

Feature Article

アプリケーション

3次元蛍光分析法とPARAFAC解析法を用いた プロセス水中有機物の挙動分析

Analysis of the Chromophic Dissolved Organic Matter in Process Water
by EEMs and PARAFAC

川口 佳彦

Yoshihiko KAWAGUCHI

小島 礼慈

Reiji KOJIMA

下水、工場排水処理施設において各工程の有機物濃度を監視することは維持管理上重要である。しかし排水処理において全有機体炭素(TOC)が同じ水でも、処理後の水質に差が出る事が知られており、溶存有機物(DOM)を構成する成分群とその存在率を把握することは重要である。本報では膜分離活性汚泥法を用いた排水処理プロセスにおいて、各サンプルに含まれる蛍光性溶存有機物を三次元励起蛍光スペクトル法(EEM)と多変量解析法(PARAFAC)を用いて測定解析し、排水処理プロセスにおける各成分群の挙動を分析した。また生物難分解性有機物の相対的指標として用いられるSUVAとPARAFAC解析結果との比較を行った。

In sewage and industrial wastewater treatment facilities, monitoring the concentration of organic material is important for operation and maintenance. However, total organic carbon in the waste water is the same, that there is a difference in the water quality after the process has been known. For the reason, understand the prevalence and component group constituting dissolved organic matter (DOM) is important. In this study, we were measured Chromophoric dissolved organic matter using three dimension excitation-emission matrix and Parallel factor analysis method, and analyze the behavior of each component group in wastewater treatment process using a membrane bioreactor method. And we were compared with PARAFAC analysis results and SUVA which is used as a relative indicator of biological degradable organic flame.

はじめに

湖沼、流域水等における溶存有機物(DOM)の挙動は環境汚染を防止する目的で非常に重要である。近年、流域から湖沼への流入汚濁負荷は減少傾向にあるにも関わらず、湖沼水中の有機物濃度はやや増加傾向にあるとの報告がなされている^[1]。湖沼や閉鎖性内湾においても難分解性有機物の増加や蓄積が報告されている^[2]。日本では有機物源の一つである工場、事業所に対して、水質汚濁防止法等に基づき、公共用水域に排出される水中の汚濁負荷量について濃度規制や総量規制が行われている。これらの規制を達成するために下水・工場排水処理設備では、凝集沈殿や生物処理により汚濁物質の除去を行っ

ている。処理を効率的に行うためにも各処理工程における有機物濃度を監視することは設備の維持管理上重要である。また、下水・工場排水処理設備では膜分離活性汚泥法(MBR)が用いられ、従来法よりも生物化学的酸素要求量(BOD)や浮遊物質量(SS)を効率的に除去できるとの報告がなされている^[3]。しかし、運転時間の増加と共に過性能が著しく低下する膜ファウリングの発生が深刻な問題となっている。膜ファウリングは水中のフミン質に代表される自然水中有機物(NOM)や活性汚泥中の微生物が分泌する細胞外高分子(EPS)などが原因と考えられている。

DOMの指標としてはBOD₅や化学的酸素要求量(COD)、

全有機体炭素(TOC)が用いられてきた。しかしBOD₅は微生物によって分解できる物質しか反映出来ず、また分析に5日間要する。CODは分析作業による誤差が大きく、水中の有機物を定量的に酸化していないなどの問題がある^[4]。一方、TOCは溶存有機物の総量を炭素換算で定量的に表すことが可能であり、環境水や各種排水における有機物の指標として用いられてきた^[5]。そのため、有機物分析はTOCが主要な水質項目となりつつある。しかし、TOCは有機物の量を把握することが可能であるが、その質を把握することは不可能である。例えば同じTOC値の排水でも処理性能に明確な差が出る。処理水中のDOMに含まれる難分解性COD成分がどの程度含まれているか、またはDOMがどのような物質群に分類できるかは処理工程を確認する上で極めて重要な情報となる。DOMの詳細情報についてはクロマトグラフ法などを用いる事で一部の成分については分析可能であるが、溶存物質ごとに処理を変更することは現実的ではない。DOMを構成する成分群とその比率を把握し、成分群ごとの処理性の違いを明確にすることで、最適な処理を提案できる可能性がある。下水や工場排水に含まれるDOMにはフミン質やたんぱく質などが多く含まれている。

DOMに含まれる成分のうち、紫外・可視領域の光を吸収し蛍光を発する成分は、蛍光性溶存有機物(Chromophoric DOM: CDOM)と呼ばれている。天然有機物または人工化合物から由来するCDOMの光学的特性を用いた簡易分析手法として三次元励起蛍光スペクトル法(Excitation Emission Matrix: EEM)が広く用いられている^[6, 7]。紫外可視域吸収スペクトルと異なり、蛍光スペクトルはいくつかの発光ピークを示すため、DOMの起源や組成、DOMの起源や組成に関する情報をより多く得ることができるという利点がある。EEMは少量のサンプルで迅速に測定が可能であり、ろ過程度の前処理で測定が可能である。そこで、本報では三次元蛍光装置(Aqualog; Figure 1)を用いて工場排水処理プロセ



Figure 1 Aqualog

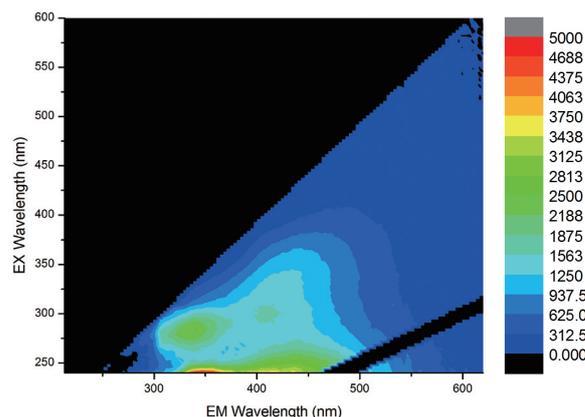


Figure 2 Excitation-emission matrix of a point where the Kamo-river and Katsura-river intersect.

スにおける処理工程毎の水質変化について測定を行った。また得られたEEMに対して多変量解析法(Parallel Factor Analysis: PARAFAC)を用いて各成分スペクトルの挙動を評価した。なおAqualogの装置校正およびPARAFACの詳細については既報^[8]に譲る。

EEMとPARAFAC

蛍光分光法は測定対象物質に対して励起光を当て、そこから放出される蛍光の波長スペクトルを測定する方法である。蛍光分析法は簡単な前処理だけで容易に測定が出来るにも関わらず、高感度分析が可能である。また紫外線吸収スペクトルからDOMの起源や構造、動態などの詳細情報が得られることが知られている^[8]。一方、励起光を当てても蛍光を発しない成分については測定出来ない。EEMは様々な励起光波長に対して放出される蛍光波長を連続的に測定し、ピーク位置とその強度等からDOMの詳細情報を得ることが出来る分析法である。Figure 2に京都市内を流れる鴨川と桂川の合流域で採取した河川水のEEMを示す。

操作はセル長1 cmの蛍光測定用セルに液体サンプルを入れたものをサンプル室に固定し測定を開始するだけである。一般的に懸濁物質等が含まれる場合には、予め孔径0.45~0.70 μmのフィルター(Whatman GF/FやAdvantec GB-140などがよく用いられる)でろ過したサンプルが分析に用いられる。なお、フィルターで蛍光を発する成分が捕集されることにより、ろ過前後のサンプルでEEMが大きく変化する場合もあるので気を付ける必要がある。得られたEEM分析結果に対して、水のラマンや硫酸キニーネによるノーマライゼーション、レイリー散乱のマスキング、水ラマン光散乱の除去、インナーフィル

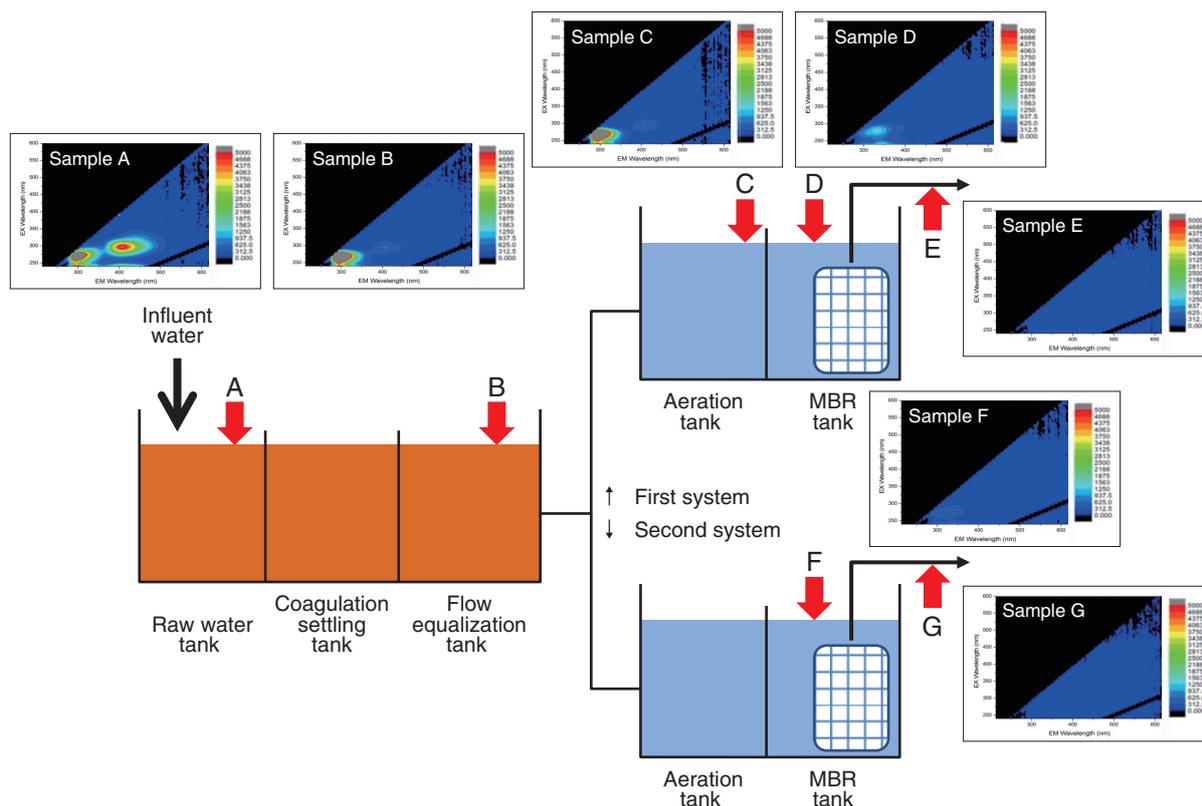


Figure 3 Schematic of test plant and sampling point (Excitation-Emission matrices of each sample)

ター効果 (Inner Filter Effect, IFE) の補正や装置固有のスペクトルの補正を行うことでCDOM起因のEEMを得ることが出来る^[9]。Aqualogはこれらの操作を簡便に行う機能を有している。EEMには非常に多くの情報が含まれている。従って多くの場合はピーク同士が重なり合ってしまう、個々の正確な情報を得ることが困難となる。また、個々のスペクトル情報を数値化することが困難である。そこで、得られたEEMに対してPARAFACを適用することで、個々のピークを分離し、CDOM成分の特定を行うことが可能となる。PARAFACは多元分解分析法の一つであり、得られた複数のEEMのうち、重なり合ったピークを同じ挙動を持つ蛍光成分に統計的に分解する手法である。

SUVA (Specific UV Absorption)

Aqualogでは蛍光分析と吸光分析を同時に行っている。サンプルの吸光度は有機物濃度の増加に伴い増加することが知られている。特に腐植性物質由来の吸光度は短波長になると共に、指数関数的に増加する。この吸光度のうち、254 nmにおける吸光度とサンプル中のDOC濃度を用いてSUVA (Specific UV Absorption) と呼ばれる値が定義されている。SUVA値は以下の式で得られる。

$$SUVA = 100 \times A \div (L \times C)$$

ここでAは254 nmにおける吸光度、Lはセル長さ[cm]、Cはサンプル中のDOM濃度[mg/L]である。環境水分析において、SUVA値はDOM中に含まれる芳香族化合物の相対的割合を示しており、特にSUVA値が0.02~0.04を超えると、生物難分解性有機物が多く含まれているとの報告がなされている^[10]。本評価においても各プロセス水のSUVA値と水質分析項目との比較を行った。

工業排水処理プロセス水の分析

前述の通り、蛍光分析法は環境水中有機物の分析に幅広く用いられているが、工業排水処理プロセス水の分析への適用例はほとんど報告されていない。そこで、2013年9月から2014年1月の期間、国内某所の化学工場に設置されている排水処理プロセスを対象として、各処理工程のサンプルを採取しTOC、COD_{Cr}、EEMの各分析を行なった。EEMは励起波長220~600 nm、蛍光波長220~600 nm、積算時間0.1秒で測定を行い、ブランク補正、レイリー補正、内部吸収補正を行った。本評価に用いた排水処理プロセスの概要とサンプリングポイントをFigure 3に示す。

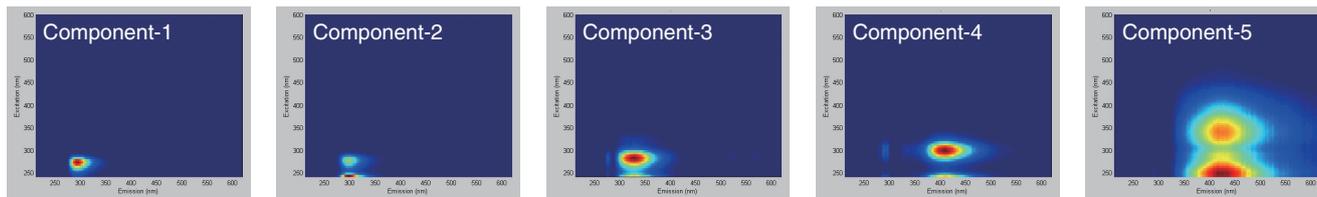


Figure 4 Result of Parallel Factor Analysis

プロセスは、凝集沈殿処理工程、膜分離活性汚泥法(MBR)による生物処理工程から成る。また流量調整槽以降を2つの異なった処理工程に分けており、本報では、それぞれ1系統、2系統と呼ぶ。各処理系統の曝気槽には異なる散気装置を設置している。サンプリングポイントA～Gで回収されたサンプルは樹脂容器に保管し、10℃以下の低温状態で遮光輸送した。Figure 3に各サンプルのEEMを示す。

Figure 3の結果より、凝集沈殿の前後(Sample-A, B)ではEx/Em=300/410 nm付近の蛍光ピークが大きく低下していることが確認された。次に1系統の曝気槽前後のサンプル(Sample-B, C)では蛍光ピークの位置と強度に大きな変化は見られなかった。曝気槽内水(Sample-C)とMBR槽内水(Sample-D)を比較すると、Ex/Em=300/410 nm付近の蛍光ピークはほぼ消光しており、Ex/Em=280/330 nm付近の蛍光ピーク強度も大きく低下していることが確認できた。曝気槽～MBR槽は生物処理槽であり、処理が進むことでDOMが分解されたと考えられる。膜ろ過水(Sample-E)では蛍光ピークがほぼ消光した。これはDOMが膜で捕捉されたと考えられる。

一方、各系統のMBR槽内水(Sample-D, F)を比較すると2系統の蛍光ピーク強度が低いことが確認できた。これらの測定結果を用いてPARAFACを行った。サンプル数は159であった。解析の結果、EEMに含まれる成分スペク

トルは5種類であることが確認できた(Figure 4)。分離された成分スペクトルを先行文献^[11-13]と比較するとComponent-1はチロシン様、Component-3はトリプトファン様、Component-4, 5はフミン酸・フルボ酸様であった。Component-2は筆者らが別途検討を行った結果、フェニルアラニン様の蛍光ピークであることが示唆された。

PARAFACではこれらの成分スペクトルを組み合わせる事で各サンプルより得られたEEMに含まれる成分スペクトルの強度を数値で表すことが出来る。そこで原水槽から1系統のMBR処理水までの各EEMに含まれる成分スペクトルの強度を求めた(Figure 5)。その結果、チロシン様成分は曝気槽内水まで緩やかに増加し、MBR槽内水では消光した。フェニルアラニン様成分は曝気槽内水からMBR槽内水にかけて大きく低下した。チロシン、フェニルアラニン様成分は生物処理により分解されたと考えられる。トリプトファン様成分は凝集沈殿槽の前後で大きく低下したが、残留した分は生物処理で除去されず、膜処理後に完全に消光している。これは膜に付着したと考えられる。フミン酸・フルボ酸様成分の内、Component-4はMBR槽内で消光し、Component-5は逆に生物処理で増加した結果となった。

次にAqualogで同時測定した吸光度とサンプルのTOC値からSUVA値を求めた。Figure 6に各サンプルのCOD_{Cr}値とSUVA値を片対数グラフで示す。Figure 6よ

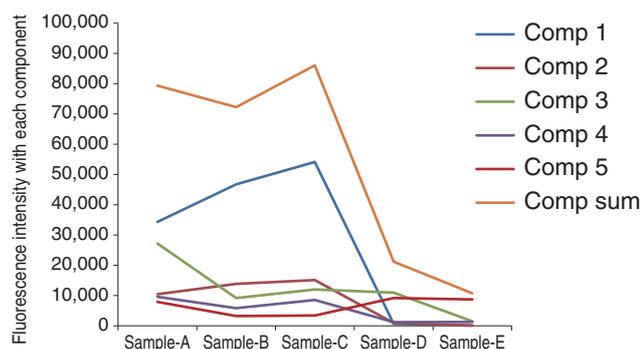


Figure 5 Comparison of contributing rate at each processes(First system)

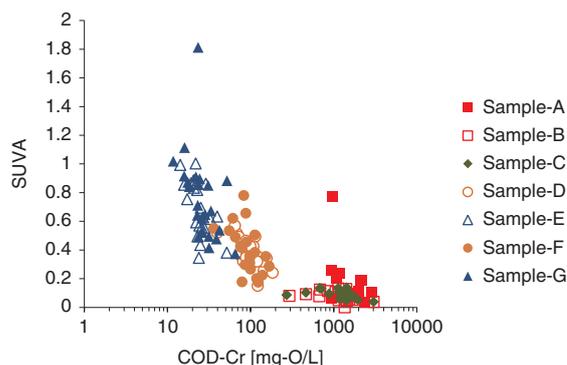


Figure 6 The relationship between COD_{Cr} and SUVA

り、排水処理が進むに従って、サンプル中のCOD成分は大きく低下するが、SUVA値が上昇している。PARAFACの結果より、MBR槽内水(Sample-D, F)にはトリプトファン様成分とフミン酸・フルボ酸様成分が含まれており、膜ろ過水(Sample-E, G)にはフミン酸・フルボ酸様成分のみが含まれていた。一般的にタンパク質もSUVA値に寄与することが知られており、注意が必要であるが、タンパク質様成分が低下している膜ろ過水でSUVA値が上昇していることは、膜ろ過水中DOC成分の芳香族化合物の割合が多くなっていることを示していると考えられる。

おわりに

本報では、排水処理プロセスにおけるEEM適用の可能性について検討を行った。その結果、各処理工程におけるEEMとPARAFACによりサンプルに含まれるCDOMの組成(質)変化を捉えることが出来た。これらのサンプルの質に関する情報は、従来のTOC値やCOD値だけではわからない情報である。特にPARAFACを用いることにより、サンプルごとに各成分が分離でき、それぞれの挙動を把握できることは、処理プロセスの運転状況の改善につながる事が期待できる。また原水水質や、排水種による処理特性の違いを事前に把握することが、プロセスの最適設計や運転管理指標に役立つと考える。膜ファウリングや薬品使用量の削減、良質な水質の確保に対して、CDOMの組成や挙動を把握することで、従来の水質項目を指標とした制御より、より良い運転が出来る可能性がある。EEMの活用は学術分野や政府機関での水分析の研究のみならず、地方自治体などでの水質モニタリングにおいて重要な役割を果たすことが期待されている。アジアにおける水資源の確保と安定供給は重要な課題であり、本分析手法が今後の水処理プロセスに活用されることを期待する。

参考文献

- [1] 環境省, 平成24年度公共用水域水質測定結果(2014)
- [2] 今井ら, “湖沼において増大する難分解性有機物の発生原因と影響評価に関する研究”, 国立環境研究所特別研究報告SR-36-2001(2001)
- [3] 柳瀬ら, “堺市三宝下水処理場におけるMBR設備の運転状況の総括”, 下水道研究発表会要項集(2014)
- [4] 厚生労働省保健局水道課平成14年度第7回厚生科学審議会生活環境水道部会水質管理専門委員会資料, “有機物の指標について(TOCの基準値案について)”(2003)
- [5] 矢橋ら, “生活排水の水質特性の解析と処理水における水質変化”, 水環境学会誌, **23**, 584(2000)
- [6] Hudson, et al., *River. Res. Applic.*, **23**, 631(2007)
- [7] 小松ら, “三次元励起蛍光スペクトル法による霞ヶ浦湖水及び流域水中DOMの特性評価”, 水環境学会誌, **31**, 261(2008)
- [8] 真家永光, 日本土壤肥料学会誌, **80**, 419(2009)
- [9] Adam M. GILMORE, Ikuko HAMAGAMI, *Readout*, **41**, 19(2013)
- [10] 福島ら, “湖水溶存有機物質の紫外外部吸光度: DOC比の特性とそれの水質管理への応用”, 水環境学会誌, **20**(6), 397(1997)
- [11] C.A. Stedmon et al., “Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy”, *Marine Chemistry*, **82**, 239(2003)
- [12] C.A. Stedmon et al., “Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperature estuary and its catchment using PARAFAC analysis”, *Limnol. Oceanogr.*, **50**(2), 286(2005)
- [13] P. Kowalczyk et al., “Characterization of dissolved organic matter fluorescence in the South Atlantic Bight with use of PARAFAC model: Internal variability”, *Marine Chemistry*, **113**, 182 (2009)



川口 佳彦

Yoshihiko KAWAGUCHI

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
開発部



小島 礼慈

Reiji KOJIMA

株式会社 堀場アドバンスドテクノ
開発部