

福井工業大学工学部建設工学科 高島正信

福井工業大学大学院工学研究科 ○島田康司

1. はじめに

嫌気性消化を担う嫌気性細菌には Fe、Ni、Co、Zn 等の微量金属が必須であり、その一方で Cd、Cr、Cu、Pb 等の重金属は高濃度に存在すると毒性を及ぼすことがある。栄養素、毒性物質のいずれに作用する場合でも、沈殿物は金属のバイオアベイラビリティを抑制し、逆にアミノ酸、有機酸や嫌気性細菌が生産する微生物代謝産物(SMP)などと金属の溶解性錯体は、直接的なバイオアベイラビリティはともかく、金属のシンクとなりうると考えられる。ところが、嫌気性消化槽内に存在する金属は硫化水素や炭酸と沈殿形成しやすいことは従来から指摘されているものの、水質化学の詳細については定量的に解析されていないのが現状である。

本研究では、微量栄養素であり、毒性の面からも重要な亜鉛および銅を取り上げ、人工排水で運転した嫌気性リアクターについて、その溶解性液中におけるスぺシエーションを試みた。

2. 実験および解析方法

2.1 理論

嫌気性リアクター溶解性液の錯化能を調べるため本研究で採用したのは、試料を目的の金属で滴定し、フリーおよび無機錯体の金属を微分パルスアノディックストリッピングボルタメトリー (DPASV) ^{1) 2)} で測定する方法である。この DPASV 法は、回転ディスク電極の水銀薄膜に吸着された金属の酸化に伴う電流を測定する。目的金属で段階的に滴定したときの全金属濃度に対しピーク電流値をプロットすると、図-1 に示すような滴定曲線が得られる。物質収支と平衡関係から、滴定曲線は下式のように線形化でき、錯化安定度定数および錯化物質濃度を算出することが可能となる。

$$[\text{Me}']/[\text{MeL}] = [\text{Me}']/L_T + 1/(K'_{\text{MeL,Me}} L_T)$$

ここで、 $[\text{Me}']$ は無機態金属の濃度、 $[\text{MeL}]$ は有機錯化物質 L と錯体形成している金属の濃度、 L_T は有機錯化物質の濃度、 $K'_{\text{MeL,Me}}$ は金属と有機錯化物質の条件付き錯化安定度定数である。 $[\text{Me}']$ と $[\text{MeL}]$ は DPASV 測定から、次のように求められる。

$$[\text{Me}'] = i_p/S$$

$$[\text{MeL}] = \text{Me}_T - [\text{Me}']$$

ここで、 i_p は DPASV のピーク電流値、 S は濃度からピーク電流値への換算係数、 Me_T は全溶解性金属濃度である。無機態金属に関する条件付き錯化安定度定数は、副反応定数 $\alpha_{\text{Me}'}$ を用いれば、フリーの金属濃度 $[\text{Me}^{2+}]$ に関する表し方 ($K'_{\text{MeL,Me}^{2+}}$) に転換できる。

$$K'_{\text{MeL,Me}^{2+}} = K'_{\text{MeL,Me}'} \times \alpha_{\text{Me}'}$$

なお、この $\alpha_{\text{Me}'}$ の算出には化学平衡計算プログラムである MINEQL+³⁾ を利用した。

2.2 微分パルスアノディックストリッピングボルタメトリー (DPASV) の測定方法

本研究で用いた DPASV 装置はメトローム社 757VA Computrace である。回転ディスク電極は、アルミナを用いて 800rpm で磨き 0.1MHCl で洗浄後、0.1MKCl と 10 $\mu\text{g/mL}$ の水銀を含む 50mL の液に浸し、5分

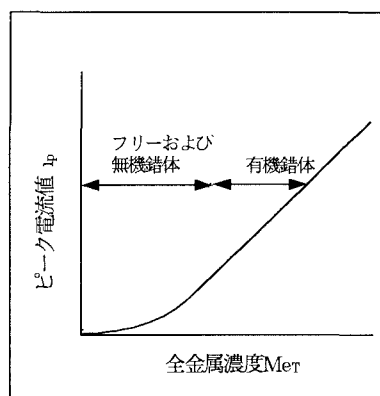


図-1 滴定曲線

間脱気して3000rpm、-1.0Vで10分間水銀薄膜を形成させ準備した。試料で容器を洗浄した後、新しい試料を入れ、測定を開始する。そのシーケンスは、脱気の後、回転ディスク電極を-0.15Vで1分間保ち電極をクリーニングした後、回転速度3000rpmで10分間、Znは-1.2V、Cuは-0.65Vで水銀薄膜に吸着させ、30秒間の休止後、正電圧方向に走査し酸化に伴う電流値を記録する。測定が終了したら金属標準液を加え、15分間の平衡時間をとった後、再び測定を行い、この操作を繰り返す。

2. 3 嫌気性リアクターの運転および試料の調整

実験に用いた嫌気性リアクターは、容量5Lのアクリル樹脂製完全混合型のもので、グルコースを唯一のエネルギー・炭素源とする基質（CODcr濃度10g/L）を用い、温度35℃、HRT15日、fill and draw方式で運転した。

リアクター溶解性液は、10,000rpm、10分間高速遠心した後、1MHNO₃洗浄済みの0.45μmのメンブレンフィルターでろ過して作成した。DPASV測定中に揮散しやすいものは予め除去する目的で、このろ液をconc. HClで一旦pH5以下に下げ、窒素ガスで約1時間脱気して硫化物やVFA、CO₂を除去した。希釈測定したCuの場合のみ、pH緩衝剤としてPIPES、イオン強度調整剤としてNaNO₃をそれぞれ0.01M、0.1Mになるように加えた。

2. 4 分析方法

一般的な分析方法は、Standard Methods⁴⁾に従った。ZnおよびCuはICP、TOCは全有機炭素計、全S²⁻はイオンメーター（既知量添加法）、VFAはイオンクロマトグラフィーを用いて分析した。

3. 実験結果および考察

まずZnのDPASV測定は、無希釈のまま、金属標準液の添加に伴いpHを調整しながら約pH7で実施した（MINEQL+によって計算されたイオン強度約0.05M）。一方、Cuの場合には、無希釈だとピークが出現せず測定不可能であったため、今回はNaNO₃を用いて50倍希釈で実施した（pH7.2、イオン強度0.1M）。Znの滴定曲線を図-2に、その線形化を図-3に、Cuの滴定曲線を図-4に図示し、これらの測定・解析結果をまとめたものを表-2に示す。なお、リアクター内液のpHは7.2、N₂ばっ気後のTOCは11mg/Lであった。また、VFAはほとんど検出されなかったため、錯化能を持つ有機物の主体はSMPと考えられる。

表-1 人工排水の組成

成分	濃度 (g/L)
グルコース	9.4
NH ₄ Cl	1.3
KCl	0.4
KH ₂ PO ₄	0.28
Na ₂ S・9H ₂ O	0.25
Na ₂ SO ₄	0.12
L-システイン	0.036
ミネラル溶液*	20mL
NaHCO ₃	4.0

*最終的な濃度は、ZnCl₂ 8.4mg/L、CuCl₂・2H₂O 1.0mg/L。

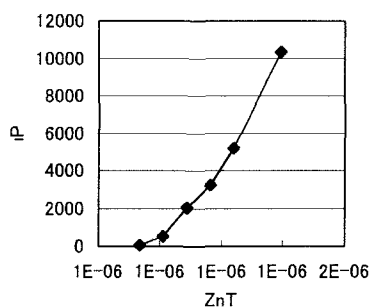


図-2 Znの滴定曲線

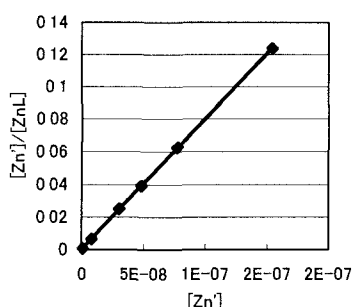


図-3 Zn滴定曲線の線形化

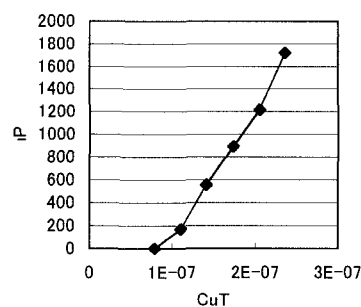


図-4 Cuの滴定曲線

表－2 測定・解析結果のまとめ

	pH	イオン強度 (M)	Me _T (M)	L _T (M) 希釈測定時	L _T (M)	K' _{MeL,Me'} (M ⁻¹)	α _{Me'}	K' _{MeL,M2+} (M ⁻¹)
Zn	約 7.0	約 0.05	10 ^{-5.9}	—	10 ^{-5.9}	10 ^{9.5}	1.7	10 ^{9.7}
Cu	7.2	0.1	<10 ^{-6.8}	10 ^{-7.0}	10 ^{-5.3}	10 ^{>11}	32.9	10 ^{>12.5}

表－2より、Zn に関する $L_T = 10^{-5.9} \text{M}$ 、 $K'_{\text{MeL},\text{M}2+} = 10^{9.7} \text{M}^{-1}$ という値が得られた。溶解性液の Zn_T は $10^{-5.9} \text{M}$ であったので、 L_T と Zn_T は等しい濃度で存在していたことになる。

Cu の場合、溶解性の全金属濃度が今回採用した ICP 法の検出下限（約 $10 \mu\text{g/L} = 10^{-6.8} \text{M}$ ）より低かったために、その濃度を得ることができなかった。この検出下限より小さい濃度を仮定して解析すると、おおむね $L_T = 10^{-7.0} \text{M}$ （50 倍希釈時）を与えることから、無希釈時では $L_T = 10^{-5.3} \text{M}$ となり、 Cu_T よりはるかに高い濃度で有機錯化物質が存在していた可能性が高い。また、Cu の DPASV 法での検出限界がおおむね 10^{-9}M あるいはそれ以下であることから、 $K'_{\text{MeL},\text{Me}}$ を 10^{11}M^{-1} 以上、 $K'_{\text{MeL},\text{M}2+}$ を $10^{12.5} \text{M}^{-1}$ 以上と推定した。参考までに、MINEQL+で試算したところ、実測された全 S^{2-} 0.007mg/L で沈殿が生じない $K'_{\text{MeL},\text{M}2+}$ は 10^{22}M^{-1} と極めて大きな値となった。

仮定的な計算が含まれるが、対象とした嫌気性リアクター内の Zn と Cu を形態別に整理すると、表－3 のようになる。今回用いた基質中の Zn および Cu は、栄養素として加えられているので元々低い濃度レベルにあり、両金属とも溶解性状態ではほぼ 100% が有機錯体として存在していたことが示唆される。

表－3 形態別の存在割合

	Me ²⁺ (%)	Me' (Me ²⁺ を含まず) (%)	MeL (%)
Zn	0.044	0.031	99.9
Cu	～0	～0	～100

4. まとめ

栄養素として比較的低濃度の Zn および Cu を含む人工排水を嫌気性処理し、これら金属に関するスペシエーションを微分パルスアノディックストリッピングボルタメトリー（DPASV）を用いて実施した。嫌気性リアクター溶解性液には Zn および Cu に対して比較的強い錯体を形成する溶解性有機物が存在することが示唆され、両金属ともほぼ 100% が有機錯体として存在すると推測された（1 : 1 錯体やその他条件を仮定したときの Me^{2+} に対する錯化安定度定数として Zn: $10^{9.7} \text{M}^{-1}$ 、Cu: $10^{12.5} \text{M}^{-1}$ 、有機錯化物質の濃度として Zn: $10^{-5.9} \text{M}$ 、Cu: $10^{-5.3} \text{M}$ が得られた）。今後は、実施施設の嫌気性リアクターについても同様の検討を行っていきたい。

参考文献

- 1) Donat, J. R., Lao, K. A. and Bruland K. W.: Speciation of dissolved copper and nickel in South San Francisco Bay: a multi-method approach, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 284, p. 547-571, 1994.
- 2) Kozella, P. B. and Bruland K. W.: Chemical speciation of dissolved Cu, Zn, Cd, Pb in Narragansett Bay, Rhode, *Marine Chemistry*, Vol. 60, p. 267-282, 1994.
- 3) W. D. Schecher and D. C. McAvoy: *Environmental Research Software*, Hallowell, ME, 1998.
- 4) APHA: *Standard Methods*, 20th ed., 1998.