

天然系界面活性剤を配合した市販洗剤の生分解性

小林 泰子

(平成8年9月30日受理)

Biodegradability of Household Detergents Contained Natural Surfactants

Yasuko KOBAYASHI

(Received September 30, 1996)

1. 緒 言

近年、自然の浄化能力を越えた数多くの汚濁物質が環境中に流入し、さまざまな環境問題を引き起こしている。その原因の一つとして挙げられている、洗濯廃水中の界面活性剤や洗剤について、環境中での挙動を把握するため、河川水を用いて生分解性の検討を行った。その結果、我が国の洗剤は下水道処理場での生分解性は97%以上を示すが、河川水中では分解が遅いものもあり、成分の違いにより分解性に差がみられる^{1)~3)}ことがわかった。特に、天然油脂から作られる石けんは、合成洗剤より易生分解性を示した。

洗濯廃水による環境汚染を軽減するためには、生分解性が高く、しかも排出量の少ない洗剤を使用していかなければならない。これらの理由から、“環境にやさしい”というキャッチフレーズで天然系界面活性剤を配合した合成洗剤や、標準使用量の少ない洗剤が市販されている。また、家庭で使用した油の処理から廃食油石けんも作られている。そこで“環境にやさしい”と表示された天然系界面活性剤を含む洗剤として、粉石けん、廃油石けん、天然系合成洗剤を取り上げ、リバー・ダイ・アウェイ法および生物化学的酸素消費量(BOD)の測定より、これら洗剤の河川水中での生分解過程と環境負荷量の比較検討を行った。

2. 実 験

2-1. 試 料

2-1-1. 洗 剤

洗剤として、天然系界面活性剤を配合した洗濯用石け

んを3種(A, B, C)と洗濯用合成洗剤を1種(D)、および対照として直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)を含む洗濯用合成洗剤(E)を用いた。洗剤Aは以前から市販されている粉石けんであり、洗剤Bは欧州より導入された顆粒石けん、洗剤Cは廃食油リサイクルの手作り石けんである。供試洗剤の家庭用品品質表示法による表示とJIS K 3362法に準じて求めたアルコール可溶分の結果を表1に示した。

2-1-2. 試 水

多摩川中流域(新二子橋下)の河川水を選び、採水した。懸濁物質(SS)は11.0~20.0mg/lであった。

2-2. 生分解実験

2-2-1. ダイ・アウェイテスト

洗濯用合成洗剤はアルコール可溶分を、洗濯用石けんはそのまま実験に供した。試水1lをビーカーにとり、アルコール可溶分または界面活性剤が20mgになるように試料を加えた。これを10℃および20℃のインキュベーター(SANYO製 MIR-252型, Taitec製BC-3200型)中に一部開放状態で静置して、ダイ・アウェイテストを行った。対照として河川水からのみなるブランク液についても同様のテストを行った。

試験開始後、一定時間毎に溶液の一部を抜取り、全有機炭素量(TOC)の測定を行った。被検液を0.45mμのミリポアフィルターでろ過した後、全有機炭素分析計(島津 TOC-5000型)を用い、TOCを求めた。被検液のTOCはブランク液のTOCを差引いて補正した。合成洗剤についてはフェロイン試薬活性物質(FRAS)の測定も行った。抜取った試験液にフェロイン試薬を加え、アニオン界面活性剤との複合体をクロロホルムに抽出した。512nmで吸光度を測定し、C₁₂LAS濃度に換算して示した。

* 服飾美術科 第1被服管理研究室

表1 供試洗剤の家庭用品品質表示に基づく表示とアルコール加溶分

洗剤名	成分	液性	標準使用量	アルコール可溶分
A	純石けん分 (70%)	弱アルカリ性	40g/30ℓ	
	脂肪酸ナトリウム			
	炭酸塩			
B	純石けん分 (55%)	弱アルカリ性	30g/30ℓ	
	脂肪酸ナトリウム			
	炭酸塩			
C	純石けん分 (59%)	弱アルカリ性	40g/30ℓ	
	脂肪酸ナトリウム			
	炭酸塩			
D	界面活性剤 (22%)	弱アルカリ性	25g/30ℓ	24.9%
	アルファスルホ脂肪酸エステルナトリウム			
	ポリオキシエチレンアルキルエーテル			
	炭酸塩, アルミノけい酸塩, 硫酸塩			
	酵素配合, 蛍光剤配合			
E	界面活性剤 (41%)	弱アルカリ性	25g/30ℓ	40.6%
	LAS, アルキル硫酸エステルナトリウム			
	脂肪酸ナトリウム			
	ポリオキシエチレンアルキルエーテル			
	アルミノけい酸塩, 炭酸塩			
	蛍光剤配合, 酵素配合			

同時にポーラログラフ方式のDOメーター（セントラル科学製UC-11型）により試験液中の溶存酸素量（DO）の測定を行った。

2-2-2. 生物化学的酸素消費量（BOD）の測定

溶存酸素を飽和した水 1ℓにつき、表2に従い調製したA液（緩衝液）～D液を1mlずつ加え、希釈水とした。培養びんに標準使用濃度の洗剤液を15mlとり、希釈水を加え300mlとし、さらにA～D液を加えpHを調整した。この液に種種液として沈殿下水の上澄み液を4ml加えた。これを電気分解法BOD-3型自動測定記録装置（DKK

電気化学計器製）にセットし、5日間、有機物を分解するために微生物が消費した酸素量を測定し、検水のBOD₅を算出した。

3. 結果および考察

3-1. ダイ・アウエイテストによる生分解性の検討

3-1-1. 石けんの生分解性

ブランク液および3種の石けん A, B, Cの10℃と20℃におけるダイ・アウエイテストの結果を図1～4に示した。

ブランク液はインキュベーター中に放置後、溶存有機物が分解しTOC値は20℃で 3.5mg/ℓ, 10℃で 3.8mg/ℓとなる。DO値はTOC値の減少に伴い減少し、その後また増加する。3種類の石けんA, B, Cは共に生分解開始時のTOC値が5mg/ℓ以下と、下記の合成洗剤のTOC値の半分以下である。これは石けん液を河川水に加えると一部が金属石けんになり、ミリポアフィルターにより除去されるためである。従って、洗濯廃水が河川に排出されると半分以上の脂肪酸ナトリウムが金属石けんになることがわかる。アニオン界面活性剤の生分解性

表2 BOD用試薬

試薬名	調製法	
A液	リン酸二カルシウム (K ₂ HPO ₄)	21.8g
	リン酸一カルシウム (KH ₂ PO ₄)	8.5g
	リン酸二ナトリウム (Na ₂ HPO ₄ ・12H ₂ O)	44.6g
	塩化アンモニウム (NH ₄ Cl)	1.7g
B液	硫酸マグネシウム (MgSO ₄ ・7H ₂ O)	22.5g/ℓ
C液	塩化カルシウム (CaCl ₂ ・2H ₂ O)	36.5g/ℓ
D液	塩化第二鉄 (FeCl ₃ ・6H ₂ O)	0.25g/ℓ

天然系界面活性剤を配合した市販洗剤の生分解性

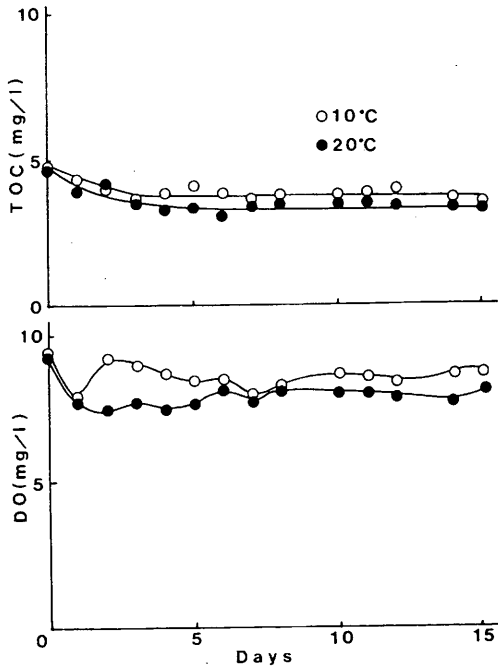


図1 河川水の生分解性

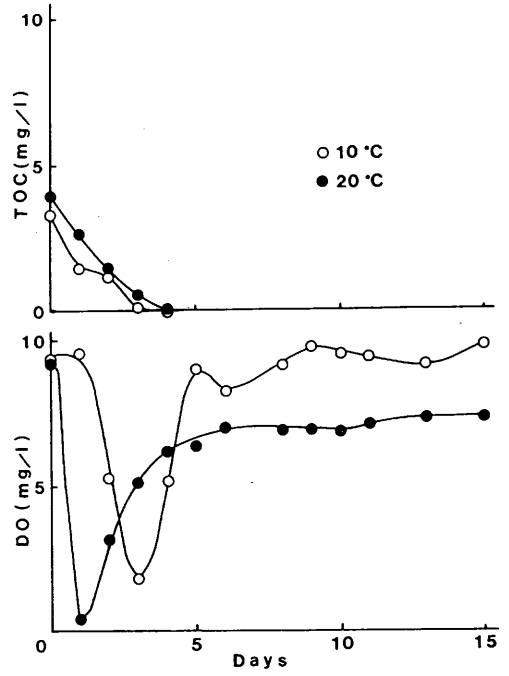


図3 洗剤Bの生分解性

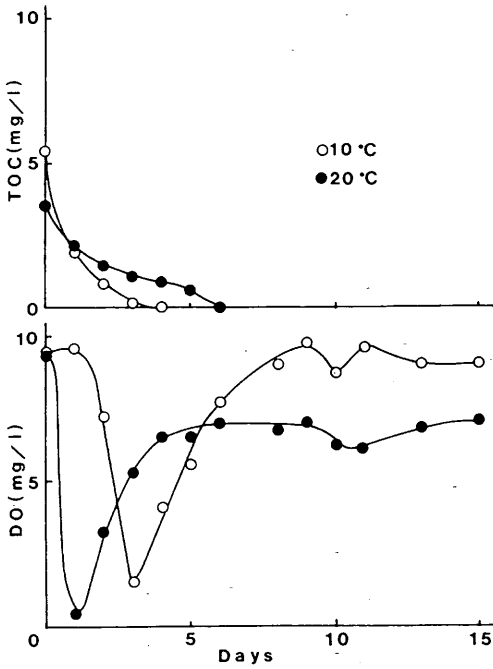


図2 洗剤Aの生分解性

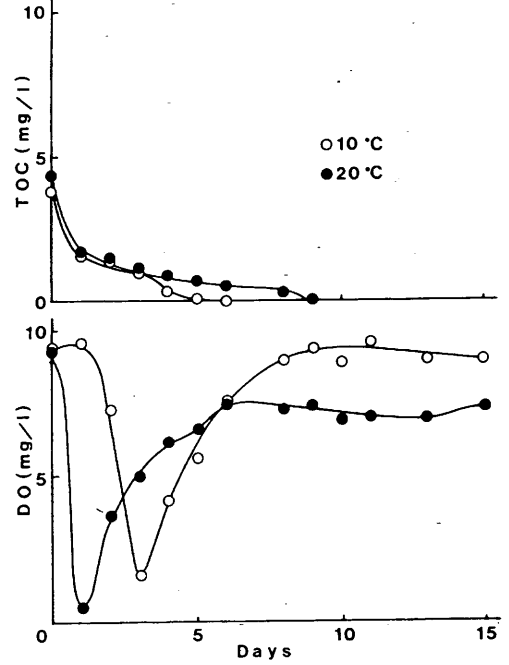


図4 洗剤Cの生分解性

についてはすでに報告した¹⁾が、石けん \geq ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) $>$ アルファオレフィンスルホン酸ナトリウム (AOS) $>$ 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LAS) の順であり、石けんの分解性が最も良い。本実験においても石けんの分解性は良く、10℃では実験開始後4~5日、20℃では4~9日後に消失する。生分解に関する温度の影響については20℃より10℃の方が分解が遅くなる²⁾ことがわかっている。今回の石けんでは逆の現象がみられるが、10℃の低温では石けんの溶解性が低下し、不溶分がろ過により除去されたためと考えられる。TOC値からみた石けんの分解性はB $>$ A $>$ Cの順であり、「環境保全型洗剤」を明示した石けんBが廃油石けんの分解性を上回った。これは脂肪酸ナトリウムの組成の違いによるものと考えられる。また、廃油石けんの場合には過アルカリや未反応の廃油が含まれることもありこの影響も考慮する必要がある。

次に、分解に伴うDOの変化についても調べた。石けんは試験開始後、急速に分解が始まるため酸素の消費も多い。20℃ではTOCの減少が始まる試験開始後1日目にはどの石けんもDO値は0.5mg/l近くまで減少する。その後また河川水の自浄作用により、急激にDOの増加がみられ一定値に近づく。10℃では、TOCの減少と少しずれがあるが、20℃より少し遅れて試験開始後3日目にDO値は1.5~1.8mg/lの最小値をとり、その後また増加する。石けんの分解が速いため、一気にかなりの酸素が必要となることがわかる。

3-1-2. 天然系合成洗剤の生分解性

図5には天然系界面活性剤を配合した洗剤Dの生分解結果を、図6には対照として用いた合成界面活性剤を配合した洗剤Eの生分解結果を示した。

アルファスルホ脂肪酸エステルナトリウムを含む洗剤Dは石けんより分解が遅くなる。20℃では、試験開始後1日目に少し分解し、3日間の誘導期間を経て急激な減少が始まるが、15日後にはまだ約20%残存する。10℃では少しずつ分解が行われるが4日目より長い誘導期間が続き、15日後には約44%残存する。

20℃のDO値は、TOCの減少と同様に4日目に最小値4.2mg/lを示すが、急激に分解が起こる石けんに比較し、減少の割合は少ない。10℃では2日目にかけて僅かな減少がみられるが、その後10日目に2度目の減少がみられ、20℃より分解が遅くなることがわかる。

図6は対照として用いた合成洗剤Eのダイ・アウエ

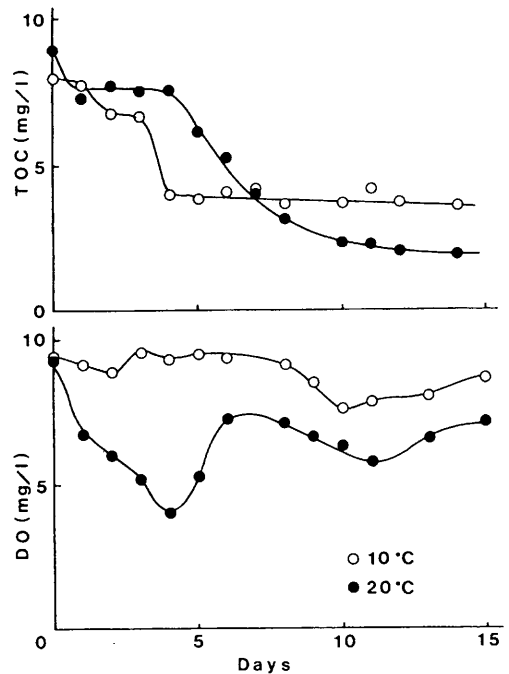


図5 洗剤Dの生分解性

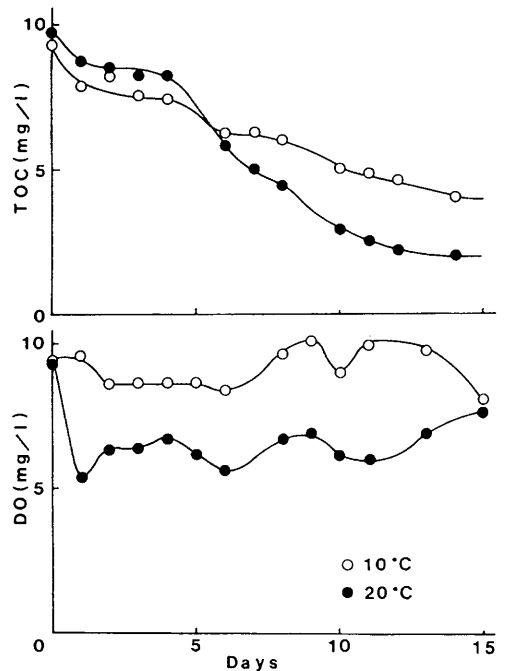


図6 洗剤Eの生分解性

イテストの結果である。洗剤Eは弱アルカリ性合成洗剤の代表的なものであり、LASを含む。20℃のTOCは洗剤Dと同様に実験開始後少し減少するが、3日間の誘導期間を経てその後急激に消失が続き、15日後には20%の残存率となる。10℃では数段階の誘導期間を経てゆっくりと分解し、15日後の残存率は43%である。

20℃のDO値はTOCの減少がみられる1日目と5～6日目にかけて減少するが、洗剤Dと同様に石けんほど顕著な減少は認められない。10℃では、TOCの減少に併せたDOの小さな変化が認められる。

洗剤DとEについてはFRASを用いて界面活性の消失過程も調べ、図7に結果を示した。20℃では類似した消失過程を辿り、7～8日目にはほぼ消失する。10℃では長い誘導期間を経るが、洗剤Dは11日目より分解が始まり、洗剤Eは洗剤Dより遅れ15日目より分解が始まる。これらの結果より洗剤DとEの生分解性は強いて言えばD>Eの順となる。

3-2. BODによる生分解性の検討

BODとは、排水中の有機物が好気性微生物により無機性の酸化物などに分解されるときに消費される酸素量であり、大きな値を示すものは環境汚染の原因になると考えられている。通常、20℃5日間の溶存酸素の消費量を測定する。BOD自動記録装置による洗剤溶液のBOD値の変化を図8に示した。標準使用量の20倍希釈液の結果であるが、合成洗剤と石けんとの違いは明確であり、石けんの分解には酸素が多く消費されることがわかる。

表3 供試洗剤の界面活性剤配合量とBOD₅値

洗剤名	界面活性剤配合量	BOD ₅
ブランク		120 mg/l
A	0.93 g/l	1400
B	0.55	960
C	0.79	1290
D	0.18	290
E	0.34	330

また、洗剤の標準使用量中の界面活性剤配合量 (g/l) と、標準使用濃度の洗剤液のBOD₅値の関係を表3に示した。石けん A, B, Cは界面活性剤量に比例し、BOD₅の値は大きくなる。合成洗剤D, Eについては、配合量が異なるにも関わらず、顕著な差は認められなかった。しかし、石けんのBOD₅値は合成洗剤の3～5倍

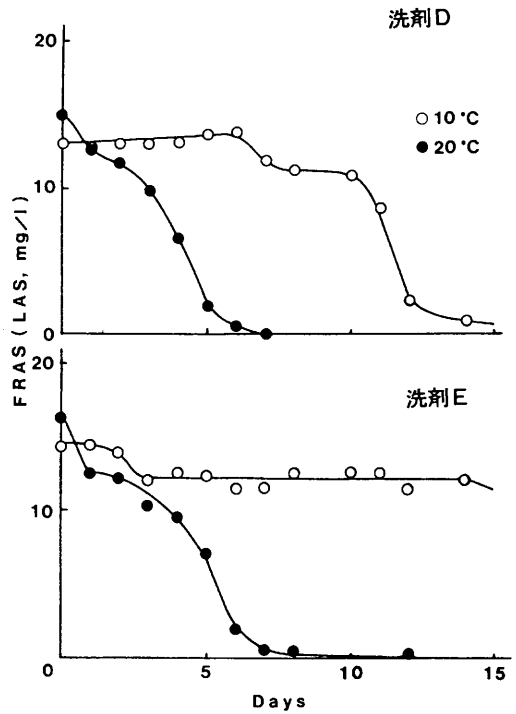


図7 合成洗剤の1次生分解性

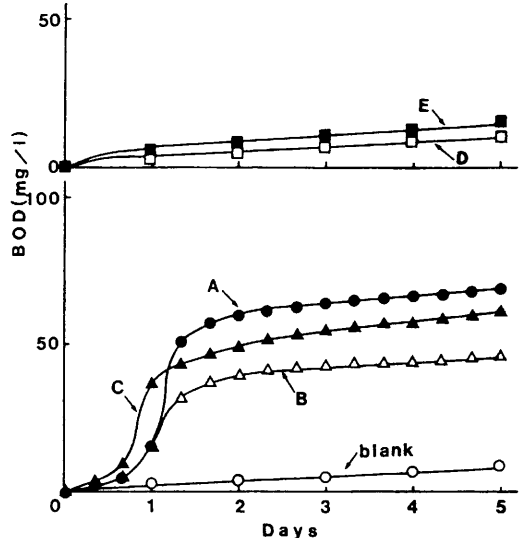


図8 石けんおよび合成洗剤のBOD

であり環境負荷量が大きいことを示している。

4. 要 約

現在市販されている洗濯用洗剤の中から、脂肪酸ナトリウムを主成分とする石けんA, B, C (廃油石けん)と、アルファスルホ脂肪酸エステルナトリウムを主成分とする洗剤Dと、対照として直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)を主成分とする洗剤Eを選び、生分解性および環境負荷量の比較検討を行った。

実験初濃度をそろえたダイ・アウエイテストでは、生分解性は洗剤B>A>C>>D>Eの順であった。しかし、洗剤中の有機物の違いにより、BOD₅の値は、A>C>B>>E>Dの順であり、石けんは生分解性は良いが、有機汚濁負荷量が多いことが確認された。

また、河川水中における金属石けん生成の問題もあり、今後さらに検討を続けたい。

終りに、本研究を行うにあたり、ご援助いただきました本学の片山倫子教授、実験にご協力いただきました西澤尚美、目黒理江さんに深く感謝いたします。

引用文献

- 1) 阿部幸子, 小林泰子, 片山倫子: 家政学雑誌, 35, 385~390 (1984)
- 2) 阿部幸子, 小林泰子: 家政学雑誌, 36, 874~879 (1985)
- 3) 小林泰子, 阿部幸子: 日本家政学会誌, 39, 895~899 (1988)