

調査論文

界面活性剤含有廃水の現状と課題

松浦崇, 倉根隆一郎

中部大学応用生物学部応用生物学研究科

1. 界面活性剤含有廃水を取りまく現状

洗剤は家庭で最も使われている化学物質であり、常にその安全性や環境への関心は高くなっている。洗剤の主成分でもある界面活性剤は安価で大量生産が可能であり、洗剤以外の分野でも、食品分野、環境保全分野や機械・金属工業など様々な分野で広く使用されている。洗剤に含まれる界面活性剤は日常生活で、シャンプーやリンスなどの頭髪用洗浄剤や、ボディソープなどの皮膚用洗浄剤、台所用洗剤、漂白剤など私達の生活の中でどれも身近に使われている物ばかりで、廃水中にも多量に含まれる化学物質の一つであり、高度経済成長時の日本の河川では大きな問題を抱えていた。

例えば、家庭に電気洗濯機が普及した 1960 年代に河川や下水処理場が泡で被われる状況が発生した。これは当時の合成洗剤に配合されていた、分枝鎖型アルキルベンゼンスルホン酸塩(ABS)が原因であった。ABS は家庭用洗剤だけでなく、工業用各種洗剤にも含まれており、成長を続ける日本と比例してこの問題は大きくなった。ABS は廃水として環境に排出されてから微生物の作用によって二酸化炭素や水に分解されたり、微生物の一部に取り込まれたりする生物分解がされにくい構造をしていたため、なかなか分解されず発泡問題を引き起こした。この対策のため ABS を生産していた企業は ABS に代わり主成分をより生物分解されやすい直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS)への転換(ソフト化)を図った。

一方新たな問題が発生するたびに、技術知の集結で高機能化してきた活性汚泥法であるが、界面活性剤を分解浄化するという問題が生じた時、活性汚泥法に新たな機能を追加することで対応さ

れる努力は必要である。場合によっては、オゾン、化学酸化など、物理、化学的手法との組み合わせた三次処理(高度処理)も考えなければならない。

しかしながら界面活性剤は難分解性であり、かつ微生物の膜を溶解する性質がある界面活性剤も存在することから、産業廃水処理の主力である活性汚泥法では処理が困難である。例えば、界面活性剤と一般天然有機物を含む複合廃水を生物処理に供すれば、廃水中の易分解性の物質が優先的に分解され、難分解性である界面活性剤は処理水中に残留しやすいという問題が発生する。その結果、界面活性剤が残留した処理水が河川などの環境中に放出された場合、界面活性剤の分解には数日から数十日の期間が必要とされており、大きな環境負荷となっている。また閉鎖系水域や COD 総量規制区域において処理水の三次処理(高度処理)が求められ、高エネルギー・高コストである。難分解性界面活性剤を既存の廃水処理設備でより効率的に処理し、環境への負荷を軽減した、低コスト・高速処理を目的とした、新たなバイオ処理法の確立が求められている。

2. 界面活性剤の動向

界面活性剤という物質は、種類もたくさんあり、食品から工業用まで様々な分野で広く使われている。界面活性剤の分子構造は、疎水基という油になじむ部分と、親水基という水になじむ部分からなっている。このため界面活性剤は水と油の両方と結びつくことができる。界面活性剤の性質は大別して浸透作用、分散作用、乳化作用、可溶化作用、再付着防止作用の 5 つに分類される。分散・乳化によって洗剤溶液中に散らばった汚れの粒子は、界面活性剤の分子の集合体に包まれている

ので、汚れの粒子が再び付着することはない。繊維の表面にも界面活性剤の分子の膜ができるので、落ちた汚れが再び付着することはない。

界面活性剤は、親水基と疎水基からできており、

それぞれの組み合わせの違いによって、化学構造が変わり界面活性剤としての特徴が生まれる。ここでは水に溶けた時に界面活性剤が示すイオンの性質によって大きく4系列に分類される。

Table1 界面活性剤の種類

	区分	系	表示名	慣用略称	
合成界面活性剤	陰イオン系界面活性剤	せっけん		脂肪酸ナトリウム	SOAP・S
				脂肪酸カリウム	SOAP・P
		鉱油系	アルキルベンゼン系	分枝型(ハード型) ブランチッドアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム	ABS
				直鎖型(ソフト型) リニアアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム	LAS
			アルコール系	アルキル硫酸エステルナトリウム -OSO ₃ -	AS
				アルキルスルホン酸ナトリウム -SO ₃ -	SAS
		オレフィン系	=アルカンスルホン酸ナトリウム	AES	
			アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム		
		リン酸系	=ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルナトリウム	AOS	
			アルファオレフィンスルホン酸ナトリウム		
	脂肪酸系	アルコール系	モノアルキルリン酸エステルナトリウム	MAP	
			ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステルナトリウム		
	非イオン系界面活性剤	脂肪酸系	高級脂肪酸エステルスルホン酸ナトリウム	ASF	
			=アルファスルホン脂肪酸エステルナトリウム		
		アミド系	高級脂肪酸エステルの硫酸エステルナトリウム		
			高級脂肪酸アルキロールアミドの硫酸エステルナトリウム		
	含窒素系	脂肪酸系		蔗糖脂肪酸エステル	SE
				ポリオキシエチレン脂肪酸エステル	PEF
		鉱油系		ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル	POEP
		アミド系	脂肪酸アルカノールアミド		
ポリオキシエチレン脂肪酸アミド					
アミン系	イソプロパノールアミド				
	アルキルアミノキシド				
陽イオン系界面活性剤			塩化アルキルメチルアンモニウム		
			塩化アルキルトリメチルアンモニウム		
両性イオン系界面活性剤	カルボン酸系		アミノ型:アルキルアミノカルボン酸塩		
	硫酸エステル系		ベタイン型:カルボキシベタイン		
	スルホン酸系		アルキルベタイン		
	リン酸エステル系		スルホベタイン		
		リン酸エステル系	フォスフォベタイン		

・陰イオン系界面活性剤

界面活性剤が水に溶けてイオンに解離したとき界面活性剤の働きをする部分がマイナスイオンになるもの。陰イオン系界面活性剤の特徴は洗浄力で、身体用・洗浄用などの洗剤に使われている。この中の脂肪酸系に「高級脂肪酸塩（石けん）」

があり、石けんも界面活性剤の一つである。

・陽イオン系界面活性剤

界面活性剤が水に溶けてイオンに解離したとき界面活性剤の働きをする部分がプラスイオンになるもの。吸着しやすいので、柔軟仕上げ剤やリンス剤などに使われる。陰イオン系とは反対のイ

オン性を持つため、一部のものは「逆性石けん」と呼ばれている。

・非イオン系界面活性剤

水に溶解してもイオンに解離しないもの。陰イオン系界面活性剤のように水中のカルシウム、マグネシウムと反応しない。親水基の大きさを調整できるので、多くの種類用途があり、陰イオン系界面活性剤などと組み合わせて、シャンプーや台所洗剤などに利用されている。

・両性イオン系界面活性剤

同一分子内にプラスとマイナスに解離する部分を持つ。液が酸性の時はプラスイオンで陽イオン系界面活性剤となり、液がアルカリ性の時はマイナスイオンで陰イオン系界面活性剤となる。皮膚や目など敏感部分への刺激も少なくマイルドなシャンプーなどに使われる。

界面活性剤はその性質から合成洗剤の主成分として長い間使用され、安価であり大量生産が可能な界面活性剤は徐々に生産量を伸ばしてきた。しかし、常にその安全性と環境への影響は世間で注目されてきた。

近年においては長年界面活性剤生産量のトップを走っていた陰イオン界面活性剤に打って変わって非イオン界面活性剤が生産量を伸ばしている。

平成 22 年度界面活性剤生産量 95 万 t の中、ついに 50%以上の生産量を非イオン界面活性剤が占めるようになった(Fig.1)。

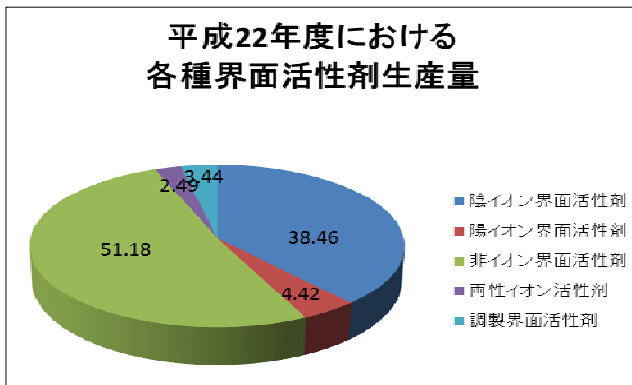


Fig.1 平成 22 年界面活性剤生産シェア

下記に界面活性剤の生産量の動向を示す (Fig.2)。

各年毎に変動はあるものの、界面活性剤は安定的な市場だといえる。

近年リーマンショックや記録的な円高等による製造業の低迷など、界面活性剤市場に大きな影響を与える要素もあった。しかし、界面活性剤の需要分野が多方面であり、安価で大量生産が可能というメリットを生かして成長を続けてきた。

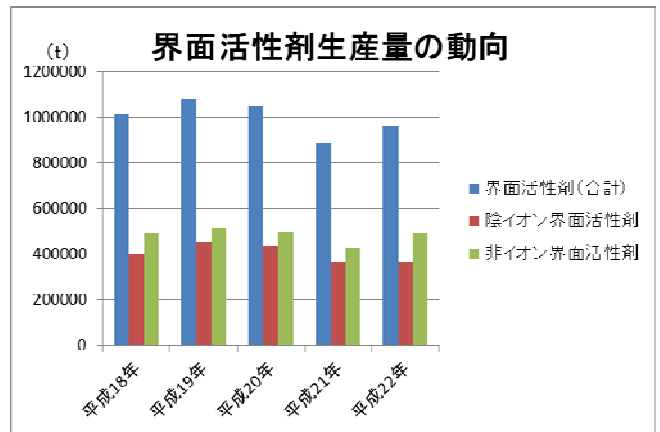


Fig.2 界面活性剤生産量の動向

陰イオン界面活性剤が長く市場で使用される一つの要因として洗浄力の高さが挙げられる。しかし、その反面、排水処理場における異常発泡や COD 規制水域における排水基準を満たせないなどの排水処理問題が顕著である。

3. 活性汚泥への期待

一般的に廃水処理では、活性汚泥法等の生物処理が適用されていることが多い。

排水はまず粗大ごみをスクリーンで取り除き沈砂池を通して土砂や夾雑物を取り除く。さらに pH の調製や不足する栄養分の補給などを行って、一定量連続して曝気槽に送る。曝気槽は、一般にコンクリートまたは鉄板で作る長方形や円形が用いられる。曝気槽にはあらかじめ馴養された好気性菌を含む活性汚泥が投入されており、この活性汚泥によって排水中の有機物が酸化分解される。曝気時間は、標準活性汚泥法で 4~8 時間である。所定の曝気が行われた汚泥混合液は沈殿槽

に送られ、ここで 2~3 時間滞留させて汚泥を沈降させ、上澄みを処理水として放流する。沈殿させた汚泥は集泥機でかき寄せて引き抜くがその

うち一定量は返送汚泥として再び曝気槽へ送られる。活性汚泥法による BOD 除去率は 85~95% とである(Fig.3)。

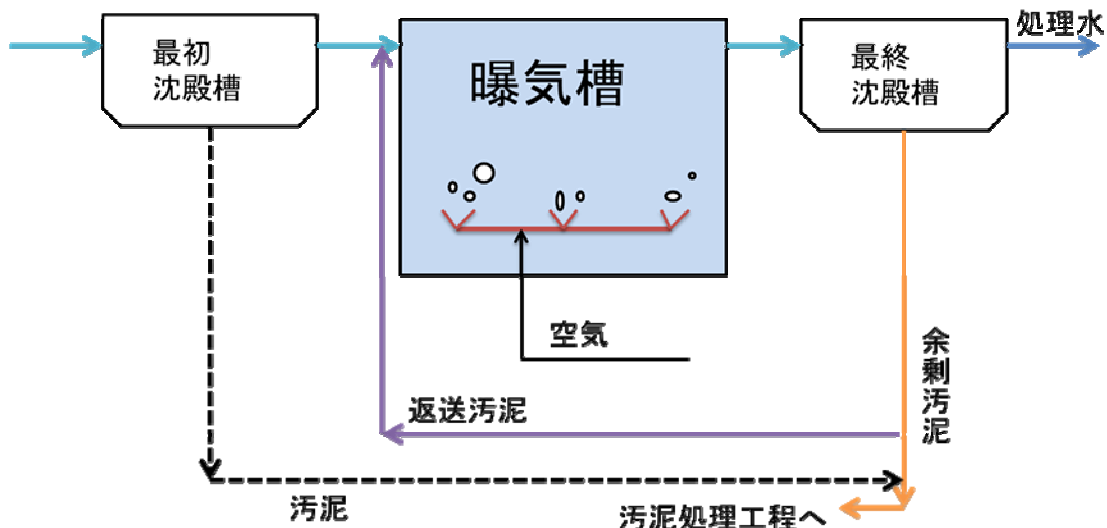


Fig.3 標準活性汚泥法の処理工程図

当初有機性炭素と窒素の硝化を目的に開発された活性汚泥法が、石油産業、繊維産業、化学工業、鉄鋼業などの重工業から排出される多種多様な廃水処理できる技術まで発展してきた。活性汚泥は有機物の分解性能が高く、有機物分解の最終産物は、炭酸ガスと水、増殖した菌体である。よって処理水質は清澄で安定した処理性能が得られる。

安定した処理性能を得られることから世界的に普及してきた活性汚泥であるが、今後更なる難分解物質など様々な問題が生じてくる可能性が指摘されている。

その解決策として、難分解物質を高効率で分解できる分解菌を活性汚泥法に組み込むことで、新たな機能を追加することができ、今まで残留していた難分解物質を除去できる可能性を秘めている。高効率で分解・処理することで三次処理(高度処理)にかかるコストを減らすことに繋がり、より環境に配慮した廃水処理技術に期待される。

4. 界面活性剤含有廃水の低コスト・高分解生物処理に向けた課題

界面活性剤分解菌の先行特許として土壌由来の微生物が報告されているが、その分解率は産業排水への適用から考えるとはるかに低いと考えられる。そこで新規界面活性剤分解菌の取得が望まれる。

具体的な研究ステップとしては、まず取得された新規界面活性剤分解菌の中から高い分解能を持つ高分解菌を選抜することが必須となる。次にこれら新規界面活性剤分解菌を活性汚泥に組み込むことでより界面活性剤含有廃水を高効率で処理できる新規排水処理法へ提供することにつながる。

すなわち界面活性剤含有廃水処理の低エネルギー・低コスト処理を目的とした新規バイオ処理法の確立のため、現行の生物処理法の活性汚泥法に高分解菌を組み込み、さらなる効率化を図ることが肝要である。例えば界面活性剤含有廃水の外部から単離された分解微生物を培養し添加することで、効率的な処理を目指すことになる。しかし活性汚泥内では独自の生態系を形成しており、通常外部から導入された微生物を排除する力が働き、定着させることが難しい場合が多いのが悩み

の種である。即ち①界面活性剤高分解能微生物の取得，②活性汚泥への高分解能微生物の導入・組み込みが2つの大きな課題である。この2つの大きな課題がクリアーされれば，高コスト・低速処理に直面している界面活性剤含有廃水処理を低コスト・高速処理可能な新規バイオ処理法への大きなブレークスルーする道が拓かれることが可能となる。