

洗剤に用いられる界面活性剤の発泡性に関する研究

菊地 幹夫 若林 明子 川原 浩

1 はじめに

陰イオン界面活性剤は発泡の原因となることから、公共用水域の多くの地点で経年的に観測されてきている。¹⁾ 発泡の限界濃度はメチレンブルー活性物質(MBAS)として 0.5 mg/l であるとして、この値が水道法にもとづく水質基準となっており²⁾、また都も発泡をおこさないとの立場から「上水源としての水域においては陰イオン界面活性剤 0.5 mg/l 以下を維持してゆくこととすると共に、他の水域においても、この 0.5 mg/l を可及的すみやかに達成することとする。」³⁾ との方針の下に水質評価基準をMBAS 0.5 mg/l として都内河川・内湾の水質測定結果を評価してきている。¹⁾

しかし、水道法にもとづく水質基準が定められた昭和40年代初めは、公共用水域に流入する界面活性剤は分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(ABS)であったが、その後家庭用合成洗剤についてのソフト化の行政指導により、ABSは使用中止となり、また無リン化の行政指導により、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)、アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム(AES)などが多く使われるようになってきた。したがって昭和40年代初めにABSについて定められた発泡限界濃度 0.5 mg/l を現在も水質の発泡限界濃度として用いることには問題がある。

本研究は家庭用合成洗剤原料として多量に使われているLAS, AES, アルファ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エーテル(AE)について発泡限界濃度を求め、水質評価基準の策定の資料とすることを目的とした。

発泡限界濃度は試験方法や水質によって大きく異なるが、一方でABS 0.5 mg/l は発泡限界濃度として広く認知されていることから、本研究ではLAS, AES等の発泡性をABSのそれと比較することによって、ABS 0.5 mg/l の発泡性に相当するLAS, AES等

の濃度を求め、その濃度を発泡限界濃度とすることとした。また試験水は、バックグラウンドとして含まれている洗剤の影響を除き、かつデータの再現性をもたせるため、人工河川水及び人工海水を使用することとした。人工河川水の硬度は東京都内の代表的河川である多摩川上流部の水の硬度に近い硬度 25 mg/l (CaCO_3 として)並びに多摩川中流部と江戸川の水の硬度に近い硬度 75 mg/l とした。試験方法は、多くの繰り返しによってデータの信頼性を高めることのできる振とう法とし、振とう時間は起泡の時間依存性のなくなる5分間とし、消泡の観察時間は振とうをやめた直後からABS 0.5 mg/l (日本の河川の平均水質に近い硬度 25 mg/l の人工河川水溶液)の泡の多くが消えるが、しかし発泡状態を繰り返し精度よく観察できる2分後までとした。

2 実験

(1) 材料

ア) 界面活性剤

ABS: 和光純薬工業株式会社製

LAS: 花王石鹼株式会社提供のものを常法により精製した。平均アルキル鎖長 $C_{11.7}$

AOS(1): ライオン株式会社提供のものを常法により精製した。 $C_{16}/C_{18} = 58/42$, アルケニル/ヒドロキシル = $75.3/24.7$, 平均分子量 = 350.7

AOS(2): ライオン株式会社提供のものを常法により精製した。 $C_{14}/C_{16}/C_{18} = 20/4/5$, アルケニル/ヒドロキシル = $70.0/30.0$, 平均分子量 = 320.8

AES(1): 日光ケミカルズ株式会社製。アルキル基組成 C_{12} 20%, C_{13} 30%, C_{14} 30%, C_{15} 20%, 直鎖率 $78 \pm 2\%$, 平均エチレンオキシド付加モル数 3, 純分 18.3%, NaCl 4.5%

AES(2): 花王石鹼株式会社製。平均アルキル鎖長 C_{12} , n-iso = $75/25$, 平均エチレンオキシド付

付加モル数 3, 純分 25.8%, 無機塩 0.8%

AE(1): 日光ケミカルズ株式会社製。アルキル基組成 C₁₆ 60%, C₁₈ 40%, 平均エチレンオキシド付加モル数 10

AE(2): 花王石鹼株式会社製。平均アルキル鎖長 C₁₂, 平均エチレンオキシド付加モル数 6.5

イ) 試験水

実験に用いた人工河川水の組成を表 1 に, 人工海水の組成を表 2 に示した。

表 1 人工河川水の組成

塩 類	硬度, mg/l	
	25 ⁴⁾	75
CaCl ₂ · 2H ₂ O	26.1 mg/l	78.3 mg/l
MgSO ₄ · 7H ₂ O	17.7 mg/l	53.1 mg/l
K ₂ SO ₄	1.1 mg/l	3.3 mg/l
NaHCO ₃	25 mg/l	75 mg/l

表 2 人工海水の組成

NaCl	23.48 g
MgCl ₂ · 6H ₂ O	10.61 g
Na ₂ SO ₄	3.92 g
KCl	0.66 g
CaCl ₂ · 2H ₂ O	1.47 g
NaHCO ₃	0.19 g
KBr	0.10 g
SrCl ₂ · 6H ₂ O	0.04 g
H ₃ BO ₃	0.04 g
蒸 留 水	1 l

ウ) 器 具

試験管: 内径 1.25 cm, 長さ 15 cm, 容量 10 ml 用

(2) 方 法

ア) 試験溶液の調製

振とう直前に次の濃度の界面活性剤溶液を調製した。人工河川水及び蒸留水: 1.6, 1.2, 1.0, 0.8, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2, 0.1 mg/l

人工海水: 1.0, 0.5, 0.25 または 0.2, 0.1 mg/l

イ) 試験溶液の振とう

人工河川水および蒸留水: 試験溶液を濃度順に並べ、同時に、対照溶液として ABS 0.5 mg/l 溶液 (人工河川水硬度 25 mg/l) を並べた。振とうは, 3.1 ~ 3.5 回/秒, 室温 15 ~ 19°C の条件下で 5 分間行なった。試験はその度毎に新しい溶液を用いて 10 回繰り返した。

人工海水: それぞれの界面活性剤について, 1 濃度について 10 本ずつ振とうした。対照溶液としては ABS 0.5 mg/l 溶液 (人工海水) を用いた。振とう条件は人工河川水および蒸留水と同様である。

(3) 発泡性の判定

振とう停止直後, 30 秒, 1 分および 2 分後に観察を行ない, 対照溶液 (ABS 0.5 mg/l 溶液) と泡立ちを比較した。なお対照溶液の発泡性が異常なもの, 一連の振とうの中で他と著しく結果の異なるものについては, データから除外した。

3 結果と考察

実験に先立ち, 用いるガラス器具への洗剤の残留を調べた。器具から試験溶液への残留界面活性剤の持ち込みは, 0.1 mg/l 試験溶液で 0 ~ 0.014 mg/l (n = 19, 平均 0.005 mg/l) となるので, 実験への影響は無視できることがわかった。表 3 に界面活性剤の発泡性を ABS 0.5 mg/l の発泡性に相当する発泡性を示す濃度 (以下相当濃度という) で示した。

(1) 界面活性剤の人工河川水および蒸留水中での発泡性

ア) ABS 0.5 mg/l (硬度 25 mg/l 人工河川水中) の消泡の挙動を基準として考えると, 蒸留水中での LAS は消えにくい泡をつくり, 相当濃度は振とう停止後の時間と共に著しく低くなった。人工河川水中での AOS(1) は ABS よりも消えやすい泡をつくり, 相当濃度は時間と共に高くなった。人工河川水中での他の界面活性剤の相当濃度はどの時間でも殆んど変ら

表3 界面活性剤の発泡性

(ABS 0.5 mg/l の発泡性に相当する発泡性を示す濃度)

水質	振とう停止後の時間, 分	界面活性剤, mg/l							
		LAS	AOS (1)	AOS (2)	AES (1)	AES (2)	AE (1)	AE (2)	
人工河川水*	75mg/l	0	0.37±0.03	0.50±0.06	0.91±0.15	0.25±0.03	0.30±0.03	0.34±0.04	0.16±0.04
		0.5	0.37±0.03	0.55±0.09	0.85±0.15	0.27±0.06	0.32±0.05	0.33±0.04	0.18±0.05
		1	0.39±0.05	0.63±0.10	0.90±0.13	0.28±0.06	0.34±0.04	0.30±0.06	0.18±0.04
		2	0.44±0.05	0.89±0.13	1.13±0.19	0.29±0.06	0.36±0.04	0.28±0.06	0.18±0.04
	25mg/l	0	0.32±0.02	0.63±0.12	0.83±0.07	0.22±0.02	0.29±0.05	0.37±0.05	0.15±0.00
		0.5	0.32±0.04	0.69±0.14	0.76±0.07	0.23±0.03	0.31±0.04	0.37±0.04	0.15±0.00
		1	0.33±0.02	0.82±0.12	0.74±0.09	0.23±0.03	0.29±0.04	0.34±0.04	0.15±0.00
		2	0.36±0.02	0.95±0.10	0.78±0.16	0.22±0.04	0.27±0.03	0.32±0.07	0.15±0.00
蒸留水*	0	1.1 ±0.1							
	0.5	0.96±0.19							
	1	0.44±0.10							
	2	0.18±0.10							
人工海水**	0	0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
	0.5	-	-	<0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
	1	-	-	-	<0.2	<0.2	<0.5	<0.2	
	2	-	-	-	<0.5	<0.5	<1.0	<0.5	

* 対照はABS0.5mg/l (人工河川水, 硬度25mg/l) である。

** 対照はABS0.5mg/l (人工海水) である。

- :対照・試料とも泡立たないので比較できず。

n=8~10

なかった。

イ) 相当濃度は界面活性剤の化学構造によって大きく異なった。表3 からわかるように, LAS はABS に比較してやや発泡しやすかった。相当濃度は硬度によってやや異なるが0.3~0.4mg/l であった。

AOS はABS に比較してやや発泡しにくく, 相当濃度は0.5~1.1mg/l, AES はやや発泡しやすく, 相当濃度は0.2~0.4mg/l であった。また, AE はやや発泡しやすく, 相当濃度は0.2~0.4mg/l であった。

ウ) 相当濃度に対する硬度の影響は比較的小さいが, LAS では硬度25mg/l での方が硬度75mg/l よりもやや発泡しやすく, AOS とAE では一定の傾向はなかった。

(2) 界面活性剤の海水中での発泡性

LAS はABS と同様に0.5mg/l では極くわずかしが泡立たず, その泡も20~30秒後には完全に消失した。

AOS の0.5mg/l は振とう直後は粗い泡がかなり多くたつたが, 1分以内に消失した。AES やAE の0.5mg/l では, 振とうによりかなりの泡立ちがみられ, 振とう1~2分後でもわずかに泡が残った。

このように海水中では, AOS, AES, AE はいずれもABS と比べて泡立ちがよかった。

4 おわりに

東京都は陰イオン界面活性剤について「将来的には, 水生生物への影響等をさらに調査した上で, どのような基準を設定し, どのような河川に適用するのが妥当であるのかを十分に調査検討してゆく。」³⁾としている。そこで表3の結果を用いて, 発泡性の観点から水域の陰イオン界面活性剤の評価基準の作成方法を考える。発泡限界濃度はすでに述べたように, どのような界面活性剤が水中に含まれているかによって異なる。そこ

で水質評価基準を作成する方法としては、次のような案が考えられる。

- i) 今回用いた陰イオン界面活性剤のうち最も発泡性の強いもの、すなわちAES(1)の値を用いる。
- ii) 現在最も多く使われ従って公共用水域に最も多く存在すると考えられるLASの値を用いる。
- iii) 現在の各界面活性剤の生産比から、その水中濃度を推定し、比例配分により算出する。
- iv) 河川水中の各界面活性剤の存在比を測定し、比例配分により算出する。

最後に、本研究を行なうにあたり実験に協力してい

ただいた環境保全局水質保全部渡辺のぶ子氏に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 東京都：昭和56年度都内河川・内湾の水質測定結果(1983)。
- 2) 水道法
- 3) 東京都：東京都公害監視委員会第16次報告に対する回答について(1981)。
- 4) 田端健二：ヒメダカを供試魚とするTLm標準試験法の提案，用水と廃水，14，1297(1972)。
- 5) 須藤隆一ほか：陸水域の富栄養化に関する総合研究(X)藻類の培養試験法によるAGPの測定，国立公害研究所研究報告，第26号，16(1981)。