

活性汚泥と重金属 (オズ報) — 主としてPbとHgについて

建設省工本研究所 小堀和夫

1. はじめに

合成下水を用いた連続活性汚泥処理装置によるCdに関する実験¹⁾に基づいて、Pb, Hgに関して連続実験を行ない重金属の処理効率への影響、その影響の現われ方などについて検討したのでCdの結果を含める元素の比較と合せて報告する。

Cdの場合の現象は、標準活性汚泥法の運転条件に近い状態で実験したとき、Cdが mg/l 程度で阻害がみられ、その現象として透視度の悪化、処理水中のSSの増加という現われ方であった。また、汚泥の増殖は重金属の増加とともに大きくなる傾向を示し、活性汚泥中の生物相は原生動物が減少しZoogloea様の細菌を主とするものになり、汚泥の酸化速度は低下した。Cdの汚泥への濃縮係数は 10^4 程度となった。

2. 実験方法

本実験に用いた実験装置、合成下水(表-1)、実験条件(標準活性汚泥法の操作条件)等はCdの実験と同様であるが、Hgの場合には実験装置を改造して気化Hgの捕集ができるようにした。なお、本報告に用いた値は本質分析、活性汚泥の状態より定常状態と考えられる期間の平均値を主としたものである。

Pbの場合、化合物として $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ を用い、Pbとして0, 0.1, 0.25, 1, 10, 100 mg/l の6段階とし、それぞれ実験A(対照), B, C, D, E, Fとした。結果の平均値は運転開始から15日後より15日間の値について求めた。

Hgの場合、化合物として HgCl_2 を用い、Hgとして0, 5 $\mu\text{g/l}$, 1 mg/l の3段階で行ない、それぞれ実験A(対照), B, Cとした。結果の平均値は運転開始から16日後より10日間の値について求めた。

分析方法はPb, Hgの場合、酸処理後原子吸光光度法により行ない、他の本質項目については下水試験方法(1967)によった。溶解性成分は0.45 μm のフィルターを通過するものとした。

Pb添加汚泥の酸化速度は回分実験により増殖した汚泥について測定し²⁾、Reynoldsらの方法により分解可能な有機物についてその速度を求めた。

本実験に用いた種汚泥は主として家庭下水を処理している下水処理場の活性汚泥で、処理場より採取後合成下水に馴致させてから重金属の添加実験を開始した。実験には同一処理場を採取した汚泥を用いた。

表-1 合成下水 (mg/l)

基 質	濃 度	基 質	濃 度
グルコース	17.6	尿 素	37.0
デキストリン	17.6	KCl	8.1
肉エキス	80.0	NaCl	8.1
ペプトン	80.0	MgSO ₄	5.4
酵母エキス	90.0	KH ₂ PO ₄	24.5

BOD $\div 180 \text{ mg/l}$

表-2 流入水の状況

実験番号	流入水量 l/d	BOD		Pb	
		濃度 mg/l	負荷 $\text{kg/m}^3\text{d}$	濃度 mg/l	負荷 $\text{mg/m}^3\text{d}$
A	363.2	149	0.90		
	341~405	122~221			
B	360.2	144	0.87	0.100	0.60
	359~362	103~175		0.057~0.150	
C	360.9	148	0.89	0.254	1.53
	359~364	116~171		0.213~0.300	
D	360.7	147	0.88	1.20	7.22
	358~369	129~221		0.36~4.08	
E	356.4	136	0.81	7.91	47.0
	246~387	114~196		4.84~25.6	
F	356.5	145	0.86	95.5	567
	328~378	126~196		80.0~101.6	

3. 結果および考察

3-1 Pbを含む下水の処理実験

本実験の流入条件は表-2に示したように、有機物負荷については各装置との差は比較的小さく実験条件としては一応満足すべきものであった。なお本処理場における流入水中のPbは住宅周辺の処理場で 0.04 mg/l 、大規模処理場で 0.07 mg/l 程度、その内溶解性Pbは約 0.02 mg/l と両処

処理水の差はみられなかった。

3-1-1 処理効率の影響

処理水質の平均値を表-3に示した。BOD、COD等の有機成分、特に溶解性成分についてはほとんど有差、差が認められなかったのに対して、非溶解性のBODはPbの添加濃度10mg/l程度で増加する傾向がみられた。また、透視度、SSについても同様の傾向がみられたことから、処理水中のBODのかなりの部分はSSに由来

表-3 処理水質

実験番号 (添加濃度)	透視度	pH	SS mg/l	BOD			COD			S:溶解性成分		
				mg/l	S mg/l	除去率%	mg/l	S mg/l	除去率%	mg/l	S mg/l	除去率%
A (0.0%)	29.6	6.9	7.60	7.05	2.21	95.3	9.22	6.17	86.2	—	—	—
B (0.1)	30以上	7.0	21.2	12.26	1.73	91.5	11.83	7.12	73.9	0.056	0.038	43.6
C (0.25)	30以上	7.3	12.8	8.04	1.49	94.6	7.27	5.62	84.6	0.070	0.045	29.7
D (1.2)	30以上	7.0	14.2	8.10	1.68	94.5	7.31	5.71	88.2	0.39	0.21	67.5
E (7.9)	26.1	6.4	23.2	15.25	1.50	88.7	9.92	5.55	84.6	6.47	0.54	18.3
F (95.5)	20.0	6.7	25.7	(5.16)	(1.32)	(96.4)	7.60	4.82	87.2	10.08	0.36	89.4

するものと考えられ、本実験に用いた程度のPbの濃度では有機物除去に及ぼす影響は少ないが、Pb 10mg/l程度でのSSの流出という現象から、Pbが10mg/l程度流入した場合活性汚泥に対して何らかの影響が考えられる。さらに生物相の変化、活性汚泥フロックの弱体化なども予想される。

処理水中のPbは流入水中のPbの濃度に比例して増加し、1mg/l以下の添加濃度では処理水のPbの50~70%が溶解性として流出し、10mg/l以上になると90%以上が非溶解性の形で流出する傾向がみられた。各実験の溶解性Pbはほぼ同程度で0.5mg/l以下で流出した。

処理効率の影響は流入水中のPbが約10mg/lでみられ、活性汚泥の一種の解体による流出として現れるように考えられる。生物処理の場合、Pbが0.1mg/l以上ではさけるべきだという報告⁵⁾もあるが、Dawsonら⁶⁾の結果と本実験の結果より、流入水中のPbの濃度が1mg/l(排出基準)以下とすれば、処理効率の影響はほとんどないといえる。

表-4 活性汚泥の性状

項目	A (Pb 0.0%)	B 0.1	C 0.25	D 1.2	E 7.9	F 95.5
MLSS mg/l	2,419	2,263	2,280	1,474	1,751	12,860
MLVSS mg/l	2,201	1,969	1,987	1,340	1,384	3,342
MLVSS/MLSS	0.91	0.87	0.87	0.91	0.80	0.27
SVI	318	90	95	480	123	30
BOD ₅ SS負荷 g/ss・g/日	0.64	0.40	0.40	0.59	0.56	0.08
Pb ₅ SS負荷 mg/ss・g/日		0.273	0.700	5.90	308	476
Pb蓄積量 Pb mg/SS・g		0.49	2.23	13.29	61.62	534
濃縮係数 × 10 ³		9.9	8.8	11.07	9.79	5.59
汚泥生成 g/日	SS 9,39 VS 8,54	14.92 12.98	21.22 18.46	14.4 13.1	17.32 13.86	22.04 5.95

*連続実験より算出

は約6×10³とわった。後者の場合は原生動物がほとんど存在しない状態での値である。

汚泥の生成は流入水中のPbの濃度の増加とともに増加する傾向がみられた。また、活性汚泥中の生物相、特に原生動物については流入水中のPbの濃度の増加に対して減少する傾向がみられた。これは重金属に対する感受性が細菌よりも原生動物の方が高いということから当然考えられることである。Pbの添加濃度が10mg/l程度以下ではVorticella, Epistylis, Carochesiumなどの固着性繊毛虫類とPhilodina, 枝節などもみられた。

Pb 100 mg/l の添加では添加後数日で原生動物はみられなくなり、活性汚泥が顆粒状になった。

なお、汚泥の生成量はCの場合と同様に、装置内の汚泥の増加分に処理水として流出するSSを加之して1日当りの汚泥生成量とした。

3-1-3 Pbの収支

各実験でのPbの収支を表-5に示した。このうち流入量と流出量は実験値で、余剰汚泥として引抜かれるPbについては汚泥の生成量から処理水として流出するSSを差し引いて余剰汚泥量を求め、その値とPbの蓄積量より算出した。

Pbの流出率は実験Eを除いてPbの添加濃度が増加するにつれて低下する傾向がみられ、Pbの除去率はPb 0.1 mg/l の場合約40%、100 mg/l では約90%となった。Stomessの結果による分散式エアレーションによる活性汚泥処理の場合、流入水中のPbが約0.4 mg/lで90%除去された。一方、実地処理場の結果による流入水中のPbが0.4 mg/l程度で除去率が約30%であった。この傾向は下水中のPbの溶解度が非常に小さいためであろう。

次に不明分については、Pbの添加濃度が増加するにつれて不明分も増加する傾向にある。この原因としてはMLSS測定用試料の採取の問題、汚泥増殖量の推定の内誤差などが考えられるが、いずれにしてもこれらの不明分のうち大部分は実験装置の指標としていないものと考えられるので、一応表外に示すものとするが適当であろう。

Pbの排出基準である1 mg/l程度で流入したとすると約30%が処理水中に流出し、余剰汚泥として約70%が搬出されるものと考えられる。

表-5 Pbの収支

項目	B (Pb 0.1 mg/l)	C (0.25)	D (1.2)	E (7.9)	F (95.5)
流入量 (g/日)	0.036	0.092	0.433	2.82	34.1
流出量 (g/日)	0.020	0.025	0.141	2.30	3.59
溶解性	0.014	0.016	0.076	0.19	0.13
非溶解性	0.006	0.009	0.065	2.11	3.46
SSからの推定値	0.007	0.010	0.068	0.509	4.89
余剰汚泥 (g/日)	0.008	0.038	0.126	0.558	15.23
流出	55.6	27.3	32.6	81.7 (24.9)	10.6
余剰汚泥	22.2	41.5	29.1	19.8	44.7
不明	22.2	31.2	38.3	-0.5 (55.4)	44.7

※ (処理水中のSS (mg/l) × (活性汚泥中のPb (mg/SSg) × 流入量

表-6 流入水の状況

実験番号	流入水量 L/日	BOD		H ₂	
		濃度 mg/L	負荷 kg/m ³ /日	濃度 mg/L	負荷 kg/m ³ /日
A	360	135 121 ~ 143	0.81	—	—
B	360	130 124 ~ 135	0.78	446 417 ~ 447	2.68
C	360	129 118 ~ 141	0.77	974 898 ~ 974	5.850

3-2 Hgを含む下水の処理実験

本実験での流入条件を表-6のようになり、先の実験の場合と同様に設定条件に近いものであった。

3-2-1 処理効率への影響

処理水質を表-7に示したように、流入水中のHgが約5 μg/lで透過度、SS、BODなどに顕著な影響がみられる。Gohshir^①の結果によるとHg 2.5 mg/l以下では活性汚泥への影響はほとんどないといわれているが、本実験によるとHg 1 mg/l程度の添加で有機物除去阻害がみられ、BOD除去率が約8%の低下、溶解性BODでも影響がみられた。流出水中のHgは流入水中のHg濃度の増加とともに増加する傾向がみられ、Hgの溶解性と非溶解性の割合は50%程度で、流出の傾向はCd、Pbの体含と異なる。全Hgの除去率は約5%程度であった。

表-7 処理水質

S: 溶解性成分

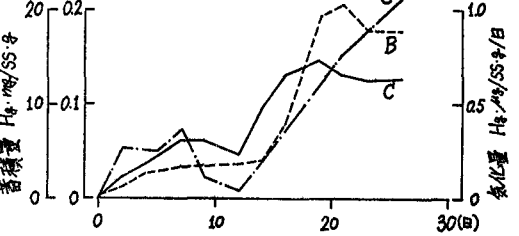
実験番号 (添加濃度)	透過度	PH	SS mg/L	BOD		COD		H ₂		
				mg/L	S mg/L 除去率 %	mg/L	S mg/L 除去率 %	μg/L	S μg/L	除去率 %
A (0.4 μg/l)	30以上	7.0	3.5	4.42	0.98	96.8	6.43	4.97	88.9	—
B (4.5)	21.3	7.3	25.5	8.13	2.05	93.9	12.30	5.71	79.2	0.97
C (974)	20.8	7.3	20.0	18.40	3.66	85.6	18.50	7.85	67.7	3.35

の添加は約80%, 1日毎の添加は大部分が汚泥に移行する。一方、実処理場への流入HgはEvansら⁹⁾によると各地理場の流入水の平均値が1.3~1.8μg/l, また、著者の住居団地の調査結果によると約2μg/lであった。今回は分析上の信頼もあって5μg/l以下での実験を行ないはれども、実処理場の流入Hgが現状程度であれば処理効率の影響はないものと考えられる。

3-2-2 活性汚泥に対する影響

Hgの場合他の重金属と違って気化する二ヒが考えられ、そので、活性汚泥のHgの蓄積と混合液からのHgの気化の状況を知るためにこれらの経日変化を示した(図-1)。図-1よりCdやPbの場合の蓄積の経日違った形式がみられた。つまり、運転開始から10日目頃一度蓄積が安定し、その後急速な蓄積がみられ、気化についても蓄積と同様であった。この点について現在追試中である。

図-1 Hgの蓄積量および気化量と経過日数との関係



汚泥の性状は表-8の通りで、タンク内のMLSSは実験Cで標準的な値より若干低濃度であったが、他は一つの標準的な値に近いものと考えられる。MLVSS/MLSSはそれぞれ対照の実験Aに有意差がみられなかった。しかし、汚泥の生成はCd, Pbの添加実験と同様のHgの添加濃度が高くなるにつれて増加する傾向がみられた。生物相は定性的な観察結果であるが実験A, Bについては有柄性のせん毛虫類の増殖がみられ、CではZoogloea木糸の細菌が優勢的で、糸状菌もみられた。原生動物の量的関係はA>B>Cの順であった。

表-8 活性汚泥の性状

項目	A (Hg 0 μg/l)	B (4.46)	C (974)
MLSS mg/l	1,351	1,676	1,065
MLVSS mg/l	1,174	1,473	956
MLVSS/MLSS	0.87	0.88	0.90
SVI	644	482	688
BOD-SS負荷 g/SS-g/日	0.57	0.47	0.75
Hg負荷 mg/SS-g/日	—	15.98	5,490
Hg蓄積量 mg/SS-g 濃縮係数 1×10 ³	3.22	187	13,200
汚泥生成SS g/日 VS	15.86 13.79	31.38 24.61	30.80 24.72

活性汚泥のHgの蓄積量はCd, Pbと同様に流入水中の濃度に応じて気化量があり、流入水中のHgが5μg/l程度になると、汚泥中のHg濃度は約200μg/SSとなり、濃縮係数は約10³程度となった。Hgの気化量は実験C (Hg 1mg/l) の場合、約1mg/日で、単位活性汚泥当りの1日の気化量は約15μg/g/SSであった。Hgの気化は換算因子として、微生物による結合と化学的還元反応によって進行するものと考えられるので、現在検討中である。

表-9 Hgの収支

実験番号	B 4.46 μg/l	C 974
流入量(mg/日)	1.61	351
流出量(mg/日)	0.339	121
溶解性	0.148	0.619
非溶解性	0.191	0.587
*SS中の測定値	1.71	95.0
気化量(mg/日)	—	1.10
余剰汚泥(mg/日)	4.14 (2.754)	312
収支(%)		
流出	21.7	0.34
気化	—	0.31
余剰汚泥	—	88.98
不明	—	10.37

3-2-3 Hgの収支(表-9)

HgはCd, Pbなどの他の重金属と違って、流出率と気化率を合しても約0.6%が余剰汚泥に約90%が移行する結果になった。不明分については気化Hgの換算方法にさらに検討する余地があるが、他の重金属の場合と同様に考えられ、これも余剰汚泥として系外に出たものと予想されるので、流入水中のHg濃度が約1mg/lでは大部分のHgが汚泥処理場に移行するものと考えられる。

Hgが汚泥にどの程度流入する場合も余剰汚泥として流出する量が非常に多くなった。この原因としては汚泥生成量の算出、あるいはHgの濃度が低濃度である、活性汚泥に混在しているため分析上の信頼度等が考えられるが、理由が明らかでない。

* (処理水中SS mg/l) × (活性汚泥中のHg, μg/SS-g) × (流量 L/日)

3-3 Cd, Pb, Hgの影響の比較

3元素の生物処理に対する影響を整理すると、そのうちの元素の影響の現れ方の濃度は異なるが、処理水中のSSの増殖という形で現れ、有機物除去に対する影響は比較的少ない。

処理水中のSSの組成：処理水中の不溶解性の金属や活性汚泥などの流出によるものか、どうかを把握するため、SSからの重金属の推定値と実験値の比較(表-5, 8)をする。不溶解性の金属はCd, Hgの場合には活性汚泥より比重の軽い生物体が多い。その破片が主なもの、Pbの場合は活性汚泥の微小フロックの流出によることが予想された。次に、重金属の活性汚泥中の蓄積量とSS中の含量を算出すると表-10のようになり、Pbと他の元素との違いが明らかになった。この表からPbの場合は活性汚泥からの流出しているといえる。なお、

表-10 重金属の蓄積量と汚泥の増殖

金属	実験番号	蓄積量 (mg/kg)			転換率	
		Aa	Ab	Aa/Ab	α_a	α_b
Cd	A (0 mg/L)	—	—	—%	0.4	—
	B (0.11)	3.08	0.2	6.5	0.5	0.51
	C (1.04)	29.6	4.9	16.6	0.5	0.52
	D (12.4)	113	71.2	62.8	0.7	0.91
Pb	A (0)	—	—	—	0.17	—
	B (0.17)	0.99	0.85	85.9	0.27	0.43
	C (0.25)	2.23	1.95	87.4	0.37	0.59
	D (1.2)	13.3	12.7	95.6	0.27	0.49
	E (7.9)	61.6	256	—	0.32	0.32 (0.8)
	F (95.5)	534	378	70.8	0.12	0.31
Hg	A (0)	—	—	—	0.27	—
	B (0.004)	0.187	0.022	11.8	0.44	0.32
	C (0.974)	13.2	0.082	0.6	0.54	0.71

(註) Aa: 汚泥中の蓄積量, Ab: 処理水SS中の蓄積量

Pbは下木と混合した場合、比較的容易に不溶性の形態になる特性がある。一般に原生動物の存在しない活性汚泥の場合、細孔の隙間は小さく、SSの流出が少なくなるといわれていす。CdとHgの場合表-10の比率から原生動物の存在しない場合の現象は近く、Pbの場合活性汚泥の割合で流出しているように現象であった。

除去BODの汚泥への転換：転換率を求めるために汚泥の増殖量と実験値から除去した重金属から求めた

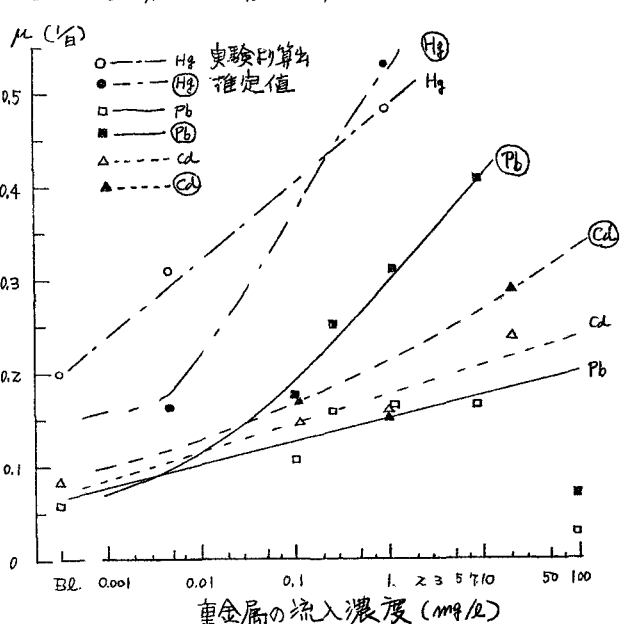
$$\Delta S = \frac{\text{流入重金属} - \text{処理水中の溶解性重金属} - \text{処理水中の不溶解性重金属} - \text{気化量}}{\text{活性汚泥に蓄積した重金属}} - \text{処理水中のSS} \quad \text{--- (1)}$$

後者について式から汚泥の増殖量(ΔS)を算出。表-10の α_a は実験値、転換率を求めたもので、 α_b は除去した重金属から求めたものである。Pb実験EはAbの蓄積量が異常に高かったため、Aaの値を用いて算出したものがカッコ内の数字である。除去BODの汚泥への転換率も重金属の添加濃度とともに増大する。有機物の除去効率には影響は少ないが、重金属が濃化した場合、汚泥に有機物が蓄積される可能性が高い。

汚泥の増殖および酸化分解：図-2に流入重金属の濃度と汚泥の増殖率(μ)との関係を示す。図の実験値、算出(大値は実験時の汚泥増殖量)を求めたもので、推定値とあるのは ΔS から算出したものである。 μ は式(1)により求めた。

$$\mu = \frac{1}{T_s}, \quad T_s = \frac{\text{MLSS} \times \text{汚泥増殖量}}{\text{汚泥増殖量}}$$

図-2 重金属の流入濃度と μ の関係



活性汚泥の酸化速度は、Cdについて式(4)の値¹⁾では、流入水中の重金属が增加するに $\downarrow$ して、低下する傾向がみられる。この場合の活性汚泥はCdに耐える運轉実験選別からの汚泥を用いたもので、生物相は細菌と原生動物より構成されており、Cdの濃度としも原生動物は減少している。なお、Cdが10 mg/L以下では細菌の増殖速度に対する影響はみられない。一方、原生動物の存在しない活性汚泥を用いた回分実験によりPbについて²⁾の酸化速度を求めた所、Pbの添加濃度 0, 0.1, 1, 10 mg/Lの場合、それぞれ0.0314, 0.0318, 0.0344, 0.0351/日となり、細菌のみで構成されていると考えた活性汚泥の酸化速度とは差がみられなかった。これは細菌の活性に差がないと考えられ、溶解性有機物の除去に比較的差がなかったこともそのためであろう。 $\downarrow$ したがって、Cdの場合の酸化速度に有意差がでたことは活性汚泥の構成する生物相に關係するものと考えられる。先に示したように活性汚泥中の生物相は3要素は共通した現象として、重金属を添加するに、原生動物が減少、あるいは消滅するに $\downarrow$ ていく。重金属に対する生物の感受性は細菌より原生動物の方が高いことは前述¹⁰⁾によっても確證されている。原生動物は溶解性有機物の酸化に $\downarrow$ 関係している細菌より、固形の有機物を捕食する食性をもっているから、原生動物が生存するに $\downarrow$ ては活性汚泥の発酵量も減少する結果が考えられる。

表-11 重金属添加実験の概要(排出基準程度で流入する場合)

種類	排出基準	阻害の現われ る濃度	除去率(%)		蓄積量 (mg/ss.g)	汚泥の増殖 μ(1/日)	備考
			BOD	金属			
Cd	0.1 mg/l	1~10 mg/l (5)	95	80	3 (濃縮係数 28×10 ³)	0.1455 (対照 0.0848) 1.72*	阻害の内容は透視度, SSの悪化として現われ, 有機物除去に關してはほとんど影響は与えられない。 活性汚泥の生物相は重金類が混入した場合, Protozoaが減少し, 細菌を主としてものに変わる。
Pb	1.0	10	95	70	13 (11×10 ³)	0.1629 (0.0644) 2.53*	
Hg	5 μg/l	5 μg/l	94	80	0.2 (42×10 ³)	0.3125 (0.1957) 1.60*	

*: 対照に對する比率

汚染の増大は重金屬を添加した場合、増加する傾向がみられ、生物相は重金屬の混入により原生動物が減少、細菌で主とする生物構成となる。これは酸化分解に対する細菌の活性に有意差がなかったことから、主として食物連鎖の相違によるものであろう。

最後に、本実験の当り御指導頂いた相澤部長、市瀬専長および府中氏、実験代行の当り岸川御協力頂いた落井、八橋両氏およびその他の各位に感謝の意を表します。

– 120 –