

# 界面活性剤による河川の汚濁と界面活性剤の微生物による被分解性

大阪大学蛋白質研究所\* 伊勢村寿三

## 1. 緒 言

界面活性剤の使用が工業にも家庭用にもいちじるしく増大しており、アメリカでは界面活性剤の生産量はすでに数年前から石けんのそれを凌駕している。それに伴って界面活性剤使用から来るいろいろのトラブルが問題になって来ている。その一つは界面活性剤の毒性に関するものであり、他の一つは廃水による河川その他の汚染の問題である。1960年に筆者が西ドイツのケルンで開かれた第3回の世界界面活性会議に出席したとき、その会議の冒頭で行われた W. Hagge 教授の総会講演においても、これらの点に触れられている。

また昨年は界面活性剤の毒性についてわが国では、活潑な論議が行われジャーナリズムの恰好の話題となつたことはなお記憶に新しいところであろう。この小文においては最近 Chemical Engineering News に特集された、界面活性剤による汚染と、界面活性剤の Biodegradability について簡単に紹介しようと思う。

## 2. 微生物による非分解性界面活性剤

アルキル・ベンゼンスルホン酸系 (ABS) に水に対する汚染の責任がすべてかかっているわけではないが、ABS を主剤とした洗剤の使用を制限しようとする法律の制定が行われようとしている。水の汚染に対する ABS の役割は実際は現在いわれておるほどのものではないと思われるが、アメリカでは非分解の洗剤が水道の中へ入りこむことをなくする目的で、年間 500 万ドルの研究費が工業の方から支出されており、その研究の主目的な積極的には、より容易に分解する界面活性剤を開発することであり、消極的には ABS が全般的な水の汚染に対して大きな寄与をしているものでないということを実証しようとするものである。現在アメリカでは家庭用洗剤の 75% は ABS を含んである。1962年度のアメリカの家庭用洗剤の生産は 40 億ポンドであり、その中に 5 億 6000 万ポンドの ABS が含有せられている。もちろん、アルキルフェノール系の非イオン界面活性剤について

も汚染の問題があつて困っている。

## 3. 分解性界面活性剤への切りかえ

ABS を禁じようとする圧力がかかつて来たので、原料の製作者は適当な原料を探索しているが、alpha olefines がよりこわれやすい界面活性剤をあたえるといつていている。いまアメリカでは 5 社がこのオレフィンを作るプラントの建設に乗出している。このオレフィンがより分解しやすいことはたしかではあるがコストが問題である。ただ ABS の禁止令のようなものが出来れば、新原料への切かえがコスト関係なく行われると思われる。西ドイツではすでに法律が制定されて、1964年の10月1日までに、少くとも 80% までは分解可能な製品に引かえねばならぬこととなっている。アメリカではまだそれほど決定的にはなっていないが、1964～1965年迄には新しい製品への切かえを研究しなくてはならないだろう、現在のところ、法律制定の可能性は 50～50 位のところであるといわれている。

## 4. 直鎖状 ABS の分解性

さきにも述べたようにアルキルベンゼンサルフォネットは家庭用の強力な洗剤であるが、そのアルキルベンゼンは、ベンゼンをプロピレンを重合させて得られるグロピレンテトラマーでアルキル化したものであり、C<sub>12</sub> がもちろん鎖状部の主体であるが、そのほかに C<sub>9</sub>～C<sub>15</sub> も含まれていて、多数の分岐した成分を含んでいる、このような方法で作られた ABS はとくに TPBS と名付けてアルキル鎖の直鎖状のものと区別し、水汚染の問題のおこるのは、この分岐誘導体によるのである。

C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> 基では分岐の仕方で 3057 にも達する異性体が存在する。それで ABS が biodegradable でないというような表現は厳密性に乏しい。キンサントの研究部の Dr. Swisher らの行った研究によると、現在用いられている TPBS も分解する。河水中に小量 TPBS をとかし、数日後毎々メチレン青法で分析すると、最初 7 p.p.m であったものが、約 3 週間後に 2 p.p.m まで下る、全部の異性体が同じような速さでは分解しない。

\* 大阪市北区常安町 36

しかし分解しにくいものでも長い間、微生物に接触させておくと次第に分解して行くことがわかる。直鎖状のものがよりよく分解されることはすでに述べたが、それで現在は直鎖状の炭化水素を作る努力がなされている。この直鎖状の誘導体が下水処理装置で何時間という程度の時間中に分解するとすれば洗剤による汚染の問題は解決することになる。実際下水処理プラントから排出される有機物残渣のうち最高 10%までが TPBS である。

下水処理場よりの排水はしかし水の汚染問題の一部にすぎない。1960年の調べではアメリカにおいてさえ、34%の家庭は公共の下水処理を使えないし、またこれらの家庭は井戸を使っている。このような場合は地中での分解が問題である。改良された洗剤でも地中での分解の速さについてはわかっていない。飲用水道への下水槽の直接は井戸水の泡立ちを来すといわれる、これらの点から土中および地下水での洗剤の分解という点も注目せられている。この問題についての基本的知識の蒐集が行われている。

米国の Soap, Detergent Association ではその会員会社からより分解し易い洗剤をあつめているが未だ何がよいとの結論は出していないが、直鎖の ABS, アルコール硫酸エステル、ノルマル TPBS などが有力な候補である。実際に Oakdale で 30本の試験井戸がほられ下水溜からの流れこみにつきどのような型の洗剤が地中で分解されやすいかしらべられている。

## 5. 毒性、起泡性、臭気

以上のごとく洗剤の分解には地表水と地下水の両方の問題がある。地表水では下水処理プラントからの廃水で好気性 (aerobic) の分解が廃水を清浄にする。下水処理場のないときに下水溜が廃棄物の分解に使われる。ここでは嫌気性 (anaerobic) の分解が行われる。ここから廃物が土中に浸みこみ、土が界面活性剤で飽和せられると、土中の酸素が欠乏するために分解する機会がなくなる。地下水についてはこれが非常に深刻な問題である。地表水の問題は地下水の問題ほど米国では深刻でないという見方もある位である。そこで下水処理排水中の全有機物の 5~10%を占める TPBS をのぞくというだけでは、汚染問題の全体を解決したことにはならぬ。

昨年わが国でも問題になったことであるが ABS の毒性は米国でもしばしば問題になっているが、1週間に 1300g の食糧をとる小犬 (beagle dog) に 1000 p.p.m の ABS を添加して 2 年間飼育しつづけても、外観および内臓の医学的試験のいずれにも何等の変化は見られなかったという、これはそれまでに鼠について行われた 2 年間にわたる試験結果を更に確認するものとなった。

また水に臭がついたり悪い味があつたりするのは時に ABS のためであるとせられるが、公衆衛生院の飲料水の基準によると、ABS それ自体は無味無臭であって、水の悪臭悪味は他の廃物の分解から来ているらしい、飲料水としては最高 0.5 p.p.m までであると飲料水基準にはきめられており、地表水の場合にはおおむねこの制限以下である。ABS 含量が 0.5 p.p.m 以下であればその水は泡立つことなく、もし味臭があつてもそれを ABS に帰することはできぬ。

## 6. 分解性界面活性剤の生産

さきにも述べたように微生物で分解される界面活性剤として直鎖状炭化水素をもつものがよいが、そのいわゆる alpha olefins は Ziegler 型の重合法であるとか、パラフィンのクラッキングで作られている。モンサントの Moss によると、いろいろの因子を考慮してアルキルベンゼンを加工することであるという。ただ alpha olefins だけが問題を解決するものとはいえない。

ケロシンなどを分子節にかけて直鎖状のパラフィンを得これを塩素化して、アルキルベンゼンの直鎖状のものをつくっている会社もある。

古くから知られているものの変形である。alpha sulfo fatty acid ester は微生物による分解性にすぐれている、Bio-Terge TMS (alpha-sulfo-tallow mertyl ester) とか、Bio-Terge MMS (alpha-sulfo-myristic mertyl ester) と呼ばれているものは直鎖状の ABS よりも分解性がよい。Bioterge TMS は ABS が約 30 日以上をへても完全に分解しきれない river die-away test で約 1 週間で完全に分解してしまう。この他天然の脂肪から出発して alpha-olefins を作り biodegradable な界面活性剤をえようとする試みがなされているが経費の点で競争できないようである。

1 年 4 カ月後における禁止をひかえて西ドイツでも biodegradable な界面活性剤の研究はさかんで、Molex process による C<sub>12</sub>~C<sub>14</sub> の直鎖パラフィンをベンゼンと Friedel-Craft 反応でアルキル化してから用いたり、脂肪族アルコールの硫酸エステルが考えられているが、後者は 100% biodegradable ではあるが値段が高い、また Ziegler 法で作った Alfol alcohol を作りそれを元にして fatty alcohol sulfonate を作ることも行われている。もちろん脂肪酸の糠エステルのようなものはよいことは定っているが化粧用洗剤のごとき高価なもの用途に限られるであろう。

## 7. 非イオン界面活性剤の微生物による分解性

微生物による分解性という点から、とくにアルキルベンゼンスルホネートが問題になっているが、はじめにも述べたようにアルキルフェノールにも問題があり、アルキルフェノール系非イオン界面活性剤は biodegradation に対してきわめて抵抗性がつよい。家庭用に供せられておる洗剤は全非イオン界面活性剤消費の40%に達している。このときもアルキル鎖を直鎖状にすることによって微生物による分解性をよくすることはできるであろうが biodegradability のわるいためにアルキルフェノール系の非イオン活性剤もその使用はへるものと思われる。これに対してアルコール系の非イオン界面活性剤の使用が増大し、アルキルフェノール系は近く家庭用から姿を失うのではないかといわれている。

## 8. 水の再使用と汚染物除去

このような問題はどちらかというと新聞や政治家によって大げさに取扱われがちである。下水処理の効率を上げるのは界面活性剤の表面張力低下の作用によるのであるが、主として害をなすのは泡である。しかし合成洗剤だけでは河水中に約 1 p.p.m 含まれていても泡は立たない。結局 下水中に存在するタンパク質のために TP BS が泡立つのである。したがって界面活性剤は汚染した河水の指示薬みたいなものともいえる。それにも拘らず、一般にはすべての咎めは界面活性剤にあびせられている問題は界面活性剤以外による汚染にもっと重大な面がある。枝分れのない ABS は biodegradable ではあるが、それだけが究極の解決策とはいえない。さきにも述べた 100% biodegradable である fatty alcohol sulfonate は fatty alcohol の値段さえ安くなるとともに強大な洗剤となるであろう。汚染に関し西ドイツでは biodegradability の規準が 80%となっているがこれが 100%と要求されるようになり、さらに無毒性の要求

もかわって来て、だんだんと制限がきびしくなるだろうと思われている。微生物による分解を小型下水処理機で試験するのと、Warburg の方法で実際に酸素の消費をはかるのとどちらがよいかという問題がある。前者はもっぱら表面活性の失われるのをはかるので後者の方が眞の分子の分解を指示することになろう。

微生物による被分解性の問題と新しい活性剤原料は究極において洗剤工業を大きく変貌するであろう。さらにこれに加えて水の再使用が増加する、河川の汚染を低減するためと、水の節約のために廃水の再循環や、都市下水の処理排水が利用せられる。米国では用水の約40%は少くとも 1 回家庭または工場で使用された水であり、水の再使用は今後増加するであろう。それに伴い廃水処理設備の増加と改良が、洗剤の汚染物を低減するであろう。吸着、起泡分離、イオン交換、電解透析などの操作がこの目的に使えるかどうかが研究されている。

## 9. ポリアミノ酸系界面活性剤

以上はさきにも書いたが CEN の March 18, 1963 に掲載せられたところを要約したものであるが、筆者らも、界面活性剤の毒性と汚染の問題に关心をもち、ポリアミノ酸を応用した界面活性剤の合成をこころみた。その方法はたとえば、DL-アラニンをホスゲンと作用せしめて N カルボキシ-DL-アラニン無水物とし、これをアルキルアミンのごときものと反応せしめるとポリ-DL-アラニル、アルキルアミドという界面活性剤ができる。このものは毒性はきわめて低いし、現在 Biodegradability の試験は行っていないので確実なことがいえないが、タンパク質と同様な構造であるので微生物による分解はおそらくよいであろうと思われる。いささか蛇足ではあるが附記しておく。