

1. はじめに

地球温暖化を引き起こす物質のうち、メタンガスの寄与率は約18%であり、濃度は年間0.9%の割合で増加していると推定される¹⁾。メタンガスの発生源中、廃棄物の埋立地から発生するメタンガスは、回収は可能でされているが、長年経つとメタン生成濃度が低下して回収利用することが不可能となり、低濃度メタンの放出が継続することとなる。このような状況の対策が必要となっている。そこで本報では、人為的に埋立試験カラムに硫酸塩を添加して硫酸塩還元菌（以下;SRB）²⁾³⁾がメタン生成菌（以下;MPB）と競合してMPBの基質利用の活動度を阻害することを利用したメタンガス発生の抑制について研究した結果(実験500日目まで)を報告する。なお、この研究は継続中で、この論文は現在解明できた実験結果の報告である。

2. 実験、実験方法、分析項目及び分析方法

実験、実験方法、分析項目及び分析方法は金、松井の廃棄物学会⁴⁾及び環境フォーラム講演集⁵⁾に示してある。そのうち変更点として、実験222日目からは重金属のCadmium注入を中断した。

3. 実験結果と考察

3-1. 浸出水の変化

浸出水の変化については、実験開始から約500日目までの結果を経時的に分析、検討した。

【色の変化】 浸出水を比較するとリアクターの条件の違いによって浸出水の色、及び流出有機物濃度がかなり異なった。全てのリアクターに汚泥が入っていることから、実験初期の浸出水の色は濃い褐色を示し

た。これは汚泥中のフミン質等の成分の影響であると考えられる。その後、硫酸塩添加及び含有硫酸塩の還元により生じた硫化物イオンと試料中に含まれている鉄分とが結合し、浸出水の色が次第に黒くなった。

しかし、R1、R2、R6とR7は硫酸塩未添加のためリアクターR1、R2は実験290-332日当りR6、R7は390日前後からは浸出水が黒色でなくなった。

また、硫酸塩未添加のリアクターではCa等の無機塩との結合による白色scale等の影響で浸出水の色が灰色になることもあった。

【pHの変化】 図3-1に浸出水のpH変化を示した。

まず、リアクターR1から

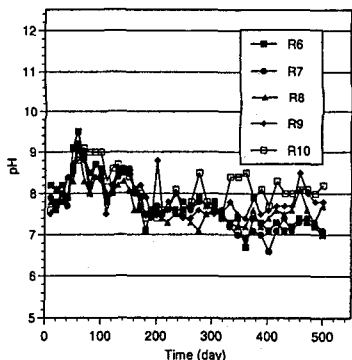
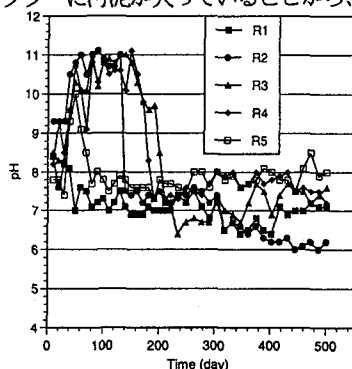


図3-1 浸出水のpH変化

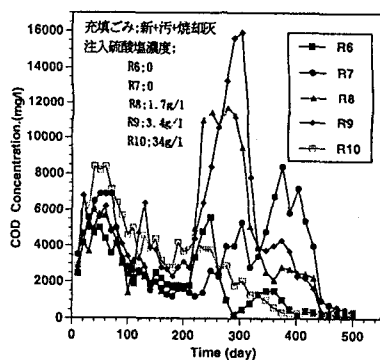
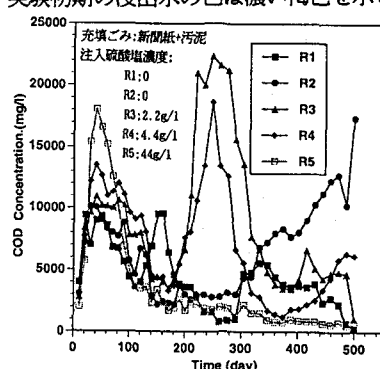


図3-2 浸出水のCOD変化

R5の場合、R2、R3、R4実験初期からpHが高くなり、実験50日からはpH11程度の強いアルカリ性を示した。これは、汚泥の前処理の脱水に消石灰等の凝集剤を使用したためと考えられる。

しかし、R2、R3、R4は流入水による加水分解と流出水のI.C濃度が高くなる実験160日目からpH7～8程度を示した。そして、R3、R4の場合、有機酸濃度が最も高かった実験276日目にはpHがそれぞれ6.7と6.3を示した。なお、実験200日前後からはR1からR5がほぼpH6～8を示している。

R6からR10の場合、R1からR5よりリアクターに充填した汚泥の量が少なかったため、あまり激しい変化は

示していないが、焼却灰自体のpHがアルカリ性であったため、実験60日目ではpH9～10を示したがその後低くなって、加水分解とI.C濃度がかなり高くなる実験300日目からはほぼ中性を示している。特にR8とR9の場合、R3、R4と同様に有機酸濃度が最も高かった実験276～290日目でpH7.1～7.4を示した。

【COD変化】 流出水のCOD濃度変化を図3-2に示した。まず、R1からR5のCOD濃度変化は実験開始後約40日目で最大となったが以後徐々に減少した。これはリアクター中の固形有機物、特に汚泥が流入水によって溶解し流出してきたためと考えられる。

しかし、その後、実験180日目から再びR3、R4が増加する傾向がみられ248日目ではそれぞれ最大ピークの22,320mg/L、18,600mg/Lを示したがその後急激に減少する傾向がみられた。すなわち、実験180日目からの流出COD濃度の増加においては初期のピークと異なり、完全な嫌気性状態による固形有機物の加水分解及び生物学的分解が行われ、最大ピーク以降は有機物分解とともに酸形成細菌等による有機酸の増加が行われたと考えられる。

【酢酸と硫酸塩濃度の変化】 なお、生成された有機酸の大部分が硫酸塩還元によって分解されたと考えられる。このことは本研究においては次の実験事実から説明できる。第一に、ORPが実験60日目から嫌気性状態になって、実験200日目頃には完全な嫌気性状態を維持したこと。第二に、R3とR4の場合、実験180日目から固形有機物が分解され、分解された有機物が酸生成菌によってCOD濃度が最も高かった実験248日目を前後して、図3-3に示したように総有機酸の60～75%を示しているacetate濃度が増加し、固形有機物分解がほぼ終了したと考えられる時点（実験276日目）で、固形有機物分解によって蓄積されていた有機物が有機酸に分解されることにより、R3、R4のacetate濃度がそれぞれ7,008mg/L、4,528mg/Lとかなり高い濃度を示したこと。そして第三に、有機酸分解量と硫酸塩還元量の関係から説明できる。理論的に1.6gの硫酸塩が還元されると1.0gのacetateが酸化される。R3の場合、acetate濃度が最も高かった276日目の7,008mg/Lが332日目

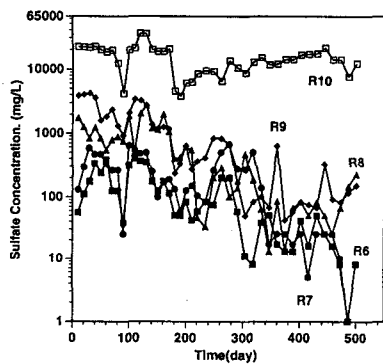
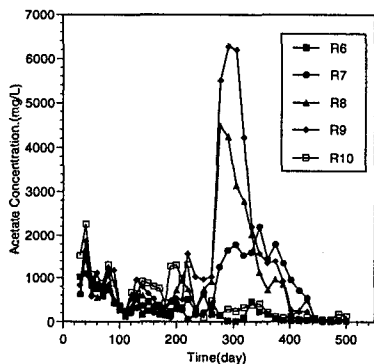
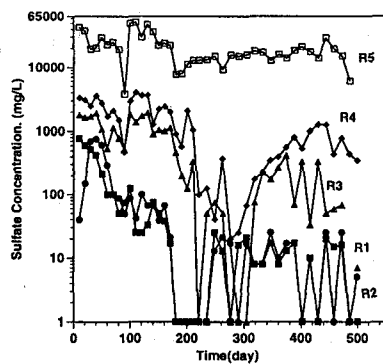
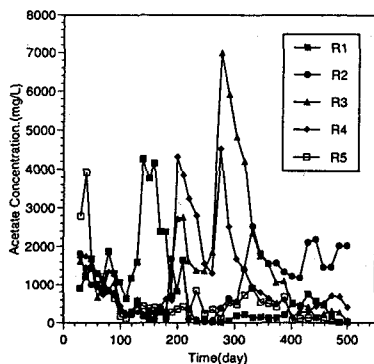


図3-3 浸出水のAcetate濃度の変化

図3-4 浸出水の硫酸塩濃度の変化

に2,352mg/Lに減少しており、4,656mg/Lのacetate分解が行われ、同時間での硫酸塩還元量は、図3-4に示した流出硫酸塩濃度の変化から分かるように10,700mg/Lであった。すなわち硫酸塩還元反応でacetate4,656mg/LがSRBによって分解されると、還元される硫酸塩は7446.4mg/Lであるため、その期間中の有機酸分解の大部分が硫酸塩還元反応によって行われたと考えられる。R4においてもR3とほぼ同様の説明ができる。

つまり、R1からR5の場合実験初期のCOD増加はそのほとんどが固形有機物の加水分解と好気性及び嫌気性反応による分解であったが実験180日目からのR3、R4のCOD増加及び生成した有機酸の分解はほぼ完全な嫌気性状態で硫酸塩還元反応によって行われたと考えられる。R6からR10の場合も時間的には差があるが、R1からR5とほぼ同様の傾向がみられた。しかし、焼却灰が入っているR6からR10の場合、流出硫酸塩濃度の変化がR1からR5と若干の違いを示した。

3-2 ガス発生傾向

図3-5には現在までのメタンとCO₂の発生量を示した。硫酸塩無添加のR1、R6及びR7はかなり多量のメタンガスが発生したが、高濃度の硫酸塩注入のリアクターR4、R5及びR10の方は極少量のCO₂が発生したが、メタンガスは全く発生しなかった。水界堆積物中における有機物の分解経路⁹⁾では、SRBによる有機物分解は最終的にCO₂発生が予想されるが本研究では発生したCO₂のほとんどがリアクター中の溶液中に溶解されて浸出水中のICとして流出されているために、ほとんどガスとしては検出されなかったと考えられる。しかし、R3、R8及びR9の場合は、SRBとMPBの基質競合によってある程度のメタンガスが発生したと思われる。だが、R8とR9の場合は実験開始後約500日目現在のガス発生量とメタン生成はかなり減少している。

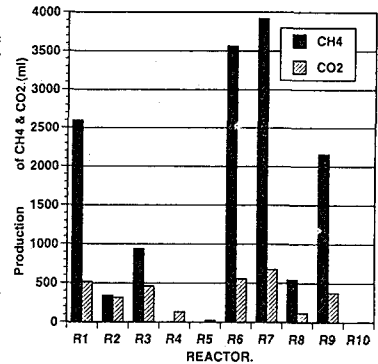


図3-5 実験約500日目までのメタンとCO₂の生成量

4. 結論

- 1) 浸出水の色は汚泥などに含まれているフミン酸のため、褐色になったり、充填物中に含有されている鉄分と硫化物イオンの結合 (FeS) により黒くになったりした。
- 2) 浸出水のpHの場合、全リアクターが充填した汚泥と焼却灰のため、実験初期にはかなり高い値を示したが、その後、有機物分解による有機酸生成と注入水による加水分解などで徐々に低くなって、実験500日目前後では全リアクターのpHがほぼ中性になった。
- 3) 全リアクターで、実験初期(実験約60日目前後)の流出COD濃度のピークはリアクター中の固形有機物の加水分解と若干の好気及び嫌気性反応による分解であったが、実験180日目(R3、R4の場合)と200日目(R8、R9の場合)の流出COD増加及び分解は、ORP、acetate濃度及び流出硫酸塩濃度などを考えると完全な嫌気性状態で、硫酸塩還元反応によって分解が行われたと考えられる。
- 4) 低濃度の硫酸塩添加のR3、R8及びR9の場合、SRBとMPBが基質利用に関して競合関係であったため、メタン発生がみられたが、高濃度の硫酸塩添加のリアクターR4、R5及びR10では完全なメタンガス抑制が見られた。硫酸塩還元反応によって分解が行われたと考えられる。

【参考文献】

- 1) 地球温暖化問題研究会編：地球温暖化を防ぐ、NHKブックス (1991)
- 2) 松井三郎、立脇征弘、"硫酸塩還元菌" 環境技術、Vol. 18, No. 4 pp229-244 (1989)
- 3) Postgate, J.R., The Sulfate Reduction Bacteria, Cambridge Univ. press. Cambridge & London, New York, Melbourne, (1979)
- 4) 金正権、松井三郎：第3回廃棄物学会研究発表会講演論文集
- 5) 金正権、松井三郎：第29回環境工学研究フォーラム講演集
- 6) 竹内準一 "SRBの生理生態" 用水と廃水、Vol. 31, No4 (1989)