

—有機酸,  $PO_4^{3-}$ , と  $SO_4^{2-}$  の挙動—

金沢大学 建設工学科 正 員 松井三郎

金沢大学 建設工学科 山本良子

金沢大学 大学院 学生員 丹手慎司

1. はじめに

本研究は近年開発され、新たな高性能分析機器として注目を集めている細管式等速電気泳動法を下水の分析手段として用い、その分析能力を検討し、下水処理過程における組成変化を数種の物質ごとに追ってみようとしたものである。

2. 細管式等速電気泳動法の原理

本法において試料イオンは、より高易動度のイオンと、より低易動度のイオンの間に導入して通電される。すると各イオンは泳動過程で固有の易動度に応じて分離され、分離の過渡状態では相違しているイオン速度も、やがて定常状態に達すると先行イオンの後に反対イオンのみから成るエネルギー的不安定なゾーンを生じないため連続したゾーンとなり、各ゾーンが等速で移動するようになる。こうして分離された各ゾーンが固有の電位こう配と、構成イオン量に比例したゾーン長を持つところから、定性、定量が可能となるのである。

3. 実験条件

本実験では分析用細管式等速電気泳動装置として島津IP-IB型を用いた。その他の諸条件として、

試料液は、  
 $0.01 M - L - \text{Histidine HCl}$   
 $0.01 M - L - \text{Histidine}$  } / : Aceton /  
 <ターミナル液>  
 $0.01 M - n - \text{Caproic Acid}$

泳動電流 -  $40 \mu A$ , 通電圧 -  $4 \sim 10 kV$ , 微分モード - L, レンジ -  $256 mV$ , チャートスピード -  $20 mm/min$ , キャピラリチューブ 長さ -  $20 cm$  内径 -  $0.5 mm$ , 温度 -  $20^\circ C$

以上の条件下で、下水中検出可能な物質は、 $SO_4^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S_2O_6^{2-}$ ,  $S^{2-}$ , 乳酸,  $PO_4^{3-}$ , 酢酸, プロピオン酸, ギ酸, ビルビン酸である。

4. 細管式等速電気泳動法の精度、従来法との比較

ここでは1例として下水中最も優勢なイオンの1つ、 $SO_4^{2-}$ を測定することによって比較検討を行なった。 $SO_4^{2-}$ の定量を従来法(吸光光度法)と種々の項目において比較検討したものが表1である。また、同一下水試料において本法による $SO_4^{2-}$ 定量値をX、従来法による定量値をYとして18サンプルにおいてプロットしたものが図1である。両値より求めた直線の回帰につい

| $SO_4^{2-}$     | 細管式等速電気泳動法  | 吸光光度法   |
|-----------------|---|---|
| 定量精度            | $\pm 2.2 \%$  |   |
| 定量範囲            | 試料注入量<br>$10 \mu l$ で $2.0 ppm$ 以上<br>$20 \mu l$ で $1.0 ppm$ 以上<br>さに多量投入すれば<br>$1 ppm$ 以下も定量可能 | $0.1 \sim 1 mg$<br>$10 \mu l$ では $10 ppm$ 以上<br>(上下試料の方法<br>では $1 ppm$ 以上)  |
| 前処理             | 沪過  | 濾   |
| 他のイオンの影響        | ほとんどなし  | $NO_3^-$ , $CO_3^{2-}$ , $HCO_3^-$ は<br>$50 ppm$ 以上は妨害<br>$PO_4^{3-}$ , ヒ酸, セレン酸<br>パナジン酸イオン $Cu^{2+}$<br>は微量でも妨害 |
| $SO_3^{2-}$ の分離 | 同時に分離定量可能   | $SO_3^{2-}$ の影響はないが別にサンプルをとって滴定法によって定量しなければならぬ。   |
| その他             | 本実験条件下では $PO_4^{3-}$ 有機酸も同時定量可能   |   |

表 1 細管式等速電気泳動法と吸光光度法の比較

て調べたところこの直線の99%信頼区間に $Y = X$ が入っており、このことは本法による定量が従来法とよく一致していることを示している。

以上より、細管式等速電気泳動法は多くの長所を持ち、本法を水質分析に用いることの有利さが示された。

### 5. 下水処理場、室内実験における測定結果

細管式等速電気泳動法を用いて、3の実験条件で実際下水を分析した結果、検出された優勢イオンは $SO_4^{2-}$ 、乳酸、 $PO_4^{3-}$ 、酢酸、およびプロピオン酸であった。表2に金沢市A下水処理場における測定結果を示す。表中、有機酸(酢酸、乳酸、プロピオン酸)の増加は処理過程における嫌気性状態の進行を表わしており、 $PO_4^{3-}$ の増減は微生物による過剰取込みが原因として起ったものである。図2は人工下水を用いた回分式エアレーションによる $PO_4^{3-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 濃度の時間変化をDO、pHと併に示したものであるが、従来より $PO_4^{3-}$ の微生物による過剰取込みの要因としてはDO、pHが知られており、図において $PO_4^{3-}$ 濃度のピークとDO、pHの谷とがよく一致していることがわかる。一方、 $SO_4^{2-}$ は下水中かなり高濃度で存在しており処理過程において顕著な変化はみられないが、表2エアレーションタンクにおいて濃度が一時的に低下している。図2において、 $SO_4^{2-}$ はエアレーション開始後1~2時間に濃度の谷をとり、エアレーションによる $SO_4^{2-}$ の濃度低下は間違いない現象と思われる。これはエアレーションによる種々の状態(pH、DO、その他)に応じて変化するものと考えられるが、 $PO_4^{3-}$ とは逆の取込みと放出を行っているようにみえる。

6. 今後の課題

細管式等速電気泳動法の測定条件を変えらることによって今後、前記以外の無機イオン、有機酸などにおいて、生物処理過程での挙動を追跡してゆくつもりである。

〔謝辞〕 研究の場を与えてくださった金沢市下水道部の皆様方に厚く御礼申し上げます。

### 〔参考文献〕

- 1) 秋山純一・水野俊英・塩貝恭代；「細管式等速電気泳動実験法」島津評論 第34巻 第1号
- 2) 八木孝夫；「細管式等速電気泳動分析法による水の分析」島津科学器械ニュース Vol. 20 No. 1

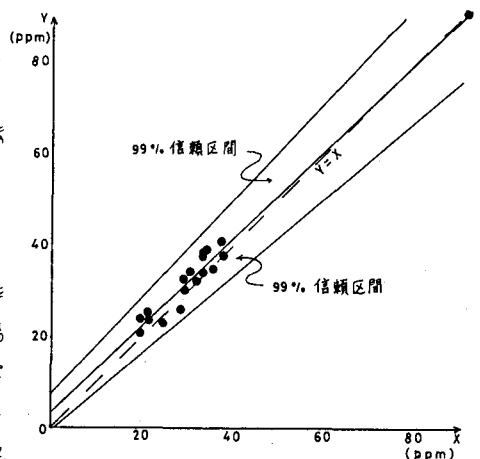


図-1 XとYの回帰直線と、99%信頼区間

|                 | $SO_4^{2-}$ | 乳酸   | $PO_4^{3-}$ | 酢酸  | プロピオン酸 |
|-----------------|-------------|------|-------------|-----|--------|
| 流入水 (11)        | 37.8        | 2.9  | 5.2         | 1.7 | 0      |
| 初沈越流水 (17)      | 37.7        | 11.3 | 4.8         | 5.4 | 0      |
| エアレーションタンク (11) | 34.5        | 0.6  | 3.8         | 0   | 0      |
| 終沈流入水 (9)       | 34.3        | 1.4  | 1.8         | 0   | 0      |
| 終沈越流水 (9)       | 36.2        | 1.6  | 6.6         | 0   | 0      |
| 初沈余剰汚泥 (7)      | 0           | 0    | 0           | 417 | 555    |
| 消化タンク出汚泥 (8)    | 0           | 0    | 25.1        | 118 | 0      |

( )中はサンプル数 単位はppm

表-2 金沢市A下水処理場における測定結果

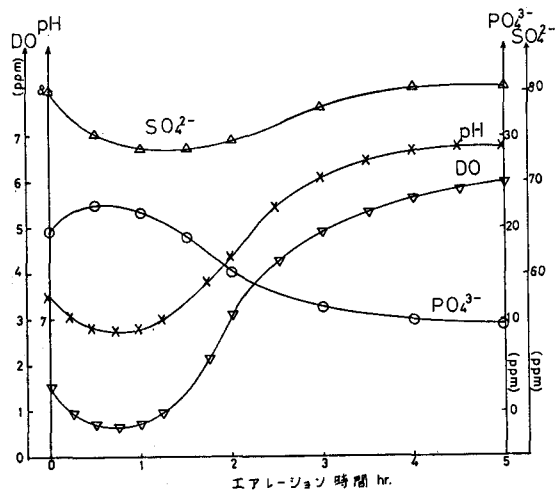


図-2 エアレーションによるDO、pH、 $PO_4^{3-}$ 濃度、 $SO_4^{2-}$ 濃度の時間変化