

◆ 報 文 ◆

重金属の汚泥への蓄積および存在形態

川嶋幸徳* 森田弘昭**

1. はじめに

下水処理場では、下水処理過程で汚泥が発生する。現在、汚泥の6割が有効利用されているが、汚泥中に重金属が含まれ、有効利用の促進のさまたげとなる場合がある。

汚泥中の重金属は、工場排水由来の他、人体の必須元素であるFeやZnのような人体由来のもの、Cuのように貝類に由来するものなど様々な発生源¹⁻⁴⁾から汚泥中に混入する。そこで汚泥の有効利用を進めるためには、重金属の発生源対策や汚泥中重金属の除去対策を講じる必要があるが、そのためには、どのような流入形態をとるのか、また汚泥中にどのような形態で存在しているかを把握する必要がある。このようなことから、著者らは

処理区域の条件の異なる処理場において、流入下水、最初沈殿池汚泥、余剰汚泥等を採用し検討を行った。

2. 調査方法

2.1 調査対象

本調査の対象とした下水処理場は、表-1に示す

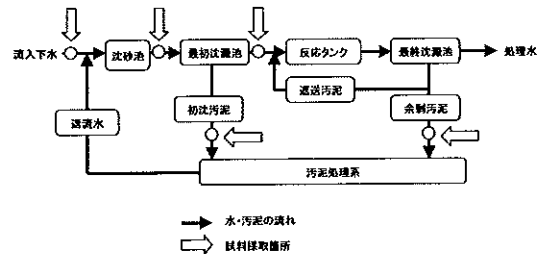


図-1 下水処理場の処理フローの例と試料採取箇所

表-1 調査対象処理場の概要

施設	排除方式	方式	処理区域		平均流入量 (m ³ /日)	
			面積 (ha)	人口 (人)	合計	うち工場系 () 内は%
A	分流	AS	1,500	56,000	15,300	1,500 (9.8)
B	分流	AS	820	31,000	7,700	200 (2.6)
C	分流	AS	350	40,000	12,700	0 (0)
D	分流	AS	130	12,000	3,700	0 (0)
E	分流	AS	4,300	330,000	122,000	1,500 (1.2)
F	分流	AS	750	43,000	10,000	0 (0)
G	分流	AS	710	24,000	11,700	400 (3.4)
H	分流	AS	2,100	100,000	47,200	8,300 (17.5)
I	分流	AS	130	11,000	9,500	1,300 (13.7)
J	分流	AS	600	33,000	8,500	1,000 (11.8)
K	分流	AO	840	23,000	5,900	0 (0)
L	分流	AS	12,000	1,100,000	329,000	45,000 (13.7)
M	一部合流	AS	12,000	1,200,000	446,000	51,000 (11.4)
N	一部合流	AS A ₂ O N	4,100	170,000	51,000	12,000 (23.5)
O	分流	AS	370	14,900	5,800	160 (2.8)

AS：標準活性汚泥法

A₂O：嫌気無酸素好気法

AO：嫌気好気法

N：循環式硝化脱窒法

とおりである。

試料は図-1の例に示すように、流入水、最初沈澱池流入水、反応タンク流入水（最初沈澱池越流水）、最初沈澱池汚泥および余剰汚泥（返送汚泥）で、流入下水は2時間ごとのコンポジット試料、他はスポット試料である。なお、初沈汚泥とは、最初沈澱池汚泥のことである。

2.2 重金属の形態分画

重金属の存在形態を推定する方法として、本研究では Stover ら⁵⁾ の逐次抽出法を簡略化した方法（以下、Stover 変法という）を用いた。以下に、抽出法の概要を示す。

- ①試料を遠沈管に取り、固液分離したのち上澄液を回収し、これを「水溶性」とする。
- ②固形物 1g に対して 50ml となるように 1M-KNO₃ を加え、室温で 16 時間振とうしたのち遠心分離器で固液分離し、上澄液を回収する。さらに、イオン交換水を加えて 1 時間振とうしたのち遠心分離した上澄水を先に得られたものに加え、これを「交換態」とする。
- ③以下、表-2 に示す抽出溶媒により同様の操作を行う。
- ④0.1M-HNO₃ による抽出を行ったのち、残さを王水分解し、これを「残留態」とする。

2.3 試料の分析

形態分画で得られた試料は、王水を用いたマイクロウエーブ分解法により分解を行ったのち分析に供した。ただし、Se、As の分析にあたっては、原則として硫酸+硝酸による分解法を用いた。ただし、残留態の場合は固形物を含むため硫酸+硝酸+過塩素酸を用いた。表-3 に分析項目と分析方法を示す。

3. 結果と考察

3.1 重金属の流入状況

表-4 は、流入下水および初沈流入水に含まれる重金属のうち、固形性の占める割合を表したものである。ここで固形性の重金属は、前述の形態分画法により測定した各抽出画分の合計値を用いた。

表-2 形態分画法 (Stover 変法)

抽出溶媒	溶媒量 (ml/g-solid)	抽出時間 (hr)	化学形態
上澄液	—	—	水溶性
1M-KNO ₃	50	16	交換態
0.5M-KF	80	16	吸着態
0.1M-Na ₂ P ₂ O ₇	80	16	有機結合態
0.1M-EDTA	80	16	炭酸塩態
1M-HNO ₃	50	16	硫化物態
王水分解	—	—	残留態

※ M : モル

表-3 分析項目および分析方法

分析項目	分解法	分析方法
銅 (Cu)	王水を用いたマイクロウエーブ分解	ICP 発光分光分析
亜鉛 (Zn)		
マンガン (Mn)		電気加熱原子吸光分析
クロム (Cr)		
ヒ素 (As)	硫酸+硝酸+過塩素酸*	水素化合物発生原子吸光分析
セレン (Se)		

* : KF、KNO₃ を用いた試料は硫酸+硝酸

表-4 重金属のうち固形性の占める割合

(単位: %)

試料	Cu	Zn	Ni	Mn
流入下水	K 処理場	—	—	—
	L 処理場	77.5	122.6	35.9
	M 処理場	16.9	57.4	17.7
	N 処理場	42.4	87.6	—
初沈流入	K 処理場	67.7	112.1	—
	L 処理場	61.2	98.0	28.3
	M 処理場	—	95.3	34.2
	N 処理場	—	—	—

また、流入下水および初沈流入水の総重金属量（水溶性+固形性）は、これとは別にそれぞれの試料を全量分解して測定した。このため、一部の試料について固形性重金属の割合が 100% を超える結果となったが、ここでは計算値をそのまま示した。

一部の試料についての比較で、データにもややばらつきはあるが、ここに示したデータだけみても固形物由来の比率が高い重金属と低い金属に分類ができ、Zn、Cu は固形性の比率が高く、Mn、Ni は低いことがわかる。

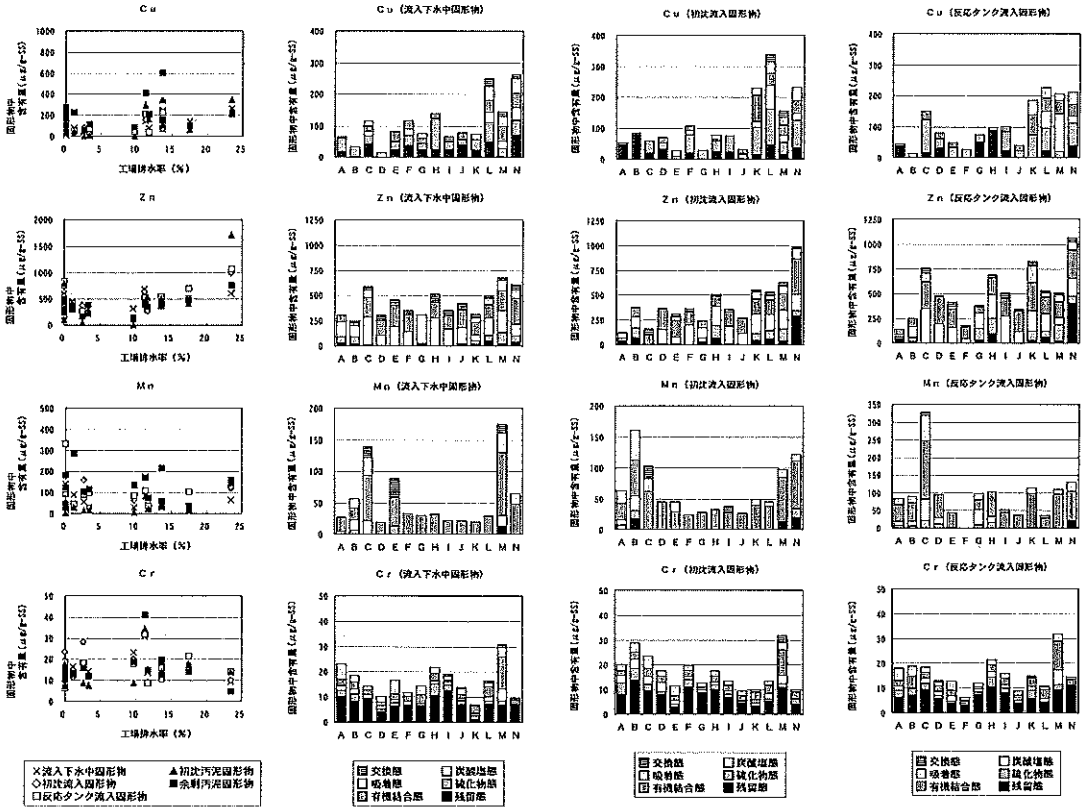


図-2 工場排水率と固形物中重金属含有量

図-3 (a) 重金属の形態分画結果 (流入下水中固形物)

図-3 (b) 重金属の形態分画結果 (初沈流入固形物)

図-3 (c) 重金属の形態分画結果 (反応タンク流入固形物)

次に、図-2は各処理場について工場排水率と重金属の含有量の関係を示したものであるが、両者の間に明確な傾向は見いだせなかった。今回の調査では業種に関するデータはとっていないため十分な検討は出来ないが、固形物中重金属含有量は、工場排水の割合だけでなく、重金属含有排水を排出する事業所の割合や除害施設の管理状況などの影響があるものと推測される。

3.2 固形物中の重金属の存在形態

図-3 (a) ~ (e) に、各処理場で採取した試料の形態分画結果を示す。これをみると、処理場ごとの固形物中重金属含有量 (本章では特に断らない限り、形態分画の合計を「含有量」という) にはかなりばらつきが見られる。また、それぞれの処理場における試料ごとの重金属含有量にもややばらつきが認められる。

図-4 (a)、(b) は、試料ごとの含有量の違いについて検討するため、それぞれ初沈流入固形物中含有量と初沈汚泥中含有量、反応タンク流入固形物中含有量と余剰汚泥中含有量を比較したものである。これをみると、ばらつきの大きなMnを除いて初沈流入固形物中含有量と初沈汚泥中含有量はほぼ等しい。

一方、反応タンク流入固形物中含有量と余剰汚泥中含有量の比をみるとCuおよびMnで余剰汚泥中の含有量が反応タンク流入固形物中の含有量より明らかに大きく、Zn、Crの場合は両者に明確な差はない。仮に、反応タンクにおける活性汚泥への重金属蓄積機構が活性汚泥による固形物の捕捉だけであれば、各金属の反応タンク流入固形物中含有量と余剰汚泥中含有量の比は同じで、その比は反応タンクにおける汚泥の滞留時間の関数と

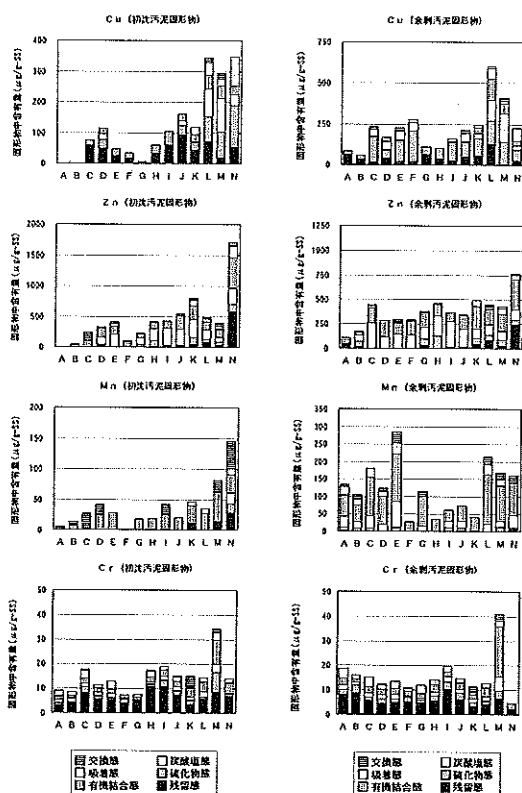


図-3 (d) 重金属の形態分画結果 (初汚泥固形物)

図-3 (e) 重金属の形態分画結果 (余剰汚泥固形物)

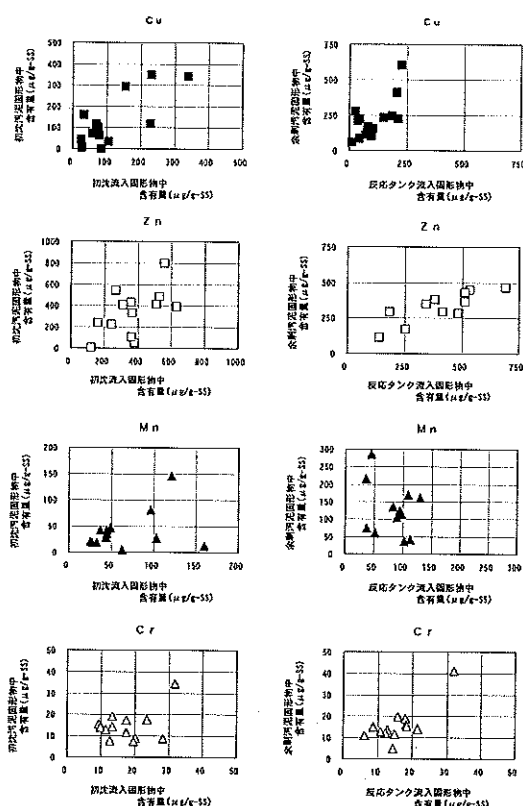


図-4 (a) 初沈流入固形物と初沈汚泥固形物の重金属含有量の比較

図-4 (b) 反応タンク流入固形物と余剰汚泥固形物の重金属含有量の比較

なるはずである。この比が重金属の種類により異なるということは、反応タンクにおいて固形物の捕捉以外の蓄積機構が寄与しており、重金属の蓄積が選択的に行われていることを示している。また、今回比較したCu、Mn、Zn、Crの中では、Cu、MnはZn、Crと比較して活性汚泥によって捕捉される割合が大きいことを示している。

図-5は、図-3の形態分画結果をもとに、各重金属の形態別存在割合の平均を試料採取箇所別に示したものである。また、図-6は、比較的抽出の容易な「交換態～有機結合態」と抽出の困難な「炭酸塩態～残留態」の2つのグループに分け、それぞれのグループごとの抽出量を試料毎にプロットしたものである。

これらをみると、固形物中の重金属の存在形態はそれぞれの金属に特有で、水処理過程における

各画分の割合の変化は小さく、金属の抽出という側面から見た場合、大きな変化はないことがわかる。また、このことは、流入固形物中にもともと存在する重金属と活性汚泥処理により活性汚泥に捕捉された重金属の各画分への配分比がほぼ同じであることを示している。

なお、重金属ごとに存在形態をみると、Cuは硫化物態の画分の割合が大きく、残留態も比較的大きな割合を占めている。これらと炭酸塩態と合わせた割合は平均約70%で、抽出という点からみると極めて困難な状態で存在している。CrもCuと同様に抽出という点からみると困難な金属である。ただし、Cuと比較すると残留態の画分の割合が大きく、硫化物態の割合はやや小さい。一方、Mnは有機結合態として抽出される割合が大きく、交換態、吸着態と合わせた割合は平均約80%程度

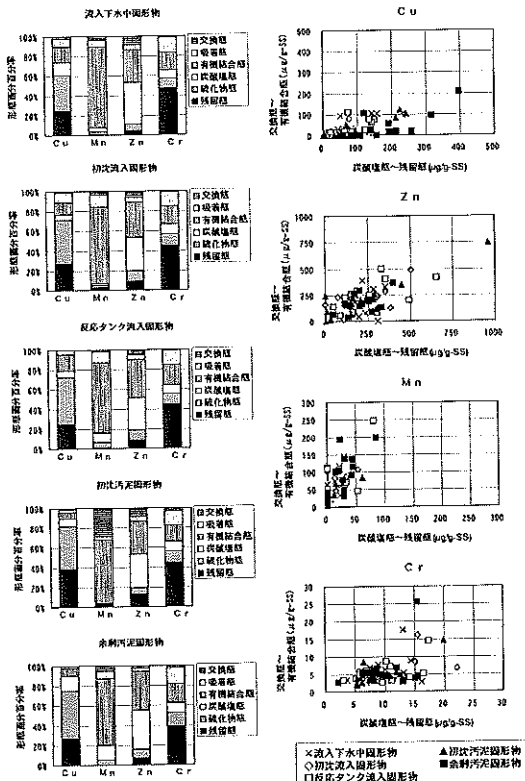


図-5 形態分画結果(採取箇所別平均)

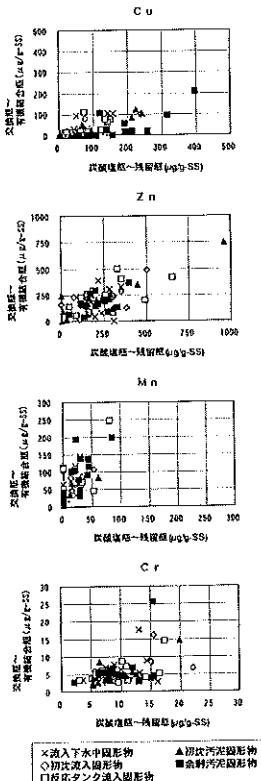


図-6 (交換態+有機結合態)と(炭酸塩+残留態)の比較

である。また、Znは有機結合態と炭酸塩態が大部分を占めている。これら、重金属の存在形態に関する調査結果は、これまでの知見とほぼ一致する結果であった。

3.3 ヒ素、セレンの存在形態

ヒ素 (As)、セレン (Se) は、これまで述べてきた重金属とはやや異なった化学的特性を持っている。Asの場合、その化学的特性はリンに類似しており、 -3 、 $+3$ 、 $+5$ の電荷を持つ。金属ともヒ酸塩や亜ヒ酸塩の形で種々の化合物を作る。また、Seの場合、亜セレン酸、セレン酸は、それぞれ亜硫酸、硫酸と類似した特性を示す。Asと同様に、多くの電荷 (-2 、 $+4$ 、 $+6$) を持ち、亜セレン酸塩やセレン酸塩の形で金属との化合物も作る。したがって、As、Seの化学形態を知るためにはStoverの方法とは異なる逐次抽出法が用いられるのが一般的であるが、ここでは比較のた

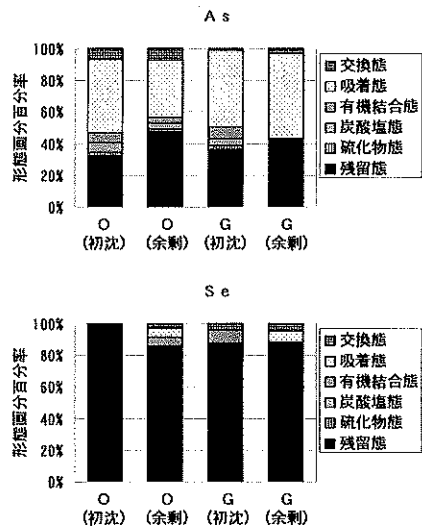


図-7 下水汚染中のAs、Seの形態分画結果

めStover変法による抽出を行った結果を図-7に示す。調査対象の処理場は、表-2中のG処理場およびO処理場である。なお、G処理場は高分子系凝集剤を用いた脱水、O処理場は消石灰+塩化第二鉄を用いた脱水を行っている。また、両処理場とも水処理過程でAl等の金属塩注入は行っていない。

この結果をみると、As、Seには明確な違いが認められ、Asは吸着態として抽出される割合が大きいのに対し、Seは残留態の画分がほとんどである。Asに関する抽出結果は、斎藤ら⁶⁾が行った一般の都市下水を処理している処理場と温泉排水を受け入れている処理場の汚泥について行った調査の結果とほぼ一致している。

また、土壤中Asの吸着形態分画を行った大山ら⁷⁾の例では、無機リン酸の分画手法を応用した方法により分画を行い、土壤中Asの大部分はCa、Al、Feの酸化物や水酸化物に吸着・結合しており、硫酸、リン酸、シュウ酸等を用いた洗浄で比較的高い除去率が得られるとしている。

これらのことから、Asの一部は無機リン酸塩と類似した形態でFe、Alなどの金属との化合物を形成し、比較的抽出されやすい形で汚泥中に存在していることが推定される。

一方、SeはSと類似した特性を持つことが知られており、水中でSe(VI)はセレン酸イオン、Se(IV)は亜セレン酸イオンが安定な形で、BaSeO₄などの難溶性化合物を生成する。また、Sと同様に金属と難溶性のセレン化合物を生成する。さらに、Seは人間をはじめとする動物の必須微量元素であり、体内に取り込まれたSeは有機態のSe化合物の形で排出される。ただし、これらの化合物が抽出操作のどの段階で抽出されるのかという点に関するデータが得られなかったため、下水汚泥中のSeがどのような形で存在するのかについて、今回の調査では十分な知見は得られなかった。

4. まとめ

Stoverの方法に準じた逐次抽出法を用い、下水処理場に流入する重金属および下水処理に伴って発生する汚泥中の重金属の存在形態を調査することにより、処理区域内の特性と重金属の流入状況、流入水中の重金属の汚泥への移行特性等を検討し以下のような知見を得た。

- (1) 下水処理場に流入する重金属のうち、Cu、Zn、Mn、Niを比較したところ、Zn、Cuは固形性の割合が高く、Mn、Niは溶解性の割合が高かった。
- (2) 今回の調査では、工場排水率と重金属流入量や存在形態の間には明確な相関は認められなかった。
- (3) 流入水固形物と初沈汚泥中の重金属含有量比、反応タンク流入水固形物と余剰汚泥の重金属含有量比の比較から、Cu、MnはZn、Crに比較して活性汚泥に取り込まれやすい傾向が認められた。
- (4) 重金属の存在形態は、それぞれの重金属ごとに特有で、水処理過程における各画分の変化は小さかった。なお、Cuは硫化物態の画分の割合が大きく、残留態も比較的大きな割合を占めていた。Crは残留態の画分の割合が大きく、Znは有機結合態と炭酸塩態の画分が大部分を占めていた。一方、Mnは有機結合

態の画分が大部分を占めていた。

- (5) Asは吸着態の画分として抽出される割合が大きく、土壤中Asの抽出を行った事例とあわせて考えると、Ca、Fe、Al等の金属の酸化物や水酸化物に吸着・結合している割合が大きいと推定された

参考文献

- 1) 伊藤敏彦ら：堆肥化による農村集落排水汚泥の利用、用水と排水、Vol.27 No.4, pp37-44, 1985
- 2) 伊藤 歩：下水汚泥からの重金属の除去に関する基礎的研究、岩手大学学位論文、1999
- 3) Bradley R. Fristoe and Peter O Nelson : Water Res., 17, pp771-778, 1983
- 4) 渡部春樹ら：下水汚泥中の微量金属の存在部位に関する調査報告書、土木研究所資料第3133号、1992
- 5) R. C. Stoverら：Evaluation of metals in wastewater sludge, Journal WPCF, Vol. 48, No. 9, pp2165-2175, 1976
- 6) 斎藤紀子ら：下水汚泥からのヒ素の溶出除去に関する基礎的研究、第33回環境工学フォーラム講演集、pp68-70, 1998
- 7) 大山 将ら：ヒ素汚染土壌の特性と洗浄処理に関する基礎的検討、第4回環境地盤工学シンポジウム発表論文集、pp245-248, 2001

川嶋幸徳*



滋賀県琵琶湖環境部下水道計画課
Yukinori KAWASHIMA

森田弘昭**



都市・地域整備局下水道部下水道事業課町下水道対策官(前) 国土交通省国土技術政策総合研究所下水道研究部下水道研究室長(工博)
Dr. Hiroaki MORITA