

I S S N 0386—5878

土 研 資 料 第1699号

合成洗剤および粉石けんの処理性に 関する文献調査報告書

昭和56年 6 月

建設省土木研究所下水道部

目 次

はじめに	1
1. 石けん，合成洗剤の生産高及び用途	2
1.1 生産高	2
1.2 用途と組成	3
1.3 主な界面活性剤の種類と構造	5
2. 合成洗剤のソフト化の状況	7
3. 各種界面活性剤の生分解性	8
3.1 生分解性について	8
3.2 生分解性試験方法	8
3.3 分析法	10
3.4 生分解の機構	11
3.5 各種界面活性剤の生分解性	13
3.5.1 MBASを指標とした陰イオン界面活性剤の生分解性	13
3.5.2 TOC，COD _{Cr} を指標とした界面活性剤の生分解性	14
3.5.3 酸素消費量，CO ₂ 発生量を指標とした界面活性剤の生分解性	15
3.5.4 生分解性のまとめ	17
4. 界面活性剤の活性汚泥処理への影響	18
4.1 負荷量	18
4.2 陰イオン界面活性剤の処理性	20
4.2.1 ABS と LAS	20
4.2.2 脂肪酸塩	22
4.3 非イオン界面活性剤の処理性	24
5. リン酸塩代替品の活性汚泥処理への影響	26
5.1 A型ゼオライト	26
5.2 NTA，CMT	29
6. 地方自治体における石けん，合成洗剤の使用に関する調査	30
7. まとめ	36

は　じ　め　に

今日においても合成洗剤ほど体系的かつ広範な研究のなされてきた物質も稀である。その主要な関心事は次のようなテーマである。

- 1) 界面活性剤の生体への影響（毒性、催奇性など）
- 2) 環境中あるいは下水処理場における界面活性剤の生分解性や処理性
- 3) リン酸塩の生態系への影響（富栄養化現象など）

下水処理において合成洗剤への関心が高まったのは1960年代にエアレーションタンクの発泡現象とABSの関係が明らかになってからである。1962年から1965年頃にかけてABSからLASへの転換を推進するため活発な研究がなされた。1965年頃から合成洗剤のいわゆるソフト化が開始され、1973年にはほぼ完了した。しかし、現在もLASよりさらに生分解性のよい界面活性剤へとその質的転換が進められているようである。

リン酸塩は富栄養化の原因物質の一つであることが明らかになり、合成洗剤にもリン酸塩が含まれていることから関心が高まった。下水処理においては通常の二次処理までではリンの高率除去が達成できないので、1970年頃からいわゆる三次処理によってリンを除去しようという研究が行なわれるようになった。下水処理プロセスにおけるリン除去技術の開発は現在も積極的に行なわれているが、合成洗剤についてもリン酸塩の含有率を低下させる、あるいは無リン化する方向に進んでいる。

最近、合成洗剤に対する関心が高まった背景には、琵琶湖の水質汚濁防止のために滋賀県がリンを含む合成洗剤の販売使用を禁止した「滋賀県琵琶湖の富栄養化の防止に関する条例」を昭和55年7月から施行したこと、三島市などで合成洗剤と粉石けんを使用して下水処理への影響を比較した結果が公表されたこと¹⁾などが挙げられる。このため、ABSからLASへの切り換えが行なわれた時点とは異なった観点から、合成洗剤が下水処理に及ぼす影響について検討していく必要が生じた。

本報告書は合成洗剤に関する様々な研究の中から、界面活性剤とリン酸塩の代替品（例えば、A型ゼオライト）が活性汚泥処理にどのような影響を与えるかについて既往の文献を調査し、まとめたものである。

1. 石けん，合成洗剤の生産高及び用途

1.1 生産高

洗剤原料としての界面活性剤は，石けん（Soap）と高級アルコール系の1部を除くと，図-1²⁾に示したようにそのほとんどを石油化学原料に依存している。直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩（LAS），アルキル硫酸塩（AS），ポリオキシエチレンアルキルエーテル（AE），およびこの硫酸塩（AES）が主体で，最近では α -オレフィンスルホン酸塩（AOS），パラフィンスルホン酸塩（SAS）も使われている。

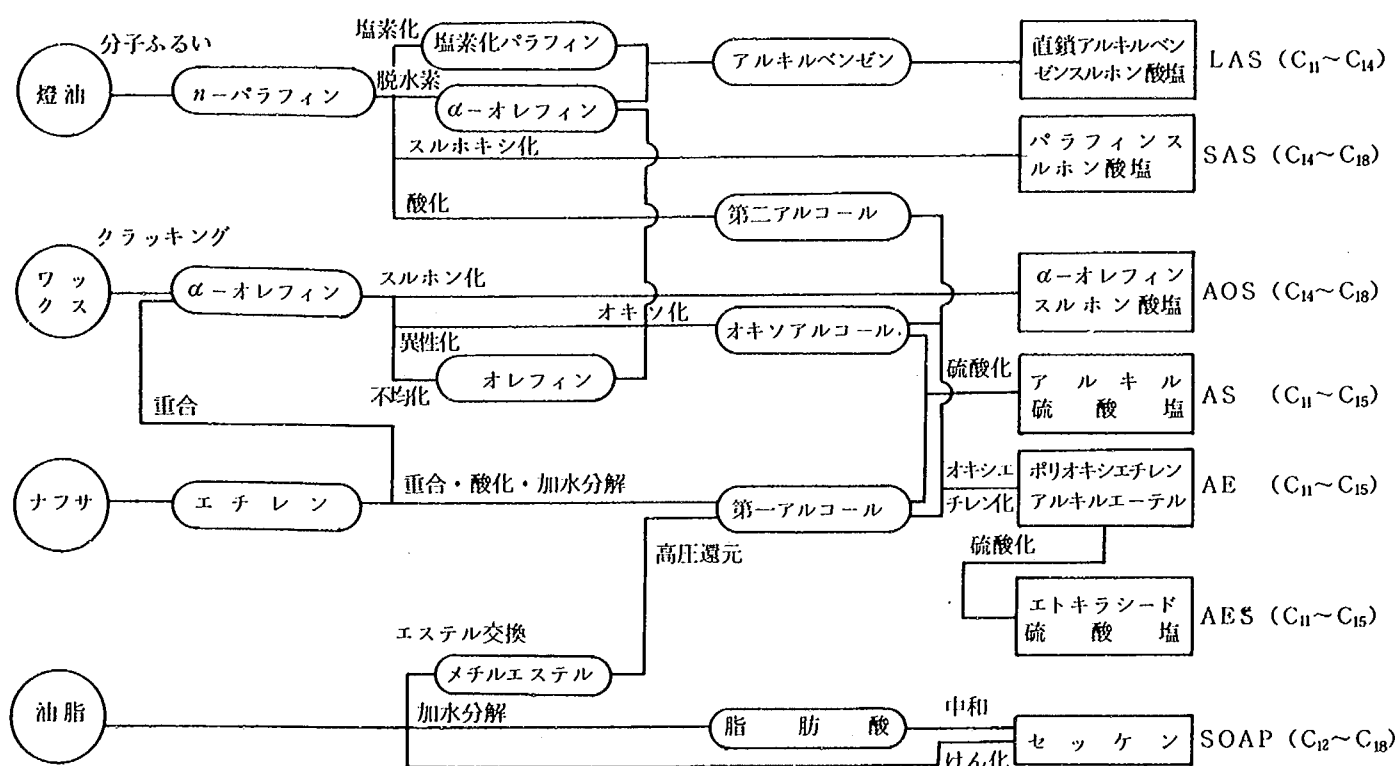


図1. 洗剤原料用界面活性剤の系統図

合成洗剤は洗たく用，台所用，住宅用，家具用などに広く用いられている。図-2は石けん，合成洗剤の生産高の推移を示したものである³⁾。昭和48年以降の石けんと合成洗剤の生産高の比率はほぼ15：85になっている。生産された石けんと合成洗剤はほとんど輸出されず，外国からの輸入量も少ないので，生産高がほぼ国内の消費量になる。

石けんと合成洗剤の1人当たり消費量は昭和54年が10.66 kg/年であった。北米及び西ヨーロッ

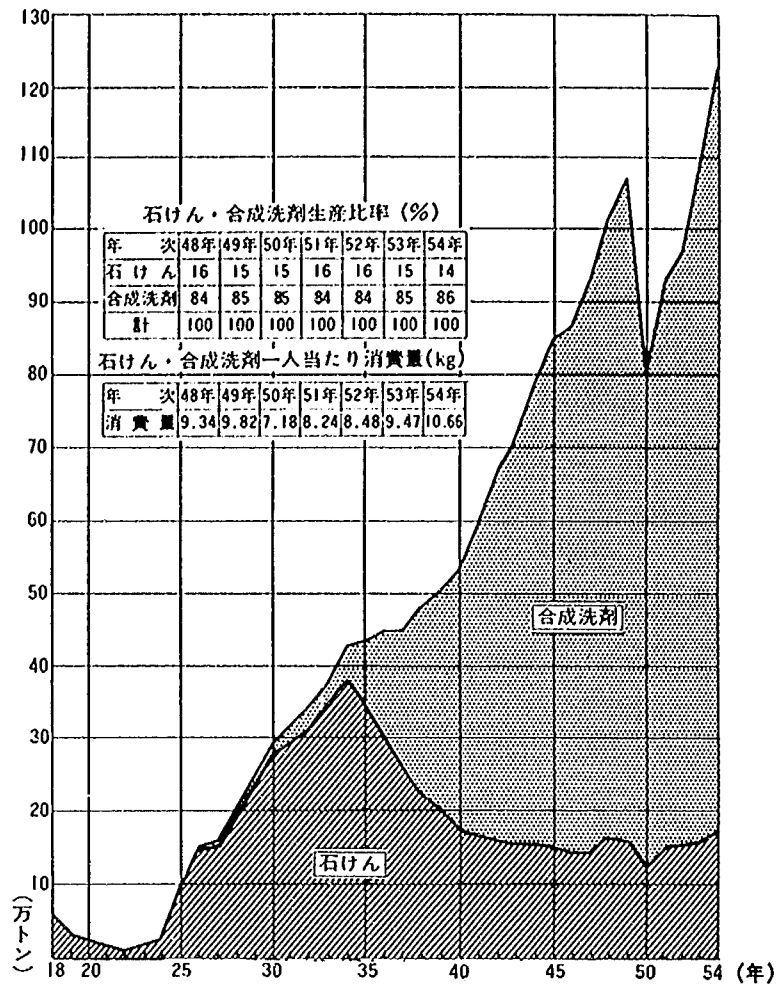


図2 石けん・合成洗剤生産実績図表(昭和18～54年)

における1人当たりの石けん・合成洗剤消費量は1976年でそれぞれ26.8kg/年と16.9kg/年であった。⁴⁾ これらの数字からみるとわが国の1人当たりの使用量は今後もさらに伸びていくことが予想される。

表-1は石けん・洗剤の生産高とその前年比を示している。³⁾ 家庭用の洗たく用液体合成洗剤は53年度から市販され、その生産高は54年度で石けん・洗剤合計の3.7%を占めている。54年度における石けん、家庭用の洗たく用合成洗剤、家庭用の台所用合成洗剤、家庭用の住宅・家具用合成洗剤、工業用合成洗剤の割合はそれぞれ14.1%、52.9%、17.6%、4.9%、10.4%になる。

1.2 用途と組成

表-2は石けん及び合成洗剤の種類と組成について、石けん・洗剤工業会の資料⁵⁾からまとめたものである。

石けんの用途は浴用と洗たく用に分けられる。浴用石けんの製造会社数、商品数は非常に多い。

表1 石けん・洗剤生産高と前年比

(昭和52~54年1~12月)

品目	年 項目	52 年 度		53 年 度		54 年 度	
		生 産 高 (トン)	前年比 (%)	生 産 高 (トン)	前年比 (%)	生 産 高 (トン)	前年比 (%)
石けん							
浴 用		97,949	102	103,940	106	109,478	105
洗たく用固形		11,785	109	10,806	92	13,384	124
“ 粉末		24,652	106	26,507	108	33,329	126
そ の 他		16,182		14,798		18,199	
計		150,568	102	156,051	104	174,390	112
家庭用合洗							
高 濃 度 品				61,019		41,774	68
普 通 品				470,554		566,863	120
計		474,409	105	531,573	112	608,637	114
洗 たく 用				44,804		46,048	103
台 所 用				192,343		217,540	113
住宅・家具用				54,090		61,004	113
計		244,828	107	291,237	119	324,592	111
合 計		719,237	106	822,810	114	933,229	113
工 業 用 合 洗		99,764	98	108,639	109	129,134	119
洗 剤 合 計		819,001	105	931,449	114	1,062,363	114
石けん洗剤合計		969,569	105	1,087,500	112	1,236,753	114

通産省化学工業統計調査室資料より作成

表2 石けん及び合成洗剤の種類と組成

石けん・洗 剤の種類	製 造 会社数	商品数	石けん・合成洗剤中の 界面活性剤の含有量		界面活性剤の構成成分(%)					その他 の成分	標準使用量 (水30ℓ)	
			範 囲	平 均	直鎖アルキ ルベンゼン	高 級 アルコール	α- オレフィン	脂肪酸	その他		範 囲	平 均
洗たく 石けん (家庭用 粉 末)	10 社	33 種	52 % ~ 70 %	63 %	0	0	0	100 %	0	炭酸塩 硫酸塩	30 g ~ 60 g	43 g
衣料用合成 洗剤 (家庭用 粉 末 有リン)	11 社	89 種	10 % ~ 33 % (P_2O_5 2~15%)	21.8 % (P_2O_5 7.5%)	72.6 %	18.1 %	9.1 %	0	0	醇素 炭酸塩 硫酸塩 ケイ酸塩	15 g ~ 75 g (毛糸用 が大)	40 g
衣料用合成 洗剤 (家庭用 粉 末 無リン)	5 社	13 種	10 % ~ 25 %	23 %	57.7 %	26.9 %	11.5 %	3.8 %	0	醇素 炭酸塩 硫酸塩 ケイ酸塩 アルミノ けい酸塩	39 g ~ 50 g	41 g
衣料用合成 洗剤 (家庭用 液 体)	5 社	14 種	23 % ~ 51 %	36 %	23.6 %	66.4 %	7.1 %	2.1 %	0	—	20 ml ~ 75 ml	46 ml 毛糸洗い 以外では 22 ml
台所用合成 洗剤 家庭用	13 社	55 種	15 % ~ 40 %	22.7 %	46.4 %	38.5 %	1.3 %	12.1 %	1.8 %	—	水1ℓ当り 1.5 ml ~ 7.5 ml	1.65 ml
シャンプー 家庭用	10 社	82 種	—	13 %	0	91.5 %	0	2.4 %	6.1 %	—	—	—

その組成は脂肪酸塩がほぼ 100 % である。

洗たく用粉石けんの組成は脂肪酸が平均 63 % 含有されており、1 回当たりの使用量は平均 43 g / 30 ℓ であった。

粉末有リン合成洗剤の界面活性剤含有量は平均 21.8 % で、その内訳は直鎖アルキルベンゼン系が 72.6 %、高級アルコール系が 18.1 %、 α -オレフィン系が 9.1 % になる。1 つの合成洗剤で 2 種類以上の界面活性剤を含有しているものも多い。この合成洗剤の標準使用量は 40 g / 30 ℓ である。

粉末無リン合成洗剤の成分は粉末有リン合成洗剤に類似しているが、リン酸塩を含有しないのでその代替品としてアルミノけい酸塩が配合されている。

液体合成洗剤の界面活性剤含有量は平均 36 % で、上記の粉末合成洗剤に比べるとその割合が高い。また、界面活性剤の種類も粉末合成洗剤に比べて高級アルコール系の割合が高い。リン酸塩は含有していない。標準使用量は木綿、化繊用が平均 22 ml / 30 ℓ、毛・絹用が 12.5 ml / 5 ℓ 程度になる。

台所用合成洗剤はほとんどが液体である。界面活性剤の含有量は平均 22.7 % で、その種類は直鎖アルキルベンゼン系と高級アルコール系が主である。液性は中性でリン酸塩は含まれていない。

家庭用シャンプーの界面活性剤含有量は 13 % 程度といわれ、その成分は高級アルコール系が主である。

住宅用・家具用合成洗剤の界面活性剤含有量はほとんど数 % (1 ~ 7 %) であり、成分としては高級アルコール系と直鎖アルキルベンゼン系が中心である。

1.3 主な界面活性剤の種類と構造

界面活性剤の種類は非常に多く、その分類も必ずしも統一されているとはいえないが、通常界面活性作用から陰イオン系、陽イオン系、非イオン系及び両性イオン系の 4 種類に分類されるのが一般的である。この中で家庭用に使用されるものは陰イオン系と非イオン系が主である。

界面活性剤の構造上からは分岐アルキルベンゼン系、直鎖アルキルベンゼン系、高級アルコール系、 α -オレフィン系、ノルマルパラフィン系、脂肪酸系などに分類される。

例えば、AES という界面活性剤は陰イオン系の高級アルコール系に属するが、さらにアルキル鎖長と酸化エチレンの数が明らかになって始めて、AES という界面活性剤の 1 化合物が決定される。従って、AES にもアルキル鎖長と酸化エチレン数によって多数の種数があり、合成洗剤に用いられる AES はこれらの混合物である。

表 - 3 は陰イオン系と非イオン系界面活性剤の中からその主要なものについてその種類と構造などを示したものである。わが国で現在用いられている界面活性剤は LAS, AS, AES, AOS,

表3 主要な界面活性剤の種類、構造および用途

分類	略号	種 項	構造式 (構造上の分類)	アルキル 鎖長 (R)	主な用途
陰 イ オン 系 界 面 活 性 剤	ABS	分岐アルキルベンゼンスルホン酸塩 Alkyl Benzene Sulfonate	$\begin{array}{c} R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Me} \text{ (分岐アルキルベンゼン系)} \\ \text{Rの例} \\ \begin{array}{ccccccc} & & \text{CH}_3 & & & \text{CH}_3 & \\ & & & & & & \\ \text{H}_3\text{C}- & \text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{C}- & \text{CH}_2- & \text{CH}_2- & \text{C}- \\ & & & & & & \\ & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & & \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	10 ~ 14	乳化 分散 乳化重合 洗浄
	LAS	直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 Linear Alkyl Benzene Sulfonate	$\begin{array}{c} R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Me} \text{ (直鎖アルキルベンゼン系)} \\ \text{Rの例} \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\cdots-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	10 ~ 14	乳化 分散 乳化重合 洗浄
	AS	アルキル硫酸エステル塩 Alkyl Sulfate	$\text{R}-\text{OSO}_3\text{Me} \text{ (高級アルコール系)}$	12 ~ 18	医薬 化粧品の乳化 洗浄 乳化重合
	ES 又は AES	ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩 Polyoxyethylene Alkyl Ether Sulfate	$\text{R}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_n-\text{SO}_3\text{Me} \text{ (高級アルコール系)}$	12 ~ 16	乳化 分散 洗浄 発泡
	AOS	α -オレフィンスルホン酸塩 Alpha-Olefin Sulfonate	$\begin{array}{l} \text{R}-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_x-\text{SO}_3\text{Me} \\ \text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_x-\text{SO}_3\text{Me} \text{ (}\alpha\text{-オレフィン系)} \end{array}$	12 ~ 18	洗浄
	PS 又は SAS	アルキルスルホン酸塩 Paraffin Sulfonate (Secondary Alkane Sulfonate)	$\text{R}-\text{SO}_3\text{Me} \text{ (ノルマルパラフィン系)}$	12 ~ 18	洗浄
	Soap	脂肪酸塩	$\text{R}-\text{COOMe} \text{ (脂肪酸系)}$	9 ~ 20	洗浄 乳化重合 繊維精練
非 イ オン 系 界 面 活 性 剤	AE	ポリオキシエチレンアルキルエーテル Polyoxyethylene Alkyl Ether	$\text{R}-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} \text{ (高級アルコール系)}$	12 ~ 18	乳化 分散 洗浄 乳化重合
	APE (NP-9)	ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル Polyoxyethylene Alkyl Phenyl Ether	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} \text{ (高級アルコール系)}$	8 ~ 14	乳化 分散 乳化重合 洗浄
	FAE	ポリオキシエチレン脂肪酸エステル Polyoxyethylene Fatty Acid Ester	$\text{R}-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} \text{ (脂肪酸系)}$	12 ~ 18	乳化 分散

略号の()内はその1例

Me : Na, K, Mg, Ca イオンなど

Soap, AE などである。

LASは洗たく用, 台所用, 住宅用, 家具用として最も一般的に用いられている。ASは主に絹・毛の洗たく用に用いられている。AESは洗たく用, 台所用合成洗剤の成分としてかなり広く使用されている。AOSは国内で実用化された界面活性剤で, 主に洗たく用に用いられている。Soapは浴用石けんや洗たく用粉石けんである。AEは洗たく用, 台所用, 住宅用, 家具用としてかなり広く用いられている。

2. 合成洗剤のソフト化の状況

戦後、アルキルベンゼンスルホン酸塩の開発によって、これを界面活性剤とした合成洗剤が急激に普及した。しかし、当初用いられたテトラプロピレン型のスルホン酸塩（ABS）は、側鎖に分岐構造をもっていたため生物学的に分解し難く、河川や下水処理場などで発泡の問題などをもたらした。

わが国より数年速く合成洗剤の普及した欧米においては同様の問題を解決するために調査研究が進められ、直鎖型のアルキルベンゼンスルホン酸（LAS）を主流とする生物学的に分解し易い合成洗剤への転換（ソフト化）が実施された（図－3）⁶⁾

年	1958	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971	1972	1973	1974	1975
イギリス	'58/8 漸進的ソフト化 生分解性洗剤実用地域実験 (生分解度95% (家庭用合成洗剤)) '65/1															
西ドイツ	'61/9 ソフト化立法 '64/10 ソフト化施行 (生分解度80%) '75 S 洗剤法案可決															
アメリカ	'63/5 SDA自発的切替声明 '65/7 自発的ソフト化完了															
日本	'65/4 生分解M洗剤市場登場 '67/2 ソフト化行政指導 (生分解度85%) '67/4 生分解度試験法JIS規定 非イオン追加 '75/1															
フランス	'71/7 ソフト化 (法令) (生分解度80%)															
イタリア	'72/4 ソフト化 (法令) (生分解度80%)															
その他 ヨーロッパ 各国	Council of Europe * '68/9 生分解度80%の調印 '68/9 OECD, WMRC ** 生分解度測定法の国際的 とり決めに着手 EC・生分解度 (アニオン, カチオン, 非イオン, 両性イオン) 96%以上決定 '71/2 実施 アニオン決定 非イオン 検討中 '73/11															

* 加盟国：オーストラリア、ベルギー、キプロス、フランス、西ドイツ、ギリシャ、アイルランド、アイスランド、イタリア、ルクセンブルグ、マルタ、オランダ、ノルウェー、スイス、トルコ、イギリス

** WMRC：Water Management Research Group

図3 各国の合成洗剤ソフト化の状況

わが国においても昭和40年より、イギリス、西ドイツ、アメリカにつづいて合成洗剤のソフト化が開始された。

その後「合成洗剤のハード型からソフト型への転換を昭和43年度中に分解度80%以上とし、45年度もしくはそれ以降は、最終目標として分解度85%以上とする」ことを主旨とした行政指導の下に合成洗剤のソフト化は遂行された。通産省が行った昭和46年秋の調査では、合成洗剤の生分解度は96%以上であった。

3. 各種界面活性剤の生分解性

3.1 生分解性について

生分解性を論ずる場合、生分解度を測る試験法と分析法そして判定基準値が実際に自然環境下で許容され得るものと相関していることを確めるよう充分留意しなければならない。

生分解の基本的な考え方には次のようなものがある。^{7) 8)}

1) 第1次的な生分解 (Functional or Primary Biodegradation)

微生物によってその物質の特性 (界面活性剤の場合には界面活性) のいくつかを失うに足る程度の分解。ある特定の機能が失なわれるので実際には分析により測りうる、また環境上受け入れ得る生分解性と一致することが多い。

2) 環境上受け入れ得る程度の生分解 (Environmentally Acceptable Biodegradation)

発泡などや毒性 (水棲生物などに対する) など好ましくない物性を示さなくなるまでの生分解作用をいう。

3) 最終的生分解 (Ultimate Biodegradation)

微生物による正常な代謝過程によって炭酸ガス、水、無機物質にまで完全に分解される生分解作用という。

3.2 生分解試験方法

生分解の評価に用いる試験法は、その試験条件に関する因子は環境下で起こる因子に一致させることが理想で、分析法を選択する場合にも得られた結果が環境上の障害と関連して評価できるものであることが望ましい。

生分解試験において影響する因子の主なものは、接種する微生物の種類と量、馴養期間と試験期間、温度、PH、試験物質の濃度、装置などである。

現在実施されている試験法は大きく分けると次の3つのグループに分けられる。

1) 試験物質が唯一の炭素源であるダイアウェイ試験

このグループでは試験物質以外は無機塩のみであることが特徴であり、比較的バクテリアが少ないことが多く、分析上は最も扱い易い方法である。従って、検体に特有な分析法、酸素消費量、CO₂発生量、またはCODの減少量を測定することのいずれでも試験物質の代謝を追跡することができる。

2) 試験物質以外にも有機炭素源があるダイアウェイ試験

このグループは代替栄養源が入り、操作は比較的容易となるが、分析上やや難しくなる。

表4 界面活性剤の生分解試験法

	生物源	接種	培養基	馴化	洗剤濃度	培養条件	試験方法	特徴	公定法採用国	目標生分解度
開放放置式	風乾活性汚泥	30mg/l	BOD希釈水	なし	10ppm	20±1°C ゆるい撹拌	残存洗剤濃度が5日間にわたり2%以下になるまで測定、最長3週間	操作简单 経済的 短期間	イギリス (1966年)	90%以上
	河川水中の微生物	なし	河川水	なし	適量	室温	残存洗剤濃度を随時測定		—	—
振盪培養法	下水処理場の返送汚泥	1ml/100ml 培養基	基礎培養基	72時間、2 回繰り返す	30ppm	25±3°C 振盪	馴化後7日目と8日目の生分解度の平均をとる	操作简单 経済的 再現性良好 比較的短期間	日本 JIS-K3363 (1967年)	85%以上
	馴化活性汚泥、天然微生物、特殊菌株	1ml/100ml	"	"	"	"	"		アメリカ (1964年)	90%以上
	土壌、下水処理場の二次放流水	0.5ml/l	"	なし	5ppm	25±1°C 暗所、振盪	接種後5日目および8日目から毎日測定、4日間の差が0.15mg/l以下になるまで測定		OECD (1971年)	80%以上
半連続活性汚泥法	馴化活性汚泥、天然微生物、特殊菌株	MLSS 2500±500 mg/l	人工下水	MBASを日が変わるごとに4→8→12→18→20mg/lと増してゆく	20ppm	23時間曝気後、上澄液交換	安定期間中の7日間の平均、連続した2日間の分解度差2%以内のこと	下水処理場のモデル化、連続式よりは操作简单 プロセスが複雑で不経済 活性汚泥量が多く、吸着が多い	アメリカ (1964年)	90%以上
連続活性汚泥法	主として空中落下菌	3000mg/l	人工下水	汚泥生成まで1週間	20ppm	下水処理場のモデル化装置 室温	安定期間3週間、毎日の生分解度の平均	下水処理場の忠実なモデル化 長期間を要する 管理・経済性に難点	西ドイツ (1965年)	80%以上
	活性汚泥	2.5g/l以下	"		20±2ppm	"	"		OECD (1971年)	80%以上
Warburg法	活性汚泥、馴化培養菌	適量	緩衝液	なし	適量	Warburg 検 圧計使用 20~25°C	酸素消費量の測定	好氣的分解のみを表わす		
BOD法	活性汚泥、一般微生物、天然の水中微生物	適量		なし	適量		溶存酸素消費量の測定 5日目……BOD ₅	好氣的分解を表わす		
炭酸ガス量測定法	下水処理場初沈上澄液	150ml/1500ml	BOD希釈水	あり	20ppm	室温	試験容器からの空気をBa(OH) ₂ 溶液に通してCO ₂ を捕捉する	最終的生分解まで測定できる		

3) 下水処理施設における処理を想定した活性汚泥試験

このグループは下水処理施設の条件にできるだけ合わせるようにしている、通常微生物源には活性汚泥を用い、その濃度はかなり高く、試験物質と共に種々の栄養分を加えて行うのが特徴である。

表-4 は欧米諸国ならびにわが国において公定法として採用されている試験法をまとめたものである。⁹⁾

わが国においては1967にJIS K 3363で「合成洗剤の生分解試験方法」、1975年JIS K 3364で「非イオン界面活性剤の生分解試験方法」が定められている。

現在のところ世界的にみても試験法の統一はなされておらず、逆に言えば1つの方法ですべてを満足させることはできない。例えば、無機化作用の程度を証明しようとする望みと、環境中の条件に近い状態での生分解の速度とその程度を定めようとするにはある妥協が必要であると考えられている。

3.3 分析法

陰イオン界面活性剤の微量定量分析はメチレンブルー活性物質(MBAS)を測定する方法が一般的である。MBASは各国の公定法生分解試験方法の生分解度を判定する1つの指標にされている。ただし、陰イオン系に属する脂肪酸塩にはメチレンブルー活性がない。

排水中の陰イオン界面活性剤はJIS K 0102, 22.1にMBASで定量する方法が述べられている。スルホン酸形陰イオン界面活性剤の定量はJIS K 0102, 22.2に述べられている。また、JIS K 3363, 5にも陰イオン界面活性剤の定量法が示されている。

非イオン界面活性剤の定量はチオシアン酸コバルト活性物質(CTAS)で行うのが一般的であり、その方法はJIS K 3364, 5に述べられている。CTASによる定量は妨害物質の多いことが指摘されており、その試験方法の改良についての文献もみられる。⁹⁾

赤外吸収スペクトル(IR)を測定すれば、その化合物の構造的な情報が得られるので、ABSとLASの分別定量も可能である。IRを利用して界面活性剤を測定した例がみられる。¹⁰⁾しかし、IR測定には感度的に十分なABSやLASを得るのに大量の試料を濃縮する必要があるので、日常試験とはなり難い。

界面活性剤を脱スルホン化やエステル化した後、ガスクロで分析することも検討されている。¹¹⁾¹²⁾¹³⁾ガスクロを利用すれば、アルキル鎖の構造の変化やフェニル異性体を明確にできるので非常に有効であるが、分析法が確立されるまでには達していない。

その他にも、酸素消費量、CO₂発生量、TOC、COD_{Cr}などの指標についても検討されており、

それらの特徴については表 5¹⁴⁾に示す。

表 5 生分解性認定のための分析法

測定項目	消費酸素量	発生炭酸ガス	残 存 物 質 量	
			全有機炭素	物理・化学的定量
意義・内容	好氣的分解（酸化分解）のみ表現 長所：ほぼ酸化分解がわかる。速度、程度ともにわかる。 短所：無機物の酸化も加わる	好氣的条件のみ、嫌氣的には発生メタンを測定 燃焼 メタン → CO ₂ 測定 短所：菌体中にとり込まれた部分は、CO ₂ としては検出されない場合があるので、生分解されていないものとして評価される。	好・嫌氣的ともに可 長所：すべての有機炭素の定量が可能である 短所：菌体に吸着された部分は測定されないで、生分解されたものとして評価される。	好・嫌氣的ともに可 短所：分析限界がある。個々に定量法を定めねばならない。
適用性	油溶性物質への適用は困難	油溶性物質は可能か？	中間生成物にも適用可能	中間生成物は分析できない場合がある
操作の難易性	簡 単	簡 単	同一条件ですべての有機物を対象とする	対象物個々により異なる
時間的要素	比較的長時間	比較的長時間	短 時 間	短 時 間
経 済 性	測定機器購入要		測定機器購入要	

3.4 生分解の機構

浅原¹⁾は界面活性剤の生分解の機構についてまとめており、それによるとアルキル鎖のメチル酸化（ ω 酸化）、 β 酸化、芳香族の酸化分解及び脱スルホン化などが認められる。

1) メチル酸化（ ω 酸化）

界面活性剤の親油基末端のメチル基がカルボキシル基に酸化される過程である。

2) β 酸化

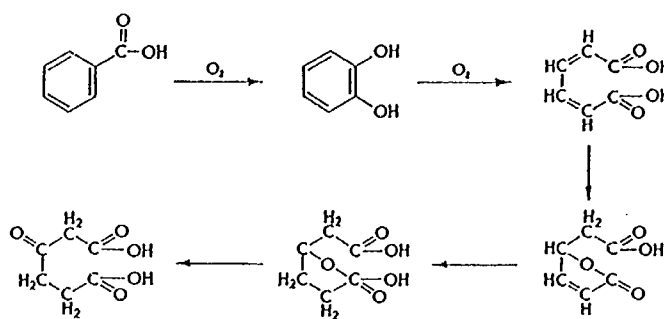
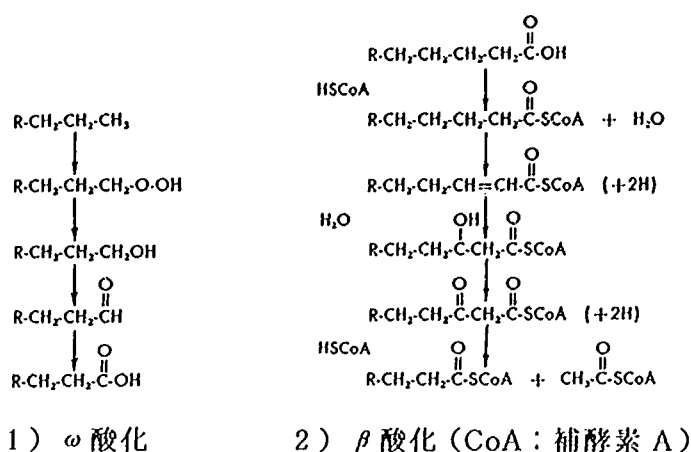
カルボン酸が酸化され、末端から2個の炭素が切断、脱落し、しだいに分解消滅する過程である。

3) 芳香族化合物の酸化

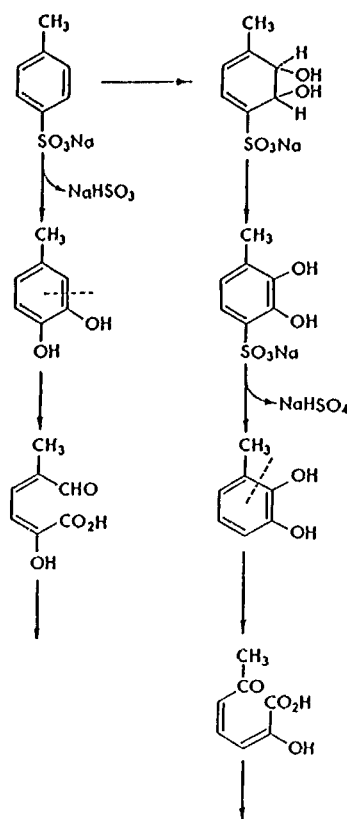
一般的にベンゼン、フェノール、サルチル酸などのような化合物では環の開裂反応が起こる。その機構として考えられているのは、まずカテコールが生成し、つぎに2つの水酸基の中間で開裂が起こり、ジカルボン酸を経て最終的には分解消滅する過程である。

4) 脱スルホン化

-SO₃基または-SO₄基の脱離する過程である。



3) 芳香族環の酸化



4) α -ナフトールスルホン酸塩の分解と脱スルホン化

LASの生分解に関してはかなり多くの研究者によって報告されている。^{14)~20)}

図-4はLASの生分解の過程を示したものである。²⁰⁾ MBASの消失がまず起こり、次に炭素が減少し、硫酸イオンが生成するという現象がみられる。

LASの構造とその生分解速度の関係については、アルキル鎖の長いものほど、アルキル基の末端近くにフェニル基の結合しているほど、スルホン基の位置はパラ位よりもオルト位の方が分解が速いとされている(図-5, 図-6¹⁾)。

LASの分解中間産物としてはフェニルプロピオン酸、フェニル酪酸、フェニル酢酸、などが報告されている。

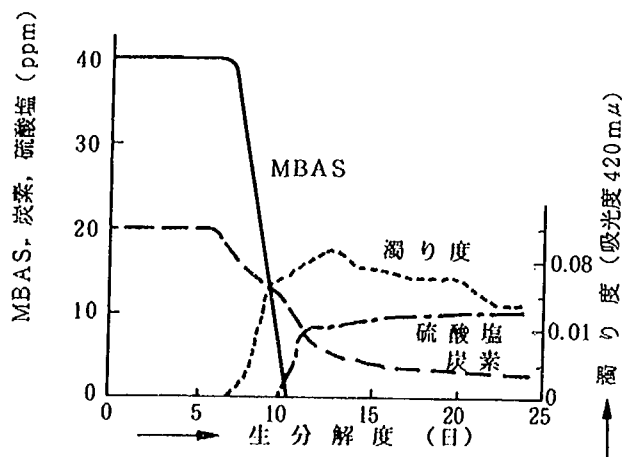


図4 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩の生分解性

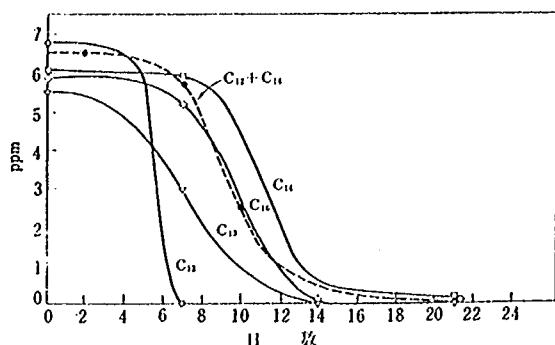


図5 LASにおける鎖長と生分解速度の関係⁷⁾

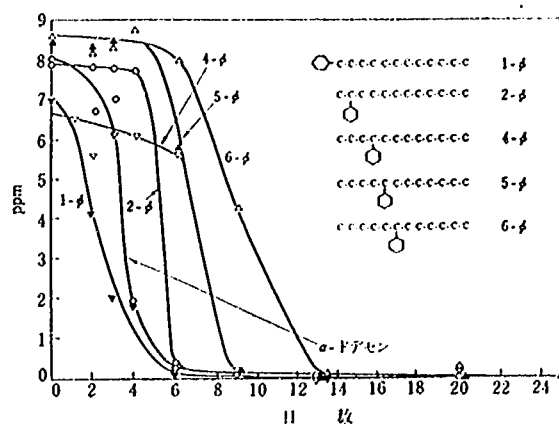
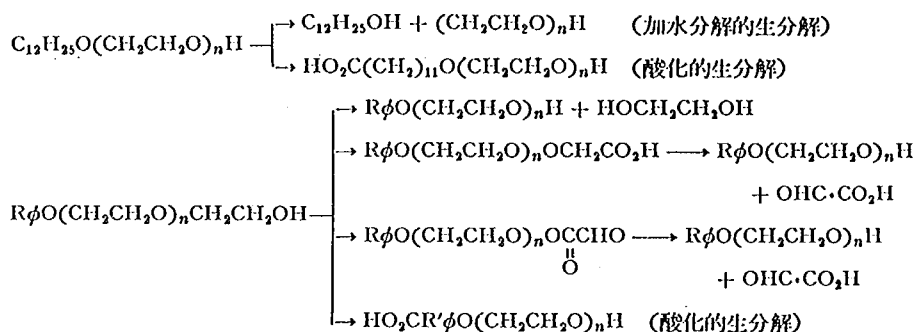


図6 フェニル基の位置と生分解速度との関係⁷⁾

非イオン界面活性剤であるAE, APEの生分解機構について、浅原ら²¹⁾は次のように推定している。



APEの酸化エチレン(EO)は4EO単位以下には分解され難いといわれている²²⁾ また、非イオン界面活性剤は酸化エチレンの付加モル数の少ないものほど分解性が良いといわれている²¹⁾

3.5 各種界面活性剤の生分解性

界面活性剤の生分解性に関する報告は数多くみられるが、ここではダイアウェイ試験についてまとめ、活性汚泥試験については次章で述べることにする。

3.5.1 MBASを指標とした陰イオン界面活性剤の生分解性

MBASを指標としている生分解性試験には、公定法として採用されているものだけでもJISK 3363, OECDのScreen test, 米国のSDA shake culture test, フランスのCulture test, などがある。

これらの試験によって得られる合成洗剤の生分解度は80~90%以上に設定されている。わが国の合成洗剤の生分解度は85%以上に定められている。

ダイアウェイ試験から得られた結果をまとめると次のようになる。^{23)~25)}

- 1) 好気性条件下での生分解性は $AS > LAS > ABS$ の順に容易である。
- 2) 嫌気性条件下では LAS の分解が遅い。
- 3) 生分解の至適温度は 37°C 付近にある。
- 4) 塩素イオンが LAS の生分解を阻害するらしい。
- 5) LAS の分解に溶存酸素の影響が小さい。

3.5.2 TOC, COD_{cr} を指標とした界面活性剤の生分解性

界面活性剤の生分解の指標としての MBAS や CTAS (非イオン界面活性剤の量に対応するコバルトチオシアンート活性物質) は第 1 次的な生分解, つまり界面活性を失なった程度の分解に相当するものと考えられている。このため, LAS などについては MBAS を指標とした場合には高い生分解度を示すが, TOC を指標にした生分解度とは必ずしも一致しないことが指摘されている。

Sekiguchi ら²⁵⁾ は振とう培養法で陰イオン界面活性剤 11 種, 非イオン界面活性剤 3 種の生分解性を調べた。その結果を図-7, 8 に示す。AOS, PS, LS (AS の 1 種), D-23-S (AS の 1 種), Soap, LDE (Lauroyl di-ethanol amid) は MBAS と TOC がほとんど同一のカーブで減少することを示している。LES (AES の 1 種), D-23-ES (AES の 1 種), sec-DES

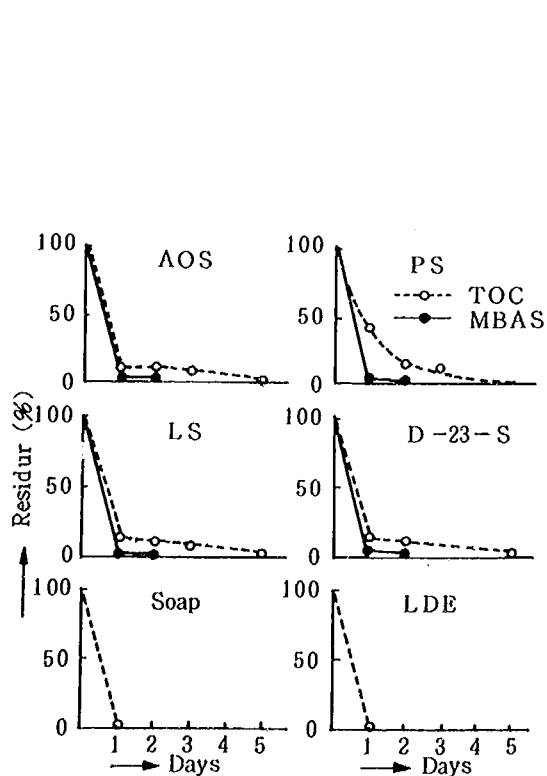


図 7 Biodegradation of surfactants containing straight chain alkyl group.

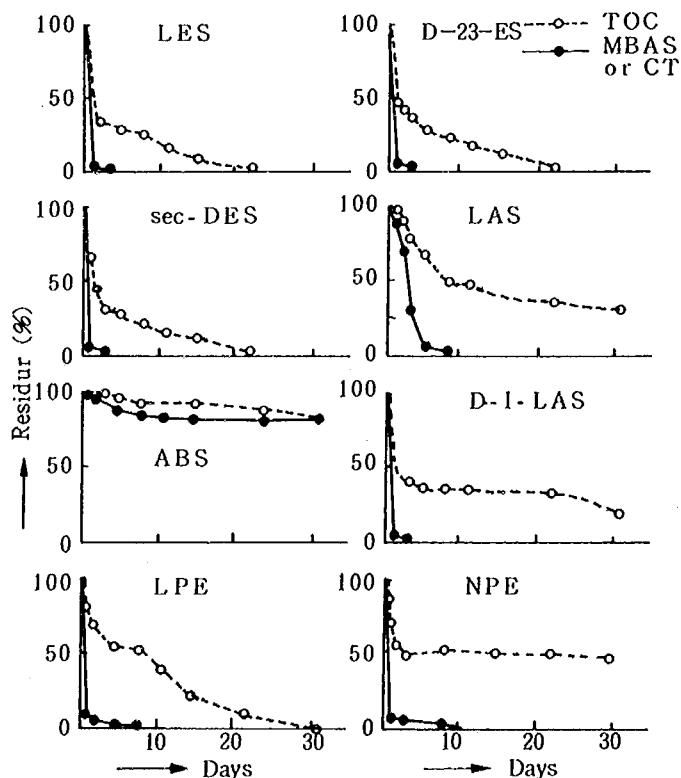


図 8 Biodegradation of surfactants containing benzene ring or ethoxylate chain.

(SASの1種), LAS, D-1-LAS, LPE (AEの1種), NPE (APEの1種)はMBASあるいはCT (CTAS)が急激に減少するのに比べて, TOCの少はゆるやかになっており, これらの物質については分解中間生成物の存在が指摘されている。また, ABSはMBAS, TOCともに30日間ではほとんど減少しなかった。以上の結果から判断すると, 生分解の容易さは次のように考えられる。

(Soap, LDE, AOS, LS, PS, D-23-S) > (LES, D-23-ES, sec-DES, LPE) > (LAS, D-1-LAS, NPE) > ABS

倉田ら²⁷⁾は River die away 法で非イオン界面活性剤の生分解性を調べている。供試物質はAE 3種, APE 1種である。この結果, CTASの減少に比べてCOD_{Cr}の減少が遅いこと, AEの分解速度はAPEに比べて速いことなどを示した。

Fisher ら²⁸⁾は陰イオン界面活性剤 3種, 非イオン界面活性剤 6種, ビルダール 4種について種々の生分解試験を行い, 試験法と指標の違いによる生分解度の比較を行っている。

3.5.3 酸素消費量, CO₂発生量を指標とした界面活性剤の生分解性

界面活性剤の生物体への吸着と酸化分解は同時に進行しており, TOCやCOD_{Cr}では両者を区別できないケースも考えられる。そういう意味では酸素消費量やCO₂発生量が微生物酵素作用による酸化分解の程度を表わすのに最も近い指標といえよう。

三浦ら²⁹⁾は陰イオン界面活性剤 5種, 非イオン界面活性剤 2種, 陽イオン界面活性剤 11種について, クーロメータ法とワールブルグ検圧法で酸素消費量を測定した(図9)。MBASやCTASの消失は速やかであるが, BOD/TODとTOCの減少は前2者に比べて遅い。BOD/TODとTOCはほぼ同じ曲線を描いており, 両者にはほとんど差がないようである。この曲線から生分解の速度を判断すると, (Soap, SDS, AOS) > (DES, LPE) > (LAS, NPE)の順になる。

伊藤ら³⁰⁾はダイアウエイ法で陰イオン, 非イオン, 陽イオン界面活性剤 18種類について生分解性を比較検討した。生分解の指標としては, 10日目のグルコースのCO₂発生量と界面活性剤のそれとの比率を算出する生分解度指数(BI)を提唱している。BI値は0.6以上で易分解性, 0.4~0.6で中分解性, 0~0.4で難分解性と判断しているようである。BI値から界面活性剤の生分解性を比較すると, (AS, LG) > Soap > (AES, AOS, PAE) > LDEA > LPE > LAS >> (NPE, PEA, ATM, ADM, ABDM)であった。

(図9 P15参照)

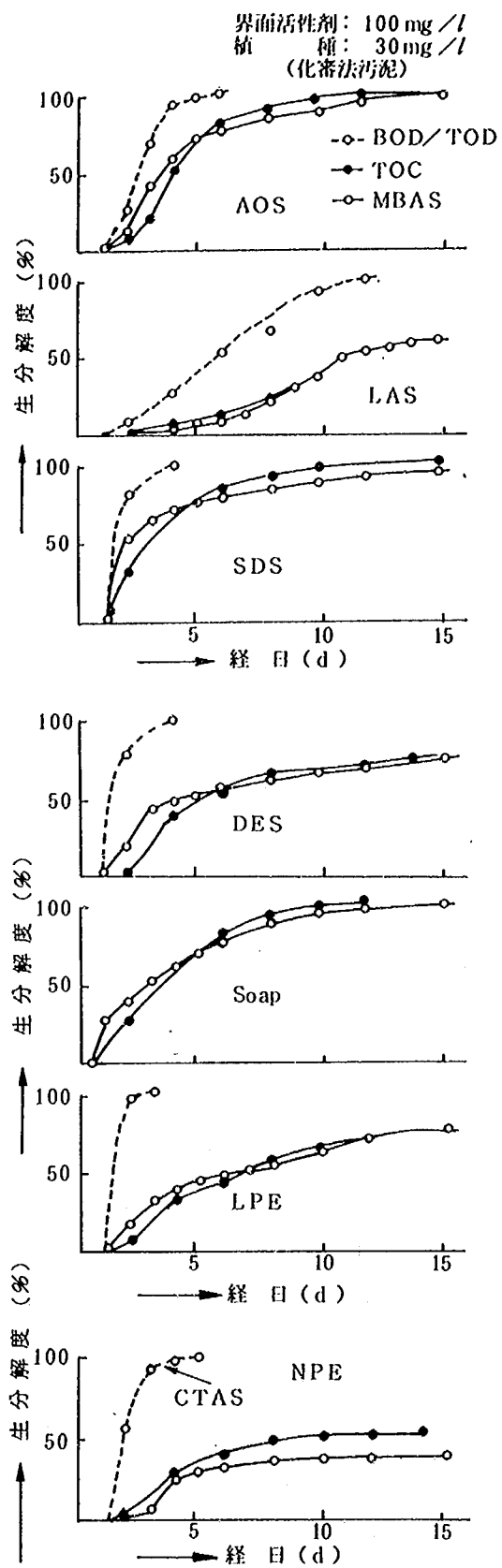


図9 界面活性剤の生分解性—化審法の指定した条件に準ずる生分解試験結果

3.5.4 生分解性のまとめ

陰イオン，非イオン，陽イオン界面活性剤の生分解性を評価するのに種々の試験法，指標が提唱されている。これらの生分解性試験の結果を同一レベルで比較することは，供試物質の種類及び濃度，微生物の馴化の有無，微生物量などの違いから困難ではあるが，現在わが国で主に用いられているLAS，AS，AES，Soap，AOS，AEの生分解の容易さを比べると概ね次のようになる。

$(\text{Soap}, \text{AS}) > \text{AOS} > (\text{AES}, \text{AE}) > \text{LAS}$

4. 界面活性剤の活性汚泥処理への影響

4.1 負荷量

MBASの負荷量原単位については2, 3の報告がみられる。兼子ら³¹⁾は処理人口51,100人の処理場における調査から、MBAS負荷量原単位は2,685 g/人/日、流入下水中の濃度が6.1 mg/ℓとしている。安田ら³²⁾は処理人口約8500人の小規模下水処理場における調査から、MBAS負荷量原単位は1.1 g/人/日、流入下水中の濃度6.5 mg/ℓであった。また、毛利ら³³⁾は処理人口22,600人の処理場で調査を行った。合成洗剤の生産高から陰イオン界面活性剤の原単位を3.19 g/人/日と推定し、流入下水中の濃度は7.21 mg/ℓになることが予想されたが、実際の流入下水中の濃度は3.36 mg/ℓであった。このことからMBAS負荷量原単位は1.49 g/人/日と算出された。

以上のように家庭下水を主に受け入れている処理場では、MBAS負荷量原単位は1.1～2.685 g/人/日という値が得られており、その時の流入下水中のMBAS濃度は3.36～6.5 mg/ℓであった。

図-10, 11はA市とB市の団地下水処理場における合成洗剤使用期間と粉石けん使用期間のMBAS月変動を示したものである。A市のMBAS濃度は合成洗剤使用期間が平均16.9 mg/ℓ、

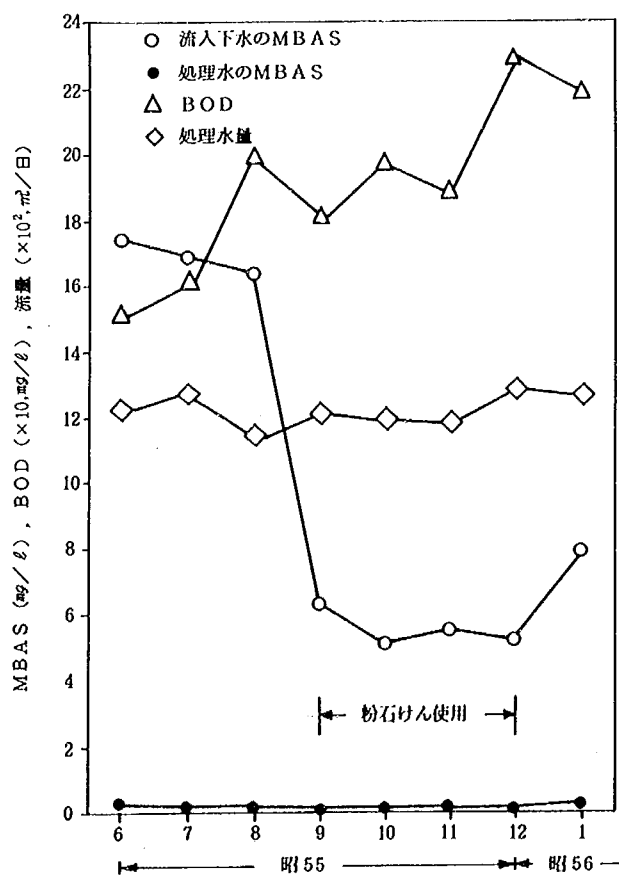


図10 A市の処理場におけるMBASの月変動
(月平均値は朝8:30頃採取した試料の平均)

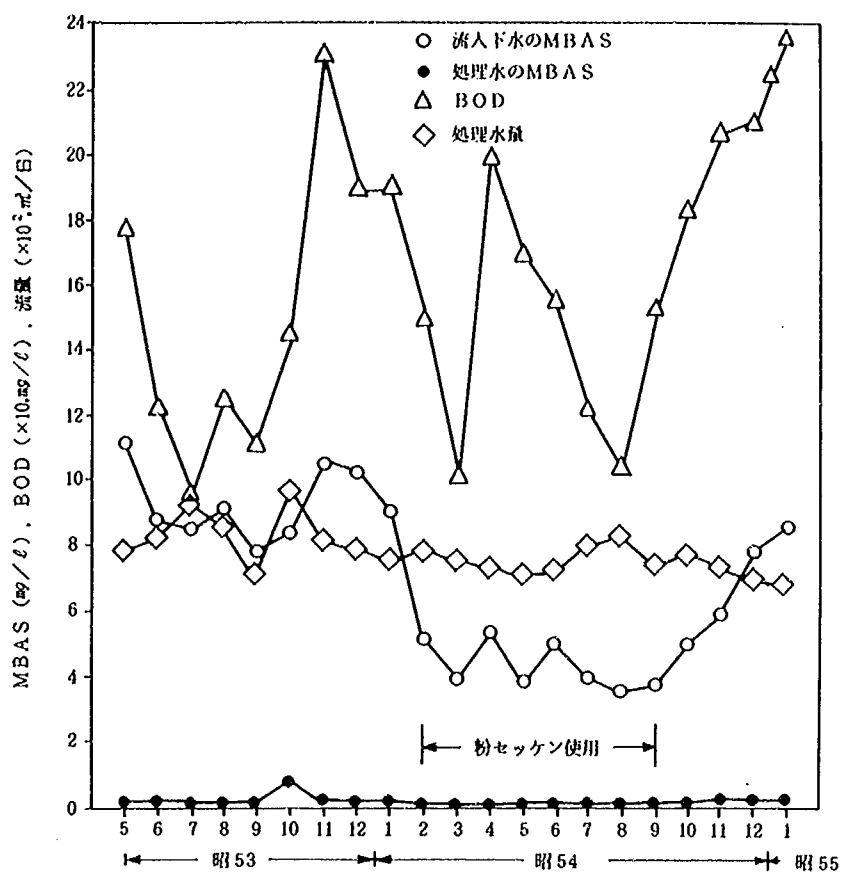


図11 B市の処理場におけるMBASの月変動

粉石けん使用期間が平均 5.5 mg/l であった。B市の場合にはそれぞれ 9.3 mg/l と 4.3 mg/l であった。B市についても午前9時に採取した試料のMBAS濃度をみると、合成洗剤使用期間が 15.5 mg/l 、粉石けん使用期間が 5.8 mg/l であり、A市の結果とほぼ一致している。

都市下水を処理している処理場のMBAS濃度については、須藤³⁴⁾が流入下水のMBASの最高値 $12 \sim 13 \text{ mg/l}$ 、平均値 $5 \sim 8 \text{ mg/l}$ と報告している。

関口ら³⁵⁾は陰イオン界面活性剤の分別定量を行い報告している(表-6)。

表6 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.

4.2 陰イオン界面活性剤の処理性

4.2.1 ABS と LAS

わが国では合成洗剤のソフト化が1967年から開始され、それ以前にABS、LASの生分解性の比較、活性汚泥処理への影響について多くの研究が行われた。

科学技術庁の報告書³⁶⁾によれば次のような結論が得られている。

- 1) 各都市の下水中のABS含有量は概ね日間平均5 ppm前後、最高値10 ppm前後であり、処理水では概ね日間平均2 ppm前後、最高値4 ppm前後であった。最初沈殿池での除去率は平均10.8 %である。
- 2) 活性汚泥の酸素吸収能は活性汚泥の性状によって異なるが、一般的にABS濃度の増加とともに漸次阻害の影響を受け、10～20 ppmの範囲で顕著に影響されるといえる。
- 3) 生物学的にSoft ABS (LAS) はHard ABSより活性汚泥の除去率は大きい。
- 4) 活性汚泥中のABSは約0.3 %であった。
- 5) 消化槽でのABSの減少は約30 %であり、その分解は遅いようである。

6) 生汚泥中にABSが500 ppm以上含まれると(現在濃度の2～3倍), 消化に顕著な影響が現われる。

7) 下水処理におけるABSの容限度は日間平均10 ppm, 最高値20 ppmとするのが望しい(表7)。

表7 ABSの容限度(ppm)

	浄化率の低下	生物実験	酸素吸収能	吸着除去能	酸素移動
東京都	10～15	10～15	—	—	—
横浜市	15～30	11～30	10～20	—	—
名古屋市	12～14	10～19	—	—	—
京都市	10～20	10～20	—	—	—
大阪市	—	—	10～20	10～20	10～20
神戸市	15	—	—	—	—
岐阜市	10～20	—	—	—	—

Janicke³⁷⁾は合成下水に20～200 mg/ℓの濃度でLAS, AS, AESを加え, 活性汚泥処理実験を行った。その結果, LAS, AS, AESをMBASで追跡すると急激に除去されるが, TOCを指標にした場合にはその除去が遅いことから分解中間生成物の存在を示唆している。分解中間生成物の量はAS, AESに比べてLASの方が多いいことを示した。また, LASは30 mg/ℓ以上になると分解が遅くなった。

関口ら³⁵⁾は下水処理場における調査から, 界面活性剤の除去率はLASが85%, ABSが35%, AOSとAS+AESが100%であった。この結果はダイアウェイ法で求めた生分解性の結果とはほぼ一致している。

坂口ら³⁸⁾は人工下水にLAS, AS, 市販の合成洗剤を添加し活性汚泥に対する影響を調べた。その結果, LASは10 ppmまではほとんど影響がないこと, 人工下水中の栄養物の存在はLASの分解を阻害するが, ASは栄養物の存在にかかわらず99%と非常に高い除去率であったこと, 市販の合成洗剤は90%以上が生分解されたこと, などを指摘している。

吉村ら³⁹⁾はBOD・MLSS負荷を変えた連続活性汚泥処理実験によって, LASとASの分解を調べている。その結果, BOD, MLS負荷が高くなると界面活性剤の影響が大きくなること, BOD-MLSS負荷が平均0.2前後であればLASはさほど問題にならないこと, 界面活性剤の影響は濃度だけでなくBOD負荷の増加も考慮する必要があること, などを示した。表-8に界面活性剤の活性汚泥に対する阻害作用と生分解性との関係を示す。

表8 界面活性汚泥に対する阻害作用と生分解との関係

界 面 活 性 剤		限界濃度 (ppm) ^(*)		生分解性 (BOD ₅ /ThOD)
		呼吸阻害 (未馴化汚泥)	TOD 除去阻害 (馴化汚泥)	
陰イオン系 界面活性剤	S D S	30 ~ 40	80 ~ 90	0.97
	D E S	--	90 ~ 100	0.48 ~ 0.63
	L A S	20 ~ 30	40 ~ 50	0.32
	S O A P	50	400 <	0.83
	A ₁₂ E _{4.7}	30 ~ 40	80 ~ 90	0.62
非イオン系 界面活性剤	A ₁₂ E _{9.5}	20	70 ~ 80	0.29
	A ₁₅ F ₁ E _{4.5}	30	150 <	0.38
	A ₁₅ F ₁ E _{12.9}	20 ~ 30	150 <	0.28
	A ₉ PE _{5.2}	20 ~ 30	40 ~ 50	0.22
	SA ₁₂₋₁₄ E ₅	--	150 <	0.39
	SPAN60	--	150 <	0.65
	Tween 60	--	150 <	0.14
陽イオン系 界面活性剤	D C 18	150 <	150 <	0
	B C 12	10	10 ~ 20	0 ~ 0.6

(*) 5%阻害率における濃度

ABS, LAS, AS, AES, AOSの生分解の容易さはAS>AOS>AES>LAS>ABSの順と考えられるが、この順位は活性汚泥処理における処理性についてもほぼ当てはまるようである。下水処理におけるLASの怒限度は10~30ppmと考えられ、ASやAOSやAESはLASよりさらに高い値になるものと考えられる。

4.2.2 粉石けん

三島市では昭和54年2月から9月までの8ヶ月間各家庭に洗たく用粉石けんを配布し、合成洗剤を粉石けんに切り換えたことによって下水処理場にどのような影響を及ぼすか調査し、次のような結果を得た。

- 1) BOD, CODの流入負荷量は合成洗剤期と粉石けん期でほとんど差がなく、処理水質は石けん期の方が合成洗剤期より良好であった。
- 2) 原生動物は合成洗剤期に根足虫類や袋形動物類がみられ、石けん期には繊毛虫類の大発生が見られた。
- 3) MBASの流入負荷量は洗剤期に比べて石けん期に56.6%減少した。処理水のMBAS負荷量は洗剤期の0.27 kg/日から0.06 kg/日に減少した。
- 4) MBASの生分解率を流入負荷量A, 放流負荷量B, 汚泥に吸着されて搬出した量Cから、

$(A - (B + C)) / A$ として求めると、洗剤期平均 76.4%，石けん期平均 66.9%であった。

また、A市においても三島市とはほぼ同様の実験が4ヶ月間行われた。この結果、BOD、CODの流入負荷量は粉石けん期の方が合成洗剤期より高くなること、処理水質は石けん期の方が良好なこと、原生動物の優先種が合成洗剤期と石けん期で変わること、最終沈殿池のスカム発生が止まったこと、などが指摘されている。

合成洗剤から策石けんへの切り換えによって一般に指摘されていることはBOD負荷量が増加するということであったが、上記2市の結果からは明確な結論は得られなかった。須藤³⁴⁾合成洗剤から粉石けんに切り換わることによって流入下水のBOD増加量は約30mg/lと試算している。梶田ら⁴⁰⁾は合成洗剤を粉石けんに切り換えた場合のBODとリンの増加を試算している(表-9)。

表9 衣料用合成洗剤を粉石けんにきりかえた場合のBODの増加とリンの減少

粉石けんへの 転換率 (%)	原 単 位 (g/人・日)					BOD原単位 の増加 ^{3)*} (g/人・日)	下水中の BOD増加 率 ^{4)*} (%)	リン原単位 の減少 (g/人・日)	下水中の リン減少 率 ^{4)*}
	有効分換算 ^{1)*}		B O D 換 算 ^{2)*}						
	石けん	合 洗	石けん	合 洗	計				
10	0.844	2.428	1.553	1.530	3.083	1.059	2.4	0.032	2.3
20	1.689	2.158	3.108	1.360	4.468	2.444	5.6	0.064	4.6
30	2.533	1.889	4.661	1.190	5.851	3.827	8.7	0.096	6.9
40	3.378	1.619	6.216	1.020	7.236	5.212	11.8	0.128	8.9
50	4.222	1.349	7.768	0.850	8.618	6.594	15.0	0.160	11.4
60	5.067	1.079	9.323	0.680	10.003	7.979	18.1	0.192	13.1
70	5.911	0.809	10.876	0.510	11.386	9.362	21.3	0.224	16.0
80	6.756	0.540	12.431	0.340	12.771	10.747	24.4	0.256	18.3
90	7.600	0.270	13.984	0.170	14.154	12.130	27.6	0.288	20.6
100	8.445	0	15.539	0	15.539	13.515	30.7	0.320	22.9

1)* 昭和53年度の衣料用洗剤の出荷量は普通品で471,163トン/年、高濃度品で60,972トン/年。普通品および高濃度品の界面活性剤の平均有効分をそれぞれ20%, 30%とすると、有効分あたりの原単位は2.698g/人・日となる。この値を以後の計算に使用した。

・粉石けんへの転換による1回洗濯当りの有効分の増加。

合成洗剤の標準使用量 40g/l
 " の有効分 20%
 粉石けんの標準使用量 50g/l
 " の有効分 50%
 } とすると、有効分の増加は $\frac{50}{40} \times \frac{50}{20} \approx 3.13$ より 3.13 倍となる。

2)* LASのBOD₅ 0.63g/g, 粉石けんのBOD₅ 1.84g/gとして計算。

3)* 1)*の合成洗剤有効分原単位2.698g/人・日より、この時のBOD原単位は2.024g/人・日となる。この値との差をとの差をBODの増加分とした。

4)* 建設省汚濁標準値(1971)使用。家庭下水中のBOD原単位44g/人・日、リン原単位1.4g/人・日。

合成洗剤から粉石けんへの切り換えが下水処理にどのような影響を及ぼすかということを考えると、水処理系については粉石けんの生分解性の良否と有機物負荷量の増減、汚泥処理系については汚泥発生量の増減の問題をさらに明らかにしておく必要がある。

粉石けんの生分解性の良否については、これまでかなり研究されており、石けんの生分解性は

界面活性剤の中でも最も良好なもの1つと考えられ、この点からも下水処理において生分解性が問題になることは少ないと考えられる。

粉石けんの使用が有機物負荷量を増大させるかどうかという問題については、下水量の季節的変動、雨水量、界面活性剤の流入負荷量の調査方法などの点から明確な結論が得られていない。粉石けんの使用によって有機物の流入負荷量が減少するとすれば次のような原因が考えられる。

- 1) 汚水マスに蓄積して下水道への流出が少ない。
- 2) 下水管に付着して、それが分解する。
- 3) 最初沈殿池に金属石けんなどの形態で沈殿する。

以上のことから、各家庭へ粉石けんを配布して下水処理への影響を調べる調査が今後実施されるとすれば次の点を考慮する必要がある。

- 1) 雨の少ない季節に行うこと。表日本であれば11月から2月位が最適であり、この季節の水道使用量は年ごとの変動が小さい。
- 2) 界面活性剤の流入負荷量の測定は24時間の混合試料を分析するのが最適であるが、それが不可能な場合には通常午前8時～10時程度の混合試料を分析し、月1回程度24時間の変動を調べる。
- 3) 石けんが汚水マスや下水管で沈殿または付着し、分解しているかどうか調べる。
- 4) 最初沈殿池での石けんの除去率を調べる。
- 5) 汚泥発生量を測定する。

4.3 非イオン界面活性剤の処理性

非イオン界面活性剤にはAE, APE, FAEなどがあり、わが国で主に使用されているのはAEである。

Stiffら⁴¹⁾は小型の活性汚泥処理装置を用いて、3種類の非イオン界面活性剤を5mg/ℓと20mg/ℓ添加し、その除去における温度の影響を調べた。2種類のAEは15℃, 11℃, 8℃のいずれの温度においても良好に除去された。しかし、APEは11℃と8℃で除去率が低下し、濃度に依存した。APEが5mg/ℓの場合には温度が低くても90%以上の除去率であったが、20mg/ℓでは11℃で除去率40～90%, 8℃で20～80%に低下したと報告している。

さらにStiffら⁴²⁾は同様の装置を用いて、直鎖APE 1種、分岐APE 2種、LASの除去における温度の影響を調べた。温度は～20℃, 12℃, 8℃, 5℃に変えた。APEの種類による除去率の差はほとんどなく、20℃では良好に除去されたが、温度が低下するにつれて安定した除去が得られなくなり、8℃と5℃では60～90%の間で除去率が変動した。LASについては馴養された後

の除去率がすべての温度で90%以上になった。

Painter ら⁴³⁾はOECD/EECの活性汚泥装置を用いて4種類の非イオン界面活性剤の除去におけるリンと温度の影響を調べた。その結果、リンの欠乏は処理効率の低下と処理の不安定さをもたらすことを指摘している。しかし、低温時におけるAPEの除去率の低下はリンの欠乏と関係ないことがわかった。

Cook⁴⁴⁾は非イオン界面活性剤の1種である Dobanol 45-7 がショックロード的に 500 mg/ℓ で活性汚泥へ流入してきた場合の除去について調べた。この結果、Dobanol 45-7 は完全に分解され、分解中間生成物も検出されなかった。この界面活性剤の分解では、まずアルキル基からポリグリコールのようなものが生成し、それが酸性の中間物質を経て分解されることが示唆された。

Sykes ら⁴⁵⁾はコンタクトスタビリゼーション法で運転されている実施設において、直鎖AEの1種である Neodol 45-7 の処理性について調べた。その結果、日平均流入濃度として10mg/ℓ程度の Neodol 45-7 は90%が除去され、下水処理施設や嫌気性消化に悪影響はなかったことが報告されている。

非イオン界面活性剤の使用量はかなり増加してきているものと考えられるが、流入濃度は不明である。わが国で主に使用されているAEは、その生分解性がAESと同程度と考えられることから、LASよりは下水処理に対する影響が小さいと思われる。

5. リン酸塩代替品の活性汚泥処理への影響

5.1 A型ゼオライト

わが国で洗たく用合成洗剤中のビルダーであるリン酸塩の代替品として実用化されているものに、合成アルミニウムケイ酸塩であるA型ゼオライトのナトリウム塩がある。

Hopping⁴⁶⁾は団地の各家庭にゼオライト洗剤の使用を依頼した後、団地の一画にある長時間エアレーション施設でゼオライト洗剤の処理性を調べた。その結果次のことが明らかになった（表-10）。

表10 プラントの処理性能のデータ

	ベースライン期間			試験期間		
	平均値	95% 信頼限界	サンプル数	平均値	95% 信頼限界	サンプル数
見かけのゼオライト濃度 (mg/l)*						
流入水 (ケイ酸塩法)	0.5	0.3 ~ 0.7	12	8.1	6.9 ~ 9.3	40
流入水 (アルミニウム法)	4.2	2.9 ~ 5.5	12	12.1	10.5 ~ 13.7	40
流出水 (ケイ酸塩法)	0.5	0.3 ~ 0.7	23	2.1	1.1 ~ 3.1	41
除去率 (%)	---	---	---	79†	---	---
MBAS (mg/l)						
流入水	15.8	12.3 ~ 19.3	12	17.2	15.7 ~ 18.7	40
流出水	0.4	0.2 ~ 0.6	23	0.4	0.3 ~ 0.3	40
除去率 (%)	97	---	---	98	---	---
COD (mg/l)						
流入水	415	322 ~ 508	11	369	344 ~ 394	40
流出水	205	121 ~ 289	24	99	70 ~ 128	40
除去率 (%)	51	---	---	73	---	---
SS (mg/l)						
流入水	211	127 ~ 295	12	210	194 ~ 226	40
流出水	121	79 ~ 163	23	62	39 ~ 85	40
除去率 (%)	43	---	---	70	---	---

* 見かけのゼオライト：A型ゼオライトの無水ナトリウム塩

† ベースライン濃度に修正した値

- 1) A型ゼオライトの平均流入濃度は 7.6 ~ 17.1 mg/l で、その 80 ~ 90% は活性汚泥法で処理できた。
- 2) A型ゼオライトは一定の水準まで活性汚泥に蓄積し、その蓄積濃度は MLTSS の 3% であった。この時、VSS に顕著な影響が認められなかった。
- 3) 処理水中の A型ゼオライト濃度は SS と相関がある。
- 4) A型ゼオライトの存在はプラントの運転操作上、特に不利な影響はなかった。

Carrondo ら⁴⁷⁾は活性汚泥処理のパイロット施設を用いてA型ゼオライトの処理性を検討した。

A型ゼオライトの濃度は 15 と 30 mg/l に設定し、次のような結論が得られた。

- 1) A型ゼオライトは流入濃度や水量にもよるが、MLSSに対して10~18%蓄積する。
 - 2) 活性汚泥の沈降性は改善され、脱水性が良くなる。
 - 3) COD除去率は80%で、処理施設への悪影響はなかった。
 - 4) A型ゼオライトの存在によってアンモニア、全リン、オルトリンの除去率は若干改善された。
- ゼオライトAの人体安全や水質への影響については西ドイツで広範な調査が行なわれ、1979年月に「洗剤及び洗剤中のリン酸塩代替品としてのゼオライトAの影響試験」として報告書¹⁸⁾がされた。その結果、次のような結論が得られている。

1) 好気性微生物による下水処理に及ぼすゼオライトAの影響の研究

3種の異なった処理装置モデルで行った研究（ドイツの公的合成洗剤テスト、移動式4室活性汚泥槽及び模型散水濾床）では、これらの装置にゼオライトAを一定時間作用させたのちでもその装置の処理能力を低下させることがなく、それどころか — 多分スラッジが滞留しやすくなったことで — 向上が見られるという結果が明らかとなった。

2) 下水道中での沈降性状についての実地試験

ヘンケル団地の住宅でゼオライトA含有の洗剤を2年以上使用しているが、下水道の詰まりも無ければ、下水道沈殿物の増加することもなかった。家庭及び都市下水道を経由した排水は、磷酸塩の50%をゼオライトAで置き換えた洗剤の使用によって何等妨害を生じないと確実に言うことができる。

3) 界面活性剤試験、OECD選択試験における生物分解過程に及ぼすゼオライトAの影響

ゼオライトAは実質的に不溶性である。OECD試験法の条件では、ゼオライトAが界面活性剤の生分解性を阻害する影響を及ぼすように見受けられた。これは試験方法の不備が原因であった。当時、試験方法は溶解性物質のみを考慮に入れて作成されていたからである。その後、不溶性物質の分離を考慮し、試験方法を修正、不都合を改めた。

それゆえ、上記試験結果からだけで、ゼオライトAを洗剤に配合した現実の場合において、陸水や下水処理施設のことを述べることはできない。研究計画に沿って実施した実地試験では、生分解性への悪影響は全くなかった。

このように、ゼオライトAの挙動は試験条件により大巾に変わるという事情がある（例えば9項参照）。

4) 生物的处理装置に及ぼすゼオライトAの影響

ゼオライトAは、物理的处理の過程ではほとんど除かれることと、生物的处理の後では実質的にその痕跡だけがあるにすぎないことが分った。ゼオライトAは不活性であるから、完全に余剰汚泥にとりこまれ、従ってそれが嫌気処理される場合はゼオライトAは完全に嫌気処

理槽に達する。余剰汚泥の乾燥重量は規則に従って計画したゼオライト A による P ー代替の場合には約 10% だけ増加する。廃棄あるいは利用にあたって、重要な意味をもつスラッジ容積はあまり影響を受けない。ゼオライト A の理論上の分量の 10 倍までは嫌気処理に影響しない。純粹な家庭排水の場合、ゼオライト A のそれ以上の濃度でも、ゼオライト A による重金属結合は、嫌気処理に際して困難を起こすことは少しもない。このことは例えばメッキ作業場から出るような間接的な工業的発生源によって大量の重金属が下水処理施設に到達するような場合にもすべて当てはまると言える。これは、例えばゼオライト A を使っていない余剰汚泥の農業への利用に関する場合のような間接発生源の監視は、どっちみち将来強化が必要となるから、比較的たやすく矯正できると思われる。

5) 下水処理施設における不均質無機ビルダー（ゼオライト A）の環境影響の確認のための研究

弱負荷及び強負荷の活性汚泥槽を並列にしたもの及び実用規模（500～2,000 居住者数）の散水濾床で行った研究によれば、ゼオライト A によって下水処理施設内の微生物群に悪い影響や害は少しも起こらないことを示している。活性汚泥槽では反対にスラッジ容積指数が改善され、また浮遊性スラッジの形成の減少したように見える。

6) 大規模試験結果、シュトゥットガルト・ビュスナウにおけるゼオライト A を含む洗剤の使用

シュトゥットガルト・ビュスナウ住民地区の約 960 世帯、居住者約 3,100 人に対し 1 年間以上、磷酸塩の 50% をゼオライト A で置き替えた洗剤を支給した。ゼオライト A の収支をその発生源から下水処理施設の排水口ないし余剰汚泥まで追跡できるように、ゼオライト A にはインジウムの標識付けがなされていた。この全くユニークな大規模試験の結果を要約すると次のとおりである。

ゼオライト A は純粹に家庭下水の排水に使われる排水溝のなかで連続的な沈降は全然起こさなかった。下水処理施設に到着したゼオライト A の 95% はそこで分割され（約 21% は沈砂槽に約 42% は 1 次沈降槽に、そして約 33% は活性汚泥処理槽に）、わずか 4% が排出口に到達した（約 1～2 mg/ℓ）。余剰汚泥中に存在するゼオライト A 成分は、余剰汚泥の量やその性状に実際操業で気が付くほどの変化とならず、余剰汚泥の取扱い上何の変更も必要としなかった。生物学的処理過程の操作も労力もゼオライト A によって實際上少しも影響されなかった。例えば陰イオン界面活性剤は 94.4% まで（メチレンブルー活性物質として）除去された（3 項参照）。P の減少は 30～35% に達した。磷酸塩を 50% ゼオライト A で置き換えた場合、この調査によると、家庭排水中の洗剤を源とする P 成分は 60% から 70% の範囲にあるという説を証明した。

7) 排水及び表面水中の硝化に及ぼすゼオライト A の影響の研究

この研究で、ゼオライト A には活性汚泥中でも流水中でもその硝化を抑制する力はないことがわかる。

特に低流速の砂濾過器にシミュレートした試験で、このような条件下でも硝化過程に支障のおそれはないことが証明される。非常に悪い条件（処理済みの排水だけを流す排水路）に適するようゼオライト A の濃度を $2\text{ mg}/\ell$ という値に定めて、その水を溢流水位に保ちながらこの低流速濾過器で濾過試験を行った結果、その流過時間が約 $1/3$ ほど短縮したことが分った。しかしながら、このことは実際上は何の意味もない。特にそのような陸水からは — 少なくともドイツ連邦共和国においては — 飲料用の水をとる必要は少しもない。

5.2 NTA, CMT

Renn⁴⁹⁾ は trisodium nitrilotriacetate (NTA) の生分解性について家庭下水を受け入れている処理場で実験した。流水下水に $40\sim 45\text{ mg}/\ell$ の NTA を添加してその除去率を調べたが、活性汚泥が馴養した後の NTA 除去率は $97\sim 99\%$ であった。

Gledhill⁵⁰⁾ は Carboxymethyltartronate (CMT) の活性汚泥処理実験を行った。実験は温度や有機物負荷を変えて CMT の処理性を検討したが、室内実験の結果からすれば、CMT は実施設においても充分除去されることが予想された。

6. 地方自治体における石けん，合成洗剤の使用に関する調査

湖の富栄養化と合成洗剤中のリン，合成洗剤の人体に対する毒性，合成洗剤の下水処理への影響などに関する地方自治体の関心が高まり，各地で，合成洗剤，粉石けんの使用に関する調査が進められている。表－11から表－15までは，昭和55年度までに地方自治体で実施された調査の概要をまとめたものである。

表11 合成洗剤・粉石けんに関する自治体の調査

実施機関	S県M市
調査時期	昭和53年5月1日～昭和55年1月31日
調査方法	(調査場所) 県営M団地, 居住戸数 約1,000戸, 常住人口 約3,500人 (調査日程) 合成洗剤使用調査期間 昭和53.5.1～昭和54.1.31 粉石けん使用率 15.2% 粉石けん使用調査期間 昭和54.2.1～昭和54.9.30 粉石けん2kg/月/戸を8ヶ月間無償提供 この期間中粉石けんの使用率は94.7% 追加調査期間 昭和54.10.1～昭和55.1.31 この期間中の粉石けん使用率は88.1%～61.8% (M 汚水処理場) 分流式 → 調整槽(ピークカット方式) → 荒目スクリーン → 沈砂池 → カッター ** 水量計 * 流入水採取位置 → 曝気槽 → 沈殿槽 → *** 消毒槽 → 放流 ** エアタン中央 *** 放流水中央 ・標高差 約60mあり汚水の流達時間は非常に速い。 ・地下水の混入による流入水量の増加はない。 ・水道使用量 水道メータ検針の合計 ・汚水流入量 連続記録計の読取 2時間毎
調査結果	・粉石けんを使用すると100ℓ/日/戸の節水になる。(コメント, 排水量と水道使用量に大きな差が認められる。) ・流入水中のBOD, COD 負荷量は合成洗剤期と粉石けん期ではほぼ等しい。 ・放流水中のBOD, COD 負荷は粉石けんの使用によって33.0～80.5%改善される。 ・洗剤期の原生動物は根足虫類, 袋形動物類であるが, 石けん期には繊毛虫類に優先種が変わる。 ・石けん期のSVI 416.6, 洗剤期のSVI 304.7 ・流入水中のMBAS 負荷は56.6%減少した。放流水のMBAS 負荷は0.27kg/日から0.06kg/日に減少した。 ・汚泥中のMBAS 洗剤期 11300ppm, 石けん期 7100ppm, 追加期 8500ppm. ・流入水中のPO₄ 洗剤期 9.5kg/日 → 石けん期 4.1kg/日 57%減少 ・活性汚泥処理によるPO₄ の除去率 洗剤期 14.7%, 石けん期 34.7% ・石けん期には終沈のスカムの発生がとまった。
アンケート結果	
今後の方針	・粉石けん使用の推進

表12 合成洗剤・粉石けんに関する自治体の調査

実施機関	N県S市
調査時期	昭和55年2月28日～3月27日
調査方法	(調査場所) O閉地 137世帯, 465人 (調査日程) 粉石けん配布 2/28～3/6, 水質調査 3/2, 3/4, AM6～PM11, 1時間毎採水 (ミヨシ) 無リン合成洗剤配布 3/7～3/13, 水質調査 3/9, 3/11 “ (ジャスト) 有リン合成洗剤配布 3/14～3/20, 水質調査 3/16, 3/18 “ (ブルーダイヤ) (“) 3/21～3/27, 水質調査 3/23, 3/25 “ (消石灰15g投入) (採水) 閉地中心部より約200m下流の下水管(流量は測定せず) (ただし, 途中にかなり大きな汚水マスがある。) 家庭排水の他に温泉水道(共同浴場, 57m³/日)が下水管に入る。 ・調査には96%の人が協力。 ・標高差がかなりあり, 汚水の流達時間は非常に速い。
調査結果	・洗たく時間は日曜と平日でかなり異なる。 ・粉石けん期のBODは他より高い。 ・消石灰を投入してもPHは変わらなかった。 ・MBASは有リン合成洗剤期(消石灰は入れない)が高い。 ・T-Pは有リン合成洗剤期(消石灰は入れない)が高い。
アンケート結果	・調査前約70%の人が有リン合成洗剤を使用していたが, 調査後粉石けん使用を希望する人が46%になる。
今後の方針	・市民は合成洗剤, 粉石けんのどちらを使っても自由。

表13 合成洗剤・粉石けんに関する自治体の調査

実施機関	A県T市																																																		
調査時期	昭和55年7月14日～11月10日																																																		
調査方法	(調査場所) F団地 239世帯, 988人 (T浄化センター) 長時間バッキ法 + 凝集沈殿 (調査日程) 7月14日～17日 第1回アンケート調査, 第1回水質調査 9月18日 石けん及び啓発用資料配布 9月19日～26日 石けん使用期間 9月23日～26日 第2回水質調査 11月5日～10日 第2回アンケート調査 (双美浄化センターの処理フロー) 分流式 流入水 → 粗目スクリーン → 沈砂池 → 細断機 → パーシャルフリューム 流量測定 → 調整池 → 計量槽 → 曝気槽 → 沈殿池 → 滅菌池 → 放流槽 → * (調査時点では凝集沈殿は行っていない。) ・流入水量が少ないので曝気槽の滞留時間が24時間以上あり, 曝気は8時間だけ行っている。																																																		
調査結果	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th><th>粉石けん配布前 (7/14～17)</th><th>粉石けん配布後 (9/23～26)</th><th>粉石けんへの転換前後の午前 9時の水質</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>水量</td><td>149.2 m³/日</td><td>141.1 m³/日</td><td>MBAS 19 ppm → 4.6 ppm</td></tr> <tr> <td>流入水 COD</td><td>87 ppm (13 kg/日)</td><td>84 ppm (14 kg/日)</td><td>LAS 16 ppm → 3.5 ppm</td></tr> <tr> <td>〃 総窒素</td><td>42 ppm (6.7 kg/日)</td><td>35 ppm (4.4 kg/日)</td><td>総リン 6.0 ppm → 3.8 ppm</td></tr> <tr> <td>〃 総リン</td><td>5.5 ppm (0.9 kg/日)</td><td>3.6 ppm (0.5 kg/日)</td><td>COD 100 ppm → 96 ppm</td></tr> <tr> <td>〃 MBAS</td><td>9.4 ppm (1.7 kg/日)</td><td>4.6 ppm (0.6 kg/日)</td><td>総窒素 27 ppm → 28 ppm</td></tr> <tr> <td>〃 LAS</td><td>7.4 ppm (1.3 kg/日)</td><td>3.1 ppm (0.4 kg/日)</td><td></td></tr> <tr> <td>放流水 COD</td><td>10 ppm</td><td>11 ppm</td><td>まとめ</td></tr> <tr> <td>〃 総窒素</td><td>14 ppm</td><td>3.2 ppm</td><td>・粉石けんへの転換は使用上において特に大きな問題はみられない。</td></tr> <tr> <td>〃 総リン</td><td>4.1 ppm</td><td>2.7 ppm</td><td>・放流水のリンは34%減少する。</td></tr> <tr> <td>〃 MBAS</td><td>< 0.1 ppm</td><td>< 0.1 ppm</td><td>・粉石けんへの転換によっても流入水のCOD負荷は横ばいである。</td></tr> <tr> <td>〃 LAS</td><td>ND</td><td>ND</td><td></td></tr> </tbody> </table> 上記の値は3日間平均値 調査日の天候 晴				粉石けん配布前 (7/14～17)	粉石けん配布後 (9/23～26)	粉石けんへの転換前後の午前 9時の水質	水量	149.2 m ³ /日	141.1 m ³ /日	MBAS 19 ppm → 4.6 ppm	流入水 COD	87 ppm (13 kg/日)	84 ppm (14 kg/日)	LAS 16 ppm → 3.5 ppm	〃 総窒素	42 ppm (6.7 kg/日)	35 ppm (4.4 kg/日)	総リン 6.0 ppm → 3.8 ppm	〃 総リン	5.5 ppm (0.9 kg/日)	3.6 ppm (0.5 kg/日)	COD 100 ppm → 96 ppm	〃 MBAS	9.4 ppm (1.7 kg/日)	4.6 ppm (0.6 kg/日)	総窒素 27 ppm → 28 ppm	〃 LAS	7.4 ppm (1.3 kg/日)	3.1 ppm (0.4 kg/日)		放流水 COD	10 ppm	11 ppm	まとめ	〃 総窒素	14 ppm	3.2 ppm	・粉石けんへの転換は使用上において特に大きな問題はみられない。	〃 総リン	4.1 ppm	2.7 ppm	・放流水のリンは34%減少する。	〃 MBAS	< 0.1 ppm	< 0.1 ppm	・粉石けんへの転換によっても流入水のCOD負荷は横ばいである。	〃 LAS	ND	ND	
	粉石けん配布前 (7/14～17)	粉石けん配布後 (9/23～26)	粉石けんへの転換前後の午前 9時の水質																																																
水量	149.2 m ³ /日	141.1 m ³ /日	MBAS 19 ppm → 4.6 ppm																																																
流入水 COD	87 ppm (13 kg/日)	84 ppm (14 kg/日)	LAS 16 ppm → 3.5 ppm																																																
〃 総窒素	42 ppm (6.7 kg/日)	35 ppm (4.4 kg/日)	総リン 6.0 ppm → 3.8 ppm																																																
〃 総リン	5.5 ppm (0.9 kg/日)	3.6 ppm (0.5 kg/日)	COD 100 ppm → 96 ppm																																																
〃 MBAS	9.4 ppm (1.7 kg/日)	4.6 ppm (0.6 kg/日)	総窒素 27 ppm → 28 ppm																																																
〃 LAS	7.4 ppm (1.3 kg/日)	3.1 ppm (0.4 kg/日)																																																	
放流水 COD	10 ppm	11 ppm	まとめ																																																
〃 総窒素	14 ppm	3.2 ppm	・粉石けんへの転換は使用上において特に大きな問題はみられない。																																																
〃 総リン	4.1 ppm	2.7 ppm	・放流水のリンは34%減少する。																																																
〃 MBAS	< 0.1 ppm	< 0.1 ppm	・粉石けんへの転換によっても流入水のCOD負荷は横ばいである。																																																
〃 LAS	ND	ND																																																	
アンケート結果	・9/19～26における粉石けん使用率95% ・11/5～10の時期における粉石けん使用率40.4% ・11/5～10以降粉石けん又は無リン合成洗剤を使用するつもりの人49.7%																																																		
今後の方針	・石けん又はリンを含まない合成洗剤の使用及び普及																																																		

表14 合成洗剤・粉石けんに関する自治体の調査

実施機関	S県F市
調査時期	昭和55年9月1日～3月（調査中）
調査方法	（調査場所） F団地 実人口 5,700人（小・中学校がある。） （調査） 9月に粉石けんを配布し調査を始める。（4ヶ月分、9月～12月） 配布量 2.4kg/月 世帯、2.4kg/4ヶ月 独身 計量カップ 粉石けんの種類 マツミ（61.1%）、エスケー（58.7%） 10/20 アンケート調査 12/上旬 “ 1月 “ （F処理場） 分流式、標準活性汚泥 → 沈砂池・スクリーン → 最初沈殿池 → 調整槽 → エアタン ほぼ揚水量一定 → 最終沈殿池 → 塩素混和池 → 計量 → 放流 三角ゼキ ・標高差があり、汚水の流達時間は20分以内 ・返送汚泥 3,000ppm×70m³/日、SRT 3～4日、汚泥日令 3.3日 ・BOD-SS負荷 0.26kg/kg
調査結果	中間報告（粉石けん配布前後の期間での比較） ・流入水量は冬季にもかかわらず増加している。 ・流入水BODは濃度的にも負荷量的にも増加している。 ・放流水BODは粉石けん期が大巾に良くなっている。 ・流入水SSはほとんど変化しないが、放流水SSは粉石けん期の方がよい。 ・粉石けんの使用によってリン、MBASともに大巾減（流入水、放流水とも）。 ・洗剤期アルセラ、ロタリア → 粉石けん期アスピディスカ、ボルティセラ ・最沈のスカムは粉石けん期にほとんど消滅。 ・粉石けん期には汚泥の沈降性が良くなった。
アンケート結果	粉石けんの使用状況 調査前 合成洗剤使用世帯 78.6% 調査中 粉石けん使用世帯 98.9%
今後の方針	・粉石けんの使用を推進する。

表15 合成洗剤・粉石けんに関する自治体の調査

実施機関	A県A市																																		
調査時期	昭和56年8月1日～10月15日																																		
調査方法	(調査場所) Aマンション(40世帯), B社宅(17世帯), 平均世帯人数 2.5人 (調査日程) 8月1日 アンケート調査, 啓もう活動 9月3日 第1回水質調査 10月7日 無リン合成洗剤の配布及び啓もう活動 10月15日 第2回水質調査 (水質調査) 採水時刻 { 朝 7:30～9:30について10分間隔で定量(1ℓ)採取 流入水 { 昼 11:00～13:00 " 夕 16:00～18:00 " 放流水 13:00 排水量は朝多く, 昼・夕は少なかった。 (浄化槽) 浄化槽には生活排水すべてが入っている。 → 沈砂池 → 曝気タンク → 沈殿タンク → 消毒タンク → * 採水個所																																		
調査結果	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th><th>(第1回調査結果)</th><th>(第2回調査結果)</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>・流入水水質</td><td></td><td></td></tr> <tr> <td>COD</td><td>110 ppm (63～170 ppm)</td><td>131 ppm (39～250 ppm)</td></tr> <tr> <td>T-N</td><td>40 ppm (20～60 ppm)</td><td>44 ppm (21～87 ppm)</td></tr> <tr> <td>T-P</td><td>6.1 ppm (3.5～9.0 ppm)</td><td>3.2 ppm (1.7～6.6 ppm)</td></tr> <tr> <td>MBAS</td><td>45.5 ppm (朝のみ)</td><td>42 ppm (朝のみ)</td></tr> <tr> <td>・放流水水質</td><td></td><td></td></tr> <tr> <td>COD</td><td>72.5 ppm</td><td>44.5 ppm</td></tr> <tr> <td>T-N</td><td>43.5 ppm</td><td>38 ppm</td></tr> <tr> <td>T-P</td><td>6.25 ppm</td><td>3.0 ppm</td></tr> <tr> <td>MBAS</td><td>0.75 ppm</td><td>0.65 ppm</td></tr> </tbody> </table> まとめ ・生活排水中のリンは有リン合成洗剤から粉石けん, 又は無リン合成洗剤への切り替えによって大きく減少できると思われる。 ・COD, T-Nについては2回の調査で大きな変化がみられなかった。			(第1回調査結果)	(第2回調査結果)	・流入水水質			COD	110 ppm (63～170 ppm)	131 ppm (39～250 ppm)	T-N	40 ppm (20～60 ppm)	44 ppm (21～87 ppm)	T-P	6.1 ppm (3.5～9.0 ppm)	3.2 ppm (1.7～6.6 ppm)	MBAS	45.5 ppm (朝のみ)	42 ppm (朝のみ)	・放流水水質			COD	72.5 ppm	44.5 ppm	T-N	43.5 ppm	38 ppm	T-P	6.25 ppm	3.0 ppm	MBAS	0.75 ppm	0.65 ppm
	(第1回調査結果)	(第2回調査結果)																																	
・流入水水質																																			
COD	110 ppm (63～170 ppm)	131 ppm (39～250 ppm)																																	
T-N	40 ppm (20～60 ppm)	44 ppm (21～87 ppm)																																	
T-P	6.1 ppm (3.5～9.0 ppm)	3.2 ppm (1.7～6.6 ppm)																																	
MBAS	45.5 ppm (朝のみ)	42 ppm (朝のみ)																																	
・放流水水質																																			
COD	72.5 ppm	44.5 ppm																																	
T-N	43.5 ppm	38 ppm																																	
T-P	6.25 ppm	3.0 ppm																																	
MBAS	0.75 ppm	0.65 ppm																																	
アンケート結果	・今後無リンの洗剤に変えてゆきたいという家庭 58% ・調理くずは網などを用いて細かいものまで除く 91% ・食用油は19%の家庭が台所水と一緒に流す。 ・74%の家庭が便器も洗剤で洗う。																																		
今後の方針	・石けん又は無リン合成洗剤の使用及び市民への普及。																																		

7. ま と め

1960年代のABSからLASへの転換期に合成洗剤が下水処理へどのような影響を及ぼしているかについて多くの研究がなされた。最近、再び合成洗剤に関する関心が高まった背景には、琵琶湖の水質汚濁防止のために滋賀県がリンを含む合成洗剤の販売を禁止した「滋賀県琵琶湖の富栄養化防止に関する条例」を昭和55年7月から施行したこと、三島市などで合成洗剤と粉石けんを使用して下水処理への影響を比較した結果が公表されたこと、などが挙げられる。このため、ABSからLASへの切り換えが行われた時点とは違った観点から、合成洗剤が下水処理に及ぼす影響について検討していく必要が生じた。

筆者は合成洗剤に関する様々な研究の中から、界面活性剤とリン酸塩の代替品（例えば、A型ゼオライト）が活性汚泥処理にどのような影響を与えるかについて既往の文献を調査した。その結果をまとめると以下の通りである。

- 1) わが国の石けん・合成洗剤の年間使用量は昭和54年で10.66 kg/人/年であり、石けんと合成洗剤の比率は14:86であった。
- 2) わが国で主に使用されている界面活性剤の種類は、陰イオン系がLAS, AS, AES, AOSとSoapであり、非イオン系はAEである。
- 3) ダイアウエイ試験などで界面活性剤の生分解性を調べると、界面活性剤の種類によってはMBASやCTASを指標にした生分解度とTOCなどを指標にした生分解度が一致しないものもある。
- 4) ダイアウエイ試験でわが国で使用されている界面活性剤の生分解を判定すると、その容易さの順序は概ね次のようになる。

(Soap, AS) > AOS > (AES, AE) > LAS

- 5) 家庭下水を主に処理している小規模下水処理場の流入下水中のMBAS濃度は日間平均で6~10 mg/ℓ, 最高値で15~20 mg/ℓである。同様に、都市下水を処理している下水処理場の場合にはそれぞれ5~8 mg/ℓと12~13 mg/ℓとされている。
- 6) 活性汚泥処理による界面活性剤の処理性は、界面活性剤の流入濃度, BOD・MLSS負荷, 水温などに影響される。下水処理におけるLASの恕限度は10~30 mg/ℓと予想され, ASやAOSやAESはLASよりさらに高い値になると考えられる。
- 7) 合成洗剤から粉石けんに切り換えることによって処理水質が向上し, スカムの発生が抑制されることなどが報告されている。しかし, 流入BOD負荷の増減, 発生汚泥量の増減などについて不明な点が多く今後さらに調査していく必要がある。

8) 非イオン界面活性剤の使用量はかなり増加してきているものと考えられるが流入下水中の濃度は明らかでない。わが国で主に使用されているAEは、その生分解性がAESと同程度と考えられることから、LASよりは下水処理に対する影響が小さいと思われる。

9) リン酸塩の代替品として使用されているA型ゼオライトは水処理系に特に悪影響はないと思われるが、活性汚泥に蓄積する。

界面活性剤が下水処理に及ぼす影響についてはまだ不明の点も多く、今後次のような調査が必要である。

- 1) 下水処理場へ流入する陰イオン界面活性剤、石けん、非イオン界面活性剤の負荷量
- 2) 石けんの汚水マス、下水管での沈殿あるいは付着とその分解
- 3) 分解中間生成物を含めた界面活性剤の活性汚泥施設における挙動
- 4) 汚泥処理系への影響（発生汚泥量、嫌気性消化、脱水性など）

参考文献

- 1) 関根 覚他，公害と対策，16（9），1980，pp. 849－859.
- 2) 美野 順亮，フレグランス ジャーナル，43，1980，pp. 66－70.
- 3) 近藤 邦成，用水と廃水，22（4），1980，pp. 81－90.
- 4) 富山 新一，油化学，29（5），1980，pp. 356－362.
- 5) 石けん・洗剤工業会編，「55年度の製品一覧」，1980.
- 6) 大場 健吉，油化学，24（11），1975，pp. 784－796.
- 7) 浅原 照三，化学総説，No. 2，1973，pp. 137－152.
- 8) CID日本委員会“第7回CID国際会議 SectionD”油化学，26（2），1977.
- 9) S.L. Boyer 他，ES & T，11（10），1977，pp. 1167－1171.
- 10) 井原 岩夫他，油化学，19（11），1970，pp. 1043－1048.
- 11) 鈴木 正夫他，油化学，19（7），1970，pp. 468－473.
- 12) Hiromi HON-NAMI 他，Jap. J. Limmol.，41（1），1980，pp. 1－4.
- 13) 環境庁保健調査室監修「化学物質環境分析手法」，講談社，1980.
- 14) 大場 健吉，油化学，23（2），1974，pp. 120－127.
- 15) R. D. Swisher, Soap Chem. Specialities, 39（8），57，1963.
- 16) R. D. Swisher, JWPCF, 35，877，1963.
- 17) 藤原喜久夫他，日衛誌，29（6），1975，pp. 552－557.
- 18) Kubodera 他，油化学，27（12），1978，pp. 838－842.
- 19) 矢木 修身，用水廃水，22（4），1980，pp. 429－437.
- 20) 大場 健吉，油化学，23（10），1974，pp. 665－675.

- 21) 浅原 照三他, 21 (1), 1972, pp. 33 - 36.
- 22) C. D. Frazee 他, J. Am. Oil Chem. Soc. 41, 808, 1964.
- 23) 坂口 平他, 衛生化学, 21, 1975, pp. 51 - 54.
- 24) 中原 俊治他, 水处理技術, 20 (3), 1979, pp. 227 - 232.
- 25) 中原 俊治他, 水处理技術, 20 (6), 1979, pp. 539 - 548.
- 26) H. Sekiguchi 他, 油化学, 24 (3), 1975, pp. 145 - 148.
- 27) 倉田 直次他, 油化学, 24 (12), 1975, pp. 879 - 881.
- 28) W. K. Fischer 他, Water Research, 9, 1975, pp. 1137 - 1141.
- 29) 三浦 千明他, 油化学, 28 (5), 1979, pp. 351 - 355.
- 30) 伊藤 伸一他, 油化学, 28 (3), 1979, pp. 199 - 204.
- 31) 兼子 崇他, 第14回下水道研究発表会講演集, 1977, pp. 119 - 121.
- 32) 安田 和彦他, 第15回下水道研究発表会講演集, 1978, pp. 127 - 129.
- 33) 毛利 吉邦他, 下水道協会誌, 14 (163), 1977, pp. 40 - 45.
- 34) 須藤 隆一, 用水と廃水, 22 (4), 1980, pp. 413 - 420.
- 35) 関口 一他, 油化学, 24 (5), 311, 1971.
- 36) 科学技術庁研究調整局「中性洗剤特別研究報告 (各論5)」昭和40年3月.
- 37) W. Janicke, Water Research, 5, 917, 1971.
- 38) 坂口 平他, 衛生化学, 24 (4), 1975, pp. 194 - 198.
- 39) 吉村 孝一他, 用水と廃水, 22 (7), 1980, pp. 802 - 810.
- 40) 梶田 文八他, フレグランス・ジャーナル, 42, 1980, pp. 17 - 23.
- 41) M. J. Stiff 他, Water Research, 7, 1973, pp. 1003 - 1010.
- 42) M. J. Stiff 他, Water Research, 7, 1973, pp. 1407 - 1415.
- 43) H. A. Painter 他, Water Research, 12, 1978, pp. 909 - 915.
- 44) K. A. Cook, Water Research, 3, 1979, pp. 259 - 266.
- 45) Robert M. Sykes 他, JWPCF, 51 (1), 1979, pp. 71 - 77.
- 46) W. D. Hopping, JWPCF, 50 (3), 1978, pp. 433 - 441.
- 47) Manuel, J. I. Carrondo 他, JWPCF, 52 (11) 1980, pp. 2796 - 2806.
- 48) "Materialien des Umweltbundesamtes" シリーズ4/79巻.
- 49) Charles E. Renn, JWPCF 46 (10), 1974, pp. 2363 - 2371.
- 50) William E. Gledhill, Water Research, 12, 1978, pp. 591 - 597.

キーワード 合成洗剤, 粉石けん, 活性汚泥処理, 界面活性剤, 生分解性

要 旨

本報告書は合成洗剤・粉石けんの成分である界面活性剤あるいはリン酸塩の代替品(例えば, A型ゼオライト)が活性汚泥処理にどのような影響を与えるかについて既往の文献を調査し, まとめたものである。

○

郵便はがき

40円切手
をはって
下さい。

3 0 5 - □ □

茨城県筑波郡豊里町大字旭一番地

建設省土木研究所

下水道部・水質研究室

御中

No. _____

No. _____

配布先氏名

配布先住所

○

○

土木研究所資料第 1699 号 部

上記のとおり受領しました。

所 属（住所）

氏 名 ④

○