

活性汚泥処理による ノニルフェノールエトキシレートの挙動

管理部 水質管理課 川澄 誠

○阿部光裕

1 目的

一般家庭や事業場で広範囲に使用されている界面活性剤のうち、非イオン系の生産比率は40%を超えるなど年々増加傾向にある。近年、非イオン系についても使用量に相当した下水処理場への流入が推測できることや、非イオン系のノニルフェノールエトキシレート(NPEO)の分解生成物であるノニルフェノール(NP)が内分泌攪乱化学物質であると報告されていることなど、下水処理工程での挙動を把握することが重要となってきた。そこで、NPEOを対象に、下水処理工程における吸着及び生分解による除去能等挙動を調査することとした。

2 研究概要

微量化学物質については、活性汚泥での生分解による除去のほか、汚泥系へ移行することによる除去効果が得られると考えられている。そこで、反応タンクを模擬した実験系を用いて、返送汚泥と最初沈殿池流出水を混合した活性汚泥混合液中にNPEO(n=10)の標準物質を添加し、活性汚泥への吸着性及び生分解について、調査を実施した。

今回の調査においては、下水処理における吸着と生分解の過程について、次の3段階の除去効果を仮定して検討を行った。

- ① 活性汚泥に対する物理吸着過程
- ② 微生物や菌類への取り込み過程
- ③ 微生物や菌類による生分解過程

また、全ての実験は、横浜市中部下水処理場B系処理系列の下水及び汚泥を使用して行った。

(1) 実験条件

実験槽(ステンレス槽)を20℃に設定された恒温室内に設置し、室温及び水温を一定に保ち全ての操作を行なった。また、実験槽の雰囲気は次の3条件を設定した。

- ① 好気系 送気ポンプにより、十分に系内の攪拌が得られるように送気量を設定し、空気曝気を行った。
- ② 嫌気系 空気曝気は行わず、3連のプロペラによる攪拌のみ行った。
- ③ コントロール系 グルタルアルデヒド(総量比0.25%)を添加し生物活動を阻害した。また、好気系条件と比較するため、同様の曝気を行った。

(2) 実験方法

実験槽に返送汚泥を入れ、空気曝気を1時間行った。また、コントロール系についてはグルタルアルデヒドを添加し、活性汚泥中の生物活動を阻害した。1時間後、MLSS濃度2,000mg/L程度になるように最初沈殿池流出水を加え混合した後、NPEO(n=10)の標準メタノール溶液を450 n mol/L (300 μg/L)の初濃度となるように添加し、活性汚泥による吸着性及び生分解について、前述の3条件について調査を行った。さらに、コントロール系については物理吸着による除去能を把握するため、添加濃度が50, 100, 1,000, 及び5,000 μg/Lについて実施した。

3 結果

(1) 吸着及び生分解の挙動

上澄水中における NPEO($n=1\sim 18$)濃度の経時変化を図 1 及び 2 に示した。実験開始時の濃度は、ブランク値 29 n mol/L に添加量 450 n mol/L を加えた $C_0=479\text{ n mol/L}$ であった。実験開始 15 分後には濃度は急激に減少し、およそ $1/2$ 量の $C_{15}=240\text{ n mol/L}$ になった。実験開始 30 分後からは各実験槽の雰囲気による挙動の違いがみられ、好気及び嫌気系では、減少量に差はあるもののその後も順調に濃度が減少した。一方、生物活動を阻害したコントロール系では、濃度に変化がみられず実験開始 480 分経過まで一定であった。

ア 添加開始 0 分～15 分

好気、嫌気、及びコントロール系のいずれも急激に濃度が減少していることから、添加初期の物理吸着の挙動であると考えられる。また、初期物理吸着と同時に、微生物や菌類への取り込み過程と生分解過程も同時に進行していると考えられる。

イ 添加開始 15 分～480 分

コントロール系での挙動では、添加開始 15 分から 480 分まで濃度に変化がないことから、添加初期の物理吸着については、およそ 15 分を経過すると、上澄水と活性汚泥との平衡状態にあると推定された。好気及び嫌気系については、NPEO が微生物等に取り込みあるいは生分解されていると考えられ、両系で生物吸着量の差が認められた。この差は、空気曝気による生物活性の違いであると推測される。

以上の結果から、NPEO については、実際の反応タンクにおいても初期物理吸着による除去と生物活動による取り込み及び生分解が進行し、大部分が除去されると推測できる。

また、実際に本市における平成 11 年度調査結果でも、11 下水処理場において平均 97% の除去率が得られている。

(2) エチレンオキサイド(EO)基の数(n)による生分解挙動

一般的に、NPEO の生分解については、EO 基部分が徐々に分解して短くなっていく過程を経て、最終的に NP に分解すると考えられ、NP への分解のほか、EO 基の末端がカルボン酸化されたノニルフェノキシカルボン酸(NPEOC)

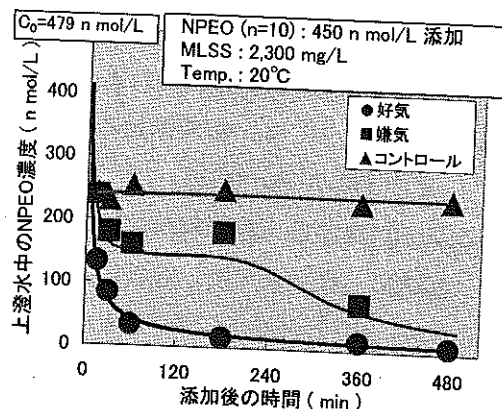


図1 NPEO($n=1\sim 18$)の吸着及び生分解挙動

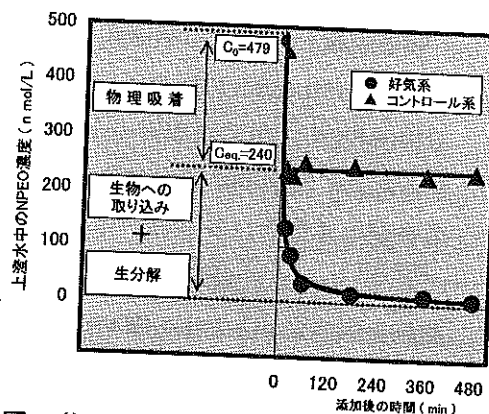


図2 物理吸着と生物への取り込み及び生分解の関係

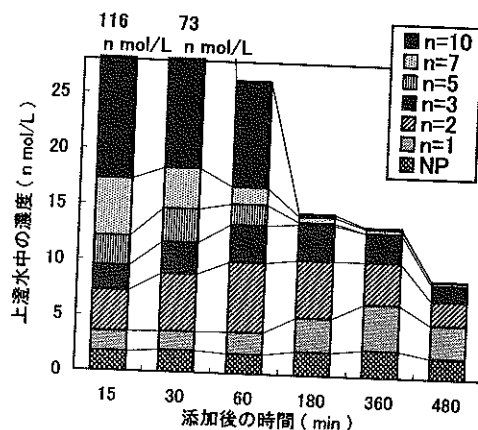


図3 NPEOの生分解挙動 (好気条件)

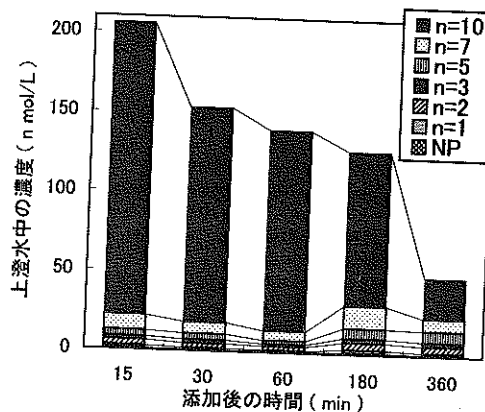


図4 NPEOの生分解挙動 (嫌気条件)

が生成するとも考えられている。

好気系及び嫌気系における、NPEO の EO 鎖数(n)による生分解の挙動を図 3 及び図 4 に示した。好気系については、実験開始時に高かった NPEO(n=10)の生分解が認められ、この生分解により生じる NPEO(n=7, 5, 3, 2, 1)については、その最大濃度の時間帯が EO 鎖数を徐々に減らす方向に順次シフトしながら、生分解が進行していることが確認された。

次に、嫌気系では、各 NPEO(n=7, 5, 3, 2, 1)濃度は実験開始 60 分までは吸着による減少がみられたが、60 分経過後は NPEO(n=10)の分解により増加していた。それ以後、NPEO の総量は減少した。

また、コントロール系については、EO 鎖数の分解による変化は認められなかった。

(3) 吸着等温式

吸着現象を説明する関係式に吸着等温式があり、そのうち、Freundlich の吸着等温式 ($Q = k C^{1/n}$) は平衡吸着量(Q)と溶液中の吸着質の平衡濃度(C)との関係を説明するために経験的に導かれた式である。NPEO の添加濃度を変化させたコントロール系について、汚泥への平衡吸着量 Q (n mol/g-dry)と溶液の平衡濃度 C (n mol/L)との関係を図 5 に示した。水温 20℃一定において直線性が得られ、 $k=0.20$ ($\log k = -0.69$), $n=0.87$ ($1/n=1.1$)と求まった。

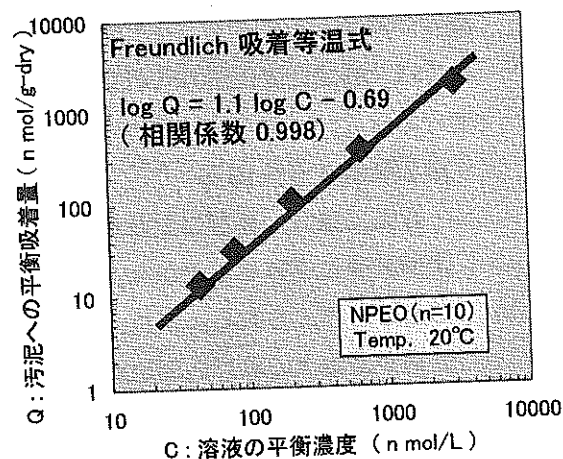


図5 NPEOの吸着等温線

4 まとめ

本調査では、微量化学物質であるノニルフェノールエトキシレート(NPEO)を対象として、好気及び嫌気状態での活性汚泥による除去能の調査検討を行った。

NPEO の活性汚泥への物理吸着については、活性汚泥への平衡吸着量と溶液の平衡濃度の間に Freundlich 式での平衡が成り立った。また、好気系の条件では比較的速やかに物質の取り込みと生分解過程が進行し、大部分の NPEO が効率的に除去されることが明らかとなった。嫌気条件においては、生物吸着における生分解速度が違う結果が得られた。

現在注目されている化学物質として、環境ホルモン類や化学物質管理促進法指定化学物質等、多様な化学物質が挙げられるが、その多くの物質の有害性や環境水中での挙動については不明な点が多い。このような背景から、今後も微量化学物質について、下水処理場への流入実態や処理工程での挙動を把握する必要があると考えられる。

5 参考文献

- 1) 日本水環境学会編, “非イオン界面活性剤と水環境”, 技報堂出版, 2000
- 2) 日本下水道協会, “下水道における内分泌攪乱化学物質調査マニュアル(案)”, 2001
- 3) Di Corcia, A. and Samperi, R., *Environ.Sci.Technol.*, 28, 850(1994)
- 4) 藤田正憲, 加来啓憲, 第 36 回下水道研究発表会講演集, 222, 1999
- 5) Ahel, M., Gigger, W. and Koch, M., *Water Res.*, 28, 1131(1994)
- 6) 小島節子, 渡辺正敏, 水環境学会誌, 21, 302, 1998
- 7) 桜井敏郎編, “活性汚泥法と維持管理”, 産業用水調査会, 1980

問い合わせ先 : 横浜市下水道局管理部水質管理課 横浜市中区本牧十二天 1-1 TEL 045-621-4343