

16. 高分子凝集剤に関する調査研究

第3報 残留性とその魚毒性について

宮 永 信 幸 堀 川 武 夫 坪 内 彰
植 山 洋 一 塩 谷 勝 夫

I 緒 言

排水浄化の目的で水処理剤として高分子凝集剤が広く利用されている。この凝集剤に関する残留性¹⁾や毒性^{2) 3) 4)}についてはあまり知られていない。前報⁵⁾では、排水処理後の放流水に高分子凝集剤の一部が残留すること、また、ノニオン系、アニオン系よりもカチオン系の高分子凝集剤が、魚類に対して強毒性を示すことを報告した。本報では、市販のカチオン系高分子凝集剤に関する魚毒性についてできるだけ多くのデータを収集すると共に、カチオン系凝集剤として代表されるポリエチレンイミン(PEI)を対象に無機塩類の残留性に及ぼす影響について、2, 3検討したので報告する。

II 実験方法

1. 残留濃度測定

沈降テストに使用した上澄液(24時間静置後)について、東芝ベックマン製TOC分析計を用いて水中の全有機炭素量(TOC)を測定し、この炭素量より残留した凝集剤の量を求めた。

2. 魚毒性試験

JIS-K0102工場排水試験法及び田端が提案した標準試験法に従ってヒメダカを用いた48時間TL_m値を求め、毒性について調べた。

III 実験結果及び考察

1. 無機塩類の影響

一般に凝集沈澱法では、無機凝集剤と高分子凝集剤との併用で使用される場合が多い。ここでは、カオリン懸濁液を用いて無機塩類が共存した場合に、その凝集効果と高分子凝集剤の上澄液への残留濃度について検討した。図-1は、カチオン系凝集剤として代表的なPEIに、無機塩類としてNaClが共存した場合、上澄液にPEIがどの程度残留しているかを添加量と残留濃度との関係で示したものである。図からも分るように、NaClの濃度が増加するにつれて、凝集剤の残留濃度は減少することが認められた。

NaNO₃やNa₂SO₄の場合でも同様な結果が得られた。図-2においては、無機塩類の種類によって残留濃度がどの程度影響されるかを示している。陽イオンがNa⁺で、陰イオンがCl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻とイオン種を変えると、残留量は、Cl⁻やNO₃⁻の場合の方がSO₄²⁻の場合より著しく多かった。また、陰イオンがCl⁻で、陽イオンの価数がそれぞれ1価、2価、3価と異なるNaCl、NH₄Cl、CaCl₂、AlCl₃の各塩類についても比較検討した。

図-1 PEIの残留濃度に及ぼす塩化ナトリウムの影響

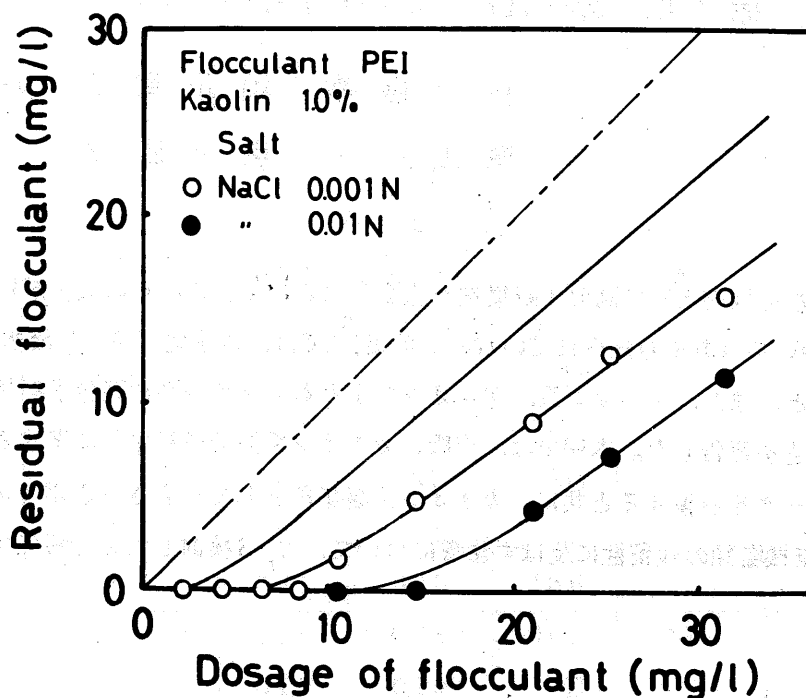
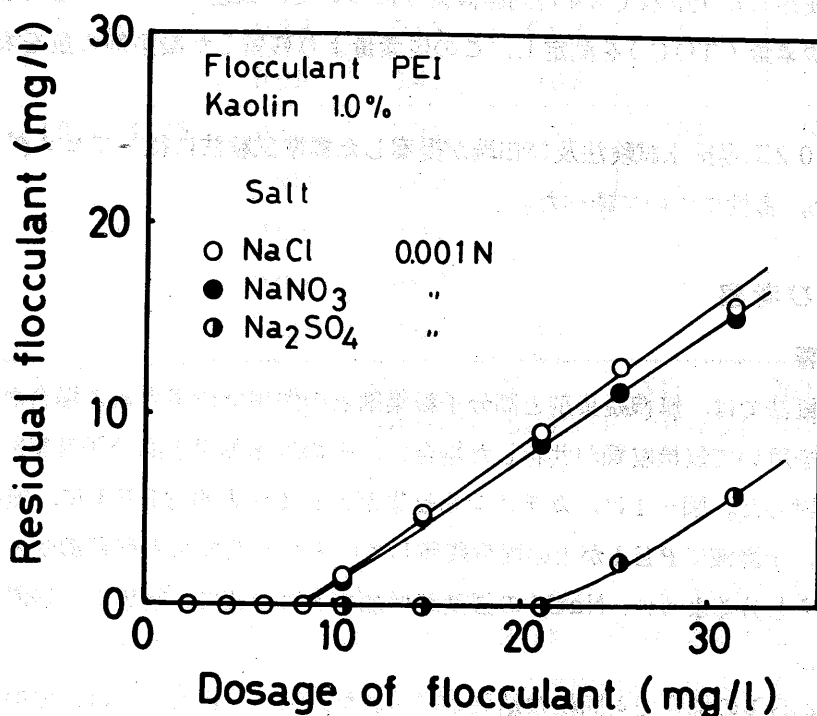


図-2 PEI残留濃度に及ぼす陰イオンの影響



その結果、上澄液への残留濃度には、著しい差異は認められなかった。すなわち、PEIにおいては、無機塩類の陽イオン種は残留性にそれほど大きな影響を及ぼさず、むしろ陰イオン種の方が残留量に及ぼす影響は大きいと考えられる。このことは過剰な無機塩類が、カオリン粒子の電荷を中和するのみならず、高分子凝集剤との間で静電的な相互作用が生じ、分子鎖の拡がりに影響を及ぼし、残

留量に対して著しく影響を及ぼすものと考えられる。従って、排水中に無機塩類が共存する場合、高分子凝集剤の上澄液への残留性は、塩類の種類や濃度によって大きな影響を受けることが認められた。

2. 水生生物への影響

従来から知られているように、数 ppm から 30 ppm の添加濃度で最適凝集効果を示す。しかしながら、この添加濃度範囲に於いても、0.1%カオリン懸濁液では、添加濃度の約 70~80% が残留することが認められた。

しかも、この上澄液がそのまま処理水として放流される場合が多く、公共用水域の汚濁に与える影響は充分考えられる。

表-1 には、カチオン系、アニオン系、ノニオン系高分子凝集剤のヒメダカに対する 48 時間 TLM 値を比較したものである。この表からも分るように、ノニオン系、アニオン系の高分子凝集剤のヒメダカに対する 48 時間 TLM 値は 1,000 ppm 以上を示す低毒性が多い。

田端ら⁶⁾の実験でも同様な結果を得ている。

表-1 The toxicity of polymer flocculants to aplocheilus latipes

No.	Ionization	Flocculant	Composition	TLM 48
1	Cation	A-1	Cation modifier	0.34 ppm
2		B-1	"	0.86 "
3		B-2	"	17.3 "
4		B-3	"	1.6 "
5		C	"	10.2 "
6		PEI	"	0.3 "
7	Nonion	A-2	Polyacrylamide	>300
8		D	"	>120
9		DAM	"	>1,000
10		PMVE	"	>1,000
11		PVP	"	>1,000
12	Anion	E	P(A-Na)	52
13		B-4	PAM	>113
14		B-5	"	>106
15		B-6	"	>111
16		P(A-Na)	"	>100

PEI Polyethyleneimine
PAM Polyacrylamide
PMVE Polymethylvinylether
PVP Polyvinylpyrrolidone
P(A-Na) Sodium polyacrylate

表-2は、市販のカチオン系凝集剤についてのヒメダカに対する48時間TLM値を比較したものである。カチオン系で、ポリアミン類、ポリアミド類、ポリカルボン酸塩等、構造組成がそれぞれ異なっているが、48時間TLM値が1 ppm前後の値を示すことが認められた。表-3には、比較の為、一般に毒性が強いと知られている塩化水銀やシアン化合物等の毒物について各種淡水魚及び海水魚に対する24時間、48時間TLM値を示した。カチオン系凝集剤が48時間TLM値で1 ppm前後の値を示すことから、強毒性の部類に属すると考えてよからう。このことは高分子電解質のイオン性や、市販カチオン凝集剤の合成の際、変成や加水分解反応時の添加物による影響等が考えられる。

表-2 The toxicity of cation polymer flocculants to *aplocheilus latipes*

No	Flocculant	Composition	From	TLM 48
17	F-1	Polycarbonate	S	65 ppm
18	2	"	S	>10
19	3	"	S	1.9
20	4	"	S	0.94
21	5	"	S	0.76
22	G-1	Polyacrylamide	S	4.3
23	2	"	S	0.83
24	3	"	S	0.96
25	4	"	S	1.5
26	H		L	0.81
27	I		S	1.4
28	J		L	>10
29	K-1	Polyamine	L	>10
30	2	"	L	3.0
31	3	"	L	3.3
32	L		S	0.1
33	M	Polyamine	S	0.58
34	N	"	L	0.92
35	O	"	L	0.72
36	P-1	"	L	0.58
37	2	"	L	0.58
38	Q-1		S	0.72
39	2		S	0.77
40	R		S	>10
41	S	polyethyleneimine	L	0.21
42	T	Vinylimidazoline	S	0.65

S Sold

L Liquid

表-3 各種淡水魚及び海水魚による毒物のTLM値の比較^{7) 8)} (ppm)

毒物	24時間 TLM		48時間 TLM	24時間						TLM			
	ヒメダカ (淡水中)	海水順化 ヒメダカ	ヒメダカ (淡水中)	グッピー	たい	い	金魚	オイカワ	ニジマス	メジナ	ハ	ゼ	
HgCl ₂ (Hgとして)	0.74	3.2	0.53	0.38	0.47	0.48	0.17	0.49	2.5	26	46	0.33	
ZnSO ₄ (Znとして)	18	95	13	11	20	26	33	1.1	25	47	34	0.33	
KCN (CNとして)	0.43	0.40	0.36	0.43	0.33	0.55	0.12	0.09	0.24	12,000	12,000	0.33	
NH ₄ Cl (Nとして)	76	91	60	98	53	90	31	16	47	10	17	0.33	
CH ₃ COOH	11,000	14,000	8,400	8,800	7,700	8,400	8,400	8,400	12,000	12,000	12,000	0.33	
C ₆ H ₅ OH	25	24	25	50	47	34	25	15	10	10	17	0.33	
ABS	56	5.2	49	46	38	43	19	20	6.1	6.1	58	0.33	
パラチオン	35	2.0	24	1.9	27	40	26	22	0.07	0.07	0.01	0.33	
PCP-Na	0.40	1.3	0.29	0.86	0.18	0.37	0.23	0.16	0.32	0.32	0.52	0.33	

Ⅳ 結 語

無機塩類の共存下では、残留濃度が減少するとはいえ、最適凝集効果濃度範囲でも、数 ppm から十数 ppm 残留することから、公共用水域での希釈を考慮しても魚類に及ぼす影響はかなり強いものと考えられる。従って高分子凝集剤の使用、取扱いには慎重である必要があろう。

(日本化学会第 34 春季年会発表)

(第 2 回環境保全・公害防止研究発表会発表)

文 献

- 1) Black A.P., et al. JAWWA. 57, 1547-1560(1965)
- 2) 田端健二, 水処理技術, 11, (5) 29-32
- 3) 森 裕昭, 環境技術, 13, (12) 859-862(1974)
- 4) 岡沢和好, 池田修, 早川哲夫, 岡崎誠翻訳 公害と対策 11, (2) 1-12(1975)
- 5) 宮永信幸, 堀川武夫, 坪内彰, 塩谷勝夫, 日本化学会第 32 春季年会
福井県公害センター年報 4, (1974)
- 6) 田端健二, 埋立と浚渫, 69, 24-30(1976)
- 7) 田端健二, 用水と廃水, 14, No 10 51(1972)
- 8) 田端健二, 用水と廃水, 16, No 5 33(1974)