〔衛 生 化 学〕
EISEI KAGAKU
32 (4) 258-266 (1986)〕

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LAS) に関する研究 (第2報)¹⁾

下水道終末処理場における LAS の挙動

宇都宮暁子,^a 内藤昭治,^a 富田 勲^b

神奈川県衛生研究所,^a 静岡薬科大学^b

Studies on Sodium Linear Alkylbenzenesulfonate (LAS). II. Form and Distribution of LAS in Wastewater Treatment Plant

AKIKO UTSUNOMIYA,^a SYOJI NAITO^a and ISAO TOMITA^b

Kanagawa Prefectural Public Health Laboratory,^a 52, Nakao-cho,

Asahi-ku, Yokohama 241, Japan and Shizuoka College of

Pharmacy,^b 2-2-1, Osika, Shizuoka 422, Japan

(Received December 9, 1985)

The amounts of homologous series of linear alkylbenzenesulfonates (LAS) in the wastewater treatment plant were measured as free and complex LAS by using methylene blue colorimetry and high-performance liquid chromatography.

The concentration of free LAS in the influent was found at levels varying 0.34 to 0.54 mg/l, with an average value of 0.43 mg/l, and complex LAS was found at levels varying 1.7 to 2.4 mg/l, with an average value of 2.0 mg/l.

The removing efficiencies in the primary sedimentation tank were 58 % for free LAS and 0 % for complex LAS, and those in the aeration tank and the secondary sedimentation tank were 16 % for free LAS and 87 % for complex LAS.

There was no clear tendency that both free and complex LAS with longer C chain length were more effectively removed than those with shorter ones in the effluent and the sludge.

Free LAS remained in the raw sludge was 73 % to the amount (30 kg/d) treated in the primary sedimentation tank, whereas free and complex LAS and in the excess sludge was 2 % and 0.06 %, respectively, to the amount (9 kg/d for free LAS and 210 kg/d for complex LAS) treated in the aeration tank and the secondary sedimentation tank.

The results obtained in this work suggest that free LAS is preferentially removed in the primary sedimentation tank to be in the raw sludge, whereas complex LAS is biodegraded in the aeration tank and the secondary sedimentation tank.

Keywords—LAS; complex; anionic surfactant; wastewater; biological treatment; raw sludge; excess sludge; distribution; material balance

緒 言

環境中に放出された合成洗剤の主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) はそれ自身として存在するのみでなく、その一部は陽イオン性化合物とコンプレックスを形成して存在することが考えられ

る。LAS とコンプレックスを形成する陽イオン性化合物としては、陽イオン界面活性剤、タンパク質及びアルカロイド等が考えられるが、現在のところ構成成分やそれらの存在比などは明らかでない。

Janicke ら²⁾ は、LAS と陽イオン界面活性剤とのコ

ンプレックスについて好気性条件（活性汚泥法）及び嫌気性条件（消化汚泥法）下での連続実験を行い、活性汚泥試験では比色法で生分解率が95—97%に達し、消化汚泥法では発生炭酸ガス量から残留界面活性剤が全く生分解されなかったことを報告している。また、伊藤ら³⁾は、陰イオン界面活性剤と陽イオン界面活性剤を等モルずつ加えてコンプレックスを生成させ、発生炭酸ガス量を指標に生分解試験を行い、陰イオン界面活性剤と陽イオン界面活性剤の組合せによって生分解率が異なることを報告している。しかしながら、環境中に存在すると考えられる LAS のコンプレックスに関する実態調査の報告はなく、環境中の存在量や挙動、構成成分あるいはその吸着性と生分解性など不明の点が多い。

LAS のコンプレックスの分析法について Janicke ら²⁾は、それぞれ陰イオン及び陽イオン交換樹脂を通した試料をメチレンブルー法⁴⁾を用いて LAS を、また、ブロムフェノールブルー法⁵⁾を用いて陽イオン界面活性剤を定量する方法を報告している。

著者らは環境試料中の LAS の定量法⁶⁾を検討した際に、メチレンブルー法に従ってメチレンブルー活性物質（遊離型 LAS を含む）を1,2-ジクロロエタンで抽出する前に、四塩化炭素抽出を行うと、メチレンブルー活性物質以外の LAS コンプレックス（結合型 LAS を含む）が分離され、更に高速液体クロマトグラフィーでアルキル基の長さによって遊離型及び結合型 LAS として分離定量できることを報告した。

本報告では、下水道終末処理場の各処理過程における遊離型及び結合型 LAS の濃度及び挙動を明らかにするために既法⁶⁾を応用したところ、流入水中に多量の結合型 LAS の存在を確認するとともに、各処理過程の遊離型及び結合型 LAS の挙動について若干の新しい知見が得られたので報告する。

実験方法

1. 試薬 1) 0.025% (w/v) メチレンブルー溶液——試薬特級（和光純薬）を用いて調製した。

2) 陽イオン交換樹脂——室町化学工業、Dowex 50W-X8 (50—100メッシュH型)。エタノールで膨潤後、エタノールで超音波洗浄を繰り返した樹脂を内径 15×300 mm のガラスカラムに高さ 15 cm に充填した。

3) 高速液体クロマトグラフィー (HPLC) カラム充填剤——島津 PCH-05 (内径 4×250 mm) を使用した。

4) LAS 標準物質——C₁₂-LAS はドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（和光純薬）を使用した。デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (C₁₀-LAS)、ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (C₁₁-LAS)、トリデシル

ベンゼンスルホン酸ナトリウム (C₁₃-LAS) 及びテトラベンゼンスルホン酸ナトリウム (C₁₄-LAS) はデシルベンゼン、ウンデシルベンゼン、トリデシルベンゼン及びテトラベンゼン（以上、東京化成）からそれぞれ対応するスルホン酸ナトリウムを合成⁶⁾して標準物質とした。

5) その他の試薬——試薬特級品を使用した。

2. 装置 1) HPLC——日立 638-50 型。

2) 検出器——応用分光 UVIOLOG-5 III 分光光度計。

3) 恒温槽——HAAKE 循環恒温水槽。

3. 試料 神奈川県内 S 下水道終末処理場における処理過程の概要及び試料採取地点を Fig. 1 に示した。S 処理場の流入水中の工場排水の割合は 30—50% とされている。

水試料として、沈砂池前の流入水 (A 地点、以下流入水)、最初沈殿池後処理水 (B 地点、以下初沈処理水) 及び最終沈殿池後処理水 (C 地点、以下最終処理水) を昭和58年3月16日午前10時から17日午前6時まで4時間毎に6回採水した。ただし、3月17日午前6時の流入水については、3時過ぎから降り始めた雨の影響で流入水量及び SS 濃度が急上昇したためデータから除いた。採水時の流入水量 (ポンプ揚水量) は 4.8×10^3 — 5.4×10^3 m³/h、平均 5.0×10^3 m³/h であった。

最初沈殿池の引抜汚泥の濃縮槽 (D 地点、以下初沈汚泥) 及び加圧浮上濃縮後の余剰汚泥 (E 地点、以下余剰汚泥) を採取した。初沈汚泥及び余剰汚泥を遠心分離 (2000 rpm) してできるだけ水分を除去した後、大型シャーレに移し、ドラフト中で風乾後、ボールミルで16時間粉碎し、メッシュ No. 28 のふるいにかける汚泥試料とし、以下の実験に使用した。また、遠心分離後の水層を東洋ろ紙 5A でろ過し、汚泥間隙水とした。

4. 分析方法 既報⁶⁾に準じて水試料及び汚泥試料中の LAS の分析を行った。

1) 水試料中の LAS の分析方法⁶⁾——水試料 100 ml に対して 1 N 硫酸 1 ml、0.025% (w/v) メチレンブルー溶液を 10—20 ml 加えて10分間放置後、メチレンブルーとコンプレックスを形成しない結合型 LAS を抽出する目的で、四塩化炭素 30 ml で2回抽出し、四塩化炭素層を蒸発皿に分取した。次いで、メチレンブルーと結合した遊離型 LAS を 1,2-ジクロロエタン 30 ml で2回抽出し、1,2-ジクロロエタン層を別の蒸発皿に分取した。溶媒をドラフト中で風乾後、残さをエタノール 50 ml で溶解し、減圧下 40°C でエタノールを留去した。この残さに 50% (v/v) エタノールを正確に 1—2 ml 加えて溶解し、HPLC 試料とした。

2) 汚泥試料中の LAS の分析方法⁶⁾——汚泥試料 1—

Fig. 1. Sampling Points in the System of Wastewater Treatment Plant

A, influent; B, primary effluent; C, secondary effluent; D, raw sludge; E, excess sludge.
 Process information: grit chamber volume, 110.3 m³; primary sedimentation volume, 2688 m³×4; aeration tank volume, 7680 m³×4; secondary sedimentation tank volume, 4084 m³×4; chlorination tank volume, 2880 m³.

5gを円筒ろ紙に入れ、ベンゼン-メタノール(1+1)100mlを用いソックスレー抽出器で8時間還流抽出した。

なす型フラスコに抽出液を移し、減圧下40°Cで溶媒を留去後、蒸留水200mlを加え、沸騰水浴中で20分間加熱してLASを溶解させた。更に蒸留水100mlで10分間加熱溶解させた後、溶解液を合わせ東洋ろ紙5Aでろ過して試験溶液とし、以下、1)に従った。しかし、HPLCにおいて、余剰汚泥中にはUVまたは蛍光のどちらの検出波長を使用しても分離されない妨害物質が存在し、これらを除去するために陽イオン交換樹脂カラムクロマトグラフィーを行った。四塩化炭素及び1,2-ジクロロエタンで抽出風乾後の残さを、それぞれDowex 50W-X8のカラムにエタノール20mlで吸着させ、エタノール200mlで溶出した。溶媒を減圧下留去し、残さにエタノールを正確に1-5ml加えて溶解し、HPLC試料とした。

3) HPLCによるLASの分析⁶⁾——以下の条件によりLASの分析を行った。

カラム：島津PCH-05(内径4×250mm)、移動相：0.08% (w/v) リン酸水素二ナトリウム-50% (v/v) エタノール、カラム温度：30°C、流速：0.2-0.4 ml/min、注入液量：5 µl、検出波長：UV 225 nm 及び蛍光分光 Ex 225 nm (スリット幅10nm) Em 289 nm (スリット幅10nm)。

ピーク高さ法またはピーク面積法によりあらかじめ作成したC₁₂-LASの検量線を用い、C₁₀-, C₁₁-, C₁₃-及び

C₁₄-LAS量をC₁₂-LAS換算量として表した。また、1,2-ジクロロエタン抽出部及び四塩化炭素抽出部のC₁₀-, C₁₁-, C₁₂-, C₁₃-及びC₁₄-LAS量をそれぞれ合計したものを遊離型LAS濃度及び結合型LAS濃度とした。

4) メチレンブルー活性物質(MBAS)及び懸濁物質(SS)——MBAS及びSSについては、JIS K0102工場排水試験方法記載の陰イオン界面活性剤及び懸濁物質の項に準じて分析を行った。

5. LASの除去率 各処理過程におけるLASの除去率はLASの日平均濃度から次式に従って求めた。

最終沈殿池における除去率は、 $\left[\frac{\text{流入水の日平均濃度 (mg/l)} - \text{初沈処理水の日平均濃度 (mg/l)}}{\text{流入水の日平均濃度 (mg/l)}} \right] \times 100$ に従って求めた。また、曝気槽及び最終沈殿池での除去率は、 $\left[\frac{\text{流入水中の日平均濃度 (mg/l)} - \text{最終処理水の日平均濃度 (mg/l)}}{\text{流入水の日平均濃度 (mg/l)}} \right] \times 100$ を全除去率とし、全除去率から最初沈殿池での除去率を差し引いたものとした。

6. LAS負荷量収支 S処理場の昭和58年3月16日採水時の日平均値から、流入量12万t/日(5000 m³/時×24)、また、3月の汚泥量の日平均値から初沈汚泥量10 t/日(流量200 m³/日、固形分5%)、余剰汚泥量8 t/日(流量250-300 m³/日、固形分2.8%)としてLAS負荷量及び汚泥残存量を計算した。また、最初沈殿池の処理量は流入負荷量(A地点)から初沈処理水負荷量(B地点)を差し引いた量とし、曝気槽及び最終沈殿池

TABLE I. Concentration and Distribution of LAS for the Wastewater in the Treatment Plant

Sample	Sampling point	Carbon numbers of LAS					Total LAS
		C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	
Influent	(A)						
1) Free LAS							
Mean (mg/l)		0.05	0.17	0.11	0.09	0.01	0.43
Range (mg/l)		0.02—0.09	0.13—0.21	0.08—0.13	0.08—0.10	N.D.—0.02	0.34—0.53
Percent of LAS							
Mean (%)		12	40	26	21	2.3	
Range (%)		5.6—17	36—43	23—28	19—25	0—5.6	
Detected No. /Sample No.		5/5	5/5	5/5	5/5	2/5	
2) Complex LAS							
Mean (mg/l)		0.24	0.71	0.55	0.46	0.08	2.0
Range (mg/l)		0.15—0.29	0.52—0.88	0.43—0.67	0.42—0.49	0.06—0.10	1.7—2.4
Percent of LAS							
Mean (%)		12	36	28	23	4.0	
Range (%)		8.8—13	31—37	25—28	19—29	3.0—4.7	
Detected No. /Sample No.		5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	
Primary effluent	(B)						
1) Free LAS							
Mean (mg/l)		0.03	0.06	0.05	0.04	N.D.	0.18
Range (mg/l)		0.02—0.04	0.04—0.08	0.03—0.08	0.03—0.06	N.D.	0.15—0.24
Percent of LAS							
Mean (%)		17	33	28	22	0	
Range (%)		12—22	24—39	17—33	17—35	0	
Detected No. /Sample No.		6/6	6/6	6/6	6/6	0/6	
2) Complex LAS							
Mean (mg/l)		0.26	0.71	0.55	0.45	0.07	2.0
Range (mg/l)		0.14—0.35	0.43—0.89	0.36—0.68	0.33—0.65	0.04—0.10	1.3—2.6
Percent of LAS							
Mean (%)		13	36	28	23	3.5	
Range (%)		11—15	33—38	25—30	17—25	3.0—5.0	
Detected No. /Sample No.		6/6	6/6	6/6	6/6	6/6	
Secondary effluent	(C)						
1) Free LAS							
Mean (mg/l)		0.02	0.02	0.05	0.01	0.01	0.11
Range (mg/l)		N.D.—0.04	N.D.—0.03	0.03—0.09	N.D.—0.05	N.D.—0.03	0.03—0.22
Percent of LAS							
Mean (%)		18	18	45	9.1	9.1	
Range (%)		0—38	0—25	38—100	0—23	0—14	
Detected No. /Sample No.		5/6	6/6	6/6	2/6	1/6	
2) Complex LAS							
Mean (mg/l)		0.05	0.06	0.10	0.03	0.03	0.27
Range (mg/l)		0.02—0.08	0.03—0.09	0.05—0.13	0.01—0.05	N.D.—0.03	0.11—0.35
Percent of LAS							
Mean (%)		19	22	37	11	11	
Range (%)		15—29	21—29	36—54	7.1—15	0—11	
Detected No. /Sample No.		6/6	6/6	6/6	6/6	3/6	

N.D. : less than 0.01 mg/l.

TABLE II. Subsidiary Analytical Results for the Wastewater in the Treatment Plant

Sample	Sample No.	Sampling point	MBAS (mg/l)		SS (mg/l)		pH	
			Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range
Influent	5	(A)	5.1	3.7—6.1	110	72—186	7.4	7.3—7.6
Primary effluent	6	(B)	4.4	3.2—5.0	71	59—101	7.3	7.3—7.4
Secondary effluent	6	(C)	0.41	0.33—0.57	9.6	6.8—13	7.4	7.3—7.4
Removal during primary process (%)			14		35			
Removal during secondary process (%)			78		56			
Total removal (%)			92		91			

の処理量は初沈処理水負荷量 (B地点) から最終処理水負荷量 (C地点) を差し引いた量として計算した。

実験結果

1. 処理水中の LAS

1.1 処理過程における LAS 濃度と時間変動 流入水, 初沈処理水及び最終処理水における LAS 濃度をそれぞれ Table I に, 日変動を Fig. 2 に示した。

流入水では遊離型 LAS より結合型 LAS が多量に存在し, 遊離型 LAS 濃度が 0.34—0.53 mg/l, 平均 0.43 mg/l であるのに対して, 結合型 LAS 濃度は 1.7—2.4 mg/l, 平均 2.0 mg/l であった。初沈処理水でも結合型 LAS が多量に存在し, 遊離型 LAS 濃度が 0.15—0.24 mg/l, 平均 0.18 mg/l に対して, 結合型 LAS 濃度は 1.3—2.6 mg/l, 平均 2.0 mg/l で流入水とほぼ同様な分析値であった。また, 最終処理水では遊離型 LAS 濃度 0.03—0.22 mg/l, 平均 0.11 mg/l, 結合型 LAS 濃度は 0.11—0.35 mg/l, 平均 0.27 mg/l でいずれも低濃度であったが, ここでも結合型 LAS の量が遊離型 LAS に比べ多かった。各処理過程における LAS 濃度の日変動では, 午後10時に採水した初沈処理水中の結合型 LAS 濃度で最高値 2.6 mg/l が測定された。流入水の遊離型 LAS では午後2時と午後10時に小さいピークが見られたが変動は小さかった。結合型 LAS では午後2時の流入水にピークが認められた。

各処理過程処理水中の MBAS, SS 及び pH の分析値及び除去率を Table II に示した。

1.2 除去率 各処理過程における LAS の除去率を実験方法 5 に従って求め, Fig. 3 に示した。

最初沈殿池における遊離型 LAS の除去率は58%, 結合型 LAS では0%であった。曝気槽から最終沈殿池へ至る過程での除去率は遊離型 LAS で16%, 結合型 LAS で87%であった。また, 流入から最終沈殿池までの過程の全除去率は, 遊離型 LAS で74%, 結合型 LAS で87%であった。

従来, 陰イオン界面活性剤の指標として用いられてい

Fig. 2. Diurnal Variation of LAS in Each Process of Treatment

—●—, free LAS in influent; —○—, complex LAS in influent; —■—, free LAS in primary effluent; —□—, complex LAS in primary effluent; —▲—, free LAS in secondary effluent; —△—, complex LAS in secondary effluent.

る MBAS の除去率は, Table II に示したごとく, 最初沈殿池で14%, 曝気槽及び最終沈殿池で78%, 全除去率92%を示し, メチレンブルーと反応する遊離型 LAS の全除去率と明らかに異なっていた。

1.3 LAS のアルキル基の分布 Swisher,⁷⁾ 大場ら⁸⁾ は, LAS の生分解実験においてアルキル基の長い LAS ほど生分解され易いと報告している。また, 山本ら,⁹⁾ 吉村ら¹⁰⁾ は, 堆積有機物及び活性汚泥を用いた吸着実験においてアルキル基の長い LAS ほど吸着され易く, 吸着機構が LAS の疎水性構造に関係すると考察している。そこで, 各処理過程における吸着及び生分解等の挙動を明らかにする目的で, 処理水及び汚泥中のアルキル基の分布を調査した。処理水中の LAS のアルキル基の分布の概要を Table I に示した。

Fig. 3. Removal of LAS, Methylene Blue-Reactive Substances and Suspended Solids

MBAS, methylene blue-reactive substances; SS, suspended solids.

流入水中では、遊離型で C_{14} -LAS が5試料中2試料測定されたのに対し、結合型では全試料から検出された。

初沈処理水では、遊離型で C_{14} -LAS が全く検出されなかった。しかしながら、流入水と比較してアルキル基の長さに比例した増減の傾向は認められなかった。結合型では C_{14} -LAS が全試料から検出され、 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、及び C_{14} -LAS の割合が流入水中とほぼ同じ値を示し、結合型 LAS が最初沈殿池でほとんど沈殿処理されなかった1.2の結果と良く一致していた。

最終処理水の遊離型 LAS では、 C_{14} -LAS は6試料中1試料、 C_{13} -LAS では6試料中2試料検出され、流入水及び初沈処理水と比較して C_{13} -LAS の検出率の低下が認められた。しかしながら、アルキル基の長さに比例した増減の傾向は初沈処理水と同様に認められず、長鎖の LAS ほど生分解され易いという従来^{7,8)}の知見と異なった結果が得られた。結合型 LAS では、 C_{13} -LAS が全試料から、また、 C_{14} -LAS も6試料中2試料から検出され、長鎖の LAS の検出率及び割合が減少する傾向は認められなかった。

2. 汚泥中の LAS 濃度とアルキル基の分布

初沈汚泥及び余剰汚泥中の LAS 濃度及びアルキル基の分布を Table III に示した。初沈汚泥中には遊離型 LAS が平均 $2200 \mu\text{g/g}$ (乾燥重量) と高濃度に存在し、結合型 LAS は平均 $240 \mu\text{g/g}$ (乾燥重量) で遊離型の11%に相当していた。しかし、汚泥間隙水中では遊離型 LAS は 0.67 mg/l 存在し、結合型 LAS は 3.9 mg/l で、遊離型は結合型 LAS の17%であった。

余剰汚泥中の LAS 濃度は、遊離型で平均 $27 \mu\text{g/g}$,

結合型は $16 \mu\text{g/g}$ で、初沈汚泥中の LAS 濃度と比較し低レベルであった。また、汚泥間隙水中の LAS 濃度は遊離型で 0.24 mg/l 、結合型で 0.41 mg/l であった。

初沈汚泥中のアルキル基の割合を流入水と比較すると遊離型及び結合型共に、アルキル基の長さに比例した増減の傾向は認められなかった。

余剰汚泥中のアルキル基の割合を初沈処理水と比較すると遊離型及び結合型共に、アルキル基の長さに比例した増減の傾向は認められなかった。

3. LAS 負荷量収支

処理水及び汚泥中の LAS 濃度を最終的に評価し、終末処理場における LAS の挙動を明らかにするために1日当りの LAS 負荷量収支を検討した。実験方法6に従って LAS 負荷量及び汚泥残存量を計算し結果を Fig. 4 に示した。

遊離型 LAS の最初沈殿池の処理量は、流入負荷量 52 kg/日 から初沈処理水負荷量 22 kg/日 を差し引いた量に相当し、 30 kg/日 であった。初沈汚泥 (D地点) 中の遊離型 LAS 残存量は 22 kg/日 で、最初沈殿池の処理量に対する残存率は73%で、初沈汚泥中に遊離型 LAS の蓄積が認められた。結合型 LAS の流入負荷量は 240 kg/日 で遊離型 LAS の4.6倍であったが、最初沈殿池ではほとんど処理されず、初沈汚泥中の結合型 LAS 残存量もまた 2.4 kg/日 と少なく、結合型 LAS の流入負荷量に対して残存率は1%であった。

曝気槽及び最終沈殿池の処理量は、遊離型で 9 kg/日 、結合型で 210 kg/日 であった。余剰汚泥 (E地点) 中の LAS 残存量は、遊離型で 0.22 kg/日 、結合型で 0.13 kg/日 で、曝気槽及び最終沈殿池の処理量に対して残存

TABLE III. Concentration and Distribution of LAS for the Sludge and Interstitial Water in the Treatment Plant

Sample	Sampling point	Carbon numbers of LAS					Total LAS
		C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	
Raw sludge (D)							
1) Free LAS (μg/g dry weight)		240	420	900	610	28	2200
Percent of LAS (%)		11	19	41	28	1.3	
Detected No./Sample No.		1/2	1/2	2/2	2/2	2/2	
2) Complex LAS (μg/g dry weight)		15	17	84	110	11	240
Percent of LAS (%)		6.3	7.1	35	46	4.6	
Detected No./Sample No.		1/2	1/2	2/2	2/2	2/2	
Interstitial water of raw sludge (D)							
1) Free LAS (mg/l)		0.02	0.13	0.24	0.24	0.04	0.67
Percent of LAS (%)		3.0	19	36	36	6.0	
2) Complex LAS (mg/l)		0.06	0.74	1.3	1.5	0.32	3.9
Percent of LAS (%)		1.5	19	33	38	8.2	
Excess sludge (E)							
1) Free LAS (μg/g dry weight)		9.0	6.6	8.8	2.1	0.2	27
Percent of LAS (%)		33	24	33	7.8	0.7	
Detected No./Sample No.		2/2	2/2	2/2	2/2	1/2	
2) Complex LAS (μg/g dry weight)		6.0	2.3	4.7	2.6	0.5	13
Percent of LAS (%)		38	14	29	16	3.1	
Detected No./Sample No.		2/2	2/2	2/2	2/2	2/2	
Interstitial water of excess sludge (E)							
1) Free LAS (mg/l)		0.01	0.05	0.08	0.08	0.02	0.24
Percent of LAS (%)		4	21	33	33	8	
2) Complex LAS (mg/l)		0.06	0.10	0.12	0.10	0.03	0.41
Percent of LAS (%)		15	24	29	24	7	

率は、遊離型で2%、結合型で0.06%で、遊離型、結合型 LAS 共に余剰汚泥中に蓄積されないことが認められた。

考 察

1. 最初沈殿池における LAS の挙動

最初沈殿池における遊離型 LAS の除去率は58%を示し、負荷量収支から処理量 30 kg/日 に対して73%に相当する遊離型 LAS 22 kg/日 が残存していることが明らかになった。更に、結合型 LAS の除去率は0%で、初沈汚泥残存量が流入負荷量 240 kg/日 の1%に相当する 2.4 kg/日 であったことから、最初沈殿池では結合型に比べ遊離型 LAS が優先的に SS に吸着され、SS の沈殿に伴って処理されたと考えられる。初沈汚泥量10 t (乾燥重量)/日 は、最初沈殿池で SS が沈殿処理された量に相当し、SS の除去率は流入時間によって変動が激しいが、平均35%であった。しかし、これらの結果からは、最初沈殿池で遊離型 LAS が SS に吸着され沈殿するのか、または既に流入時点で遊離型 LAS が SS に吸着されており、最初沈殿池で SS と共に処理されるのか

不明である。最初沈殿池において、遊離型 LAS 処理量と SS 処理量との関係で相関が認められないことから、SS への吸着と既に吸着された SS の沈殿が同時に行われていると考えられるが、詳細については明らかでない。

2. 曝気槽及び最終沈殿池における LAS の挙動

活性汚泥により LAS が処理されるという報告^{11,12)}は多いが、曝気槽では吸着と好氣的生分解が同時に行われ、LAS の処理が吸着によるものかまたは生分解によるものか明らかでない。吉村ら^{10,13)}は活性汚泥への吸着と生分解との関係を調べ、活性汚泥への LAS (遊離型) の吸着速度は早く、5分後で66%、約1時間で吸着平衡に達し吸着率は80%と報告している。活性汚泥への吸着速度が早いことから遊離型 LAS が活性汚泥により処理される際に、先ず活性汚泥への吸着が行われると考えられるが、結合型 LAS については明らかでない。本報における S 処理場の活性汚泥浮遊物 (MLSS) 濃度は 1400—1600 mg/l、曝気槽で4時間滞留することから遊離型 LAS については充分吸着平衡に達していると考え

Fig. 4. Material Balance of LAS in the Wastewater Treatment Plant

られる。しかしながら、今回の調査によると、曝気槽及び最終沈殿池の除去率は遊離型 LAS で16%，結合型 LAS で87%を示し、活性汚泥による処理では結合型 LAS が遊離型 LAS より優先された結果が得られた。

活性汚泥へ吸着後の生分解について吉村ら¹³⁾は、都市下水処理場の活性汚泥4試料中1試料から LAS を 100 $\mu\text{g/g}$ (乾燥重量) 検出し、更に回分式活性汚泥処理試験を行い、LAS は7時間後で汚泥中に 920 $\mu\text{g/g}$ (残存率 10%)、24時間後では 210 $\mu\text{g/g}$ (残存率 2%) 残存したと報告している。

本報では、吸着後の遊離型及び結合型 LAS の生分解について、曝気槽及び最終沈殿池の処理量と、余剰汚泥中の残存量から評価を試みた。Fig. 4 に示した負荷量収支から、曝気槽及び最終沈殿池の処理量 (遊離型 LAS 9 kg/日、結合型 LAS 210 kg/日) に対して、余剰汚泥の LAS 残存率は遊離型で2%，結合型で0.06%であることが明らかになった。また、S 処理場における処理水の平均滞留時間は曝気槽 4 時間、最終沈殿池 2 時間の計 6 時間であるが、活性汚泥へ吸着後生分解されると考えると、活性汚泥が余剰汚泥として処理されるまでの汚泥滞留時間 (SRT)¹⁴⁾ が LAS の最大生分解時間と考えられる。S 処理場の SRT は 9 日であった。したがって、この期間中に活性汚泥に吸着された LAS は遊離型、結合型 LAS 共に生分解されているものと推測される。

結合型 LAS の成分、吸着及び生分解についての詳細は、その分解生成物と共に今後の課題と考えられる。

総 括

下水道終末処理場における LAS の挙動を検討し、次の結果を得た。

1. 流入水中には、遊離型に比べ結合型が多く、遊離型 LAS 濃度は 0.34—0.53 mg/l (日平均 0.43 mg/l)、結合型 LAS 濃度は 1.7—2.4 mg/l (日平均 2.0 mg/l) であった。

2. 初沈処理水では、遊離型 LAS 濃度は 0.15—0.24 mg/l (日平均 0.18 mg/l)、結合型 LAS 濃度は 1.3—2.6 mg/l (日平均 2.0 mg/l) で、結合型 LAS 濃度は流入の濃度とほぼ同じであった。

3. 最終処理水では、遊離型 LAS 濃度は 0.03—0.22 mg/l (日平均 0.11 mg/l)、結合型 LAS 濃度は 0.11—0.35 mg/l (日平均 0.27 mg/l) でともに低濃度であった。

4. 最初沈殿池での除去率は遊離型で58%，結合型で0%で、最初沈殿池では結合型 LAS よりも遊離型 LAS が優先的に除去された。曝気槽及び最終沈殿池での除去率は、遊離型で16%，結合型で87%であった。全処理過程における除去率は、遊離型で74%，結合型で87%であった。

5. 初沈汚泥中の遊離型 LAS は 2200 $\mu\text{g/g}$ (乾燥重量)、結合型が 240 $\mu\text{g/g}$ であった。余剰汚泥中の遊離型 LAS は 27 $\mu\text{g/g}$ 、結合型 16 $\mu\text{g/g}$ であった。

6. 処理水及び汚泥において遊離型、結合型いずれの場合も、より長い炭素鎖を持つ LAS がより短い炭素鎖を持つ LAS よりも除去され易いという傾向は認められなかった。

7. LAS 負荷量収支から算出した初沈汚泥中の遊離型 LAS の残存量は 22 kg/日で、残存率は最初沈殿池の処理量 (30 kg/日) に対し 73%，結合型 LAS の残存量は 2.4 kg/日、残存率は流入負荷量 (240 kg/日) に対

して1%で、初沈汚泥中に遊離型 LAS が蓄積されることを確認した。

8. 余剰汚泥中の残存率は、曝気槽及び最終沈殿池の処理量（遊離型 9 kg/日、結合型 210 kg/日）に対し遊離型で2%，結合型で0.06%で、余剰汚泥中に蓄積する傾向は認められなかった。

謝辞 本研究に際し、試料の採取にご協力頂きました神奈川県下水道公社の皆様に、また、分析にご助力頂きました神奈川県衛生研究所環境化学科の皆様に深く感謝致します。

引用文献

- 1) 第1報：宇都宮曉子，伊藤伸一，節田節子，内藤昭治，下里武治，衛生化学，**26**，159 (1980)。
- 2) Von W. Janicke, G. Hilge, *Tenside Deterg.*, **16**, 117 (1979)。
- 3) 伊藤伸一，内藤昭治，油化学，**31**，367 (1982)。
- 4) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser-u. Schlammuntersuchung 3. Aufl., System-Nr. H 23, la. Weinheim/Bergstr. 1960—1975。
- 5) A. Neufahrt, P. Hartz, W. Knauf, W. Kupfer, Biologische eliminierung vonkationtensiden und deren verhalten gegenüber einem β -mesosaproben okosystem. Int. Kongr. f. Grenzflächenaktive Stoffe, Moskau 1976。
- 6) 宇都宮曉子，池田辰男，高松和幸，内藤昭治，分析化学，**29**，837 (1980)。
- 7) R.D. Swisher, "Surfactant Biodegradation," ed. by Marcel Dekker, Inc., New York, 1967, p.185。
- 8) 大場健吉，杉山豊樹，三浦千明，森崎やよい：日本水産学会誌，**43**，1001 (1977)。
- 9) 山本修一，石渡良志，本波裕美：水質汚濁研究，**4**，65 (1981)。
- 10) 吉村孝一，中栄篤男，水質汚濁研究，**5**，19 (1982)。
- 11) 須藤隆一，大越芳男，水処理技術，**4**，37 (1963)。
- 12) 高橋俊三，広瀬真久，水処理技術，**7**，17 (1966)。
- 13) 吉村孝一，中栄篤男，水質汚濁研究，**5**，63 (1982)。
- 14) 星野芳生，下水道協会誌，**17**，116 (1980)。