

## 2. 下水処理水再利用のための残存物質の高度除去手法に関する研究

独立行政法人土木研究所材料地盤研究グループ

リサイクルチーム 上席研究員 尾崎 正明

主任研究員 落 修一

交流研究員 牧 孝憲

専門研究員 庄司 仁

### 1. はじめに

地域から発生し、流量および水質が安定している下水処理水は、都市地域の代替水資源として様々な用途へ活用されているが、今後地球温暖化等の気候変動により起こりうる水資源不足に対応するためにも活用の幅を広げることが重要であると考えられる。しかしながら、下水処理水には低濃度ではあるものの有機物が残存し、送水管内での微生物増殖による水質劣化や放流先生物相の中腐水性化などの問題を引き起こしている<sup>1)</sup>。それへの対応方法として、前者については塩素添加により微生物発生を抑制する手法が採られているが、配管の腐食や閉塞の事故も発生している<sup>2)</sup>。逆浸透 (RO) などの物理化学的方法で有機物を除去する手法もあるが、設備、運転コストが高いというデメリットが挙げられる。このために、残存有機物に由来する潜在的な障害を取り除き、下水処理水の水資源としての価値を高め、良好な水循環を創造するには残存有機物を安価かつ効率的に除去する手法が必要となってくる。本研究は、下水処理水中に残存する有機物の性状を知り新たな浄化技術に繋げる基礎的な研究である。

### 2. 研究概要

昨年度までは、固定化法および膜分離活性汚泥法による下水処理水の残存有機物除去実験を行い、有機物画分ごとの処理特性と微生物増殖量から処理水の微生物再増殖の可能性を比較評価した。その結果、①下水二次処理水を更に固定化法および膜分離活性汚泥法によって処理しても除去されない有機物があり、その有機物の大部分は分子量が 1,000 以下のものであった。②下水二次処理水に占める残存有機物の画分は、溶解性の有機性炭素濃度として、親水性中性物質：60%、疎水性酸：23%、親水性塩基：9%、親水性酸：8%の割合であった。限外ろ過分画により、親水性塩基、親水性酸および親水性中性物質の大部分は分子量が 1,000 以下の低分子物質から構成されていた。③多段の固定化法の後段における担体への付着微生物量は少なくなったことから下水二次処理水の更なる生物学的処理により水資源としての価値を高められると考えられた。

平成 16 年度は、下水高度処理水中に残存する有機物の生物分解除去性を評価するための実際の高度処理水と固定化担体を用いたカラム通水実験、下水処理水中の残存有機物の実態を把握するための分子量分画分析および分子量画分の有機物分析を行った。

### 3. 研究結果

#### 3.1 高度処理水カラム通水実験

##### 3.1.1 実験方法

実験は、内径 200mm、高さ 1,000mm のアクリル樹脂製カラム 8 基に表-1 に示す微生物固定化用の資材を表-2 に示すとおり充填し、それぞれのカラムに下水高度処理水を流量：約 130mL/min で連続通水し

表－1 微生物固定化用資材

担体	性状概要
活性炭	白鷺G <sub>2X</sub> :粒状10mm炭
木炭	原料:ダム流木
坑火石	原石:30~80mm篩い
ゼオライト	原石:30~80mm篩い
化成炭	針葉樹間伐材木炭とCaCO <sub>3</sub> の複合炭:2.8mm以上

表－3 水質分析方法

項目	方法
TOC	島津製作所製全有機体炭素計 TOC-5000型
NH <sub>4</sub>	BRAN+LUEBBE社製自動比色分析装置 TRAA CS 2000型
NO <sub>2</sub>	
NO <sub>(2+3)</sub>	
PO <sub>4</sub>	
CODcr	同上社装置 AA II (UV-VIS SP-II)型

表－2 微生物固定化用資材充填量

実験カラム (充填資材)	資材の充填量
活性炭 (A)	活性炭:12.75kg
ゼオライト (B)	ゼオライト:19.18kg
木炭 (C)	木炭:3.84kg
坑火石 (D)	坑火石:18.51kg
化成炭	化成炭:6.06kg
(B)+(C)	ゼオライト:6.84kg, 木炭:2.67kg 混合
(C)+(D)	木炭:2.63kg, 坑火石:8.79kg 混合
(D)+(B)	坑火石:10.18kg, ゼオライト:9.27kg 混合

た。通水中のカラム内は散水ろ床法の形態を取り、内部に液が貯まるスペースはなく、カラム最下部の開口部(φ30mm)から液が流出し、外気が流入する。カラムを通過した液は全量が転倒弁式雨量計を介して計量・積算される。これらの組立状況を写真－1に示した。なお、実験中のカラムはアルミ箔により遮光されている。また、用いた高度処理水は、一部合流式の下水を凝集剤添加活性汚泥法、嫌気・無酸素・好気法、担体投入型修正バーデンフォ法、凝集剤併用型循環式硝化脱窒法により、それぞれ0.17, 0.17, 0.11, 0.55の処理水量の比率で処理し、全量を急速ろ過したものである。実験に先立ち、カラム担体への微生物の植種を行った。植種源には畑、田、沼、山、川の土壌および底泥と長時間エアレーション法の活性汚泥を用いた。これらは任意量を混合、カラム担体の最上部に置いた容器内に綿布(ガーゼ)を介してセットし、これに高度処理水を1週間連続通水させた。その後、容器ごと取り外し、高度処理水を直接担体上部から通水する実験に入った。実験中は、試料を週1回の頻度でGrabサンプルとして採取し、表－3による分析を行った。



写真－1 カラム通水実験装置の組立状況

### 3.1.1 実験結果

これまでの連続通水から得られた水質分析の結果を、TOC、NH<sub>4</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N、NO<sub>(2+3)</sub>-N、PO<sub>4</sub>-P、およびCODcrについて、それぞれ図－1～図－6に示す。ここで、TOCとCODcrの結果が有機物分解の状況を直接的に表していると見て良い。これらの水質項目では、徐々に、僅かずつではあるが通水日数の経過とともに有機物分解が起こってきていることが読み取れ、200日が経過したここ最近における最大分解率としてそれぞれTOC:21%、CODcr:36%が得られた。また、充填資材の違いによる効果には大きな差異は認められないが、幾分、化成炭と活性炭および木炭における効果が高いものとなっている。

NH<sub>4</sub>-Nの除去効果は、その経目的な変化から流入水中の濃度が高くなったときの各充填カラムの結果に明瞭に現れ、活性炭と化成炭での除去効果が高くなっている。そして、これらはNO<sub>2</sub>-NとNO<sub>(2+3)</sub>-Nの変化から硝化作用による除去が主体であったと言える。

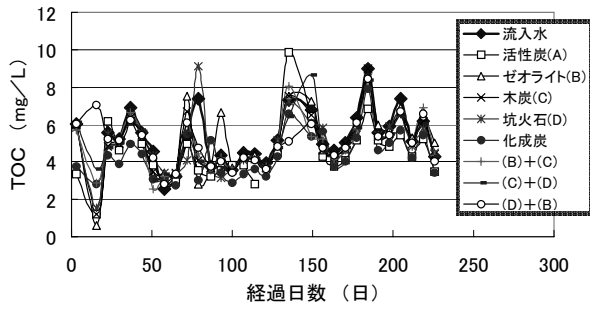


図-1 TOCの結果

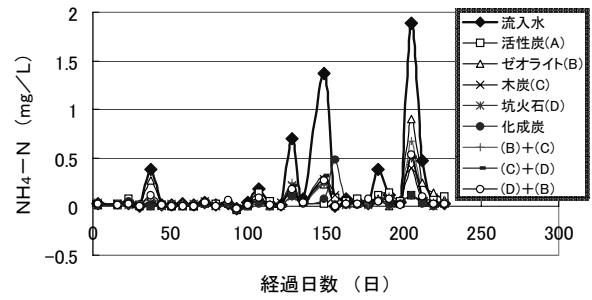


図-2 NH<sub>4</sub>-Nの結果

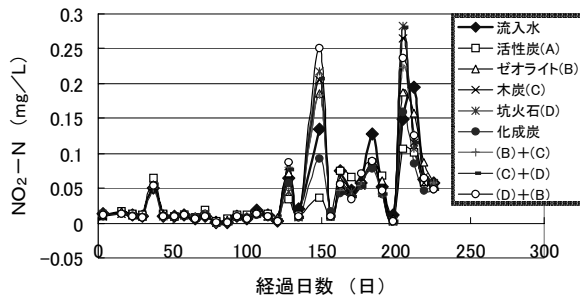


図-3 NO<sub>2</sub>-Nの結果

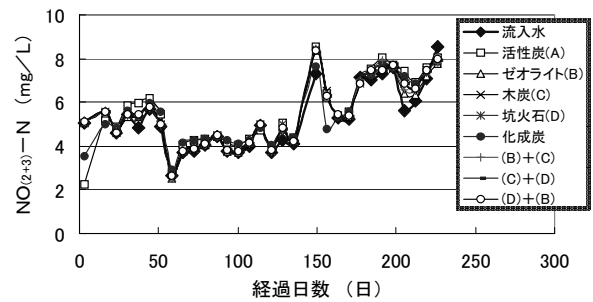


図-4 NO<sub>(2+3)</sub>-Nの結果

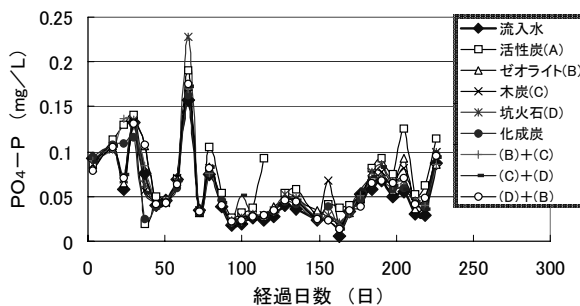


図-5 PO<sub>4</sub>-Pの結果

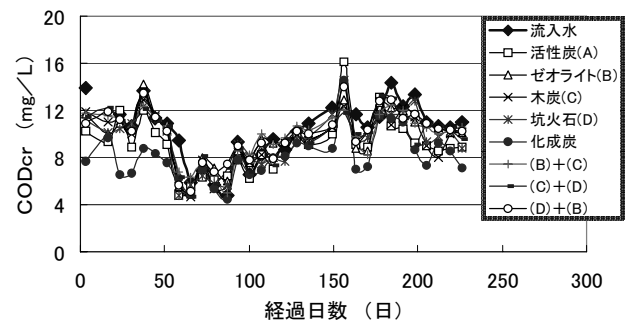


図-6 COD<sub>cr</sub>の結果

一方、上述の項目の結果に対してPO<sub>4</sub>-Pは相反する特徴的な現象を表している。PO<sub>4</sub>-P濃度は、いずれのケースでも流入水よりも高く、それは有機物分解や硝化作用が進んでいたケース、即ち活性炭と化成炭で最も高くなる（溶出する）傾向が明瞭に現れている。

以上の結果および傾向については、今後とも通水実験を継続しながら水質変化をモニタリングし、現象解明に繋げる必要がある。

### 3.2 下水処理水分子量分画分析

#### 3.2.1 方法

下水処理水の分子量分画(GPC：Gel Permeation Chromatograph)分析は、表-4に示す下水処理場5カ所6種類の処理水を対象とした。ここで、Ko、Ki、Saの下水処理場は比較的規模の大きい処理場であり、Kokは供用間もない処理場でエアレーション時間が相当に長く、また流入水には食品加工排水が多く含まれている。

表-4 分析に供した下水処理水

処理場記号	採取処理水
Ko	流域下水道高度処理水
Ki	流域下水道高度処理水
Sa	流域下水道高度処理水
Kok	流域下水道高度処理水
Ka	公共下水道処理水のオゾン処理前後

Kaの処理場は比較的小規模で処理法に酸素活性汚泥法を採用し、流入水には一部水産加工排水が含まれる。分析操作は、処理水を0.45 $\mu$ mメンブランフィルターで吸引る過、得られたろ液をロータリーバキュームエバポレーター (EYELA N-1NW)で水温40℃にて濃縮後、分子量分画装置 (Shodex GPC SYSTEM-21H)にて分析した。また、分子量分画装置からの排除液はフ

表－5 溶解性成分の分析結果

	Ko	Ki	Sa	Kok	Ka	
					オゾン処理前	オゾン処理後
TOC	5.06	5.65	5.62	2.86	7.92	7.88
Na <sup>+</sup>	51.4	62.8	38.3	112	115	111
K <sup>+</sup>	9.95	8.80	10.9	11.3	12.7	12.6
Mg <sup>2+</sup>	4.89	3.42	2.09	5.63	7.71	7.47
Ca <sup>2+</sup>	16.9	13.6	12.1	82.8	13.6	13.8
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	N.D.	0.346	1.43	N.D.	N.D.	N.D.
F <sup>-</sup>	0.0687	0.0573	0.110	0.110	0.0335	0.0274
Cl <sup>-</sup>	73.5	80.1	47.0	309	175	177
Br <sup>-</sup>	0.109	0.359	0.105	0.728	0.256	0.283
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	24.9	25.4	23.2	3.88	63.2	68.0
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.135	1.81	N.D.	2.54	2.97	3.67
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	44.1	28.4	14.7	38.0	39.0	37.0

ラクシオンコレクター (ADVANTEC SF-3120)で分画分取し、TOCを有機炭素計(株島津製作所製 TOC-10B)により、陽イオンと陰イオンをイオンクロマトグラフ(DIONEX DX320)により分析した。

分子量分画分析の条件は、カラムの種類をShodex SB-806MHQとSB-802HQの連結カラムとし、カラム温度：40℃で、溶離液にイオン交換蒸留水 (Milli-Q) を用い、流量：0.5mL/minで展開した。検出器には、紫外分光検出器：UV254nmと示差屈折率検出器(RI)を用いた。標準物質は分子量が10,000以上については直鎖状プルラン精製品(Shodex STANDARD p-82)を、それ以下についてはポリエチレングリコール精製品(WAKO製PEG)を適用した。

### 3.2.2 結果

分子量分画に用いた処理水の溶解性成分の分析結果を表－5に示す。結果には下水処理場の背景が反映され、Ko, Ki, Saの処理水は類似した値を示し、KokとKaの処理水ではNa<sup>+</sup>やCl<sup>-</sup>が高く、また、Kokでは低いTOCとなっており、それぞれ特徴が現れている。

各処理水の分子量分画の結果を図－7～図－12に示す。これらのRIやUVの結果は、処理水間で類似したものとなっている。中でも、リテンションタイム(R.T.)が30～50minのところ類似の大きなピーク出現があることが特徴的であり、当初は、ここのR.T.における大きなピークが有機物であろうと推察された。しかし、フラクシオンコレクターでの分画分取液の分析結果は、それが有機物によるものではないことを示唆した。その分析結果の一例を処理水：KoのケースのTOCおよび陽イオンについて図－13に示した。ここに示した分析結果のパターンはいずれの処理水でも非常に類似したものであり、大きなピーク出現をもたらしたのは処理水中に多量に溶存している無機物によるものと考えられた。このために、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, KNO<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, NaClを用いて、これらの塩の濃度がそれぞれで1g/Lとなる混合液を準備し、そのGPC分析を行った。結果を処理水：Koのケースと対比して図－14に示す。無機塩・混合液のGPC結果は、処理水におけるR.T.：30～50minの出現ピークを相当に高い類似性を持って再現しており、処理水のGPC分析におけるR.T.：30～50minのピークは溶存した無機塩に起因すると結論付けて良い。

以上のように、溶存有機物を明瞭に分子量で分画することは出来なかった。この原因がGPC分析にあったことから分析条件を変えることで解決の可能性は残されるものの、このままでは溶存する無機塩の影響は排除できないことから溶存有機物のみの検出は不可能かも知れない。何らかの手法を見出す必要がある。

ただし、図－7～図－12の結果を精査すると、大きなピークが現れたR.T.：30～50min以外のところに出現したピーク数は非常に少なく、また、出現のR.T.にも処理水間に類似性が認められることから、下水の活性汚泥処理水に残存する有機物は数が限定された単純な物質構成となっている可能性がある。いずれにしても、これらの有機物の特定手法を見出すことが課題である。

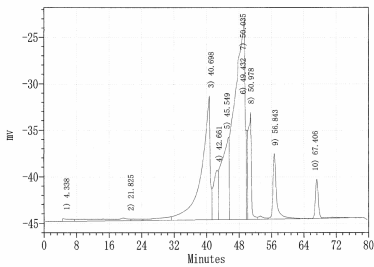


図-7 K<sub>0</sub>処理水の GPC結果

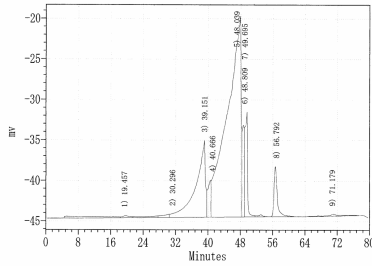


図-8 K<sub>i</sub>処理水の GPC結果

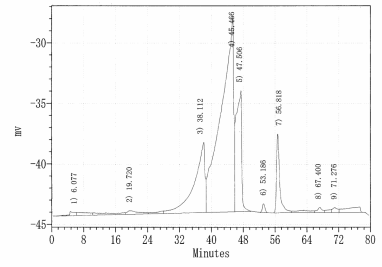


図-9 S<sub>a</sub>処理水の GPC結果

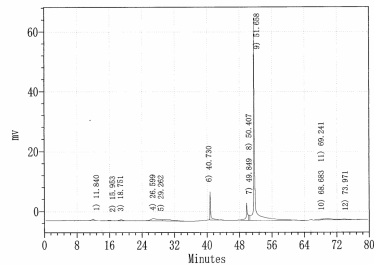


図-10 K<sub>0k</sub>処理水の GPC結果

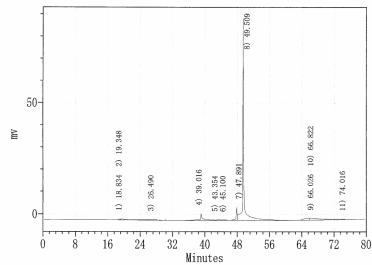


図-11 K<sub>a</sub>処理水の オゾン処理前の GPC結果

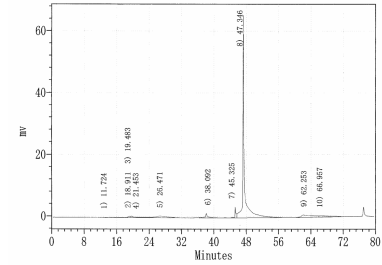


図-12 K<sub>a</sub>処理水の オゾン処理後の GPC結果

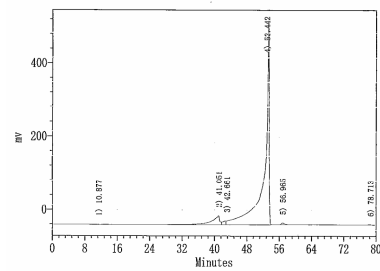


図-10 K<sub>0k</sub>処理水の GPC結果

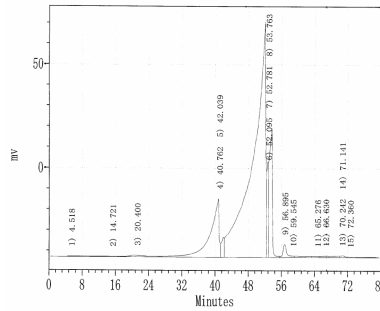


図-11 K<sub>a</sub>処理水の オゾン処理前の GPC結果

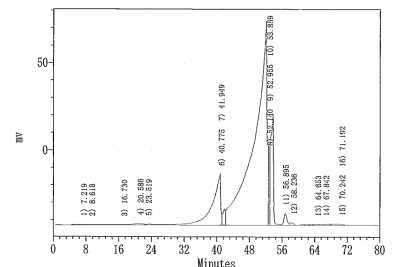


図-12 K<sub>a</sub>処理水の オゾン処理後の GPC結果

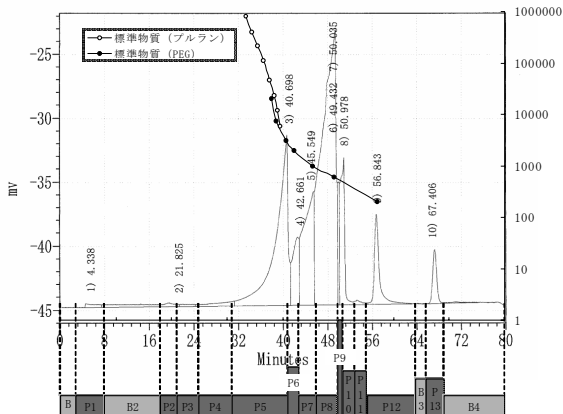


図-13 (1/2) K<sub>0</sub>処理水における 分画分取液の TOC 分析結果

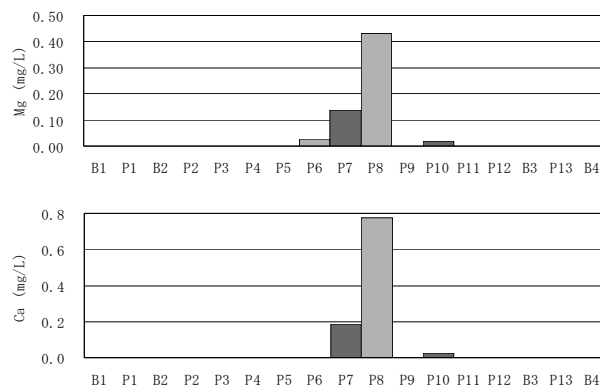
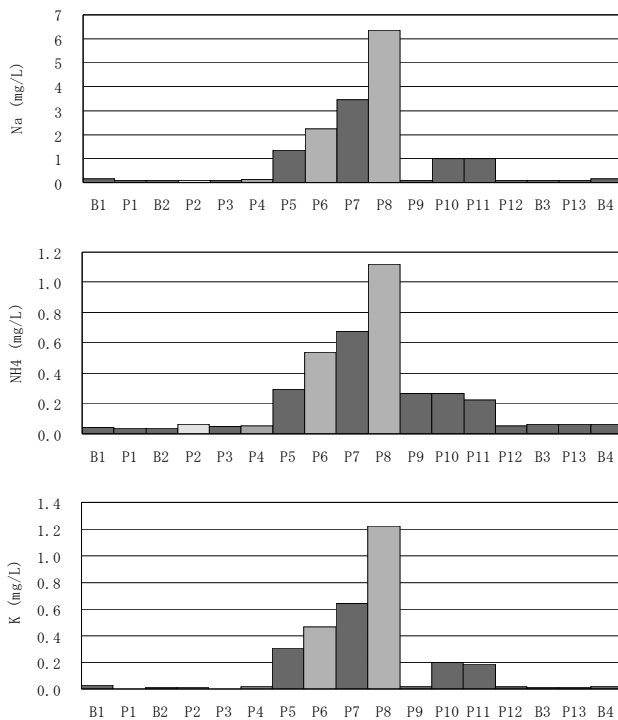


図-13 (2/2) K<sub>0</sub>処理水における  
分画分取液の陽イオン分析結果

### 3.3 分子量画分の有機物分析

#### 3.3.1 方法

下水処理水の分子量分画分析においては限られたピーク出現が認められ、ここでは、そのピーク出現画分に存在する有機物の成分を調べる分析を試みた。試料には標準活性汚泥法による下水処理水を適用し、0.45 $\mu$ mメンブランフィルターで吸引ろ過して用いた。分析に用いた試料は、予め表-6に示す分析方法によりアミノ酸、糖および脂肪酸の含有量を調べた。その後、試料1Lを凍結乾燥後、純水10mLに溶解させ0.45 $\mu$ mメンブランフィルターでろ過、GPC(島津製作所製LC-10ADVPシステム)に供し、出現ピーク画分を分取、凍結乾燥して表-7に示す方法により糖分析を行った。ここで、GPCは、カラムにSHODEX ASAHIKAK GS-310 7G、標準物質に標準プルラン(昭

和電工製)とオリゴ糖(生化学工業製 laminariheptaose, laminaritetraose, laminaribiose)を用い、カラム温度：室温、移動相：純水、検出器：示差屈折率検出器(島津製作所製 RID-6A)で行った。

#### 3.3.2 結果

##### (1) 試料中のアミノ酸、糖および脂肪酸

試料中のアミノ酸は種類、濃度とも少なく、トリプトファン：0.0136 $\mu$ g/mL とプロリン：0.0036 $\mu$ g/mL が検出されたのみであった。糖量は1.2 $\mu$ g/mLであった。脂肪酸としてはパルチミン酸、ステアリン酸などC14~C18として0.093 $\mu$ g/mLが検出され、これ以外にも僅かに未同定の脂肪酸が認められたが、これら全てを合わせても脂肪酸量は0.1 $\mu$ g/mL程度と推量された。これらの結果から、処理水中に溶存している有機物の大部分は糖類であると推察される。

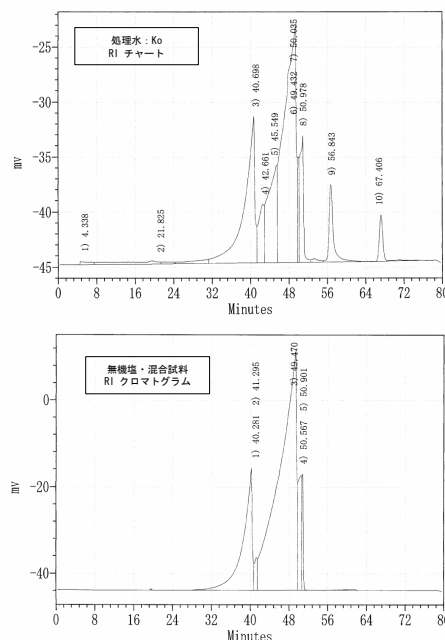


図-14 無機塩・混合液の  
GPC結果と  
K<sub>0</sub>処理水GPC結果の比較

(2) 分子量画分

の糖分析

GPC からは明瞭なピークとして5つが出現し、それらの画分から得られた凍結乾燥試料の状態を表-8に示す。なお、表中の分取物重量は概ね処理水1L当たりの量を表している。ここで、前(1)項の結果および外観の色調から推察するに、分取物重量の大部分は無機物が占めていると考えられ、これは前3.2項で出現

した大きなピークと同じ現象となっている可能性が高い。

各画分における糖分析の結果を表-9に示す。各画分からはグルコースが検出され、その存在量も多いことから、試料中にはグルコースやそのオリゴ糖が大半を占めている可能性が高いことを示している。

また、最も高分子画分に当たるFr.1では各種の中性糖が検出され、ここでは複雑な糖組成

を持った多糖の存在の可能性がある。

処理水中に溶存している有機物は糖類が主体となっている可能性が高いことが示された。さらに、この糖類を糖化合物として特定して行くためには、分析上、多量の有機物を固形物として準備する必要があり、そのためには前3.2項で課題となったことと同様に試料中からの無機塩の分離排除が不可欠と思われる。

表-6 下水処理水の有機物分析方法

	アミノ酸分析	糖分析	脂肪酸分析
濃縮	試料80mLを凍結乾燥後、純水4mLに再溶解	同左	10倍濃縮液
調整	①濃縮試料1mLを減圧乾固 ②6N-HClを200mL添加 ③110°C-22hrで加水分解 ④減圧乾固 ⑤純水100μLに溶解 ⑥0.22μmでろ過	①濃縮試料200μL+純水300μL ②5%フェノール溶液500μL添加・攪拌 ③濃硫酸2.5mLを勢いよく添加 ④20min静置	①濃縮液6mLを乾固 ②5%-HCl・メタノール溶液1mL添加 ③80°C-3hr加熱後、冷却 ④ヘキサン1mL添加・激しく攪拌 ⑤ヘキサン層回収・乾固 ⑥クロロホルム100μLに再溶解
分析	日立L-8500型アミノ酸分析計(ニンヒドリン発色による)	490nm吸光度測定	ガスクロマトグラフ カラム: SP-2380 30m×0.25mm 膜厚: 0.2μm カラム温度: 50°C(1min) ~5°C/min~240°C 注入温度: 240°C 検出器: FID

表-7 糖分析方法

前処理	HPLC分析	ポストカラム標識
①試料0.82~1.67mg秤量 ②2N-トリフルオロ酢酸200μL添加 ③100°C-6hr加水分解 ④減圧乾固 ⑤純水500μLに溶解 ⑥0.22μmでろ過	装置: 島津製作所製LC-9Aシステム カラム: 東ソー製TSK-gel Suger AXG 15cm×4.6mmI.D. カラム温度: 70°C 移動相: 0.5M-ホウ酸カリウム緩衝液 pH8.7, 0.4mL/min 検出法: ポストカラムラベル化による蛍光検出 検出器: 分光蛍光検出器(島津製作所製RF-10AXL) 注入量: 50μL	反応試薬: 1%-アルギニン / 3%-ホウ酸 反応試薬流量: 0.5mL/min 反応温度: 150°C 検出波長: Ex. 320nm, Em. 430nm

表-8 GPC画分凍結乾燥試料の状態

ピーク画分	概略分子量 (MW)	分取物重量 (mg)	外観
Fr. 1	1400	6.1	白色粉末
Fr. 2	920	13.5	白色粉末
Fr. 3	300	48.2	白色粉末
Fr. 4	<200	55.0	白色粉末
Fr. 5	<200	8.8	緑色粉末

表-9 GPC画分凍結乾燥試料の糖分析結果

糖の種類	検出濃度 (μg/mg)					絶対量 (μg)					
	Fr. 1	Fr. 2	Fr. 3	Fr. 4	Fr. 5	Fr. 1	Fr. 2	Fr. 3	Fr. 4	Fr. 5	計
Rha	2.7					16.1					16.1
Man	1.8					10.8					10.8
Fru	4.7					28.3					28.3
Ara	4.7					28.6					28.6
Gal	3.6					21.8					21.8
Xyl	2.4					14.5					14.5
Glc	26.5	1.2	4.2	4.8	3.5	160.6	15.9	202.3	264	30.5	673.2
計	46.3	1.2	4.2	4.8	3.5	280.6	15.9	202.3	264	30.5	793.2

#### 4. まとめ

下水高度処理水中に残存する有機物の生物分解除去性を評価するための高度処理水を固定化担体に通水するカラム実験と、下水処理水中の残存有機物の実態を把握するための分子量分画分析および分子量画分の有機物分析を行い、以下の結果を得た。

- ① 下水高度処理水のカラム通水実験は 230 日が経過し、有機物の分解が僅かずつではあるが進行してきていた。その進行の程度は化成炭と活性炭および木炭を固定化担体するケースが幾分か高かった。また、有機物分解が進む固定化担体のケースほど $\text{PO}_4^{3-}$ が多く溶出するような現象が得られた。高度処理水中に残存していた $\text{NH}_4^+$ は大部分が硝化作用により減少していた。
- ② 6 種類の下処理水について分子量分画分析を行った結果、処理水中に多量に溶存している無機塩の影響を大きく受け、有機物のみ分子量分画が達成できなかった。しかし、出現ピーク数は各処理水に共通して少なく、下水の活性汚泥処理水中に残存する有機物は数が限定された単純な物質構成となっている可能性が示された。
- ③ 標準活性汚泥法の下処理水中に残存する有機物を分析した結果、大部分は糖類となっている可能性が示された。同じ処理水に対して GPC を施し、得られた画分の糖分析を行った結果、各画分からはグルコースが検出され、その存在量も多く、糖類の大半はグルコースやそのオリゴ糖が占めている可能性が高いと思われた。また、最も高分子画分に当たる分子量：1,400 画分では各種の中性糖が検出され、ここでは複雑な糖組成を持った多糖の存在の可能性も示された。

#### 参考文献

- 1) 濱本哲郎 (2002) 福岡市内河川の水生底生動物に関する調査研究—瑞梅寺川—、福岡市保健環境研究所年報第 27 号
- 2) 有働健一郎、小越真佐司、鈴木穰 (2000) 再生水の配管に及ぼす腐食に関する影響について、第 37 回下水道研究発表会講演集、755-757