

VII-21

下水消化汚泥中の重金属の存在形態と溶出機構に関する基礎的研究

岩手大学工学部 学生員 ○草薙潤一 長谷部真吾
正員 伊藤 歩 相澤治郎 海田輝之

1. はじめに

下水汚泥は窒素やリン、有機物質など有用な成分を多く含む資源であるが、その緑農地への還元を行う場合、土壌の環境保全の観点から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、酸化剤を用いた方法による汚泥からの重金属の溶出・除去が検討されている。しかしながら、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金属として存在すると考えられており、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により汚泥中の重金属を細胞外・細胞内有機態、無機態に分画し、種々の条件による汚泥からの重金属の溶出機構について検討した。

2. 実験方法

2. 1 下水消化汚泥中の重金属の形態分画実験

本研究に用いた下水汚泥は、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。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前処理した後、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。まず細胞外有機態画分を分離するために、抽出試薬 50ml と下水汚泥 1g (乾燥重量) を遠沈管に採取し、25℃、120rpm で 12 時間振とう後、遠心分離を行い上澄液を採取した。更に洗浄のため蒸留水 25ml を遠沈管に加え、再度振とう後、遠心分離を行い洗液を採取した。抽出液と洗液をあわせ、孔径 1μm のメンブレンフィルターで濾過を行い、濾液を細胞外有機態画分とした。抽出操作後の汚泥は超音波破碎を行った後、遠心分離を行い上澄液を細胞内有機態画分として回収し、最後に残った残留物を無機態画分とした。細胞外有機態画分は王水分解、細胞内有機態画分と無機態画分は王水煮沸法により前処理した後、ICP-MS により重金属濃度を測定した。

細胞外有機態画分の抽出試薬として 0.1M・Na₂P₂O₇ と 0.1M・NaOH の 2 種類を用いた。分画操作による汚泥の強熱減量および強熱残留物量の変化と各画分の DNA 量とを比較し、抽出試薬を選定した。DNA 量の測定はジフェニルアミン-バートン変法を用いた。

2. 2 下水消化汚泥からの重金属の溶出実験

上述の各形態からの重金属の溶出に及ぼす pH と酸化剤添加の影響を検討するために、表-2 に示す条件で、25℃、120rpm で振とうし、下水汚泥からの重金属溶出実験を行った。重金属濃度の測定は汚泥を遠心分離(10000rpm、10 分間)した後、孔径 1μm のメンブレンフィルターで濾過し、その濾液を王水分解により前処理した後、

表-1 下水汚泥中の重金属含有量

Metals	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Contents(mg/kg)	11.5	3.22	45.6	454	838	34.4	57.4	1440

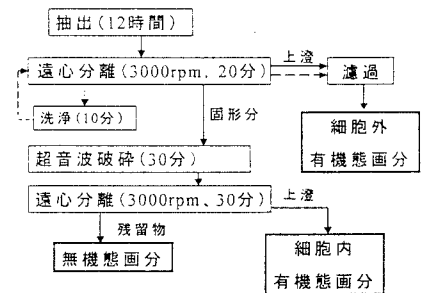


図-1 下水汚泥中の重金属形態の分画法

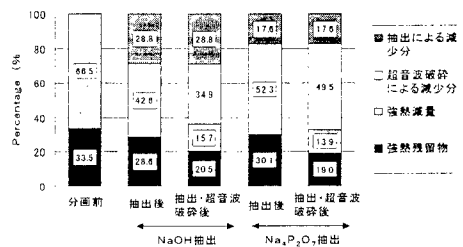


図-2 抽出操作による強熱減量と強熱残留物の変化

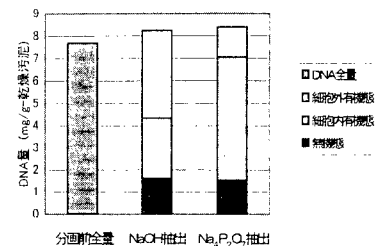


図-3 異なる抽出方法による DNA 回収量

ICP-MS により行った。溶出実験後の重金属の挙動を把握するために、溶出実験後の下水汚泥について先と同様の形態分画を行った。

3. 実験結果と考察

3. 1 下水消化汚泥中の重金属の形態分画実験

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。また図-3 に異なる抽出方法における画分毎の DNA 量を示す。図-2 より抽出試薬として NaOH を用いた場合では有機物量の減少が 24%であったが、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ を用いた場合では 14%であった。図-3 から NaOH を用いた場合では DNA は全量の約半分が抽出されているが、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ での DNA の抽出は少なかった。このことから、NaOH は細胞外だけでなく細胞内の有機物も抽出することが推測でき、細胞外有機態金属の分離に適するのは $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ であるといえる。よって、これ以降の分画実験では細胞外有機態金属の抽出試薬として 0.1M- $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ を用いることとする。図-4 に下水汚泥中の重金属の形態別含有率を示す。As と Mn、Zn は細胞外有機態画分、Cu は細胞内有機態画分、Cr と Ni は無機態画分、また、Cd と Pb は細胞外有機態と無機態画分に多く存在することが分かった。

3. 2 溶出実験前後での重金属の各形態の挙動

図-5(a)～(d) に種々の溶出法での下水汚泥からの重金属の溶出量と溶出実験前後での形態別重金属含有量を示す。Cd は pH11 ではほとんど溶出しなかった。pH の低下によって細胞外有機態、細胞内有機態および無機態画分から溶出した。酸化剤添加による溶出効果が無機態画分において見られた。Cu は、pH の上昇により溶出し、その多くは細胞外有機態画分からのものであった。酸性側では pH3 に比べ pH2 で多くの Cu が溶出し、その溶出分は細胞内・細胞外有機態画分からのものであった。酸化剤添加による Cu の溶出効果も見られた。酸化剤は pH の低下と同様、全画分に大きく作用するようである。Ni は、pH の上昇により細胞外有機態と無機態から溶出した。酸性側では pH の低下により全画分から溶出したが、pH を 3 から 2 へ低下させた場合、無機態画分からの溶出が増加した。酸化剤による溶出の効果はほとんど見られなかった。Zn では、pH の上昇による溶出はほとんどなかった。pH の低下により多くの Zn が溶出し、各形態から溶出しているが特に細胞外有機態から多くの Zn が溶出した。酸化剤による溶出効果はほとんど見られなかった。

4. まとめ

細胞外有機態金属の抽出試薬としては 0.1M- $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ が適していることが分かった。重金属溶出実験において pH の低下による重金属の溶出は全画分からあったが、Ni では無機態画分から、Cd と Zn では細胞外有機態と無機態画分から多く溶出した。酸化剤である硫酸第二鉄の添加により Cd と Cu に溶出効果があった。また pH の上昇で Cu では主に細胞外有機態から、Ni では主に細胞外有機態画分と無機態画分における溶出が見られた。

表-2 重金属溶出実験の実験条件

No.	汚泥濃度	pH	第二鉄添加量
1	2%	2	0g/l
2			1.5g/l
3			0g/l
4		3	1.5g/l
5			0g/l
		11	0g/l

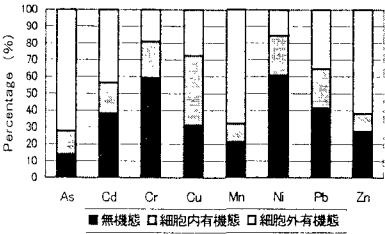
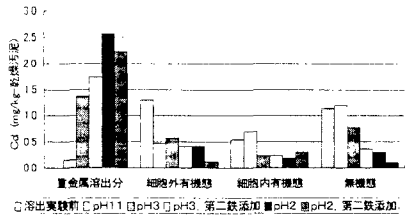
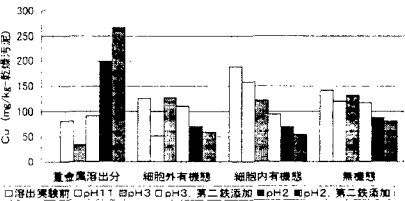


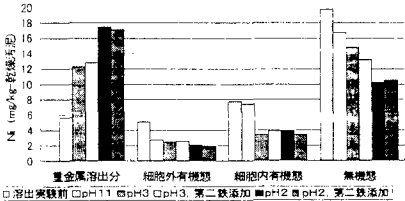
図-4 下水汚泥中の重金属の形態別含有率



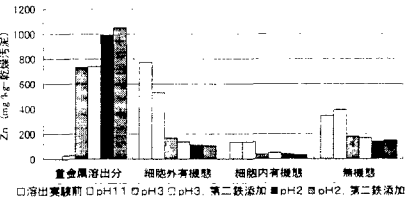
(a) Cd (溶出時間:1 日)



(b) Cu (溶出時間:2 日)



(c) Ni (溶出時間:1 日)



(d) Zn (溶出時間:1 日)

図-5(a)～(d)溶出実験前後での重金属の形態別含有量