

下水性一般有機成分の吸着特性

北海道大学工学部 衛生工学科

丹保憲仁・亀井 翼

西村 正・福士 恵一

1. はじめに 先に、ゲルクロマトグラフィックな水質の評価を行って、水質マトリックス的な水質の表示により下水・その地の有機排水の処理性を生物化学的処理・化学的凝集沈殿・活性炭吸着等について評価しうることを明らかにした。本報では、これらの全体的な処理性のうち、特に活性炭吸着処理に関する部分を取り上げて、より詳細に検討することにする。いわば、全体の水質マトリックスの中の活性炭吸着処理に対応しうる部分のサブ水質マトリックスを検討することである。統合的な水システムの中で活性炭吸着処理の占める位置を水質マトリックス的に知ることが必要であるが、個々の吸着処理プロセスの設計には、より詳細な評価が必須のものとなる。そこで、ここでは下水成分の活性炭吸着特性評価を目的として、下水をゲルクロマトグラフィにより分画し、各々の成分、もしくはその集合を個々に検討の対象として、吸着の機構を検討し、動力学的特性をも示そうとするものである。さらに、ゲルクロマトグラフィックな性質が、単に下水性有機物の吸着処理特性を示すのみでなく、より一般的な吸着特性をも示しうるのかどうかを様々なモデル物質を用いて検討し、ゲルクロマトグラフィを用いた水質サブマトリックスで吸着の基礎評価を行いうるかどうかを明らかにする。

2. 下水性有機成分に対する実験と結果

(1) 大型ゲルカラムによる下水の画群調整 生物処理下水を硫酸アルミニウムを用いて凝集沈殿処理し、大型ロータリエボレータで200倍濃縮した試料125mlをゲルにより分画した。分画には、図-1のような直径15cm長さ71cmのSephadex G-15ゲルカラムを用い、押し液にはまず蒸留水を用い、試料の溶出が見られなくなった後、0.1N-NH₄OHに変えて押し出しを続けた。分画した試料は200mlずつフラクションコレクタで分取し、各フラクションについて、全有機炭素(TOC)、紫外外部吸光度波長260m μ 、220m μ (E₂₆₀、E₂₂₀)を測定した。

このようにして得られた下水の典型的なクロマトグラムは図-2のようであり、下水のゲルクロマトグラムに特徴的な6つの画群分けを示すと、画群5を欠き、画群3が極めて少ない。(図中の画群3は高濃度濃縮により画群2・4のテーリングにより生じたものと考えられる)さらに、各画群の中では画群2と4の占める割合が多い。なお試料の回収率は、TOC換算をほぼ100%であった。

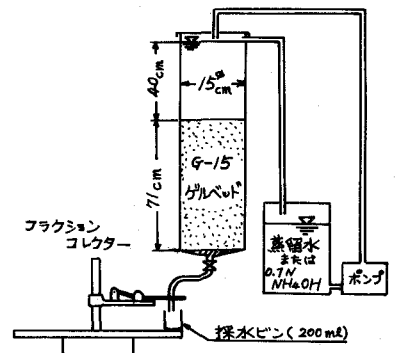


図-1 ゲルクロマトグラフィ装置

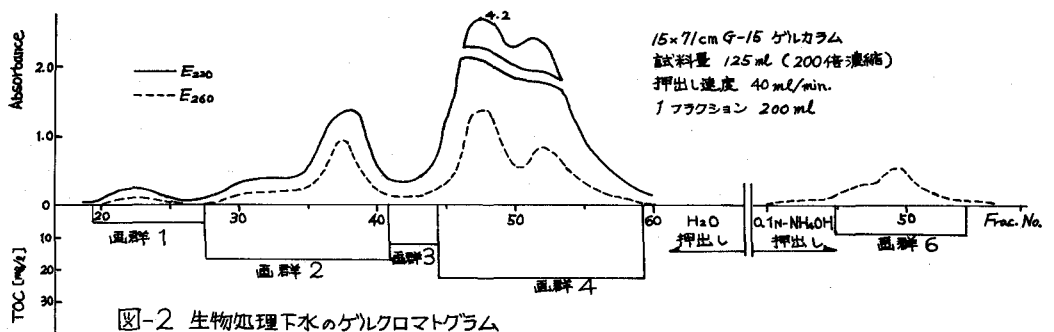


図-2 生物処理下水のゲルクロマトグラム

(2) 画群別下水成分の吸着等温線

得られた各画群（画群1・2・3・4・6）の各々について、活性炭添加量を数レベルに変えた回分式吸着実験を行った。使用した活性炭はピッツバーグ炭CALで、吸着継続時間100~300時間で吸着平衡に達した。図-3は、その時間-濃度曲線の一例である。

吸着平衡濃度と吸着量から吸着等温線を描くと、E₂₆₀については図-4、TOCについては図-5のようである。各画群の吸着等温線とも、Henry式で示した2、3の例を除けば、Langmuir式で表現できる。各画群のLangmuir係数 b （飽和吸着量） K 、Henry定数 H の値を表-1に示す。なお、各画群についてのE₂₆₀値とTOC値との相関は、図-6

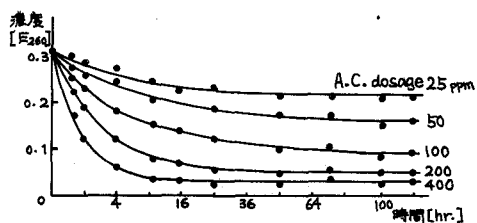


図-3 時間-濃度曲線（下水の画群4）

表-1 下水各画群のLangmuir係数 b ・ K 、Henry定数 H 、細孔内拡散係数 D

画群	E ₂₆₀ の場合			TOC の場合			
	b [1/g]	K [無次元]	D [cm ² /sec.] $\times 10^{-6}$	b [mg/g]	K [1/mg]	H [1/g]	D [cm ² /sec.] $\times 10^{-6}$
1	0.33	21.62	0.40	—	—	0.62	—
2	2.10	12.87	0.54	141.6	0.05	—	0.50
3	4.91	8.08	0.88	—	—	4.67	—
4	5.75	6.35	0.77	86.2	0.18	—	0.89
6	9.22	8.01	0.17	215.1	0.09	—	0.19

(3) 細孔内拡散係数 D の算出
吸着等温線を作成するのに用いた回分式吸着実験の時間-濃度曲線を利用し、当研究室で開発されたプログラム⁽²⁾により計算した。結果は、表-1のようである。

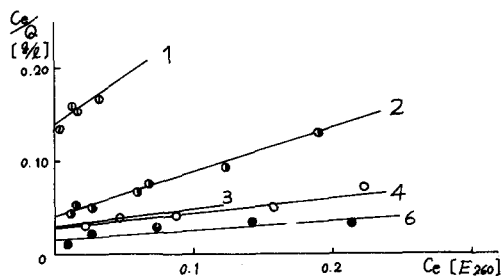
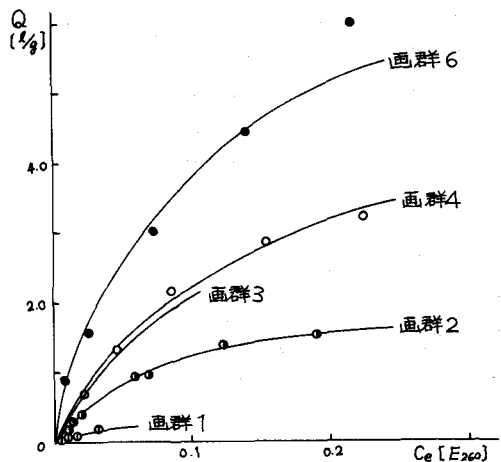


図-4 各画群の吸着等温線(E₂₆₀)

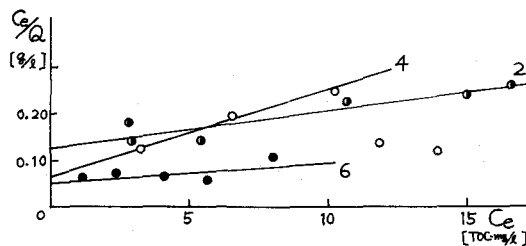
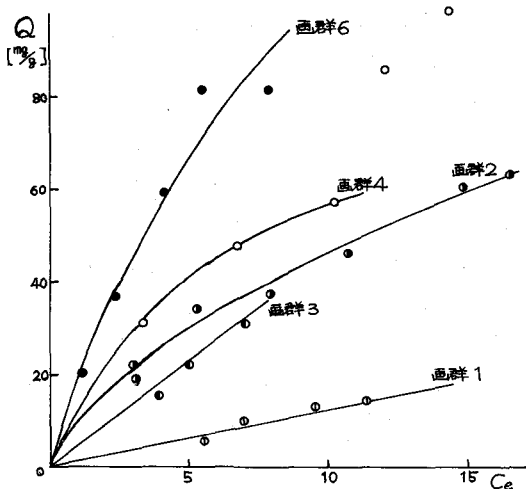


図-5 各画群の吸着等温線(TOC)

3. モデル物質に対する実験と結果

ゲルクロマトグラムによる吸着特性評価の可能性を探索するために、特徴的な数種類の純物質を用いて、そのゲルクロマトグラム上の位置と吸着特性との対応を見る実験を行った。

(1) 試料純物質のG-75ゲルクロマトグラム：

試料としては、糖類、脂脂肪族、芳香族化合物、界面活性剤等の物質について、分子量・基本構造・その他の性質を考慮し、 E_{260} とTOCと水質因子とする水質マトリックスとの対応をも考えて次のような有機物を選んだ。

すなわち、ブルーデキストラン、ラフィノース、マンノース、酢酸、ベンゼンスルホン酸(BS)、ドデシルベンゼン

スルホン酸(DBS)、フェノール、ビタミンB₁₂、p-ニトロフェノール(PNP)、メチレンブルーである。

これらの物質をゲルクロマトグラム上で評価するために、当研究室の標準的分画手法である

直径2.5 cm、長さ90 cmのG-75ゲルカラムを用い蒸留水と0.1 N-NH₄OHで2段押しをするゲルクロマトグラフィを行った。その結果は図-7のようである。

(2) 各物質の吸着等温線：

各物質について、回分式吸着実験の結果を吸着等温線で示したものが図-8であり、いずれもLangmuir式の充分に表現できる。各物質のLangmuir係数 b 、 K の値を表-2に示す。

(3) 各物質の細孔内拡散係数 D ： 2. (3) 項で述べた手法と同様にして求めた結果を表-2に示す。

表-2 純物質のLangmuir係数と細孔内拡散係数

物質名	該当分画群	分子量	吸着飽和量 b [mg/g]	定数 K [%]	細孔内 拡散係数 D [cm ² /sec] $\times 10^6$
ラフィノース	3	595	68.0	0.248	0.7
マンノース	3	180	40.5	0.005	6.0
フェノール	6	94	196	0.143	3.2
p-ニトロフェノール	画群6より後	139	370	0.102	—
メチレンブルー	画群6より後	374	320	0.313	—

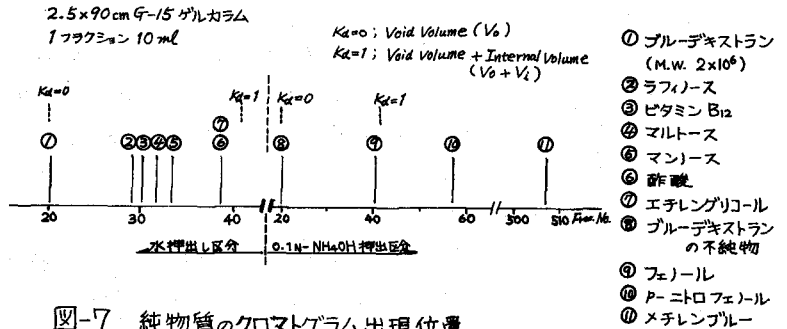
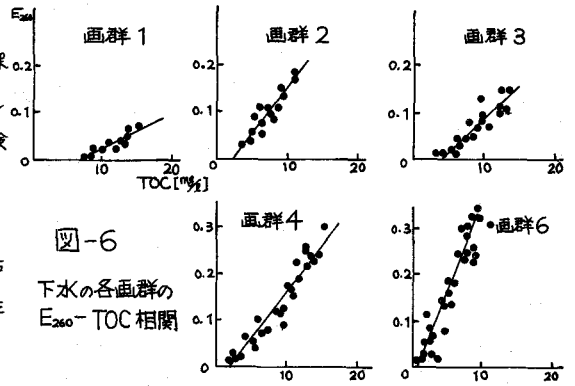


図-7 純物質のクロマトグラム出現位置

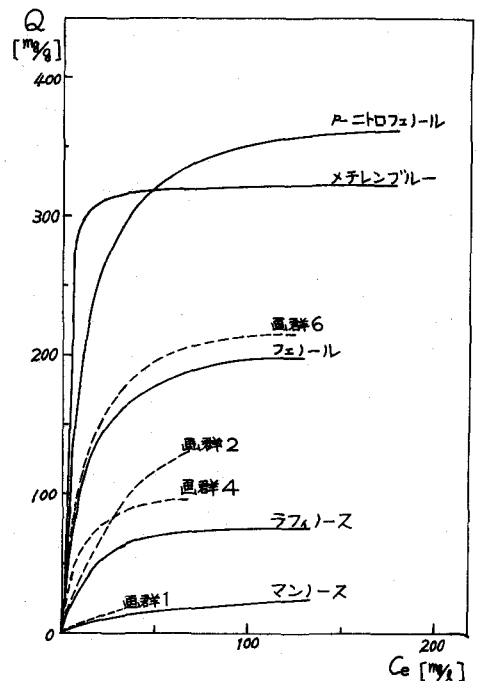


図-8 純物質の吸着等温線

4. 考察

(1) 下水性有機成分の吸着について

① 平衡吸着量について — 図-4, 5の吸着等温線や表-7の吸着飽和量 b 値から明らかなように、平衡吸着量は画群番号が増大するとともに増加していくことがわかる。

下水成分のうち、G-15ゲル粒子内部に入れない画群0、および画群1（特にE260吸収成分）は凝集沈殿処理の良好な対象成分である。したがって、本実験に用いた凝集すみの生物処理下水の画群1は凝集され難い成分が主である。凝集と吸着は、共に界面化学的反応にママえられているから、この凝集未了成分は吸着に対しても良好な対応を示さないことになる。

画群2, 3, 4は、蒸留水による押し出しで分画される成分であり（本実験の画群3は前述のように画群2と4のテーリングによるものである。）、画群2と画群4は、分子量的な差またはゲルとの親和性の差によって押し出し位置が異なってきたものと考えられる。TOCによって表現された吸着等温線では、画群2と4は同じ様な値を示しており、ただ吸着飽和量に関しては画群2が大きい値を示している。これは、同じ様な構造の物質が吸着可能な状態に置かれた時には、分子量大の方が吸着量大になるというTraube効果によるものと考えられ、特に構造上の差が分画の主因とは考えられない。E260によって表現された吸着等温線で画群4が著しく大きな吸着量を示しているのは、分子量の小さな物質は比表面積が大であり同一吸着量でも高いE260値を示すことによるものであり、画群2と4の分画が、主として分子量の大きさに由来していることを示す。

本実験では画群3の性格が現われていないが、先に行った図-9の実験データを参照すると、画群3は主にE260を発現しないTOC成分（糖類をあると考えられる）で占められ、吸着処理ではほとんど除去できないことが知られている。また図-10で画群4のE260を発現しないTOC成分は主として有機酸類と考えられ、これらも吸着の対象とは成り難い。このように、各画群のうちE260発現成分が主として吸着による除去の対象となっていることがわかる。図-6は各画群についてE260とTOCの相関を求めたものであるが、画群1と3ではE260を発現しないTOC成分が多く、逆に画群2, 4, 6では、そのほとんどがE260発現のTOC成分であり、この結果からもE260発現成分が吸着の好対象となることがわかる。

画群6は、ゲルに対する親和性の点で画群1~4と明らかに異なる。すなわち、画群4までは水相で溶出しうる成分であるが、画群6は水に対するよりはゲルに対する親和性の方が高い成分である。このゲルとの親和性により、画群6は著しく溶出が遅れるので、蒸留水による画群4の溶出が終了した後に0.1N-NH₄OHを押し出し液を用いて以下の成分を溶出させた。後述のように画群6よりさらにゲルとの親和性の高い物質があるが、一般下水・し尿の成分の中では画群6が最大のゲルとの親和性を示す成分であり、クロマトグラムでの物質収支も画群6まででほぼ100%である。（画群6はまた、自然水中のフルボ酸類や、バルブ廃水中の低分子成分と構成・挙動を等しくするものである。）画群6は、そのほとんどが

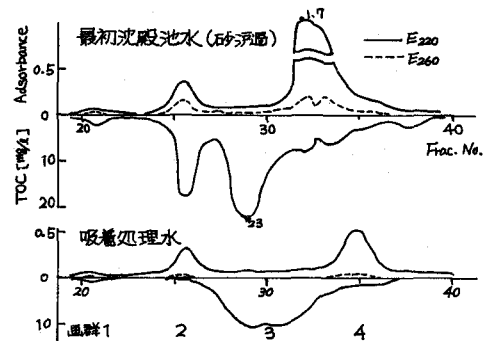


図-9 下水最初沈殿池水の吸着 (1)

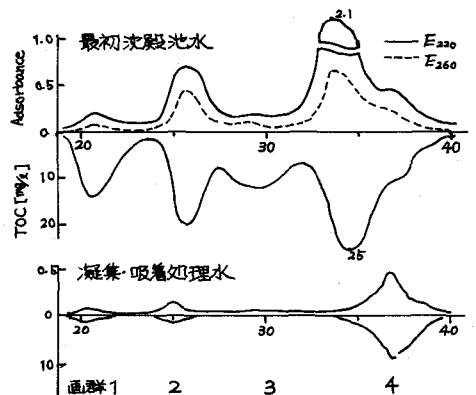


図-10 下水最初沈殿池水の吸着 (2)

E₂₆₀発現成分であり、図-4, 5のように吸着飽和量が著しく大きい。

これらの点を総合して考えると、先に明らかにした生物処理・凝集処理・活性炭吸着処理の対応成分を同定するE₂₆₀とTOCを水質因子としたG-15ゲルクロマトグラムによる水質のマトリックス表示をさらに詳細化することが可能であろう。すなわち、活性炭に対する溶質の吸着性を知るうえで、ゲルクロマトグラムの各画群の持つ特性(ゲルと溶質の親和性)をかなり信頼しうるSimulation Indexとして用いることにより、活性炭に対する吸着性をあらかじめ予測することが可能のように思われる。

⑤ 吸着速度について

吸着速度を表す情報をゲルクロマトグラムから直接求めることは今のところできないので、回分式吸着実験のデータから速度論的な基礎数値として細孔内拡散係数Dを計算した。その結果は表-1のようであり、蒸留水押し出区分では、画群1, 2, 4と分子量が小さくなるにしたがって細孔内拡散係数が大きくなっており、いわゆる分子量効果が明瞭に表われている。

画群6については、画群1~4よりもかなり小さな値であり、この平衡吸着量の高い成分が、速度的には吸着の遅い成分であることが判明した。この結果が特殊なものではないことを確認するために、同類の画群6を発現する泥炭地有機着色水を対象として吸着実験をしたところ、吸着飽和量が高いにもかかわらず、細孔内拡散係数は 0.16×10^{-6} (cm²/sec)となり同様の値を示した。(ちなみに、図-11に泥炭地水、並びに下水と泥炭地水を混合したもののクロマトグラムを、図-12に両者の赤外線吸収スペクトル[IR]を示す。クロマトグラムでは、明らかに両者の画群毎の加算性が認められ、IRについても同じ特性を示している。したがって、両者の吸着の対象となる有機物はほぼ同一成分であり、同じ挙動を示すと考えられる。) このことから、画群6を構成する成分は、活性炭の細孔内で高い拡散輸送速度を発揮しえないことが認められ、水押し出しの画群とは大きく特性の異なることに留意する必要がある。

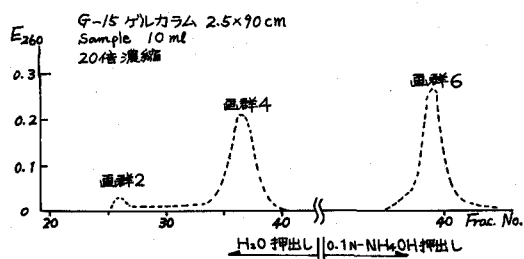


図-11a 泥炭地有機着色水のクロマトグラム

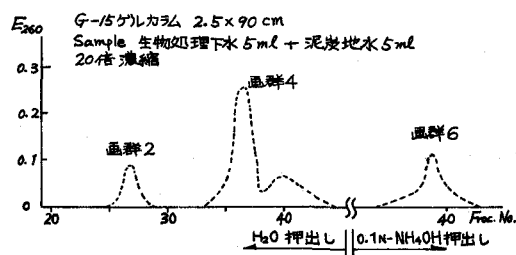


図-11b 下水と泥炭地水混合のクロマトグラム

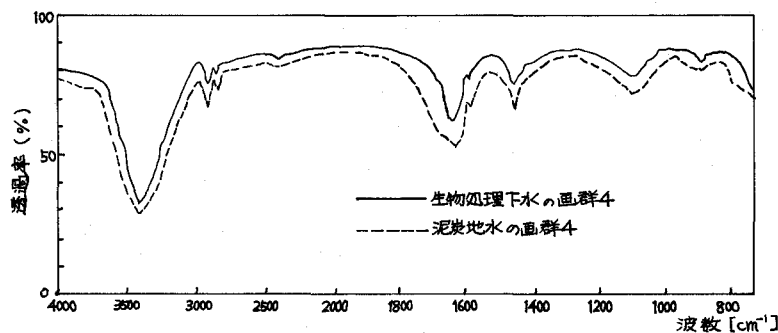


図-12 下水と泥炭地水の赤外線吸収スペクトル

試料調整;
減圧乾固後、ピリジンに転溶
脱塩し再び減圧乾固
KBr加圧成型
(サンプル2~4mg/KBr100mg)

使用機器;
日立赤外分光光度計 215型

(2) 純物質による吸着特性評価

④ 吸着平衡について

水押し出し画群のうち、E260を発現しないTOC成分(ラフィノース、マルトース、マンノース)は、図-8に見られるように活性炭に対する吸着性が低く、吸着飽和量は $10 \sim 70 \text{ mg/g-活性炭}$ で 100 mg/g をこえることはない。これらの物質では、分子量大の方が吸着飽和量が大きいというTraube効果が明らかに認められる。

水押し出し区分のなかでE260を発現する物質として、純物質では適当なものが見あたらない。天然水や若干の有機排水中に存在する成分がその主たるものと考えられ、吸着飽和量は $100 \sim 150 \text{ mg/g-活性炭}$ と、水押し出しの成分のうちでは良好な吸着の期待できる部分である。

AIN-NH₄OH押し出し区分で、下水の画群6に発現する純物質は、ベンゼンスルホン酸やフェノール等である。いずれもE260を発現し、ゲルに対して、水押し出しの画群よりは高く後述の成分よりは低いという中程度の親和性を示す。吸着飽和量は、図-8に示したように $100 \sim 200 \text{ mg/g-活性炭}$ であり、これは下水の画群6と同様の値である。

画群6の後に押出される成分であるp-ニトロフェノールやメチレンブルー等は、下水中にはほとんど存在しないものであるが、図-7に示すように、押し出し位置が著しく遅れていることから、ゲルと極めて強い親和性を持つものと考えてよい。したがって、図-8のように、 300 mg/g-活性炭 以上の大きな吸着飽和量を持ち、これらの成分についても、ゲルとの親和性が活性炭吸着の示性表示となりうることが示された。特に、これらの成分については、吸着等温式のLangmuir係数Kの値が大きく、低濃度でも高い平衡吸着量を示す。このことは、この画群(画群6の後に押出される成分)に発現することが予想される農薬・PCB・染料排水等に対する活性炭吸着の有効性を、ゲルクロマトグラム上で判断する可能性を与えるものである。

⑤ 吸着速度について

水押し出し画群のE260を発現しないTOC成分の代表物質である、ラフィノース、マルトース、マンノース等の糖類については、表-2の細孔内拡散係数の値から、分子量が小さいほど大きい吸着速度を示すという法則性が認められる。その他の物質については、ゲルクロマトグラム上の位置から一般的な速度論的評価を下すことは、現在のところ難しい。

5. あとがき

数々の成分を含む下水・有機排水等について、前処理等をも含めた膨大な実験の結果からでなければ処理性を評価しえなかった点を、ゲルクロマトグラムを一つの尺度にとって評価することの可能性を示した。

本論では、主点を下水性溶存有機成分の吸着特性に置いたが、得られた知見は、同様な資料の集積の上で広汎な対応物質に拡大しうることが予想される。

また、下水性の吸着対象有機成分と天然水中のそれらが、ほとんど同一の成分であり、同じ挙動を示すことも明らかになってきた。

在来、物質の吸着性の大小を論ずるにあたって、その親水性・疎水性・官能基の形態、その他の化学的特性を同定し分類しようという研究例が多かった。しかしながら、現実には、未知物質に対するこのような分類は不可能に近い。本報によれば、これらの難点を克服して、処理の対応性をG-15ゲルクロマトグラムにより、ほぼ同定しうるのでないかと考える。

<参考文献>

- (1) 丹保憲仁・亀井翼;環境制御指標としての水質マトリックス, 第9回衛生工学研究会論文集(1973)
- (2) 福原英夫・高桑哲男・丹保憲仁;細孔内拡散モデルによる活性炭吸着プロセスの解析(I), 土木学会第29回年次学術講演会概要集(第2部), 水道協会誌投稿中