

B-41 有機アミン物質の生分解性評価および分解特性把握に関する研究

○小西 利幸^{1*}・古崎 康哲²・石川 宗孝²

¹大阪工業大学大学院環境工学専攻（〒535-8585大阪府大阪市旭区大宮5-16-1）

²大阪工業大学環境工学科（〒535-8585大阪府大阪市旭区大宮5-16-1）

* E-mail:m1m1lf02@st.oit.ac.jp

1. はじめに

電子部品製造工程で使用する薬品の変更サイクルは早く、薬品使用にあたり生物処理の可否を短期間で調べなければならない場合も多い。しかし、従来の手法は判定時間が長い、汚泥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、各成分の分解特性の把握も重要である。筆者らは、酸素利用速度・R_rを指標とした生分解性評価の有用性の検討^①と、混合基質中の各成分の分解特性把握を行っている。本研究では、半導体製造工程で 사용되는ことの多い有機アミン物質を対象として、R_rを指標に馴致物質に似た構造の物質の生分解性を評価するとともに、それらが混在する場合の分解特性を調べることを目的とした。二種類の有機アミン物質を用いて連続培養実験を行って汚泥を馴致し、酸素利用速度測定試験を行ってR_rを指標として類似アミン物質の生分解性を評価した。また、有機アミン物質を複数混合したものを基質として回分実験を行い各物質の分解特性を調べた。

2. 実験条件

2-1. 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。表2に装置の運転条件を示す。Runごとにアミン投入負荷

を高くすることで、徐々にアミンの投入比率を上げていった。

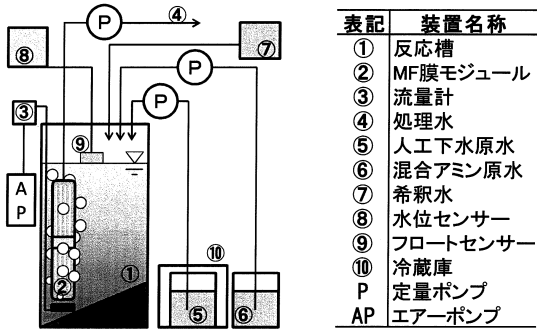


図1. 連続培養実験の装置概略図

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/人工下水	0.35	0.35	0.30
[kg/m ³ /day]/混合アミン	0.05	0.10	0.13
合計	0.40	0.45	0.43

2-2. R_r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、栄養塩類を投入後、DOメーター(堀場製作所_OM-51)を挿入して密栓した。DOの経時変化からR_r及び酸素利用速度係数・K_r(R_r/汚泥濃度)を算出した。対象物質は類似アミン物質13種に人工下水を加えた計14種とした。汚泥濃度は1,000mg/L前後、基質の初発濃度は50mg-C/Lとした。

2-3. 回分実験

ビーカーに馴致汚泥(1000mg/L)、基質、BOD希釈水を投入し全量2,000mL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。また、得

られた結果を整理し動力学パラメータを算出した。表3に各系列の成分と初発濃度を示す。基質は培養実験で用いた三種とし、単一及び混合して6条件設定した。

表3. 回分実験における各系列の基質と初発濃度		
条件	基質	初発濃度
1	N-メチルジエタノールアミン	40
2	イソプロパノールアミン	40
3	人工下水	80
4	N-メチルジエタノールアミン	40
	人工下水	80
5	イソプロパノールアミン	40
	人工下水	80
6	N-メチルジエタノールアミン	20
	イソプロパノールアミン	20
	人工下水	80

単位:mg-C/L

3. 分析方法

各実験における水質の測定は、試料をろ過後(Whatman製ガラス繊維濾紙 GF/C 粒子保持能1.2μm)、TOC計(島津製作所 TOC-V)と質量分析計(島津製作所 LC-MS2010)にて行った。表4に質量分析計によるアミン検出条件を示す。

表4. LC-MS 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

4. 結果と考察

4-1. 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

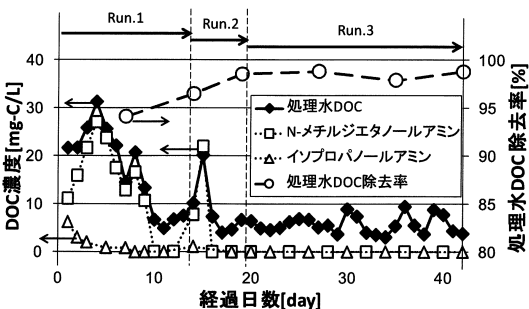


図5. 連続培養実験での処理水DOC成分の推移

かった。Run.2では、アミン負荷を上げたことによるDOC濃度の増加が見られたが、すぐに減少した。Run.3以降は、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ことから、アミン分解能を持つ微生物が培養できたと判断した。

4-2. Rr 測定実験

表6に、対象物質のKr値と基質投入しない時のKr値の比(Kr/Kr0)を示す。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①③④⑤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。

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/Kr0
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>CCNCCNCCN</chem>	4	1.2
⑦ トリエチレントトラミン	<chem>CCNCCNCCNCCN</chem>	6	1.2
⑧ テトラエチレンペンタミン	<chem>CCNCCNCCNCCNCCN</chem>	8	1.2
⑨ N-プロパノールアミン	<chem>CCCNCO</chem>	3	1.1
⑩ イソプロパノールアミン	<chem>CC(C)CO</chem>	3	1.8
⑪ テトラメチラ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>CCNCO</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

4-3. 回分実験

図7に条件1～5のDOC濃度とアミン成分濃度の経時変化のグラフを示す。単一基質で行った条件1～3では、物質ごとに分解速度に差が見られた。また、各結果とも(1)式で示すようなMonod型式で基質分解を表現できることがわかった。

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot \frac{C}{K_s + C} \cdot X \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 C :物質濃度(mg/L), X :汚泥濃度(mg-ss/L), k :反応速度定数(1/Day), K_s :飽和定数(mg/L)

N-メチルジエタノールアミンと人工下水を混合した条件4では、人工下水は単一基質の場合と同様に分解が進行し、2時間後には概ね分解が完了した。一方、N-メチルジエタノールアミンは単一の場合とは異なり、開始直後は分解が見られず、人工下水の分解が進行してから濃度の減少が見受けられた。イソプロパノールアミンと人工下水を混合した条件5では、条件4と同様に人工下水は単一基質の場合と同様に分解が行われているが、イソプロパノールアミンは人工下水分解後に分解が始まることがわかった。上記の結果から、複数の基質が存在する場合、基質分解は一斉に行われず、比較的分解しやすい基質から分解が始まる可能性が示唆された。また、このことから人工下水と混在する場合の有機アミン物質の分解は(1)式のようなMonod型式では表現できないことがわかった。そこで本基質分解は基質同士が微生物をめぐり競合する拮抗阻害に近い形ではないかと推測し、有機アミン物質に対し拮抗型阻害の式(2)式を用いてパラメータを整理したところ、解析値に示すように基質分解を表現することができた。このときのパラメータ類を表8に示す。

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot \frac{C}{(1 + \frac{C}{K_i})K_s + C} \cdot X \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 I :阻害物質濃度(mg/L), K_i :阻害物質定数(1/Day)

図9に、二種の有機アミン物質と人工下水基質として行った回分実験の結果を示す。本条件でも人工下水は今までと同様に分解した。また、イソプロパノールアミンの分解は人工下水が分解されてから開始され、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の濃度が低くなってから分解が進みだすことがわかった。これより、三種の場合も分解が容易なものから分解が始まることが示唆された。本条件の基質分解は、人工下水にMonod型式(1)式、イソプロパノールアミンとN-メチルジエタノールアミンに拮抗型阻害の式(2)式を適用し、単一および二種類の基質を用いた回分実験から得られたパラメータを用いることで表現可能となることが明らかとなった。

5. まとめ

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一定の馴致効果が得ら

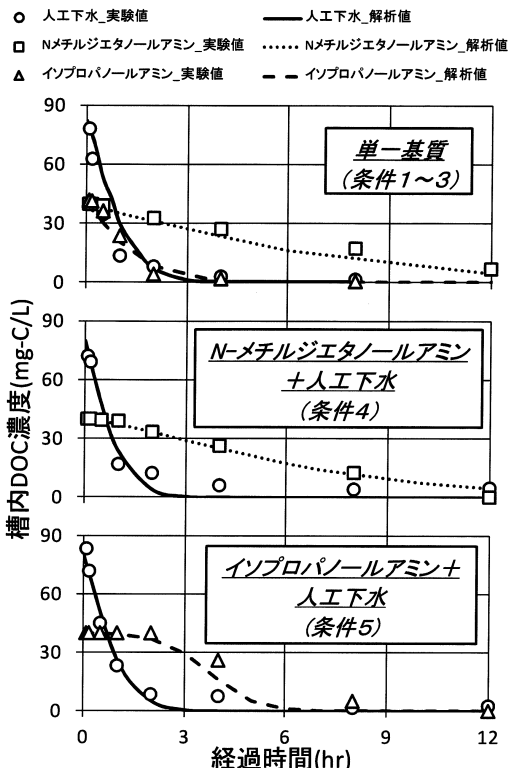


図7. 回分実験の実測値と解析値

(上段:単一基質, 中段:N-メチルジエタノールアミンと人工下水, 下段:イソプロパノールアミンと人工下水)

表8. 回分実験から得られた各パラメータ

物質名	k_m	K_s	K_i
人工下水	2.50	50	-
イソプロパノールアミン	0.65	16	0.5
N-メチルジエタノールアミン	0.21	35	30

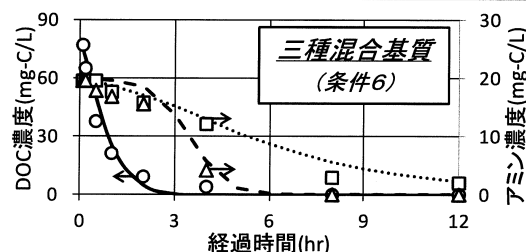


図9. 二種類のアミン物質と人工下水による回分実験の実測値と解析値(凡例は図7を参照)

れることがわかった。回分実験から、複数基質が混在した場合、分解は易分解性のものから順に行われる可能性が示唆された。また、本研究で利用した基質の場合、最も易分解のものにMonod型式を適用し、それ以外の基質に拮抗型阻害の式を用いることで基質の分解表現が可能であることがわかった。

【参考文献】

- 1) 合川翔平:酸素利用速度を指標とした電子部品工場排水の生分解性評価に関する研究:2010年度大阪工業大学修士論文