

報告

残存有機性汚濁物質に関する研究 (その1)
—ゲルクロマトグラフィーによる分画—

紺野良子 嶋津暉之 木村賢史
三好康彦

1 はじめに

水環境への関心が高まっている今日、河川、海域の水質は、人々が水と親しむにはまだまだ不十分な状況にある。従来の下水処理、排水処理の方法ではその目的を達成することは困難であり、下水や工場排水などの処理をより高度なものにしていく必要がある。その場合、最も効果的な処理技術を導入すべきだが、それを知るためには、現在の処理排水に含まれる残存有機性汚濁物質の成分を検討する必要がある。

丹保らは十数年前、下水処理水、生下水、河川水等の各種試料の溶解性有機物についてゲルクロマトグラフィーによる分画を行い、その分画データと処理実験データから、各処理技術の適用の可能性を定量的に評価する方法を確立した^{1,2,3,4}。今回、丹保らの方法を用いて、生活系排水及びその処理水についてゲルクロマトグラフィーを行い、処理技術との関係を検討したので、その結果を報告する。

2 方法

(1) ゲルクロマトグラフィー

ゲルクロマトグラフィーの条件は次のとおりである。

- ① ゲルカラム管：長さ100cm、内径26mm
- ② ゲル：セファディックスG-15、充填量約156g、充填高さ88cm
- ③ 溶離液：水及び0.1Nアンモニア水、流量約1ml/分
- ④ 分画の条件：試料5mlをカラムに注入した後、定量ポンプで水を送り、カラム流出液の最初の120mlは捨て、その後の400mlをフラクションコレクターにより、20mlごとに分取した。その後、0.1Nアンモニア水を800ml送って、同様に分取を行った。

(2) 試料

試料は表1に示す7種類である。竹の塚住宅団地のコミュニティプラント、M下水処理場、Tし尿処理場の処

理法はいずれも活性汚泥法である。なお、Tし尿処理場は最終沈殿槽がなく、ばっ気槽の後の污泥分離に限外ろ過膜を用いている。また、同表の新都型実験装置とは、窒素、リンも除去できる戸別合併処理浄化槽として筆者らが開発中のもので、現在、足立区の住宅団地で実験を継続している。処理法は嫌気ろ床法と接触酸化法の組み合わせた嫌気・好気生物膜法で、接触材としてケイ酸カルシウムろ材を用いている。

試料は0.45μメンブレンフィルターでろ過し、し尿処理場の原水は2倍に希釈したもの、その他の試料は凍結濃縮法により5~10倍に濃縮したものをカラムに注入した。

表1 ゲルクロマトグラフィーに用いた試料
[単位 mg/l]

		BOD		COD		TOC		SS
		濾過前	濾過後	濾過前	濾過後	濾過前	濾過後	
竹の塚 住宅団 地	団地の汚水	170	33	110	34	110	19	210
	コミュニティプラント処理水	1.4	0.5	7.5	6.7	6.7	5.8	2
	新都型実験装置処理水	1.6	1.2	8.6	8.6	8.2	5.9	<1
M下水 処理場	流入下水	100	52	62	38	130	26	74
	処理水	6.0	1.7	16	13	7.2	4.9	10
Tし尿 処理場	原水(し尿等)	1230	1090	710	600	920	770	230
	処理水	5.0	4.1	160	150	92	89	<1

[注] BODはATUを添加した場合の値、TOCは不揮発性有機炭素を表す。

(3) 分画後の測定と分析

分画液はそれぞれ紫外外部吸光度 E_{254} (波長254nm) と E_{220} (波長220nm) を測定した後、TOC (有機性炭素) を分析した。TOCの分析はNPOC (不揮発性有機炭素) 法を用いた。なお、このTOCはろ過水についての値であるので、以下、DOC (溶解性TOC) と表示する。

3 結果

(1) ゲルクロマトグラム

ゲルクロマトグラフィーにより7種類の試料の分画を行った結果を図1～7に示す。ゲルクロマトグラフィーでは、ゲル粒子内に拡散進入できない高分子有機物が最初にカラムから押し出され、その後は、ゲル粒子内への進入の度合いにより、分子量の大きい方から順に押し出されていく。今回用いたセファディックスG-15は主に分子量1,500以下の有機物の分画に用いるもので、最初に押し出されてくるフラクション番号1付近は概ね分子量1,500以上の成分である。分画の標準物質として分子量1,060及び580の高分子ポリスチレンを注入したところ、フラクション番号2と5でそれぞれピークが生じた。このように水による溶離では分子量の大ききの順に押し出

されてくるが、ゲルとの親和性、すなわち、吸着性の大きい成分は水では溶離せず、0.1Nアンモニア水を溶離液に用いる後段で、吸着性のより小さい方から順に押し出されてくる。

また、 E_{220} は不飽和結合（主として π 結合）を有する有機物に関する指標、 E_{254} は不飽和結合（主としてヘテロ原子を含む二重結合）を有する有機物の他に、硝酸、亜硝酸、炭酸など、微生物の代謝に関与する無機物も合わせた指標である。

各試料のDOCと E_{220} はそれぞれ特徴のある波形を描いており、有機物成分の特性を知る上で重要な情報を与えるものと考えられるが、詳細な検討を行うにはより多くの分画データを積み上げる必要があるので、今回はとりわけ特徴的な傾向について述べる。

各図のDOC及び E_{220} の波形の中で共通して見られるピークはフラクション番号10付近にある。特に、図7のし尿処理場処理水の場合はこのピークの出方が顕著である。このピークはし尿中の着色成分を示すもので、ピーク位置から考えて、着色成分は分子量数百の成分であると推測される。また、 E_{220} の値が高いということは、この着色成分が不飽和結合を有する有機物であることを示している。図2のコミュニティプラント処理水と図5の下水処理場処理水においてもほぼ同じ位置で、比較的大きなピークが見られる。このことは、し尿中の着色成分

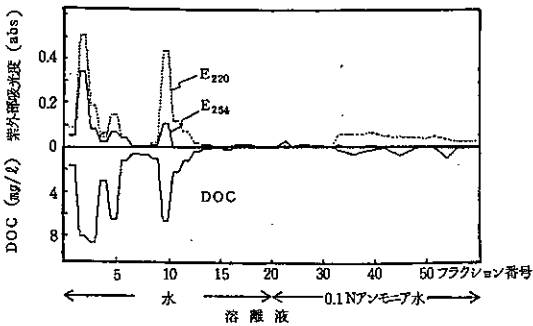


図1 ゲルクロマトグラム(1) [竹の塚団地の汚水]
 (ゲルカラムの注入DOC量を1mgとした場合の値を示す。以下同様)

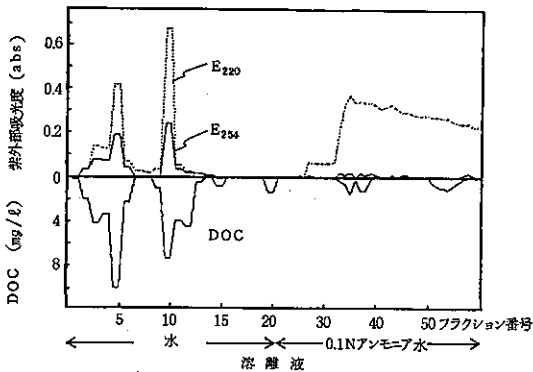


図1 ゲルクロマトグラム(2)
 [竹の塚団地コミュニティプラントの処理水]

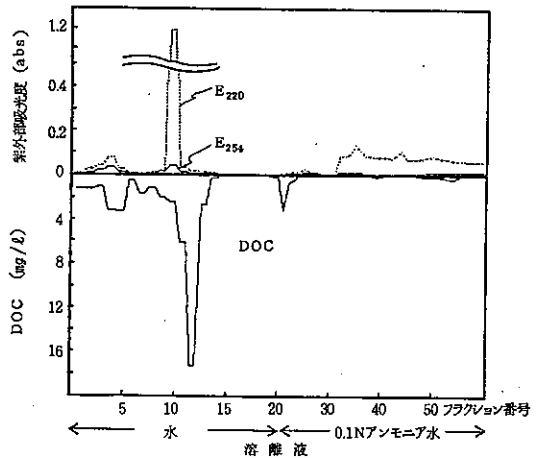


図3 ゲルクロマトグラム(3)
 [新都市型合併処理浄化槽実験装置の処理水]

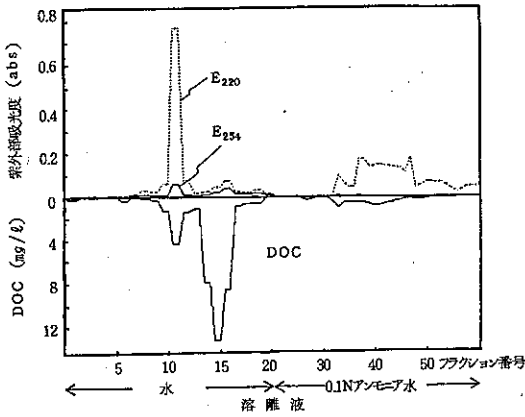


図4 ゲルクロマトグラム(4)
〔M下水処理場の流入水〕

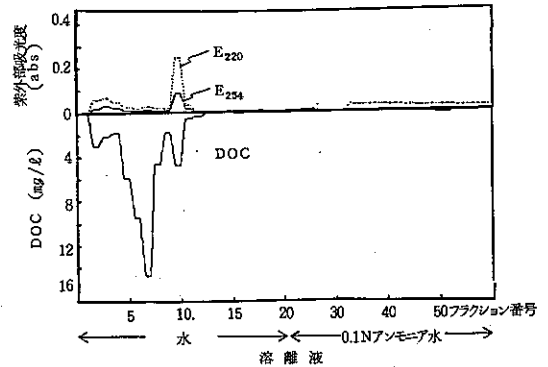


図6 ゲルクロマトグラム(6)
〔Tし尿処理場の原水(し尿等)〕

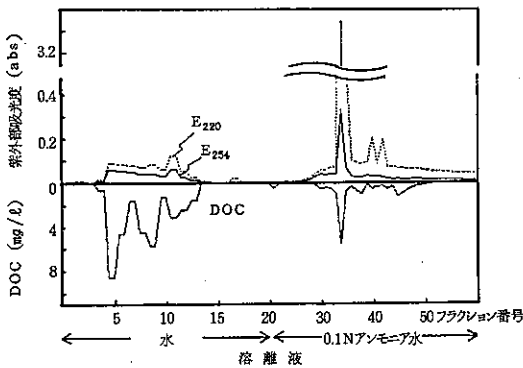


図5 ゲルクロマトグラム(5)
〔M下水処理場の処理水〕

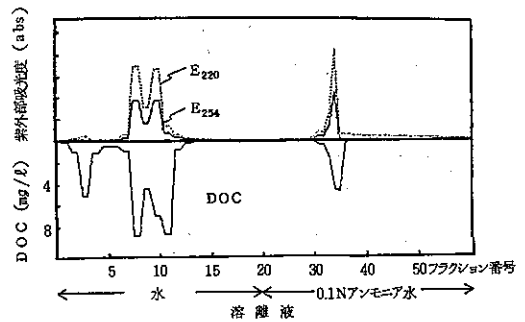


図7 ゲルクロマトグラム(7)
〔Tし尿処理場の処理水〕

がこれらの活性汚泥処理では除去しにくいものであることを示唆している。

これに対して、図3の新都型合併処理浄化槽処理水ではフラクション番号10付近のピークは小さく、代わりに12付近でDOCの大きなピークが見られる。この成分はE₂₅₄が小さい。このように、ケイ酸カルシウムろ材を用いた生物膜法では着色成分が比較的よくとれるが、代わりにそれより分子量が小さくて不飽和結合を有しない有機物が残存している。

(2) 三次処理の除去率の推定

丹保らは分画液を表2に示す画群に分けて、有機物の成分解析を行っている。同表のK_d値は一種の分配係

表2 各画群の構成

画群	K _d 値 (代表K _d 値)	フラクション番号
1	0.14以下 (0.05)	1~4
2	0.18~0.41 (0.3)	5~10
3	0.45~0.59 (0.5)	11~14
4~5	0.63~1.2 (0.9)	15~20
6	0.1Nアンモニア水による溶離成分	

数で、次式から求める。

$$K_d = (V_e - V_o) / V_t$$

V_e: 或る成分がピークを示すまでの押し出し液量

V_o: ゲルカラムのゲル粒子外部間隙の水容積

V_t: ゲルカラムのゲル充填容積

2で述べたゲルクロマトグラフィーの条件からV_t = 467ml, V_o = 130mlとして、各分画液のK_d値を求めると、

丹保らの画群に相当するフラクション番号は同表右欄に示すとおりとなる。

この画群ごとに分画液のDOC及びE₂₅₄の実測値をそれぞれ合計し、DOCとE₂₅₄の比を求めた。各画群のDOC合計値とDOC/E₂₅₄を表3の(1)と(2)に示す。

表3 ゲルクロマトグラフィーの結果

		コミュニティ プラント処理水	新都型実験 装置処理水	M下水処理 場処理水	Tし尿処理 場処理水
(1) DOC (mg)	画群 1	0.19	0.13	0.01	0.13
	画群 2	0.41	0.22	0.52	0.83
	画群 3	0.17	0.53	0.14	0.02
	画群 4~5	0.04	0.00	0.00	0.00
	画群 6	0.19	0.12	0.33	0.02
(2) DOC E ₂₅₄ ($\frac{mg}{\ell}$ / abs)	画群 1	52	112	37	387
	画群 2	43	144	99	45
	画群 3	122	1140	74	131
	画群 4~5	>2000	70	0	3
	画群 6	69	28	17	27

[注] DOCは合計値を1mgとした場合の値を示す。

丹保らはこの画群のDOCとE₂₅₄の比を有機成分の特性を示す重要な指標とし、この値から、凝集沈殿、好気性生物処理、活性炭吸着のDOC除去率を推定する方法を提案した。この推定式を表4に示す。

下水処理場等の三次処理として、凝集沈殿、生物ろ過などの好気性生物処理及び活性炭吸着を導入した場合に、有機成分をそれぞれどの程度除去できるかを知るため、表4の式に下水処理場等の各処理水のデータ(表3の(1)と(2))を入れて、三次処理のDOC除去率を計算した。その結果を表5に示す。

コミュニティプラント、下水処理場、し尿処理場の処理水は凝集沈殿の除去率が50~60%、好気性生物処理の除去率が30%前後、活性炭吸着の除去率が70~90%以上である。これに対して、新都型の場合は凝集沈殿約30%、好気性生物処理約70%、活性炭吸着約60%であり、活性汚泥処理法を用いている前三者と比べて、各三次処理の除去率に大きな差がある。凝集沈殿は、表4に示した式で明らかなように分子量が比較的大きいE₂₅₄発現性の有機物、また、活性炭吸着は、分子量が比較的小さいE₂₅₄発現性の有機物に対してそれぞれ除去効果大きい。一

表4 三次処理のDOC除去率の推定方法

処理方法	画群	除去率 (f)
凝集沈殿	1~5	$f=0.15 (1000/X/Kd)^{0.3}$ X:DOC/E ₂₅₄ , Kd:各群の代表Kd値
	6	$f=15.2/X$
好気性 生物処理	1	$f=0.1Y+0.65 (1-Y)$ $Y=29X^{-0.98}$ (Y:E ₂₅₄ 発現性DOCの存在比率)
	2~5	$f=0.1Y+0.98 (1-Y)$ $Y=50X^{-1}$
	6	$f=0.000038X^{2.3}$
活性炭吸着	1	$f=0$
	2	$f=1$
	3	$f=Y+0.5 (1-Y)$
	4	$f=Y$

[注] 活性炭吸着の除去率は、活性炭1gあたり飽和吸着量が200~400mgの場合を1、100~150mgの場合を0.5、40mg以下を0として表した。

表5 三次処理の除去率推定値

(単位%)

	コミュニティ プラント処理水	新都型実験 装置処理水	M下水処理 場処理水	Tし尿処理 場処理水
凝 集 沈 殿	50	34	59	50
好 気 性 生 物 処 理	25	71	34	25
活 性 炭 吸 着	71	62	97	80

方、好気性生物処理は逆にE₂₅₄非発現性の有機物に対して除去効果大きい。例えば、画群2に属する前述の着色成分は活性炭吸着ではほぼ100%、凝集沈殿では40~60%除去されるが、好気性生物処理では10%程度しか除去できない。

この各処理技術の特性を反映して、活性汚泥処理水と新都型合併処理浄化槽処理水の除去率に差異が生じている。このように、ゲルクロマトグラフィーによる分画結果は、導入すべき三次処理の方法について重要な示唆を与えている。

今後はさらに、ゲルクロマトグラフィーのデータを積み重ねて、残存有機性汚濁物質の除去方法の検討を進めていくことにしたい。

参考文献

- 1) 丹保憲仁ら：処理性評価のための水質変換マトリックス〔I〕, 水道協会雑誌, 530 (11), p.8~18 (1978).
- 2) 丹保憲仁ら：処理性評価のための水質変換マトリックス〔II〕, 水道協会雑誌, 531 (12), p.15~24 (1978).
- 3) 丹保憲仁ら：処理性評価のための水質変換マトリックス〔III〕, 水道協会雑誌, 532 (1), p.37~44 (1979).
- 4) 亀井 翼ら：水質のマトリックス的評価のためのゲルクロマトグラフィー, 水道協会雑誌, 519 (12), p.24~41 (1977).