



Title	揮発性有機酸の簡易定量方法について
Author(s)	生村, 隆司; 高木, 康二; 稲葉, 英樹 他
Description	第6回衛生工学シンポジウム (平成10年11月5日 (木) -6日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 5 測定・解析 . 5-2
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 6, 152-156
Issue Date	1998-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7340
Type	departmental bulletin paper
File Information	6-5-2_p152-156.pdf



5-2

揮発性有機酸の簡易定量方法について

○生村隆司 高木康二 稲葉英樹 岡庭良安(住友重機械工業株式会社)

1. はじめに

平成10年度以降、従来のし尿処理施設は全面的に汚泥再生処理センターとして整備されることとなった。汚泥再生処理センターは「し尿や浄化槽汚泥の再生処理を行うとともに生ごみ等の再生処理機能を併せ持つ施設」と定義されている。この汚泥再生処理センターにおいて高温メタン発酵を行う場合、酸生成相で生成される揮発性有機酸（以下VFA）の異常な増加はメタン発酵の悪化あるいはその前兆を示すため、VFA濃度の消長を迅速・簡便に把握する事は施設を運転管理する上で意義深いことである。しかし、下水試験方法に定められているガスクロマトグラフ法（以下GC法）や水蒸気蒸留法（以下蒸留法）は高価な分析設備を必要としたり、分析操作が煩雑であったり、必ずしも好ましい簡便な定量法とは言い難い。そこで本研究では、HACH社製分光光度計（DR-2010：以下HACH試験器）を用いた揮発性有機酸類エステル化法（以下HACH法）によりVFAの酢酸換算値を簡易に定量分析し、その結果を維持管理に利用する方法について検討した。

2. 測定原理と測定方法

HACH法はHACH社によるVFAの簡易定量法であり、VFAをエチレングリコールとエステル結合させ、そのエステルをヒドロキサム酸鉄塩法で定量する。

市販されているHACH試験器では予め酢酸標準試料に対する検量線がセットされているが、酢酸標準液について行った実測データは5%程度低く定量されたため、酢酸標準試料を用いて別途作成した検量線を用いてデータを取得した。

GC法、蒸留法は下水試験方法に準拠した方法を用いた。各分析方法の測定概要を図1に示す。

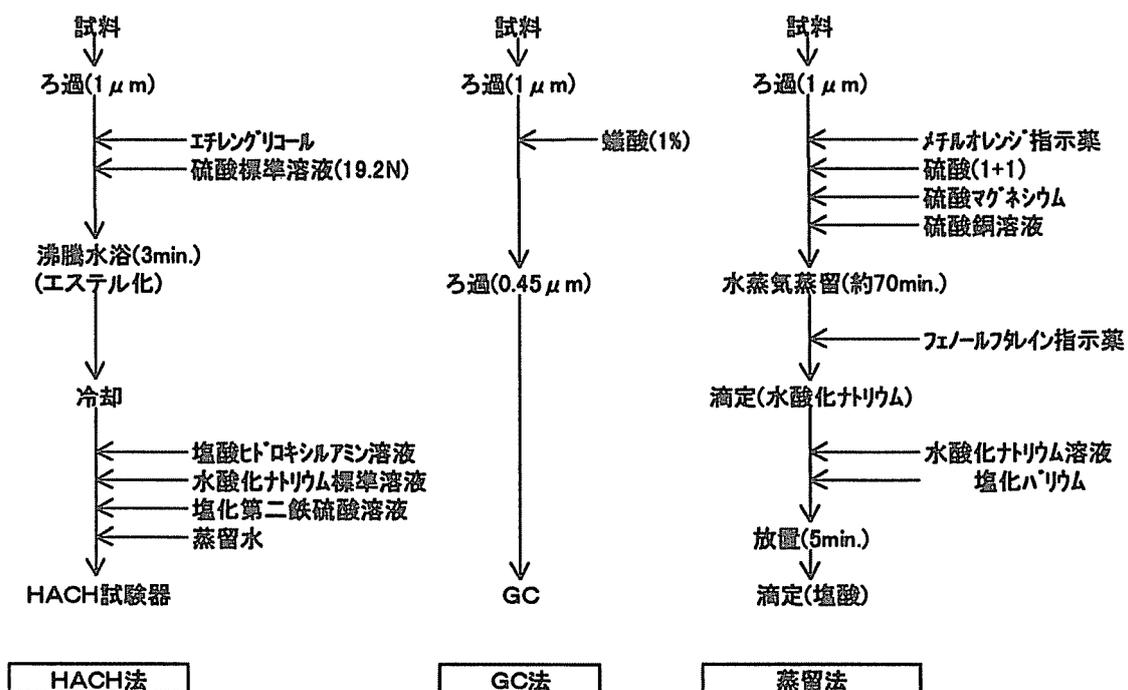


図1 測定概要

3. 試験結果

3-1. HACH法による標準物質の測定

GC法で測る炭素数 2~5(C₂~C₅)のVFAの標準物質を濃度を変化させて測定した。

結果は図2の通りである。エチレングリコールとのエステル化を行うHACH法ではVFAの直鎖が長くなること(C₄~C₅)、および、イソ体であることにより立体障害を受けエステル化の反応率が低下していると考えられる。酢酸

に対するプロピオン酸、イソ吉草酸のエステル化速度の割合はそれぞれ1、1/9である¹⁾。そこで、分析データの取得に先立ってHACH法に於ける前処理条件を変化させてC₄~C₅のVFAについてもエステル化率を向上させることを試みた。しかしながら、エステル化時間3~60分、および硫酸濃度19.2~36N間の前処理条件では、エステル化率向上の効果は得られなかった。従ってHACH法の前処理は図1に示す条件でデータを取得した。図2には、GC法で測定していない蟻酸、乳酸についての結果も示した。HACH法では、蟻酸、乳酸も検出率は低いものの、定量される。

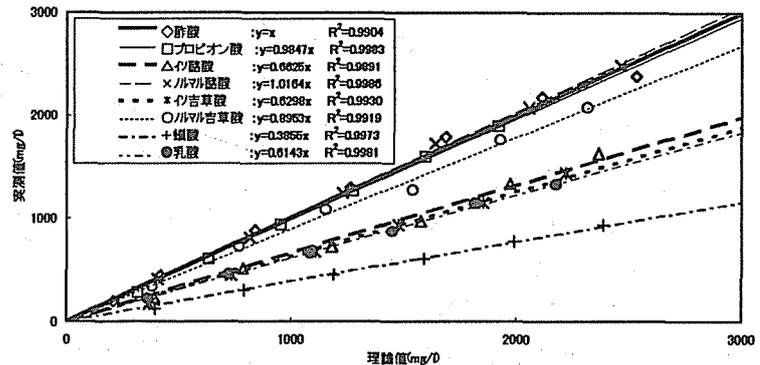


図2 HACH法による標準物質の測定

3-2. 各分析法による濃度既知試料の測定

し尿処理汚泥と生ごみを処理している高温メタン発酵実験設備の消化汚泥に酢酸、プロピオン酸、イ酪酸、ノルマル酪酸、イソ吉草酸、ノルマル吉草酸を添加した試料を作成し、VFAをHACH法、GC法、および蒸留法で測定した。

酢酸を添加した場合を例として各分析法の定量結果を表1に示す。

表1 酢酸標準添加の場合の定量実測濃度と検出濃度

添加濃度(mg/l)	HACH法		GC法 ^{※2}		蒸留法	
	実測濃度(mg/l)	検出濃度 ^{※1} (mg/l)	実測濃度(mg/l)	検出濃度(mg/l)	実測濃度(mg/l)	検出濃度(mg/l)
0	2452	0	2073	0	768	0
2500	4876	2424	4544	2471	3700	2932
4167	6784	4332	6542	4469	4387	3619
6250	8268	5816	8206	6133	7581	6813
8333	10752	8300	10858	8786	9779	9011

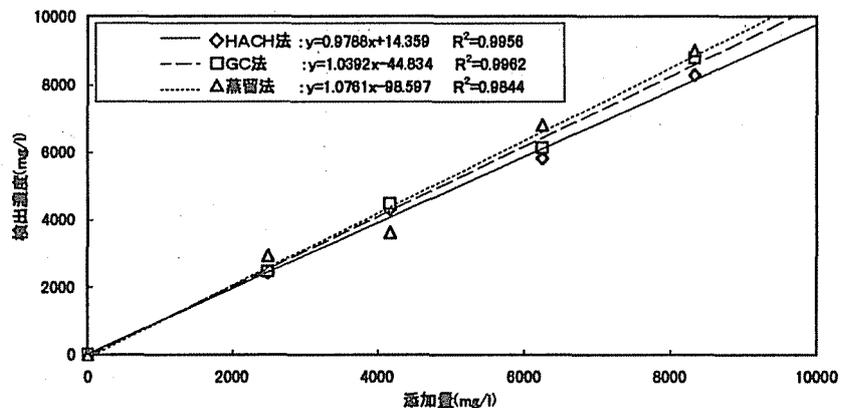
※1 実測濃度から添加前濃度を差し引いた濃度

※2 GC法ではVFAを個別に定量出来るため、これを酢酸換算し総VFAとして示している。

酢酸添加濃度に対して検出濃度をプロットすると図3(a)のようになる。

HACH法、GC法、蒸留法とも添加濃度に対して100%近い検出率を得た。

同様にC₃~C₅のVFAを添加したサンプルについて相関グラフを示すと図3(b)~図3(f)のようになる。図から以下のことが分かる。



(a) 酢酸添加

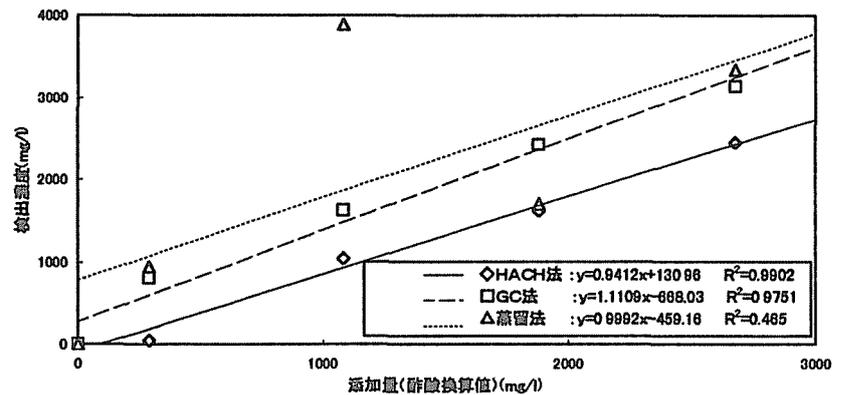
図3 各種法による濃度既知試料の測定

(1) HACH法では炭素数が増加し直鎖が長くなるに従って検出率が落ち、また、炭素数が同じ場合には何体である方が検出率が低く、標準物質の場合と同様の傾向を示した。また、HACH法では、検出率が低下しても相関係数(R^2)は0.93以上の値が得られ、対象とするVFA濃度が変化しても一定の検出率が得られる。

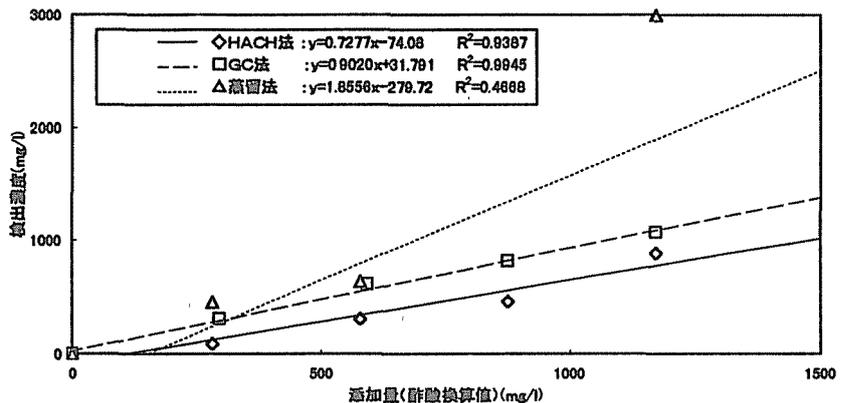
(2) 蒸留法ではHACH法のような傾向は見られず、各々のVFAの定量についての相関係数は0.20~0.98であり、大きな定量誤差を生ずる事が懸念される。

(3) GC法ではVFAを個別に定量できるため、各々のVFAについても0.90~1.11の検出率が得られる。

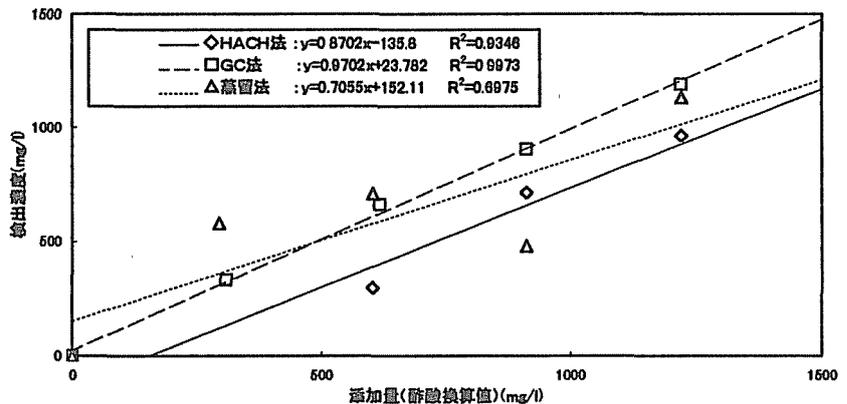
以上のように、HACH法は蒸留法に比較してCの数に係わらず高い相関を示すことから、酢酸やプロピオン酸が残留することが多いメタン発酵液を対象とした場合、総VFA濃度を把握し易い分析法であると考えられる。



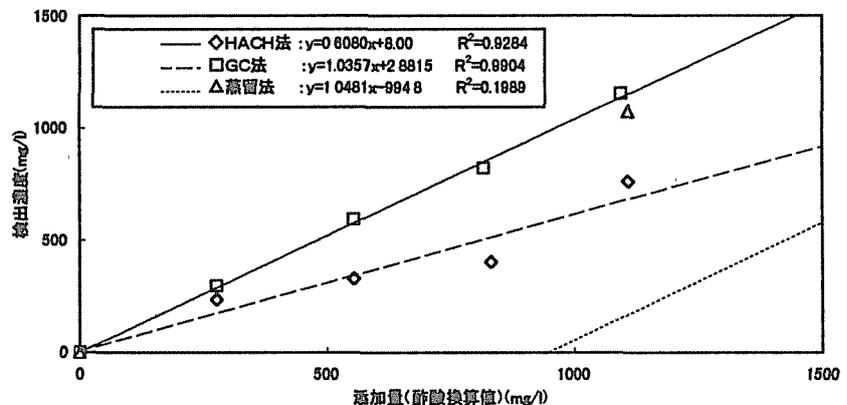
(b) プロピオン酸添加



(c) イソ酪酸添加



(d) ノルマル酪酸添加



(e) イソ吉草酸添加

図3 各手法による濃度既知試料の測定

4. 実設備における VFA の定量

4-1. 実験設備に於ける各 VFA の含有率

汚泥再生処理センターを対象として、汚泥：生ごみの固形物比を 1：1～1：4.5 に変化させた高温メタン発酵実験設備の消化脱離液に於いて、GC法により測定した脱離液中の各 VFA の総 VFA に対する割合は図 4 の通りであった。(何れも酢酸換算値)

集計したデータ(データ数 26)の総 VFA (酢酸換算値)は 400～5060mg/l であり、その中の C₄～C₅ の VFA の割合は 0～19.1%、残りの 80.9～100%は酢酸とプロピオン酸であった。

また、酢酸とプロピオン酸の比率の平均値は 1：1.36(1：0.12～1：6.67)であった。

4-2. 実験設備における HACH 法の適用

実験設備に於ける総 VFA を GC 法と HACH 法により測定した。経日変化を図 5 に示す。図 5 には GC 法で定量した酢酸およびプロピオン酸の合計濃度、および定量偏差も同時に示した。GC 法の定量結果から、酢酸とプロピオン酸の合計濃度は、総 VFA の 86.4～100% と高く、HACH 法で定量

し易いサンプルと考えられる。しかし、HACH 法と GC 法の測定偏差は 890～1770mg/l となり、大きな差を生じた。HACH 法測定値から GC 法測定値を推測するにはそれだけの幅を考慮する必要がある。しかし、HACH 法と GC 法による VFA の経日変化は同様の傾向を示しており、GC 法で把握されている総 VFA 濃度の増減は、HACH 法でも把握できることが示された。定量差を生ずる理由として、HACH 法においては GC 法では計測していない蟻酸、乳酸等のカルボキシル基を含む VFA が計測されることがあげられものの、日常の運転では酢酸およびプロピオン酸を主とした VFA の消長を HACH 法で把握することによってメタン発酵の管理ができると考えられる。

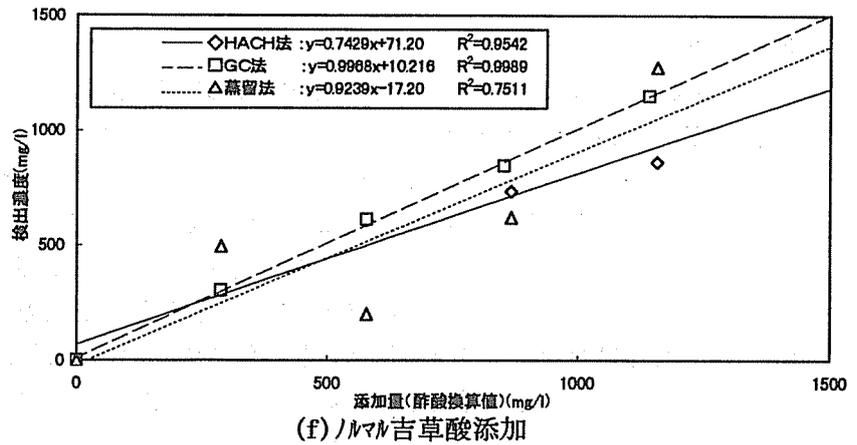


図 3 各手法による濃度既知試料の測定

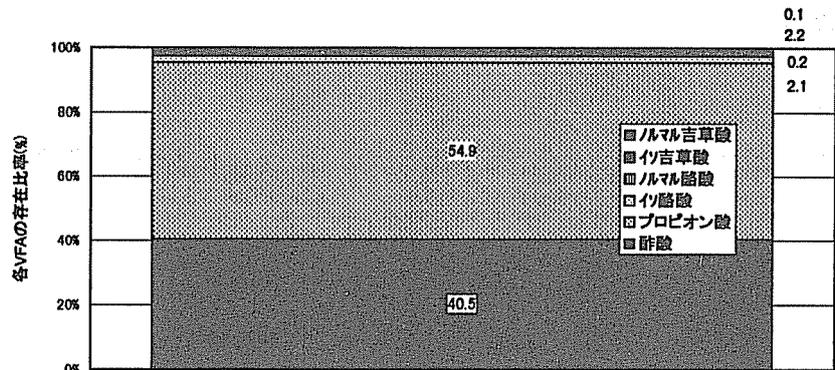


図 4 実サンプルにおける各 VFA の存在比率

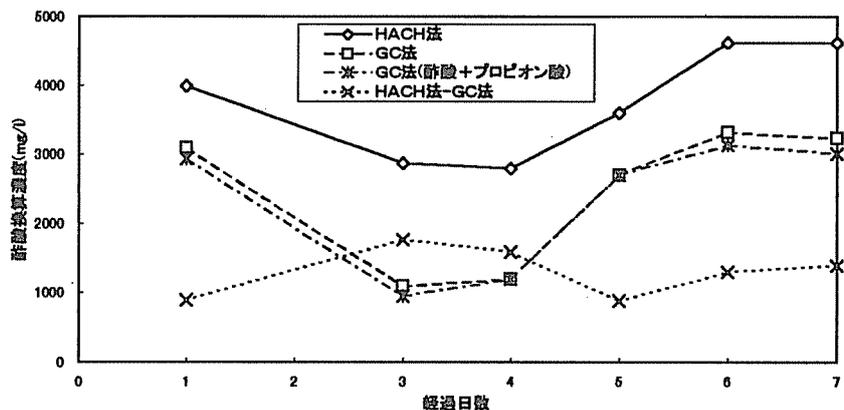


図 5 実験設備における VFA の経日変化

5. まとめ

HACH法、GC法、および蒸留法を用いてメタン発酵脱離液中のVFAを定量することを検討した結果、以下のことが分かった。

- (1) HACH法は30分足らずでVFAを計測できる簡便な方法であり、VFA濃度が変化しても一定の検出率が得られるため蒸留法に比較して信頼性が高い。
- (2) GC法に比較してHACH法による定量値が大きくなる理由の一つとしてGC法では計測していない蟻酸、乳酸等のVFAをHACH法では計測することがあげられる。
- (3) HACH法はGC法とは定量値が異なるものの、メタン発酵の悪化あるいはその前兆を示す、酢酸およびプロピオン酸を主としたVFAの消長を迅速・簡便に把握できる。従って、日常の運転管理に用いる簡便な分析法としてHACH法を利用できると考えられる。

HACH法とGC法の定量差に関しては定量差を生じた原因と考えられる蟻酸、乳酸等のVFAの変動を含めて、更に実施設における調査が必要である。

6. 参考文献

- 1) 社団法人有機合成化学協会編：有機化学ハンドブック（3版），1968-1979, p. 44.