

下水汚泥が含む微量重金属の *in situ* 測定

JFE エンジニアリング(株) 藤原茂樹

1. はじめに

下水処理は環境保全のための重要なシステムである。下水に含まれる汚濁物質は、活性汚泥法や分離・濃縮工程を経て除去される。活性汚泥法では分解できない重金属などは、下水汚泥中に濃縮される。下水汚泥の多くは焼却の後、埋立処分されているが、埋立処分場の不足から下水汚泥の減量化、資源化技術が注目されている。

下水汚泥を資源化するためには、Cu, Zn, Pb などの微量有害金属をコントロールする必要がある。重金属は化学結合状態により毒性が異なることが知られており、これら重金属の回収技術、あるいは無害化の技術を確立するためには、金属元素の化学形態を明らかにする必要がある。

下水汚泥中の微量金属元素の化合物形態を調べた例は少ない。化学的な形態確認法として、連続抽出による形態分画法¹⁾が試みられている。しかし、本法は化合物を直接特定するものではなく、金属元素を「イオン交換等で溶出しやすい状態」、「有機物とキレートや錯体になっている状態」、などに分類するもので、分類された金属の実態は明確になっていない。

一方、汚泥を好気性化することで、重金属イオンの溶出性が向上することが知られている²⁾。また余剰汚泥は曝気槽の活性汚泥を引き抜いたものであるから、好気的な履歴を持つ汚泥である。嫌気から好気へと汚泥を変化させた場合の重金属の形態変化については、これまで明らかにされていない。本研究では、下水汚泥中に含まれる重金属の化学結合状態および、曝気による重金属の溶出特性を明らかにすべく、高輝度放射光研究施設 SPring-8(以下 SPring-8)にて X 線吸収微細構造スペクトル(XAFS)測定を行った。

また、下水汚泥は微生物が主体であり、水中の溶存酸素を消費して有機物を分解するため、速やかに嫌気状態となる。土壌や、河川の底泥なども同様に嫌氣的雰囲気である場合が多く、環境中に放出された重金属は、嫌気性状態で微生物の影響を受け、化学形態が変化することが予想される。

そこで、ヒ酸、セレン酸を還元する能力を有する微生物を用い、培養過程でどのようにヒ素、セレンを還元するのかを調べるため、SPring-8 において培養液が含むヒ酸、セレン酸の形態変化の *in situ* 測定を試みた。

2. 汚泥が含む重金属の化学形態変化

2.1. 実験方法

2.1.1 供試汚泥

供試汚泥は国内の下水処理施設から採取した最初沈殿池汚泥(以下 初沈汚泥)および余剰汚泥を用いた。初沈汚泥は重力濃縮を、余剰汚泥は遠心濃縮を受け、それぞれ固形物濃度 5%程度まで濃縮されている。供試汚泥の性状を表 1 に示した。

2.1.2 測定

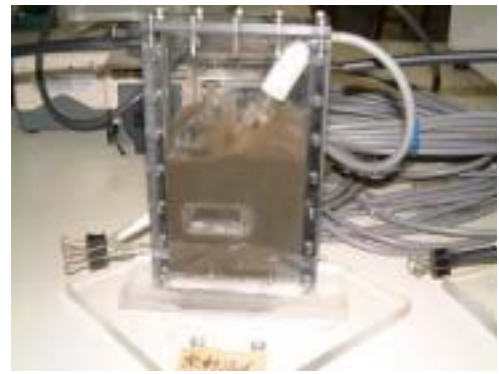
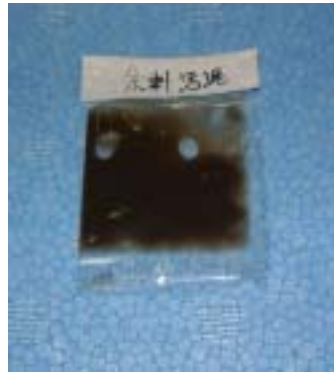
測定には SPring-8 の共用ビームライン, BL01B1 を利用した。19 素子 SSD を用いて蛍光法により各元素の K 吸収端の XAFS スペクトルを測定した。対象元素は Mn, Cu, Zn, As, Se とした。それぞれの状態解析に用いる標準試料の XAFS 測定は、固体試料に対しては透過法、溶液試料に対しては蛍光法を用いた。

嫌気状態での測定は、汚泥をマイラーフィルムで

表 1 採取汚泥の分析例

項目	単位	初沈汚泥	余剰汚泥
TS	mg/l	46000	42000
VTS	mg/l	37000	32500
BOD	mg/l	13300	6800
COD _{Mn}	mg/l	13900	13300
COD _{Cr}	mg/l	62000	46000
Cu	mg/kg 乾	3200	3200
Zn	mg/kg 乾	3200	3200
As	mg/kg 乾	5 未満	5 未満
Se	mg/kg 乾	5 未満	5 未満
Pb	mg/kg 乾	60	30
Cd	mg/kg 乾	1	1
Fe	mg/kg 乾	11000	4600
Mn	mg/kg 乾	200	300
Cr	mg/kg 乾	2300	2200
Ni	mg/kg 乾	1300	2500
T-N	mg/kg 乾	1800	2500
T-P	mg/kg 乾	580	1600

作成した袋に密封して行った。写真 1 にその様子を示した。好気状態での測定を行うために、アクリル製の反応槽を用意し、投入した汚泥を測定中、常時曝気を行った。アクリル製の反応槽は入射光の当たる分析点のみマイラーフィルムの窓を設置した。曝気槽の写真を写真 2 に示した。



嫌気好気の判断は酸化還元電位(ORP)を指標とし、ORP の測定はセントラル化学社

写真 2 曝気槽

製 ORP メーターを使用した。嫌気状態での ORP は初沈汚泥で-230mV、余剰汚泥で-307mV であった。曝気槽内の ORP は 0 ~ +200mV の間であった。

2.2 結果および考察

2.2.1 Mn

Mn の K 吸収端 XANES スペクトルを図 1 に示した。図 1 より、Mn は初沈汚泥、余剰汚泥ともに Mn^{2+} で存在していることが明らかとなった。曝気を行い、余剰汚泥の好気条件について測定を行ったところ、6550eV にピークが出現した。標準物質のスペクトルと比較すると、 MnO_2 のスペクトルに出現したピークと重なることから、曝気によって 価から 価へと価数変化が生じたものと考えられる。このとき、曝気開始からの経過時間は 15 時間、曝気槽内の ORP は +121mV であった。初沈汚泥については曝気を行ってもスペクトルの変化は生じなかった。このことから Mn においては余剰汚泥と濃縮汚泥で、曝気時における化学状態が異なることが明らかとなった。

2.2.2 Zn

Zn の K 吸収端 XANES スペクトルを図 2 に示した。図 2 より初沈汚泥、余剰汚泥ともに嫌気状態のスペクトルが ZnS のスペクトルとほぼ一致したことから、初沈汚泥、余剰汚泥中の Zn は大部分が ZnS の形態で存在することが明らかとなった。この結果は逐次抽出による分画法を用いて汚泥中の重金属の化学形態を調べた森田らの研究結果³⁾と異なる。森田らの報告によれば、初沈汚泥、余剰汚泥とも Zn は有機物と結合している状態の割合がもっとも高くなっており硫化物の割合は 10 数%と低かった。

一方、曝気を行ったところ、初沈汚泥、余剰汚泥ともに 9665eV 付近にショルダーが生じた。 Zn^{2+} 溶液のスペクトルのピーク位置と、ショルダーの位置とはほぼ一致するため、曝気によって ZnS が一部溶出したものと考えられる。また、ショルダーの大きさを比較すると余剰汚泥の方が顕著であった。こ

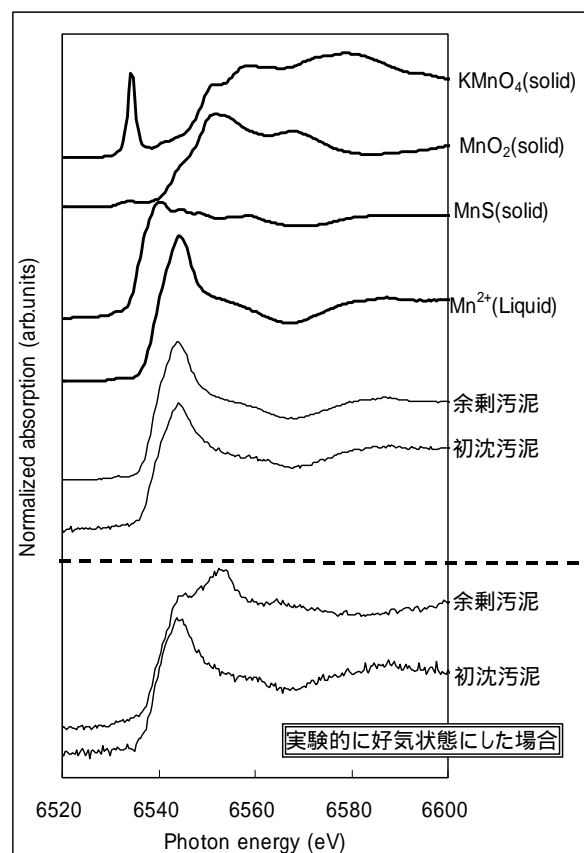


図 1 Mn の K 吸収端 XANES スペクトル

のことから曝気による汚泥からの Zn 溶出性は初沈汚泥より余剰汚泥の方が高いことが明らかとなった。以上の結果から、下水汚泥中の Zn は、ほぼ 100%ZnS の形態で存在するが、ZnS は溶出しやすい状態で存在すると推察された。逐次抽出による分画法では抽出工程で形態に変化が生じたものと考えられる。

2.2.3 Cu

Cu の K 吸収端 XANES スペクトルを図 3 に示した。初沈汚泥、余剰汚泥が含む Cu のスペクトルは、標準試料 CuS のスペクトルとほぼ一致し、化学形態は CuS であると同定できた。また、曝気処理により汚泥を好気状態にしても、CuS のまま変化しなかった。

前出の森田らの研究によれば、下水中の Cu は CuS を主要成分として存在し、沈殿や生物処理などの処理を経ても形態に変化は認められなかった。今回の XAFS 測定結果は森田らの研究結果を裏付ける結果であるといえる。

2.2.4 As

As の K 吸収端 XANES スペクトルを図 4 に示した。初沈汚泥、余剰汚泥が含む As の XANES スペクトルのピーク位置が、標準試料 As_2S_3 、 As_2O_3 のピーク位置付近に存在することから、As() の状態で存在することが明らかであった。ただし、測定時の As 濃度が 0.2mg/kg 未満と極めて希薄であったことから、XANES スペクトルの比較から As() の化学形態を特定することは難しく、 As_2S_3 あるいは微生物が含む亜硫酸イオンの可能性があると推察した。

余剰汚泥を曝気処理により好気状態にした場合、XANES スペクトルピークに広がりが増えられた。標準試料である As_2O_3 のピーク位置 11880eV 付近まで広がっていることから、As() の一部が酸化されて As() になったと考えられる。As() としてはヒ酸イオンが推定された。

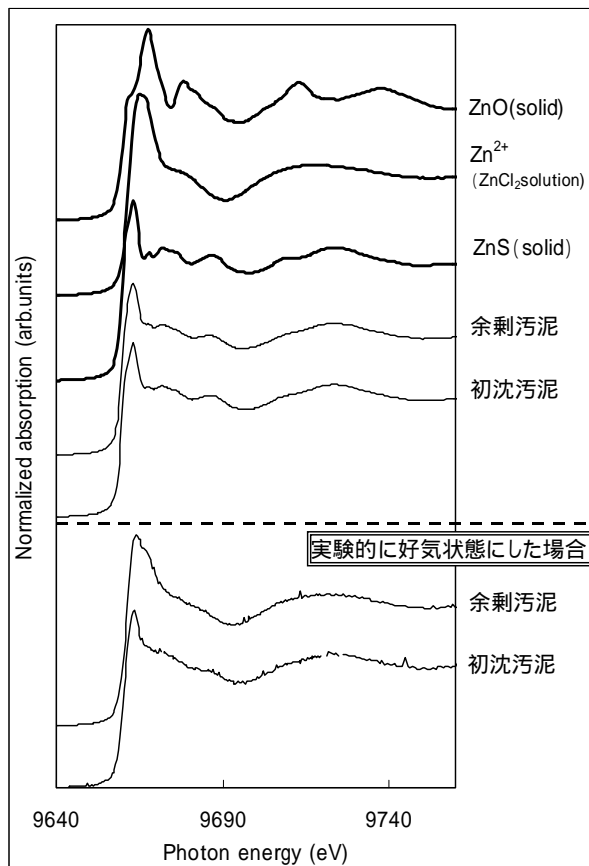


図 2 Zn の K 吸収端 XANES スペクトル

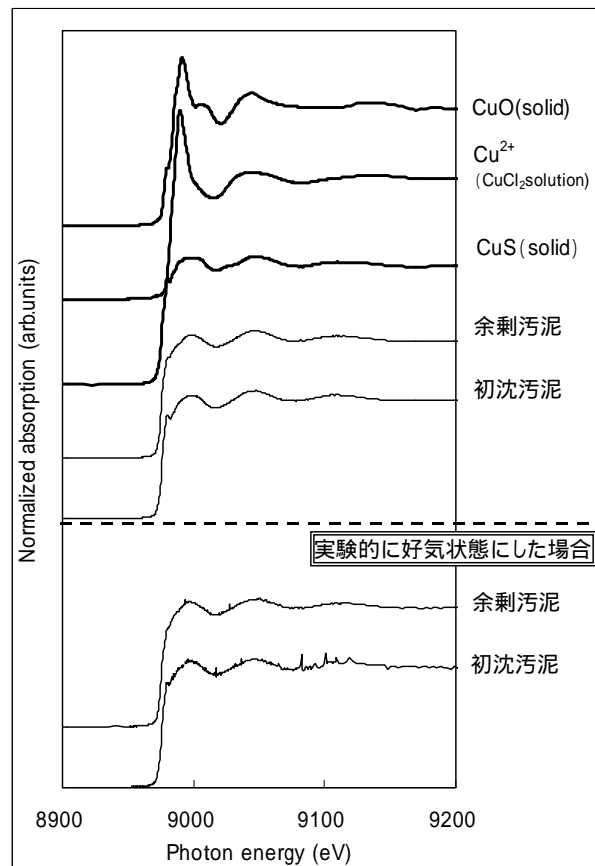


図 3 Cu の K 吸収端 XANES スペクトル

2.2.5 Se

Se の K 吸収端 XANES スペクトルを図 5 に示した。初沈汚泥, 余剰汚泥が含む Se の XANES スペクトルのピーク位置は, 標準試料 SeS_2 , Se とほぼ一致し, 不溶態の硫化物あるいは金属 Se として存在することが推定された。

余剰汚泥を曝気処理により好気状態にしたとき, XANES スペクトルのピーク位置は変わらず, セレン酸イオンなど溶解態の $\text{Se}(\text{VI})$ に変化しないことが推察された。

XAFS 測定時の汚泥中に含まれる Se 濃度は, As 同様 0.2mg/kg 未満であり, 極めて希薄であったが, 嫌気状態, 好気状態ともに化学形態を特定することができた。

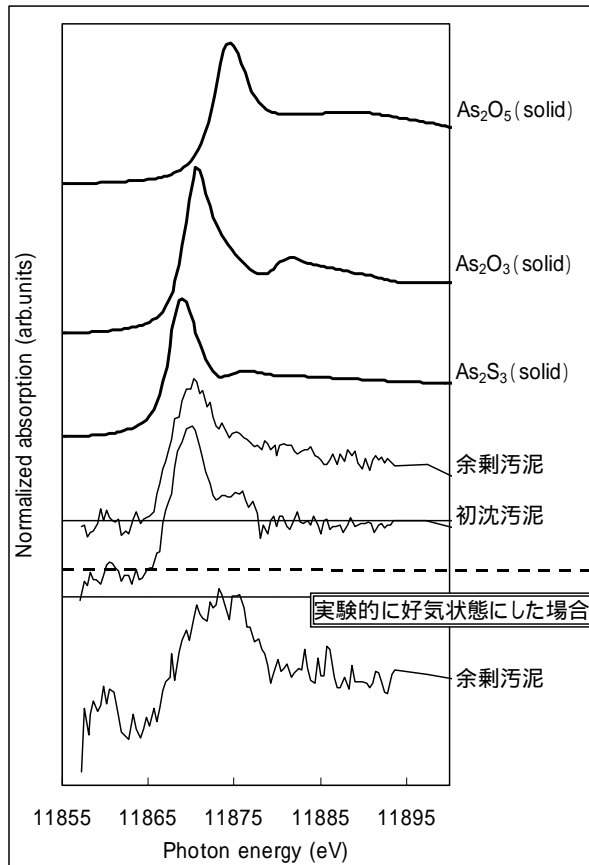


図 4 As の K 吸収端 XANES スペクトル

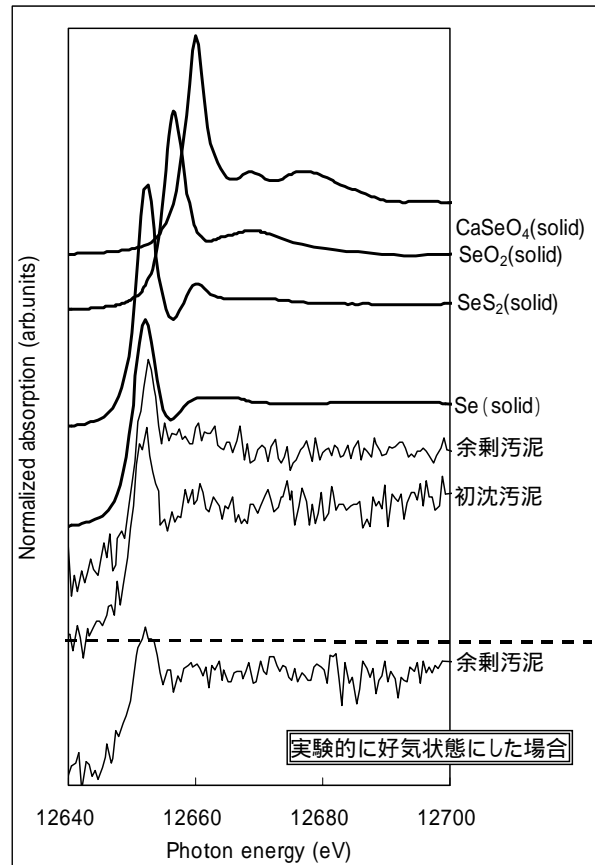


図 5 Se の K 吸収端 XANES スペクトル

3. 嫌気性細菌によるセレン酸還元過程の *in situ* 測定

下水汚泥中では, 嫌気性細菌の作用によって還元的な雰囲気となっている。底泥から分離された嫌気性細菌 *Sulfurospirillum barnesii*⁴⁾ は, 有機酸を電子供与体にして, 電子受容体になるセレン酸イオン, ヒ酸イオン, チオ硫酸イオンを還元することが知られている。下水汚泥中のセレンが, $\text{Se}(\text{0})$ もしくは SeS_2 で存在していることが見出されたことから, 嫌気条件下でセレン酸イオンがどのように還元されるのかを把握するために, *S. barnesii* を用いたセレン酸還元実験を行い, *in situ* で還元過程におけるセレンの化学形態を測定した。

3.1 実験方法

容量 500cm³ の気密性の高いガラス容器に培養液を入れ, 非酸化性ガス(N_2/CO_2)を供給しながら攪拌を行い, 恒温水槽内で 30℃ に保ちながら培養を行った。所定時間培養後, 培養液を採取し, 写真 1 に示した袋

に保持して XAFS 測定を行った。また、培養液の XAFS 測定後、1 μm のろ紙でろ過したる液についても同様に XAFS 測定を行った。

S. barnesii は DSM 10660 株 (= ATCC 700032 株)、液体培地は *Sulfurospirillum* 培地⁵⁾、電子供与体は乳酸を用いた。初期 Se 濃度は 87mg/l、初期乳酸濃度は 450mg/l とした。

3.2 実験結果および考察

図 6 に *S. barnesii* によるセレン酸還元実験における培養液とろ過試料に含まれる Se の K 吸収端 XANES スペクトルを示した。培養開始から 21 時間経過後まではスペクトルに大きな変化は認められなかったが、28 時間後の培養液のスペクトルにおいて 12650eV 付近に盛り上がり確認され始めた。標準物質である金属セレンのスペクトルピークが 12650eV にあることから、セレン酸が還元され、金属セレンが生成していることをあらわしている。また、37 時間後のスペクトルでは Se(0)、Se(), Se() のピークが確認されており、*S. barnesii* は亜セレン酸を経由してセレン酸を Se(0)まで還元していることが明らかとなった。一方ろ過試料のスペクトルでは 12650eV 付近にピークが認められず、ろ液には Se(0)は認められなかった。これは生成した Se(0)は単体で沈殿しているか、菌体に付着していることを示唆している。

標準物質のスペクトルをもとにカーブフィッティングを行って、各測定時間における形態別セレンの割合を求めた結果を図 7 に示した。図 7 より培養開始 6 時間後から 21 時間後までは亜セレン酸に還元されたセレンは速やかに金属セレンまで還元されているが、29 時間後 43 時間後までは亜セレン酸が蓄積していることが分かる。このことから本研究で用いた反応条件では、培養初期では Se() Se() の反応が律速となり、培養中期から後期にかけては Se() Se(0)の反応が律速となっていると考えられる。

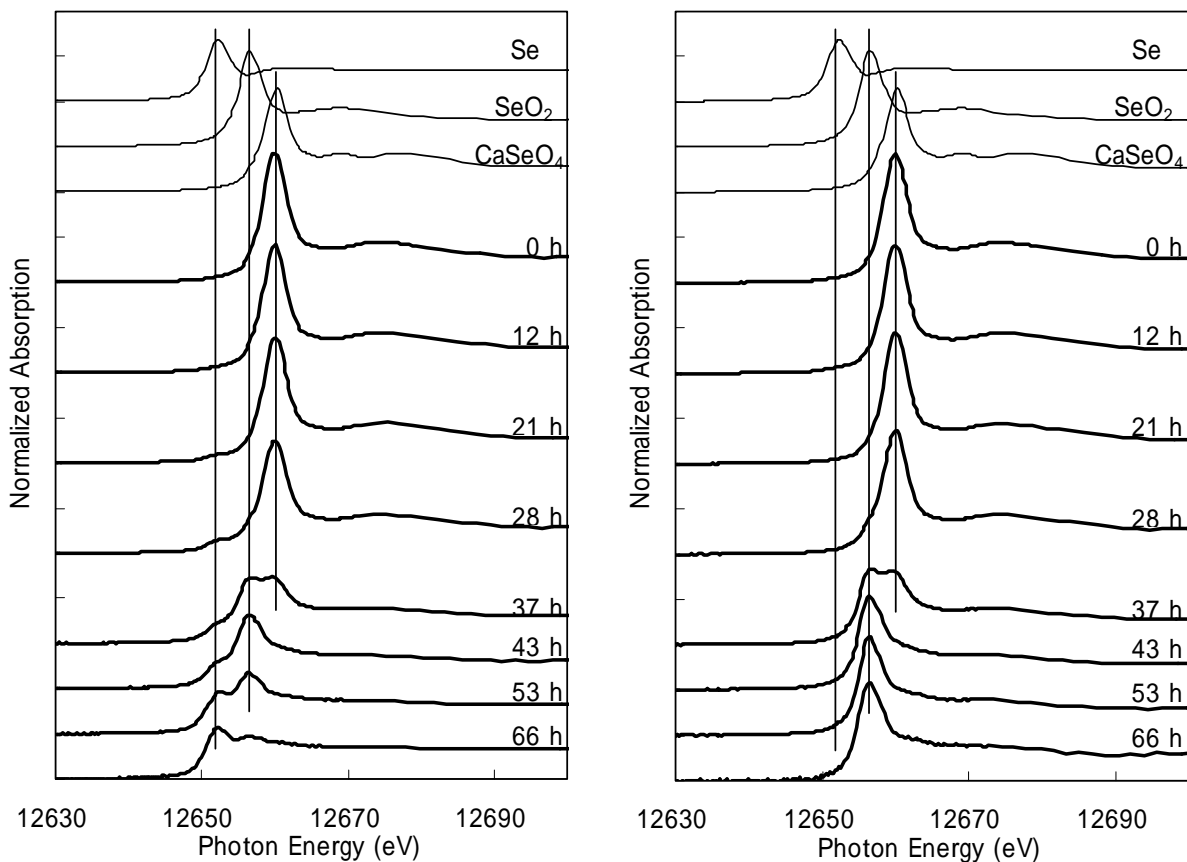


図 6 *S. barnesii* による還元過程における Se の K 吸収端 XANES スペクトル
(左: 培養液, 右: ろ過試料)

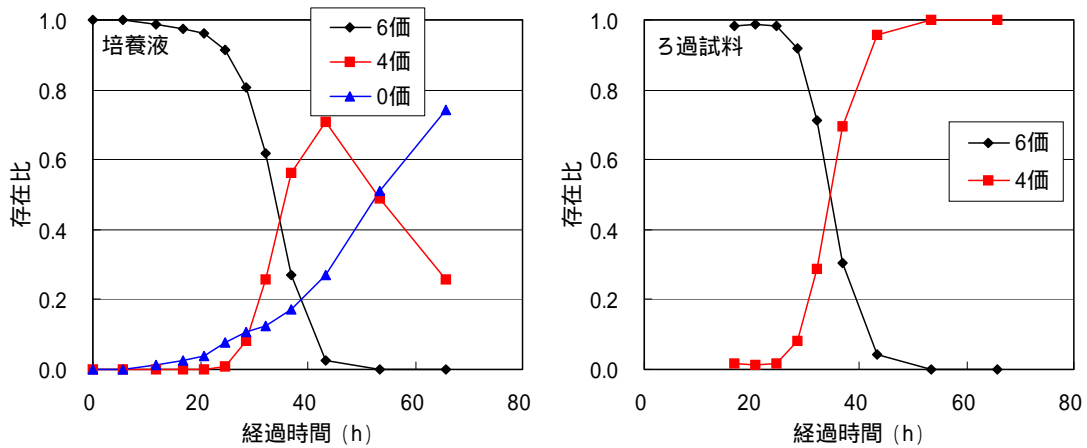


図7 XANES スペクトルのカーブフィッティングから算出した Se の存在割合の経時変化

4.まとめ

SPring-8 の放射光を利用して XAFS 測定を行うことにより、前処理を行うことなく下水汚泥中に含まれる希薄な重金属の化学形態を直接的に調べることができた。また SPring-8 において菌の培養や下水汚泥の曝気を行うことで、培養過程や曝気過程における金属の形態変化をリアルタイムで観察することができた。

ここで得られた知見を活用することによって、安全な下水・下水汚泥処理の構築や、微生物を用いた環境中の微量重金属元素の形態制御技術などを構築することができる可能性が示唆された。

5.今後の課題と展望

Spring-8 の放射光を利用した XAFS 測定は、環境試料が含む希薄な金属元素の化学形態を特定するための強力なツールとして活用できる。また、実験ステージに収まる範囲で実験装置を組んだり、試料準備室を利用したりすることにより、化学形態変化のその場測定が可能である。

今後は試料を採取した環境を保持する方法や、試料環境を制御する方法を検討することにより、還元雰囲気にある土壌試料中の微量金属元素の化学形態を特定したり、金属に汚染された土壌の原位置無害化技術などを開発したりするツールとして大いに活用が期待できる。

【参考文献】

- 1) Stover, T.C. et al: 「Evaluation of metals in wastewater sludge」 J.WPCF, Vol.47, No.9, pp2165-2175(1976)
- 2) 白壁高史, 柿井一男, 田村寿康, 栗山光央: 「嫌気性汚泥からの重金属イオンの除去・回収」日本化学会誌 No.10, pp830-837(1995)
- 3) H.MORITA, H.TSUBOI: 「Basic investigation on the chemical forms of heavy metals in sewage treatment plant」, Water Science Technology, Vol.42, No.9, pp159-165(2001)
- 4) R.S. Oremland et al., *Appl. Environ. Microbiol.*, 65, 4385-4392 (1999).
- 5) DSMZ-List of Media: (<http://www.dsmz.de/media/med771.htm>)

共同研究者:

三浦崇, 宇田川悟, 中原啓介(JFE エンジニアリング株式会社エンジニアリング研究所)

河野崇史, 名越正泰(JFE スチール株式会社スチール研究所)

高岡昌輝, 武田信生(京都大学大学院工学研究科)

斎藤範三, 小西康裕(大阪府立大学大学院工学研究科)

宇留賀朋哉(JASRI/SPring-8)