

VII-55

下水消化污泥中の重金属の存在部位と重金属溶出の関係について

岩手大学工学部 学生員 ○草薙潤一 川端武志

正 員 伊藤 歩 相澤治郎 海田輝之

1. はじめに

下水污泥の緑農地への還元を行う場合には土壌の環境保全の観点から下水污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・酸化剤や鉄酸化細菌を用いた下水污泥からの重金属の溶出・除去法が検討されている。しかしながら、下水污泥中の重金属は様々な形態で存在すると考えられており、下水污泥中の重金属を効率的に除去するためには上述の除去法がどのような形態の重金属に適するかを把握する必要がある。

以上の背景から、本研究では下水污泥中の重金属を微生物細胞内外の有機態、及び無機態に分画し、種々の条件による下水污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 下水污泥中の重金属の形態分画

本研究に用いた下水污泥は、岩手県内の下水処理場から採取した消化脱水污泥である。表-1に下水污泥中の重金属含有量を示す。重金属含有量は、下水污泥を王水煮沸法により前処理した後、ICP-MSにより測定した。

下水污泥中の重金属形態の分画法を図-1に示す。まず、細胞外有機態分画を分離するために、抽出試薬として 0.1M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (pH=10) 50mlと下水污泥 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 (3000rpm, 20min)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 $1\mu\text{m}$ 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分画とした。抽出操作後の污泥は超音波破碎を行った後、遠心分離 (3000rpm, 30min)を行い、上澄液を細胞内有機態分画として回収し、最後に残留物を無機態分画とした。

重金属濃度は、細胞外有機態分画を王水分解、細胞内有機態分画と無機態分画を王水煮沸法により前処理した後、ICP-MSにより測定した。

2. 2 下水污泥からの重金属の溶出実験

下水污泥からの重金属の溶出に及ぼす pH と酸化剤や鉄酸化細菌の添加の影響を検討するため、表-2に示す条件で 25℃、120rpm で 24 時間振とうフラスコにより振とうし、重金属の溶出実験を行った。鉄酸化細菌の添加には、9K 培地により培養した菌体を濃縮したものを 90ml 添加した。植種液中の細菌数は、位相差顕微鏡でトーマ血球板を用いて測定し、 4×10^6 cell/ml であった。

溶出実験後の污泥は遠沈管に採取し、遠心分離 (10000rpm, 10 分)を行い、孔径 $1\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過し、その濾液について重金属濃度と第一鉄濃度の測定を行った。重金属濃度の測定は王水分解により前処理した後、ICP-MSにより行った。さらに、溶出実験後の重金属の挙動を把握するために、溶出実験後の污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 下水消化污泥中の重金属の存在形態

図-1に示す方法により分画した下水污泥中の重金属の形態別含有率を図-2に示す。各金属の主な存在形態は、As、Fe、Mn 及び Zn が細胞外有機態、Cu が細胞内有機態、Cr と Pb が無機態分画、Cd が細胞外及び細胞内有機態、Ni が細胞内有機態と無機態であることが分かった。

表-1 下水消化污泥中の重金属含有量

Metals	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Contents(mg/kg)	9.84	2.95	41.2	368	19011	609	29.2	60.4	1236

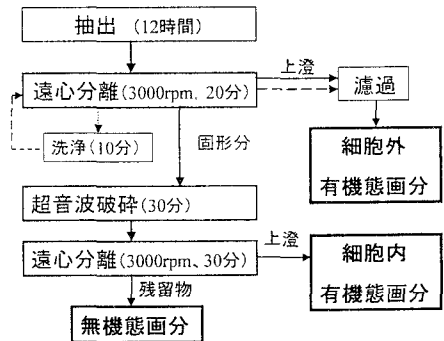


図-1 下水污泥中の重金属形態の分画法

表-2 重金属溶出実験の実験条件

Run No.	污泥濃度	pH	その他の条件
1	2%	3	なし
2			過酸化水素添加 (2%)
3			硫酸第二鉄添加 (1.5g-Fe/l)
4			鉄バクテリア添加

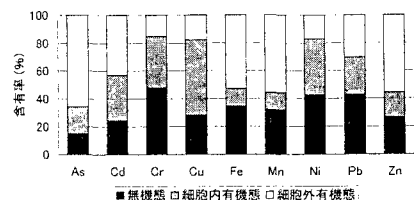


図-2 下水污泥中の重金属の形態別含有率

3. 2 溶出実験前後での重金属の各形態の挙動

図-3(a)～(d)に種々の溶出法による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について示す。

Cu では、pH3 で約 40mg/kg の溶出があったが、酸化剤や鉄酸化細菌を添加することでさらに溶出した。各形態の含有量を pH3 の条件と比較すると、過酸化水素を添加することで細胞内有機態と無機態の含有量が減少し、硫酸第二鉄を添加することで全形態の含有量が減少し、また、鉄酸化細菌を添加することで細胞内有機態の含有量が減少した。

Cd では、各条件において 1.5mg/kg 程度の溶出があった。過酸化水素を添加した場合、主に細胞内有機態の含有量が減少した。硫酸第二鉄を添加した場合には、細胞内有機態と無機態の含有量が減少したが、細胞外有機態の含有量が増加した。鉄酸化細菌を添加することで、細胞内有機態の含有量が減少した。

Mn は、pH を 3 に低下させることで多くの溶出が見られ、硫酸第二鉄及び鉄酸化細菌の添加によりさらに溶出した。各形態の含有量を比較すると、細胞外有機態では pH を低下させることで含有量の減少があり、過酸化水素及び硫酸第二鉄を添加した場合、さらに含有量の減少が見られた。細胞内有機態と無機態の含有量は、pH3 の場合と同程度であり、酸化剤や鉄酸化細菌の添加による効果は見られなかった。

Zn では、pH を 3 に低下させることで多くの溶出が見られ、さらに硫酸第二鉄あるいは鉄酸化細菌を添加することで溶出量が増加した。各形態の含有量を比較すると、過酸化水素を添加することで無機態の含有量が減少した。硫酸第二鉄を添加することで全画分の含有量が減少した。鉄酸化細菌を添加することで細胞内有機態と無機態の含有量の減少があった。

図-4は溶出液の第一鉄濃度を示したものである。pH3 と過酸化水素を添加した条件とを比較すると、第一鉄濃度が減少していることがわかる。これは、過酸化水素が各形態の有機物や無機物を酸化させ、含有量を減少させたのと同様に、第一鉄を酸化したためではないかと考えられる。次に、pH3 と硫酸第二鉄とを比較すると、硫酸第二鉄を添加した条件では第一鉄濃度が増加していることが分かる。これは、硫化物などの無機態や有機態を硫酸第二鉄が酸化し各形態の重金属含有量を減少させ、第一鉄に還元されたため第一鉄濃度が増加したと考えられる。

また、鉄酸化細菌を添加した条件では、pH3 の条件に比べて第一鉄濃度の減少が見られた。これは、下水汚泥から溶出した第一鉄を鉄酸化細菌が第二鉄に酸化したことを示している。酸化された第二鉄により重金属の溶出量が増加したのではないかと考えられる。

4. まとめ

重金属溶出実験において、pH3 に低下させることで各形態からの溶出が生じたが、酸化剤や細菌を添加することでの溶出効果も見られた。過酸化水素を添加した場合には、細胞内有機態からは Cd、Cu 及び Zn、細胞外有機態からは Cu、無機態からは各金属で含有量が減少した。硫酸第二鉄を添加した場合、Cu と Zn では各形態から、Mn では細胞外有機態と無機態から溶出効果が見られたが、Cd では細胞内有機態と無機態の含有量が減少した一方で細胞外有機態の含有量が増加した。鉄酸化細菌を添加した場合、Cd では細胞外有機態、Cd、Cu 及び Zn では細胞内有機態から、Zn では無機態からの含有量の減少があった。

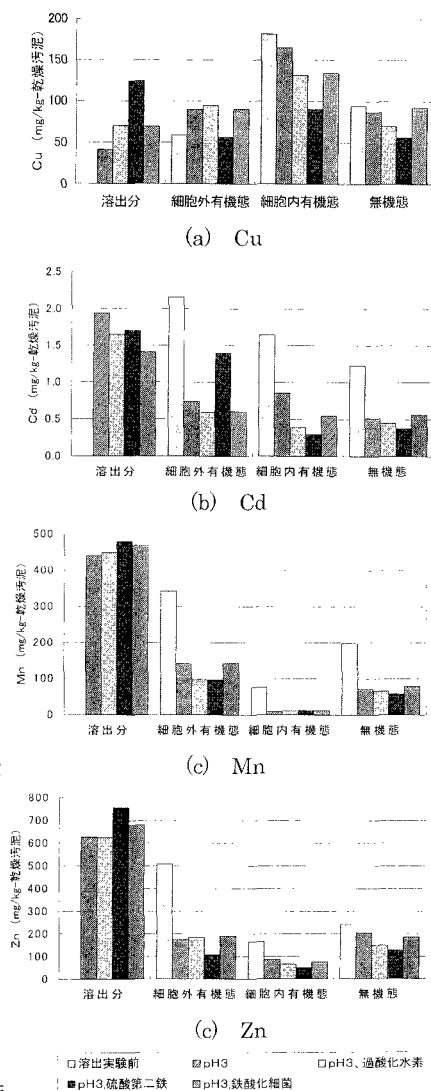


図-3 溶出量と溶出実験前後での重金属の形態別含有量

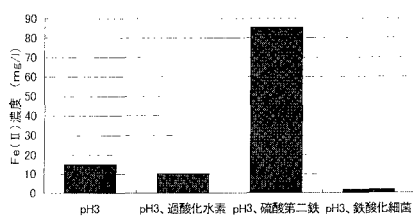


図-4 溶出液中の条件別第一鉄濃度