紹介

アメリカにおけるソフト洗剤の現状について

R.D. SWISHER

この8月、東京で第2回国際水質汚濁研究会議が開催されたが、これに出席した米国モンサント会社のスイッシャー博士が、日本家庭用合成洗剤工業会の依頼により、去る8月27日標記の演題で講演された。本紹介はその日本語であり同博士および日本家庭用合成洗剤工業会の厚意ある同意を得たものである。

スイッシャー博士は同社で硫酸化、染料中間体、界面活性剤の研究に従事し、現在 SENIOR GROUP LEADER であり洗剤のソフト化問題の権威者である。

富 山 新 一・関 口 一 (通訳)

私はこの日本家庭用洗剤工業会の技術委員会に演説する機会を得ましたことを心からうれしく思います。

アメリカ合衆国では1950~1955年にかけて化粧セッケンを除いて洗剤工業はセッケンから合成洗剤へと移り変わりました。この変化は優秀な界面活性剤であるテトラプロピレン型ABS(以下、本訳文では単にABSと訳す)の開発により可能となったものであり、それはABSがセッケンよりも数多くの利点をもっているためであります。このABSは優秀な界面活性剤であったしまたセッケンよりも安く、より経済的でありました。この原料は石油工業から多量に得られました。セッケンと違って、この原料の価格が数カ月ごとに上下することはありませんでした。ABSは硬水中で良好な洗浄力をもっており、おそらくは、セッケン会社の宣伝がゆきとどいたためでしょうか。アメリカの軟水地帯でさえこの新しい合成洗剤はセッケンを追い出してしまいました。しかし、ABSはバクテリアの作用に抵抗性があり、予想されなかった場所に現われてきました。わすなち、ABSは下水処理場、河川そして地下水中に現われはじめてきました。たとえば下水処理場では、平均約10ppmが流入し、おそらく3ppmが下水処理場から流出しています。さて、このような下水処理場でのABSの濃度は通常の下水処理操作の際これまでに経験したより以上の発泡を引き起こしましたが、下水処理装置を研究して曝気ソウ混合濃度を高めたり、アワを消すための散水や消ホウ剤を用いることによって、下水処理場の操作は大した困難もなく行なわれました。普通の下水処理操作は、500~5,000ppmの範囲の曝気ソウ混合液濃度であります。もしこの曝気ソウ混合液濃度が3,000~5,000ppmの濃度に保たれれば、この発泡のトラブルは少なくなります。

アメリカ合衆国の河川のうちに最高のABS濃度の河

川はイリノイ河であります。この河はシカゴの下水処理場からの放流水を受けており、シカゴ近くのこの河のABS含有量は通常1ppm近いものであります。この河の下流の方では、このABS含有量は減少し0.数ppmの濃度になります。アメリカ合衆国のそのほかの大きい河川は十分の1ppm以上のABS濃度を示すことはまれであり、普通十分の1ppmよりもずっと低いものであります。しかし、下水処理場からの放流水を直接受ける小さい河や小川はABS濃度が比較的高いことがあります。適当な希釈が行なわれるまでに発泡することがあります。河川水汚濁についての非常に興味ある例はカンサス州のチャヌートの町の例であります。この町は町を流れているネオショー河から原水をとっています。確か1955年ごろだったと思いますが、このネオショー河がかんばつのために干上がってしまいました。水不足のために町では緊急事態となり、下水処理後の放流水を、浄水場が原水を取水するところの付近のネオショー河にもどして、循環させることが決められました。このかんばつは約5カ月間続き、その間に用水は約7回循環されたのであります。ふたたび雨が降りはじめたかんばつの終わりに、下水処理場の作用を受けにくいほかの有機物の含有量は50~100ppmまで高まりました。このときの用水は黄色を帯び、水道センから出るとき著しく発泡し、ほとんどこの水を飲料水に使用した人はなかったのであります。しかし、この発泡するというのを除いたこの水の状態—これはABSが使われていてもいなくても起こったものでありABSは水のなかの不純物中の一つの小さい構成成分にしかならず、用水中にはABSの10~20倍ものほかの有機物があったのであります。それゆえ、用水がこの時期の終わりと発泡しなくても、おそらくだれもこれを飲料用に使わなかったであろうと私は思います。しかし、この期間中に

細菌的あるいは経口毒性作用がこの町の人々に認められたという徴候はなかったのであります。

ここで、しばらくの間地下水の状況についてみたいと思います。地下水問題についての最もよく公表された例はニューヨーク州のサホーク郡であります。この地域では、1 エーカー当たり 4~5 軒の民家があり、各家は自家用の貯水ダムか浄化ソウと井戸を持っています。このような条件下で砂質でありますから、ある人の井戸は隣の家から浄化ソウからの放出水を受け、もしこの隣の家が合成洗剤あるいは ABS を使っていればこれが井戸水中へ入ってくることになります。隣の家が ABS を使っていないとしても、井戸水は隣の家から浄化ソウからの流出水を含むことになります。このような状況下で本当に必要とされることは、隣の家から下水中の不純物のなかの 1 成分である ABS をほかの不純物成分よりも容易に分解しやすくするよりもむしろ近代的な下水処理なのであります。この苦情が正しいものであったにせよ、なかったにせよ、アメリカ合衆国の合成洗剤工業は 10 年前にこの問題に取り組むことを決めました。そして、その結果、今日われわれは ABS から直鎖アルキレート・スルホネートすなわち LAS と呼ばれる異なった型の ABS に切り換える途上にあります。この新しい代替用製品の開発には長期間を要し、第一段階は、新しい製品が生物学的分解性の点で十分満足なものかどうかを決めるための適切な試験方法を選択することでありました。これらの試験法ではみな検体界面活性剤を種々の条件下でバクテリアにさらして幾時間か目にその界面活性剤の消失を分析したりあるいはそのほかの性状を分析することによるものであります。この方法は、メチレンブルー法、ガスクロマトグラフィー法、ラジオトレーサー法などによって界面活性剤を特別に分析したり、あるいは時間がたつにつれて界面活性が失われてくるのでこの系の起泡性や表面張力というような界面活性剤の性質を測定していくことによりその界面活性剤の消失を追求したり、あるいは化学的酸素要求量 (COD) によって示される全有機物の消失の測定やその界面活性剤を酸化するのにバクテリアが消費する酸素量の測定などのいずれかによって行なわれるのであります。さて、このような条件下で、純粋な化合物、純粋な界面活性剤はその各分子が互いに同一なものでありますから、完全に分解するかあるいはしないか、バクテリアによって利用されるかあるいはされないかでありましょう。事実、おそらくすべての化合物は分解するが、いくつかのものはほかのものよりも分解が遅く、実際上の意味で非分解性であるということが出来ます。市販の界面活性剤は通常化合物の混合物であり、ために市販の界面活性剤は、たとえばその一部の構成成分が分解抵抗性でありそのほかの構成成分が分解性であるとしても、部分的に分解性である

にすぎないということになりましょう。たとえば、ABS は多くの異性体と同族体の混合物であり、その異性体の 25~50% は分解しないかあるいはゆっくり分解するものであり、そしてこの 25~50% の抵抗性のものがこれまでわれわれが経験したすべてのトラブルの原因なのであります。界面活性剤混合物の生物学的分解性を測定する際に二つの重要なパラメーターがあります。第一は、分解しないものがどの程度あるかということであり、第二は分解性の物質の分解速度であります。分解作用をきびしい条件でやれば非分解性物質の量はかなり正確で再現性ある測定ができ、たとえば、きびしい条件下で ABS は 25~50% が非分解性であり、イギリスで使われ試験されているドベン JN は 5~15%、アメリカでつくられ推薦されている新型の LAS-ドベン JN もまた LAS の一つの型でありますが一は 1~4% であります。もしも条件がきびしくなれば、もしも条件がドイツの試験方法のようにゆるやかであれば、非分解物の量はさらに多くなるでしょう。たとえば、ドイツの試験法では ABS は 3 hr の試験時間内に 80~100% が非分解であることを示します。そこで、ドイツの試験法すなわちドイツの法律は少なくとも 80% が分解性で、20% が非分解であることを要求しているのでありますが、この試験にかなうものはきびしい条件下の試験では 95% が分解性であり、5% が非分解性であることを示すに違いありません。このドイツ試験法の条件は、試験法がゆるやかであり、バクテリアの作用が変わりやすいため制御することもむずかしく、そのためにある条件下で良好な LAS でさえもよくない結果を示すことが起こり得ます。このような場合、この試験時間中にすべての試料について生物学的分解を起こさせるに足るだけ十分良好でなかったものでありこのドイツの試験方法で生物学的分解を測定しようとする際、このことが再現性に著しいばらつきを引き起こすということになります。

さて、ここで非分解物の量よりもむしろ分解速度に及ぼす要因について考えてみたいと思います。生物学的分解の速度に影響する数多くの因子があり、分解速度は、これらの因子に対して非常に感受性が強いものであります。たとえば、河川水中の LAS は分解を起こすのに数日から数週間を要しますが、同じ LAS でも活性汚泥中では数分から数時間で分解されてしまいます。バクテリアの性質も因子の一つであり、これらのバクテリアは通常大気中、水中そして大地というようにわれわれのまわりのどこにでも見出される一般的な土壌菌の種であります。第二の重要な因子は生物学的分解にあずかるバクテリアの濃度であります。界面活性剤の濃度もまた分解速度を決める上に重要であります。界面活性剤以外のバクテリアの栄養源の存在およびバクテリアが新しい食物、新しい界面活性剤を同化できるよう自分自身を順応させ

る時間があつたかという、いわゆるバクテリアの順化も重要であります。このようなわけで、界面活性剤の分解速度に一番影響を与えた因子がどれであつたかによってその速度に差を生じています。新しい供試界面活性剤が生物学的分解性界面活性剤として適当かどうかということについての最終的な解答は野外試験によらなくてはなりません。LAS はこれらのすべての段階を終えており、生物学的分解性の見地からこの LAS が十分満足に使用できるものとわれわれは確信しています。LAS も一種のアルキルベンゼンスルホネートであり、アルキルベンゼンスルホネートはそのすぐれた性質のために広く使用されるようになってきたことから、LAS はより抜きの界面活性剤ということになります。そのため、洗剤工業界は、アルキルベンゼンスルホネートを使うだろうと思っています。LAS の製造は今日までむずかしい問題でありました。新しい原料源である、直鎖の原料は年間 5 億ポンド必要でありました。これはアメリカの今日の需要を満たすに足るものでありましょう。この直鎖の原料は、農産物資源が原料供給価格の不安定さのために好まれなかったことから、石油資源から開発されてきました。一つの新原料はテトラプロピレン・オレフィンの代わりの直鎖のオレフィンであります。このオレフィンはワックス・クラッキングにより得られるか、あるいはフィッシュャートロプシュ法によって得られます。第二の方法はアメリカあるいはドイツでは経済的でなく、南アフリカでは用いられるようにみえます。イギリスでは今日まで試みられたことがなかったし、現在も用いられておりません。第三番目の直鎖オレフィンの出所はエチレンのチーグラ重合法であります。これもまたアルキルベンゼンに用いるのに経済的ではないようであります。オレフィンに加えて、この新しい LAS は直鎖パラフィンを使ってパラフィン原料から製造されます。これらの直鎖パラフィンは直鎖の成分を分離するための尿素付加法あるいは分子篩法のいずれかによってつくられます。このパラフィンは直接ベンゼンと反応させることができないのでありますが、クロル化して、このクロル化パラフィンをオレフィンと同様なやり方でベンゼンと反応させることができます。アメリカの工業界はこれらの原料および LAS を製造するのにおそらく 5 千万～1 億ドルの新たな投資を行なつてきております。これはほとんど新しい直鎖オレフィンあるいは直鎖パラフィンの製造のために必要なものであります。最後の工程であるアルキル化の工程は、テトラプロピレンの場合と、アルキル化もスルホン化工程も同じであります。ただ、原料である直鎖原料を製造するために新しい装置が必要なだけあります。この新しい LAS は、平均鎖長あるいは同族列の分布あるいは同族列の異性体の含有量を変えることによって、ABS よりも容易に性質を変えることができます。

それで、起ほう性、洗浄性あるいは溶解性を改善するために LAS の組成および製品の配合を適当に選ぶことによって、より利用範囲の広い LAS ができるはずであります。それで、ABS からつくられた製品よりもおそらくすぐれている数多くの製品を製造することが出来ます。アメリカの洗剤工業界は 1965 年末までにこの転換を期待していますし、私もおそらくその期日の前にこれが完全に行なわれの転換が実際行なわれると思っております。新しい LAS の価格は ABS の価格よりもおそらく 10～20% 高いでしょう。転換が行なわれた後は、おそらく ABS はもうアメリカでは製造されないでしょう。少なくとも、合成洗剤工業で使われる ABS はないでしょう。洗剤工業界は、旧型の製品を使って厚かましくやりとおす者が絶対にならないようにするための監視、検査を自発的にやることによって他人の手を借りずにこの転換を遂行しようとしています。われわれは特に合成洗剤を規制する連邦法規制はできないと思っていますが、合成洗剤を規制しようとする法規が 2, 3 の州にあります。洗剤工業界は連邦衛生研究所と協同して生物学的分解性の測定法の開発を行なっており、連邦および州立の研究所はおそらく単独でも試験を行なうでありましょう。実際問題として、ABS の存在は脱スルホン化してガスクロマトグラフィーにかけることによって容易に検出されるために、生物学的試験は必要でないでしょう。アメリカでは、ABS が小メーカーで小規模に製造されるとしてもおそらく価格が高くなるために、ABS を使おうとする誘因がないであろうと私は思います。ABS の輸入も、アルキルベンゼンに対するアメリカの関税のために、これまたおそらく高くつくでしょう。イギリスでは、この状況はアメリカと似ており、政府の法規制がないのであります。アメリカでもこれまで行なわれていたように、イギリスでも洗剤工業と政府との協力が活発に行なわれています。ABS は LAS の供給が十分になりしだい、同様に使われなくなるでしょう。ドイツでも ABS を規制する法律がつくられたので、同じ状況になりましょう。イタリアでは、ABS から転換しようとする動きがないようであり、今日の ABS を使ってゆくようであります。フランス、ベルギーあるいはオランダについての最近の情報は知りません。前に述べましたように、アメリカには ABS 製造業者はなくなりましょうし、もしあるとしても、輸出向けだけであります。イギリスもドイツもおそらく同じ情勢でしょう。LAS の供給が需要に十分足りれば、ABS を使う上の唯一の理由、唯一の誘因は ABS と LAS との値段の差でありますから、テトラプロピレン型アルキルベンゼンの価格はますます低くなっていくに違いありません。アメリカでは、もしわれわれがどの程度つくつものかという各ソフトアルベンメーカーの発表数値を信じるとすれば、LAS の供給は

適当量以上となり、原料供給業者の LAS は非常に多くなります。しかし、LAS を製造するつもりであると公表した会社のいくつかは実際はつくらないか、あるいは公表したよりもはるかに少量しかつくらないということがあるかも知れません。

さて、洗剤の置換が行なわれた後にどのようなことが起こるであろうかということについてふれてみたいと思います。下水処理場、下水および下水処理場の放流水中の界面活性剤含有量が減少し、河川の界面活性剤含有量が減少しそして起ボウ性あるいは発ボウ問題がなくなってくるであろうと予想されます。しかし、合成洗剤がなかったときでさえときどき河川が発ボウし、よく下水処理場が発ボウしたことから、発ボウはおそらくまだ起こるでしょう。地下水は、下水が地下水の中に入る前に適当に好氣的処理される場合に限ってよくなるでしょう。ロングアイランドのサホーク郡では、貯水ダムからの流出水が直接地下水の中に入るので、分解される機会がありません。このような条件下では、LAS は分解しないし、アルコールサルフェートも十分分解しないし、事実、ほとんどの有機物もまた通気作用のないところで分解しないということが、すでに実験で示されています。たとえ LAS が分解されるとしても、あるいは界面活性剤がこのような条件下で使われないとしても、下水中のその他の成分は依然として地下水の中に入り、汚染を引き起こすであろう。界面活性剤以外のこれらの有機物がそこに在る ABS の量の 10~100 倍も多い量で存在しているということを当然考慮すべきであります。ABS が 10 ppm~3 ppm にまで減少するような良好な下水処理でさえも、この有機物は良好な好気処理でわずか 50~100 ppm に減少されるにすぎないのであります。このような良好な処理条件下では、LAS は完全に分解します。LAS が水中に見出されるときはいつでも、それは処理法がよくなく、下水中の LAS 以外の成分もそこに存在しているということの印でありましょう。

さて、LAS の毒性について述べたいと思います。ABS はすでに、ラット、犬について長期間にわたる毒

性検査およびヒトについての短期間の毒性検査がされています。私はその正確な数値を知りませんが、LD₅₀ が体重毎 kg 当たり 1,000~5,000 mg の程度であると思います。この値は塩化ナトリウムと同じ毒性程度だと思います。LAS について行なわれた試験も ABS と非常に類似した同程度の毒性を示しております。アメリカのセッケン洗剤協会……SDA によって行なわれたこれらの研究に加えて、おそらくヒュールズ社と思いますが……によって行なわれた研究が公表されており、ラットの全生涯にわたって高濃度の LAS を投与してもまったく有害な作用がなかったと記されております。ABS よりも LAS がより危険であるというようにはみえないし、また ABS が危険だとはまったく思わないのであります。しかし、ABS の魚に対する毒性は高く、LAS もまたさらに幾分高い毒性を魚に対して示すのであります。ABS は魚に対する LD₅₀ 値が 10~15 ppm の範囲にあり、LAS は 2~5 ppm の範囲でありそうなので、おそらく 3~5 倍毒性が強いことになりましょう。しかし、LAS は迅速に分解するので有害な濃度にまで蓄積しませんし、LAS は ABS よりもさらに速く分解するので LAS の濃度は少なくとも今日の ABS 濃度よりも高くなることは当然ありません。このように、われわれは LAS が使用されるときでも、魚に関する限りなんの変化もないと予想しております。

LAS への転換が行なわれた後のつぎの段階はおそらく非イオン系であります。この問題について多くの研究が行なわれていますが、またこの問題について発表されているものは非常にわずかであります。しかしテトラプロピアルコールとトリプロピレンとテトラプロピレンアルキルフェノールは今後そんなに長くは使われなく、これらもまた直鎖のものによって置換されるであろうということは確かであります。

私のお話しの終わりに当たり、科学的、技術的見地から非常に重要であるのみならずきわめて興味深いこの問題について皆様にお話しする機会を得ましたことに感謝致したいと思います。ドウモアリガトウ、