<論 文>

水中有機化合物の有機概念図を利用した 生分解性と活性炭吸着性の評価

Evaluation of Biodegradability and Activated Carbon Adsorbability
of Organic Compounds by using Organic Conceptual Diagram

中 野 重 和*, 林 勝 巳*, 北 川 睦 夫**
Shigekazu NAKANO Katsumi HAYASHI Mutsuo KITAGAWA

Abstract

For the characterization of advanced wastewater treatment process, it is not enough to express the water quality as BOD or COD which is the overall index of organic pollution. The treatability of organic wastewater has been characterized by the molecular weight distribution and organic analysis. We here tried to introduce hydrophile-hydrophobic properties of organic for evaluation of biodegradability and activated carbon adsorbability.

The biodegradability and activated carbon adsorbability were tested on 64 compounds based on BOD analysis and adsorption isotherm respectively. The relation to the hydrophile-hydrophobic ratio of organics which were determined by organic conceptual diagram developed by Fugita was investigated.

It was observed that the hydrophilic properties tended to promote the activated carbon adsorbability and the hydrophile properties tended to promote the biodegradability with some exceptions. Some informations on treatability were obtained when the organics were classified on the hydrophile-hydrophobic properties which corresponded to the ratio of biodegradability to activated carbon adsorbability.

1. 緒 言

廃水の高度処理や再利用技術がすすむにつれて、水中の有機汚染質を BOD や COD といった総括的な濃度指標で表わすだけでは、個々の水処理技術の特性把握が十分にできない状態が生じてきた。水中有機物除去法としての生物処理法と物理化学的処理法とを比較すれば、これらの濃度指標によって数値的に同一の除去率が得られたとしても、内容的には明らかに組成の異なる処理水が得られることが予想される。したがって、処理特性をより明確に把握する方法としては、水質項目をふやすことや分子量分布の測定などにより水質特性を表現すること

が考えられている^{1),2)}。たとえば、生物処理と活性炭吸着処理を組み合わせることは、高分子量物質が前駆的に除去されておれば、ともに低分子量物質を除去する方法として適することが、分子量分布の測定による研究などから知られてきた³⁾。しかし、低分子量物質として水質を把握するにはその内容が複雑であり、構造によって、その水中での性質は著しく異なるので、分子の大きさを指標として処理特性を単純には判断できないことがあると考えられる。ここでは、有機物の性質を分子量よりも親水性、疎水性といった表面化学的な性質にもとづいて把

*大阪市立工業研究所 ☎530 大阪市北区扇町2-1-1

Osaka Municipal Technical Research Institute, 2-1-1 Ohgimachi Kita-ku, Osaka 530

**活性炭技術研究会 ☎530 大阪市北区扇町2-1-1 大阪市立工業研究所内

Association of Activated Carbon Research 2-1-1 Ohgimachi Kita-ku, Osaka 530

握することにより、水処理操作の除去特性を予測しうる可能性について検討を行った。

水中有機物の性質として、親水性、疎水性に注目することは、分子量が水中での分子の大きさを論ずることに対し、水中での表面化学的性状を因子として処理特性を論ずることを意味する。このような性状を知ることのできる方法として、水—有機溶剤の分配率⁴⁾、HLB⁵⁾、Winsor による相互作用エネルギー⁶⁾などが考えられるが、ここでは比較的簡便で汎用性のある方法として、有機概念図⁷⁾の利用を試みた。有機概念図は、藤田によって提案されたもので、有機化合物の構造式にもとづく性状を有機性(主に炭素数)と無機性(主に置換基の種類)に分けてそれぞれに基本となる数値を与えて、全有機化合物を有機軸と無機軸と名付けた直交座標上に位置させたもので、有機分析への応用⁷⁾のほか、染料の繊維への染色性の解明⁸⁾、生体に対する難分解性および濃縮性化合物の検討⁹⁾などに応用されている。Fig. 1 にいくつかの有機物を有機概念図に点綴した例を示した。

ここでは有機化合物の生物酸化の可能性の判断基準を生分解性、活性炭への吸着されやすさの判断基準を活性炭吸着性とよぶことにした。生分解性の傾向としては、その分解経路において最終中間生成物が低級脂肪酸になりやすい物質の生分解性は高く、一方分子構造に酸素を含まない物質やアルキル基が分枝したり第4級炭素をもつ化合物、エーテル結合や不飽和結合をもつ化合物、官能基に毒性をもつ化合物は生分解性が低い、といわれている¹⁰⁾。また、活性炭吸着性については、いくつかの報告^{11), 12)}があるが、著者ら¹³⁾も約60種類の有機物について、その水中での吸着等温線をもとめ、吸着性の傾向について、分子量が300以下の化合物について、分子量の

影響はあまりみられず、脂肪族化合物に関しては、アルキル基の炭素数が吸着性の変化とよく対応する点などを示した。

本研究では、これらの知見や実験結果にもとづき、有機化合物の生分解性と活性炭吸着性を有機概念図にプロットされた位置から、どの程度推測することができるかを検討し、処理性を評価することを試みた。

2. 基礎的考察および実験

廃水中に含まれる有機物の処理しやすさ(処理性)の判定を一般化することはかなり困難である。処理性は、水処理操作の条件や廃水の濃度によっても変化し、また平衡量と速度量をいかに評価すべきかという点も問題がある。

生分解性の定義は、対象とする有機物が存在する状態と微生物の濃度、接触時間などによって、さまざまに考えられている¹⁴⁾が、ここではふらんびん中のいわゆるBOD反応にもとづいてもとめた。処理性の判断基準としてBODにもとづく値を採用することは、特に微生物濃度が希薄な条件で測定しているために、吸着されやすい有機物の生分解性の値を、高濃度の微生物を用いている水処理操作の場合に比べて低く見積る傾向があるが、最終的な生分解は酸素消費量にもとづいて評価することは意味のあることなので、生分解性のひとつの指標になりうると考えられる。

有機物は、種々の中間生成物を経て、最終的に酸化されて、 CO_2 , H_2O , NH_3 などに無機化されあるいは合成されて微生物となるが、酸素消費量曲線は、一定期間を経過するとプラトー領域とよばれる段階に達することが知られている¹⁵⁾。そこで、有機物量をすべて酸素要求量で表わすことにすると、その全量TODは、生物分解をうけた量BODとBODとしては測定されない量ROD(refractory oxygen demandの頭文字をとってこのように略記することにする)とからなると考えられる。

$$\text{TOD} = \text{BOD} + \text{ROD} \quad (1)$$

BODとRODとは、それぞれ、生物化学反応に利用された有機物量および溶液中に残存するか、微生物にとりこまれてもBODとはなっていない有機物量を示すから、生分解が進んだ時点では、一種の平衡値に達すると考えられる。そこで、BODとRODの比を生分解性(biodegradability)を示す数値として考え、この値をBとすると、Bは次式によって定義される。

$$B = \text{BOD} / \text{ROD} \quad (2)$$

Bをこのような比率の形で表示したのは、次ののべる吸着性との比較において、適当であると考えたためであり、この値は大きいほど生分解性は高い値を示す。

Fig. 1 Example of organics plotted on organic conceptual diagram

各有機物についての TOD は化学式からもとめ、N を含む化合物は NH_3 の形にまで分解されると考えた。BOD は直接希釈法により測定し、ROD は(1)式の関係からもとめた。ここでは、5 日間の BOD をもとめたので、分解度の低い化合物については分解しつつあるものがあり、B 値はあくまでも分解速度の影響を含んだ値である。種々の有機物の BOD 値はすでに数多く知られているが^{(16)~(18)}、測定法の性格上 とくに植種や測定方法によって大きくばらつくので、これらの値を採用することにはせず、有機物の 100mg/l 水溶液について、一定の微生物源(大阪市内下水処理場の返送汚泥をスキムミルクにより長期間培養したもの)を植種して、JIS K 0102 の直接希釈法で測定することにより、植種や測定条件の違いをなくするようにした。

吸着性を示す指標としては、吸着等温式における定数や、同一平衡濃度における吸着量、同一初濃度の液に対する吸着率などが考えられる。活性炭による溶質の吸着は、固体表面と水中での溶質の分配の現象であるので、平衡時にはつぎの関係が成立している。

$$C_{ad} \rightleftharpoons C_s \quad (3)$$

C_{ad} は固相における溶質濃度 (mg/mg-c)、 C_s は液相の溶質濃度 (mg/l) である。活性炭上の溶質濃度と液相濃度との比を次のように吸着性 (Adsorbability) を示す数値として定義した。

$$A = \frac{C_{ad}}{C_s} \quad (4)$$

ここでは、20°C における吸着等温線を利用して、平衡濃度 10mg/l における吸着量をもとめ、A の値を算出した。吸着量はすでに、著者らが発表した吸着等温線⁽¹⁹⁾を利用してもとめた。使用した活性炭は、石炭原料の市販品 CAL である。

実験に用いた有機物は、分子量が比較的小さい有機物 64 種類で、構造別に分類すると、低級脂肪酸 6、アルコール 12、グリコール 5、アルデヒド 7、エステル 7、エーテル 4、ケトン 3、糖 4、アミノ酸 9、その他 7 種類(このうち芳香環をもつもの 10 種類)である。また炭素数別に分類すると、 C_2 化合物 6、 C_3 化合物 9、 C_4 化合物 12、 C_5 化合物 9、 C_6 化合物 14、 C_7 化合物 8、 C_8 化合物 4、 C_9 化合物 1、 C_{12} 化合物 1 種類である。有機物濃度の定量は、TOC 分析計 (島津製作所製 TOC 10A 型) によって行った。

有機性、無機性の値は文献⁽⁷⁾の表を利用してもとめたが、算出の基礎とした数値を Table 1 に示した。有機性、無機性の値は主に静電結合作用や共有結合作用によって定められたものであるが、水素結合作用や電荷移動作用などが大きく現象に関与する場合は、これらの値が

Table 1 Values for organic conceptual diagram

	organicity	inorganicity
-CH ₂	20	
-OH		100
-COOH		150
>CO		65
-O-		20
-NH ₂		70
-		15
double bond		2
iso-branch	-10	
tert-branch	-20	

ら予想される挙動とは異なることがあると考えられるが、概念的に無機性は親水性、有機性は疎水性に対応すると考えられる。そこで無機性と有機性の値の比(この比を以後 I/O とかくことにする)をひとつの判断基準として、この値の大きいものを親水性、小さいものを疎水性に富んだ有機物であると考えた。

3. 結果と考察

実験に用いたすべての化合物について、A、B の値をもとめ、物性値として有機性、無機性、溶解度などを示したものが Table 2 である。

炭素数が 3 に相当する化合物について、その生分解性と活性炭吸着性をしらべたものが Fig. 2 である。ここに見られる差異は、主に官能基によるものと考えられることができるが、生分解性に関する B 値の大きさは、アミノ酸 > カルボン酸 > アルコール > エステル > アルデヒド > グリコールの順となり、グリコールを除けば、I/O の大きさと比較的良好な対応関係を示した。活性炭吸着性はアミノ酸 < グリコール < アルデヒド < エステル < カルボン酸の順となり、カルボン酸を除けば、I/O の大きさと逆の対応関係を示した。カルボン酸の A 値が大きいのは、溶液の pH と活性炭の表面酸化化合物による影響が考えられる。グリコールの B 値が小さい点はよく分からないが、有機物の親水性、疎水性の傾向が、生分解性とは比例する関係に、活性炭吸着性とは反比例の関係にあると考えてはば問題がないことを示している。

Fig. 3 は n-アルコール類について、炭素数が 2 から 8 に至る化合物の生分解性と活性炭吸着性を比較したものである。アルキル鎖の生分解については、末端のメチル基が酸化されてカルボキシル基となる α 酸化や末端の炭素から 2 ケずつのメチレン基が切断されてゆく β 酸化などの機構が知られており⁽¹⁴⁾、この場合にもこれらの機構が関与していると考えられるが、B 値でみる限りは、

Table 2 Biodegradability, activated carbon adsorbability and the characteristic values of organic compounds.

organic compound	molecular formula	M.W.	sol. in water*	I	O	I/O	A	B
acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	60.1		150	40	3.75	2.0	1.00
propionic acid	C ₃ H ₆ O ₂	74.1		150	60	2.5	2.52	1.86
butyric acid	C ₄ H ₈ O ₂	88.1		150	80	1.88	2.90	1.33
isobutyric acid	C ₄ H ₈ O ₂	88.1		150	70	2.14	2.40	1.33
valeric acid	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	2.4	150	100	1.5	3.99	1.17
caproic acid	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.1	1.1	150	140	1.07	9.23	1.33
oxalic acid	C ₂ H ₂ O ₄	90.0		300	40	7.5	0.15	2.85
ethyl alcohol	C ₂ H ₆ O	46.1		100	40	2.5	2.3×10 ⁻⁴	1.70
propyl alcohol	C ₃ H ₈ O	60.1		100	60	1.67	0.038	1.33
isopropyl alcohol	C ₃ H ₈ O	60.1		100	50	2.0	0.031	0.15
butyl alcohol	C ₄ H ₁₀ O	74.1	7.7	100	80	1.25	0.77	1.17
isobutyl alcohol	C ₄ H ₁₀ O	74.1	8.5	100	70	1.43	0.96	0.50
t-butyl alcohol	C ₄ H ₁₀ O	74.1		100	60	1.67	0.074	0
amyl alcohol	C ₅ H ₁₂ O	88.2	1.7	100	100	1.00	2.0	1.94
isoamyl alcohol	C ₅ H ₁₂ O	88.2		100	90	1.11	2.3	0.49
hexyl alcohol	C ₆ H ₁₄ O	102.2		100	140	0.83	3.0	0.82
octyl alcohol	C ₈ H ₁₈ O	130.2		100	160	0.63	3.4	0.59
allyl alcohol	C ₃ H ₆ O	58.1		102	60	1.70	0.1	0.03
acetaldehyde	C ₂ H ₄ O	44.1		65	40	1.63	1.2×10 ⁻⁴	0.89
propionaldehyde	C ₃ H ₆ O	58.1	22.0	65	60	1.08	0.39	0.64
butyraldehyde	C ₄ H ₈ O	72.1	7.1	65	80	0.81	2.40	1.94
isobutyraldehyde	C ₄ H ₈ O	72.1		65	70	0.93	1.50	1.94
heptyraldehyde	C ₇ H ₁₄ O	114.0	0.23	65	140	0.46	15.0	1.00
octyraldehyde	C ₈ H ₁₆ O	128		65	160	0.41	16.0	1.38
ethylene glycol	C ₂ H ₆ O ₂	62.1		200	40	5.0	0.1	1.13
propion glycol	C ₃ H ₈ O ₃	76.1		200	60	3.33	0.005	0.03
diethylene glycol	C ₄ H ₁₀ O ₃	106.1		220	80	2.75	1.10	0.04
triethylene glycol	C ₆ H ₁₄ O ₄	150.2		240	120	2.0	4.20	0.02
sorbitol	C ₆ H ₁₄ O ₆	182		600	120	5.0	0.32	1.50
acetone	C ₃ H ₆ O	58.1		65	50	1.30	0.001	0.65
methyl ethyl ketone	C ₄ H ₈ O	72.1	26.8	65	80	0.81	4.0	4.26
methyl i-butyl ketone	C ₅ H ₁₀ O	100.2	1.9	65	110	0.59	3.0	0.15
methyl acetate	C ₃ H ₆ O ₂	74.1	31.9	60	60	1.0	0.74	0.82
propyl acetate	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	2.0	60	100	0.60	3.2	0.41
butyl acetate	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.2		60	120	0.50	4.8	0.19
methyl butyrate	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	1.7	60	100	0.60	2.4	0.15
ethyl butyrate	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.2	0.5	60	120	0.50	3.8	0.33
dioxane	C ₄ H ₈ O ₂	88.1		50	80	0.63	0.5	0
diethyl ether	C ₄ H ₁₀ O	74.1		20	80	0.25	1.0	0.01
dipropyl ether	C ₆ H ₁₄ O	102.2		20	120	0.17	4.9	0.04
diisopropyl ether	C ₆ H ₁₄ O	102.2	1.2	20	100	0.20	3.7	0.05
dibutyl ether	C ₈ H ₁₈ O	130.2	0.03	20	160	0.13	2.9	0.03
glycine	C ₂ H ₅ O ₂ N	75.0	23.0	220	40	5.5	5.6×10 ⁻³	1.33
alanine	C ₃ H ₇ O ₂ N	89.0	20.5	220	60	3.67	3.7×10 ⁻³	1.82
valine	C ₅ H ₁₁ O ₂ N	117.0		220	100	3.42	0.037	0.70
leucine	C ₆ H ₁₃ O ₂ N	131.0	1.74	220	120	1.82	0.041	0.92

organic compound	molecular formula	M. W.	sol. in water*	I	O	I/O	A	B
arginine	C ₆ H ₁₄ O ₂ N ₄	174.0	150	410	120	3.42	0.56	0.70
aspartic acid	C ₄ H ₇ O ₄ N	133.0	0.5	370	80	4.63	1.5	1.63
phenyl alanine	C ₉ H ₁₁ O ₂ N	165.0		235	180	1.31	7.5	0.52
amyl acetate	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2		60	140	0.49	14.0	0.15
glutamic acid	C ₅ H ₉ O ₄ N	147.0		270	100	2.70	5.6	3.35
xylose	C ₅ H ₁₀ O ₅	150	117	465	100	4.65	3.8×10 ⁻⁵	0.79
glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆	180	360	565	120	4.71	4.4×10 ⁻⁴	1.33
fructose	C ₆ H ₁₂ O ₆	180		565	120	4.71	4.0×10 ⁻³	1.94
sucrose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	342	179	880	240	3.70	2.2	1.38
benzene	C ₆ H ₆	78.1	0.07	15	120	0.13	20.0	0
toluene	C ₇ H ₈	92.1	0.047	15	140	0.11	19.0	0.16
ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	106.2	0.02	15	160	0.09	25.0	0.05
phenol	C ₆ H ₆ O	94.0	6.7	115	120	0.96	7.2	2.23
aniline	C ₆ H ₇ O	93.1	3.4	85	120	0.71	6.8	1.04
benzoic acid	C ₇ H ₆ O ₂	122	4.8	165	140	1.18	8.8	1.00
salytic acid	C ₇ H ₆ O ₃	138.0	9.7	265	140	1.89	13.0	0.96
benzyl alcohol	C ₇ H ₈ O	108.1		115	140	0.82	9.3	1.56
benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	106.1	0.33	80	120	0.67	10.0	2.13

* obtained from 20)

必ずしもこのような傾向はみられず、アミルアルコールを除けば、親水性が低下するにつれて、生分解性も低下する傾向が得られた。クローメータを用いた酸素消費速度の測定によると¹⁹⁾、酸素消費速度の変化率が大きく変化する点の時間を生分解度の指標とするならば、全体としては、炭素数が多くなるほど生分解性は低くなるが、偶数個の炭素原子をもつアルコールの方が、これより炭素数のひとつ少ないアルコールよりも生分解度は大きくなるとされている。活性炭吸着性は、アルキル基の炭素数の増大 (I/O の減少) につれて、大きくなっており、Traube の法則が I/O を指標としても説明しうることを

Fig. 3 Correspondence of A, B and I/O on n-alcohols

Fig. 2 Correspondence of A, B and I/O on C₃-compounds

Fig. 4 Correlation of BOD/TOD values (* obtained from 16)

Fig. 5 Correlation of adsorbability values
(* obtained from 11); Co-C: conc. of solutes
adsorbed; M: conc. of adsorbent)

示している。

またFig. 4およびFig. 5は、著者らがしらべた生分解性や活性炭吸着性の値が、既存のデータとどの程度の対応関係があるかをしらべたものである。

生分解性については、Heukelekian ら¹⁶⁾がまとめたBOD値のうち、測定日数が5日間で希釈法によって測定されたデータを選び、その平均値と著者らのデータをBOD/TOD値として比較した。いくつかの有機物について、著しく値の異なる傾向がみられたが、これは植種菌の種類や有機物に対する馴養の程度の差によるものと考えられた。

吸着性については、Giusti ら¹¹⁾が測定した結果との対応関係をしらべた。Giusti らは、1000ppmの有機物水溶液に活性炭(Westvaco社製 WV-G炭)を5g/lの割合で加えた場合の吸着率をしらべているので、この値とA値との比較を行った。著者らの方法に比して、Giusti らの方法は、かなり高濃度域で測定されていることや平衡濃度は各化合物によって異なるので、同一平衡濃度での吸着量を比較した場合に比して、吸着性の低い化合物ほど吸着量を大きくみなす傾向があること、さらに活性炭の種類も異なるのでFig. 5に示す程度の相関しか得られなかった。

Fig. 6はBとI/Oの関係を示したものである。いくつ

Fig. 6 Relation between B and I/O

かの化合物が、図の右下へ集まるほかはほぼ正の対応関係がみられ、この関係を両対数軸上において最小自乗法によってもとめると、つぎのような式で表わされた。

$$B = 0.18 (I/O)^{1.02} \quad (6)$$

(データ数=64, 相関係数=0.283)

BとI/Oとの関係は、測定した有機物のうち、グリコール類に無機性がきわめて高いにもかかわらず、生分解性の低いものがあること、またアリルアルコール、*t*-ブタノール、ジオキサンなどの化合物も同様の傾向にあり、(6)式から大きくはずれるため、全体としては、ばらつきの大きい関係となった。しかし、ベンゼンやトルエンなどの芳香族炭化水素やエーテルはBとI/Oがともに小さい範囲で、アミノ酸はBとI/Oがともに大きい範囲でよい対応関係がみられた。低級脂肪酸、アルコール、アルデヒドなどは、いずれもBがI/Oによらず大きいため、必ずしもBとI/Oとが正の対応を示さなかった。

Bと分子量との関係(Fig. 7)は弱い正の相関がみられたが、ほとんど無相関に近く、またBと溶解度との関係(Fig. 8)は、溶解度がある程度親水性、疎水性に対応する物性値であることから、I/OとBとの関係と類似した関係が得られた。しかし溶解度を指標とするには、

Fig. 7 Relation between B and Molecular weight

Fig. 8 Relation between B and solubilities in water
(* except for solubility value which are ∞

Cs: solubilities in water at 25°C)

Fig. 9 Relation between A and I/O

水と任意の割合で溶解する場合に何らの情報ももたらない点や、温度による変化や測定の困難さなどいくつかの問題があると思われる。

活性炭吸着性AとI/Oとの関係は、Fig. 9に示すとおりである。吸着性の場合、アルコール類の例でもみたとおり、有機性との対応はよいが、官能基による吸着性の差が無機性値の差と必ずしも対応していないこと、また側鎖や二重結合の存在に対して与えられた数値が、必ずしもAの傾向に一致していないため、その関係にはかなりのばらつきがみられた。AとI/Oの関係は次式によって表わすことができた。

$$A = 0.958 (I/O)^{-0.700} \quad (7)$$

(データ数=64, 相関係数=-0.301)

この関係式から大きく逸脱するのは、エタノール、アセトン、アセトアルデヒド、単糖類などで、吸着性の著しく小さい物質の場合である。活性炭吸着性に及ぼす官能基の影響が、無機性値として表わされている値からだけでは説明しきれないのは、活性炭表面との電荷移動作用や水素結合作用を考慮していないためであると思われる。

Aと分子量との関係(Fig.10)は、Bと分子量との関係にくらべると、やや強い正の相関がみられるが、I/Oとの関係よりは、弱い相関しか得られなかった。またA

Fig. 10 Relation between A and molecular weight

Fig. 11 Relation between A and solubilities in water (* except for solubility values which are ∞)

Cs: solubilities in water at 25°C)

と溶解度との関係(Fig.11)は、水と任意の割合で溶解する化合物を除外すれば、I/Oと同じように負の相関が得られるが、溶解度については生分解性のところでのべたと同様の問題点があり、吸着性を判断するうえで、溶解性の高い有機物については有用な指標とはなりえていない。

有機概念図上において、I/Oが等しい化合物は同比率線上にある化合物とよばれ、親水性、疎水性に関する性質は共通していると考えられる。そこで、I/Oを疎水性の高いものから親水性の高いものへと、0.5, 1.0, 2.0なる値を区切りとして4つに分け、それぞれの範囲ごとに有機物を分類した。一方、縦軸にB値を、横軸にA値をとった座標軸からなる図を処理概念図(Treatability Conceptual Diagram)とよぶことにすると、処理概念図上に点綴された有機物は、つぎの4つの分野に分けて考えることができる。

- I : 生分解性が高く、活性炭吸着性も高い
- II : 生分解性が低く、活性炭吸着性は高い
- III : 生分解性が低く、活性炭吸着性も低い
- IV : 生分解性が高く、活性炭吸着性は低い

このような区分を考える場合の基準となる値を、それぞれB=0.1, A=1.0なる値とした。この値は、実際の処理を考える場合の判断基準として、ほぼ妥当と思われるものを選んだ。すなわち、B値は有機物全体の9%が生物酸化されることに相当し、井上¹⁰⁾が生分解度BOD/TODが0.1以下のものを低率分解グループとしていることなどからもほぼ妥当な値であると思われる。またA値は、平衡濃度が10ppmのとき活性炭1g当り10mgの有機物が吸着されることに相当しており、この値付近より吸着量が小さい物質は、一般に吸着処理の対象としていないと思われる。上記の親水性、疎水性にもとづいて分類した有機物が、この処理概念図上でどのような位置を占めるかをしらべたものがFig.12である。

Fig.12に点綴された有機物の数を分類して整理したも

Fig. 12 Conceptual diagram on organic treatability
 ●; $I/O < 0.5$ ▲; $0.5 \leq I/O < 1.0$ △; $1.0 \leq I/O < 2.0$
 ○; $I/O \geq 2.0$

Table 3 Number of organic compounds plotted on each area

	I	II	III	IV	Total
$I/O < 0.5$	2	6	0	0	8
$0.5 \leq I/O < 1.0$	16	0	1	0	17
$1.0 \leq I/O < 2.0$	8	0	2	10	20
$I/O \geq 2.0$	6	6	1	10	19
Total	32	8	4	20	64

のが Table 3 であるが、Fig.11および Table 3 からは、定性的には次のような点を明らかにすることができた。

- (i) $I/O < 1.0$ のものは、ほとんどすべて I および II の分野に点綴され、活性炭吸着性がすぐれている。(例外はジオキサンで $A=0.5$ である。)
- (ii) $I/O \geq 1.0$ のものは、その多くが I および IV の分野に点綴され生分解性がすぐれている。(例外は 5 点ある。)
- (iii) $0.5 \leq I/O < 1.0$ のものは、多くは I の分野に属し、生分解性も活性炭吸着性も高いものがほとんどである。(この範囲で生分解性の高いものは、炭素数が 7 以上のアルコール、4 以上のアルデヒドのほか、フェノール、アニリンなどであり、疎水性はやや高くとも、最終的には、アルキル鎖の切断やベンゼン環の開環により低級脂肪酸になりうる構造をもつものが相当する。)
- (iv) 分野別にみると、II には、 $I/O < 0.5$ のものが多く、例外としてグリコール類など $I/O \geq 1.0$ のものも位置した。
- (v) III の分野に位置する有機物は、処理概念図において処理し難い物質を示すことになるが、 I/O との関連性

Fig. 13 Relation between I/O and B/A

は比較的うすく、 $I/O \geq 0.5$ で比較的亲水性が高く、アルキル鎖の分枝したものなどが相当した。

- (vi) IV の分野には、 $I/O \geq 1.0$ のものしか点綴されなかった。
- (vii) その他、 I/O の高いものは、低いものに比べて各分野に分散する傾向が強かった。これは疎水性の高い化合物はいずれも活性炭吸着性が高いのに対し、親水性の高い化合物には、生分解性の低い化合物が存在するためである。この生分解性の低い理由は、代謝阻害作用をもつ基や構造に起因すると思われる、たんなる親水性、疎水性からでは説明できない面があると思われる。

以上から、 I/O は有機物の生分解性と活性炭吸着性の評価に関し、必ずしも明確な基準を与えるものではないが、この値を基準にして有機物を分類すると、処理性に関していくつかの知見が得られた。

さらに、 I/O を有機物自体の親水性、疎水性の指標とみなすだけでなく、生分解性と活性炭吸着性の割合と結びつけて考えてみると、 I/O は B/A と対応する関係になるとと思われる。Fig.13は、両対数軸上での B/A と I/O の関係をしらべたものであるが、次式のような関係式であらわされた。

$$B/A = 0.259 (I/O)^{3.07} \quad (8)$$

(データ数=64, 相関係数=0.586)

したがって I/O の値自体からも、有機物の生分解性と活性炭吸着性との割合を予測することがある程度可能である。

4. 結 語

廃水の高度処理や再利用をすすめる場合、処理水質の内容把握と同時に、処理操作における有機物の除去特性を明確にする必要がある。分子量分布の測定や分析技術の向上などにより、その試みは著しく進歩してきたが、

特に分子量の比較的小さい範囲では、十分な説明ができない面があり、ここでは有機物の表面化学的な性質に着目し、処理性との関係を特に生分解性と活性炭吸着性についてしらべた。有機物の親水性、疎水性は、活性炭吸着性を評価するうえでかなりよい判断基準となり、生分解性の判定についても、ある程度の判断基準を与えた。有機物を親水性、疎水性の性質にもとづいて分類し、これと処理概念図とを組合せることにより、有機物の性質と処理性について、いくつかの知見が得られた。また、有機物のもつ親水性、疎水性の割合は、生分解性と活性炭吸着性に与えた数値の比とよい対応関係を示した。

本研究の結果は、有機物の種類や範囲が限られているので、一般化できるわけではないが、有機概念図という比較的簡単な指標によって有機物の処理性のある程度明らかにすることができたと考える。

(原稿受理：昭和53年9月12日)

一引用文献一

- 1) Chian, E.S.K., F.B. Dewalle, "Characterization of soluble organic matter in leachate" *Environ. Sci. & Tech.* **11**, 158-163 (1977)
- 2) Tanpo, N., "Advanced wastewater treatment" JR-GWP Seminar Report (Tokyo), 293-313 (1976)
- 3) Zuckerman, M.M., A.H. Molof, "High quality reuse water by chemical-physical treatment", *J. WPCF* **42**, 437-455 (1970)
- 4) Duff, D.G., D.J. Kirkwood, D.W. Stevenson, "The behavior of dyes in aqueous solution (I)", *J.S.D.C.* **93**, 303-306 (1977)
- 5) 中垣正幸, "表面状態とコロイド状態" 東京化学同人 (1968) 285.
- 6) Winsor, P.A., "Solvent properties of amphiphilic compounds", Butterworths, London (1954) 2.
- 7) 藤田穆, 赤塚政美, "系統的有機定性分析 (純粋物編)" 風間書房 (1970) 63.
- 8) 吉田善一, "合成繊維の染色における理論的問題点 (I)" 染料と薬品, **4**, 3-13 (1959)
- 9) 甲田善生, 佐藤四郎, "有機概念図による難分解, 濃縮性化合物の検討" 科学, **47**, 59 (1977)
- 10) 井上善介, "各種有機化合物の化学構造と生物分解性" 用水と廃水, **14**, 142-166 (1972)
- 11) Giusti, D.M., R.A. Conway, C.T. Lawson, "Activated carbon adsorption of petrochemicals" *J. WPCF* **46**, 947-965 (1974)
- 12) Mattson, J.S., H.B. Mark, Jr., "Activated carbon-surface chemistry and adsorption from solution", Marcel Dekker, New York (1971) 129-225.
- 13) 中野重和, 林勝巳, 北川陸夫, "活性炭による有機化合物の水溶液からの吸着" 水処理技術, **17**, 1039-1048 (1976)
- 14) 日本化学会編, "化学生態学の展望", 化学総説, No. 2, 137-152 (1973)
- 15) 萩原耕一 "BOD 試験法解説" 積文堂 (1964) 40.
- 16) Heukelekian, H., M.C. Rand, "Biochemical oxygen demand of pure organic compounds—A report of the research committee FSIWA" *Sew. & Ind. Wastes* **27**, 1040-1053 (1955)
- 17) Ludzak, F.J., M.B. Ettinger, "Chemical structure resistant to aerobic biochemical stabilization", *J. WPCF*, **26**, 1173-1200 (1960)
- 18) Swisher, R.D., "Surfactant biodegradation", Marcel Dekker, New York (1970) 327-410.
- 19) 橋永忠志, 箕箸勝二, 太宰宙朗, 御園光信 "有機化学物質の生分解試験法の検討" 微工研報告, No. 46, 53-93 (1975)
- 20) National Research Council, "International critical tables", vol. IV, McGraw-Hill, New York and London (1928) 250.