都市下水処理によるアニオン界面活性剤 除去に関する検討

関 口 一・三浦千明・八木良一・大場健吉

ライオン油脂株式会社 (東京都江戸川区平井 7-13-12)

Individual Removals of Anionic Surfactants in Municipal Sewage Treatment Plants

Hitoshi SEKIGUCHI, Kazuaki MIURA, Ryōichi YAGI and Kenkichi ŌBA

Lion Fat & Oil Co. Ltd., (7-13-12, Hirai, Edogawa-ku, Tokyo)

The individual removals of linear alkylbenzene sulfonate (LAS), branched alkylbenzene sulfonate (ABS), alpha olefin sulfonate (AOS) and sulfate type surfactants in sewage treatment plants have been examined for one year. This was accomplished by infra-red spectroscopic analysis of anionic surfactants in raw municipal sewage and effluent from sewage treatment plants.

The individual removals of anionic surfactants in sewage treatment plant were ca. 85%, 35%, and 100% for LAS, ABS, and AOS and sulfate-type surfactants, respectively. Then, the removals of biochemical oxygen demand (BOD) and soluble total organic carbon (TOC) were 90 and 68% respectively.

1 緒 言

合成アニオン界面活性剤の下水処理場における除去性についてはこれまでに Mann^{1),2),3)} や Janicke⁴⁾ などによって実験用にコントロールされた条件下で各界面活性剤別にフィードしながらコミュニティプラントを用いた野外実験やモデル実験によって、メチレンブルー活性物質 (MBAS) あるいは有機物としての除去率から検討されている。しかし実際には合成洗剤は都市下水中で相互に、あるいは他の有機物と共存し、特に実験用にコントロールされるようなことなく処理される。そこでこのような通常の運転状態にある都市下水処理場において各種の界面活性剤が実際にどの程度除去されているかは非常に興味深い問題である。これまでにこの種の検討が充分なされなかったのはおのおのの界面活性剤を同時に分離して分析することができなかった点にある。最近、関口ら⁵⁾ によって開発された分析法によってこの点が解決されたので、通常の運転状態にある下水処理場における直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 (LAS), 枝分れ鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 (ABS), α -オレフィンスルホン酸塩 (AOS) および硫酸エステル塩 (Sulfates) の各個別の除去性 (吸着, 分解を含む) について検討を行った。また同時に溶解性全有機炭素 (TOC) および全リン (Total-P) 中に占める洗剤由来の有機炭素とリンの割合を推定した。

2 実 験

都市下水処理場の二次処理 (活性汚泥法) による合成アニオン界面活性剤の個々の除去性を検討するため、1 年間にわたって 2 か所の処理場の流入下水道と放流水中の MBAS 濃度とアニオン界面活性剤の組成を分析した。両下水処理場とも下水道と放流水の 24 hr にわたる 1 日の平均的組成を代表する合成試料を採取して分析に供した。両下水処理場の処理能力は処理場 A が 450,000 m³/day, B が 360,000 m³/day で両処理場とも、合流式処理場である。分析は MBAS 濃度⁶⁾, アニオン界面活性剤組成⁵⁾, 全有機炭素濃度 (TOC; Beckman 社製 TOC 分析計 915 型使用) 全酸素要求量 (TOD; Ionics 社製 TOD 分析計 225 型使用), BOD および Total-P⁷⁾ について行った。

アニオン界面活性剤組成の分析法の原理は次に示すとおりである。まずアニオン界面活性剤をメチレンブルーとの複合体としてクロロホルムで抽出する。次に加水分解によってサルフェート系界面活性剤をスルホネート系のものと分離、除去する。スルホネート系界面活性剤は AOS が存在した場合を想定してその二重結合を飽和するため水素添加を行った後、イオン交換によってメチレンブルーをはずす。この操作によってメチレンブルーはイオン交換樹脂に吸着され、界面活性剤は流出液中に R-SO₃·H とし得られる。さらに塩化チオニルによって

スルホニルクロリド誘導体とした後、IR 分析によって LAS, ABS および AOS の組成を求める。IR 分析時のキーバンドは LAS が 640 cm^{-1} , ABS が 618 cm^{-1} , AOS が 524 cm^{-1} ⁸⁾ である。またサルフェート系界面活性剤の含有量は加水分解による MBAS の減少量から求める。

また洗剤に由来する有機炭素およびリンの濃度は次式によって推定した。

$$\text{Det. - TOC} = \text{MBAS} \times \frac{349.6}{444.6} \times 0.60$$

$$\text{Det. - P} = \text{MBAS} \times \frac{349.6}{444.6} \times 0.17$$

349.6 : 1971 年の原料消費量から求めたアニオン系界面活性剤の平均分子量。
444.6 : MBAS 分析用標準物質ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウムの分子量。
0.60 : 有機炭素濃度/界面活性剤濃度の計算値, 各界面活性剤別の値を使用量で加重平均して求めた。
0.17 : 1971 年の洗剤用として使用されたリンの量を同年の洗剤用として使用されたアニオン界面活性剤量で除した値。

3 結果および考察

MBAS 濃度と除去率は Table-1 に示すように、濃度は生下水中で $5.7\sim 14.0\text{ mg/l}$,

平均 8.3 mg/l , 放流水中で $0.3\sim 4.7\text{ mg/l}$, 平均 1.9 mg/l , 除去率は $42.0\sim 94.7\%$ 平均 77% であった。12 月に低除去率が観察されたのは降雨による影響と思われる。

生下水および放流水中のアニオン界面活性剤の組成と各個別の除去率ならびに BOD, TOC, TOD の分析結

Table-1 Concentration and removal of MBAS*

Sewage treatment plant	A			B		
	Influent (mg/l)	Effluent (mg/l)	Removal (%)	Influent (mg/l)	Effluent (mg/l)	Removal (%)
1972 Oct.	8.4	1.8	78.6	8.1	2.3	71.6
Nov.	7.9	1.7	78.5	7.3	1.8	75.3
Dec.	7.2	3.1	56.9	8.1	4.7	42.0
1973 Jan.	8.4	1.8	78.5	—	—	—
Feb.	7.7	1.3	83.1	7.5	1.7	77.3
Mar.	9.1	2.1	76.9	9.1	1.8	80.2
Apr.	10.4	3.3	68.3	—	—	—
May	10.6	1.2	88.7	14.0	1.3	90.7
Jun.	9.1	2.4	71.4	—	—	—
Jul.	8.8	2.6	70.5	—	—	—
Aug.	5.7	0.3	94.7	6.5	1.2	81.5
Sep.	5.1	0.3	94.1	6.5	0.8	87.7
Min.	5.1	0.3	56.9	6.5	0.8	42.0
Max.	10.6	3.3	94.7	14.0	4.7	90.7
Mean	8.2	1.8	78.4	8.4	2.0	75.8

* Determined as sodium di-2-ethylhexyl sulfosuccinate.

Table-2 Composition of anionic surfactants in sewage and individual removal in sewage treatment, and data of BOD, TOC and TOD.

Sewage treatment plant			Surfactant ratio				BOD	TOC	TOD
			LAS(%)	ABS(%)	AOS(%)	Sulfates (%)			
A	Inf.	Min.	67.5	5.0	1.2	12.9	94 mg/l	64.9 mg/l	187 mg/l
		Max.	79.8	11.5	2.8	21.2	163	108.9	417
		Mean	73.4	7.5	2.0	17.1	144	82.2	286
	Eff.	Min.	48.0	28.0	0.0	0.0	10	12.5	50
		Max.	72.0	52.0	0.0	0.0	18	32.1	93
		Mean	64.6	35.4	0.0	0.0	13	23.0	70
	Re. (n=12)	Min.	77.9	0.0	100	100	84.0%	53.5%	68.9%
		Max.	97.4	81.6	100	100	92.7	85.1	80.3
		Mean	86.1	39.2	100	100	92.1	71.4	75.0
B	Inf.	Min.	65.9	6.8	1.1	11.5	93 mg/l	69.1 mg/l	275 mg/l
		Max.	78.2	12.9	2.2	19.9	220	117.1	401
		Mean	74.7	8.2	1.9	15.7	132	93.3	357
	Eff.	Min.	31.1	19.5	0.0	0.0	7	24.0	103
		Max.	80.5	68.9	0.0	0.0	18	44.9	166
		Mean	59.9	40.1	0.0	0.0	15	36.7	132
	Re. (n=8)	Min.	58.3	0.0	100	100	86.2%	49.6%	56.4%
		Max.	96.9	54.0	100	100	92.9	74.9	74.3
		Mean	83.6	31.0	100	100	88.6	62.6	63.1

Inf. ... Influent, Eff. ... Effluent, Re. ... Removal

Table-3 Load of phosphorus and TOC originating from detergents in raw municipal sewage

Sewage treatment plant	Phosphorus			TOC		
	Det.-P (mg/l)	Total-P (mg/l)	Det.-P%	Det.-TOC (mg/l)	TOC (mg/l)	Det.-TOC%
A	Min.	0.7	3.4	11.6	2.4	64.9
	Max.	1.4	5.7	31.1	5.0	108.9
	Mean	1.1	4.3	25.3	3.9	82.2
B	Min.	0.9	2.9	17.0	3.1	69.1
	Max.	1.8	5.0	42.3	6.6	117.1
	Mean	1.1	4.1	27.4	4.0	93.3

果を **Table-2** に示す。生下水中の LAS, ABS, AOS および Sulfates の比率は両処理場の平均でのおおの約 74%, 8%, 2%, 16% であった。この値はアニオン界面活性剤の原料消費量から推定される値とおおむね一致しているものと考えられる。また放流水中には平均値で LAS が 63%, ABS が 37% の割合で存在し, AOS と Sulfates は検出されなかった。下水処理による各界面活性剤の個別の除去率は平均で LAS が 85%, ABS が 35%, AOS と Sulfates が 100% であった。ここで, BOD 除去率が約 90%, TOC 除去率が約 68% であることと比較して 85% という LAS の除去率はほぼ理解できる値であろう。しかし, さらに被処理特性がすぐれた界面活性剤を指向するなら, その候補としては本研究においても示されたように, LAS に比較していっそう分解除去されやすい特性から, AOS や硫酸エステル塩系界面活性剤などがあげられる。また, TOD は TOC とほぼ同様な除去率を示した。

付随的な研究として都市下水中の汚濁物質中に占める洗剤由来物質の割合についてリンと有機物について検討した。**Table-3** に都市下水中での洗剤の使用によって生ずるリンと TOC 負荷の割合を示す。この割合の算出は **2 実験** に示すように MBAS 濃度の実測値と統計的数値を基に行った。

都市下水中における洗剤に由来するリンおよび TOC のそれぞれ Total-P, TOC 中に占める割合は平均値で

26% および 4.5% であった。

本研究を実施するに当たり, 試料の採取等, 終始御指導を頂きました両下水処理場関係者各位, ならびにデータ発表に際し, 裁可および助言を賜りました東京都下水道施設管理担当の方に心から感謝の意を表します。

(昭和 49 年 11 月 1 日受理)

文 献

- 1) A.H. Mann, V.W. Reid, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **48**, 588-594 (1971)
- 2) A.H. Mann, V.W. Reid, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **48**, 794-797 (1971)
- 3) A.H. Mann, V.W. Reid, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **48**, 798-799 (1971)
- 4) W. Janicke, *Water Research*, **5**, 917-931 (1971)
- 5) H. Sekiguchi *et al.*, (投稿中)
- 6) D.C. Abbott, *Analyst*, **87**, 286-293 (1962)
- 7) A.P.H.A., *Standard Methods for Examination of Water and Waste Water*, p. 526-530 (1971) New York
- 8) 永井敏雄ら, *工化*, **73**, 1968-1970 (1970)