

産業廃棄物最終処分場の黒い水について

山口県環境保健研究センター

福田哲郎・歳弘克史・大比田義昭
神田文雄・古谷典子・山本征治

Black Water Generation from Final Disposal Site of Industrial Waste

Tetsuo FUKUDA, Katsushi TOSHIHIRO, Yoshiaki O'HITA

Fumio KOUDA, Noriko FURUYA, Seiji YAMAMOTO

Yamaguchi Prefectural Research Institute of Public Health

はじめに

1999年6月末の集中豪雨時に、A建設会社の安定型の産業廃棄物最終処分場から悪臭のある白濁水が流出した。その場内には、流出する際に悪臭の原因になったと思われる黒い水の滞留や黒い集水管水がみられた。

そこで、黒い水の生成の究明調査とそれに関連した最終処分場の実態調査を実施した。

調査方法

1 調査期間

1999年11月から2000年8月の間、11月、1月、3月、5月、8月と四季を通して5回、最終処分場内(以下、場内)の水質及び発生ガスについて調査した。また、併せて最終処分場周辺の水質調査を1月に、埋立物等の調査を3月にそれぞれ実施した。

なお、5月の調査はかなり晴天が続いた後に、他の調査は降雨後の翌日に実施した。

2 調査対象処分場

A建設会社の安定型の産業廃棄物最終処分場は山間部の一方のすそ野に位置し、上には溜め池、下には田が存在する。最終処分場は安定型にもかかわらず、図1に示すように場内には集水管が敷設され、各所にガス抜き管も設置されている。最終処分場の埋立開始年月は1995年7月で、埋立面積は13,569㎡、埋立容量は60,000㎡である。

埋立物は廃プラスチック類が主で、他にガラスくず、陶磁器くず、ゴムくず、木くず、コンクリートくず、紙くず等がみられた。

場内の埋立量は1998年度及び1999年度の実績報告書より調査開始の11月には約16,000㎡、調査終了時の8

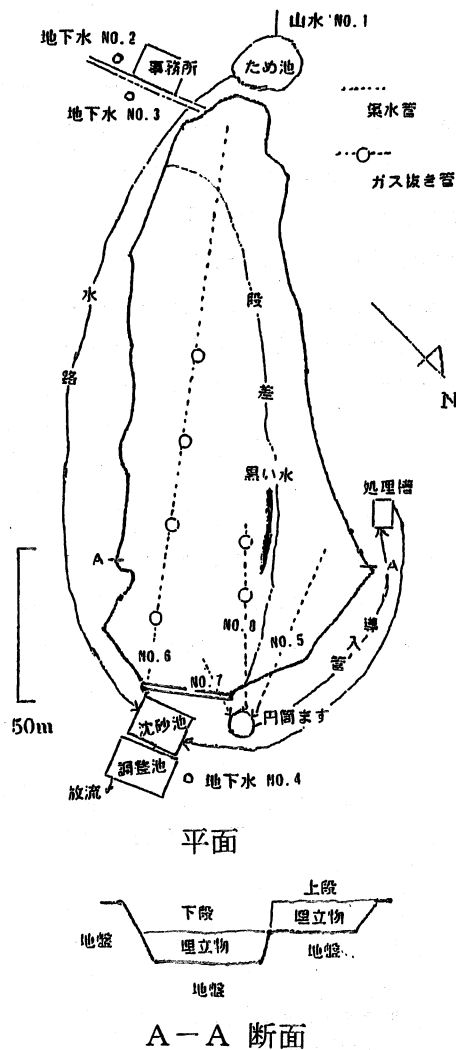


図1 処分場の概要

月には約17,000m³と推定された。

3 分析

(1) 分析項目

ア 水質検査

一般項目 (pH, BOD及びCOD), 金属 (Ca, Mg, Fe, Al及びZn), 陰イオン (SO₄²⁻及びCl⁻), S²⁻, H₂S及び硫酸塩還元菌のほか酸化還元電位 (ORP), 電気伝導度 (EC) 等の測定も行った。なお, S²⁻は溶存状態のものほか, 金属硫化物としての懸濁状態のものも含む。

イ 発生ガスの検査

H₂Sを測定した。

ウ 埋立物等の検査

溶出試験でpH, 金属及び陰イオン, 含有量試験で硫化物及び灼熱減量を測定した。また, 一部の埋立物はX線分析を行った。

(2) 分析方法

水中のH₂S: ヘドロチック発生管で水中のH₂Sを追いついた後, ガステックの検知管で濃度を測定し, 水中からの発生量に換算した。

H₂Sガス: ガステックの検知管で測定した。

埋立物の硫化物: 底質調査法による。

硫酸塩還元菌: 衛生試験法の定性試験による。

埋立物のX線分析: X線分析計 (理学社製 RINT 2500 HF) で粉末X線回折法により定性分析した。

ORP及びEC: 金属電極法及び導電率計による方法による。

その他の項目は, JIS K0102 による。

なお, 溶出試験の溶出方法は徳江ら¹⁾が行ったように, 埋立物等を重量体積比10%, 全量500mL以上になるように蒸留水を加え, 1時間振とう後1μmのグ

ラスファイバーろ紙でろ過し検液とした。

但し, コンクリートくずは0.5~5mmに粉碎したものを, 他の埋立物等は大きな固形物や木片を除き, できるだけ埋立状態に近いものを試料とした。

結果及び考察

1 黒い水の生成について

(1) 最終処分場周辺と場内の水質

11月の調査で場内の黒い集水管水からH₂Sや高濃度のSO₄²⁻が検出されたことから, 黒い水の生成過程を推察するために, 集水管水と処分場周辺の山水及び地下水の調査を図1に示す箇所で実施した。

その結果, 表1, 図2に示すようにSO₄²⁻は集水管水の120~1100mg/Lに対し, 山水や井戸水では0.7~4.9mg/Lと低濃度であった。また, Fe, Caも集水管水の1.4~13mg/L, 95~220mg/Lに対し, 山水や地下水ではそれぞれ不検出~1.3mg/L, 不検出と低濃度であった。このことから, SO₄²⁻やFe, Ca等の高濃度は場内の埋立物の影響によるものと思われる。

さらに, 黒い集水管水No. 8のORPは-97mvとガス抜き管があるにも係らず場内が嫌気状態であることを示し, 場内の硫酸塩還元菌がSO₄²⁻を還元する際に必要な有機物の指標としてのBODも集水管水から1.4~107mg/L検出された。

これらのことから, 渡辺ら²⁾も報告しているように, 黒い水の生成は場内のSO₄²⁻が嫌気性状態で硫酸塩還元菌によりS²⁻に還元され, Feとの反応でFeSとなり, 黒色を呈したことによると考えられる。また, S²⁻の一部はH₂Sとして遊離し, 悪臭の原因となったと思われる。

表1 最終処分場周辺と場内の水質

検体名	水量 L/min	水温 ℃	ORP mv	EC ms/cm	pH	H ₂ S mg/L	S ²⁻ mg/L	硫酸塩 還元菌
山水 No. 1	—	9.9	132	0.020	5.7	ND	ND	陰性
地下水 No. 2	—	15.0	137	0.040	5.7	ND	ND	陰性
地下水 No. 3	—	15.2	132	0.033	5.6	ND	ND	陰性
地下水 No. 4	—	14.8	263	0.019	5.8	ND	ND	陰性
集水管水 No. 5	3.3	16.0	124	0.713	7.3	ND	ND	陽性
集水管水 No. 6	22	18.0	46	0.365	7.3	ND	ND	陽性
集水管水 No. 7	1.4	16.7	120	1.01	7.6	ND	ND	陽性
集水管水 No. 8	0.25	12.0	-97	2.39	8.0	0.66	6.8	陽性

注) ND: H₂Sは0.01mg/L, S²⁻は0.03mg/L

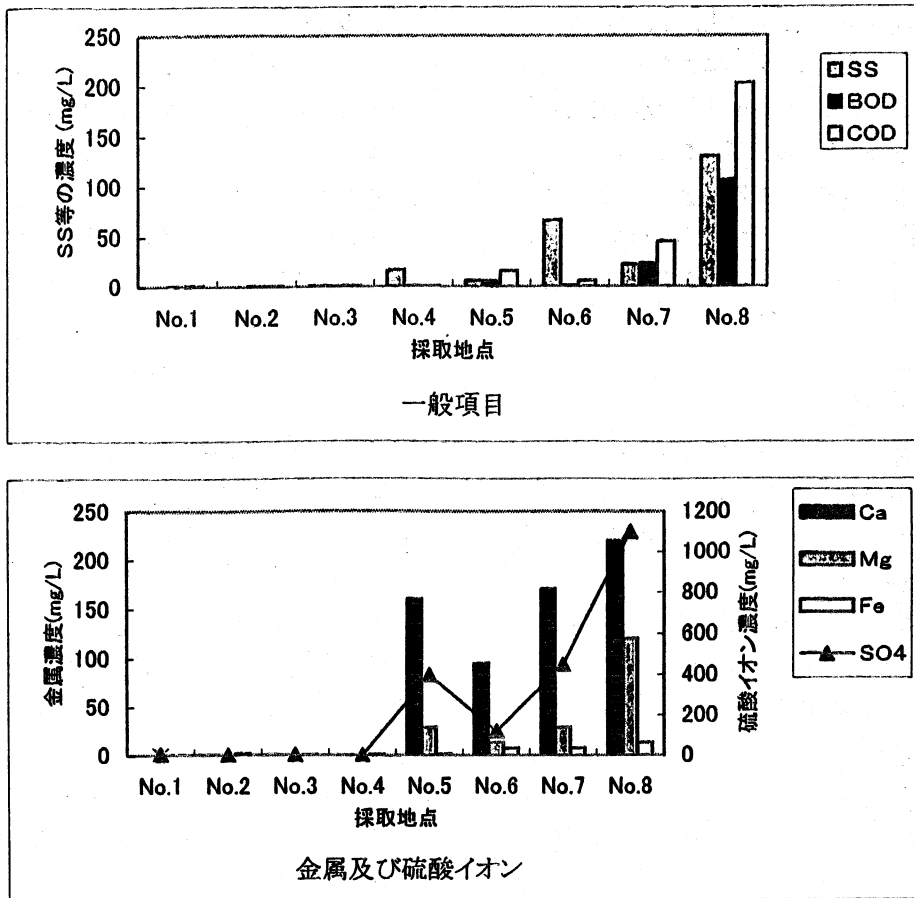


図2 最終処分場周辺と場内の水質

表2 黒い水の性状

表2-1 一般項目等

pH	SS mg/L	BOD mg/L	COD mg/L	EC ms/cm	ORP mv	硫酸塩 還元菌
7.7 (7.7~7.8)	1300 (1100~1500)	124*	153 (153)	1.44*	-339*	陽性

注1): 測定値は11月及び1月の平均値を示す。以下の項目についても同様。但し、*については11月または1月の測定値

注2): () は範囲を示す。以下の項目についても同様

表2-2 金属

Ca mg/L	Mg mg/L	Fe mg/L	Mn mg/L	Al mg/L	Zn mg/L
330 (280~380)	66 (21~110)	130 (20~240)	4.9 (3.0~6.8)	160 (24~300)	3.1 (0.27~5.9)

表2-3 H₂S, S²⁻及び陰イオン

H ₂ S mg/L	S ²⁻ mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	Cl ⁻ mg/L
2.8 (0.15~5.5)	9.6 (8.1~11)	1200 (1000~1400)	320 (220~410)

(2) 黒い水(場内に滞留)の性状

11月及び1月の調査時、場内は上、下段の間に4~8mの段差があり、黒い水は図1に示すようにその境目付近の下段に溜まっていた。その黒い水は表2に示すようにORPが-339mvと嫌気状態を示し、Feが130mg/L検出されると共にS²⁻も9.6mg/L含まれていた。また、BOD及びSO₄²⁻が124mg/L、1200mg/Lと、硫酸塩還元菌が黒い水を生成するために必要な要件をすべて満たしていた。

2 場内の状況

(1) 集水管水のS²⁻及びSO₄²⁻

各集水管水の内、表1及び図2に示したように、集水管水No.8は他の集水管水(No.5~No.7)より場内の影響を強く受けていると思われ、色調も集水管水No.8だけが黒色を呈していた。

そこで、集水管水NO.8の経月変化を図3に示した。BOD/COD比は調査開始の11月始めから0.7と1以下であったが、3月の調査時よりBODが減少したのに伴い、その後0.3前後とさらに小さくなった。このようなBOD/COD比が1以下の廃棄物最終処分場の浸出水は場内での微生物による有機物の生物分解が進み、難分解性物質が残った水質と石川ら³⁾は報告している。また、SO₄²⁻も5月以降500mg/L前後とそれ以前と比べ約1/2に減少していた。このように、雨に

よる洗い出しや生物分解などによりSO₄²⁻や有機物が減少したこともあって、S²⁻及びH₂Sは11月の37mg/L、30mg/Lからその後減少が続き、水温の高い8月でもそれぞれ0.04mg/L、不検出となり、色調も薄くなった。

(2) 発生ガス

H₂Sガスは11月の調査時に集水管水が流入している円筒ます(深さ約4m)出口付近で約0.5ppm、出口から深さ50cmのところでは2~25ppm程度検出された。その後の調査では、気温の高い8月の調査で円筒ますの出口から深さ50cmのところではH₂Sガスが0.2ppm検出された以外は不検出であった。

また、5月の調査で場内の各所に存在するガス抜き管からのH₂Sの発生を調査した結果、H₂Sは検出されなかった。

これらのことから、今後も場内のH₂Sは検出されても低濃度と考えられるが、多量の降雨時には監視は必要と思われる。

3 埋立物等の調査

場内のどのような埋立物からSO₄²⁻が溶出しているか調べるため、黒い水が存在した周辺の埋立物、破碎され野積みされたコンクリートくず、さらに対象として処分場の地盤の土壌及び覆土を採取し、埋立物等の溶出試験及び含有量試験を試みた。

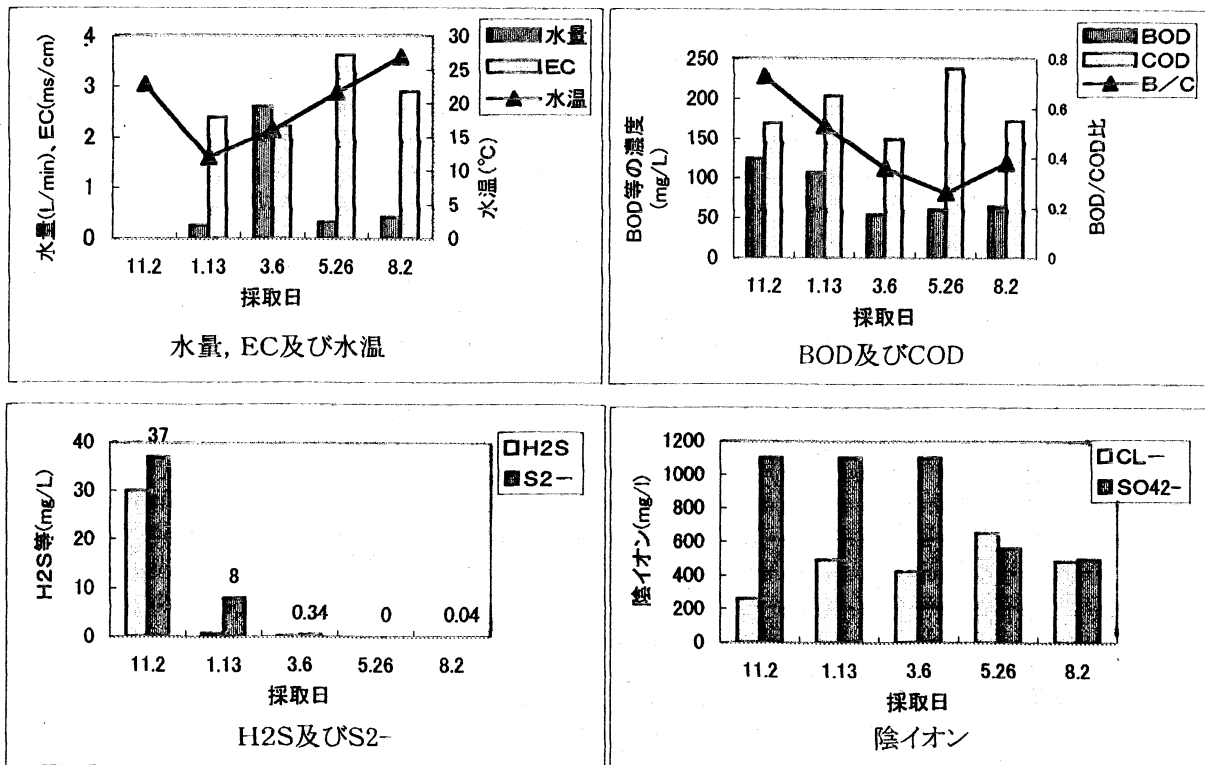


図3 集水管水No.8の経月変化

なお、溶出試験は場内に滞留した黒い水に高濃度に含まれていた金属を対象とした。

(1) 溶出試験

溶出試験の結果を表3に示す。すべての検液のpHはアルカリ性で、上段A-1とコンクリートの検液ではpHが11~12と高い値を示した。

次に、金属及び陰イオンでは境Dの検液においてCa、SO₄²⁻がそれぞれ530mg/L、1400mg/Lと、共に他の検液に比べ著しく高濃度を示した。また、表4に示すように埋立物の金属及び陰イオンの相関を求めると、SO₄²⁻とCaはr=0.97(n=11)と危険率1%で有意

の相関が得られた。このような溶出試験の結果と集水管水のCa、SO₄²⁻濃度が共に高いことを考慮すると、SO₄²⁻の発生源として石膏ボードのようなCaSO₄を含む埋立物が推測される。そこで、境Dの検液中にわずかに存在した白い固形状の埋立物について粉末X線回折法で定性分析した。その結果、図3に示すようにその埋立物はCaSO₄を含んでいたが、存在量が少ないことから、そのものが場内のSO₄²⁻の主な発生源とは必ずしも断定できなかった。

なお、MgについてもCaやSO₄²⁻と相関が高いが、Caに比べ低濃度であった。

表3 埋立物等の溶出試験

検体名	pH	Ca mg/L	Mg mg/L	Fe mg/L	Mn mg/L	Al mg/L	Zn mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	Cl ⁻ mg/L
地盤	9.3	45	0.54	1.1	N D	2.5	0.001	39	2.2
覆土	9.1	15	1.2	0.06	N D	0.051	N D	36	2.7
コンクリートくず	12.1	130	0.02	N D	N D	2.3	N D	8.8	1.7
上段A-1	11.4	54	0.03	0.35	N D	6.1	0.021	69	4.9
上段A-2	8.5	35	1.1	3.1	0.18	7.6	0.031	42	92
上段A-3	7.8	14	0.92	0.15	2.1	0.20	0.037	53	8.6
境 B (地盤)	8.4	16	2.6	0.16	N D	0.34	N D	70	47
境 C	8.9	21	4.3	0.13	N D	0.41	N D	98	15
境 D	7.8	530	21	0.36	N D	0.79	0.010	1400	79
下段E-1	7.6	260	23	0.35	N D	0.49	0.007	720	63
下段E-2	7.6	140	2.2	N D	0.13	0.076	N D	360	3.5
下段F(紙)	8.2	52	3.7	4.6	N D	8.2	0.23	100	9.9
下段F(他の埋立物)	8.2	51	3.4	0.25	N D	0.46	0.005	120	8.5

注1) 埋立物等の採取箇所及び試験用検体

上段A-1~3: A地点で深さ0.5~1mの箇所を上から1, 2, 3の順に採取
境B, C, D: 境Bは上, 下段の境目下部の地盤, 境C, Dは地盤から高さ1~2mの箇所。なお、境Cは黒い埋立物を採取

下段E-1, 2: 事業者が既に掘り起こしている地点で、E-1は深さ2m, E-2は深さ3mの箇所

下段F: F地点で採取した埋立物に多量の紙が混入のため、検体を紙と他の埋立物に分離

注2) N D: Fe及びMnは0.05mg/L, Znは0.001mg/L

表4 埋立物の金属及び陰イオンの相関

物質名	Ca	Mg	Fe	Mn	Al	Zn	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
Ca								
Mg	0.831**							
Fe	-0.191	-0.124						
Mn	-0.238	-0.218	-0.126					
Al	-0.256	-0.309	0.840**	-0.204				
Zn	-0.175	-0.113	0.861**	0.02	0.665*			
SO ₄ ²⁻	0.969**	0.886**	-0.182	-0.187	-0.312	-0.164		
Cl ⁻	0.481	0.576	0.214	-0.18	0.11	-0.155	0.535	

注1): **は1%水準で有意

注2): *は5%水準で有意

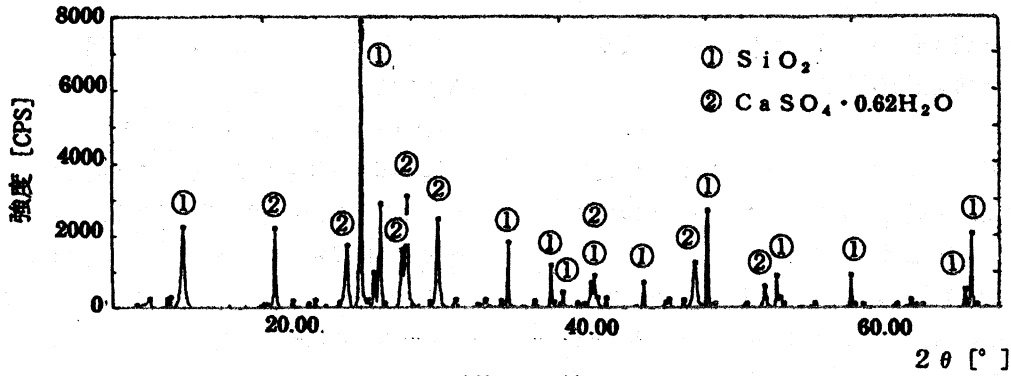


図4 白い固形物のX線回折パターン

表5 埋立物等の含有量試験

検体名	灼熱減量 %	硫化物 mg/乾 kg
地盤	4.5	N D
覆土	3.3	N D
上段A-1	6.8	0.04
上段A-2	4.9	N D
上段A-3	6.2	N D
境 B	4.1	0.01
境 C	4.3	1.5
境 D	19	0.09
下段E-1	7.6	0.02
下段E-2	6.2	0.07
下段F	20	3.1

注) N D : 硫化物は 0.01mg/乾 kg

(2) 含有量試験

含有量試験の結果を表5に示す。前述の溶出試験で高濃度のCaやSO₄²⁻が検出された境Dの検体や紙混入の下段Fの検体は有機物量の指標となる灼熱減量が20%と高い値を示した。また、黒い水と同様な黒色を呈した境Cと下段Fの検体は硫化物が1~3 mg/乾kgと高い。これらの検体を室内に2日間放置すると、黒色から明緑黄色に変色し、硫化物はいずれも0.003 mg/乾kgと激減した。この原因として、空気中での酸化による硫化鉄や硫化水素からの硫黄の析出が考えられる。黒い水も攪拌後室内に放置すると同様に変色することから、集中豪雨時に黒い水は調整池を通過して公共用水域に放流される際、白濁水に近い状態になっていたと推察される。

まとめ

A建設会社の安定型の産業廃棄物処分場に存在する黒い水について調査した。

1 黒い水の生成について

場内からSO₄²⁻が1000mg/L程度検出されたよう

に、黒い水の生成は場内のSO₄²⁻が嫌気性状態で硫酸塩還元細菌によりS²⁻に還元され、Feとの反応でFeSとなったことが原因と考えられた。

2 場内の状況

11月の調査時に場内で検出されたS²⁻やH₂SあるいはH₂Sガスは、SO₄²⁻や有機物の減少もあってその後の調査で減少傾向がみられ、気温の高い8月でもほとんど検出されなかった。

これらのことから、今後も場内のH₂S濃度は検出されても低濃度と考えられるが、多量の降雨時には監視は必要と思われる。

3 埋立物等の調査

場内のSO₄²⁻の発生源を検索するため溶出試験を試み、SO₄²⁻とCaとの間に危険率1%で有意の相関が得られた。この結果と集水管水のCa、SO₄²⁻濃度が共に高いことを考慮すると、SO₄²⁻の発生源として石膏ボードのようなCaSO₄を含む埋立物が推測される。また、粉末X線回折法によりCaSO₄を含む埋立物も確認できたが、量的に少ないために、そのものが場内のSO₄²⁻の発生源と断定できなかった。

謝辞

この調査を実施する際、硫酸塩還元菌の検査あるいは埋立物のX線分析でお世話になった宇部環境保健所の試験検査課並びに県産業技術センターの井手専門研究員、稲田研究員の協力に感謝します。

文献

- (1) 徳江敏夫ほか：第4回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 563~566 (1993)
- (2) 渡辺洋一ほか：埼玉県公害センター研究報告, 121~129 (1989)