

水環境における界面活性剤の現状

- 界面活性剤は水環境で何に変わるか -

水環境担当 斎藤茂雄

1 はじめに

われわれの日常生活において、洗濯や食器洗いに使われる洗剤は欠かせないものとなっているが、多くの場合、界面活性剤入りの合成洗剤が使われている。また、この界面活性剤は家庭での用途よりはるかに多い量が各種産業分野で利用されている。

利用された界面活性剤は、最終的には排水や廃棄物と共に環境に排出されることになるが、なかには生物に対して有害なものや生物による分解がされにくいものもあり、できるだけ安全なものの利用を進めると共に、環境中での濃度や挙動を把握する必要がある。

本報告では、界面活性剤に係わるいくつかの情報を紹介すると共に、わが国で多用されている非イオン界面活性剤のうちの2種を取り上げ、水環境における現状把握の目的で行った県内河川での調査事例を紹介する。

2 界面活性剤

2.1 界面活性剤とは

界面活性剤とは、図1に示すように、一つの分子中に油になじみやすい親油基と水になじみやすい親水基とを持つ化合物である。親水基が水中でマイナスに解離する陰イオン界面活性剤、プラスに解離する陽イオン界面活性剤、pHによりマイナスに解離したりプラスに解離したりする両性界面活性剤及びイオンに解離しない非イオン界面活性剤に分類されている。

石けんや後述のABS及びLASは、陰イオン界面活性剤に属し、洗浄力や泡立ちなどに優れている。陽イオン界面活性剤は石けんとは逆の電荷を持ち、逆性石けんとも言われ、マイナスに帯電している固体表面に吸着し、柔軟性、帯電防止性などを付与する。両性界面活性剤は皮膚や目に対する刺激性が低く、洗浄性や起泡性を向上させる補助剤として広く利用されている。非イオン界面活性剤は水の硬度や電解質の影響を受けにくく、他の全ての界面活性剤との併用が可能である。浸透性、乳化・分散性、洗浄などに優れている。

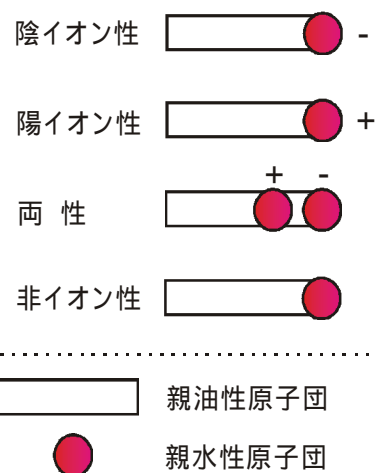


図1 界面活性剤のモデル

2.2 日本における界面活性剤の歴史と現状

第2次世界大戦後、アメリカのプロクター・アンド・ギャンブル社 (P&G) によって商品化された陰イオン界面活性剤の分岐型アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(以下、ABSと略す)の出現によって、浴用・化粧用以外では、すべてABS系合成洗剤が石けんにとって替わった。ところが、その普及に伴い、皮膚障害、生態系毒性などが指摘されると共に、排出後の微生物による難分解性がクローズアップされ、構造中の炭素配列を真っ直ぐにした直鎖型ABS(以下、LASと略す)なら易分解性であることから、ABSからLASへの転換が始まった。しかし、LASもABS同様、皮膚障害、生態系毒性などの問題を抱えていたので、1980年代には洗濯用あるいは台所用の合成洗剤においてLAS単独の商品は急激に減少していった。その後、減少したLASを補う中心を担ったのが非イオン界面活性剤である。

図2に示すように、国内での界面活性剤販売量は、陰イオンと非イオンが他を圧倒すると共に、バブル期以後減少傾向を見せている。後者の理由として、繊維産業をはじめ産業基盤の海外進出や酵素入りの商品が開発されたことで洗剤のコンパクト化が進んだことなどが挙げられる。

なお、界面活性剤全体についての需要分野を見ると、繊維分野が全体の 17 % を占めるほか、香粧・医薬分野が 11.7 %、ゴム・プラスチック分野が 11.3 %、土木・建築分野が 10.8 %、生活関連分野が 6.1 % などとなっている。

2.3 非イオン界面活性剤の特徴及び用途

非イオン界面活性剤は、共通的な特徴として、動物や人に対する毒性が比較的低いこと、通常 100% の無水物として得られ色相も淡色であること、他のイオン性界面活性剤のいずれにも溶解し、機能を発揮することなどの性質があるうえ、特殊なものを除き比較的安価に生産できることなどがあげられる。

非イオン界面活性剤は、平成 13 年には 41 万トンが販売された。構造によりいくつかの型に分類されるが用途によって型が使い分けられる。

家庭用洗濯洗剤には LAS をはじめとする陰イオン界面活性剤が用いられているが、非イオン界面活性剤では、アルコールエトキシレート(以下、AE と略す)や脂肪酸アルカノールアミドなどが用いられている。台所用洗剤でも、高級アルコール系の陰イオン界面活性剤のほか、AE や脂肪酸アルカノールアミドなどの非イオン界面活性剤が用いられている。

近年、内分泌攪乱化学物質(環境ホルモンとも言う)の一つであるノニルフェノール(以下、NP と略す)の起源物質としてノニルフェノールエトキシレート(以下、NPEO と略す)が注目を浴びている。NPEO は、AE と比べ引火点が高く耐熱安定性に優れていること、湿潤性や芳香族化合物の乳化分散性に優れていること、そして、一般的に使用される範囲のものは液状で操作が容易であるなどの利点がある。

なお、AE や NPEO はいずれも、販売量が多いエーテル型といわれる分類に属している。

3 非イオン界面活性剤の河川中での濃度と挙動

平成 12 年 8 月及び平成 13 年 1 月に県内河川 13 地点で C₁₂AE 及び NPEO について測定した。前者は、非イオン系界面活性剤のなかで生産量が最も多く、生活系からの負荷が主である。また、後者は、環境毒性が強く、産業系からの負荷が主である。

これらについては、水環境中で微生物によって分解されることが知られている。

3.1 C₁₂AE 及び NPEO の生分解過程

(1) C₁₂AE (アルキル基の炭素数が 12 の AE)

C₁₂AE の生分解過程を図 3 に示す。2 種類の経路が報告されている。分子量が大きな化合物であるが、時間の経過と共に小さな分子となっていくのがうかがえる。いずれが主たる経路となるかは微生物相の違いに依存すると考えられているが、微生物が多様である下水処理場の活性汚泥のような場では両方の経路が同時に進行している可能性も考えられる。

(2) NPEO

NPEO の生分解過程を図 4 に示す。NPEO の生分解は、これまで短鎖化と酸化によって開始されると報告されてきたが、われわれの研究から、短鎖化あるいは酸化のいずれの経路で進行するかを決定する一つの条件として有機物の有無があることが判明した。すなわち、有機物存在下では酸化が起り、図 4 の右側の進行をたどる。有機物の無い時は左側の短鎖化の経路で分解を受けることになる。なお、環境ホルモンである NP は、嫌気状態でのみ生成されることも確認した。

3.2 調査結果

結果は、表 1 に示すとおりであり、全ての地点で冬の濃度が夏よりも高かった。この理由は、夏の高水温のため、微生物の分解作用が旺盛になるからである。特に、C₁₂AE では、中央値でみた夏の濃度は

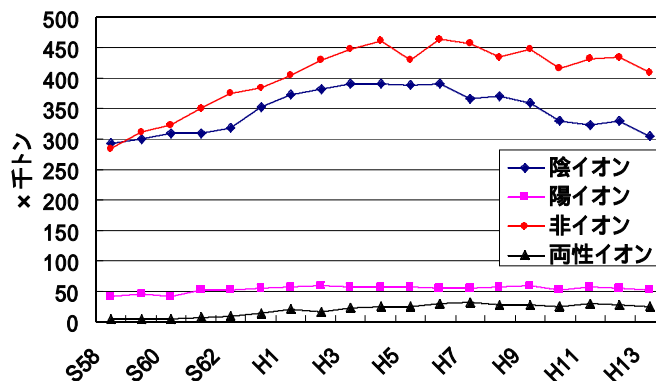


図2 イオン種別販売量の推移

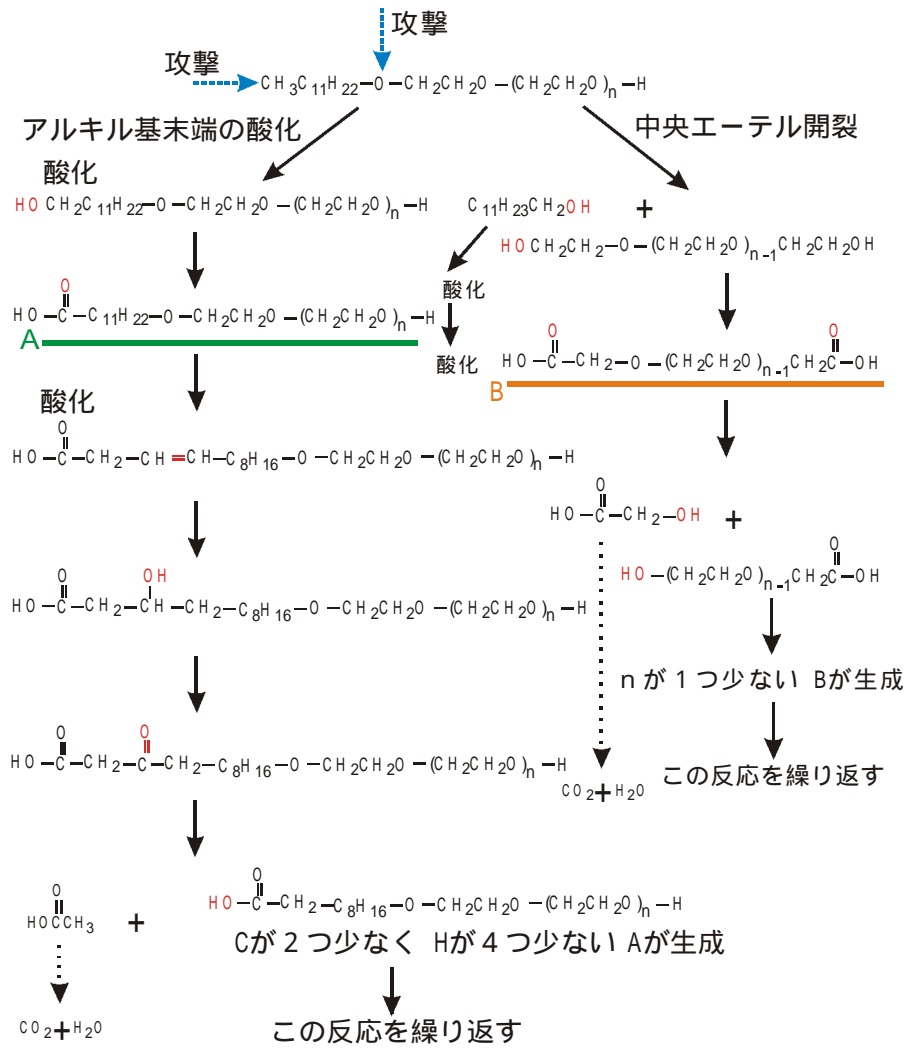


図3 C₁₂AEの生分解過程

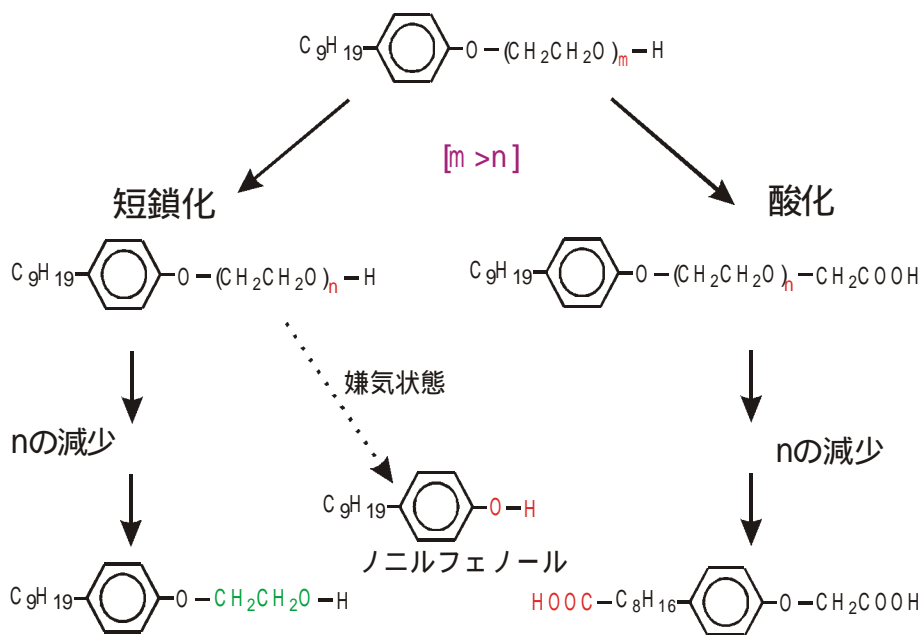


図4 NPEOの生分解過程

冬の約 20 分の 1 となり、NPEO と比較すると、はるかに分解しやすいことがわかる。

地点ごとの濃度については、図6と図7に荒川の3地点 S-1 (親鼻橋)、S-2 (久下橋)、S-3 (治水橋)の結果を示した。NPEO では、S-2 と S-3 の間に排出源が存在することを暗示している。また、冬はほとんど生分解されないものと思われる。C₁₂AE では、夏に速やかに生分解されることがわかる。また、冬の結果から S-1 の上流で生活雑排水が未処理のまま放流されていることが推察される。

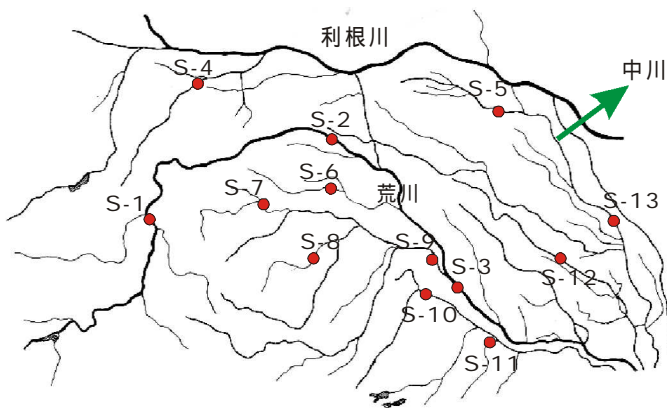


図5 調査地点

図8及び図9に S-5 地点における C₁₂AE 及び NPEO の同族体 (m や n の数が異なるだけ

の集合)の夏と冬の分布を示す。全体的に見て、上に述べたように夏の濃度が小さいことが明らかであること、C₁₂AE では夏冬共に n+1 の数が9で極大を示すが、夏は n+1 の数が2で異常に大きいことから、生分解の進展がよくわかる。この傾向は、NPEO においてさらに明瞭になっている。すなわち、一見して夏と冬の濃度パターンが異なり、夏では m の数が小さなものほど多量に生成されている。季節変動の見られない地点も存在したが、これは、排出源が近くに存在しているため、生分解が測定結果に反映されないものと推察される。

表1 13地点での各成分濃度のまとめ[μg/L]

	夏			冬		
	最大	最小	中央値	最大	最小	中央値
C ₁₂ AE	0.042	0.00008	0.00055	0.042	0.00082	0.012
NPEO	11	0.19	0.78	13	0.39	5.3

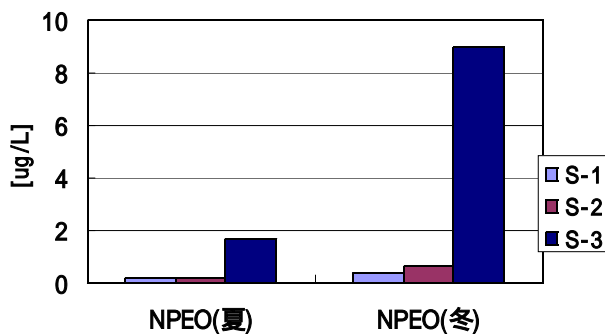


図6 荒川各地点のNPEO濃度の推移

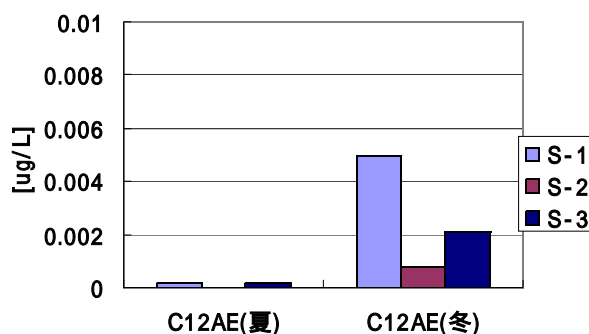


図7 荒川各地点のC12AE濃度の推移

なお、NP は全ての地点で1 μg/L 未満であり、複数種の動物を用いた生体内試験系で成長阻害が観察された最小濃度 20μg/L よりかなり低い。しかし、エストロゲン様作用についての研究は、まだ途上にあるので不明な点が多く、発ガン性のように閾値のないことも考えられ、測定結果の評価は今後の課題である。さらに、河川水中には人や家畜由来のエストロゲン様物質が多数共存している可能性が高く、生物の生殖や発育不全の原因物質の特定は困難なものとなっている。

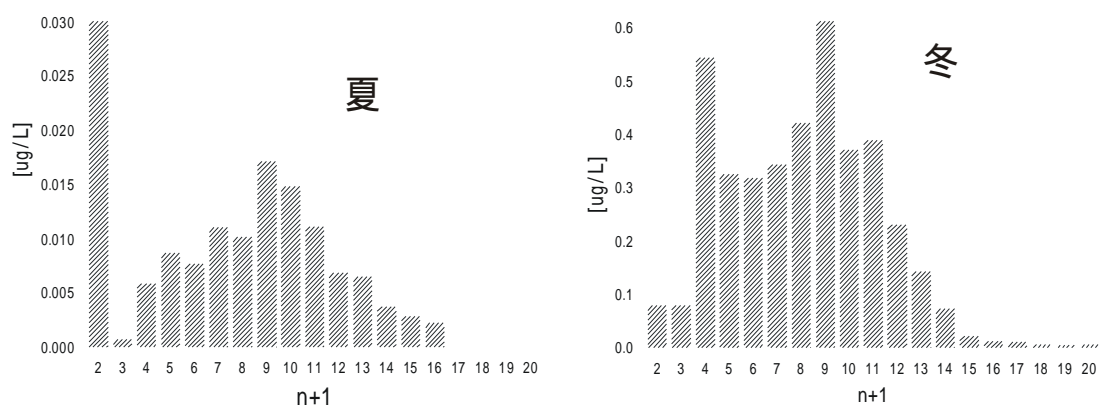


図8 C₁₂AE同族体の濃度分布 (S-5)

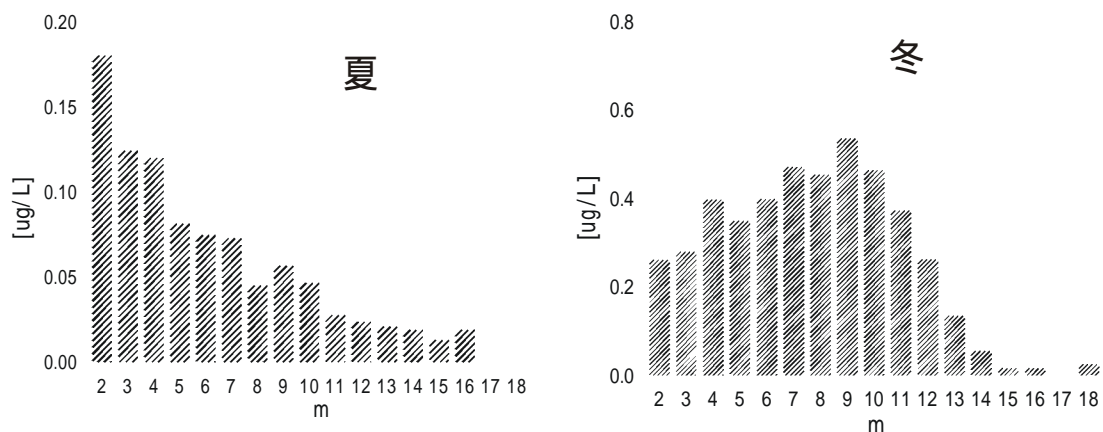


図9 NPEO同族体の濃度分布 (S-5)

4 おわりに

洗剤は私たちの生活に欠くことのできないものである。戦後、電気洗濯機の普及と共に界面活性剤の使用量は増大し、また主役の座も陰イオン界面活性剤から非イオン界面活性剤に移るなどして現在に至っている。

洗剤の環境への影響を考える時、産業系で使用されている界面活性剤 NPEO の生分解物 NP が環境ホルモンと指定され注目を集めている。しかし、その生物に対する影響はいまだ研究途上であり、今後とも環境中の存在量や挙動について実態を把握していく必要がある。

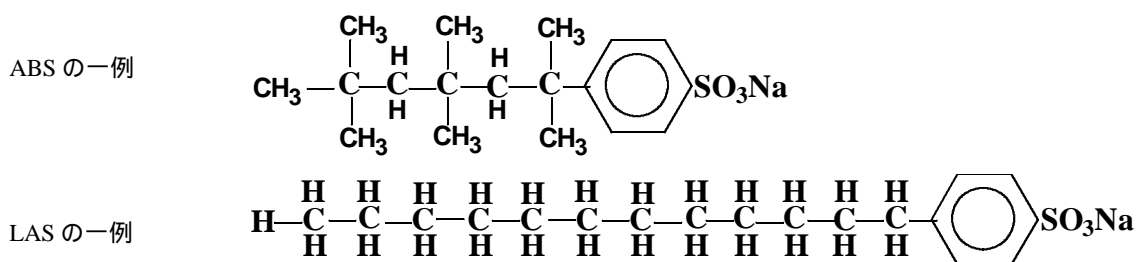
また、最近洗剤を使用しない洗濯機が上市されたが、その有効性が広く認知されれば、界面活性剤の消費量減少に拍車がかかり、下水道の整備とも相俟って、環境中の存在量は減少傾向を加速させる可能性も出てきた。新たな技術革新が水環境改善の一助となることを願いたい。他方、東南アジアに目を転じれば依然として ABS 系合成洗剤が使用されている国もあり、海洋汚染の深刻化が懸念される所であり、各国政府の水環境改善への息の長い取組に期待したい。

文 献

- 1) 日本水環境学会編 (2000年): 非イオン界面活性剤と水環境、技報堂出版
- 2) 日本界面活性剤工業会 (平成14年6月): 界面活性剤等統計年報
- 3) 三上美樹、藤原邦達、小林勇 (1988年12月): 図説洗剤のすべて、合同出版

用語解説

注1) 分岐型アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ABS) 及び直鎖型ABS (LAS) の分子構造



注2) 脂肪酸アルカノールアミド: 1950年代から発売された歴史のある界面活性剤である。人体に対する毒性は低く、生分解性も良好。また、金属の腐食防止性があり金属加工油剤としても使用されている。

注3) アルコールエトキシレート(AE): 動物や人に対する毒性は低く、魚類に対する毒性は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ の付加モル数によって異なる。非イオン界面活性剤のなかでは最も起泡性が強いが、陰イオン界面活性剤よりは弱く、シャンプーなどに単独使用は適さない。なお、環境水中には、 C_{12}AE から C_{18}AE まで炭素数の異なる同族体が存在する。

注4) $\mu\text{g}/\text{L}$: 濃度の単位。マイクログラム・パー・リットルと読む。 $1\text{g}=10^6\mu\text{g}$ であり、水 1リットル中の存在量を示す。

注5) 嫌気状態: 水に溶けている酸素が無い状態。

注6) エストロゲン様作用: 女性ホルモンと同様な作用をいう。

注7) 閾値: ある作用因子が生体に反応を引き起こすか引き起こさないかの限界を閾といい、そのときの作用因子の大きさを閾値という。