

# 酸化チタンを用いた太陽光光分解法の浄水処理への応用

一田謙一, 松田朋子, 武富眞, 谷崎定二, 橋本昭雄, 江口征夫, 鈴木學  
 石橋正博 (北九州市水道局)  
 高木晋介, 中野勝之 (福岡大学)  
 第52回水道研究発表会 (盛岡市)  
 平成13年5月

## 1 はじめに

酸化チタンは紫外線存在下において、トリハロメタン、農薬、環境ホルモン物質などの有機物質やウイルスを含む微生物を破壊して除去する能力があることが明らかとなってきた<sup>1)</sup>。当アクア研究センターでは実験室レベルで酸化チタン光触媒による蒸留水中での環境ホルモン物質などに対する分解作用を検討してきた<sup>2)</sup>。しかし、上水での使用を考えると、水道水には様々な無機イオンや有機物等が含まれているため、それらの存在下でどのような影響や効果があるか調べる必要がある。そこで、今年度から浄水場野外にリアクターを設置し、太陽光のもとで浄水中に含まれる有機物質の変化を約3ヶ月間観察し、酸化チタン触媒による効果とその持続性を検討した。

## 2 実験方法

### (1) 酸化チタン太陽光光分解装置

ガラス管を1mごとに5回折り曲げたユニットを13本並列に連結し、ステンレス製反射板上に載せた装置を本城浄水場内に設置した。ガラス管には酸化チタン触媒を充填し、後述する浄水をSV=5の速度で通水した。

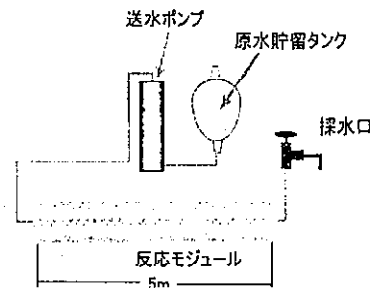


図1 酸化チタン太陽光光分解装置模式図

### (2) 採水

実験は2000年9月18日から12月21日の94日間実施した。酸化チタン処理原水として、実証プラントで遠賀川河川水を塩素注入条件下で凝集・沈殿・ろ過した浄水処理水を用い、採水は午前中に行った。また、日中から日没までの処理状況を見るため10:00-19:30の間約2時間ごとの採水を行った。

### (3) 使用済み酸化チタン触媒の性能試験

約2.5ヶ月使用後の酸化チタン触媒の性能試験は2,4-ジニトロフェノール (DNP) を用いて行った。

表1 長期試験結果

## 3 結果と考察

### (1) 長期試験結果

平均除去率はTOCが22%で、この除去率が約60日間持続した。E260の平均除去率は38%で約60日間、KMnO4消費量(以下PPCとする)は22%で約20日間持続した(表1、図2、3)。

項目	チタン処理前の水質		チタン処理後の水質		平均除去率(%)
	平均水質	水質変動幅	平均水質	水質変動幅	
水温(°C)	20.5	8.8~26.6	24.3	7.3~33.3	
濁度(度)	0.2	0~1.5	0.1	0~0.27	
色度(度)	1.8	0.5~10.5	1.0	0.4~2.6	
pH	7.20	6.9~7.5	7.10	6.9~7.5	
PPC	3.2	1.87~6.6	2.5	1.5~4.4	22
E260	0.021	0.013~0.035	0.013	0.005~0.025	38
TOC	1.8	1.26~2.5	1.4	1.05~1.8	22
残留塩素	0.7	0~1.4	0.0	0~0.1	
紫外線照射量	1.4(0.0~2.6)				
通水速度(SV)	3.6(0.5~7.7)				

注) ① PPC、TOC、残留塩素の単位はmg/L、SVの単位はh<sup>-1</sup>

② 紫外線照射量は10minの積算値(J/cm<sup>2</sup>)

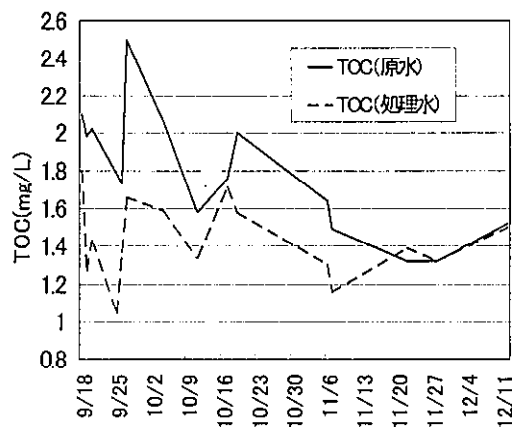


図2 TOCの変化

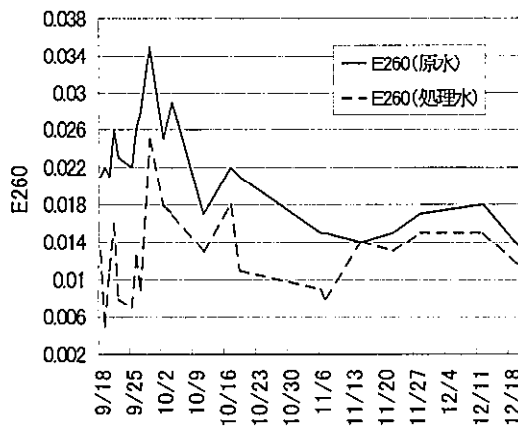


図3 E260の変化

(2) 酸化チタン太陽光分解処理の終日変化

図4に紫外線量と PPC、E260、TOCおよび残留塩素の除去率の終日変化を示す。処理原水水質の平均値は、PPC=5.26mg/L、E260=0.029、TOC=2.12mg/L、残留塩素=0.71mg/Lであった。

E260とTOCの除去率は昼間が高く、最高でE260は59%、TOCは43%除去されたが、日没後はほとんど除去されなかった。一方PPCの除去率は最高50%を示し、日没後は減少しなかった。

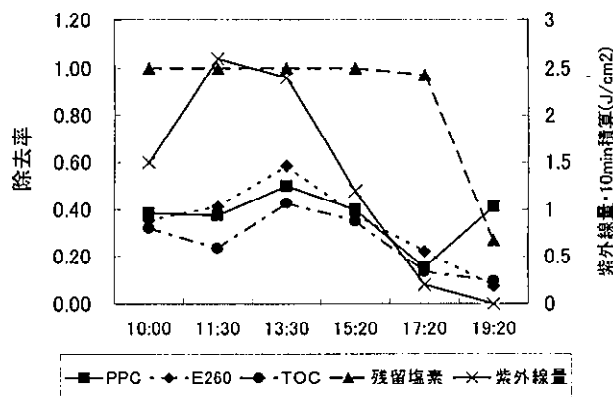


図4 終日変化

(3) 酸化チタン触媒の能力変化

DNPに対する反応速度定数は、使用前が0.012/min、使用後が0.004/minであった。触媒は初期のものに比較して、約1/3に能力が低下していた。この低下の原因については、以後検討を続ける必要がある。

4 おわりに

酸化チタンは残留塩素や有機物、無機物を含む浄水処理水においても太陽光のもとで有機物を分解する効果があることが分かった。連続運転による劣化や夜間の処理の問題、処理水量の確保など、まだまだ不明な点や克服すべき課題は多い。しかし、通常の上水処理で大部分の有機物は除去されており、このレベルからさらに有機物を除去することはかなり困難で、コストがかかる。酸化チタン触媒と太陽光という無限の光エネルギーを利用して、飲料水中に安定に存在する除去困難な有機物を20-50%も除去可能であることは、省エネルギーの意味からも大変興味深いことであり、有意義である。

(参考文献)

1) F. Shiraisi, et al., Photolytic and photocatalytic treatment of an aqueous solution containing microbial cells and organic compounds in an annular-flow reactor, Chemical Engineering Science 54, 1547-1552 (1999).  
 2) 谷崎定二他、光触媒を用いた環境ホルモン等有害化学物質の分解、繊維機械学会、Vol.52, 207-212 (1999)

# 上水原水中のアミノ酸分析法の開発

武富 眞, 松田朋子, 橋本昭雄, 江口征夫, 鈴木 学

第52回水道研究発表会(盛岡市)

平成13年5月

## 1 はじめに

筆者らは塩素処理に関わる異臭味について研究している。前報で報告した様に、ロイシンとフェニルアラニンとを塩素と反応させると各  $1 \mu\text{g}/\text{ml}$  の濃度で、100度の強の強烈な異臭を発生することを見いだした。この臭気の原因物質については、ロイシンからはイソバレラルデヒド、フェニルアラニンからはフェニルアセトアルデヒドが発生していることを証明した<sup>1)</sup>。

本報では N-hydrokysuccinimidyl-6-Aminoquinolyl Carbamate(AQC)誘導体化—高速液体クロマトグラフ—蛍光検出器によるアミノ酸分析法<sup>2)</sup>を応用し、実際の水道原水である河川水中に存在する遊離のアミノ酸の種類と存在量の調査を行った。

## 2 実験方法

### (1) 高速液体クロマトグラフ装置他

高速液体クロマトグラフは、Waters 2690(996PDA 検出器付)を、カラムは AccQ・Tag Amino acid Analysis Column,  $4.1\text{mm} \times 150\text{mm}$ (Waters)を、そして蛍光検出器は、Tosoh FS-8010(東ソー)を用い、励起波長(EX) 250nm、蛍光波長(EM)395nm でモニターした。また記録計は、Chromatocorder11(System Instruments Co,LTD)を使用した。

### (2) HPLC 用分離溶液の組成

HPLC 用分離溶液は、AccQ・Tag 溶離液(Waters)を希釈して用い、以下の組成のグラジエントプログラムを使用し、カラム温度  $37^\circ\text{C}$  に設定した。

表1 グラジエントプログラム

時間 (min)	流速 (ml/min)	A液 (%)	B液 (%)	C液 (%)	Curve Type
Initial	1	100	0	0	*
0.5	1	99	1	0	11
18.0	1	95	5	0	6
19.0	1	91	9	0	6
29.5	1	83	17	0	6
33.0	1	0	60	40	11
36.0	1	0	60	40	11
65.0	1	0	60	40	11
100.0	1	0	60	40	6

A液: AccQ・Tag溶離液Aの濃縮液100mlとミQ水1000mlを混合し、AccQ・Tag溶離液Aを調整する。  
 B液: HPLC用アセトニル  
 C液: ミQ水

### (2) 操作

$0.45 \mu\text{m}$  のフィルターでろ過した試料水 1ml をマイクロピペッターで正確に計量して、清浄な 4ml ガラス製バイアルに取る。ヒーターを予め  $55^\circ\text{C}$  に加熱しておき、サンプルの入ったバイアルにキャップを付けないで窒素流中で蒸発乾固させる。乾固後、マイクロピペッターを用い 20mM 塩酸溶液  $10 \mu\text{l}$  を添加し、振とう機で約 20 秒間振とうして十分に湿潤させる。次に、ホウ酸バッファ  $70 \mu\text{l}$  を加え、振とう機で良く攪拌の後、ACCQ・Fluor reagent(AQ)溶液  $20 \mu\text{l}$  を加え、直ちに振とう機で良く攪拌して、約 1 分間反応させる。次に、反応容液をガラスピペットでオートサンプラー用の  $100 \mu\text{l}$  のガラスインサート容器に全量移し、容器を 2ml の褐色クリンプバイアルに入れ、クリンプキャップを付けて密封した後、 $55^\circ\text{C}$  に加熱したブロックヒ

ーター上で 10 分間加熱する。アミノ酸をサンプルに標準添加する場合は、濃縮操作以前に行う。反応終了後、蛍光検出器付き高速液体クロマトグラフ装置 (HPLC) で分析する。

### (3) 検量線の作成

アミノ酸の標準液をサンプルと同様に処理し、各アミノ酸濃度 10pmol/μl、5pmol/μl、1pmol/μl 等、必要に応じて標準系列を調整して検量線を作成する。標準品として 17 種の L 型アミノ酸 Arg, Cys, Met, Asp, Pro, Glu, Ala, Try, Lys, Ser, Thr, Leu, His, Ile, Val 及び Phe (味の素) を用いた。

## 3 結果と考察

### (1) 標準添加法による回収率

河川水に 17 種のアミノ酸 0.5nmol/μl (Pro は 1.0nmol/μl) を標準添加し、回収率及び標準偏差を求めた。回収率は 101~125% (平均値は 118%) で、アミノ酸毎に若干の差が認められ、平均値は 100% を越えているが 3 回繰り返しの標準偏差は (%) は 2.13~8.21 (平均値は 4.35) と良好であった。回収率を表 2 にまとめて示した。

表 2 アミノ酸分析の回収率と標準偏差

アミノ酸	標準添加量	分析1	分析2	分析3	平均値	標準偏差	回収率%	標準偏差%
Asp	0.666	0.773	0.728	0.779	0.760	0.028	114	3.68
Ser	0.525	0.571	0.576	0.608	0.585	0.020	111	3.50
Glu	0.736	0.811	0.780	0.837	0.810	0.029	110	3.53
Gly	0.375	0.453	0.514	0.520	0.496	0.037	132	7.53
His	0.776	0.819	0.965	0.907	0.897	0.074	116	8.21
Arg	0.871	1.019	1.106	0.989	1.038	0.061	119	5.84
Thr	0.596	0.699	0.656	0.684	0.680	0.022	114	3.22
Ala	0.445	0.537	0.516	0.565	0.539	0.025	121	4.56
Pro	1.151	1.404	1.389	1.467	1.420	0.042	123	2.93
Cys	0.606	0.691	0.732	0.715	0.712	0.020	118	2.87
Tyr	0.906	1.089	1.123	1.187	1.133	0.049	125	4.37
Val	0.586	0.698	0.699	0.725	0.707	0.015	121	2.13
Met	0.746	0.811	0.713	0.735	0.753	0.051	101	6.77
Lys	0.731	0.893	0.857	0.900	0.883	0.023	121	2.60
Ile	0.656	0.781	0.779	0.827	0.796	0.027	121	3.42
Leu	0.656	0.764	0.790	0.834	0.796	0.036	121	4.46
Phe	0.826	0.929	0.993	1.010	0.977	0.043	118	4.39

単位：μg/ml、回収率平均 118%、標準偏差平均値 4.35

### (2) 河川水中のアミノ酸濃度

河川水を総計 42 サンプル分析した。延べ 714 項目の分析でアミノ酸が延べ 122 項目検出され、濃度範囲は ND~0.024 μg/ml であった。この内、異臭味の原因となる可能性があるロイシンは 5 回 (n=42)、最高値 0.011 μg/ml、また、フェニルアラニン は 4 回 (n=42)、最高値 0.014 μg/ml 検出された。濃度が微量のため、異臭味の発生には至らなかった。しかし、遠賀川においては、夏季の渇水期には、河口堰を中心に多量の藻類の繁殖が見られ、これらが死滅した後、藻類の母体の酵素分解過程において、遊離のアミノ酸が多量生成する可能性がある。このため、浄水処理においては、塩素処理の工程でアミノ酸と塩素が反応して異臭味を発生する潜在的なリスクがあるので、今後も、上水原水中のアミノ酸の濃度には注意を払い、モニタリングする必要があると考えられる。

<参考文献>

- 1) 橋本昭雄他、塩素とアミノ酸の反応に関する研究、第 51 回全国水道研究発表会要旨集、504~505 (平成 12 年 5 月)。
- 2) Cohen, S. A. and D. P. Michaud, Anal. Biochem. 211, pp279~298 (1993)

# MAP 法を用いたリンの資源回収技術

神代和幸

下原悦子(北九州市建設局)

第4回日本水環境学会シンポジウム(北九州市)

平成13年9月

## 1 はじめに

下水処理における返流水からのリンを除去する方法として、 $Mg^{2+}$ 、 $NH_4^+$ 及び $PO_4^{3-}$ の各々等モルが水に難溶性のリン酸マグネシウムアンモニウム (MAP) を生成する晶析脱リン法がいくつかの都市で検討されている<sup>1),2)</sup>。本市では、必要とする Mg 源を海水から利用する低コスト型の MAP 法によるリン除去及び生成 MAP を回収する技術の開発<sup>3)</sup>を行った。ここでは、(財)下水道新技術機構及び(株)西原環境衛生研究所との共同研究として実施した MAP 造粒脱リン実証実験について報告する。

## 2 実験方法

本実験では晶析反応で生成した MAP をエアリフト効果で内塔から外塔へ循環させる二重円筒式反応塔を用いて造粒脱リン法に関する検討を行った。特に、表-1 に示す実験条件に基づき、溶解性のリン除去率 70% を目標として最適条件を検討するとともに、反応塔に対するリン負荷量や種晶添加による処理性能について検討を行った。なお、本実験の原水は脱水機重力脱水部から直接分取した。

## 3 結果及び考察

図-1 に実験期間中の D-P 除去率の経日変化を処理水 D-P 濃度とともに示す。期間を通じてのリン除去率は平均で 72.8% と良好でかつ安定な結果が得られた。また、線速度 (LV) と D-P 除去率の関係を図-2 に示す。pH 無調整の運転では、処理水量の増加に伴いリン除去率は低下する傾向にあるが、pH を 8.0 近くまで上げることにより水量負荷に対応することが可能であり、目標である D-P 除去率 70% を維持するには処理水量  $30m^3/日$  以下、容積負荷  $9.5Kg/m^3 \cdot 日$  以下にする必要があった。

また、前曝気処理により除去率が向上することから溶解している  $CO_2$  は晶析反応の阻害要因の一つであると考えられた。さらに、実験期間中の MAP 粒子の成長を観察した結果、立ち上げ時に微細な MAP 種晶を投入することにより、生成 MAP の粒径が大きくなるとともに粒径分布が均一化する傾向を示し、種晶投入の有効性を検証した。

## 4 まとめ

本実験は返流水の水処理系へ与えるリン負荷の削減を主目的として行い、目標とした脱水分離液中のリン (D-P) 除去率 70% 以上を満足する運転条件を設定することができた。また、二重円筒式反応塔は造粒脱リン処理に効率的な構造であり、回収した MAP は肥料として活用が可能な性状であった。

表-1 実験条件

項目	実験条件
原水注入量 (m <sup>3</sup> /日)	10~60
L V (m/時)	13.3~79.6
海水注入率 (Mg/P 比)	0.5~2.5
空気量 (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /時)	130
p H	無調整~8.6

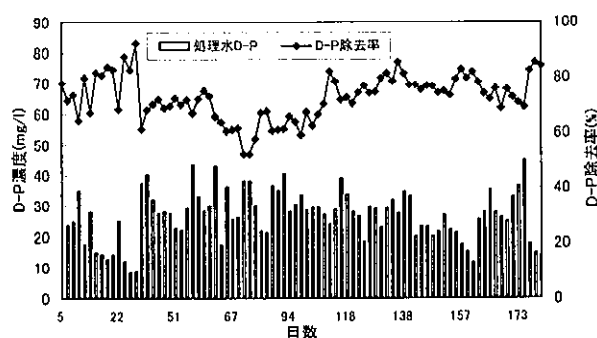


図-1 D-P 除去率の経日変化

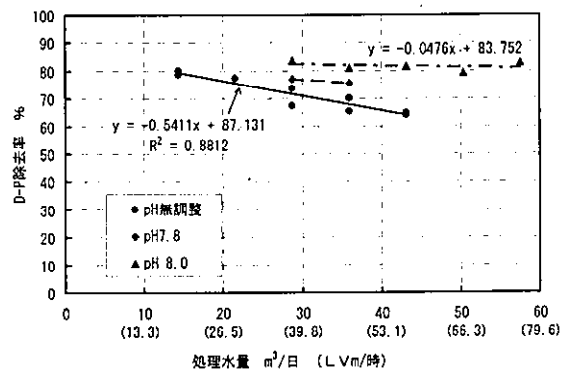


図-2 処理水量 (LV) と D-P 除去率の関係

## <参考文献>

- 1) 山本泰次, 松井陸太, 藤井正博, 田中良春: 造粒脱リン法によるリン除去, PPM, Vol. 4, No. 21, 18-28 (1988)
- 2) 山崎真孝: 汚泥処理系返流水からのリン回収法の一技法, 再生と利用, Vol. 15, No. 57, 45-51 (1992)
- 3) 海水を利用した MAP 法によるリン除去: 神代和幸, 奥村裕司, 下水道協会誌, Voi. 34, No. 420, 60-64 (1997)

# 下水二次処理水の工業用水化に関する研究

金子朝俊, 神代和幸, 鈴木学

永畠孝則 (北九州市建設局)

第38回下水道研究発表会 (東京都)

平成13年7月

## 1 はじめに

下水二次処理水の再利用については、各都市において中水道化、工業用水化及び河川への復流水など検討されているが、素材型工場が多数立地する北九州市の地域性を考慮すると、工業用水への利用が最も適切であると考え、平成10年度から逆浸透膜 (RO膜) 処理によるパイロットプラント実験を実施している。

RO膜処理では、RO膜の負荷をできる限り少なくすることが重要なことから、種々の前処理法について検討を行い、前報<sup>1)</sup>では、凝集+二段砂ろ過の前処理に関する実験結果を報告した。今回は前処理にUF膜及びMF膜を用いた実験結果について報告する。なお、本研究での目標水質は、前処理水でFI値4以下、RO膜処理水で現状の工業用水レベル (塩素イオン 15mg/l 以下、電気伝導度 40ms/m 以下) としている。

## 2 実験

### (1) 実験装置

実験は、前報と同様に本市皇后崎浄化センターに設置したパイロットプラントにより、図1の実験フローに従い二次処理水を原水として実施した。

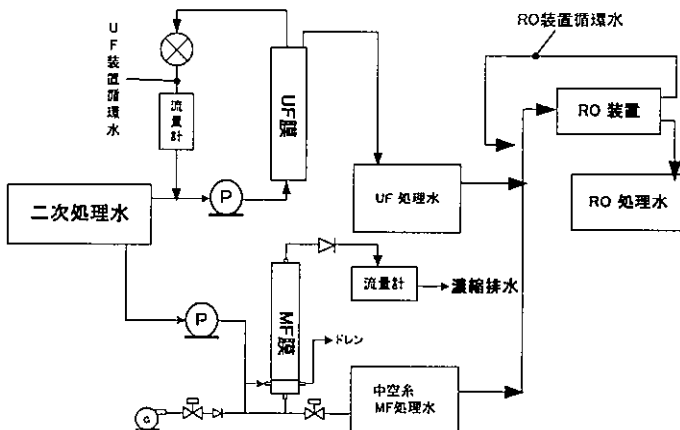


図1 実験装置フロー

表1 装置仕様

前処理装置	UF膜	日東電工製 スパイラル型 ポリオレフィン系高分子膜 (膜面積 6.5m <sup>2</sup> )
	MF膜	クラレ製 中空糸型 ポリスルホン系膜 (膜面積 7.0m <sup>2</sup> )
RO膜装置	装置	日東電工製テスト機 RUN-5A (ポンプ性能 14.5L/min×5MPa)
	RO膜	日東電工製 スパイラル型 RO膜 ES-10 (膜面積 1.8m <sup>2</sup> )

### (2) 実験条件及び実験内容

表2の実験条件に従い、表3に示す内容について実験を行った。なお、前処理の実験は、UF膜が平成11年10月から平成12年6月、MF膜が12年7月から13年1月の期間に実施した。

表3 実験内容

実験項目	検討項目	実験内容
前処理	・膜処理の効率及び維持管理性 ・UF膜及びMF膜処理の比較	ア. 入口圧及び圧力損失の検討 イ. 換算透過速度(透過係数)の検討 ウ. FI値の検討
RO膜処理	・RO膜処理の効率	・塩素イオン及び電気伝導度の検討

表2 実験条件

実験項目	実験条件
前処理	UF膜処理 PAC添加量 : 0 ~ 0.5mg/l (as Al) 次亜添加量 : 1 mg/l 処理水量 : 1.5 L/min 薬洗時期 : 入口圧 3.0kgf/cm <sup>2</sup> or 圧損 0.8kgf/cm <sup>2</sup>
	MF膜処理 PAC添加量 : 1 ~ 2 mg/l (as Al) 次亜添加量 : 2 ~ 4 mg/l 処理水量 : 2.0 L/min 薬洗時期 : 入口圧 1.0kgf/cm <sup>2</sup> or 圧損 0.8kgf/cm <sup>2</sup>
RO膜処理	RO膜入口圧 : 5.0 ~ 15.0 kgf/cm <sup>2</sup> 透過流束 : 0.40 ~ 0.95 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /日 回収率 : 70 ~ 80%

### 3 実験結果と考察

#### (1) UF 膜及びMF 膜による前処理の検討

##### ア. 入口圧の経日変化

図2にUF及びMF膜の入口圧の経日変化を示す。UF膜ではクロスフローによる定流量運転を行ったが、40日以後には、入口圧 $3.0\text{kgf/cm}^2$ を超えることが多くなり、薬品洗浄でも十分な回復がみられず5日に一回の頻度で洗浄が必要であった。一方MF膜では処理開始から50日後でも、入口圧は $0.5\text{kgf/cm}^2$ 以下で安定しており、長期間薬品洗浄なしでの連続運転が可能であった。

##### イ. 換算透過速度(透過係数)の検討

膜の処理特性の指標となる換算透過速度( $\text{m}^3/\text{d}/\text{kgf/cm}^2$ )と水温の関係について、UF膜及びMF膜の場合をそれぞれ図3及び図4に示す。換算透過速度は、一般的に水温と比例関係にあるが、UF膜においては、期間を通じて水温が上昇しているにもかかわらず、換算透過速度は低下する傾向にある。また、薬品洗浄後も回復が見られないことから、スパイラル型UF膜を用いて定流量運転を行うには順次加圧が必要となると考えられた。一方、MF膜の換算透過速度については、水温の低下に伴い低下する傾向にあるが、処理開始から40日以降でも $5\sim 10\text{m}^3/\text{d}/\text{kgf/cm}^2$ の間で推移しており、長期間にわたり低圧力運転が可能であることが明らかになった。

##### ウ. FI値の検討

UF及びMF膜処理水のFI値の経日変化を図5に示す。UF膜では、処理開始直後FI値は1前後で推移し、その後、若干上昇する傾向を示したが、70日経過後も3以下で安定しており、目標値を十分に満足していた。一方MF膜のFI値は、UF膜に比べ高く3~4の間で推移しており、前処理水の目標値を満足していた。両者のFI値から判断すると後段のRO膜へ与える負荷はUF膜処理の方が少ないと考えられる。

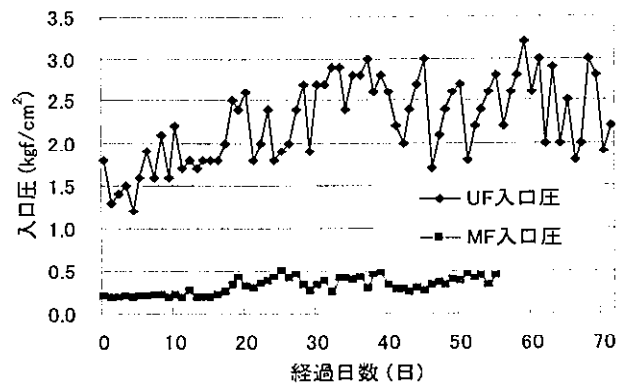


図2 入口圧の経日変化

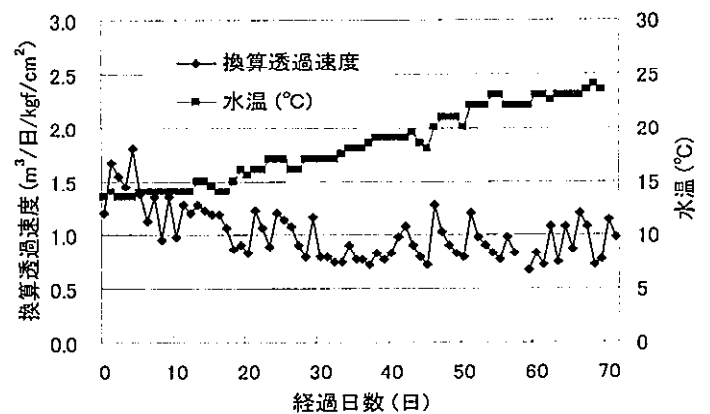


図3 UF膜の換算透過速度の経日変化

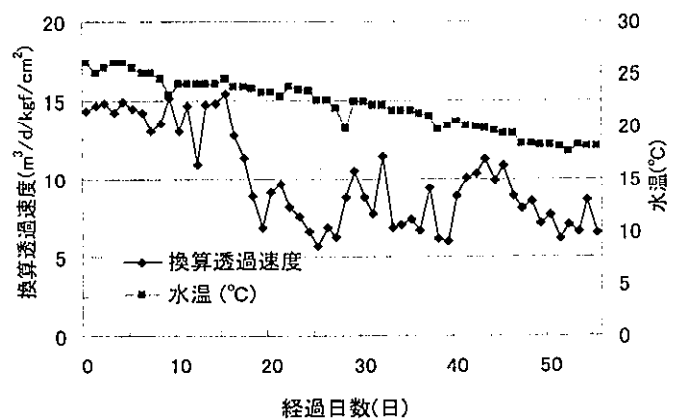


図4 MF膜の換算透過速度の経日変化

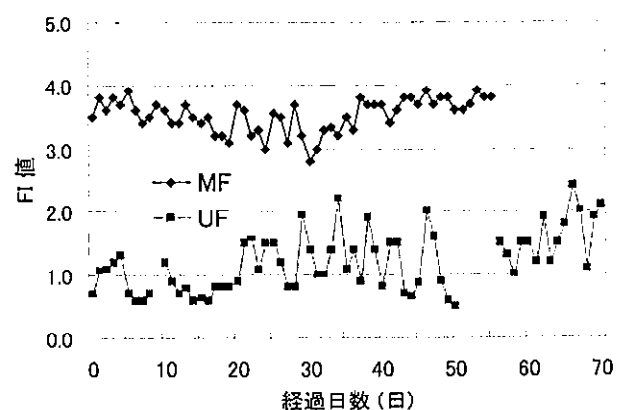


図5 FI値の経日変化

## (2) RO 膜処理の検討

### ア. 電気伝導度及び塩素イオンの処理状況

RO 膜処理において、目標値を設定している電気伝導度及び塩素イオン濃度の処理状況を図 6 及び図 7 に示す。実験期間を通して、電気伝導度及び塩素イオン濃度ともに除去率が徐々に低下する傾向を示した。特に、塩素イオン濃度は処理開始後 140 日頃から急激に上昇し、目標値である 15mg/L を一時的に上回ることがあった。この原因としては、RO 供給水の塩素イオン濃度の上昇とともに、水温の上昇及び RO 膜の回収率が深く関与していると考えられるので、現在、検討を行っている。

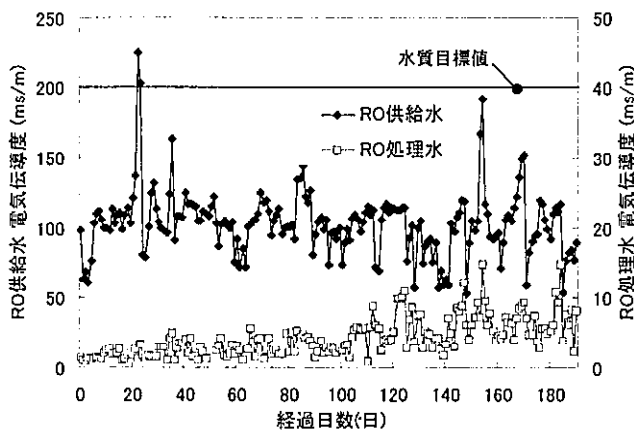


図 6 電気伝導度の経日変化

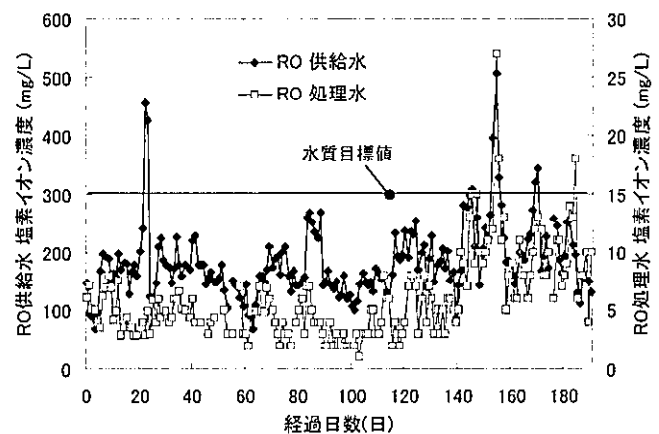


図 7 塩素イオン濃度の経日変化

### イ. 処理水質

前処理水及び RO 膜処理水の水質を表 4 に示す。

前処理では、SS 成分の除去とともに、凝集操作を行っているため、それに起因する色度、BOD、T-P 等について若干の除去が得られているが、概ね、二次処理水と同程度の水質であった。

RO 膜処理水では色度を始めとして BOD、COD、T-P 等が検出下限値以下にまで除去されており、また、T-N に関しても 80%以上の除去率を得ることが可能であった。

表 4 前処理水及び RO 膜処理水の水質

項目	二次処理水 (n=35)	UF処理水 (n=29)	中変系MF処理水 (n=20)	RO処理水 (n=49)
	平均(最小~最大)	平均(最小~最大)	平均(最小~最大)	平均(最小~最大)
pH	7.4 (7.1~7.7)	7.2 (6.7~7.6)	7.1 (6.9~7.5)	6.3 (5.8~6.9)
濁度	2.0 (0.4~4.4)	ND (ND~ND)	ND (ND~ND)	ND (ND~ND)
色度	11 (5.0~14)	8.9 (5.3~11)	9.6 (4.8~12)	ND (ND~0.2)
電気伝導度 (ms/m)	98.5 (60.5~206)	101 (63.6~125)	98.4 (59.4~131)	4.7 (1.6~12)
塩素イオン (mg/l)	160 (130~190)	174 (90~250)	161 (89~260)	7 (2~18)
BOD (mg/l)	10 (3.1~20)	0.1 (ND~1.1)	ND (ND~ND)	ND (ND~ND)
COD (mg/l)	9.5 (6.1~13)	7.2 (5.2~9.1)	6.9 (1.2~8.7)	ND (ND~ND)
SS (mg/l)	2 (1~3)	ND (ND~ND)	ND (ND~ND)	ND (ND~ND)
T-N (mg/l)	19 (4.7~27)	19 (15~25)	16 (9.1~21)	2.0 (0.4~4.4)
NH <sub>4</sub> -N (mg/l)	11 (0.4~27)	13 (5.6~25)	6.5 (0.3~18)	1.0 (0.3~3.6)
NO <sub>3</sub> -N (mg/l)	6.0 (1.6~12)	4.2 (0.20~7.6)	6.0 (1.0~12)	0.63 (ND~3.6)
NO <sub>2</sub> -N (mg/l)	1.1 (0.21~2.4)	0.93 (0.25~1.6)	1.4 (0.02~8.8)	0.13 (ND~1.7)
T-P (mg/l)	0.60 (0.10~2.3)	0.46 (0.07~1.2)	0.97 (0.04~1.9)	ND (ND~0.03)
大腸菌群数 (個/ml)	502 (130~2600)	ND (ND~ND)	ND (ND~ND)	ND (ND~ND)

## 4 まとめ

前報の「凝集+二段砂ろ過」と本実験結果から以下のことが明らかになった。

- (1) 前処理水質は、UF 膜>MF 膜>砂ろ過の順であるが、処理効率では、MF 膜>砂ろ過>UF 膜の順であった。
- (2) 維持管理性を加えた総合的な評価において、前処理として凝集+MF 膜が有効と考えられる。
- (3) 今回使用した RO 膜においては、約 5 ヶ月間薬品洗浄なしで目標水質を維持することが可能であった。

<参考文献> 1) 金子朝俊<sup>他</sup>: 下水二次処理水の逆浸透膜処理実験, 第 37 回下水道研究発表会講演集, pp689-691



# 下水処理における地球温暖化ガスの実態調査

岡山安幸，神代和幸，鈴木学

永富孝則（北九州市建設局）

第38回下水道研究発表会（東京都）

平成13年7月

## 1 はじめに

下水道は、生活環境の向上と公共用水域の水質保全のために重要な社会基盤施設であるが、一方、下水処理や汚泥処理過程でのメタン、亜酸化窒素等の地球温暖化ガスの放出が報告されている<sup>1)</sup>。今後、下水道の普及拡大や処理の高度化が促進されると、地球温暖化ガスの放出量は増加することが予想されることから、その制御技術の開発が重要課題となっている。

本市の下水処理においても、窒素・リンの高度処理に関する検討の中で、地球温暖化ガス対策が重要な課題の一つとなっている。そこで、本研究所では、下水処理における地球温暖化ガス抑制技術に関する研究に取り組んでいるが、今回、現在の下水処理施設からの地球温暖化ガスの発生状況について実態調査を行ったので報告する。

## 2 調査方法

### (1) 調査箇所

今回の調査は、地球温暖化ガスとしてメタン( $\text{CH}_4$ )、二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )及び亜酸化窒素( $\text{N}_2\text{O}$ )の3物質を対象とし、本市皇后崎浄化センター・第二処理施設にて実施した。本浄化センターは日量約25万 $\text{m}^3$ 規模の合流式下水処理場であり、二つの処理施設を有し、最終沈殿池を除きすべて覆蓋している。また、集約処理による汚泥処理からの返流水は第二処理施設へ戻している。第二処理施設は3系列からなり、1と2系列は擬似嫌気好気法、3系列では標準活性汚泥法運転を行っている。調査箇所は図-1に示すとおりであり、調査期間は平成12年9月から平成13年2月の比較的低温時期である。

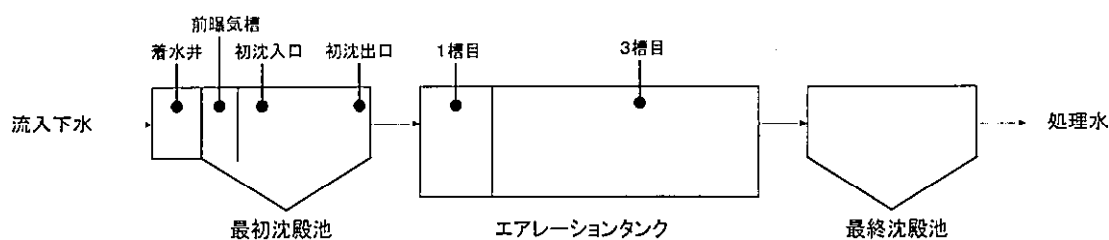


図-1 処理施設における調査箇所

### (2) ガス採取方法

ガス採取については集気ダクトから基本的に図-2に示す方法で行ったが、ダクトからの採取が困難な箇所においては、覆蓋下から採取を行った。本調査では、ガス採取当日の分析が困難なことから、テドラーバッグ及びガラス製真空捕集ビンを用い、ガス採取後の $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 及び $\text{N}_2\text{O}$ 濃度の経日変化を調べ、捕集容器での保存性について検討を行った。

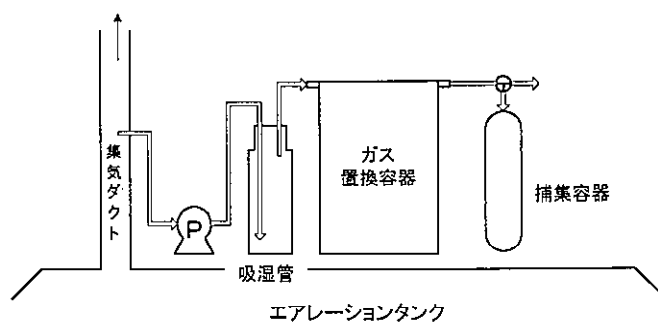


図-2 ガス採取方法

### (3) 分析方法

捕集したガス中の CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 及び N<sub>2</sub>O の 3 成分について、表-1 に示す条件で GC 法による分析を行った。また、ガス採取時にはガス温度及びガス流速（熱線式風速計）を測定した。

表-1 GCの分析条件

項目	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O
検出器	FID	TCD	ECD
充填剤	Molecular Sieve 5A	Molecular Sieve 13X	Unibeads C
カラム温度 (°C)	70	130	170
検出器温度 (°C)	100	150	300
キャリアーガス	N <sub>2</sub>	He	He

## 3 結果及び考察

### (1) ガス採取方法の検討

ガス試料の保存に関する検討において、CH<sub>4</sub> 及び N<sub>2</sub>O 濃度は、両容器とも 3 日後まで変化はなく、保存性は良好であったが、CO<sub>2</sub> 濃度は図-3 に示すように、容器間で差が見られた。真空捕集ビンでは 3 日後まで濃度の変化がないのに対して、テドラーバッグは漸次濃度が低下した。従って、本調査では捕集容器としてガラス製真空捕集ビンを用いることにした。

また、水分を除くための吸湿管の有無では、差異が見られなかったことから、ガス採取時に水分の飛散の多い箇所のみ吸湿管を設けることにした。

### (2) CH<sub>4</sub> ガスの発生及び放出状況

調査箇所における CH<sub>4</sub> 濃度を図-4 に示す。CH<sub>4</sub> 濃度が着水井で最も高いことは、管渠の中で生成した CH<sub>4</sub> がポンプ場からの圧送や着水井での攪拌により、放出したことによると考えられる。さらに、最初沈殿池の前曝気槽においても曝気による放出が起こっていた。また、エアレーションタンク (AT) 内の 1 槽目 (嫌気好気法では嫌気部) で増加が見られ、3 槽目でなくなることから、最初沈殿池で生成された CH<sub>4</sub> が AT 内曝気により放出していると考えられる。さらに、嫌気好気法では、1 槽目が嫌気部であるために CH<sub>4</sub> 生成が進み、標準法に比べ高い濃度を示したものと考えられる。

### (3) CO<sub>2</sub> ガスの発生状況

調査箇所における CO<sub>2</sub> 濃度を図-5 に示すが、図から明らかなように AT での発生が顕著であった。このことは有機物の生物分解で生成した CO<sub>2</sub> が曝気により放出したものと考えられる。

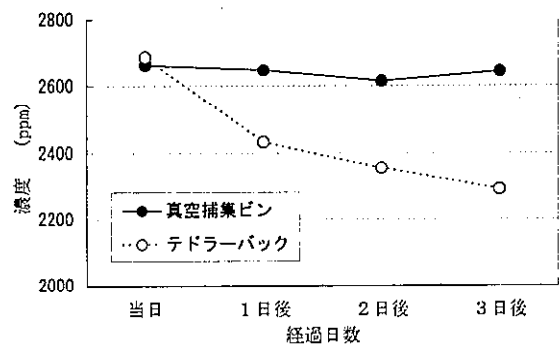


図-3 捕集容器におけるCO<sub>2</sub>の濃度変化

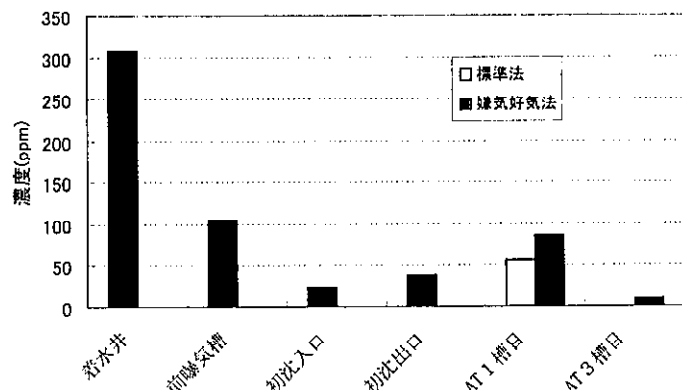


図-4 調査箇所におけるCH<sub>4</sub>濃度

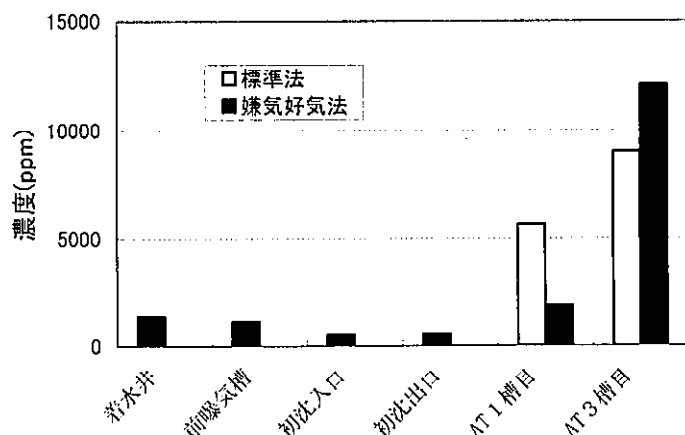


図-5 調査箇所におけるCO<sub>2</sub>濃度

#### (4) N<sub>2</sub>O ガスの発生状況

調査箇所における N<sub>2</sub>O 濃度を図-6 に示すが、標準法 AT、特に 3 槽目での発生が顕著であった。一般に、N<sub>2</sub>O の生成は NH<sub>4</sub>-N の硝化の際に NO<sub>2</sub>-N が蓄積する時、すなわち NO<sub>2</sub><sup>-</sup>→NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の反応が阻害され、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>から中間物のニトロキシル(NOH)が生成されて N<sub>2</sub>O が発生するといわれているが、表-2 に示す処理状況からその傾向は見られなかった。標準法 3 槽目での高濃度な発生は、1 回の測定値

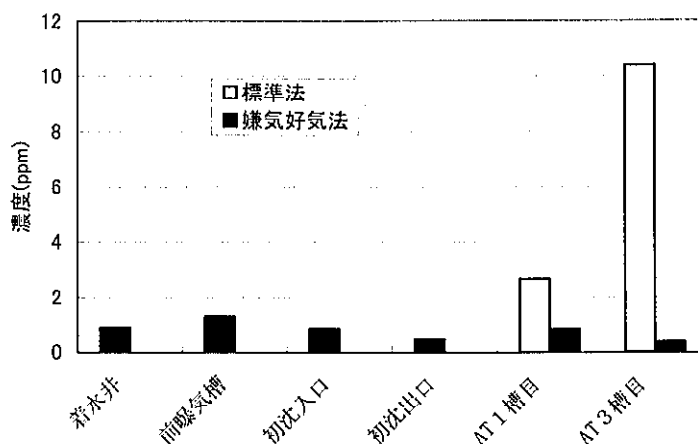


図-6 調査箇所におけるN<sub>2</sub>O濃度

(25ppm) が平均値を引き上げているためであり、花木ら<sup>2)</sup>による AT では突発的に高濃度な N<sub>2</sub>O が発生する報告と類似している。

#### (5) ガス発生量の推定

今回の調査では、ガス流速の測定が困難な箇所が多く、施設ごとの発生量は算出できなかった。AT 前の施設と AT からの発生量の推定を表-3 に示す。この推定から 3 物質とも AT での発生量が多く、特に CO<sub>2</sub> と N<sub>2</sub>O が顕著であった。

表-2 処理水質

項目	標準活性汚泥法 平均 (最大～最小)		嫌気好気法 平均 (最大～最小)	
	pH	7.11	(7.35～6.95)	7.28
BOD (mg/l)	7.6	14～3.1	6.1	(12～2.8)
COD (mg/l)	8.2	(9.4～6.7)	8.1	(8.4～7.7)
NH <sub>4</sub> -N (mg/l)	5.0	(9.5～0.6)	5.6	(11～1.2)
NO <sub>2</sub> -N (mg/l)	0.86	(1.4～ND)	0.86	(1.1～0.67)
NO <sub>3</sub> -N (mg/l)	6.6	(13～2.0)	7.2	(11～2.2)

表-3 ガス発生量の推定

項目	エアレーションタンク前	エアレーションタンク
CH <sub>4</sub> (mg/m <sup>3</sup> 水量)	2,800	3,200
CO <sub>2</sub> (mg/m <sup>3</sup> 水量)	61,000	808,000
N <sub>2</sub> O (mg/m <sup>3</sup> 水量)	47	710

#### 4 まとめ

下水処理、特に水処理系からの地球温暖化ガス発生についての実態調査を行い、以下のことが明らかになった。

- (1) CH<sub>4</sub> ガスは着水井及び前曝気槽での発生が顕著であった。
- (2) CO<sub>2</sub> 及び N<sub>2</sub>O ガスの発生はエアレーションタンクにおいて顕著であった。
- (3) エアレーションタンクにおいて突発的に高濃度な N<sub>2</sub>O ガスの発生が見られた。

今回の調査だけでは、まだデータ数も少なく、また、年間を通しての傾向を調査していないので、相対的温室効果等について評価はできなかったが、今後汚泥処理施設からの発生も含めてさらに検討を加える予定である。

#### <参考文献>

- 1) 建設省土木研究所；平成9年度下水道関係調査研究年次報告書集(1998)
- 2) 花木ら；都市下水の硝化脱窒過程での亜酸化窒素の発生, 水環境学会誌, Vol. 23, No. 12, 803-810(2000)

# 下水処理における地球温暖化ガスの実態調査

岡山安幸, 神代和幸, 鈴木学

谷口正人 (北九州市建設局)

土木学会第9回地球環境シンポジウム (北九州市)

平成13年7月

## On-site Survey of Global-Warming-Gas Emission from A Sewerage Plant

Yasuyuki OKAYAMA\*・Kazuyuki KUMASHIRO\*・Manabu SUZUKI\*・Masato TANIGUCHI\*\*

ABSTRACT; The concentration of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O discharged from treatment processes of a municipal sewerage plant where activated sludge processes have been operated were measured between October 2000 and March 2001, and following results were obtained.

- 1) Emission of CH<sub>4</sub> was significant at both receiving and pre-aeration tanks in the clarifier.
- 2) Great amount of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O gas was emitted from the aeration tanks. In particular, emission of N<sub>2</sub>O was largely correlated with NO<sub>2</sub>-N concentration.
- 3) Generation of global-warming-gas from the sewerage plant was calculated as 650, 94200, and 82kg/day for CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O, respectively.

KEY WORDS; global-warming-gas, sewage treatment

## 1 はじめに

下水道は、生活環境の向上と公共用水域の水質保全のために重要な社会基盤施設であるが、一方、下水処理や汚泥処理過程でのメタンや亜酸化窒素等地球温暖化ガスの放出が報告されている<sup>1)</sup>。今後、下水道の普及拡大や処理の高度化が促進されると、地球温暖化ガスの放出量は増加することが予想されることから、その制御技術の開発が重要課題となっている。

本市の下水処理においても、窒素・リンの高度処理に関する検討の中で、地球温暖化ガス対策が重要な課題の一つとなっている。そこで、本センターでは、下水処理における地球温暖化ガス抑制技術に関する研究に取り組んでいるが、今回、対策技術の基礎資料を得る目的で本市に立地する下水処理施設からの地球温暖化ガスの発生状況について実態調査を行ったので報告する。

## 2 調査方法

### 2.1 調査箇所

今回の調査は、地球温暖化ガスとしてメタン(CH<sub>4</sub>)、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)及び亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)の3物質を対象

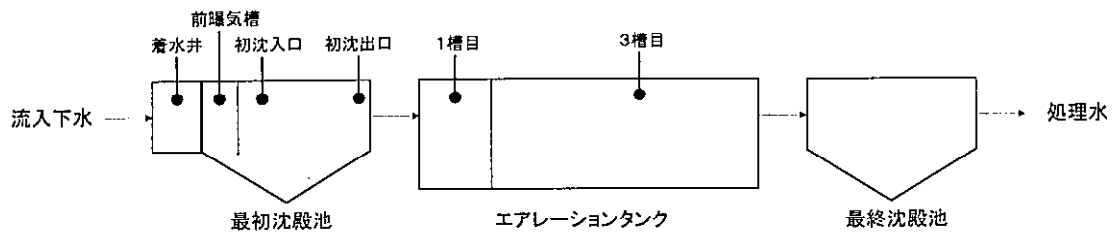


図-1 処理施設における調査箇所

とし、本市皇后崎浄化センター・第二処理施設にて実施した。本浄化センターは日量約 25 万 m<sup>3</sup> 規模の合流式下水処理場であり、二系列の処理施設を有し、最終沈殿池を除きすべて付近住民に配慮して覆蓋している。このため温暖化ガスの定量的な把握が可能であることから調査対象とした。

また、集約処理による汚泥処理からの返流水は第二処理施設へ戻している。第二処理施設は 3 系列からなり、1 と 2 系列は擬似嫌気好気法、3 系列では標準活性汚泥法運転を行っている。試料採取箇所は図-1 に示すとおりであり、調査期間は平成 12 年 9 月から平成 13 年 2 月の比較的低温時期である。

### 2. 2 ガス採取方法と保存性について

ガス採取については集気ダクトから基本的に図-2 に示す方法で行ったが、ダクトからの採取が困難な箇所においては、覆蓋下から採取を行った。試料はテドラーバッグ及びガラス製真空捕集ビンを用い採取した。また

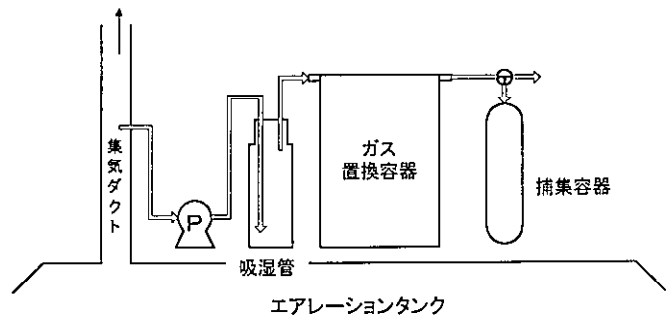


図-2 ガス採取方法

両試料捕集容器中での保存性を検定する目的で、ガス採取後の CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 及び N<sub>2</sub>O 濃度の経日変化を調査した。

### 2. 3 分析方法

捕集したガス中の CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 及び N<sub>2</sub>O の 3 成分について、表-1 に示す条件で GC 法による分析を行った。

表-1 GC の分析条件

項 目	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O
ガスクロマトグラフィー	日立 263-80	ヤナコ GC-6800	ヤナコ GC-6800
検出器	水素炎イオン化検出器	熱伝導度検出器	電子捕獲検出器
充填剤	Molecular Sieve 5A	Unibeads C	Molecular Sieve 13X
使用カラム	ガラス 2m	SUS 2m	ガラス 2 m
カラム槽温度 (°C)	70	130	170
注入口温度 (°C)	100	150	200
検出器温度 (°C)	100	150	300
キャリアーガス	N <sub>2</sub>	He	He
キャリアーガス流量 (ml/min)	40	30	40

また、ガス採取時にはガス温度及びガス流速（熱線式風速計）を測定した。上記条件下で CH<sub>4</sub> は 5 分、CO<sub>2</sub> は 4 分、N<sub>2</sub>O は 2 分の保持時間で検出される。

### 3 結果及び考察

#### 3. 1 ガス採取方法と保存性の検討

ガス試料の保存に関する検討において、CH<sub>4</sub> 及び N<sub>2</sub>O 濃度は、両容器とも 3 日後まで変化はなく、保存性は良好であったが、CO<sub>2</sub> 濃度は図-3 に示すように、容器間で差が見られた。真空捕集ビンでは 3 日後まで濃度の変化がないのに対して、テドラーバッグは漸次濃度が低下した。この原因としては、テドラーバッグにおける CO<sub>2</sub> の透過や吸着が考えられる。従って、本調査では捕集容器としてガラス製真空捕集ビンを用いることにした。

また、水分を除くための吸湿管の有無では、差異が見られなかったことから、ガス採取時に水分の飛散の多い箇所のみ吸湿管を設けることにした。

#### 3. 2 CH<sub>4</sub> ガスの放出状況

調査箇所における CH<sub>4</sub> 濃度を図-4 に示す。水処理系での CH<sub>4</sub> の放出はエアレーションタンク（AT）で最も顕著であるとの報告<sup>2)</sup>がなされているが、本調査での CH<sub>4</sub> 濃度は、着水井及び前曝気槽において高い傾向を示した。この原因は、管渠の中で生成した CH<sub>4</sub> がポンプ場からの圧送や着水井での攪拌により、放出したことによると考えられる。さらに、最初沈殿池の前曝気槽においても曝気による放出が起こっていた。また、AT 内の 1 槽目（嫌気好気法では嫌気部）で増加が見られ、3 槽目でなくなることから、最初沈殿池で生成された CH<sub>4</sub> が AT 内曝気により放出していると考えられる。さらに、嫌気好気法では、1 槽目が嫌気部であるために CH<sub>4</sub> 生成が進み、標準法に比べ高い濃度を示したものと考えられる。

#### 3. 3 CO<sub>2</sub> ガスの放出状況

調査箇所における CO<sub>2</sub> 濃度を図-5 に示すが、図から明らかなように AT での発生が顕著であった。標準法

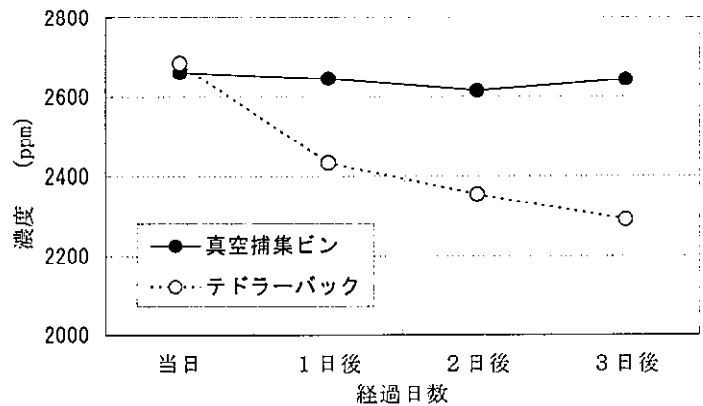


図-3 捕集容器におけるCO<sub>2</sub>の濃度変化

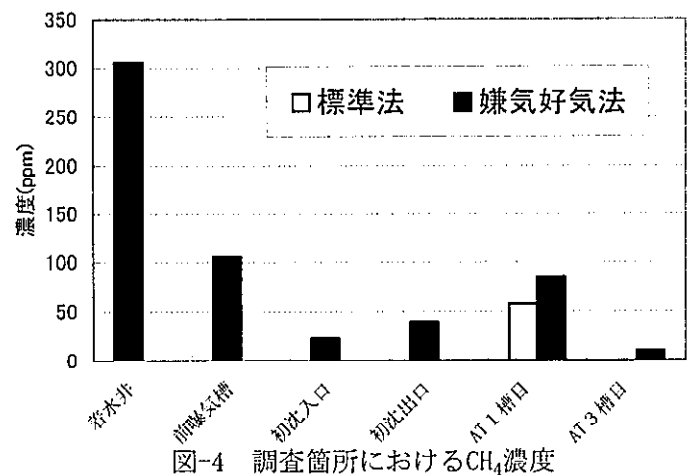


図-4 調査箇所におけるCH<sub>4</sub>濃度

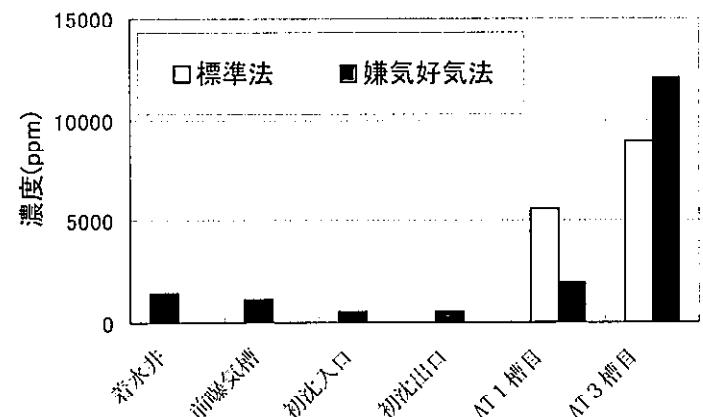


図-5 調査箇所におけるCO<sub>2</sub>濃度

と嫌気好気法運転によるAT全体からの発生量が同程度であることから、AT内において有機物の生物分解で生成したCO<sub>2</sub>が曝気により放出したものと考えられる。

### 3.4 N<sub>2</sub>O ガスの放出状況

調査箇所におけるN<sub>2</sub>O濃度を図-6に示すが、N<sub>2</sub>O放出は標準法ATにおいて多く、特に3槽目での放出が顕著であった。この運転方法によるN<sub>2</sub>O放出の違いを検討するため、処理におけるNO<sub>x</sub>の生成状況との比較を行った。二次処理水のNO<sub>3</sub>及びNO<sub>2</sub>生成とN<sub>2</sub>O放出の関係を図-7及び図-8に示す。図-7において標準法でのNO<sub>3</sub>-NとN<sub>2</sub>Oの関係から、NO<sub>3</sub>-Nが0mg/L(硝化率0%)及び13mg/L(硝化率96%)ではN<sub>2</sub>O放出は少なく、硝化が不十分な時にN<sub>2</sub>O放出が高い傾向を示した。一方、嫌気好気法では硝化が進んでいないためN<sub>2</sub>O放出は低いレベルで推移していた。また図-8に示すNO<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>Oの関係において両運転方法ともNO<sub>2</sub>生成とN<sub>2</sub>O放出は高い相関を示し、特に標準法ではNO<sub>2</sub>生成量が多い時に高濃度のN<sub>2</sub>O放出が見られた。一般に、N<sub>2</sub>Oの生成はNH<sub>4</sub>-Nの硝化過程でNO<sub>2</sub>-Nが蓄積する時、すなわちNO<sub>2</sub>→NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の反応が阻害され、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>から中間物のニトロキシル(NOH)が生成されてN<sub>2</sub>Oが発生するといわれているが<sup>3)</sup>、本調査においても硝化が促進しNO<sub>2</sub>-Nの蓄積した時に高濃度のN<sub>2</sub>O放出が生じていた。

### 3.5 ガス放出量の推定

今回の調査では、ガス流速の測定が困難な箇所が多く、施設ごとの発生量は算出できなかった。AT前の施設とATからの放出量の推定を表-3に示す。この推定から3物質ともATでの放出量が多く、特にCO<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>Oが顕著であった。

これらガス放出量及び相対的温室効果(GWP・20年)はCO<sub>2</sub>を1とするとCH<sub>4</sub>;62倍、N<sub>2</sub>O;290倍であり相対的温室効果はCO<sub>2</sub>;94200、CH<sub>4</sub>;40300、N<sub>2</sub>O;23780となる。従って、これらの削減は地球環境の保全の観点から重要な課題と考える。

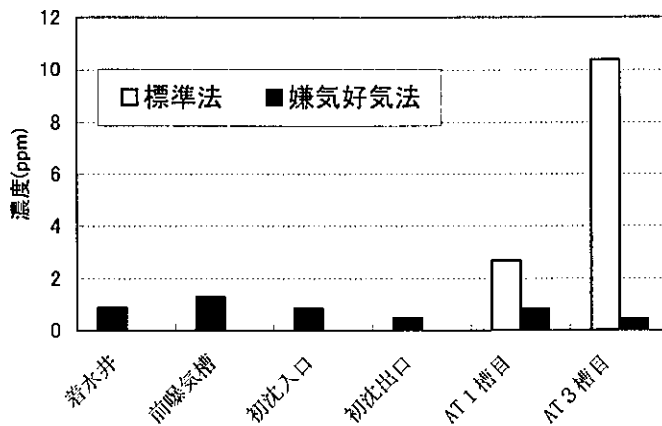


図-6 調査箇所におけるN<sub>2</sub>O濃度

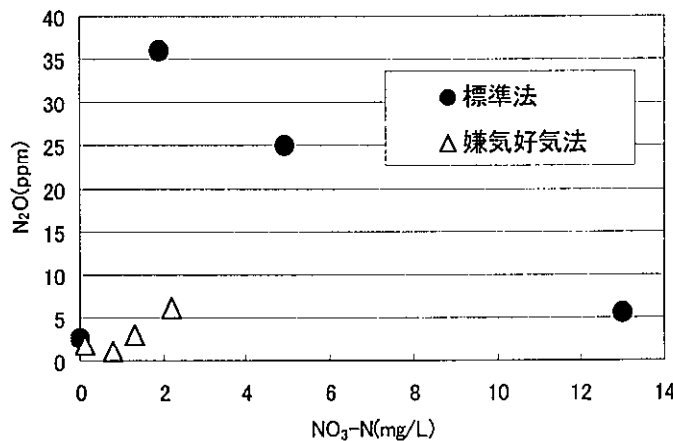


図-7 NO<sub>3</sub>生成とN<sub>2</sub>O放出の関係

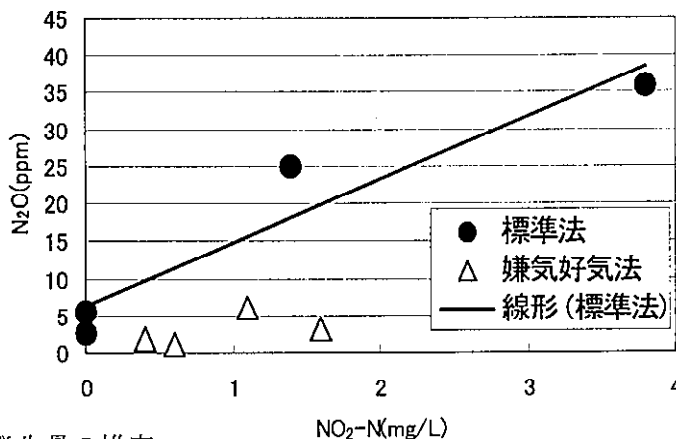


図-8 NO<sub>2</sub>生成とN<sub>2</sub>O放出の関係

表-3 ガス発生量の推定

項目	エアレーションタンク前	エアレーションタンク	水処理施設全体
CH <sub>4</sub> (kg/日)	300	350	650
CO <sub>2</sub> (kg/日)	6,700	88,000	94,200
N <sub>2</sub> O (kg/日)	5.1	77	82

## 4 まとめ

下水処理、特に水処理系からの地球温暖化ガス放出についての実態調査を行い、以下のことが明らかになった。

- (1) CH<sub>4</sub>ガスは着水井及び前曝気槽での放出が顕著であった。
- (2) CO<sub>2</sub>及びN<sub>2</sub>Oガスの放出はエアレーションタンクにおいて顕著であった。
- (3) エアレーションタンクにおける高濃度なN<sub>2</sub>Oガスの放出は、エアレーションタンク内のNO<sub>2</sub>-N濃度との関連が示唆された。

今回の調査だけでは、まだデータ数も少なく、また、年間を通しての傾向を調査していないので、相対的温室効果等について評価はできなかったが、今後汚泥処理施設からの放出も含めてさらに検討を加える予定である。

### <参考文献>

- 1) 建設省土木研究所；平成9年度下水道関係調査研究年次報告書集(1998)
- 2) 水落元之, 佐藤和明, 稲森悠平, 松村正利；メタン、亜酸化窒素の放出量及び放出特性と活性汚泥法の処理条件との比較解析, 水環境学会誌, Vol121, No12, 849-855(1998)
- 3) 花木啓祐, 中村剛雄, 松尾友矩, 系川法紀；都市下水の硝化脱窒過程での亜酸化窒素の発生, 水環境学会誌, Vol. 23, No. 12, 803-810(2000)





## 2. 論文・報告書

## 底質中微量化学物質の分析法

花田喜文

全国環境研会誌 (特集/化学物質と環境), Vol. 26, No.3, 161-169 (2001)

ガスクロマトグラフィー/質量分析法を用いた底質中の極微量化学物質の分析法について総括した。

多種、多様な化学物質の分析法を被検成分である化学物質の物性、特に揮発性に着目し、揮発性有機化合物 (VOC: Volatile Organic Compounds)、半揮発性化合物 (Semivolatile Organic Compounds) 及び不揮発性化学物質 (Nonvolatile Chemicals) の3つの物質群に分類し、各々の物質群に用いられている前処理に関する分析技術を列挙した。特に、半揮発性有機化合物は、人や生物に対する毒性及び生物濃縮を考える上で問題となる化学物質を数多く含んでいるため、前処理技術を ① 抽出、② 精製及び③検出の3つのステップに分け、かつ、PCB、ダイオキシン類、塩素化ベンゼン及び多環芳香族 (PAH) などの実際の半揮発性化合物を例示しながら詳細に説明した。さらに、VOC 及び不揮発性化学物質のためにパージ・トラップ法や誘導体化法などの分析技術についても言及した。

## LC/MS Studies on Characterization and Determination of N,N'-Ethylenebisdithio-carbamate Fungicides in Environmental Samples

Yoshifumi IANADA, Teizi TANIZAKI, Minoru KOGA\*<sup>1</sup>, Hiroaki SHIRAISHI\*<sup>2</sup> and Mitsuyuki SOMA\*<sup>3</sup>

\*<sup>1</sup>Prefectural University of Kumamoto

\*<sup>2</sup>The National Institute for Environmental Studies

\*<sup>3</sup>University of Shizuoka

*Analytical Sciences*, vol. 18, 441-444 (2002)

Liquid chromatography/mass spectrometry (LC/MS) has been applied to analyze N,N'-ethylenebisdithiocarbamate fungicides (EBDCs: manzeb, maneb and zineb) in environmental samples. The EBDCs that are zinc and/or manganese salts are transformed into readily water-soluble sodium salts by adding an alkaline EDTA solution. The N,N'-ethylenebisdithiocarbamate anion is extracted into chloroform-hexane (3:1) as an ion pair with tetrabutylammonium, and then S-alkylated with methyl iodide. The extraction and derivatization are carried out at room temperature. The derivatized ethylenebisdithiocarbamic acid dimethyl ester is introduced into an LC/MS equipped with a negative ion electrospray ionization interface. Identification of the compound is performed with the specific quasi-molecular ion, and the quantitative analyses are carried out using the peak areas. The average recoveries and coefficients of variation of EBDCs at sub-ppb level are 79.1% and 29.3% (n=6), respectively. The limit of detection based on standard deviation of 0.043 µg/L for manzeb is achieved.

## Quantitative analysis of triphenylboron in environmental water samples by liquid chromatography/mass spectrometry

Yoshifumi HANADA, Teizi TANIZAKI, Minoru KOGA\*<sup>1</sup>, Hiroaki SHIRAIISHI\*<sup>2</sup> and Mitsuyuki SOMA\*<sup>3</sup>

\*<sup>1</sup>Prefectural University of Kumamoto

\*<sup>2</sup>The National Institute for Environmental Studies

\*<sup>3</sup>University of Shizuoka

*Analytical Sciences*, vol. 18, 445-448 (2002)

Liquid chromatography/mass spectrometry (LC/MS) has been applied to the analysis of triphenylboron, which has been produced as a substitute for organotin compounds, in water. Although commercial triphenylboron compounds are produced as pyridinyl complexes, the chemical form in water is supposed to be mainly triphenylboron after liberating pyridine. The triphenylborons were extracted from water with an Empore™ C18 extraction disk under acidic condition, and the extracts were introduced directly into a liquid chromatograph-mass spectrometer equipped with a negative ion electrospray ionization interface. Identification of the compounds was performed with specific ions produced from the triphenylboron, and a quantitative analysis was carried out using the peak areas. The average recoveries from distilled water, seawater and river water at 0.30 ng/ml were 92.3, 100 and 85.3%, respectively. A detection limit of 0.023 ng/ml for triphenylboron was achieved.

## Application of a Pentafluorobenzyl Bromide (PFBB) Derivatization Method for Trace Levels of Halogenated Phenols in Air, Water and Sediment Samples Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry

Yoshifumi HANADA, Iwao IMAIZUMI, Kozo KIDO, Teizi TANIZAKI, Minoru KOGA\*<sup>1</sup>, Hiroaki SHIRAIISHI\*<sup>2</sup>, and Mitsuyuki SOMA\*<sup>3</sup>

\*<sup>1</sup>Prefectural University of Kumamoto

\*<sup>2</sup>The National Institute for Environmental Studies

\*<sup>3</sup>University of Shizuoka

*Analytical Sciences*, vol. 18, 655-659 (2002)

An analytical method using pentafluorobenzyl bromide (PFBB) derivatization and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) has been applied to identify and quantify chloro-, bromo- and dichlorophenols in air, water and sediment samples. Phenols in air sample were collected with a PS-2 Sep-PAK™ cartridge, and eluted with 2-propanol. For water and sediment samples, liquid-liquid extraction with dichloromethane was carried out, and the solvent was exchanged to 2-propanol. The phenols in the solvent reacted with PFBB to form the corresponding pentafluorobenzyl esters. After extracting the derivatives into hexane, the determination was carried out by GC/MS with selected-ion monitoring. The detection limits of phenols in air, water and sediment were 0.0033 – 0.0073 µg/m<sup>3</sup>, 0.0066 – 0.0147 µg/L and 0.33 – 0.73 µg/kg, respectively. More than 90% recoveries of the halogenated phenols were obtained from recovery tests spiking the halogenated phenols to real environmental samples. Three kinds of chlorinated phenols were detected in sediment samples in the range of 5.2 – 9.2 µg/kg.

## フェノール類の食品汚染実態及び摂取量に関する調査研究 —病院給食を用いたフェノール類摂取量調査—

植田 英一, 川村 誠二, 樋口 雅之

今中 雅章 (岡山県環境保健センター)

佐々木久美子 (国立医薬品食品衛生研究所)

フタル酸エステル類及びフェノール類の食品汚染実態及び摂取量に関する調査研究報告書,  
国立医薬品食品衛生研究所, pp.43-67, 2002

内分泌かく乱作用が疑われているノニルフェノール (NP) 及びビスフェノール A (BPA) 等のフェノール類について、その摂取量を把握するため、病院の給食を対象として調査研究を行った。4-NP は 42 検体中 14 検体から 5.0~19.4ng/g、4-tert-オクチルフェノールは 15 検体から 0.2~2.4ng/g 検出された。その他、4-tert-ブチルフェノール、4-n-ペンチルフェノール、4-tert-ペンチルフェノール、4-n-ヘキシルフェノール、4-n-ヘプチルフェノールが検出されたが、いずれも 2.0ng/g 以下であった。BPA は nd~0.89ng/g 検出され、缶詰のまぐろ味付けフレークが高濃度検出の原因と推定された。今回の測定結果と食事量から算出した平均 1 日摂取量は、4-NP が 1.4~16.6 $\mu$ g、4-tert-オクチルフェノールが 0.03~1.37 $\mu$ g で、その他のフェノール類は 1.0 $\mu$ g 以下であった。また、BPA の平均 1 日摂取量は 0.11~0.61 $\mu$ g であった。

## 溶媒抽出、加熱脱着及びキャニスターの三捕集方法による室内空気中の 揮発性有機化合物測定と比較に関する研究

篠原 純子

安藤 正典 (国立医薬品食品衛生研究所) 他

室内空気中の化学物質に関する調査研究平成 10~12 年度総合研究報告書,  
国立医薬品食品衛生研究所, pp.43-46, 2002

生活環境中で暴露する化学物質の実態を詳細に検討して、化学物質過敏症等の室内空気に関わる疾病の原因を明らかにするため、基礎的研究としての化学物質測定方法の検討を行った。現在、わが国で利用されている溶媒抽出、加熱脱着及びキャニスターの三捕集方法について、その妥当性を検証するため、個々の化合物について、その値の整合性を検討し、いくつかの課題が存在することが明らかとなった。

## 居住環境中の VOC の全国調査研究

篠原 純子

安藤 正典（国立医薬品食品衛生研究所）他

室内空気中の化学物質に関する調査研究：平成10～12年度総合研究報告書，

国立医薬品食品衛生研究所，pp.113-117, 2002

全国衛生研究所の協力を得て、約80ヶ所の住宅において、室内外空気中のVOCsの測定を行った。VOCsは捕集管及びバンプサンプラーで捕集し測定したが、捕集管法では、室内から49物質が検出され、特に、 $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の濃度を示した4物質は建築材料に使用されていた。なお、防虫剤や有機溶媒として使用している物質も $80\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の濃度を検出した。また、全体的に、室内濃度は屋外濃度の20倍程度であった。「室内空気ガイドライン」の指針値と比べ、トルエンが1住宅、p-ジクロロベンゼンが4住宅で指針値を超過した。さらに、VOCs濃度から仮想TVOCを算出し、TVOCの暫定目標値と比較したところ、対象34住宅のうち、29%が暫定目標値を超過した。

## 健康危機管理のための試験検査の開発と標準化に関する研究

### —遺伝子組換え食品の検査体制の強化—

重田 勲次，山本 康之，木村 尚志

杉田 隆博（大阪市立環境科学研究所）他

地方衛生研究所の地域における健康危機管理の在り方に関する研究：平成13年度総括・分担研究報告書，

福島県衛生研究所，pp.27-40, 2002

健康危機管理における地方衛生研究所の機能を高めるため、遺伝子工学などの新しい技術の確立と標準化を行うことを目的として研究を行った。平成13年度は、食品衛生法施行規則改正に伴う遺伝子組換え食品の検査に対応するため、地方衛生研究所全国協議会各支部少なくとも1機関を含む12機関により、大豆粉末及び大豆加工品のラウンドアップ・レディ大豆の定性PCR法及び定量PCR法による分析について共同研究を行った。その結果、抽出操作に熟練を要する部分はあるが、定性PCR法、定量PCR法共ほぼ良好な結果が得られた。また、定量PCR法について、3種類の機種と比較も行った。さらに、地方衛生研究所全国協議会会員の全機関対象に、遺伝子組換え食品検査体制についてアンケート調査を行った。半数以上の機関で何らかの対応を実施または実施予定で、備品として定量PCRについても導入または導入予定であり、全国的に体制が整備されつつあることがわかった。

# CONGENER-SPECIFIC ANALYSIS OF POLYCHLORINATED DIBENZO-*p*-DIOXINS, DIBENZOFURANS, AND COPLANAR POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN FROGS AND THEIR HABITATS, KITAKYUSHU, JAPAN

Kiwao Kadokami, Masayoshi Takeishi, Mitsuru Kuramoto, and Yuiti Ono  
Environ. Toxicol. and Chem., 21, pp129-137 (2002)

The occurrence and fates of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), and coplanar polychlorinated biphenyls (Co-PCBs) were investigated in 2 species of frog, Mountain Brown Frog (*Rana ornativentris*) and Japanese Brown Frog (*R. japonica*), and in soil samples. This study was carried out as part of an investigation aimed at determining the cause of extra forelimbs in the Mountain Brown Frog. Frogs, not including malformed ones, and soil samples were collected at 3 sites in Kitakyushu, Japan: the site where the malformed frogs are found and 2 reference sites. All samples were analyzed for PCDDs/DFs and Co-PCBs. Relatively high concentrations of PCDDs/DFs and Co-PCBs were detected in the soils and frogs collected from all 3 sites. Comparison of concentrations in frogs and soils indicated that bioaccumulation of PCDDs/DFs was much lower than that of Co-PCBs, and that 2,3,7,8-substituted PCDDs/DFs were more highly accumulated than non-2,3,7,8-isomers. From comparison of concentrations between the sexes, it was found that concentrations of dioxins, except for PCDDs, were significantly higher in males than in females. In the present study, relatively high concentrations of dioxins in frogs were found and maternal transfer to the eggs was strongly suspected. However, no difference in dioxin concentrations in frogs between the study site and the reference sites was found, so the cause of the malformations was not dioxins and remains unknown.

## 発光 umu 試験法の検討と底質及び土壌への適用

棚田京子, 門上希和夫  
環境化学, Vol. 11, pp841-848 (2001)

発光系のサルモネラ菌 TA1535/pTL210 を用いる発光 umu 試験法を検討した。本法は、試薬の添加を必要とせず、また、96 ウェルプレートを用いることによって同時に多くの試料を簡単に処理でき、発光量の測定も迅速に行うことが出来るため、Ames 法や従来の umu 試験法に比べて簡便な試験法である。本法による代表的な変異原性物質を用いた試験では、良好な用量-反応関係を示し、従来の umu 試験法や Ames 法に比べて高感度であることが認められた。また、本法を海域底質や土壌試料へ適用した結果、良好な用量-反応関係が得られ、環境試料への適用の可能性が示された。

## 固相マイクロ抽出/ガスクロマトグラフィー/質量分析法を用いた 水中の水溶性化学物質の一斉定量

宮崎照美 (新日化環境エンジニアリング)  
門上希和夫  
塚本秀幸 (新日化環境エンジニアリング)  
分析化学, 50, pp685-693 (2001)

固相マイクロ抽出/GC/MS を用いて環境水及び工場排水中の水溶性化学物質 26 種 (アルコール類, アクリル酸エステル類, エーテル類, ピリジン類等) の一斉分析法を開発した。最初に GC 条件の検討を行い、続いて SPME ファイバーの抽出率を向上するためのファイバーの種類、塩の種類、試料容量、抽出時間の検討を行った。完成した方法は、試料水に塩析剤として塩化ナトリウムを加え、直接浸漬法で 1 時間抽出した後、GC/MS-SIM で測定するものである。精製水における 0.01~5  $\mu\text{g/l}$  での添加回収試験結果は、回収率の平均が 99.9%、相対標準偏差の平均が 11.7% であった。また、検出限界は 0.005~3.9  $\mu\text{g/l}$  であった。本法を実際の環境試料(河川水, 海水)や工場排水の分析に用いた。その結果、環境試料から 1-プロパノール, ピリジン, 2-ブトキシエタノール, ジメチルスルホキシドなどが、工場排水から 2-プロパノール, アセトニトリル, ピリジン, ジメチルスルホキシドなどが、数十  $\text{ng/l}$ ~数十  $\mu\text{g/l}$  のレベルで検出され、本法は清澄な試料だけでなく、マトリックスの多い試料水にも充分適用できることが確認された。

## 閉鎖性内湾-洞海湾における化学物質の分布と挙動

陣矢大助, 門上希和夫, 岩村幸美, 濱田建一郎, 山田真知子  
柳 哲雄(九州大学応用力学研究所)  
水環境学会誌, Vol. 24, No. 6, pp. 441-446 (2001)

閉鎖性内湾である洞海湾における化学物質の分布及び挙動を明らかにするため、洞海湾海水から高頻度で検出される

物質を対象に、海水中の水平・鉛直方向の詳細な濃度調査を行い、同時に化学物質の輸送に大きな影響を与える残差流調査を行った。この結果、クロロベンゼン類、クロロフェノール類及びアニリン類等 16 種が湾奥を中心とした表層で、また多環芳香族炭化水素類 (PAHs) 9 種が湾央の中・下層で検出され、これらの濃度分布は残差流で説明できることが分かった。さらに塩分との比較から、クロロベンゼン類及びクロロフェノール類は揮発及び光分解が、アニリン類は生分解及び光分解が、それぞれの濃度減衰の主因であることが示唆された。一方 PAHs は大半が懸濁粒子に吸着しており、残差流の影響によって主に発生源近傍の底質に堆積する機構が解明された。

## 過栄養海域(北九州市・洞海湾)における植物プランクトン群集のサイズ組成

多田邦尚(香川大学農学部)  
濱田建一郎, 山田真知子  
海と空, Vol. 77, No. 1, pp. 9-15 (2001)

日本で富栄養化進行の極めて著しい洞海湾表層中の植物プランクトン群集のサイズ組成を調査した。ポアサイズが 0.2  $\mu\text{m}$  のニュークリオポアー濾紙で捕集されたクロロフィル a 濃度は、0.8-160  $\mu\text{g/L}$  であった。ピコプランクトンサイズのクロロフィル a 濃度と全クロロフィル a 濃度とは相関関係はみられなかったが、ナノおよびミクロプランクトンサイズのクロロフィル a 濃度と全クロロフィル a 濃度とはよい相関関係が認められた。このことは、洞海湾においては、ナノおよびミクロプランクトンがクロロフィル a 濃度の変化を担っていることを示唆し、これらのプランクトンの全クロロフィル a 濃度に占める割合は 64-94% であった。また、ピコプランクトンのクロロフィル a 濃度は、0-11.7  $\mu\text{g/l}$  で、湾の全クロロフィル a 濃度には有意に寄与しないことが示された。

## 洞海湾と博多湾の富栄養化機構の比較

柳哲雄(九州大学応用力学研究所), 山田真知子  
中嶋雅孝((財)九州環境管理協会)  
海の研究, Vol. 10, No. 4, pp. 275-283 (2001)

狭く深い洞海湾と広く浅い博多湾の富栄養化機構の相違を、両湾における夏季の塩分・全リン (TP)・全窒素 (TN) 濃度観測結果をもとに考察する。狭く深い洞海湾では有光層で粒子化され、無光層に沈降したリンや窒素が、河口循環流により湾奥に戻されながら、分解されて栄養塩に回帰し、有光層に湧昇して、再び光合成に用いられるという循環を繰り返す。一方広く浅い博多湾では河口循環流が洞海湾ほど発達しないために、無光層に沈降したリンや窒素が淡水とほぼ同様に輸送される。その結果、洞海湾における TN・TP の平均滞留時間は淡水のそれの約 2 倍ほど長くなるが、博多湾の TN・TP の平均滞留時間は淡水のそれとほぼ等しくなる。このことは、狭く深い洞海湾は淡水の平均滞留時間は短いものの、栄養物質の滞留時間は長くなり、富栄養化されやすいことを示している。

## ムラサキガイおよびコウロエンカワヒバリガイの個体群動態と過栄養域における環境との関係

小濱剛, 門谷茂(香川大学農学部)  
梶原葉子, 山田真知子  
日本水産学会誌, Vol. 67, No. 4, pp. 664-671 (2001)

北九州市洞海湾におけるムラサキガイおよびコウロエンカワヒバリガイの個体群動態と水環境との関係について調査を行った。ムラサキガイ現存量は溶存酸素濃度と有意な正の相関を示し、コウロエンカワヒバリガイは付着生物の出現種数との間に有意ではないが、最も高い相関 ( $r^2=0.48$ ) が得られた。すなわち、洞海湾奥部に進入したムラサキガイは夏期の貧酸素化によって死滅していることが推察され、湾口部に存在する個体群が母集団として機能し、湾奥側の個体群を維持していることが解った。一方、コウロエンカワヒバリガイは、種間の競争には弱く、環境悪化による種間の競争が緩和された状態で急激に増殖する種であることがわかった。

## 洞海湾今昔—その環境と生きものたち—

山田真知子  
環境問題と経済発展

洞海湾の成り立ちから現在にいたるまでの湾の形状、産業、環境および生息していた生物の変遷をたどることにより、



湾と人々美との暮らしとの関わり合い、ならびに産業公害による水質の悪化・改善と生物との関わり合い等について考察した。

## Standing Stock and Production Rate of Phytoplankton and Red Tide Outbreak in Heavily Eutrophic Embayment, Dokai Bay, Japan

Kuninao TADA (Kagawa Univ), Masakazu MORISHITA, Ken-ichiro HAMADA, Shigeru MONTANI (Kagawa Univ) and Machiko YAMADA  
Marine Pollution Bulletin, Vol42, No.11, PP.1177-1186 (2001)

The seasonal variation of phytoplankton biomass and primary productivity in a heavily eutrophic embayment, Dokai Bay, Japan, was determined. Dokai Bay was characterized by high phytoplankton biomass and productivity during summer and low phytoplankton biomass and productivity during other seasons. The results suggested that phytoplankton growth was limited by only irradiance and water temperature under the high nutrient concentrations available for phytoplankton growth in the entire year. Moreover, in spite of sufficient nutrient for phytoplankton growth in the entire year, a red tide occurred only in the summer period in this bay. Our results suggested that a red tide occurred by the high phytoplankton growth rate in the summer season, but in other periods surface phytoplankton was flushed out of the bay before forming the red tide, because phytoplankton growth rate was low and could not form the red tide due to slow irradiance and low water temperature.

## 瀬戸内海・周防灘における夏季のリンの分布と生物生産環境

門谷 茂, 山口一岩 (香大農)  
堤 裕昭 (熊本県大環境共生)  
濱田建一郎, 上田直子  
沿岸海洋研究, 39 (2), 171-178 (2002)

瀬戸内海西部に位置する周防灘の低次生物生産機構を明らかにするために、夏季に定線観測と鉛直的な採水および採泥を行い、水柱と堆積物におけるリンの分布を調べた。夏季の周防灘ではリン酸塩と懸濁態リンの分布は密度躍層の存在に支配されており、上層側に比べて下層側で濃度が高かった。この傾向はクロロフィル a (Chl. a) についても同様であり、水深 15m 前後の浅い海域では光および栄養塩による一次生産環境は、密度躍層の下層側、とくに底層付近で相対的に優れていることが示唆された。堆積物中の全リン含有量と既往の堆積物速度から、生物生産活動を介して堆積物に移行するリンの量を試算した結果、灘全体での堆積量は 4.4t-P/day となった。この値は、河川からのリンの流入量と同程度であり、周防灘では淡水とリンの挙動が大きく異なることが示唆された。また、定常状態を仮定した場合、灘全体でのリンの堆積量を説明するためには、河川からのリンの供給量だけでは難しく、海水交換を通じて周防灘にリンが供給されている可能性が示唆された。リンの循環と Chl. a の分布からみた周防灘の低次生物生産環境は、プランクトン生態系のみが卓越する大阪湾とは対照的である。また、プランクトン生産が相対的に低次生物生産に転送されやすい環境を備えていると考えられた。

## 炭酸ガスを用いた下水汚泥の加温浮上濃縮法に関する研究

神代和幸, 江藤孝義, 岡山安幸  
藤崎一裕 (九州工業大学)  
日本下水道協会誌, Vol. 38, pp. 159-166 (2001)

下水汚泥特に余剰汚泥の濃縮技術として、炭酸ガスを用いた加温浮上濃縮について、室内実験およびベンチスケールでの連続実験を行い、以下の結果を得た。

(1) 消化ガス中の炭酸ガスは、二次処理水より余剰汚泥の方に多く溶解するが、溶解後の炭酸ガスの加温による気体化性については、二次処理水の方が高かった。(2) 加温汚泥とガス溶解水を混合することにより、20分以内で汚泥の効率的な浮上分離が可能であった。(3) 加温浮上槽への汚泥の注入方法は、ノズル式が良好で、吐出速度 5~6 m/秒を有するノズル径 (1.5 mm 程度) が最も有効であった。(4) 分離液の水質は、加温による汚泥の可溶化で、有機物濃度等が増加したが、返流水として水処理工程に影響を与える水質ではなかった。

以上のことにより、ノズル式を採用し、消化ガスを利用した加温浮上濃縮法による汚泥濃縮の有効性が実証できた。

## 水資源の活用に関する研究－逆浸透膜処理による下水処理水の工業用水化－

神代和幸，岡山安幸，仰木雅也，門上希和夫，鈴木學  
学術フロンティア研究成果報告書「資源循環・環境制御システムに関する研究」，pp. 123-149（平成14年3月）

常に安定した水量を確保できる下水処理水を貴重な水資源と捉え、その再利用をいっそう進めるために、本市の地域特性から工業用水化のシステム造りを目指し、平成10年度から13年度にかけて、皇后崎浄化センター内に3m<sup>3</sup>のミニプラントを設置し、RO膜を使った再生処理実験を行った。目標水質を現在の工業用水のレベルに合わせ、塩化物イオン15mg/L、電気伝導率200μS/cmとし、主にRO膜処理の前段処理を検討した。結果として、PAC凝集と中空糸型MF膜ろ過が、前処理として最適と考えられた。RO膜の耐久性、安定した供給方法、経済性の評価など、維持管理上の課題解決のために、今後スケールアップした規模での精密な検討が必要である。