

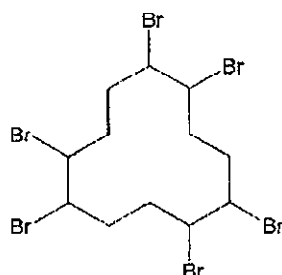
# 1,2,5,6,9,10-ヘキサブロモシクロドデカンの分析

棚田 京子

第20回環境科学セミナー（東京都）

平成15年3月

構造式



| 分子式   | 分子量    | 融点<br>°C | Log Pow | 水溶解度<br>mg/l             | 備考  |
|---|--------|----------|---------|--------------------------|-----|
| C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>6</sub> | 641.70 | 185~195* | 5.8     | 8.6 × 10 <sup>-3</sup> * | 難燃剤 |

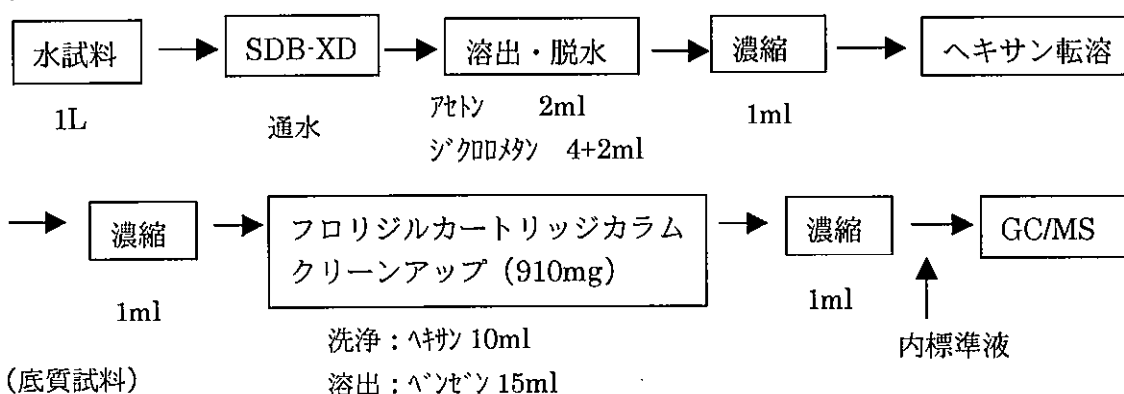
\* chem. bank

## 1 分析法要旨

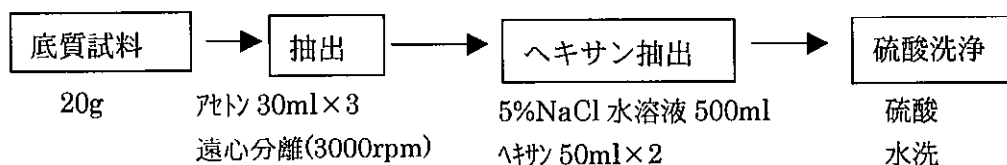
水質試料はエムポアディスク SDB-XD で抽出後、必要があればフロリジルカートリッジカラムでクリーンアップし、GC/MS-SIM で定量する。底質試料は、アセトンで抽出後ヘキサンに転溶し、硫酸処理、フロリジルカートリッジカラムクリーンアップを行い、GC/MS-SIM で定量する。生物試料は、ヘキサン/アセトンの混合液で抽出後、アセトニトリル/ヘキサン分配し、硫酸処理、フロリジルカートリッジカラムでクリーンアップを行い、GC/MS-SIM で定量する。

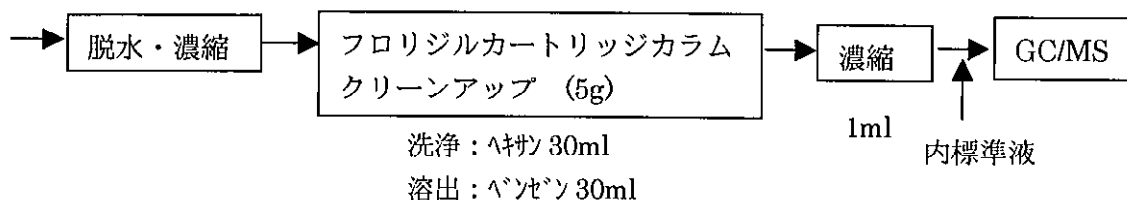
## 2 分析法フローチャート

(水質試料)

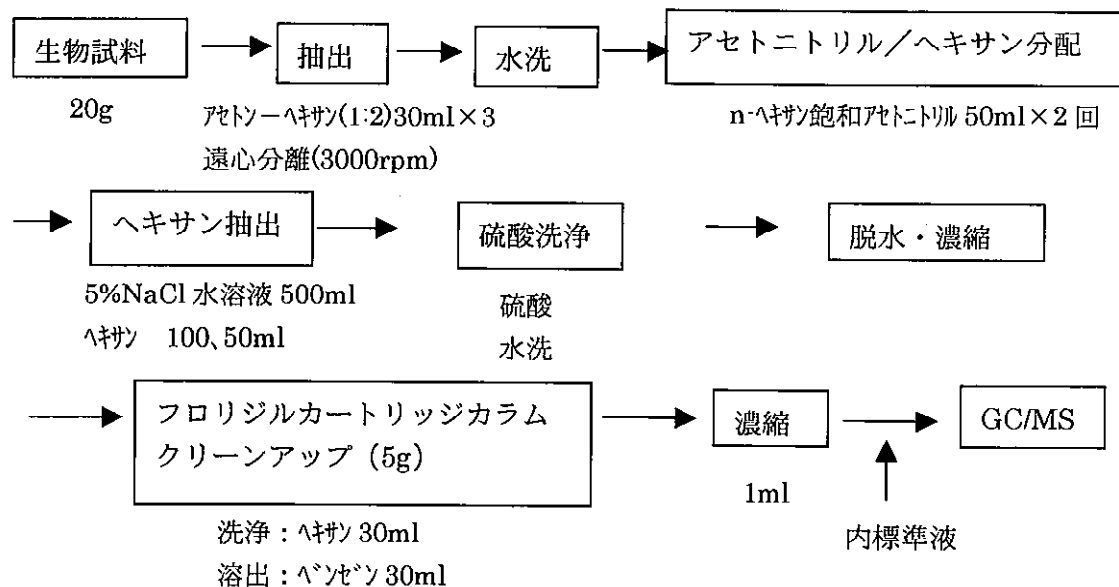


(底質試料)





(生物試料)



### 3 解説

#### (1) GC/MS 測定

装置 (例): 島津 GCMS-QP2010

[GC/MS の測定条件]

カラム (例): J&W 社製 DB-1 30m×0.25mm×0.1μm

カラム温度: 50°C (1.5min) —20°C/min. —250°C—10°C/min.—300°C (3min)

注入口温度: 250°C

キャリアガス: 1.5ml/min (定流量モード)

注入法: スプリットレス (1分後パージ)

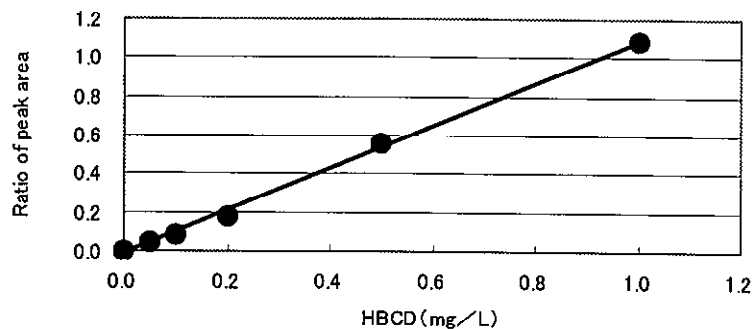
インターフェース温度: 280°C

モニターイオン: 159 (定量)、239 (確認)

内標準物質 264 (ペリレン d12)

#### (2) 検量線

図1 検量線の例



(3) 本分析に用いたGC/MSの装置検出限界 (IDL) を以下に示す。

| 物質名                           | 1,2,5,6,9,10-ヘキサブロモシクロトデカン |       |
|-------------------------------|----------------------------|-------|
| 試料量(ml)                       | 1000                       |       |
| 最終液量(ml)                      | 1                          |       |
| 注入液濃度( $\mu\text{g/ml}$ )     | 0.1                        |       |
| 装置注入量( $\mu\text{l}$ )        | 1                          |       |
| 結果                            | 1                          | 0.088 |
|                               | 2                          | 0.084 |
|                               | 3                          | 0.081 |
|                               | 4                          | 0.092 |
|                               | 5                          | 0.080 |
|                               | 6                          | 0.085 |
|                               | 7                          | 0.082 |
| 標準偏差                          | 0.0042                     |       |
| IDL( $\mu\text{g/ml}$ )       | 0.0081                     |       |
| IDL試料濃度換算値( $\mu\text{g/l}$ ) | 0.008                      |       |
| S/N                           | 11                         |       |
| 平均( $\mu\text{g/l}$ )         | 0.084                      |       |
| RSD(%)                        | 5.0                        |       |

(4) 検出限界及び定量限界

| 水質 ( $\mu\text{g/l}$ ) |      | 底質 ( $\mu\text{g/kg}$ ) | 生物 ( $\mu\text{g/kg}$ ) |
|------------------------|------|-------------------------|-------------------------|
| 検出限界                   | 定量限界 | 検出限界                    | 検出限界                    |
| 0.087                  | 0.29 | 検討中                     | 検討中                     |

#### 4 分析操作上の検討点

- ① GCでは、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ の異性体は分離できなかった。
- ② スチレンジビニルベンゼン系 (PS-2、ENVI-chromP) 及び ODS 系 (C18、ENVI-18) の固相カートリッジでは、水試料から良好な回収が得られなかった。
- ③ アルカリ分解では脱ブロム化が起こった。

#### 5 分解性スクリーニング結果 (岡山県環境保健センター：昭和61年度)

| pH | 初期濃度<br>( $\mu\text{g/ml}$ ) | 1時間放置後の<br>残存率 (%) | 5日間放置後の残存率 (%) |     |
|----|------------------------------|--------------------|----------------|-----|
|    |                              |                    | 暗所             | 光照射 |
| 5  | 0.1                          | 100                | 100            |     |
| 7  | 0.1                          | 100                | 100            | 100 |
| 9  | 0.1                          | 100                | 100            |     |

## 6 マススペクトル

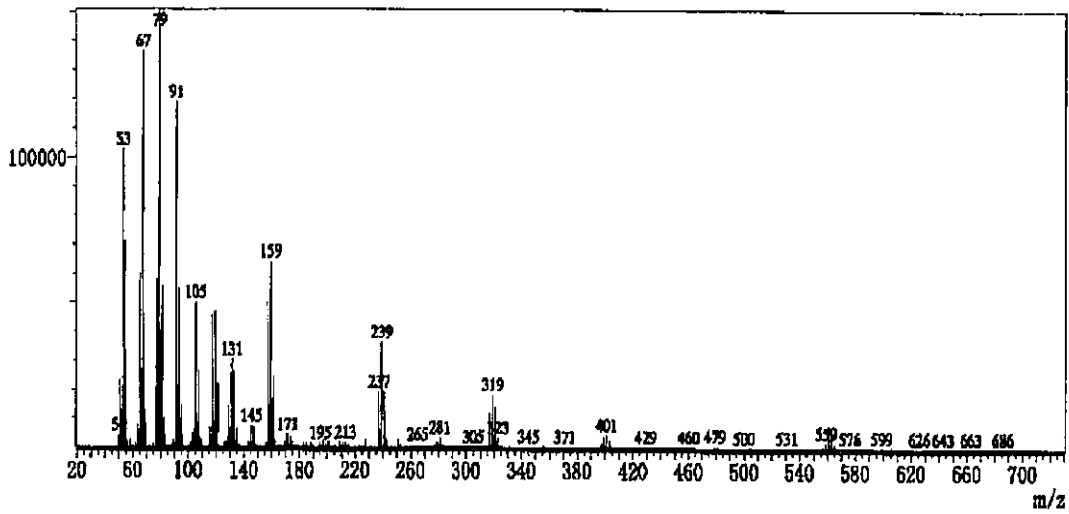


図2 1,2,5,6,9,10-ヘキサブロモシクロドデカンのマススペクトル

## 7 SIM クロマトグラム

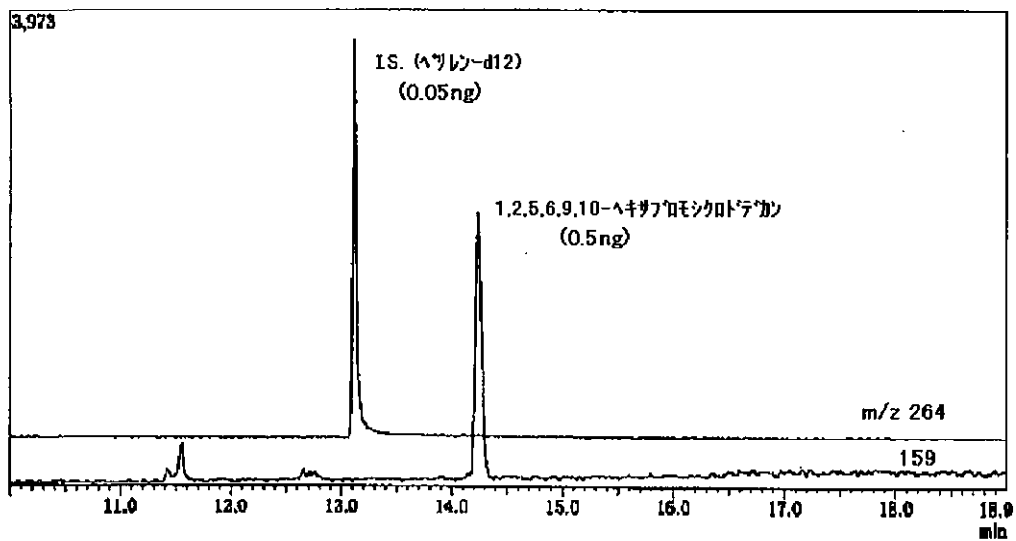


図3 1,2,5,6,9,10-ヘキサブロモシクロドデカンのSIM クロマトグラム

## 8 参考文献

環境庁 環境保健部 保健調査室：昭和61年度化学物質分析法開発調査報告書

# 洞海湾環境修復（ムラサキイガイ養殖筏）の魚類蝟集効果について

田中和彦、吉川ひろみ、山田真知子

第37回日本水環境学会年会（熊本市）

平成15年3月

## 1 はじめに

当研究所では、平成7年度からムラサキイガイを用いた水質浄化・環境修復に関する研究を続けてきた。その成果を踏まえて、平成14年1月、湾口から5.5kmの若松側湾岸に、環境修復施設（ムラサキイガイ養殖筏）を設置し、実証実験を開始したところである。

平成14年度は、本施設に期待される生物の生息環境修復効果について、定性的な魚類調査を行い若干の知見を得たので報告する。

## 2 調査項目及び方法

魚類調査：①アンドン籠による魚類採捕および潜水による目視観察、ビデオ・写真撮影（3月、5月、7月、12月） ②水中ビデオカメラによる24時間観察（6月、10月） ③水上からの目視観察（適宜）。

環境調査：水質、底質、プランクトン、底生生物

餌生物調査：魚類の胃内容物、付着動物

## 3 結果

7月の潜水調査で確認された魚類は、本施設では14種343尾に対し、筏から17m離れた対照区では8種146尾であった。これまでに本施設で観察又は採捕された魚類は約30種に及び、春から初夏にかけては、ウミタナゴが、夏季から秋明にかけては、メジナとクロダイが優占した。採捕されたメハルの全長は、5月には48.2mm (n=49)、7月には67.8mm (n=6)と成長が観察された。ウミタナゴやクロダイ等は採捕数が少なく、概ね100、150mmの範囲であった。

一方、24時間調査では、これらの魚類は、日の出から日没にかけて多数出現しており、夜間には魚種、個体数とも著しく減少した（図1）。昼間の魚類はさかんにロープや筏側面をつつく摂餌行動が観察され、アミメハギ、ウミタナゴ、クロダイ等の胃内容物からは、二枚貝の稚貝と甲殻類等（図2）が確認された。また、養殖ロープ、筏壁面や護岸には、二次付着生物として、小型のヨコエビやワレカラが観察された。

## 4 考察

今回観察された魚類は、すべて平成元年の洞海湾総合調査で生

息が確認されたものであり、その全長から概ね1、2年以内の未成年魚と推定された。本施設は、洞海湾に生息する魚類の特に未成年魚の生育場所となっていることがうかがわれる。

魚類24時間調査、採捕された魚類の胃内容物調査及び付着生物調査の結果から、魚類は本施設の二枚貝稚貝と二次付着生物として多数生息しているヨコエビやワレカラを目当てに蝟集していることが考えられる。

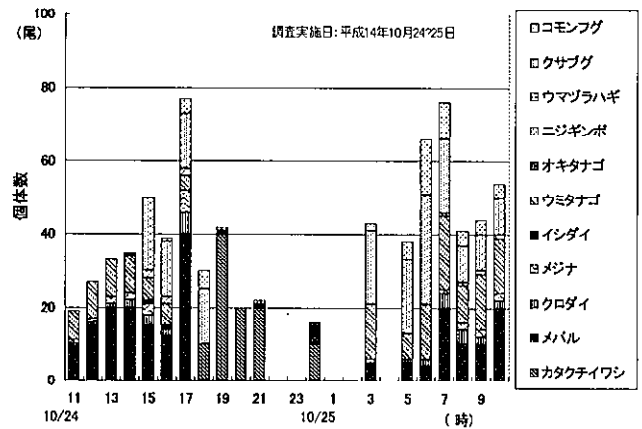


図1 修復施設での終日魚類出現状況

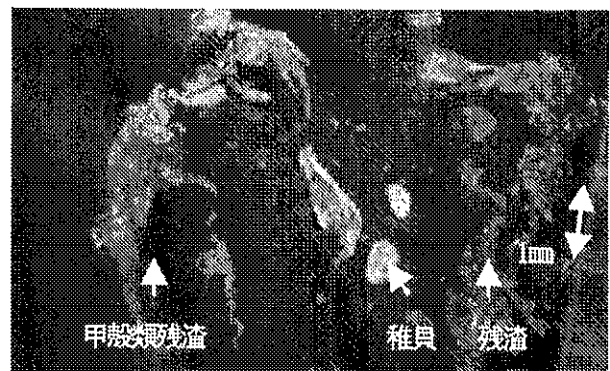


図2 アミメハギの胃内容物

## 5 まとめ

今回の調査で、定性的にはあるが①本施設が魚類の蝟集効果を持つこと②蝟集する魚種は経時的に変化していること③未成年魚の生育場所、特に昼間の摂餌場所として利用されていること等が明らかになった。今後は、この施設の持つ生物生息環境修復機能をより定量的に検証していく計画である。加えて、底質等周辺環境へ及ぼす影響についても明らかにしていく必要がある。

# 生物学的環境修復におけるムラサキガイの肥料化処理研究

田中和彦、吉川ひろみ、山田真知子

第37回日本水環境学会年会（熊本市）

平成15年3月

## 1 はじめに

当所で取得した特許「海水又は淡水の浄化方法」（平成11年取得）の実証研究のため、平成14年1月に洞海湾環境修復実証施設（ムラサキガイの養殖筏）を設置した。本研究では、このムラサキガイを資源として活用するため、広葉樹の剪定枝チップと混合して肥料化を試みた。出来上がった肥料について、その活用可能性を検討した。

## 2 実験方法

### 2-1 肥料化処理

材料は、平成14年8月まで約6ヶ月間養殖したムラサキガイ630kgとアカギ等の広葉樹の剪定枝チップ4.2m<sup>3</sup>を混合し「ムラサキガイ堆肥」とした。また、対照区として、同量の剪定チップにムラサキガイと同等の窒素量となる硫酸((NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)36kgを加え「硫酸堆肥」とした。材料には種堆肥(ぼかし等)は使用しなかった。肥料は混合後、屋外のコンクリート製堆肥槽に積み、十分に散水した後、ビニールシートで覆い乾燥を防いだ。切り返しは、19、31及び49日目の計3回実施し、毎回150L程度の散水を行った。実験期間中、1週間ごとに堆肥内温度と外気温を測定した。

### 2-2 肥料成分及び有害成分の分析

窒素、リン酸、加里等の肥料成分6項目を肥料分析法に準じて測定した。有害成分であるヒ素、カドミウム、鉛等、重金属類の分析は、各検体を真空冷却乾燥した後、粉碎し、ICP質量分析法で測定した。また、水銀は、衛生試験法に基づき硫酸還元法で窒素分解した後、還元気化原子吸光法で測定した。

## 3 結果及び考察

### 3-1 肥料化処理

ムラサキガイ堆肥は、実験開始3日後には、約70℃に昇温し、3週間後には低下を始めた。一方、硫酸堆肥は、3日後には約60℃に昇温し、5週間経過後に低下を始めた。熟成したムラサキガイ堆肥の性状は、硫酸堆肥と比較してチップが黒く、もろかった。

### 3-2 肥料成分及び有害成分の分析結果

ムラサキガイ堆肥と硫酸堆肥は、炭素窒素比が順に20、30でムラサキガイ堆肥の方が分解が進んでいることが示された。重金属類については、どの項目についても肥料取締法の公定規格濃度の1/10~1/50であった。

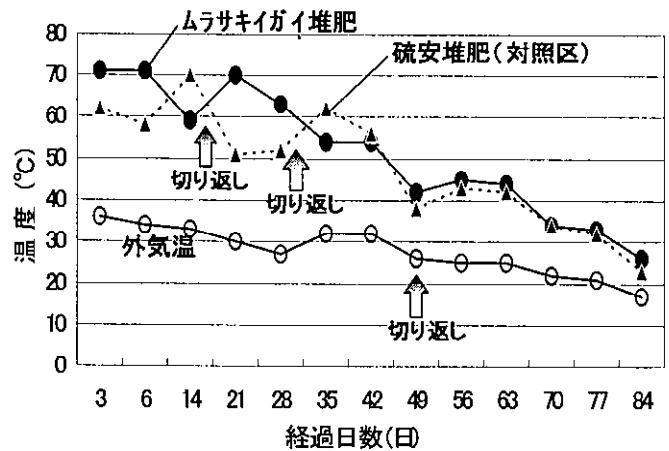


図1 発酵期間中の堆肥温度と気温の変化

表1 肥料成分及び重金属類の分析結果

| 分析項目                          | 単位       | ムラサキガイ堆肥 | 硫酸堆肥  | 有害成分公定規格* |
|-------------------------------|----------|----------|-------|-----------|
| N                             | %        | 0.51     | 0.67  |           |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | %        | 0.13     | 0.13  |           |
| K <sub>2</sub> O              | %        | 0.23     | 0.18  |           |
| C/N比                          | —        | 20.6     | 30.9  |           |
| 水分含有量                         | %        | 65.5     | 67.0  |           |
| CaO                           | %        | 8.18     | 1.03  |           |
| As                            | μg/g-dry | 1.3      | <0.1  | 50        |
| Cd                            | μg/g-dry | 0.40     | 0.38  | 5         |
| Pb                            | μg/g-dry | 7.6      | 23    | 100       |
| Hg                            | μg/g-dry | 0.040    | 0.021 | 2         |

\*肥料取締法(H12.28 施行)

## 4 まとめ

ムラサキガイと剪定枝チップの混合肥料は、発酵温度が高く、熟成期間が短いことにより、短期で良好な分解作用が得られるとわかった。また、有害成分等も問題のないことが確認された。今後は、この肥料を使った植物育成試験(肥料性能試験)及び高温発酵を促した細菌に関する研究等を進める計画である。

# 過栄養沿岸海域（北九州市・洞海湾）における海洋環境と赤潮形成

多田邦尚（香大農）、森下正和（香大農）

門谷茂（北大院水産）

濱田建一郎、山田真知子

第5回日本水環境学会年会シンポジウム（府中市）

平成14年9月

## 1. はじめに

福岡県北九州市の洞海湾は奥行きが約13 km、幅は湾口部で約1.2 km、湾奥部では0.3 km、平均水深は約7mの水路状の小さな内湾である。湾岸には製鉄をはじめ化学、窯業等の多数の工場が立地し、湾内に流入する河川も湾奥部に集中している。洞海湾は、高度経済成長期の1960年代に重工業の発達に伴いその汚染がピークに達し、かつては「死の海」と呼ばれるまでになった。しかし、その後の様々な対策が効果を奏して、近年は、多くの生物が湾内に戻るまでにその水質環境は回復してきた。しかし、この海は依然として過栄養状態にあり、夏季には毎年赤潮が頻発し貧酸素水域が発生するなど、現在でも国内では最も高栄養化した内湾とされている。

本報告では、本湾における水塊構造と植物プランクトン粒子を含めた物質の移動、蓄積、さらに赤潮形成機構についても考察する。

## 2. 現場調査

1996年4月から1997年4月までの13ヶ月間、湾奥および湾中央部の観測点（Stn.6 および T、図1）において毎月定点観測を行った。また、これに加えてStn. Tでは1996年7月24日から9月3日まで週1回の割合で観測を行った。観測では水温、塩分、栄養塩濃度、植物プランクトンの現存量および、その光合成量（一次生産量）の測定を行った。植物プランクトンの一次生産量は $^{13}C$ 法を用いて行った。栄養塩の分析はテクニコン、オートアナライザーIIによった。

## 3. 植物プランクトン現存量およびその生産量

観測点Stn. TおよびStn.6における有光層中の植物プランクトンの現存量および生産量の季節変動を図2に示した。両定点で水温が20℃以上となる7～10月にかけて、植物プランクトンの現存量および生産量ともに高いことが特徴的であった。逆に、これ以外の期間では植物プランクトンの現存量および生産量は非常に低かった。水柱内積算Chla量はStn.

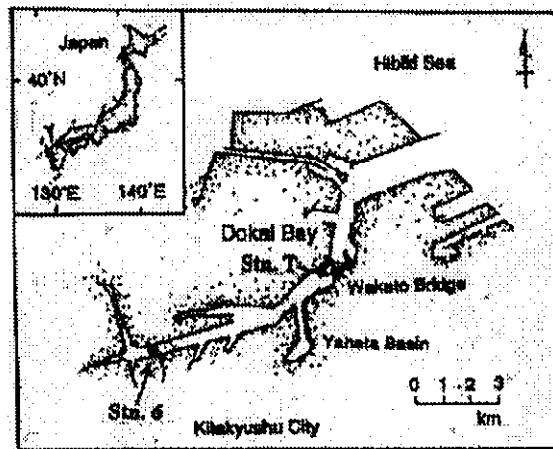


図1 洞海湾の調査観測点

T およびStn.6 でそれぞれ2.73～81.8、2.97～114mg/m<sup>2</sup>の範囲で、両観測点とも7月から10月に高く、それ以外の期間では24 mg/m<sup>2</sup>以下であった。また、年間基礎生産量はStn. TおよびStn. 6で、それぞれ180 gC/m<sup>2</sup>/year、295 gC/m<sup>2</sup>/yearと見積もられ、そのうち6割以上が7～9月にかけての3ヶ月間で生産されていた。

洞海湾では、年間を通して栄養塩濃度が非常に高く、季節的な変動は認められない。観測を行った二つの観測点の表層水中の平均栄養塩濃度は表1に示した通りである。湾中央部のStn. TではDIN、PO<sub>4</sub>濃度がそれぞれ100 μM、1.5 μMをしばしば越えており、湾奥のStn. 6ではさらに高濃度となっていた。さらに、DIN中のNH<sub>4</sub>濃度がNO<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>濃度よりも高いことが特徴的であった。従って、栄養塩は基礎生産の制限因子にはなっておらず、十分な光量と高水温の条件が整った時に、非常に高い光合成活性が得られたものと推定された。さらに、光合成活性の変動と水温および光量との相関関係について検討した結果、本湾の光合成活性の変動には、水温よりも光量がより大きく寄与していると考えられた。

表1. 観測点6およびTにおける表層水中の年間平均栄養塩濃度。(年間平均値 ± 標準偏差)

|       | $\text{NO}_3 + \text{NO}_2$<br>( $\mu\text{M}$ ) | $\text{NH}_4$<br>( $\mu\text{M}$ ) | $\text{PO}_4$<br>( $\mu\text{M}$ ) | $\text{SiO}_4$<br>( $\mu\text{M}$ ) |
|-------|--|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| Stn.6 | 114 ± 50.8                                       | 245 ± 121                          | 6.00 ± 5.26                        | 27.9 ± 13.2                         |
| Stn.T | 51.9 ± 22.8                                      | 76.9 ± 32.8                        | 1.54 ± 0.79                        | 14.2 ± 13.3                         |

#### 4. 洞海湾の赤潮形成機構

洞海湾における植物プランクトンの優占種は、年間を通して *Skeletonema costatum* および *Skeletonema tropicum* であり、これらが大量発生し赤潮を形成した際には海水が褐色に着色する。洞海湾では赤潮が5月～10月にしか発生しないが、洞海湾より栄養塩濃度の低い東京湾や大阪湾では冬季にも表層で珧藻類の赤潮が発生している。この原因については、洞海湾の水塊構造が大きく影響していることが考えられる。即ち、本湾の水塊構造は典型的なエスチュアリー循環であり、表層では湾口に向かう流れが、また底層では湾奥に向かう逆の流れが年間を通して卓越しており、表層水は平均 2.5日

で湾奥から湾口に運ずるとされている(柳・山田 2000)。従って、本湾では夏季の高水温と豊富な日射量のために植物プランクトンが活発に増殖し湾内に赤潮を形成するが、冬季には植物プランクトンの増殖速度が低くおさえられて赤潮密度に達する以前に湾外に輸送されるためと考えられた(図.3)。しかし、植物プランクトンの実際の現場における増殖速度を実測することは非常に難しい。そこで、本研究において $^{13}\text{C}$ 法を用いて得られた光合成速度より、増殖速度の推定を行った。その結果、表層水中の植物プランクトンの分裂速度は $0.26 \sim 2.35 \text{ day}^{-1}$ と見積もられた。基礎生産量の高かった7～9月には植物プランクトンの分裂速度も高く、 $1.7 \sim 2.35 \text{ day}^{-1}$ と高かった。このことから、植物プランクトンの分裂速度が $1.7 \text{ day}^{-1}$ 以上であれば本湾では赤潮が形成されると推定された。

なお、今回、このシンポジウムで報告する内容の一部は、既に論文(多田ら、2001)として公表されている。

#### 参考文献

- Tada, K., M. Morishita, K. Hamada, S. Montani and M. Yamada (2001): Standing stock and production rate of phytoplankton and a red tide outbreak in a heavily eutrophic embayment, Dokai Bay, Japan. *Mar. Poll. Bull.*, 42, 1177 - 1186.

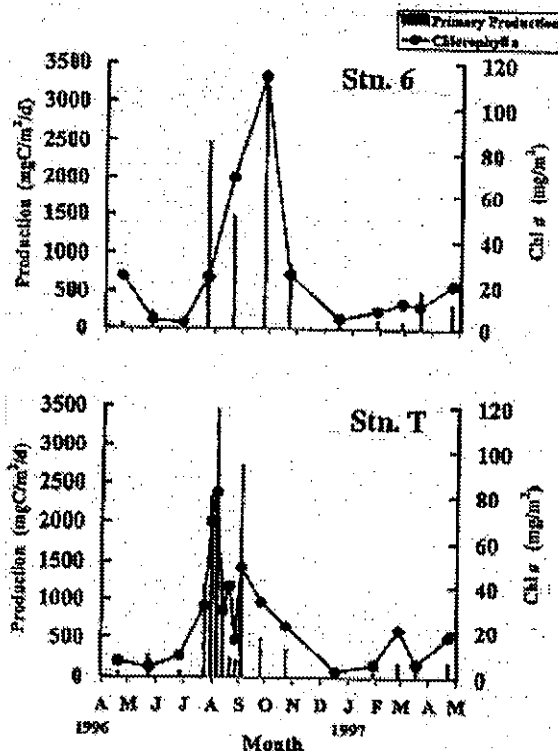


図2. 観測点 Stn.6 および T における植物プランクトン量(Chl a 量) および一次生産量(光合成量)の季節

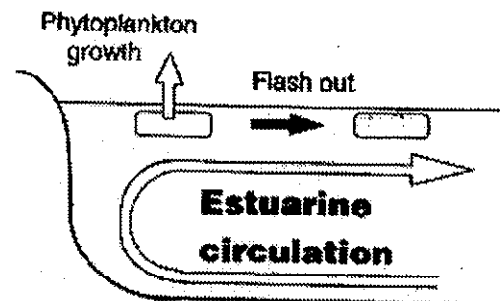


図.3 洞海湾における水塊移動と植物プランクトン増殖



# 洞海湾で鞭毛藻が大増殖しない理由

多田邦尚、一見和彦、横田隼人（香大農）

門谷茂（北大院水産）

山田真知子

2003年海洋学会春季大会（東京都）

平成15年3月

## 1. はじめに

福岡県北九州市の洞海湾は奥行きが約13 km、平均水深は約7 mの水路状の小さな内湾である。洞海湾は、高度経済成長期の1960年代に重工業の発達に伴いその汚染がピークに達し、かつては「死の海」と呼ばれるまでになった。しかし、その後の様々な対策が効を奏して、近年は、多くの生物が湾内に戻るまでにその水質環境は回復してきた。しかし、この海は依然として過栄養状態にあり、夏季には毎年赤潮が頻発し貧酸素水塊が発生するなど、現在でも国内では最も富栄養化した内湾とされている。

本湾の特徴として、栄養塩濃度は周年非常に高いにもかかわらず赤潮は高水温期にしか発生しない事、および、高水温期に大増殖した植物プランクトン群集は常に珪藻類が優占しており、鞭毛藻が優占することはない事があげられる。植物プランクトンが高水温期にしか高密度にならない理由については、既に、この湾の水塊構造から考察されている（柳・山田2000）。今回は、本湾において鞭毛藻が優占しない理由について考察した。

## 2. 洞海湾海水中で鞭毛藻は増殖できないのか？

洞海湾で植物プランクトンが大増殖した際には、珪藻が常に優占しており、鞭毛藻類が優占することない（山田投稿準備中）。この事については二つの可能性が考えられる。即ち、洞海湾海水中には鞭毛藻の増殖を阻害するような物質が含まれているために鞭毛藻が増殖できない（仮説①）、あるいは、一般に鞭毛藻類の増殖速度は珪藻類のそれに比べ遅いので常に珪藻が優占する（仮説②）。

まず、仮説①について検討するため、瀬戸内海から分離された *Chattonella antiqua* を洞海湾の表層海水を用いて培養した。培養に用いた海水は、2002年10月8日に洞海湾中央部で採取された表層水で、孔径  $0.2 \mu\text{m}$  の Nuclepore フィルターを用いて濾過し、 $20^\circ\text{C}$ 、明暗周期（14:10）下で増殖速度を求めた。その結果、*C. antiqua* は非常によく増殖し、得られた分裂速度は  $0.79 \text{ div./day}$  であった。

このような培養試験は、今後も繰り返し行う必要があるが、少なくとも、今回の結果を見る限り、仮説①は否定せざるをえない。

## 3. 洞海湾の水塊移動と植物プランクトン増殖

本湾の水塊構造は典型的なエスチュアリー循環であり、表層では湾口に向かう流れが、また底層では湾奥に向かう逆の流れが年間を通して卓越しており、表層水は平均 2.5 日で湾奥から湾口に達するとされている（柳・山田 2000）。即ち、湾内有光層の植物プランクトンは約 2.5 日で湾外に輸送（Flash out）される。従って、植物プランクトンが湾内で見かけ上増殖するためには、この Flash out 作用にうち勝って増殖しなければならない（図.1）。今、洞海湾表層水を一つのボックスと考えると、このボックス内の海水は 2.5 日で Flash out されるので、1 日当たりの海水交換率は 40% と考える事ができる。

洞海湾における植物プランクトンの優占種は、年間を通して *Skeletonema costatum* であり、夏季には *Skeletonema tropicum* が優占している。そこで、*S. tropicum* と *C. antiqua* の混合培養実験を行った。培養を行う際には毎日 40% づつ新しい培地と交換して培養した。その結果、試験管内の *S. tropicum* ( $1.41 \text{ div./day}$ ) には細胞数の増加が認められたが、*C. antiqua* ( $0.79 \text{ div./day}$ ) には認められなかった。この結果から、本湾で鞭毛藻類が優占しないのは、鞭毛藻類の増殖速度が珪藻に比べて遅く、増殖はするもの見かけ上増えるよりも速く湾外に輸送されてしまうためと考えられた。尚、海水交換率が 40% の場合、植物プランクトン細胞数が見かけ上増加するためには、計算上  $0.74 \text{ div./day}$  以上の分裂速度が必要となる。

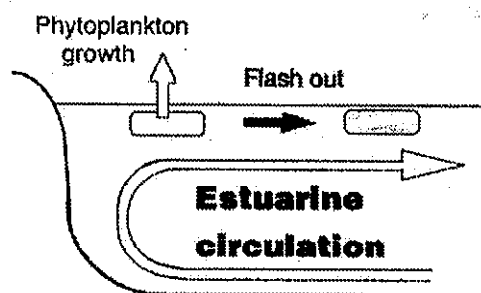


図.1 洞海湾における水塊移動と植物プランクトン増殖

# 海面埋立における浸出水循環法の適用可能性と内水池の硫化水素発生

## 防止対策技術の検討

大庭俊一、坂寄代志夫、小嶋勉、山田傑  
三井清志（ひびき灘開発㈱）

第18回全国環境研究所交流シンポジウム（つくば市）

平成15年2月

### 1.はじめに

海面埋立による廃棄物最終処分場は、①廃棄物が海面下存在するため、嫌気的な環境となり、場内水の汚濁量が多く、COD、全窒素等も長期間にわたって高い、②内水池では、夏の成層期から秋の循環期への移行の際に硫化水素による悪臭発生がある、③降雨と海水余水両方の長期間にわたる排水処理が必要であるなどの特色をもつ。さらに、本市では、処理排水の排出先が内湾化された公共海面であり、漁業権海域と隣接することから、埋立物の早期分解・安定化や浸出水の適正な処理が重要な課題となっている。

そこで、陸上埋立処分において実績のある浸出水循環式埋立法の海面埋立処分への適用についてのモデル実験を行い、その可能性について検討した。さらに、鉍さいバラスや廃コンクリート等の廃棄物自体を活用した内水池での水質浄化と硫化物の発生防止対策について検討し、浸出水中の有機物質、全窒素などの削減効果などが確認された。<sup>1)~2)</sup>

海面埋立においても、廃棄物自体とそこに存在する微生物作用による浄化機能を活用して、廃棄物の分解促進、有害物質の吸着固定化、内水池からの悪臭発生防止及び水処理施設の処理負荷軽減などが図れることがわかった。現在、浸出水循環法と鉍さいバラスや廃コンクリートなどの廃棄物自体が持つ水質浄化力の両方を組み合わせた早期安定化施設を管理型最終処分場内で稼働中であり、安定化に関するデータの収集を行う予定である。

### 2.研究方法

#### 2.1 浸出水循環式埋立法の海面埋立への適用モデル実験

実験モデルを図1に示した。鉄製の実験槽（1.5m×1.5m×3m）4基を用い、実験槽A（No.1、No.2）では一般廃棄物を主体とし、実験槽B（No.3、No.4）では産業廃棄物を主体として充填し（充填条件は表1）、その後、海水を注入し、実際の海面埋立における浸海水部（1.4m）と非浸海水部（1.4m）を再現した。このうち2基（No.1、No.3）は従来の海面埋立構造とし、残りの2基（No.2、No.4）は浸出水を上部から再循環する「浸出水循環式海面埋立モデル」（図2）とした。

各実験槽の浸出水及び浸海水部（下部）、水位面部（中部）、非浸海水部（上部）の4部分から採水し、pH、COD、TOC、全窒素等について分析して各々の水質変化を検討した。また、実験開始33ヶ月後に各槽の埋立物のボーリングを行い、溶出試験を行った。

表1 廃棄物充填条件

|                           | 埋立実験槽 A    |            | 埋立実験槽 B    |            |
|---------------------------|------------|------------|------------|------------|
|                           | 〈嫌気性〉〈循環式〉 | 〈嫌気性〉〈循環式〉 | 〈嫌気性〉〈循環式〉 | 〈嫌気性〉〈循環式〉 |
|                           | No.1       | No.2       | No.3       | No.4       |
| 廃棄物充填量(t)                 | 8.47       |            | 10.3       |            |
| 覆土(kg)                    | 150        |            | 150        |            |
| 単位体積重量(t/m <sup>3</sup> ) | 1.28       |            | 1.55       |            |
| 充填割合<br>(%)               | かれき類       | 30         | 40         |            |
|                           | 一般廃棄物焼却灰   | 40         |            |            |
|                           | シュレッダーダスト  | 15         |            |            |
|                           | 産業汚泥       | 10         | 30         |            |
|                           | 産業燃え殻      | 5          | 20         |            |
|                           |            |            | 鉍さい        | 10         |
| 循環水量(mL/min)              | 0          | 41         | 0          | 41         |

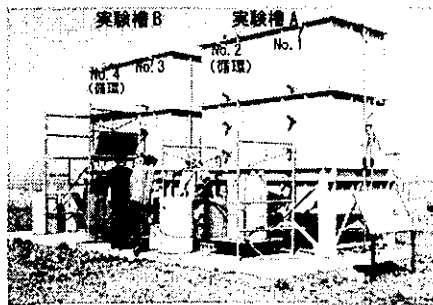
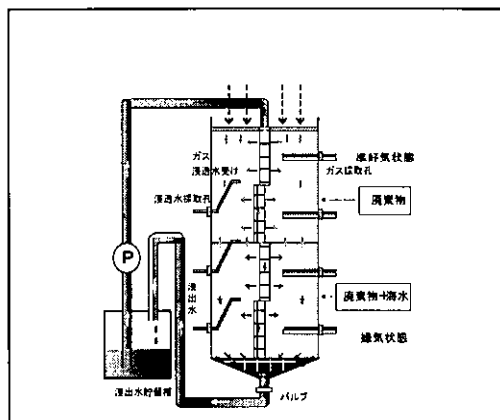


図1 実験モデル



循環量：日平均降水量の5倍；41mL/min  
屋外の自然降水条件下に設置

図2 浸出水循環式海面埋立モデル

## 2.2 廃棄物の水質浄化効果及び長期間溶出実験

廃棄物自体のろ過、吸着等の理化学作用と微生物の担体としての効果確認実験及び実際の利用に際して必要な情報となる長期間の溶出実験を行った。

### 2.2.1 廃コンクリートを用いたモデル実験による水質変化

実験装置の概要を図3に示した。水位調整用サイホンを用いた小型のガラスカラム（径5cm、高さ10cm）を用い、最終処分場の内水池の水を循環させ、水質変化を検討した。実験系として、①1.5~2.7cmに砕いた130gの廃コンクリートのみ充填、②廃コンクリートを充填してエアレーションを実施、③エアレーションのみ実施の3系列とし、循環量は5ml/分、各系列の循環総水量は1L、エアレーションは40ml/分とした。

### 2.2.2 長期間溶出実験

実験装置の概要を図4に示した。塩化ビニル製の筒（内径30cm、高さ22cm）を4段連結し、筒の下部に最終処分場の内水池の水を滞留させるための水位調整用のサイホンを設置した。上から1、2、3段目の筒の底部には、径9mmの穴が開いており、最上部から循環した内水池の水は、最下部から水位調整用サイホンを経由して再度最上部から滴下して循環される。筒には、8種類の廃棄物（表2）を充填し、Cd、Pb、Cdを添加調整した内水池の水を各々80L準備し、5.76L/日（日平均降水量の5倍）で循環させ、水質変化を検討した。

## 2.3 廃棄物を活用した内水池の硫化水素発生防止実験

モデル実験及び長期間溶出実験で高アルカリ化作用、全窒素削減作用等がみられ、硫化物の発生もなかった廃コンクリート、鉍さいバラス等を活用し、悪臭（硫化水素）の発生防止対策実験を行った。

実験設備（せせらぎ）を図5、写真1、2に示した。本施設は、管理型産業廃棄物最終処分場内にある面積14,000m<sup>2</sup>、水深約6mの終末期内水池に隣接しており、揚水ポンプ部分と空気との接触を図る吐出部分及び池水が流下していく緩傾斜スロープ部分からなる。規模は幅10m、スロープ部分の長さ30mで、吐出部分には、内径22cmの蛇腹管上面に径8cmの噴出穴を50cm間隔で設けており、水深約3mから揚水した浸出水が4~5m<sup>3</sup>/分で噴出している。設備の吐出部分、側壁部及び緩傾斜スロープの床部分は、粉碎した鉍さいバラスで絞め固め、吐出部分から緩傾斜スロープ部分に向け鉍さいバラスと廃コンクリートを敷き詰めている。

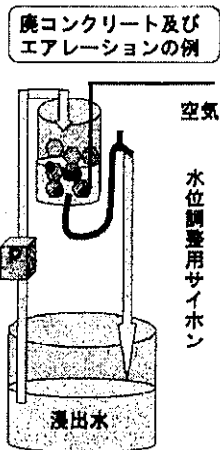
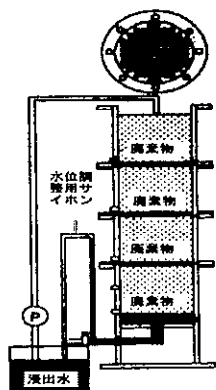


図3 実験装置



80L

図4 長期間溶出実験装置

表2 充填廃棄物

- |   |              |
|---|--------------|
| 1 | 廃コンクリート      |
| 2 | 廃タイル         |
| 3 | 鉍さいバラス       |
| 4 | 高炉水砕スラグ      |
| 5 | ポタ           |
| 6 | シュレッターダスト固化物 |
| 7 | 廃石膏ボード       |
| 8 | 一般廃棄物焼却灰     |

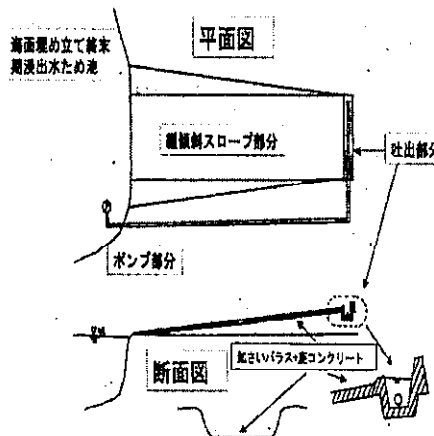


図5 実験設備（せせらぎ）



写真1 せせらぎ全景



写真2 せせらぎ吐出部分

### 3. 結果

#### 3.1 浸出水循環式埋立法の効果

##### 3.1.1 浸出水からの累計流出量の比較

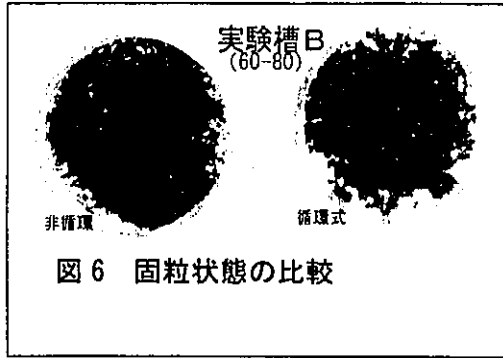
表4 累計流出量 単位:g

| 項目    | 実験槽A  |       | 減少率 (%) | 実験槽B  |       | 減少率 (%) |
|-------|-------|-------|---------|-------|-------|---------|
|       | No. 1 | No. 2 |         | No. 3 | No. 4 |         |
| COD   | 1334  | 263   | 80.3    | 606   | 171   | 71.8    |
| TOC   | 4185  | 349   | 91.7    | 425   | 203   | 52.2    |
| 全窒素   | 234   | 60    | 74.4    | 162   | 38    | 76.5    |
| NH4-N | 173   | 52    | 69.9    | 98    | 15    | 84.7    |
| Cl    | 67191 | 44599 | 33.6    | 28408 | 19124 | 32.7    |
| SO4   | 5487  | 4788  | 18.2    | 8964  | 9633  | -7.5    |
| TOX   | 9.4   | 3.4   | 63.8    | 1.4   | 1.1   | 21.4    |

実験開始 33 ヶ月後の各実験槽からの累計浸出水量は、循環式が非循環式に比べて、22.5~8.3%少なかった。

浸出水中の各成分濃度も循環式が低く、濃度と累計浸出水量から求めた実験系外への累計流出量は表4に示したとおりとなった。

循環式では、非循環式と比べ、COD、TOC、全窒素などが大幅に減少した。



##### 3.1.2 埋立物の溶出試験

実験開始 33 ヶ月後に非浸海水部埋立物のボーリングを行い、環告第 13 号による溶出試験を実施した結果を表5に示した。

溶出成分については、循環式の方が塩素イオン濃度が高く、その他の成分では、非循環のものとは大きな差異はなかった。

COD、TOC、全窒素等の濃度は、採水が可能であった循環式の上層浸出水と比較して、数分の1の値であった。

また、埋立物は、循環式の方が非循環式より団粒傾向が強かった。(図6)

表5 溶出試験結果

| 試料名                   | 実験槽A    |         |         |         |         |         |         |         | 実験槽B    |         |         |         |         |         |         |         | 単位      |        |
|-----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|
|                       | No.1    |         |         | No.2    |         |         |         |         | No.3    |         |         |         | No.4    |         |         |         |         |        |
| 採取層 (cm)              | 0-20    | 20-40   | 60-70   | 0-20    | 20-40   | 60-70   | 80-100  | 0-20    | 20-40   | 60-80   | 100-120 | 0-20    | 20-40   | 60-80   | 100-120 | 120-140 | 140-155 |        |
| 試料採取日                 | 14.10.7 | 14.10.7 | 14.10.7 | 14.10.7 | 14.10.7 | 14.10.7 | 14.10.7 | 14.10.7 | 14.10.7 | 14.10.7 | 14.10.7 | 14.10.7 | 14.10.7 | 14.10.7 | 14.10.7 | 14.10.7 | 14.10.7 |        |
| pH値                   | 7.10    | 7.24    | 7.33    | 7.11    | 7.11    | 7.18    | 7.02    | 7.87    | 8.25    | 8.75    | 8.84    | 8.53    | 8.69    | 8.81    | 8.84    | 8.86    | 9.19    |        |
| COD <sub>Cr</sub>     | 4.9     | 6.2     | 6.3     | 4.6     | 7.6     | 9.0     | 10.1    | 5.3     | 5.5     | 7.6     | 7.0     | 4.9     | 4.3     | 3.3     | 4.7     | 12.8    | 16.5    | mg/L   |
| TOC                   | 26.1    | 28.1    | 20.9    | 26.3    | 28.5    | 17.9    | 14.3    | 13.6    | 15.9    | 19.3    | 14.2    | 11.5    | 7.8     | 12.6    | 17.4    | 16.8    | 18.8    | mg/L   |
| 全窒素                   | 0.28    | 0.53    | 0.60    | 0.30    | 0.45    | 0.88    | 0.58    | 0.34    | 0.55    | 1.14    | 1.83    | 0.32    | 0.98    | 0.35    | 0.32    | 0.61    | 0.50    | mg/L   |
| アンモニア性窒素              | <0.1    | <0.1    | <0.1    | <0.1    | <0.1    | <0.1    | <0.1    | <0.1    | <0.1    | <0.1    | <0.1    | <0.1    | <0.1    | <0.1    | <0.1    | <0.1    | <0.1    | mg/L   |
| 亜硝酸性窒素                | 0.05    | 0.17    | 0.14    | 0.06    | 0.06    | 0.09    | 0.05    | 0.14    | 0.18    | 0.17    | 0.17    | 0.09    | 0.04    | 0.06    | 0.05    | 0.10    | 0.08    | mg/L   |
| 硝酸性窒素                 | 0.03    | 0.05    | 0.13    | <0.01   | 0.03    | 0.07    | 0.05    | 0.06    | 0.12    | 0.65    | 1.50    | 0.04    | 0.02    | 0.09    | 0.03    | 0.13    | 0.11    | mg/L   |
| 電気伝導度                 | 1360    | 2330    | 2430    | 1280    | 2980    | 3010    | 2740    | 2470    | 2560    | 2620    | 2510    | 2650    | 2910    | 2770    | 2890    | 2820    | 2860    | μs/cm  |
| 酸化還元電位                | 480     | 468     | 479     | 479     | 486     | 483     | 515     | 473     | 474     | 480     | 472     | 478     | 487     | 482     | 457     | 448     | 434     | mV     |
| 塩素イオン                 | 4       | 6       | 10      | 79      | 243     | 260     | 300     | 8       | 6       | 15      | 7       | 79      | 148     | 129     | 152     | 133     | 153     | mg/L   |
| 硫酸イオン                 | 792     | 1688    | 1739    | 567     | 1703    | 1673    | 1317    | 1852    | 1934    | 1946    | 1744    | 1794    | 1806    | 1840    | 1936    | 1833    | 1900    | mg/L   |
| Cr <sup>6+</sup> (比色) | ND      | ND      | ND      | 0.005   | ND      | ND      | ND      | ND      | ND      | ND      | ND      | ND      | ND      | ND      | ND      | ND      | ND      | mg/L   |
| Cd (ICP)              | (0.001) | (0.002) | (0.001) | ND      | (0.002) | (0.002) | (0.001) | ND      | ND      | ND      | ND      | ND      | ND      | ND      | ND      | ND      | ND      | mg/L   |
| Pb (ICP)              | 0.12    | 0.16    | 0.12    | 0.028   | 0.099   | 0.074   | 0.026   | (0.006) | (0.005) | (0.007) | (0.008) | 0.012   | (0.007) | ND      | (0.009) | (0.008) | (0.002) | mg/L   |
| Cu (ICP)              | 0.14    | 0.29    | 0.19    | 0.035   | 0.18    | 0.22    | 0.17    | 0.071   | 0.055   | 0.081   | 0.081   | 0.056   | 0.068   | ND      | 0.092   | 0.088   | 0.044   | mg/L   |
| Zn (AA)               | 0.62    | 0.78    | 0.55    | 0.14    | 0.48    | 0.42    | 0.13    | 0.26    | 0.21    | 0.31    | 0.33    | 0.40    | 0.29    | ND      | 0.37    | 0.28    | 0.097   | mg/L   |
| Fe (AA)               | 4.6     | 7.5     | 5.5     | 0.99    | 3.8     | 3.0     | 1.2     | 1.3     | 1.0     | 1.8     | 1.8     | 2.2     | 1.3     | ND      | 1.7     | 1.5     | 1.4     | mg/L   |
| Mn (AA)               | 0.21    | 0.27    | 0.21    | 0.053   | 0.24    | 1.0     | 0.40    | 0.039   | 0.034   | 0.044   | 0.046   | 0.060   | 0.033   | ND      | 0.046   | 0.047   | (0.021) | mg/L   |
| T-Cr (ICP)            | 0.17    | 0.31    | 0.24    | 0.039   | 0.15    | 0.11    | 0.039   | 0.039   | 0.038   | 0.058   | 0.057   | 0.054   | 0.044   | ND      | 0.052   | 0.041   | (0.020) | mg/L   |
| TOX                   | 0.012   | 0.042   | 0.013   | ND      | 0.034   | 0.038   | 0.043   | 0.066   | 0.084   | 0.058   | 0.079   | 0.090   | 0.078   | 0.110   | 0.100   | 0.119   | 0.102   | mg/L   |
| 炭化物                   | <0.01   | <0.01   | <0.01   | <0.01   | <0.01   | <0.01   | <0.01   | 0.01    | <0.01   | 0.02    | 0.01    | 0.02    | 0.01    | 0.01    | 0.01    | 0.02    | 0.04    | mg/dry |
| 含水率                   | 18.7    | 18.8    | 19.4    | 18.0    | 23.2    | 17.3    | 23.3    | 17.3    | 16.8    | 16.8    | 17.6    | 16.1    | 16.6    | 18.3    | 18.2    | 20.2    | 24.4    | %      |
| 強制減量                  | 7.03    | 8.05    | 9.39    | 5.63    | 11.8    | 10.8    | 11.8    | 4.84    | 6.00    | 8.21    | 7.60    | 8.14    | 9.50    | 9.53    | 8.14    | 8.46    | 7.65    | %      |

### 3.2 廃棄物の水質浄化効果及び長期間溶出結果

#### 3.2.1 廃コンクリートモデル実験による水質変化

実験に供した内水池の水質を表6に、内水池の水を28日間循環させたpH、全窒素、NH<sub>4</sub>-N、COD、Caの経時変化を図7~図11示した。すべての実験系で、ほぼ同様な全窒素とNH<sub>4</sub>-Nの減少が認められた。廃コンクリートを使用した実験系では、pHの急激な上昇とともに第1段階のNH<sub>4</sub>-Nの減少が起こり、その後pHが落ち着く14日後から第2段階の減少がみられた。CODについては、コントロールでほぼ一定、エアレーションのみでやや増加、廃コンクリートを使用したものではやや減少した。Caは経時的に増加した。

表6 内水池の水質

|                    |                  |
|--------------------|------------------|
| pH                 | 7.9              |
| COD                | 18.8mg/l         |
| 全窒素                | 5.6mg/l          |
| NH <sub>4</sub> -N | 1.4mg/l          |
| Ca                 | 892 mg/l         |
| 電気伝導度              | 45200 $\mu$ S/cm |
| 酸化還元電位             | 576 mV           |

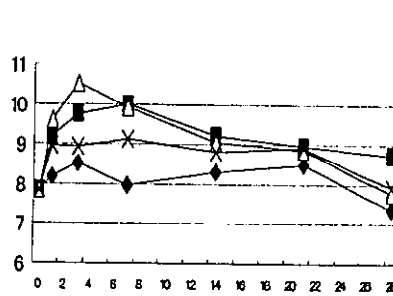


図7 pH

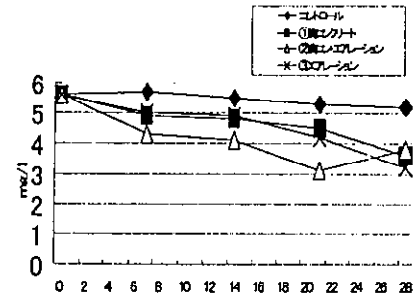


図8 全窒素

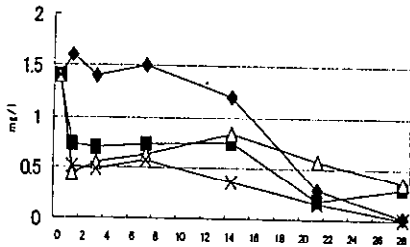


図9 NH<sub>4</sub>-N

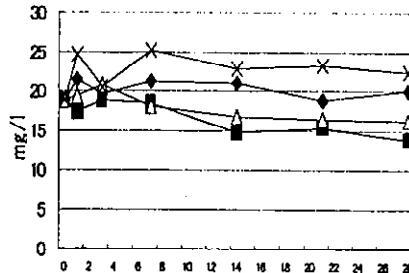


図10 COD

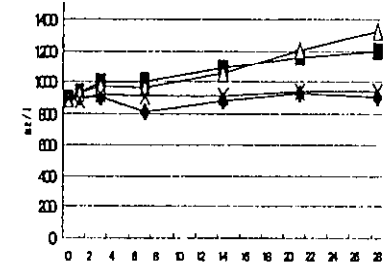


図11 Ca

#### 3.2.2 長期溶出試験

8種類の廃棄物に内水池の水を225日間循環させた後の水質変化を表7に示した。コントロールと比較して、全窒素、TOXなどに減少がみられるものがあった。全窒素の減少率が最も高いものは、鉍さいバラス、廃石膏ボードの86~95%以上であり、順に廃コンクリート50%、高炉水砕スラグ45%、ボタ20~30%であった。TOXも廃コンクリート、鉍さいバラスで減少がみられた。pHは廃コンクリート、高炉水砕スラグ、焼却灰、鉍さいバラス、廃タイルが強アルカリ性、廃石膏ボード、シュレッターダスト固化物が中性、ボタが強酸性であった。

TOXは、焼却灰で高く、SS部での含有が多いことを示唆する結果となった。

埋立後に問題となる硫化物については、廃石膏ボードとシュレッターダスト固化物で発生し、採水中にも硫化水素臭があり、廃石膏ボードの筒の内側は、黒変していた。

表7 長期溶出試験結果

| 項目    | 調整内水池水 |        | コントロール |        | 廃コンクリート |        | 廃タイル   |        | 鉍さいバラス |        | 高炉水砕スラグ |        | ボタ     |        | シュレッターダスト固化物 |        | 廃石膏ボード |        | 一般廃棄物焼却灰 |        |
|-------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|--------------|--------|--------|--------|----------|--------|
|       | 未ろ過    | ろ過     | 未ろ過    | ろ過     | 未ろ過     | ろ過     | 未ろ過    | ろ過     | 未ろ過    | ろ過     | 未ろ過     | ろ過     | 未ろ過    | ろ過     | 未ろ過          | ろ過     | 未ろ過    | ろ過     | 未ろ過      | ろ過     |
| pH    | 7.06   | 7.06   | 8.18   | -      | 13.56   | -      | 11.28  | -      | 12.21  | -      | 13.00   | -      | 2.64   | -      | 8.90         | -      | 8.12   | -      | 12.77    | -      |
| SS    | 320    | -      | 117    | -      | 1,135   | -      | 872    | -      | 225    | -      | 638     | -      | 1,655  | -      | 493          | -      | 1,000  | -      | 1,858    | -      |
| COD   | 194    | 94     | 47     | 28     | 112     | 103    | 89     | 67     | 49     | 25     | 86      | 72     | 164    | 5      | 185          | 116    | 171    | 83     | 274      | 252    |
| TOC   | 361    | -      | 77.4   | 46.1   | 110.3   | 110    | 51.1   | 46.7   | 39.6   | 42.8   | 27.8    | 33.6   | 58.1   | 26.6   | 118.1        | 108.1  | 86.4   | 96.4   | 344.8    | 344.6  |
| I-N   | 76.6   | 71.2   | 63     | 58.1   | 33.6    | 26.5   | 58.4   | 34.8   | 8.8    | 5.5    | 35.7    | 32.8   | 48.6   | 38.1   | 77.1         | 73.7   | 8.9    | 1.7    | 82       | 72.1   |
| T-P   | 0.672  | 0.119  | 0.61   | 0.083  | 0.687   | 0.045  | 0.891  | 0.027  | 0.703  | 0.051  | 0.935   | 0.031  | 1.624  | 0.018  | 0.861        | 0.208  | 1.23   | 0.02   | 1.443    | 0.347  |
| 電気伝導度 | 47,300 | -      | 46,900 | 49,700 | 44,900  | 45,500 | 48,400 | 48,500 | 47,600 | 47,800 | 45,400  | 45,300 | 46,300 | 46,800 | 48,800       | 48,300 | 48,600 | 48,300 | 50,200   | 50,500 |
| 硫酸イオン | 18,009 | 18,009 | 17,938 | 17,725 | 16,307  | 16,236 | 18,009 | 17,583 | 17,229 | 17,229 | 17,441  | 17,087 | 17,867 | 18,080 | 18,434       | 18,576 | 17,725 | 17,583 | 18,718   | 19,143 |
| 硝酸イオン | 2,881  | -      | -      | 3,791  | -       | 429    | -      | 2,807  | -      | 2,640  | -       | 355    | -      | 2,728  | -            | 703    | -      | 2,922  | -        | 376    |
| 硫化物   | ND     | -      | ND     | -      | ND      | -      | ND     | -      | ND     | -      | ND      | -      | ND     | -      | 13.5         | ND     | 1.9    | ND     | ND       | -      |
| Cd    | 1.1    | ND     | 0.73   | 0.71   | 0.72    | ND     | 0.98   | ND     | 0.82   | ND     | 1.28    | ND     | 0.67   | 0.67   | 1.06         | ND     | 1.8    | 0.05   | 0.8      | ND     |
| Pb    | 1.2    | ND     | 0.79   | 0.18   | 0.19    | ND     | 1.42   | ND     | 0.82   | ND     | 1.12    | ND     | 0.15   | 0.08   | 1.8          | ND     | 1.75   | ND     | 1.54     | 0.11   |
| 1-Cr  | 1.3    | ND     | 0.93   | 0.03   | 1.82    | 0.3    | 2.03   | 0.1    | 1.03   | 0.01   | 1.52    | 0.02   | 0.09   | ND     | 1.12         | 0.01   | 0.93   | 0.01   | 1.12     | 0.04   |
| Na    | 7,251  | 6,130  | 8,412  | 8,029  | 9,033   | 9,201  | 9,407  | 9,635  | 9,069  | 9,044  | 8,788   | 8,747  | 7,623  | 7,834  | 9,806        | 9,941  | 9,146  | 8,614  | 9,463    | 9,445  |
| K     | 809    | 752    | 871    | 847    | 1,210   | 1,205  | 1,199  | 1,201  | 1,110  | 1,082  | 956     | 934    | 425    | 423    | 1,084        | 1,116  | 999    | 936    | 1,849    | 1,854  |
| Ca    | 1,812  | 1,579  | 1,115  | 1,090  | 1,105   | 892    | 1,830  | 1,735  | 1,826  | 1,844  | 1,492   | 1,432  | 1,649  | 1,783  | 413          | 333    | 1,705  | 1,198  | 1,814    | 1,499  |
| TOX   | 0.714  | -      | 1.56   | 0.802  | 0.95    | 0.276  | 1.13   | 0.583  | 0.55   | 0.495  | 1.06    | 0.775  | 0.919  | 0.509  | 2.29         | 1.57   | 2.46   | 1.1    | 10.71    | 0.773  |

### 3.3 廃棄物を活用した内水池の硫化水素発生防止

せせらぎに循環した内水池の水質を表6に、内水池の水を140日間循環させたpH、全窒素、NH<sub>4</sub>-N、COD、TOC、SO<sub>4</sub>、Clの経時的变化を図12～図18示した。

採水時の官能試験では、硫化水素臭は認められず、88日後の分析では硫化物は検出されなかった。pHについては、せせらぎ稼働後の初期段階で急上昇し、その後は10～11の間を示し高アルカリ性を維持した。また、全窒素、NH<sub>4</sub>-Nともに稼働後1～2週間後から速やかな減少が見られ、全窒素は当初の57.8mg/lが88日後には10.4mg/lと約80%、NH<sub>4</sub>-Nは当初の42mg/lが12mg/lと約70%の減少率であったが、以後は横ばいで移行しており、モデル実験とほぼ同様の傾向が実処分場においても確認された。

表7 内水池の水質

|                    |           |
|--------------------|-----------|
| pH                 | 9.2       |
| 全窒素                | 57.8mg/l  |
| NH <sub>4</sub> -N | 42mg/l    |
| COD                | 36.5mg/l  |
| TOC                | 35.1 mg/l |
| SO <sub>4</sub>    | 2013 mg/l |
| Cl                 | 8224 mg/l |

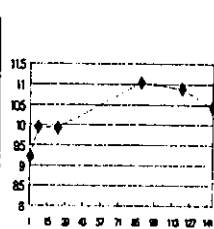


図12 pH

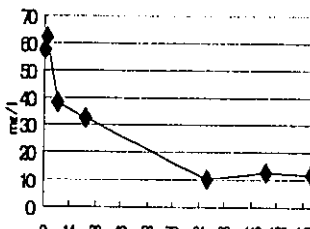


図13 全窒素

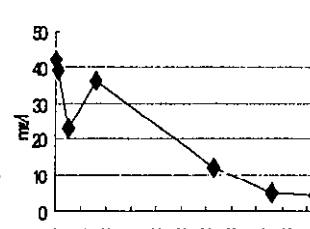


図14 NH<sub>4</sub>-N

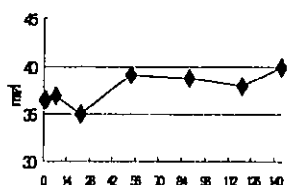


図15 COD

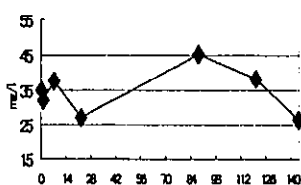


図16 TOC

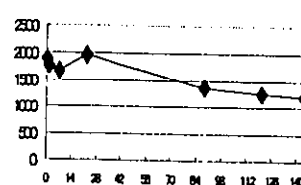


図17 SO<sub>4</sub>

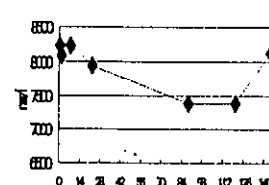


図18 Cl

## 4. 考察

### 4.1 海面埋立への適用可能性

浸出水循環法は、海面埋立においても、従来の嫌氣的な埋立に比較して、浸出水中の有機汚濁物質の流出総量を大幅に減少させることがわかった。これは、浸出水循環法では、埋立廃棄物の洗い出し後に浸出水中の有機汚濁物質の濃度減少が急激であること及び循環による水分の蒸発効果があり、浸出水量が減少することに起因している。

この結果から、浸出水循環法は、常に降雨水、海水余水、浸出水などの水処理が必要である海面埋立にも適用可能であると判断された。

一方、埋め立てられた廃棄物自体については、溶出試験の結果では、両者間に大きな差異は認められなかった。これは、浸出水への溶出は、両者ともほぼ同様であるが、その後の分解が浸出水循環法の方が早いことを示唆しているものと考えられた。

しかし、今回の溶出試験の対象は、浸出水に浸っていない部分のみしか実施できなかったため、今後、浸海水部のボーリングサンプルの溶出試験などを行い、全体像の把握をしたい。

### 4.2 内水池の硫化水素発生防止

また、底部が嫌氣的な状態になりやすい内水池では、秋期の池水の循環期に硫化水素による悪臭が発生しやすく、この対策には、池水のばっ気攪拌、オゾンによる酸化、殺菌剤散布、pHを高めるなどの方法が講じられているが、費用もかかり、その効果も決定的なものはない。

今回、pHを高めて悪臭の発生した内水池の硫化水素を抑制するため、廃棄物である廃コンクリート、鉦さいを活用することとし、これらを内水池に投入するとともに、「せせらぎ」方式で池水をばっ気、攪拌して循環させることを試みた。内水池は、数ヶ月にわたって高アルカリ性に保持され、その間に悪臭の発生はなく、同時に内水池の全窒素、NH<sub>4</sub>-Nも低減した。これは、主として高アルカリ性のもとで硫化水素の発生抑制とアンモニアの揮散が起きたものと推察された。

### 4.3 今後の展開

浸出水循環法を実際の海面埋立へ適用するには、大量に存在する地下浸透水の循環と埋立廃棄物への浸透を具体的にどのような手段で行うのが課題である。

現在、内水池の水と地下水位以浅の埋立廃棄物を対象として、浸出水循環法と「せせらぎ」方式を組み合わせた早期安定化施設(図19~図22)を稼動中である。この施設では、廃棄物の再利用とこれらの廃棄物を生物膜の担体として存在する微生物の働きにより、水質浄化と埋立物の安定化を促進することをねらいとしている。「せせらぎ」方式でのポンプアップした循環水の位置エネルギーと水頭差を利用して埋立廃棄物への浸透を図ることができれば、課題に対する一つの回答となるのではないかと期待している。

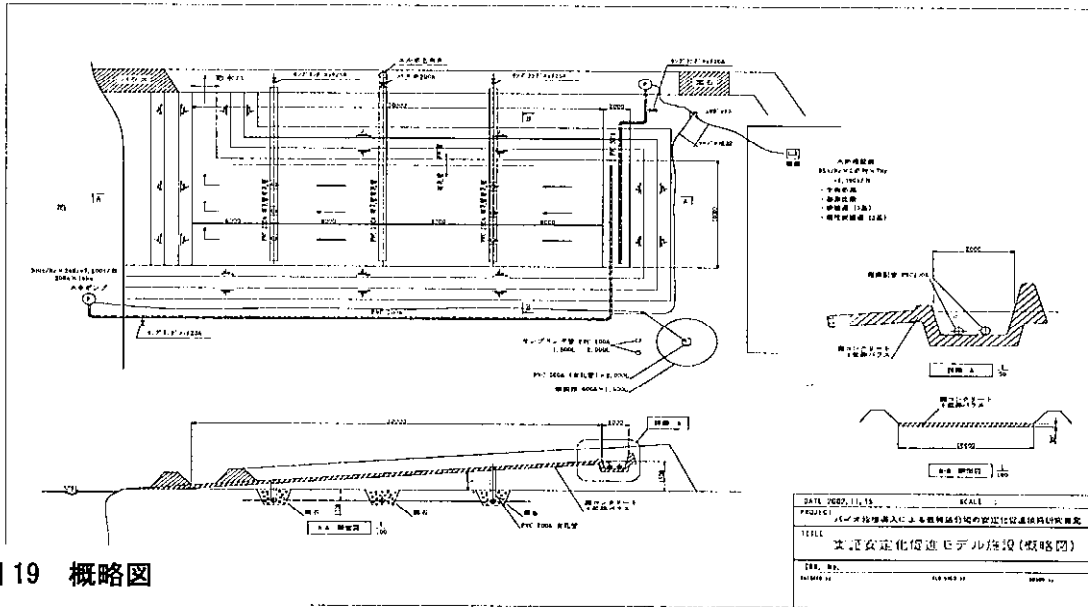


図19 概略図

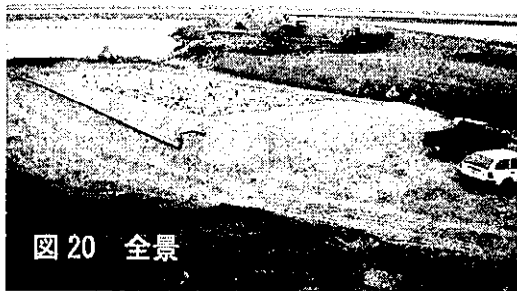


図20 全景

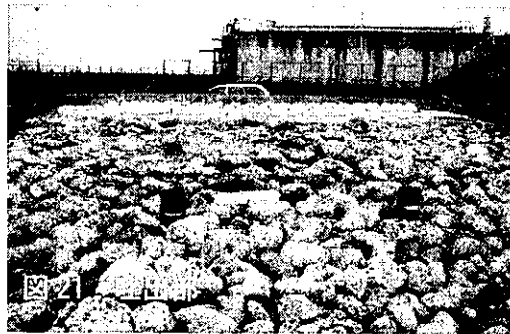


図21 埋立部



図22 浸透管



図23 下流部

(参考文献)

- 1) 坂寄代志夫他：第12回廃棄物学会研究発表会講演 論文集Ⅱ pp.1002-1004(2001)
- 2) 石川精一他：第12回廃棄物学会研究発表会講演 論文集Ⅱ pp.1005-1007(2001)

# 循環式準好気性海面埋立システムによる浸出水の浄化

坂寄代志夫, 大庭俊一, 石川精一, 門上希和夫, 鈴木學

柳瀬龍二, 立藤綾子, 松藤康司(福岡大学工学部)

三井清志, 中西淳二, 前田信一(ひびき灘開発㈱)

第28回九州衛生環境技術協議会水質分科会(宮崎市)

平成14年10月

## 1. 研究目的

ゼロエミッション社会の構築に向けて、様々な取り組みが各所で行われているが、未だその道のりは非常に長いものである。こうした中で、最終処分場を確保していくことは、廃棄物処理を円滑に進める上で必要不可欠である。しかし、近年、下流域河川や地下水の汚染、不適正処理の横行、周辺住民の反対等で、陸上埋立処分場の確保が非常に困難になっていることから、今後、職住地域から離れ、広大な用地確保が可能な公共関与による海面埋立が、廃棄物処理における切り札となることが予想される。しかし、現在の海面埋立では、浸出水質の悪化や悪臭の発生等の課題を抱えており、その適切な処分方法が求められている。これまで陸上埋立については、福岡大学を始めとして様々な研究が行われてきたが、海面埋立についての研究はほとんど行われていない。演者らは、海面埋立が抱えるこれらの課題解決のため、福岡大学が開発した一般廃棄物の循環式準好気性埋立システムを、産業廃棄物の海面埋立に応用した実証実験を開始し、昨年の本研究発表会で第一報を報告したが、本報では前報を踏まえて、新たな知見について述べる。

## 2. 実験条件及び調査項目

(1) 埋立プラント及び実験条件：本実験は、1.5m×1.5m×3mの鉄製の埋立実験槽4基を用い、海面埋立における廃棄物層部が海水に滯水した滯水部(1.4m)と陸上部の非滯水部(1.4m)となるように設定した。各埋立実験槽は、2基(No.1, 3)が従来の海面埋立構造とし、残りの2基(No.2, 4)が浸出水を槽上部から再循環する「循環式準好気性海面埋立プラント(図1)」とした。実験条件は前報と同じで、実験は平成12年1月7日から開始した。

表1 実験条件

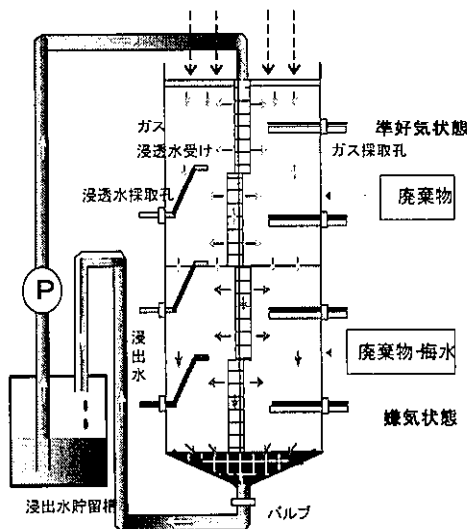


図1 循環式好気性海面埋立プラント

|                           | 埋立実験槽 A   |       | 埋立実験槽 B |       |
|---------------------------|-----------|-------|---------|-------|
|                           | (嫌気性)     | (循環式) | (嫌気性)   | (循環式) |
|                           | No.1      | No.2  | No.3    | No.4  |
| 廃棄物充填量(t)                 | 8.47      |       | 10.3    |       |
| 覆土(kg)                    | 150       |       | 150     |       |
| 単位体積重量(t/m <sup>3</sup> ) | 1.28      |       | 1.55    |       |
| 充填割合<br>(Wt%)             | がれき類      | 30    | 40      |       |
|                           | 一般廃棄物焼却灰  | 40    | —       |       |
|                           | シュレッダーダスト | 15    | —       |       |
|                           | 産廃汚泥      | 10    | 30      |       |
|                           | 産廃燃え殻     | 5     | 20      |       |
|                           | 銚さい       | —     | 10      |       |
| 循環水量(mL/min)              | 0         | 41    | 0       | 41    |



2) 調査項目：各実験槽の浸出水及び槽内3段階の浸透水（非滯水部の上段、水位面部の中段、滯水部の下段）を毎月採水し、その際あらかじめ一週間前に循環ポンプを止め浸出水を貯留槽に集水し計量した。調査項目は、pH、COD、TOC、全窒素、3態窒素、電気伝導度、酸化還元電位、塩素イオン、硫酸イオン等の分析を行った。

### 3. 実験結果及び考察

(1) 浸出水量：実験開始から1年4ヶ月間の浸出水量は、No1~4で各々1,421、825、1,141、536Lとなり、埋立実験槽Aで非循環式の58%、Bで47%に削減できた。これは、循環による蒸発効果によるもので、その結果、循環によって排水処理施設の負担の軽減が期待される。

(2) 浸出水の水質：主な項目の経時変化を図2に示した。

① pH：埋立実験槽A、B共、埋立初期にアルカリ成分の溶出でpHが上昇したが、4ヶ月经過までアルカリ性から中性付近へと下がり、それ以降は比較的安定であった。

② COD：埋立実験槽Aでは実験開始直後、洗い出し効果によって急激に上昇し、その後、非循環式のNo1は緩やかに減少し、循環式のNo2は1ヶ月で1/3以下に急激に下がり分解が促進され、それ以降夏季にかけ一定で、冬季に減少した。埋立実験槽Bでは当初の洗い出し効果の後、No3では4ヶ月頃までほぼ一定でそれ以降上下し、No4ではさらに約2倍に上昇し、循環によるCOD成分の溶出が促進された。その後、No4はNo2と同様の測定値であった。

③ 窒素化合物：非循環式のNo1、3では、実験開始後から1年2ヵ月後まで窒素化合物の溶出が促進され濃度は上昇を続け、その後、緩やかに減少した。一方、循環式のNo2、4では、実験開始後から、7ヶ月まで非循環式と同様、窒素化合物の溶出が促進され上昇したが、その後、循環による分解の促進効果で、1年3ヵ月後には非循環式の約1/5濃度まで減少した。

④ 塩素イオン：埋立実験槽Aでは、濃度が実験開始直後に一般廃棄物焼却灰からの溶出によって、非常に高い値を示した。その後、非循環式のNo1は、降雨による洗い出し効果で6ヵ月後まで高濃度が持続し、それ以降、希釈効果で減少した。循環式のNo2は、浸出水の循環と蒸発及び廃棄物からの溶出で、濃縮する

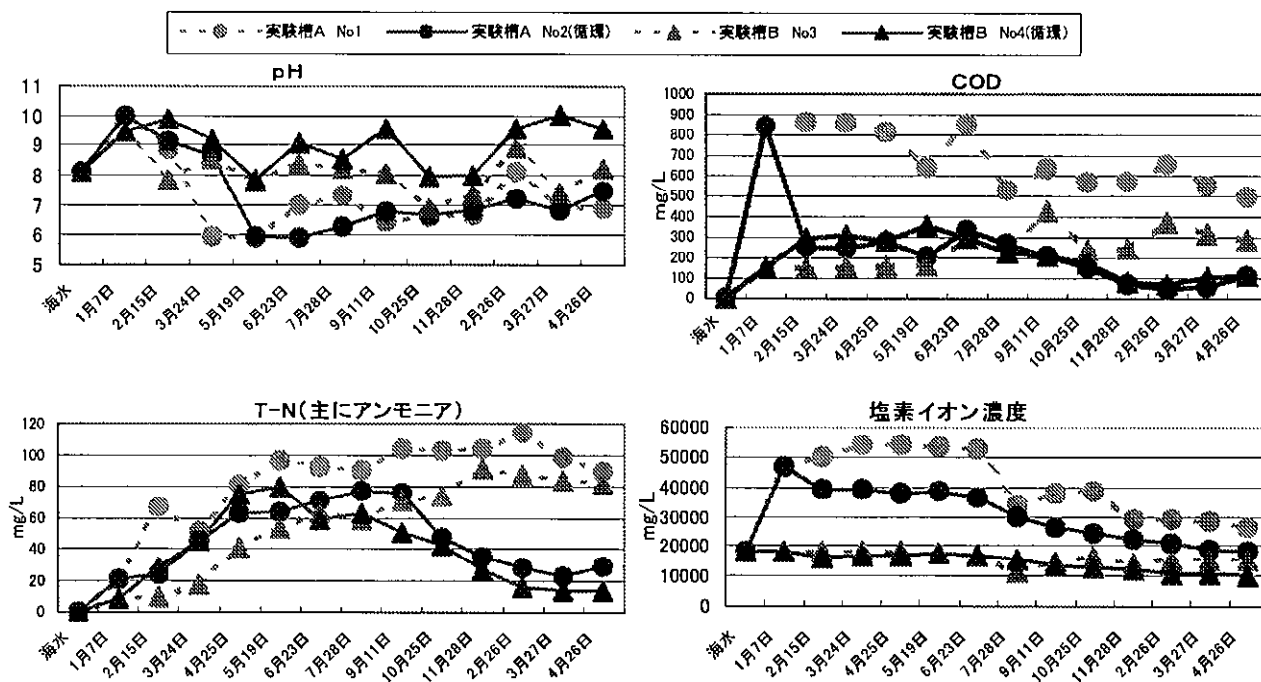


図2 浸出水の各項目の経時変化

ことが予想されたが、逆に濃度の減少が続いた。これは、循環させている浸出水の塩素イオンが高濃度のため、溶出が阻害されているものと考えられる。一方、埋立実験槽 B では、実験開始直後の廃棄物からの溶出は確認されなかった。非循環式の No3 は、梅雨で一時的に希釈された他は、降雨による洗い出し効果で海水と同程度の濃度が持続した。No4 では、No2 同様、濃度の減少が実験開始後から続いた。電気伝導度も同様の傾向であった。

⑤ **硫酸イオン**：埋立実験槽 A は実験開始後海水の 2,620mg/L から 890mg/L に急激に濃度減少した。No1 は 3 ヶ月後 1,690mg/L まで上昇し、洗い出しで 2 ヶ月間その濃度が持続した後 1,111mg/L に減少し、その後ほぼ一定である。No2 は 3 ヶ月後 1,840mg/L まで上昇し、翌月には 1,200mg/L に減少し、その後ほぼ一定である。埋立実験槽 B では共に当初の濃度上昇は無く、2 ヶ月後までに 2 割程度減少し、その後共に一定で、循環式の方がやや高濃度だが差はあまり無かった。

(3) **浸出水中 COD 等の系外への流出量**：実験開始後 1 年 4 ヶ月後までに、埋立実験槽外に流出した各項目については表 2 に示す。埋立実験槽 A、B 共に、循環させた場合の方が、全流出量は減少した。特に、COD、TOC、全窒素は、循環させることで流出水量の減少の割合より顕著に削減できた。

(4) **各層における浸透水の水質**：塩素イオン濃度は、実験開始当初に上段は低く、下段ほど洗い出し効果で高かった。非循環式ではその後、下段ほど高い傾向のまま降雨による希釈で徐々に濃度は薄くなったが、循環式ではその後、上中下段の濃度差が無くなり、その傾向のまま時間経過と共に濃度は薄くなった。一方、COD と TOC は、No1、2 共に下段ほど洗い出し効果で高くなる傾向が続き、循環式では浸出水の再循環により上段の濃度が非循環式より高くなる傾向があった。COD と TOC は、非循環式の下段の浸透水と浸出水との間に大きな差はないが、循環式の浸出水で減少した。経時的に COD は、実験開始当初洗い出し効果で高くなり、その後 4 ヶ月まで減少し、夏季に有機物の分解が促進され上昇した。それ以降、非循環式の No1 では気温の低下とともに緩やかに減少したが、循環式の

表 2 各項目の流出量 ( )内は非循環との割合%

| 流出量<br>(Kg) | 埋立実験槽 A |              | 埋立実験槽 B |              |
|-------------|---------|--------------|---------|--------------|
|             | No1     | No2          | No3     | No4          |
| COD         | 0.894   | 0.154 (17.2) | 0.300   | 0.095 (31.7) |
| TOC         | 2.763   | 0.218 (7.9)  | 0.213   | 0.094 (44.2) |
| 全窒素         | 0.137   | 0.043 (31.0) | 0.077   | 0.022 (28.5) |
| 塩素イオン       | 51.6    | 23.1 (44.7)  | 17.1    | 7.3 (42.7)   |
| 硫酸イオン       | 1.54    | 1.03 (66.9)  | 2.31    | 1.16 (50.3)  |

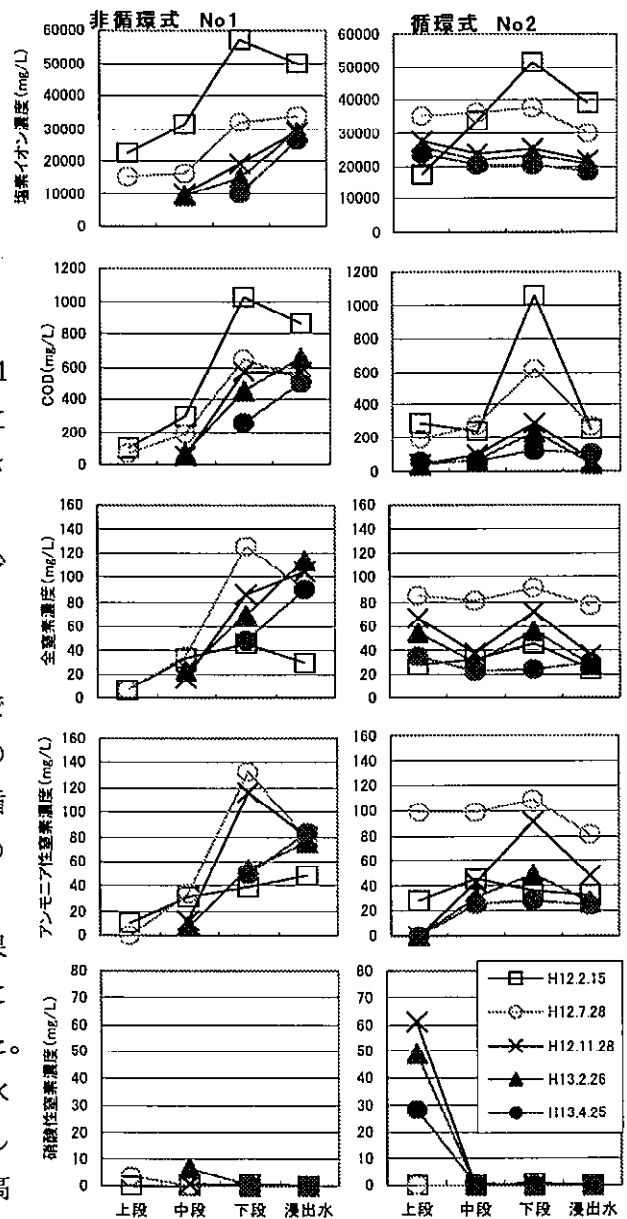


図 3 埋立実験槽 A 内部の水質

No2 では速やかに減少した。全窒素濃度は、実験開始から 8 ヶ月まで No1、2 共に下段ほど高くなった。これは、嫌気性分解で生成したアンモニア性窒素が洗い出し効果により蓄積されたと考えられる。それ以降、循環式の No2 では、循環で蓄積された微生物によって好気性状態の上段で硝化され、アンモニア性窒素濃度は減少し、それと共に硝酸性窒素濃度が上昇した。硝酸性窒素は、中段から下段の嫌気性の滞水部で速やかに脱窒されるものと考えられる。なお、埋立実験槽 B でも循環式の No4 で、11 ヶ月頃から硝酸イオン濃度の上昇が確認された。

#### 4. まとめ

浸出水を循環させることで、系外へ排出する浸出水量の削減ばかりでなく、COD や TOC、全窒素、塩素イオン等の濃度並びにこれら流出量の大幅削減が可能となり、また急激な水質の変化も防止することができた。従って、循環式準好気性埋立システムが産業廃棄物の海面埋立にも応用可能で、本システムによる浸出水処理施設の負荷の軽減が期待できる。

また、埋立廃棄物の違いで、循環による COD や TOC、全窒素等の削減効果に差があることも解った。

#### 参考文献

- 1) 石川精一、坂寄代志夫、他：第 11 回廃棄物学会研究発表会講演論文集 II，pp.1040-1042(2000)

## 酸化チタンを用いた太陽光分解法の浄水処理への応用（II）

奥村裕司、武富眞、一田謙一、田中和彦  
高木晋介、中野勝之（福岡大学）  
第53回水道研究発表会（前橋市）  
平成14年5月

### 1 はじめに

近年、酸化チタンは紫外線存在下において、トリハロメタン、環境ホルモン物質などの水中の微量化学物質の分解能力があることが明らかとなっており、当アクア研究センターでは、昨年、市販の酸化チタンを充填した内径12mmカラムによる通水実験の結果を発表した。

今回は、内径の大きなカラムを用いて、単位カラム当たりの処理水量を確保するとともに、分解能力がすぐれた担体を製造し、酸化チタンを充填した。実験装置を浄水場内に設置し、太陽光のもとで浄水中に含まれる有機物質等の酸化チタンによる除去効果を検討した。また、あわせて使用済み酸化チタンの再生方法についても検討をおこなった。

### 2 実験方法

#### (1) 酸化チタン実験装置による通水試験

ガラス管に酸化チタンを充填したカラム（内径25mm、長さ1m）を4本直列に連結し、ステンレス製反射板上に載せた装置を浄水場内に設置した。ブランクも同様に行い、上水をSV=5の速度で通水した。

実験は平成13年11月から実施した。試料は、図1に示すように、原水（上水）、酸化チタンカラム出口及びブランクより採水し、採水は午前中に行った。

#### (2) 使用済み酸化チタンの再生実験

約2.5ヶ月使用後の酸化チタンの性能試験には、2,4-ジニトロフェノール（DNP）を指標として用いた。再生方法の検討は、0.1mクエン酸及び0.1m塩酸による1時間及び1日浸漬処理、0.1m塩酸による1時間超音波処理とした。

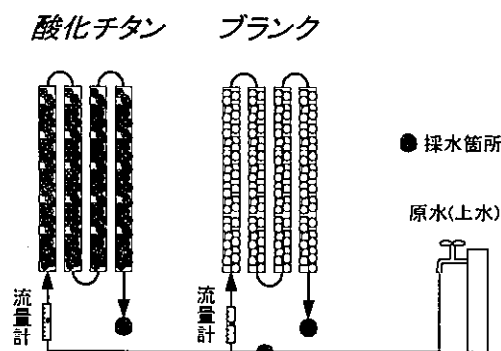


図1 酸化チタン実験装置採水箇所

### 3 結果と考察

#### (1) 酸化チタン処理実験結果

酸化チタン処理による水質試験結果を表1に示した。酸化チタン処理の有機物関係の平均除去率は、KMnO<sub>4</sub>消費量及びTOCは除去されず、E<sub>260</sub>除去率は23%であった。

THMは平均9%除去さ

表1 酸化チタン処理実験結果（平均水質）

| 項目                          | 原水(上水) | チタン処理水 | ブランク  |
|-----------------------------|--------|--------|-------|
| 濁度(度)                       | 0.0    | 0.0    | 0.0   |
| 色度(度)                       | 1.3    | 0.5    | 0.6   |
| pH                          | 7.33   | 7.36   | 7.43  |
| KMnO <sub>4</sub> 消費量(mg/l) | 2.1    | 2.1    | 2.0   |
| E <sub>260</sub> (50mmセル値)  | 0.070  | 0.054  | 0.066 |
| TOC(mg/l)                   | 1.2    | 1.2    | 1.2   |
| THM(mg/l)                   | 0.035  | 0.031  | 0.032 |
| 残留塩素(mg/l)                  | 0.13   | 0.00   | 0.00  |
| 紫外線照射量(J/cm <sup>2</sup> )  | —      |        | 1.3   |

れたが低率であった。そして水質基準項目及び監視項目に定められている THM 以外の VOC については、酸化チタン処理前後の TIC クロマトグラムからは、VOC の増減はみられなかった。今後さらに、低分子有機塩素化合物の酸化チタン処理による副生成物についての確認が必要と思われる。

今回の実験期間中は冬季でもあり、紫外線照射量は概して少なく、除去率は全体的に低い傾向であった。

#### (2) 酸化チタン再生実験結果

DNP 分解速度測定では、DNP 濃度が指数関数的に減少していることから、時間  $t$  と  $\ln C/C_0$  とをプロットし、図 2 にクエン酸処理の DNP 分解速度を、図 3 に塩酸処理の DNP 分解速度を示した。いずれも良好な直線性を示しており、一次反応に基づいているものと考えられた。

$$dC/dt = -kC$$

$$\ln C/C_0 = -kt$$

$t$  : 時間、 $k$  : 分解速度定数

$C$  : 時間  $t$  における DNP 濃度

$C_0$  : DNP 初期濃度

上式より求めた分解速度定数を表 2 に示した。使用済み酸化チタンの分解速度定数  $0.007\text{min}^{-1}$  に対し、クエン酸及び塩酸処理のいずれも DNP 分解速度は向上し、特に塩酸処理では、新品レベルまで DNP 分解速度が回復した。浸漬時間別では、いずれの処理も 1 時間浸漬より 1 日浸漬のほうが効果的であった。

また、塩酸による 1 時間浸漬処理より、超音波処理のほうが分解速度は向上したが、振動のため酸化チタンの粉末が生じ、超音波処理時間の短縮など改善が必要であった。

#### 4 おわりに

内径の大きなカラムでの酸化チタン分解は、一部有機物の分解や THM 除去があることが分かった。しかし実験期間もまだ短いことから、さらにデータを蓄積し効果を検証して行きたい。塩酸による酸化チタン再生処理では、新品レベルまで DNP 分解速度が回復した。今後は紫外線照射をより効率的にするため、流動床型や内部照射型など装置の改良を検討する予定である。

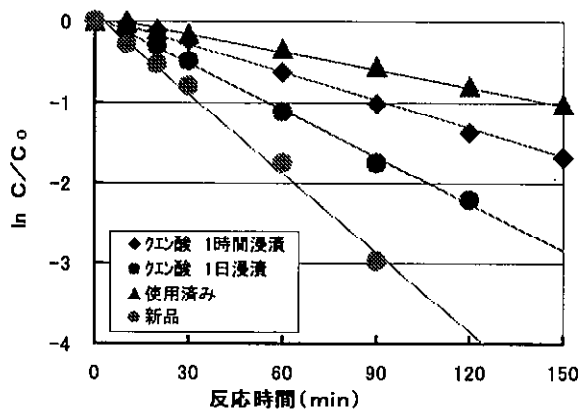


図 2 クエン酸処理後の分解速度

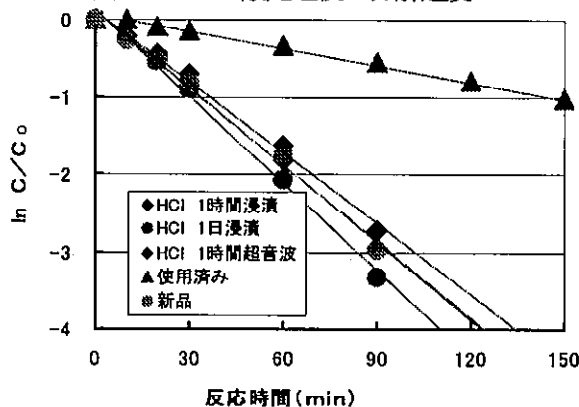


図 3 塩酸処理後の分解速度

表 2 再生処理の DNP 分解速度定数

| 処理方法        | 分解速度定数( $\text{min}^{-1}$ ) |
|-------------|-----------------------------|
| クエン酸 1 時間浸漬 | 0.012                       |
| クエン酸 1 日浸漬  | 0.019                       |
| 塩酸 1 時間浸漬   | 0.031                       |
| 塩酸 1 時間超音波  | 0.033                       |
| 塩酸 1 日浸漬    | 0.037                       |
| 使用済み酸化チタン   | 0.007                       |
| 新品 酸化チタン    | 0.033                       |

## 酸化チタンを用いた太陽光光分解法の浄水処理への応用（Ⅱ）

奥村裕司、武富眞、一田謙一、田中和彦

高木晋介、中野勝之（福岡大学）

チタニア応用研究会第4回研究発表会（北九州市）

平成15年1月

### 1 はじめに

近年、酸化チタンは紫外線存在下において、トリハロメタン、環境ホルモン物質などの水中の微量化学物質の分解能力があることが明らかとなってきている。

当センターでは平成8年度より、水道水の浄水処理への酸化チタンの光分解を応用する研究を開始し、その成果を本研究会の第2回発表会で報告した。

本報告では、より除去効率を高めるため内径の小さなカラムを調製し、紫外線量のほとんどない夜間や、曇天や雨天で紫外線量が少ない場合を補完する太陽光発電・蓄電システムを設置し、ブラックライトを用いた浄水過程における有機物等の除去効果を検討しその結果を発表する。さらに、水道水で市民からの苦情が多いカビ臭物質についても、内部照射型分解装置をもちいて分解実験も行なったので併せて報告する。

### 2 実験方法

#### 2-1 酸化チタン通水実験

##### (1) 実験装置

実験施設として、ガラス管に調製した酸化チタンを充填したカラム（内径12mm、長さ1m）を4本直列に連結した装置を本市本城浄水場内に設置した。ブランクにはシリカゲルビーズを充填した。

酸化チタンは、粒径1.7-4mmのシリカゲル（富士シリシア化学㈱製CARiACT Q-30）にゾルゲル法でチタン酸化物を担持させ調製したもので、担持率25%、DNP分解速度定数 $0.033\text{min}^{-1}$ である。

ブラックライトは、40W×2本とし実験装置下面に設置した。さらに防水のためガラス製保護管をかぶせて二重管とした。ブランクも同様とした。なお、蓄電量が不足するときは買電により照射した。

##### (2) 通水実験

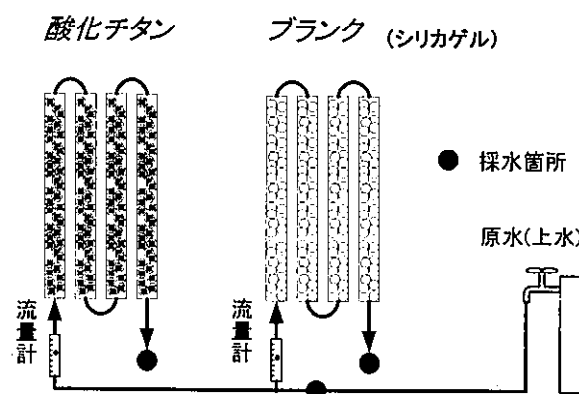


図1 実験装置図及び試料採水箇所(●)

実験は平成14年5月13日から7月24日までの72日間実施した。通水速度はSV=5(接触時間として12分)とし、原水として浄水場内上水を装置に通水した。

酸化チタンによる除去効果を検討する目的で、試料として原水(上水)、酸化チタンカラム出口及びブランクの3箇所(図1)より採水し、TOC、 $E_{260}$ について分析した。

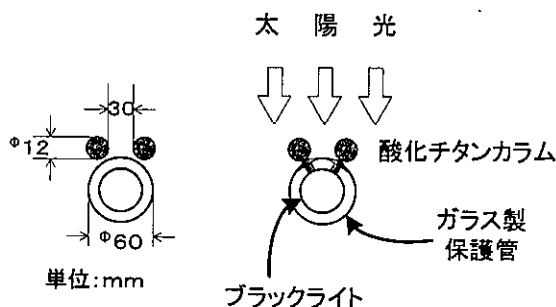


図2 ブラックライト設置断面図

## 2-2酸化チタン終日実験

### (1) 実験装置

紫外線量がほとんどない夜間や、曇天・雨天など紫外線量が不足する場合を補完し、終日を通して安定した酸化チタン処理を可能にするため、太陽光発電・蓄電装置により処理が可能なシステムを製作した。

本システムは、酸化チタンカラム下部より、太陽光の蓄電池の電力を利用し、ブラックライトを照射することが可能で、昼間の太陽光と夜間や紫外線量の不足する際に、ブラックライトを併用による通水実験を行った。そのブラックライト設置断面図を図2に示した。

### (2) 通水実験

通水速度は、実験2-1と同様にSV=5とした。実験は平成14年8月12日及び28日の2回実施した。試料採取は通常2時間毎としたが、日の出及び日没時は、実験データの精密性を確保する目的で1時間毎におこなった。ブラックライトは18時採水後点灯し、12時間後の翌6時採水後に消灯した。

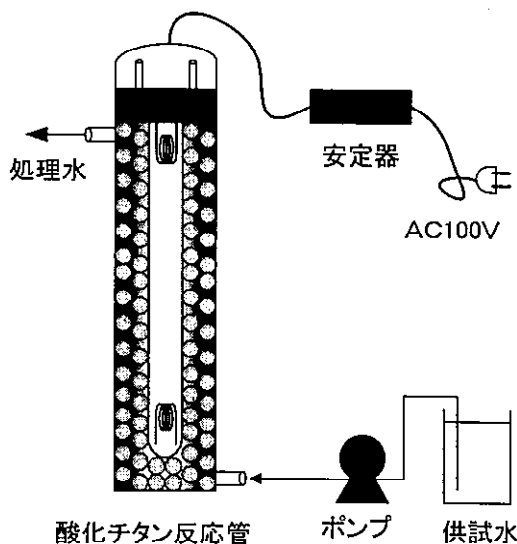


図3 内部照射型分解装置

## 2-3内部照射型分解装置によるカビ臭物質除去実験

### (1) 実験装置

今回使用した分解装置を図3に示した。本装置はナショナル製流水型殺菌灯(6w)を内蔵し、外周の酸化チタン充填容量は8.5ml、酸化チタン層厚は約5mmで構成されている。

## (2) 実験及び分析方法

本実験に用いた水道水は、研究所の給水栓水に 2-Methylisoborneol (2-MIB) 及び Geosmin を各 100ppt 添加したものを調製し、除去試験試料とした。

供試水はポンプで分解装置に注入させ、流速を SV=2, 3, 5, 10/h (反応時間では 30, 20, 12, 6 分) となるよう調製した。また、ブランク (殺菌灯照射をしていないもの) も同様におこなった。

水試料中のカビ臭物質は、まず Supelco 社製ホルダーにポリジメチルシロキサンファイバーを装着したものに吸着させた後、ファイバーから脱着し GC/MS により分析をおこなった。その分析条件を表 1 に示す。

## 3 結果及び考察

### 3-1 酸化チタン通水試験結果

通水試験における TOC 及び  $E_{260}$  除去率の試験期間中の推移を図 4、5 に示した。除去率は、(原水-酸化チタン処理水)/原水×100 により算出した。

酸化チタン処理による TOC 除去率の平均値は、太陽光 18%、太陽光+ブラックライト 19% であった。 $E_{260}$  除去率の平均値は、太陽光 31%、太陽光+ブラックライト 40% であった。これは以前検討した、内径 25mm カラムによる太陽光での実験結果 ( $E_{260}$  除去率 18%、TOC 除去率なし) に比較して除去率は向上しており、内径を約半分とし、照射効率をあげた結果であろう。

ブランクについては、TOC は太陽光+ブラックライトでも全く除去されず、 $E_{260}$  除去率は太陽光 5%、太陽光+ブラックライト 9% であった。太陽光の場合に比較し太陽光+ブラックライトの場合は、酸化チタン処理による TOC 除去率及び  $E_{260}$  除去率は上昇した。

しかし、紫外線量は太陽光の 2.1 J/cm<sup>2</sup> と比較し、太陽光+ブラックライトでは 4.0 J/cm<sup>2</sup> と倍増したが、紫外線量と除去率の間には正の相関は見られなかった。

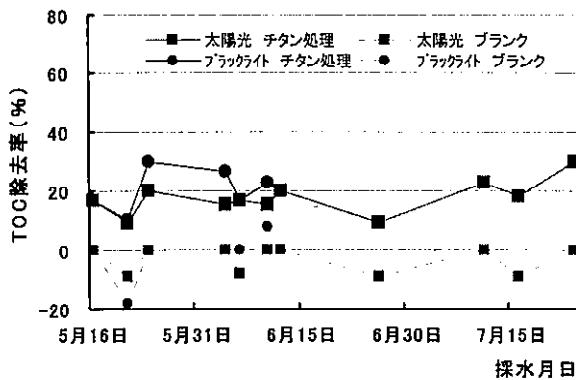


図4 TOC 除去率の推移

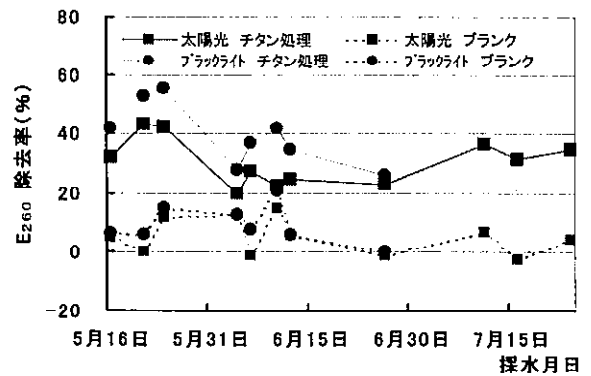


図5  $E_{260}$  除去率の推移



### 3-2 酸化チタン終日試験結果

終日試験におけるTOC及びE<sub>260</sub>除去率の推移を図6、7に示した。

太陽光の場合のTOC除去率は、昼間20%台を維持したが、日照の弱まる日没前後から低下し夜間は数%であった。その後、日の出とともに再度上昇した。E<sub>260</sub>除去率も同様なパターンを描いた。また、日没以後ブラックライトを点灯することにより、TOC除去率の平均値は21%、E<sub>260</sub>除去率の平均値30%を維持できた。

酸化チタン通水試験の結果から、太陽光によるTOC除去率が18%、E<sub>260</sub>除去率が31%であると考え、夜間にブラックライトを点灯することにより、昼間(太陽光)レベルの照射強度が維持されていることも判明した。

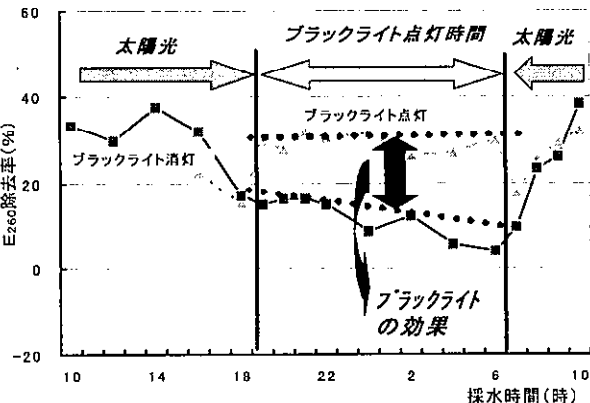
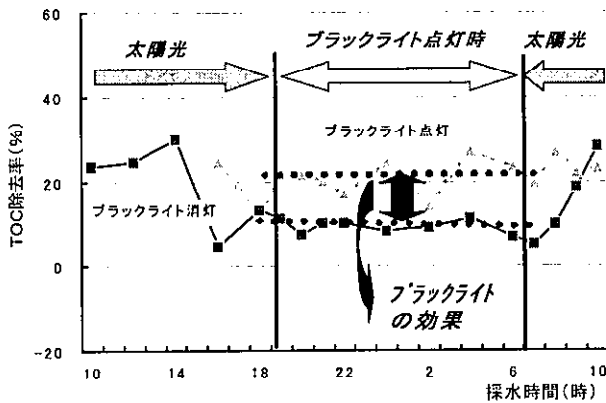


図6 通日試験におけるTOC除去率の推移

図7 通日試験におけるE<sub>260</sub>除去率の推移

### 3-3 カビ臭物質除去実験結果

水道水で市民から苦情の多いカビ臭の原因物質である2-MIB及びジオスミン

の分解除去装置による実験結果を図8に示した。実験系と同様の、紫外線照射をしていないblankも除去効果が見られるため、除去率は酸化チタン処理のデータからblankを差

表1 GC/MS分析条件

|            |  |
|------------|--|
| GC/MS      | GC:SATURN 2000 MS:GC/MS/MS 2000  |
| カラム        | フロンティア・ラボ(株)製, Ultra ALLOY<br>id:0.25mm, od:0.47mm, L:30m,<br>膜厚:0.25 μm |
| 液相         | 5%diphenyl 95%dimethylpolysiloxane                                       |
| カラム温度      | 50°C(1min)→10°C/min→120°C→<br>5°C/min→170°C→25°C/min→<br>250°C(3min)     |
| 注入口温度      | 250°C  |
| キャリアーガス    | He, 2ml/min  |
| イオン化法      | EI法  |
| 定量イオン(m/z) | 2-MIB:95, Geosmin:112  |
| SPME ファイバー | Supelco 製, 吸着:45min, 脱着:10min  |

し引いて算出した。

結果から反応時間が長くなるに従い各除去率は上昇し、反応時間 30 分では、2-MIB で除去率 79%、ジェオスミンで除去率 74%であった。また、ジェオスミンの除去率のほうが 2-MIB のそれより若干高かったが、反応性については大差ないと考えられた。

水道水の安全性を確認するため、今後は紫外線による 2-MIB 及びジェオスミンの分解生成物についての検討も必要であると考えられる。

2-MIB 及びジェオスミンの分解速度を図 9 に示す。2-MIB 及びジェオスミン分解

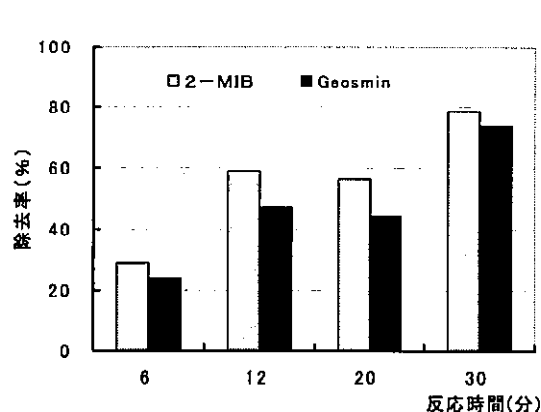


図8 反応時間とカビ臭物質の除去率

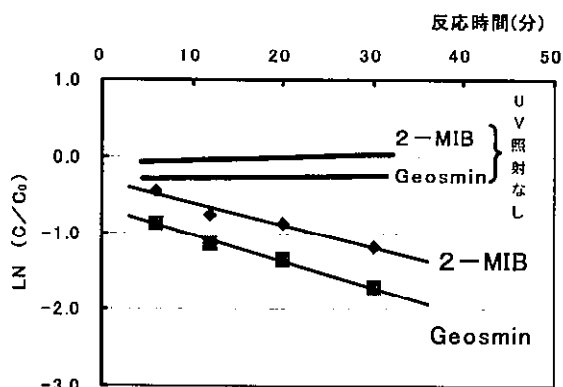


図9 カビ臭物質の分解速度

速度は直線となり、酸化チタンの分解速度を求める際に用いたジニトロフェノール同様に、1次反応に従うものと考えられた。

#### 4 まとめ

- ①今回調製した内径 12mm のカラムでの太陽光を利用した酸化チタン処理では、TOC 除去率 18%、 $E_{260}$  除去率 31%であったが、太陽光にブラックライトを付加したシステムでは、TOC 除去率 19%、 $E_{260}$  除去率 40%となり、終日処理の可能性が示唆された。
- ②酸化チタン終日試験における太陽光照射の TOC 除去率は、昼間 20%台を維持したが、日没前後から低下し夜間は数%、日の出とともに再度上昇した。 $E_{260}$  除去率も同様なパターンを描いた。
- ③夜間にブラックライトを点灯し紫外線量を確保すると、TOC 除去率及び  $E_{260}$  除去率はそれぞれ 21%、31%となり、昼間(太陽光)レベルに維持され、ブラックライトにより 1 日を通して処理が可能であることがわかった。
- ④水道水に 2-MIB 及びジェオスミンを添加し、内部照射型分解装置をもちいた分解実験をおこなった結果、反応時間 30 分で 2-MIB 除去率が 79%、ジェオスミンの除去率が 74%であった

参考文献

- 1) F. Shiraisi, et al., Photolytic and photocatalytic treatment of an aqueous solution containing microbial cells and organic compounds in an annular-flow reactor, Chemical Engineering Science 54, 1547-1552(1999)
- 2) 渡邊建治、酸化チタン膜の光触媒性抗微生物活性、第6回アクア研究センター研究発表会要旨集、29-34(1999)。
- 3) 谷崎定二、酸化チタンを用いた化学物質の光分解、建設設備と配管工事、14-18(1998)
- 4) 谷崎定二他、光触媒を用いた環境ホルモン等有害化学物質の分解、繊維機械学会誌、Vol.52、207-212(1999)。
- 5) 北九州市環境科学研究所、平成13年度水道局受託事業報告書、(2001)