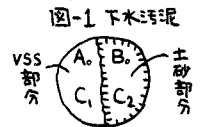


1. はじめに 下水汚泥に含まれる重金属量は排水区域の特性、処理方式、有機物負荷等により種々に変動すると考えられているが、その詳細についてはまだ未知な部分が多い。先に筆者らは下水道システムが持っている特性を重金属の面から明らかにし、その中から下水汚泥重金属濃度の客観的な評価を行なう考え方及び手法について報告した¹⁾。本論文ではそれらについてより詳しく説明し、実測データを示すとともに特に有機物負荷と重金属濃縮率、除去率等について検討した結果を示す。又本研究は抽象的な言い方をすれば下水道システムと自然の生態学的結合を目指すものであり、同義に過密化する都市から発生する下水汚泥の有効利用を期待するものである。その点に関しては後章で下水汚泥が土壤に還元された場合の好氣的、嫌氣的の両極状態を想定した実験結果について報告する。

2. 下水汚泥に含まれる土砂中の重金属濃度の算出

先に筆者らは工場廃水の全く含まない分流式固地下水処理場の下水汚泥重金属濃度をバックグラウンドとして求めその値が下水汚泥重金属濃度の一応の評価基準となり得るものと考えた²⁾。さて酸分解抽出によって得られる下水汚泥の重金属濃度とは、下水汚泥に取込まれている土砂中の濃度をも含むものであり、都市においては合流式下水処理場が多くその下水汚泥の揮発性有機物(VSS)は通常50%前後と低く土砂含有量が多い。従って下水汚泥重金属濃度はその影響を相当受けていると思われる。今VSS成分由来の汚泥量を A 、土砂由来の汚泥量を B としそれぞれの重金属濃度を C_1, C_2 [mg/kg dry] とし(図-1参照)下水汚泥のVSSを $V(\%)$ とすれば、分析によって得られた汚泥重金属濃度 C_T は次式によって表わされる。

$$C_T = \frac{V}{100} \cdot C_1 + \left(1 - \frac{V}{100}\right) \cdot C_2 \quad \text{--- (1)}$$



C_2 の値を知ることが出来れば C_1 値が求まり、バックグラウンド値との比較において C_1 値を検討評価出来る訳である。 C_2 値としては当然ながら問題とする下水処理場の排水区域内の土壤重金属濃度を代用すれば良いのであるが、平均的な値を求めることは仲々大変な作業である。そこで間接的に下水汚泥中に含まれている土砂(細粒砂)中の重金属濃度を求める方法を考えた。この方法の原理は曝気槽活性汚泥と好気性消化を行なった活性汚泥のVSSの差及び液系への重金属溶出率等から求めるもので、二つの方法が考えられた。第1の方法は今 $VSS_{100} = A, (1 - VSS)_{100} = B$ とすれば

$$C_T = AC_1 + BC_2 \quad \text{--- (2)} \quad C_T = A'C_1 + B'C_2 \quad \text{--- (3)}$$

($A+B=1, A'+B'=1$)となり、自己酸化により減少した汚泥中の重金属が全て液中に溶出

するとすれば $C_1 = C_1'$ であるから式(1)(2)より C_2 を求めることが出来る訳であるが、減少

した汚泥中の重金属が全て溶出することは無い(後述)ので自己酸化量、溶出率等

を用いて C_1 を C_1' で表わさなければならない。今容積 V [L]、汚泥濃度 M [mg/L]、汚泥重金属濃度 C_1 [mg/kg]の混合液が土田の空曝気を受け $M_1 \rightarrow M_2, C_1 \rightarrow C_1'$ になったと考えると、減少汚泥量は $M_1 - M_2$ であるから自己酸化率 $[\%]$ を y として

$$y = \frac{M_1 - M_2}{M_1 \cdot t} \quad \text{--- (4)}$$

重金属溶出率 d を減少した汚泥中の総重金属量 $[\text{mg}]$ に対する液中の総重金属とす

ると減少した汚泥中の総重金属量は $C_1 M_1 V y t \cdot 10^{-6}$ であるから

$$d = \frac{(C_2 - C_0) V}{C_1 M_1 V y t \cdot 10^{-6}} \quad \text{--- (5)}$$

となる。ただし C_0 は始めの液中重金属濃度 $[\text{mg/L}]$ 、 C_2 は空曝気後の液中重金属濃度 $[\text{mg/L}]$ とする。従って自己酸化後の総重金属量は $C_1' M_2 V \cdot 10^{-6} = M_1 C_1 V \cdot 10^{-6} - (C_2 - C_0) V$

(5)式を用いると $= M_1 C_1 V \cdot 10^{-6} - d C_1 M_1 V y t \cdot 10^{-6}$

よって $C_1' = (M_1 C_1 V \cdot 10^{-6} - d C_1 M_1 V y t \cdot 10^{-6}) / M_2 V \cdot 10^{-6} = M_1 C_1 (1 - d y t) / M_2$ となり(4)式より $M_2 = M_1 - M_1 y t$ であるから

結局 C_1' は

$$C_1' = \frac{C_1 (1 - d y t)}{(1 - y t)} \quad \text{--- (6)}$$

次に(3)式に(6)式を用いると(3)式は $C_{T2} = A' C_1 (1 - d y t) / (1 - y t) + B' C_2$ --- (3)' となり(2)(3)'式より

$$C_2 = \frac{A (1 - y t) C_{T2} - A' (1 - d y t) C_{T1}}{A' B d y t + A B' (1 - y t)} \quad \text{--- (7)}$$

(7)式によって $C_{T1}, C_{T2}, A, A', d, y$ を求めることにより C_2 を求めることが出来る訳である。しかしながらこの方法では d を求める為に液中のそれと水重金属濃度を測定しなければならないので極微量重金属を測定するのは困難である。それに対し第2の方法はその難点が全く無く精度よく C_2 を求めることが出来る。この方法はあらかじめ自己酸化させた(1週間程度で良い)汚泥を1万3千RPMで約15分間遠心分離させると比重の違いにより土砂部分の多いちと少ないちの2層に分離するのでこれをスベチラで分別する。このようにして得られた汚泥を乾燥後VSS及び総重金属濃度を測定することにより図-2でII汚泥の $C_1' = C_1$ (この時の C_1 値は前者の場合と違うことに注意)であるから $C_{T2} = A C_1 + B' C_2$ --- (8) よって(2), (8)式より $A + B = 1, A' + B' = 1$ であるから

$$C_2 = \frac{C_{T1} A' - C_{T2} A}{B A' - B' A} = \frac{C_{T1} A' - C_{T2} A}{A' - A} \quad \text{--- (9)}$$

となり C_{T1}, C_{T2}, A, A' をそれぞれ測定することにより C_2 を求めることが出来る。ここで直接遠心分離により汚泥を分別できれば良いのだが自己酸化させない場合はほとんど分離が起らなかったのも無理であった。

3. 合流式下水処理場下水汚泥の C_1, C_2 の算定

排水区域には重金属を含む工場废水の流入が無いと考えられている札幌市S処理場(札幌市中心部の排水処理, 合流式, 処理人口25万人)の下水汚泥を用いた結果を表-1に示す。ここで C_T ; 自己酸化を行なう前の曝気槽濃縮生汚泥の重金属濃度, C_T, C_{T2} 自己酸化させた後遠心分離で分別された汚泥の重金属濃度である(20°Cで8日間)。

C_1 は(9)式で求めた C_2 を(1)式に用いて求めたものである。

表-1

(mg/kg)

表-1で C_T と C_1 を比較すると土砂由来濃度 C_2 により Mn, Cr, Pb, Fe, Co が高目に出ており, その他が低目に出ていることがわかる。Pbは都市のモータリゼーションに由来する路上土砂のPb汚染の結果と考えられ, Fe, Crは金属文明の結果としての金属磨耗粒子の流入が原因と考えられる。又 Mn は札幌市郊外に Mn 鉱山があること,

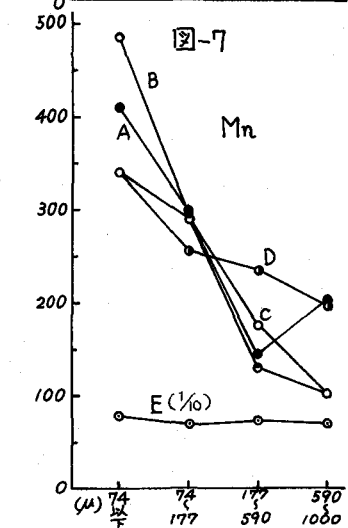
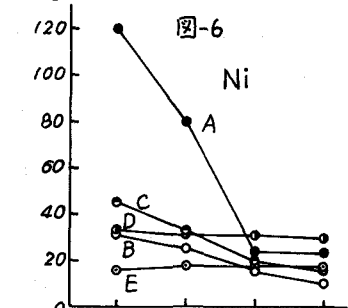
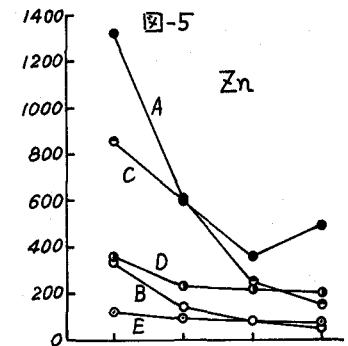
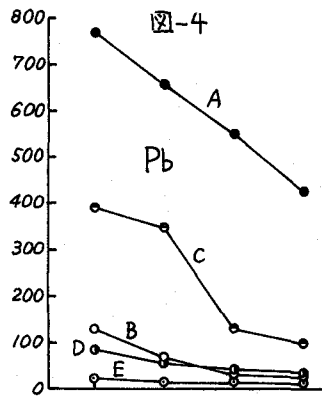
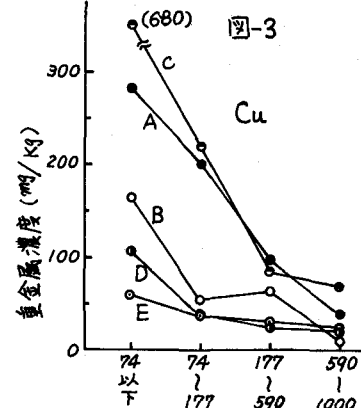
	Fe	Mn	Zn	Cu	Cr	Ni	Pb	cd	Co	As	VSS
C_T	36780	2330	1290	131	62.0	45.0	52	2.8	7.5	85	60.0
C_{T1}	43880	2895	1500	163	75.5	46.0	64	3.2	9.9	105	54.3
C_{T2}	43540	3000	1450	150	77.0	45.5	64	3.0	10.0	95	49.3
C_2	40190	4035	950	22.0	92	41	64	1.0	11.0	63	—
C_1	34510	1193	1520	204	42	48	44	4.0	5.2	100	—

排水区域内に約1000 mg/kgの Mn を含む土壌があること及び地下水に高濃度(0.5 ppm)の Mn を含むものがあること(水道水は0.01~0.03 ppm)などから溶解性マンガンを流下過程で一部酸化されコロイド状マンガンをなわち不揮発性のマンガングラウンド値(これは C_2 と考えらる)となって汚泥に取込まれているものと考えられる。しかしながら先に報告したバックグラウンド値は120 ppm程度であるので C_1 の値が1193 ppmと高いのは溶解性マンガンが活性汚泥に濃縮したものと考えられる。一方他の重金属は土砂由来 C_2 により逆に希釈されていることがわかる。すなわち重金属濃度の低い土砂が多量に入ってくると下水汚泥重金属濃度は希釈され低くなることになる訳である。単純には比較出来ないがバックグラウンド値と C_1 を比較するとおよそFe 10倍, Mn 10倍, Ni 7倍, Pb 6倍 cd 3倍, Co 7倍, As 25倍, Cu, Cr は同じとなっている。これらの多くは都市の過密化とモータリゼーションの結果と考えられるがヒ素に関しては別の理由がある。札幌市近郊に含硫鉄鉱鉱山があり, 処理場の排水区域内にその鉱山地帯を源流とする豊平川氾濫原堆積物としての土壌が約100 ppmのヒ素を含有していることが原因と考えられる(ヒ素は溶出し易い)。このように排水区域の地質的状况によっても合流式下水処理場における下水汚泥重金属濃度は大きく影響を受けるものである。以上述べたように重金属と下水道システムのかかわりの中からも都市の評価にこの重要な知見を提

供するものと考えられる。

4. 路上土砂の重金属汚染と下水道システム

都市化とモータリゼーションを如実に示していると考えられる都市路上の土砂(降雨により下水道に流入する)の粒径と重金属濃度について考察することは重要である。汚染を受けていない土壌であっても粒径が小さくなる程抽出される重金属量は多くなることが知られており、下水汚泥に取込まれている土砂の粒径を調べたところほとんどが40~125μmの範囲であった。これは乾燥汚泥を分析の為に分解し濾紙で濾過した時に残った土砂を篩で調べたもので溶解して粒子が小さくなっていることを考えてもおよそ40~200μmの範囲にあるものと思われる。先に述べたようにC₂として排水区域内の種々の土壌の値を用いる場合この範囲に合せた土壌の値を用いるべきであろう。図-3, 4, 5, 6, 7に東京都と札幌市の土壌の粒径別重金属濃度を示す。試料はA; 東京都中野区幹線道路上土砂1975.7, B; A地点より約200m離れたところにある公園で路面より1.8m上段, 道路より約20m奥の表層土壌1975.7, C; 東京都港区路上土砂1975.5, D; 札幌市中心部路上土砂1974.11, E; 札幌市植物園表層土壌の5種類について酸分解抽出法(約20分)により抽出したものを分析した。



いずれの重金属についても粒径が小さくなるにつれて濃度が高くなっている。東京都路上土砂はMnを除いて他にくらべていずれも非常に高い値を示しており札幌市にくらべて過酸化の程度が大きいこと交通量が大きいことによる汚染の蓄積を示すものであろう。一方A地点近くの公園の土壌BはAにくらべて相当低く汚染はほとんど受けていないものと考えられる。札幌市路上の土砂は東京にくらべてかなり低い濃度ではあるが植物園の土壌Eと比較するとやはり汚染を受けていると言うことが出来る。これらの事実より路上土砂の汚染は必然的に下水道システムに関与することになり(1)式で明らかなように下水汚泥重金属濃度に大きな影響を与えている訳である。札幌市の場合例えばPbについてC₂として40~200μmの粒径土砂の重金属濃度を用いるならば図-4より70 ppmの値を用いることが適当であり、バックグラウンド値として7.5 ppmを用いVSS 60%とすると $C_T = \frac{60}{100} \cdot 7.5 + (1 - \frac{60}{100}) \cdot 70 = 32.5$ となり実測値は表-1より52 ppmであるから約20 ppmが他から供給されたものと考えられる。供給源としては土砂や種々の鉛を含む物質から溶け出し溶解性Pbとなったものや自動車廃油の混入等により活性汚泥に濃縮したものと考えられる。以上過酸化した都市における合流式下水道による下水汚泥重金属濃度に対する路上土砂などによる影響について述べてきたが、下水汚泥重金属濃度についてもう一つの重要な因子として下水処理場での有機物負荷がある。有機物負荷が

高い時、つまり汚泥増殖率が大きい時無機物質としての汚泥重金属濃度は希釈されて低くなることが予想される。それらの関係について理論的に実験的に検討を行なった。

5. 有機物負荷及び重金属除去率と汚泥重金属濃度

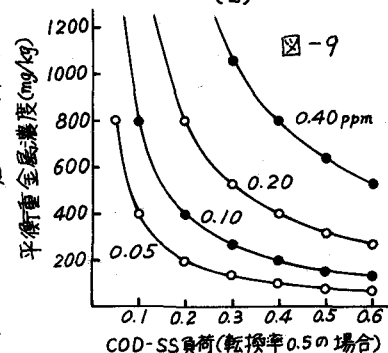
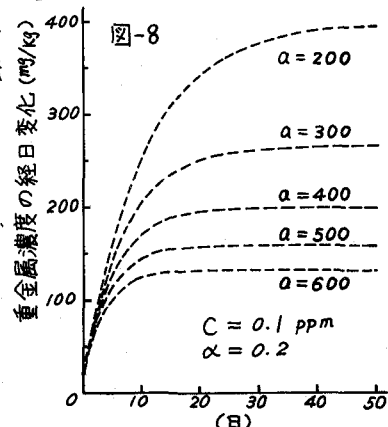
先に筆者らは活性汚泥による重金属の濃縮について実験的に検討し濃縮係数が約 10^3 であることを明らかにした³⁾。それらの実験は一定の負荷で行なったものであり、有機物負荷を変えた場合重金属除去率や汚泥重金属濃度はどのように変化するであろうか。以下に簡単な式を用いて説明する。汚泥濃度(MLSS) X [g/m³] 1日当りの汚泥増加濃度 Q [g/m³・日]、流入重金属濃度 C [g/m³]、曝気槽容積 V [m³]、始めの汚泥重金属濃度 M_0 [g/g dry]、重金属除去率 α とすれば、 t 日後の総重金属量は、 $XMV + \alpha C Q t$ 、 t 日後の汚泥総量は、 $(X + \alpha t)V$ 流入下流 Q [g/m³] であるから t 日後の汚泥重金属濃度は(汚泥の引抜きが行なわれなかった場合)

$$M_t = \frac{XM_0V + \alpha C Q t}{(X + \alpha t)V} \quad \left(Q/V = D \text{ (希釈率)} \text{ とすれば } = \frac{XM_0 + \alpha C D t}{X + \alpha t} \right) \quad (10)$$

となる。つまり α の汚泥増殖に對し $\frac{\alpha C D}{X + \alpha}$ の割合で重金属濃度が減少し、流入金属濃度 C によって $\frac{\alpha C D}{X + \alpha}$ の割合で増加する。重金属濃度が平衡になるのは $\alpha C D = \alpha M$ より $M = \alpha C D / \alpha$ で一定となる訳である。濃縮係数は外界の媒液濃度(この場合は下水中の重金属濃度)に対する微生物体の重金属濃度の比で表わされるので平衡状態における M/C ($= \frac{\alpha D}{\alpha}$) が濃縮係数となる。又汚泥の引抜きが行なわれ MLSS (X) が一定に保たれた場合は始めが M_0 とすると 1 日後が $M_1 = (XM_0V + \alpha C Q) / (X + \alpha)V$ 、2 日後が M_2 が M_1 になっている訳であるから $M_2 = (XM_1 + \alpha C Q) / (X + \alpha)V$ 、 n 日後は $M_n = (XM_{n-1} + \alpha C Q) / (X + \alpha)V$ (11) となる。例えば $M_0 = 20 \text{ mg/kg}$ ($= 2 \times 10^{-5} \text{ g/g}$)、 $X = 2000$, $Q = 40$, $V = 10$, $\alpha = 0.2$ とし、 $\alpha = 200, 300, 400, 500$ (有機物の汚泥転換率を 0.5 とすれば COD-SS 負荷で各 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 となる) の場合について汚泥の引抜きが行なわれ $X = 2000$ で一定に保たれたとして計算すると図-8 のようになる。平衡濃度は(11)式で $M_{n-1} = M_n$ とよく $M = \alpha C Q / \alpha V$ となる。図より明らかに負荷の低いもの程平衡濃度が高くかつ平衡に達するまで時間がかかることがわかる。次に除去率一定(0.2)のまま流入金属濃度 C を 0.05, 0.1, 0.2, 0.4 ppm と変えた場合の有機物負荷と重金属平衡濃度の関係を図-9 に示す。実際の下水処理場において汚泥重金属濃度はほぼ平衡に達していると考えられるので流入下水中の重金属濃度と下水汚泥重金属濃度を測定し、種々の重金属除去率について図-9 のような曲線を求めておけばその下水処理場での重金属除去率や有機物負荷がわかることになり興味深い。実際の処理場における流入水及び汚泥重金属の実測データを用いて適用したところほぼ合致することがみとめられた。その結果重金属除去率は 0.2~0.5 の範囲にあるものが多いことがわかった(詳細は省略)。

6. 回分式による重金属の濃縮に関する実験的検討

実験方法: 人口下水としてグルコースペプトンを 1:1 に混合したものにリン酸塩を加えて水道水に溶解したものを用いた。曝気槽容積 15L (4槽) 24時間サイクル fill and draw 方式とし MLSS を常に 2000 mg/L になるように汚泥を引抜いた。有機物負荷は 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 [COD-kg/MLSS kg・日] の 4 段階とした。水温 20°C (± 2)、あらかじめ重金属を加えないで 1 ヶ月以上馴養した後重金属として Pb, Cu (硝酸溶液) Cr, 重クロム酸カリウムの種類をいづれも 0.1 ppm になるように各槽に等しく添加した。重金属を添加後引抜き汚泥を分析試料として採取し経日変化を測定した。実験結果を図-10, 11, 12 に示す。図には(11)式を用いて計算した実験値に近いと思われる重金属除去率の経日変化の曲線(負荷 0.2 と 0.8 について)を同時



に示した。又この曲線は各
々の負荷において実測した
転換率が0.5~0.55とほぼ一
定であったので0.5としたも
のについての曲線である。

処理水質は負荷に比例的に
高くCOD_{Cr} 15~55 ppmの範
囲にあり、重金属を添加し
てから2~3日約10 ppm増加
したがすぐに添加前の水質
となった。又処理水のPHは

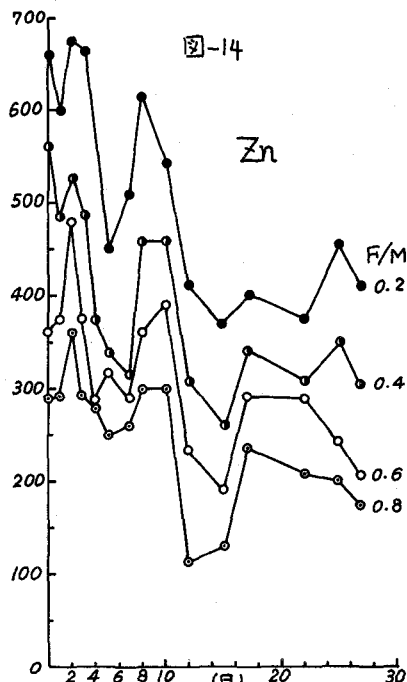
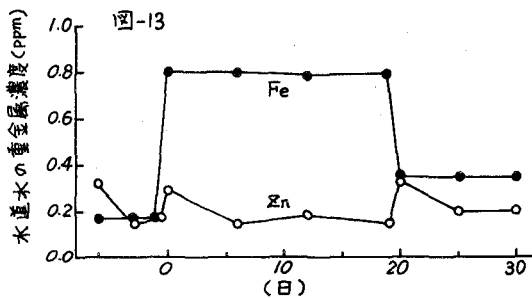
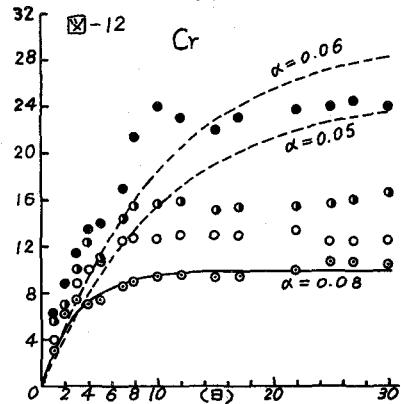
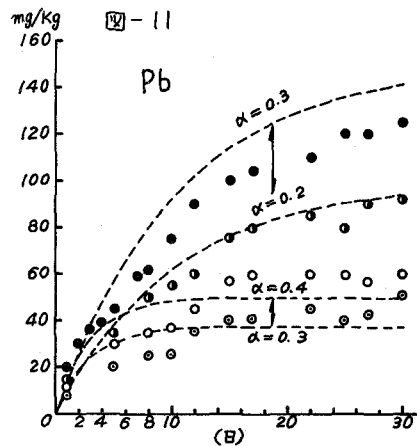
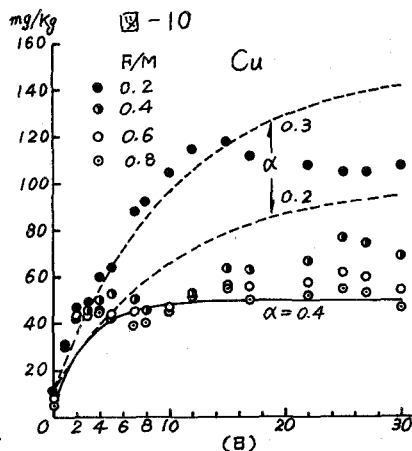
実験期間を通じて負荷に比例的に高く6.5~7.5の範囲にあった。図より
実験結果は理論式にほぼ合致していることがわかる。クロムの濃縮率
つまり除去率 α が低いのはCrが他の重金属と違い陰イオン($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)
として存在している為か、その他生化学的理由によるのかは解らないが、
微生物の表面がマイナスに荷電していることを考えると前者が主
要な原因と考えられる。一方添加した重金属の他に水道水中にはFe, Zn,
Mn等が含まれておりそれらを同時に濃縮している記であるからそれら
の分析結果も図-14, 図-15, 図-16に示す。図-13には水道水に含まれていた
Fe, Zn (Mnは0.01~0.025で濃度が低い為図には示していない) 濃度の
経日変化を示した。Cu, Pb, Crにおいて重金属除去率はいずれも有機物負
荷の高いもの

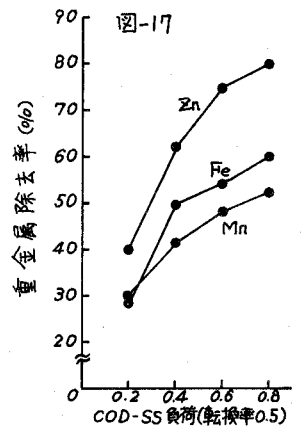
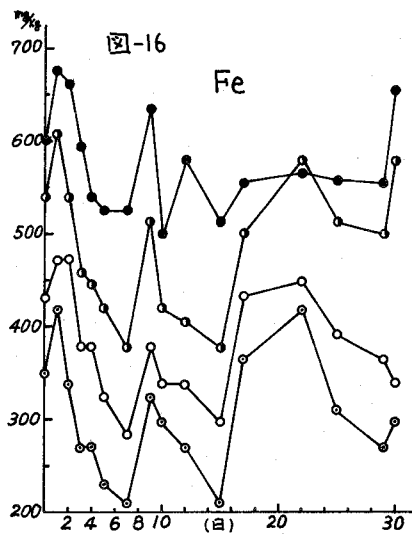
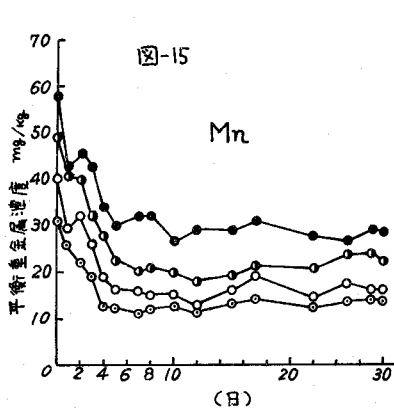
の大きくな
てあり、Fe, Zn
Mnについても
同様であった。
(図-17参照)。又
図-13において

10日目以後のFe濃度の増加を考慮するといずれの重金属濃度もPb, Cu,
Crを添加した後減少している傾向がある。このように他の流入重金属
濃度の増加によりすでに濃縮している重金属濃度が減少して(置換反
応)ゆくのは興味深い現象である。又これらFe, Zn, Mnについても有機物
負荷と汚泥重金属濃度(ほぼ平衡に達していると考えられる)には相関が
みられる。図-14, 15, 16より10日目以後の平均濃度を求め $\alpha = \text{MCD}/\alpha$ より
転換率0.5 $\alpha = 1$ として重金属除去率を求めた結果を図-17に示す。この
場合流入金属濃度としてFe 0.4, Zn 0.2, Mn 0.02 ppmを用いた。

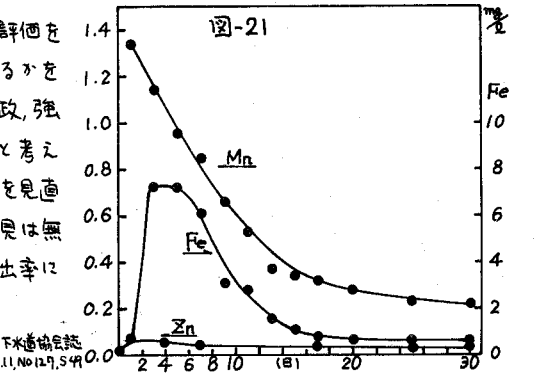
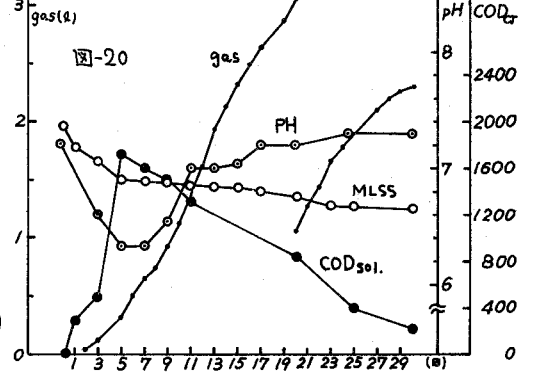
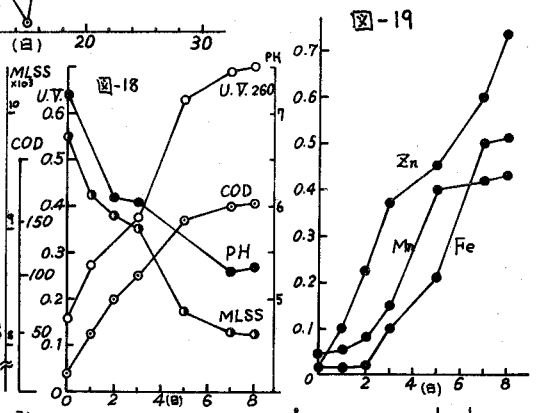
7. 好気性消化及び嫌気性消化過程における重金属の挙動

下水汚泥の重金属バックグラウンド値が通常の土壌にくらべてそれ程高い
ものではなくむしろ低いものが多いことを考えると下水汚泥の緑地還元、農地還元は有効で望ましいものと思わ
れる。下水汚泥が土壌に還元された場合、汚泥は土壌の好氣的及び嫌氣的な部分にさらされることになる。そこ





で極端な場合として下水汚泥の好気性消化、嫌気性消化過程における重金属の挙動を知ることにより土壌中での下水汚泥に含まれる重金属の挙動について基本的な知見を得るものと考へて実験的検討を行なつた。用いた汚泥はいづれも同じもので好気性消化はオ2節で示した実験結果についてのものであり、始めの汚泥濃度は 9800 mg/l であった。嫌気性消化は水温 $35 \pm 2^\circ \text{C}$ で行ない攪拌はスターラによつた。好気性消化の結果を図-18、図-19に、嫌気性消化の結果を図-20、図-21に示す。定量的に抽出されたのはFe, Mn, Znだけで好気性消化の場合Fe, Mn, Znが徐々に増加しているのに対し嫌気性消化の場合はFeが液化の消長に比例的に変化し、Mnは1日で急激に増加した後徐々に減少している。これらの現象はFe, Mnの酸化還元電位の違ひによって説明されるが溶出した有機物のキレート剤(Chelating agent)としての効果も一要因となつてゐると思ふ。好気性消化の場合は他に硝酸酸イオンの増加によるPHの低下が考えられる。これらの実験でFe, Zn, Mnだけが抽出されたのは実験に用いた汚泥に含まれる他の重金属濃度が低く、例えば好気性消化において全量溶出したとしても $\text{Cu } 0.16, \text{Ni } 0.054, \text{Cr } 0.074, \text{Pb } 0.062 \text{ ppm}$ にしかないのて測定が困難な為である。好気性消化における重金属の溶出率は(5)式よりFe 0.8, Mn 17, Zn 43, Cu 6 %であつた。



8. おわりに 以上述べてきたような下水汚泥重金属濃度の評価を行なうことは下水汚泥の処理処分はもちろん汚染源が何であることを知る上で有用な方法であり、下水処理場の維持管理や下水道行政、強いては都市計画にとつても重要な知見を明らかにし得るものと思ふ。又本論文で述べたような認識に立つて下水汚泥重金属濃度を見直してゆく中で下水汚泥はどうしようもない廃物であるという偏見は無くなるであらう。最後に下水汚泥の土壌還元においては特に溶出率について未だ不明な点が多く今後の課題とする。

引用文献 1) 寺町 神山 30日土木学会講演 2) 寺町 神山 31日国生工学会講演 3) 寺町 神山 下水道協定誌 論文集 550.1 Vol.11, No.12, 549