図 3 *Nocarpia opaca* によるアルキルベンゼンの酸化

表 1 界面活性剤の測定機器

測定方式	機 器 名	評 価
複合分析	水質自動監視装置	適当
光 分 析	自動比色分析装置	"
"	自動光度測定装置	"
"	二波長分光光度計	最適
"	自記分光光度計	"
"	ダブルビーム分光光度計	"
"	シングルビーム分光光度計	"
"	光電光度計	"
"	多波長流動光度計	適当
"	赤外分光光度計	最適
"	オートタイトレータ (比色)	"
"	自動光度測定装置	"
"	分光けい光光度計	"
"	" (薄層クロマトグラフ付)	"
クロマトグラフ	ガスクロマトグラフ	"
"	ガスクロ直結質量分析計	"
"	ガスクロ直結赤外分析計	"
"	液体クロマトグラフ	適当
電 磁 気	質量分析計	最適
そ の 他	遠心分離機	適当

陰イオン性界面活性剤は主として家庭用合成洗剤の主力として取扱われ、アルコール系および直鎖型アルキルベンゼン系のもを使用すれば生分解性は十分達成されている。

従来、一、二の研究例を除いては非イオン界面活性剤は活性汚泥により分解しないと言われてきた。しかし非イオン活性剤は金属表面処理工業、染色工業、機械工業をはじめ工業的にも非常に多く使用されている。このため非イオン活性剤の生分解性の機構を解明し、公害問題に対処することとした。

3. 界面活性剤の生分解と機器による解析

非イオン活性剤としてエチレンオキシド系活性剤のラウリルアルコールのエチレンオキシド付加生成物 (LAEO) および分枝型ノニルフェノール・エチレンオキシド付加物 (NPEO) を用い、ジェタノールアミンとラウリン酸の縮合物としてアミゾール (商品名) を用い、比較のため陰イオン活性剤として、直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸塩 (LAS) を用いて、半連続活性汚泥法により界面活性剤の生分解を行ない、JIS 法に従い分解率を求め、これと時間、pH、活性汚泥量との関係

表 2 Sewage Stock soln. の組成

経 口	— (mg/l)					考 備
	グ ル コース	ブ イ ヨ ン	肉 エ キ ス	リ ン 酸 ニ カ リ	硫 酸 ア ン モ ニ ウ ム	
スタート	130	130	130	130	25	アニオン 用標準法
12日	"	"	"	+1,000	"	
15 "	"	"	"	+1,370	"	
17 "	300	200	—	130	—	SOA に変更
18 "	"	"	—	+870	—	
25 "	"	"	—	+870	—	
28 "	"	"	—	+870	—	Nonyl Phenol NI のみ

13, 20, 27 日目は入替作業を中止 (日曜日のため)

表 3 懸濁物質濃度および活性汚泥容量係数

測定 日	Blank		Dodecne-1 LAS		Primary alcohol NI		Nonyl phenol NI		アミゾール LDE	
	SS (ppm)	SVI	SS (ppm)	SVI	SS (ppm)	SVI	SS (ppm)	SVI	SS (ppm)	SVI
5	2413	99.5	2770	86.7	2777	93.7	1867	132.2	2393	108.7
9	2333	80.1	2383	78.4	2710	78.8	2770	69.8	2087	76.7
12	1983	100.9	2103	92.0	2493	82.9	2527	79.2	1510	106.0
16	1863	85.9	1750	72.4	2083	76.9	2087	63.9	1557	60.0
24	2070	87.0	1807	55.4	2193	91.2	2137	21.2	1653	64.6

表 4 分 解 率 (MB: メチレンブルー法
CT: コバルトチオシアン酸法
F: 泡測定)

測定日	Dodecene-1 LAS		Primary alcohol NI		Nonyl phenol NI		アミゾール LDE
	MB (%)	F (%)	CT (%)	F (%)	CT (%)	F (%)	
1	98.2	95.0	97.7	97.5	88.0	90.0	85.0
2	89.5	76.3	100	97.5	87.4	88.8	97.5
3	96.5	95.4	93.3	93.3	94.2	86.4	96.3
4	98.2	95.6	99.5	96.9	96.0	86.3	98.8
5	97.5	100	100	98.0	91.5	81.2	99.8
6							
7	94.5	97.5	98.0	98.0	91.4	74.8	97.8
8	97.0	100	100	98.8	95.8	71.5	100
9	97.5	100	100	99.5	87.8	77.8	100
10	100	100	100	100	93.0	69.5	100
11	100	99.5	98.5	99.5	91.5	80.3	100
12	98.5	100	99.4	100	95.5	77.2	100
13							
14	96.0	96.0	99.5	99.5	92.7	82.5	98.5
15	98.5	99.8	100	99.5	89.5	73.5	99.0
16	95.0	99.8	98.0	100	95.0	74.5	98.5
17	97.5	99.8	100	99.8	93.6	89.5	99.3
18	96.7	99.9	100	99.8	96.0	76.8	98.5
19	96.5	100	99.7	100	76.5	80.5	100
20							
21							
22							
23	94.5	100	97.0	99.0	93.0	81.0	99.8
24	96.4	99.5	100	99.8	89.0	78.0	100
25	95.8	100	94.3	100	86.1	73.5	100
26	97.1	100	95.1	100	88.4	72.5	100
27							
28	94.5	98.5	95.8	98.5	86.0	57.0	100
29	95.3	100	96.6	97.7	76.5	62.0	100

表 5 pH および活性汚泥量

測定日	Blank		Dodecene-1 LAS		Primary alcohol NI		Nonyl phenol NI		アミゾール LDE	
	pH	汚泥量 (ml)	pH	汚泥量 (ml)	pH	汚泥量 (ml)	pH	汚泥量 (ml)	pH	汚泥量 (ml)
1	7.3	370	7.5	340	7.3	370	7.5	380	7.5	370
2	7.6	350	7.5	340	7.5	360	7.5	370	7.1	330
3	7.90	360	7.87	370	7.85	390	7.84	380	7.87	360
4	7.55	370	7.71	360	7.68	390	7.75	370	7.72	340
5	7.81	360	7.78	360	7.80	390	7.74	370	7.83	330
6										
7	7.68	330	7.69	340	7.73	370	7.68	330	7.74	300
8	7.62	300	7.60	310	7.70	340	7.65	310	7.70	280
9	7.39	280	7.50	280	7.63	320	7.50	290	7.53	240
10	7.34	260	7.58	280	7.47	300	7.50	260	7.53	200
11	7.20	300	7.55	300	7.28	310	7.64	310	7.64	240
12	6.09	300	6.87	290	6.95	310	7.11	300	7.71	240
13										
14	7.03	250	6.61	200	6.54	260	6.63	230	7.06	170
15	7.59	240	7.52	190	7.44	250	7.42	210	7.50	140
16	7.66	240	7.63	190	7.59	240	7.60	200	7.66	140
17	7.77	250	7.66	190	7.72	240	7.66	200	7.68	140
18	7.40	270	7.38	200	7.38	270	7.37	230	7.48	160
19	7.56	270	7.64	200	7.62	270	7.54	230	7.66	170
20										
21										
22										
23	7.32	300	7.33	150	7.35	300	7.22	280	7.31	170
24	7.17	270	7.28	150	7.29	300	7.12	260	7.33	160
25	7.04	250	7.16	140	7.16	300	6.91	240	7.21	160
26	7.68	210	7.50	120	7.60	270	7.40	200	7.21	150
27										
28	7.71	220	7.60	120	7.64	260	6.72	190	7.72	150
29	7.51	220	7.60	120	7.60	250	7.45	180	7.63	170

を調べた結果を表 2, 3, 4, 5, 6 および図 4, 5 に示す。図 5 は表面張力のめやすになる泡測定により分解率を求めたものである。なお、非イオン界面活性剤の分析法はアンモニウムコバルトチオシアン酸試薬とポリエチレンオキシドが青い錯体を作ることを基にしたもので、この錯体を塩の飽和溶液中からベンゼン層に抽出し、322 mμ で分光光度計で測定するものである。

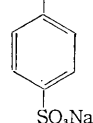
表 6 JIS 法分解率

(CT: コバルトチオシアン酸法)
(MB: メチレンブルー法)
F: 泡測定

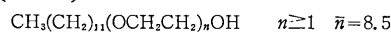
測定	Dodecene-1 LAS			Primary alcohol NI			Nonyl Phenol NI			アミゾール LDE	
	pH	MB	F	pH	CT (%)	F (%)	pH	CT (%)	F (%)	pH	F (%)
21.5 ^{hr}	7.53	87.3	—	7.53	95.5	83.7	7.55	68.5	53.3	7.48	100
41.0 ^{hr}	7.54	92.7	—	7.56	98.0	94.0	7.58	88.7	97.0	7.58	100
5 日	7.57	97.7	99.1	7.63	98.7	96.3	7.65	91.5	94.8	7.70	100
6 日	7.68	—	99.7	7.70	—	96.0	7.70	—	90.7	7.69	100

用いた活性剤の構造を下に示す：

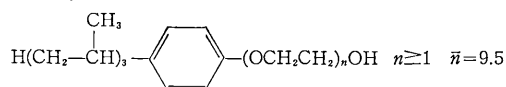
[LAS] :



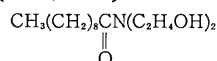
[LAEO] :



[NPEO] :



[アミゾール] :



[NPEO] の生分解前とある時間経過後の生分解後のガスクロマトグラフィーによる分析結果を、各々図 6, 7 に示す。これらと比較してみてもわかるように、生分解後には、新しいピークが生じると同時に、主成分がエチレンオキシドの数の少ないものになる。これより、生分解がポリエチレングリコール部分ではじまることがわかる。

[LAEO] の場合の生分解後のガスクロマトグラフィーの分析結果を図 8 に示す。これよりわかるように、活性剤の生分解が相当程度進行している事が明瞭である。また [NPEO] の場合と比較して明かなようにエチレン

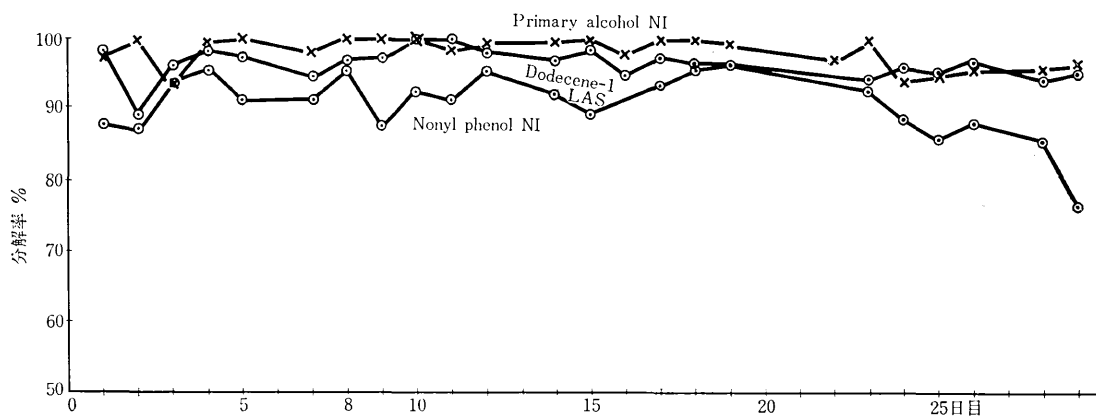


図 4 化学分析による分解率

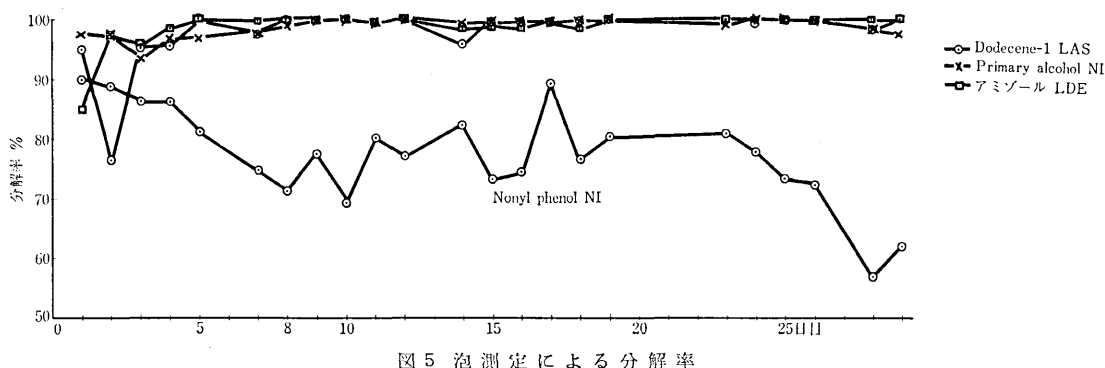


図 5 泡測定による分解率

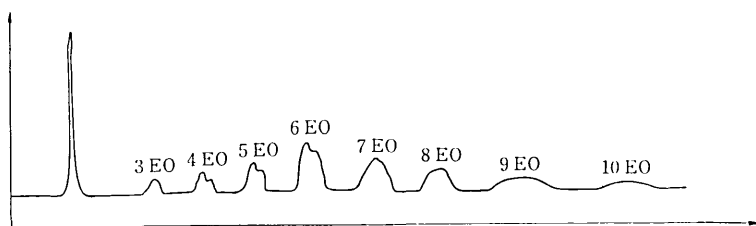


図 6 Nonyl phenol 9EO (100%) の GLC のチャート

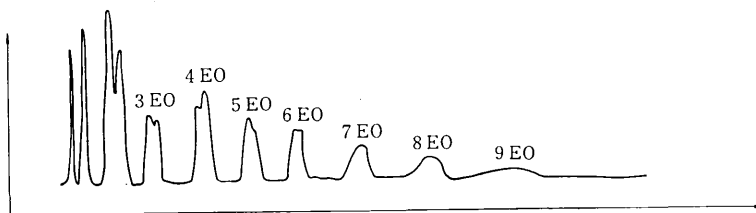


図 7 Nonyl phenol 9EO (38.0%) の GLC のチャート



図 8 LAEO (2.29%) GLC のチャート

オキサイド部分も当然分解されているか、アルキル基側の生分解も非常に進んでいる事が判明したと考えてよろう。

このようにして、[NPEO] と [LAEO] は同じ非イオン活性剤、ポリエチレングリコール系活性剤に属するにもかかわらず、生分解の機構は異なっていると結論される。

4. 廃水処理とメッキ作業工程

メッキ工場はその工場をとりまく環境のいかんをとわず、毒物および劇物取締法により、また公共用水域の水質保全に関する法律の定める指定水域となっている水域は、それにかかわる水質基準を厳守しなければならない。最近、矢作川、狩野川では、単にシアン、クロムの

みでなく、銅分も 1 ppm 以下という工排法による排出基準が決められ、これからは金属物の流出も念頭に入れて廃水対策を考えなくてはならなくなってきている。

メッキ工場の日常廃水は他企業の廃水と違って老廃物だけとはかぎらない。規制の対象となっている成分の大部分は単に品物に付着し、くみ出され、そして洗い流されて出ていく浴材料そのものであり、そのほとんどが回収さえできれば再使用しうるものだという考え方がとれる。これらのことを基本におき、工場内改善のための 3 つの要素を挙げてみた。

- イ) くみ出された液をできるだけ多く、かつ濃度の高い状態にして、もとへもどし再使用できないか。
- ロ) 組成の変更は考えられないか。
- ハ) 工程内処理はできないか。

公害の実害はハク離液、電解脱脂液などの濃厚シアン含有老廃液の改新時に起こりやすい。メッキ工場のシアン廃水については日常廃水と

濃厚廃液の 2 つに分けて考えなくてはならず、とくに濃厚廃液については共同処理の実現化を急ぐべきだと思う。もちろん東京近郊において、いわゆるメッキ団地と称される区域を形成し、メッキ廃液の共同処理場が数年前から実施されている所もある。しかし現在分散しているメッキ工場の零細企業としての立場を考えるとよほどの公的なバックアップが必要であらう。

メッキ工場の加工工程を考える場合、廃水処理は加工工程の一部として設備されなくてはならない時代であり、したがって理想的には将来廃水処理機は、出ていく水に対して備えるのではなくして、完全にメッキ工程に内蔵された形で開発されていくことを期待したい。図 9 に亜鉛メッキの工程内処理の例を示す。

全自動化するさいには、シアンのみならず金属分を検

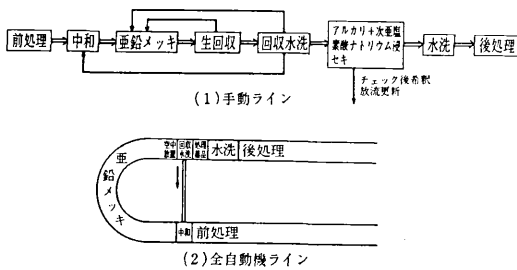


図 9 メッキ工程内廃水処理例

知する必要がある、この目的には、原子吸光光度計、自動原子吸光光度計、高周波プラズマスペクトルが適している。このようにして、廃水中の金属の種類および濃度をしり、これを基にして工程内処理が自動的に適切に行なわれるようになることを期待したい。

5. お わ り に

廃水処理問題を根本的に解決するには、廃水がない状

態にすればよい。つまり、各家庭、各工場をいわゆる熱力学的に閉じた系にすればよい。しかし、現実には不可能である。家庭からの廃水については、下水道を完備して、廃水処理工場にその下水道を集め、そこで有害なものを無害なものに変化させて、大気中あるいは河川に放てばよいであろう。工場については、工場内で有害なものを無害なものに変化させる必要があるだろう。

いずれにしても、有害なものの量を迅速に測定し、対策をたてるための正確な情報を与えてくれるような測定機器は今後ますます重要になっていくものと考えられる。このためには公的機関の決意、実行が特に切望される。

附記 本稿において非イオン界面活性剤の生分解度測定およびガスクロマトグラフの測定値を提供して載いた日産化学工業株式会社研究所の方々に對し謝意を表す。

(1970年12月1日受理)



次 号 予 告 (3月号)

研 究 解 説

金属ガリウムの電着と採取法	江 三 明	上 宅 石	一 重 和	郎 信 夫
---------------	-------	-------	-------	-------

研 究 速 報

変位分布仮定から誘導された Hermann の Mixed Model と同一の有限要素マトリックス	吉 田 裕
X線ミクロラジオグラフィの基礎計算について	片 岡 郎 文 植 雄
抵抗焼結による FeAl_2O_3 合金の高温特性	坂 井 徹 善 四 郎
芳香族イミドのシリル化	後 藤 信 行 誠 鎬
高温度における転位運動の透過電顕観察	森 藤 文 雄 一
Splat-cool した Al-Fe 合金組織の電顕観察	三 島 良 治 一 夫
混合溶融塩化物中の酸化物・炭素混合電極の分極挙動 (I)	江 上 一 郎 夫 夫 基
高周波プラズマジェット製の錬への応用 (I)	江 上 一 郎 夫 夫 一

研 究 室 紹 介

三木研究室	三 木 五 三 郎
-------	-----------