

洗剤に関する研究 I

—陰イオン界面活性剤の河川水中での生分解—

菊地 幹夫 井上 互

1. 緒 言

陰イオン界面活性剤は1973年には約43.6万t生産されており¹⁾、その約6割が家庭で合成洗剤等として、また約4割が各種工業で精練剤、洗浄剤、乳化剤等として広く使われている。市販の陰イオン系合成洗剤の生分解度は1973年に平均で93%となつて²⁾ソフト化が達成されているにもかかわらず、河川は陰イオン界面活性剤で汚染されており、例えば多摩川調布取水堰では最高1.26mg/ℓもの陰イオン界面活性剤が検出され³⁾、また常時発泡がみられる。一方、陰イオン界面活性剤の生産量の%を占めるLASの淡水魚によるTLm値は2.0~6.4mg/ℓ、海水魚では0.66~1.4mg/ℓであり⁴⁾、上記のような公共用水域の水質は発泡して見苦しいばかりでなく、水棲生物に被害を生じさせている恐れがあり早急に改善の必要がある。

そこで著者らは代表的な陰イオン界面活性剤である分岐鎖型アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(ABS)、直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム(AOS)、ポリオキシエチレンアルキル硫酸ナトリウム(AES)、n-アルキル硫酸ナトリウム(AS)について、これらはどのような生分解性の特徴をもっているか検討し、公共用水域の陰イオン界面活性剤による汚染について考察したので報告する。

なお、陰イオン界面活性剤の生分解性を調べる方法としては、実際の河川について調査する方法、および実験的な方法として振とう培養法、活性汚泥法、BOD法などがある⁵⁾が、陰イオン界面活性剤の河川における生分解に類似させ、しかも温度による効果も把握しやすい方法として、河川水に陰イオン界面活性剤を添加して河川水中の微生物を用いて生分解させる方法を用いた。

また分析法としてはメチレンブルー法、TOC法、発生炭酸ガス量測定法などがある⁶⁾が、陰イオン界面活性剤による泡公害と水棲生物への影響の観点から、本実験

ではメチレンブルー法を用いた。

2. 実 験

(1) 陰イオン界面活性剤

ア、ABS

市販試薬特級ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム(和光純薬工業株式会社)をそのまま用いた。

平均分子量=348

イ、LAS

花王石鹼株式会社提供の試料を精製し、凍結乾燥してから用いた。アルキル基の炭素数=10~13(平均11.7)

平均分子量=344

ウ、AOS

ライオン油脂株式会社提供の試料をそのまま用いた。

有効成分=60.3%、親油基の炭素数=15~18、

平均分子量=336

エ、AES

花王石鹼株式会社提供の試料をそのまま用いた。

有効成分24.7%、アルキル基の平均炭素数=12、

n-iso=75/25、エチレンオキシド平均付加モル数=3、

平均分子量=458

オ、AS

市販特級の高級アルコール(純度97~98%、和光純薬工業株式会社)を硫酸またはクロルスルホン酸でエステル化し、水酸化ナトリウムで中和した後、エチルアルコ

ールから3度再結晶を繰返して合成した。ASとしては

n-ラウリル硫酸ナトリウム(C12-AS)、n-ミリスチル硫酸ナトリウム(C14-AS)、n-セチル硫酸ナトリウム(C16-AS)を用いた。

(2) 試験用河川水

試験用河川水は少なくとも2日間晴天または曇天の続いた後の日を選んで多摩川調布取水堰で採水し、1時間以内に実験室まで運搬し、2時間30分から5時間曝気して後試験に供した。

(3) 生分解試験

試験用河川水10ℓを水槽にとり、界面活性剤（純分換算）約100mgを添加し、通気して好氣的に保った。試験溶液の一部をピペットで採取し、ただちに分析した。

(4) 分析法

ア、pH

ガラス電極法またはpH試験紙（株式会社共立理化学研究所、型式PA）による。

イ、溶存酸素

ウィンクラーアジ化ナトリウム変法（JIS K 0102 24.3）による。

ウ、陰イオン界面活性剤

JIS K 0102 22.1 によりメチレンブルー活性物質濃度を分析した。

3. 結果と考察

試験用河川水に陰イオン界面活性剤を約10mg/ℓとなるように添加し、通気して好氣的状態に保ち、その生分解性について検討した結果を図1～4に示す。この場合

図1 陰イオン界面活性剤の生分解(1)

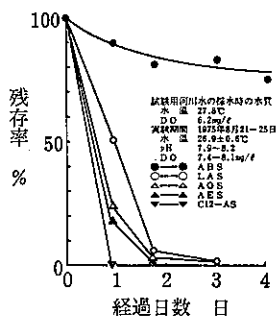


図2 陰イオン界面活性剤の生分解(2)

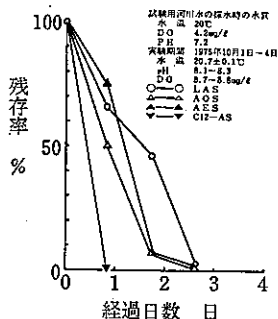


図3 陰イオン界面活性剤の生分解(3)

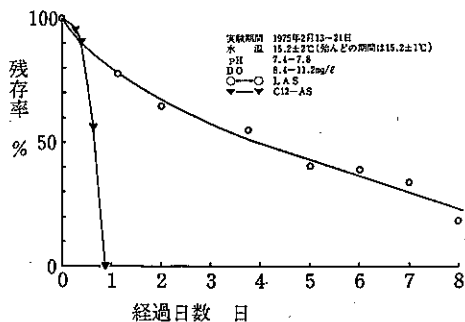
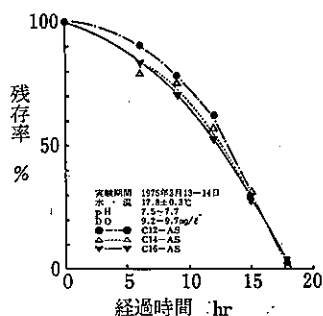


図4 陰イオン界面活性剤の生分解(4)



空試験値は差引いて求めた。溶存酸素は7.4mg/ℓ以上に保たれ、ほぼ飽和状態であった。pHは実験中あまり変動しなかった。

(1) 陰イオン界面活性剤の生分解性

図1、2または3から陰イオン界面活性剤の生分解性はASとかLASとかいうその基本の化学構造によって大きく異なることがわかる。例えば図1（水温26.9±0.6℃、実験期間8月21日～25日）では、22.5時間でC12-ASは100%生分解するが、AESは82%、AOSは76%生分解し、一方LASは50%、ABSは10%しか生分解しない。図2（水温20.7±0.1℃、実験期間10月1日～4日）では21時間でC12-ASは100%生分解するにもかかわらず、AOSは50%、AESは25%、LASは35%しか生分解しない。また図3（水温15.2±2.2℃、実験期間2月13日～21日）ではC12-ASは21時間で100%生分解しているが、LASは27時間でも23%しか生分解していない。これらのことから陰イオン界面活性剤はいずれの条件でもABS<LAS<AOS≒AES<C

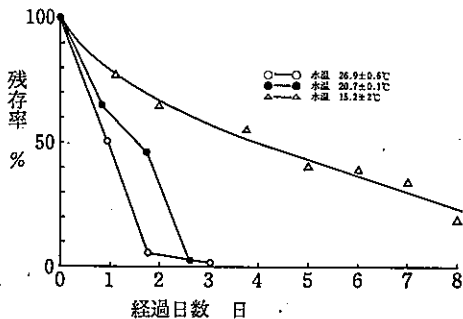
12-ASの順に生分解しやすいことがわかった。この結果は関口らによる河川水中での20℃におけるABS, LAS, AOS, AESとC12-ASの生分解の結果⁶⁾, E. W. Maurer らの河川水中での25℃および35℃におけるAESとC16-ASの生分解の結果⁷⁾, 関口の下水処理によるABS, LAS, AOS, AESとASの除去結果⁸⁾, 坂口らによる下水中でのLASとC12-ASの生分解の結果⁹⁾, あるいはBOD試験によるABS, LAS, AOSとASの生分解性の比較結果⁵⁾と同様な傾向を示した。

次にASについてアルキル基の炭素数がどう生分解に影響するか検討し、図4に示した。C16-ASの河川水溶液はCa⁺⁺あるいはMg⁺⁺等の影響が少し白濁した。図4はASの場合アルキル基の炭素数によってその生分解性に殆んど差のないことを示す。LASの場合アルキル基の炭素数によって生分解の速度が著しく違う¹⁰⁾ことから、これはASとLASの生分解性の差とともに微生物への作用の違いを示唆して興味深い。

(2) 陰イオン界面活性剤の生分解に対する温度の影響

図1, 2, 3から同一の界面活性剤についてみると、その生分解性は試験した季節、つまり水温によって大きく変化することがわかる。図5に示したようにLASは50%生分解するのに26.9±0.6℃では23時間かかるが、20.7±0.1℃では37時間、15.2±2℃では90時間かかる。AOS, AESも同様に水温が低いと生分解速度は遅くなった。C12-ASはいずれの温度でも1日以内で100%生分解したが、おそらくもっと詳細に検討すれば当然温度によって違いがでてくるものと思われる。E. W. Maurerらは河川水中でのC16-AS, AESの生分解を25℃と35℃で検討しているが、低温になると生分解が遅くなることを見出している⁷⁾。従って陰イオン界面活性剤の生

図5 LASの生分解に及ぼす温度効果



分解には水温が極めて大きな影響を与えていると言えよう。

ところで著者らの結果を関口らの結果⁹⁾とほぼ同じ温度条件で比較すると、AES, AOSについてはほぼ同じ生分解性が得られているが、ASとLASについては彼らの結果よりは生分解性がよかった。また著者らの結果をE. W. Maurerらの結果⁷⁾と比較すると、AS, AESともほぼ同じ生分解性が得られた。多少のデータの差異は陰イオン界面活性剤資化性菌数等によると思われるが、試験用河川水の水質が当然違うことが予想されながらも三者の結果が比較的よい一致を示したことは興味深く、また、この方法による陰イオン界面活性剤の生分解性の比較あるいは生分解性への温度効果の比較が有効であることを示している。

(3) 公共用水域の陰イオン界面活性剤による汚染対策

今回得られた結果を実際の河川における自浄作用(生分解)と関連させるには、河川水の水質がそのときどきによって変化すること、微生物も試験中にその河川水が本来もっていたものから徐々に変化し自然の状態から離れる危険性がある、等の難点があるが、以下のことは推察できる。

日本の河川は流れが急であり、水温の変化が激しく、また長大な河川がない。そこで多摩川を例にとり陰イオン界面活性剤による汚染を考えると、多摩川では羽村取水所から調布取水堰までの流達時間は約2日である。したがって陰イオン界面活性剤は河川中で1日以内で生分解することが望ましく、長くとも2日程度でなければならぬ。ところで表1から下流の調布取水堰では8月には水温が図1の水温に近い25.9℃となり、5月から7月と9月から10月の5カ月間は図2の水温に近い19.3~23.5℃となる。また、4月と11月は図3の水温に近い14.7~17.1℃であり、12月から3月には11.2℃以下となる。一方上流の羽村取水所では5月から10月の6カ月間の水温は図3の水温に近い14.4~17.0℃であり、11月から4月は10.4℃以下となる。したがって、LASは多摩川において5月から10月にかけて上流では1日で約20%生分解し、中流では8月には1日で約50%、5月~7月と9月~10月には1日で約40%生分解すると推察できる。しかし4月と11月にはLASは2日間でも30%以下しか生分解せず、さらに12月~3月にはLASは2日間でも殆んど生分解しないと言える。したがって合成洗

表1 多摩川の水質（昭和49年4月～昭和50年3月）¹¹⁾

地点	月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	平均
和田橋（青梅）測定室	水温 ℃	10.8	12.4	12.4	13.4	15.6	—	—	—	—	6.0	7.1	7.7	10.7
	DO mg/ℓ	11.5	10.2	11.0	10.3	10.1	—	—	—	—	10.1	8.9	9.2	10.2
羽村取水所測定室	水温 ℃	11.9	14.7	14.6	14.4	17.0	16.5	15.0	11.1	7.1	5.3	5.3	6.8	11.7
	DO mg/ℓ	10.9	10.1	9.2	9.5	8.7	9.3	8.7	9.5	10.2	9.4	10.4	10.3	9.6
丸子（調布取水堰）測定室	水温 ℃	17.1	21.8	21.7	19.3	25.9	23.5	19.8	14.7	11.0	9.4	8.6	11.2	17.0
	DO mg/ℓ	4.5	5.2	2.3	5.7	3.7	3.0	3.9	4.3	3.9	1.8	1.8	1.9	3.5

表2 東京都の下水処理場の水質（昭和48年度平均）¹²⁾

処理場名	試料名	項目 単位	BOD		陰イオン界面活性剤	
			mg/ℓ	除去率%	mg/ℓ	除去率%
芝浦処理場	生水	高段	115		3.4	
		超高段	122		4.1	
		品川幹線	98		3.4	
		処理水	18	84	0.5	86
三河島処理場	生水	浅草系	125		6.2	
		尾久系	133		7.2	
		藍染系	111		6.3	
		処理水	19	85	2.4	65
小台処理場	生水（王子系）	尾久系	116		6.5	
		処理水	16	86	2.0	69
砂町処理場	生水	木場系	111		3.3	
		砂場系	173		3.9	
		処理水	48	57	1.6	52
落合処理場	生水	木場系	17	90	0.6	85
		高段	134		5.5	
			129			
処理水	13	90	1.0	82		
森ヶ崎処理場	生水	低段	69		5.2	
		処理水	9	87	0.6	88
浮間処理場	生水	水	179		7.7	
		処理水	45	75	5.6	27
南多摩処理場	生水（乞田系）	水	208		13.8	
		処理水	11	95	0.4	97
平均除去率				85		71

剤原料をABSからLASに切り替えたいいわゆるソフト化は、少なくとも家庭下水の多くがそのまま流入している多摩川流域では、合成洗剤の使用量が増してきたことと合わせて考えると汚染を減少させることにはならなかったと言えよう。関口らも1967年から1973年にかけて多摩川の陰イオン界面活性剤濃度を測定した結果、陰イオン界面活性剤濃度の経年的減少は観察されず、ソフト化の効果は十分には現われていないと述べている¹²⁾。また、陰イオン系合成洗剤の生分解度は平均で93%となっている²⁾にもかかわらず、東京都の下水処理場からは0.4~5.6mg/lの陰イオン界面活性剤が流出している¹³⁾が(表2)、関口らによると下水処理水中の陰イオン界面活性剤はLAS, ABSから成っており⁹⁾、LAS, ABSは河川中で生分解しにくいばかりでなく下水処理によっても除去しきれない現状である。したがって、LASは河川水中でより生分解しやすく、また下水処理によってほぼ100%除去できるAS, AES, AOS⁹⁾へと切り替えることが必要となる。直鎖型のASは多少水温が低くとも生分解が早いことから特に有望であるが、ASについては皮膚への刺激性や水棲生物への影響なども検討する必要がある。

4. 結 論

河川水に陰イオン界面活性剤を約10mg/lの濃度に添加してその生分解を検討した結果、次のことが明らかになった。

- (1) 陰イオン界面活性剤はABS < LAS < AES ⇔ AOS < ASの順に生分解しやすかった。
- (2) LASは50%生分解するのに26.9±0.6℃では23時間かかり、20.7±0.1℃では37時間かかるが、15.2±2℃では90時間かかった。ASは15.2±2℃でも1日以内に100%生分解した。
- (3) 多摩川を例にとると、LASは河川中で高水温期に

はある程度生分解しているが、低水温期には殆んど生分解していないと推察できた。

- (4) LASは下水処理によっても除去しにくいことから、LASを低水温でも生分解しやすいAS等へと切り替えることが望ましいが、そのためには皮膚への刺激性や水棲生物への影響などの観点からの検討も必要である。

参 考 文 献

- 1) 化学工業統計年報(昭和48年版)
- 2) 通産省:合成洗剤の生分解度試験方法(JIS K 3363-1967)に基づく検査について(昭和48年)
- 3) 東京都:昭和49年度水質測定計画に基づく測定結果(昭和50年6月)
- 4) 日本水産資源保護協会:水産環境水質基準(昭和47年3月)
- 5) 大場健吉:油化学, 23(10), 665(1974)
- 6) 関口一, 三浦千明, 大場健吉:油化学, 24(7), 451(1975)
- 7) E. W. Maurer, T. C. Cordon, A. J. Stirton: J. Am. Oil Chemists' Society, 48, 163(1971)
- 8) 関口一, 三浦千明, 八木良一, 大場健吉:油化学, 24(5), 311(1975)
- 9) 坂口平, 横田勝司, 高下忍:衛生化学, 21(2), 51(1975)
- 10) R. D. Swisher: "Surfactant Biodegradation", Marcel Dekker, New York(1970)
- 11) 東京都公害局監視部:河川の水質汚濁常時測定データ集(昭和49年4月~昭和50年5月)(昭和50年5月)
- 12) 関口一, 三浦千明, 八木良一, 大場健吉:油化学, 24(7), 478(1975)
- 13) 東京都下水道局:下水道事業年報(昭和48年度)