

界面活性剤による多成分炭化水素化合物の可溶化に関する研究

熊本大学工学部（学生会員） ○森田 隆

熊本大学工学部（ASCE 会員）Rouse, J.D.

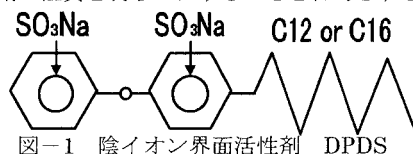
熊本大学工学部（正会員） 古川 憲治

1. はじめに

近年、石油系炭化水素化合物により汚染された土壌の修復に界面活性剤を活用する技術が注目されている。この修復技術は、界面活性剤の適用による石油系炭化水素のエマルジョン化（乳化）によって、微生物との接触効率が上がり、同時に生分解率が高められることを利用している。本研究では石油系炭化水素化合物の生分解への陰イオン界面活性剤の影響を検討することを通じ、界面活性剤の性質を明らかにすることを目的とする。

2. 実験材料ならびに方法

本研究では、供試陰イオン界面活性剤として土壌への付着が少ないばかりかカルシウム等の無機塩による沈殿も少なく、毒性の低いことが認められている twin head の炭素鎖 12 の



C12-diphenyl oxide disulfonate（以下 DPDS と略す）と炭素鎖 16 の C16-DPDS を使用した。（図-1）

(1) 界面活性剤の土への吸着実験

50ml 容器に 9g のシラス土を入れ含水率が 1:5 になるよう水、C16-DPDS を加えた。必要な濃度のサンプルを同様の手順で用意し、4 日間混合の後、25℃の室内で 1ml のピペットを用いてそれぞれの表面張力を測定した。C16-DPDS 溶液の表面張力との比較により、界面活性剤添加量と土による吸着率の関係を求めた。

(2) 界面活性剤の分解実験

50ml 容器に 9g のシラス土を入れ含水率が 1:5 になるよう水、栄養液 (0.8ml×3)、C12-DPDS を加えた。必要な濃度のサンプル (blank も含む) を同様の手順で用意し、毎日空気を入れ替え混合し、それぞれの溶液を HPLC を使用し、UV237nm, UV285nm で濃度を測定した。

(3) RI を用いた界面活性剤のミセル内部における C₁₄H₁₀ Phenanthrene のモル分率測定

1g の Phenanthrene を 50ml の MeOH に溶かして 20g/l のものを作り、そこに 0.1ml の LS (label ¹⁴C stock) を加えた。（これを MS-R と呼ぶ）MS-R の標準カーブの作成、Phenanthrene のみを入れた場合の C16-DPDS 内部における炭化水素化合物のモル分率を液体シンチレーションカウンターで測定し求めた。

3. 実験結果ならびに考察

(1) 界面活性剤の土への吸着実験

図-2 に C16-DPDS 濃度と表面張力の関係を示す。表面張力が平衡状態に達し始めたときの濃度を C16-DPDS の臨界ミセル濃度(CMC)と呼ぶ。同一表面張力における土入り、土なしそれぞれの濃度の差によって図-3 の界面活性剤添加量と土の吸着率の関係が求められた。土による吸着率は緩やかに飽和状態に達した。

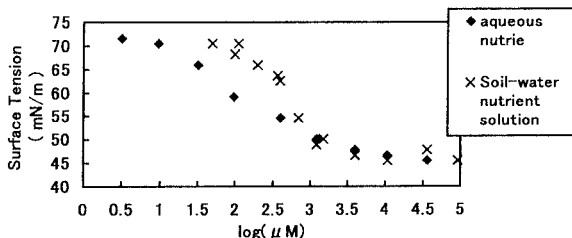


図-2 C16-DPDS 濃度と表面張力の関係

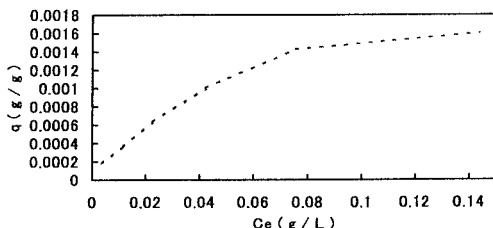


図-3 界面活性剤添加量と土による吸着率

(2) 界面活性剤の分解実験

1999年3月3日に開始したC12-DPDS分解では、実験開始から約半年(180日前後)で土壌の界面活性剤C12-DPDSの濃度が開始時の約半分になった。(図-4)200日を経過してから濃度が上昇しているが原因は現在調査中である。図-5は9月9日開始のものの経時変化を示すが、今後の経過に注目したい。

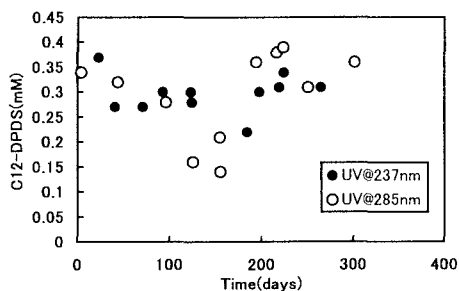


図-4 C12-DPDS 分解の経時変化(1999.3.3~)

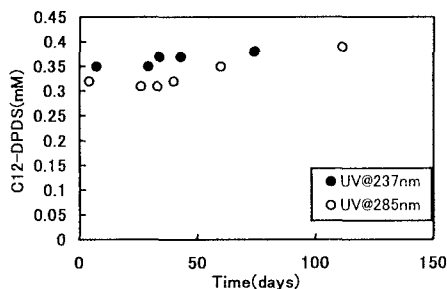


図-5 C12-DPDS 分解の経時変化(1999.9.9~)

(3) RI を用いた界面活性剤のミセル内部における $C_{14}H_{10}$ Phenanthrene のモル分率測定

図-6にMS-Rの炭化水素化合物量とシンチレーションカウンター検出値(DPM)の関係を示した。ここから得られた式($Y=0.485X - 5.85$)に $C_{14}H_{10}$ のみを入れたときの検出値を代入することにより、C16-DPDSに吸着された $C_{14}H_{10}$ の関係がわかった。(図-7) この図よりMSR(Mole Solubilization Ratio) (図-7の近似直線の傾き)を求められ、 $K_m = X_m/X_a$ (X_m :mol HC in micelle/mols (HC+surfactant)in micelles= $MSR/(1+MSR)$, X_a :mol HC/mol H_2O)より K_m (モル分率) 8.63×10^5 が求められた。

$$MSR=0.0960, X_m=MSR/(1+MSR)=0.0875$$

$$X_a=\text{mol HC/mol } H_2O=0.00562/0.0001805=1.01 \times 10^{-7}$$

$$\therefore K_m=X_m/X_a=8.63 \times 10^5$$

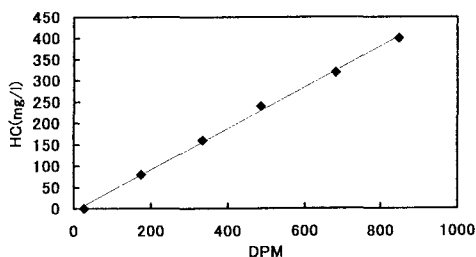


図-6 MS-Rの炭化水素量と検出値(DPM)の関係

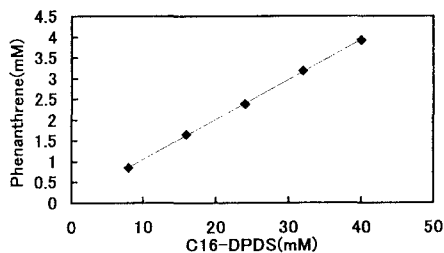


図-7 C16-DPDSに吸着されたPhenanthrene量

4. まとめ

まず、界面活性剤の土への吸着実験は、C16-DPDSの場合は前述のようなはっきりとした結果が現れたが、もう1つの界面活性剤C12-DPDS(今回グラフは載せていない)では土への吸着が明らかになっておらず、今後再検討が必要とされる。界面活性剤の分解実験においては、実験期間が半年を過ぎたあたりから結果が変わってきている(図-4)ことは、実験回数の増加によるサンプル溶液の極度の減少など、様々な要因があるものと思われる、9月9日に開始した実験の経過を見守りつつ原因の究明に努めたい。最後のRIを用いた実験は、まだスタート段階とも言え、今後Anthracene, Pyrene, Benzo(a)Pyreneそれぞれを用いたモル分率の検討、さらにはPhenanthrene, Anthracene, Pyrene, Benzo(a)Pyreneを様々な組み合わせることにより、界面活性剤による多成分炭化水素化合物の可溶化に関する研究を進めていくことが課題である。

(参考文献)

J.D.Rouse et al:Environmental Science & Technology / vol.29 No.10.1995