グルコン酸・クロルヘキシジン含有廃水の処理 (第4報)
チューブ接触酸化処理

杉尾伸弼, 小島俊氏
三共株式会社第二生産技術研究所

Biological Treatment of Chlorhexidine Digluconate-Containing
Waste Water. IV. Tublar Contact Aeration Treatment

NOBUNARI SUGIO and SYUNSHI KOJIMA

Process and Development Research Laboratories Sankyo Co., Ltd. 2-58,
1-Chome, Hiromachi, Shinagawa-ku, Tokyo, 140, Japan

(Received August 4, 1992)

The effective removal of CHG (Chlorhexidine digluconate) from CHG-containing wastewater was investigated by use of a tublar wastewater treatment contactor with a honeycomb tube made of PVC (Poly vinyl chloride) as a supporter of biofilm. To the contactor, 30 ppm of activated sludge acclimated to the wastewater at the concentration of 0.5 ppm CHG was added and the wastewater containing about 20 ppm CHG was fed continuously at the hydraulic retention time of 12 or 24 h. The removal rate of CHG in this experiment was 23% at the 1st day and 40—50% after the 4th day at the 12 h-hydraulic retention time and was 60—80% in the following 24 h-hydraulic retention time.

The effects of temperature on the removal rate of CHG were then investigated at 10°C, 15°C and 20°C under the hydraulic retention time of 12 h. The results showed that CHG was removed less as temperature descended, contrary to expectation of the physical adsorption theory. However, at 10°C under the hydraulic retention time of 24 h, the removal rate of CHG was more than that at 20°C under the hydraulic retention time of 12 h. Furthermore, 70—80% of CHG in the wastewater containing 60—70 ppm CHG was removed at 10°C under the hydraulic retention time of 24 h. As wastewater treatment time went by, biofilm on the surface of the supporter increased. Biofilm increased on the supporter was slipped easily off by giving a soft shock in order to prevent the honeycomb tube from clogging. The removal rate of CHG recovered completely in a few days after biofilm was slipped off.

Keywords — chlorhexidine digluconate; adsorption; biofilm; honeycomb tube; chlorhexidine

緒 言

前報において活性汚泥の馴化濃度以上のグルコン酸クロルヘキシジン (CHG) 含有廃水が曝気槽に流入してきた場合, それが例え 1—2 ppm 程度の低濃度であっても活性汚泥処理効率に著しい悪影響を及ぼす可能性のあること,¹⁾そしてその速効性のある対処法として長時間曝気法が有効であることを明らかにした。²⁾しかし長時間曝気法は曝気槽の容量に

余裕があることが必須の条件である上に, 活性汚泥がクロルヘキシジン (CH) を生分解できないため CH の除去にはほとんど効果がないという欠点があった。CH が河川へ放出されたときの自然環境への影響を考えると, CH を自然界へ放出しないような処理法の開発が望まれる。

狭山^{3,4)}は CHG を生物処理する目的で磁器製のインターロックサドルをろ床とした小型浸水ろ床装置に, また坂上ら^{5,6)}は活性汚泥の CHG 生分解性及

び馴化性を確認する目的で、曝気槽に塩化ビニリデン製のリングレースをろ床として投入した循環処理装置に、いずれも活性汚泥を投入した後、毎日段階的に CHG 濃度を上げて CHG 含有水 (人工廃水) を投入し、24 h 後の槽内の CHG 濃度を測定した。その結果それぞれ 14 日目, 75 ppm, 7 日目, 40 ppm までは CHG は全く検出されなかったことから、この濃度までは CHG は完全に生分解されるとし、またいずれも槽内から *Pseudomonas aeruginosa* が検出されたことから、生分解菌は *Pseudomonas aeruginosa* だったと報告している。

しかし上記の方法を実際の廃水処理に適用させるためには、一定の濃度での長時間連続処理で実用性があるか否かの確認が必要と思われるがその検討はされていない。

筆者らは、当社 A 工場にある回分式活性汚泥処理装置の、半年以上かかって 0.5 ppm の CHG に馴化した活性汚泥の性状を調べたところ、高濃度の CHG に耐性な菌は存在するが、CHG 中のグルコン酸 (G) を生分解できても CH を生分解出来る菌は見出せなかったこと、⁷⁾ 及びこの活性汚泥を用いた回分式活性汚泥処理で、長時間曝気することにより高濃度の CHG に耐性な菌が増殖したこと、⁷⁾ また CHG は活性汚泥に吸着し易く、CHG の吸着平衡濃度が 0.5 ppm でも、活性汚泥にはこの平衡濃度の 1 万倍以上濃縮されることを報告した。¹⁾

小島⁸⁾の開発したチューブ接触酸化処理法は、生物膜担体として表面積の大きなハニカムチューブを使用するので、生物処理と吸着処理をうまく結びつけることの出来る理想的な方法と考えられる。すなわち生物膜で廃水中の BOD 物質 (CHG の G も含む) を除去し、それによって増殖した菌体 (生物膜) により CHG を吸着する。吸着された CHG の内 G は生分解され、生分解を受けない CH は生物膜に吸着されたまま残る。その繰り返しの後肥厚した生物膜を定期的に系外に排除すれば河川へ放出される CH 量は大幅に削減できると考えられる。

ここでは、上述の小島の開発したチューブ接触酸化処理法により廃水中からの CH 除去を検討し好結果を得たので報告する。

実験方法

1. 実験材料 CHG は 20% 液を住友製薬より購入した。他の化学試薬は市販の特級品を用いた。ここで使用した廃水及び活性汚泥 (CHG 0.5 ppm 馴化汚泥) は、当社 A 工場の CHG 濃度 0.1—0.5

ppm を含有する廃水を約 1 年半処理してきた回分式活性汚泥処理施設より採取した。塩化ビニール製ハニカムチューブ (HCTB) は新日本コアより購入した。

2. 分析方法 CHG の定量は前報¹⁾に従い CH の紫外外部吸収を利用した紫外外部吸収スペクトル法で行った。COD_{Mn} は JIS K 0102 (1981) の酸性 KMnO₄ 法に従って測定した。CHG 耐性菌数の測定も前報¹⁾同様、寒天塗抹法で行った。

3. 試験溶液 廃水処理水を 1700×g で 10 分間遠心分離して得られた上澄液を試験に供した。

4. チューブ接触酸化処理 1) 床消毒廃水の処理——i) 装置: Fig. 1 に装置の概要を示した。曝気槽; アクリル製 (1 l) 実容積 650 ml, HCTB; セルサイズ 20 mm, 表面積約 200 m²/m³, 充填率約 40%。

ii) 処理条件: ①実験廃水 実験廃水 1; A 工場床消毒廃水 (CHG: 15—25 ppm, COD_{Mn}: 30—60 ppm, 100 ppm CHG 耐性菌: 10⁶ 個/ml) 1 l 当り, BOD 用無機栄養塩⁹⁾ A 液 1 ml, B—D 液各 0.3 ml 及び 20% 硫酸アンモニウム液 0.3 ml を添加。実験廃水 2; 20% CHG 液を水で約 20 ppm の濃度になるように希釈した水溶液 1 l 当たり, 実験廃水 1 と同量の無機栄養塩を添加。本廃水は実験装置の CHG の平衡吸着量を知るため、及び CHG 単独廃水でもチューブ接触酸化処理で処理可能か否かを確認するために用いた。②通気量 約 35 ml/min (槽当り) ③温度 18—25°C ④滞留時間 初め 12 h, 後 24 h に切り替え ⑤植種 実験開始前に曝気槽中の活性汚泥濃度が約 30 ppm になるように活性汚泥を添加した。

2) 高 CHG 濃度廃水の処理——i) 装置: 1) に同じ

Fig. 1. Apparatus Used for the Experiment

1: water bath, 2: tubular wastewater treatment contactor, 3: honeycomb tube 4: ball filter.

ii) 処理条件：①実験廃水 実験廃水 3；A 工場床消毒廃水に CHG を添加して CHG 濃度を 60 及び 70 ppm に調整し、無機栄養塩を 1 l 当たり 1) の実験廃水と同量添加した。②通気量 1) に同じ ③温度 10°C ④滞留時間 24 h ⑤植種 1) の実験に引き続いて行ったので 1) の実験で増殖した HCTB 上の生物膜をそのまま使用した。したがってあらためて植種はしなかった。

3) 温度の影響——i) 装置：1) に同じ

ii) 処理条件：①実験廃水 実験廃水 1 に同じ ②通気量 1) に同じ ③温度 10°C, 15°C, 20°C ④滞留時間 12 h (10°C, 15°C, 20°C) 24 h (10°C) ⑤植種 あらためて植種はしていない。2) の実験終了後、HCTB に手で振動を与え生物膜を落とした後、実験廃水 1 で 10°C, 24 h 滞留で実験を続け 3 日目からデーターを取り始めた。15 日目から 12 h 滞留に切り替えた。

結 果

1. 床消毒廃水の処理

まず初めに実験装置の CHG の平衡吸着量を知るために植種をしないで実験廃水 2 のみを 24 h 回分で曝気した。この時、CHG の除去率は約 20% (スタート濃度 20 ppm) だった。すなわちこの実験槽の

Fig. 2. CHG Removal by Honeycomb Tubular Contact Aeration Treatment

Temperature: 18–25°C.

○; Influent, Artificial wastewater including only CHG as organic substance was charged during 20th–25th day and except above term wastewater from factory was charged through the experiment.

●; effluent, □; removal.

CHG 約 16 ppm の平衡吸着量は約 2.6 mg になる。次に活性汚泥を添加し実験を開始した。Fig. 2 に A 工場床消毒廃水 (実験廃水 1) の処理状況及び CHG 単独処理可能性の確認を行うため、実験開始後 20 日目から 25 日目の間実験廃水 1 に替えて実験廃水 2 (CHG 単独廃水) を添加した時の処理状況を示した。4 日目から、既に滞留 12 h で CHG 除去率は 42% に達し、以後 40–50% と除去率は安定していた。引き続き滞留時間を 24 h に切り替えたところ、10 日後から 60–80% と除去率は上昇した。また COD_{Mn} 除去率は滞留 12 h の時約 20% (4, 10 日目), 24 h では約 50% (27, 28 日目) だった。処理日数の経過と共に HCTB に付着した生物膜は肥厚してきたが、これは HCTB に手で振動を与えるだけで容易に剥離出来た。42 日目に剥離した生物膜を検鏡したところ、多数の細菌と多数の結晶が観察された。生物膜が剥離した当日は除去率は通常より若干落ちる程度で 2 日で完全に元に戻った。また CHG に無機栄養源を添加した CHG 単独廃水 (実験廃水 2) でも CHG (CHG 濃度: 約 20 ppm) は約 55% 除去された。

2. 高 CHG 含有廃水の処理

Fig. 3 に CHG 濃度 60 (8 日目まで) 及び 70 ppm (9–16 日目まで) の処理状況 (実験廃水 3) を示した。この実験は前日まで実験廃水 1 (CHG: 約 20 ppm) の処理を行い、また前前日まで 18–25°C で処理していたものを、前日から急に 10°C に温度調整を行っている。10°C にも係わらず 70–80% の安定した除去が得られた。

3. 温度の影響

Fig. 4 は温度の違いによる CHG 除去率の影響を見た結果である。

12 h 滞留では温度が低いほど除去率は低下し温度依存性が大きかった。しかし 10°C でも滞留時間が 24 h になると 20°C, 滞留 12 h 以上の除去率が得られた。

考 察

20 ppm や 60–70 ppm といった高濃度 CHG 含有廃水を表面積の大きい固定床で処理することにより、長期間 60–80% (Fig. 2, 3) と高率で CHG を除去することができた。

浮遊性の活性汚泥では 0.5 ppm の CHG に耐性の活性汚泥でも、僅か 2 ppm の CHG を含有する流入水が曝気槽に突然入ってくると、活性汚泥は致命的な障害を受けている。¹⁾ これに対し固定床の場合

Fig. 3. Removal of CHG in the Wastewater Containing CHG of High Strength by Honeycomb Tubular Contact Aeration Treatment

Temperature: 10°C.

○; influent, ●; effluent, □; removal.

20 ppm の CHG 含有廃水でも COD_{Mn} は 50% 除去されている。固定床による生物膜処理では、廃水中の CHG 濃度に耐性菌のみが生物膜を形成し、耐性でないものはすべて曝気槽外に流出されるので、耐性菌が多い生物膜で効率的な CHG 高濃度含有の廃水処理が可能になるためと考えられる。

また CHG のみ (実験廃水 2) でも CH が除去されている (Fig. 2, 20—25 日目)。CHG は種々の物質に非常に吸着し易い性質を有しており^{1,5,10)} 先ず生物膜に吸着し、生物膜上で CHG の内グルコン酸 (G) が生分解を受け、⁷⁾ 残った CH は生分解は受けませんが水に不溶のため生物膜に吸着されたまま残る。G を基質にして生物膜が増殖し、これに CHG が吸着する。このようなことを繰り返して CHG 中の CH が除去されたものと思われる。これは CHG の単独処理も可能であることを示唆している。

次に、CHG の除去に温度依存性があるものの、10°C でも滞留時間を 24 h 以上にすると 60—80% 除去可能で、本法は冬場でも十分有効であることが実証

Fig. 4. Effect of Temperature and Retention Time on CHG Removal

○; influent, ●; effluent, □; removal.

された (Fig. 3, 4)。

ところで物理吸着の場合温度が低いほど平衡吸着量は大きくなるのが通常だが、Fig. 4 の場合逆になっている。また CHG の活性汚泥への吸着は速く、ほぼ 5—10 分程度でほとんど吸着平衡に達するので、微生物量の変化がない限り滞留 12 h と 24 h では差がないはずであるが、Fig. 4 の場合は滞留時間を 12 h から 24 h にすると、大幅に除去率は増加している。これらの現象を単に物理吸着のみで説明するのは無理があるように思われる。

これは CHG の吸着材が、活性炭のような無機物質でなく生物膜という増殖する生き物であることに原因していると考えられる。この実験のような連続処理の場合、生物膜は常に吸着平衡の状態にあると考えられるので、増殖した細菌数分だけ吸着量が増すことになる。水温が低いと微生物の増殖速度が低下するため、CHG 除去率も低下する。したがって滞留時間が一定の場合 Fig. 4 のように水温が低いほど除去率は悪くなる。他方滞留時間が増せばその分微生

物は増殖し除去率も上がる。特に高濃度 CHG 耐性菌の増殖速度は遅い⁷⁾ので、滞留時間の影響が顕著に出るものと推察する。

また前述の狭山^{3,4)}や坂上ら^{5,6)}の報告のように CH の除去が活性汚泥による生分解ではないかという見方もあるが、少なくともこの実験の場合は、その考えは当てはまらないと思う。なぜなら、A 工場の活性汚泥 (CHG 0.5 ppm 馴化汚泥) 処理水中には CH を分解する微生物は見出せなかった⁷⁾し、またスタート時 30 ppm の活性汚泥しか添加していないのに、僅か 4 日 (流入水中の COD_{Mn} は約 30 ppm) のうちに急激に 10 ppm 近くの CHG を除去するだけの、CHG 生分解菌が増殖したとは考え難いからである。

さらに、本実験に使用した活性汚泥は、CHG 0.5 ppm に馴化して約 1 年になるが、A 工場の処理装置での CHG 除去率は約 40% (廃水の CHG 濃度：

0.1—0.5 ppm) で、これは処理水と共に流出する活性汚泥 (約 20 ppm) に吸着した CHG 分に相当し、A 工場の活性汚泥中には今なお CH を生分解できる菌はほとんど存在していないものと推察されるからである。

ところで CHG 耐性菌の *Pseudomonas* sp.^{4-6,7,11)} や *Flavobacterium* sp.^{7,11)} は活性汚泥中に通常存在する微生物であるので、この耐性菌によるチューブ接触酸化処理法を作り出すことは比較的容易に可能であると考えられる。

さらにこの方法は吸着材に活性炭のような無機物質を使うのとは異なり、吸着平衡による吸着材の交換は不要で非常に経済的でもある。

なお剥離した生物膜中に存在する多数の結晶は、薄層クロマトグラフィーでの *R_f* 値から CH の結晶と思われるが今後詳細検討する予定である。

引用文献

- 1) 杉尾伸弼, 小島俊氏, 衛生化学, **38**, 1 (1992).
- 2) 杉尾伸弼, 小島俊氏, 衛生化学, **38**, 458 (1992).
- 3) 狭山信矩, 日衛誌, **35**, 869 (1981).
- 4) 狭山信矩, 日衛誌, **36**, 560 (1982).
- 5) 坂上吉一, 横山 浩, 小瀬洋喜, 衛生化学, **29**, 342 (1983).
- 6) Y. Sakagami, H. Yokoyama, Y. Ose, *Eisei Kagaku*, **32**, 427 (1986).
- 7) 杉尾伸弼, 小島俊氏, 衛生化学, **38**, 329 (1992).
- 8) 小島貞男, 用水と廃水, **14**, 960 (1972).
- 9) 日本規格協会, “工場排水試験法,” 1986 年版, 東京, 1986, p.39.
- 10) W.B. Hugo, A.R. Longworth, *J. Pharm. Pharmacol.*, **16**, 655 (1964); 細渕和成, 佐藤健二, 防菌防黴, **5**, 19 (1977); 山吉孝雄, 土井 均, 巽 典之, 医学と生物学, **103**, 477 (1981); Y. Kido, H. Kodama, F. Uraki, M. Uyeda, M. Tsuruoka, M. Shibata, *Eisei Kagaku*, **34**, 319 (1988).
- 11) Y. Kido, H. Kodama, F. Uraki, M. Uyeda, M. Tsuruoka, M. Shibata, *Eisei Kagaku*, **34**, 10 (1988); *Idem, Ibid*, **34**, 97 (1988).