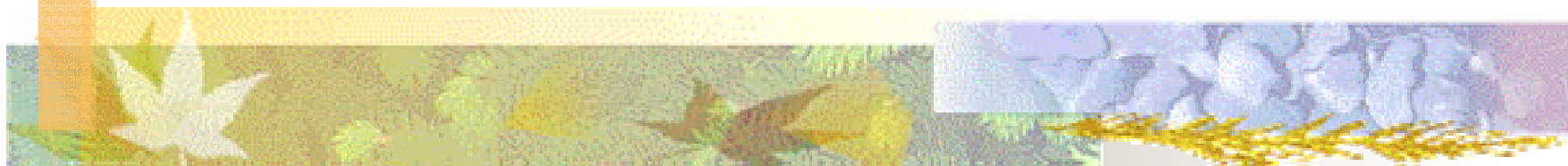


環境表面科学講義

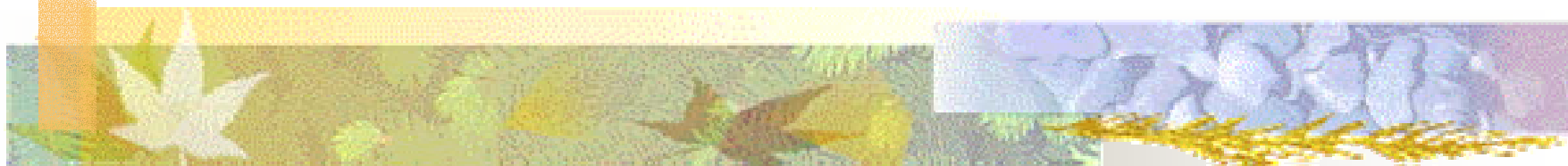


<http://www.iamp.tohoku.ac.jp/~liquid/MURA/kogi/kaimen/>

E-mail: mura@tagen.tohoku.ac.jp

村松淳司

環境問題





地球規模の環境問題

- 地球温暖化
- ダイオキシン
- 環境ホルモン
- NO_x, SO_x

など



身の回りの環境問題

- ゴミ問題
- 環境汚染
 - 川や海の汚染問題
 - 大気汚染問題

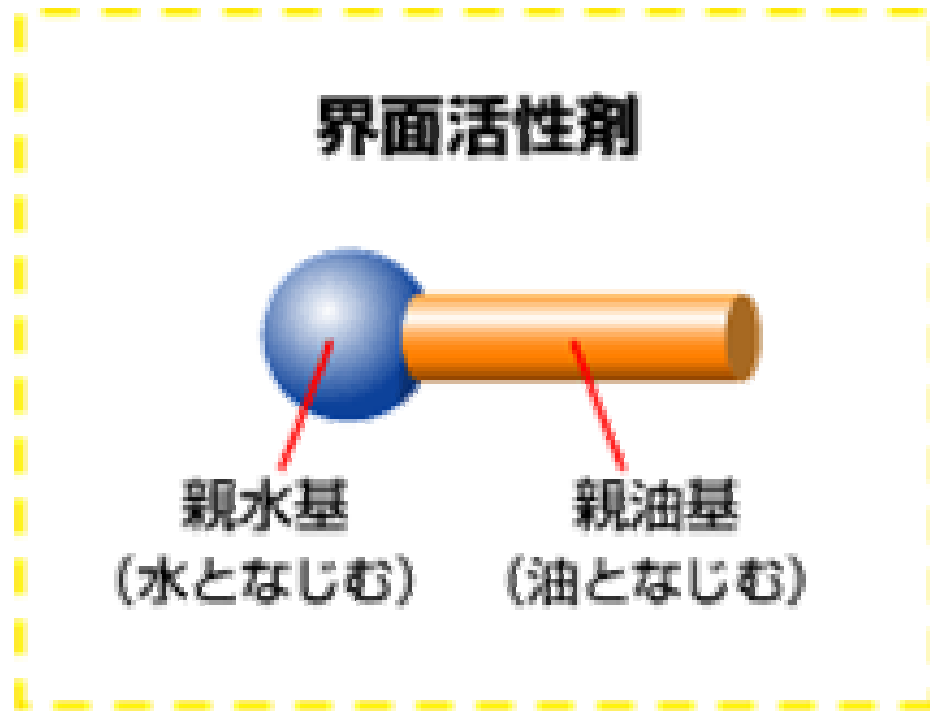


環境問題と界面電気化学

- 界面活性剤
 - 環境汚染につながるのか？
 - CO₂排出と関係あるのか？
- ダイオキシン

界面活性剤とは

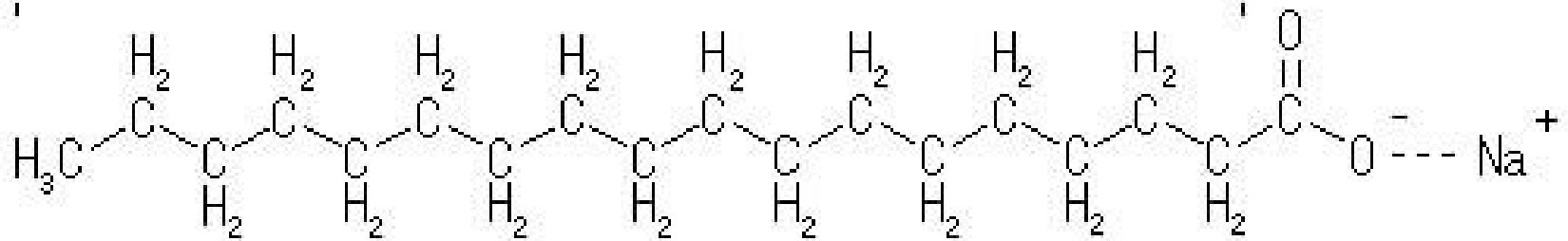
- 界面活性剤 Surfactant

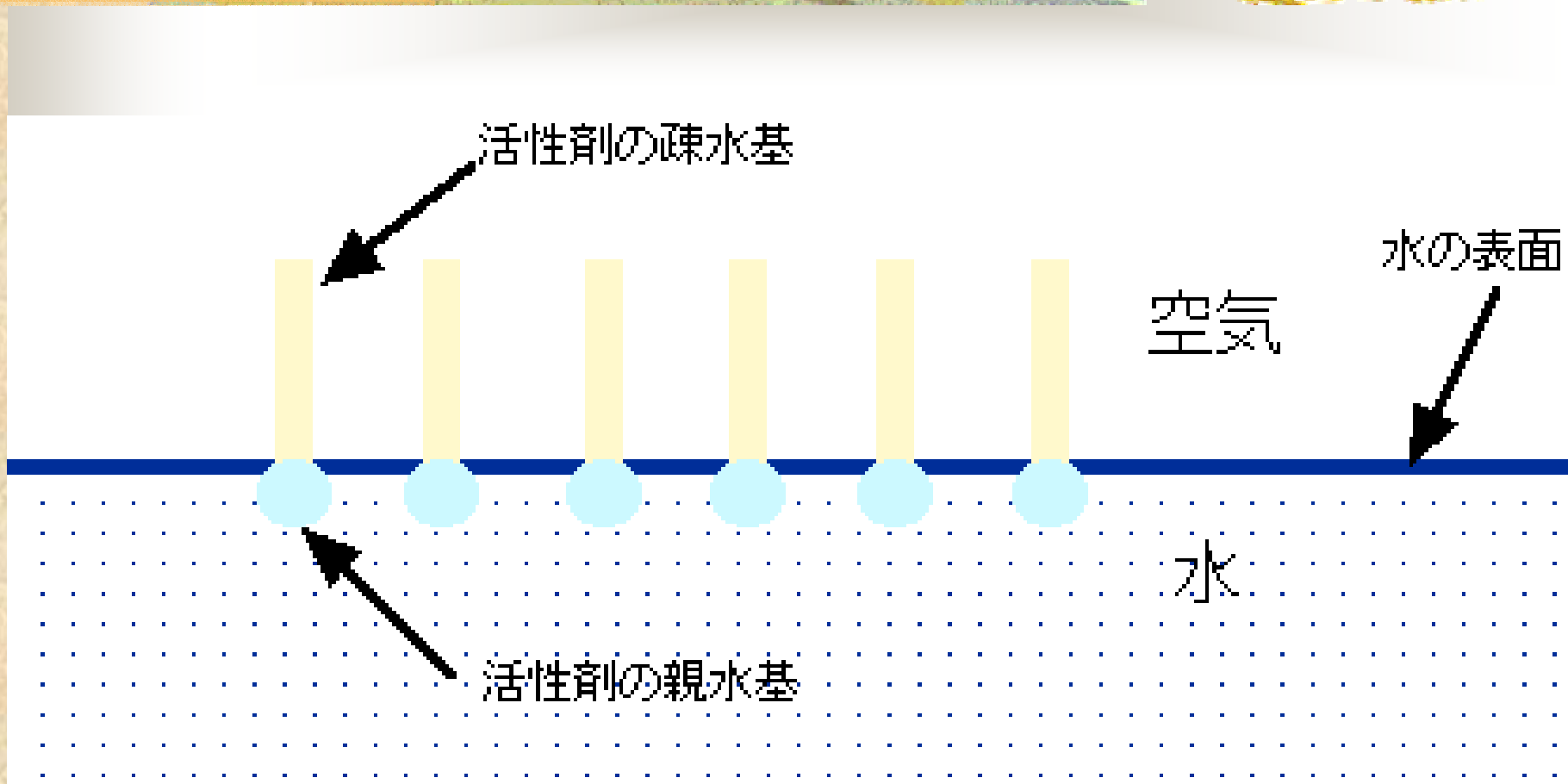


石鹼の構造

疎水基 (親油基)

親水基





界面活性剤の洗淨作用

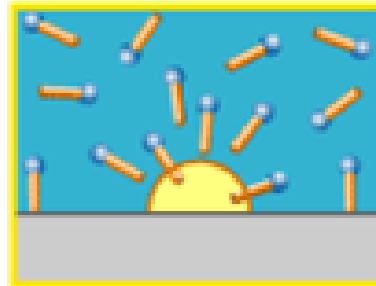
1 汚れ

油汚れがついた布を
水にひたした状態です。



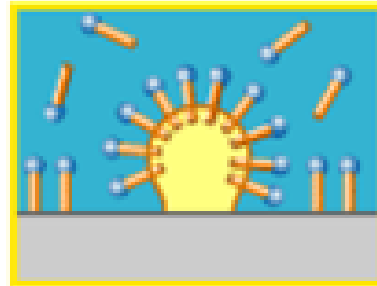
2 洗剤を入れる

水に溶けた界面活性剤が油汚れをとりか
こみます。



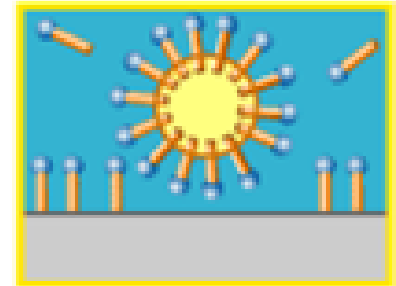
3 汚れがとれる

界面活性剤が油汚れを包み込んで浮き上
がらせます。



4 すすぎ

界面活性剤に包み込まれた油汚れが洗い
流されます。



石鹼の洗淨作用とは

- 水と油を混ぜ合わせる働きを持つ物質を界面活性剤という。界面活性剤の分子(界面活性分子)はその一端(親油基)が油に、もう一方の端(親水基)が水に馴染む性質を持っており、無数の界面活性分子の一端である親油基が油などの汚れを包み込むように取り巻くと、取り巻かれた汚れの外側は親水基で覆われるため、汚れは水に引っ張りだされる。これが、界面活性剤の洗淨作用。炭が水に分散するときの膠(にかわ)の働きと同じである。



石鹼と合成洗剤

- 洗淨用の界面活性剤の中で、脂肪酸ナトリウムと脂肪酸カリウムを『石鹼』と呼び、それ以外のものを『合成界面活性剤』と呼んでいる。

石鹼と洗剤

- 石けん：
 - 純石けん以外の界面活性剤を含有しないもの。すなわち界面活性剤が石けんのみのもの。
- 複合石けん：
 - 全界面活性剤中の石けん以外の界面活性剤が、洗濯用では30%以下、台所用では40%以下のもの。
- 合成洗剤：
 - 全界面活性剤中の石けん以外の界面活性剤が、洗濯用では30%以上、台所用では40%以上のもの。

(1)

区分	系列	種類	略号	構造
陰イオン系 (アニオン系)	脂肪酸系	高級脂肪酸塩(石けん)		$R-CO_2Na$
		α -スルホ脂肪酸メチルエステル塩	α -SF	$R-CH(SO_3Na)CO_2CH_3$
	直鎖アルキルベンゼン系	直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩	LAS	$R-\text{C}_6\text{H}_4-SO_3Na$
	高級アルコール系	アルキル硫酸エステル塩	AS	$R-OSO_3Na$
		アルキルエーテル硫酸エステル塩	AES	$R-O(CH_2CH_2O)_nSO_3Na$
		(モノ)アルキルリン酸エステル塩	MAP	$R-OPO(OH)ONa$
	アルファオレフィン系	α -オレフィンスルホン酸塩	AOS	$R-CH=CH(CH_2)_nSO_3Na$ $R-CH_2CH(OH)(CH_2)_nSO_3Na$
ノルマルパラフィン系	アルカンスルホン酸塩	SAS	$R-SO_3Na$	
非イオン系 (ノニオン系)	脂肪酸系	しょ糖脂肪酸エステル		$R-CO_2-A$
		ソルビタン脂肪酸エステル		$R-CO_2-A$
		ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル		$R-CO_2-A-(CH_2CH_2O)_nH$
		ポリオキシエチレン脂肪酸エステル		$R-CO_2(CH_2CH_2O)_nH$

非イオン系 (ノニオン系)	脂肪酸系	ソルビタン脂肪酸エステル		$R-CO_2-A$
		ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル		$R-CO_2-A-(CH_2CH_2O)_nH$
		ポリオキシエチレン脂肪酸エステル		$R-CO_2(CH_2CH_2O)_nH$
		脂肪酸アルカノールアミド		$R-CON(CH_2CH_2OH)_2$
	高級アルコール系	ポリオキシエチレンアルキルエーテル	AE	$R-O(CH_2CH_2O)_nH$
		アルキルグリコシド	AG	$R-O-A$
アルキルフェノール系	ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル	APE	$R-\text{C}_6\text{H}_4-O(CH_2CH_2O)_nH$	
両性イオン系	アミノ酸系	アルキルアミノ脂肪酸塩		$R-NHCH_2CH_2CO_2Na$
	ベタイン系	アルキルベタイン		$R-N^+(CH_3)_2CH_2CO_2^-$
	アミノオキシド系	アルキルアミノオキシド		$R-N^+(CH_3)_2-O^-$
陽イオン系 (カチオン系)	第4級アンモニウム系	アルキルトリメチルアンモニウム塩		$R-N^+(CH_3)_3Cl^-$
		ジアルキルジメチルアンモニウム塩		$R_2-N^+(CH_3)_2Cl^-$
		アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩		$R-N^+(CH_3)_2CH_2PhCl^-$
	アミン塩系	Nメチルビスヒドロキエチルアミン脂肪酸エステル・塩酸塩		$(R-CO_2CH_2CH_2)_2NCH_3 \cdot HCl$

(2)

区分	系列	種類	略号	構造
陰イオン系 (アニオン系)	脂肪酸塩型	高級脂肪酸塩 (石けん)		$R-CO_2Na$
	硫酸エステル型 (サルフェート型)	アルキル硫酸エステル塩	AS	$R-OSO_3Na$
		アルキルエーテル硫酸エステル塩	AES	$R-O(CH_2CH_2O)_nSO_3Na$
	スルホン酸型 (スルホネート型)	直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩	LAS	$R-\text{C}_6\text{H}_4-SO_3Na$
		α -スルホ脂肪酸メチルエステル塩	α -SF	$R-CH(SO_3Na)CO_2CH_3$
		α -オレフィンスルホン酸塩	AOS	$R-CH=CH(CH_2)_nSO_3Na$ $R-CH_2CH(OH)(CH_2)_nSO_3Na$
		アルカンスルホン酸塩	SAS	$R-SO_3Na$
リン酸エステル型 (フォスフェート型)	(モノ) アルキルリン酸エステル塩	MAP	$R-OPO(OH)ONa$	
非イオン系 (ノニオン系)	エーテル型	ポリオキシエチレンアルキルエーテル	AE	$R-O(CH_2CH_2O)_nH$
		ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル	APE	$R-\text{C}_6\text{H}_4-O(CH_2CH_2O)_nH$
	多価アルコールエーテル型	アルキルグリコシド	AG	$R-O-A$
	エステル型	ポリオキシエチレン脂肪酸エステル		$R-CO_2(CH_2CH_2O)_nH$

陰イオン系 (アニオン系)		アルキルエーテル硫酸エステル塩	AES	$R-O(CH_2CH_2O)_nSO_3Na$
	スルホン酸型 (スルホネート型)	直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩	LAS	$R-\text{C}_6\text{H}_4-SO_3Na$
		α -スルホ脂肪酸メチルエステル塩	α -SF	$R-CH(SO_3Na)CO_2CH_3$
		α -オレフィンスルホン酸塩	AOS	$R-CH=CH(CH_2)_nSO_3Na$ $R-CH_2CH(OH)(CH_2)_nSO_3Na$
		アルカンスルホン酸塩	SAS	$R-SO_3Na$
リン酸エステル型 (フォスフェート型)	(モノ) アルキルリン酸エステル塩	MAP	$R-OPO(OH)ONa$	
非イオン系 (ノニオン系)	エーテル型	ポリオキシエチレンアルキルエーテル	AE	$R-O(CH_2CH_2O)_nH$
		ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル	APE	$R-\text{C}_6\text{H}_4-O(CH_2CH_2O)_nH$
	多価アルコールエーテル型	アルキルグリコシド	AG	$R-O-A$
	エステル型	ポリオキシエチレン脂肪酸エステル		$R-CO_2(CH_2CH_2O)_nH$
	多価アルコールエステル型	しょ糖脂肪酸エステル		$R-CO_2-A$
		ソルビタン脂肪酸エステル		$R-CO_2-A$
		ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル		$R-CO_2-A-(CH_2CH_2O)_nH$
その他	脂肪酸アルカノールアミド		$R-CON(CH_2CH_2OH)_2$	

合成界面活性剤の悪夢

- 石鹼(高級脂肪酸のナトリウム塩)は 24時間 で水と二酸化炭素に完全に分解されるが、水温 10 の条件下では、LAS (合成洗剤の主成分：陰イオン系合成界面活性剤=直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム) はほとんど分解しない。

合成界面活性剤の悪夢

- 20 の条件下になっても、ABS(分枝型アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム)はほとんど分解されず、LAS は8日目にして界面活性はなくなるが、まだ有機炭素という形で残存する。また、石鹼カスは微生物の栄養源となり生態系にリサイクルされるが、LAS の場合は1日目にはまだ90%も残っており、毎日洗濯していればLAS は衣類にずっと残っていることになる

LASの毒性

- 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 (C10-14) のヒト健康影響および環境影響に関するリスク評価
- ヒト健康影響については、皮膚刺激性、皮膚感作性、急性経口毒性、反復投与毒性などの安全性データと、使用形態・使用方法などにもとづくヒト推定暴露経路・暴露量を検討した結果、通常使用時および誤使用時のいずれにおいてもリスクは極めて小さいと評価された。特に、長期間使用した場合の体内への継続的摂取について、ヒト推定最大摂取量とヒト耐容一日摂取量を比較したところ、ヒト推定最大摂取量はヒト耐容一日摂取量を下回っていた。
- ヒト耐容一日摂取量 3mg/kg/日 > ヒト推定最大摂取量 0.290mg/kg/日 又は 0.18mg/kg/日



本当かどうか？

- Q&A1
- Q&A2
- Q&A3



財団法人 日本中毒情報センター

- 食器用洗剤
- 衣類用洗剤

LASの毒性

- また、変異原性、遺伝毒性、発がん性、催奇形性、繁殖性についても、毒性ポテンシャルは認められていない。
- 一方、LASは活性汚泥や河川水中の微生物による生分解性が良好であり、下水処理施設で効率的に除去されることが確認された。また、生態影響について、水棲生物毒性データに基づく推定無影響濃度と、環境濃度を比較したところ、環境濃度は推定無影響濃度を下回っており、現在の使用状況においてLASが生態系に影響を与えるリスクは極めて小さいと考えられた。

LASの毒性

- 水棲生物への最大許容濃度 $250 \mu\text{g/L}$ 以上
> 環境濃度(最大値) $80 \mu\text{g/L}$
- 以上のことから、通常想定される使用条件下でLASがヒト健康及び生態系に影響を及ぼすリスクは極めて小さく、安全に使用できる洗剤成分であると考えられる。

臨界ミセル濃度

- 界面活性剤の水中での濃度を高くしていくと、ある濃度以上で界面活性剤分子が数十個集合して塊を作る。これをミセル（会合体）といい、このミセルのできる濃度を臨界ミセル濃度 (CMC) と呼んでおり、この濃度以上で洗浄力を発揮する。

石鹼のCMC

- 合成界面活性剤に比べて大きい
- 粉石けんの場合、種類にもよるが0.05%前後である。むやみに多く使う必要はないが少ないとCMC以下になり洗淨力が発揮できないことになる。汗等で汚れが多い時、石けんが少ないとCMCに達せず、汚れがポリエステルなどの化繊に吸着し、黒ずむことがある。

石鹼と合成界面活性剤

- 石鹼の方が多く使う
 - CMCが大きいいため
- 石鹼の方のBOD(生物的酸素要求量)が多い(LASの7倍程度)
- 従って、石鹼も環境に優しいとは必ずしも言えない

地球環境問題



ダイオキシン問題





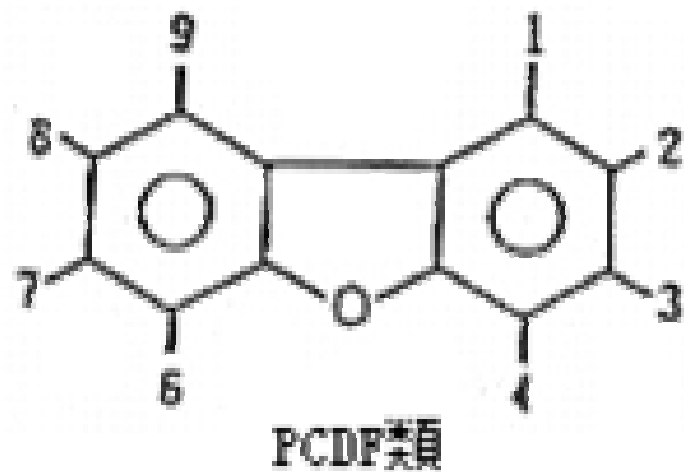
ダイオキシン

- 正確にはダイオキシンは1種類
- 環境問題では「ダイオキシン類」として一緒に扱われている

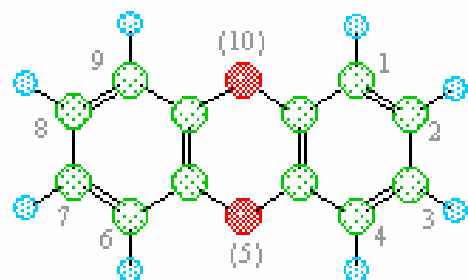
ダイオキシン

- ポリ塩化ジベンゾパラダイオキシンとポリ塩化ジベンゾフランの総称である。PCBと同じく塩素のつく位置や数により、多くの種類があり、種類によって毒性が異なる。特にダイオキシンの一種である2, 3, 7, 8 - テトラクロロジベンゾパラダイオキシン (2, 3, 7, 8 - TCDD) は動物実験でごく微量でもがんや胎児に奇形を生じさせるような性質を持っている。

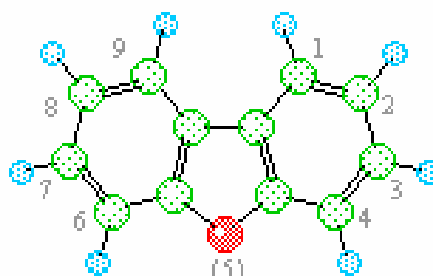
ダイオキシン



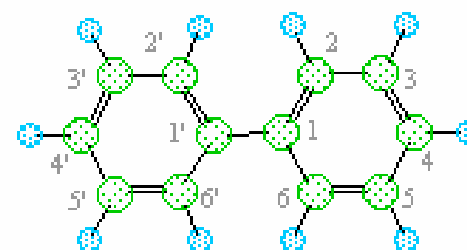
ダイオキシン



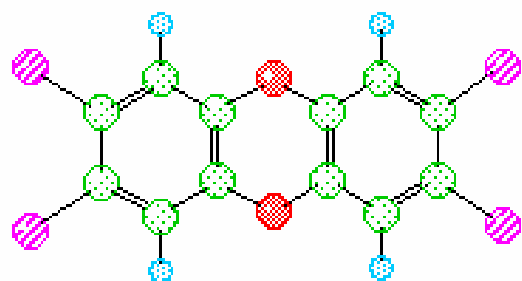
dibenzo-*p*-dioxin



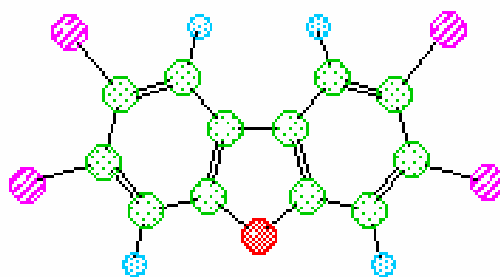
dibenzofuran



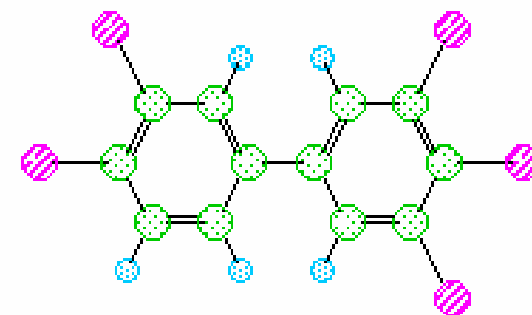
biphenyl



2,3,7,8-TCDD

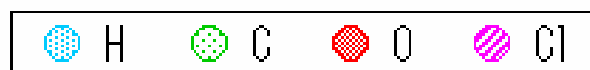


2,3,7,8-TCDF



3,3',4,4',5-PeCB

0 0.5nm



● ダイオキシン類の代表例と骨格構造

	2,3,7,8-TCDD	OCDD
分子量	322	456
融点 (°C)	305	130
分解温度 (°C)	> 700	> 700
溶解度 (ppm)		
O-ジクロロベンゼン	1,400	1,830
クロロベンゼン	720	1,730
キシレン	-	3,580
ベンゼン	570	-
クロホルム	370	560
n-オクタノール	48	-
メタノール	10	-
アセトン	110	380
水	0.072 ppb	-
蒸発速度 (水) cm/day	1.7 × 10 ²	-
化学的安定性		
通常の酸	安定	安定
酸化剤	強酸化剤により分解	安定
アルカリ	安定	条件により分解
光	分解	分解

2,3,7,8 TCDDの物理化学的性質

- 分子量: 321.9
- 融点: 305 ~ 306 ° C
- 溶解度: 水 2×10^{-7} (g/l 25 ° C)
- メタノール 0.01 (g/l 25 ° C)
- クロロホルム 0.55 (g/l 25 ° C)
- 0-ジクロロベンゼン 1.8 (g/l 25 ° C)
- 最大吸収スペクトル : 310nm (クロロホルム)
- オクタノール/水分配係数: $\log K_{ow} 5.82 \pm 0.02$

ダイオキシン問題の歴史

- 1957年米国ジョージア州で鶏やその雛が数百万羽突然死する事件が発生した。鳥の餌に混入された油に微量含まれていたダイオキシンのためであることが判明。
- また1958年にはダイオキシンの動物に対する急性毒性に関して、ドイツの学者が初めて報告している。

ダイオキシン問題の歴史

- ベトナム戦争では、米軍は、ベトコンゲリラの活動拠点となっていたジャングルを枯らすために7,200万Lの除草剤「エージェント・オレンジ」= 2,4-D をばらまいたが、その中に170kgもの量のダイオキシンが含有されていた。戦後、米軍の行った「枯葉作戦」が、ベトナム現地人やこの作戦にかかわった米軍兵士の子孫に大きな悪影響を与えたことが判明。

	流産率		先天異常発生率	
	枯葉剤撒布前	枯葉剤撒布後	枯葉剤撒布前	枯葉剤撒布後
ルンフー村	5.22	12.20		
ルンフア村	4.31	11.57	0.14	1.78
タンディエン村	7.18	16.05		
マイタン村（対照地区）	7.33	7.40	No data	

表 2-1 ベトナムにおける妊娠女性に対する枯葉剤の影響

発生数（発生率）	タンフォン村被曝グループ	ホーチミン市第10区被曝グループ	ホーチミン市第10区非被曝グループ
流産	587 (8.01%)	49 (16.67%)	242 (3.62%)
死産	59 (0.81%)	1 (0.34%)	2 (0.03%)
胞状奇胎	54 (0.74%)	11 (3.74%)	26 (0.39%)
新生児死亡	914 (12.47%)	-	311 (4.65%)
先天異常	81 (1.11%)	16 (5.44%)	29 (0.43%)
新生児までの死亡	1614 (22.03%)	61 (20.75%)	581 (8.68%)
全妊娠数	7327	294	6690

表 2-2 ベトナムにおける妊娠女性に対する枯葉剤の影響

先天異常	対照群発生率(A) [%]	さらされた群発生率 (B) [%]	B/A
不妊	1.20	2.80	2.3
早産	0.61	2.01	3.3
流産	9.04	14.42	1.6
奇形児	0.21	3.14	15.0

表3 ベトナム戦争参加兵士の妻の妊娠異常

ダイオキシン問題の歴史

- 1976年イタリア・セベソの化学工場事故
 - 化粧品や外科手術用の石鹼の原料になるTCPという化学物質製造中の事故
 - 不純物としてダイオキシン類が混在



日本のダイオキシン問題

- カネミ精油工場が1968年2月はじめに製造した米ヌカ油に、脱臭工程の熱媒体として使用されていた「カネクロール400」(PCB)が混入したことが原因で引き起こされたもの。約2,000人の認定患者。
- 典型的な急性中毒症状である末梢神経症状(しびれ、脱力など)、ホルモン異常、肝・腎臓障害など 黒いにきび(クロルアクネ) 原因物質の推定:ダイベンゾフラン(ダイオキシン類)



原因物質の追求

- ポリ塩化ビニルは犯人か？
- 一般焼却炉では何が起きているのか？
- 塩素は除去できないか？

表3 - 10 発生源別ダイオキシン発生量 (gTEQ/年)

発生源	ダイオキシン排出量	備考
< 燃焼工程 >		
一般廃棄物焼却	4300	ごみ処理に係るダイオキシン類発生防止等ガ ドラインより
産業廃棄物焼却	547 ~ 707	平岡京都大学名誉教授より(以下の燃焼行程は同 じ)
金属精錬	250	
石油添加剤(潤滑 油)	20	
たばこの煙	16	
回収黒液ボイラー	3	
木材、廃材の焼却	0.2	
自動車排ガス	0.07	
(小計)	(5140 ~ 5300)	
< 漂白工程 >		
晒クラフトパルプ	0.78	環境庁試算
< 農薬製造 >		
P C N B	0.06	環境庁試算
合計	5140 ~ 5300	

ポリ塩化ビニル

- CO₂排出抑制と石油資源枯渇化を回避する優等生 = ポリ塩化ビニル
- $-(\text{CH}_2-\text{CHCl})-$ モノマー分子量 62.5
- ポリエチレン $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$ 28に比べて分子量が大きい
- 単位重量あたりの石油使用量が少ない
- 単位重量あたりのCO₂排出量が少ない

ゴミにビニールは含まれていない

- 水 + 食塩 + 炭化水素類 + 触媒
 - この組合せで生成する
 - 触媒としては、銅(酸化銅など) + シリカやアルミナなどが想定される
- 犯人は水分の多いゴミ類



ダイオキシン生成は速度論

- 燃焼温度が重要
- 活性化エネルギー
 - 触媒が絡むとダイオキシン生成ルート of 活性化エネルギーが下がる
- 生成経路
 - 完全燃焼への経路を確保せよ

表 1 燃焼温度とダイオキシン類濃度の関係

燃焼温度(°C)		700 未満	700 以上 750 未満	750 以上 800 未満	800 以上 850 未満	850 以上 900 未満	900 以上 950 未満	950 以上 1000 未満	1000 以上
ダイオキシン類濃度 (ng-TEQ/Nm ³)	平均値	36	81	77	26	25	17	30	14
	中央値	13	33	11	11	7.8	7.8	7	7
	最大値	390	500	1800	600	590	210	480	83
	最小値	0.2	0.57	0.22	0	0	0	0.01	0
検体数(合計 1111)		79	34	43	206	380	234	85	50

図1 燃焼温度とダイオキシン類濃度の関係

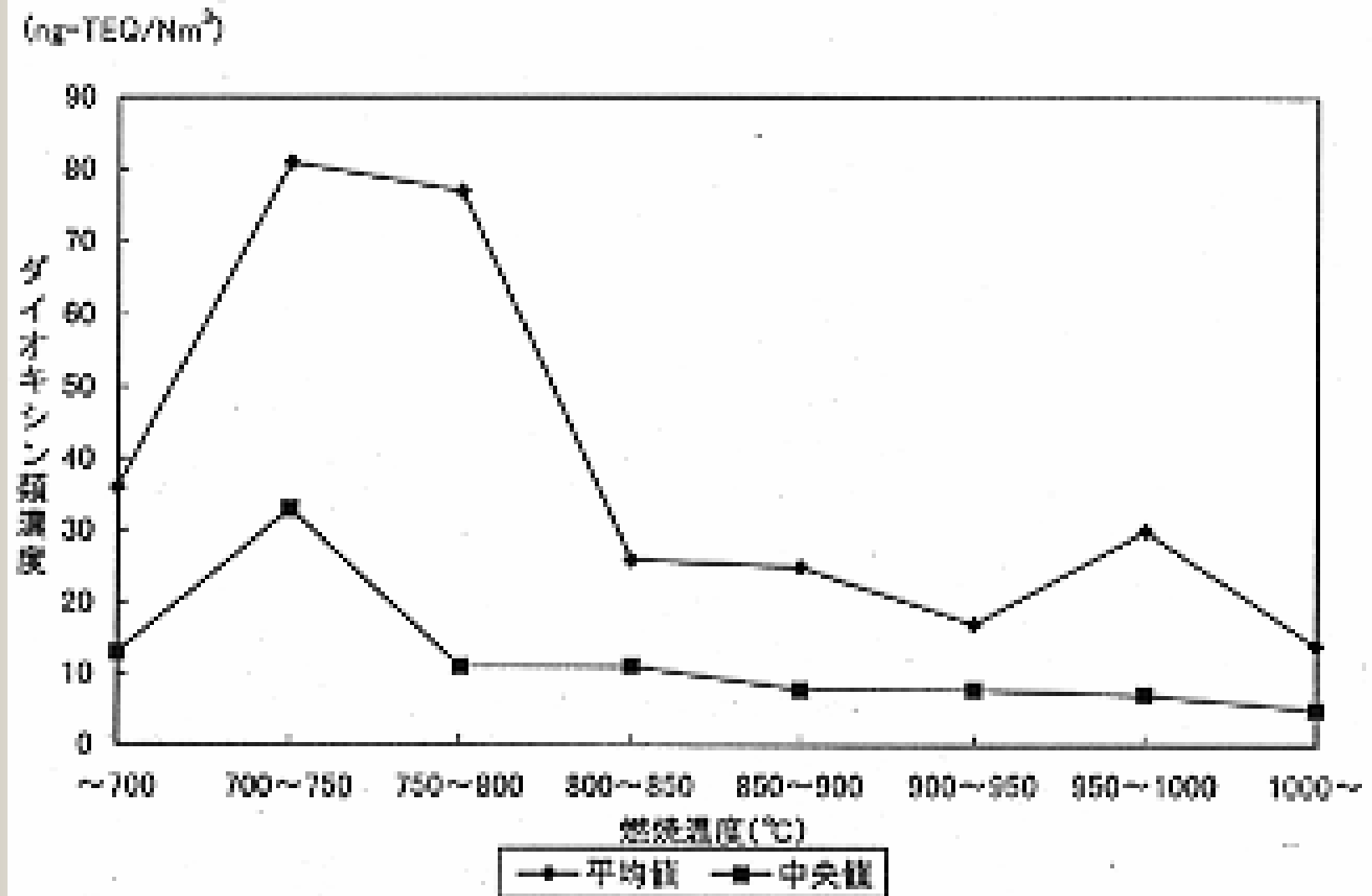
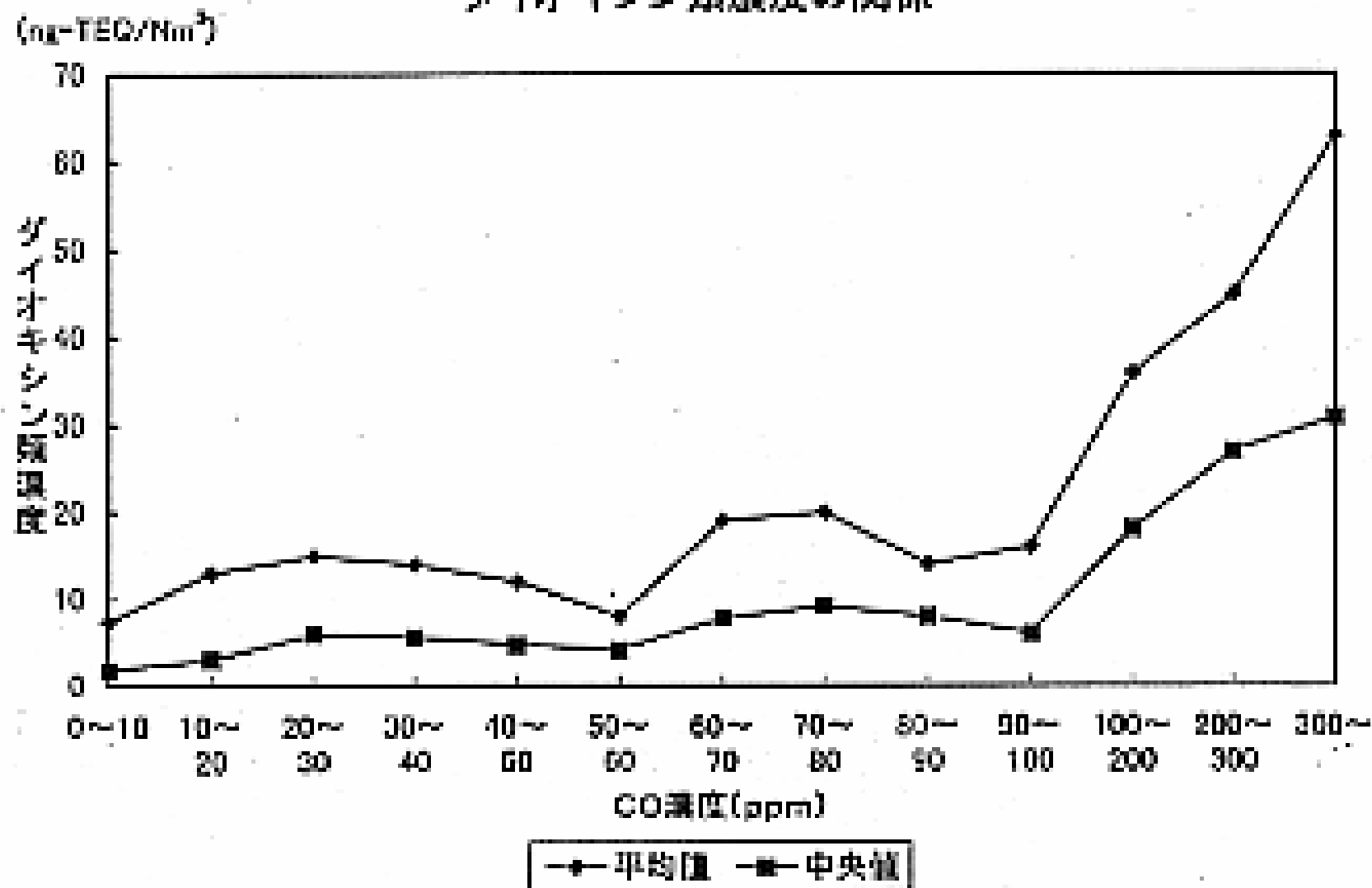


図3 煙突出口における排ガス中のCO濃度とダイオキシン類濃度の関係





身の回りのダイオキシン排出抑制

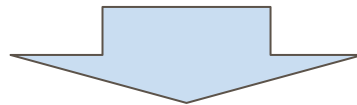
- 生ゴミは出さない
 - 食べ物は残さない
 - 無駄なものは買わない、など
- 出してもちゃんと水切りをする
 - 燃焼温度を下げないようにする
 - 水の供給を避ける
- 分別収集に協力する

ダイオキシシンかCO₂か

- ゴミの完全燃焼
 - CO₂排出増加
- ポリ塩化ビニルを止める
 - ポリエチレン等とポリアルケン類の使用
 - CO₂排出増加

地球環境問題一般に通じること

- 生活が豊かになり排出物増加
- 環境汚染物質は速度論的に言えば、中間生成物
- 最終的にはCO₂となる



- 省エネルギー、省資源こそ環境問題を解決する最終的解決策