成立しない。

一方 6 官能型である SPE-600 系では水酸基当たりのポリオキシプロピレン基の分子量は約 1,000 であるが、(2) 式よりわずかにずれた疎水基がやや親水性であるような関係を示した。おそらくソルビット環の影響があらわれたためであろう。この場合でもさらに疎水基分子量が大になればソルビット環の影響は無視できるようになり (2) あるいは (3) 式の関係は満足されるものと考えられる。

以上のように (1), (2), (3) 式はポリオキシプロピレン基のみが疎水基である場合、その水酸基当たりの分子量が 900~1,000 以上であれば、官能基数に無関係にポリエーテル型高分子非イオン界面活性剤について一般に成立するものと結論される。

従来ポリオキシエチレンポリエーテル型非イオン界面活性剤について曇り数 A と HLB 価の間におよその直線関係が成立することが報告されており⁵⁾、一方上述のようにポリエーテル型高分子非イオン界面活性剤の場合にはむしろ曇り数 A の対数と HLB 価の間に直線関係が成立すると考えるべきであり、いわゆる通常の疎水基とポリオキシプロピレン疎水基の違いを示唆するものと考えられる。

なお Fig.-5 よりポリオキシエチレンセチルアルコールエーテル系 (BC 系) は明らかに (2) 式を満足しないが、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル系 (NP 系) は測定範囲で (2) 式にかなり近似した関係を示すことがわかった。

本研究発表の認可をいただいた旭電化工業株式会社ならびに実験に協力された佐々木紀子氏、中山 睦氏、および研究の指導をいただいた功刀一弥氏に深謝致します。

(昭和 42 年 1 月 20 日受理)

文 献

- 1) 林, 佐々木, 油化学, **16**, 467 (1967)
- 2) 早野, 油化学, **13**, 220 (1964)
- 3) W.C. Griffin, *J. Cosmetic Chemists*, **1**, 309 (1949)
- 4) K. Shinoda, H. Arai, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3485 (1964); 荒井, 篠田, 日化, **86**, 1126 (1965); 荒井, 日化, **86**, 1129 (1965); 水谷, 日化, **87**, 818 (1966)
- 5) 竹原, 化学工業日報, 5631 号; Y. Tanaka, *Proc. 2nd. Inter Cong. of Surface Activity*, **1**, 426 (1957)
- 6) 西, 今井, 笠井 “界面活性剤便覧” p. 323 (1960), 産業図書
- 7) C.D. Moore, M. Bell, *Soap Perfumery and Cosmetics*, **30**, 69 (1957); S.J. Striance, M. Lanzet, *ibid.*, **34**, 461 (1961); 見城, 油化学, **15**, 267 (1966)
- 8) M.J. Schick, “Nonionic Surfactants” p. 322 (1967), Marcel Dekker, Inc., New York

合成洗剤の生分解に関する研究 (第 1 報)

好気・嫌気両条件下の陰イオン界面活性剤の生分解について

大場 健吉・吉田 幸雄・富山 新一

ライオン油脂株式会社 (東京都江戸川区平井 3 丁目)

Studies on Biodegradation of Synthetic Detergents. I.

Biodegradation of Anionic Surfactants under Aerobic and Anaerobic Conditions

Kenkichi ŌBA, Yukio YOSHIDA and Shinichi TOMIYAMA

Research Laboratory, Lion Fat & Oil Co. Ltd. (Hirai-3, Edogawa-ku, Tokyo)

Biodegradabilities of anionic surfactants listed in **Table-1** were investigated under aerobic and anaerobic conditions. Under anaerobic condition where the removal of organic substances took place slowly and incompletely, even surfactant sulfonates with straight alkyl chain were found to show low biodegradabilities. Among sulfates tested, there were some which proved remarkable decrease in the methylene blue (MB) responsibility by anaerobic incubation. It was found by use of a sulfate, DAS, that the organic biodegradation intermediate was present in anaerobically incubated medium after the disappearance of MB-responce and that the amount of organic biodegradation residue found in earlier stage of aerobic incubation was much as compared with the estimate from the disappearance rate of the MB-responce. Therefore, enzymatic hydrolysis seemed to take part in the biodegradation process besides the breakdown of its alkyl chain.

In any case, the removal of COD or BOD should be taken into consideration in studying the biodegradation of surfactants.

Waste water should be treated under aerobic circumstances, where surfactant molecules with straight alkyl chain decompose by biological oxydation to the extent comparable with, or more than, the degradation of general organic substances.

1 緒 言

生分解性洗剤への転換の意義は、下水中の一般有機物の分解浄化が効果的に行なわれる好氣的な下水終末処理の過程で、合成洗剤成分も同様に分解除去されることにある。終末処理場を備えた公共下水道の普及率がわずかに十数パーセント程度のおが国では、多くの下水は一般有機物の分解も緩慢な比較酸素の乏しい条件下で処理される。このような条件下での合成洗剤成分の生分解性を検討する際も、下水中の一般有機物の分解除去性が考慮されなければならない。

本報告では、簡便なため生分解度の測定によく応用されているメチレンブルー比色法により種々の陰イオン界面活性剤の好気、嫌気条件下での生分解性を調べ、ついでメチレンブルー活性の消失度で示される界面活性剤の生分解性と COD 測定による一般有機物の除去性の対比を中心に検討した結果を報告する。

2 実験方法と結果

2.1 各種陰イオン界面活性剤の嫌気的生分解

2.1.1 供試界面活性剤

Table-1 に示すスルホン酸塩系 3 種および硫酸エステル塩系 4 種の陰イオン界面活性剤を用いた。

Table-1 Test surfactants.

	Surfactants (Na-salt)
LAS	Sulfonate of <i>n</i> -alkylbenzene, "Nalkane 500"
ABS	Sulfonate of tetrapropylbenzene, "Alkane 56"
AOS	Sulfonate of <i>n</i> - α -C ₁₅₋₁₈ olefin
DAS	Sulfate of C ₁₂ fraction from coco alcohol
DES	Sulfate of ethylene oxide (3 mol) adduct of said C ₁₂ alcohol
TPAS	Sulfate of C ₁₃ alcohol derived from propylene tetramer by OXO process
TBAS	Sulfate of C ₁₃ alcohol derived from butylene trimer by OXO process

2.1.2 培養試験

a) 生物源 昭和41年11月9日採取した東京都芝浦下水処理場の返送汚泥 (15°C, S.S. 濃度 1.20%) および家庭用地下吸込式下水処理ソウの底部 (地表下 1.2 m) から採取した土と汚水の混合物 (絶乾固型物量 45.0%)。培養基 100 ml 当たり 1 ml の割合でこれらの生物源を接種した。

b) 培養基 日本油化学協会「合成洗剤の生分解度試

験法」に記載されている組成の培養基を使用した¹⁾。

c) 培養方法 嫌気鐘を用いて黄リン燃焼法による嫌気培養を行なった。培養温度 25±1°C。

d) 界面活性剤濃度の測定と生分解度の算出 供試界面活性剤の培養基への添加量および一定期間培養後の残存界面活性剤濃度の測定は、油化学協会公定法によった²⁾。したがって界面活性剤の濃度はすべてスルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルナトリウムとしての値で表示されるメチレンブルー活性物質 (MBAS) の濃度で示される。

生分解度は培養開始前後の MBAS 濃度の差を初発時の MBAS 濃度で除した百分率で示す。

3.1.3 試験結果

活性汚泥を生物源として 7 種の界面活性剤の嫌気条件下での生分解度を 1 週間測定した結果を **Table-2** に、またほとんど生分解を受けない TBAS 以外の界面活性剤についてはさらに別に活性汚泥と地下吸込式下水処理ソウの泥水をそれぞれ生物源とした嫌気培養を行ない、2~6 週間に一定の生分解度に達するまで調べた結果を **Table-3** に示す。各界面活性剤の嫌気的生分解度の経時的な推移をみるために、別実験ではあるが活性汚泥を生物源として得られた結果をあわせて **Fig.-1** に示す。

Fig.-1 Biodegradability of surfactants under anaerobic condition.

この結果から、硫酸エステル塩系の界面活性剤の生分解度は次第に上昇し、約 3 週間の培養期間後はほぼ一定となるが、これに比較してスルホン酸塩系のは低分解度にとどまっている。活性汚泥を生物源としたときのスルホン酸塩類の平均生分解度約 26% に比べて硫酸エステル塩類の場合は約 77% であること、また、プロピレンテトラマーをアルキル鎖とする TPAS と ABS および直鎖アルキル鎖を持つ AOS と DAS の生分解度を対比することによっても硫酸エステル塩類の方が一般に生

Table-2 Biodegradation test under anaerobic condition (short term).

Source of organisms : Activated sludge

Time Data Sample	Initial	1 day		3 day		5 day		7 day	
	MBAS (ppm)	MBAS (ppm)	Biodeg-radability (%)	MBAS (ppm)	Biodeg-radability (%)	MBAS (ppm)	Biodeg-radability (%)	MBAS (ppm)	Biodeg-radability (%)
LAS	19.3	19.0	0	15.2	19.4	15.0	20.6	15.9	20.0
ABS	23.9	22.2	6.3	22.4	3.6	22.2	4.5	22.6	6.3
AOS	16.2	14.9	6.9	14.6	6.3	14.7	5.6	14.6	11.8
DAS	27.6	10.4	65.5	1.6	98.1	1.6	98.1	1.6	100
DES	19.3	13.8	29.7	12.2	36.6	11.2	42.3	11.4	45.7
TPAS	22.8	20.4	10.0	17.0	24.3	15.9	29.5	15.7	34.3
TBAS	27.5	28.2	— 3.9	26.5	1.2	26.8	0	26.0	6.2
Blank	1.8	1.5	—	1.1	—	1.1	—	1.9	—

Table-3 Biodegradation test under anaerobic condition (long term).

Source of organisms : Activated sludge

Time Data Sample	Initial		14 day			21 day			28 day		
	MBAS (ppm)		MBAS (ppm)		Biodeg-radability (%)	MBAS (ppm)		Biodeg-radability (%)	MBAS (ppm)		Biodeg-radability (%)
		Corrected value		Corrected value			Corrected value			Corrected value	
LAS	22.5	20.9	18.3	17.1	18.2	18.0	17.5	16.3	13.9	13.3	36.4
ABS	19.6	18.0	18.6	17.4	3.3	19.4	18.9	0	16.8	16.2	10.0
AOS	15.0	13.4	12.1	10.9	18.7	11.0	10.5	21.6	9.8	9.2	31.3
DAS	23.1	21.5	1.1	0	100	1.1	0.6	97.1	—	—	—
DES	18.9	17.3	11.2	10.0	42.2	7.7	7.2	58.4	6.4	5.8	66.5
TPAS	24.9	23.3	10.3	9.1	61.0	8.9	8.4	64.0	9.0*	8.4	64.0
Blank	1.6	—	1.2	—	—	0.5	—	—	0.6	—	—

Source of organisms : Soil and waste water of private cesspool

LAS	21.5	19.6	17.4	15.8	19.4	17.4	16.7	14.8	16.7	15.8	19.4
ABS	21.5	19.6	21.4	19.8	0	17.7	17.0	8.2	19.6	18.7	4.6
AOS	16.7	14.8	11.4	9.8	33.8	11.7	11.0	25.7	9.3	8.4	43.2
DAS	24.5	22.6	2.1	0.5	97.8	0.9	0.2	99.1	—	—	—
DES	21.6	19.7	13.9	12.3	37.6	10.1	9.4	52.3	10.1	9.2	53.3
TPAS	24.4	22.5	16.2	14.6	35.2	12.1	11.4	49.3	10.7*	9.8	56.7
Blank	1.9	—	1.6	—	—	0.7	—	—	0.9	—	—

* obtained after 42 days

分解度の高いことがわかる。この傾向は生物源を変えた場合も同様である。

硫酸エステル塩系とスルホン酸塩系にわけて、アルキル鎖の分岐状況と生分解性の関係をみると両系とも分岐の多い試料の方が低分解性である。この際 DES が DAS に比べて低分解性を示すことはエチレンオキシドの付加を考慮しなければならず、最も高度のアルキル分岐とみられる TBAS がほとんど生分解を受けないことはスルホン酸塩と硫酸エステル塩という構造の差異よりもアルキル鎖の構造がさらに生分解性に大きい影響を与える例とみられる。

2.2 嫌気条件下での硫化物の生成と COD 除去性

嫌気条件下でとくに硫酸エステル塩系の界面活性剤について顕著に認められるメチレンブルー反応性の消失がアルキル基の酸化分解による短鎖化という変化よりはむ

しろ SO_3 基の脱離によるためとも考えられたので、各種界面活性剤の嫌気分解時のメチレンブルー活性度の消失性および無機の硫化物の生成を検討した。ついで高度の生分解度を示した DAS を代表例としてメチレンブルー活性度の消失で示される界面活性剤の生分解性と COD 測定による培養基中の一般有機物の分解除去性との対比を行なった。

2.2.1 試験操作と試料

供試界面活性剤は **Table-1** のものを用い、培養基と培養方法は **2.1** の場合に準じた。

培養基中の無機硫化物の定量は水質汚濁調査指針に記載の方法³⁾により遊離硫化物と結合硫化物を測定し、分析値は S mg/l で示した。COD の測定は下水試験法⁴⁾に記載された 100°C , 30 min 加熱酸化による方法で行なった。

Table-4 Biodegradability and sulfide formation in anaerobic incubation.

Sample	Time	Initial			7 day					
	Data	MBAS (ppm)	Sulfide (ppm)		MBAS		Sulfide (ppm)			
			Free	Combined	Total	(ppm)	Biodeg- radability (%)	Free	Combined	Total
LAS		19.3	0.03	0.35	0.38	15.9	20.8	0.42(14)	0.40(1.1)	0.82(2.1)
ABS		23.9	0.18	0.35	0.53	22.6	6.3	0.45(2.5)	0.51(1.5)	0.96(1.8)
AOS		16.2	0.08	0.40	0.48	14.6	11.8	0.40(5)	0.38(1)	0.78(1.6)
DAS		27.6	0.13	0.38	0.51	1.6	100	0.35(2.7)	0.32(0.8)	0.67(1.3)
DES		19.3	0.10	0.37	0.47	11.4	45.7	0.40(4)	0.62(1.7)	1.02(2.2)
TPAS		22.8	0.10	0.34	0.44	15.7	34.3	0.64(6.4)	0.32(0.9)	0.96(2.2)
TBAS		27.5	0.03	0.37	0.40	26.0	6.2	0.45(15)	0.26(0.7)	0.71(1.8)
Blank		1.8	0.02	0.32	0.34	1.9	—	0.45(22.5)	0.38(1.2)	0.83(2.4)

2・2・2 実験結果

a) 界面活性剤の嫌気性生分解度と硫化物の生成

Table-1 に示す7種の界面活性剤について培養開始時と7日後の培養基の MBAS 濃度および無機硫化物濃度を測定した結果を **Table-4** に示す。硫化物の増加の程度を培養開始時の分析値に対する比でカッコ内に示した。

この結果によれば嫌気培養中に硫化水素など遊離の硫化物の生成は界面活性剤無添加の場合の方が顕著であり添加界面活性剤の種類による硫化物生成度合の著しい違いは認められなかった。

b) 嫌気分解における COD の除去性 嫌気培養によって DAS はきわめて短期間でメチレンブルーとの反応性を失い高生分解性という結果を与えるため、約 100 mg/l の DAS を培養基に添加して7日間嫌気培養し、その間の培養基の COD 除去性を検討した。COD と MBAS の測定は培養基を 3,000 rpm で 30 min 遠心分離して得られる上澄三について行ない、硫化物の測定は3日後に行なった。実験結果を **Table-5** に示す。なお、培養基の代わりに水を用いて同濃度の DAS 溶液を調製し生物源無接種のまま実験区の COD 測定の場合と同じ操作によって DAS 自体の COD を測定したが、100℃、30 min 加熱酸化処理では過マンガン酸カリウムの消費は空試験値と変わらない結果であった。したがって **Table-5** の COD 値には DAS に基づく値は加わ

っていない。

Fig.-2 に DAS 添加区および無添加区の COD 除去率の経日的変化を示す。

これらの実験結果から、COD の除去率は MBAS の除去率と平行せず、DAS がメチレンブルー活性を失ったときなお 30% 余の有機物が培養基中に残存していることが認められた。

Fig.-2 COD removal in biodegradation of DAS under anaerobic condition.

2・3 好気条件下での生分解度と COD の除去性

嫌気条件下における DAS の生分解度と培養基の COD 除去率についてはすでに検討したが、同様な実験を好気条件下でも行なった。

2・3・1 培養試験

Table-5 Removal of COD and MBAS under anaerobic degradation of DAS.

Incubation term	Surfactant Data	DAS						Blank						
		MBAS		COD		Sulfide (ppm)			MBAS (ppm)	COD		Sulfide (ppm)		
		(ppm)	Remo- val (%)	(ppm)	Remo- val (%)	Free	Com- bined	Total		(ppm)	Remo- val (%)	Free	Com- bined	Total
Initial		108.1	—	143.0	—	0.05	0.29	0.34	2.6	154.0	—	0.02	0.32	0.34
1 day		82.4	27.0	107.0	25.2	—	—	—	5.4	102.0	33.8	—	—	—
2 day		43.0	60.0	107.0	25.2	—	—	—	0.8	81.8	46.9	—	—	—
3 day		26.1	76.2	104.0	27.3	0.16 (3.2)	0.37 (1.3)	0.53 (1.6)	1.0	76.2	50.5	0.37	0.80	1.17
6 day		1.6	100	87.8	38.6	—	—	—	1.9	70.7	54.1	—	—	—
7 day		1.6	100	87.8	38.6	—	—	—	1.9	69.6	54.8	—	—	—

Table-6 Biodegradability of DAS and COD removal under aerobic degradation.

Exp. No.	Surfactant Data Time	DAS				Blank		
		MBAS		COD		MBAS	COD	
		(ppm)	Biodegradability (%)	(ppm)	Removal (%)		(ppm)	Removal (%)
1	Initial	108.1	—	143.0	—	2.6	154.0	—
	23 hr	0.7	100	75.4	47.3	0.7	53.0	65.6
2	Initial	118.6	—	127.0	—	3.8	127.0	—
	15 hr	5.4	99.8	88.0	30.7	5.2	66.0	48.0
3	Initial	114.0	—	127.0	—	7.2	120.0	—
	14 hr	47.4	59.0	89.0	29.9	1.7	53.0	55.8
4	Initial	131.4	—	127.0	—	6.3	124.0	—
	14.5 hr	68.6	47.4	89.6	29.4	2.8	52.4	57.7

a) 生物源 東京都芝浦下水処理場の返送汚泥 (昭和 42 年 1 月 16 日 採取, S.S. 濃度 0.70%)。

b) 培養方法 培養基は 2・1・2 に記載のものによる。培養は $25 \pm 1^\circ\text{C}$, JIS 原案¹⁾ の振とう培養を行なった。DAS の添加を約 100 mg/l とし, 24 hr の培養期間内で適宜 COD と MBAS の測定を行なった。

2・3・2 試験結果

Table-6 に試験結果を示し, 実験 3 について培養開始後 14 hr までの間に与えられた分析結果を加えて, DAS の好気分解時の COD 除去率の経時的変化を **Fig.-3** に示す。

Fig-3 COD removal in biodegradation of DAS under aerobic condition.

好気条件下での分解試験においても, DAS のメチレンブルー活性の消失という点は完全に達成される 24 hr という短期間に着目すると, 嫌気培養の場合と同じように MBAS と COD の除去率は平行的でなく, また, DAS 無添加の場合と対比して COD の除去が緩まってくるのが知られる。なお, 同じ条件下でさらに振とう培養を 8 日間継続した結果, COD 除去率は培養開始後 2 日以降 DAS 添加の場合も無添加の場合もほぼ同じ値を示し, 7~8 日後に 77~80% に達することが認められた。

2・4 界面活性剤の生分解残分

DAS について好気および嫌気培養を行ないメチレンブルー法によりかなり生分解が進行したとみられる時期に培養を中止し, 溶剤抽出によって培養基中の界面活性剤の分解残分を調べた。

2・4・1 実験方法

2・1・2 に記載した培養基を用い, 2・3・1 a) の活性汚泥を接種し, DAS 添加濃度を約 70 mg/l とした。

好気培養は 2・3・1 の振とう培養を 14.5 hr, 嫌気培養は黄リン燃焼法により 3 日間, それぞれ $25 \pm 1^\circ\text{C}$ で行なった。

培養終了後, 培養基を **Fig.-4** のように処理し, アルカリ性エーテル抽出物と酸性エーテル抽出物を定量した。参考までに抽出物の IR 吸収を薄膜法で測定した。

Fig-4 Extraction procedure of fatty material (biodegradation product) remained in broth.

2・4・2 実験結果

振とう培養および嫌気培養時に MBAS の消失度からみた DAS の生分解度がそれぞれ 47.5, 76.2% に達したとき培養を中止し, 培養基の分析を行なった結果を **Table-7** に示す。

培養基から得られたアルカリ性および酸性でのエーテル抽出物の IR 吸収スペクトルを調べた結果, 好気培養・嫌気培養のいずれにおいてもそれぞれの区分のエーテル抽出物は相互に類似した吸収を示したことから, 好気分解時のエーテル抽出物および嫌気分解時の酸性でのエーテル抽出物の IR チャートを **Fig.-5** a), b) にそれぞれ例示した。DAS 無添加の場合は好気・嫌気培養時ともに両エーテル抽出物の IR 吸収スペクトルがほとんど変わらないのでそのチャートをそれぞれ **Fig.-5** c), d) に示す。

DAS 添加培養基からのエーテル抽出物は好気培養・嫌気培養ともに無添加の場合に比べて著しく多く, 有機性の分解残分の存在を示す。ブランク補正を行なったエーテル抽出物の量とメチレンブルー法による DAS の分

Table-7 Disappearance of methylene blue response and fatty material remained in biodegradation of DAS.

Preparation of samples					DAS			Extract from broth				
DAS	Incubation	Term	Broth (l)	Biodegradability (%)	Amount added (mg)	Amount remained (mg)	Amount biodegraded (mg)(A)	Ether soluble			Ether ext. (alkaline) side (mg)	Ether ext. (acidic) side (mg)
								Extract (mg)	Corrected (B)	B/A ×100		
Added	25°C Shaking culture	14.5 hr	4.96	47.4	421.6	220.7	200.9	112.4	56.1	25.8	41.2	71.2
None				—	(3.8)	(1.7)	(2.1)	60.8	—	—	38.9	21.9
Added	25°C Anaerobic culture	3 day	4.85	76.2	339.5	82.0	257.5	228.3	155.5	60.4	205.7	22.6
None				—	(1.4)	(0.5)	(0.9)	72.8	—	—	37.6	35.2

Parenthesized figure : MBAS as DAS

Fig.-5 Infrared spectrums of ether extracts obtained from DAS broth.

解量との比率は好気培養の場合約 26%, 嫌気培養の場合 60% となり, 嫌気分解においては明らかに分解残分が多い結果が得られる。同条件で 1 週間振とう培養を続けたのちエーテル抽出物を定量した結果では, DAS の分解によるとみられる残分は認められなかった。

エーテル抽出物の IR 吸収については, DAS 添加培養基から得られる抽出物は無添加の培養基から得られるものに比べてみると, 好気分解の際は 1745, 1240, 1175, 725 cm^{-1} に, 嫌気分解の場合は 1185 cm^{-1} 付近にそれ

ぞれ異なる吸収を示すことが認められたが, 帰属は明かでない。

3 考 察

陰イオン界面活性剤はアルキル鎖の分解のほかに SO_3 基が脱離するような変化を受けるとメチレンブルー法で定量されないから, 微生物による作用を受けてメチレンブルー活性を失っても有機性残分の消失を必ずしも意味しない。水質汚濁防止の面から, 界面活性剤も廃水中の一般有機物と少なくとも同程度に分解除去され, 有機物残分の残らないことが本来望まれる。このことは生分解度の測定においても考慮されていなければならない。好氣的生分解においては β -酸化によるアルキル基の酸化分解がすでに確かめられて⁵⁾, 生分解度の測定にメチレンブルー法が適用されている^{6)~8)}。嫌氣的生分解の場合は, もっともメチレンブルー活性を消失しやすい DAS を例とした 2・4 の実験で有機物残分が存在し, 好氣的生分解のときと作用機序が異なる点注目される。しかしながら, ここで一般有機物の生分解に着目してみると, 2・2 の実験で界面活性剤無添加の培養基の COD 除去率が 7 日間培養後も 50~55% にとどまっているように, 嫌気条件下ではきわめて緩慢かつ不完全である。他方, 好気条件下では 2・3・2 のように 1 日の培養で約 70%, 8 日間で 80% 程度の COD 除去率を示して, 一般有機物の分解除去は迅速かつ良好である。好氣的条件下では直鎖型界面活性剤は一般有機物と同様に容易に生分解されるものである。また, 2・2 の実験で界面活性剤無添加の培養基を嫌気培養すると遊離の硫化物の発生が著しい結果を得た。汚濁化した河川はもとより污水が地中に放棄されている所の井戸水にさえときに認められる悪臭なども同様に一般有機物の嫌気分解に起因するものであるが, 下水中に存在

する界面活性剤の生分解機構上これらの有機物分解過程においてなんらかの影響を与えることが考慮される。すなわち、界面活性剤を添加した培養基の場合 **Fig.-2, 3** のように COD 除去がいくらか低下することおよび、**Table-4** のように硫化物の発生がおさえられる結果が得られた。これについては都市下水組成により近い培養基に約 20 mg/l の LAS ないし ABS を添加して好氣的・嫌氣的に培養する別実験を行ない、嫌気条件下ではなおいくらかの COD 除去阻害性が両界面活性剤ともに認められたが培養基を単に開放放置するだけの好気条件下では ABS でも阻害性を示さない結果を得ている⁹⁾。いずれにせよ、廃水が好氣的に処理されるような環境の整備が必要であろう。

JIS 合成洗剤の生分解度試験法のように 1 週間振とう培養を行なうと 2・3・2 に述べたように COD 除去率は約 80% 前後の値が得られた。生分解性洗剤の条件として生分解度が下水中の一般有機物と少なくとも平行であることが必要である立場からみると、この条件で 80% 以上の生分解度を与える界面活性剤が望まれることになる。

嫌気条件下における生分解については、TBS を除く硫酸エステル塩類に認められた急激なメチレンブルー活性の消失は酵素作用による加水分解ないし類似の作用で SO_3 基の脱離が起こるためと考えられ、スルホン酸塩類の場合も一部脱スルホン基反応が関与すると思われる。しかしながら供試界面活性剤間にメチレンブルー活性消失度の差があることからアルキル鎖の構造が上述の酵素活性に影響を与えるか、あるいはアルキル鎖にメチル基の脱離などなにか別種の変化があり、その変化に差があることなどが考えられる。DAS の好氣的生分解の過程で酵素反応による加水分解の生じうことはすでに報告

されている^{8), 10)}。**Fig.-4** の例においても、培養後 14～15 hr でメチレンブルー活性消失が急激に認められるが COD 除去率が低く **Table-7** に示すように培養基から有機物残分が抽出されるから、好気条件下でも生分解の初期においては嫌気分解の場合と同様に酵素による加水分解がアルキル鎖の酸化分解に先だって生ずるとみられる。 SO_3 基に初め変化が起こるとすれば、アルキル鎖の末端炭素からの酸化分解に比べて分解が容易に進行するとも考えられる。

(昭和 42 年 4 月 3 日受理)

文 献

- 1) 日本油化学協会, 油化学, **15**, 545 (1966)
- 2) 日本油化学協会, 油化学, **15**, 543 (1966)
- 3) 松江 (編) 水質汚濁調査指針, p. 182 (1965), 恒星社厚生閣, 東京
- 4) 日本水道協会 (編) 下水試験法, p. 96 (1964), 日本水道協会, 東京
- 5) R.D. Swisher, *Soap Chem. Specialities*, **39** (2), 58 (1963); 油化学, **12**, 634 (1963) など
- 6) The Subcommittee on Biodegradation Test Methods of the Soap and Detergent Assoc., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 986 (1965)
- 7) "Verordnung über die Abbaubarkeit von Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln", Bundesgesetzblatt, Nr. 49, Teil 1, s. 698 (1962) Bonn.
- 8) Ministry of Housing and Local Government, "Supplement to the Eighth Progress Report of the Standing Technical Committee on Synthetic Detergents", (1966), Her Majesty's Stationery Office, London
- 9) 大場, 吉田, 富山, 日本水道協会第 18 回全国水道研究発表会講演要旨集, p. 200 (1967), 日本水道協会, 東京, 水道協会雑誌寄稿中
- 10) H. Dronker, A.P. van der Vet, "Investigation into the Mechanism of Microbiological Breakdown of Dodecyl Sulfate", presented at IV (1964) International Congress of Surface Activity, C/VII. 6,