

原著

廃プラスチック由来有機物による硫酸塩還元反応の検討

志水信弘・平川周作・鳥羽峰樹・池浦太荘・桜木建治・大久保彰人

廃プラスチック由来の有機物による硫化水素発生機構を解明するため、培養試験と有機物の成分分析により硫化水素発生に関わる成分を検討した。

廃プラスチックの抽出有機物を用いた実験では、木質と同程度の硫化物イオンが発生する場合もあり、培養開始から42～56日目頃にほぼ最大濃度(9.3～49.0 mg/L)になった。この時に、親水性有機物と硫化物イオンの変化量に正の相関関係($R^2=0.779$)があり、硫酸塩還元菌は親水性有機物を利用している可能性が高かった。また、硫酸塩還元反応に関与した有機物量は、ほぼ親水性有機物量に相当しており、親水性有機物が制限因子として重要であった。

[キーワード: 最終処分場、浸出水、硫酸塩還元反応、硫化水素、親水性有機物]

1 はじめに

最終処分場における硫化水素の発生条件は、①硫酸塩還元菌、②硫酸塩(SO_4^{2-})、③基質となる有機物、④硫酸塩還元菌の至適条件(温度、水分、嫌気の状態)等がそろふこととされている¹⁾。これらのうち③以外条件は、処分場の管理だけでは完全に制御できず、有機物の管理が硫化水素の発生抑制に重要である。

ところで、これまでプラスチックは、生物化学的に安定であり、発酵等の原因になる有機物供給源としては見なされてこなかった。一方、土田らは、一部の塩化ビニル製品の液中での嫌気的な培養により硫化水素が発生し、廃プラスチックが硫化水素の発生原因となる可能性を指摘している²⁾。また、県内の硫化水素に関する問題の多くは、廃プラスチックを主な埋立物とする安定型最終処分場で起きており、プラスチックに由来する有機物による硫化水素発生への部分的な関与も疑われる。

そこで、廃プラスチック由来の有機物による硫化水素発生機構を解明するため、廃プラスチック由来の有機物を炭素源とした培養試験と有機物の成分組成分析により、成分毎の分解特性と硫化水素の発生への寄与を検討した。

2 研究方法

2・1 試薬

試薬は、特に断りがない限り特級試薬(和光純薬工業㈱製)を使用した。アセトン、メタノールは、残留農薬分析用試薬(和光純薬工業㈱製)を使用した。

樹脂吸着分画法に使用したスチレンジビニルベンゼン共重合体樹脂カートリッジカラムには、Sep-Pack PS-2(日

本ウォーターズ㈱製)を使用した。

2・2 分析方法及び使用機器

全有機体炭素(以下TOCとする。)は、工場排水試験法に従い全有機体炭素計(株島津製作所製、TOC-V_{CSH})を、イオン成分はイオンクロマトグラフ(日本ダイオネクス㈱製、ICS-1100)を使用し測定した。酸化還元電位(以下Ehとする。)は、下水試験方法に従いマルチ水質計(東亜DKK㈱製、MM-60R)を使用し測定した。硫化水素は、生成した硫化物も含めて硫化物イオンとして下水試験方法に従い、メチレンブルー吸光光度法により測定した。

2・3 プラスチック等廃棄物からの有機物の抽出と培養試験

有機物の抽出条件等は、国立環境研究所の報告¹⁾を参考とした。廃プラスチック等の廃棄物を1cm角程度に裁断し、性状に応じて固液比1:5～1:10の割合で超純水を加え、120℃、30分オートクレーブし、抽出液を得た。

抽出液には、超純水を加えてTOCが約40～100mg/Lとなるようにし、栄養塩等(KH_2PO_4 :0.06g/L、 K_2HPO_4 :0.46g/L、 NH_4Cl :1.0g/L、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$:0.1g/L、 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$:0.1g/L、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$:0.05mg/L)を添加し、培養液とした。この溶液3Lに土壌抽出液60ml(TOC:7.3mg/L)を加えた後、密栓し30℃で約100日間培養し、約1週間毎(0～5週目)又は、約2週間毎(6～14週目)に30mlの試料水を採取し、同種の培養液を補充した。土壌抽出液は、所内の土壌に超純水を固液比1:10で加え、1時間攪拌した後、30分静置した上澄みを使用した。培養液は、TOC、Eh、硫化物イオン及びイオン成分を測定し、有機物の組成分析を行った。

2・4 樹脂吸着分画法による有機物の分画

試料中の有機物の分画方法は、角脇ら³⁾の樹脂吸着分画法を参考にした。Sep-Pack PS-2 は、アセトン、メタノール、1N 塩酸、1N 水酸化ナトリウム、0.1N 塩酸、0.1N 水酸化ナトリウム、超純水の順で各 10ml を自然流下させ、洗浄を行った。

試料水の TOC (TCmg/L) を測定し、約 200mgC の TOC を含む抽出液 (TVml) を採取し、1+1 塩酸で pH2 に調整した。これを PS-2 に自然流下で通液させた後、0.1N 塩酸 10ml を PS-2 に通液し、先の通過液と合わせて溶出液とし、容量 (V₁ml) 及び TOC 濃度 (C₁mg/L) を測定した。次に 0.1N 水酸化ナトリウム 10ml を逆方向から PS-2 に通液し、溶出液を塩酸酸性にして容量 (V₂ml) 及び TOC 濃度 (C₂mg/L) を測定した。また、超純水 20ml を同様に操作してブランク値 (V_{1b1}、C_{1b1}、V_{2b1}、C_{2b1}) を測定し、下記の式によりブランク値の補正を行い、各成分の割合を算出した。

親水性成分 (以下 Hi とする。) 割合 (%) =

$$(V_1 \times C_1 - V_{1b1} \times C_{1b1}) * 100 / (TC \times TV)$$

疎水性酸性成分 (以下 Hoa とする。) 割合 (%) =

$$(V_2 \times C_2 - V_{2b1} \times C_{2b1}) * 100 / (TC \times TV)$$

疎水性中性成分 (以下 Hon とする。) 割合 (%) =

$$100 - Hi \text{ 割合} - Hoa \text{ 割合}$$

各成分の TOC は、各割合を試料水の TOC (TCmg/L) に乗じて算出した。また一般的に、Hi は糖酸、脂肪酸、糖類、タンパク質等を、Hoa はフミン酸、フルボ酸等を、Hon は炭化水素、農薬、LAS 等を含むとされている²⁾。

3 結果及び考察

3・1 廃棄物抽出有機物の嫌気条件での分解性

以前の研究⁴⁾で有機物が比較的高濃度に抽出される可能性が高い廃プラスチック等 4 種類 (床シート様プラスチック、軟質プラスチックシート、カーペット、雨合羽) と陽性対照として角材状の木及び皮革状シートを対象とし、試料を県内の中間処理施設から採取した。これらから抽出した有機物を炭素源として嫌氣的に培養し、有機物成分組成の変化及び硫化物イオンの発生量を検討した。

培養実験系で使用した抽出元の試料や培養前後の培養液 TOC、有機物の成分組成等の概要を表 1 に示す。また、図 1~6 に実験系統毎の成分別 TOC 及び硫化物イオン濃度の変化を、図 7 に Eh の変化をグラフに示す。

データは省略するが、Run1~6 のナトリウムイオンと硫化物イオン濃度はほぼ変化せず、試料の採取と補充による希釈または濃縮による濃度変化は無かった。培養開始時の TOC は、41.2~103mg/L の範囲にあり、培養終了時には 12.9~50.7mg/L に減少していた。土壌抽出液由来の有機物の影響については、培養開始時の TOC の 1%未満であり、ほぼ無かったと考えられる。次に培養終了後に残存した TOC を難分解性、分解され減少した TOC を易分解性と定義すると、Run1~6 では初期 TOC の約半分が易分解性であり、微生物が利用可能であった。特に雨合羽様の廃棄物を利用した Run4 では、易分解性 TOC が 77.3%と高かったが、この理由については後述する。

次に初期 TOC の成分組成は、Run1、2、4、5 は、Hon が 31.4~38.7%、Hi が 23.7~28.0%、Hoa が 36.2~42.6%を占めていた。これらは培養終了時に Hon が 23.1~30.0%、Hi が 11.2~19.5%、Hoa が 55.1~59.2%となり、Hoa の割合が増加し半数以上を占めるようになった。

カーペット状の廃棄物を利用した Run3 は、開始時に Hon が 50.3%と半分を占め、その他がそれぞれ 25%という特徴的組成であった。この原因は、カーペットの基材などが可塑剤を多量に含む軟質の樹脂を使用しており、Hon に分画されるその可塑剤の溶出が Hon 濃度に影響したと考えられる。終了時の Run3 の成分組成は、Hon が 62.8%、Hi が 9.6%、Hoa が 27.5%を占め、他の系と異なり生物利用の困難な Hon が過半を占めていた。

木を利用した Run6 は、開始時に Hoa が 57.6%をしめ、Hon が 13.2%、Hi が 29.2%と Hoa が過半を占める特徴的な組成を示した。これらは培養終了時に Hoa が 75.9%、Hon が 12.5%、Hi が 11.5%と Hoa が突出して高くなった。

次に、各成分の経日変化を詳細に見てみると、Hoa は全ての系で TOC が 7 日目までに減少し、初期 TOC の 20%が分解された後、Run4 を除いてほぼ同じ値で推移した。Run4

表 1 培養開始前後の TOC、有機物の成分組成等の概要

培養 実験系	抽出に 使用した 廃棄物	培養液 TOC(mg/L)	培養開始時 有機物の成分組成 (%)			培養終了時 有機物の成分組成 (%)			易分解性 TOC割合 (%)	難分解性 TOC割合 (%)	
			Hon	Hi	Hoa	Hon	Hi	Hoa			
Run1	床シート様 プラスチック	41.2	36.9	26.9	36.2	21.5	30.0	11.2	58.8	47.8	52.2
Run2	軟質 プラスチックシート	101	33.7	23.7	42.6	40.9	23.7	17.1	59.2	59.5	40.5
Run3	カーペット	103	50.3	23.8	25.9	50.7	62.8	9.6	27.5	50.8	49.2
Run4	雨合羽	57.3	38.7	24.2	37.1	12.9	23.1	19.5	57.4	77.3	22.7
Run5	皮革状シート	70.3	31.4	28.0	40.6	30.7	29.3	15.6	55.1	56.3	43.7
Run6	木	60.4	13.2	29.2	57.6	27.1	12.5	11.5	75.9	55.1	44.9

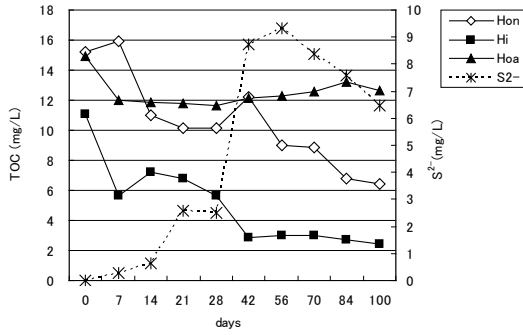


図1 Run1の各成分 TOC および硫化物イオン濃度の経日変化

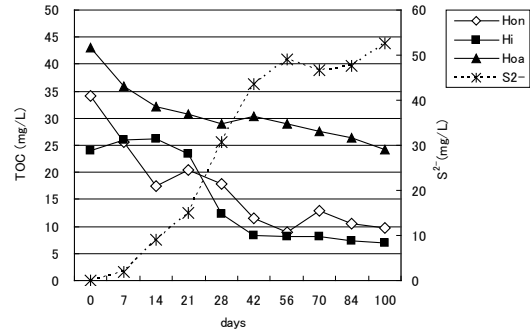


図2 Run2の各成分 TOC および硫化物イオン濃度の経日変化

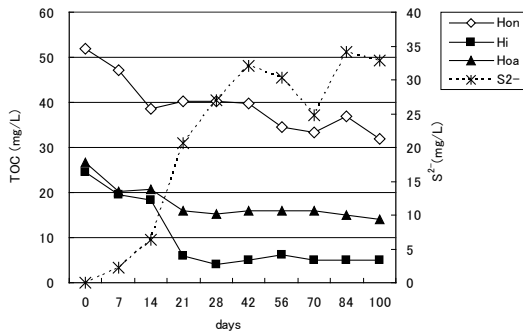


図3 Run3の各成分 TOC および硫化物イオン濃度の経日変化

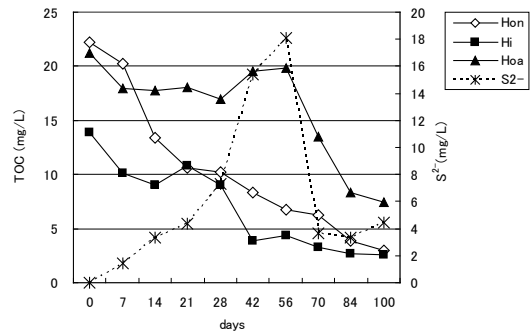


図4 Run4の各成分 TOC および硫化物イオン濃度の経日変化

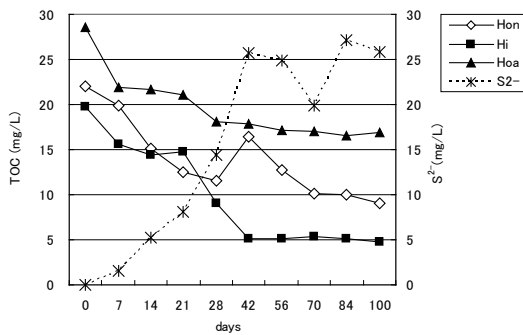


図5 Run5の各成分 TOC および硫化物イオン濃度の経日変化

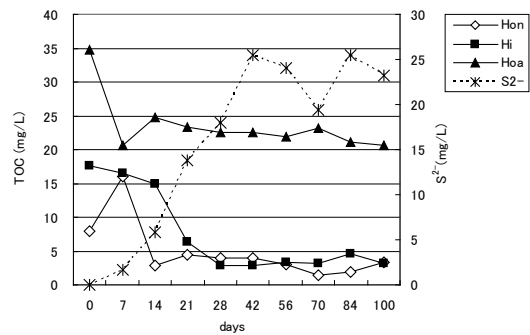


図6 Run6の各成分 TOC および硫化物イオン濃度の経日変化

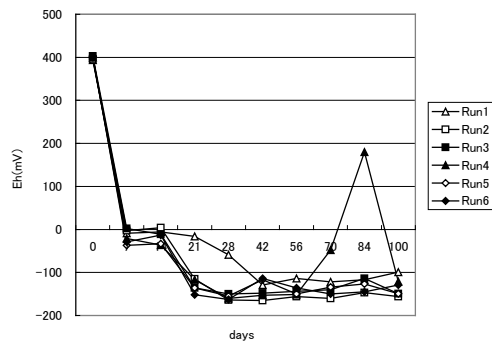


図7 Ehの経日変化

では、56日目から Hoa が急速に低下し始め、終了時までに初期 TOC の 48.6% が分解され、特異な挙動を示した。

Run1、2、4、5 の Hi は、Hoa と同様に 7 日目までの TOC の減少が見られ、Hi の初期 TOC の約 30% が分解されたが、Run3 及び 5 には変化が見られなかった。その後、

全ての系において 14 又は 28 日目から 42 日目頃にかけて Hi の大きな減少が見られ、初期 TOC の 50~80% が分解された。その後、Hi は、ほぼ同じ濃度で推移した。

Hon は他成分の変化と異なり、Run3、6 を除いて培養期間を通じ一貫して TOC が減少しており、平均して初期 TOC の 60%、高いものは 86% が分解された。一方、Run3、6 の Hon は他の成分と異なり、ほぼ変化せず、先のものと同合わせ二種類の挙動を示した。

Eh (図 7) は、全ての系で 7 日目までに約 0mV となり、14 日目まで停滞した後、再度低下を始め、42 日目以降は強い嫌気状態である -100mV 以下に低下後、維持された。しかし、Run4 のみ 56~100 日目に上昇した(最高値 180mV)。以上の結果から全ての系において 7~14 日目までは、好気的な分解による酸素消費が起こったと考えられる。また、Run4 の 56~100 日目の Eh 上昇は、器具不

具合により密閉が不完全であったため、一時的に好気的狀態になったと考えられる。

以上の結果から Hoa の分解を考察すると、培養初期ように好気的な状態では分解されているが、嫌気的な状態では分解されず、生物利用されないことが分かった。特に Run4 では、一時的に好気的になった時期に Hoa の初期 TOC の半分が分解されており、前述の現象を裏付けている。また、この分解が Run4 で易分解性有機物の割合を高くしている原因と考えられる。

3・2 廃棄物抽出有機物による硫化水素の生成と寄与する成分

培養により生成した硫化物イオンの変化を見てみると、全ての実験系において7日目から0.3~2.3mg/Lの濃度で発生し、微増した。14日目からは急速に発生量が増加し42~56日目にかけてほぼ最大濃度(9.3~49.0mg/L)に達し、その後はRun1、Run2では減少し、その他はほぼ同程度で推移した。次に廃棄物の違いによる硫化物イオン生成量を比較するために、初期TOC100mgあたりの硫化物イオン最大濃度を試算し、表2に示した。この値の最大値は、Run2の軟質プラスチックシートで52.0mgS/100mgCであり、その次がRun6の木で42.2mgS/100mgCであり、廃プラスチックの抽出有機物により木質と同程度の硫化物イオンが発生していた。このように硫化水素は、一部のプラスチック廃棄物を原因として発生する可能性があり、実際の処分場においても同様であると考えられた。

次に硫化物イオンと Eh の変化(図7)を比較すると、Ehが-100mV程度の強い嫌気状態となった21日目以降に硫化物イオンの濃度が急上昇しており、至適条件が整い、硫酸塩還元菌の活動が活発になったためと考えられる。

有機物の組成変化に注目すると、14日目から42日目頃にかけてHiの大きな減少が見られ、同時期に硫化物イオンの生成も盛んになっていた。そこで両者の関係をさらに検討するため、7~14、14~21、21~28日目まで

の有機物各成分の TOC 減少量及び硫化物イオン濃度の増加量を算出し、硫化物イオンの各週の増加量を横軸に、有機物各成分 TOC の各週の減少量を縦軸にプロットし、図8に示した。この図から相関関係を検討したところ、Hi の減少量と硫化物イオンの増加量に強い正の相関関係 ($R^2=0.779$) があることが分かった。このことから硫酸塩還元菌による硫化物イオンの生成には、主にHiが基質となった可能性が高いと考えられた。

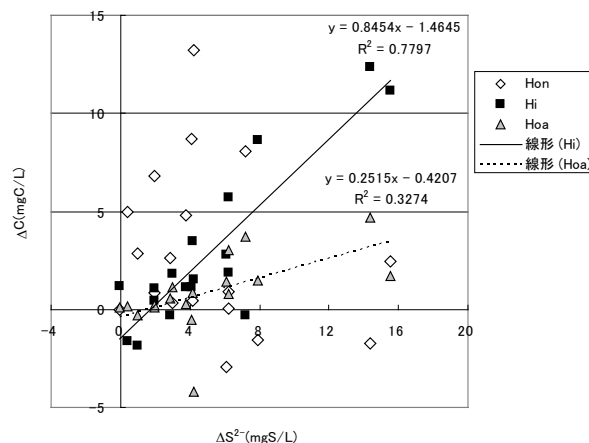


図8 各成分の TOC および硫化物イオン濃度の変化量の関係

硫酸塩還元菌の *in vitro*での基質は、低級脂肪酸や乳酸などの有機酸であることが知られている¹⁾。そこで、硫酸塩還元反応に寄与した有機物量を試算するため、発生した硫化物イオンの最大濃度から消費された有機物量を TOC として算出した。この時に全ての硫酸塩還元反応は、代表的な硫酸塩還元反応で乳酸を不完全分解する1式と仮定した。



また、硫酸塩還元反応に寄与した有機物量について、培養終了後までの有機物分解量に対する割合を試算し、表2に示した。

その結果、硫酸塩還元反応に寄与した有機物量の試算値は7.0~39.4mg/Lであり、有機物全分解量の30.6~65.6%であり、Hiの有機物量に対しては、Run2を除くと

表2 初期 TOC あたりの硫化物イオン最大値及び硫酸塩還元反応に寄与する有機物量の試算値等

培養 実験系	抽出に 使用した 廃棄物	硫化物イオン 最大濃度 (mgS/L)	初期TOCあたりの 硫化物イオン 最大濃度 (mgS/100mgC)	硫酸塩還元反応 に寄与する有機 物量の試算値 (A) (mgC/L)	培養終了後までの 有機物分解量(B) (mgC/L)		AのBに対する 割合 (%)	
					全量	Hi	全量	Hi
Run1	床シート様 プラスチック	9.3	22.5	6.9	19.7	8.7	35.5	80.5
Run2	軟質 プラスチックシート	52.6	52.0	39.4	60.1	17.0	65.6	232
Run3	カーペット	34.1	33.1	24.0	52.3	19.7	45.9	122
Run4	雨合羽	18.1	31.5	13.5	44.3	11.3	30.6	120
Run5	皮革状シート	27.2	38.6	20.3	39.6	14.9	51.4	136
Run6	木	25.5	42.2	19.0	33.3	14.5	57.3	131

80.5~136%とほぼ等しかった。また、図 1~6 に示すように Hi が低下し、変化が無くなった後、硫化物イオンの増加も止まり、ほぼ変化が無くなっている。これらは、Hi が硫酸塩還元反応の主な基質であり、その量に相当する硫化物イオンが生成され、消費後は他の有機物が利用できなかったことを表している。このことから、硫化物イオン(硫化水素)生成においては、Hi が制限因子として重要な役割を果たしていることが分かった。

一方、Run2 の試算値は、Hi の 2 倍以上と Hi だけでは説明ができなかった。ところで、Run2 では Hon の経日変化も Hi のものと似ており、Hon も利用された可能性があると考えた。そこで Hi と Hon の分解量の合計に対する試算値の割合を計算したところ、95.4%とほぼ一致し、Run2 では Hon も基質として利用されたと考えられた。ある種の可塑剤は硫酸塩還元反応の基質となることが知られ¹⁾、また可塑剤は Hon に分画されることから、これに類するものが基質として利用されたと考えられた。

4 まとめ

- ① 廃プラスチックの抽出有機物は、初期 TOC の約半分が易分解性であり、微生物が利用可能であった。
- ② Hoa は、好気的な条件でのみ急速に分解され、嫌気的な条件ではほぼ分解されなかった。
- ③ 一部の実験系の Hi は、7 日目までに初期 TOC の約 30%

(英文要旨)

Study of sulfate reduction reaction using organic matter extracted from plastics

Nobuhiro SHIMIZU, Shusaku HIRAKAWA, Mineki TOBA,
Taso IKEURA, Kenji SAKURAGI, Akito OHKUBO

*Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences,
Mukaizano39, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan*

In order to elucidate the generation mechanism of hydrogen sulfide by organic matter derived from waste plastic, anaerobic cultures and the component analysis of organic matters were conducted to study about the components involved in generation of hydrogen sulfide.

In experiments using the organic matters extracted from waste plastics, sulfide ion was generated at a level similar to experiment using wood and was its maximum concentration almost (9.3~49.0 mg/L) in 42-56 days after the start of culture. At this time, there was positive correlation ($R^2 = 0.779$) between the changes of concentration of sulfide ions and hydrophilic organic matters. So, sulfate-reducing bacteria were deduced to utilize hydrophilic organics. In addition, the amount of hydrophilic organic matter was almost equal to that of organic matter involved in sulfate reduction reaction, and thought to limit the generation of hydrogen sulfide.

[Key words; landfill, leachate, sulfate reduction, hydrogen sulfide, hydrophilic organic matter]

- が減少し、14~42 日目に全ての系の Hi について初期 TOC の 50~80%が分解された後、ほぼ変化がなかった。
- ④ 硫化物イオンは、全ての実験系において 7 日目から発生し、14 日目からは急速に発生量が増加し 42~56 日目にかけてほぼ最大濃度 (9.3~49.0 mg/L) に達した。
 - ⑤ 廃プラスチックの直接有機物により木質と同程度の硫化物イオンが発生し、実際の処分場でもプラスチックが発生原因となる可能性が明らかになった。
 - ⑥ Hi の変化量と硫化物イオンの発生量に強い正の相関関係 ($R^2=0.779$) があり、硫酸塩還元菌は主に Hi を利用している可能性が高かった。
 - ⑦ 硫酸塩還元反応に関与した有機物は、ほぼ親水性の有機物に相当しており、親水性有機物が制限因子であった。また、一部の Hon も硫酸塩還元反応に寄与することが分かった。

文 献

- 1) 井上雄三：国立環境研究所報告第 188 号，2005
- 2) Daisuke Tsuchida et al: *Waste management & research*, Vol. 29, No. 6, p594-601, 2011
- 3) 角脇怜，吉田恭司：水環境学会誌，Vol. 32, No. 4, p205-211, 2009
- 4) 志水信弘ら：第 21 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集，p497-498, 2010