

下水消化汚泥からの重金属の溶出について ー消化脱水汚泥中の鉄酸化活性を有する細菌を用いた場合ー

岩手大学工学部 学生員 ○北田久美子 伊藤歩
正 員 相沢治郎 海田輝之

1. はじめに

下水汚泥の緑農地還元は、処分地確保の問題や資源リサイクルの観点から、今後一層推進されると思われる。しかしながら、汚泥中の重金属に由来する土壌や地下水の汚染を未然に防ぐためには、事前に汚泥中の重金属濃度を低減させる必要がある。著者らのこれまでの検討により、下水汚泥への硫酸第二鉄や鉄酸化細菌の添加は、単にpHを低下させた場合よりも効果的に重金属を溶出させることが明らかになった。従来の鉄酸化細菌によるリーチングでは、9K培地で培養した純粋種(*Thiobacillus ferrooxidans*)を用いてきたが、汚泥中に生息する鉄酸化細菌を利用できればさらに効率的である。本研究では、下水消化汚泥に硫酸第一鉄を添加し、汚泥中に生息する鉄酸化細菌の増殖を試みると共に、この細菌の金属硫化物及び下水汚泥中の重金属に対するリーチング活性を検討した。

2. 実験方法

供試汚泥は、岩手県内の下水処理場から採取した消化脱水汚泥である。この汚泥の含水率は83.9%であり、ICP-MSにより測定した重金属含有量(mg/kg)は、Cd: 2.88、Ni: 29.54、Cr: 32.84、Pb: 48.30、Cu: 381.4、Mn: 681.1、Zn: 1373、Fe: 14971、Al: 16854、Ca: 26329、As: 10.53であった。

2.1) 鉄酸化活性を有する細菌の確認

乾熱滅菌した振とうフラスコを用いて、表-1に示した量の汚泥と9K培地1Lを混合し、25℃で振とうした。Run2ではオートクレーブを用いて121℃で30分間滅菌した汚泥を使用し、Run3～5では滅菌しない汚泥を用いた。経日的に採水し、遠心分離後の上澄み液中のFe(II)及びFe(III)濃度をフェナントロリン法で測定した。pHは硫酸を用いて2.0～2.5に調整した。

Run No	汚泥量(湿潤:g)	溶液
1	0	9K培地1L (9g-Fe(II)/L)
2	10.0(滅菌汚泥)	
3	2.0	
4	10.0	
5	50.0	

2.2) 金属硫化物及び下水消化汚泥からの重金属のリーチング

表-2に実験条件を示す。2.1においてFe(II)の減少が最も速かった汚泥に、さらに硫酸第一鉄を添加して8日間馴致を行った後、遠心分離により細菌群を含む汚泥固形分を回収し、pH2の蒸留水で希釈して植種液とした。Run6,7は3種の金属硫化物の混合液、Run8,9は蒸留水で3%に希釈した汚泥とし、

Run No	条件	植種液	溶液全量
6	CuS, CdS, ZnS 200mg/L	無添加	900mL
7		添加(20mL)	
8	汚泥濃度3%	無添加	1000mL
9		添加(100mL)	

Run7,9には植種液、Run6,8には鉄酸化細菌の阻害剤としてNEMを添加した。実験は振とうフラスコを用いた回分式とし、25℃、120rpmで振とうを行い、pHは硫酸または水酸化ナトリウムを用いて3に調整した。試料の採取は経日的に行い、Run6,7は0.1μmのメンブレンフィルターで濾過した濾液中のCu, Cd, Zn濃度を、Run8,9は遠心分離した上澄み液を王水分解後、濾紙5種Bで濾過し、各重金属濃度をICP-MSにより測定した。また、Run8,9のFe(II)濃度はフェナントロリン法で測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1) 鉄酸化活性を有する細菌の確認

図-1にFe(II)濃度の経日変化を示す。Run1及びRun2ではFe(II)の減少は殆ど見られなかったが、Run3～5では6日目以降Fe(II)濃度が減少し、その減少速度は汚泥量が多いほど速かった。また、Run3～5ではFe(III)と鉄酸化細菌の代謝物の混合物と見られる茶褐色の沈殿が生成し、11日目にRun5の溶液を位相差顕微鏡で観察したところ、鉄酸化細菌と思われる桿状の細菌が確認された。以上の結果から、下水消化汚泥中には鉄酸化活性を有する細菌が存在し、この菌は、Fe(II)の添加とDOの供給及びpHの調整によって活性化することが明らかになった。

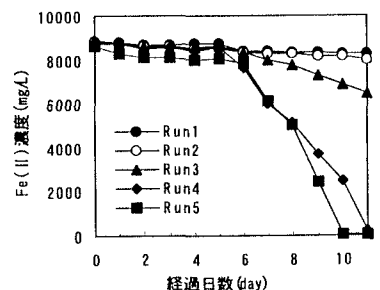


図-1 Fe(II)濃度の経日変化

3.2) 金属硫化物及び下水消化汚泥からの重金属のリーチング

図-2に金属硫化物から溶出した金属濃度の経日変化を示す。植種液を添加しないRun6では、Znは溶出したがCu、Cdは殆ど溶出しなかった。これは、化学平衡論から算出したpH3における金属硫化物の溶解度²⁾： $\text{Cu}^{2+}=3.18 \times 10^{-11}$ 、 $\text{Cd}^{2+}=4.48 \times 10^{-2}$ 、 $\text{Zn}^{2+}=1.31 \times 10^{-3}$ (mg/L) によって裏付けられる。植種液を添加したRun7では、Cuが最も効果的に溶出したが、これは添加した細菌が直接的にCuSを酸化したためと考えられる。また、Cdでは実験後半にわずかに細菌添加の効果が見られ、Znでは効果が見られなかった。以上の結果から、この細菌はCuSとCdSの酸化活性を持つことが明らかになった。

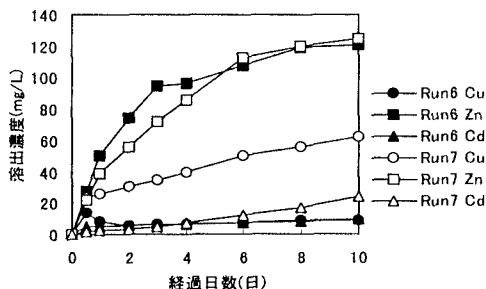


図-2 Cu,Zn,Cdの溶出濃度の経日変化

図-3~6に下水消化汚泥からのFe(II)、As、Cu、Cdの溶出量を示す。Fe(II)の溶出量はRun8の方が多かったが、これは、Run9では溶出したFe(II)が細菌によって酸化されてFe(III)になったためと考えられる。AsはRun8の方が溶出量が多く、Run9では実験開始直後溶出し、その後溶出量が減少した。AsはAs(III)よりAs(V)の方がFe(III)と共沈しやすく、また、鉄酸化細菌がAs(III)をAs(V)に酸化するとの報告があり³⁾、細菌によって生じたAs(V)とFe(III)が共沈したと考えられる。CuではRun8,9で徐々に溶出量が増加し、実験前半で細菌添加の効果が見られたが、これは細菌が汚泥中の硫化銅を直接的に酸化したか、細菌によって生成されたFe(III)が酸化剤として働いたためと考えられる。Cdでは細菌による溶出効果は見られず、Zn、Al、Ca、Mn、NiにおいてもCdと同様の結果となった。以上の結果より、汚泥から採取した鉄酸化活性を有する細菌は、下水消化汚泥中の銅を効果的に溶出させることが明らかになった。

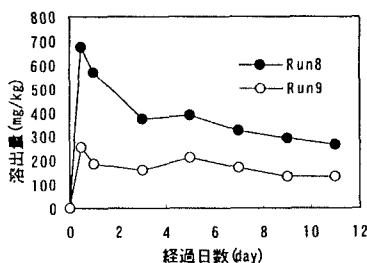


図-3 Fe(II)の溶出量の経日変化

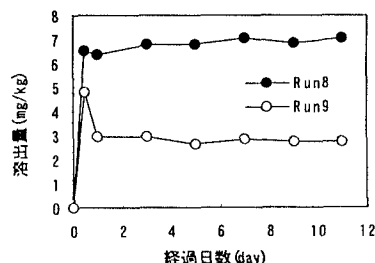


図-4 Asの溶出量の経日変化

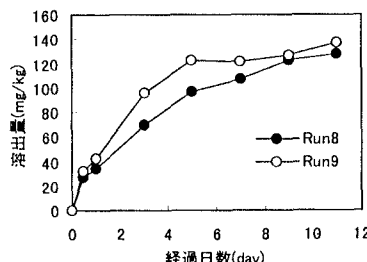


図-5 Cuの溶出量の経日変化

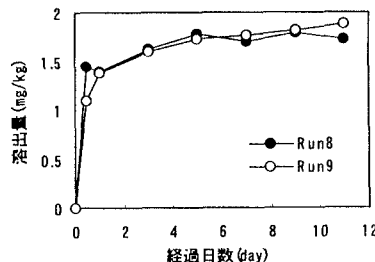


図-6 Cdの溶出量の経日変化

4. おわりに

本研究では、下水消化汚泥に硫酸第一鉄を添加し、Fe(II)濃度の減少により、汚泥中に鉄酸化活性を有する細菌が存在することを確認した。さらに、この細菌を金属硫化物混合液及び下水汚泥に添加し、CuS及び下水汚泥からCuが効果的に溶出することを明らかにした。今後は、この細菌と鉄酸化細菌 (Thiobacillus ferrooxidans) との鉄及び金属硫化物の酸化活性を比較すると共に、この細菌を用いた下水汚泥からの連続的な重金属のリーチングを検討する予定である。なお、本研究の一部は、科学技術振興事業団、戦略的基礎研究推進事業の補助を受けた。ここに謝意を表します。

<参考文献>

- 1) 森永, 大村, 海田, 相沢, 伊藤, バクテリアリーチング法による下水消化汚泥からの重金属の溶出に及ぼす第二鉄添加の効果, 下水道協会誌論文集, Vol.31, No.379, pp.82-94, 1994
- 2) 伊藤, 北田, 相沢, 海田, 酸による下水汚泥からの重金属の溶出特性に関する考察, 土木学会第52回年次学術講演会講演概要集, pp.516-517, 1997
- 3) M.P. Silverman and H.L. Ehrlich, Microbial Formation and Degradation of Minerals, Adv. Appl. Microbial., 6, pp.153-206, 1964