直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩及びその陽イオン界面活性剤との
コンプレックスの河川底質への吸着と河川水中での生分解特性

宇都宮暁子,* 森 康明, 長谷川一夫
神奈川県衛生研究所

Adsorption of Linear Alkylbenzenesulfonates and Their Complexes
with Cationic Surfactants on River Sediment, and
Their Biodegradation in River Water

Akiko UTSUNOMIYA,* Yasuaki MORI, and Kazuo HASEGAWA

*Kanagawa Prefectural Public Health Laboratory 1-1-1 Nakao,
Asahi-ku, Yokohama 241-0815, Japan*

(Received January 20, 1998)

In order to know the behavior of linear alkylbenzenesulfonate (LAS) and their complexes (LAS-CS) with cationic surfactants (CS), alkyltrimethylammonium chloride (TM) and dialkyldimethylammonium chloride (DM), in the aquatic environment, the formation of LAS-CS, their adsorption on the river sediment and primary biodegradation in the river water were studied.

The formation of LAS-CS reached to the equilibrium within thirty minutes, and no effects of pH and reaction temperature were observed. It was confirmed that LAS formed LAS-CS with TM and DM at molar ratios from 1:1 to 6:1 and from 1:1 to 2:1, respectively.

The adsorption isotherms of LAS and LAS-CS with TM or DM at molar ratios of 1:1 and 2:1 followed to the Freundlich's equations. The adsorption capacities of LAS-CS were smaller than that of LAS. Their order was LAS > LAS-TM > 2LAS-TM > LAS-DM > 2LAS-DM. The adsorption capacities of LAS, LAS-TM and 2LAS-TM increased with increasing the alkyl chain length of LAS, whereas those of LAS-DM and 2LAS-DM showed little variation among the alkyl chain length homologues.

The primary biodegradation rates of LAS-CS with TM or DM at molar ratios of 1:1 and 2:1 were slower than that of LAS. Their order of biodegradation (% decreased during 14 days) was LAS (100%) > 2LAS-TM (56%) > LAS-TM (36%) > 2LAS-DM (31%) > LAS-DM (29%). The biodegradation of LAS and LAS-CS also decreased with increasing the alkyl chain length of LAS.

Key words—— linear alkylbenzenesulfonate; cationic surfactant; LAS complex; adsorption; biodegradation

緒 言

吸着及び生分解は、河川水や河川底質などの環境成分間の物質の移動において重要な役割を果たしており、物質の環境中での分布及び運命を決定する大きな要因と考えられている。

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 (LAS) は、合成洗剤の界面活性剤として広範囲に使用されており、水環境へ大量に放出されている合成有機化合物の一つである。日本における LAS を含む陰イオン界面活性剤 (スルホン酸塩タイプ) の生産量は 1995 年及び 1996 年でそれぞれ 339133 及び 295829 t、また、陽イオン界面活性剤 (CS) の生産量はそれぞれ 67531 及び 70540 t に上っている。1996 年の日本の下水道普及率²⁾は約 54% であり、家庭や事業所で使用された LAS 及び CS の一部は直接、河川、湖沼などの水環境に排出される。

LAS は水環境中で遊離型として単独に存在するだけでなく、その一部はリンス剤や柔軟仕上げ剤に使用されている CS とコンプレックス (LAS-CS) として存在することが考えられる。本研究では LAS-CS を構成する化合物として CS の中でも生産量が多いアルキルトリメチルアンモニウムクロリド (TM) 及びアルキルジメチルアンモニウムクロリド (DM) を選択した。

LAS の環境リスクアセスメントの一環として、筆者らは LAS のみでなく LAS-CS についても河川水、河川底質中の濃度分布、³⁾ 下水処理場における処理効率⁴⁾及び藻類へ及ぼす毒性影響⁵⁻⁷⁾などについて報告してきたが、水環境中での分布の特性や運命を解明するためには LAS 及び LAS-CS の吸着及び生分解についての知見が必要である。しかし、LAS の吸着⁸⁻¹⁵⁾及び生分解¹⁶⁻²⁵⁾の報告は多いが、LAS-CS に関する報告^{26,27)}は極めて少ない。

LAS の吸着において、粘土鉱物、河川底質、活性汚泥、懸濁物質などの被吸着物質の種類によって LAS の吸着量が異なること、⁸⁻¹⁵⁾ そしてアルキル鎖長の長い LAS ほど吸着されやすいこと^{8,11-13,15)}が報告されている。

また生分解は、「分子の一部が分解されてその物質が有する性質を失う」ことを指標とする一次分解と、二酸化炭素や水などの最終分解物を指標とする究極分解に分けられる。

LAS の生分解において、LAS の分子構造による違いについて、アルキル鎖長の長い LAS ほど、また、ベンゼン環がアルキル基の外側に位置する LAS ほど生分解性が高いことが報告^{16,17,20,21)}されている。一方、Larson ら^{24,25)}は究極分解を指標とした実験において LAS の生分解は分子構造の影響を受けないことを報告している。また、その他の要因として、界面活性剤濃度は高くなるほど、水温及び溶存酸素濃度は低くなるほど生分解性が低下することなどが報告^{16,20,22,23)}されている。

LAS-CS について、伊藤ら²⁷⁾は究極分解を指標とした生分解を検討し、TM との LAS-CS (LAS-TM) は LAS より生分解性が高く、DM との LAS-CS (LAS-DM) は LAS より低いことを報告している。しかし、LAS-CS のモル比や LAS のアルキル鎖長による分解性の違いについては明らかでない。

本研究では LAS-CS の水環境中での吸着及び生分解に関わる挙動、LAS との違いを明らかにすることを目的として、先ず、LAS-TM 及び LAS-DM の生成条件について検討した。次いで、LAS、LAS-TM 及び LAS-DM について、それらのモル比 (1 : 1 と 2 : 1) 及び LAS のアルキル鎖長の違いによる河川底質への吸着特性および河川水中での生分解特性を

Table 1. List of Surfactants and Their Complexes Used in This Study

Group	Chemical name	Molecular weight	Abbreviation
Anionic surfactant	Sodium decylbenzenesulfonate	320.43	C ₁₀ -LAS
	Sodium undecylbenzenesulfonate	334.45	C ₁₁ -LAS
	Sodium dodecylbenzenesulfonate	348.48	C ₁₂ -LAS
	Sodium tridecylbenzenesulfonate	362.51	C ₁₃ -LAS
	Sodium tetradecylbenzenesulfonate	376.53	C ₁₄ -LAS
Cationic surfactant (CS)	Alkyltrimethylammonium chloride (R=C ₁₆₋₁₈)	315.00	TM
	Dialkyldimethylammonium chloride (R=C ₁₆₋₁₈)	523.60	DM
LAS complex (LAS-CS)	Complex with LAS and TM at molar ratio of 1:1		LAS-TM
	Complex with LAS and DM at molar ratio of 1:1		LAS-DM
	Complex with LAS and TM at molar ratio of 2:1		2LAS-TM
	Complex with LAS and DM at molar ratio of 2:1		2LAS-DM

検討した。本研究で用いた界面活性剤，LAS-CS 及びそれらの略名を Table 1 に示した。

実験方法

1. 試薬 LAS-CS の生成には，LAS としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム標準物質（和光純薬工業）を使用した。河川底質への吸着及び河川水中での生分解実験には，既法²⁸⁾により，デシルベンゼン，ウンデシルベンゼン，ドデシルベンゼン，トリデシルベンゼンおよびテトラデシルベンゼン（以上東京化成）からそれぞれ対応するスルホン酸ナトリウム（C₁₀₋₁₄-LAS）を合成して使用した。合成した C₁₀₋₁₄-LAS はフェニル基が末端にある 1-フェニル体であることを NMR により確認した（データは示していない）。CS はライオン㈱より提供された TM（アルキル基の炭素数：16—18：平均分子量＝315.00）及び DM（アルキル基の炭素数：16—18，平均分子量＝523.60）を使用した。これらの純度は 97.5% 以上であった。

2. LAS 及び LAS-CS の分析 LAS 及び LAS-CS の分析は既法²⁸⁾に従った。すなわち，メチレンブルー溶液を加えて遊離の LAS をメチレンブルーとの錯体(MBAS)とした後，先ず，メチレンブルーと錯体を生成しない LAS-CS を四塩化炭素抽出によって分離した。次いで，1,2-ジクロロエタン抽出を行い，LAS を MBAS として分離した。四塩化炭素抽出層からは LAS-CS が，また，1,2-ジクロロエタン抽出層からは LAS が分離された。各抽出液中の C₁₀₋₁₄-LAS を HPLC で分離定量し，LAS-CS は LAS 換算量として表わした。LAS と LAS-CS の和を total-LAS とした。HPLC の測定条件は既法²⁸⁾に準じ，検出器は蛍光分光検出器²⁹⁾を用いた。

3. LAS-CS の生成 蒸留水 100 ml 中に C₁₂-LAS 100 μ g を添加し，pH 及び温度を調整後，当モル量の TM または DM を添加し，LAS-CS を生成させた。反応時間の検討では，室温 20℃で pH 7.0 に調整し，5—60 分間攪はん後，また，pH の検討では，20℃で pH を 2.0—10.0 に調整し，30 分間攪はん後，生成した LAS-CS と残存した LAS を定量した。反応温度の検討では，pH 7.0 に調整し，10—40℃の恒温水槽中で 30 分間振とう後，生成した

LAS-CS と残存した LAS を定量した。

モル比またはアルキル鎖長の異なる LAS-CS の生成は、蒸留水 100 ml 中に LAS, TM または DM の各 0.1 mM 溶液を LAS と CS のモル比 ($n:1$) が $n=1-6$ または $n=1-5$ となるように添加混合した。20℃で30分間攪はん後、生成した LAS-CS と残存した LAS を定量した。それらの和を total-LAS とした。

4. 河川底質への吸着 河川底質への吸着は被吸着物質の有機物量, 粘土含量, 粒度分布などによって影響されることが報告^{9,10,14,30)}されている。LAS 及び LAS-CS の分子構造による吸着性の違いを明らかにするために、吸着実験は同一の河川底質を用いた。河川底質は相模川(1997年1月, 神川橋下流)で採泥した。底質は凍結乾燥した後、粉碎混合し、メッシュ No.20 (0.84 mm) でふるい分けして使用した。相模川底質の全炭素量は 1.43% (w/w), 陽イオン交換容量 (cation exchange capacity) は 28.8 M 等量/100 g (dry weight) であった。

LAS, LAS-TM, LAS-DM, 2 LAS-TM 及び 2 LAS-DM の各溶液を LAS 濃度として 0.1–50 mg/l の濃度範囲となるように調製し、それぞれに河川底質 1.00 g (乾燥重量) を添加した。生分解を抑制するためにホルマリン 1 ml を加えて¹²⁾全量 200 ml とし、25℃のインキュベーター (New Brunswick Scientific Co.) 中 50 rpm で2時間振とうした。1900×*g* で15分間遠心分離した後、上澄液中の LAS 及び LAS-CS の残存量を定量した。

5. 河川水中での生分解 生分解実験は微生物種やそれらの馴化によるファクターを揃えるため、同一の河川水による river die away 試験^{18,19,21,22)}を行った。河川水は神奈川県相模川(1997年5月, 相模大橋)で採水し、25℃で48時間静置した後、懸濁物質への吸着を除くためガラスフィルターG2でろ過した後、river die away 試験に使用した。相模川河川水は pH 7.6, 溶存酸素 7.6 mg/l, 及び全有機炭素 4.8 mg/l であった。河川水 150 ml に LAS またはあらかじめ生成した LAS-CS 溶液 100 ml を C₁₀₋₁₄-LAS の初期濃度がそれぞれ 5 mg/l (全濃度 25 mg/l) となるように加え、インキュベーター中で 25℃, 50 rpm で振とう培養した。一定時間経過後、試験溶液中の LAS または LAS-CS 残存量を定量した。同時に、対照として LAS 及び LAS-CS を添加しない河川水を定量し、それらを差し引いた。

結果及び考察

1. LAS-CS の生成

LAS と TM または DM との LAS-CS の生成は速く、反応時間 5 分における収率は、添加量 100 μ g に対して、LAS-TM で 81%, LAS-DM で 92% に相当した。反応時間 30 分及び 60 分における生成量はほぼ一定の値が得られたことから、反応 30 分で平衡状態に達したと判断した (Fig. 1)。LAS-TM 及び LAS-DM の生成において pH 2.0–10.0 及び反応温度 10–40℃の範囲で顕著な影響は認められなかった (Fig. 2)。

LAS と CS はモル比 1 : 1 で LAS-CS を生成するが、Huber³¹⁾はジステアリルジメチルアンモニウムクロリド及びジアルキルイミダゾリニウム塩では、LAS と CS がモル比 2 : 1 から 1 : 2 で LAS-CS を生成することを報告している。そこで、モル比の異なる LAS-CS の生成について検討し、結果を Fig. 3 及び 4 に示した。TM との LAS-CS では、モル比 1 : 1 から 6 : 1 まで LAS-CS を生成することが明らかとなった。一方、DM との LAS-CS は、モル比 1 : 1 から 2 : 1 まで生成し、Huber の報告³¹⁾と一致した。

Fig. 1. Effects of Reaction Time on the Formation of LAS-CS between LAS and TM or DM

$\diamond, \triangle$, LAS-free; $\square$, LAS-TM; $\blacksquare$, LAS-DM; $\circ$, total-LAS.

Fig. 2. Effects of pH and Reaction Temperature on the Formation of LAS-CS between LAS and TM or DM

$\diamond, \triangle$, LAS-free; $\square$, LAS-TM; $\blacksquare$, LAS-DM; $\circ$, total-LAS.

Fig. 3. Formation of LAS-CS between LAS and TM

■, LAS-free; □, LAS-TM; ▨, total-LAS; --▲--, recovery (%).

Fig. 4. Formation of LAS-CS between LAS and DM

■, LAS-free; □, LAS-TM; ▨, total-LAS; --▲--, recovery (%).

上記の結果から、TM または DM との LAS-CS は共通のモル比 1 : 1 及び 2 : 1 で生成することが明らかになったので、以下の河川底質への吸着及び河川水中での生分解実験にはモル比 1 : 1 と 2 : 1 の LAS-CS について検討した。さらに、アルキル鎖長の異なる C_{10-14} -LAS と TM または DM との LAS-CS (モル比 1 : 1 及び 2 : 1) は、Table 2 に示したように、反応時間 30 分で 92.2—96.8% の良好な収率で生成することを確認した。

2. LAS 及び LAS-CS の河川底質への吸着

LAS 及び LAS-CS の河川底質への吸着について、吸着平衡時の吸着量と濃度との間に成り立つ Freundlich の吸着等温式による評価を試みた。Freundlich の吸着等温式は次式に

Table 2. Yield of LAS-CS Formation between LAS and TM or DM at Molar Ratios of 1:1 and 2:1

Surfactant		Yield (%)					Mean (%)	R.S.D. ^{a)} (%)
		C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄		
LAS-TM	Complex	94.2	95.4	96.8	96.0	95.6	95.6	0.95
	Free-LAS	5.4	4.7	4.4	4.4	4.1	4.6	0.50
	Total-LAS	99.6	100	101	100	99.7	100	0.64
LAS-DM	Complex	95.4	96.8	96.2	98.0	97.4	96.8	1.01
	Free-LAS	2.6	2.2	0.8	0.8	0.7	1.4	0.91
	Total-LAS	98.0	99.0	97.0	98.8	98.1	98.2	0.79
2LAS-TM	Complex	96.4	96.0	96.5	96.5	96.3	96.3	0.21
	Free-Las	3.4	3.5	4.0	4.5	4.6	4.0	0.55
	Total-LAS	99.8	99.5	101	101	101	100	0.67
2LAS-DM	Complex	92.0	92.3	92.9	92.0	92.0	92.2	0.39
	Free-LAS	3.2	2.9	2.7	2.7	2.6	2.8	0.24
	Total-LAS	95.2	95.2	95.6	94.7	94.6	95.1	0.41

a) R.S.D.: relative standard deviation.

よって表わされる.

$$Q = k \cdot C^{1/n}$$

この式において, k は $C = 1$ の時の平衡吸着量に相当し, $1/n$ は Q と C の両対数で図示したときの傾きに相当する. パラメーター k が大きいほど被吸着物質の吸着量は大きく, また, $1/n$ が $0.1-0.5$ のとき吸着されやすく, $1/n > 2$ では吸着されにくいと判断されているが, $C = 10$ (mg/l) の時の吸着量 Q を算出し, 吸着特性を比較検討した.

アルキル鎖長の異なる C_{10-14} -LAS の溶液濃度 C (mg/l) と吸着量 Q (mg/g) との関係はそれぞれ直線性を示し, Freundlich の吸着等温式に適合することが認められた (Fig. 5). また, C_{10-14} -LAS の吸着等温式の k 及び $1/n$ を Table 3 に示した. 吸着等温式から求められた, C_{10-14} -LAS の吸着量は, $C_{14} > C_{13} > C_{12} > C_{11} > C_{10}$ -LAS の順であり, LAS の吸着は疎水構造に依存し, アルキル鎖長が長い LAS ほど吸着されやすいという多くの報告^{8,11-13,15)}と一致した. また, 吸着量は河川底質, 粘土鉱物, 土壌, 活性汚泥などによって異なることが報告されているが, 本実験で得られた C_{12} -LAS の Freundlich の定数 ($k = 0.097$ 及び $1/n = 1.169$) は, Urano ら¹⁰⁾による 7 カ所の河川底質への C_{12} -LAS の吸着実験から得られた値 ($k = 0.006-0.091$ 及び $1/n = 0.83-1.4$) とほぼ同レベルであった. また, 吉村ら¹²⁾の活性汚泥への吸着による値 ($k = 0.94$ 及び $1/n = 0.731$) と

Fig. 5. Adsorption Isotherms of LAS on the River Sediment

□, C₁₀-LAS; ◆, C₁₁-LAS; ○, C₁₂-LAS;
△, C₁₃-LAS; ■, C₁₄-LAS.

Table 3. Adsorption Constants of LAS and LAS-CS in the Freundlich's Isotherm Equation

$Q = K \cdot C^{1/n}$, Q : adsorbed amount (mg/g)
 C : concentration of surfactant (mg/l)
 K and n : Freundlich parameters

Surfactant	Homologous LAS	k	$1/n$	Regression coefficient
LAS	C ₁₀	0.027	0.948	0.997
	C ₁₁	0.051	1.158	0.996
	C ₁₂	0.097	1.169	0.999
	C ₁₃	0.145	1.055	0.999
	C ₁₄	0.165	1.032	1.000
LAS-TM	C ₁₀	0.039	0.760	0.993
	C ₁₁	0.044	0.680	0.989
	C ₁₂	0.047	0.656	0.982
	C ₁₃	0.057	0.802	0.993
	C ₁₄	0.078	0.913	0.999
LAS-DM	C ₁₀	0.036	0.702	0.969
	C ₁₁	0.037	0.706	0.976
	C ₁₂	0.036	0.688	0.967
	C ₁₃	0.038	0.730	0.979
	C ₁₄	0.038	0.730	0.979
2LAS-TM	C ₁₀	0.013	0.578	0.932
	C ₁₁	0.028	0.704	0.927
	C ₁₂	0.031	0.726	0.916
	C ₁₃	0.026	0.697	0.876
	C ₁₄	0.078	0.913	0.999
2LAS-DM	C ₁₀	0.031	0.348	0.953
	C ₁₁	0.032	0.345	0.928
	C ₁₂	0.037	0.379	0.922
	C ₁₃	0.030	0.338	0.921
	C ₁₄	0.026	0.268	0.778

また, C₁₀₋₁₄-LASに基づく LAS-TM 及び 2 LAS-TM の吸着量は, C₁₄ > C₁₃ > C₁₂ ≥ C₁₁ ≥ C₁₀-LAS-CS の順で, C₁₀₋₁₄-LAS と同様に, アルキル鎖長の長い LAS-CS ほど吸着されやすいことが認められた。しかしながら, LAS-DM 及び 2 LAS-DM では LAS のアルキル鎖長間での明らかな吸着の違いは認められなかった (Fig. 6)。これらの違いの要因として, 吸着に関与する疎水基が異なることが考えられ, LAS-TM 及び 2 LAS-TM では LAS のアルキル鎖が, LAS-DM 及び 2 LAS-DM では DM のアルキル鎖がそれぞれ吸着に関与していると考えられる。

3. LAS 及び LAS-CS の河川水中での生分解

Table 3 に示した吸着実験結果から, アルキル鎖長の長い LAS ほど河川底質へ吸着されやすいことが確認された。さらに, LAS の河川底質や懸濁物質への吸着速度は速く, 30 分—3

比べると, 河川底質の k は小さく, $1/n$ は大きいため, 活性汚泥より河川底質の吸着性が低いことが明らかとなった。

LAS-TM, LAS-DM, 2 LAS-TM 及び 2 LAS-DM の濃度と吸着量の関係を Fig. 6 に示した。いずれも直線性を示し, LAS と同様に Freundlich の吸着等温式に適合することが認められた。Table 3 に示した吸着等温式から濃度 10 mg/l の吸着量を算出し, LAS の吸着量を 1 としたときの, LAS-TM, LAS-DM, 2 LAS-TM 及び 2 LAS-DM の各吸着量 (平均) は 0.28, 0.16, 0.19 及び 0.06 であった。

これらの結果から, 河川底質への吸着量は LAS > LAS-TM > 2 LAS-TM > LAS-DM > 2 LAS-DM の順序であり, LAS は TM または DM と LAS-CS を生成することで吸着量が低下し, TM より DM との LAS-CS の吸着量が低いこと, そしてモル比 2 : 1 より 1 : 1 の LAS-CS で吸着量が大きいことが明らかとなった。

Fig. 6. Adsorption Isotherms of LAS-CS between LAS and TM or DM at Molar Ratios of 1:1 and 2:1 on the River Sediment

□, C_{10} -LAS-CS; ◆, C_{11} -LAS-CS; ○, C_{12} -LAS-CS; △, C_{13} -LAS-CS; ■, C_{14} -LAS-CS.

時間以内に吸着平衡に達することから,^{8,15)} 河川水中の懸濁物質への吸着が C_{10-14} -LAS の一次生分解に及ぼす影響を考慮し, 本実験ではあらかじめ懸濁物質を除去して生分解実験を行った。

河川水中 C_{10-14} -LAS の生分解過程を Fig. 7 に示した。 C_{10-14} -LAS の 50% 分解に要する日数は, C_{10} -LAS で 2.7 日, C_{11} -LAS で 3.0 日, C_{12} -LAS で 3.7 日, C_{13} -LAS で 5.1 日, 及び C_{14} -LAS で 7.6 日, C_{10-14} -LAS で平均 4.4 日であった。したがって, C_{10-14} -LAS の生分解率は, $C_{10} > C_{11} > C_{12} > C_{13} > C_{14}$ -LAS の順であり, アルキル鎖長の短い LAS ほど生分解されやすいことが明らかとなった。これらの生分解実験結果から得られた時間 (t) と分解率 (C_t/C_0) との関係は, 分解率を対数変換することでほぼ直線性を示し, 一次式として次式に表すことができた。

$$\ln (C_t/C_0) = C + k \cdot t$$

得られた C_{10-14} -LAS の分解速度式を Fig. 8 に示した。

LAS-CS の生分解過程を Fig. 9 に示したが, LAS-CS の生分解率と時間との関係は, C_{10-14} -LAS と異なり, 分解速度の一次式に従わないことが認められた。また, 培養日数によ

Fig. 7. Biodegradation of C_{10-14} -LAS in the River Water□, C_{10} -LAS; ◆, C_{11} -LAS; ○, C_{12} -LAS; △, C_{13} -LAS; ■, C_{14} -LAS.

てLAS-CSの生分解率と順位の変動が認められた。そこで、LAS-CSの生分解は C_{10-14} -LASの生分解率（平均）がほぼ100%に達した培養14日目の生分解率を比較することで評価した（Table 4）。

河川水中LAS及びLAS-CSの生分解率は、 $LAS > 2\text{ LAS-TM} > LAS\text{-TM} > 2\text{ LAS-DM} > LAS\text{-DM}$ の順であった。LASはTMまたはDMとLAS-CSを生成することで分解性が低下し、LAS-TMよりLAS-DMの分解性が、そして、モル比2:1より1:1のLAS-CSの分解性が低下することが明らかとなった。伊藤ら²⁷⁾は、好気性究極生分解において $LAS\text{-TM} > LAS > LAS\text{-DM}$ の順であることを報告しており、上記の好気性一次生分解の結果とは一部異なった。これらの違いの原因は明らかでないが、一次分解と究極分解の指標、微生物種及び生分解期間の違いなどが考えられる。

C_{10-14} -LASに基づくLAS-CSの生分解率は、 $C_{10} > C_{11} > C_{12} \geq C_{13} \geq C_{14}$ -LAS-CSの順であった。 C_{10-14} -LASと同様に、アルキル鎖長の短いLAS-CSほど生分解されやすいことが明らかとなったが、長鎖の C_{12-14} -LAS-CSの生分解率の低下が顕著に認められた。

Swisher¹⁵⁾は河川水中LASの生分解率はアルキル鎖長が長くなるほど高くなり、フェニル

Fig. 8. Degradation Rate of C_{10-14} -LAS in the River Water

C_t , concentration of C_{10-14} -LAS at t day (mg/l); C_0 , initial concentration of C_{10-14} -LAS (5 mg/l).

□, C_{10} -LAS, $\ln (C_t/C_0) = 5.11 - 0.569 \cdot t$; ◆, C_{11} -LAS, $\ln (C_t/C_0) = 5.17 - 0.575 \cdot t$; ○, C_{12} -LAS, $\ln (C_t/C_0) = 5.11 - 0.449 \cdot t$; △, C_{13} -LAS, $\ln (C_t/C_0) = 4.88 - 0.250 \cdot t$; ■, C_{14} -LAS, $\ln (C_t/C_0) = 4.69 - 0.119 \cdot t$.

Fig. 9. Biodegradation of LAS-CS between LAS and TM or DM at Molar Ratios of 1:1 and 2:1 in the River Water

□, C₁₀-LAS-CS; ◆, C₁₁-LAS-CS; ○, C₁₂-LAS-CS; △, C₁₃-LAS-CS; ■, C₁₄-LAS-CS.

異性体についてはベンゼン環のつく位置がアルキル鎖の末端近くにある LAS ほど高いことを報告し, LAS の生分解における“principle of long distance”として提唱した. 同様の結果が活性汚泥, 河川水などを用いた LAS の生分解実験で報告^{15,18-22)}されている. しかしながら, “principle of long distance”と異なる結果も報告されている. Larson ら^{16,17)}は河川水及び河川底質を用いた究極分解を指標とした生分解実験で, LAS のアルキル鎖長やフェニル異性体のベンゼン環のつく位置が生分解率 (50%分解に要する日数) に一定の影響を与えないことを報告している.

本研究で得られたアルキル鎖長の短い LAS 及び LAS-CS ほど生分解されやすいという結果と上記の報告との違いは現段階では明らかでないが, 先ず, 一次分解と究極分解の指標, 微生物種及び生分解期間の違いが考えられる. さらに, 河川水中の懸濁物質への吸着による見かけ上の減少が生分解として過大評価されることや LAS の構成成分や存在形態の違いなどが考えられるが, これらの詳細については今後の課題である.

Table 4. Biodegradation of LAS and LAS-CS

Surfactant	Biodegradation period (d)	Biodegradation (%)					
		Alkyl chain length of LAS					
		C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	Mean
LAS	3	56.3	50.8	36.7	26.9	23.5	38.8
	7	93.9	86.9	74.5	71.6	39.6	73.3
	14	100	100	100	99.7	98.6	99.7
LAS-TM	3	1.6	4.6	2.4	1.4	0.0	2.0
	7	46.2	22.1	16.9	12.7	12.8	22.1
	14	78.2	39.4	22.0	21.3	19.8	36.1
LAS-DM	3	33.9	20.7	16.4	15.2	15.3	20.3
	7	56.9	32.3	21.6	20.1	20.1	30.2
	14	57.3	28.4	18.8	20.6	21.4	29.3
2LAS-TM	3	5.9	6.8	4.3	2.6	1.3	4.2
	7	52.7	40.2	21.8	13.8	13.2	28.3
	14	97.7	89.8	52.6	24.6	14.9	55.9
2LAS-DM	3	8.5	7.3	5.2	4.1	1.7	5.4
	7	24.6	19.7	15.0	13.6	12.6	17.1
	14	47.4	35.5	25.9	25.8	22.6	31.4

ま と め

水環境中での LAS 及び LAS-CS の挙動を解明するために、それらの生成、吸着及び生分解に関する次のような特性を明らかにした。

- 1) LAS-TM 及び LAS-DM の生成は反応 30 分で平衡に達し、pH 及び温度の影響は認められなかった。LAS は TM または DM とそれぞれのモル比が 1 : 1 から 6 : 1 または 1 : 1 から 2 : 1 の範囲で、迅速かつ収率良く LAS-CS を生成することを明らかにした。
- 2) LAS, LAS と TM または DM との LAS-CS (モル比 1 : 1 及び 2 : 1) において、河川底質への吸着等温式は Freundlich の式に適合し、LAS-CS の吸着性は LAS 単独より低下することを明らかにした。
- 3) LAS, LAS-TM 及び 2 LAS-TM の河川底質への吸着性は LAS のアルキル鎖長に依存し、長鎖の LAS 及び LAS-CS ほど吸着されやすく、LAS の疎水構造が吸着に関与すると考えられた。一方、LAS-DM 及び 2 LAS-DM では LAS のアルキル鎖長による吸着の違いは認められなかった。
- 4) LAS, LAS と TM または DM との LAS-CS (モル比 1 : 1 及び 2 : 1) において、河川水中 LAS-CS の一次生分解速度は LAS 単独より低下することを明らかにした。LAS 及び LAS-CS の生分解率はともに LAS のアルキル鎖長が増加するにつれて減少した。

上記の結果から、水環境中で LAS-CS は速やかに生成し、その吸着性は低く、生分解は遅いため、LAS-CS は LAS より河川水中に長く残存することが示唆された。また、河川底質中には、底質への吸着性が高く、一次生分解の遅い長鎖のアルキル基を持つ LAS 及び LAS-CS が蓄積され、LAS-CS の分解は LAS より遅いことが示唆された。したがって、LAS のみで

なく LAS-CS による水環境及び生態系への影響を明らかにすることが今後さらに必要であると思われる。

謝辞 河川底質の陽イオン交換容量の測定にご協力頂いた神奈川県環境科学センター相原敬次氏に深く感謝致します。

References

- 1) Japan Soap and Detergent Association (ed.), "Annual Report No.46," Tokyo, 1996, p.73.
- 2) Japan Sewage Works Association (ed.), "Sewage Work in Japan, Statistics of Sewage in Japan," FY: 1996. Ministry of Construction, Tokyo, 1996, p.90.
- 3) Utsunomiya A., Naito S., Tomita I., *Eisei Kagaku*, **35**, 152 (1989).
- 4) Utsunomiya A., Naito S., Tomita I., *Eisei Kagaku*, **32**, 258 (1986).
- 5) Utsunomiya A., Watanuki T., Matsushita K., Tomita I., *Chemosphere*, **35**, 1215 (1997).
- 6) Utsunomiya A., Watanuki T., Matsushita K., Tomita, I., *Environ. Toxicol. Chem.*, **16**, 1247 (1997).
- 7) Utsunomiya A., Watanuki T., Matsushita K., Nishina M., Tomita I., *Chemosphere*, **35**, 2479 (1997).
- 8) Hand V.C., Williams G.K., *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 370 (1987).
- 9) McAvoy D.C., White C.E., Moore B.L., Paraport R.A., *Environ. Toxicol. Chem.*, **13**, 213 (1994).
- 10) Urano K., Saito M., Murata C., *Chemosphere*, **13**, 293 (1984).
- 11) Orth R.G., Powell R.L., Kutey G., Kimerle R.A., *Environ. Toxicol. Chem.*, **14**, 337 (1995).
- 12) Yoshimura K., Nakae A., *J. Jpn. Soc. Water Environ.*, **5**, 19 (1982).
- 13) Yoshimura K., Hayashi K., Kawase J., Tsuji K., *Jpn. J. Limnol.*, **45**, 51 (1984).
- 14) Fushiwaki Y., Tanaka K., Urano K., *J. Jpn. Soc. Water Environ.*, **5**, 151 (1982).
- 15) Amano K., Fukushima T., Inaba K., Nakasugi O. J., *Jpn. Soc. Water Environ.*, **12**, 506 (1989).
- 16) Swisher R.D. (ed), "Surfactant Biodegradation," Marcel Dekker, New York, 1987, pp. 203—223.
- 17) Schoberl P., *Tenside Surfactants Deterg.*, **26**, 86 (1989).
- 18) Swisher R.D., *J. Wat. Poll. Control Fed.*, **35**, 1557—1564 (1963).
- 19) Sekiguchi H. Miura K., Oba K., *Jpn. Oil Chem. (Yukagaku)*, **24**, 451 (1975).
- 20) Yoshimura K., Nakae A., *J. Jpn. Soc. Water Environ.*, **5**, 63 (1982).
- 21) Yoshimura K., Ara K., Hayashi K., Kawase J., Tsuji K., *Jpn. J. Limnol.*, **45**, 204 (1984).
- 22) Kikuchi M., *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish*, **51**, 1859 (1985).
- 23) Miura K., Nishizawa H., *Jpn. Oil Chem. Soc. (Yukagaku)*, **31**, 645 (1982).
- 24) Larson R.J., Rothgeb T.M., Shimp R.J, Ward T.E., Ventullo R.M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **70**, 645 (1993).
- 25) Larson R.J., *Environ., Sci. Technol.*, **24**, 1241 (1990).
- 26) Janicke W., Hilge G., *Tenside Surfact. Deter.*, **16**, 117 (1979).
- 27) Itoh S., Naito S., Unemoto T., *Jpn. Oil Chem. Soc. (Yukagaku)*, **37**, 1006 (1988).
- 28) Utsunomiya A., Ikeda T., Takamatsu K., Naito S., *Bunseki Kagaku*, **29**, 837 (1980).
- 29) Nakae A., Tsuji K., Yamanaka M., *Anal. Chem.*, **52**, 2275 (1980).
- 30) Dickson K.L., Maki A.W., Brungs W.A. (eds.), "Fate and Effects of Sediment-bound Chemicals in Aquatic Systems," Pergamon Press, New York, 1984, pp.99—104.
- 31) Huber L. H., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 377 (1984).