

## 〈研究発表〉

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川口佳彦<sup>1)</sup>, 小島礼慈<sup>1)</sup><sup>1)</sup> ㈱堀場アドバンスドテクノ

(〒602-8306 京都市南区吉祥院宮の西町31 E-mail: yoshihiko.kawaguchi@horiba.com)

## 概要

排水処理施設において各工程の有機物濃度変化を監視することは安定した処理を維持する上で重要である。今回、膜分離活性汚泥法を用いた産業排水処理施設において、各処理工程の水に含まれる蛍光性溶存有機物(CDOM)を三次元励起蛍光スペクトル法と多変量解析法を用いて測定、解析し、処理によるDOM成分の変化を分析した。その結果、処理によって効率的に除去されるDOM成分に違いがあること、膜処理前後で蛍光強度が低下することを確認した。

キーワード: EEM, PARAFAC, MBR, TOC, CDOM

原稿受付 2016.7.4

EICA: 21(2・3) 9-12

## 1. はじめに

日本では水質汚濁防止法等に基づき、有機物源の一つである工場や事業所に対して、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為に工場などの排水処理施設では凝集沈殿や生物処理を用いた汚濁物質の除去を行っている。これらの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。

一部の排水処理施設では膜分離活性汚泥法(MBR)が用いられ、従来法よりもBODやSSを効率的に除去できるとの報告がなされている<sup>1)</sup>。しかし、運転時間の増加と共にろ過性能が著しく低下する膜ファウリングの発生が問題となっている。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)、透明細胞外重合物質粒子(TEP)などが原因と考えられている<sup>2,3)</sup>。この膜ファウリングの抑制方法として、前塩素処理や凝集沈殿処理による有機物除去が効果的であると報告されている<sup>4,5)</sup>。一般的に、溶存有機物(DOM)の指標としてはBOD<sub>5</sub>やCOD、TOCが用いられている。BOD<sub>5</sub>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日間要するという課題がある。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という課題がある。一方、TOCはDOM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いる<sup>6)</sup>。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、有機物の組成(たんぱく質やフミン質等の存在比など)を把握することはできないため、例えば同じTOC値の排水でも、処理後の水質に差が出ることが知られている。処理水中のDOMに含まれる難分解性有機物成分の含有量や、処理水中に含まれるDOMがどのような成分群に分類できるかを知ることが、処理状態を確認する上で重要な情報となる。DOMの詳細情報を得る手法として、クロマトグラフ法が知られているが、個別のDOMに関する情報とともに、処理方法を変更することは現実的ではない。一方、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。一部のDOMは紫外・可視領域の光を吸収し蛍光を発することが知られている(Chromophoric DOM: CDOM)。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(Excitation Emission Matrix: EEM)が用いられている<sup>7-9)</sup>。蛍光スペクトルは紫外可視域吸収スペクトルと異なり、いくつかの発光ピークを示すため、DOMの起源や組成、続成作用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。そこで、本研究では工場排水処理工程毎の水質変化を評価するために、EEM、TOC、COD、吸光度の各測定を行うと共に、得られたEEMに対して多変量解析法(PARAFAC)を用いたスペクトル分離を行い、各処理工程におけるDOMの挙動を評価した。

## 2. 試験方法

国内某所の化学工場に設置されている排水処理施設を対象として、各処理工程毎のサンプルを採取した。排水処理施設の概要とサンプリングポイントを Fig. 1 に示す。本施設では MBR を導入しており、凝集沈殿処理工程と生物処理工程で構成されている。また流量調整槽以降を 2 つの異なる処理工程に分かれており（本報では、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が設置されている。サンプリングポイント A~G で回収し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。サンプル到着後、ただちに TOC, COD<sub>Cr</sub>, BOD, SS, EEM の測定を行った。サンプルは測定前に遮光状態で常温に戻し、孔径 0.45 μm のカートリッジフィルタ（Millex-HA, Millipore）を使用してろ過を行った。EEM は蛍光分光装置 Aqualog（HORIBA）で測定を用い、励起波長 220~600 nm、蛍光波長 220~600 nm、積算時間 0.1 秒で測定した。測定には蛍光測定用石英セル（セル長 1 cm）を用いた。測定後、内部吸収効果の補正、レイリー散乱光のマスキングを行った。内部吸収補正には蛍光測定と同時に測定した吸光度を使用した。測定した EEM の解析には PARAFAC を適用した。PARAFAC は EEM 中で重なり合った複数の蛍光スペクトルに対し、統計的手法を用いて各成分のスペクトルごとに分離する手法である。解析には Solo+MIA（Eigenvector）を使用した。得られたモデルを用いて、サンプリング地点ごとの各成分スペクトルの負荷量（Loading）と TOC と SUVA の関係について評価した。

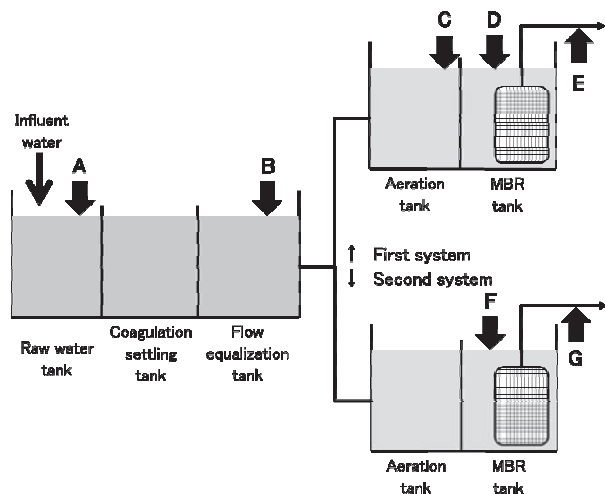


Fig. 1 Schematic of waste water treatment plant and sampling point

## 3. 結果と考察

### 3.1 EEM 測定

Fig. 2 にサンプリングポイント A~G での EEM 測定結果を示す。凝集沈殿の前後（Sample A, B）では Ex/Em=300/410 nm 付近の蛍光強度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（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 付近の蛍光は検出されず、Ex/Em=280/330 nm 付近の蛍光強度も大きく低下していることが確認できた。曝気槽から MBR 槽まで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）では蛍光が検出されなかった。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 系統の蛍光強度が低いことが確認できた。

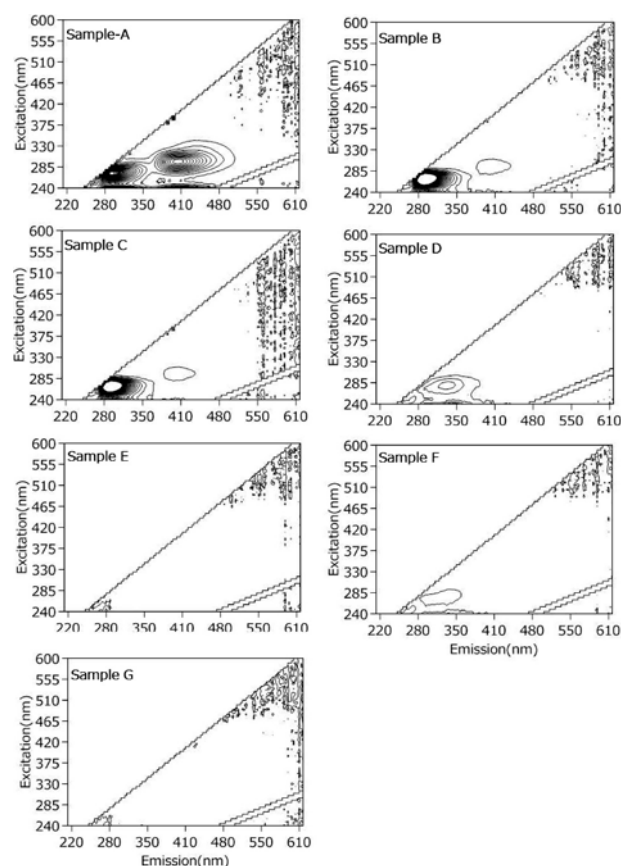


Fig. 2 Results of excitation emission matrix from sample-A to sample-G

### 3.2 PARAFAC

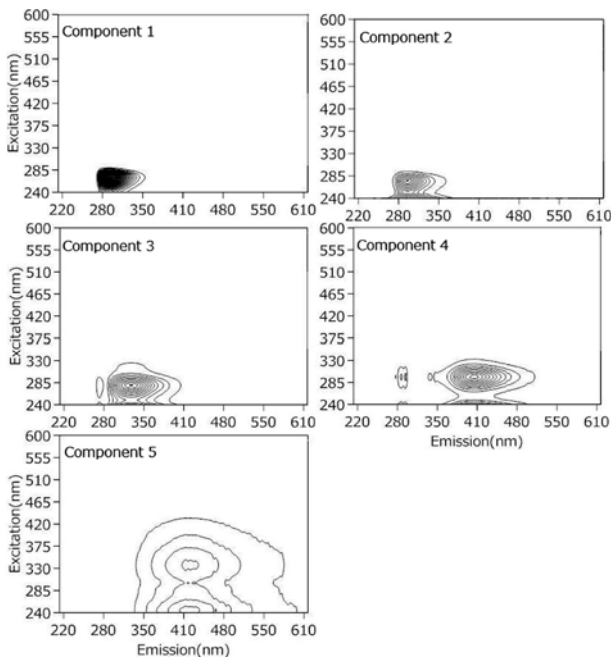
本試験にて得られた EEM 測定結果を用いて PARAFAC を行った。サンプル数は 159 であった。解析の結果、EEM に含まれる成分スペクトルは 5 種

類であった。各成分スペクトルを **Fig. 3** に示す。分離された成分スペクトルを文献<sup>10-12)</sup>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, Component 5 はフミン酸・フルボ酸様であった。一方, Component 2 についてはフェニルアラニン試薬を純水に溶かしたサンプルより得られた EEM と同様であったため, フェニルアラニン様の蛍光ピークであると見なした。原水槽から 1 系統の MBR 処理水までの各 EEM に含まれる各成分スペクトルの強度を, PARAFAC を用いて算出し強度変化を求めた (**Fig. 4**)。その結果, チロシン様成分とフェニルアラニン様成分は曝気槽までは緩やかに増加し, MBR 槽内水からはほとんど検出されなかった。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

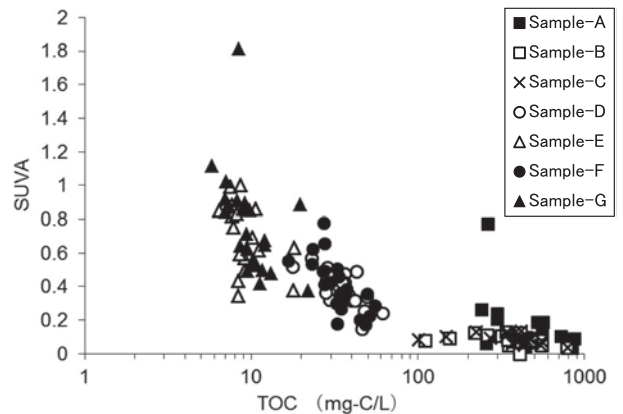
成分は凝集沈殿槽の前後で大きく低下したが, 残留した分は生物処理で除去されず, 膜処理後は検出されなかった。この結果は, トリプトファン様成分が膜に付着したと考えられる。フミン酸・フルボ酸様成分の内, Component 4 は MBR 槽内で消光し, Component 5 は逆に生物処理で増加した結果となった。

### 3.3 SUVA

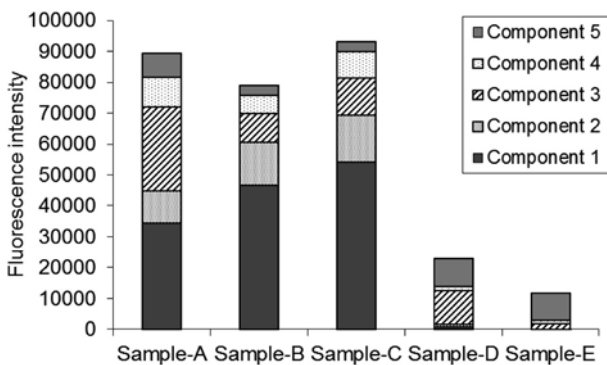
254 nm における吸光度を各サンプルの TOC 濃度で除し, 紫外部吸光特性 (SUVA) を求めた。**Fig. 5** に各サンプルの TOC 濃度と SUVA 値の関係を示す。排水処理が進むに従ってサンプル中の TOC 濃度は大きく低下するが, SUVA 値は処理が進むとともに上昇した。PARAFAC の結果より, MBR 槽内水 (Sample D, F) にはトリプトファン様成分とフミン酸・フルボ酸様成分が含まれており, 膜ろ過水 (Sample E, G) にはフミン酸・フルボ酸様成分のみが含まれていた。一般的にタンパク質も SUVA 値に寄与することが知られており注意が必要であるが, 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 成分は芳香族化合物などの生物難分解性有機物の割合が多くなっていると考えられる。



**Fig. 3** Result of parallel factor analysis. Component 1: Tyrosine like, Component 2: phenylalanine like, Component 3: tryptophan like, Component 4 and 5: humic and fulvic acid like



**Fig. 5** Relations of the TOC concentration and the SUVA



**Fig. 4** Changes of the fluorescence intensity of each component in the process water

## 4. ま と め

化学工場の排水処理施設を対象として, 処理工程毎の水質変化を EEM 測定, PARAFAC による成分解析, SUVA 値による評価を行い, 以下の知見を得た。

- 1) 各処理工程のサンプルを採取し EEM 測定および PARAFAC 解析を行った結果, 各成分スペクトルより DOM の変化および各処理での除去効果を捉えることが可能であった。
- 2) トリプトファン様成分は凝集沈殿槽の前後で大

大きく低下したが、残留した分は生物処理で除去されず、膜処理後のサンプルからは蛍光が検出されなかった。このCDOM成分は膜ファウリングしたと考えられる。

- 3) 各処理工程でのSUVA値より、膜ろ過水中DOC成分は芳香族化合物などの生物難分解性有機物の比率が高いと考えられた。

EEMとPARAFACを用いることにより各処理中の有機物挙動を把握できるため、運転状況の監視や改善に寄与すると期待できる。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により、プロセスの最適設計や運転管理指標に役立つと考える。さらには、膜ファウリングの抑制や薬品使用量の削減、良質な水質の確保など、有機物の挙動を把握することにより、従来の水質項目と組み合わせることにより、さらに効率的な運転管理が可能となる可能性がある。今後も様々な処理水を対象とした検討を行い、EEMとPARAFACの有用性を検証する。

#### 参考文献

- 1) 柳瀬仁志, 宮本博一, 姫野勝博: 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, Vol. 51, pp. 250-252, 2014.
- 2) T. Berman, R. Mizrahi and C.G. Dosoretz: Transparent exopolymer particles (TEP): A critical factor in aquatic biofilm initiation and fouling on filtration membranes, *Desalination*, Vol. 276, pp. 184-190, 2011.
- 3) H. Nagaoka, S. Ueda and A. Miya: Influence of bacterial extracellular polymers on the membrane separation activated sludge process, *Water science and technology*, Vol. 34, No. 9, pp. 172-195, 1996.
- 4) 八巻哲也, Jae-Lim Lim, 吉原康徳, 米川 均, 大村達夫: 藻類由来有機物に起因するセラミック膜ファウリングの前塩素処理による抑制効果, 土木学会論文集G (環境), Vol. 68, No. 7, III\_51-III\_58, 2012.
- 5) 辻 正仁, 内藤利夫, 宮島裕子, 青木伸浩, 山本康彦, 村瀬光一: 凝集剤の極微量添加による無機MF膜の閉塞解消効果, 水道協会雑誌, Vol. 845, pp. 2-10, 2005.
- 6) Hudson: *Fluorescence Analysis of Dissolved Organic Matter in Natural, Waste and Polluted Waters — A Review*, *River Research and applications*, Vol. 23, No. 6, pp. 631-649, 2007.
- 7) 小松一弘, 今井章雄, 松重一夫, 奈良郁子, 川崎伸之: 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, Vol. 31, No. 5, pp. 261-267, 2008.
- 8) 矢橋 毅, 古川溶介, 渡辺孝雄, 大森英昭, 井上義夫: 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, Vol. 23, No. 9, pp. 584-589, 2000.
- 9) 眞家永光: 近年の腐植物質分析法の展開: 1.3次元蛍光分析, 日本土壤肥科学雑誌, Vol. 80, No. 4, pp. 419-426, 2009.
- 10) C. A. Stedmon, S. Markager and R. Bro: Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Mar. Chem.*, Vol. 82, No. 3-4, pp. 239-254, 2003.
- 11) C. A. Stedmon and S. Markager: Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperature estuary and its catchment using PARAFAC analysis. *Limnol. Oceanogr.*, Vol. 50, No. 2, pp. 286-297, 2005.
- 12) P. Kowalczyk, M. J. Durakob, H. Youngb, A. E. Kahnb, W. J. Cooperc and M. Gonsiorc: Characterization of dissolved organic matter fluorescence in the South Atlantic Bight with use of PARAFAC model: Interannual variability. *Mar. Chem.*, Vol. 113, No. 3-4, pp. 182-196, 2009.