

ガスクロマトグラフィーによる下水汚泥中の低級脂肪酸の簡易定量

—— 直接注入法における遊離化剤の検討および汚泥管理への適用 ——

荒又健夫*, 長坂實上**, 佐藤義典**

(平成元年 8 月 24 日受理)

Simplified Determination Method of Lower Fatty Acids by Gas Chromatography

—— Application in Sludge Treatment and Section of a Liberating Reagent ——

Takeo ARAMATA*, Minoru NAGASAKA**, Yoshinori SATO**

Abstract—A simplified method was studied for determination of some lower fatty acids ($C_2\sim C_5$) in sewage sludge by gas chromatography in which a centrifuged supernatant liquid was directly injected into a column. In this method, formic acid was most suitable as a liberating reagent, but sulfuric acid, phosphoric acid and hydrochloric acid were insufficient. When formic acid is used as a liberating reagent, sample solution can be prepared without time-expending pretreatments such as steam distillation and ultrafiltration to remove insoluble contamination for centrifuged supernatant liquid.

The proposed method yielded good analytical values for lower fatty acids in different types of sewage sludge and can be used as a routine analytical method in sludge treatment.

1. 緒 言

下水道施設の整備拡充により処理人口および処理水量は年々増加し、それに伴って発生する汚泥量は今後急激に増加することが見込まれており、汚泥の処分を効率的に実施する必要性に迫られている。従って、最終処分の汚泥の衛生的安定化を図るとともに、汚泥量を減少させることが要求され、汚泥を適切かつ効率的に処理することが重要課題になっている。

下水処理工程において、汚泥の腐敗は汚泥の濃縮性悪化の一因となり、それに続く汚泥処理系だけでなく

水処理系の機能低下を引き起こす。そのため、下水処理場の機能を適正に維持管理するためには、下水処理工程で発生する初沈汚泥、濃縮汚泥および消化汚泥などの汚泥の性状を的確に把握し、汚泥の管理を適切に行うことが重要視されている。

しかし現場においては、汚泥中の低級脂肪酸を測定して汚泥管理に活用しているケースはきわめて稀であり、ほとんど行われていないのが実状である。その理由として、下水試験方法(1984年版)に定められている水蒸気蒸留法とガスクロマトグラフ法の二方法は、分析操作が煩雑であるうえ、試料の濃縮や蒸留を行うた

* 茨城大学工業短期大学部工業化学科(日立市中成沢町)

Department of Industrial Chemistry, College of Technology, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

** 茨城大学工学部工業化学科(日立市中成沢町)

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

め分析に長時間を要し、日常分析として手軽に測定できないことに原因があると考えられる。

汚泥の遠心分離上澄液に酸(以下「遊離化剤」と云う)を加えて酸性とし、低級脂肪酸を遊離酸にして注入する方法(以下「直接注入法」と云う)は簡便で迅速な分析方法である。しかし注入部に不揮発性残留物が蓄積すると低級脂肪酸が吸着されて分析を妨害することが知られており¹⁾、直接注入法では懸濁液をそのまま注入するため更にその影響が大きいと思われる。遊離化剤として、ギ酸²⁾、オルトリン酸³⁾⁴⁾、塩酸⁵⁾、硫酸⁶⁾、あるいは塩酸とギ酸⁷⁾などの酸が用いられている。

注入部が汚れるのを防ぎ、また汚泥に含まれる腐食性物質を除去するために試料液調整の前処理として水蒸気蒸留が行われている⁸⁾⁹⁾。水蒸気蒸留を行わない場合でも、メンブランフィルターによるろ過¹⁰⁾、あるいは遠心分離を繰り返し行っている³⁾⁷⁾¹¹⁾¹²⁾。

しかし直接注入法における遊離化剤、および前処理を比較検討した報告は少ない⁶⁾¹²⁾。

そこで著者らは、直接注入法における遊離化剤の影響、および前処理について比較検討を行い、前報¹³⁾のギ酸(1v/v%)を添加して試料液とする簡便な方法を実試料に応用し、併せて汚泥処理系管理のための日常

分析への適用性について検討した。

2. 実 験

2.1 試薬、試料および装置

試薬と装置は前報¹³⁾と同じである。試料には、排除方式が合流式および分流式の下水処理場で得られた濃縮汚泥ならびに消化汚泥を用いた。

2.2 分析の基本操作

(1) 試料液の調製

汚泥を遠心機にかけ、3000 rpmで約10分間遠心分離して、その上澄液5 mlを予めギ酸(1v/v%) 5 mlを入れてある共栓三角フラスコ(50 ml)にとり、よく振り混ぜて発生する炭酸ガスをできるだけ除去して試料液とした。

(2) 分析操作

ガスクロマトグラフィーによる分析の操作および条件は前報¹³⁾と同じである。

Table 1 Comparison of elution ratios of lower fatty acids in sewage sludge* adding formic, hydrochloric phosphoric and sulphuric acid

Acid	pH (一)	Elution ratio (%)					
		acetic	propionic	iso-butyric	n-butyric	iso-valeric	n-valeric
Formic ^a	2.7	97.3	96.0	100	97.0	100	100
Hydrochloric ^b	1.6	94.7	92.6	100	96.0	94.5	100
Phosphoric ^c	2.0	81.7	87.5	98.5	90.1	98.3	95.0
Sulphuric ^d	1.7	89.9	98.6	100	94.6	84.6	100

* Analytical values : acetic 1106 mg/l; propionic 540 mg/l; iso-butyric 94 mg/l; n-butyric 374 mg/l; iso-valeric 167 mg/l; n-valeric acid 124 mg/l
Acid concentration: (a) 0.3M(=1v/v%); (b) 1.0M; (c) 0.3M; (d) 0.5M

3. 結果および考察

3.1 遊離化剤の及ぼす影響

遊離化剤としてよく使用されているギ酸, 塩酸, オルトリン酸および硫酸を用いて, これらの酸が直接注入法に及ぼす影響について検討した。

汚泥試料液 5 μl を 25 回注入して汚れた状態にある注入口に, 汚泥の遠心分離上澄液にそれぞれの酸を加えた試料液を注入して, 各低級脂肪酸の溶出率およびクロマトグラムに与える影響を調べた。それぞれの酸の添加で得られた溶出率を Table 1 に, またクロマトグラムの一例を Fig. 1 に示す。

これらの 4 種類の酸のなかで低級脂肪酸の吸着を抑制する効果はギ酸が最も大きく, また Fig. 1 中の (a) に示すようにクロマトグラムに異常ピークが出現する等の影響は全くみられず, ベースラインも安定していた。一方, Fig. 1 中の (b)~(d) に示すように, 塩酸, オルトリン酸, 硫酸を添加した試料液では, クロマトグラムに試料成分とは異なったピークがみられるうえ, 最初に現れるピークのテーリング(破線)が強く現れ, このテーリングは試料の注入回数を重ねると更に強くなる傾向にあった。その一例を Fig. 1 中の (b-1) および (b-2) に示す。また, 硫酸は Fig. 1 中の (d-2) に示すように, 大きなブロードピークが現れて分析を妨害した。硫酸を加えた試料液を注入した後, ガラスインサートに付着した残留物は完全に炭化していたことから, このピークは残留物の分解生成物によるものと考えられる。

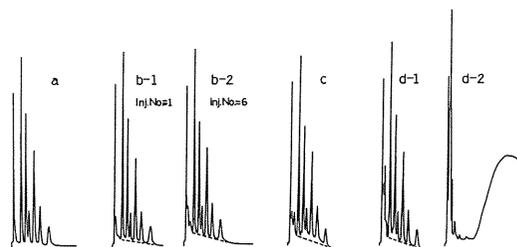


Fig. 1 Chromatograms of samples acidified with (a) formic acid, (b) hydrochloric acid, (c) phosphoric acid and (d) sulphuric acid

塩酸, オルトリン酸および硫酸はそれぞれ低級脂肪酸の吸着を抑制する効果が弱いうえ, クロマトグラムに試料成分とは異なったピークを与えるなどの影響を及ぼすことが分かったため, これらの酸を使用することを避け, ギ酸を単独で用いることにした。

消化汚泥のようにアルカリ度が高く, 多量の炭酸水素イオンおよびアンモニウムイオンを含む汚泥にギ酸を添加した場合, ギ酸は炭酸水素イオンと反応して消費され, ギ酸アンモニウムを生成する。しかし, Table 2 に示すように, ギ酸アンモニウムを加えた試料液の pH 値は 7.4 であるが, 各低級脂肪酸の溶出率はギ酸の添加で得られたものとほぼ同じであり, ギ酸アンモニウムにも吸着を抑制する効果が見られた。また消化汚

Table 2 Comparison of elution ratio of lower fatty acids in sample* adding formic acid and ammonium formate

Reagent* (Conc. 1%)	pH (—)	Elution ratio (%)					
		acetic	propionic	iso-butyric	n-butyric	iso-valeric	n-valeric
Formic acid	2.3	97.7	99.1	100	96.5	98.7	97.3
Ammonium-formate	7.4	97.8	99.6	100	98.3	98.7	100

* Acid mixture: acetic 200 mg/l; propionic 100 mg/l; iso-butyric 20 mg/l; n-butyric 40 mg/l; iso-valeric 20 mg/l; n-valeric 20 mg/l

a) Added after neutralization with sodium hydroxide

泥のアルカリ度を4000 mg/lと仮定すると、添加したギ酸は炭酸水素イオン量の約3倍量に相当しており、ギ酸が量的に不足することは現実的に起こり得ないと考えられるので、実試料の分析にあたっては単にギ酸を添加するだけにとどめた。

3.2 注入部の汚れの影響

注入部の汚れの程度が低級脂肪酸の吸着に及ぼす影響を検討した。汚泥の遠心分離上澄液の注入回数に伴う溶出率の変化をTable 3に示す。

低級脂肪酸のなかで、注入部の汚れの影響を最も強く受けた酢酸についてみると、混合酸標準試料液にギ酸を添加しない場合は、注入部が汚れていないときでも溶出率は90.9%であり、50回注入後の溶出率は62.5%にまで低下し、吸着したものの割合は37.5%にも達した。

一方、ギ酸を添加した場合であっても、汚泥上澄液の注入回数が増えるに従って溶出率は減少したが、ギ酸を添加しなかったとき程には著しくなかった。酢酸の溶出率は、インサートが清浄なときの溶出率98.3%

が、50回注入後でも93.9%に減少するにとどまっております。注入口が汚れていてもギ酸の添加でかなりの程度まで低級脂肪酸の吸着を抑制することができ、頻繁に注入部を洗浄しなくても差し支えないことが確かめられた。

3.3 試料液の安定性

消化汚泥から調製した試料液中の低級脂肪酸の経日変化をFig.2に示す。なお試料中の低級脂肪酸の97~99%は酢酸であったので、酢酸から吉草酸までの総量の変化を示した。

ギ酸を添加した試料液は室温で放置しても1~2週間にわたって各低級脂肪酸の濃度および組成に著しい変化は認められず、試料液は安定であって保存性は良好であった。一方、ギ酸アンモニウムを添加した試料液(Fig.2, ●)では、翌日まで変化は認められなかったが、その後、低級脂肪酸は急激に減少し、上澄液のまま室温で放置した試料液(Fig.2, ○)と同様の傾向を示した。これはpHが8付近であったために、消化菌の活性が抑制されなかったため、酸分解がさらに進行した

Table 3 Change in elution ratios of lower fatty acids with injection times

Injection times of Sewage sample ^a	Elution ratio (%)					
	acetic	propionic	iso-butyric	n-butyric	iso-valeric	n-valeric
Acid mixture sample ^b without formic acid (pH 3.2)						
0 (Clean insert)	90.9	95.2	99.3	96.2	99.5	99.4
10	79.7	94.1	98.9	95.1	97.5	95.9
30	72.5	87.2	96.2	89.3	93.5	88.7
50	62.5	85.6	97.5	89.7	94.7	90.5
After cleaning	87.4	95.8	99.6	97.2	98.1	95.8
Acid mixture sample ^b with formic acid (pH 2.4)						
0 (Clean insert)	98.3	99.1	100	99.8	99.3	99.7
10	97.1	99.0	100	98.9	100	100
30	95.6	98.1	99.6	97.8	98.5	97.5
50	93.9	96.2	98.9	94.7	96.5	96.7
After cleaning	98.1	98.9	100	99.4	99.2	99.2

a) Centrifuged supernatant liquid of sewage sludge, Sample volume 5 μ l

b) acetic 1000 mg/l, propionic 500 mg/l, iso-butyric 100 mg/l, n-butyric 200 mg/l, iso-valeric 100 mg/l and n-valeric acid 100 mg/l

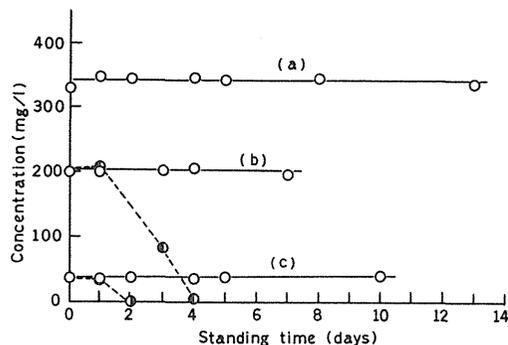


Fig. 2 Storage characteristics of sample solutions of lower fatty acids in digested sludge
Sample (a) : (○)formic acid added ; (b) : (○) formic acid added (pH3.4), (●) not added ; (c) : (○)formic acid added (pH3.4), (●) ammonium formate added (pH8.3)

ものと考えられる。

3.4 前処理の検討

3.4.1 遠心分離上澄液とろ過液の比較

遠心分離上澄液, およびメンブランフィルター (0.45 μ m) によるろ液の分析結果をTable 4-1に示す。汚泥によっては, 遠心分離上澄液のろ過が困難であることもあったが, このような場合でもギ酸を加えた後は容易にろ過することができた。そこで遠心分離上澄液にギ酸を加えた後, ろ過したろ液の分析結果をTable 4-2に示す。

遠心分離上澄液およびそのろ液の低級脂肪酸の分析値の相関係数は0.986から1.000の高い相関が得られた。また遠心分離上澄液のメンブランフィルターによるろ液は, 無色透明であって濁りは全く認められず, 遠心分離を繰り返した場合と同等以上に懸濁微粒子を除く効果があり, 遠心分離を繰り返して行う必要性はないものと思われる。

3.4.2 遠心分離上澄液と水蒸気蒸留々出液の比較

汚泥の遠心分離上澄液, および水蒸気蒸留々出液の分析結果をTable 5に, また水蒸気蒸留々出液の滴定値とガスクロマトグラフィーの定量値(総量)の関係をFig.3に示す。水蒸気蒸留によって留出液中の低級脂肪酸の濃度は希釈されるが, とくに濃縮は行わずに留出液をそのまま供試液に用いた。水蒸気蒸留は下水試験方法(1974年版)に準じたが, 消化汚泥のように高アル

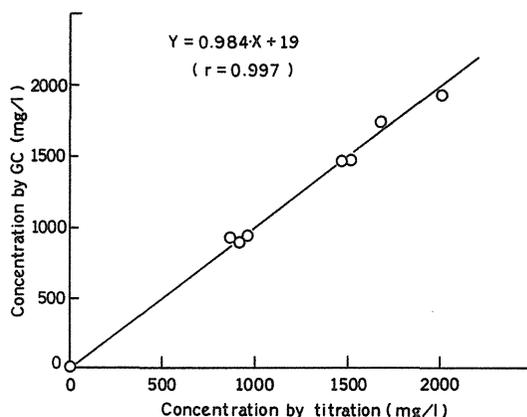


Fig. 3 Comparison of total concentration of volatile fatty acids in a distillate determined by titration method and gas chromatography

カリ度の場合は, 発生した炭酸ガスの一部が留出液中に溶解して滴定誤差を生じる。そこで滴定値との比較に際して, 低級脂肪酸の濃度が低い消化汚泥は, 硫酸で約pH 3としたのち試料の入ったフラスコを超音波洗浄器に浸し, 軽く吸引して試料液に溶解しているガスをあらかじめ除去¹⁴⁾してから水蒸気蒸留を行った。

遠心分離上澄液と水蒸気蒸留々出液のプロピオン酸, iso-酪酸, n-酪酸, iso-吉草酸およびn-吉草酸の分析値はそれぞれよい一致を示し, また相関係数も0.946から1.000と高い相関関係にあった。酢酸は約20~50mg/l程度異なっており, Table 5中の濃縮汚泥(No.14, No.15, No.16)では約6~11%, また消化汚泥(No.13)では約38%の相対誤差であった。この誤差の原因は, 水蒸気蒸留によって希釈された希薄溶液を供試液としたために, ギ酸に基づくピークが相対的に大きなブランク値を示したことによるものと考えられ, 遠心分離上澄液と水蒸気蒸留々出液中の低級脂肪酸組成の本質的な違いによるものではないと思われる。遠心分離上澄液と水蒸気蒸留々出液の相関係数は0.946~1.000, 水蒸気蒸留々出液の滴定値とガスクロマトグラフィーの定量値(総量)の相関係数は0.997であり, それぞれ高い相関が得られた。また遠心分離上澄液, ろ液および水蒸気蒸留々出液のクロマトグラムに試料成分と異なったピークは認められず, 汚泥の遠心分離上澄液にギ酸を添加した試料液を直接注入する方法(以下「本法」と云う)を下水汚泥中の低級脂肪酸の分析に適用できることが確かめられた。

Table 4-1 Analytical results of concentrations of lower fatty acids in a centrifuged supernatant liquid without and with ultrafiltration (addition of formic acid after filtration)

Sample No.	Sample soln.	Analytical results(as acetic acid mg/l)					
		acetic	propionic	iso-butyric	n-butyric	iso-valeric	n-valeric
Thickened sludge							
1	Supernatant ^a	657	244	27	84	38	21
	Filtrate ^b	656	244	28	81	38	22
2	Supernatant	791	289	35	89	51	26
	Filtrate	782	284	34	88	50	26
3	Supernatant	838	299	30	102	42	26
	Filtrate	842	303	31	103	41	26
4	Supernatant	861	419	50	145	72	38
	Filtrate	870	422	50	146	73	39
5	Supernatant	1344	558	47	334	64	133
	Filtrate	1315	535	48	324	62	127
6	Supernatant	2034	1182	70	454	69	189
	Filtrate	1964	1129	70	433	65	176
Correlation coefficient		1.000	1.000	0.998	1.000	0.986	1.000

a)Centrifuged supernatant liquid of sewage sludge, b)Filtrate of centrifuged supernatant liquid of sewage sludge by membrane filter (0.45 μ m pore)

Table 4-2 Analytical results of concentrations of lower fatty acids in a centrifuged supernatant liquid without and with ultrafiltration (addition of formic acid prior to filtration)

Sample No.	Sample soln.	Analytical results(as acetic acid mg/l)					
		acetic	propionic	iso-butyric	n-butyric	iso-valeric	n-valeric
Thickened sludge							
7	Supernatant ^a	15	495	76	147	116	45
	Filtrate ^b	14	461	73	141	112	41
8	Supernatant	841	292	38	83	55	26
	Filtrate	848	288	36	82	55	27
9	Supernatant	1372	541	46	329	62	129
	Filtrate	1343	530	50	329	63	124
10	Supernatant	1374	551	49	338	64	130
	Filtrate	1327	537	51	336	65	124
11	Supernatant	2550	1897	111	608	108	285
	Filtrate	2446	1840	113	597	105	271
Correlation coefficient		1.000	1.000	0.990	1.000	0.999	1.000

a) Centrifuged supernatant liquid of sewage sludge, b)Filtrate of centrifuged supernatant liquid of sewage sludge by membrane filter (0.45 μ m pore) after addition of formic acid

Table 5 Analytical results of concentrations of lower fatty acids in a centrifuged supernatant liquid and a distillate

Sample No.	Sample soln.	Analytical results(as acetic acid mg/l)					
		acetic	propionic	iso-butyric	n-butyric	iso-valeric	n-valeric
Digested sludge							
12	Supernatant ^a	8	2	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	Distillate ^b	8	6	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
13	Supernatant	28	55	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	Distillate	45	62	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Thickened sludge							
14	Supernatant	509	292	18	104	31	15
	Distillate	470	296	28	103	29	21
15	Supernatant	362	474	75	176	116	56
	Distillate	407	466	68	183	117	48
16	Supernatant	900	415	32	275	46	88
	Distillate	851	432	42	276	40	100
Correlation coefficient		0.993	0.998	0.946	1.000	0.997	0.972

a)Centrifuged supernatant liquid of sewage sludge, b)Distillate of centrifuged supernatant liquid of sewage sludge by steam distillation

4. 実試料への適用性

4.1 分析の精度

実試料の定量値および繰り返し再現性をTable 6に示す。比較的高濃度の低級脂肪酸を含む濃縮汚泥(No.17, No.18)の分析結果の相対標準偏差は, どの低級脂肪酸でもiso-吉草酸5.4%とn-吉草酸9.8%を除い

Table 6 Analytical results and precision of lower fatty acids in sewage sludge

Sample No.		acetic	propionic	iso-butyric	n-butyric	iso-valeric	n-valeric
Thickened sludge							
17	Results(mg/l)	1619	967	145	631	282	156
	R. S. D(%) (n=7)	2.0	2.1	1.6	1.7	1.0	9.8
18	Results(mg/l)	2587	2006	156	967	192	445
	R. S. D(%) (n=5)	1.6	1.5	1.4	2.4	5.4	3.4
Digested sludge							
19	Results(mg/l)	3	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	R. S. D(%) (n=17)	18.3	-	-	-	-	-

R. S. D. : Relative standard deviation; N. D. : not detected

て4%以下であり比較的良好な精度が得られた。

また消化汚泥(No.19)の酢酸定量値が3mg/lの低濃度であっても相対標準偏差(n=17)は18.3%であった。本法は濃縮操作を行わずそのまま分析するため、低濃度域の精度はやや欠けるが、この程度の誤差は実用上問題ないものと思われる。

4.2 本法と標準添加法の比較

低級脂肪酸が微量のときは、注入部に蓄積した残留物に吸着されて検出されないことが懸念された。そこで低級脂肪酸を殆んど含んでいない消化汚泥(No.20)、ごく少量を含む消化汚泥(No.21)、および高濃度の低級脂肪酸を含む濃縮汚泥(No.22)の実試料を用いて、本法(絶対検量線法)および標準添加法により各低級脂肪酸を定量して比較した。それぞれの検量線法で得られた定量結果をTable 7に、また消化汚泥(No.20, No.21)に既知量の酢酸を添加し、得られた添加量と定量値の関係をFig.4に示す。

本法および標準添加法による定量値はそれぞれよく一致しており、また消化汚泥(No.20)のように本法の検出限界値(約2.5mg/l)以下であっても実用上問題ない程度の誤差で定量されており、微量の低級脂肪酸であっても十分検出できることが確かめられた。

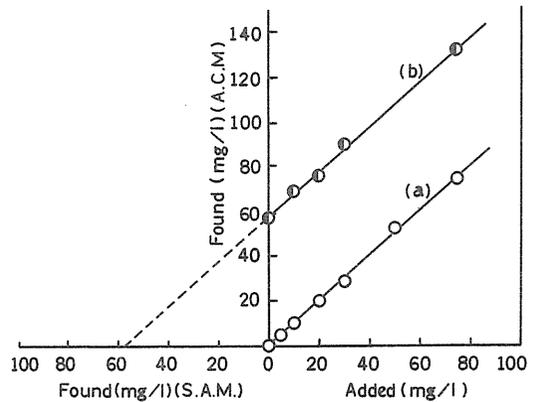


Fig. 4 Relation between found and added concentration for acetic acid
S.A.M. : standard addition method ; A.C.M. : absolute calibration method ; Sample (a) : digested sludge No.20, (b) : digested sludge No.21 ; The samples were the same as shown in Table 7.

5. 応 用

本法を実試料に応用し、汚泥処理系の管理への適用性について検討した。低濃度領域への応用の例として、消化実験において汚泥投入24時間後の低級脂肪酸の濃

Table 7 Comparison of analytical results obtained by absolute calibration method and standard addition method

Sample No.	Method	Analytical results (mg/l)					
		acetic	propionic	iso-butyric	n-butyric	iso-valeric	n-valeric
Digested sludge							
20	A. C. M.	0.6	1.2	0.3	N. D.	N. D.	N. D.
	S. A. M.	0.3	0.9	0.2	0.6	0.1	0.3
21	A. C. M.	56.6	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	S. A. M.	57.5	0.7	0.2	0.4	0.1	-0.1
Thickened sludge							
22	A. C. M.	1060	490	51	211	73	70
	S. A. M.	1109	507	52	214	68	67

A. C. M. : absolute calibration method; S. A. M. : standard addition method;
N. D. : not detected

度の経日変化をFig.5に示す。定常負荷量では24時間後には低級脂肪酸がほとんど検出されず、安定した消化状態にある実験消化槽に2倍負荷量(↓印)を投入すると、酢酸とプロピオン酸は24時間後でも残存しており、2倍負荷量の投入を2日間続けると更に蓄積する挙動がみられる。その後定常負荷量にすると安定した消化状態に戻っている。

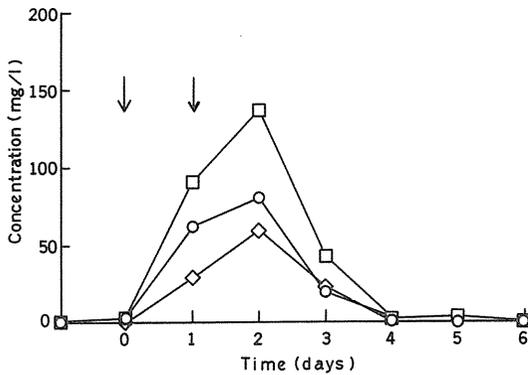


Fig. 5 Time-dependence of concentrations of lower fatty acids in digested sludge

○ : acetic acid ; ◇ : propionic acid ;
 □ : total ; ↓ : twice feeding as much in others

中濃度領域への応用例として、合流式処理場の濃縮汚泥を2週間にわたって20°Cで保存したときの低級脂肪酸の挙動をFig.6に示す。低級脂肪酸総量は経過日数5日前後で最大濃度に達したのち減少したが、これは酢酸の挙動に原因している。この処理場は消化槽を設置しており、濃縮汚泥が消化槽の脱離液で種付けされ、低級脂肪酸の中で最も消化され易い酢酸が分解されてこのような挙動を示したものと思われる。

高濃度領域への応用例として、分流式処理場の濃縮汚泥を2週間にわたって20°Cで保存したときの濃縮汚泥の低級脂肪酸の挙動をFig.7に示す。この場合は日数の経過とともに全成分の増加がみられた。この処理場は消化槽を設置しておらず、脱離液で濃縮汚泥が種付けされなかったため、このような挙動を示したものと思われる。

6. 結 言

汚泥の遠心分離上澄液の直接注入法における遊離化

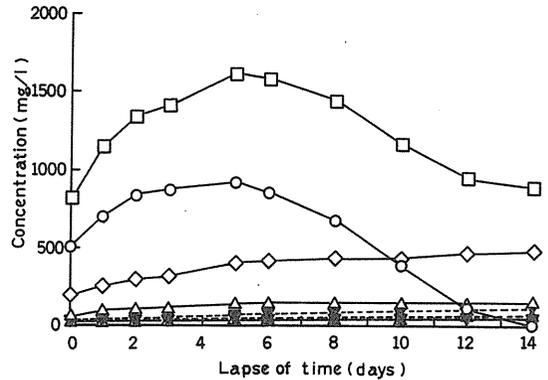


Fig. 6 Variance of concentrations of lower fatty acids in thickened sludge as a function of the lapse of time at 20°C

○ : acetic acid ; ◇ : propionic acid ;
 ▲ : iso-butyric acid ; △ : n-butyric acid ;
 ▼ : iso-valeric acid ; ▽ : n-valeric acid ;
 □ : total

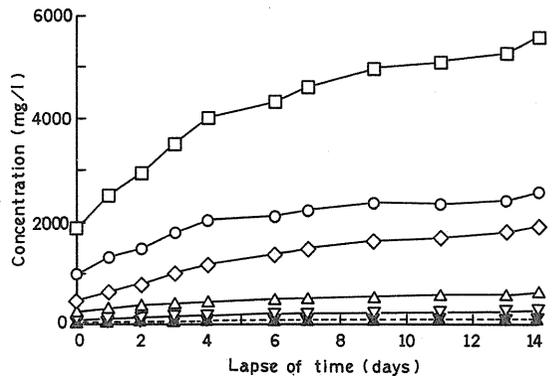


Fig. 7 Variance of concentrations of lower fatty acids in thickened sludge as a function of the lapse of time at 20°C

○ : acetic acid ; ◇ : propionic acid ;
 ▲ : iso-butyric acid ; △ : n-butyric acid ;
 ▼ : iso-valeric acid ; ▽ : n-valeric acid ;
 □ : total

剤、および前処理について比較検討を行った。また実試料に応用し、汚泥処理系管理の日常分析への適用性について検討した。

ギ酸は低級脂肪酸の吸着を抑える効果が最も強く、遊離化剤として最も優れていた。塩酸、オルトリン酸および硫酸は、クロマトグラムに試料成分とは異なったピークを生じるなどの影響を及ぼすため、これらの酸を用いることは避けた方がよいものと思われる。

水蒸気蒸留あるいはろ過(0.45 μ m)の前処理は必要でなく、遠心分離上澄液をそのまま用いて差し支えないことが確認できた。

本法は、簡便かつ迅速な分析方法であり、酢酸からn-吉草酸までの6成分を7分以内で定量することができ、分析に要する時間は遠心分離を含めても約20分程度である。試料液は約2週間にわたって安定で保存性は良好であり、注入部の洗浄を頻繁に行わなくてもよいため、日常分析に適した方法である。また汚泥中の数mg/lの低濃度から数千mg/lの高濃度にわたる低級脂肪酸の挙動を把握することができ、汚泥処理系の管理に適用できるものと思われる。本研究で用いたカラムの耐久性は高く、約5年間に約8,500検体を分析することができた。

謝 辞

本研究を行うにあたり、汚泥の試料を提供していただき、実験にご援助下された下水処理場の方々に感謝いたします。

(1983年、日本下水道協会 第20回下水道研究発表会において一部発表)

参 考 文 献

- 1) D. A. M. Geddes, M. N. Gilmour : *J. Chromatogr. Sci.*, **8**, p. 394-397 (1970)
- 2) C. C. Van Eenaeme, J. M. Bienfait, O. Lambot : *Ann. Med. Vet.*, **109**, p.569-584 (1965)
- 3) Institut für Siedlungswasserbau, Wassergute und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart の試験方法
- 4) I. R. Hunter, V. H. Tegren, J. W. Pence : *Anal. Chem.*, **32**, p.682-684(1960)
- 5) 牛嶋彊, 谷悦子, 上野一恵, 鈴木祥一郎 : 医学と生物学, **86**, p.161-166(1978)
- 6) 佐藤和明 : 第14回衛生工学研究討論会講演論文集, p.44-49, 土木学会(1978)
- 7) 日本下水道協会編 : 「下水試験方法—1984年版—」, p.393-395(1985)
- 8) 那須義和, 真柄泰基 : 下水道協会誌, **4**, No.39, p.6-14(1967)
- 9) 大槻晃, 半谷高久 : 日化, **84**, p.798-802(1963)
- 10) J. F. Andrews, J. F. Thomas, E. A. Peron : *Water & Sewage Works*, p.206-210(1964)
- 11) E. Hindin, D. S. May, R. McDonald, G. H. Dunstan : *Water & Sewage Works*, p.92-95(1964)
- 12) Playne M. J. : *J. Sci. Food Agric.*, **36**, p.638-644(1985)
- 13) 荒又健夫, 長坂實上, 佐藤義典 : 茨城大学工学部研究集報, 第37巻, p.47-54(1989)
- 14) 荒又健夫, 長坂實上, 佐藤義典 : 第19回下水道研究発表会講演集, p.416-418(1982)