

VII-41

下水消化汚泥に含まれる有機結合態金属の溶出機構について

岩手大学工学部 学生員 ○川口博 吉田勝将

岩手大学工学部 正 員 伊藤歩 相沢治郎 海田輝之

1. はじめに

下水汚泥は、肥効成分を多く含むため緑農地への有効利用が望まれるが、下水汚泥の有効利用率の現状は建設資材利用の方が高い。それは、下水汚泥中に有害金属が含まれ、汚泥の緑農地利用により土壤汚染が生じる可能性があるためである。下水汚泥中の有害金属は、化学的あるいは生物学的処理により除去することが可能である。しかし、下水汚泥からの重金属除去機構に関しては未だ明らかにされていない点が多い。そこで、溶出実験前後における有機結合態金属、特にタンパク質と Cu の関連性に着目し、有機結合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、盛岡市内の

下水処理場から採取した消化汚泥である。表-1 に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 に下水汚泥中の有機結合態金属の分画方法を示す。まず、下水汚泥(乾燥重量)と 10mM トリス HCl 緩衝液を約 1:50(w:v)になるように混合し、超音波破碎後(150w, 10min)、1 時間静置した。その後、遠心分離を行い、上澄み液を回収した。次に、残った沈殿物に対して、1%(v/v)Triton X100 /10mM トリス HCl 緩衝液を加え、同様の操作を行い、上澄み液を回収した。さらに、残った沈殿物に 0.1M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ を加え、12 時間振とうし、遠心分離後に上澄み液を回収した。それぞれの上澄み液を孔径 $0.45\mu\text{m}$ のろ紙でろ過し、抽出物とした。抽出物中のタンパク質量を Lowry 法で測定した。また、重金属量は、抽出物を王水分解法で前処理後、ICP-MS で測定した。

図-2 に有機結合態金属の分析方法を示す。まず、抽出物の $20\mu\text{L}$ を HPLC 装置(カラム: Superdex 75 HR10/30, 移動相: 10mM トリス HCl 緩衝液)に注入し、波長 280nm での吸光度をモニタリングしながら、分析 1 分後に 5 分毎のフラクションを採取し、その重金属濃度を測定した。そして、この一連の操作を溶出実験後の汚泥についても同様の操作を行なった。

表-2 に消化汚泥からの重金属溶出実験の条件を示す。溶出実験は、条件を pH 調整のみ、pH 調整と酸化剤の添加とし、 25°C 、120rpm で振とうすることで行なった。振とう開始後、0, 12, 24, 48 時間目に汚泥を採取し、遠心分離後の上澄み液を孔径 $1\mu\text{m}$ のろ紙でろ過した。そのろ液を王水分解後、ICP-MS により重金属を測定した。なお、有機結合態金属を分析する試料として振とう開始後 48 時間目の汚泥を用いた。

3. 実験結果

図-3 に溶出実験における Cu の溶出量を示す。過酸化水素添加の条件では、実験開始後のいずれの時間も Cu の溶出量が多く、経過時間 48 時間目において pH2 の条件で溶出量が 20.5mg/kg 、硫酸第二鉄添加の条件で 136mg/kg 、過酸化水素で 181mg/kg であった。

表-1 下水汚泥中の重金属含有量

金属	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
含有量(mg/kg-D.S.)	9.35	1.99	40.6	319	786	25.5	54.3	981

① 10mM トリス HCl 緩衝液(超音波破碎10min, 1hr 静置)

↓ 遠心分離(10,000rpm, 20min)

沈殿物

上澄み液①

② 1% Triton X100(超音波破碎10min, 1hr 静置)

↓ 遠心分離(10,000rpm, 20min)

沈殿物

上澄み液②

③ 0.1M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (12hr 振とう)

↓ 遠心分離(10,000rpm, 20min)

上澄み液③

ろ過(孔径 $0.45\mu\text{m}$)

抽出物①、②、③

図-1 下水汚泥中の有機結合態金属の分画方法

抽出物 → HPLC 装置フラクションコレクター (5分毎に試料を採取) → ICP-MS (重金属濃度測定)

図-2 有機結合態金属の分析方法

表-2 下水汚泥からの重金属の溶出実験条件

Run No.	汚泥濃度	pH	酸化剤の添加
1	2%	2	—
2			過酸化水素(2%)
3			硫酸第二鉄(1.5g/L)

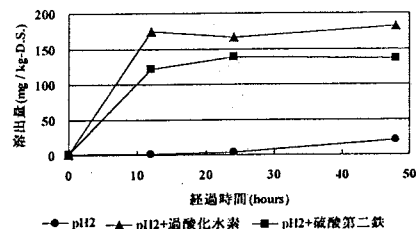


図-3 溶出実験における Cu の溶出量

図-4 に溶出実験前後における各抽出物のタンパク質と Cu の含有量を示す。溶出実験前において、抽出されたタンパク質量は Triton X100 で 65.6mg/kg と最も多く、トリス HCl と $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ では、同程度であった。抽出された Cu は $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ で 94.5mg/kg と最も高かった。3 つの抽出操作を合計した抽出率は、Cd, Cr, Zn で 7~10%、As, Mn, Ni, Pb で 10~30%、Cu で 39% と Cu の抽出率が最も高かった。

次に、溶出実験後において硫酸第二鉄の条件以外では、タンパク質含有量が Triton X100 で最も低く、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ では最も高くなった。Cu の含有量は、いずれの条件においても Triton X100 で最も低く、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ では最も高くなった。溶出実験前後を比較すると、タンパク質含有量は Triton X100 で溶出実験後のいずれの条件において減少した。一方、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ではいずれの条件も増加していた。このことから、溶出操作により汚泥中のタンパク質の性質が変化したと考えられる。Cu の含有量は、Triton X100 でどの条件も減少した。 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ では、pH2 と過酸化水素の条件において、Cu の含有量がわずかに増加した。これは、Triton X100 で減少した分の Cu が $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ による抽出物に移行したためと考えられる。

図-5 に波長 280nm でのクロマトグラフを示す。タンパク質標準物質のクロマトグラフから分子量 67,000 と 13,700 のピークはそれぞれ 10.9, 39.7min に現れる。 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 抽出操作における溶出実験前の汚泥のクロマトグラフと溶出実験後の硫酸第二鉄を添加した条件のそれは、吸光度は異なるが同じ滞留時間にピークが現れた。図-6 に $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 抽出物の各フラクションにおける Cu の経時変化を示す。溶出実験前の汚泥では、フラクション採取時間 16~21min において Cu 濃度が高かった。このフラクションには、図-5 のクロマトグラフの大きいピーク(滞留時間: 15.6min) の約半分の有機物が存在しており、この有機物と Cu の結合が考えられる。硫酸第二鉄の条件においても前記と同様の事が言え、この Cu 濃度は減少した。そのため、この有機物と結合している Cu が溶出操作により除去されたと考えられる。

4. まとめ

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ によって抽出された消化汚泥中の有機物(分子量 13,700~67,000 の間)と Cu の結合が示唆された。この有機結合態 Cu は、pH2 で硫酸第二鉄を添加した条件で消化汚泥から溶出除去されることが分かった。

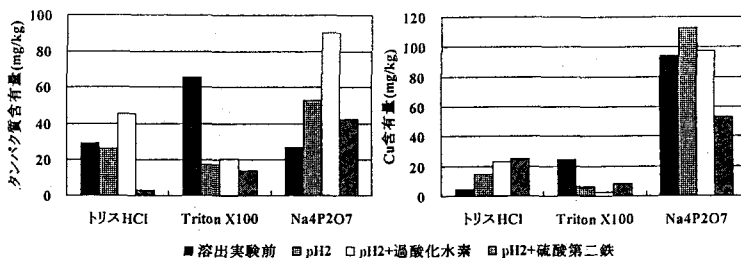
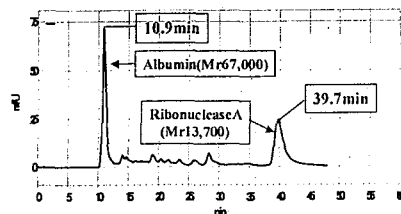
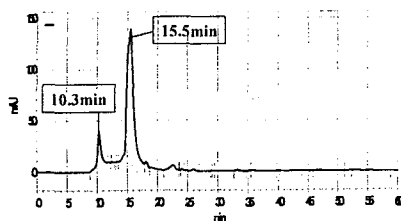


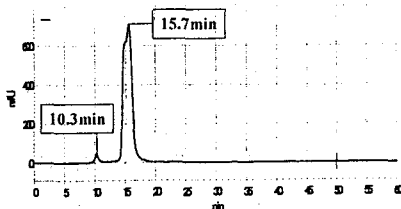
図-4 溶出実験前後における各抽出物のタンパク質と Cu の含有量



(A) タンパク質標準物質



(B) 溶出実験前の汚泥(抽出操作: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)



(C) pH2+硫酸第二鉄(抽出操作: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)

図-5 波長 280nm でのクロマトグラフ

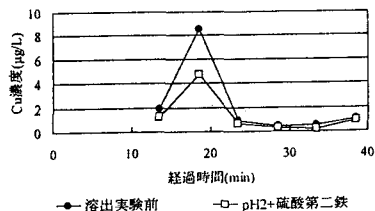


図-6 各フラクションにおける Cu の経時変化 (抽出操作: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)