非イオン性界面活性剤によるベントナイト／水溶液系 への多環式芳香族炭化水素の溶解

新 苗 正 和*・小 川 弘 晃*
菅 野 強*・青 木 謙 治*

Solubilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Bentonite/Aqueous Systems by Nonionic Surfactants

Masakazu NIINAE, Hiroaki OGAWA
Tsuyoshi SUGANO and Kenji AOKI

Enhanced solubilization of phenanthrene and pyrene from bentonite in micellar solutions of Brij 30 and Triton X-100 has been studied. Experiments in batch bentonite/aqueous systems were conducted to investigate the effectiveness of solubilization of phenanthrene and pyrene. The results obtained in the present study are as follows:

The solubilization of pyrene from bentonite in surfactant solutions was very low because of low water solubility and strong sorption onto bentonite of pyrene. Meanwhile, the solubilization of phenanthrene increased at bulk surfactant concentrations greater than the surfactant critical micelle concentration and was in the order of Triton X-100 > Brij 30. The solubilization of phenanthrene was also analyzed based on the partitioning of phenanthrene between bentonite, nonionic surfactant micelles and aqueous solution surrounding the micelles.

1. 緒 言

多環式芳香族炭化水素 (PAH) は天然に存在するもの以外に森林火災、化石燃料の燃焼、化学工場などから発生する。多くの PAH には発ガン性があり、人体への影響が懸念される¹⁾。PAH は土壤に強く吸着し、また、水への溶解度が低いため、土壤や帯水層からの自然希釈や従来の地下水揚水法では PAH の除去は遅々として進まない。界面活性剤はミセルの中へ疎水性有機化合物 (HOC) を分配することによりその溶解度を増加させる。界面活性剤は大きくは陰イオン性、陽イオン性および非イオン性界面活性剤に分けられる。陰イオン性界面活性剤は多くの場合土壤表面が負に帯電しているため土壤への吸着量が少ない。しかし、低い pH 領域では土壤表面が正に帯電するため吸着量の増加による界面活性剤の損失が顕著である²⁾。また、陽イオン性界面活性剤は土壤

への吸着による損失が陰イオン性および非イオン性界面活性剤に比べて大きい³⁾。非イオン性界面活性剤は土壤への吸着性、毒性、臨界ミセル濃度 (CMC) および微生物分解性などの観点から陰イオン性および陽イオン性界面活性剤より利点があるといわれている⁴⁾。HOC の土壤への吸着は土壤性状、特に粘土鉱物および有機物質の存在に強く依存する。しかし、粘土鉱物に吸着した HOC の界面活性剤による溶解現象に関する研究例は少ない^{5,6)}。そこで本研究では、数種の非イオン性界面活性剤による Na 型ベントナイトに吸着した PAH の一種であるフェナントレンおよびピレンの溶解現象について分配平衡の観点から検討した。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

実験に使用した非イオン性界面活性剤は alkyl ethoxylate である Brij 30 ($C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OH$) および alkylphenol ethoxylate である Triton X-100 ($C_8H_{17}-C_6H_4-O(CH_2CH_2O)_{9.5}H$) である。以上の試薬は Aldrich Chem-

* 京都大学大学院工学研究科資源工学専攻
平成11年4月23日受理

ical Company より入手した。また PAH としてフェナントレン ($C_{14}H_{10}$) およびピレン ($C_{16}H_{10}$) を使用した。以上の試薬は試薬特級品 (ナカライテスク) である。また、使用した粘土は山形県大江町産のモンモリロナイトを主成分とする Na 型ベントナイト (日本地科学社) である。

2.2 実験操作

界面活性剤濃度と表面張力の関係は、ベントナイト添加系 (ベントナイト: 1 g, 溶液: 50 cm^3) および非添加系 (溶液: 50 cm^3) とともに 25°C 一定の恒温水槽中で 5 時間振とうした後、表面張力計 (協和界面科学製 CBVP-A3 型) により測定した。溶解実験は、所定濃度のフェナントレンまたはピレンを含有するメタノール溶液 50 cm^3 を遠心沈殿管に入れ、1 g のベントナイトを添加し、25°C 一定の恒温水槽中で 3 時間振とうした後、遠心分離し、固液分離して汚染試料を調整した。汚染試料は 15 分間温浴し、メタノールを除去した後、所定濃度の界面活性剤を含む溶液 50 cm^3 を加え、25°C 一定の恒温水槽中で 48 時間振とう後、遠心分離した。以上の実験において振とう速度は毎分 160 回であり、また、予備実験より各々の所定振とう時間で平衡に達していることが分かっている。溶液中のフェナントレンおよびピレン濃度を高速液体クロマトグラフ法 (株式会社津製作所製、検出器: 紫外可視分光光度計検出器 SPD-10A, カラム: VP-ODS, 移動相: アセトニトリル (70 vol%) と水 (30 vol%) の混合溶液) により定量し、ベントナイトへの吸着量および溶解率を求めた。ただし、溶解率は、ベントナイトからの除去率が 100% の時、溶解率が 1 となるように除去率を無次元化したものを用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 界面活性剤濃度と表面張力の関係

Figs. 1 および 2 に、Brij 30 および Triton X-100 を用いた場合のそれぞれの界面活性剤濃度と表面張力の関係をベントナイト添加系および非添加系について示す。それぞれの図に示される 2 つの直線の交点からそれぞれの界面活性剤のベントナイト添加系における臨界ミセル濃度 ($D_{cmc,soil}$) [mol/dm³] および非添加系における臨界ミセル濃度 ($D_{cmc,aq}$) [mol/dm³] が求まる。その値は Brij 30 については $D_{cmc,soil} = 4.15 \times 10^{-4}$ mol/dm³, $D_{cmc,aq} = 7.47 \times 10^{-5}$ mol/dm³ また Triton X-100 については $D_{cmc,soil} = 1.73 \times 10^{-3}$ mol/dm³, $D_{cmc,aq} = 2.51 \times 10^{-4}$ mol/dm³ であった。ベントナイト添加系と非添加系で臨界ミセル濃度が異なるのは、界面活性剤がベントナイトに吸着するためである。

3.2 PAH の溶解性

Fig. 3 にフェナントレンの溶解率 (S) と界面活性剤添

Fig. 1 Relationship between surface tension and Brij 30 concentration in aqueous and bentonite/aqueous systems.

加濃度の関係を示す。フェナントレンの溶解率は界面活性剤添加濃度が $D_{cmc,soil}$ 以下で低く、 $D_{cmc,soil}$ 以上で溶解率の増加が見られる。これはフェナントレンは水への溶解度の小さな疎水性有機化合物であるため、界面活性剤がミセルを形成しない $D_{cmc,soil}$ 以下ではほとんど溶解せず、界面活性剤がミセルを形成する $D_{cmc,soil}$ 以上でフェナントレンがミセル内に取り込まれた結果、溶解率が増

Fig. 2 Relationship between surface tension and Triton X-100 concentration in aqueous and bentonite/aqueous systems.

Fig. 3 Relationship between solubilization of phenanthrene and nonionic surfactant concentration.

Fig. 4 Relationship between solubilization of pyrene and nonionic surfactant concentration.

加したものと考えられる。次に、Fig. 4 にピレンの溶解率 (S) と界面活性剤添加濃度の関係を示す。ピレンは $D_{cmc,soil}$ 以下ではほとんど溶解は見られない。また、 $D_{cmc,soil}$ 以上でもわずかに溶解する程度である。Fig. 5 に、界面活性剤添加系における PAH の粘土/水相間およびミセル/水相間の分配平衡のモデル図を示す。Fig. 5 (a) は、界面活性剤濃度が $D_{cmc,soil}$ 未満でミセルを形成していない場合を、また、Fig. 5 (b) は、界面活性剤濃度が $D_{cmc,soil}$ 以上でミセルを形成している場合を示している。界面活性剤によるピレンの溶解率は、界面活性剤濃度が $D_{cmc,soil}$ 以上でもフェナントレンと比べて非常に小さい値を示した。Fig. 5 (b) において、PAH のミセル/水相間の分配係数 $K_m (=X_m/X_a; X_m$: ミセル中の PAH のモル分率, X_a : 水相に溶解している PAH のモル分率) の値 [-]

は、例えば Brij 30 を用いた場合、ピレンについては 3.39×10^6 、また、フェナントレンに対しては 3.72×10^5 と、ピレンの方がフェナントレンより大きな K_m の値を示す⁴⁾。Triton X-100 を用いた場合でも同様である。これは、ピレンの方がフェナントレンより水相からミセル相へ分配されやすいことを示している。したがって、ピレンの溶解率がフェナントレンと比べて低い値を示すのは、ピレンのベントナイトへの吸着が強い、つまり、Fig. 5 (b) に示す $D_{cmc,soil}$ におけるベントナイト/水相間の PAH の分配係数 $K_{d,cmc} (= (n_{sorb,cmc}/w_{soil}) / (v_{aq}/n_{aq,cmc}); n_{sorb,cmc}$: $D_{cmc,soil}$ においてベントナイトに吸着した PAH のモル数 [mol], $n_{aq,cmc}$: $D_{cmc,soil}$ において水相に溶解している PAH のモル数 [mol], w_{soil} : ベントナイト重量 [g], v_{aq} : 水相体積 [dm^3]) の値 [dm^3/g] がフェナントレンに比べ

Fig. 5 Distribution of PAH and nonionic surfactant in clay/aqueous systems.

てかなり大きく、しかも、水相からミセルへの分配よりベントナイトへの分配の方が強く影響しているものと考えられる。これは、フェナントレンがベンゼン環が3つの3環であるのに対し、ピレンはベンゼン環が4つの4環式構造を有することから、フェナントレンより強い疎水性を示すと考えられ、その結果、ピレンはフェナントレンより水への溶解度が小さい（フェナントレン： 7.2×10^{-6} mol/dm³、ピレン： 6.8×10^{-7} mol/dm³）⁴⁾。ことおよびピレンはフェナントレンより強くベントナイト、特に、ベントナイト中の有機成分に吸着するため、 $D_{cmc, soil}$ 以上の界面活性剤を添加してもピレンの溶解率が小さくなったものと推測される。ただし、ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトのような粘土鉱物は、強い負の表面電荷をもち、静電的引力に起因する強い吸着サイトが存在し、これは有機成分による吸着よりも強く作用するという報告もある⁶⁾。この考えに基づけば、フェナントレンおよびピレンを構成するベンゼン環の存在による分子内の電荷密度の強弱に依存し、ベンゼン環が一つ多いピレンの方が強い電荷密度を持つことによりベントナイトに強く吸着したとも考えられる。非イオン性界面活性剤によるピレンのベントナイトからの溶解性が極端に低いことから、以後の検討はフェナントレンについてのみに行った。

非イオン性界面活性剤による PAH の溶解を考える場合、PAH のベントナイトと水相（ただしミセルを形成していない界面活性剤を含む）間の分配およびミセルと水相間の分配を考慮する必要がある。両分配平衡を考慮することにより PAH の溶解率 (S) を次式で示すことができる。

$$S = (n_{aq, cmc} + n_{mic, surf}) / (n_{aq, cmc} + n_{mic, surf} + n_{sorb, surf}) \quad \cdots (1)$$

ここで、 $n_{mic, surf}$ はミセル中の PAH のモル数 [mol] および $n_{sorb, surf}$ は界面活性剤存在下でベントナイトに吸着している PAH のモル数 [mol] である。また、 $n_{mic, surf}$ は次式で示すことができる。

$$n_{mic, surf} = K_m V_w C_{aq} (m_{tot} - Q_{max} w_{soil} - v_{aq} D_{cmc, aq}) / (1 - K_m V_w C_{aq}) \quad \cdots (2)$$

ここで、 V_w は水のモル体積 (1.805×10^{-2} dm³/mol)、 C_{aq} は水相中の PAH 濃度 [mol/dm³]、 m_{tot} は添加した全界面活性剤のモル数 [mol] および Q_{max} はベントナイト 1 g に吸着した界面活性剤の最大モル数 [mol/g] を示す。ここで、 Q_{max} は $(D_{cmc, soil} - D_{cmc, aq}) v_{aq} / w_{soil}$ で示され、先の界面活性剤濃度と表面張力の関係から求めることができる (Brij 30: 1.70×10^{-5} mol/g, Triton X-100: 7.40×10^{-5} mol/g)。また、 $n_{sorb, surf}$ は次式で示すことができる。

$$n_{sorb, surf} = K_{d, cmc} C_{aq} w_{soil} \quad \cdots (3)$$

式 (2) および (3) を式 (1) に代入することにより次式を導くことができる。

$$S = (1 + K_m V_w m_{mic} / v_{aq} (1 - K_m V_w C_{aq})) / (1 + K_m V_w m_{mic} / v_{aq} (1 - K_m V_w C_{aq}) + K_{d, cmc} w_{soil} / v_{aq}) \quad \cdots (4)$$

ここで m_{mic} [mol] は $m_{tot} - Q_{max} w_{soil} - v_{aq} D_{cmc, aq}$ のことである。フェナントレンのオクタノール／水間の分配係数 (K_{ow}) [-] は 3.7×10^4 と大きく⁷⁾、水への溶解性の非常に小さな疎水性有機化合物である。そこで、式 (4) において $K_m V_w C_{aq}$ が 1 に比べて無視できると仮定すると、式 (4) を次式で簡単に示すことができる。

$$S = (1 + K_m V_w m_{mic} / v_{aq}) / (1 + (K_m V_w m_{mic} + K_{d, cmc} w_{soil}) / v_{aq}) \quad \cdots (5)$$

また、式 (5) を用いて $S/(1-S)$ を求めると

$$S/(1-S) = (1 + K_m V_w (D_s - C_{sorb, cmc} - D_{cmc, aq})) / K_{d, cmc} w_{soil} / v_{aq} \quad \cdots (6)$$

ここで D_s は添加した全界面活性剤濃度 [mol/dm³] および $C_{sorb, cmc}$ は $D_{cmc, soil}$ においてベントナイトに吸着した界面活性剤濃度 ($= Q_{max} (w_{soil} / v_{aq})$) [mol/dm³] を示す。式 (6) の左辺を $D_s - C_{sorb, cmc} - D_{cmc, aq}$ に対してプロットすることによりその傾きから $K_m / K_{d, cmc}$ の値を求めることができる。Fig. 6 に Triton X-100 とフェナントレンを用いた場合の $S/(1-S)$ と $D_s - C_{sorb, cmc} - D_{cmc, aq}$ の関係を例として示す。Fig. 6 から分かるように両者の関係はきれいな直

Fig. 6 Plot of $S/(1-S)$ versus $(D_s - C_{sorb, cmc} - D_{cmc, aq})$.

Fig. 7 Relationship between solubilization of phenanthrene and Brij 30 concentration.

Fig. 8 Relationship between solubilization of phenanthrene and Triton X-100 concentration.

線関係を示し、式 (6) の関係が成り立っていることが分かる。同様の結果が Brij 30 でも示された。Brij 30/フェナントレン系および Triton X-100/フェナントレン系における分配係数 K_m の値はそれぞれ 3.72×10^5 および 5.01×10^5 であることが分かっており⁴⁾、これらの値を用いることによりそれぞれの系での $K_{d,cmc}$ の値を求めることができる (Brij 30: $19.7 \text{ dm}^3/\text{g}$, Triton X-100: $12.8 \text{ dm}^3/\text{g}$)。したがって、式 (5) を用いることにより界面活性剤濃度と PAH のベントナイトからの溶解率 S を推定することが可能である。溶解率 S の予測結果と実験値を Figs. 7 および 8 に示す。Brij 30/フェナントレン系および Triton X-100/フェナントレン系において溶解率 S の予測結果と実験結果に比較的良好一致が見られ、全般的には式 (5) を用いて溶解率が推定できるものと考えられる。フェナントレンの溶解性は、Triton X-100 > Brij 30 の順で高くなっている。本検討から分かるように、ベントナイトのような粘土鉱物からの非イオン性界面活性剤による PAH の溶解性は低く、界面活性剤濃度を増加させるだけでは溶解性の大きな向上は期待できない。多段洗浄などの工夫が必要と考えられる。

4. 結 言

ベントナイトからのフェナントレンおよびピレンの溶解について、非イオン性界面活性剤を用いて検討した結果、以下のような結果が得られた。

- 1) 非イオン性界面活性剤によるベントナイトからの

ピレンの溶解は困難である。これは、ピレンの水への低い溶解度およびピレンのベントナイトへの強い吸着性によると考えられる。

- 2) $D_{cmc, soil}$ 以上の界面活性剤においてフェナントレンの溶解性は大きく増加する。

- 3) ベントナイト/水相およびミセル/水相間の分配平衡から、フェナントレンの溶解性をある程度予測できる。フェナントレンの溶解性は、Triton X-100 > Brij 30 の順で高くなる。

引 用 文 献

- 1) S. Guha, P. R. Jaffe and C. A. Peters: Environ. Sci. Technol., 32, pp. 930-935 (1998)
- 2) J. F. Scamehorn, R. S. Schechter and W. H. Wade: J. Colloid Interface Sci., 85, pp. 463-478 (1982)
- 3) C. Huang, J. E. V. Benschoten, T. C. Healy and M. E. Ryan: J. Soil Contamination, 6, pp. 537-556 (1997)
- 4) D. A. Edwards, R. G. Luthy and Z. Liu: Environ. Sci. Technol., 25, pp. 127-133 (1991)
- 5) E. Klumpp, H. Heitmann, H. Lewandowski and M. J. Schwuger: Progr. Colloid Polym. Sci., 89, pp. 181-185 (1992)
- 6) D. R. Ghosh and T. M. Keinath: Environmental Progress, 13, pp. 51-59 (1994)
- 7) S. W. Karickhoff, D. S. Brown and T. A. Scott: Water Research, 13, pp. 241-248 (1979)