

(7) 環境水中でのアニオン界面活性剤の分解性について

水質課 岩崎俊満 徳島発一

1 はじめに

洗濯用合成洗剤中のアニオン界面活性剤(A S A A)の生分解度は、J I S規格で90%以上とされているが、これは馴化された活性汚泥による振とう培養法¹⁾であり、環境中での生分解条件に較べれば、かなり好条件な試験方法である。

合成洗剤の環境への負荷を考えた場合、実際面は公共下水道等の整備不足で殆どど家庭雑排水は、J I S規格のような生分解過程もなく直接環境中に流出しており、かなり大きな要素であると思う。

また、昭和52年度の環境庁の「化学性物質環境追跡調査結果²⁾」で、L A Sが継続調査項目となっており、環境中の微生物によるL A Sの分解除去作用が追いつかず蓄積している現状となっていることを示している。

そこで、A S A Aが直接環境中に排出されることを想定し、その際の微生物への影響及びその生分解性を知る目的で若干の室内実験を行なった。

2 実 験

2.1 分析方法

分析方法は、工場排水試験方法(J I S, K 01 02. 22, 1)のメチレンブルー活性物質(M B A S)として定量はジー2-エチルスルホコハク酸ナトリウム換算で行なった。

2.2 検体の保存方法

生分解実験では、経時毎にサンプリングする為多数の試料数となり、またサンプリング時点で生分解を停止させる目的で、検体の保存方法が問題となる。

そこで実際の河川水(初期M B A S濃度0.73 ppm)に保存用試薬として、硫酸(PH2)ホルマリン(1%_{v/v})、クロロホルム(0.2%_{v/v})、アジ化ナトリウム(0.1%_{v/v})を()内濃度となるよう添加し、1ℓポリビンに入れ、室内(恒

温水槽20±2℃)と検体保冷室(4±1℃)に放置し、約2週間、随時サンプリングを行い、保存性について検討を行なった。

2.3 河川水中のM B A Sの消失

次に、比較的汚染がみられる市街河川水を使って水温の違いにおける微生物の活動度及び河川水に含まれるM B A Sの消失速度について、表1の条件等で実験を行なった。

Table1 Conditions for Time Variation of MBAS in the River Water

項 目	条 件 等		
温度(℃)	5	10	20
照 度	暗 室	蛍光灯(200ℓx) 24時間	室 内
物理的条件	静 置(拌はしない)		
試料水量	1,000 ml ポリビン		
装 置	検体保冷室	恒 温 槽	恒温水槽
供試河川水	地点名	市街地	MBAS(ppm)
	町田橋 (町田川)	唐津市	25
	安楽橋 (前川)	鳥栖市	12
	佐賀江大橋 (佐賀江)	佐賀市	0.6

2.4 環境水によるA S A Aの分解性

2.4.1 供試A S A A

これを表2に示す。この5物質を、約1,000 ppmとなる様に調整し供試用原液とした。

Table2 Samples of Surfactant(A, S, A, A)

%	Abbri- v ation	Composition
1	S D S	Sodiumdodecyl sulfata C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na
2	n-DBS	Sodium n-dodecyl benzene sulfonate n-C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ -SO ₃ Na
3	L A S	Sodium linear alkyl benzene sulfonate R=n-C ₁₀ ~C ₁₅ R-C ₆ H ₄ -SO ₃ Na
4	A E S	Sodiumlauryl poly(oxyethylene)sulfate C ₁₂ H ₂₅ -(OC ₂ H ₄) _n -OSO ₃ Na n:3.0
5	APES	Sodium lauryl phenyl poly (oxyethylene)sulfate C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ (OC ₂ H ₄) _n OSO ₃ Na n:3.0

2.4.2 実験方法

実験は、直接環境中に排出されることを考えて終末処理場への流入MBAS濃度から、実験での初期値を10 ppmとなるようにし、これを環境水に添加し2~3週間経時測定を行なった。

実験装置を図1に示す。試料水をGF/Bで濾過

し1ℓビーカーに分取し、恒温水槽に入れ底部からマグネチックスターラーでゆるく攪拌させた。又、水温を一定に保つためクールニクスを使用した。

そして、上部30cmから20W白色蛍光灯4本で8,000ℓxを得ており8時間/日の照射を行なった。

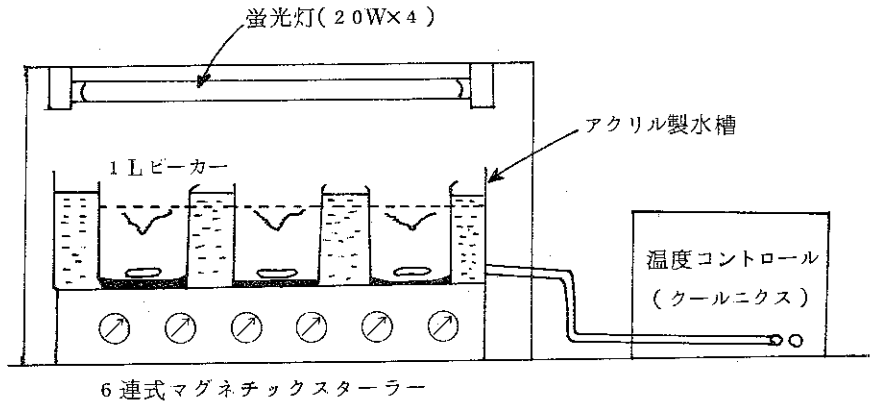


Fig 1. Experimental apparatus

実験に供する環境水を、本県の特徴から3つに別けた。1 順流河川、2 感潮河川、3 海。特に有明海流入河川では、底泥のまきあげによる高SSを含んだ感潮河川が特異である。以上、物理的実験条件及び供試環境水の化学的初期条件を表3に

示す。

なお分子内にベンゼン環を有するn-DBS, LAS, APESについては、MBASの変化の測定と同時に、紫外吸収スペクトル(223 mμ)を測定し、全分解度の指標とした。^{(3), (4)}

Table 3 Conditions for Biodegradation test of ASAA in the river, tidal river and sea water

項目	条件等	
温度(°C)	25 ± 1	
照度(ℓx)	8,000 (白色FL20W・4本)	
照射時間(hr/day)	8	
物理的条件	ゆるく攪拌(マグネチックスターラー)	
試料水量(ml)	1,000	
供試河川水	地点名	水質
	順流	神野上水取水口(多布施川) 年平均BOD 17 ppm, cl 10 ppm
	感潮	六角橋(六角川) " 4.3, " 6300, SS 1300 ppm
	海水	立神岩(唐津湾) COD 20, " 19,000

3 結果及び考察

3.1 検体の保存方法の結果は、図2のとおりであった。試料は多布施川の下流の新郷橋で採取した。保存用試薬4種と対照1の計5検体について温度2水準で行なった。

その結果、対照試験の場合、4℃保冷で13日目で52%の残存率を示し、室内(20℃)保存では4日目で7%と殆んど分解が行なわれている。

図から保存用試薬としては、0.1%アジ化ナトリウムの4℃保冷が最も優れており、約2週間後でも初期濃度の96%を保存していた。これは小林⁽⁵⁾らの報告とも一致する。

なお、その他の試薬については、図2で矢印の範囲として示しており、その数値は表4に掲げているが0.1%アジ化ナトリウムの20℃保存と同程度で、70~86%の保存率を示した。

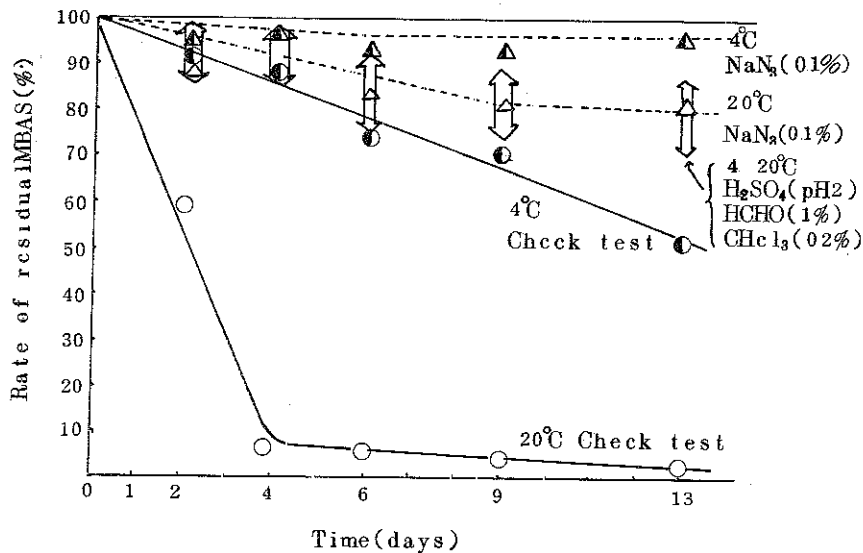


Fig 2. Daily change of MBAS, preserved by H_2SO_4 , $HCHO$, $CHCl_3$ and NaN_3

Table 4. Rate of residual MBAS (%)

		Check test	H_2SO_4 (pH2)	HCHO(1%)	$CHCl_3$ (0.2%)	NaN_3 (0.1%)
20℃	6days	5	93	86	80	83
	13 "	3	75	86	82	81
4℃	6 "	74	82	77	81	95
	13 "	52	83	80	70	96

また、アジ化ナトリウム添加による分析方法(JIS, K0102, 22, 1)上の妨害は、硫酸酸性ホウ酸ナトリウム溶液の洗浄過程で除去できるため特に問題はなかった。

以後0.1%アジ化ナトリウム溶液(4℃保冷)により検体の保存を行なった。

3.2 河川水中のMBASの水温の違いにおける消失速度の変化について

実験に供した市街河川は唐津市の町田川(町田橋:初期MBAS 2.5 ppm)、鳥栖市の前川(安楽橋: 1.2 ppm)、佐賀市の佐賀江(佐賀江大橋: 0.6 ppm)から採取した。

その結果を図3に示す。この図からMBASの消失速度は水温の影響を大きく受けていることがわかる。単に傾きからMBASの分解速度定数(1/日)を計算すると20℃で0.23、10℃で0.12、5℃で0.04となる。逆に水中の全MBASが消失するのに20℃で4.3日、10℃で8.3日、5℃で25日を要する計算になる。

またアレニウスの式をあてはめると、分解速度

定数の対数と絶対温度の逆数 $1/T$ が直線的な関係になることから、MBASの消失が殆んど微生物による分解作用によつて減少していることを示している。これを図4に示す。

以上のことから、環境水の水温が5℃近くになる冬季の河川に流入した有機汚濁物質は分解されないまま流下するか、又は底質等に蓄積するものと思われる。

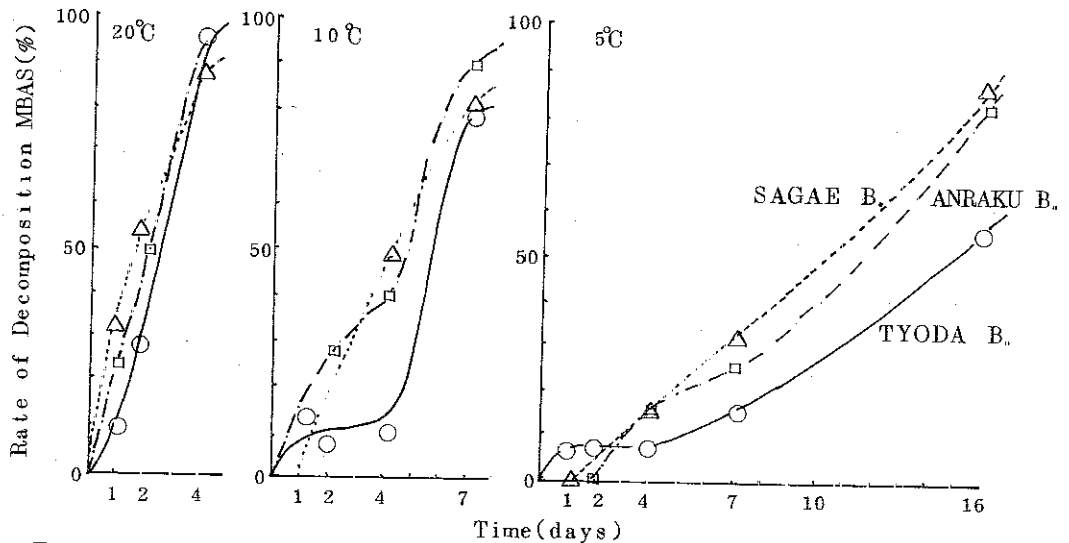


Fig3 Rate of Decomposition MBAS in the river water

Table 5 Seasonal averaged values of MBAS (n=3~4) (ppm)

St. name	Spring	Summer	Autumn	Winter
TYODA B	124	039	075	089
ANRAKU B	182	023	115	246
SAGAE B	063	022	078	038

表5は、過去3~4年間の本実験と同一地点での公共用水域の測定結果を季節毎に平均した値である。これによると春、冬に高く、夏、秋に低くなっている。流量の違いも考えられるが、水中の微生物の分解活動度の差が、水温の差において現われたとも考えられる。

3.3 A S A A の環境水による分解実験について

この実験に使った環境水の特徴は、1 塩分濃

度、2 有機質量(BOD、COD)の差(A S A A に対する環境水の順応度の差ともいえる。)があるが、これらの測定値については表3の下位に示している。

実験前後のpH等の条件は表6に示す。pHについては、順流河川で徐々に上昇をした。これは他の感潮河川や海水に較べて溶存塩の緩衝作用が弱いためと思われる。逆に言えば、順流河川においてA S A A が分解されるとpHに影響を与えてくることとなる。

DOについては、実験期間中、大きな変動はなく60 ppm以上あり、好气的条件を維持していた。

それぞれ43%と15%の分解率を示した。APESについては水の蒸発損のため、見かけ上、増加したようになり、殆んどベンゼン環までの分解が行なわれていないことを示している。

感潮河川の場合、非常にMBASの消失が速かったが、ベンゼン環の分解も活発に行われている。n-DBSは10日後には、殆んど分解されLASも10日後では初期値の80%以上の分解を示している。APESは14日後で約6%とわずかに減少した。なお、この時の分解過程をUVスペクトルで図8に示す。APESは223m μ の他に280m μ 付近にブロードな吸収を持っている。

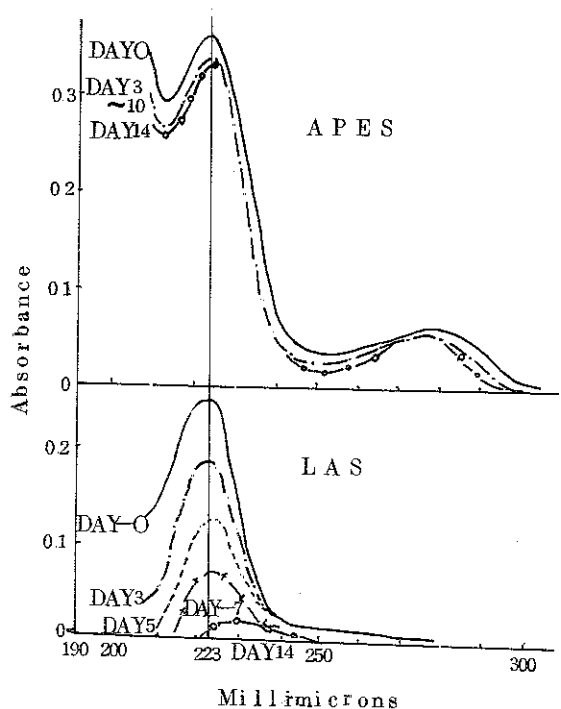


Fig 8 UV spectra of benzene ring biodegradation (1cm light path) in ROKKAKU RIUER (tidal river) water, upper: APES, Lower: LAS

海水の場合、LAS、n-DBS、APESともベンゼン環は全く分解されなかった。

以上、ベンゼン環の分解度はLAS>n-DBS>APESの順に高かった。又、ベンゼン環を有す

るASAAで、環まで分解されるには、MBASの消失に比べ、かなりの時間を要することがわかった。特に海水では、ベンゼン環の分解まで到達しえないでいる。

4 まとめ

- ① 今回の実験で検体のMBAS保存用試薬として0.1% W/V %アジ化ナトリウム(4°C保冷)が優れていた。
- ② 環境中の微生物の活動度が水温の影響を大きく受けることは、MBASの分解にも大きく影響する。従って夏の高温時の環境水は水温の因子のみで、冬の6倍以上の分解能(自浄作用)を持つことになる。
- ③ 本法によるASAAの生分解試験で特にAPESの分解性が悪かった。又、海水では全般において分解が悪かった。
- ④ 本実験で、ベンゼン環を有する洗剤の環境中の全消失(Water pollutionの解消)には、かなりの時間を要することから、無造作な環境への排出には、注意をする必要があると思う。

おわりに、本実験をおこなうのにあたり、各種界面活性剤を提供下さった花王アトラス(KK)に感謝致します。

引 用 文 献

- (1) 日本規格協会：合成洗剤の生分解度試験方法
J I S K 3 3 6 3 - 1 9 6 8
- (2) 化学物質環境調査結果：PPM(No11)P66(1978)
- (3) R. D. Swisher: "Surfactant Biodegradation"
Marcel Dekker, Inc., New York
(1970)
- (4) 渡辺他：神奈川県衛生研究所年報(No 7) P 7 7 (1977)
- (5) 小林規矩夫他：第16回全国衛生化学技術協議会
講演要旨集 P 5 9 (1979)
- (6) 佐賀県公共用水域測定結果(昭和51~53年度)
- (7) 菊地幹夫他：第1回環境保全公害防止研究発表会
講演要旨集(1974)
- (8) 富田伴一他：用水と廃水、Vol. 19(No. 11)P1341(1977)
- (9) 伊藤伸一他：油化学 Vol. 28(No. 3)P199(1979)
- (10) 三浦千秋他：油化学 Vol. 28(No. 5)P351(1979)