〈論 文〉

LASの生物酸化が活性炭吸着性に及ぼす影響

Effects of Biodegradation of LAS on Activated Carbon Adsorption

中野重和*, 林 勝巳*, 北川睦夫**

Shigekazu NAKANO Katsumi HAYASHI Mutsuo KITAGAWA

Abstract

Effects of biodegradation of LAS on activated carbon were investigated to obtain some basic information on the combination of wastewater treatment process.

LAS (*p*-*n*-dodecylbenzenesulfonate) was subjected to biodegradation by shaking culture method using unacclimated activated sludge. Filtrate of these culture were put to adsorption equilibrium test on activated carbon. All tests were conducted at 25°C and the initial concentration of LAS was 30 mg/l. LAS was detected mainly as methylene blue active substance and total organic carbon.

LAS was biodegraded more easily when coexisting with degradable wastewater than when given as a sole carbon source. The adsorbability of LAS on activated carbon was lowered with the progress of biodegradation which decomposed the LAS molecule and produced some metabolites. The quantities of activated carbon necessary to remove LAS to a certain level increased in comparison with the case of considering concentration change of LAS only.

It was necessary to take the change of the chemical nature of LAS into account together with the concentration reduction during biodegradation to get an effective combination of LAS removal process.

1. 緒 言

直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸塩 (LAS) は、従来のアルキル基に側鎖をもつ ABS の代替品として10数年前から合成洗剤に広く使用されており、最近では年間推定10数万トンが生産され、わが国における陰イオン界面活性剤生産量の半分以上を占めている¹⁾。LASは製品となってから環境中へ放出される経路の大半が水系を通じてであり、洗濯、洗浄用として使用される過程ではほとんど分解を受けることがない。したがって廃水処理施設の機能は LAS による環境汚染防止上重要な位置を占めることになる。

LAS を含む廃水や下水の代表的な処理方式には、好

氣的生物処理法と活性炭吸着法とがあり、現時点ではこれらの処理法を組合せて処理することは最も有効な処理方式のひとつであると考えられている。

LAS の生物酸化 (生分解) や活性炭吸着に関する知見は、それぞれ数多く蓄積されてきたが^{2)~13)}、LASを含む廃水の処理工程を考えると、LAS の生分解とともに生分解を受けた場合の活性炭吸着性の変化に対する様相も知る必要があると考えられる。廃水処理技術の組合せを考える場合のこのような点は、一般の合成化学物質を含む廃水処理工程についても同様であるが、ここでは LAS および LAS を含有する廃水について、生分解の過程と生分解に伴う活性炭吸着性の変化をしらべることで、水処理工程での除去特性について基礎的な考察

* 大阪市立工業研究所 ☎530 大阪市北区扇町 2-1-1 Osaka Municipal Technical Research Institute (2-1-1 Ohgimachi Kita-ku, Osaka 530)

** 活性炭技術研究会 ☎530 大阪市北区扇町 2-1-1 Association of Activated Carbon Research (2-1-1, Ohgimachi Kita-ku, Osaka 530)

を加えた。

2. LAS の生分解と活性炭吸着に関する従来の知見

界面活性剤の生分解作用は、化学物質の中でも最も詳しく調べられているもののひとつである^{2),3)}。生分解は、Swisher²⁾によると、その物質の特性を示さなくなるまで酸化される状態（1 次的な生分解）、毒性、発泡など好ましくない物性を示さなくなるまで酸化される状態（2 次的な生分解）、炭酸ガスや水など無機物質にまで完全酸化される状態（最終的な生分解）のように 3 つの過程に区別して考えられている。廃水中の LAS も、生分解によるこのような過程が進行していると考えられるが、混合基質系では diauxic 現象²⁾などがみられることが知られている。LAS の微生物による代謝には次のような経路の存在することが報告されている⁴⁾。

- (1) 側鎖の ω 酸化および β 酸化。脱スルホン化、芳香族の開環は起らない。
 - (2) 脱スルホン化を伴った側鎖の ω -および β -酸化と脱スルホン化後の開環。
 - (3) (2)に類似した反応であるが、還元的脱スルホン化が進行し、*p*-ヒドロキシフェニルアルカン酸よりもむしろフェニルアルカン酸中間体をつくる。
 - (4) 側鎖の α 酸化により代謝が開始され、その後 β -酸化と脱スルホン化が続く。
 - (5) アルキル鎖の炭素原子が 4 より少なくなると代謝は芳香環より始められる。環における加水的脱スルホン化あるいは環における還元的脱スルホン化が起る。
- このような代謝経路は、当然環境条件や微生物の種類

に依存し、たとえば下水処理場の活性汚泥から単離された *Alcaligenes sp.* については(5)の過程が確かめられている⁵⁾。実際の廃水処理では混合微生物系による分解が行われることから、上記のような代謝経路が存在していることが推測されるが、分解の経路はよく分っていない¹⁴⁾。

一方、LAS の活性炭に対する吸着は、数多くの活性炭についてしらべられており、吸着等温線の測定例を **Table 1** に示した^{9)~12)}。吸着定数値が異なるのは、おもに活性炭の種類による差と考えられるが、表中には DBS と表示され化学構造の明確でないものを含むため、その影響も考えられる。LAS は分子量が 348 で、HLB は 5.92 であり、活性炭への吸着には疎水基部分が関与していると考えられる。**Table 1** からは、平衡濃度 1 mg/l においておよそ 0.1~0.2 g/g の LAS が吸着されるとみなすことができる。ここでとりあげている LAS は、アルキル基の炭素数が 12 のものであるが、炭素数が減少すると吸着量は低下することが報告されている⁹⁾。また温度は低い方が、pH は酸性側でよく吸着することが知られている¹³⁾。LAS の活性炭粒内拡散係数は $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ のオーダーの値が知られているが、拡散機構は明確ではなく細孔拡散と表面拡散の両方が作用していると考えられている¹²⁾。

3. 実験方法

基質として、LAS を唯一の炭素源とした場合と、共存有機物のある場合について生分解操作を振とう培養法により行った。各培養液の活性炭吸着性は、25°C における吸着平衡関係を測定することによりしらべた。

Table 2 Properties of activated carbon

raw material	coal
activation method	steam
surface area (m^2/g)	1110
pore volume (ml/g)	0.62
methylene blue number (ml/g)	190
ABS number (mg/g)	30
Iodine number (mg/g)	1264
ash content (%)	6.12

3.1 試料

3.1.1 微生物源（活性汚泥）

生分解操作に用いた微生物源は、大阪市内下水処理場の返送汚泥をスキムミルクにより実験室内で培養したものである。培養は底面に散気管のついた 7 l の円筒により $30 \pm 1^\circ\text{C}$ で 24 時間 サイクル（23 時間曝気、1 時間沈殿）で行い、1 サイクル毎に 1 g/l のスキムミルク溶液

Table 1 Adsorption isotherms of LAS on activated carbon

Kind of carbon	Isotherm	q_0^*	Ref.
Columbia LC	$q = \frac{1820C}{1+14.0C}$	121	9)
Black creak 1	$q = \frac{106C}{1+0.233C}$	86	13)
CAL	$q = 129C^{0.212}$	129	13)
commercial	$q = 49C^{0.25}$	49	10)
spherical type	$q = 232C^{0.130}$	232	12)
Kurare GLC	$q = 262C^{0.208}$	262	**
Taiko SA	$q = 128C^{0.490}$	128	**
Tsurumi 4GM	$q = 162C^{0.104}$	162	**
CAL	$q = 139C^{0.192}$	139	**

* q_0 : adsorption quantities at $C=1 \text{ mg/l}$

** : measured by authors

q : adsorption quantities (mg/g)

C : equilibrium concentration (mg/l)

3 l を上澄液と交換した。実験に使用する場合、LAS への馴養は行わなかった。

3.1.2 活性炭

実験に用いた活性炭は、市販の水蒸気賦活性炭 CAL で粉砕して 74μ と 37μ の開口径のふるいで整粒したものをを用いた。活性炭の性質は Table 2 に示すとおりである。

3.1.3 溶 質

実験に用いた LAS は関東化学製 *p*-*n*-ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ $C_{18}H_{29}O_3SNa$ で蒸溜水に溶解させて用いた。また共存有機物としてはビル雑排水（主として厨房排水で TOC 濃度が約 200mg/l のもので以後単に排水とよぶことにする）を用いた。

3.2 生分解実験

1 l の培養フラスコを数個用意し、それぞれに栄養塩溶液 (BOD 試験用 A, B, C, D 液¹⁵⁾) 各 1 ml と LAS および活性汚泥懸濁液を加え、全量を 300ml とし通気栓をして 25°C の恒温室内で振とう攪拌した。共存有機物のある場合には、その初濃度が TOC 30mg/l となるように排水を添加した。LAS の初濃度は MBAS 30mg/l とした。活性汚泥は、よく洗浄したものを懸濁液濃度約 30mg/l となるように加えた。一定期間振とう毎にフラスコを 1 本ずつ取り出し、 0.45μ メンブレンフィルターで吸引濾過し、濾液を活性炭吸着試験用試料とした。

3.3 活性炭吸着実験

LAS の原液および生分解を行った液に対し 25°C における活性炭吸着平衡関係を測定した。試料 30ml をサンプル管にとり、活性炭は 1000mg/l の懸濁液として 1~10 ml を加えた。一昼夜振とう後、 0.45μ メンブレンフィルターにより濾過し、濾液を定量した。このようにして得られた平衡濃度と吸着量の関係は、LAS 水溶液に関するものを除き多成分を特定の水質指標 (MBAS や TOC) によって測定したものであるため、みかけの吸着等温線²⁰⁾とよぶことにした。

3.4 分析方法

生分解の様相は、MBAS, TOC, 紫外外部吸収スペクトル、水一オクタノール分配率の測定により、活性炭吸着は MBAS と TOC の測定によりしらべた。

MBAS は公定試験法¹⁶⁾に従って分析し、検量線はスルホコハク酸ジユ 2 チルヘキシルナトリウムを用いて作成した。TOC は島津製作所製 TOC 10B 型分析計を使用して測定し、IC は酸性パージ方式で除去した。LAS の場合、MBAS 1mg/l は TOC 0.62mg/l に相当した。紫外外部吸収スペクトルは、日立製作所製 200-20 型分析計を使用して $200\sim 300\text{nm}$ について測定した。水一オクタノール分配率は、培養液中の有機物の親水性、疎水性をしらべる目的で次の手順により測定した²²⁾。試料 25

Fig. 1 Biodegradation of LAS (LAS as a sole carbon source)

Fig. 2 Biodegradation of LAS (LAS co-existing with wastewater)

Fig. 3(a) Change of UV spectrum during biodegradation

ml を分液ロートにとり pH を塩酸で 2 付近に調整し、1-オクタノール 25ml を加えて約 3 分間振とう後静置し、とり出した水相を約 3000rpm で遠心分離し、その上澄水の紫外外部吸収スペクトルの測定を行った。対照液には蒸溜水に同様の操作を行った液を用いた。本操作によれば、

p-*n*-ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダはオクタノール側へ、*p*-メチルベンゼンスルホン酸ソーダは水側へそれぞれ98%以上が移行することを確認した。

4. 結果と考察

LAS を唯一の炭素源とした場合 (A とする) の生分解の様子をFig. 1に、共存有機物のある場合 (B とする) の様子Fig. 2に、それぞれ液濃度変化を MBAS, TOC, E_{224} (224nm における吸光度、以下同じ) の3とおりの指標で表わして示した。(A)の場合、実験開始初期にいずれの指標でみても濃度がやや低下したが、その後はほとんど変化がみられなかった。紫外部吸収スペクトルの形状も Fig. 3(a) に示すように、ほとんど変化していないことからこの濃度低下はおそらく菌体への吸着にもとづくものと思われる。LAS の菌体への吸着については、いくつかの報告^{8), 18)}があるが、本実験の場合は初濃度の14%の MBAS が除去されており、すべて吸着によるものと考えると他の報告⁸⁾に比較して幾分か大きな値となった。類似の実験¹⁷⁾によると、LAS を唯一の炭素源とした場合には初濃度が 20mg/l では酸素消費量が全くみられなかったとされている。

Fig. 3(b) Change of UV spectrum during biodegradation

一方(B)では、MBAS は初期に吸着と思われる濃度低下がみられ、2日目あるいは3日目以降急速に減少し、14日目では最初のはほぼ90%が除去された。TOC でみると、その初濃度は共存有機物のために高くなっているが、14日間で全体の約45%が除去された。紫外部吸収スペクトルの変化は、Fig. 3(b) にみるとおり2日目までと7日目以降ではその形状が変化しており、 E_{224} の値は7日目では増加した。また水-オクタノール抽出後の水側のスペクトルも図中破線で示したが、7日目には224 nm 付近を中心に水側に残存する成分がわずかに生じて

Fig. 4(a) Adsorption equilibria of culture solution on activated carbon 25°C

Fig. 4(b) Adsorption equilibria of culture solution on activated carbon 25°C

Fig. 5(a) Adsorption equilibria of culture solution on activated carbon (25°C)

いることがうかがえた。このことは、生分解の進行により LAS のアルキル基の炭素数が減少し、分子吸光係数が変化したことおよび親水性化が進行したことを反映していると考えられる。LAS は(A)の場合にはほとんど分解を受けないにもかかわらず、(B)の場合に著しく分解が進行したが、これはビル排水のような種々の基質からなる成分との間にも一種の協同代謝作用⁹⁾が働いたためであると思われる。

生分解操作前後の各種汚液に対する活性炭吸着平衡関係を(A)および(B)の場合についてそれぞれ MBAS, TOC を指標として測定した結果を Fig. 4(a)(b), Fig.

Fig. 5(b) Adsorption equilibria of culture solution on activated carbon (25°C)

5(a) (b)に示した。MBAS の吸着量および TOC の吸着量は(A)の場合、生分解操作を行なうことによってわずかに低下した。MBAS の場合は、もとの液の吸着等温線の勾配は変化しなかったが TOC の場合は、みかけの吸着等温線の勾配が大きくなる傾向がみられ、吸着されにくい成分が汙液中に生成されることが予想された。LAS は分解を受けていないと考えられるので、MBAS 吸着量の変化は生物に起因する成分の影響ではないかと考えられた。(B)の場合、生分解の進行とともに MBAS の吸着量は著しく低下した。ここで用いた分析条件では^{19), 23)}, MBAS はアミン類を除く共存成分により一般に LAS の分析値に対し正の誤差を与えるほか、炭素数 6 以上のアルキルベンゼンスルホン酸塩に対して定量可能な物質とされていることから、生分解を受けて LAS はより低級なアルベンゼンスルホン酸塩などに変化していることが考えられる。このことは、TOC 成分に関するみかけの等温線の傾きが生分解の進行とともに大きくなる傾向は示すが、吸着量は MBAS ほどに顕著な変化を示していないことからもうかがえる。MBAS の吸着

Fig. 6 Relation between biodegradation ratio and adsorption quantities

Q: adsorption quantities at 0.5 mg/l

B_r : biodegradation ratio of MBAS

量に影響を及ぼす因子には、このほか生分解により生じた低分子有機物⁴⁾や代謝生成物の存在があげられるが、これらの点は Fig.5(b) や Fig.4(b) に示した結果から推測することができる。また共存成分である排水はLAS に比べると著しく生分解されやすくまた吸着され難い成分から構成されており²¹⁾, 排水が共存しても生分解後の TOC 吸着量の大半は MBAS にもとづくものと考えられる。

生分解の進行度合を MBAS について(1)式に示すように B_r なる記号で表わし、 B_r の値と一定平衡濃度(ここでは LAS の発泡限界といわれる 0.5mg/l とした)における MBAS の活性炭吸着量 Q_i (g-MBAS/g) との関係をしらべたものが Fig. 6 である。

$$B_r = (C_0 - C_i) / C_0 \quad (1)$$

C_0 : MBAS の初濃度 (mg/l), C_i : 生分解を t 時間受けた後の MBAS 濃度 (mg/l)。また Q_i の値は Fig.5 (a) よりもとめた。Fig. 6 によれば、生分解度 B_r が 0.5 のときの吸着量 Q_i は、ほぼもとの 1/2 に低下することになる。初濃度 30mg/l の LAS を生物酸化と活性炭吸着の両操作により 0.5mg/l 以下にするのに要する活性炭量を M (mg/l) とし B_r との関係で M の値をもとめると Table 3 に示したような値となった。表中 M' (mg/l) として示したのは、LAS が生分解を受けても活性炭吸着性に変化がないと考えた場合の必要炭量であり、 M , M' はそれぞれ(2), (3)式に従ってもとめた。

$$M = (C_i - 0.5) / Q_i \quad (2)$$

$$M' = (C_i - 0.5) / Q' \quad (3)$$

C_i は活性炭吸着の初濃度であり、 Q' は LAS の吸着等温線からもとめた平衡濃度 0.5mg/l における吸着量である。 M' の値は当然吸着時の初濃度に応じて小さくなる。例えば、生分解により 90% の MBAS が除去され

Table 3 Quantities of activated carbon required to remove MBAS less than 0.5 mg/l

B_r (-)	C_i (mg/l)	M' (mg/l)	M (mg/l)
0.0	30	203	203
0.1	27	184	196
0.2	24	163	193
0.3	21	143	190
0.4	18	122	184
0.5	15	101	179
0.6	13	81	172
0.7	9	60	158
0.8	6	39	139
0.9	3	18	131

C_i : conc. of MBAS after biodegradation i.e. initial conc. of MBAS for adsorption

Fig. 7 Biodegradation of LAS co-existing powdered activated carbon in culture (LAS co-existing with wastewater)

た後(処理液濃度3.0mg/l)活性炭吸着により0.5mg/lの処理液を得る場合を考えると, LAS 3.0mg/l 溶液に対する M' の値は18mg/lであるが M の値は131mg/lとなり約7倍の活性炭が必要なことになる。

すなわち, 生分解操作を行なうと LAS の活性炭に対する吸着性は低下するので活性炭所要量の減少割合が MBAS の濃度低下に比べてわずかとなり, 生分解後に活性炭吸着を行なうことは, 生分解を行なわない場合に比べて水質的に不利になる側面があることになる。TOC を指標として同様のことを考えると, 生分解度の高い条件下で活性炭吸着を行なうと低濃度にまで TOC 成分を除去することが困難になるので MBAS の場合と類似の関係が得られる。

さて, Fig. 7は(B)の場合について活性炭100mg/lを培養液に共存させて生分解操作を行った結果である。MBAS はほぼ2日間で消失し, 以後は検出されなかった。LAS の吸着等温線 (Fig.5(a)) から活性炭を100mg/l 加えた場合の平衡濃度をもとめると9.1mg/lとなり MBAS の大半は, 活性炭への吸着によって除去されたと考えられ, 残りが生分解によるものと考えられる。生分解後の液に活性炭を用いると上に述べた例では, 0.5mg/l以下にするには131mg/lもの活性炭を要することになり, また活性炭による吸着だけではTable 3に示したように203mg/lの活性炭を要するが, 培養液中に活性炭を共存させると100mg/lの濃度ではほぼ完全にMBASを水中より除去することができた。これは水質的に有利な条件 (LAS の状態) で活性炭による吸着作用が働き, 生分解操作がこれに協同したためであると考えられた。

5. 結 言

LAS の水処理工程での挙動を知るための基礎的な検討として, LAS の生分解と生分解を受けた場合の活性炭吸着性の変化についてしらべた。

無機塩類を加えた30mg/l の LAS 水溶液は, 未馴養の活性汚泥によってはほとんど生分解されずその培養液

液の活性炭吸着平衡関係にはもとの液と比較して大きな変化はみられなかった。一方有機物を共存させるとよく分解を受け, 培養液の活性炭吸着平衡関係は大きく変化し, 生分解の進行とともに MBAS の活性炭吸着性は著しく低下した。これはおそらく LAS 生分解を受けることにより低分子化し活性炭に吸着されにくい親水性化した状態に変化するためであると考えられ, また生分解により生成する代謝物の吸着に及ぼす影響も原因として考えられた。

LAS を生物酸化と活性炭吸着の組合せにより一定濃度以下にする場合の活性炭所要量は, 生分解が進行するにつれて, 生分解を受けても LAS の吸着性に変化がないと考えた場合の活性炭所要量に比べて大きくなる傾向を示し, 生分解後に活性炭吸着を行なうことは生分解を行なわない場合に比べて水質的に不利になる側面がみられた。LAS の除去には, 活性炭を活性汚泥と共存させた場合に最も活性炭所要量が少なくなるという結果がえられた。

LAS を生物酸化と活性炭吸着により水中からほぼ完全に除去することは可能であるが, 生分解過程での水質変化が活性炭吸着に及ぼす影響を知ることにより廃水処理技術の組合せ方法について有用な知見が得られるものと思われる。

(原稿受理: 1980年4月26日)

一引用文献一

- 1) 油脂産業年鑑1977年版(1977) 油脂臨時増刊, p.144 幸書房
- 2) Swisher, R.D. (1970) Surfactant Biodegradation, p. 203, Marcel Dekker, New York
- 3) 大場健吉 (1974) 界面活性剤の生分解, 油化学, **23** (10)655-675
- 4) 浅原照三 (1973) 合成洗剤の生分解性, 化学総説(2) 137-152
- 5) Bird, J.A., Cain, R.B. (1974) Microbial degradation of alkylbenzene sulphonates, Biochem. J., **140**, 121-134
- 6) Horvath, R.S. (1972) Microbial co-metabolism and the degradation of organic compounds, Bact. Rev., **36**(2)146-155
- 7) Horvath, R.S., Koft, B.W. (1972) Degradation of alkylbenzene sulfonate by Pseudomonas species, Appl Microbiol. **23**, 407-414
- 8) Kimmerle, R.A., Swisher, R.D. (1977) Reduction of aquatic toxicity of LAS by biodegradation, Water Research, **11**, 31-37
- 9) Weber, Jr., W.J., Morris, J.C. (1964) Equilibria and capacities for adsorption on carbon, J. SA Div Proc. ASCE **SA3**, 79-107
- 10) 浦野紘平, 清浦雷作 (1970) 石炭類の水溶液吸着特性, 工化**73**, 1921-1927

- 11) 北川浩 (1975) 赤平炭を原料とする球形活性炭とヤン殻活性炭の水溶液吸着特性の比較, 日化, **1975**, 1631-1634
- 12) Hashimoto, K., Miura, K., Nagata, S. (1975) Intraparticle diffusivities in liquid phase adsorption with non-linear isotherms, J. Chem. Eng. Japan **8** (5), 367-373
- 13) Mattson, J.S., Mark, Jr., H.B. (1971) Activated Carbon, p. 201, Marcel Dekker, New York
- 14) Blanck, H., Dave, G., Gustafsson, K. (1978) Pollutants in aquatic environments, Report of the National Swedish Environmental Protection 328-349
- 15) JIS K0102 工場排水試験方法 (1977) 16
- 16) JIS K3363 合成洗剤の生分解度試験方法 (1976) 5
- 17) 伊東伸一, 節田節子, 宇都宮暁子, 内藤昭治 (1979) 化学物質の生分解度試験に関する研究(Ⅱ), 油化学 **28**(3)199-204
- 18) Kubodera, T., Muto, T., Yamamoto, T. (1978) Biodegradation mechanism of linear alkylbenzenesulfonate- ^{14}C , Yakagaku **28**(2)838-842
- 19) APHA, AWWA, WPCF (1971) Standard Methods, p. 339, APHA, New York
- 20) 中野重和, 林 勝巳, 北川睦夫 (1979) 多成分廃水のみかけ吸着平衡に関する考察, 水質汚濁研究 **2**, 109-115
- 21) 中重重和, 林 勝巳, 北川睦夫 (1980) 粉末炭共存活性汚泥法によるビル雑排水処理の検討, 公害, **15**(4)25-44
- 22) C.T. Chiou, V.H. Freed, D.W. Schmedding, R.L. Kohnert (1977) Partition coefficient and bioaccumulation of selected organic chemicals, Env. Sci. & Tech., **11**(5)475-478
- 23) 2) に同じ p.50