

## II-13

## 下水処理に及ぼす有機系路面凍結防止剤の影響

函館工業高専環境都市工学科 正員 芦立 徳厚  
木田 清美

## 1. はじめに

積雪寒冷期の北海道において、スパイクタイヤ追放後の課題は、スタッドレスタイヤの使用を前提とした安全路面の確保である。最も望ましい対策は、ロードヒーティングの採用であるが、建設費・維持費の観点から急な坂道等に限定される。安価で即効的な方法が路面凍結防止剤の散布であり、今後大量の散布が予想される。路上や路肩にたまっている路面凍結防止剤は、融雪や降雨時に一挙に下水管に流入し、合流式下水道の場合、下水処理場に到達する。筆者らは、これまで各種の路面凍結防止剤について活性汚泥に与える影響を検討してきた<sup>1), 2), 3), 4), 5)</sup>。最近、水環境や下水処理に与える悪影響を軽減するために、有機系の路面凍結防止剤が導入されはじめている。この中で代表的な、CMA（酢酸カルシウムと酢酸マグネシウムの混合物）と酢酸カリウムをとりあげ、その下水処理に与える影響を無機系の路面凍結防止剤と比較しながら検討した結果を以下に報告する。

## 2. 実験方法

有機系路面凍結防止剤の影響は、活性汚泥の酸素吸収速度及び一定時間の酸素吸収量によって観察した。用いた実験装置は、電解酸素供給方式の記録呼吸計（大倉電気(株)製クーロメーターOM-2001）である。

検討した有機系路面凍結防止剤は、酢酸カルシウムと酢酸マグネシウムを Ca/Mg比 が 3/7 に成るように [この比が最も融氷効率が良いとされている<sup>6)</sup>] 混合したもの（以下CMAと略す）と酢酸カリウム（以下KACと略す）である。いずれも、無機系の路面凍結防止剤に比して、環境への悪影響が少ないとされている。有機系路面凍結防止剤の影響と対比するために、無機系路面凍結防止剤として、食塩 (NaCl)、塩化カルシウム (CaCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O)、塩化マグネシウム (MgCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O) についても実験に加えた。

実験に用いた活性汚泥は、函館市南部下水処理場から採取したものを、長期間人工下水（グルコース、グルタミン酸ソーダ、酢酸アンモニウムに栄養塩を加えたもの）で fill and draw 培養したものである。

実験は次の3系列行った。

[Run1] クーロメーターの培養瓶6本 (No. 1~No. 6) すべてに、上記活性汚泥濃縮液 (MLSS 約4000 mg/L) を 150mL加えた。ついで、人工下水2倍濃縮液を 150mL加え、クーロメーター内の温度を20℃に設定して実験を開始した。翌日、実験開始と同時に、クーロメーターから培養瓶をはずし、混合液から 5mL分取しMLSSを求めた。また、100mL分取し SVIを求めたが、測定後混合液は培養瓶に戻した。各培養瓶の上澄み液を取り除き、当初の設定濃度と同じになるように、人工下水を加え温度を18℃に下げて運転を再開した。以下1日毎にクーロメーター内の温度を15℃→12℃→9℃と徐々に下げた。9℃になったところで、CMAの添加を開始した。No. 1には人工下水のみを加え、CMA無添加の対照試料とした。No. 2~6には、CMAが培養瓶中で 0.3、1.0、3.0、5.0、10.0%の濃度になるように添加されている人工下水を加えた。内容量がいずれも 300mLとなった培養瓶をクーロメーターにセットし運転を開始した。

[Run2] KACについて、[Run1]と全く同様に実験を行った。

[Run3] [Run1][Run2]と同様に、1日1回 fill and draw で培養瓶に人工下水を加えながら、水温を20℃か

ら18℃→15℃→12℃→9℃と徐々に低下させた。9℃とした翌日、No. 1は路面凍結防止剤無添加の対照試料とし、No. 2にCaCl<sub>2</sub>、No. 3にMgCl<sub>2</sub>、No. 4にNaCl、No. 5にCMA、No. 6にKACをそれぞれ5%の濃度になるように添加し、以後実験を継続した。3%についても同様の実験を行った。

### 3. 実験結果と考察

各培養瓶毎の酸素吸収の記録をもとに、クーロメーター運転開始後8時間の酸素吸収量を求め、水温20℃における路面凍結防止剤無添加の8時間酸素吸収量で除した数値を8時間酸素吸収量比 (Ratio of 8 hours O<sub>2</sub> uptake) と名づけ、活性汚泥の有機物分解能力の指標とした。8時間酸素吸収量比は、路面凍結防止剤が活性汚泥に阻害的に働かならば1.0を下回り、影響がなければ1.0近辺の値を示すはずである。また、1.0を大きく上回る場合は、路面凍結防止剤が活性汚泥の有機基質源となっている可能性が大きい。

図1は、低温時の活性汚泥に与える、CMAの影響を検討したRun1の結果を示したものである。まず、前半の経過日数と8時間酸素吸収量比の関係を見てみると、水温を1日毎に20℃から18℃→15℃→12℃→9℃と低下させたにも関わらず、8時間酸素吸収量比に大きな変化は見られなかった。このことは、この程度の水温低下では、活性汚泥に影響が現れないことを物語っている。水温9℃に到達した7日目から、CMAを添加し始めたが、添加直後から、0.3%、1%添加試料は無添加の値を上回った。3%以上の添加試料は、無添加の値を下回ったが、添加濃度が高いほどその傾向が強く、3%で約0.80、5%で約0.67、10%に至っては約0.47まで低下した。その後、3%試料の8時間酸素吸収量比は添加後3日目(通算9日目)に、無添加試料を上回って上昇を続け、添加後5日目に約4.9に達した後はあまり大きな増減を示さなかった。5%試料は添加後4日目に無添加試料の値をこえて、5日目からは4.0前後の値で推移したが、11、12日目に極めて大きい値を示した。10%添加試料は、長期間大幅に無添加試料の値を下回り、8時間酸素吸収量比の最小値は0.17(添加後7日目)にまで達した。添加後14日目によりやく無添加試料の値を上回り、0.3や1%添加試料の値をも上回るようになった。

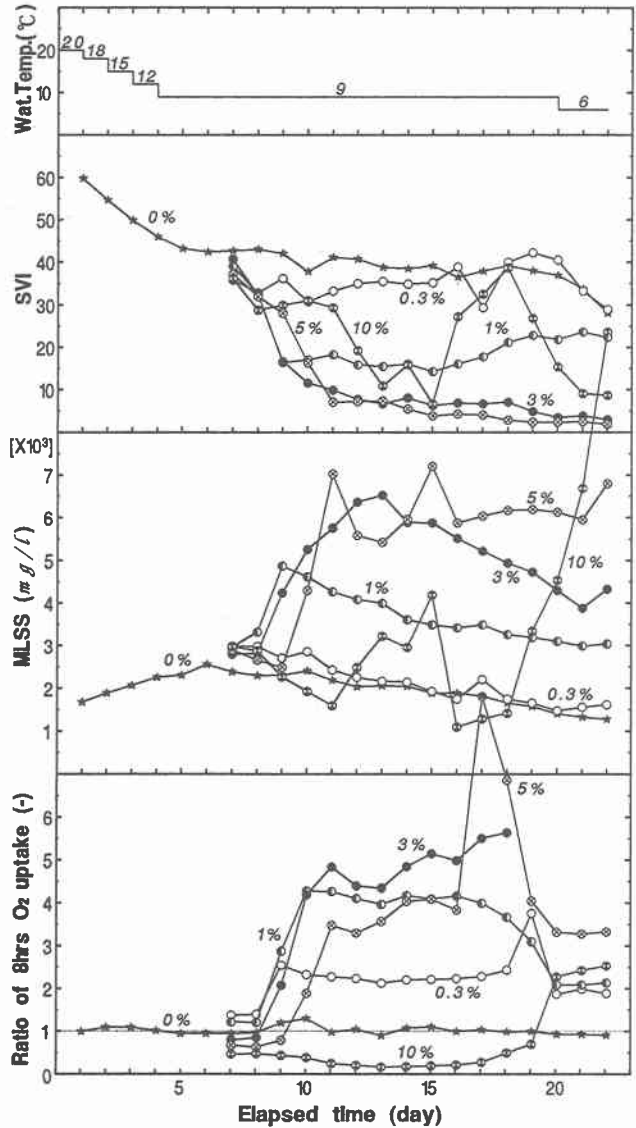


図1 CMA添加の活性汚泥に与える影響

以上の結果から、CMAについては5%程度まで混入しても、活性汚泥に阻害作用を及ぼさず、むしろ酸素吸収を促進すること、10%添加で初めて大きな阻害作用の現れること判明した。これは、CMAを構成する酢酸が活性汚泥の有機基質として働く作用が、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ の阻害作用を上回ったためと考えられる。

MLSSの推移も、CMAが活性汚泥の増殖に寄与していることを物語っている。

SVIの推移をみると、無添加試料でも水温の低下とともに、SVIは低下してゆくが、CMA添加試料はその値を大きく下回っており、添加濃度が高いほど低下の度合いが大きい傾向も見られる。このことは、CMAに活性汚泥の沈降を促進する作用のあることを推測させる。

Run1の結果から、CMAも高い濃度では阻害作用のあることが示された。CMAは、酢酸カルシウム（以下 Ca-Acと略する）と酢酸マグネシウム（以下 Mg-Acと略する）の混合物であるので、Ca-AcとMg-Acのいずれの阻害作用がより強いのか、あるいは両者に相違は無いのかについて検討してみた。Ca-Ac、Mg-Acの他に両者を3:7の割合で混合したCMA、酢酸ナトリウム、 $\text{CaCl}_2$ を加えて検討した。各薬剤の添加濃度はいずれも5%で、培養温度は20℃とした。経過時間と酸素吸収量の推移を示したのが図2である。実験開始当初はいずれの薬剤も無添加の値を大きく下回っていたが、時間の経過とともに無添加の値に近づく結果となった。 $\text{CaCl}_2$ は、無添加の酸素吸収量を最も大幅に下回っており、これらの薬剤の中では最も阻害度が大きいといえる。Mg-Acは、実験開始時に強い阻害作用が見られるが、10時間後には無添加に最も近い酸素吸収量となった。Ca-AcはMg-Acを上回る阻害

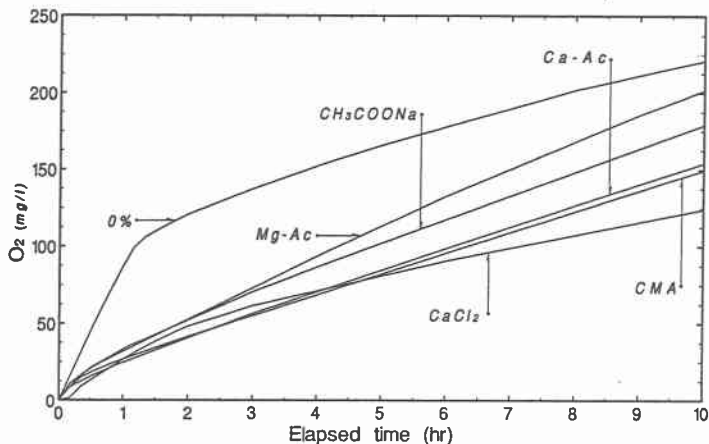


図2 CMA構成薬剤の活性汚泥に与える影響

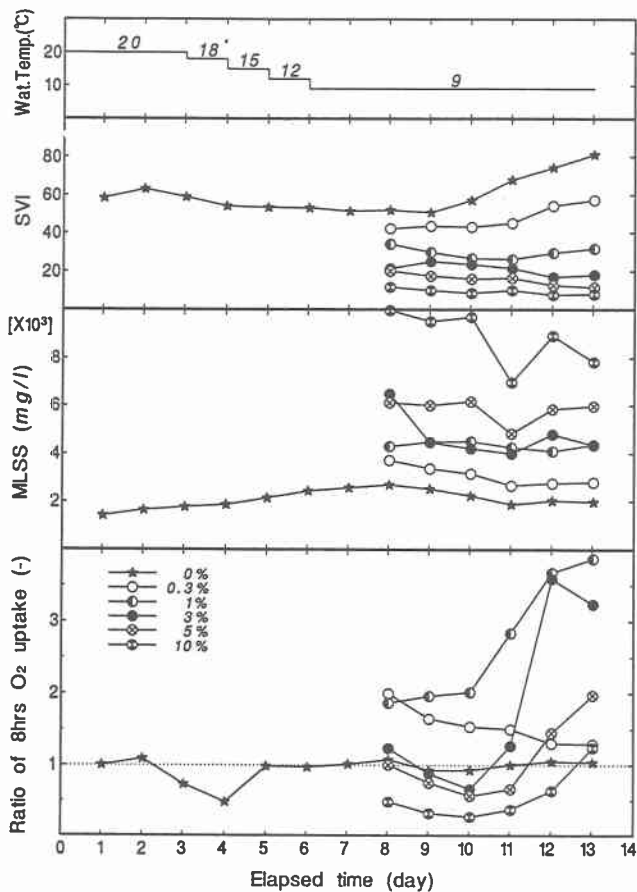


図3 K A C 添加の活性汚泥に与える影響

作用があり、CMAはCa-Ac、Mg-Acのいずれよりも低い酸素吸収量を記録した。このことは、Ca-AcとMg-Acを混合すると、個々の阻害作用が相乗的に働くことを示唆している。酢酸ナトリウムもMg-Acを上回る阻害作用を示したことから、CMAの阻害機構（5%程度の添加の場合）には、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>だけでなく、酢酸イオンも関与していると考えられる。

次に、KACについての検討結果について述べる。

図3は、低温時の活性汚泥に与えるKACの影響を検討したRun2の結果を示したものである。水温を低下させていく過程における8時間酸素吸収量比の推移は一時若干低下したことを除くと、Run1と同様で、水温低下による活性汚泥の機能低下は見られなかった。8日目からKACを添加し始めたが、8時間酸素吸収量比の推移を見てゆくと、0.3、1、3%の添加試料は添加直後から無添加の値を上回った。その後3%添加試料は一时无添加を若干下回るが、その後急激に増加して無添加の3倍以上の値を記録した。0.3、1%添加試料も無添加を大きく上回る8時間酸素吸収量比を記録し続けた。5%以上の添加試料では、無添加を下回ってKACも高濃度では活性汚泥に阻害作用を及ぼすことが示された。しかし、阻害を及ぼす期間は短く、5%添加では添加後5日目、10%添加では添加後6日目にそれぞれ無添加の8時間酸素吸収量を上回った。

以上の結果から、KACについては3%程度まで混入しても、活性汚泥に阻害作用を及ぼさず、むしろ酸素吸収を促進すること、5%添加で初めて大きな阻害作用の現れること判明した。これは、KACを構成する酢酸が低濃度では活性汚泥の有機基質として働く作用が卓越し、濃度が高くなると阻害作用が現れることを物語っている。

MLSSの推移も、CMAと同様にKACが活性汚泥の増殖に寄与していることを物語っている。

SVIの推移をみると、無添加試料では水温の低下とともに、SVIは若干上昇したが、KAC添加試料はその値を大きく下回っており、かつ添加濃度が高いほど低下の度合いが大きい傾向も見られる。このことは、KACもCMAと同様に活性汚泥の沈降を促進する作用のあることを推測させる。

Run1、Run2の結果に、これまで無機系の路面凍結防止剤について行った同様の実験結果を加えて、各種薬

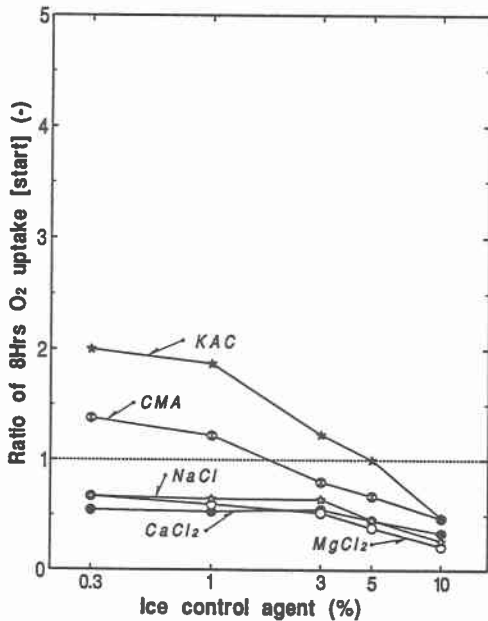


図4 各種路面凍結防止剤の添加濃度と8時間酸素吸収量比の関係[1日目]

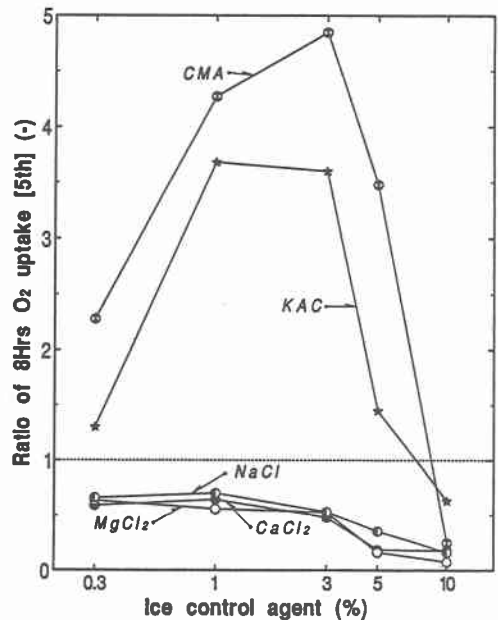


図5 各種路面凍結防止剤の添加濃度と8時間酸素吸収量比の関係[5日目]

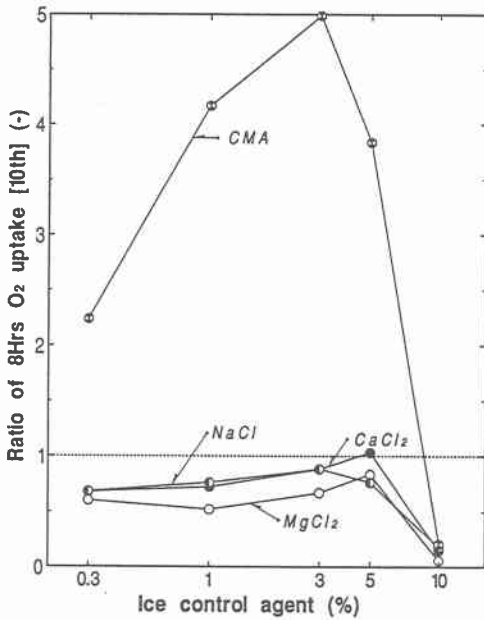


図6 各種路面凍結防止剤の添加濃度と8時間酸素吸収量比の関係[10日目]

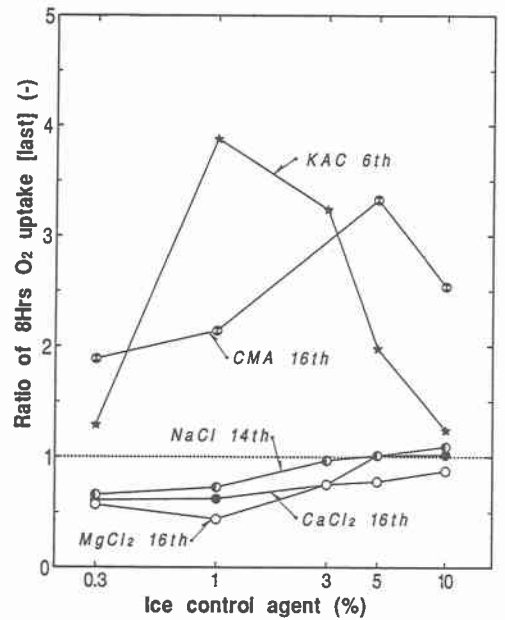


図7 各種路面凍結防止剤の添加濃度と8時間酸素吸収量比の関係[最終日]

剤の添加率と測定項目との関係を通じて比較検討してみた。図4～図7は、各種凍結防止剤添加後1、5、10日目、最終日の添加濃度の対数値と8時間酸素吸収量比の関係を示したものである。

添加直後は、無機系の路面凍結防止剤のすべてがすべての濃度にわたって活性汚泥に阻害的に作用する。有機系路面凍結防止剤は3～5%以上の高濃度で阻害作用を及ぼすが、低濃度では有機基質として作用する。添加後5日目になって、無機系の路面凍結防止剤は無添加を大きく下回っているが、CMA、KACは10%添加試料を除いて、無添加の値を大幅に上回り、活性汚泥の有機基質源として利用されていることが明らかである。

無機系の路面凍結防止剤に目を転じると、まず、NaClは経時的にも、いずれの添加率でも他の無機系の薬剤より8時間酸素吸収量比が高いということができるので、無機系の路面凍結防止剤の中では最も阻害度が低いということが出来る。CaCl<sub>2</sub>は、低温時の無添加の8時間酸素吸収量比に到達するのに、5%添加で10日、10%添加で16日の日数を要する。MgCl<sub>2</sub>は、最後までいずれの添加率でも値が低く、凍結防止剤の中で最も活性汚泥に対

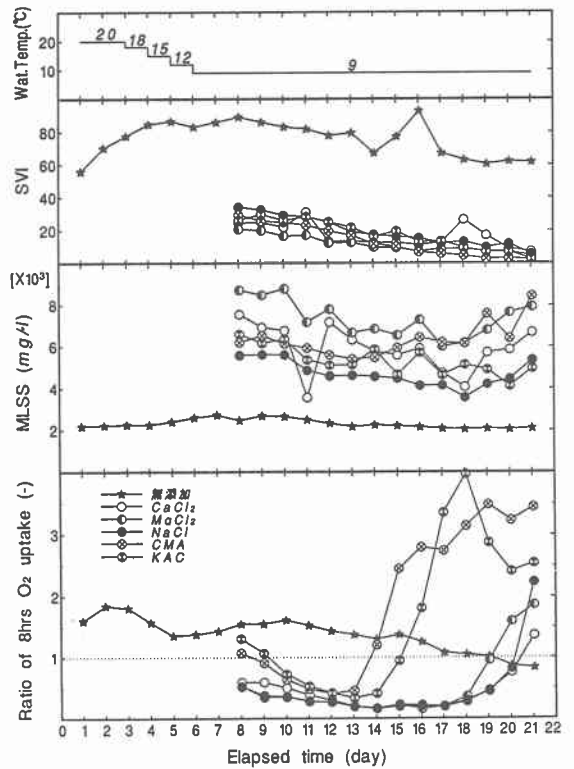


図8 各種路面凍結防止剤の活性汚泥に与える影響

して阻害度の高い路面凍結防止剤とすることができる。

図4～図7の比較検討は、そのもととなる各系列の実験における活性汚泥の状態が同一になるように努めてはいるが、活性汚泥が生物体である以上完全に同一な状態とは言いがたい。そこでRun3において、同一の活性汚泥を用いて、各種路面凍結防止剤の影響を比較した。添加率5%の結果を図8に示した。

無添加の8時間酸素吸収量比の結果からもわかるように、活性の高い活性汚泥であったが、基本的には図4～図7と同様の結果が得られた。無機系の路面凍結防止剤の8時間酸素吸収量比が無添加の値をこえた後2倍前後の値に上昇している点が異なっているようにみえるが、これは各種路面凍結防止剤毎の実験が無添加の8時間酸素吸収量比に到達したときに打ち切っているためで、実験を継続していれば、同様の結果が得られたと考えられる。

#### 4. おわりに

有機系の路面凍結防止剤として注目されているCMAとKACについて、その下水処理に与える影響を無機系の路面凍結防止剤と比較しながら検討して以下の結果を得た。

- ① CMAについては、低濃度では活性汚泥に対する阻害作用は見られなかった。高濃度で見られた阻害作用は、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、酢酸イオンが関与しかつそれらが相乗的に作用している可能性が強い。いずれの添加率でも、無添加の8時間酸素吸収量比を上回ってからは無添加の値を大幅にこえ、CMAが活性汚泥の有機基質源に転じることが明らかになった。
- ② KACについても、ほぼCMAに類似した結果が得られたが、活性汚泥に対する阻害作用はCMAより低く、高濃度馴化期間も短かった。活性汚泥の有機基質源として働くことは同様である。
- ③ 無機系の路面凍結防止剤と比較して、CMA、KACとも活性汚泥に対する阻害作用は格段に小さい。したがって、下水処理に与える阻害作用の面はあまり心配なくてよいかもしれない。しかし、有機基質源として働くことが判明したことから、下水処理に与える影響も有機負荷という側面から考慮し、環境水に対しても、有機物汚染の原因物質と認識して注意する必要がある。

最後に、実験の多くを担当してくれた当時卒業研究学生の鈴木宏典、高倉真吾、野田朋宏の諸氏に深く謝意を表す。

#### 参考文献

- 1) 芦立德厚, 木田清美: 環境水および下水処理に及ぼす路面凍結防止剤の影響, 土木学会北海道支部昭和62年度論文報告集, 第44号, p 361-366(1987)
- 2) 芦立德厚, 木田清美, 佐藤孝司: 路面凍結防止剤混入下水に対する活性汚泥の馴化過程, 土木学会第44回年次学術講演会概要集, II-490(1989)
- 3) 芦立德厚, 木田清美, 小西聡: 低水温時の活性汚泥に与える路面凍結防止剤の影響, 土木学会第45回年次学術講演会概要集, II-502(1990)
- 4) 芦立德厚, 木田清美, 伊藤嘉晃, 金高州吾: 路面凍結防止剤の低水温時の活性汚泥に与える影響と馴化過程, 土木学会第46回年次学術講演会概要集, II-143(1991)
- 5) 芦立德厚, 木田清美, 稲垣豊: 低水温時の活性汚泥に与える路面凍結防止剤の影響と評価, 土木学会第47回年次学術講演会概要集, II-355(1992)
- 6) A. J. Rabideau, A. S. Weber and M. R. Matsumoto: Impact of Calcium Magnesium Acetate Road Deicer on POTW Operation, *Journal of Water Resources Planning and Management*, 113(2), 311-315(1987)