

半導体触媒を用いた光分解による嫌気性細菌 に対する L A S の毒性の緩和

アジア工科大学環境工学科 ○田中修三
明星大学土木工学科 市川 勉

1. はじめに

界面活性剤は各種の廃水に含まれているが、一般に嫌気性処理プロセスでは除去されにくく、また微生物に対する毒性もある。たとえば都市下水中の陰イオン界面活性剤の嫌気性濾床による除去率は30%程度であり、¹⁾また L A S が乳酸からのメタン生成を著しく低下させることもある。²⁾ L A S のようにベンゼン環をもつ界面活性剤は特にその生分解性が低い。このような界面活性剤を含む廃水を効率よく嫌気性処理するには、その生分解性の向上や毒性緩和のための何らかの前処理が必要になってくる。

近年、半導体触媒を用いた光分解が界面活性剤の分解に効果的であることが報告されている。³⁾ 界面活性剤は光分解により完全に無機化されるが、長い脂肪鎖はベンゼン基部分に比べその分解がかなり遅いので、界面活性剤においてはそのベンゼン基が光分解の第一の対象となろう。従って、界面活性剤を光分解により前処理して、残る脂肪鎖は生分解させる光分解-生分解の組合せが考えられる。また、光分解により生物に対する毒性も緩和される可能性がある。本研究では嫌気性プロセスにおいて L A S の生分解性および毒性緩和のに対する半導体触媒を用いた光分解による前処理の効果を調べた。

2. 半導体触媒を用いた光分解の基本原理

半導体触媒（本研究では TiO_2 ）を用いた光分解の概念は図1のように表すことができる。半導体はそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射されると励起状態となり、価電子帯 (valence band) の電子が伝導帯 (conduction band) に輸送され、結果的に価電子帯に電子の正孔を残す。半導体を分散させた水溶液中に電子受容体（本研究では酸素）が存在すれば、伝導帯の電子は電子受容体に移動（還元）し、一方価電子帯の正孔には溶液中の電子供与体（本研究では L A S）から奪われた電子が移動（酸化）する。さらに、UV照射による水の酸化から生じた OH ラジカルも電子供与体を酸化する。

3. 実験方法

本研究では L A S を対象として回分系による生分解性、光分解および連続系（嫌気性濾床）における光分解前処理の効果について実験を行った。生分解試験は、嫌気性消化汚泥を残留有機物がなくなるまで培養した後、消化温度 37°C でバイアルびんを用いて行った。初期汚泥濃度は約 2000mgVSS/l に設定し、適量の必須無機塩を含む基質に炭素源として L A S あるいはグルコース（対照系）を添加した。この他に、グルコース基質に対して L A S を $0\sim 80\text{mg/l}$ の濃度で添加して L A S の嫌気性細菌に対する毒性も調べた。

光分解試験は L A S を含む水溶液に半導体触媒である酸化チタン TiO_2

（アナターゼ型、和光）を懸濁させ、空気を適量送りながら水銀ランプ（東芝理化学製75W）により UV を照射させて行った（図2）。 TiO_2 は粒径 $0.45\mu\text{m}$ 以上のもので、 $400\text{mg}/200\text{ml}$ の濃度で添加した。UV強度計（TOPCON UVR-1型）で測定した結果、本実験のガラス製反応器の外壁（ランプ側）で $12.4\text{mW}/\text{cm}^2$ 、内壁で $11.8\text{mW}/\text{cm}^2$ の UV 強度であった。これは東京での秋の晴天時の太陽光による UV 強度に近いものであった。

光分解前処理試験は図2に示す嫌気性濾床に対してグルコース（ 500mgCOD/l ）を炭素源とする人工廃水に L A S

50mg/l を添加して連続流入させて行った。本試験はあらかじめ UV 照射により無機化しない程度に L A S を光分解させたものを添加した光前処理系と前処理を行わずに L A S を添加した非前処理系の二系列で行った。濾床は空筒容積約 1L のアクリル製の向上流反応器で、ひも状濾材（S社製BM1530）を充填率4.7%で充填し、

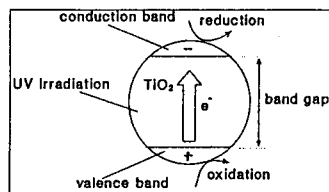


Fig.1 Principles of Photolytic Reactions

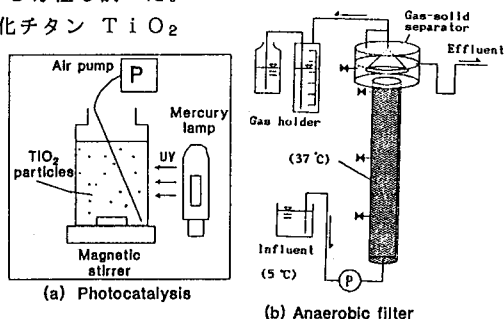


Fig. 2 Experimental apparatus

ヒーティングテープで混合液を37℃に設定した。

LASの分析はメチレンブルー吸光度法(MBAS法)に従い、ガスおよび揮発酸はガスクロマトグラフ、TOCはTOC分析計を用いて分析した。

4. 結果と考察

4.1 LASの嫌気的分解性と毒性

LASからのメタン生成量はグルコースに比べてかなり低く、図3に示されたように長期の消化(20日間)にもかかわらずメタン転換率で10%程度であり、揮発酸の蓄積もみられなかった。このようにLASの嫌気性分解性は低く、しかもLASに対する污泥の馴致の効果もあり期待できないことが予想される。

次にグルコースからのメタン生成に対するLASの毒性を調べるために、LASを0~80mg/lの濃度で添加して、消化日数2日と8日での相対的メタン生成量(LAS無添加系に対する添加系のメタン生成量比)を整理したのが図4である。2日および8日消化のいずれの場合でもLAS 20mg/lでメタン生成が大きく低下し、LAS 80mg/lでは相対的メタン生成比が20%以下に落ちた。別途ABSに対して行った実験では同様なメタン生成低下がみられたが、同時に揮発酸も蓄積されており、酸生成反応は進行していた。⁴⁾従って、LASの場合もその毒性は酸生成菌よりもメタン生成菌に対して影響が強いことが推測される。

以上の結果はLASに対して未馴致の污泥を用いた回分系によるものであるが、その低い生分解性と高い毒性から判断して、馴致污泥あるいは連続系に対しても悪影響を及ぼすことが十分考えられる。従って、LASを含有する廃水の嫌気性処理において何らかの対策が必要となるが、本研究では光分解を前処理として応用することを試みた。

4.2 半導体触媒を用いたLASの光分解

TiO₂分散系でUVを4時間照射すると、LASのMBAS活性はほとんど消失するのに対し、有機物(TOC)としては約30%の分解にすぎず、完全に無機化するには24時間のUV照射を必要とした(図5)。また、この間微量の揮発酸(酢酸とプロピオン酸)が4時間照射以後に蓄積した。このことは4時間のUV照射によるMBASとしての分解(一次分解)は中間物質への転換であり、実質的な有機物の除去ではないことを意味している。

図6はLASの光分解による吸収スペクトル時間変化を示しているが、LAS本来の吸収スペクトルには190nmと220nm(ベンゼン環)付近に最大ピークが現れる。このスペクトルの時間変化より、LASの一次分解は220nmピークの減少に対応しており、基本的にはベンゼン環の開裂であるといえる。ベンゼン環を持つ界面活性剤の生分解性が低いことは一般に知られているが、上述の結果は光分解によるLASの一次分解を前処理として行うことにより、その生分解性の向上や毒性の緩和が図られる可能性があることを示唆している。

LASの一次分解は図7に示したように一次反応で表すことができ、反応速度定数kはUV強度12.4mW/cm²で0.63であった。光分解反応速度はUV強度に依存するので、UV強度を高めれば当然反応速度は高くなる。仮にUV強度120mW/cm²にしたところk=1.30となり、LASの一次分解は約1.5hでほぼ完了した。

4.3 連続系(嫌気性濾床)におけるLASの光分解前処理の効果

回分系による実験で得られた情報を基に、グルコースを炭素源とする基質にLAS 50mg/l(図4よりメタン生成が対照に対して70%程度低下する濃度)を添加した人工廃水の連続流入する嫌気性濾床において、LASの

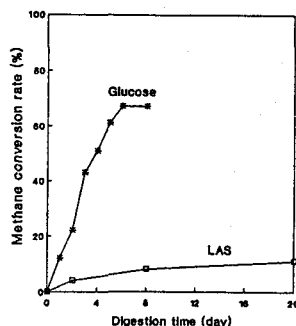


Fig. 3 Methane formation from LAS and glucose

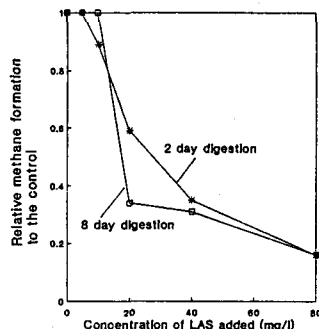


Fig. 4 Toxicity of LAS to methane formation from glucose

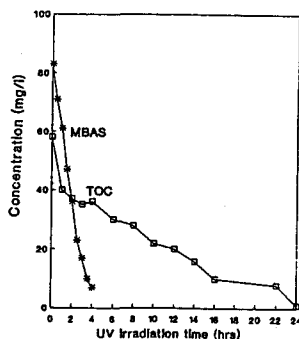


Fig. 5 Photocatalytic degradation of LAS

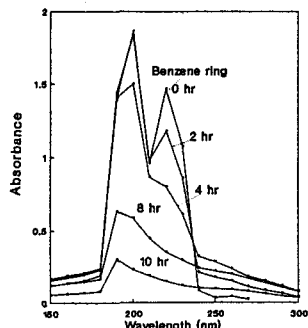


Fig. 6 UV spectral change with UV irradiation time

光分解前処理の効果を調べた。LASの前処理としてあらかじめ4時間のUV照射により光分解（一次分解）を受けさせ、これを添加した光前処理系（photo-pretreated）と前処理を行わずにLASを添加した非前処理系（unpretreated）について比較を行った。

図8はTOC除去率の経日変化を示しており、LAS添加前はいずれの系も85～90%の除去率を維持していた。運転開始後100日目からLASを添加したところ、非前処理系ではLAS添加開始後10日目頃から急激にTOC除去率が低下し、25日目には除去率が約25%に落ち込んだ。一方、光前処理系ではLASによるTOC除去率の低下はわずかであり、添加後25日目まで約75%の除去率を維持していた。なお光前処理系の処理水質はLAS添加前後で約30mg/lから70mg/l程度に増加した。

LAS添加前後のメタン生成と揮発酸蓄積の変化を示したのが図9である。非前処理系ではLAS添加開始と共にメタン生成が急激に低下し、20日目には気相部でのメタン生成はほとんどみられなくなった。また、メタン生成の減少に対応するかのように揮発酸が急激に蓄積され始め、主として酢酸、プロピオン酸、酪酸が蓄積した。このことはLASの毒性は酸生成菌に対するものではなく、メタン生成菌に対してその影響を強く及ぼすことがわかる。一方、光前処理系ではLAS添加によるメタン生成の低下や揮発酸の蓄積は全くみられず、光分解（一次分解）によりLASの毒性はほぼ完全に取り除かれており、メタン生成菌の活性はLAS添加前後で全く変化しなかった。

以上の結果より、太陽光程度のUV強度でLASに4時間照射を行うことにより、LASのメタン生成菌に対する毒性は十分緩和されることがわかった。しかしながら、光前処理系での処理水質の悪化はLASの分解による中間代謝物が完全には除去されていないことを示唆しており、今後への問題を残している。

5. まとめ

LASは嫌氣的分解性が低く、またメタン生成菌に対して強い毒性を示す。しかしTiO₂を触媒とした光分解前処理により、LASのメタン生成菌に対する毒性は完全に抑制された。本研究により、LASのような毒性のある物質を含む廃水の処理に対して、光分解－嫌気性処理プロセスの応用の可能性が示された。

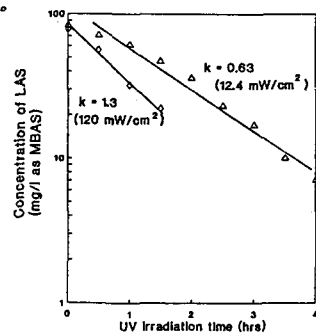


Fig. 7 Rate constants of photocatalysis

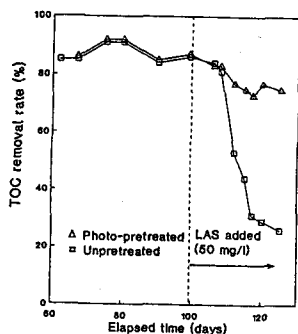


Fig. 8 TOC removal rates in unpretreated and photo-pretreated processes

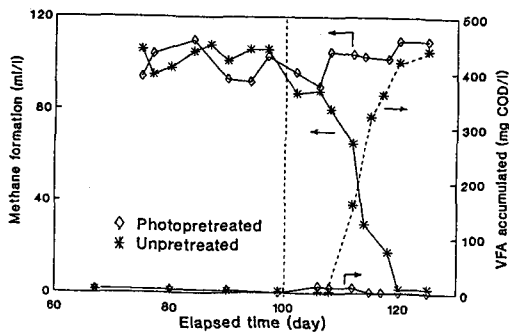


Fig. 9 Methane formation and VFA accumulation in unpretreated and photo-pretreated processes

参考文献

- 1) Tanaka, S., et al. (1991), *Wat. Sci. Tch.*, 23, 1301-1310.
- 2) Wagener, S. and Schink, B. (1986), *Wat. Res.*, 21, 615-622.
- 3) Hidaka, H., et al. (1990), *J. Mol. Cata.*
- 4) Tanaka, S. and Ichikawa, T. (1991), *The 3rd IAWPRC Regional Conference in Shanghai*