

非イオン界面活性剤の生分解について

小林規矩夫

沼田 一

シドの略)

近年、洗剤の低リン化にともない非イオン界面活性剤の生産量は増加し、昭和55年には年間22万トンとなっている。非イオン界面活性剤は家庭用、工業用に洗浄剤、表面処理剤として広範囲に使用されている。これらの用途から、その大部分は使用後排水に混入し直接または間接的に河川等の自然水系中に排出されていると考えられ、非イオン界面活性剤による環境汚染が危くされる。

このことから、先に筆者らは非イオン界面活性剤の分析方法について検討し、河川、下水等について汚染調査を行なった¹⁾が、さらに今回非イオン界面活性剤の自然水系中における挙動を把握する目的で微生物による分解、すなわち生分解について検討した。

生分解を調べる方法としては、JIS K 3363 をはじめ多くの方法が報告されており²⁻⁴⁾、試験目的によりいろいろな方法が用いられている。

本報では河川水に非イオン界面活性剤を添加し、経日的にチオシアン酸コバルト法で残存活性剤濃度を定量することにより、化学構造、水温、溶存酸素等が生分解性におよぼす影響について検討した。

試 験 方 法

1. 非イオン界面活性剤

(1) アルキルエーテル類

- ヘプタエチレングリコールデシルエーテル(以下 C₁₂AE₇ と略)
- POE セチルエーテル, EO 平均7 モル付加(以下 C₁₆AE₇ と略)
- POE オレイルエーテル, EO 平均7 モル付加(以下 C₁₈AE₇ と略)
- POE オレイルエーテル, EO 平均20モル付加(以下 C₁₈AE₂₀ と略)

(2) POE ノニルフェニルエーテル, EO 平均9 モル付加(以下 APE と略)

(3) PEG モノステアレート, EO 平均10モル付加(以下 AFE と略)

(4) POEソルビタンモノステアレート(以下 Tween と略)

(5) ポリエチレングリコール-400(以下 PEG と略)

(POE:ポリオキソエチレン, EO:エチレンオキ

2. 生分解試験

水温についての検討試料は河川水(BOD 1.6 mg/l)に非イオン界面活性剤濃度 1 mg/l となるように添加後、放置し、その他の検討試料は河川水(BOD 4.5 mg/l)に活性剤濃度 5 mg/l となるように添加し調製した。化学構造の差異による検討は連続的に通気しながら水温 20°C で行なった。

定量方法は分取した試料に酢酸エチルを加え抽出し、イオン交換樹脂カラムを通したのち、チオシアン酸コバルト法(抽出溶媒ベンゼン¹⁾)で比色分析した。また、Tween は同様に前処理を行なったのちに、PEG は直接にチオシアン酸コバルト法⁵⁾(抽出溶媒1,2-ジクロロエタン)で定量した。なお、活性剤を添加しない対照試料も同時に測定し残存量を算出した。

溶存酸素(DO)はウィンクラージャ化ナトリウム変法で測定した。

結 果

1. 試験条件による影響

(1) 水温 C₁₂AE₇, AFE, APE について、水温 4°C, 20°C で生分解試験を行なった結果を図1に示す。

C₁₂AE₇ と APE の生分解性は水温により大きく異なった傾向を示した。C₁₂AE₇ の場合、水温により著しい影響を受け、20°C ではすみやかに分解され、2日後には約15% 残存するだけであった。しかし、4°C では4日間はほとんど分解されず、その後徐々に分解されたが14日後においても約65%が残存していた。

また、APE は4°C では全く分解されず、20°C でも7日後に約60%が残存しており、難分解性を示した。

一方、AFE は水温にほとんど影響されず、4°C, 20°C とともに、ほぼ同様な分解パターンが得られ、前の二者と全く異なった傾向を示した。

(2) 溶存酸素(放置または通気) 河川水(初期 DO = 8.6 mg/l)に C₁₂AE₇, C₁₆AE₇, PEG を 5 mg/l となるように添加し、放置したものと、連続的に通気したのものについて生分解試験を行ない、同時に DO を測定した結果を図2に示す。

通気したものと、放置したものを比較すると、C₁₆AE₇ ではほぼ同様な生分解性を示したが、C₁₂AE₇, PEG で

は通気することにより、分解開始までの順化過程の短縮が認められた。

溶存酸素は通気を行なった試料の場合、全く減少せず好气的状態を保っていた。一方、放置した試料の場合、 $C_{12}AE_7$ 、 $C_{16}AE_7$ では生分解とほぼ同様なパターンで溶存酸素が減少した。PEG ではその減少率は前者に比べゆるやかであった。

2. 化学構造の影響

(1) 基本構造 基本構造の異なる各種の非イオン界面活性剤についての生分解試験の結果を図3に示す。

生分解性は基本構造により大きな差異があり、 $C_{12}AE_7$ 、AFEは良好な生分解性を示したが、PEG、Tween、APEは難分解性を示した。

(2) アルキル鎖長、エチレンオキシド鎖長

$C_{12}AE_7$ 、 $C_{16}AE_7$ 、 $C_{18}AE_7$ 、 $C_{18}AE_{20}$ について、生分解試験を行なった結果を図4に示す。

この試験に用いた活性剤のうち、 $C_{18}AE_7$ はEO7モ

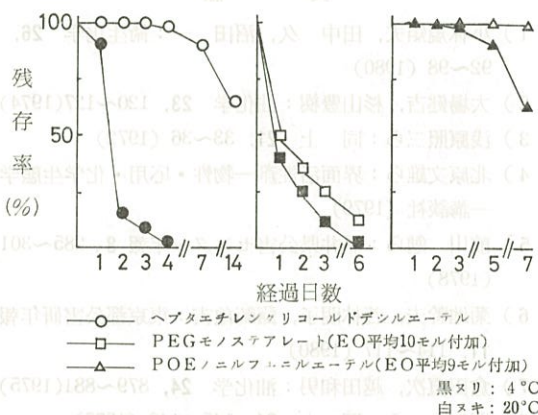


図1 水温による生分解性の差異

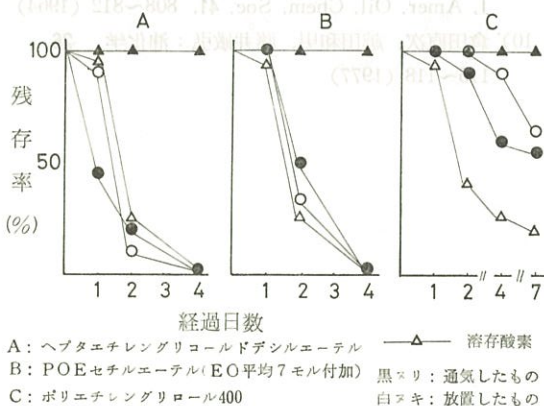


図2 通気、放置による生分解性の差異

ル付加の純粋なものであるが、他の活性剤はEOが重合度分布を持っており、平均の付加モル数が表示してあるものである。このため、この検討結果からはアルキル鎖長、EO鎖長による影響をはっきりと認めることは出来なかったが、図4に示したようにEO付加モル数が増加することにより分解開始までの順化期間がより長時間必要となる傾向は認められた。

以上の検討結果から、非イオン界面活性剤の生分解速度に影響を与える要因として、水温、化学構造の差異があげられる。このことは、菊地ら⁶⁾が多摩川の水を用い各種の非イオン界面活性剤の生分解性について検討し報告している結果とほぼ同様であった。また、今回2種類の河川水を用い検討したが、倉田ら⁷⁾も報告しているように非イオン界面活性剤の生分解は河川水質にほとんど影響を受けず、非汚濁河川水でも生分解が行なわれた。

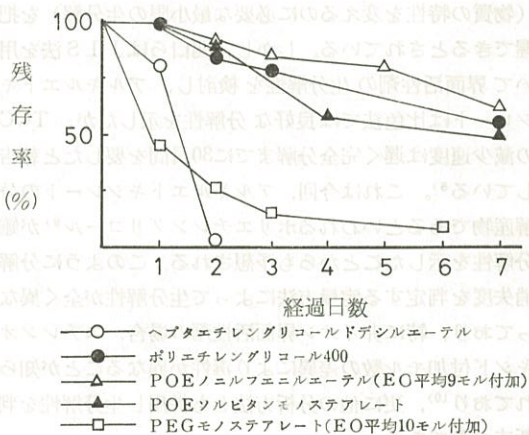


図3 基本構造による生分解性の差異

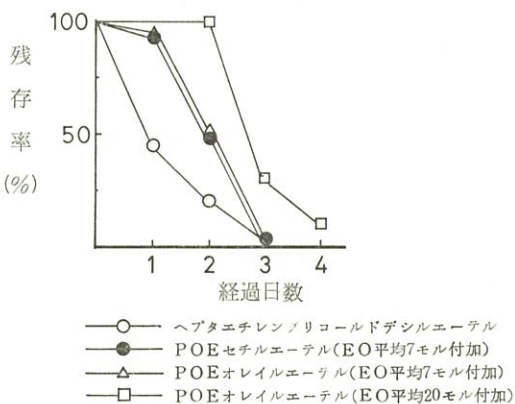
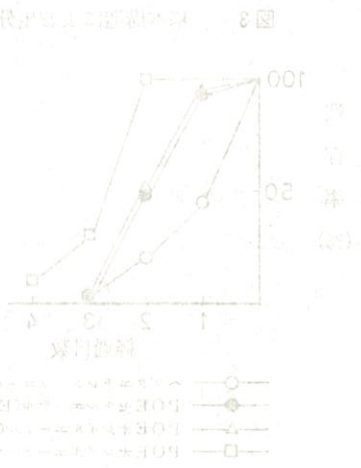


図4 アルキル鎖長、エチレンオキシド鎖長による生分解性の差異

一般に有機化合物の生分解性試験方法には、試験物質の微生物へばく露の過程と試験物質の分解消失度を評価する定量分析の過程が含まれている。まず、界面活性剤が微生物へばく露される条件を考えると、自然水系一河川、湖沼、海洋や底泥、土壌中一での場合と下水処理場、排水処理装置のような人為系での場合とがあり、これを模した条件での試験方法が開発されており、試験目的により方法が選択される。

界面活性剤は自然水系中において、一般の有機化合物と同様、生分解とともに、光分解、浮遊物質に対する吸着、沈降、底泥、底質表面への吸着等の作用を受けることが予想される。これらの作用のうち、水系中の界面活性剤の挙動に生分解が最も大きな役割を果たしている⁴⁾ことから今回は河川水を用い非イオン界面活性剤の生分解性について検討を行なった。

また、今回分解消失度の判定にチオシアン酸コバルト法を用いたが、この方法によれば分子の一次的な生分解(物質の特性を変えるのに必要な最小限の生分解)を把握できるとされている。しかし、関口らはJIS法を用いて界面活性剤の生分解性を検討し、アルキルエトキシレートは比色法では良好な分解性を示したが、TOCの減少速度は遅く完全分解までに30日間を要したと報告している⁸⁾。これは今回、アルキルエトキシレートの分解産物であるといわれるポリエチレングリコール⁹⁾が難分解性を示したことからも予想される。このように分解消失度を判定する定量方法によって生分解性が全く異なっており、特に非イオン界面活性剤の場合、エチレンオキシド付加モル数の差異により毒性が異なることが知られており¹⁰⁾、更に他の分析方法をも併用し生分解性を判断すべきである。



非イオン界面活性剤の生分解性について検討し、次の点が明らかとなった。

(1) 生分解性は水温に大きく左右され、その度合は非イオン界面活性剤の種類により異なった。

(2) BOD 1.6 mg/l と非汚濁河川水(A類型)でも生分解能力を有していた。

(3) 非イオン界面活性剤の基本構造による生分解性の差異は大きく、脂肪酸エステル型≒アルキルエーテル型> Tween ≒ ポリエチレングリコール≒アルキルフェニルエーテル型の順に生分解を受けやすかった。

(4) アルキル鎖長、エチレンオキシド鎖長は生分解性に明らから影響は与えなかったが、エチレンオキシド鎖が長くなると、分解開始までの順化期間が長くなる傾向を認めた。

(5) 生分解性と溶存酸素の減少率はほぼ同様なパターンを示した。

文 献

- 1) 小林規矩夫, 田中 久, 沼田 一: 衛生化学 26, 92~98 (1980)
- 2) 大場健吉, 杉山豊樹: 油化学 23, 120~127(1974)
- 3) 浅原照三ら: 同 上 21, 33~36 (1972)
- 4) 北原文雄ら: 界面活性剤—物性・応用・化学生態学—講談社 (1979)
- 5) 前川 勉ら: 福井県公害センター年報 8, 285~301 (1978)
- 6) 菊地幹夫, 若林明子, 露崎亀吉: 東京都公害研年報 11, 114~117 (1980)
- 7) 倉田直次, 越田和男: 油化学 24, 879~881(1975)
- 8) 関口 一ら: 同 上 24, 145~148 (1975)
- 9) Frazee, C. D., Q. W. Osburn and R. O. Crisler : J. Amer. Oil. Chem. Soc. 41, 808~812 (1964)
- 10) 倉田直次, 越田和男, 藤井敏弘: 油化学 26, 115~118 (1977)