

II - 620

下水汚泥中の微量有害物質の分析
および食用油を利用したその抽出除去に関する研究

京都大学大学院 学生員○新矢 将尚
京都大学工学部 学生員 薮下 尚智
京都大学工学部 正 員 松井 三郎

1. はじめに

下水道の普及とともに下水処理場から発生する汚泥の量も増加し、その処分が問題になっていることから、下水汚泥の有効利用の必要性が叫ばれ、様々な研究が行われている。しかし、下水汚泥には様々な有害物質が含まれていると言われており、下水汚泥を有効利用する際には、その処理後の安全性が問題となる。最近開発された汚泥の有効利用方法である油温脱水法においては、処理後の汚泥(肥料に用いられる)中に残留する有害物質の量を低減させることが必要になっている。

そこで本研究では、まず下水汚泥中にごのような有害物質が含まれているかを知るために、ガスクロマトグラフ/質量分析計(以下GC/MS)を用いて下水汚泥中の有機化合物の一斉分析を行い、その中から有害と考えられる物質について油温脱水法におけるそれらの抽出除去能力に関する検討を行い、本法の安全性を評価すること目的とした。

2. 実験方法

下水汚泥はA県B処理場の消化脱水汚泥で1994年9月に採取したものを、油温脱水処理を行う前にGC/MS-SCANで汚泥中の有機化合物を一斉分析し、次節で示すように多環芳香族化合物濃度が小さかったので、それらを添加した汚泥を実験用汚泥とした。この汚泥と食用油を1:3の割合で混合し、700mmHgの真空下120℃で30分間図1に示す装置で、加熱脱水し、各相をGC/MS-SIMで分析した。食用油は未使用のものと同劣化したもの(50回連続して処理を行った後のもの)を用いた。操作手順は以下の通りである。汚泥はacetonitrileで振とう抽出し遠心分離後、蒸留水で希釈し、水溶液としてBond Elut C18に通水した後、dichloromethaneで溶出させたものを試料とした。油相では油2gをn-hexane 10mlに溶かし、acetonitrile-hexane分配後、濃縮したものを試料とした。水相では固相抽出を用いて濃縮し、分析用試料とした。

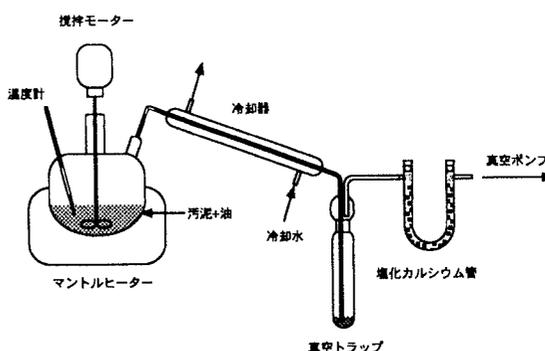


図1実験装置

3. 結果および考察

まず、マススペクトルから確認された化学物質は脂肪族炭化水素類、多環芳香族炭化水素類、フェノール類、ステロイド類、アルコール類、ケトン類、脂肪酸類、フタル酸エステル類、アミン類、アミド類、分子状イオウであった。これらの中で、有害物質として多環芳香族炭化水素(PAHs)とフタル酸エステル等のプラスチック添加剤に注目し、GC/MS-SIMで定量した。その結果を表1に示す。ブチルヒドロキソトルエン(BHT)は酸化防止剤として、フタル酸ジブチル(DBP)、フタル酸ビスエチルヘキシル(DOP)は可塑剤として広く使用されている物質であり、PAHsよりも一桁以上大きな値であった。

表1 汚泥中の有害物質濃度(ug/g-dry)

PAHs		Plastic Additives	
Naphthalene	0.428	BHT	3.611
2-Methylnaphthalene	0.552	DBP	5.994
Biphenyl	0.152	DOP	100.585
Dibenzothiophene	0.423		
Phenanthrene	1.031		
Anthracene	0.079		
Fluoranthene	0.541		
Pyrene	0.777		

次に、油温脱水処理前後の汚泥の性状を表.2に示す。これより、油温脱水処理によって汚泥中の水分はほとんどが引き抜かれその能力は未使用油と劣化油には差がないことが分かる。

表.2 油温脱水処理前後の汚泥の性状

	処理前汚泥(添加汚泥)	処理後汚泥(未使用油)	処理後汚泥(劣化油)
蒸発残留物 [%]	17.3	98.1	98.2
含水率 [%]	82.7	1.9	1.8
強熱残留物 [%]	5.8	28.6	29.7

また、油温脱水処理の前後における有害物質の収支について、未使用油を用いたときを図2に、劣化油を用いたときを図3に示す。各図では処理前の総量を100とし、それに対する割合で示してある。図2により未使用油を用いたときは、PAHについては全ての物質が油によって汚泥から抽出されていることが分かる。Naphthalene、2-Methylnaphthalene、Biphenylは他の物質に比べて未知領域が大きくなっているが、これらは環が2つで他の物質よりも沸点が低いため、この実験の系外すなわち気相へ揮散したことによると考えられる。他の物質にも3割程度の未知領域があるが、これは系外へ揮散あるいは器具内壁に付着したこと、系内で化学反応が起こり他の物質に変化したこと、処理後汚泥は油を含有しているためアセトニトリルによる抽出が不十分であり見かけ上の濃度が小さくなったことが考えられる。3種のプラスチック添加剤については、BHTがPAHと同様の挙動を示したが、DBP、DOPは油中のバックグラウンドが高く、DOPについては処理後が100%を越えており、これは固相抽出法ではDOPが吸着されやすく、その回収率が低いことから、処理前汚泥中濃度は見かけ以上であり、それが油に移行したためと考えられる。いずれにせよ、油温脱水処理によって、汚泥中の有害物質濃度はかなり低減したと言える。

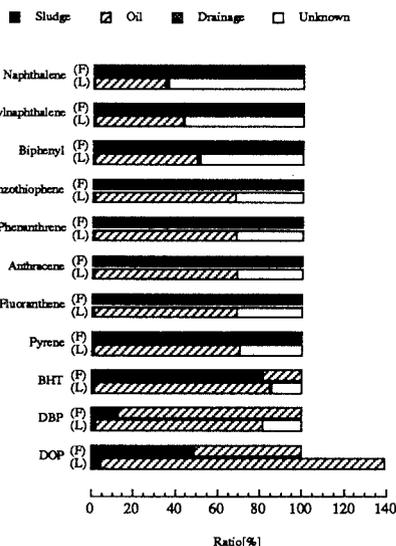


図.2 未使用油を用いたときの処理前後の有害物質収支

図3より、劣化油を用いたときは、それ自身にかなりの濃度のこれらの有害物質が含まれているため、分かりにくい結果になっているが、いずれも処理後で汚泥中濃度が減少し、油中濃度が増加しており、概ね未使用油を用いたときと同様の結果であったと言える。したがってこれらの有害物質の抽出除去能力には、油の劣化度合いはほとんど関係ないと考えられる。

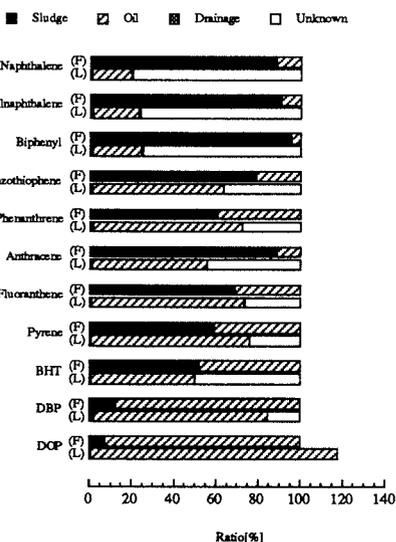


図.3 劣化油を用いたときの処理前後の有害物質収支

4.まとめ

本研究では有害物質として有機化合物のみについて実験、考察を行ったが、今後は重金属について同様の考察をし、油の抽出能力の限界を決定したいと考えている。