

大阪工業大学大学院 学生員 ○小西 利幸
 大阪工業大学 正会員 石川 宗孝
 大阪工業大学 正会員 古崎 康哲

1. はじめに

電子部品製造業界の新規薬品開発のサイクルは早く、薬品選定にあたって生物処理の可否を短時間で調べなければならない場合も多い。しかし従来の判定手法は判定に要する時間が長く、汚泥の馴致を考慮できないなどの問題点がある。また、実廃液は薬液の混在が想定されるため、その場合の分解特性の把握も重要である。そこで本研究では、短時間で判断可能な生分解性評価手法の開発を目的とし、製造工程で使用される有機アミン物質で汚泥の連続培養実験を行い、酸素利用速度(Rr)を指標として、馴致物質及びその類似物質の生分解性を評価した。また、回分実験から混合基質中の各成分の分解特性を調べた。

2. 実験条件

(1) 連続培養実験

図1に装置概略図を示す。有効容積16Lの完全混合型反応槽にMF膜モジュールを取り付け、膜分離活性汚泥法で運転を行った。処理水は、フロートセンサーで槽内水位が一定になるよう引き抜く構造とした。投入基質はグルコースを主とする人工下水、N-メチルジエタノールアミン及びイソプロパノールアミンの三種とし、アミン原水はThODベースで等量混合し作成した。運転条件として、表2に示したように、徐々にアミン投入比率を上げていった。

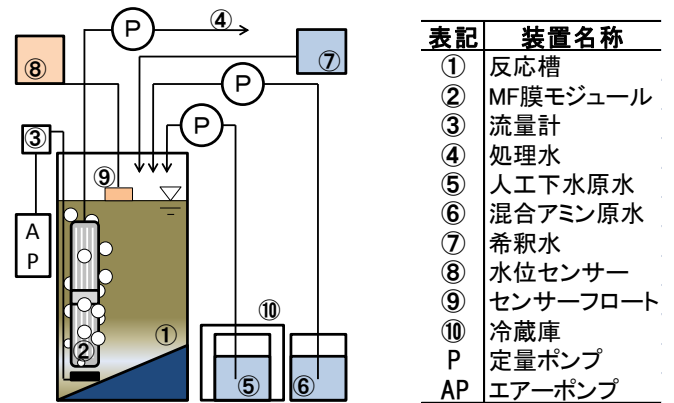


図1. 連続培養実験の装置概略図

表2. 連続培養実験の運転条件

| 項目 | Run | | |
|-------------------------------------|-------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 |
| 運転期間[day] | 13 | 6 | 23 |
| HRT[hr] | 24 | 24 | 24 |
| TOC容積負荷 [kg/m ³ /day] | 人工下水 | 0.35 | 0.35 |
| | 混合アミン | 0.05 | 0.10 |
| | 合計 | 0.40 | 0.45 |

表3. 回分実験における各系列の初発濃度

| 単一基質 | | 三種混合基質 | | |
|----------------|-------------|----------------|-------------|------|
| 系列1 | 系列2 | 系列3 | | |
| N-メチルジエタノールアミン | イソプロパノールアミン | N-メチルジエタノールアミン | イソプロパノールアミン | 人工下水 |
| 40 | 40 | 20 | 20 | 80 |

単位: mg-C/L

表4. LC-MSの検出条件

| | |
|----------|-----------------------------------|
| インターフェイス | APCI法 |
| カラム | 旭化成製 AsahipakODK-50 (25cm × 6mmφ) |
| 移動相 | メタノールと0.1Mアンモニア(Vol%)を割合1:9で使用 |
| 移動相流量 | 0.2mL/min |

(2) Rr 測定実験

200mL フラン瓶に連続培養実験で馴致した汚泥、基質、BOD希釈水を投入した。DOの経時変化からRr及びKr(Rr/汚泥濃度)値を算出した。対象物質はアミン物質13種と人工下水の計14種とした。基質の初発濃度は50mg-C/Lとした。

(3) 回分実験

馴致汚泥、基質、BOD希釈水をビーカーに投入し全量2000mLとした。攪拌と曝気を行い一定時間ごとに、DOCと各成分濃度を測定した。全三系列とし、培養実験で用いた基質三種を単一及び混合して使用した。表3に各系列の初発濃度を示す。

3. 分析方法

各実験における基質の分解は、処理水のDOCとLC-MS(島津製作所LC-MS2010)によるアミン成分の測定で行った。表4にLC-MSの検出条件を示す。

Toshiyuki KONISHI, Munetaka ISHIKAWA and Yasunori KOSAKI,

E-mail: kosaki@env.oit.ac.jp

4. 結果と考察

(1) 連続培養実験

図5に、連続培養実験での処理水DOC濃度、アミン濃度(DOC換算)およびDOC除去率の経日変化を示す。Run.1では、開始直後、処理水DOC濃度に増加がみられ31mg-C/Lまで達したが、その後減少し10mg-C/L以下を推移した。この際、未分解DOC成分の大半をN-メチルジエタノールアミンが占めた。イソプロパノールアミンは開始直後から減少し、8日目以降の検出はなかった。Run.2では、アミン負荷を上げたため、DOC濃度が増加したが、一日で減少した。Run.3では、除去率が98%以上を推移し、両アミンとも検出されなくなったため、アミン分解能を持つ微生物が培養できたと判断した。

(2) Rr 測定実験

表6に、対象物質のKr値を、基質投入しない時のKr値で除した値を示す(Kr/Kr₀)。表より、馴致物質では値が高いことから、高い分解能が得られたと考えられる。類似物質①③④⑤⑬でも値は高くなり、馴致効果が得られたことがわかった。⑤以外は水酸基を有しており、水酸基は馴致物質にも存在するため、分解性が近くなったと考えられる。⑤は、炭素数が小さいため値が高くなったと思われる。一方、⑥⑦⑧⑨⑪⑫は分解性が悪かった。特徴として、⑥⑦⑧は両端がアミノ基であることがわかった。⑪は殺菌性があるため、⑫は分解困難なエーテル結合であるため、それぞれ値が低くなったと考えられる。

(3) 回分実験

図7に、回分実験における基質濃度の経時変化を示す。単一基質での結果から、N-メチルジエタノールアミンはイソプロパノールアミンに比べ分解が遅いことがわかった。混合基質での結果から、分解は、人工下水、イソプロパノールアミン、N-メチルジエタノールアミンの順に行われることがわかった。以上のことから、各成分が一斉に分解されるのではなく、分解容易な基質から分解が始まり、基質分解後に次の基質分解が始まる可能性が示唆された。

5. おわりに

本研究により次の知見が得られた。Rr測定実験より、化学構造に近い物質に対しては馴致効果が得られることがわかった。回分実験から、基質の分解は一斉に始まるのではなく、易分解性基質から始まり、分解困難なものほど後に分解される可能性を示唆した。今後の課題として、阻害などのより詳しい分解特性の把握や、パラメータを算出するなどの定量的な評価を行うこと、などが挙げられる。

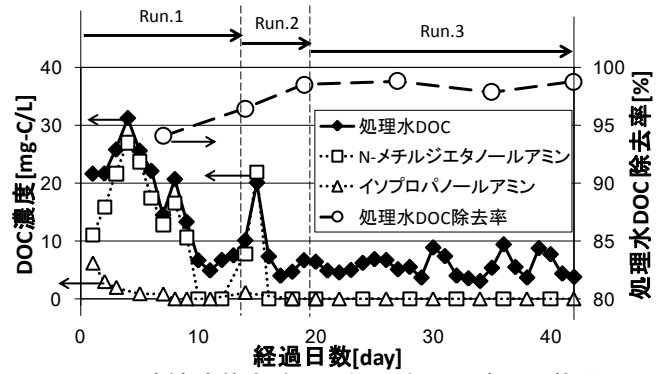


図5. 連続培養実験での処理水DOC成分の推移

表6. Rr 測定実験対象物質の構造式と Kr/Kr₀

| 対象物質 | 構造式 | 炭素数 | Kr/Kr ₀ |
|----------------------------|--------------------------------|-----|--------------------|
| ① NN-ジエチルヒドロキシアミン | <chem>CCN(CC)O</chem> | 4 | 1.6 |
| ② N-メチルジエタノールアミン | <chem>CN(CCO)CO</chem> | 5 | 1.5 |
| ③ アミノエチルエタノールアミン | <chem>CCN(CCO)N</chem> | 4 | 1.4 |
| ④ ジエタノールアミン | <chem>CCN(CCO)CO</chem> | 4 | 1.6 |
| ⑤ エチレンジアミン | <chem>CCNCCN</chem> | 2 | 1.5 |
| ⑥ ジエチレントリアミン | <chem>CCN(CC)NCCN</chem> | 4 | 1.2 |
| ⑦ トリエチレンテトラミン | <chem>CCN(CC)NCCNCCN</chem> | 6 | 1.2 |
| ⑧ テトラエチレンペンタミン | <chem>CCN(CC)NCCNCCNCCN</chem> | 8 | 1.2 |
| ⑨ N-プロパノールアミン | <chem>CCNCO</chem> | 3 | 1.1 |
| ⑩ イソプロパノールアミン | <chem>CC(C)NO</chem> | 3 | 1.8 |
| ⑪ テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH) | - | 4 | 1.0 |
| ⑫ アミノエキシアノールアミン | <chem>CCN(CCO)CO</chem> | 4 | 1.1 |
| ⑬ モノエタノールアミン | <chem>CCNO</chem> | 2 | 1.3 |
| ⑭ 人工下水 | - | - | 5.7 |

下線: 連続培養実験での馴致物質

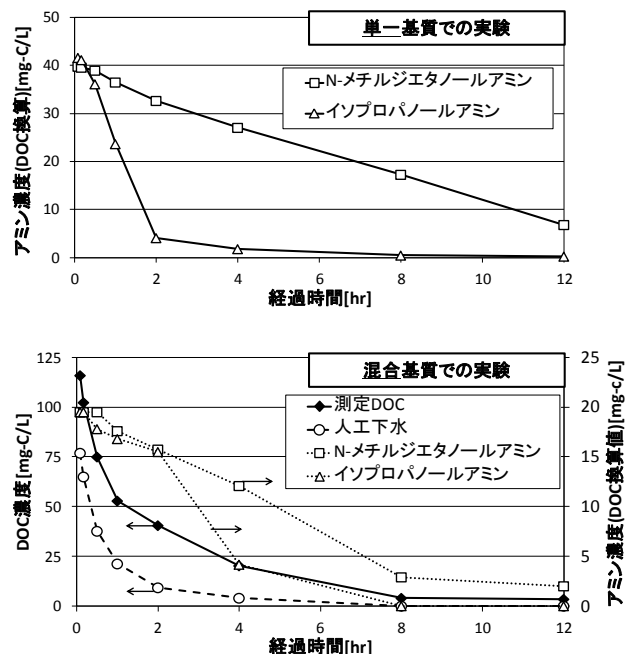


図7. 回分実験における各成分濃度の経時変化 (上:単一基質_下:混合基質)