

東北大学工学部 学 石川 徳春
同 正 松本 賢一郎
産業環境衛生研究所 佐藤 康市

1. はじめに 現在、水銀および水銀化合物の使用量は以前に較べて減少してきているとは言われているが、依然として我々の身まわりでも使われ続けているため、何らかの経路を通して下水処理施設へ流入してくるものも少なくない。そして他の重金属類と同様に、下水処理施設へ流入した下水中の水銀濃度は検出できない程のものであ、たととしても、汚泥汚泥などにより、 $10^4 \sim 10^5$ のオーダーで蓄積される¹⁾ことが知られていることから、余剰汚泥の処理・処分の際に様々な問題を引き起こすことが予想される。一方最近では、下水処理過程で大量に発生する余剰汚泥を有効利用する手段の一つとして、発生するメタンガスによってエネルギーを回収できる嫌気性消化法が注目されてきているが、前述のように余剰汚泥中に蓄積された水銀がこの消化プロセスを阻害したりすることが考えられる。そこで本研究では、嫌気性消化過程における水銀の挙動について、特に酸生成とメタン生成の二つ異なるプロセスに対する水銀の阻害作用について、硫化物との関係に重点を置いて、回分実験により検討を行なった。

2. 実験方法 実験は Fig. 1 に示されるような全容量約 70 ml のガラス製バイアルを消化槽として用いて行ない、それを $35 \pm 1^\circ\text{C}$ に設定された恒温槽という培養水槽中にセットして保温と攪拌を行なった。基質としては Table 1 に示されるような無機塩類組成の合成基質を用い、単一炭素源としてメタン生成反応の場合は酢酸と、酸生成反応の場合はグルコースをそれぞれ用いた。一対水銀としては塩化メチル水銀を使用した。実験は、設定濃度になるよう調整した基質及び水銀溶液を予備バイアル内に入れ、次いで $\text{N}_2\text{-CO}_2$ (65:35) 混合ガスでバイアル内へ気相を完全に置換した後直ちに密栓し、その後汚泥をガラス製シリンジで嫌気的に接種することによって開始した。この時汚泥としては、長期連続的に培養していたものに基質を供給を停止しておき、槽内へ基質を完全に消費させたものを使用した。用いた汚泥の性状ならびに各回分実験の条件を Table 2 に示す。但し Run A-2 の SB および IR の場合は、 CO および SA と同じ汚泥に Na_2S 溶液、 FeSO_4 溶液をそれぞれ一定量加えることによって、硫化物濃度、鉄濃度をそれぞれ変化させて実験を行なった。また Run A-2 の SA の場合は、汚泥を基準値の水銀と接触させた後 15 分後に Na_2S 溶液を加え、SB と同レベルに硫化物濃度を变化させた。実験開始後一定時間毎に、ガス発生量はシリンジで、ガス組成および各種有機酸類 (VFA) 濃度はガスクロマトグラフ法によってそれぞれ測定し、

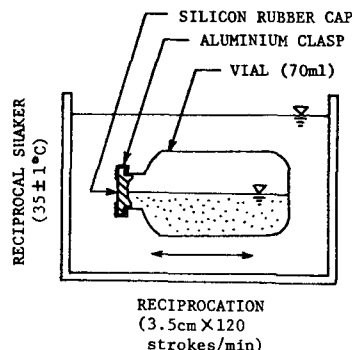


Fig. 1 Batch Experiment Apparatus

阻害の有無や反応の相対変化について観察した。一対水銀への分析は、前処理として硫酸・硝酸、過マンガン酸カリウム・過硫酸

Table 1 Chemical Composition of Synthetic Inorganic Substrate*

COMPONENT	CONCENTRATION (mg/l)
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	700
NH_4Cl	850
KCl	596
K_2SO_4	174
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	420
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	18
NaHCO_3	6720

* All components were dissolved in tap water.

Table 2 Conditions of Batch Experiments

RUN No.	MLVSS (mg/l)	SUBSTRATE (mg/l)	MERCURY (mg/l)	SULFIDE (mg-S/l)	IRON* (mg/l)
M-1	345	1000 (ACETATE)	0, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50, 100, 500, 1000	—	86
M-2	365	500 (ACETATE)	0, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50, 100, 500, 1000	11.6	86
A-1	232	5000 (GLUCOSE)	0, 5, 10, 50, 100, 250, 500	8.2	86
A-2	712	5000 (GLUCOSE)	0, 5, 10, 50, 100, 500	16.0, 81.2, 81.2, 16.0	86, 86, 86, 143

*: Theoretical values.

カリウムによる重式分解を行ない、定量は試料に塩化メ
ニスズ(十硫酸)を加えて水銀蒸気を発生させ、遠心分離
1.5%の抽出液を式により、253.7nmの吸光度を
測定するフレイムレス原子吸光度法により、行なった。

3. 実験結果および考察 (1) 水銀へ分布・形態 一
般に重金属類へ挙動を調べる場合、その存在形態・化学
形態が重要な意味を持つことが知られている。そこで本
実験では、重式分解をした場合としなかった場合へ水銀
濃度を比較して水銀の形態変化について調べた。まず酢
酸基質へ水銀溶液を混合しても変化は見られず、次に種
子泥を接種すると(M-2, 0.5%) 5分後にロズズ(II)
で直接還元されるような水銀は消失したことが観察され
た。Table 3は、実験終了時の水銀へ分布・形態を示し
たものである(但しA-2へ各系で5, 10, 50%の混合場
合、表示していないが、いずれも上澄液中・混合液中ともにスズ(II)で
直接還元される水銀は検出されなかった)。表より系加した水銀へ大
部分が系加部へと移行し、しかもスズ(II)で直接還元されない形態に変
化していることがわかる。(2) 水銀への阻害作用・挙動 各系への阻害
の有無について見てみると、M-1へ系では50%程度、100%以上
以上では完全に阻害が生じ、一対M-2, A-1へ系では Table 4に示さ
れるような結果が得られた。特に後二者へ系では、当初阻害されていた
反応が一定時間経過後に回復するという現象が見られ、この時見
られるのは、種子泥接種直後は完全に阻害が生じた系と同様の灰白色を
呈していたもへが、回復時には無阻害へ系と同様の黒色に変化してい
たことが観察された。一般に嫌気的条件下で見られる黒色は主に硫化
鉄などによるものといわれていることから、その結果は阻害と硫化物
との関係を示唆しているものと思われる。そこで硫化物と
水銀をモル濃度で比較してみると、Table 4に示されるようにほぼ等モル
の場合が阻害を生じる境界となつていことがわかる。このことを確認
するため通常は阻害を生じる水銀濃度へ系にほぼ等モルの硫化物を加え
てみると、Fig. 2に示されるように、硫化物添加へ系(SA, SB)では良
好な酸生成が見られた。以上より、水銀による阻害は系内に硫化物が等
モル以下しか存在しない場合に生じるものと推察される。又種子泥
中へ結合していないS²⁻を完全に硫化物にするためFe²⁺を過剰に加えた
系(2K)では、100%まで阻害が生じず、50%で阻害が生じ、
対照系(CO)と同様の挙動を示したことから、水銀が硫化鉄などへS²⁻を
奪って硫化水銀になるという報告を裏づける結果が得られた。尚、前述の様な色相変化や、Fig. 2に示される
SBでのVFAへ減少(メタン生成)とSAでのVFAへ蓄積(メタン生成なし)という現象より、各種細菌群
へ水銀感受性はメタン生成菌>酢酸生成菌>硫酸還元菌へ順に高いことが推察された。

Table 3 Distribution and Form of Mercury
(All values were represented as mg-Hg/l.)

RUN No.	ADDED	IN SUPERNATANT**		IN SLUDGE*		IN MIXED LIQUOR	
		R**	D**	R**	D**	R**	D**
M-1	0.5	0	0.07	-	0.28	-	(0.35)
	5	0	0.7	-	3.8	-	(4.5)
	50	0	0.8	-	68.3	-	(69.1)
	500	50	66	-	351	-	(467)
M-2	0.5	0	0.03	(0)	(0.35)	0	0.38
	5	0	0.1	(0)	(4.7)	0	4.8
	50	0	3	(0)	(47)	0	50
	500	15	35	(36)	(447)	51	482
A-1	5	0	0.77	(0)	(3.36)	0	4.13
	50	0	1.7	(0.01)	(40.8)	0.01	42.4
	500	21	45	(25)	(439)	46	484
CO	100	4.9	-	(5.1)	-	9.0	-
	500	15	-	(35)	-	50	-
SA	100	0	-	(0)	-	0	-
	500	4	-	(7)	-	2	-
A-2	100	0.4	-	(1.1)	-	1.5	-
	500	26	-	(7)	-	3	-
IR	100	2.3	-	(7)	-	0.8	-
	500	9	-	(15)	-	24	-

* ; After centrifugation in 3000 rpm. for 15 min.

** ; "R" means the value without pretreatment.

"D" means the value with pretreatment.

(); Calculated value.

Table 4 Effects of Sulfide on Inhibiting
Action of Mercury

RUN No.	SULFIDE (mM)	MERCURY (mM)	INHIBITION*	
			AFTER 24hr	AFTER 69hr
M-2	0.36	0	NI	NI
		0.0005	NI	NI
		0.0025	NI	NI
		0.005	NI	NI
		0.025	NI	NI
		0.05	NI	NI
		0.25	I	R
		0.5	I	R
		2.5	I	I
		5	I	I
A-1	0.26	0	NI	NI
		0.025	NI	NI
		0.05	NI	NI
		0.25	R	NI
		0.50	I	R
		1.25	I	I
		2.5	I	I
		5	I	I

* ; NI=not inhibited, I=inhibited, R=recovered from inhibition.

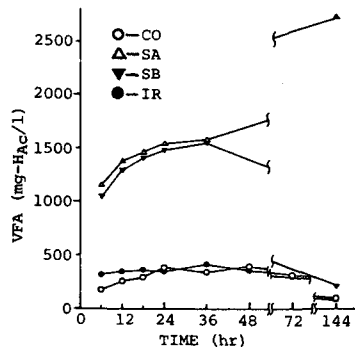


Fig. 2 Time Course of VFA Production
in Each Run of A-2 at 500 mg-Hg/l