

嫌気性消化における水銀への阻害作用について

東北大学工学部 学 〇石川 徳春
同 正 松本 順一郎
同 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、以前に比べて減少してきていると言われているが、依然として我々の身のまわりでも使われ続けているため（例えば体温計、印肉、水銀電池、蛍光灯、歯科用アマルガム etc.）、何らかの経路を通じて下水処理場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、下水処理場へ流入下水中の水銀濃度は検出できない程の微量なものであったとしても、活性汚泥などに10⁻¹⁰のオーダーで蓄積されるため、汚泥汚泥の処理・処分の際には様々な問題を引き起こすことが予想される。最近では下水処理場で発生する汚泥汚泥を有効的に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、前述の様に汚泥汚泥中に蓄積された水銀が消化プロセスを阻害したり、あるいはメタン生成菌が無機水銀をより毒性が強く安定な有機水銀（メチル水銀）に変えてしまう可能性も指摘されている。そこで本実験では、嫌気性消化用に酢酸からメタン生成プロセスにおける水銀への阻害作用について、回分実験により若干の検討を行った。

2. 実験方法 実験は Fig. 1 に示されるような全容量約70mlのガラス製バイアルを消化槽として用いて行った。基質としては Table 1 に示されるような無機炭素源・酢酸・単一炭素源とした合成基質を、水銀としては塩化水銀をそれぞれ使用した。実験は、設定濃度になるように調整したそれらの溶液をバイアルに入れ（計5ml）、次にN₂-CO₂（65:35）混合ガスでバイアル内の気相を完全に置換し、直ちに密栓し、容量35mlをシリンジを用いて嫌気的に接種することによって開始した。養分炭素源から24時間後までのバイアルは35±1°Cに設定された恒温培養恒温水槽中にセットされ保温・攪拌が行われ、生成ガスはシリンジを用いて計量し、気相中のガス組成をガスフロマトグラフによって分析し、計算によってメタン生成速度を求め、阻害の有無などについて観察した。水銀への分析については、湿式分解は硫酸・硝酸・過マンガン酸カリウムおよび過硫酸カリウムを用いて行ない、定量は試料に塩化水銀（+硫酸）を加え、流量約1.5 l/minの開放流気方式により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って行った。

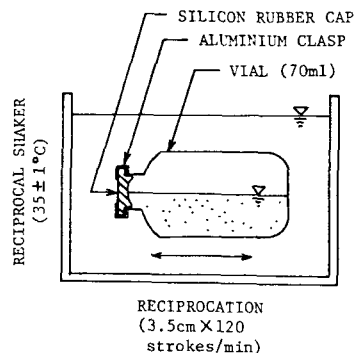


Fig.1 Batch Experiment Apparatus.

3. 実験結果および考察 (1) 水銀への阻害作用

今回は水銀への阻害作用を調べるために、この異なる基質（酢酸）濃度において阻害剤（水銀）の濃度を変化させた実験を行った。この時、設定条件ならびに得られた結果を Table 2, Table 3 にそれぞれ示す。a. 阻害形態 Fig. 2 は初期比メタン生成速度V（V:CON

Table 2 Conditions of Batch Experiments.

	B-1	B-2
MLVSS (mg/l)	345	365
ACETATE (mg/l)	1000	500
MERCURY (mg-Hg/l)	0, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50, 100, 500, 1000	0, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50, 100, 500, 1000

Table 1 Chemical composition of Synthetic Substrate.*

COMPONENT	CONCENTRATION (mg/l)
CH ₃ COOH	20000
(NH ₄) ₂ HPO ₄	700
NH ₄ Cl	850
KCl	750
MgCl ₂ ·6H ₂ O	810
MgSO ₄ ·6H ₂ O	250
FeCl ₃ ·6H ₂ O	420
CoCl ₂ ·6H ₂ O	18
NaHCO ₃	6720

* All components were dissolved in tap water.

トール, V_i: 水銀添加の系) と水銀濃度Iを用いてI-V_iプロット

トしたものである。ここでメタン生成や阻害現象が Monod 式で表わされるものと仮定すると、プロットした直線傾きが基質濃度によって変化する場合には阻害が非特異的であり、基質濃度に無関係で一定ならば阻害が非特異的であることが知られている。従って図より、酢酸からのメタン生成に対して水銀は非特異的に阻害するという可能性が示唆される。また非特異阻害の場合、2つの基質濃度での $1/v_i$ の値を I に対してプロットすることにより、阻害物濃度を K_i と基質飽和定数を K_s の値をグラフから簡便に求めることもできる。Fig.3 は本実験で得られた値を示しているが、図中の回帰直線の値より計算して、 K_i (2直線の交点の x 座標の絶対値) $\div 3.4 \text{ mg-Hg/l}$, $B-1$ の $K_s \div 85 \text{ mg/l}$, $B-2$ の $K_s \div 260 \text{ mg/l}$ という値がそれぞれ得られた。b. 阻害濃度

Table 3 Specific Methane Production Rate with and without Mercury.

MERCURY (mg-Hg/l)	SPECIFIC METHANE PRODUCTION RATE (ml-CH ₄ /mg-VSS·day)	
	B-1	B-2
0	1.85	1.39
0.1	1.79	1.41
0.5	1.82	1.17
1	1.69	1.12
5	1.70	0.89
10	1.61	1.14
50	0.85	0
100	0	0
500	0	0
1000	0	0

* at 0°C, 1atm.

3に示されるように、B-1においては $I > 100 \text{ mg/l}$ 、B-2では $I > 50 \text{ mg/l}$ になると、実

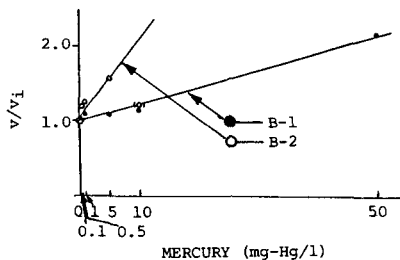


Fig.2 Type of Inhibition. (v/v_i is the ratio of specific methane production rate without mercury to that with mercury.)

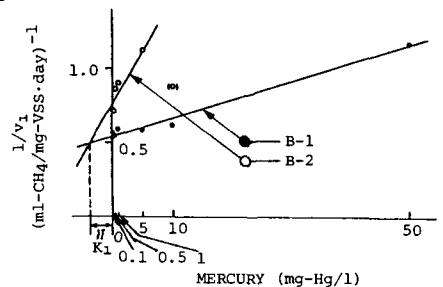


Fig.3 Dixon's $I-1/v_i$ Plot. ($1/v_i$ is the reciprocal of specific methane production rate.)

験開始後 24 時間目にもメ

タン生成が見られないような阻害が生じていた。又、B-2とは全く同じ条件で行な、た予備実験 B-2' でも、ほぼオーダー的に一致する結果が得られていることから、上記の水銀濃度を阻害へ生じる一つの目安と考えることもできると思われる。Table 4 にこれらの値をまとめて示す。値としてはこいまでの報告値とオーダー的に近いものであると思われる。

Table 4 Inhibitory Concentration of Mercury.

	B-1	B-2	(B-2')*
MERCURY (mg-Hg/l)	100	50	100
MERCURY (mg-Hg/mg-VSS)	0.29	0.14	0.30

* Preliminary experiment.

(2) 水銀の分布、挙動 一般に低レベルの水銀は酸性にして保存しないとガラス製面に吸着され易いと言われている。しかし今回の実験で用いた程度濃度では、Fig.4 に示されるように、酸性培養液中でなくとも吸着はすぐに生じなかった。一オ水銀へ形態変化については、酢酸基質と水銀を混ぜただけではほとんど変化は見られなかったが、懸濁液を底層すると、5分後にはもうスズ(Ⅱ)で直接還元されるような水銀は無くな、ていたことが観察された。懸濁液を底層後 24 時間では、Table 5 に示されるように、添加した水銀の大部分が底層部へと移行しており、しかも底層には還元されにくい状態へ変化していることがわかる。このような挙動には、嫌気性溶化で通常発生する H_2S が関与しているものと思われる。一オ価還元還元電位では化学的な無機水銀から金属水銀へへ変化も起こりうるということが報告されているが、本実験では確認されなかった。

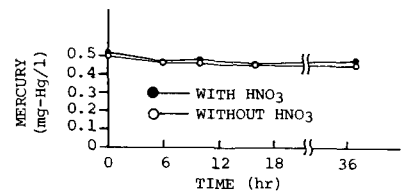


Fig.4 Adsorption of mercury onto Glass Wall.

Table 5 Distribution and Form of Mercury*

ADDED	IN SUPERNATANT**		IN SLUDGE**
	NOT DIGESTED	DIGESTED	DIGESTED
0	0	—	—
0.5	0	0.07	0.28
5	0	0.7	3.8
50	0	0.8	68.3
500	50	66	351

* represented as mg-Hg/l.

** after centrifugation in 3000 rpm. for 15 min.

〔参考文献〕① Newfield, Hermann, J.W.P.C.F., 97, 310 (1975), ② ドーゾ, 生物物理化学工, 文芸出版(1974), ③ 松本, 水処理技術, 15, 931 (1974), ④ Wood et al., Chem Eng News, 77, July 5, 22 (1979)