

B-1 都市下水処理場の流入水及び放流水中亜鉛の存在形態

東京大学大学院工学系研究科 ○磯崎雄一
 先端科学技術研究センター 中島典之
 大学院工学系研究科 古米弘明

1. はじめに

水生生物とその生育環境を保護することを目的として、全亜鉛の水質環境基準が2003年に設定された。一方で亜鉛を含む重金属は、その存在形態によって生物への毒性が異なることが知られており¹⁾²⁾、水生生物への影響を考える際には、発生源における亜鉛の存在形態とその変化についての知見が必要と考えられる。平成14年度のPRTR集計結果によると、点源からの亜鉛排出の78%は下水処理場からの処理水である。そこで本研究では、下水処理水の割合が高い都市河川への亜鉛の影響を想定して、都市下水処理場の流入水及び放流水中の亜鉛を、懸濁態・自由イオン態・自由イオン以外の溶存態の3つの存在形態に分画してその濃度を測定した。

2. 実験方法

2.1 試料の採取及び存在形態別分画方法

2005年7月から8月にかけて4箇所の都市下水処理場で計5回の採取を行なった(表1)。下水処理場で採取した試料は保冷して持ち帰り、概ね1時間以内にろ過操作を行なった。ろ過前の試料の一部を「全亜鉛画分」とした。残りの試料を孔径 $1.0\mu\text{m}$ と孔径 $0.5\mu\text{m}$ のPTFEメンブレン(ADVANTEC H10047A, H05047A)にてろ過し、ろ液を「 $<0.5\mu\text{m}$ 画分」とした。この時、流入水など浮遊物の多い試料は、 $1.0\mu\text{m}$ のろ過の前に、保留粒子径 $2.7\mu\text{m}$ のガラス繊維ろ紙(Whatman GF/D)でろ過した。 $<0.5\mu\text{m}$ 画分の一部を、2価の重金属イオンを選択的に吸着するエムポアTMキレートディスクにて処理することで、イオン態で存在していると考えられる亜鉛のみを回収し、これを「イオン態画分」とした。キレートディスク処理はメーカー指定の方法に従って行なった。また、全ての処理過程について毎回、MilliQ水を用いたブランク試験を行なった。分画方法のフローチャートを図1に示した。

2.2 亜鉛分析方法

全亜鉛画分は、試料に濃硝酸を加え、マイクロウェーブ酸分解法(EPA3015法)の前処理を施した後、イットリウムを添加し、内標準法によりICP-MSを用いて亜鉛濃度を定量した。ろ過後の画分は、試料に一定の濃硝酸を加え、そのままICP-MSでの分析を行なった(予備実験によりマイクロウェーブ酸分解法と同程度の測定値が得られている)。同一試料に対して3回の分析を行ないその平均をとった。一部のイオン態画分分析では1回のみ値を使用した。同一操作を行なったブランク値をそれぞれの画分の測定値から引いたものを最終的な測定値として用いた。

2.3 存在形態別亜鉛濃度の算出法

各画分の測定値を用い、図2のように、全亜鉛画分の値から $<0.5\mu\text{m}$ 画分の値を引いたものを①懸濁態亜鉛濃度、 $<0.5\mu\text{m}$ 画分の値からイオン態画分の濃度を引いたものを②自由イオン以外の溶存態(以下「非自

表1 試料採取に関する諸データ

処理場	排除方式	採水日時	採取した試料(試料名)	天気	気温	降雨状況
A	合流式	2005年7月7日	流入水・放流水(標準活性汚泥法) (A10時)(A12時)(A14時)(A16時)	くもり 時々晴れ	26~ 27°C	採水前日午前2時から午前10時 にかけて10mm程度の降雨あり。
B	合流式	2005年7月15日10時 2005年8月30日10時	流入水・放流水(標準活性汚泥法)(B-1) 流入水・放流水(標準活性汚泥法)(B-2)	晴れ	27°C 28°C	採水前2日間無降雨 採水前96時間無降雨
C	分流式	2005年8月12日11時	流入水・放流水(標準活性汚泥法)(C)	くもり	27°C	採水前5日間以上無降雨
D	分流式	2005年8月23日16時	流入水(D流入水)・二次処理水(標準活性汚泥法)(D標準) A ₂ O法処理水(D A ₂ O)・砂ろ過処理水(D砂ろ過)	くもり	30°C	採水前5日間以上無降雨

由「イオン溶存態」と称す)とし、③自由イオン態濃度はイオン態画分の値をそのまま用いた。

3. 結果と考察

3. 1 存在形態別亜鉛濃度の時間変動

A 処理場における形態別亜鉛濃度の時間変動を、図 3 に示した。懸濁態亜鉛濃度は流入水、放流水とも時間変動が大きかったが、他の 2 つの形態の亜鉛濃度はあまり変化しなかった。流入水における非自由イオン溶存態の平均値は $21.1 \mu\text{g/L}$ 、自由イオン態の平均値は $5.3 \mu\text{g/L}$ であり、放流水においてはそれぞれ $13.9 \mu\text{g/L}$ 、 $12.5 \mu\text{g/L}$ で、この 2 画分の合計値は $26.4 \mu\text{g/L}$ で流入水と放流水で同じ値となった。また、流入水中懸濁態亜鉛濃度は SS と同じような時間変動をしており、これらのことから SS の存在が全亜鉛濃度の変動の主要因となっていると考えられる。

最も毒性の高いと考えられる自由イオン態に着目すると、全ての時間において流入水よりも放流水での値が高くなっていたが、逆に非自由イオン溶存態の亜鉛濃度は全ての時間において放流水中の方が低かった。下水処理の過程で、懸濁態亜鉛が SS とともに除去され、生物学的・化学的反応によって、非自由イオン溶存態の亜鉛の一部が、自由イオン態へと移行している可能性が考えられる。

3. 2 各処理場での形態別亜鉛濃度

各下水処理場の処理水(放流水)及び流入水中の形態別亜鉛濃度と全亜鉛濃度は表 2、表 3 の通りである。全亜鉛の値は、処理水では $22.4 \sim 45.8$ (平均 34.2) $\mu\text{g/L}$ 、流入水では、 $49.5 \sim 187.1$ (平均 95.4) $\mu\text{g/L}$ であり、処理水では各試料間での変動はあまりなかったが、流入水では大きな違いが見られた。A 処理場における流入水中亜鉛濃度は他

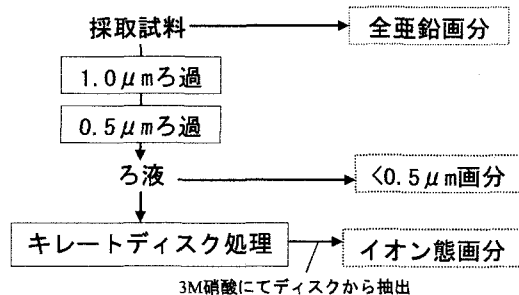


図 1 存在形態分画操作のフローチャート

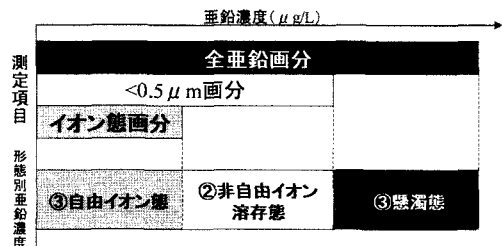


図 2 存在形態別亜鉛濃度の算出法

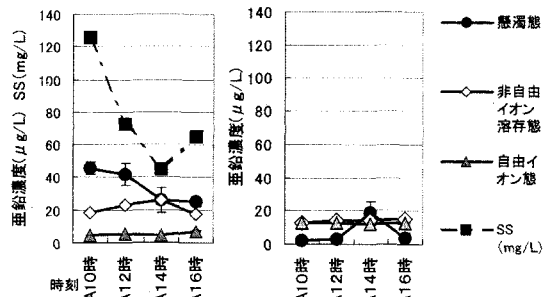


図 3 A 処理場流入水・放流水中形態別亜鉛濃度の時間変動 (左: 流入水 右: 放流水)

表 2 各処理場における流入水中の存在形態別亜鉛濃度(μg/L)

試料名	A処理場				B処理場		C処理場	D処理場
	A10時	A12時	A14時	A16時	B-1	B-2	C	D流入水
懸濁態	45.6 ± 4.0	41.6 ± 6.7	25.9 ± 7.7	25.0 ± 2.8	140.5 ± 1.1	59.3 ± 6.7	134.9 ± 12.6	44.3 ± 1.1
非自由イオン溶存態	18.2 ± 0.3	22.8 ± 0.4	26.0 ± 0.3	17.5 ± 0.4	4.6 ± 0.2	12.2 ± 0.6	16.6 ± 0.9	46.5 ± 0.7
自由イオン態	4.3 ± 0.1	5.2 ± 0.3	4.5 ± 0.2	7.0 ± 0.3	4.2	16.1	35.6	4.8
全亜鉛	68.1 ± 4.0	69.7 ± 6.7	56.4 ± 7.7	49.5 ± 2.8	149.3 ± 1.1	87.6 ± 6.7	187.0 ± 12.5	95.5 ± 0.9

表 3 各処理場における放流水中の存在形態別亜鉛濃度(μg/L)

試料名	A処理場				B処理場		C処理場	D処理場		
	A10時	A12時	A14時	A16時	B-1	B-2	C	D標準	D A20処理	D 砂ろ過処理
懸濁態	1.9 ± 0.9	2.8 ± 0.9	18.5 ± 6.9	4.1 ± 2.7	1.9 ± 3.2	3.2 ± 1.0	0*	4.6 ± 0.9	4.7 ± 1.1	7.1 ± 2.5
非自由イオン溶存態	13.0 ± 0.4	13.9 ± 1.2	14.0 ± 0.7	14.8 ± 0.8	9.6 ± 0.4	10.4 ± 0.5	20.6 ± 1.5	28.7 ± 0.6	30.3 ± 1.1	28.7 ± 2.4
自由イオン態	12.6 ± 0.2	12.4 ± 1.0	12.2 ± 0.6	12.8 ± 0.2	16.4	8.8	25.3	12.5	5.0	3.0
全亜鉛	27.6 ± 0.8	29.1 ± 0.8	44.7 ± 6.9	31.7 ± 2.6	27.9 ± 3.2	22.4 ± 0.8	(34.2* ± 0.5)	45.8 ± 0.7	40.0 ± 0.2	38.9 ± 0.9

* C 処理場の $<0.5 \mu\text{m}$ 画分の測定値が全亜鉛画分よりも高かったため、懸濁態濃度を $0 \mu\text{g/L}$ とした。また、全亜鉛濃度は全亜鉛画分の測定値を表記した。

の処理場の値よりも低く、採水前日の降雨の影響が示唆される。自由イオン態亜鉛濃度はA処理場以外でも、6試料中3試料で処理水の方が流入水よりも高くなっていた。非自由イオン溶存態の亜鉛濃度は6試料中4試料で処理水の値が低くなっており、A処理場と同様の形態変化の傾向があると考えられる。B処理場の2回のサンプリングを比較すると、流入水、放流水とも全ての画分で変動が見られた。特に非自由イオン溶存態と自由イオン態はB-2ではどちらも流入水に比べて放流水では減少していたのに対し、B-1ではどちらも放流水の値が高くなっており、日単位では放流水においても、流入水や処理の状態によってそれぞれの値に変動があると考えられる。従って今回のようなスポットサンプリングでは一般的な傾向を必ずしも反映していない可能性もある。

C処理場の放流水中自由イオン態亜鉛は、他処理場の値と比べて高く、流入水中でも自由イオン態亜鉛濃度が高かった。これについては、各排水区の土地利用の差異や工場排水流入などの一時的な要因や、管路内での形態変化の可能性など、今後の検証が必要である。一方、D処理場では、標準活性汚泥法の処理水では他処理場と同レベルの自由イオン濃度となっているのに対し、A₂O、砂ろ過の処理水は低い値となっている。このことは高度処理によって自由イオン態亜鉛が除去される可能性を示している。

4. まとめ

都市下水処理場の流入水及び処理水中の亜鉛を、懸濁態、自由イオン態、自由イオン以外の溶存態（非自由イオン溶存態）の3つの存在形態に分画してその濃度を測定した。

- ・流入水中での全亜鉛濃度は4処理場で平均95.4 µg/Lで、懸濁態、非自由イオン溶存態、自由イオン態の存在形態別亜鉛濃度は、64.6 µg/L、20.5 µg/L、10.2 µg/L（平均値）であった。また、処理水中では、全亜鉛濃度（平均値）が4処理場で34.2 µg/L、懸濁態、非自由イオン溶存態、自由イオン態の存在形態別亜鉛濃度は、3.7 µg/L、18.4 µg/L、12.1 µg/L（平均値）であった。
- ・A処理場における2時間おきの試料では、非自由イオン溶存態と自由イオン態では日中の濃度変動がほとんど見られず、特に放流水ではほぼ一定だった。しかし、B処理場における異なる日の試料間では各画分に差異があったことから、放流水、流入水とも日変動があるということが示唆された。
- ・1回の試料採取に基づく結論であるが、A₂O、砂ろ過の処理水中の自由イオン態亜鉛濃度は他の標準活性汚泥処理水と比べて低い値であった。処理や下水排除の方式の違いにより、亜鉛の存在形態や除去量が変化することが示唆された。

5. 参考文献

- 1) T. M. Florence, G. M. Morrison and J. L. Stauber (1992) *The Science of the Total Environment*, Vol. 125, pp 1-13
- 2) J. W. Rijstenbil, and T.C. Poortvliet (1992) *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 11, pp 1615-1625

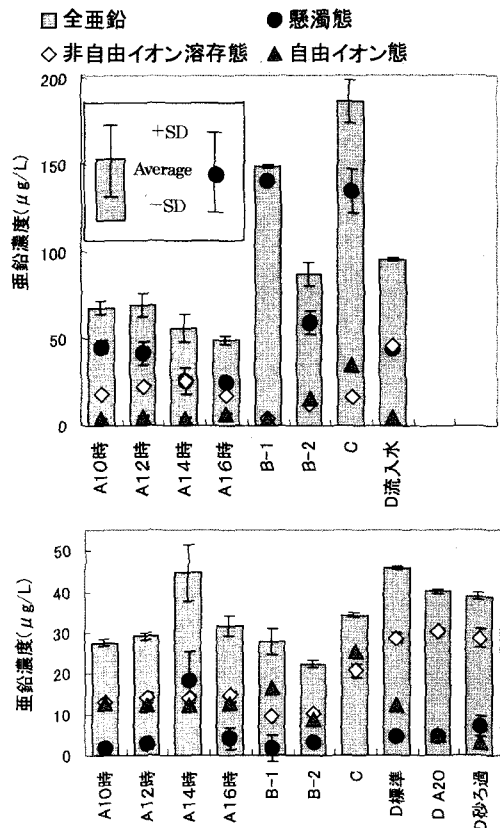


図4 各処理場における存在形態別亜鉛濃度
(上：流入水 下：処理水)