活性汚泥に対する無機水銀の吸着とその際の活性

—放射性水銀の活用による検討—

尾 藤 朋 子 ・ 北 原 節 子

(神奈川県立衛生短期大学衛生技術科)

Absorption and toxic effects of mercury to the activated sludge

—A study using the Radio isotope (^{203}Hg)—

by Tomoko BITO and Setsuko KITAHARA

Department of Medical Technology

Kanagawa Prefectural Junior College

1. 緒 言

現在、排水中の重金属に対する規制はかなり強化され、特に水銀については水俣病という悲惨な公害病の発生によって水銀の使用規制、使用後の水銀の Closed system により、河川、海域、下水への排出は一応ないものとされている。しかし、実際には排水中に微量ながら存在していることが種々の調査からも明らかにされている。¹⁾²⁾

そこで排水中に微量に存在する水銀が活性汚泥法によって処理された場合、水銀は汚泥および処理水にどのように蓄積・移行するのか、また、排水中の水銀が活性汚泥本来の浄化能力にどのような影響を与えるのか等について、その第一段階として無機水銀を用いて検討した。また、本実験はその手法として放射性同位元素 (R I) の利用を試み、二三の知見を得たので報告する。

R I を追跡子 (Tracer) として利用する利点は多くあるがそのなかで化学物質としては微量で化学分析法では定量が困難な場合においても放射能量としての測定が容易であることも大きな利点の一つである。現在、水銀の微量測定には主として原子吸光法が用いられているが、試料調製、測定技術等かなり面倒な手技が必要である。その点、放射性水銀を使用すれば微量な水銀量を放射能量としてとらえ、容易に精度の高い計測ができることから、本実験の場合は放射性水銀の ^{203}Hg を用いて水銀量の測定をおこなった。

水銀の活性汚泥への蓄積のメカニズムは水銀イオンが細菌の生体成分、特に蛋白質と結合しやすい³⁾、しかも水銀が有害金属であるので正常な代謝ルートには組み込まれないことはよく知られている。活性汚泥の場合も生物細胞の表面吸着ないし結合であることが考えられる。これ

については過去に著者らが大腸菌の ^{203}Hg 標識化を検討した⁴⁾⁵⁾際に、また、本研究の予備実験として活性汚泥に蓄積された ^{203}Hg が 1 % の HgCl_2 溶液の洗浄で競合反応によって大部分が洗い落されることなどから細胞表面物質との吸着・結合であることはほぼ確実と考えられる。

2. 実験材料および実験方法

(1) 放射性水銀 (^{203}Hg)

日本アイソトープ協会から入手した 2.92mgHg/mCi のものを希釈して使用した。放射能量としては測定精度上可能な最低量 (200~300cpm/ml) まで希釈した。水銀量としては ^{203}Hg 溶液中の水銀量に carrier として HgCl_2 溶液を所定濃度になるよう加算添加した。

(2) 放射能の測定

放射能量の測定は Aloka Super Scaler TDC—6 型 Well Type で計測した。この測定器の測定効率率は 65% であった。

(3) 基質⁶⁾

既報の人工下水で基質濃度は BOD_5 で 100~200ppm のものを使用した。

(4) 活性汚泥

人工下水の馴致汚泥で S V 25% (ML S S 6500~8500 ppm) および S V 10% (ML S S 2500~3800ppm) で実施した。

(5) 水銀濃度

実験に使用した無機水銀は HgCl_2 で、水銀イオンとして 0.01, 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 mg/ℓ の各濃度で実施した。

(6) 作用時間

水銀との接触直後を0時間として1時間ごとに Sampling し、4時間作用した。

その他、実験装置および MLSS、BOD₅ 等の測定は既報⁶⁾に準じて実施した。

3. 実験結果および考察

(1) SV25%汚泥の水銀吸着率

SV25%活性汚泥への水銀の吸着を吸着率で示すと図-1の通りであり、図に明らかなように吸着速度が早く

図1. SV25%汚泥のHg⁺⁺吸着率

短時間であり、各濃度とも水銀と汚泥との接触1時間ではほぼ平衡に達した。これは大腸菌の²⁰³Hg標識化の場合と同様であった。

また、各水銀濃度による吸着率は作用量が0.01~10 mg/lの範囲内では作用1時間で90%から100%近い高吸着率を示しており、この範囲内の濃度ではほとんど差が認められなかった。

これは0.01~1.0 mg/l 程度の水銀量ではSV25%汚泥の場合、MLSSが6500~8500 ppm という高い汚泥量であるため、汚泥生物に対する表面吸着・結合が短時間内に100%近い高率でおこなわれ、しかも、この程度の低濃度では汚泥生物細胞の表面物質質量に対する水銀量が飽和状態には達しておらず、汚泥生物の水銀吸着能にはかなりの余裕があるものと考えられる。

一方、作用水銀量5 mg/l では最高吸着率は約80%と0.01~1.0 mg/l と比較してかなり低下しているが、汚泥と水銀との接触時には0.01~1.0 mg/l 濃度とほぼ同率の吸着率を示しており以後、作用時間が増しても吸着率の

上昇がほとんど見られず、接触初期の約80%をそのまま維持している。これは5 mg/l の水銀濃度に対する汚泥生物水銀吸着能の吸着限界と思われ、水銀量と汚泥量との関係は接触初期に平衡状態を示したものと考えられる。

図2. SV10%汚泥のHg⁺⁺吸着率

(2) SV10%汚泥の水銀吸着率

10%汚泥への水銀の吸着率は図-2に示したようにに作用水銀量0.01~1.0 mg/l の範囲内で80~90%であり、25%汚泥と比較してかなり低下を示している。10%汚泥の場合、汚泥量がMLSSで2500~3800 ppmと25%汚泥の約40%であり、水銀が汚泥生物細胞の表面吸着ないし結合であることから、作用量に対する汚泥量の吸着限界が25%汚泥の場合より低下したものと考えられる。これは汚泥量に対する水銀吸着の飽和であり、平衡状態を意味している。吸着速度は25%汚泥と同様、短時間内にほぼ平衡に達してはいるが25%汚泥ほど顕著には表われなかった。

また、5 mg/l 濃度の吸着率は0.01~1.0 mg/l と比較して、さらに低下がみられ水銀との接触時で40%、作用3時間以降ではほぼ平衡に達してはいるが、最高吸着率で約70%とさらに低下を示した。これは25%汚泥の5 mg/l と比較してもかなり低下している。しかし、25%汚泥と異なり、水銀との接触時間の経過にともなって多少の増加がみられている。この現象を推論すれば10%汚泥は汚泥量が少ないうえに水銀量が高いために水銀との接触時に汚泥生物はショックを受けたが吸着能に対する完全な阻害に及ばず、回復をみたものと考えられ、作用

3時間以降で吸着限界に達した。汚泥生物の水銀吸着能は飽和となり、平衡状態を示したものと考えられる。

(3) 単位当り汚泥量の水銀吸着量

前述の25%汚泥と10%汚泥との汚泥量の相違から水銀

吸着率に差がみられたので、各汚泥の水銀吸着量を単位汚泥量当りに換算 ($\text{Hg}\mu\text{g/gss}$) して各汚泥の水銀吸着量を算出、表—1に示した。

表-1. 汚泥水銀濃度と濃度比。

Hrs	$\text{Hg}^{++}\text{mg/l}$		0.01		0.1		0.5		1		5	
	S	V	25	10	25	10	25	10	25	10	25	10
0	$\text{Hg}^{++}\mu\text{g/gss}$		1.11	1.22	12.7	29.1	55.6	101.4	106.1	208.9	562.1	638.1
	比			1.10		2.29		1.82		1.97		1.14
1	$\text{Hg}^{++}\mu\text{g/gss}$		1.24	1.59	13.3	33.4	57.4	114.7	116.6	236.7	478.4	880.6
	比			1.28		2.51		2.00		2.03		1.84
2	$\text{Hg}^{++}\mu\text{g/gss}$		1.17	1.72	13.1	34.5	60.3	118.9	116.0	231.5	554.0	958.3
	比			1.47		2.63		1.97		2.00		1.73
3	$\text{Hg}^{++}\mu\text{g/gss}$		1.97	1.63	13.6	33.3	58.2	112.0	117.9	236.8	542.7	976.0
	比			0.83		2.45		1.92		2.01		1.80
4	$\text{Hg}^{++}\mu\text{g/gss}$		1.23	1.87	14.1	32.4	65.8	106.4	114.4	245.0	498.7	995.3
	比			1.52		2.30		1.62		2.14		2.00

作用水銀量の増加に伴って単位量当り汚泥の吸着量は上昇したが、25%汚泥と10%汚泥とを比較すると低濃度の0.01mg/lではほぼ同じ値を示している。しかし、0.1mg/l濃度以上になると両汚泥間の吸着量にはかなりの差が認められており、10%汚泥の単位当り水銀吸着量は作用1時間以上でSV25%汚泥の約2～2.5倍と高い値を示した。

さきの図—2で明らかのように10%汚泥は作用水銀量に対して総体吸着率で25%汚泥より低下を示し、10%汚泥の水銀吸着が飽和状態にあることを表わしていたが、しかし、表—1の単位当り汚泥量に換算した吸着量は0.1mg/l以上で25%汚泥より高く、水銀に対する汚泥の吸着能という点ではむしろ10%汚泥量の方が優れていた。これは、10%汚泥ではエアレーションの過程で汚泥量が少ないために、汚泥と水銀作用液との接触密度が25%汚泥の場合より高いことから生じた相違ではないかと考えられる。

(4) 活性汚泥の水銀吸着能

図—3は10%汚泥、25%汚泥の水銀吸着効率比として表—1の単位当り汚泥水銀吸着濃度 ($\text{Hg}\mu\text{g/gss}$) と単位当り汚泥の作用水銀量 (作用量 Hgmg/gss) すなわち水銀負荷量とから算出した。その方法は図—3に示した。

水銀吸着効率比は両汚泥の水銀吸着能を比で表わした

ものである。この値1が両汚泥の吸着効率が同じであって、1よりも低い場合にはSV25%汚泥が優れており、高い場合は劣っていることを意味している。

図に明らかなように、作用水銀濃度が0.1mg/l濃度の場合に汚泥水銀吸着効率比はほぼ1であるが、0.1mg/l以下および以上の濃度では低下している。これは、さきの図—1および図—2で示した汚泥量の相違による吸着率、すなわち吸着総体値では25%汚泥が高く、また表—1の単位汚泥量当りの吸着量、すなわち吸着絶対値では10%汚泥の方が優れていた。しかし、これを汚泥の水銀吸着効率比でみると0.1mg/lの水銀濃度が両汚泥とも同じ吸着能1であるが、その前後の濃度では1以下にあることから、25%汚泥の方が、総体的な水銀吸着能は優れていることが明らかである。

(5) 水銀蓄積濃度Km値の算出

Km値は鈴木らが活性汚泥中の金属濃度と処理水中の金属濃度の比から金属の蓄積程度を表わすのに用いたもので次式により算出される。

$$Km = \frac{\text{処理水中の金属濃度 (mg/l)}}{\text{活性汚泥中の金属濃度 (mg/l)}}$$

鈴木らの成績には水銀に対するKm値の算出はないが、本実験の水銀の場合についてKm値を算出した。

水銀濃度0.01～1.0mg/lの比較的低濃度の範囲内ではKm値は 10^{-5} とほぼ一定の値を示したが、5mg/lにな

図一三 Hg^{++} 吸着効率比

算出法： $(A_{10}/A_{25})/(V_{10}/V_{25}) = (A_{10}/V_{10})/(A_{25}/V_{25})$

A_{10} ≡ 10%汚泥水銀吸着濃度 ($Hg\mu g/gss$)

A_{25} ≡ 25%汚泥水銀吸着濃度 ($Hg\mu g/gss$)

V_{10} ≡ 10%汚泥単位当り水銀負荷量

(作用量 $Hgmg/gss$)

V_{25} ≡ 25%汚泥単位当り水銀負荷量

(作用量 $Hgmg/gss$)

ると K_m 値が 10^{-3} と大きくなり、吸着率が低下することが裏付けられている。しかし、この値は鈴木らが述べているクロム濃度よりかなり低い濃度のところに存在していた。

(6) S V 25%汚泥の基質除去活性

作用溶液中の水銀が活性汚泥の基質除去能に与える影響を、BOD除去率で表すと図一四の通りである。水銀濃度が $0.01mg/l$ では基質除去活性に殆ど影響を与えていないが、 $0.1 \sim 5mg/l$ 濃度では水銀との接触初期においてBOD除去率は対照の水銀無添加及び $0.01mg/l$ と比較してかなり低い。しかし4時間後には高い除去率を示している。これは水銀と接触した短時間内で汚泥生物の基質除去活性は一時的に障害され、除去速度に影響を与えたが、4時間を経過するとかなり回復して対照及び $0.01mg/l$ との近接値を示し、さらに時間を延長すれば、 $0.1 \sim 5mg/l$ 濃度は対照及び $0.01mg/l$ と同程度

図4. S V 25%汚泥のBOD除去率

の除去率90%以上が得られるものと考えられる。このことは山田らの報告からも裏付けられており、無機水銀10ppmでCOD除去率が90%以上保持できることが述べられている。

(7) S V 10%汚泥基質除去活性

10%汚泥のBOD除去活性は図一五のように、水銀無添加の対照より $0.01mg/l$ の方が高い除去率を示した。また、 $0.1 \sim 0.5mg/l$ では水銀との接触2時間までは無添加の除去率を中心とした近接値を示しており、その後、無添加の除去速度が上昇して4時間後には $0.01mg/l$ とかなり近い値を示した。

図5. S V 10%汚泥のBOD除去率

このように10%汚泥のBOD除去能に対する水銀の影響は25%汚泥と異なる現象を示している。10%汚泥は25%汚泥と比較して汚泥量が少なくその量は約40%に過ぎないためか、水銀が汚泥生物に対して何らかの刺激作用となり、これがBOD除去能に促進作用となって働いたものと考えられる。

この点に関して実験的裏付けは得られていないがMriganka⁹⁾らの報告においても低濃度の水銀量で曝気初期に、COD除去率がcontrolより高い傾向がみられている。また、本実験の無添加のBOD除去率が既報の成績とよく一致していることなどから、単なる偶然的な現象とは見えないので、この水銀刺激作用については今後、さらに追求して報告したいと考えている。

4. 要 約

無機水銀の活性汚泥への吸着とその際の基質除去活性に与える影響について放射性水銀(^{203}Hg)を利用して検討し、つぎの結果を得た。

(1) 活性汚泥の水銀吸着はSV25%汚泥の場合、水銀濃度0.01~1.0mg/lの範囲内では100%近い吸着率を示した。5mg/lでは80%で、吸着限界に達した。また、SV10%汚泥では25%汚泥と比較して低濃度においても吸着率の低下がみられ、5mg/lではさらに低下を示した。

(2) 25%、10%汚泥の水銀吸着量を単位当り汚泥量に換算($\text{Hg}\mu\text{g/gss}$)した結果、0.01mg/l濃度では同程度であったが、0.1mg/l以上では10%汚泥の単位量当りの吸着能が優れており、25%汚泥の2~2.5倍であった。

(3) 25%汚泥と10%汚泥の水銀吸着効率比を算出した。その結果2)で明らかのように10%汚泥の単位量当り吸着量は高いが、総体的な水銀吸着能としては25%のように汚泥量の多い方が吸着効率は優れている。

(4) 本実験の K_m 値は0.01~1.0mg/lの範囲内では 10^{-5} であったが、5mg/lでは 10^{-3} と大きくなり吸着率

が低下することを示した。

(5) 水銀が活性汚泥に吸着した際の基質除去能に与える影響をBOD除去率で表わすと、本実験の水銀濃度の範囲内では高濃度域の曝気初期に除去率の低下がみられたが大きな阻害とはならず、むしろ10%汚泥のように一種の刺激作用を思わせるような現象がみられた。

(6) 本実験はRI(^{203}Hg)をTracerとして利用したために水銀量の測定が高い精度で容易に実施できた。

(7) 以上本実験のようにRIを利用した実験方法を採用すれば、水質汚濁をもたらす微量物質の代謝、蓄積、移動等のメカニズムが明らかにできるものと考えられる。

本研究の概要については第12回日本水処理生物学会大会において発表した。

5. 参 考 文 献

- (1) 環境庁編：環境白書。昭和50年版，176
- (2) 鈴木和雄：水処理技術，14，(11)，23 (1973)
- (3) 喜田村正次・近藤雅臣・瀧沢行雄・藤井正美・藤木素士：水銀。239，講談社 (1976)
- (4) 高瀬明・尾藤朋子・外山陽之助：第6回日本アイソトープ会議報文集，A/0-6，389 (1964)
- (5) 尾藤朋子・高瀬明：国立公衆衛生院研究報告，12，(2)，59 (1963)
- (6) 北原節子・尾藤朋子：神奈川県立衛生短期大学紀要 (Ⅷ)，1 (1974)
- (7) 鈴木重之・林美代子：下水道協会誌，10，(106) 36，(1973)
- (8) 山田・大宰・外村：醸酵工学会誌，47，(2)，155 (1969)
- (9) Mriganka M. Ghosh・Paul D. Zuger：Journal W.C.P.F，45，(3)，424 (1973)
- (10) 尾藤朋子・北原節子：用水と廃水，15，(8)，3 (1973)