

Ⅶ-60 活性汚泥処理プロセスにおける無機態ヒ素の形態変化について

岩手大学工学部 学生会員 池田真章 A. H. アンダーソン
岩手大学工学部 正会員 ○伊藤 歩 相澤治郎 海田輝之

1. はじめに

宮城県仙台市の秋保温泉地区では、高濃度の As を含む温泉水が下水に混入し、それらの下水の大部分は秋保温泉浄化センターにおいてオキシデーションディッチにより処理されている。渡辺ら¹⁾は本処理場を含む仙台市内の 4 つの処理場における As の挙動について報告しているが、活性汚泥処理プロセス中における As の存在形態及びそれらの変化に関する研究は行われていない。

本研究では、秋保温泉浄化センターにおける現地調査及び活性汚泥を用いた室内実験を通して活性汚泥処理プロセスにおける溶存 As 種の形態変化について検討した。

2. 実験方法

2.1 下水処理場における As の存在形態に関する現地調査

宮城県仙台市秋保温泉浄化センターにおける下水及び汚泥処理の概略と採水地点を図 1 に示す。本処理場は温泉施設からの廃水と家庭廃水を受容しており、オキシデーションディッチ法により下水の処理を行っている。採水地点は図 1 に示すように、処理場への流入部(0)、ディッチへの流入部(1)、ディッチ内部(2)～(6)、ディッチからの流出部(7)、最終沈殿池からの流出部(8)、塩素接触槽からの流出部(9)、および最終沈殿池の汚泥引き抜き管(10)とした。

処理場における現地調査は、平成 17 年の 11 月 18 日と 12 月 13 日の 2 回行った。1 回目の調査では、(5)、(6)及び(10)以外の地点で採水し、2 回目の調査では、2 つあるローターのうち(2)の直前のローターのみを運転し、すべての地点で採水した。各地点で採取した試料の水温、DO、pH 及び ORP については現地で測定した。試料の一部を溶解性 As の測定用として、現地においてただちに 0.45µm のメンブレンフィルターでろ過した。すべての試料を冷蔵保存して実験室に持ち帰った。24 時間以内に全 As 並びに溶解性 As 濃度、溶解性の As(Ⅲ)、As(V)、MMA 並びに DMA 濃度及び TOC 濃度を測定した。全 As 並びに溶解性 As 濃度は ICP-MS、溶解性の As(Ⅲ)、As(V)、MMA 並びに DMA は HPLC-ICP-MS により分析した。HPLC-ICP-MS による As の形態分析は Martinez-Bravo ら²⁾の方法を参考にしている。

2.2 活性汚泥中における As の形態変化に関する室内実験

pH が 7 であり、100µg/l の As(Ⅲ)を含む溶液と 100 µg/l の As(V)を含む溶液をそれぞれ 2l の振とうフラスコに作成した。As(V)を含む溶液は N₂ ガスにより DO 濃度をほぼ 0mg/l とした後に密栓をして無酸素条件とし、As(Ⅲ)を含む溶液は好気条件とした。初期濃度測定用の試料の採取後、活性汚泥をそれぞれの溶液に投入し、汚泥濃度が異なる 4 つの条件にそれぞれ設定し、振とう器により 120rpm で混合した。試料の採取は、実験開始から 0.17、1、3、6、9、12 及び 24 時間後に行い、0.45µm のメンブレンフィルターで試料をろ過した後、溶解性 As を ICP-MS、上記の各態 As を HPLC-ICP-MS により測定した。実験に使用した活性汚泥は、岩手県盛岡市都南下水処理場の反応タンクから採取したものであり、蒸留水で 3 回洗浄したものである。

3. 実験結果及び考察

3.1 下水処理場における As の存在形態に関する現地調査

各採水地点での水温及び水質の例として、12 月 13 日のデータを表 1 に示す。処理場への流入部での As 濃度は 11 月 18 日が 340µg/l で 12 月 13 日が 237µg/l であった。水温、pH および ORP はそれぞれ 16～21℃、6.9～7.1 および 149～649mV であった。DO は、図 1 に示すディッチ内のローター直後(2)において 1.42mg/l であったが、流下に伴い減少し、下水が流入する前の地点(6)では 0.1mg/l であった。また、地点 (0)、(8)、(9)、(10)では DO の値は 2.11～5.56mg/l とディッチ内に比べ高かった。

図 2 に処理場内の各採水地点での形態別溶解性 As 濃度および DO 濃度を示す。ディッチ内の全 As 濃度の平均値は 11 月 18 日は 1110µg/l、12 月 13 日は 960µg/l であり、溶解性 As の占める割合は 4 割未満であった。また、溶解性 As は As(Ⅲ)と As(V)からなり、MMA および DMA は検出されなかった。

12 月 13 日の図をみると、地点(0)では As(Ⅲ)と As(V)の濃度は同程度であった。処理場への流入部(0)に比べてディッチへの流入部(1)では As(Ⅲ)濃度が高い値を示したが、これは(0)と(1)の間に流入する返送汚泥が高濃度の As(Ⅲ)を含んでいたと考えられる。ディッチへの流入部(1)では As(Ⅲ)濃度が 168µg/l、As(V)が

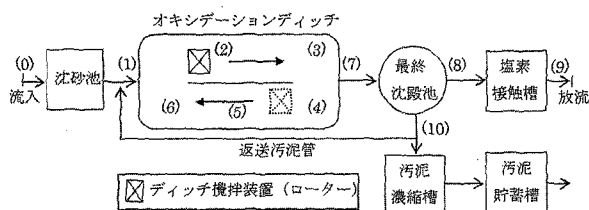


図 1 秋保温泉浄化センター概略と採水地点

表 1 各採水地点での水温及び水質

測定地点	水温 (℃)	DO (mg/l)	pH	ORP (mV)	TOC (mg/l)	全As 濃度 (µg/l)
(0)	21.3	2.11	7.1	259	52.5	237
(1)	18.0	0.18	7.0	149	21.9	838
(2)	17.4	1.42	6.9	319	5.4	992
(3)	17.8	0.31	6.9	349	6.4	994
(4)	17.2	0.14	6.9	349	9.0	927
(5)	16.9	0.01	6.9	339	6.0	945
(6)	16.8	0.10	6.9	309	8.0	941
(7)	17.6	0.17	6.9	359	7.1	1040
(8)	16.3	2.70	7.0	399	5.7	262
(9)	16.0	5.56	7.1	649	7.3	282
(10)	17.0	3.78	6.9	329	8.2	1430

59.5 $\mu\text{g/l}$ であったが、ローター直後(2)では DO の上昇により、As(III)濃度は 5.3 $\mu\text{g/l}$ まで顕著に減少し、一方、As(V)の濃度は 339.4 $\mu\text{g/l}$ まで増加した。この傾向は 11 月 18 日においても観察された。地点(3)以降では DO の減少に伴い As(V)が徐々に減少し、地点(6)では As(III)が 97.1 $\mu\text{g/l}$ まで増加した。最終沈殿池の流出部(8)と塩素接触槽の流出部(9)では、As はほとんどが As(V)の形態で存在していた。

3.2 活性汚泥中における As の形態変化に関する室内実験

図 3 に好気条件下での活性汚泥中の As(III) と As(V)の濃度の時間変化を示す。DO は 5~7mg/l の範囲内にあった。時間の経過に伴って、すべての汚泥濃度の条件で As(III)が減少するとともに As(V)は増加した。これは好気条件下において、As(III)が As(V)に酸化されたためであると考えられる。700mgSS/l の条件では実験開始から 3 時間で As(III)はほとんど酸化された。370mgSS/l 及び 160mgSS/l と 100mgSS/l では、それぞれ 6 時間と 9 時間で As(III)の大部分が酸化された。

図 4 に無酸素条件下での活性汚泥中の As(III)と As(V)の濃度の時間変化を示す。好気条件とは対照的に、時間の経過に伴って、As(III)は増加し、As(V)が減少した。これは As(V)が As(III)に還元されたためと考えられる。また、60mgSS/l の場合では顕著な形態の変化は確認できなかった。

以上の実験では、MMA と DMA は検出されなかった。

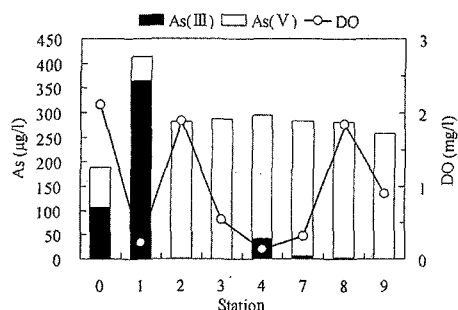
活性汚泥を含まない条件と活性汚泥を滅菌した条件で同様な予備実験を行ったところ、As(III)と As(V)の濃度の顕著な変化は見られなかった。また、本実験の初期では As(III)と As(V)の濃度の変化は汚泥濃度が高いほど速かったことから、これらの濃度の変化は生物学的な反応によるものと考えられる。

以上の結果から、好気条件と無酸素条件下ではそれぞれ As の酸化と還元が起こることが明らかになり、これらの結果は、現地調査で観察された好気ゾーンでの As(V)の増加と嫌気ゾーンでの As(III)の増加が生物学的な酸化還元反応に起因することがわかった。

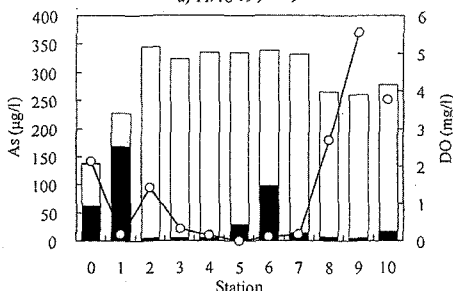
4. まとめ

現地調査の結果から、下水に含まれる As(III)は活性汚泥処理プロセスの好気ゾーンにおいて As(V)に酸化されるが、嫌気ゾーンでは再度 As(III)に還元されることがわかった。

また、室内実験の結果から、活性汚泥処理プロセスにおける無機態 As の形態変化は活性汚泥微生物による生物学的な反応によって比較的速やかに生じることがわかった。



a) 11/18 のデータ



b) 12/13 のデータ

図 2 処理場の各地点での形態別 As 濃度および DO の変化

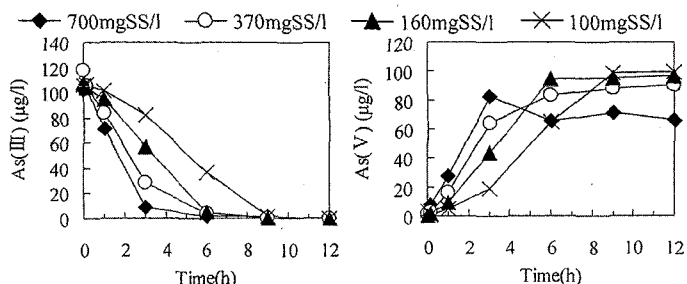


図 3 好気条件下での活性汚泥中の As(III) と As(V)の濃度の時間変化

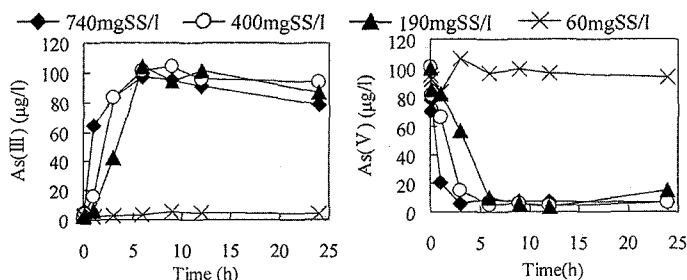


図 4 無酸素条件下での活性汚泥中の As(III)と As(V)の濃度の時間変化

参考文献

- 1) 渡辺正彦(2002) 下水処理場におけるひ素、ほう素及びふっ素の挙動に関する研究, 下水道協会誌, 39(482) 121-128.
- 2) Martinez-Bravo Y., Roig-Navarro A. F., Lopez F. J., and Hernandez F. (2002) Multielemental determination of arsenic, selenium and chromium(VI) species in water by highperformance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of chromatography A*, 926, 265-274.