

環境教育の資料作成 III

— 洗剤と水質汚染 —

佐藤成哉・青井弘毅*・中川正義*

Teaching Materials for Environmental Education III

Cleaning Materials and Natural Water Pollution

Shigeya SATO, Koki AOI* and Masayoshi NAKAGAWA*

(Received May 23, 1994)

As one of the teaching materials for environmental education, the present water pollution because of anionic surfactants has been examined by the extraction-spectrophotometric determination method with methylene blue. Anionic surfactants, that form the principal constituent of cleaning materials or soap, are very stable in distilled water, but in rivers, they are easily biodegraded and clarified. Furthermore, they can be also removed by the addition of a solution containing Ca^{2+} , one containing Mg^{2+} , or active carbon.

Key words: Water pollution, Anionic Surfactant, Environmental Education, Clarification

1. 緒 言

自然環境の破壊には、地球の温暖化・オゾン層破壊・酸性雨等の地球的規模で観測される現象ばかりでなく、生活雑排水や自動車の排ガスなどによる河川・地下水の汚染など、人間の日常生活によって誘発される環境破壊も数多く見られ、環境破壊は今後ますます複雑かつ深刻化していくように思われる。

美しい自然（菊池溪谷・球磨川）に恵まれた熊本は、地下水を飲料水としており、児童・生徒にとって、「水」は特に興味・関心の高いテーマである。

本研究室では、「水」を題材とした環境教育の副読本を作成する目的で、火山灰や生活雑排水の河川への影響および河川の浄化作用について研究・報告してきた¹⁾²⁾。そこで今回は、生活雑排水の中でも特に元凶とされる洗剤に着目し、洗剤による河川の汚染状況や洗剤の生分解について調べてみた。その結果、我々が日常生活で使用している洗剤は、河川の汚染を引き起こす原因となることが再確認させられた一方で、河川の浄化作用によって分解除去されることも分かったので、ここに報告する。

* 熊本大学大学院教育学研究科

2. 実 験

2.1 装 置

日本分光 UVIDEC-660 型可視紫外分光光度計, イワキ KM 式垂直振り混ぜ機, タイテック恒温槽 (mini-80), 日立一堀場 pH 計 (B-112) および日立遠心分離機 (03P) を用いた。

2.2 試 薬

○緩衝溶液: ホウ酸ナトリウム溶液 (和光純薬; 9.58g/l) に水酸化ナトリウムを適宜加えて目的溶液 (pH9 及び pH11) を調製し実験に用いた。

○メチレンブルー溶液: 市販のメチレンブルー (東京化成; 0.13g) を水 [500ml] に溶解して用いた。

○クロロホルム: 市販品 (和光純薬 1 級) をそのまま用いた。

○洗剤溶液 (注 1 参照)

1) 陰イオン性界面活性剤: 市販品 (半井化学) を水に溶かして保存液 [$1.0 \times 10^{-3} \text{M}$] を調製し, 適宜希釈して用いた。

2) 家庭用洗剤: 市販品を水に溶かして保存液 [2%] を調製し, 適宜希釈して用いた。

2.3 標準操作法 — メチレンブルー (MB) 法 —

共栓付試験管 (10ml) に試料 [1.0ml], 緩衝溶液 [1.0ml] と MB 溶液 [$5.0 \times 10^{-2} \text{M}$ 1.0ml] を加え, 水で全量を 4.0ml にする。これにクロロホルム [4.0ml] を加えて 10 分間振り混ぜる。遠心分離器で両相を分離 (5 分) 後, 得られた有機相の吸光度を測定する (波長 650nm 対照: クロロホルム)。

なお, 河川水の前処理としては, ろ過 (東洋ろ紙 No. 2) だけを行って実験に用いた。

注 1 実験に使用した陰イオン性界面活性剤の構造と洗剤溶液の調製法

陰イオン性界面活性剤	略称	構造式	分子量	使用量(g/l)	
合成系	ラウリル ⁺ ソセ ⁻ ンスルホン酸ナトリウム	LAS	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$	348.48	0.348
	ラウリル硫酸ナトリウム	AS	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{O}-\text{SO}_3\text{Na}$	288.38	0.288
脂肪酸系	オレイン酸ナトリウム	OL	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$	304.45	0.304
	パルミチン酸ナトリウム	PA	$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{COONa}$	278.41	0.278
	ラウリン酸ナトリウム	LA	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COONa}$	222.30	0.222

家庭用洗剤	主な陰イオン性界面活性剤 (添加物)	標準使用量(含量)	
合成系	サーフ	アルキル ⁺ ソセ ⁻ ンスルホン酸Na (アルミノケイ酸塩 炭酸塩 蛍光剤 酵素)	0.8g/l (25%)
	スパーク	アルファスルホ脂肪酸エステルNa ⁺ リオキシエチレンアルキルエーテル(上記添加物)	0.8g/l (25%)
	ファミリー	アルキルエーテル硫酸Na 脂肪酸アルカノールアミド ⁺	1.5ml/l (27%)
	ハミカキコ	アルキル硫酸ナトリウム	
脂肪酸系	水ハッシュウ	脂肪酸Na (炭酸塩)	1.3g/l (60%)
	キッチン	脂肪酸トリエタノールアミン 脂肪酸アルカノールアミド ⁺ アルキル ⁺ ソセ ⁻ ンスルホン酸Na	2.5g/l (25%)

3. 結果及び考察

3.1 洗剤による河川汚染の現状

昨年、我々はCODから眺めて河川の汚染の状況を調査し、生活雑排水に起因する汚染物質は、水中の微生物の働きにより大部分分解除去されてしまうことを見だし、熊本・八代市内の汚染の現状と共に報告した²⁾。

洗剤は、我々の日常生活に必要不可欠なものであり、どこの家庭でもかなりの量を消費している。したがって、洗剤による河川の汚染も無視することはできない。そこで、現在の河川の汚染状況を把握するために、熊本・八代市内を流れる河川水中の洗剤（陰イオン性界面活性剤）濃度をMB法で測定し、汚染状況を表1にまとめた（採水地点は既報参照²⁾）。

その結果、八代市内の河川からは1ppm以下の数値しか得られなかったし、熊本市内でも2ppm以下（採水地点数の80%）であったが、白川（渡鹿）および井芹川（横手）で3.4ppmと2.4ppmの高い数値が得られた。

なお、MB法は、河川または産業排水中に存在する洗剤（陰イオン性界面活性剤）濃度の定量に汎用されている分析法である。これは、水溶液中の陰イオン性界面活性剤と陽イオン性染料であるメチレンブルーとの反応によって、水に難溶性イオン対錯体（電氣的に中性でかさ高い青色錯体）を生成させ、得られた青色錯体を有機溶媒に抽出して比色定量することにより、溶液中の洗剤濃度をLAS濃度（ppm）に換算して測定しようとするものである。

表1 河川水中の洗剤（陰イオン性界面活性剤）濃度

<熊本市>			<八代市>		
河川	地区	濃度	河川	地区	濃度
井芹川	花園町5丁目	0.20	白川	渡鹿	3.44
井芹川	山王橋	0.47	排水	護藤	1.64
井芹川	横手	2.34	藻器堀川	保田窪	0.89
排水	花園	1.48	健軍川	新外橋	1.66
坪井川	坪井6丁目	0.48	下江津湖	秋津橋	0.60
坪井川	市輪橋	1.24	（轟水源）	宇土	0.22
					（八代城のお堀）0.47

濃度：LAS濃度として(ppm)

3.2 生活雑排水中の洗剤濃度

熊本市内を流れる河川水中の洗剤濃度を測定した結果、住宅密集地を流れる河川から高い洗剤濃度が検出されたように推察できる。そこで、実際の生活雑排水中にどれくらいの洗剤が含まれているのかを調べてみることにした。河川としては、熊本市内の住宅密集地を流れ、比較的淀んでいる藻器堀川を選び、この藻器堀川に流れてくる生活雑排水中の洗剤濃度をCOD（詳細は既報参照²⁾）とともに2時間毎に24時間追跡調査することにした。得られた結果を図1に示すが、どちらの数値とも朝方（8時前後）と夜（22時前後）に高い数値が観測された。これは、我々の生活パターン（食器洗い、洗濯や入浴）と顕著に対応していることから、生活雑排水が明らかに河川の汚染の主因であることを示している。なお、COD（化学的酸素要求量）は、水中の有機物を酸化する際に消費された酸化剤を酸素量（ppm）に換算したもので、BOD（生物的酸素要求量）とともに水質汚染の一般的な指標となっている。

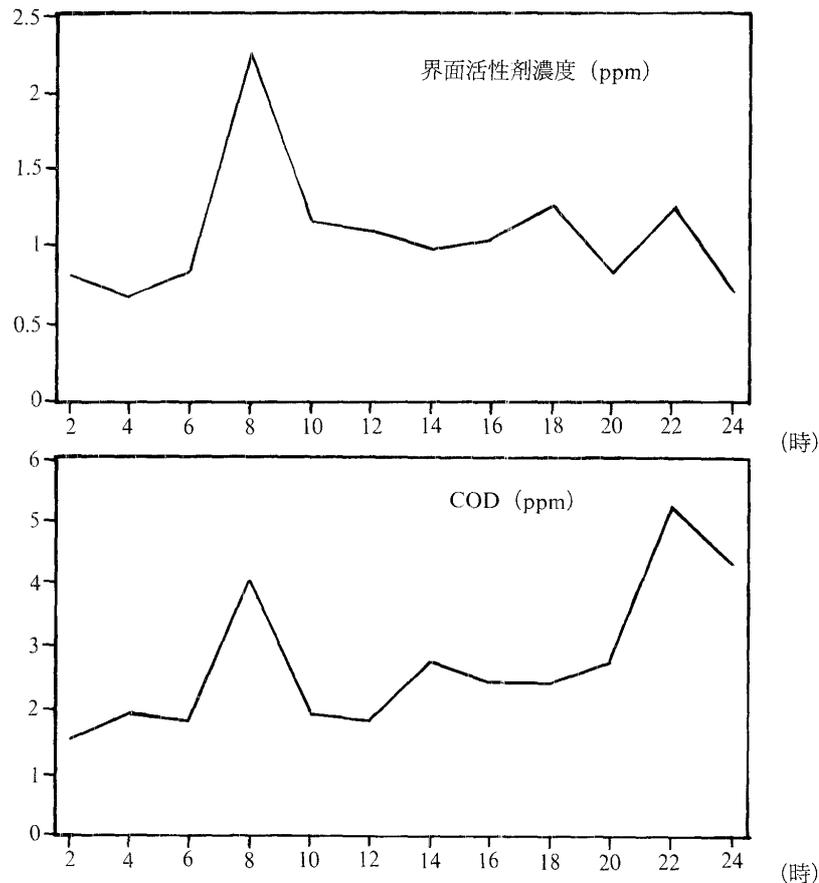


図1 生活排水中の界面活性剤濃度とCOD (藻器堀川)

3.3 微生物による河川の浄化

(1) 陰イオン性界面活性剤

界面活性剤は、界面活性現象を示す部分の静電的な性質により、陰イオン性・陽イオン性・中性および非イオン性の4種類に分類される(付録1参照)が、MB法で定量できるのは陰イオン性だけである。そこで、陰イオン性界面活性剤(合成系(2種類)と脂肪酸系(3種類))を入手し、各々のモル吸光係数を測定してみた。

その結果、表2に示すように、合成系では非常に高いモル吸光係数(LAS=84600, AS=93700)が得られたが、脂肪酸系では低いモル吸光係数(約2~3万)しか得られなかった。また、経時変化を調べてみたところ、LASおよびLAでは、経時変化は認められなかった。

一般に合成洗剤は、河川水中の微生物によっても分解されにくく河川に長く残留すると言われている。そこで、陰イオン性界面活性剤を河川水(藻器堀川)で希釈・調製した試料溶液を用いて経時変化を測定してみた。表3に示すように、合成系であるにもかかわらずASは2日間でその吸光度は10%まで減少し、1週間では完全に分解除去されてしまうことが分かった。しかしながら、LASでは10%まで減少するのに10日間を要し、非常に分解されにくい(完全に分解するためには約1カ月必要)ことが分かった。一方、比較的簡単に生分解されるといわれている脂肪酸系では、どれも1週間以内で完全に分解除去されてしまうことが分かった。

表2 界面活性剤の安定性 (イオン交換水)

放置 (日)	合成系		脂肪酸系		
	LAS	AS	OL	PA	LA
0	8.46	9.37	3.30	2.74	1.91
7	8.39	8.57	2.47	1.18	1.92

数値：モル吸光係数($\times 10^4 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
洗剤濃度： 10^{-4}M 室温放置

表3 界面活性剤の安定性 (河川：藻器堀川)

放置 (日)	合成系		脂肪酸系		
	LAS	AS	OL	PA	LA
0	2.258	2.456	0.938	0.796	0.672
2	-	0.240	0.338	0.311	0.252
6	-	0.178	0.233	0.183	0.187
8	-	0.126	0.188	0.147	0.189
10	1.931				
20	0.554				
30	0.300				

数値：吸光度(RB=0.128) 室温放置
洗剤濃度： 10^{-4}M 藻器堀川(COD=1.7ppm)

(2) 家庭用洗剤

今まで、市販洗剤の主成分である数種の陰イオン性界面活性剤を入手し、それらのイオン交換水や河川水中での安定性について調べてきた。実際に一般家庭で使っている市販洗剤は、界面活性剤だけでなく、いろいろな薬品(添加物・蛍光剤・漂白剤や錯化剤)が混ざった製品である。

そこで、いろいろな薬品を含んでいる市販洗剤でも河川水中の微生物によって分解されてしまうのかどうか調べてみることにした。

試料としてサーフ(LAS系)、スパーク、ファミリーフレッシュ、歯磨き粉(AS系)、水バショウ、キッチン(脂肪酸系)を用い、試料溶液としては、標準使用量[0.8g/l]を考慮した上で、家庭用洗剤保存溶液[2% 20ml]に河川水を[980ml]を加えて調製した。なお、用いる河川水は、汚染度を考慮して水無川下流(COD=20ppm)、健軍川(7.0ppm)、護藤(5.4ppm)および藻器堀川(2.5ppm)とした。

その結果、表4に示すように、サーフ(LAS系)では微生物によってある程度は分解されるが、その吸光度の経時変化は緩やかな減少(10日間で10%程度)であり、河川水中に残留しやすいと考えられる。また、もう一方の合成系であるAS系では、どれも10日前後で分解され検出されなくなった。

また、この微生物による生分解の挙動は、界面活性剤の濃度にかなり顕著な影響を受け(表5参照)、分解されやすい界面活性剤でも濃度が高いと完全には分解されず、かなりの量が残留することもわかった。

脂肪酸系の水バショウとキッチンでは、溶液の調製直後(洗剤を河川水で溶かす時)に顕著な白濁(沈殿物質の生成)が認められ、かなり濃度の低い試料溶液(イオン交換水の場合と比べて)しか得ることができなかったが、上澄み液中の界面活性剤は微生物により徐々に分解・除去されていくのが観察された。

また、生分解速度と河川水の汚染度(COD値)との間には、なんら相関は認められなかった。

3.4 その他の河川の浄化法

(1) 沈殿による浄化法

脂肪酸系である水バショウを河川水に溶解させたところ、イオン交換水の場合には見られなかった沈殿(白濁)が認められた。この沈殿生成は非常に高い硬度を示す温泉水を用いても観察された。したがって、この沈殿生成の原因は水中のカルシウムイオン(Ca^{2+})やマグネシウムイオン(Mg^{2+})に起因すると考え、 Ca^{2+} や Mg^{2+} 添加による洗剤の沈殿除去の可能性について下記操

表4 家庭用洗剤の安定性(河川水) 数値:吸光度

〈洗剤=サーフ〉

放置 (日)	イソ水		藻器堀		護藤	健軍	水無(下流)	
	0.04%	0.2%	0.04%	0.2%	0.04%	0.04%	0.04%	0.2%
0	3.44	3.54	3.38	3.62	3.35	3.33	3.48	3.54
10	3.32	3.46	3.06	3.27	3.20	3.21	3.42	3.39
30		3.47		3.26				3.43

〈洗剤=スパーク〉

放置 (日)	イソ水		轟	藻器堀		護藤	健軍		水無(下流)	
	0.04%	0.2%	0.04%	0.04%	0.2%	0.04%	0.04%	0.2%	0.04%	0.2%
0	1.99	2.07	2.01	2.04	2.26	2.10	2.09	2.09	2.09	2.13
5	2.02	-	-	1.38	2.04	1.09	1.57	2.03	-	1.92
10	2.01	2.06	1.79	0.62	1.96	0.47	1.11	1.91	1.98	1.99
15	2.01	2.04	1.67	0.18	1.86	0.18	0.19	1.72	1.89	2.05
30		1.95			1.80			1.76		2.04

〈洗剤=ファミリー〉

〈洗剤=歯磨き粉〉

放置 (日)	イソ水		藻器堀		イソ水		藻器堀	
	0.2%	0.04%	0.2%	0.2%	0.04%	0.2%	0.04%	0.2%
0	1.86	1.69	1.84	0.38	0.36	0.35		
5	-	1.03	1.50	-	0.19	0.21		
10	1.65	0.48	1.41	0.32	0.17	0.20		
15	-	0.32	1.38	0.33	0.16	0.18		
30	1.71		1.28					

〈洗剤=水ハシヨウ〉

〈洗剤=キッチン〉

放置 (日)	イソ水		藻器堀		水無(下流)		イソ水		藻器堀	
	0.2%	0.04%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.04%	0.2%	0.04%	0.2%
0	1.74	1.70	2.03(1.02)	1.21(0.26)	0.86	0.76	0.68(0.39)			
5	1.53	0.60	1.30(0.72)	0.73(0.30)	-	0.29	0.48(0.38)			
10	1.52		1.34(0.63)	1.14(0.30)	0.62	0.21	0.42(0.32)			
15	-	0.29	1.31(0.51)	0.87(0.27)	-	0.22	0.39(0.27)			
30	1.62		1.30(0.42)	1.23(0.31)	0.63		0.38(0.22)			

試料溶液:調製直後に白濁が生じたので、かき混ぜて測定に用いた
():ろ液(MFろ過)の測定値

表5 洗剤の濃度と安定性(藻器堀川)

放置 (日)	藻器堀				水無(下流)	
	サーフ		スパーク		サーフ	
	0.01%	0.02%	0.02%	0.02%	0.01%	
0	1.88	3.43	2.16	1.36	1.93	
5	1.74	3.22	1.14	0.26	-	
10	-	-	0.19	0.18	1.74	
15	0.46	2.16			1.70	
20	0.19	1.91				

数値:吸光度

作法に準じて調べてみた。その結果、表6に示すように、水バシヨウでは、400ppm程度のイオン濃度を添加すれば、ほぼ完全に取り除くことができた。また、サーフの場合は、水バシヨウよりも高濃度(1500ppm)の添加が必要であった。これは、洗剤中に含まれている錯化剤(EDTA)のためと思われる。したがって、いろいろな種類の添加物が混入されている市販洗剤中の界面活性剤でも河川水中の Ca^{2+} や Mg^{2+} によって沈殿として取り除くことができることが分かった。

[操作法]

水バシヨウ溶液[1% 10ml]やサーフ溶液[0.2% 10ml]に、Ca(Mg)標準溶液[~1000ppm]を添加し、水で全量を50mlに調製した後、よくかき混ぜる。得られた溶液をろ過(東洋ろ紙 No. 2)し、得られたろ液中の洗剤濃度をMB法で測定する。

表6 硬度と洗剤の残量(%)

硬度 (ppm)	サーフ		水バシヨウ	
	Ca	Ca	Ca	Mg
0	100	100	100	100
100			75	78
200	100		19	19
400	100		0	0
600	100			
800			56	
1000			36	
1500			0	

(2) 吸着による浄化法

活性炭(粉状)を吸着剤として用いた場合の洗剤の吸着除去の可能性について調べてみた結果、サーフ溶液[0.2%]の1リットルを流しても、LASを完全に取り除くことができた。しかし、活性炭(塊状)では、1/3程度しか取り除くことができなかった。そこで、活性炭以外の身近な物質でも吸着除去できるのかどうか吸着剤の種類(鹿沼土 ミリオン パーライト シラス 木炭(粉)など)についても検討してみたが、活性炭(粉状)よりも優れた吸着能を示すものは見つからなかった。

4. 結 語

我々の身近な環境汚染の一つに生活雑排水による河川の汚染がある。今回河川の水質汚染の要因である洗剤に着目し、洗剤による河川の汚染状況及び河川水中の洗剤の除去(微生物による生分解、沈殿や吸着)について研究を行った。その結果、大部分の洗剤は微生物の働きにより自然に分解除去されてしまうことが分かった。又、人間の手によって作り出された合成洗剤は、自然の力だけでは分解され難いものもあるが、沈殿(カルシウムやマグネシウムの寄与)や吸着(木炭や土)によって取り除かれてしまうこともわかった。その反面、これら自然の働きにも限界があることも再認識させられる結果となった。

参 考 文 献

- 1) 佐藤成哉, 正元和盛, 吉田和親, 河内敏博: 熊本大学教育学部紀要, 自然科学, **41**, 9-16 (1992).
- 2) 佐藤成哉, 青井弘毅, 井上二夫: 熊本大学教育学部紀要, 自然科学, **42**, 13-18 (1993).

付録1 界面活性剤の名称と用途

[陰イオン界面活性剤]	略号	用途
◎石鹼：高級脂肪酸ナトリウム	SOAP	
オレイン酸ナトリウム	OL	化粧 衣料 台所
ラウリン酸ナトリウム	LA	化粧 衣料 台所
パルミチン酸ナトリウム	PA	化粧 衣料 台所
◎直鎖アルキルヘンセンスルホン酸ナトリウム	LAS	衣料 台所 住居 クレンジナー
◎アルキル硫酸エステル塩	AS	衣料 台所 シャンプー ハミガキ
◎ホリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩	AES	衣料 台所 シャンプー
◎第二級アルカンスルホン酸塩	SAS	衣料 台所
◎ α -スルホ脂肪酸エステル塩	α -SFE	衣料 台所
◎モノアルキル・リン酸エステル塩	MAP	シャンプー-(髪ホドディー 洗顔)
◎N-アシルグルタミン酸塩	AGS	シャンプー-(髪ホドディー 洗顔)
◎N-アシルメチルタウリン塩	AMT	シャンプー-(髪ホドディー)
◎ホリオキシエチレンスルホコハク酸モノエステル塩	SS	シャンプー-(髪ホドディー)
[非イオン界面活性剤]		
◎ホリオキシエチレンアルキルエーテル	AE, POER	衣料 台所 住居
◎ホリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル	APE, POEP	住居 工業
◎アルキルジメチルアミノオキシド	AO	ホドディー シャンプー
◎脂肪酸ジエタノールアミド	DEA	台所 シャンプー クレンジナー
◎アルキルグリコシド	AG	衣料 台所
[陽イオン界面活性剤]		
◎第四級アンモニウム塩		
セチルジメチル第四級アンモニウム塩	MATMA	リンス 柔軟仕上げ剤
硬化牛脂アルキル第四級アンモニウム塩	DTDMA	
ジセチルメチル第四級アンモニウム塩	DODMA	
ラウリルヘンソールメチル第四級アンモニウム塩	ABDMA	
ジエトキシアルキロメチル第四級アンモニウム塩	DEDMA	柔軟仕上げ剤
◎イミダゾリウム塩	IMIDA	柔軟仕上げ剤
◎エステルアミド型第三級アンモニウム塩	EAtA	柔軟仕上げ剤
[両イオン界面活性剤]		
◎カルボヘタイン	CB	台所 シャンプー
◎アミトヘタイン	AB	台所
◎スルホヘタイン	SB	シャンプー
◎アミドアミノ酸塩(イミダゾリン系)	AA	台所 シャンプー