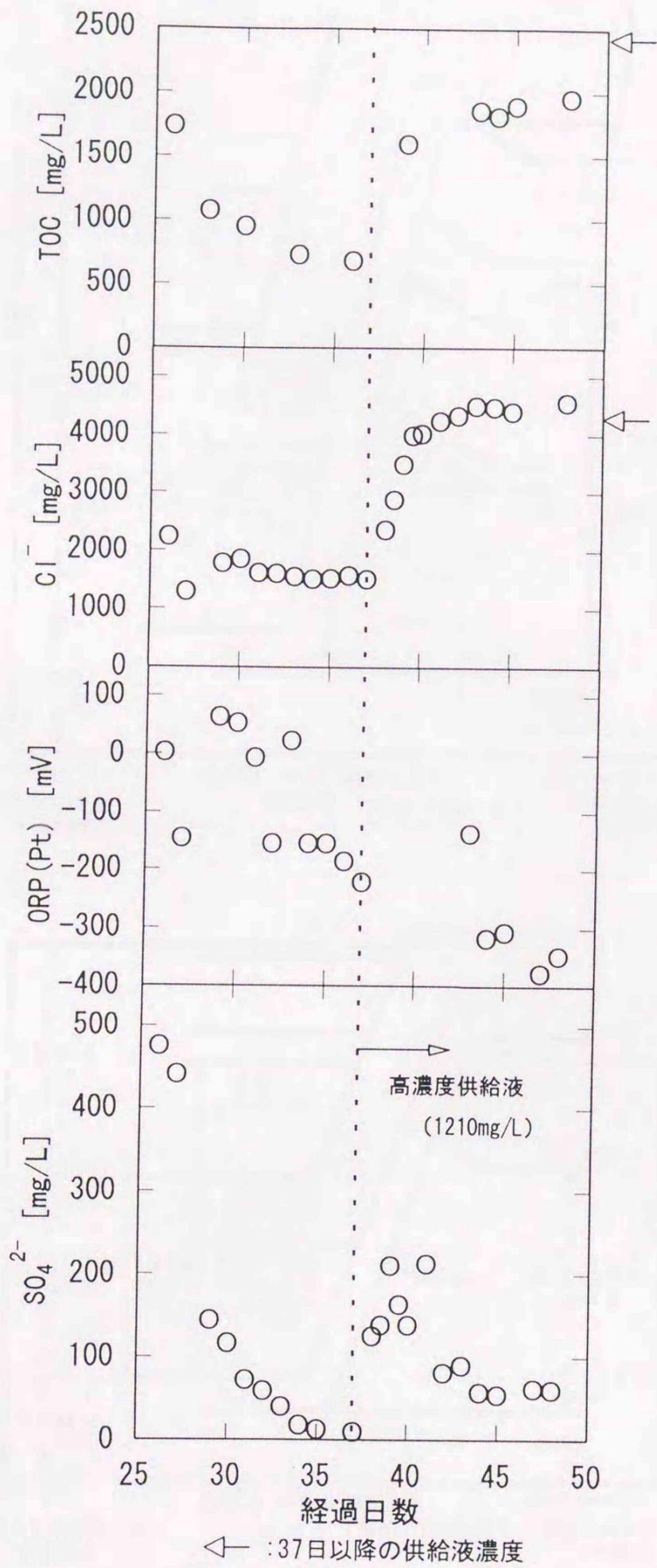


図6-11 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ORP, Cl<sup>-</sup>, 及びTOCの変化 (Eカラム)

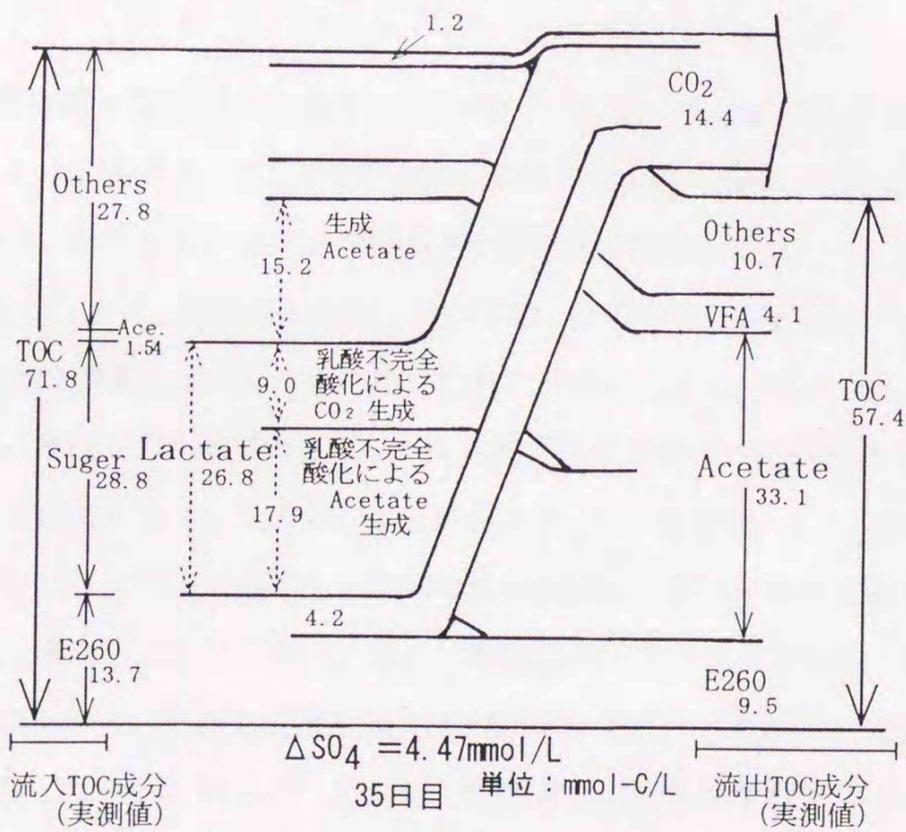
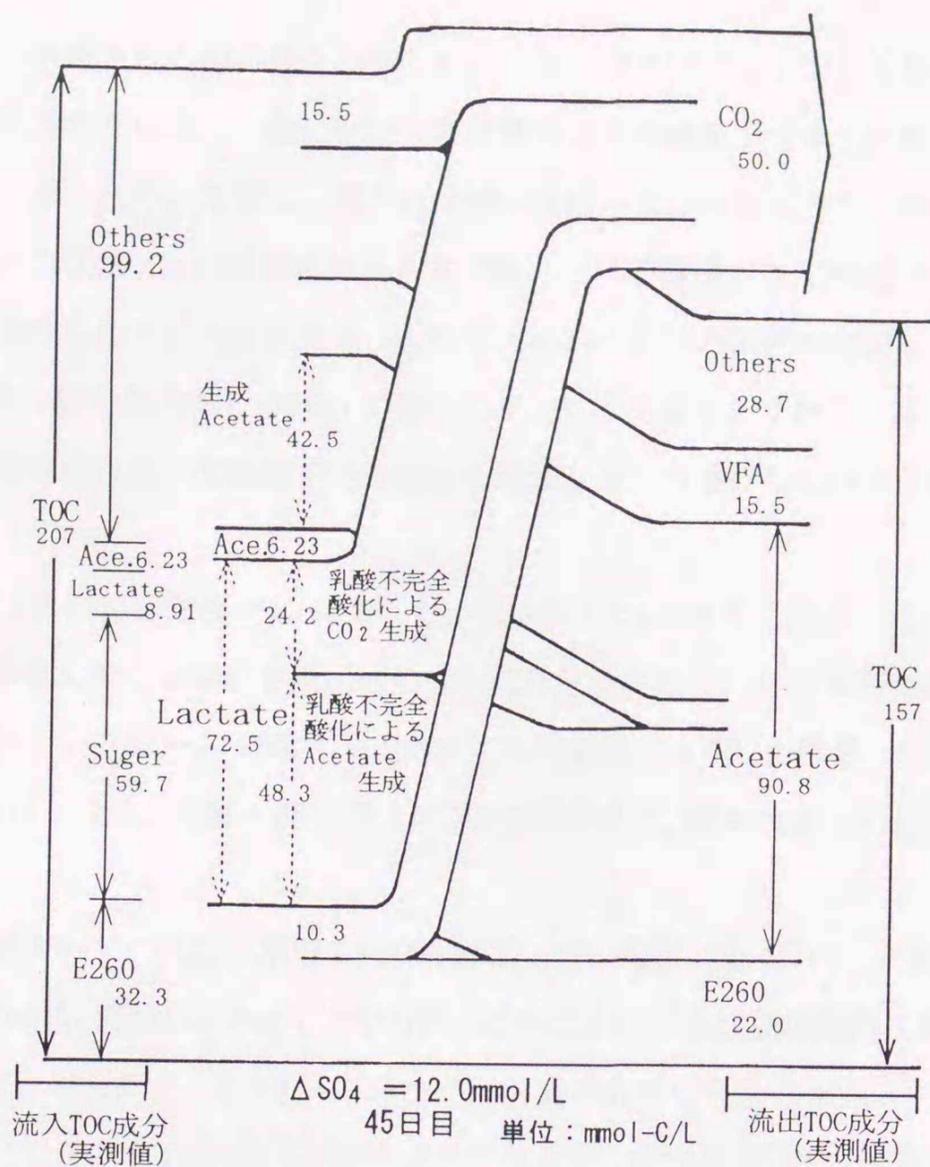


図6-12 反応TOC成分による炭素収支図(Eカラム)

乳酸量は、ほぼ供給された糖の量と一致した。このデータだけでは必ずしも糖が乳酸生成のため主に使われたとは言えないが、一般に乳酸生成は糖からの発酵が主であるため、灰層中でもその可能性が大きいと思われる。ただし、図からは糖=乳酸のように見えるが、糖から乳酸の転化率は工業的で理想的な状態でも90%程度であり本実験における温度が25℃前後であることからそれほど高くない可能性もあり、未測定成分(図中のOthers)からの供給も考慮しなければいけないと考えられる。また難分解性TOC(E260)の減少分をCO<sub>2</sub>になるとしている。以上のように図6-12に見るように灰充填層において乳酸不完全酸化の硫酸塩還元が進行していると考えて矛盾はなかった。

Fカラムについて各測定値を図6-13に示した。傾向はEカラムと非常に似ていた。45日以降反応が定常となったとみなして、供給液と流出液のTOC成分を測定した。45日目の推定炭素収支を乳酸不完全酸化を前提として図6-14に示す。全体のTOC消費量(≒CO<sub>2</sub>生成量)の37.5%がSRBによる利用と考えられる。また、乳酸+糖の半分がSRBに利用され、糖も残留しており未反応の部分が流出している。

E, Fカラム流出液中のS<sup>2-</sup>は反応期中2回のみ測定していたが(表6-15)、実験終了直前48日においてEカラム15.7mg/L, Fカラム12.3mg/Lとなった。このことから灰充填層内において硫酸塩還元が進行していたことが分かる。E, Fカラムにおいて、48日の $\Delta$ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>から生成S<sup>2-</sup>を計算すると383, 189mg-S/Lであり、それぞれのカラムで流出したS<sup>2-</sup>は4.1%, 6.5%となった。生成した硫化物は約95%が層内で固定されたと推測できる。

(3) ここで、硫酸塩還元反応がよく進行したE, Fカラムにおいて、どのような利用基質の硫酸塩還元反応が起きているかを検討した。5.3節同様に乳酸不完全酸化反応, 乳酸完全酸化反応及び酢酸資化反応について、それぞれの反応におけるTOC変化量の推定と $\Delta$ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,  $\Delta$ 酢酸,  $\Delta$ TOCの比を表6-18に示した。ここで、酢酸資化反応については、実際の反応で酢酸が大きく増加しているため、反応の中間過程で硫酸塩還元反応に用いられた酢酸を加えた分だけさらに多く生成しているとして計算した。推定 $\Delta$ TOCと実測 $\Delta$ TOCの相対誤差はどのタイプでも差はない。TOC収支のみ考えると反応でも可能であるといえるが、各反応の $\Delta$ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,  $\Delta$ 酢酸,  $\Delta$ TOCの比率から見ると、5章までの溶出液中バッチ実験同様に、一般的な硫酸塩還元である酢酸生成を伴う乳酸不完全酸化反応が進行したと考えることができる。また、酢酸資化反応では中間過程で非常に多くの酢酸が必要となることがわかり、乳酸完全酸化反応では酢酸を生成する微生物が硫酸塩還元と同時によく働かない限り生じない。これらのことから、酢酸資化反応及び乳酸完全酸化反応の可能性は低いと推測される。

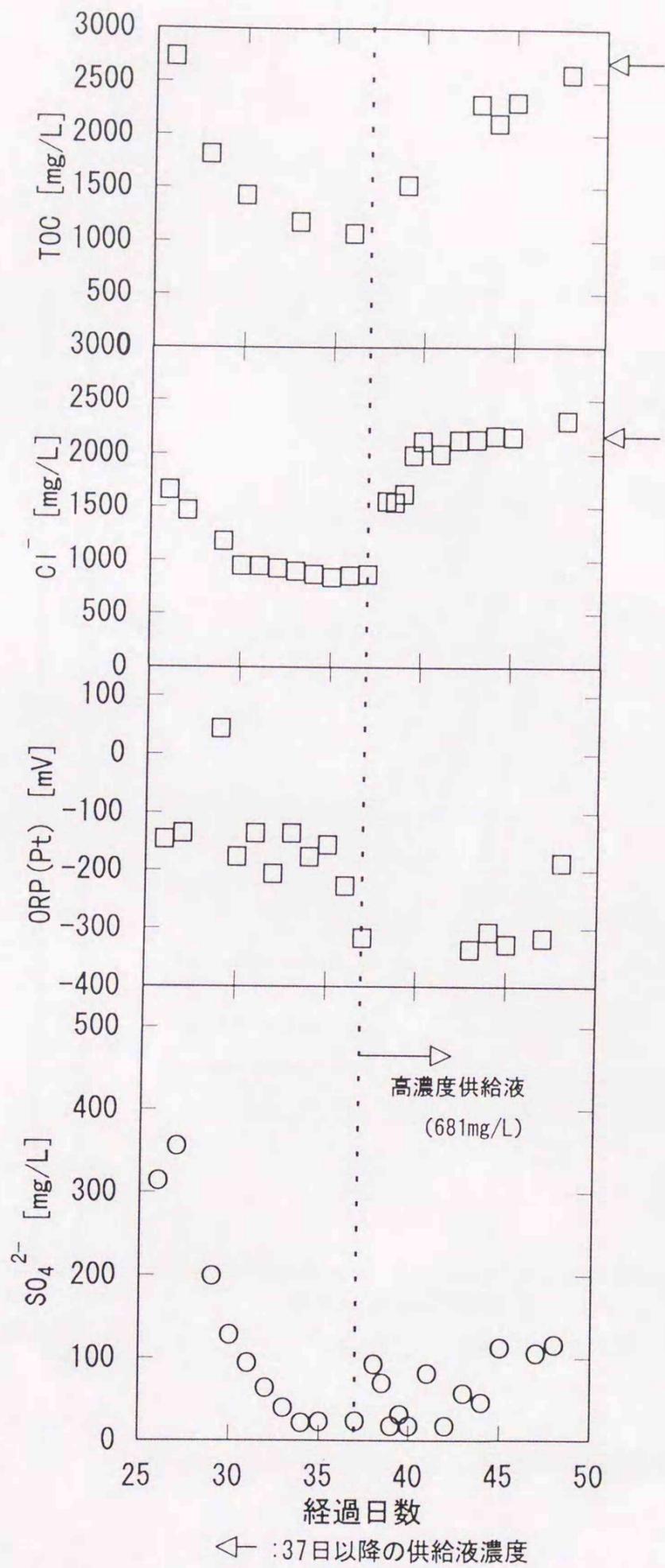


図6-13 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ORP, Cl<sup>-</sup>, 及びTOCの変化 (Fカラム)

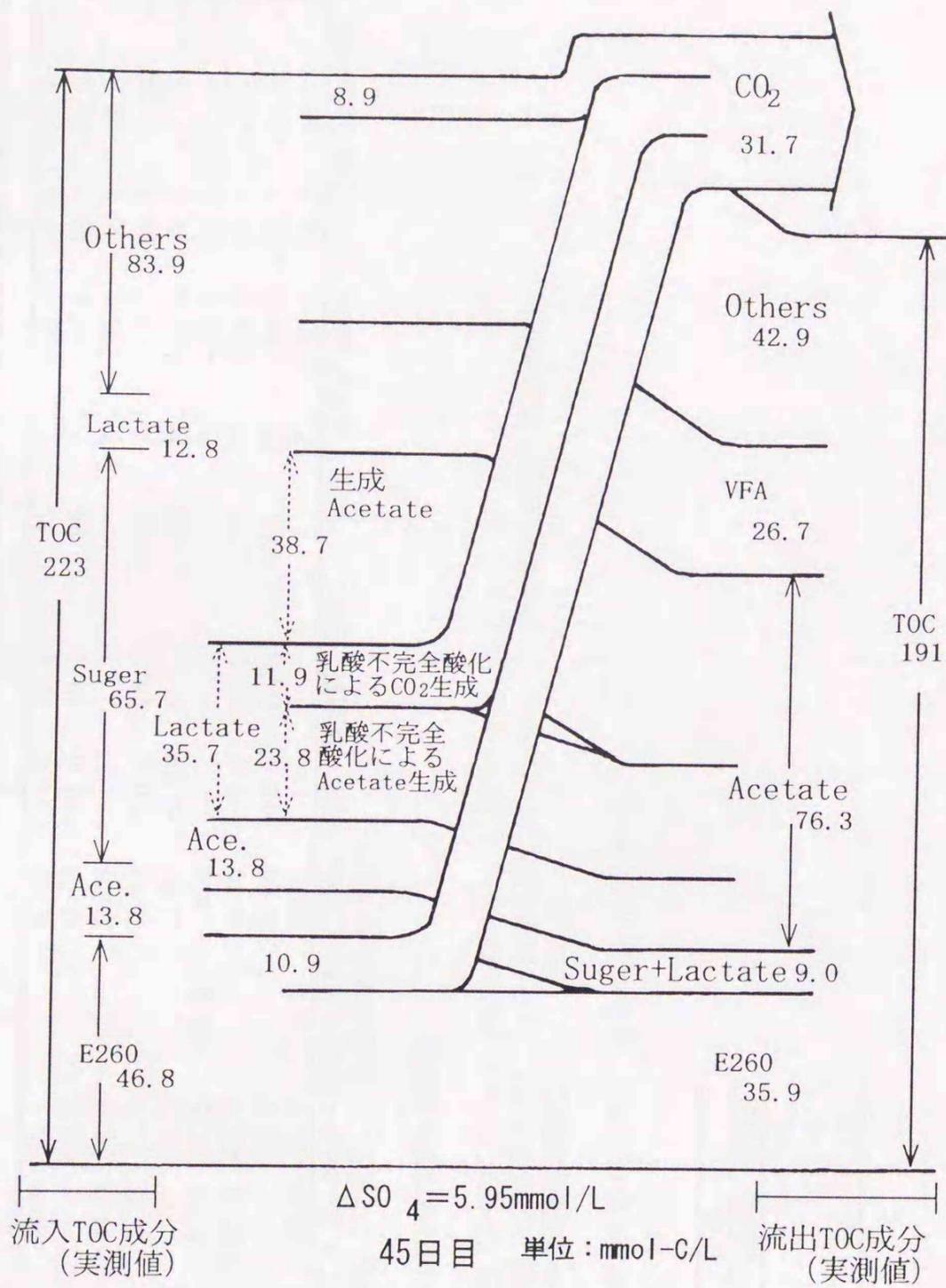


図6-14 反応TOC成分による炭素収支図(FからΔ)

表6-18 カラム実験における硫酸塩還元による推定TOC変化量と実測TOC変化との比較

サンプル (日)	ΔSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		Δ酢酸		Δ酢酸		Δ酢酸		Δ酢酸		Δ酢酸		Δ酢酸		Δ酢酸		Δ酢酸		各反応 可能性
	実測	計算	実測	計算	実測	計算	実測	計算	実測	計算	実測	計算	実測	計算	実測	計算	実測	計算	
E 45日	不完全	-12.0	48.0	84.6	4.07	-72.0	63.1	7.01	?	-35.1	-50.0	-29.8	-1	7.05	-4.17	○			
	完全	-12.0		84.6	9.40	-24.0	15.1	1.66	?	-35.1	-50.0	-29.8	-1	7.05	-4.17	○			
E 35日	酢酸	-12.0	-24.0	84.6	36.0				?	-36.0	-50.0	-28.0	-1	7.05	-4.17	△			
	不完全	-4.47	17.9	31.5	1.51	-26.8	26.8	2.98	?	-13.4	-14.5	-7.59	-1	7.05	-3.24	○			
F 45日	完全	-4.47	-8.94	31.5	3.50	-8.94	8.94	0.993	?	-13.4	-14.5	-7.59	-1	7.05	-3.24	○			
	酢酸	-4.47		31.5	13.4				?	-13.4	-14.5	-7.59	-1	7.05	-3.24	△			
F 45日	不完全	-5.95	23.8	62.5	4.30	-35.7	24.6	2.73	?	-18.9	-31.7	-40.4	-1	10.50	-5.33	○			
	完全	-5.95		62.5	6.94	-11.9	0.83	0.0992	?	-18.9	-31.7	-40.4	-1	10.50	-5.33	○			
酢酸	-5.95	-11.9	62.5	74.4	20.1			?	-20.2	-31.7	-36.3	-1	10.50	-5.33	△				

不完全：乳酸不完全酸化反応，完全：乳酸完全酸化反応，酢酸：酢酸酸化反応 単位：ΔSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>:mmol/L, その他:mmol-C/L  
 e: 酢酸生成消費に伴うCO<sub>2</sub>, f: 発生, h: 乳酸生成に伴うCO<sub>2</sub>

・各成分計算方法(各項目詳細は表5-3参照)  
 乳酸酸化反応

b: 計算値 (反応式より), e:b>cの時b-c, b<cのとき(c-b)/0.9-(c-b),

e: 計算値 (反応式より), g:e-初期乳酸, h:e/0.9-e, j:-e+f/3-h(乳酸不完全酸化),

j:-e+f-h(乳酸完全酸化), L:(j-k)/k

酢酸酸化反応

b: 計算値 (反応式より), d:c-b, e:d/0.9-d-b,

j:-e, L:(j-k)/k

・各反応の理論比率

反応	比率	
	ΔSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Δ酢酸
不完全	-1	4
完全	-1	-2
酢酸	-1	-2

(4) 以上のカラム実験から、以下のことが明らかになった。

供給液 TOC 濃度の高い E, F カラムでは、硫酸塩還元によりかなりの  $SO_4^{2-}$  が減少した。E, F の違いは、E カラムでは糖が完全に使い尽くされ、さらに未知成分も利用されていることがわかる。それに対して F カラムにおいては糖や乳酸が流出しており、栄養利用が E カラムに比べると進んでいないことがわかる。また、B, D カラムにおいて、D カラムでは硫酸塩還元反応による  $SO_4^{2-}$  の減少がみられたが、B カラムではほとんど見られなかった。ここで各カラムの供給液 TOC についてみると、B 229mg/L, D 268mg/L であり、さらに成分について検討したところ酢酸と難分解性 TOC (表 6-17 参照) を除いた TOC を利用可能 TOC としたところ、それぞれ B カラムでは 150.3mg/L, D カラムでは 208.4mg/L となり、TOC 全体の差よりも大きく、B カラムの利用可能 TOC が D カラムのそれより少ないため硫酸塩還元の進行がほとんどなかったと考えることができる。

今回用いた焼却灰中では TOC が 250mg/L 以上の浸出水が上部から供給されるような場合、硫酸塩還元が大きく進行する可能性が高いと考えられる。なお、低濃度の場合 TOC 成分によっては反応が進まないと言えるし、進んでも少量の硫酸塩還元しか起こらないと言える。また硫酸塩還元開始までの期間 (すなわち ORP が反応できる領域になるまで) が TOC が高いほど早く、TOC が充分でないと  $SO_4^{2-}$  が還元されずに流出してしまうと考えられる。

#### 6.2.5 トレーサ-応答実験結果と考察

##### (1) 実験の方法

カラム実験における流体の反応混合特性を把握するため、トレーサ-応答による解析を行うこととした。実験は、E, F カラムにおいて供給液を高濃度に切り替える時点で  $Cl^-$  がステップ入力となるので、切り替えから 4 日間で 2~6 時間間隔で、流出液を採取し、その液中  $Cl^-$  を測定することにより行った。解析結果から硫酸塩還元反応の速度及びカラム充填灰からの流出  $SO_4^{2-}$  の影響について考察した。

##### (2) 実験結果と解析

図 6-15 (a, b) に E, F カラムにおける、 $Cl^-$  の変化を示す。なお、経過時間は、37 日の高濃度供給液切り替え時をゼロとして、マイナスはステップ入力以前にさかのぼった時間である。その時の実験条件及び解析結果を表 6-19 に示す。以下にその計算法を示す。

表 6-19 E, F カラムトレーサ-応答の条件及び結果

	初期条件					計算結果					
	$C_{initial}$ [mg/L]	$C_{final}$ [mg/L]	CF [mg/L]	Q [mL/d]	V [mL]	$\bar{t}$ [h]	$\sigma^2$ [h <sup>2</sup> ]	$V_L$ [mL]	$\theta_L$ [-]	$\sigma_{\theta^2}$ [-]	N
E	1503	4322	2819	66.0	389.6	37.44	813.4	117.1	0.301	0.580	1.723 $\approx$ 2
F	839	2089	1250	68.4	321.3	30.11	1110	92.35	0.287	1.224	0.82 $\approx$ 1

$C_{initial}$ : ステップ入力前の 3 測定点平均,  $C_{final}$ : 最終濃度に達したと思われた点から E は 7 点, F は 5 点平均値

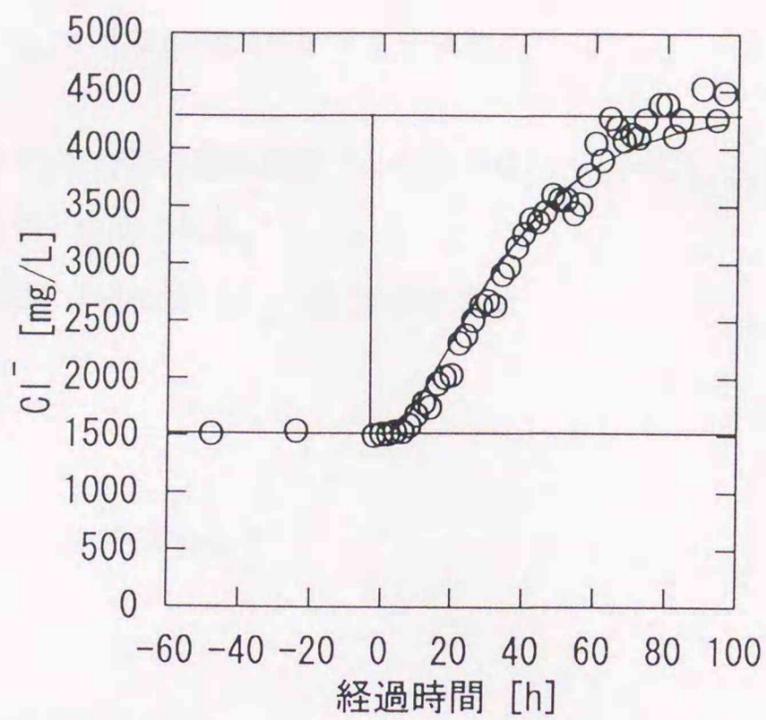


図6-15a 塩素濃度変化 (ステップ応答, Eカラム)

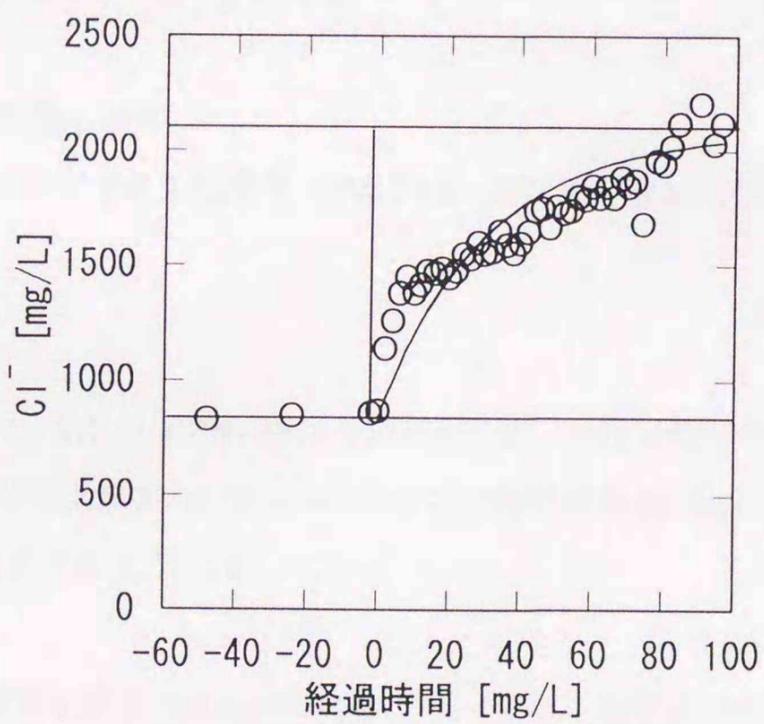


図6-15b 塩素濃度変化 (ステップ応答, Fカラム)

平均滞留時間  $\bar{t}$  [h] 及び分散  $\sigma^2$  [h<sup>2</sup>] は以下の式でステップ応答の滞留時間分布から導出される。

$$\bar{t} = 1 / C_F \int_0^{\infty} \{C_F - f(t)\} dt \quad (6-2)$$

$$\sigma^2 = 2 / C_F \int_0^{\infty} t \{C_F - f(t)\} dt - \bar{t}^2 \quad (6-3)$$

ここで  $C_F$  [mg/L] はステップ応答の最終濃度 (この場合  $C_{\text{final}} - C_{\text{initial}}$ ),  $f(t)$  [mg/L] は、時間  $t$  [h] における Cl<sup>-</sup>濃度である。

これらの値から反応容積 (液相部)  $V_L$  [L] を求めると

$$V_L = \bar{t} \times Q \quad (6-4)$$

さらに体積含水率  $\theta_L$  [-] を求めると

$$\theta_L = V_L / V \quad (6-5)$$

ここで  $V$  [L] はカラム充填体積である。

無次元分散  $\sigma \theta^2$  [-] は

$$\sigma \theta^2 \equiv \sigma^2 / \tau^2 = \sigma^2 / \bar{t}^2 \quad (6-6)$$

ここで  $\tau$  [h] は空間時間を示す。

E, Fカラムについて槽列モデルで考えた場合、槽数  $N$  は、無次元分散から次のように得られる。

$$N = 1 / \sigma \theta^2 \quad (6-7)$$

表 6-18 に示すように、E, Fカラムの槽列数はそれぞれ 2 槽、1 槽で近似できると考えられる。

この結果を用いてカラム流出濃度のシミュレーションを行い図 6-15 (a, b) 中に実線で示した。

シミュレーション式は以下のように行った。

Fカラムについて、1 槽の完全混合 (closed vessel) とすると、次式が成立する。

$$V \cdot dC_1 / dt = C_0 Q - C_1 Q \quad (6-8)$$

なお  $C_0$  [mg/L] は流入濃度,  $C_1$  [mg/L] は流出濃度,  $Q$  [L/d] は流量,  $V$  [L] は反応容積である。

$C_1$ について解くと次式が得られる ( $\tau = V/Q$ )。

$$C_1 = C_0 (1 - e^{-t/\tau}) \quad (6-9)$$

ここで本実験では $C_1 = C(t) - C_{\text{initial}}$ ,  $C_0 = C_F$  :  $C(t)$  はカラム流出濃度, であり、

$$C(t) = C_{\text{initial}} + C_F (1 - e^{-t/\tau}) \quad (6-10)$$

Eカラムについて、2槽として次の2式が成立する。

$$(V/2) \cdot dC_1/dt = C_0 Q - C_1 Q \quad (6-11)$$

$$(V/2) \cdot dC_2/dt = C_1 Q - C_2 Q \quad (6-12)$$

なお $C_0$  [mg/L] は流入濃度,  $C_1$  [mg/L] は第1槽流出濃度,  $C_2$  [mg/L] は第2槽流出濃度,  $Q$  [L/d] は流量,  $V$  [L] は反応容積である。

$C_2$ について解くと次式が得られる (式6-9を式6-12に代入)。

$$C_1 = C_0 \{1 - 2/\tau \cdot t \cdot e^{-2t/\tau} - e^{-2t/\tau}\} \quad (6-13)$$

ここで本実験では $C_1 = C(t) - C_{\text{initial}}$ ,  $C_0 = C_F$  :  $C(t)$  はカラム流出濃度で、

$$C(t) = C_{\text{initial}} + C_F \{1 - 2/\tau \cdot t \cdot e^{-2t/\tau} - e^{-2t/\tau}\} \quad (6-14)$$

シミュレーションカーブがEカラムではだいたい実測値と同様となり、Fについては少し異なるが、槽列モデルで近似できると判断した。

#### 6.2.6 反応速度に関する考察

ここでは、硫酸塩還元が確実に進行したD, E, Fカラムにおいて硫酸塩還元速度を検討するが、そのまえに各カラムにおいて、供給液切り替えの影響がなくなるのがどの時点かを確かめた。それぞれのカラムにおいて塩素イオンを分析しているので、この減少傾向から考察する。

Dカラムについて塩素イオンと硫酸イオンの濃度変化を図6-16に示す。40日には $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ともに供給濃度になっておりその変化から考えて、これ以降は灰からの溶出の影響はないと考えられる。ただし、E, Fカラムに比べカラム中の含有が多く残留していることからまだ、少量 $SO_4^{2-}$ 溶出が続いている可能性があり、 $\Delta SO_4^{2-}$ もあまり大きくないことから、58日でも完全にカラムからの影響を無視できるどうかは分からない。

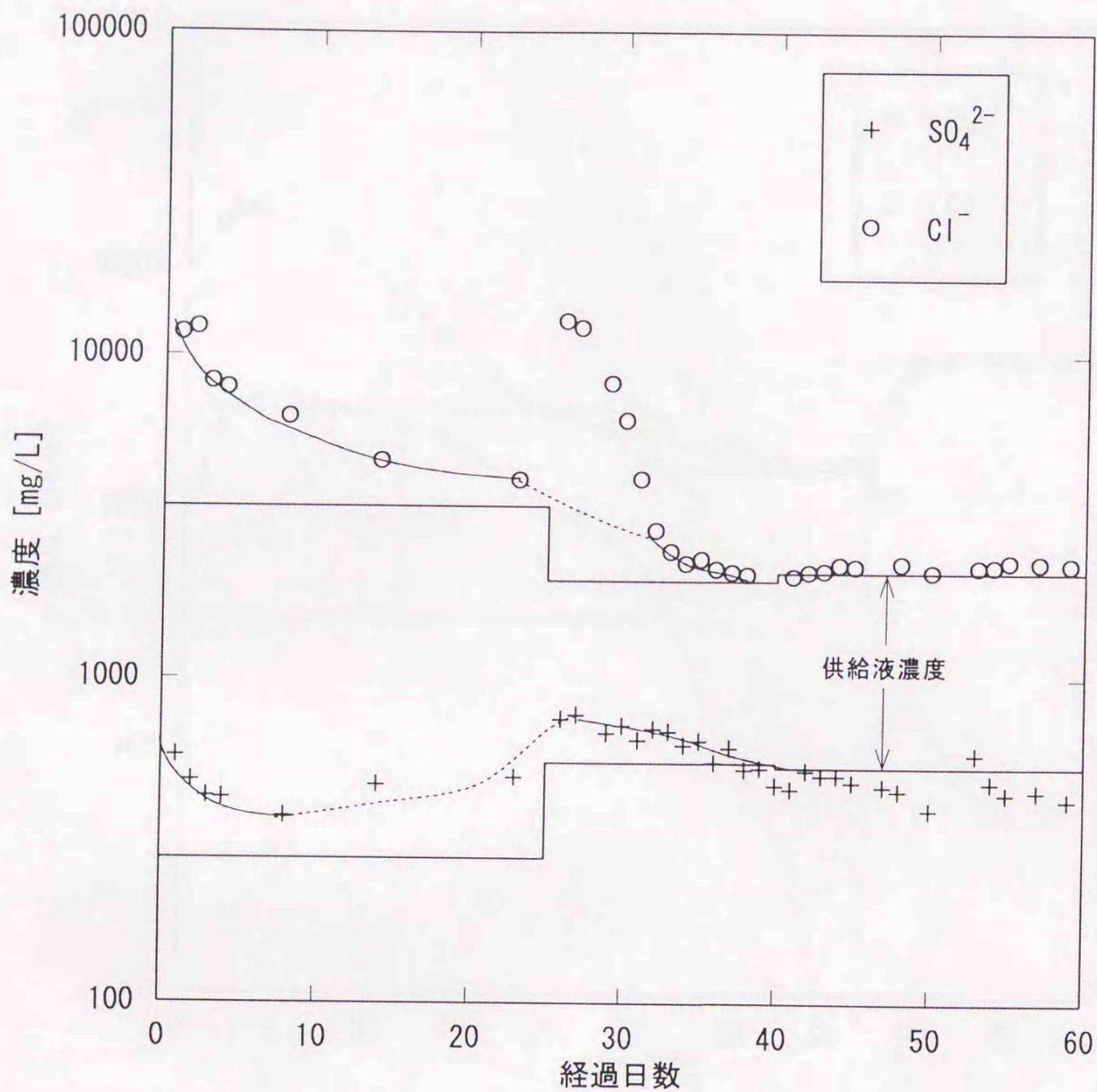


図6-16 硫酸イオン，塩素イオン濃度経時変化(Dカラム)

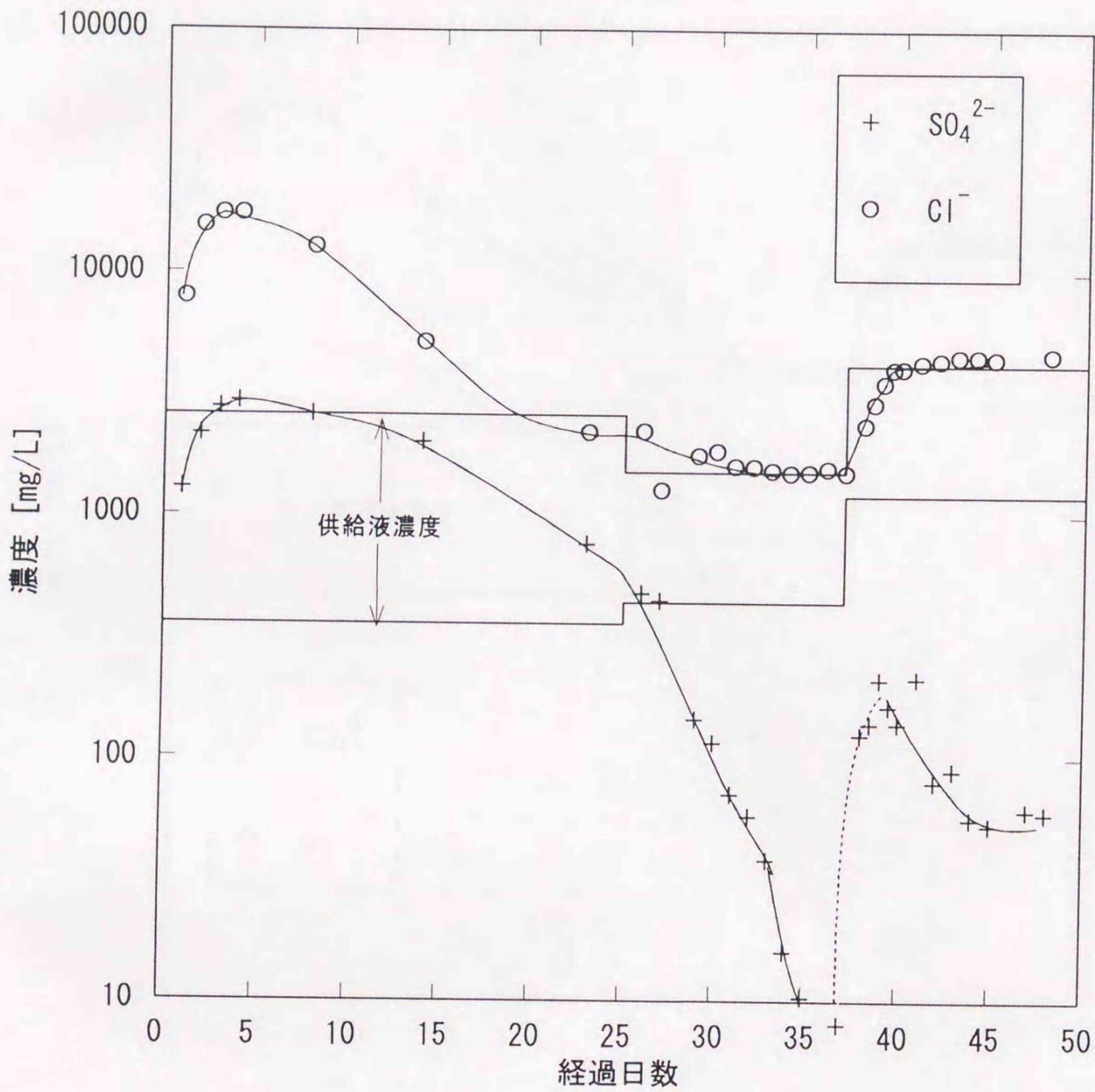


図6-17 硫酸イオン，塩素イオン濃度経時変化(Eカラム)

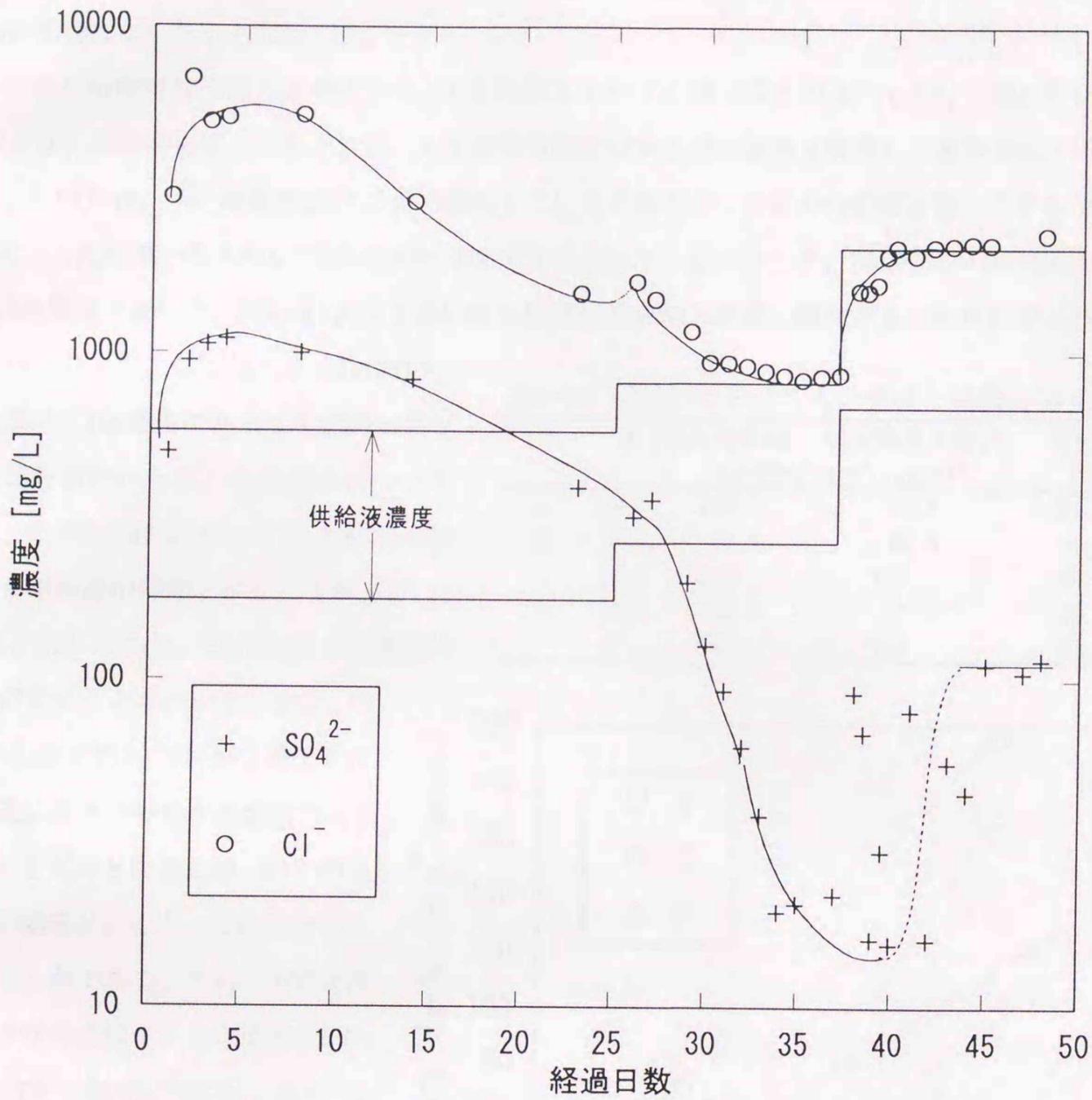


図6-18 硫酸イオン，塩素イオン濃度経時変化(フカラム)

Eカラムについても同様に図6-17に示す。Cl<sup>-</sup>はほぼ、33日に供給液濃度に達した。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は既に硫酸塩還元により28日には供給液濃度を下回っているため判断できないがそれ以前の減少カーブから考えて、35日には溶出影響はなくなっていると判断できる。またΔSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>から考えて、もし少量のカラムからの溶出があったとしても、無視できる範囲であるといえる。

Fカラムについても同様に図6-18にしめす。Cl<sup>-</sup>がほぼ35日で供給液濃度に達しているが、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は硫酸塩還元により28日程度で減少したため、10~23日付近の減少カーブから35日にはほぼ溶出の影響はなくなると判断した。

つぎに硫酸塩還元能力を検討する。D, E, Fカラムにおいて硫酸塩還元が進行しSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度がほぼ一定となった時点を実験の定常状態として流入負荷と硫酸塩還元速度を計算して表6-20に示す。なお、E, Fカラムは、供給液濃度を37日目に変更しているため35日, 45日の分析値を使ってそれぞれ求めた。TOCの高いE, Fカラムで流入の83~97%が還元されたことが分かり、TOCの低いDカラムにおいては20%程度であった。供給液TOCが大きいほど硫酸塩還元能力が高い傾向が見られたのでこれを図6-19に示した。ここでE, Fカラムにおいて

ほぼ同じTOC濃度であっても能力が異なることがわかった。この理由については、まずE, Fカラムについてトレーサ応答実験より平均滞留時間τがそれぞれ、37.4, 30.1 [h] であり、Eカラムのほうが滞留時間が長いことがわかる。また、カラムの混合状態もEカラムが2槽モデルで近似でき、Fカラムが完全混合(1槽)モデルとなるため、Eカラムのほうが効率が良くなっていると考えられる。さらにTOC利用の状態を比較すると(図6-12, 6-14) TOCの組成において、Eカラムにおいて未測定成分(図中Others)の利用がよく進んでいることからこれらの一部がSRBに有効に使われたと考えられる。

TOC濃度の高いE, Fカラムにおいては、大きな硫酸塩還元能力がある

表6-20 各カラムにおける入力負荷と硫酸塩還元能力

カラム	日	入力負荷 [g-SO <sub>4</sub> /(d·m <sup>3</sup> -layer)]	硫酸塩還元能力 [g-SO <sub>4</sub> /(d·m <sup>3</sup> -layer)]	還元率 [%]
D	58日	150	32.1	21.4
E	35日	74.3	72.5	97.6
	45日	204	195	95.6
F	35日	56.3	51.9	92.2
	45日	145	121	83.4

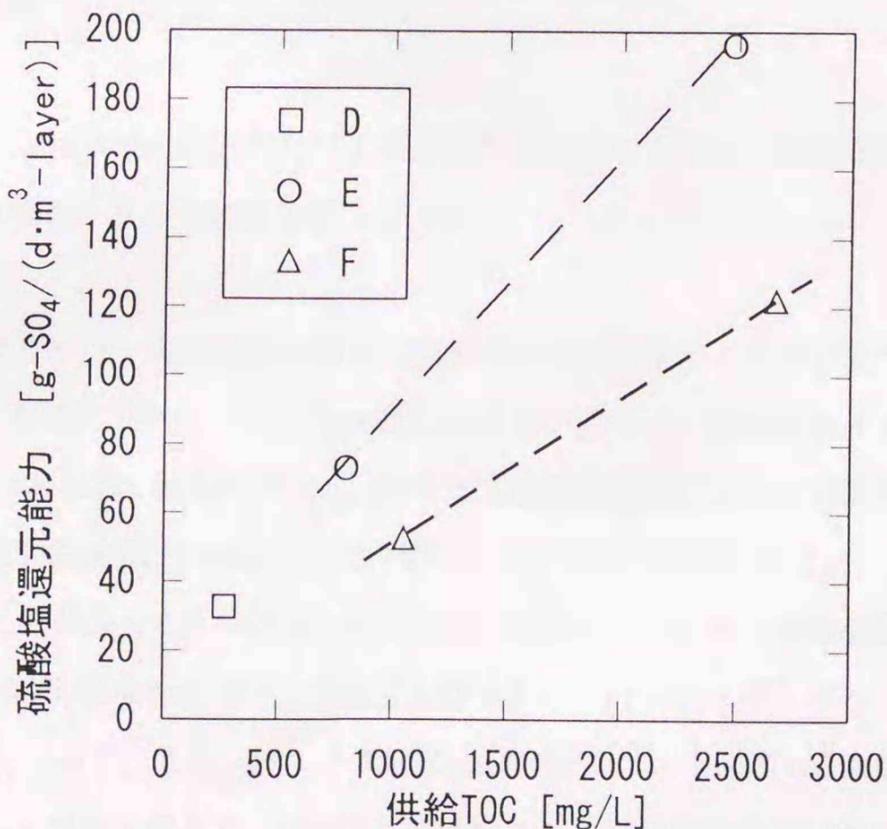


図6-19 供給TOCと硫酸塩還元能力

ことが明らかになった。ここで、E灰について、5.3節での溶出液中バッチ実験では、かなりの硫酸イオンが液中に残留したまま反応が停止していたが、本章におけるEカラム中では、供給液のTOC濃度が高い場合も低い場合も大きな還元率を持つことが分かった。ここで、このようなバッチ実験とカラム実験における相違の原因について検討する。

まず5.3節のE灰を用いた溶出液中バッチ実験（図5-13参照）についてみると、3日目まではORPも高く硫酸塩還元反応は進行していない。このときにTOCは大きく減少しており、SRB以外のORPを低下させるような実験初期の微生物反応が生じていると考えられる。0～3日目までのTOC成分の変化についてみると、TOC変化量（ $\Delta$  TOC）は $-9.75\text{mmol-C/L}$ （初期TOC  $54.3\text{mmol-C/L}$ ）、酢酸変化量（ $\Delta$  酢酸）は $7.4\text{mmol/L}$ 、糖変化量は $-21.9\text{mmol-C/L}$ （初期糖  $24.4\text{mmol-C/L}$ ）となる。この期間にTOCの18%、糖の89%が微生物に利用されていることから、硫酸塩還元が進行するまでにTOCの利用が大きかったことがわかる。これに対して、カラム実験では、SRBが充分反応できる状態になったカラムへ焼却灰溶出液を注入しており、TOCが有効にSRBに利用されたと考えることができる。また、バッチ実験の溶出液と本カラム実験の25～36日の溶出液は濃度が近いことから、バッチ実験におけるSRBによる利用TOC比率と、カラム実験35日目の比較を行う。バッチ実験17日目カラムでTOC消費の42%がSRBにより、カラム実験35日目では62.5%となる。このことから、カラム実験において、栄養利用がよく進行したことがいえる。

以上のバッチ実験とカラム実験の比較から、実際の埋立地においてもSRB至適環境になった場へ有機栄養と硫酸イオンを含む水が流入した場合、高い硫酸還元能力を持つことが推測できる。

#### 6.2.7 まとめ

この6.2節の実験において、すべてのカラムが炭酸中和及び土壌液植種が行われているため硫酸塩還元の進行の影響因子は、ほぼTOCのみと考えて実験をおこなった。

以下のことがこの節でわかった。

- 1) 4施設の焼却灰を用いたカラム実験において、硫酸塩還元反応は供給液のTOC濃度により差が見られ、高いTOCのカラム（E, F）では、早期にORP低下が見られ硫酸塩還元が進行し、流入硫酸イオンの90%程度が還元された。またTOCの低いカラムについて、Dカラムでは硫酸塩還元が進んだが硫酸還元量は少なく（21.4%）、Bカラムでは硫酸塩還元はほとんど進行しなかったと推測される。
- 2) 硫酸塩還元能力が最大となっていた時点でSRBが利用したTOCは、乳酸不完全酸化の硫酸塩還元を仮定した炭素収支においてTOC消費量の約40～60%程度となった。これに比べ第5章バッチ実験においてE灰17日では42%である。また、バッチ実験ではORP低下を伴う初期TOC消費が大きい。これらのことからバッチ実験と異なり、SRBの至適環境にある灰充填層内では溶出液のTOCが有効にSRBに利用されたと考えられる。

- 3) 反応が定常となったとみなせる時点での硫酸塩還元能力を求めたところ、それらが供給液 TOC により決まってくるのが推定できた。またその際に E, F カラムでは、TOC 濃度にはほとんど差がないにもかかわらず、還元能力に差が見られた。原因としては、滞留時間、混合状態、TOC 成分利用形態の違いが挙げられた。
- 4) 以上のことからカラム実験においても、焼却灰炭酸溶出液でのバッチ実験と同様に、TOC が反応の制限因子であることがわかる。
- 5) 灰充填層内での主な硫酸塩還元は乳酸不完全酸化反応であったと考えられる。

### 6.3 おわりに

本章で得られた結果をまとめると以下のようなになる。

6.1 節の実験ではイオン交換水をカラムへ通水した場合硫化物への転化率が低く、多くの硫酸イオンが未反応でカラム内を通過してしまった。したがってある焼却灰層に降雨が起こる場合その部分では硫酸塩還元は期待できず、硫酸イオンの大部分は下層へ通過してしまうと考えられる。

4 施設の灰充填カラムを用いた実験結果 (6.2 節) から分かるように、供給液 TOC の高いカラムにおいては十分に硫酸塩還元が進行し最大 80~90% 程度の硫酸塩利用が行われた。また TOC の低いカラムにおいては、硫酸塩還元が認められても最大 20% 程度の  $\text{SO}_4^{2-}$  減少であった。

5 章までの溶出液中での反応では、ORP が SRB の至適域に達するまでに他の微生物による TOC の消費が存在し、硫酸塩還元を利用できる有機物に限界があったが、カラム実験では、十分に硫酸塩還元が進行している (つまり SRB 至適域にある) 場に溶出液が供給されており、有機栄養が十分 SRB に与えられているため、多くの  $\text{SO}_4^{2-}$  が硫酸塩還元により硫化物となったと考えられる。

焼却灰層で硫酸塩還元が進行するためには最低でも TOC 200mg/L 程度が必要であると思われる。また、TOC が低いと硫酸塩還元が進行したとしても十分な硫酸塩還元能力が得られないことがわかった。実際の埋立地を考える場合、埋立地底部の硫酸塩還元が進行している領域に、上部からある程度長期にわたって TOC 及び  $\text{SO}_4^{2-}$  の供給が続くとすれば十分に硫化物蓄積層が形成されると思われる。

また中間覆土や埋立地底部に土壌を用いている場合は、灰層での硫酸塩還元が少ない (または起こらない) 場合に、重要な役割を土壌が担う可能性が考えられた。

## 第7章 結論

埋立地への搬入物が焼却灰主体となりつつある現在、埋立地からの重金属溶出による環境汚染ポテンシャルは高く、かつ長期的にわたって存在する。そのため、重金属流出を抑制するための不溶化プロセスの検討が必要となっている。重金属を埋立地内に固定する機構としては、吸着、沈殿生成が主であると考えられるが、その中では硫化物としての固定が不可欠である。また焼却灰は硫酸塩を多く含有することからも、硫酸塩還元菌 (SRB) による硫化物生成が、重金属固定プロセスとして期待できる。本研究では、微生物活動及び重金属溶出に重要である埋立地内の pH 中性化機構について検討した後、焼却灰埋立地での硫酸塩還元反応の可能性を基礎的に研究する、つまり焼却灰溶出液中での実験を行い、さらに埋立地条件に近いカラム充填層での実験を行った。以下に本研究の内容をまとめる。

第1章では、埋立地からの重金属汚染ポテンシャル、埋立地での重金属の挙動及び重金属の硫化物固定の重要性を述べ、本研究の目的及び意義を述べた。

第2章では、焼却灰埋立地内汚水の pH 中性化機構を検討するため、焼却灰における  $\text{CO}_2$  の吸収量と pH 低下の関係を探ることから、埋立地内の pH 低下は  $\text{CO}_2$  が主要因であることを確認し、またその  $\text{CO}_2$  が大気濃度レベル (0.03%) であっても、pH は中性域に達することを示した。

第3章では、本研究での各種分析方法を示し、試料として用いた8施設の焼却灰について特性比較を行った。硫酸塩還元の重要な要因の一つである焼却灰からの硫酸イオン溶出量は、pH 依存性を持ち、含有量と溶出量には相関がみられ、中性域では含有量の 30~50% が溶出した。また、TOC 溶出量について、熱灼減量と溶出する TOC には高い相関が見られた。硫化物と反応する金属量把握のために焼却灰の硫化物吸収量を調べたところ、灰中の硫酸塩のほとんどが硫酸塩還元により硫化物とならなければ全金属類は硫化できないことがわかった。ただし、埋立地内では上部からも硫酸塩が供給されるため、このバランスはそれほど重要ではないと考えられる。最後に焼却灰埋立地内でのボーリング調査の SRB 存在数の垂直分布について検討し、焼却灰層においても SRB が存在することを確認した。

第4章では、炭酸中和をおこなった焼却灰溶出液 (固液比, 1g/10mL) での SRB の環境因子と反応特性について検討した (1施設灰のみ)。硫酸塩還元には低い ORP (-300mV 程度) が必要であるが、焼却灰溶出液中でも微生物活動により ORP が SRB の至適域まで下がることが確かめられた。また、環境因子の pH, 温度, ORP については、焼却灰炭酸溶出液中の反応においても既往の SRB 研究 (自然界中及び排水処理プロセス) とほぼ同じ結果を得た。各種栄養基質の添加により今回の実験で反応した SRB は乳酸資化性 (不完全酸化) であることが確かめられた。そして、灰溶出液中の硫酸塩還元反応における TOC の影響はきわめて大きく、反応の制限因子であった。TOC 成分の変化から推定すると、本実験においては他の微生物活動による TOC 消費も大きく結局 SRB が利用できる TOC は全 TOC の約 1/4 であった。高濃度溶出液実験において、溶出液濃度が高いほど ORP 低下が遅

れたが、これは好気性や通性嫌気性細菌の増殖が遅れるためと推測された。なおORPがSRB至適域に達するとすぐに、硫酸塩還元が進行した。高濃度溶出液のORP低下遅延の原因として考えられる塩濃度及び重金属濃度について添加実験を行ったところ、高塩濃度ではORP低下が遅れたが、55日程度で硫酸塩還元が進んだ。また重金属添加ではわずかな影響しかなかった。

第5章では、実際の焼却灰が多種多様であることから、8施設の焼却灰溶出液（炭酸中和）中の硫酸塩還元の起きる条件について検討した。得られた結果は、溶出液TOCが200mg/L以上ある場合硫酸塩還元がはっきりと認められ、ORPがSRB至適域に達するのに必要な日数はあまり変わらなかった。糖の減少と酢酸生成に伴ってORPが減少することが、すべての焼却灰溶出液中でみられた。どの施設の焼却灰溶出液においても、反応の進行とともに酢酸蓄積がおこり、利用可能な有機物が無くなり硫酸塩還元反応が停止したように見られる。しかし、少数のサンプルにおいて酢酸資化性硫酸塩還元と見られる反応がおこった。反応における植種の影響について調査したところ、菌種が豊富で活性が高い下水汚泥植種のほうが、土壌植種の場合よりも早く、大きく硫酸塩還元反応が起こった。以上の検討から焼却灰溶出液中で確実に進行すると考えられる硫酸塩還元反応は主に乳酸不完全資化性であるといえた。

第6章では、実際の埋立地条件により近い灰充填カラムを用いて実験を行った。カラム実験は2種類の方法で行った。6.1節の実験は灰カラムと土カラムを直列に接続し灰カラム上部から降雨を与えることにより埋立地内での焼却灰と土壌（覆土、底部）を模擬して実験した。6.2節の実験は硫酸塩還元反応が充分活性化した焼却灰層においてどの程度の硫酸塩還元能力（硫化物生成能力）があるか4施設の灰を充填したカラムを用い、上部からはそれぞれの焼却灰溶出液（炭酸中和）を供給し確かめた。6.1節の実験では、pH中性でTOCが数100mg/L程度以上存在すれば30日程度で硫酸塩還元反応が起こることがわかった。ただし硫酸塩還元が生じるまでに多くの硫酸イオンが流出してしまっただけで、硫化物への転化率は低かった。また炭酸中和していない灰充填カラムにおいてはpHが高くて硫酸塩還元反応は起こらなかったが、それに接続した土充填カラムでは反応が起こった。6.2節では、供給液TOCが高いカラムでは早期にORP低下がみられ硫酸塩還元反応が進行し、流入硫酸イオンの約90%が減少した。最大硫酸塩還元速度を求めたところ、ほぼ $100\sim 200 \text{ g-SO}_4 / (\text{d} \cdot \text{m}^3\text{-layer})$ となった。TOCの低い場合ORP低下は遅く、硫酸塩還元が進行しても硫酸イオン減少量は少なかった。これらのカラム実験に共通して、溶出液中反応同様にTOCが反応に大きな影響をもった。また、カラム実験では溶出液中と異なり反応の活性が高い場へ有機栄養と硫酸イオンが供給されるため、多くの硫酸イオンが減少した。これらのことから、埋立地の底部において硫酸塩還元が進行した場合、長期にわたり上部からTOC及び硫酸イオンの供給があると、十分に硫化物蓄積層が形成されると思われる。また、中間覆土等に土壌を用いている埋立地では、焼却灰層での硫酸塩還元が少ない場合に、重要な役割を土壌が担う可能性がある。

以上のように、都市ごみ焼却灰埋立地における硫酸塩還元による硫化物生成について基礎的に検討した。これにより、埋立地における重金属固定に対し微生物的硫酸塩還元反応が有効であることを示し、埋立地が重金属流出による環境汚染源とならないための管理方法及び埋立地における重金属流出抑制を行うための埋立工法に対する基礎的なデータとして有益な知見を与えた。

ここで、これまでの研究をふまえて実際の埋立地での硫酸塩還元を考えたものを、図7-1に示す。埋立地では降雨があり、層内を水が浸透して行く。そこで灰と水の接触により、灰からの硫酸イオン、TOC、重金属の溶出があり、それらが水と共に徐々に埋立地下方へ移動することになる。6.1節のカラム実験では、埋立表層で降雨により各成分が溶出し、中間覆土層で硫酸塩還元が進行することに相当する。灰層でpHが高くとも、中間覆土層では硫酸塩還元が進行する可能性が確かめられた。しかし、かなりの硫酸イオンは下方へ流出してしまうことが明らかとなった。埋立地底部で硫酸塩還元が進行するならば、長期にわたり硫酸イオンとTOCの供給が続くと言える。するとそのような場では、硫酸塩還元が活発に進行し硫化物集積層が形成されると考えられる。そのような層が形成されると、硫酸イオンやTOCが減少し硫酸塩還元が少なくなった時点においても、上方から溶出した重金属がその場で、固定されると考えることができる。このことを確かめるため、6.2節におけるカラム実験を行い、TOCの高い間隙水が流入する場では、大きな硫酸塩還元能力が生じ、硫化物集積層が形成されることが確かめられた。

最後に、現在の埋立構造が焼却灰埋立地の構造として適しているのかどうか、どのように変えていく必要があるのかを本研究を通して提案する。

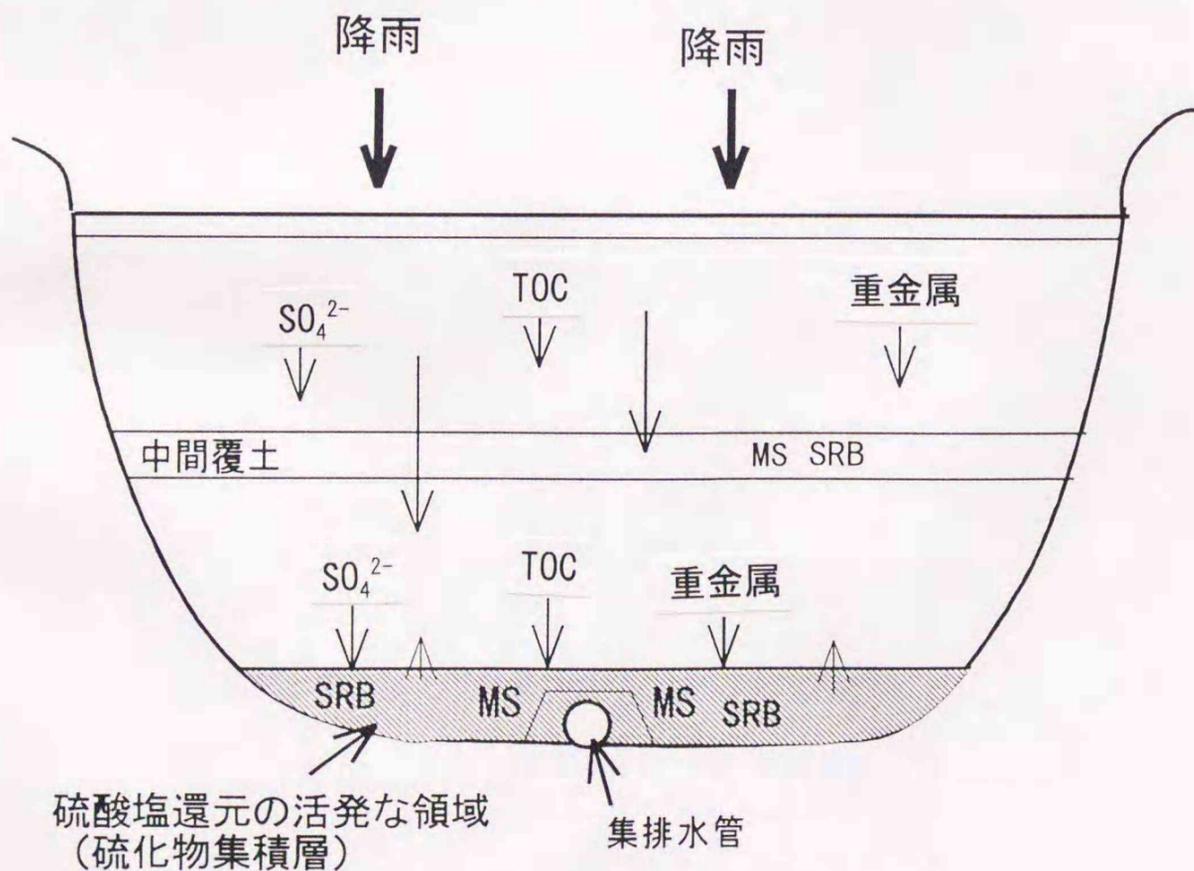


図7-1 埋立地における硫酸塩還元反応

重金属固定のための硫酸塩還元から、現在の準好気性埋立構造の埋立地を見ると、実際の埋立地浸出水 pH が中性であることから、埋立地内は部分的には中性化が進行していると考えられる。また、ORP についても部分的には、嫌氣的ゾーンになる構造を持っている。SRB の利用する有機栄養の面から見ると、焼却技術に向上に伴う熱灼減量の低下によって埋立地へ搬入される焼却灰中の有機物量は小さくなっている。これらのことから、現在の埋立地においては、重金属固定に十分な硫酸塩還元は起きていないと言える。

そこで、重金属固定を促進できる埋立構造（方法）について、簡単に提案する。

- ・埋立初期には現在同様に、大気の侵入により TOC 分解と層内 pH 低下を促進し、低下に伴って大気の遮断を行うことにより嫌気状態に移行させる。
- ・溶解した硫酸イオンや TOC そして重金属などが、縦型ガス抜き管を通して埋立地外に早く流出しないように、埋立地内の浸透水が底部硫化物集積層を通過するような管の設置を行う。
- ・灰中の熱灼減量のある程度残すことが必要ではないかと思われる。

今後の研究課題は、

- ・実際の埋立地を考えたスケールアップした実験などによる、最適な埋立方法の検討
  - ・埋立処分の前処理としての硫酸塩還元反応の適用についての検討
  - ・硫化物集積層の長期的な酸化、重金属の再可溶化の検討
- などが挙げられる。

## 謝辞

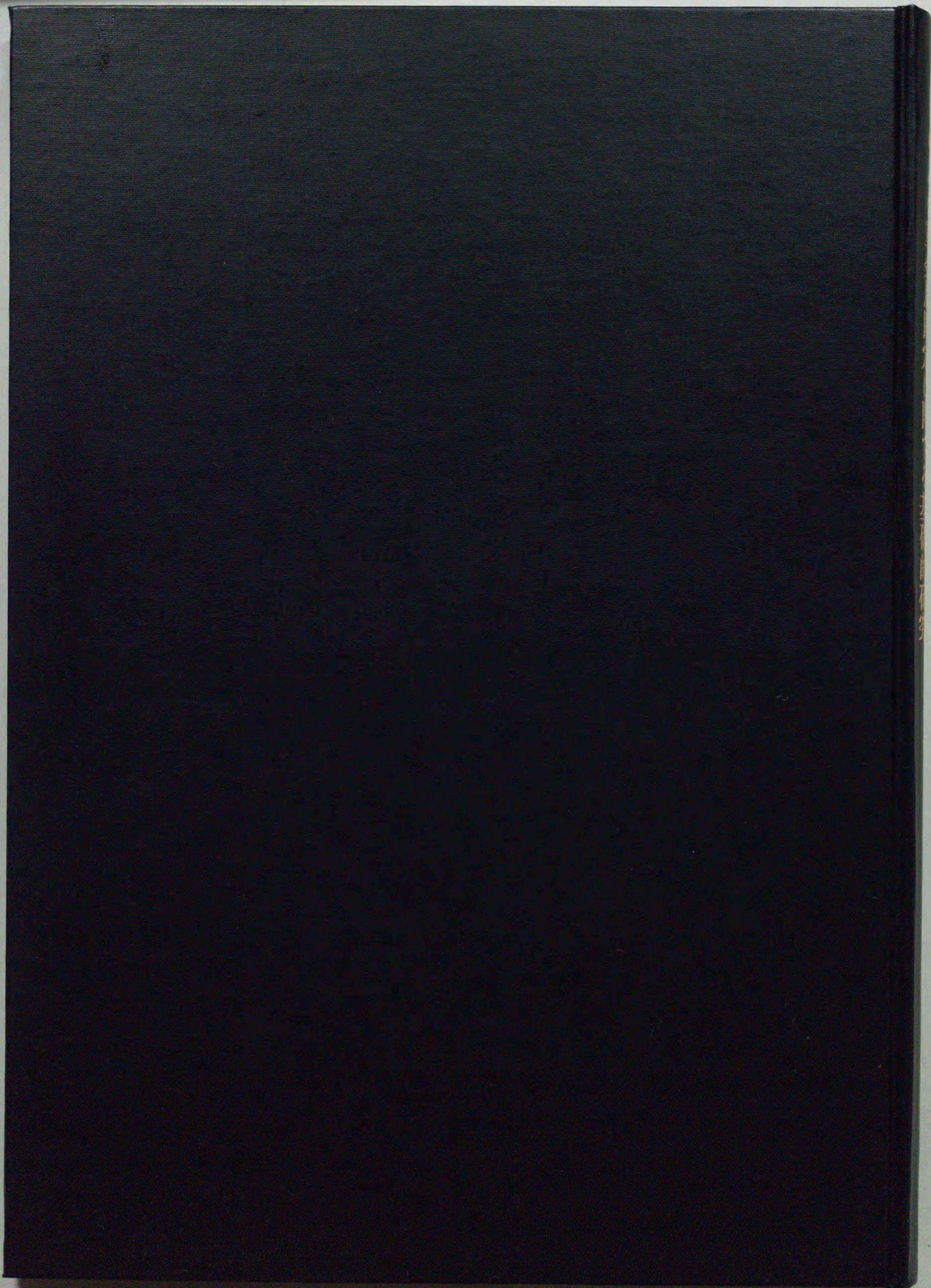
本研究を進めるに当たり、終始御指導を賜り論文作成の詳細まで丁寧に見ていただき、また最高の研究環境を与えてくださった、北海道大学工学部衛生工学科清掃工学講座 田中信寿 教授に心から感謝いたします。また、本研究を進めるにあたって、懇切丁寧に多くの研究計画及び論文へのご助言と指導をいただきました松藤敏彦 助教授に深く感謝いたします。

実験試料として焼却灰を快くご提供いただきました札幌市、千歳市、石狩町など多くの自治体の担当者の方に感謝の意を表します。

実験において、装置の制作、分析機器の問題また、多くのサンプル分析などで、係わってくださった、松尾孝之 技官に深く感謝いたします。直接、各種実験を手伝っていただいた、谷口修士 氏、河野孝志 氏、増田剛 氏に感謝いたします。

硫酸塩還元菌について、御助言していただいた下水工学講座の岡部聡 助手に感謝いたします。また、精神的な支えとなってくれた東條安匡 助手に深く感謝します。

最後に研究遂行及び本論文の作成にあたって、ご協力を得た清掃工学講座の皆様に感謝します。



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8  
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

# Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue	Cyan	Green	Yellow	Red	Magenta	White	3/Color	Black
[Patch 1]	[Patch 2]	[Patch 3]	[Patch 4]	[Patch 5]	[Patch 6]	[Patch 7]	[Patch 8]	[Patch 9]

# Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

**A** 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

