報 文

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 (^{14}C -LAS-Ca,
 ^{14}C -LAS-Na) の土壌及び植物中での挙動

川 島 和 夫・竹 野 恒 之

花王石鹸株式会社和歌山研究所 (和歌山市湊 1334)

Fate of Linear Alkylbenzenesulfonates (^{14}C -LAS-Ca, ^{14}C -LAS-Na)
in Soils and Plant

Kazuo KAWASHIMA and Tsuneyuki TAKENO

Wakayama Research Laboratory, Kao Soap Co., Ltd (1334, Minato, Wakayama)

Fate of linear alkylbenzene [^{14}C] sulfonates (LAS-Ca, LAS-Na) were investigated in two kinds of soil under upland condition in a biometric flask and ^{14}C -LAS-Ca showed as same fate as ^{14}C -LAS-Na. Although there was a remarkable difference in the amount of unextractable residue between tested soils, the patterns of $^{14}\text{CO}_2$ evolution were similar, reaching 30~45% of the applied ^{14}C at 60 d after treatment. It was cleared that the benzene ring of LAS was inorganicized in unsaturated soils.

Nomovements of ^{14}C -LAS-Ca and ^{14}C -LAS-Na in peanuts were recognized even at 30 d after foliar application.

1 結 言

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 (LAS) は多くの分野で利用されている代表的な界面活性剤であり、特に洗浄剤として多用されている。農薬工業においても界面活性剤は製剤上、不可欠な助剤で LAS も広く使用されており、LAS のナトリウム塩 (LAS-Na) は水和剤のぬれ剤等として、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸カルシウム塩 (ABS-Ca) 又は LAS のカルシウム塩 (LAS-Ca) は乳化剤等として広く利用されている。日本においてははまだ、ABS-Ca が取り扱いの容易さから農薬製剤の助剤として配合されているが、難分解性の故に ABS-Ca の使用を全面的に禁止し、LAS-Ca だけを使用している国も見られる、この様な状況からわが国の市販農薬製剤で LAS を含有した製品はいまだ多くはないが将来増加するであろう。一方、LAS-Ca が落花生の無駄花の摘蕾剤として作用し増収効果をもたらすことを著者ら¹⁾は明らかにし、LAS-Ca について土壌及び植物中での挙動を明らかにすることが重要となった。

LAS の安全性に関しては極めて多く研究されており特に環境保護の観点から河川、下水等での生分解性に関する報告が多いが^{2), 3)}、その多くは活性汚泥による LAS-Na についての報告である。しかるに畑地条件 (水不飽和土壌) での生分解試験は特殊であり、そのような条件

下での LAS 生分解性に関する報告は見当たらず、植物葉面での挙動に関する報告も著者らの調査した範囲では認められない。

そこで著者らは 2 種類の土壌についてベンゼン環に ^{14}C 標識した LAS-Ca 及び LAS-Na を用いてベンゼン環の無機化速度 ($^{14}\text{CO}_2$) を測定することによって畑地条件下での LAS の生分解性及び塩の相違による挙動の変化について検討した。また、落花生の葉面に散布された ^{14}C -LAS-Ca 及び ^{14}C -LAS-Na の挙動についても検討を加え、二、三の知見を得たので報告する。

2 実 験

2.1 標識化合物

LAS-Ca, LAS-Na いずれもベンゼン環を ^{14}C でラベルした標識化合物を用いた。 ^{14}C -ベンゼンを 1-ドデセンでアルキル化、続いてスルホン化後、水酸化カルシウムまたは水酸化ナトリウムで中和したものを購入した [米国 RCC 社製、第一化学薬品 (株) 扱い]。

比放射能は ^{14}C -LAS-Ca, ^{14}C -LAS-Na 共に 3.5 mCi/mmol で放射化学的純度は TLC (Merck, Silicagel 60 F₂₅₄ 展開溶媒エタノール: 水=9:1) 検定で共に 99% であった。

2.2 放射能の測定

放射能はアルカリンチレータ (トルエン 600 ml, メ

Table-1 Properties of soil samples used.

Source	Clay mineral	Texture	Clay content (%)	pH (H ₂ O)	Total-C (%)	C.E.C. (m.e./100 g)	Maximum water-holding capacity (%)
Wakayama	Kaolin	Silty loam	21	6.7	1.7	11.8	52.3
Ohita	Allophane	Silty loam	30	5.5	7.0	27.5	182.9

テルセロソルブ 300 ml, エタノールアミン 100 ml, PPO 5g, POPOP 0.3 g) または ジオキサン系シンチレータ (Insta-Gel, Packard) を 10 ml 加えて液体シンチレーションカウンター (液シン. Aloka, LSC-651) で計測し, 外部標準線源法によりクエンチングの補正をした。

土壌は風乾後, 一部をひょう量し, 沓紙に包み込み自動試料燃料装置 (Aloka, ASC-111) で燃焼し, $^{14}\text{CO}_2$ として吸収剤 (エタノールアミン: メタノール=3:2) に吸収させトルエン系シンチレータ (トルエン 1 l, PPO 10 g, POPOP 0.5 g) を混合後, 液シンで計測した。

植物は可溶化剤である Soluene 100 (Packard) を 1 ml 加え 50~60°C で一晩加温溶解後, 太陽光線下に 1 d 放置しクロロフィルを分解後, その一部にジオキサン系シンチレータ 10 ml を加え測定に供した。植物のオートラジオグラムは X 線フィルム [富士フィルム (株)] を用いて室温にて 7 d 感光させた。

2.3 土壌中での分解

2 種類の土壌を供試し, その物性を **Table-1** に示した。装置は農薬の生分解を調べる慣行法で **Fig.-1** に示した。土壌は生土のまま土塊を細かく砕き, 粒径 5 mm 以上のれき (礫) 及び粗大有機物を選別除外後, 風乾させた。風乾土 50 g を 300 ml 三角フラスコに入れ, 水分は最大容水量の 60% に調整し, 30±1°C で 1 週間予備培養後, 投与した。すなわち ^{14}C -LAS-Ca 8.36 ppm (4.18 μCi) 及び ^{14}C -LAS-Na 7.54 ppm (3.77 μCi) をエタノール: 水=1:1 溶液の 30 μl で希釈して風乾土に添加し, 充分に混和させた後, 30±1°C にて 2, 7, 12, 60 d 培養した。培養後, 2 N 水酸化ナトリウム-メタノール水溶液 (16 g の水酸化ナトリウムを 15 ml の水で溶解させメタノールで 200 ml に定容) を 5 ml 添加してメタノール 100 ml で抽出し, 遠心分離 (3,000 rpm, 10 min) 後, 上澄みを得た。再び土壌を 50 ml のメタノールで抽出, 続いて遠心分離で上澄みを得た。上澄みを減圧濃縮し, 50 ml に定容し, その一部を液シンに供した。発生する $^{14}\text{CO}_2$ は 12 N 水酸化ナトリウム水溶液及びエタノールアミン: メチルセロソルブ=1:3 で捕集し, 60 d の培養の際は 30 d 目に 2 種の捕集液を変えた。

2.4 植物中での挙動

落花生 (品種: 千葉半立) は 2 寸鉢で栽培され, 主茎葉数 6~7 葉期のものを供試した。複葉の一枚にシリコーンリングをのせ, 真空用グリースで固定させ, リング内にエタノール: 水=1:1 溶液で希釈した ^{14}C -LAS-Ca または ^{14}C -LAS-Na をおのおの 1.39 μCi または 1.26 μCi 滴下し, 30±1°C にて 7, 30 d 栽培した。

3 結果及び考察

3.1 土壌中での LAS の挙動

和歌山及び大分土壌中での LAS-Ca の挙動について調べた結果を **Table-2**, LAS-Na についての結果を **Table-3** に示した。LAS-Ca のメタノール可溶量は経日的に減少し, 2 種類の土壌共に添加後 60 d 目では全放射能の約 5% まで低下した。メタノール可溶量の減少程度は 2 種類の土壌で異なり, 大分土壌の方が速く, LAS-Ca の経日的変化は LAS-Na とほぼ同じパターンを示した。土壌吸着量の経日的変化についても LAS-Ca と LAS-Na はほぼ同じ傾向が認められたが, 土壌によりかなりパターンが異なり, 和歌山土壌では吸着量がわずかではあるが増大する傾向が認められた。しかるに大分土壌では 7 d 目で最大の吸着量を示し, その後, 徐々に減少した。トルエンに溶解する揮発性有機物は LAS-Ca 及び LAS-Na 共に 2 種類の土壌で全く検出されなかった。しかし, Steber⁴⁾ はミニチュア活性汚泥装置を用いて流出する水溶液中に揮発性酸 (例えば酢酸) の存在を報告しており, $^{14}\text{CO}_2$ 捕集用のアルカリ水溶液に揮発性酸が吸収された可能性もある。 $^{14}\text{CO}_2$ 発生量は投与後, わずか 2 d 目で検出され, 60 d 目では和歌山土壌で全放射能の 40~45%, 大分土壌で 30~40% が検出され, 水不飽和土壌 (畑地条件) においても LAS のべ

Fig.-1 Apparatus for the determination of liberated $^{14}\text{CO}_2$.

Table-2 Distribution of ^{14}C in soils after application of ^{14}C -LAS-Ca.

Fraction	% of the applied ^{14}C							
	Wakayama soil				Ohita soil			
	2 d	7 d	12 d	60 d	2 d	7 d	12 d	60 d
CO_2	0.10	2.57	22.99	39.24	0.04	0.29	12.74	31.00
Volatile materials	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Methanol extracts	86.30	69.81	29.28	4.51	69.24	22.90	17.45	6.85
Soil residue	7.19	16.77	28.78	31.71	30.26	53.26	46.78	30.82
Total recovery	93.59	89.15	81.05	75.46	99.54	76.45	76.97	68.67

ND : not detected

Table-3 Distribution of ^{14}C in soils after application of ^{14}C -LAS-Na.

Fraction	% of the applied ^{14}C							
	Wakayama soil				Ohita soil			
	2 d	7 d	12 d	60 d	2 d	7 d	12 d	60 d
CO_2	0.06	1.36	23.16	46.90	0.06	0.21	18.53	40.96
Volatile materials	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Methanol extracts	77.15	74.05	23.51	4.77	62.70	18.29	13.27	6.51
Soil residue	9.47	19.59	34.34	39.96	37.24	76.40	42.32	39.43
Total recovery	86.68	95.00	81.01	91.63	100.00	94.90	74.12	86.90

ND : not detected

Fig.-2 Evolution of $^{14}\text{CO}_2$ from soils treated with ^{14}C -LAS-Ca (8.36 ppm) or ^{14}C -LAS-Na (7.54 ppm) under upland condition.

ンゼン環まで無機化されることが明らかとなった。LAS-Ca は水に難溶であり，一方，LAS-Na は水に可溶であり，その物性の相違により，当初 LAS-Ca と LAS-Na では生分解速度が異なり，最終的にベンゼン環の無機化速度にかなり差が見られるのではないかと考えられたが，**Fig.-2** に LAS-Ca 及び LAS-Na の $^{14}\text{CO}_2$ 発生量を示すように極めて類似したパターンが得

られ，LAS の塩の相違は水不飽和土壌による代謝に影響を及ぼさないことが明らかとなった。

吉野⁵⁾は水飽和土壌（湛水土壌，水田条件）における LAS-Na の挙動を研究し，3 種類の土壌について LAS の固定力（吸着力）を調べ腐植質または粘土質の土壌は固定力が高く砂質土壌は固定力が低いと報告しており，土壌カラムを用いて Klein ら⁶⁾も ABS-Na が有機物含量の高い土壌ほど吸着が強い結果を報告している。また，代表的な殺虫剤である MEP [*O,O*-dimethyl-*O*-(3-methyl-4-nitrophenyl) phosphorothioate] の土壌中の吸着について土壌中の有機物含量と相関のあることが報告されており⁷⁾，本報の結果と一致している。本報の大分土壌では土壌吸着量が 7 d 目に最大に達し徐々に減少しているが，大分土壌より有機物含量の少ない和歌山土壌ではさらに培養期間を延長することにより吸着量が減少するものと考えられる。メタノール可溶性については強アルカリを添加して抽出していることより，弱く土壌に結合したもの，それにかかなり強く結合したものも一部抽出されており，その大半は LAS そのもの及び短鎖 LAS と推測される⁸⁾。土壌吸着量は微生物に取り込まれた生物的な量及び土壌中の腐植酸，フルボ酸等に同化された化学的な量の総和として現れているものと考察される。

Robeck ら⁹⁾は土壌カラムを用いた実験手法により水不飽和土壌中で ABS-Na を含む有機化合物がまず吸着

し生分解されることを報告しており、窪寺ら¹⁰⁾も活性汚泥による LAS-Na の生分解過程には吸着、順化、分解の 3 期間のあることを示唆している。LAS-Na のベンゼン環の生分解に関しては Gledhill¹¹⁾ が振とうフラスコ培養法で 30 d 後に $^{14}\text{CO}_2$ 発生率が全放射能の 60% に達すると報告し、Steber ら⁴⁾は密閉フラスコ法で表面水における LAS-Na のベンゼン環の無機化が 40~60 d 後に 72% に達することを報告している。また、Huddleston ら¹²⁾は半連続式活性汚泥法を用いてベンゼン環の開裂は 95% 起こり、そのうち $^{14}\text{CO}_2$ 生成率が 62% であると報告している。一方、中村ら¹³⁾は代表的な除草剤でベンゼン環に ^{14}C を有するベンチオカーブ [*S*-(4-chlorobenzyl)-*N,N*-diethyl thiocarbamate] を用い、畑地、酸化的たん(湛)水及び還元的たん水条件下で分解を調べ、酸化的(好氣的)条件でベンチオカーブが速やかに分解し、畑地条件が最も顕著に $^{14}\text{CO}_2$ を生成することを報告している。本報では水不飽和土壌による LAS-Ca 及び LAS-Na のベンゼン環の無機化を調べ、活性汚泥による無機化速度よりは遅く、添加後 60 d 目で 30~45% の $^{14}\text{CO}_2$ 生成を認めたが、たん水条件下ではさらに無機化が遅くなるものと考えられる。水不飽和土壌による LAS の生分解過程にも吸着、順化、分解の 3 期間があると考えられるが、大分土壌と和歌山土壌では土壌吸着量のパターンが著しく異なり、有機物含量の高い大分土壌の方がはるかに強い吸着力を示したにもかかわらず、 $^{14}\text{CO}_2$ 発生量はほとんど同じか、逆に和歌山土壌の方がわずかではあるが高い $^{14}\text{CO}_2$ 発生量を示したこと及び添加後 60 d 目でも土壌吸着量がかなり高いことより、

Fig.-3 Autoradiograms (right) and photographs (left) of peanuts harvested at 7 d and 30 d after foliar treatment with ^{14}C -LAS-Ca.

Table-4 Distribution of ^{14}C in peanuts at 7 d and 30 d after foliar application with ^{14}C -LAS-Ca or ^{14}C -LAS-Na.

Section	% of the applied ^{14}C			
	LAS-Ca		LAS-Na	
	7 d	30 d	7 d	30 d
a	78.52	80.54	79.76	70.10
b	ND	0.12	ND	ND
c	ND	ND	ND	ND
d	ND	ND	ND	ND
e	ND	ND	ND	ND
Total recovery	78.52	80.66	79.76	70.10

活性汚泥の場合とは若干異なり、LAS 分解物のベンゼン環が完全に無機化され二酸化炭素になる前に再度、土壌に同化または微生物に取り込まれる量が多いのではないかと推定される。

3.2 植物体での LAS の挙動

落花生の葉面での LAS-Ca 及び LAS-Na の挙動を調べたが、そのオートラジオグラムを Fig.-3 に示した。処理した部位にのみ放射能が認められ、処理後 30 d 目でも全く移行していないことが明らかとなった。葉身と葉柄からの抽出物は定量的にこのことを裏付けている (Table-4)。しかし、LAS-Ca の 30 d 目で投与した葉身の対生葉にわずかではあるが放射能が認められたが、豆科植物に特有な葉の開閉運動による接触に起因するものと考えられる。回収率が 70~80% であるのは投与量の 20~30% がシリコンリングに付着したためである。

Smith ら¹⁴⁾は非イオン性界面活性剤である ^{14}C -Tween 20 (ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート) についていんげんの葉及び根からの取り込みは極めて少ないことを報告しており、Klein ら¹⁵⁾は ^{35}S -ABS-Na を用いて水耕栽培でひまわりと大麦の根からの移行について調べ、大半が根にあり、茎、葉への移行の少ないことを報告している。一方、吉野¹⁶⁾は ^{35}S -LAS-Na を用いて水耕栽培による根からの移行について調べ、水稻、小麦、きゅうりの葉、茎、根等と一緒に取り込まれることを報告している。本報の結果も踏まえて考えると界面活性剤の植物体への取り込みは予期に反して容易ではなく、特に葉面からの吸収、移行は難しいものと推測される。

終わりにのぞみ、本研究の発表を許可された花王石鹼株式会社に感謝します。

(昭和 57 年 3 月 15 日受理)

文 献

- 1) 鈴木 寿, 乙部逸夫, 前田清一, 竹野恒之, 日作紀, 第 164 回講演要旨集 (1977) p. 111
- 2) R.D. Swisher, *Tenside Deterg.*, 18, 57 (1981)
- 3) E.A. Setzkorn, R.L. Huddleston, *J. Am. Oil Chem.*

- Soc.*, **42**, 1081 (1965)
- 4) J. Steber, *Tenside Deterg.*, **16**, 140 (1979)
 - 5) 吉野 実, 農業技術, **29**, 63 (1974)
 - 6) S.A. Klein, D. Jenkins, P.H. McGahey, *J. Water Poll. Control*, **35**, 636 (1963)
 - 7) K. Nambu, H. Ohkawa, J. Miyamoto, *J. Pesticide Sci.*, **5**, 177 (1980)
 - 8) P. Schöberl, E. Kunkel, *Tenside Deterg.*, **14**, 293 (1977)
 - 9) G.G. Robeck, J.M. Cohen, W.T. Sayers, R.L. Woodward, *J. Water Poll. Cont. Fed.*, **35**, 1225 (1963)
 - 10) 窪寺忠良, 武藤利雄, 山本龍夫, 油化学, **27**, 838 (1978)
 - 11) W.E. Gledhill, *Appl. Microbiol.*, **30**, 922 (1975)
 - 12) R.L. Huddleston, A.M. Nielsen, *Soap/Cosmetic/Chemical Specialties*, **34** (1979)
 - 13) Y. Nakamura, K. Ishikawa, S. Kuwatsuka, *J. Pesticide Sci.*, **2**, 7 (1977)
 - 14) L.W. Smith, C.L. Foy, *J. Agri. and Food Chemistry*, **14**, 117 (1966)
-