

浜松医科大学における各種消毒剤の活性汚泥に対する影響

藤井喜一郎*¹, 宮沢雄一*², 桜井信夫*³浜松医科大学医学部附属病院薬剤部*¹浜松医科大学廃棄物廃水処理センター*²浜松医科大学医学部衛生学教室*³

Effects of Several Disinfectants Against Activated Sludge at Hamamatsu University School of Medicine

KIICHIRO FUJII*¹, YUH-ICHI MIYAZAWA*², and NOBUO SAKURAI*³Hospital Pharmacy, Hamamatsu University School of Medicine*¹Experimental Plant for the Treatments of Heavy Metal and Waste Water*²Department of Hygiene, Hamamatsu University School of Medicine*³

(Received February 24, 1986)

Medium inhibition concentrations (IC_{50}) of disinfectants against activated sludge are in the order of cresol < alkyl di(aminoethyl)glycine hydrochloride < povidone iodine < benzethonium chloride < 20% chlorhexidine < 5% chlorhexidine < 4% chlorhexidine < hexachlorophene < trichlosan. These disinfectants except for trichlosan and hexachlorophene are between organic and inorganic nature according to the Fujita's organic conceptional diagram, and are easily decomposed and removed by activated sludge. In spite of many advantages of cresol as a disinfectant, it tends to be disliked because of its stink. Alkyl di(aminoethyl)glycine hydrochloride showed the lowest inhibition against activated sludge except for cresol, and was estimated as an economical disinfectant.

Keywords—activated sludge; waste water disposal plant; medium inhibition concentration; disinfectant; Warburg's manometer; organic conceptional diagram; aeration; domestication; dehydrogenation enzyme activity

緒言

近年、人口の集中に伴い、生活排水、工場排水等による水域の汚染が問題となり、汚染を防ぐために排水処理の必要性がたかまってきた。浜松医科大学ではクロルヘキシジン、塩化ベンゼトニウム、ポビドンヨード等の新しい消毒剤が繁用されている。とくにこれら消毒剤等の処理方法として、浜松医科大学廃棄物廃水処理センターにおいては活性汚泥法を採用して処理を行っている。今回、使用されている7種類の消毒剤について、活性汚泥に与える影響をワールブルグ検圧計を用いて測定し、阻害率50%濃度 (IC_{50}) を評価の方法として行った。

さらに藤田式有機概念図にこれら消毒剤の適用を試みたので併せて報告する。

実験の部

材料と方法

1. 活性汚泥

市内コミュニティ・プラントより採取し、「新規化学物質に係る試験の方法」¹⁾に準拠して馴養した浄化槽汚泥と、本学医療系廃水処理施設より採取した実装置汚泥を実験に供した。まず両汚泥に蒸留水を加えて遠心分離 (3000rpm., 5分間) し、3回繰り返して汚泥に付着している有機物を除去した。活性汚泥濃度は、後述する予備実験の結果から、蒸留水を加えて 3500mg/l 前後とした。この値は本学で採用している長時間曝気法による活性汚泥処理の標準値でもある。

*^{1,2,3} 浜松市半田町3600; 3600, Handa-cho, Hamamatsu-shi, 431-31 Japan

2. 使用消毒剤

- 1) トリクロサン：グリンス（丸石）
- 2) ヘキサクロロフェン：ファイゾヘックス（三共）
- 3) グルコン酸クロルヘキシジン（4w/v%, 5w/v%, 20w/v%）：ヒピテングルコネート（ICI）〔CGと略す〕
- 4) 塩化ベンゼトニウム：ハイアミン液（三共）
- 5) ポビドンヨード：イツジン（明治製菓）
- 6) アルキルジ（アミノエチル）グリシン塩酸塩：テゴ-51（日本商事）〔TGと略す〕

- 7) クレゾール石ケン液（42~52v/v%）：（日興製薬）〔CSと略す〕

3. 実験方法

ワールブルグ検圧計を用い、活性汚泥に消毒剤希釈溶液を添加し、汚泥の酸素吸収量（呼吸量）を測定した。活性汚泥は本学廃水処理センターの曝気槽より採取した実装置汚泥と、以前から人工下水により馴養している浄化槽汚泥を用いた。

ワールブルグ検圧計は単純だが短時間しか測定できず、測定条件は予備実験を繰り返して、水温 20°C、振

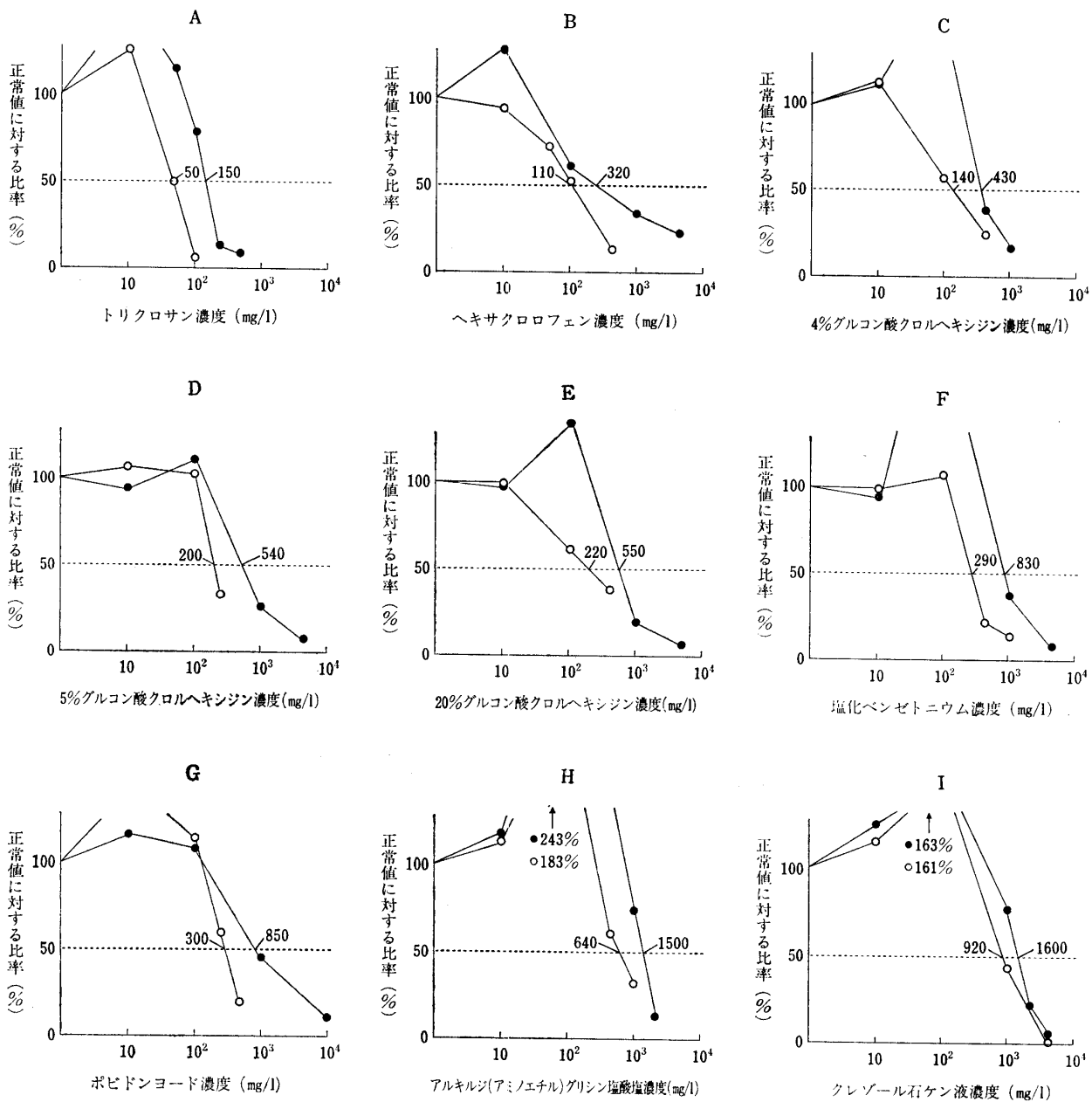


図 1. 各種消毒剤の活性汚泥（実装置汚泥および浄化槽汚泥）に対する阻害率50%濃度
 —●— 浄化槽汚泥, —○— 実装置汚泥

とう回数100回/分, 活性汚泥濃度 3500mg/l 前後, 基質(グルコース)濃度 100mg/l, 測定時間5時間とした。活性汚泥濃度は本学で採用している長時間曝気法の標準値である。

また, 脱水素酵素活性を測定して²⁾, 活性汚泥の活性条件の指標とし, 酸素吸収量の正常値を決定し, pH は 7.2とした。

阻害の評価は5時間後の活性汚泥の酸素吸収量が正常値の半分になった時の消毒剤の添加濃度を阻害率50%濃度 (IC₅₀) として判断する方法を用いた。ID₅₀ の値が小さいほど, 阻害は強いといえる。

結 果

各消毒剤の実装置および浄化槽汚泥に対する IC₅₀ を図1, 表1に示した。その結果, 両汚泥に対する阻害はトリクロサン>ヘキサクロロフェン>4%グルコン酸クロルヘキシジン>5%グルコン酸クロルヘキシジン>20%グルコン酸クロルヘキシジン>塩化ベンゼトニウム>ポビドンヨード>アルキルジ(アミノエチル)グリシン塩酸塩>クレゾール石ケン液の順で弱くなった。

本学の医療系廃水中に含有される各消毒剤濃度は, 各 IC₅₀ の 1/200~1/20000 程度であり, 生物処理装置には支障のないものと判断した。

CS の IC₅₀ は浄化槽および実装置汚泥で各々 1600, 920mg/l となり, 実験に供した消毒剤の中では最も阻害が弱いと評価された。IC₅₀ の浄化槽汚泥/実装置汚泥を求めると CS は約1.7と最小であった。

狭山³⁾は CS の分解菌は一般土壌, 活性汚泥中に広く存在し, 他のものより発生しやすく, 効率よく分解するという報告をしており, 本学においても CS は多量に使用され, その常時曝露により実装置汚泥が馴致され, IC₅₀ が大となったものと推察される。

TG の IC₅₀ は浄化槽および実装置汚泥で各々 1500, 640 mg/l となり, 阻害は CS に次いで弱いが, 図中では CS とほとんど差がない。100mg/l では両汚泥とも TG が CS より正常値に対する比率が大きく, すなわち酸素吸収量が多く, とくに浄化槽汚泥では TG は CS の約1.5倍となり, 資化が顕著である。現在のところ, 本学の医療系廃水中に TG の投入が認められないことをも考え合わせると, TG は CS と同程度, もしくはそれ以上の汚泥による資化が考えられる。

TG と CS に比して5%CG と20%CG の IC₅₀ は両汚泥とも約1/3以下であり, 阻害は強いといえる。CG 間では図中ではほとんど差はないが, わずかに5%CG の IC₅₀ が小さい。市販の CG はこの他に4%CG (ヒビス

表1. 各種消毒剤の活性汚泥に対する阻害率50%濃度 (IC₅₀: mg/l)

供試消毒剤 (商品名)	浄化槽汚泥	実装置汚泥
	阻害率50%濃度 (IC ₅₀)	
トリクロサン (グリンス)	150	50
ヘキサクロロフェン (ファイゾヘックス)	320	110
4%グルコン酸クロル ヘキシジン (ヒビテングルコネート)	430	140
5%グルコン酸クロル ヘキシジン (ヒビテングルコネート)	540	200
20%グルコン酸クロル ヘキシジン (ヒビテングルコネート)	550	220
塩化ベンゼトニウム (ハイアミン液)	830	290
ポビドンヨード (イソジン)	850	300
アルキルジ(アミノエチル) グリシン塩酸塩 (テゴ-51)	1500	640
クレゾール石ケン液 (クレゾール石ケン液)	1600	920

クラブ)があり, 著者らはCGについてのその影響に主剤の他に添加剤の有無, 種類と数によって差がでることを報告している⁴⁾。

全体を通して浄化槽汚泥と実装置汚泥の IC₅₀ の相違は, 脱水素酵素活性等の生物活性度の差異を反映しているものと推察される。医療系廃水処理施設に特徴的な貧栄養下にある活性汚泥処理に対して浄化槽汚泥, すなわち馴養された実験室むきの汚泥の IC₅₀ をそのまま適用することは好ましくないと思われる。

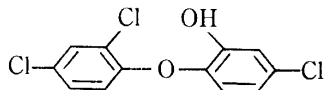
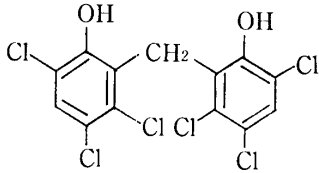
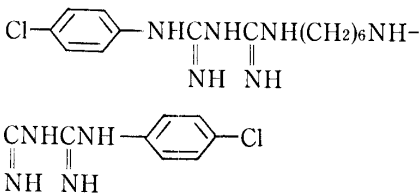
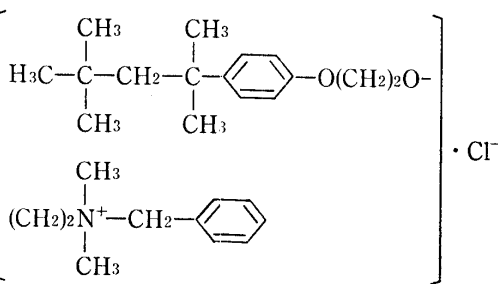
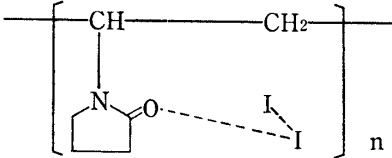
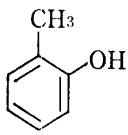
TG について浄化槽汚泥では 1000mg/l, 実装置汚泥では 500mg/l の場合, 正常値に対する比率 100% を割っており, 阻害を受けている。これらの濃度と両汚泥とも資化している 100mg/l の時の5時間後の試験溶液中の TG 濃度を測定した⁵⁾。その結果, TG 濃度 100mg/l のものはどちらも検出限界 (5 mg/l) 以下であった。500mg/l のものは 32.5mg/l となり, 残存率は 6.5% であった。1000mg/l のものは 83mg/l となり, 残存率 8.3% であった。つまり TG は活性汚泥への阻害の有無にかかわらず汚泥に吸着され, 阻害のあるものについては一部残存することが判明した。このことは坂上⁶⁾ の報告

にもあるとおり、液層中（あるいは循環水中）からの消毒剤の消失は、活性汚泥による分解のみでなく、汚泥への吸着も考えられる。液層中の消毒剤の定量のみによる阻害の評価は実務的には大変危険であるといえる。

本学医療系廃水中のCG濃度を真金ら⁷⁾の第四級アンモニウム塩の定量法により算出した。また、CS濃度をフェノール類として測定し⁸⁾、すべてクレゾールである

と仮定した。それらによると、ともに多く使用されている消毒剤にもかかわらず、最大でも10mg/lを超えることなく、実装置汚泥の場合、CGで各IC₅₀の1/30以下、CSで1/150以下となった。TGにおいても低濃度域で資化されることや、希釈廃棄されること、さらにIC₅₀が640mg/lと大きいことなどから、TGが医療系廃水処理装置の実装置汚泥に対して著しく急性阻害を与えること

表 2. 各種消毒剤の化学式と無機性値および有機性値

供試消毒薬 (商品名)	化 学 式	無機性値 I	有機性値 O	I/O
トリクロサン (グリンス)		180	360	0.50
ヘキサクロロフェン (ファイゾヘックス)		290	500	0.58
4%, 5%, 20% クロルヘキシジン (ヒピテングルコネート)		670	600	1.12
塩化ベンゼトニウム (ハイアミン液)		480	580	0.83
ポピドンヨード (イソジン)		165	280	0.59
アルキルジ(アミノエチル) グリシン (テゴ-51)	$RNHC_2H_4NHC_2H_4NHCH_2COOH$ R = C ₁₂ H ₂₅	360	360	1.00
クレゾール (クレゾール石ケン液)		115	140	0.82

はないものと推察される。

有機概念図への適用

藤田 穆氏の有機概念図とは⁹⁻¹¹⁾、有機化合物を無機軸・有機軸と名づけた2次元座標にプロットし、その物性の概略(とくに生理作用)を読みとる簡便な方法で廃水処理にも適用できる。すなわち、有機化合物では最も基本的な成分元素は炭素と水素の2つだけであって、この2つが有機物らしい特色を形作っており、他の諸元素はそれに別の性質をつけ加えるのに役立っているだけとみることでもできる。したがって、有機化合物全体が著しく一元的な性格を持ち、同族的な色彩が濃い。このような考え方のもとで、有機化合物のいくつかの基本的な物理化学的性状を基礎として、系統的に組み立てられたものである。つまり、化合物の性質を共有結合性を表わす有機性値と、イオン結合性を表わす無機性値に分け、すべての有機化合物を有機軸と無機軸と名づけた直交座標上の1点ずつに位置づけて示すものである。その有機性値はおおよそ、その化合物の炭素数に20を掛けた値を横軸上にとり、無機性値は各置換基に与えられている無機性値の加算値を縦軸上にとる。無機性値は-OHを100とし、>CO、-NH₂など80個ほどの基の値が現在までに表になって与えられている。クレゾールの場合、有機性値は炭素数が7なので140である。無機性値は-OH基にベンゼン核の15を足して115である。これを有機概念図にあてはめると図2のようになる。

難分解、濃縮性化合物は著しく有機軸(親油性)に傾いた狭い範囲に集っている。逆に、濃縮性の小さいものはこれらの化合物より分子量が小さいか、無機性が大き

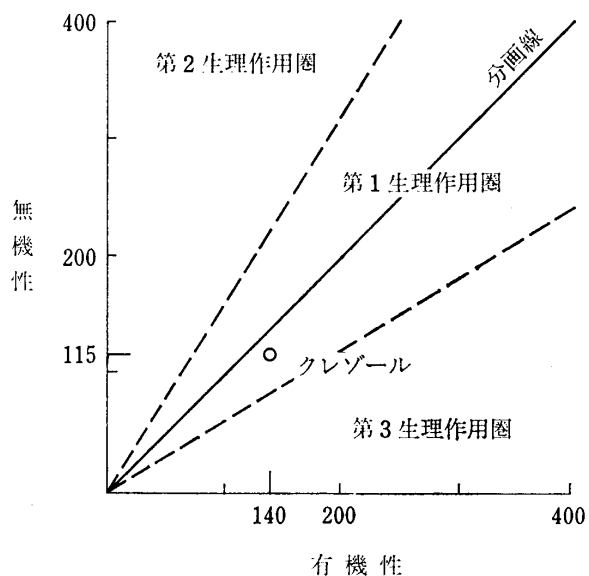


図2. 有機概念図上のクレゾールと各生理作用圏

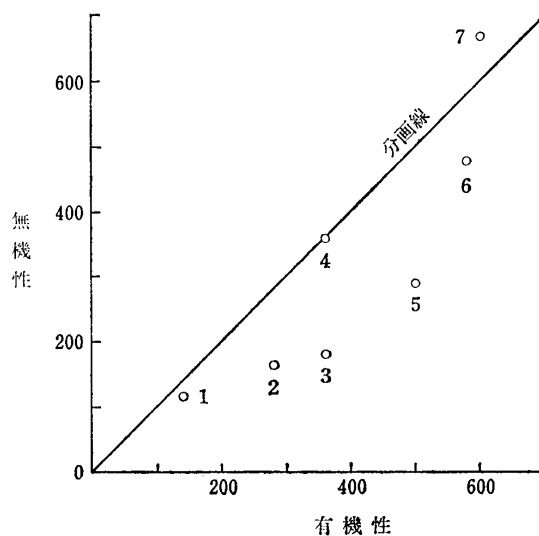
い化合物である。また、微生物に分解されやすい化合物もすべて分子量が小さいか、より親水性(無機性値大)である。

一般に生分解性の良好な領域は、分子の大きさと極性(無機性)の両方が小さいところに限られる(芳香族化合物は有機性値: $0 < 200$, 脂肪族はやや広く $0 < 300$, 無機性値: $I < 300$)。また、非分解性領域になるが、その中の分解性の良好な化合物は加水分解によるものである。図2の中で第3生理作用圏に位置する化合物は生物濃縮性の強いものが多い。つまり、分解されにくく安定性が高い化合物といえる。

廃水処理において有機概念図を適用してみると、有機物の性質によって適当な処理が考えられる。つまり、水から分離したい場合には溶解度の低い疎水性(有機性値よりも無機性値の小さい)のものが活性炭吸着処理されやすく、分子量の大きいものは凝集沈殿に適している。また、溶解度の高い親水性(有機性値よりも無機性値の大きい)のものが生物処理に適している。

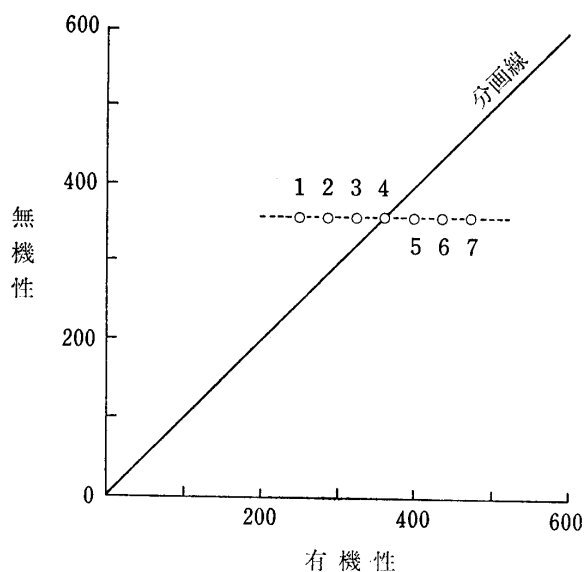
今回、使用した各種消毒剤の化学式と無機性値: I, 有機性値: O, I/O値を表2に示した。それらを有機概念図にあらわしたものを図3に示した。

各種消毒剤のI/O値は、トリクロサン、ヘキサクロロフェン以外はすべて分画線付近に位置し、親水性で微生物分解、除去を受けやすいと思われるが、塩化ベンゼトニウム、CGは分子量が大きく微生物分解はやや容易



- | | |
|-------------|---------------------------------------|
| 1 クレゾール | 2 ポビドンヨード |
| 3 トリクロサン | 4 アルキルジ(アミノエチル)グリシン |
| 5 ヘキサクロロフェン | R = C ₁₂ H ₂₅ - |
| 6 塩化ベンゼトニウム | 7 クロルヘキシジン |

図3. 有機概念図上の各種消毒剤の分布



- 1 R=C₆H₁₃- 2 R=C₈H₁₇- 3 R=C₁₀H₂₁-
 4 R=C₁₂H₂₅- 5 R=C₁₄H₂₉- 6 R=C₁₆H₃₃-
 7 R=C₁₈H₃₇-

図 4. アルキルジ(アミノエチル)グリシンのアルキル基の変化による有機概念図上の分布

ではない。しかし、第3生理作用圏になく、阻害はさほど強くないと推察できる。したがって、ある程度小さい分子量に分解された上で生物処理した方がよいと思われる。

トリクロサン、ヘキサクロロフェンは第3生理作用圏内に位置し、生物濃縮性が強く分解されにくい化合物であり、活性炭吸着処理に適していると推察される。実際に活性汚泥に与える影響もこの二種は阻害が強い。

TGのI/O値は1となり、ちょうど、分画線上に位置する。比較的分解されやすく、阻害も強くない生物処理できるものと判断した。

因にTGはアルキル基(R)=C₁₂H₂₅-の場合はI/O値が1であり、C₁₂H₂₅-より炭素数の小さい化合物はいずれも無機軸側に入り親水性であり、C₁₂H₂₅-より炭素数

の大きい化合物はいずれも有機軸側に入り疎水性である(図4)。したがってアルキル基の配合率を考慮することにより消毒剤としての効率もよく、生物処理も一層うけやすい化合物が得られると思われる。

考 察

CSは阻害が一番弱く、安価で活性汚泥処理しやすい消毒剤である。しかし、独特の臭気を有し、それを常時使用する者には嫌悪されがちである。

また、5%CG、20%CGはCSとならんで使用されているが阻害はやや強く、有機概念図でもやや難分解性である。最近、使用濃度に変更があり、価格も2lの手指消毒液を作るのに65~325円程度となっている。

TGは26~104円と比較的安価であり、阻害もCSと同程度に弱い。また、希釈廃棄されたTGが活性汚泥に対して影響を与えることはなく、かつ経済的であると判断した。

文 献

- 1) 環境庁, 厚生省, 通産省: 新規化学物質に係る試験の方法について, 環保業第5号, 薬発第615号, 49基局第392号(1974).
- 2) 日本下水道協会編: “下水試験方法”, 日本下水道協会, 1977, p.386.
- 3) 狭山信矩: 日衛誌, 36, 560 (1981).
- 4) 宮沢雄一, 松島肇, 真金弘, 門畑一久, 飯塚尚彦, 桜井信夫: 日本公衛誌, 29, 232 (1982).
- 5) 日本公定書協会編: “化粧品原料基準第二版注解”, 薬事日報社, 1984, p.215.
- 6) 坂上吉一, 横山浩, 小瀬洋喜: 衛生化学, 29, 342 (1983).
- 7) 真金弘, 桜井信夫, 松島肇: 第43回日本公衆衛生学会総会抄録集(I), 672 (1984).
- 8) 日本規格協会編: “詳解工場排水試験方法”, 日本規格協会, 1982.
- 9) A. Fujita: Chem. Pharm. Bull., 2, 163 (1954).
- 10) 藤田 穆: 化学の領域, 11, 719 (1957).
- 11) 甲田善生: 有機概念図, 三共出版, 1984.