

湿式酸化法の基礎研究

東京大学工学部 正会員 工博 近藤 孝子(〇)

〃

有藤 隆

汚泥処分法の一つである湿式酸化法⁽¹⁾⁽²⁾について、反応機構を知ることを目的として本研究を行なった。まずはじめに、いくつかの純物質をつかって、 $K_2Cr_2O_7$ -COD や BOD を、反応温度上昇にともなう、どのように減少するかを調べ、代表的な物質の燃焼特性をみた。次に、反応生成物より詳細な分析を行なって、反応経路についてのいくつかの知見を得た。

Table I. Conditions of oxidation.

Sample No.	Temp. (°C)	Pressure (Kg/cm ²)	Time (hr)	Raw materials
0101	150	56	1:00	activated sludge 3.96 x 10 ⁵ (COD)
0102	180	62	1:20	
0103	200	65	:55	
0104	250	98	1:10	
0401	150	50	:00	activated sludge 3.92 x 10 ⁵
0402	150	42	1:30	
0403	180	50	1:05	
0404	200	59	1:15	
0405	230	79	1:05	activated sludge 5.80 x 10 ⁵
0901	120	45	1:15	
0902	140	47	1:10	albumin 1.23 x 10 ⁵
0201	170	69	1:20	
0202	210	87	1:00	
0203	250	110	:57	casein 1.22 x 10 ⁵
0204	170	50	1:10	
0205	210	80	1:15	
0206	250	90	:57	casein 1.50 x 10 ⁵
0601	160	52	1:05	
0602	170	57	1:15	
0603	190	65	1:00	cellulose 1.09 x 10 ⁵
0604	210	71	1:05	
0605	250	98	:55	
0301	190	70	1:10	cellulose 1.09 x 10 ⁵
0302	210	80	1:10	
0303	230	93	1:10	
0304	250	105	1:00	cellulose 1.09 x 10 ⁵
0801	150	51	1:00	
0802	170	59	1:00	
0803	200	71	1:05	lignin 1.94 x 10 ⁵
0501	150	49	1:22	
0502	180	56	1:05	
0503	200	62	1:00	lignin 1.94 x 10 ⁵
0504	230	86	1:00	
0701	110	42	1:00	
0702	130	46	1:00	

I. 実験方法

1. 酸化条件—ナックドライブ式オートクレーブ(内容積 560 ml) 中に、試料 300 ml を入れ、約 30 気圧の酸素を充填し、所定の温度で温度をあげて反応させた。いずれも同方法である。室温から所定温度より 20° 以下位までの間は、大体直線的に温度を上昇させ (120°C/hr), 所定温度に達してから、の時間を反応時間とした。詳細な酸化条件を表 1 に示した。攪拌回転数は約 500 r.p.m. であったが、攪拌の強弱は反応に影響を及ぼさなかった。

2. 分析—冷却後、気体及び酸化混合液との上澄液について以下の項目の分析を行なった。

2a. 気体—反応気体は完全に KOH に吸収させて CO₂ の量を測定した (液中に溶けていた CO₂ も、O₂ でパーセント)。一方、KOH に吸収させる前の気体の一部を注射器でぬきとり、ガスクロマトグラフ—(Molecular Sieve 5A とシリカゲルを中間セル方式で連結) で、N₂, O₂, CO₂, CO の定量分析を行なった。気体は主として O₂, N₂, CO₂ からなり、200°C 以下の低温で酸化させた時のみ、H₂ の CO から来た。

2b. 酸化液

$K_2Cr_2O_7$ -COD [以下 COD と略記], アルミノイド窒素 [Alb-N], アミノ酸窒素 [Mn-N] (蒸留滴定法), 固形分指標 (FS, TS, DS),

酸度, アルカリ度の測定は下水試験法によった。ケルゲル重量(全重量とほぼ同じが多い)は, 下水試験方法をやや修正して用いた。(付録 2 参照)。

アミノ酸 C. G. Pope⁽³⁾の方法によった。この方法の原理は, $pH=9.5 \sim 10.0$ で, 銅-アミノ酸錯体の形成させ, 硫酸後 2 価の銅とヨード滴定で求めることにより, アミノ酸の量を知ることにある。

遊離のアミノ酸測定の際には, すべての試料は湯浴上で 2 回蒸発乾固して, アミノ酸を揮散させて後, 上記の操作を行なった。

結合アミノ酸(蛋白質)測定の際には, 試料 2.5~5.0g と 6N HCl (特級濃酸を更に蒸留したもの) 200cc と試験管に入れ, 減圧にして後密閉し, $105 \sim 110^\circ C$ の恒温槽中に 24 時間放置した。

加水分解後, 湯浴上で 2 回蒸発乾固して HCl を揮発させ, 上記の方法によってアミノ酸を測定した。

脂肪酸 全脂肪酸は, エーテルで連続抽出し, KOH で滴定して求めた。一方, 各々の脂肪酸の分析はガスクロマトグラフィーによった。検出器は水素炎型, カラム充填剤は DEGA-P (diethylene glycol adipate polyester) と H_3PO_4 を Chromosorb W につけた⁽⁹⁾。 α -萘車酸を内部標準として用いた。

3. 試薬 分析に用いた試薬はいずれも特級試薬。HCl は更に蒸留, エーテルは数回に及び洗浄を行なった。酸化物として用いたアルブミン, カゼイン, セルロース末は, 級なしで, それ純度は高くない。リグニン(脱アルカリ)の純度は 95% である。

II. 実験結果と議論

1. 反応の概観

ミルク飼料汚泥汚泥, カゼイン, アルブミン, セルロース, リグニンについて, 酸化温度と酸化混合

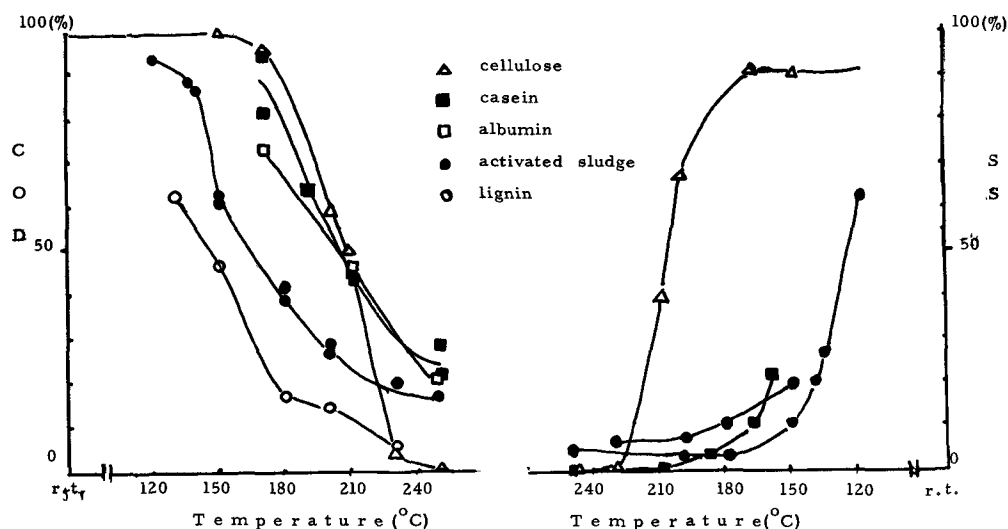


Fig. 1. Temperature Dependency of COD and SS.

液のCOD, SSとの関係を図1に示した。CODは原料のCOD, SSは原料のTSに対する割合(%)で表わしてある。カゼインと汚泥のSS成分は極めて早く除去されるが、セルロースやリグニンのSS成分は、やや除去されない。一方、COD除去の傾向をみると、セルロースとカゼインとは、210°C位までほとんど同様な挙動を示す。210°Cより高温ではセルロースはほとんど完全に腐えてしまうが、カゼイン、アルブミン、汚泥などは強うちになつてしまつて、更に温度をあげても、CODはほとんど減少しなくなってしまう。これは、蛋白質は低い温度で溶解化するので、SSは早くなくなるが、溶解した物質の酸化はそれほど容易ではないこと、一方、セルロースは溶解しにくいから、全体としての酸化されやすさは、低温では蛋白質(カゼイン、アルブミン)と同じ位、高温では蛋白質以上であることを示している。リグニン反応は、全体の持ちはセルロースに似てゐるが、セルロースよりは、ずっと酸化されやすい。(41)

2. 反応のつづきの段階

2-a. 溶解化

II-1 で述べたことを、もっとは、明らかにするために、汚泥、カゼイン、リグニンについて、混合液のCOD

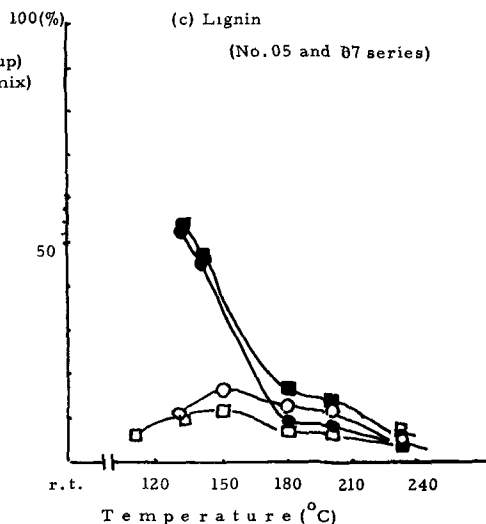
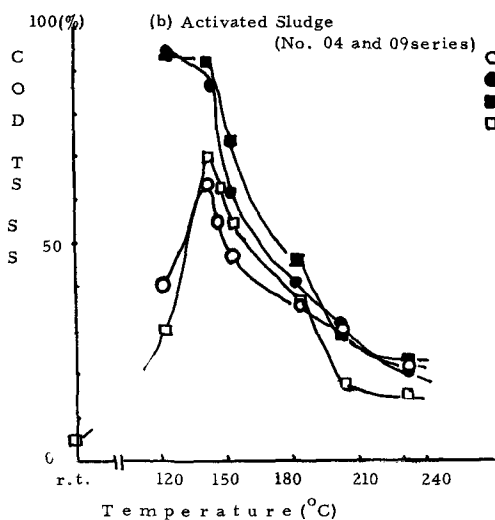
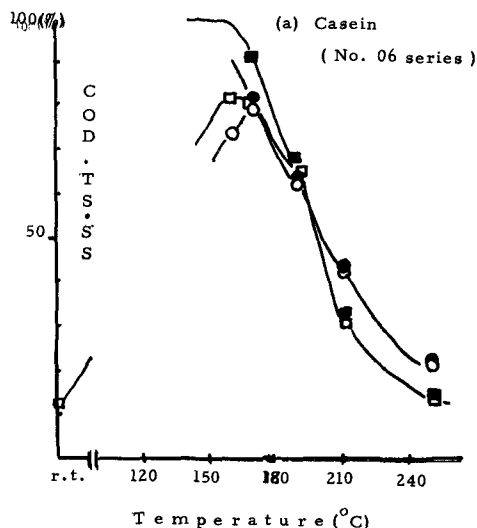


Fig. 2. Typical patterns of solubilization and oxidation.

Table II. Nitrogen Balance

Sample	Kjeldahl-N $\times 10^{-1}$	NH ₃ -N $\times 10^{-1}$	Alb-N $\times 10^{-1}$	Free-Amino-N $\times 10^{-1}$	Total-Amino-N * $\times 10^{-1}$
Raw Sludge (mg/l)	208 (100%)	5.84 (2.8%)	138 (66.3%)	24.6 ** (11.8%)	128 (61.6%)
150-0 (No.0401)	M 218 (100%)	42.4 (19.4%)	115 (52.8%)	15.0 (6.9%)	94.5 (43.3%)
	S 141 (100%)	49.0 (34.8%)	99.6 (70.6%)	14.0 (9.9%)	98.5 (69.6%)
150-1 (No.0402)	M 211 (100%)	47.1 (22.3%)	122 (57.9%)	5.7 (2.7%)	39.3 (18.6%)
	S 191 (100%)	89.6 (46.9%)	90.9 (47.6%)	6.1 (3.2%)	59.8 (31.3%)
180-1 (No.0403)	M 217 (100%)	133 (61.5%)	51.6 (23.8%)	1.2 (<1%)	7.4 (3.4%)
	S 179 (100%)	113 (63.1%)	72.9 (40.7%)	3.3 (1.8%)	13.1 (7.3%)
200-1 (No.0404)	M 183 (100%)	130 (70.9%)	31.5 (17.2%)	trace (<1%)	6.7 (3.7%)
	S 190 (100%)	146 (76.8%)	40.9 (21.5%)	1.3 (<1%)	6.8 (3.6%)
230-1 (No.0405)	M 190 (100%)	---	---	0	2.7 (1.5%)
	S 190 (100%)	154 (81.0%)	28.1 (14.8%)	0	3.2 (1.7%)
Raw Casein (mg/l)	144 (100%)	0	50.4 (35.0%)	0	106 (73.6%)
160-1 (No.0601)	M *** 121 (100%)	16.3 (13.5%)	56.2 (46.5%)	8.6 (7.10%)	72.6 (60.1%)
	S 126 (100%)	14.6 (11.6%)	43.3 (34.4%)	8.8 (7.0%)	68.4 (54.2%)
170-1 (No.0602)	M 141 (100%)	36.7 (26.0%)	62.1 (44.0%)	6.2 (4.4%)	56.3 (40.0%)
	S 152 (100%)	35.6 (23.4%)	57.9 (38.1%)	8.2 (5.40%)	55.2 (36.3%)
190-1 (No.0603)	M 144 (100%)	66.0 (45.8%)	55.2 (38.3%)	3.4 (2.36%)	23.1 (16.0%)
	S 142 (100%)	61.6 (43.5%)	41.5 (29.2%)	6.0 (4.23%)	16.7 (11.8%)
210-1 (No.0604)	M 141 (100%)	101 (71.7%)	30.0 (21.3%)	1.2 (0.85%)	9.8 (6.95%)
	S 142 (100%)	98.5 (69.3%)	21.4 (15.1%)	2.0 (1.4%)	14.2 (10.0%)
250-1 (No.0605)	M 126 (100%)	102 (81.0%)	14.7 (11.7%)	0.7 (0.6%)	4.1 (3.3%)
	S 126 (100%)	97.6 (77.5%)	11.0 (8.74%)	0.9 (0.7%)	2.0 (1.6%)

* Total-Amino-N = Free-Amino-N + Bound-Amino-N.

** 生汚泥の上澄液には、遊離のアミノ酸は存在しない

*** 試料の一部が攪拌棒にニベリついてとれなかったため、この値は全リ倍用できない

M: 混合液

S: 上澄液

[COD(mix)] と上澄液の COD [COD(sup)] 及び TS (全固形物重量), DS (溶解性固形物重量) の温度変化を図 2 に示した。COD は原料の COD (mix), TS, DS は原料の TS に対する割合 (%) で表わしてある。カゼインでは、極めて低い温度 (160~170°C) で、ほとんどすべての固形物が溶解し、したがって広い温度領域にわたって TS ≒ DS という関係がなりたっている。一方、リグニンでは、溶解している割合は極めて低い。この傾向はセルロースでは更に顕著で、170°C 以下ではほとんど溶解性成分は存在しない。170°C 以上でも溶解部分は原料全重量の 10% 位にすぎない。活性汚泥は、T 度との両者の中間であるが、全体が析相はカゼインに近い。汚泥を 150°C で 1 時間焼いた時、全 COD 物質の 75% が溶解しているが、窒素成分は 90% が溶解している。

カゼインなどの場合、溶解性物質は、全反応の中間体であって、溶解 → 酸化 という過程を経ることは明らかなであるが、セルロースやリグニンなどの場合、全量の 1 割程度での溶解性物質が、全体の酸化反応の中間体なのか、それとも反応の途中に副成されたものが明らかなではない。したがって、後者の場合、溶解後に酸化に必要なスチッフであるかどうかはわからない。

溶解には、湿式酸化反応の一つの特長であり、溶解性 = 加水分解と考えられているのが普通である。勿論、これが一番考えやすい訳で、誰も確かめていない。蛋白質の場合、加水分解によってアミノ酸になって溶けているのであろうか？ アミノ酸を測定したところ、表 II のような結果を得た。意外なことに、遊離のアミノ酸は、溶解しているアルファミノイド性窒素化合物の 1 割以下であって、大半がペプチド結合を保持したまま溶解しているのである。最初不溶だった物質が、溶けるようになるが、それは決してアミノ酸単位まで加水分解されている訳では

Table III. Lower Fatty Acid Analysis (mg/l)

01 Series : Activated Sludge

Sample No.	0101	0102	0103	0104	0401	0402	0403	0404	0405
Temp.(°C)	150	180	200	250	150	150	180	200	230
C ₂	1240	3250	3200	2780	609	1690	2680	3430	3260
C ₃	71	146	106	56	29	43	127	115	67
i-C ₄	35	67	49	21	9	20	14	19	12
n-C ₄	21	32	21	trace	14	12	trace	7	?
i-C ₅	35	59	35	trace	trace	46	50	39	15

02 Series : Albumin and Casein

Sample No.	0201	0202	0203	0204	0205	0206	0501	0502	0503	0504
Temp.(°C)	170	210	250	170	210	250	150	180	200	230
C ₂	564	1430	1520	248	1330	1340	462	1000	960	895
C ₃	31	49	29	14	60	28				
i-C ₄	37	50	22	16	51	19				
n-C ₄	21	17	28	16	18	15				
i-C ₅	47	62	94	35	55	11				

05 Series : Lignin

C₂ : acetic acid C₃ : propionic acid C₄ : butyric acid C₅ : valeric acid

ないのである。このことは汚泥の場合 (No. 14 series) にもあてはまる。溶解化とは、蛋白質の二次構造の破壊などが、これとも部分的な加水分解などが、溶解性物質の分子量分布を測定して、この問題を解決しようと考えている。

汚泥処理という極めて現実的な問題を考えながらも、一定程度の溶解成分を再び生物処理にかけなければならず、どの温度で蒸発をうき、生物反応にかけるかが、全体として合理的なのかを決めるためにも、この溶解性物質の性質を知らなければならぬと思う。その構造ももう少し決定しながら、これらの生物分解性（主としてエネルギーに使われる物質が、菌体構築のために使われる物質が、などの違いを含めて）についての研究もしなければならぬ。

2-b 酸化

酸化段階は、酸素についてのバランスをみてみると、吸収された酸素は、必ずしも完全燃焼に使われている訳ではない。生成した CO_2 の量と、減少した COD の量とをいずれも酸素の単位で表わして、(生成 CO_2) / (減少 COD) を炭酸ガス化率と名づけることには、汚泥とかリグニンでは COD の大部分が除去された時、炭酸ガス化率は約 40~50% にすぎず、吸収された酸素の半分は CO_2 以外の物質になって溶液中に残っていることを表現している。この炭酸ガス化率は、反応進行と共に段々高い値になり、COD 除去率 80% 位では、汚泥で 80%、リグニンでは 80~95% 位の値を示す。一方、カゼインでは、炭酸ガス化率は、最初から割合高く、COD 除去率 30% の時、すでに 80% を示し、反応進行と共に、100% 近い値を示す。このことは、酸化反応に酸素は吸収するが CO_2 も生成しない段階と、やがてこれらの中間体が燃えて CO_2 も生成するという段階があり（明確に区別はできないが）、リグニン、汚泥では前者の段階がかなり大きな影響を反応の全体像に与えているが、カゼインでは前者の影響は余りなく、むしろ反応の最初から、物の方からほとほと切れて CO_2 と NH_3 を生成するというような燃え方をしているようである。

2-c 残留物質

反応の最後に尚、残る物質は何かというのを検討するため、反応過程を通じて、全有機酸量と脂肪酸の各成分分析を試みた。全有機酸量は、連続エーテル抽出で求めようとしたが、24 時間抽出で 85% ほどしか抽出されず、しかも物質により差があるなど、実験方法が十分確立していないので、ここでの報告は差し控える。水素炎型ガスクロマトグラフによる、脂肪酸の定量分析の結果を表 III に示した。脂肪酸の殆んど大部分は酢酸が占め、酢酸は 180°~200°C で最高値になり、更に高温では徐々に減少する。酢酸を単独で反応させた場合、230°C では殆んど酸に変わらず、250°C 1 時間の反応ではじめて 10% は酸化される⁽⁶⁾。

表 III に示した物質の他に C_6 ~ C_7 を含んだ有機酸が 10~7% ありわかった。クロトン酸と α - C_6 の量は小さいとさえうれば十分を除いて、他の 3 つは、芳香族などが、残りは、何処かに側鎖のある化合物だと、正確な同定はできなかった。

250°C で酸化させた後、液に残る COD は、汚泥の場合 $69 \times 10 \text{ mg/l}$ 、リグニンでは $255 \times 10 \text{ mg/l}$ 、カゼインでは $231 \times 10 \text{ mg/l}$ であるが、これらのうち、酢酸の COD の占める割合は、43%、64%、62% である。リグニンでは、230°C の酸化液の残留 COD の 87% は酢酸が占めている。リグニンでは、酢酸も含まれているのではないかと考えられるが、水素炎型で

は、窒素は検出できないので、目下ガスクロマトグラフで検出容易な熱伝導度型と水素炎型を直列に
つないだものにすると、窒素も含めて一緒に分析できるよう改良中である。

汚泥等で、酢酸以外の残留物はアルファミド性窒素を含む化合物であり、窒素1gあたり、CO₂
8〜9g位あるとすれば、残留CO₂すべてを説明できる。アミノ酸、蛋白質系統の物質なら、
この値は必ずしも不自然ではない（カゼインなら10、バクテリアの細胞質と同じ分子式の物質なら
17、アミノ酸では3〜15g位ある）。しかし、少なくともアミノ酸も蛋白質も含まれていない
のであるから、250°Cに荷重酸化されずに残っているアルファミド性窒素化合物は何か？

Ⅲ. 今回の実験の欠陥

1. 所定の温度に上昇させるまでの時間がかなりずき、逐次論的な解析が困難になっている。
2. 固形分の多い混合液の分析に、ヒポットが不向きであり、このためどうしても低温で酸化
させるとCO₂の値は必ず低い値になることがある。
3. 物質の種類として、この世に油、ワックス、複雑な蛋白質である肌、髪の毛等の酸化の研究を
予定していたが、手配がうまくいかず、かなり片手落ちの仕事になっている。
4. 吸収法によるCO₂の全量を求めるというが、このままでは微量のCO₂量を正確に求める
ことがむずかしい。液滴などの混入による誤差も大きい。
5. 酸素と窒素の割合はバランスは、大体とれているが、炭素についての物質収支がとれていない
ので、有機炭素の測定を試みたが、汚泥などで必ずしも再現性のあるデータが得られず、目下
あきらめ気味である。
6. アミノ酸、脂肪酸の分析にあたって、前処理が不十分である。このことは、有機物の系統的な分
析をしていないことにもつながり、重要な物質ととり残す可能性もあるので、鬼のツリたよ
うにアミノ酸と脂肪酸と分析するのではなく、やはり有機物全体とあわせてゆく方法に
いつか切りかえるべきであると考え。分析能力の他の制約から、当面はこのままの方針でゆ
くことになると思うが。
7. この反応を研究していて、汚泥ともやしてしまつて良いのかという疑問に、しばらくつづきま
す。この方法が、目先の経済性とか簡便さから便利だとしても、O₂をどんどん消費してCO₂を
生成する反応をふやして、地球全体のバランスはよくなるかと思うのである。
土地の得られにくい都会で、この方法が好んで用いられるとすれば、植物が少ないうちは当然で
あつて、生成したCO₂を植物が十分吸収する（生える糧にする）余地があるとは思えない。
都会でのCO₂濃度とこれ以上増大させても、よいものだろうか？ このことを考えずに、毎日の実
験に追われている。

Ⅳ. まとめ

1. 湿式酸化反応は、溶解と酸化という二段階の反応と経るといわれているが、物質によりその様相は
非常に異なる。蛋白質系統は溶解が容易であるが、セルロース、リグニンなどは溶解しにくい。
しかし、溶解の難易は、酸化の難易と必ずしもつながらない。

2. 溶解には即ち、加水分解であると従来から知られてきているが、少なくとも蛋白質に関する限り溶解しても、バラバラのアミノ酸になつてゐる訳ではない。大部分のヘプタド酸は、そのまゝ保存されている。
3. 溶解性物質の性質（大きさや生物分解性など）を知ることは、廃水処理全体の中で本反応の位置をどう見よと極めて重要である。
4. 250°Cで尚、液中に残っているCOD成分の半分以上が酢酸、残りは構造不明のアルファミノイド性窒素を含む化合物である。

本研究をするにあつて、徳平 淳教授、山崎 康男技官、茂田恵子事務官に、並々ならぬ御協力をいただきました。感謝いたします。

References

- (1) F. J. Zimmermann, "New Waste Disposal Process", Chemical Engineering, 65, Aug-25, 117(1958).
- (2) F. J. Zimmermann, "Wet Air Oxidation", Industrial Water And Wastes, 6, July-August, 102(1961).
- (3) C. G. Pope and M. F. Stevens, "The Determination of Amino-Nitrogen Using a Copper Method", Biochemical Journal, 33, 1070(1939).
- (4) J. J. Murtaugh and R. L. Bunch, "Acidic Components of Sewage Effluents and River Water", Jour. of WPCF., 37, 410(1965).
- (5) G. H. Teletzke, W. B. Gitche, D. G. Diddams, and C. A. Hoffman, "Components of Sludge and Its Wet Air Oxidation Products", Jour. of WPCF., 39, 994(1967).
- (6) T. Yamazaki, Master Thesis, University of Tokyo, 1969.
- (7) Y. Yamazaki and J. Kondo, unpublished data (1967).

註

- (1) 下水処理上の汚泥は、本研究に用いたミルワ銅汚泥に比べ、約20°C温度に対する抵抗性が高いと考へるべき。
- (2) 金属イオンの存在は、アミノ酸の分解を促進する。

付録一 分析法の検討

1. アミノ酸

アミノ酸と銅との可溶性錯体を作らせる C. G. Pope⁽³⁾ の方法を、次の各項目について検討した。

1.1 遊離アミノ酸

a. グリシン, スレオニン, プロリン, アスパラギン, ケロジン, アスパラギン酸, アラニン, L-ロイシン, グルタミン, セリン, バリン, グルタミン酸の 12 のアミノ酸は、夫々理論値とほぼ等しい値を出した (オエウグループ)。ヒスチジン, フェニルアラニン, ロイシン, メチオニン, アルギニン, リジンの 6 種は、理論値の 20 ~ 87 % の値しか出さなかった (オエウグループ)。しかし、濃度既知のオエウグループのアミノ酸も一定量加えると、オエウグループアミノ酸も正確に定量できる。多くの蛋白質では、オエウグループに属するアミノ酸は、オエウグループのものに比べて少ないので、実際の測定の場合は、このことを気にする必要はないと思われる。尚、本法の検出限界は 2 ppm である。

b. 妨害物質の検討 — 塩酸, 硫酸亜鉛, 硫酸マグネシウム, 硫酸銅, 硫酸アルミニウム, α-ナフチルアミン, ジメチルグリオキシム, アルブミン, アセトン, エタノール, アンモニアなどの妨害効果を調べた。アンモニアとジメチルグリオキシム以外は妨害しなかった。

c. アンモニアの除去 — アンモニア共存下で湯浴上で蒸発乾燥してもアミノ酸は破壊されないことと確かめられているので、この方法で現実にとみ分けアンモニウムイオンが除去されるのか検討した。NH₃-N の測定はそれぞれ蒸留滴定法、試料は酸化汚泥の上澄液である。(付表 1)。

繰り返しも十分とはいえないが、2 回蒸発乾燥した後、アミノ酸の測定をするには 1 回。

実際のサンプルを用いた場合の比較で、付表 2 に示す。試料はカビ菌を焼いた アミノ酸測定結果の 混合液である。

1.2 結合アミノ酸 (蛋白質)

塩酸により結合しているアミノ酸を加水分解させ、分解アミノ酸を 1.1 の方法に従って測定した。

a. 加水分解方法 — 重クロム酸 COD 測定に用いる装置で、環流させて蛋白質を分解させる方法では、卵アルブミンでは 16 時間以後、汚泥では 8 時間以後、逆にアミノ酸が減少した。加水分解により生成したアミノ酸が再び分解されてしまうためであると考えられたので、試験管を減圧密封して 105 ~ 110 °C で反応させた。結果を付表 3 に示す。

付表 1. 乾固回数と残存 NH₃-N (mg/L)

乾固回数	A 試料	B 試料	C 試料
0	84.2	825	918
1	28.2	273	250
2	—	—	143
3	—	—	131

付表 2. 蒸発乾固とアミノ酸測定値 (mg/L)

No.	乾固せず	2 回乾固	NH ₃ -N ^(*)
0601	91	86	163
0602	67	62	367
0603	31	34	660
0604	31	12	1010
0605	21	7	1020

(*) 乾固前に試料中に存在した NH₃-N

付表 3. 蛋白質の加水分解 (全重量に対する%)

試料	アミノ酸					ケルゲール窒素		
	計算値	24 時間分解		120 時間分解		計算値	実測値	分解率
		実測値	分解率	実測値	分解率			
アルギニン	12.8	10.5	82.1	8.31	65.0	15.6	15.2	97.5
カゼイン	14.0	10.6	75.8	9.52	68.0	15.6	14.4	92.3
汚泥	—	4.65	—	4.67	—	—	7.75	—

b. HCl の除去 — 銅鉛塩球による分析に先立ち、湯浴と真空を併用して HCl を除去した。もっと低い温度で、しかも減圧にして揮発させるべきであるが、時間と装置の制約から、この方法をとった。グルタミン酸は調べた限りでは、分解しなかったが、他のアミノ酸については調べなかった。明かに不適当な方法であろう。

2. ケルゲール窒素

ケルゲール窒素 (下餾法の全窒素に相当) は、下餾法の通りに行なうと分解不十分と思われることが、度々あり (特に汚泥の場合)、少なくとも 4 時間加熱が必要であることが、安田氏によって指摘された。そこで、加熱時間を 4 時間に延長すると、ケルゲール窒素の少ない河川水などで、アンモニアより少ない値を不十分であった。この原因究明のための実験結果を付表 4 に示した。この原因は、沸点上昇のために加えた酸化銅が多すぎて沸騰があまりせず、アンモニアが逃散することにあると思われる。酸化銅を 0.1g に減らすことによって、かなり合理的な結果が得られるようになったが、それでも尚、凝縮透明にならないうえに、加熱は火を弱くするなどの注意を怠ると、やはり小さな目の値のあることが多い。

付表 4. ケルゲール分解と分解助剤 * (7) [mg/l]

分解助剤	流入下水	活性汚泥	(NH ₄) ₂ SO ₄
なし	9.4	798	286
CuO (1g)	3.6	707	54
CuO (0.1g)	9.6	929	283
CuO (0.1g) + 硫酸水銀	9.6	803	283
硫酸水銀	9.9	810	288
Se + SeO (1g)	9.6	788	282
NH ₃ -N	7.0	965	283 (計算)
Al ₂ -N	1.3	945	0 (〃)

* 実験条件: 加熱時間は 4 時間。試料と硫酸 20cc の他に、上記の分解助剤を加えた。

(7) 実験者: 山崎康男