〈論 文〉

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 (LAS) の河川・湖沼水中
懸濁物への吸着特性の変化とその要因について天 野 耕 二* 福 島 武 彦*
稲 葉 一 穂* 中 杉 修 身*

Adsorption of Linear Alkylbenzenesulfonates with the Suspended Solids in Natural Aquatic Systems

Koji AMANO*, Takehiko FUKUSHIMA*, Kazuho INABA* and Osami NAKASUGI*

* The National Institute for Environmental Studies, Onogawa 16-2, Tsukuba, Ibaraki, 305 Japan

Abstract

Distribution of linear alkylbenzenesulfonates(LAS) between the dissolved and adsorbed phase was examined as one of the most important processes in the fate model of LAS in aquatic systems.

Adsorption experiments using solid and sediment taken from a river and lake were performed between 0.3~9 ppm of the initial solution concentrations of LAS. Coefficient k in the Freundlich isotherm equation ($Q = kc^{1/n}$) varied by nearly 1 order of magnitude. This was due to the fact that not only alkyl chain length and phenyl position, but also the fractional organic carbon content of the suspended solids, the concentration of the suspended solids, and the fraction of each LAS isomer were varied.

The experimental equation used to estimate the Freundlich coefficient k of each LAS homologue ($C_{12} \sim C_{14}$) and isomer (2 ϕ , 3 ϕ , 4 ϕ , 5~7 ϕ) was verified by using adsorption data from field observations. Values of the observed k in the river and lake were obtained by the field observations using the Freundlich isotherm equation ($n=1.75$). Freundlich coefficient k of LAS in natural aquatic systems was estimated reasonably (correlation coefficient was between 0.63~0.87).

Key words: LAS, adsorption, suspended solid, sediment

1. はじめに

合成有機化合物による水環境の汚染の問題は新たな環境問題として注目されている。環境中に流出している合成有機化合物の種類は数万種あるいは数十万種とも推定されているが、工場等で使用されている特定の物質や農地から流出する農薬などの負荷の発生が時期的・場所的に限られているのに対して、合成洗剤によ

る汚染は年間を通じて全国的に進行する可能性がある。合成洗剤の主成分である界面活性剤は、非イオン性のものの割合も増えているが、LAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩）に代表される陰イオン性のものが現在も約半分を占めている¹⁾。LASは易分解性とはいえ、生物や底質への残留・濃縮性があり、他の化合物や重金属との相互作用で毒性を増大させたり、生体への吸収を促進するといった補助的な役割をもつ可

* 国立公害研究所 〒305 茨城県つくば市小野川16-2

能性も指摘されている²⁾。標準的な活性汚泥法により LAS は生分解を受けて消失するが、下水道の普及が立ち後れている現在、生活雑排水負荷の大きい人口密集地域を集水域にもつ多くの河川・湖沼では LAS による汚染の問題は未だ深刻である。

排水口から水路、河川、河口域を経て湖沼あるいは海域に到るまでに、水中の LAS は好気的な条件で生分解を受けて消失していくと同時に、懸濁物質への吸着を通して底質に移行・蓄積する。LAS が水中では極く微量あるいは未検出であった河川や湖沼でも、底質中には高濃度の LAS が検出された報告³⁾もあり、水中の懸濁物質や底質への吸着は水環境中の LAS の運命を考える上で重要な要素である。LAS の吸着については、限られた条件の室内実験による検討^{4)~12)}がなされているが、様々な条件をもつ現場の水域における吸着特性の変化とその要因についての定量的な解析は、ほとんどなされていない。LAS は疎水基と親水基をあわせもつ界面活性物質であり、土壌や底質への吸着に関しては農薬などの疎水性化合物と共通した性質をもつと予想される。このような疎水性化合物の吸着に影響を及ぼす外的要因に関する知見^{13)~16)}もあるが、河川・湖沼等実際の水環境中にまでは応用されていない。そこで、本研究では現場の河川・湖沼水中の溶存態と懸濁物吸着態の間の LAS の分配を推定することを目的として、実験データと現地データに基づいて、LAS の吸着特性の変化とその要因について考察を行った。

2. 既往の研究

LAS の吸着については、吸着媒として粘土鉱物、下水汚泥、河川底質、河川水中懸濁物などを用いた吸着実験^{4)~12)}が行われている。しかし、溶質中の吸着媒濃度が数千~数万 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、溶存 LAS の初期濃度が $10 \sim 1,000 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の条件で行われたものが多く、実際の河川・湖沼水中の条件を再現したものにはなっていない。

これまでの知見では、LAS の吸着は Freundlich の等温吸着式

$$Q = kC^{1/n} \quad (1)$$

ただし、 Q : 吸着濃度 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

C : 溶存濃度 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

k, n : 定数

に従うとされている。多くの実験から求めた n の値が $1.0 \sim 2.0$ と安定しているのに対して、 k の値は 2 オーダー程度のばらつきを示している^{7)~11)}。

吸着に影響する要因としては、LAS の同族体・異性体による吸着量の違いを報告したものが多く、長鎖同族体ほど、また外部位置異性体ほど吸着しやすいとさ

れている^{4),6),10)~12)}。高田ら¹⁷⁾は多摩川の水中懸濁物に吸着している LAS 濃度の測定から現地データについても同様の結果を報告している。Hand ら¹¹⁾は同族体・異性体による吸着量の違いをアルキル基の疎水性の強さで説明し、各同族体・異性体ごとにオクタノール/水分配係数との関係を指摘している。

その他の要因については、吉村ら⁶⁾が $5 \sim 30^\circ\text{C}$ の範囲で温度による吸着の差はなかったことに加えて、溶液中の pH が 6 以下の酸性領域で吸着量が増加する傾向があったことも報告しているが、山本ら⁵⁾は逆にアルカリ性領域で ABS の吸着量が増大する結果を得ている。

一方、有機物一般の吸着については線型吸着等温式にあてはめて、吸着相と溶存相の間の分配を論じたものが多い。Freundlich の等温吸着式で、定数 $n = 1$ の場合、吸着濃度と溶存濃度の関係は線型となり、

$$Q = K_p C \quad (2)$$

という平衡吸着式が成り立つ。Karickhoff ら¹³⁾は、分配係数 K_p が吸着媒粒子の有機炭素含量 f_{oc} と比例関係にあり、これで補正した分配係数

$$K_{oc} = K_p / f_{oc} \quad (3)$$

を定義している。ここでは、 K_{oc} は吸着媒の特性によらず吸着質の疎水性のみで決定できるものとして、吸着質である化合物のオクタノール/水分配係数 K_{ow} の関数になるとされている。

$$K_{oc} = F(K_{ow}) \quad (4)$$

また、O'Connor ら¹⁴⁾は分配係数 K_p が吸着媒の有機炭素含量だけでなく溶液中の吸着媒濃度にも影響されることを指摘している。この理由としては、Gschwend ら¹⁸⁾が懸濁物濃度の増加に伴って、汜過や遠心分離などでは分離できない微粒子の濃度も増加し、これらの粒子に吸着した成分が溶存態として測定され、みかけの分配係数が減少するためとしている。これらの知見を受けて、Voice ら¹⁵⁾は K_p に対するオクタノール/水分配係数、吸着媒濃度、吸着媒の有機炭素含量の 3 変数による非線形回帰式を統計的に求めている。

$$K_p = F(K_{ow}, S, f_{oc}) \quad (5)$$

ただし、 S : 吸着媒濃度 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

その他として、Crittenden ら¹⁹⁾は活性炭による水中有機成分の吸着除去の際に複数の成分の競合効果のために、単一成分の場合に比べて吸着量が低下することを報告している。

Freundlich 式はあくまで経験式であり、 k の値をそのまま用いて一般的な議論をすることは適当ではないが、本研究では、室内実験および現地調査で得られたデータの範囲で(1)式にあてはめたときの k の値 (すなわち、溶存 LAS 濃度 $1 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ における平衡吸着

LAS 濃度)の変動について検討した。 k の変動を説明する要因としては、吸着質である LAS の同族体・異性体ごとに異なる疎水性、吸着媒である懸濁物質の有機炭素含量と懸濁物の濃度、さらに LAS の同族体・異性体相互の競合吸着の効果について検討した。

3. 調査および実験方法

3.1 現地調査および試料

千葉県の大堀川の下流地点(st.1), 手賀沼の上流地点(st.2), 大津川の下流地点(st.3)において, 1987年4月より1988年3月まで月1回の採水を行い, 懸濁物濃度, 懸濁物中の有機炭素含量, 溶存態と吸着態の LAS 濃度を測定した。Fig. 1 に調査地点を示す。大堀川と大津川は手賀沼の流入河川であり, 流域の大部分が住宅地域で, 流入負荷の約8割が生活系である²⁰⁾。

LAS 分析用の試水は採水後直ちに2%の濃度となるように特級のホルマリンを加えて生分解を抑え, 実験室に持ち帰った後 GF/C 濾紙(平均保持能力1.2 μm)で吸引濾過して懸濁物を分離し, 溶存 LAS 濃度と吸着 LAS 濃度を測定した。標準 LAS 溶液を用いた確認試験の結果, 溶存 LAS は濾紙には吸着しなかった。

また, 1988年6月22日に st.2 および st.3 で大量に採水し, 遠心分離(3,000rpm, 40min.)により濃縮した試水を凍結乾燥して得られた水中懸濁物(lake solids, river solids)と, 同日 st.2 で採取し凍結乾燥して得られた表層(0~2 cm)底質(lake sediments)を LAS 吸着実験の吸着媒として用いた。

3.2 吸着実験

C_{12} 体, C_{13} 体, C_{14} 体の標準 LAS(花王石鹼株式会社より提供, いずれも異性体混合物)を用いて, 吸着媒の種類, 吸着媒濃度, 混合 LAS の同族体組成, 温度, 水中の電解質濃度などの因子を変化させた吸着実験を行った。各実験(run 1~run16)の条件を Table 1 に

示す。

予備実験で懸濁物への LAS の吸着が30分から1時間で吸着平衡に達することが確認されたため, 純水と吸着媒(lake sediments, lake solids, river solids)と標準 LAS の混合物を所定の濃度に調整した上で恒温室内のビーカーで2~3時間攪拌した後, GF/C 濾紙で吸引濾過して懸濁物を分離し, 溶存 LAS 濃度と吸着 LAS 濃度を測定した。分解による消失やビーカー等ガラス器具への吸着による LAS の実験中における損失については, 吸着媒(懸濁物, 底質)に元々吸着していた LAS 濃度と初期濃度から, 吸着実験後の LAS の回収率を計算して確認した。16通りの実験条件ごとに4通りの初期 LAS 濃度(C_{12} ~ C_{14} 体合計で0.3, 0.9, 3.0, 9.0 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)で吸着実験を行った結果, 全64ケースで平均93.9(± 50.1)%の回収率(C_{12} ~ C_{14} 体合計)が得られた。

実験結果はすべて Freundlich 式にあてはめて, 一条件につき4点からなる等温吸着線と, 最小自乗法により計算した k の値を用いて考察を行った。

3.3 LAS の分析方法

現地調査のサンプルについては C_{11} 体~ C_{14} 体 LAS をすでに報告した方法²¹⁾で各々異性体別に定量したが, 吸着実験では C_{11} 体は用いなかったため, HPLC の条件を若干変更して C_{12} ~ C_{14} 体のみを異性体別に迅速に定量した。

いずれの場合もサンプルの前処理方法は同じである。すなわち, 溶存 LAS については試水に0.2 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ となるように塩化カリウムを加えた後メチルイソブチルケトン(MIBK)に抽出し, MIBK 相に同量の純水と5倍量の n -ヘキサンを加えて水相に逆抽出した試料を HPLC (装置: 島津 LC4A; 検出器: 島津 SPD2A, UV222nm; カラム: Shimpack CLC-ODS 6mm $\times$ 150mm; 溶離液: $\text{CH}_3\text{CN}/(0.02\text{M}-\text{NaClO}_4)$ H_2O , C_{11} ~ C_{14} 体測定の場合は50/50~80/20グラジェ

Fig. 1 Locations of the sampling sites.

Table 1 Conditions of the adsorption experiments.

adsorbent	concentration of adsorbent ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	temperature $^{\circ}\text{C}$	concentration of KCl ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	fraction of LAS homologues $C_{12} : C_{13} : C_{14}$
run1 A*	100	25	0	1 : 1 : 1
run2 B**	100	25	0	1 : 1 : 1
run3 C***	100	25	0	1 : 1 : 1
run4 A	10	25	0	1 : 1 : 1
run5 A	50	25	0	1 : 1 : 1
run1 A	100	25	0	1 : 1 : 1
run6 A	1000	25	0	1 : 1 : 1
run7 A	100	25	0	0 : 1 : 0
run8 A	100	25	0	1 : 4 : 1
run1 A	100	25	0	1 : 1 : 1
run9 A	100	25	0	4 : 1 : 1
run10 A	100	25	0	1 : 0 : 0
run11 A	1000	5	0	1 : 1 : 1
run12 A	1000	10	0	1 : 1 : 1
run13 A	1000	25	0	1 : 1 : 1
run14 A	1000	25	0	1 : 1 : 1
run15 A	1000	25	100	1 : 1 : 1
run16 A	1000	25	200	1 : 1 : 1
run16 A	1000	25	500	1 : 1 : 1

* A : surface(0-2cm) sediments in lake (st.2)

** B : suspended solids in lake (st.2)

*** C : suspended solids in river (st.3)

Table 2 Results of the field observations through one year, including the range of the five items.

station	concentration of suspended solids ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	fractional organic carbon content	dissolved $\text{C}_{11}\text{-C}_{14}$ LAS ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	sorbed $\text{C}_{11}\text{-C}_{14}$ LAS ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	dissolved / total-LAS %
st.1 (R.Oohori)	11.7-56.8	0.14-0.36	0.217-0.726	1327-5384	76-92
st.2 (L.Teganuma)	12.4-72.6	0.12-0.31	ND -0.423	ND -2491	72-100
st.3 (R.Oostu)	13.0-45.4	0.16-0.38	0.184-1.161	1291-7227	76-92

ント溶出, $\text{C}_{12}\sim\text{C}_{14}$ 体のみ測定の場合は65/35固定; 流速: $\text{C}_{11}\sim\text{C}_{14}$ 体測定の場合は $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $\text{C}_{12}\sim\text{C}_{14}$ 体のみ測定の場合は $2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ に注入し, 同族体・異性体 (2ϕ , 3ϕ , 4ϕ , $5\sim 7\phi$) 別に測定した。ピークの同定と定量は同様の前処理を施した標準 LAS 溶液の保持時間と面積比により行った。この前処理による溶存 LAS の平均回収率は $96.9 \pm 4.4\%$ (3 回) であった。

吸着 LAS については懸濁物から汙紙ごとメタノールで超音波抽出(30分)した後, メタノール相に2倍量の純水と $0.2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ となるように塩化カリウムを加えた後 MIBK に抽出し, 以下同様に n -ヘキサンを加えて水相に逆抽出した試料を HPLC で測定した。現場の底質サンプルを用いて, 吸着 LAS についての添加回収実験を行った結果, 平均回収率は $100.5 \pm 2.8\%$ (3 回) であった。

4. 結果

4.1 河川および湖沼における LAS 濃度

3つの調査地点 (st.1, st.2, st.3) における1年間12回 (月1回) の調査結果から, 各地点の懸濁物濃度, 懸濁物中の有機炭素含量, 溶存 LAS 濃度, 懸濁物への吸着 LAS 濃度の値の範囲を **Table 2** に示す。LAS 濃度は夏に低く冬に高い傾向があり, 河川ではその差はせいぜい数倍程度だったが湖沼では2~3オーダーの範囲で季節変動を示した。また, 全 LAS 濃度に占める溶存態の割合は年間を通して7割以上であった。

4.2 実験による吸着特性の変化

4.2.1 LAS 同族体・異性体 (run 1)

吸着媒は湖沼底質(st.2の表層底質), 吸着媒濃度は $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の条件で C_{12} , C_{13} , C_{14} の各体 LAS の混合物 (組成比1:1:1) を吸着質とした吸着実験結果を同族体 (各々複数の異性体の合計) 別の吸着関係 (吸着 LAS 濃度と溶存濃度の関係) として **Fig. 2** に示す。また, 吸着媒粒子の種類と濃度を变化させた6通り (run 1~6) の実験データから最小自乗法により計算された k の値の C_{12} と C_{13} の各異性体別の分布を **Fig. 3** に示す。これらの結果は, 長鎖同族体ほど LAS が吸着し

Fig. 2 Adsorption isotherms for LAS homologues on the lake sediments. **Fig. 3** Freundlich coefficient k of each LAS isomer.

やすく, 同じ同族体でもベンゼン環の置換位置がアルキル鎖の末端に近いほど吸着しやすいというこれまでの知見を裏づけている。しかし, **Fig. 3** に示す通り異性体間での吸着の違いについて 2ϕ 体と 3ϕ 体以上では明らかであったが, 3ϕ 体以上については大きな差

Table 3 Values of the Freundlich coefficient k and n , which are the results of the LAS adsorption experiments.

experimental conditions		$(3\phi-6\phi)C_{12}$		$2\phi C_{12}$		$(3\phi-7\phi)C_{13}$		$2\phi C_{13}$	
		k	n	k	n	k	n	k	n
fractional organic carbon content of absorbent	0.08 run1	1.35	1.92	2.02	1.76	4.36	1.66	7.70	1.41
	0.16 run2	1.38	2.36	1.82	2.16	4.25	2.15	5.56	2.59
	0.25 run3	0.30	2.12	0.45	1.92	1.10	1.95	1.74	2.15
concentration of absorbent $mg \cdot l^{-1}$	10 run4	0.58	2.67	0.87	2.11	2.23	2.37	3.98	1.82
	50 run5	0.71	2.14	1.11	1.91	2.76	1.98	4.98	1.69
	100 run1	0.30	2.12	0.45	1.92	1.10	1.95	1.74	2.15
	1000 run6	0.36	1.75	0.57	1.55	1.24	1.60	2.41	1.50
fraction of LAS homologues $C_{12} : C_{13} : C_{14}$	0:1:0 run7	-	-	-	-	2.75	1.40	4.91	1.60
	1:4:1 run8	0.17	1.71	0.28	1.45	0.95	1.50	1.57	1.38
	1:1:1 run1	0.30	2.12	0.45	1.92	1.10	1.95	1.74	2.15
	4:1:1 run9	0.34	1.53	0.53	1.38	0.78	1.30	1.47	1.22
	1:0:0 run10	1.07	1.46	1.86	1.40	-	-	-	-
temperature $^{\circ}C$	5 run11	0.29	1.34	0.62	1.07	0.88	1.00	-	-
	10 run12	0.38	1.41	0.78	1.31	1.09	1.60	-	-
	25 run13	0.34	0.92	0.80	1.02	1.14	0.92	-	-
concentration of KCl $mg \cdot l^{-1}$	0 run13	0.34	0.92	0.80	1.02	1.14	0.92	-	-
	100 run14	0.40	1.50	0.60	1.27	0.87	1.83	-	-
	200 run15	0.40	1.27	0.64	1.23	1.27	0.82	-	-
	500 run16	0.44	1.11	0.68	1.25	1.42	0.86	-	-

が認められなかったため、以後本研究では異性体について同族体ごとに 2ϕ 体と 3ϕ 体以上の合計という2種類に分けて考察する。

吸着実験の結果を各条件(run)ごとに Freundlich 式((1)式)にあてはめて、最小自乗法により求めた k と n の値を **Table 3** に示す。 C_{14} 体については低濃度側で溶存濃度が検出限界以下となることが多くケース数が少ないため、計算は行わなかった。 C_{12} 体と C_{13} 体については、前述のようにそれぞれ2種類の異性体に分けて、全部で4種類の異性体を対象とした。以後この4種のLAS異性体、すなわち $(3\phi-6\phi)C_{12}$, $2\phi C_{12}$, $(3\phi-7\phi)C_{13}$, $2\phi C_{13}$ を4種のLAS成分と記す。

4.2.2 吸着媒の種類 (run 1, 2, 3)

吸着媒濃度は $100mg \cdot l^{-1}$, 吸着質は混合LAS($C_{12} : C_{13} : C_{14} = 1 : 1 : 1$)の条件で、吸着媒は湖沼底質(lake sediments), 湖沼水中懸濁物(lake solids), 河川水中懸濁物(river solids)を用いた吸着実験の結果を、吸着媒ごとの C_{12} 体LASの吸着関係として **Fig. 4** に示す。LASは湖沼底質よりも河川および湖沼の水中懸濁物の方に吸着しやすい傾向があった。吸着媒粒子の有機炭素含量は重量比で河川水中懸濁物が0.25, 湖沼水中懸濁物が0.16, 湖沼底質が0.08であり、有機炭素含量の高い吸着媒ほどLASが吸着しやすいものと推定された。

4.2.3 吸着媒の濃度 (run 1, 4, 5, 6)

吸着媒は湖沼底質, 吸着質は混合LAS($C_{12} : C_{13} : C_{14} = 1 : 1 : 1$)の条件で、吸着媒の濃度を10, 50, 100, $1000 mg \cdot l^{-1}$ と変化させた実験結果を吸着媒濃度別の C_{12} 体LASの吸着関係として **Fig. 5** に示す。図より、吸着媒濃度が $50 mg \cdot l^{-1}$ 以下の場合に比べて $100mg \cdot$

Fig. 4 Adsorption isotherms for C_{12} -LAS on various adsorbent. The values in parenthesis show the fractional organic carbon content.

l^{-1} 以上の場合では、LASの分配はより溶存相に偏っていることがわかる。

4.2.4 LASの成分比 (run 1, 7~10)

吸着媒は湖沼底質, 吸着媒濃度は $100mg \cdot l^{-1}$, 吸着質は混合LASの条件で、吸着質のLAS同族体($C_{12} \sim C_{14}$)の組成比を変化(初期濃度の組成比は **Table 1** 参照)させる実験を行った。各体LASの成分比は溶存態・吸着態を合わせた全LAS濃度で計算した。 $(3\phi-6\phi)C_{12}$ 体LASを例として、全LAS($C_{12} \sim C_{14}$)中に占める成分比(fraction of isomer)別の吸着関係($(3\phi-6\phi)C_{12}$ 体LASの溶存濃度と吸着濃度の関係)を **Fig. 6** に示す。成分比により吸着特性が変化し、成分

Fig. 5 Adsorption isotherms for C_{12} -LAS on the lake sediments: effect of the solids concentration.

比が高いほど吸着しやすい傾向があった。

4.2.5 水中の温度および電解質濃度 (run11~16)

温度および電解質濃度ともに現場の水域における変動範囲では、LASの吸着特性にはほとんど影響しなかった (Table 3)。

5. 考 察

5.1 Freundlich 定数 k の変動

Table 3 より k の値は明らかに LAS 分子のアルキル基の直鎖の長さが長いほど大きい。アルキル基の長さと k の値との関係については同様の結果を示す報告^{4),6),10)~12)}も多い。水中懸濁物や底質への LAS の吸着が主に LAS 分子の疎水基 (アルキル基) による吸着であり、「吸着のしやすさ」は LAS の疎水性に依存するとされている。

多くの疎水性有機化合物 (hydrophobic compounds) の分配係数が対象物質のオクタノール/水分分配係数の関数として計算されたように¹³⁾, LAS についても同族体・異性体ごとに基本となる k の値があり、現場の河川・湖沼水中では吸着媒である懸濁物質や水の特性により基本値から変動することが予想される。前述したように、温度と水中の電解質濃度については現場の条件では LAS の吸着にほとんど影響がなかった。そこで、現場における LAS の吸着に影響する因子として、懸濁物の有機炭素含量と懸濁物濃度、さらに溶存態と吸着態を合わせた全同族体・異性体 LAS に占める対象 LAS 成分 (同様に溶存態・吸着態の合計) の成分比に着目し、Freundlich 式における k の値とこれらの関係について考察する。

Fig. 6 Adsorption isotherms for $(3\phi-6\phi) C_{12}$ -LAS on the lake sediments: effect of the fraction of isomer.

5.2 懸濁物の有機炭素含量と k

いくつかの疎水性化合物について、水～懸濁物間の分配が懸濁粒子の有機炭素含量 f_{oc} と関係することが Karickhoff ら¹³⁾ や O'Connor ら¹⁴⁾ により報告されており、

$$k = k_{a0} \cdot f_{oc} \quad (6)$$

ただし、 k_{a0} : 吸着質ごとに異なる定数

という関係式が提示されている。Fig. 7 に示すとおり、LAS についても k が各成分ごとに懸濁物の有機炭素含量に比例して変化していることが確認された。ただし、今回の実験は懸濁物の種類が 3 通り ($f_{oc}=0.25, 0.16, 0.08$) しかなく、若干のばらつきがあった。

Hand ら¹¹⁾ の実験では、LAS の吸着と吸着媒の有機炭素含量の間には相関がみられなかったが、Matthijs ら¹⁰⁾、Urano ら⁹⁾ の実験では相関が認められている。それぞれ用いた吸着媒の有機炭素含量は 0.009~0.035 (Hand ら), 0.0034~0.0341 (Matthijs ら), 0.007~0.06 (Urano ら) であり、本研究の吸着実験と比較して吸着媒の有機炭素含量の変動範囲が小さかった。LAS の懸濁物への吸着が主に疎水基による吸着であることから、他の疎水性化合物と同様に LAS の吸着が吸着媒の有機炭素含量と関係があると考えることが妥当である。

実験結果を各成分ごとに (6) 式にあてはめた場合、 k_{a0} の値は LAS 成分のアルキル基の直鎖の長さが長いほど大きくなった。

5.3 懸濁物濃度と k

O'Connor ら¹⁴⁾ は疎水性化合物の水～懸濁物間の分配が水中の懸濁物濃度にも影響されることを指摘し、

Fig. 7 Freundlich coefficient k of each LAS component as a function of the fractional organic carbon content.

その関係を懸濁物濃度が10~10,000 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の範囲では次式で表している。

$$k = k_{b0} / S^\alpha \quad (7)$$

ただし、 k_{b0} ：吸着質ごとに異なる定数

S ：懸濁物濃度 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

α ：懸濁物濃度の効果の大きさを表す係数

懸濁物濃度のみを変化させた今回の吸着実験の結果から、 k と懸濁物濃度の関係をFig. 8に示す。懸濁物濃度が高い領域(100 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以上)の方が低い領域(50 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下)に比べて k の値が小さいことが明らかである。

本研究では、現地調査、室内吸着実験いずれにおいても「懸濁物吸着態のLAS」として測定したのは平均保持能力1.2 μm の汙紙を通過しなかった粒子に吸着していたLASであり、この汉紙を通過した微粒子に吸着したLASは溶存態として測定されている。したがって、Gschwendら¹⁸⁾が指摘したように、懸濁物濃度の増加による k の値の低下は固液分離上の問題に由来するものと思われる。今回はあくまで現場の吸着特性を説明することを目的として、現場と同じ条件の実験から得られた結果をそのまま利用して考察する。

データ数が少なくばらついているが、実験結果を(7)式にあてはめると、 k_{b0} の値が、やはり対象成分のアルキル基の直鎖の長さが長いほど大きかった。

5.4 対象LAS成分の成分比と k

水中有機成分の活性炭による吸着除去の際に吸着質が多成分の場合、競合吸着平衡の考え方が必要になっ

Fig. 8 Freundlich coefficient k of each LAS component as a function of the solids concentration.

ており、単成分系における特定成分の吸着量が多成分系では低下していることが観測されている¹⁹⁾。

本研究では、溶存LASの初期濃度の組成比のみを変化させて k の値の変化を調べたが、吸着媒として用いた現場の底質・懸濁物粒子には、もともと多種多様の化合物が吸着していたものと考えられ、多成分系の吸着についてLASのみの組成変動だけで一般的な議論はできないと思われる。ここでは、LASの同族体・異性体間での競合吸着についてのみ検討を行った。

Fig. 9に示すとおり、吸着媒である懸濁物の種類、濃度ともに一定の条件で、4種のLAS成分ごとの k の値は全LAS(C_{12} , C_{13} , C_{14} の合計)における各成分の成分比(fraction)が大きいほど大きくなる傾向があり、 k と成分比との関係は、

$$k = k_{c0} \cdot r^\beta \quad (8)$$

ただし、 k_{c0} ：吸着質ごとに異なる定数

r ：対象成分の存在比

β ：存在比の効果の大きさを表す係数

という非線型の式で表されることが予想された。実験結果を(8)式にあてはめると、 k_{c0} は前述の k_{a0} , k_{b0} と同様にアルキル基の直鎖の長さが長いほど大きかった。

5.5 吸着におよぼすpHの影響

吸着実験における、溶液中のpHは5.5~6.5の範囲であった。吉村ら⁹⁾はpH 6以下の酸性領域で懸濁粒子表面の負電荷が減少するためにLAS吸着量が増加するとしているが、これに対して山本ら⁵⁾は吸着媒として用いたKerogen(堆積高分子有機物)がアルカリ性領域で負電荷どうしの反発から膨潤を起こして表面

Fig. 9 Freundlich coefficient k of each LAS component as a function of the fraction of isomer.

積が大きくなり、ABSの吸着量が酸性領域よりも増大することを報告している。

LASは疎水基をもった電解質であり、その物理化学的な挙動は当然 pH の影響を受けることが予想されるが、吸着に対する pH の影響には吸着媒の表面状態、溶存 LAS の初期濃度や、pH 調整のため用いた緩衝液の存在など多くの要因が関係していると考えられる。これまでの知見^{5),6)}から pH5.5~6.5における吸着量の変動は10~20%程度であり、Table 3 に示す通り今回の3通りの要因(吸着媒の有機炭素含量、吸着媒の濃度、対象 LAS 異性体成分比)による吸着量の変動に比べて小さいため、本研究では pH の影響については検討しなかった。

5.6 Freundlich 式中の傾き n

Hand ら¹¹⁾は C_{10} と C_{14} の LAS 同族体について溶存 LAS の初期濃度 0.01, 0.1, 1 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の3点による平衡吸着関係が線型 ($n=1$) になるとしている。 n の値は1よりも大きいという結果^{5),7)~10)}が多いが、これらは LAS の初期濃度が高い (5~40, 10~1000 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) 条件で行われている。しかし、Matthijs ら¹⁰⁾は初期濃度 0.25, 1, 2.5, 5, 15 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ という比較的低濃度の条件を含む吸着実験でも、いくつかの吸着媒(河川底質)について1よりも大きい n の値を報告している。

本研究の吸着実験で得られた n の値はいずれの条件においても1より大きく、初期濃度が低い条件を含むにもかかわらず、Hand らの結果と異なっている。これは、今回用いた吸着媒が汚染のかかなり進行した水域の底質および懸濁物であったこと、初期濃度の範囲が比較的広がったことなどが原因であったと考えられ

る。

現地調査で得られた水中の溶存 LAS 濃度と懸濁物中の LAS 吸着量の一対のデータを用いて Freundlich 式における k を計算するためには、現場の n の値を決める必要がある。同じ現場の底質・懸濁物を用いた吸着実験による異性体別の n の平均値は1.60~1.75の範囲だったが、実験で最も検出件数の多かった (3φ~6φ) C_{12} 体 LAS で得られた平均値 $n=1.75$ の値を用いて現場の k を計算した。

5.7 Freundlich 定数 k の推定と検証

有機化合物の吸着に関するこれまでの知見と今回の実験結果から、LAS の各成分ごとの懸濁物質への吸着を Freundlich の等温吸着式にあてはめたときの k の値を、LAS 成分(同族体・異性体)ごとにもつ基本的な定数に、懸濁物の有機炭素含量、懸濁物濃度、対象 LAS 成分の全 LAS に対する成分比という3つの変数の関数を乗じた式で表す。

$$k = k_0 \cdot F(f_{oc}, S, r) \quad (9)$$

関数 F の形式については、個々の因子との関係式を組み合わせると、

$$k = k_0 \cdot f_{oc} \cdot r^\beta / S^\alpha \quad (10)$$

ただし、 k_0 : LAS の成分ごとに異なる定数

f_{oc} : 懸濁物の有機炭素含量 (重量比)

S : 懸濁物濃度 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

α : 懸濁物濃度の効果の大きさを表す係数

r : 対象 LAS 成分の全 LAS に対する成分比

β : 成分比の効果の大きさを表す係数

という形となる。 k_0 , α , β を求める手順は以下のようになる。

①吸着媒の種類のみを変化させた実験結果 (Fig. 7) を (6)式にあてはめて、最小自乗法により

$$k_{a0} = k_0 \cdot r^\beta / S^\alpha \quad (11)$$

を4種の LAS 成分ごとに計算する。

②吸着媒濃度のみを変化させた実験結果 (Fig. 8) を (7)式にあてはめて、最小自乗法により

$$k_{b0} = k_0 \cdot f_{oc} \cdot r^\beta \quad (12)$$

と α を4種の LAS 成分ごとに計算する。

③LAS 異性体の成分比 (fraction) のみを変化させた実験結果 (Fig. 9) を (8)式にあてはめて、最小自乗法により

$$k_{c0} = k_0 \cdot f_{oc} / S^\alpha \quad (13)$$

と β を4種の LAS 成分ごとに計算する。

④(11)~(13)式にそれぞれの実験における統一条件 (f_{oc} , r , S の値)と最小自乗法により計算された α , β を代入して、各実験別の k_0 を4種の LAS 成分ごとに求める。

④で3通りの各実験ごとに求められた k_0 の値とその平均値, また②で求められた α , および③で求められた β の値を4種のLAS成分ごとにTable 4に示す。各実験ごとの最小自乗法の結果得られた相関係数も付記してある。要因2(懸濁物濃度のみの効果)におけるあてはめのときの相関係数が小さいが, 基本値である平均 k_0 の値はLAS成分のアルキル基の疎水性に関係した結果が得られた。

このようにして得られた平均 k_0 , α , β の値による(10)式の検証を4.1で示した現地データを用いて行った。現地調査のデータから実測の k を求める場合は, 5.6で述べたようにFreundlich式で $n=1.75$ として計算した。また, 溶存態・吸着態を合わせた $C_{11} \sim C_{14}$ 体LAS濃度の合計を全LASとし, 現地のLAS成分比はこの全LASに対する対象成分の比として計算した。

k の実測値と推定値の関係を4種のLAS成分別に

Fig. 10に示す。実測値と推定値の相関係数は0.63~0.87の範囲であった。全体としては, 推定値と実測値はよく適合していたが, C_{13} 体の推定値がやや高めの傾向を示した。この理由としては, 現場の水中ではLAS以外の多くの吸着質との競合効果もあること, また, 現場のpHの変動範囲が7~9で実験条件よりもやや高めであったことなどが考えられる。

現場における実測の k と懸濁物の有機炭素含量, 懸濁物濃度との関係はFig. 11とFig. 12に示すとおり, 実験結果と同様の傾向を示した。

6. おわりに

現地調査により河川および湖沼水中のLASの溶存態濃度と懸濁物吸着濃度の関係を観測した結果, 現地データをFreundlichの等温吸着式にあてはめたときの k の値がいくつかの外的要因によって変動することが予想された。

Table 4 Parameters used to predict the Freundlich coefficient k of LAS in the river and the lake water.

parameter	$(3\phi-6\phi)C_{12}$	$2\phi C_{12}$	$(3\phi-7\phi)C_{13}$	$2\phi C_{13}$
FACTOR1* k_0	28.1	49.3	129.7	273.2
(correlation coefficient)	(0.84)	(0.90)	(0.86)	(0.98)
FACTOR2** k_0	24.0	47.9	138.9	317.0
α	0.13	0.12	0.15	0.14
(correlation coefficient)	(0.49)	(0.45)	(0.54)	(0.44)
FACTOR3*** k_0	12.5	26.5	98.0	238.4
β	0.57	0.53	0.79	0.69
(correlation coefficient)	(0.94)	(0.92)	(0.99)	(0.99)
AVERAGE k_0	21.5	41.2	122.2	276.2

*: organic carbon content of adsorbent

**: concentration of adsorbent

***: fraction of each LAS isomer

Fig. 10 Relationships between the predicted and the observed Freundlich coefficient k of each LAS component.

Fig. 11 Relationships between the Freundlich coefficient k of $2\phi C_{12}$ -LAS and the fractional organic carbon content in suspended solids in the river and the lake water.

Fig. 12 Relationships between the Freundlich coefficient k of $2\phi C_{12}$ -LAS and the suspended solids concentration in the river and the lake water.

現地で採取した懸濁物および底質を用いて行った吸着実験で、 k の値の変動と吸着媒(懸濁物)の有機炭素含量、吸着媒(懸濁物)濃度、さらに対象LAS成分の成分比(fraction)の変動との関係を確認した。実験結果から求めた k の推定式を現場のデータを用いて検証した結果、河川および湖沼水中の k の推定値と実測値はよく適合していた。

今後は、LAS以外の吸着質による競合吸着の効果やpHの影響も考慮したLASの分配(溶存-吸着)の定式化を検討する必要がある。また、このような分配理論を現場に適用することによって、より現場に即したLASの運命予測手法の開発が可能になるものと考えられる。

(原稿受理 1989年4月14日)

引用文献

- 1) 化学工業日報社(1988)化学工業年鑑昭和63年版, 386pp.
- 2) A.D. Little, Inc (1981)界面活性剤の科学, 米国石鹼洗剤工業会報告書(黒沢幸雄監訳), 35pp.
- 3) 天野耕二, 福島武彦(1989)全国湖沼底質中の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS)の分布特性, 衛生工学研究論文集, 25, 59-68.
- 4) 本波裕美, 山本修一, 半谷高久(1979)水環境におけるABSの組成変化, 地球化学, 13, 51-55.
- 5) 山本修一, 石渡良志, 本波裕美(1981)水環境における堆積高
- 分子有機物(Kerogen)とABSとの相互作用, 水質汚濁研究, 4, 65-72.
- 6) 吉村孝一, 中柴篤男(1982)活性汚泥による直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)の生分解性に関する研究(I)-LASの吸着機構について, 水質汚濁研究, 5, 19-25.
- 7) 伏脇裕一, 田中克彦, 浦野紘平(1982)界面活性剤の粘土鉱物への吸着性, 水質汚濁研究, 5, 151-159.
- 8) K. Urano and M. Saito (1984) Adsorption of Surfactants on Microbiologies., *Chemosphere*, 13, 285-292.
- 9) K. Urano, M. Saito and C. Murata (1984) Adsorption of Surfactants on Sediments., *Chemosphere*, 13, 293-300.
- 10) E. Matthijs and H. De Henau (1985) Adsorption and Desorption of LAS., *Tenside Detergents*, 22, 299-304.
- 11) V.C. Hand and G.K. Williams (1987) Structure-Activity Relationships for Sorption of Linear Alkylbenzenesulfonates., *Environ. Sci. Technol.*, 21, 370-373.
- 12) 古武家善成(1988)河川環境における直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS)の生分解と吸着-兵庫県内明石川水系での事例-, 陸水学雑誌, 49, 27-36.
- 13) S.W. Karickhoff, D.S. Brown and T.A. Scott (1979) Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments., *Water Research*, 13, 241-248.
- 14) D.J. O'Connor and J.P. Connolly (1980) The Effect of concentration of Adsorbing Solids on the Partition coefficient., *Water Research*, 14, 1517-1523.
- 15) T.C. Voice, C.P. Rice and W.J. Weber, Jr. (1983) Effect of Solids Concentration on the Sorptive Partitioning of Hydrophobic Pollutants in Aquatic Systems., *Environ. Sci. Technol.*, 17, 513-518.
- 16) W.J. Weber, Jr. (1972) Physicochemical Processes for Water Quality Control, 640pp. Wiley-Interscience, New York.
- 17) 高田秀重, 石渡良志(1988)多摩川(調布堰)河川水中の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS)の挙動, 水質汚濁研究, 11, 569-576.
- 18) P.M. Gschwend and S. Wu (1985) On the Constancy of Sediment-Water Partition Coefficient of Hydrophobic Organic Pollutants., *Environ. Sci. Technol.*, 19, 90-96.
- 19) J.C. Crittenden, P. Luft and D.W. Hand (1985) Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibria in Background Mixtures of Unknown Composition., *Water Research*, 19, 1537-1548.
- 20) 千葉県水質保全研究所(1984)手賀沼の底質-汚染泥の堆積と性状-, 水保研試料 No.39, 4 pp.
- 21) K. Inaba and K. Amano (1989) HPLC Determination of Linear Alkylbenzenesulfonate (LAS) in Aquatic Environment. Seasonal Changes in LAS Concentration in Polluted Lake Water and Sediment. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 34, 203-213.

論 文 要 旨

土地利用の異なる流域からの年間流出負荷量の大きさの変化

海老瀬 潜一*

* 国立公害研究所水質土壌環境部

〈水質汚濁研究 Vol.12 No.8 (1989) pp.497~505〉

流域の土地利用の異なる農耕地河川と市街地河川で、多項目の毎週1回定時の流出負荷量調査を連続2年間および7年において1年間実施して、年間流出負荷量を比較検討した。年間平均流量は年間降水量に比例せず、調査当日を含む前10日間の影響降雨に左右され、平均的な年間降水量である調査頻度の年間平均流量が推定できた。年間平均流出負荷量は農耕地河川では年間平均流量の増大に対して増加し、市街地河川では下水道普及に伴い減少した。両河川で、合成洗剤の無リン化による $\text{PO}_4\text{-P}$ や T-P の減少と $\text{NO}_3\text{-N}$ や T-N の増加が見られた。 $\text{NO}_3\text{-N}$ や T-N の増加や各態窒素の増加は、降水負荷量の増加や食料等輸入量急増に伴う廃棄物量増加の寄与を指摘した。土地利用により山地、田園地、市街地流域に分けて、各流域の比流出負荷量を比較検討し、共通的なベース負荷としての降水負荷量に対する位置づけにより、自然のおよび人為的な汚濁負荷として水質汚濁改善の根拠を提供した。

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS)の河川・湖沼水中懸濁物への吸着特性の変化とその要因について

天野 耕二* 福島 武彦* 稲葉 一穂* 中杉 修身*

* 国立公害研究所

〈水質汚濁研究 Vol.12 No.8 (1989) pp.506~515〉

水環境における化学物質の運命予測を行う際に重要な要素となる溶存態・懸濁態の分配について、LASの懸濁物への吸着特性を対象として検討した。

室内吸着実験の結果、LAS濃度をFreundlichの等温吸着式にあてはめたときの k の値は、これまで報告されているように、同族体・異性体によって1~2オーダー程度の変動を示したが、同じ異性体でも吸着媒(懸濁物)の有機炭素含量、吸着媒濃度、多成分吸着における競合の効果などの要因により1オーダー近い変動を示した。

同族体・異性体ごとに、これらの要因を説明変数とする k の予測式を立て、河川・湖沼水中のLAS濃度のデータをFreundlichの等温吸着式($n=1.75$)にあてはめたときの k の値を現場の実測値として、予測式の検証を行った。予測値と実測値はよく適合していた(相関係数0.63~0.87)が、pHの影響やLAS以外の吸着質による競合吸着の効果も考慮する必要があることがわかった。

電子衝撃および化学イオン化法による塩素化芳香族化合物のGC/MS検出感度の比較

益永 茂樹* 漆川 芳國* 米澤 義堯*

* 工業技術院公害資源研究所水環境保全部水処理生態研究室

〈水質汚濁研究 Vol.12 No.8 (1989) pp.516~519〉