

(9) 活性汚泥における直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)の浄化機構

東京大学工学部 ○楠 井 隆 史
 " 高 橋 康 夫
 " 中 西 準 子

1. はじめに

活性汚泥による浄化過程において汚泥への吸着・蓄積現象がみられることは多くの研究によって明らかにされ、こうした機構を取り入れた動力学モデルが幾つか提出されている。しかし、炭水化物以外の基質に関しては、吸着・蓄積を実測した研究は比較的少なく、こうしたモデルの適応性、個々の基質の分解性を明らかにする上で、活性汚泥中の種々の基質の挙動について基礎的な知見を明らかにする必要がある。

筆者らは、このような問題意識から、汚泥中蓄積物を直接定量するという手法を用いて、生分解性の異なる染料、ABS、糖類、アミノ酸を基質として用い、活性汚泥の浄化機構の解析を行なってきた。本論文では合成洗剤の成分である直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)の活性汚泥での浄化機構について検討を行なった。

現在、家庭下水中に含まれるMBASは数ppm～10数ppmの範囲である。表-1に示したように、通常の下水处理場では90%以上が除去され、処理水中には1ppm以下しか含まれておらず、ソフト化による生分解性の向上が反映している。しかし、一方で、都市河川底泥へのLASの蓄積¹⁾、実際の下水处理場での生分解率(MBAS)が76%程度であり、又、LASが活性汚泥の処理能力を低下させているとの報告があり²⁾、LASの分解性、阻害作用について疑問が提出されている。また、各種界面活性剤を河川水を植種源として生分解試験を行なったところ、LASの場合、他の活性剤に比し、残留性(TOC)が認められている³⁾。活性汚泥処理装置を用いた研究でも同様の傾向がみられ、一次分解(メチレンブルー活性消失)が90%以上進んでいる段階でも、10～50%が中間代謝物(主に芳香族スルホカルボン酸)として存在していることが報告されている^{4) 5)}。これらの研究から、ベンゼン環の存在が中間代謝物の分解を遅らせていることが予想され、LASの生分解を評価する上で中間代謝物の挙動を明らかにする必要がある。

本論文では、パッチ実験によってLASの活性汚泥における吸着・代謝特性について若干の知見を得、LAS中間代謝物に関して定量を試みた結果を報告する。

表-1 下水処理場におけるMBAS除去率(活性汚泥法)

処 理 場	年 月	M B A S (mg/ℓ)			B O D除去率 (%)	備 考	文 献
		流 入 水	処 理 水	除 去 率 (%)			
東 京 ④ ⑤ 東 京 (平均)	1972.10	8.2 (5.1~10.6)	1.8 (0.3~3.3)	78.4 (56.9~94.7)	92.1 (84.0~92.7)	目標生分解度 1967 85%以上	6
	—1973.9	8.4 (6.5~14.0)	2.0 (0.8~4.7)	75.8 (42.0~90.7)	88.6 (86.2~92.9)		
	1970	3.2~7.4	1.0~5.0	51 (18~76)	—		7
	1979	2.4~8.5	0.1~0.8	94 (86~98)	—		
富 士 見 台 処 理 場	1980.5 (A)	16.4~17.4	0.1~0.11	90%以上	90%以上		8
光 ヶ 丘 汚 水 処 理 場	—1981 (B)	5.1~6.3	0.08~0.1	—	—		
	1978.5 (A)	8.4 (7.4~10.2)	0.27 (0.06~0.68)	97.1 (90.1~99.2)	90.7 (74.4~96.9)	2	
	—1979.9(B)	3.7 (2.9~4.6)	0.08 (0.06~0.13)	97.8 (96.2~98.9)	97.8 (96.6~98.5)		
全 国 平 均	1977	6.0 (2.8~11.6)	0.5 (0.09~1.8)	92 (65~99)	—	{ A : 合成洗剤使用 B : 石けん使用	9
Büsnau 処理場 (西独)	1976	11.9±4.7	0.59±0.16	94.4	96.4		
Elm Farm Park (米)	1963 (A)	7.5~32 10.5~37	2.5~13 0.28~0.7	— 97.7	85~91 94.6	目標生分解度 90%以上 (1975) 長時間曝気 (A) LAS洗剤使用期間	10
							11

2. 実験方法

実験には0下水処理場の返送汚泥を一日一回のfill & drawで培養した汚泥を供した。培養条件を表-2

に示す。培養には衣料合成洗剤試験用n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(実際にはC₁₀~C₁₈ LAS混合物), 実験にはABS測定用n-DBS(C₁₂ LAS, 2φ~6φ)を用いた。(図-1)

LAS投与直後には急激な発泡が生じ, バッチ槽から越流するため, ジャーテスター等による機械的攪拌と空気曝気を併用し, 発泡による損失を防いだ。

LASの分析にはJISK0101のメチレンブルー法(以下, MB法)のメチレンブルーの精製操作を省略して用いた。LASの親油基の分析はリン酸による脱スルホン化に従った。ガスクロマトグラフィーの分析条件は表-3に示す。今回のガスクロマトグラフィー分析では回収率が悪く半定量的であるため, 別に求めたMB法の結果を基にピーク面積比で各異性体濃度を算出した。

尚, 以下の実験は恒温室内(20℃)で行なった。

4. 実験結果

(1) 汚泥中のMBASバックグランド値

汚泥のエタノール抽出物をMB法で分析すると, 明らかに界面活性剤以外に由来すると考えられるバックグランド値が存在する。下水処理場から採取直後の汚泥を空曝気した時のMBASの経日変化を図-2に示す。曝気直後は急激な減少が認められるが, それ以後, 汚泥中MBAS/MLSSは約1mg・DBS/g・MLSSと一定値を示している。また, 馴致後の汚泥ではLAS投与24時間後には上澄中にMBASは残存せず, 汚泥中MBASが0.5~2mg・DBS/g・MLSSを示していた。こうした点からこのバックグランド値は汚泥の細胞構成物に起因していると考えられる。これは未馴致汚泥にグルコースを投与した時の汚泥中MBASの経時変化(図-3)からも支持される。

以上の結果より, 実験結果の整理においては, 投与直前の汚泥中MBASをバックグランドとして差し引いて, 汚泥中LAS濃度を求めた。

(2) 吸着に関する特性

n-DBS(C₁₀~C₁₈)25~100mg/lを投与した1時間後の吸着等温線を図-4に示す。この投与濃度では飽和吸着量がみられず, Freundlich型の吸着特性を示している。

$$\frac{X_m}{M} \times 10^3 = k \times X_e^n \quad \left\{ \begin{array}{l} k = 1.27 \sim 1.43 \\ n = 0.789 \sim 0.906 \end{array} \right.$$

X_m: 汚泥中LAS濃度(mg/l)

X_e: 上澄中LAS濃度(mg/l)

表-2 培養条件

	馴致汚泥	未馴致汚泥
投与基質	Glucose 200mg/l・日 LAS 5~10mg/l・日 栄養塩	Glucose 500mg/l・日 ペプトン 50mg/l・日 栄養塩
汚泥割合	約1/50~1/100	1/8
上澄入替	1/2	3/8

表-3 ガスクロ分析条件

カラム	キャピラリー-カラム 0.25mm × 45m
液相	Ucon LB550X
カラム温度	145℃
注入口温度	300℃
検出器	F.I.D.
キャリアーガス	N ₂ 1.7~2.4Kg/cml
H ₂	1.2Kg/cml
空気	0.8l/分
スプリット比	(3~5):1
試料注入量	1μl(n-ヘキサン)

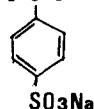
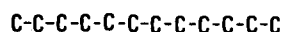


図-1 C₁₂-LAS(3φ)

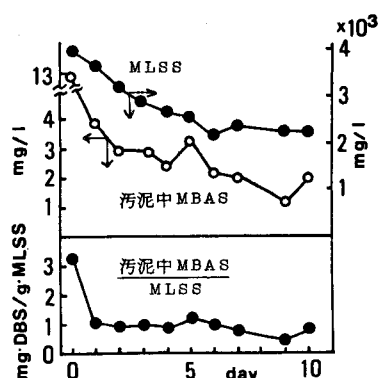


図-2 汚泥中MBAS

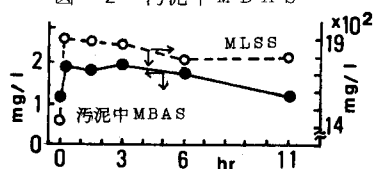


図-3 汚泥中MBAS

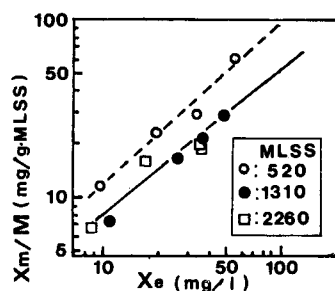


図-4 吸着等温線(馴致汚泥)

M: MLSS (mg/l)

汚泥の性状によって多少の変化はあるが n が 1 前後の Freundlich 型の吸着等温線を示すことができる。Swisher の整理¹³⁾、筆者らが以前 ABS で行なった研究でも同様の結果が得られており¹⁴⁾、ABS・LAS の吸着の一般的傾向であると考えられる。

また、pH を変えて同様の吸着実験を行なった結果を図-5 に示す。pH が低い程、吸着量が増加する傾向がみられ、pH が吸着の支配因子の一つである点が確認される。

(3) バッチ実験における LAS の挙動

馴致・未馴致汚泥に LAS を投与したバッチ実験の結果を図-6 に示す。

この図から

- ①初期における系からの MB 活性の消失
- ②その後の液-汚泥間の LAS の吸着平衡
- ③吸着平衡後の MB 活性の消失
(主に馴致汚泥)

が認められる。

バッチ実験において LAS 収支を論ずる場合、①の評価が問題となる。バッチ槽壁面を洗浄して全量回収を試みたが、投与 5 分後の回収率で 50~80% とバラツキがみられた。i) 急激な生分解、ii) 汚泥からの抽出不足、iii) 分析中の損失、等が考えられる。抽出に用いるナス形フラスコ (200 ml) に汚泥と LAS を加え、5 分間振盪後、そのまま抽出を行なったところ (乾固せず) はほぼ 100% の回収率を得た。従って、ii)、iii) の要因が考えられるがこの点は検討中である。

汚泥への吸着に関しては投与直後では完了せず汚泥中 LAS の増加が認められるが 1 時間以内に完了している。

馴致汚泥の 1 時間以後の吸着平衡の経時変化を図-7 に示す。 $n = 0.905$ $k = 0.614$ の Freundlich 型の吸着等温線が得られる。従って、LAS の代謝進行中においても、吸着された LAS は吸着・脱着をくり返し吸着平衡を保ちながら減少し、汚泥中に残存・蓄積する傾向はない。

馴致の効果に関しては図-6 から明らかであるが、10 mg/l 程度では未馴致汚泥においても若干の代謝がみられる。

1 時間以後の代謝速度でみると、馴致汚泥では $0.5 \sim 1.14 \text{ mg} \cdot \text{DBS} / \text{g} \cdot \text{MLSS} / \text{hr}$

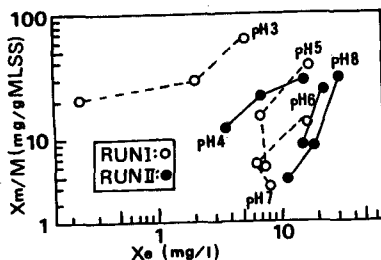


図-5 pH の影響

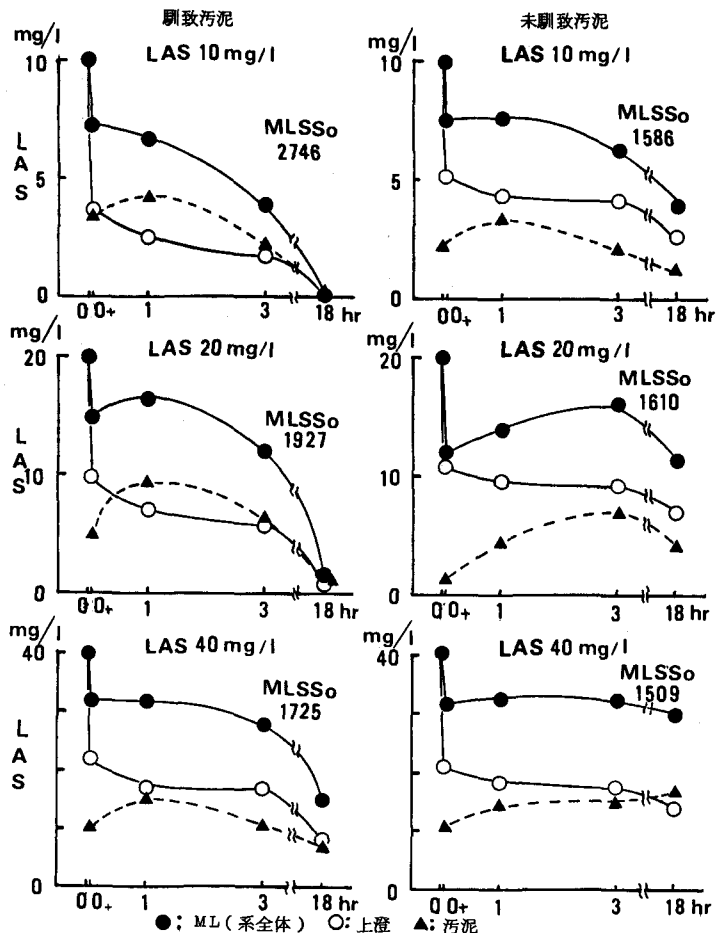


図-6 LAS の経時変化

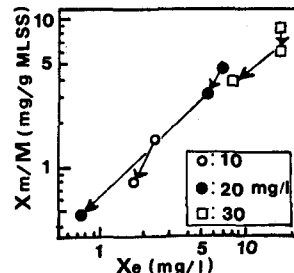


図-7 吸着平衡の経時変化

であるが、今回の結果からは濃度への依存性は明らかではない。

(4) 異性体による挙動の相違

ここでは C_{12} LAS 50 mg/l を馴致汚泥・未馴致汚泥に投与してバッチ実験を行ない、異性体による挙動の差を調べた。図-8 に馴致汚泥のガスクロマトグラムを示す。図から明らかなように投与した LAS と上澄中の LAS の組成が異なっている。吸着等温線を求めてみると(図-9)、フェニル基の位置がアルキル鎖の末端に近い程、吸着量が多い傾向がみられる。これは、疎水基の長さが吸着量に關与しているためと考えられる。

また、上澄、汚泥、ML の異性体組成の経時変化を図-10 に示す。馴致汚泥においては時間経過とともに 2φ, 3φ の割合が減少する傾向がみられたが、未馴致汚泥の場合は特徴的な傾向はみられない。この傾向は初期吸着以後の LAS の減少と一致する点から考え、生分解に起因するものと思われる。従って、アルキル鎖末端にフェニル基が付いている LAS は代謝されやすい傾向があることが指摘できる。この傾向は Swisher が河川水を用いた生分解試験から得た「距離則」と呼ばれている知見とも一致している。¹³⁾

図-8 のガスクロマトグラムを見ると上澄中の C_{12} LAS のピークに前後して幾つかの新しいピークの生成がみられる。 C_{10} LAS に相当する保持時間出現するピークは原料中に約 3% 含まれる C_{10} LAS に起因している。また、 C_{12} LAS より保持時間の大きいところにもブロードなピークが認められた。汚泥サンプルの場合には LAS 投与前から大小様々なピークがみられる。これらのピークを同定するために GC-MS で分析を行なった。上澄の 3, 24 時間のサンプルでは、溶媒として用いた n-ヘキサン中の不純物、フタル酸エステル(起源不明)が確認された以外には顕著なものは検出されなかった。汚泥サンプルからは、幾つかの芳香族化合物(ジメチルベンゼン等)、炭化水素類が確認されたが、LAS の中間代謝物と思えるピークは検出されなかった。これらのガスクロマトグラムからは、特に特徴のあるピークの消長も認められず、また、LAS 以外のピーク総面積から未同定物の濃度を算出しても数 ppm 以下であった。

Swisher の研究によれば β 酸化により側鎖の炭素数が 6 以下になった中間生成物は脱

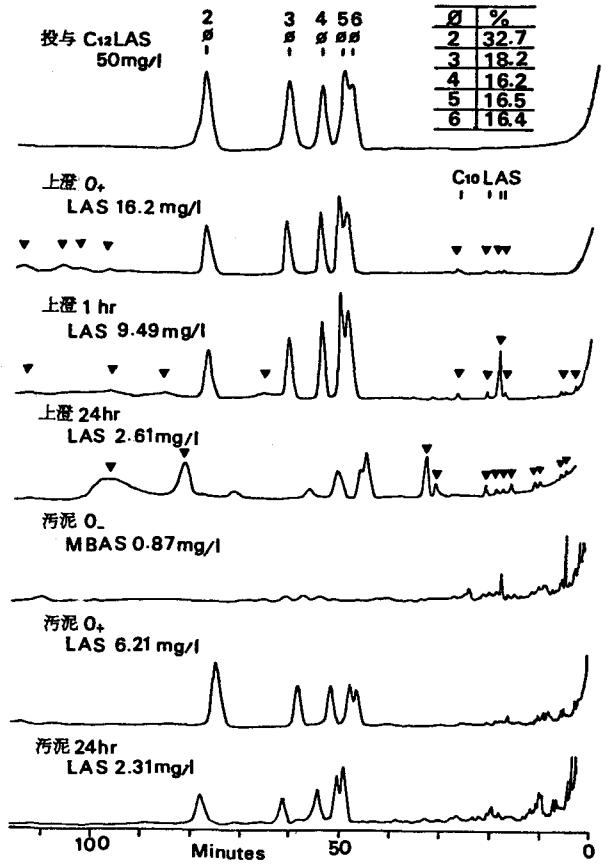


図-8 ガスクロマトグラム

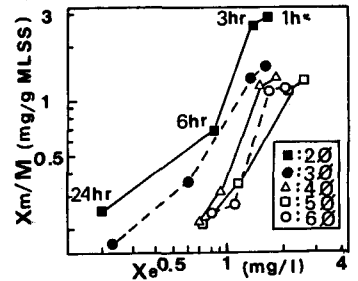


図-9 異性体別吸着等温線
ML (系全体)

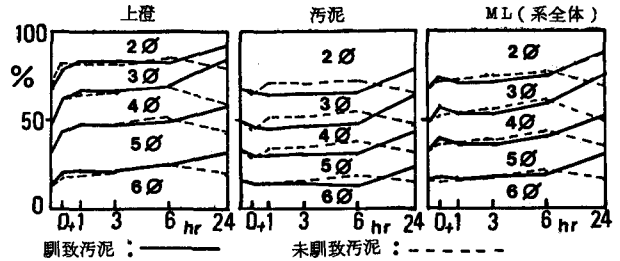


図-10 LAS 異性体組成の経時変化

スルホン化処理によって図-11に示したような変化を受け、 C_{12} LAS より保持時間が短いピークとして観測されている。しかし、 C_{11} LAS の中間代謝物であると考えられるスルホフェニルウンデカン酸の脱スルホン化産物（フェニルウンデカン酸、 $C_{17}H_{26}O_2$ ）は極めて保持時間が長く、そのままではガスクロによる分析は困難であることを明らかにしている。同様のことが、側鎖の炭素数が7以上の中間代謝物についても予想され、今回のガスクロマトグラムの結果は、主に短鎖（炭素数6以下）の中間代謝物が蓄積されていないという結果を示している。

(5) LAS 中間代謝物定量への試み

ガスクロマトグラフィー以外に中間生成物の定量に用いられている方法を検討した。(表-5) いずれも難点があり、数 ppm 程度の LAS 中間代謝物を測定するのは困難であることが明らかとなった。

そこで、脱スルホン化-GC法にいくつかの改良を試みた。第一に、脱スルホン化処理後のメチルエステル化¹⁵⁾、第二にカラムの変更、第三に、中間生成物の分離操作である。前二者の改良により、生分解により生ずると考えられる芳香族スルホカルボン酸の脱スルホン化物に揮発性を付与し、保持時間の上でも短縮される。先に述べたフェニルウンデカン酸で検討した結果を表-6に示す。こうした改良によって、 C_{12} LAS の生分解によって生ずる長鎖スルホカルボン酸の分析が可能となる。更に、界面活性剤の浮上分離法¹⁶⁾を用いて分画を行った。(図-12)

C_{12} LAS 20 mg/ℓ を馴致汚泥（初期 MLSS 410 mg/ℓ）に投与したバッチ実験の結果を図-13に示す。新たなピークの生成がみられたがいずれも少量であり、同定するには致っていない。

LAS 投与後、3、6、12、24時間後のサンプルを分析したが特徴的なピークの推移もみられないことから、長鎖芳香族中間代謝物の蓄積はなかったと考えられる。汚泥サンプルはメチルエステル化によって巨大なピークがみられ、LAS 自体のピークの分析も困難であったが、これらは LAS 以外に起源をもつ物質と考えられ同定は行わなかった。

4. 考察

本研究では、LAS の汚泥への吸着が、pH、LAS の化学構造によって影響を受けるが、LAS の代謝過程においても、見かけ上、Freundlich 型の吸着等温平衡が成立することを明らかにした。実際の処理場で汚泥中

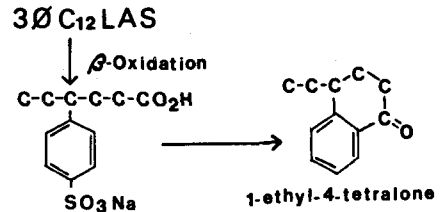


図-11 脱スルホン化処理による変化

表-5 分析方法の検討結果

方法	原理	検討結果
UV	ベンゼン環に由来する吸収ピーク測定	NO ₂ ⁻ 、NO ₃ ⁻ 由来の吸収ピークの妨害がある。
SO ₄ ²⁻	LAS生分解で生ずるSO ₄ ²⁻ 測定	LAS自体が反応、重金属による妨害がある。
TOC COD	残存有機物量を測定	活性汚泥のバックグラウンド値が大きい。

表-6 保持時間の変化

	無処理	メチルエステル化
キャピラリーカラム (Ucon LB550X)	8時間以上	5~8時間
ガラスカラム (2m, PEG 20M)	3時間以上	33~55分

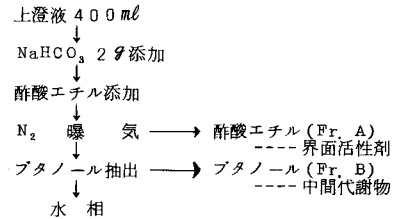


図-12 浮上分離法の概略

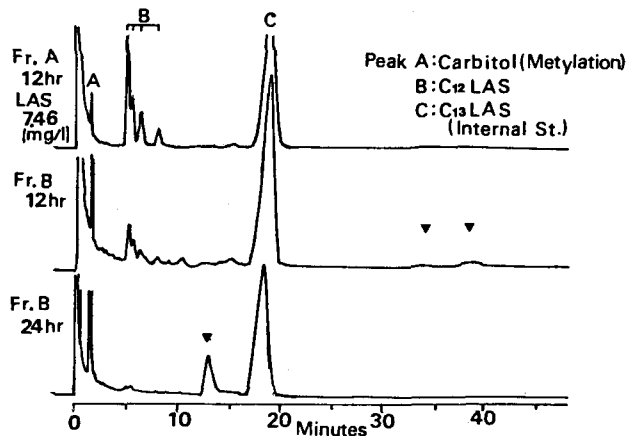


図-13 ガスクロマトグラム

の界面活性剤濃度を測定し、生分解率を求めようとする試みが行なわれている。実際の処理場で測定したエアレーションタンク内の汚泥中のMBASが7,500～20,000 ppmで、この時の放流水の濃度が0.06～0.78 ppmであると報告されている²⁾。今回の実験結果、Swisherが汚泥への吸着等温線を整理した結果(Freundlich型, $n=1$ の時, $k \div 0.5 \sim 5$)¹³⁾を基に、前二者の濃度間の吸着平衡を考えると、液相中の濃度が1 ppmと仮定した時の汚泥中濃度500～5,000 ppmより実測値がやや高めである。汚泥の性状の変化による吸着特性の変化、界面活性剤以外の物質のMBAS値への寄与が考えられる。特に、MB法という総括的な指標を用いて、実処理場での界面活性剤の生分解を推定する場合、後者への配慮が必要であり、この点は今後の検討課題である。

LASの一次代謝に関しては前述の問題点があり、速度論的考察は行なえなかった。図-6以後の実験では馴致汚泥(MLSS約2,200 mg/l)では、 $C_{12}LAS$ 10 mg/lで12時間以内、20 mg/lでは24時間以内にLASの一次代謝が終った。吸着量と代謝速度の関連については、本研究では明らかではないが、吸着量の多い異性体ほど(2φ, 3φ)代謝速度が大きくなる傾向が認められているのは興味深い。化学構造の差による生分解の難易度によっても説明されるが、こうした二つの因子がどの程度寄与しているかについては現時点では明らかにされていない。

中間生成物に関しては本研究の結果では有意な量として存在・残存していないことが明らかとなった。本研究で用いた脱スルホン化-ガスクロマトグラフィーでは前処理により中間生成物が分解・変化することが指摘されている点、異なった代謝経路を通る可能性、も指摘されており、中間生成物全体の挙動を明らかにするためには、分析方法の改善が必要であると思われる。

5. おわりに

本論文ではパッチ実験により活性汚泥におけるLASの吸着・代謝特性について得た基礎的な知見を報告した。現在、他基質との相互作用、RIを用いてLASのベンゼン環の分解性について検討しており、結果については別の機会に報告する予定である。

<参考文献>

- (1) 環境庁：昭和54年度版ケミカルアセスメントアニュアルレポート, pp. 96 (1979)
- (2) 三島市下水道部浄化センター：“下水道最終処理に及ぼす合成洗剤の影響について”(1979)
- (3) Sekiguchi, H., et al.: 油化学, Vol. 24, No. 3, pp. 145 (1975)
- (4) Wickbold, R.: Proceedings of IVth International Congress on Surface Active Substances, Brussels, Vol. III, pp. 903 (1964)
- (5) Steber, J.: Tenside, Vol. 16, No. 3, pp. 140 (1979)
- (6) 関口一外：油化学, Vol. 24, No. 5, pp. 311 (1975)
- (7) 東京都下水道局：下水道事業年報
- (8) 渡辺佐一郎外：第18回下水道研究発表会講演集, pp. 274 (1981)
- (9) 日本石鹼洗剤工業会：水質年報1977年版
- (10) Wanger, R.: gwf-Wasser/Abwasser, Vol. 109, No. 5, pp. 235 (1978)
- (11) Charles, E.R., et al.: J. WPCF, Vol. 36, No. 7, pp. 864 (1964)
- (12) Lee, S. et al.: J. Amer. Oil Chem. Soc., Vol. 44, pp. 158 (1967)
- (13) Swisher, R.D.: "Surfactant Biodegradation", Marcel Decker, New York (1970)
- (14) 楠井隆史外：土木学会第33回学術講演会講演概要集, 第2部, pp. 221 (1978)
- (15) 日本化学会編：実験化学講座続9, pp. 340 (1965)
- (16) Wickbold, R.: Tenside, Vol. 8, No. 2, pp. 61 (1971)