

VII-36

下水消化汚泥中の有機態金属の溶出機構に関する基礎的研究

岩手大学工学部 学生会員 ○松倉孝道 伊藤歩
岩手大学工学部 正 会 員 相澤治郎 海田輝之

1.はじめに

下水汚泥の緑農地へのリサイクルと施用土壌の環境保全を同時に推進するためには、下水汚泥中の重金属濃度をできる限り低減すべきである。そこで、酸、酸化剤あるいは微生物を用いた方法による下水汚泥からの重金属の溶出・除去が検討されている¹⁾²⁾。しかしながら、下水汚泥中の重金属は炭酸塩や硫化物等の無機態や、微生物細胞内外の有機物と結合した有機態として存在すると考えられ、下水汚泥から重金属を効率的に除去するためには、上述の溶出法がどのような形態の重金属の溶出に適するかを把握する必要がある。

以上の背景から、本研究では化学的抽出と物理的破碎を組み合わせた方法により下水消化汚泥中の有機態金属を細胞外と細胞内（細胞壁を含む）に分画するとともに、pH の低下による有機態金属の溶出機構について検討した。

2.実験方法

本研究に用いた下水汚泥は、岩手県の下水処理場から採取した消化脱水汚泥である。表 1 に下水汚泥中の重金属含有量を示す。重金属含有量の測定は、下水汚泥を王水煮沸法により分解した後、ICP-MS により行った。

図 1 に下水汚泥中の重金属形態の分画法を示す。本研究では、細胞外有機態金属の抽出法として、抽出される高分子系の重金属化合物の分子量分画を行うことも考慮し、無機試薬である NaOH (0.1M) を用いて実験を行った³⁾。まず、細胞外有機態金属を抽出するために、汚泥 1g (乾燥重量) と抽出試薬 50ml を遠沈管に採取し、25℃、120rpm で振とう後、遠心分離を行い、上澄液（抽出物）を採取した。さらに、洗浄のために蒸留水 25ml を遠沈管に加え、再度、振とう後、同様に洗液を採取した。抽出物と洗液を合わせ、1μm のメンブレンフィルターで濾過した後、王水により分解を行った。次に、細胞内有機態金属を分離するために、抽出操作後の汚泥について超音波破碎を行った後、遠心分離を行い、上澄液を採取し、王水煮沸法により分解を行った。最後に残った汚泥は、王水煮沸法により分解した。なお、分画操作による汚泥中の有機物と無機物の分離状態を把握するために、抽出後と抽出・破碎後の汚泥について蒸発残留物量と強熱減量を測定した。

上述の有機態金属の溶出に及ぼす pH の影響を検討するために、種々の pH で下水汚泥からの重金属の溶出実験を行った。実験は汚泥濃度を 2%、pH を 2、3、4 とし、遠沈管を用いて、25℃、120rpm で 7 日間振とうを行った。汚泥の pH は、H₂SO₄ または NaOH を用いて一定の値に保った。液中の重金属濃度を測定するために、10,000rpm で 10 分間遠心分離した後、上澄液を 1μm のメンブレンフィルターで濾過し、王水により分解を行った。さらに、溶出実験後における汚泥中の重金属の形態変化を検討するために、上述の方法により重金属の形態を分画した。

重金属濃度の測定は、それぞれの分解液について ICP-MS により行った。

表 1 下水汚泥中の重金属含有量

Metal	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Content (mg/kg)	3.82	42.4	409	20,236	597	50.1	1,290

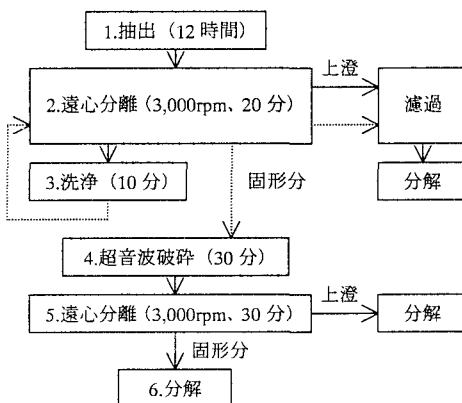


図 1 下水汚泥中の重金属形態の分画法

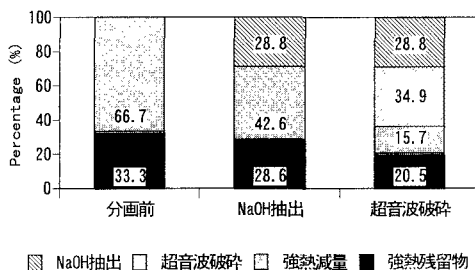


図 2 強熱残留物量の変化

3.実験結果及び考察

図 2 に分画操作による汚泥中の強熱減量と強熱残留物量の変化を示す。この図から、有機物量は NaOH 抽出後で約 43%、超音波破碎後で約 16%に減少したことが分かる。

図 3 (a)～(e)に溶出実験前後での下水汚泥中の形態別重金属含有量の変化を示す。図の横軸は各形態、縦軸は各形態の重金属量を示している。まず、酸による下水汚泥からの重金属の溶出量(酸溶出)は、全ての重金属において pH の低下に伴い増加しており、従来の知見りと傾向的に一致している。次に、pH 低下による各重金属の溶出を形態別にみると、Cd は NaOH 抽出態、超音波破碎態及び残留物態から溶出し、各形態の含有量は pH の低下に伴い減少した。Zn は pH4 での NaOH 抽出態の含有量が若干増加しているが、Cd と同様に pH の低下に伴い各形態の含有量が減少した。従って、有機態の Cd と Zn は、酸を用いた方法により溶出することが分かる。Cr は残留物態から溶出するが、NaOH 抽出態と超音波破碎態からはほとんど溶出しないことから、有機態の Cr は酸を用いた方法ではほとんど溶出しないことが分かる。Cu は全ての pH において超音波破碎態の含有量が減少した。また、NaOH 抽出態と残留物態の含有量は pH2 で減少したが、pH3 と pH4 ではほとんど減少しなかった。Fe は主に超音波破碎態と残留物態の含有量が pH の低下に伴い減少する傾向が見られた。しかしながら、NaOH 抽出態の含有量は、全ての pH で増加した。Cr と Fe では NaOH 抽出態の含有量が溶出実験後に増加したが、これは他の形態から溶出した重金属が細胞外の有機物と結合したことも一因と考えられる。

4.まとめ

以上の結果から、pH 低下による下水汚泥からの重金属の溶出率は重金属の種類と pH によって異なるが、細胞内外の有機態の Cd、Cu 及び Zn と細胞内有機態の Fe は、酸を用いた方法により溶出することが分かった。しかしながら、細胞外有機態の Fe と細胞内外の有機態の Cr の含有量は酸を用いた方法ではほとんど減少しないことが示された。

今後は、有機態金属がどのような有機物と構成されているかを確認するために、分画操作から得られる分離液中の有機成分の分析と有機態金属の分子量分画を行う予定である。

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。ここに謝意を表す。

<参考文献>

- 1)Tyagi R. D., Couillard D. and Tran F., Heavy metals removal from anaerobically digested sludge by chemical and Microbiological Method, Environ. Pollut., 50, 295-316, 1988
- 2)伊藤歩, 高地敏幸, 相澤治郎, 海田輝之, 第二鉄を用いた下水汚泥からの重金属の化学的溶出に及ぼす pH の影響, 土木学会第 53 回年次学術講演会講演概要集 第 7 部, 136-137, 1998
- 3)白石隆, 渡部春樹, 下水汚泥中の重金属の存在部位に関する研究, 下水道協会誌論文集, 31, 379,73-81,1994

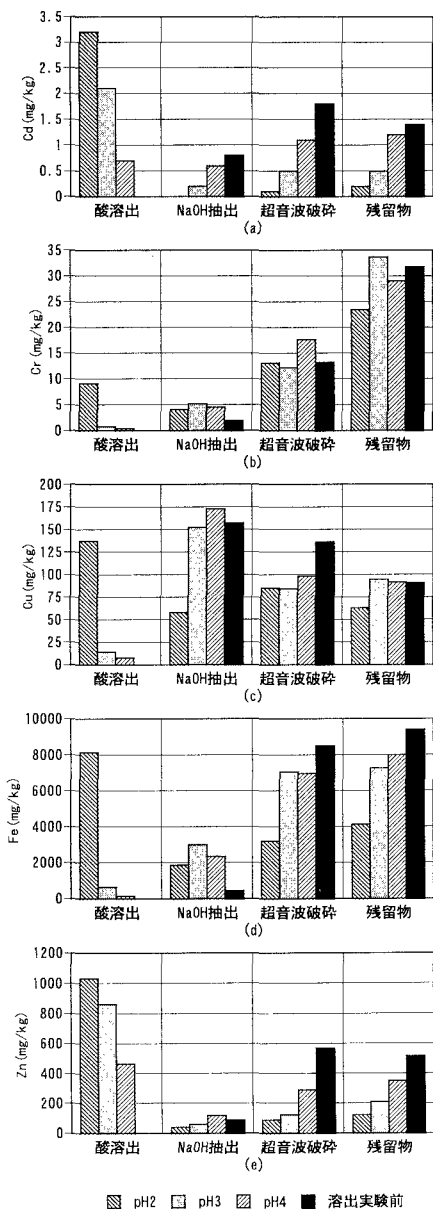


図 3 溶出実験前後での下水汚泥中の形態別重金属含有量の変化