〈論 文〉

感潮河川における陰イオン界面活性剤の 懸濁物質への吸着特性に関する研究

上 月 康 則* 細 井 由 彦** 村 上 仁 士***

Adsorption of Anionic Surfactants to Suspended Solids in Tidal River

Yasunori KOZUKI*, Yoshihiko HOSOI** and Hitoshi MURAKAMI***

* Graduate school, The University of Tokushima

** Department of Social Systems Engineering, Tottori University

*** Department of Civil Engineering, Technical College, The University of Tokushima, 2-1 Minami-josanjima, Tokushima 770 Japan

Abstract

The effects of variations of fluid velocity and sea water concentration due to tidal motion on adsorption of anionic surfactants to suspended solids(SS) were examined. The laboratory experiments gave the following results.

- 1) There were no significant effects of fluid velocity and pH on the adsorption of linear alkylbenzenesulfonates (LAS) to SS.
- 2) LAS adsorption was affected by electric conductivity due to the high concentration of coexistent substances. As the electric conductivity increased, the LAS adsorption capacity of SS increased.

On the basis of the above results, field observations of the tidal river in Tokushima city were carried out. The following results were obtained concerning the adsorption of MBAS to SS.

- 3) The COD of SS increased and the SS concentration in water decreased the MBAS adsorption, respectively. These results were similar to those found in former studies.
- 4) As the electric conductivity of water increased, the MBAS adsorption capacity of SS was likewise increased. The result seen 2) obtained by the laboratory experiments was confirmed by the field observations.
- 5) The Freundlich isotherms were applied. k was formulated by the parameters which describe the above characteristics under the assumption that $n=1$.

In the tidal river, where the coexistent substance concentration has large variations due to sea water intrusion, the coexistent substance has a significant effect on the anionic surfactants adsorption to SS.

Key words: anionic surfactants, adsorption, tidal river, suspended solid

1. はじめに

近年における化学工業の発展は、多くの新しい化学

物質を生み出し人々の快適な生活に多大な貢献を果たしてきた。その反面、その大量消費のために様々な弊害をもたらしてきた。これらの物質は自然環境中にお

* 徳島大学大学院生産開発工学専攻

** 鳥取大学工学部社会開発システム工学科 〒680 鳥取市湖山町南4

*** 徳島大学工業短期大学部土木工学科 〒770 徳島市南常三島町2-1

いて、固・気・液体にその形態が変化したり、また他の物質との間で吸脱着したりするために、その挙動がつかみにくく、その影響の評価は容易ではない。

合成洗剤の主成分である陰イオン界面活性剤も広く使用されている化学物質の一つであるといえる。稲葉ら¹⁾が茨城県において行った、生活雑排水に含まれる合成洗剤の負荷原単位調査によると、MBASの排出負荷原単位は $2.1\text{g} \cdot \text{capita}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ であった。これを下水道末整備率を55%として全国にあてはめると、MBASは年間50,000tあまりが生活雑排水を通して河川に放出されていると考えられる。このような状況の中、多くの研究者によって陰イオン界面活性剤の生分解性や吸着性に関して、多面的に研究・調査が行われてきている。

本研究では河口付近に発達した都市を流れる河川中の陰イオン界面活性剤の挙動を扱った。とくに河口付近の河川感潮部においては、潮汐の影響を受けた流速の変動による懸濁物質(SS)の沈降・巻き上がり、その水質全般に種々の影響を及ぼしている。このような感潮部特有の現象に注目した、陰イオン界面活性剤の挙動を扱った研究は従来あまり行われてこなかった。そこで、このような観点からの研究の一つとして本研究においては、河川感潮部における懸濁物質(SS)への陰イオン界面活性剤の吸着を感潮部の環境との関係で検討してみた。

感潮河川では潮汐作用により、流速、イオン濃度が著しく変化する。そこで、ここでは陰イオン界面活性剤のSSへの吸着特性に及ぼすpH、流速、イオン濃度の影響を室内実験および現地観測により検討した。とりわけ感潮部において海水の混合の影響によりその変動が顕著であると考えられるイオン濃度の影響を中心として検討を行った。

本研究では陰イオン界面活性剤の水/SS間のFreundlichの等温吸着式の定数で表される分配特性、吸着容量、吸着速度を取り上げてその吸着特性を考察する。ここで、吸着容量は水相/SS間で陰イオン界面活性剤が平衡に達した時の各SSのもつ吸着量のことを表し、吸着速度は平衡に要する時間を表すこととする。また、吸着されるSS物質としては、まず河川内で実際に起こっている現象をつかむために、その特性は必ずしも均一で明らかであるとはいえないが、徳島市内河川より採取したSSを用いることにした。

2. 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)の吸着に関する従来の知見

従来より、代表的な陰イオン界面活性剤であるLASの吸着特性を明らかにするために、吸着媒として粘土

鉱物、下水汚泥、河川水中の懸濁物質、河川底質を用いていくつかの実験が行われている^{2)~5)}。そのいずれもが、LASの吸着は次のようなFreundlichの等温吸着式に従うと報告している。

$$Q = k \cdot c^{1/n} \quad (1)$$

ここで、 Q ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$): LASの吸着量

c ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$): 溶媒中のLAS濃度

k, n : 定数

本研究で取り上げようとしている各要因の吸着に及ぼす影響について従来の知見を述べてみる。

pHとLASの吸着特性については、これまでpHが低くなると吸着容量が増加することが知られている^{6),7)}。これらの報告によると、pH 6~8における吸着容量の変動は10~20%であると報告している。吉村ら³⁾は活性汚泥を吸着媒に用いた実験でも同様の結果を得た。この原因を汚泥の電気泳動度から汚泥表面上の電荷量に関係があると報告している。すなわち、SSのLAS吸着容量がpHの低下に伴い増加するのは、汚泥表面上の負の電荷量が減少するため負電荷どうしの電氣的反発力が弱められるためであると説明している。

天野ら⁸⁾は、河川・湖沼を対象とした電解質濃度の変動範囲ではLASの吸着特性にほとんど影響しなかったと報告している。しかしながら、その電解質濃度の変動範囲は、本研究で指標として用いた電気伝導度に換算すると0~1 $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。これに対して、本研究で対象とする感潮河川の電気伝導度は最大、約50 $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。このような広い範囲の電気伝導度の変動を対象とした検討は行われておらず、それを行うことが本研究の主たる目的となっている。

なお、ここでもう一つの要因として取り上げた流速の影響についての検討を行った報告はほとんど見られない。

3. 現地調査および実験方法

3.1 分析機器および分析方法

3.1.1 分析機器

高速液体クロマトグラフ(HPLC): 島津LC-6Aに紫外吸光検出器SPD-6Aを取り付け使用した。なお、HPLCの条件は、カラム; 5 μm (Shimpack, Ck-ods 6.0mm ϕ) $\cdot$ 150 (mm), 移動相; 5mM $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{MeOH}$ (1:4), カラム温度: 40°C, 流速; 1.5 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, UV波長; 230nm

紫外吸光度計: 日本分光 Medical UVIDEC 40

pH計: Horiba D-13

電気伝導度: 東亜電波工業 CM-30ET

フィルター: ADVANTEC GS25 47 G/F pore size 1.

0 μ m, ADVANTEC CELLULOSE ACETATE M/
F pore size 0.8 および 0.45 μ m

3.1.2 分析方法

COD_{Mn}アルカリ性法：JIS K 0101-1979に従う。

室内実験では陰イオン界面活性剤の代表として LAS をとりあげ高速液体クロマトグラフ (HPLC) を用いて測定した。また現地観測における、河川水中の陰イオン界面活性剤はメチレンブルー・クロロホルム比色法 (MBAS 法) によって測定した。なお、薬品はすべて特級試薬を用いた。

MBAS は LAS と必ずしも一致しているとはいえないが、一般に MBAS の主たる構成物質は LAS であると報告されている⁹⁾こと、また従来より MBAS を用いて多くの現地観測データが蓄積されてきていることを勘案して MBAS を用いた。

HPLC 法：試料をメンブレンフィルター (pore size 0.8 μ m) で汙過後、汙液をエバポレータにより乾固させ、HPLC 用メタノールで溶解し、メスアップした試料をメンブレンフィルター (pore size 0.45 μ m) で再度汙過した後、HPLC によって測定を行った。

なお、LAS 量は各異性体を合計した値とした。

MBAS 法：Longwell-Maniniece 法改良法¹⁰⁾によって測定した。抽出溶媒はクロロホルムを用いた。

3.2 室内実験方法

3.2.1 室内実験で用いた供試物質

供試 LAS：和光純製薬の標準 C₁₂-LAS

吸着媒：河川水中の懸濁物質 (SS)

pore size 0.8 μ m のメンブレンフィルターによって採取したものを超音波洗浄器を用いて洗い落とし吸着媒として用いた。なお、この SS の COD_{Mn} は 0.18・10³mg・g⁻¹・SS であった。

和光純製薬のベントナイト

溶 媒：蒸留水、河川水および人工海水

なお、河川水は汙過後滅菌したものを用いた。ただし感潮河川であるので、塩分濃度は高濃度である。人工海水の組成は Table 1 のとおりである。

3.2.2 実験方法

感潮河川では潮の干満によって流速および水質が変

化する。そこで、流速・pH・イオン濃度が SS への LAS の(1)吸着速度、(2)吸着容量に及ぼす影響を調べる実験を行った。実験はピーカー中に水温 25°C、無菌系で LAS 濃度を 200mg・l⁻¹、SS 濃度を 25mg・l⁻¹となるようにして、2 時間浮遊状態にして LAS の吸着の様子を観察した。なお、試料中の LAS の全量からフィルターで汙過後の溶存量を差し引いたものを SS への吸着量とした。

3.3 現地観測

現地観測は 1990 年 11 月～12 月にかけて行った。3.1.2 で述べたように現地における陰イオン界面活性剤の指標としては MBAS を用いた。観測地点は潮汐の影響を考えて Fig. 1 に示される徳島市内河川の中の 12 地点を選んだ。対象とした河川は徳島市内を網目状に流れ、紀伊水道へ流れている。潮汐により海水が侵入してくるが、その混合形式は緩混合から強混合型であり、明確な界面はみられない。

4. LAS の基本的な吸着特性

4.1 LAS の吸着特性に及ぼす流速の影響

ピーカー内に LAS と SS を所定量添加した液に可変動回転プロペラによって、静置、10, 30r.p.m と回転速度を与え、LAS の SS への吸着特性に与える流速の影響を調べた。その結果を Fig. 2, 3 に示す。

吉村ら³⁾は、吸着媒に活性汚泥、溶媒に BOD 希釈水を用い LAS の吸着実験を行った結果、吸着平衡に要する時間は約 1 時間であったと報告している。また、伏脇⁵⁾らは吸着媒に粘土鉱物を用いて実験を行った結果、30 分以内で吸着平衡に達したと報告している。

本実験における LAS の SS への吸着速度および吸着容量は、溶媒に蒸留水を用いた実験 (Fig. 2) では回転数に関係なくそれぞれ約 1 時間、2～3・10³mg・

Fig. 1 Sampling stations of the tidal river in Tokushima city

Table 1 Composition of artificial sea water

NaCl	23.476 g
MgCl	4.981 g
Na ₂ SO ₄	3.917 g
CaCl ₂	1.102 g
KCl	0.664 g
NaHCO ₃	0.192 g
Distilled Water	1,000 ml

Fig. 2 Temporal variation of the amount of adsorbed LAS to SS in distilled water
○: 0 r.p.m., ◐: 10 r.p.m., ●: 30 r.p.m.

Fig. 3 Temporal variation of the amount of adsorbed LAS to SS in river water
○: 10 r.p.m., ●: 30 r.p.m.

$\text{g}^{-1} \cdot \text{ss}$ であった。溶媒に徳島市内河川の感潮域から採取した河川水を用いた場合 (Fig. 3) にも回転数に関係なく約10~15分, $6.5 \cdot 10^3 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{ss}$ であった。したがって LAS の吸着速度・吸着容量は、同一溶媒中においては流速の影響を顕著には受けないと考えられる。

しかしながら、溶媒の違い (蒸留水と河川水) により吸着速度および吸着容量に差がみられた。これは以下で考察するように溶媒の pH や溶媒中のイオンなどの共存物質質量などの因子が、SS への LAS の吸着特性に影響を与えているためであると考えられる。

4.2 LAS の吸着特性に及ぼす pH の影響

LAS の SS への吸着特性と溶媒の pH との関係を

Fig. 4 Relationship between the amount of adsorbed LAS to SS and pH

明らかにするための実験を行った。pH の変動幅は実河川を想定して6~8とした。なお、実験中 pH が変動しないように10分毎に0.1N の NaOH を用いて調整した。

結果を Fig. 4 に示す。図から pH と吸着容量の間には負の相関が認められた。これは従来の研究で報告されているのと同様の結果である。しかし、Fig. 2 と Fig. 3 を比較した場合には、pH の高かった感潮河川水 (Fig. 3) の方が吸着容量が高いという結果になっており、ここで得られた結果とは異なったものになっている。このように海水の混合した感潮部における吸着は単に pH のみで扱うことはできないといえる。

4.3 Freundlich の定数 (k , n の値) に及ぼすイオン濃度の影響

天野ら⁹⁾は、実際の湖沼において認められるイオン濃度の変動幅では、LAS の吸着には影響を及ぼさないと報告している。しかしながら、感潮河川のイオン濃度、およびその変動は湖沼に比べて大きい。そこで、本研究では実際の感潮河川のイオン濃度を想定し、LAS の吸着実験を行った。

溶媒に蒸留水および人工海水を2倍、5倍と希釈したものを用い、LAS の吸着に及ぼすイオン濃度の影響を調べた。イオン濃度を総括的に表す指標である電気伝導度を用いて、実験の結果を Fig. 5 に示す。また、先の流速に関する実験において、溶媒に蒸留水を用いた場合の電気伝導度は $0.0022 \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、そのときに行った3種類の実験によると平均吸着容量は $3 \cdot 10^3 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{ss}$ であった。さらに河川水を溶媒に用いた場合の電気伝導度は $42.5 \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ でありその平均吸着容量は $6.5 \cdot 10^3 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{ss}$ であった。これらの結果も合わせて Fig. 5 中に△印で示す。

Fig. 5 から, LAS の吸着容量はイオン濃度が増加するのにもなって増加するという傾向が認められる。

これまでの実験により, イオン濃度は LAS の吸着に影響を及ぼすことが明らかになった。ここではイオン濃度と LAS の吸着特性 (k , n の値) との関係を考える。

まず, 溶媒のイオン濃度値を変化させ Freundlich の等温吸着式を最小自乗法によって求め, 定数 k , n の値の比較を行った。吸着媒の特性の違いによる影響を排除するために吸着媒としてベントナイトを用いた。溶

Fig. 5 Relationship between the amount of adsorbed LAS to SS and electrical conductivity

Fig. 6 LAS adsorption isotherms

○ : 0.0022 mS · cm⁻¹ △ : 11.2 mS · cm⁻¹
 □ : 23.2 mS · cm⁻¹ ● : 47.6 mS · cm⁻¹

媒として用いた蒸留水と人工海水中に吸着媒のベントナイトを $25 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ に調製し, 25°C 一定, 1 時間静置後, MBAS 法によって定量した。イオン濃度を変化させるために人工海水濃度を $1/2$, $1/5$ と希釈した。各イオン濃度における, 溶存吸着 LAS 量の関係を Fig. 6 に示す。この結果から得た Freundlich の等温吸着式の係数 k , n と電気伝導度の関係を Fig. 7 および Fig. 8 に示す。

Fig. 6 から, イオン濃度が増加するに伴って, 吸着容量が増加していることがわかる。また Fig. 7 よりイオン濃度が増加するにしたがい k の値が増加することがわかる。Fig. 8 は n とイオン濃度の関係であるが, n はほぼ 1 近くの値をとるが, イオン濃度が増加するのにもなってやや増加する傾向にある。

以上のように本実験で得られた結果は従来の報告と同様に n の値は 1 付近の値を取ったが, k の値は $150 \sim 230$ とこれまでの報告^{2), 3), 5), 11)} に比べてはるかに大きい値となった。ベントナイトは陰イオン交換基を有しており, 陰イオン界面活性剤である LAS に対して反発し, 吸着には不利な媒質であると考えられるにもかかわらず, このように従来の報告に比べて吸着容量が大きくなった。

このような結果が得られた理由として, イオン濃度を増加させたとき溶媒が白濁するのが観察されたことから, イオン濃度の増加により LAS の水和分子から脱水が起こり凝集しやすくなって, 見かけの吸着容量

Fig. 7 Relationship between the Freundlich isotherm parameter k and electrical conductivity

が増加したとも推測できるが、確認するにはいたらなかった。仮に、このようなメカニズムによる見かけ上の吸着容量の増加であるとしても、ここではとりあえず Freundlich 式で一括的に扱っておく。

5. 現地観測からみた MBAS の吸着特性

室内実験における LAS に対する検討の結果、河川感潮域ではイオン濃度が陰イオン界面活性剤の吸着に影響を及ぼすことが考えられる。そこで、実河川における現地観測によってその可能性を検討してみた。

なお、考察の手段として、吸着特性を表す Freundlich の等温吸着式の定数 n, k のうち、変動の小さかった n を一定とし、 k と種々の要因との関係について考察を行い、吸着特性を明らかにしていく。現地観測結果の Freundlich の等温吸着式の定数 n の値をいくかにするについては、様々な議論があろうかと思われる。従来の報告では吸着媒によっては n は 0.62~2.71 の幅^{7),8)}をもっている。本実験において、吸着媒に河川中の SS を用いたところ n は 1.375 となり、吸着媒にベントナイトを用いた場合には、1 もしくはそれよりも小さい値が得られている。天野ら^{8),12)}は、湖水中の LAS 濃度のシミュレーションを行う際に、現地観測結果から水中懸濁物質 (SS) および底質を吸着媒としたとき n はそれぞれ 1.75, 2.08 としている。本研究では、イオン濃度などの要因によって若干変動するであろうが、単純化して議論を行うため $n=1$ として考察を行う。

5.1 イオン濃度以外の影響の検討

k と SS の有機炭素含有量の関係について、Karickhoff ら¹³⁾や O'Connor ら¹⁴⁾は疎水性化合物の水/懸濁物質の分配は懸濁物質の有機炭素含有量と次式のような関係があると報告している。

$$K = K_q \cdot OC \quad (2)$$

Fig. 8 Relationship between the Freundlich isotherm parameter n and electrical conductivity

K : 分配係数

K_q : 各吸着質の定数

OC : 有機炭素含有量

k と SS の関係について、さらに O'Connor ら¹⁴⁾は疎水性化合物の水/懸濁物質間の分配は水中の懸濁物質濃度に反比例すると指摘している。彼らは、分配は懸濁物質濃度が $10 \sim 10,000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の範囲では次式で表されるとしている。

$$K = K_p / S^a \quad (3)$$

K : 分配係数

K_p : 各吸着質の定数

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

a : 定数

そこで、本研究における現地観測結果についても、これら従来の知見がみられるかどうかを調べてみた。現地観測で得られた単位 SS 重量あたりの COD (P-COD/SS) と $n=1$ としたときの Freundlich の等温吸着式の定数 k との関係を示したものが Fig. 9 である。COD は必ずしも厳密に有機炭素量を表しているとはいえないが、古くから有機物の指標として広く用いられてきたことより、ここでは COD を用いた。なお、現地観測においては着目する影響因子以外の条件を同じにするということは困難であるので多数の現地観測結果の中から、以下に考察する SS の電気伝導度の条件が極力近いものを選び出して比較している。

本図より、P-COD/SS が大きくなると k も大きくなる傾向がみられている。

Fig. 10 は、SS と Freundlich の等温吸着式の係数 k との関係を示したものである。ここにおいても上と同様に電気伝導度と P-COD/SS の値ができるだけ似たものを取り上げて比較している。式(3)で表されているように、SS が増加すると k が減少する傾向が認められている。

Fig. 9 Relationship between P-COD/SS and the Freundlich isotherm parameter k

- : $16.6 \leq \text{E.C.} \leq 22.8 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$
 $5.0 \leq \text{SS} \leq 5.4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$
- : $0.15 \leq \text{E.C.} \leq 0.18 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$
 $0.8 \leq \text{SS} \leq 3.0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$
- : $0.21 \leq \text{E.C.} \leq 0.25 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$
 $6.3 \leq \text{SS} \leq 7.0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$

Fig. 10 Relationship between SS and the Freundlich isotherm parameter k

- : $0.21 \leq \text{E.C.} \leq 1.0 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$
 $151 \leq \text{P-COD/SS} \leq 171 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
- : $\text{E.C.} = 12 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$
 $50 \leq \text{P-COD/SS} \leq 80 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
- : $\text{E.C.} = 16 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$
 $21 \leq \text{P-COD/SS} \leq 40 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
- △ : $\text{E.C.} = 36 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$
 $60 \leq \text{P-COD/SS} \leq 74 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$

Fig. 11 Relationship between electrical conductivity and the Freundlich isotherm parameter k

- : $3.4 \leq \text{SS} \leq 5.4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$
 $40 \leq \text{P-COD/SS} \leq 72 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
- : $34 \leq \text{SS} \leq 35 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$
 $44 \leq \text{P-COD/SS} \leq 74 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
- : $5.0 \leq \text{SS} \leq 7.0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$
 $146 \leq \text{P-COD/SS} \leq 171 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
- △ : $46 \leq \text{SS} \leq 50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$
 $13.8 \leq \text{P-COD/SS} \leq 15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$

以上のように MBAS の現地観測によっても従来の報告と同様の傾向が認められた。

5.2 イオン濃度と k との関係

総括的なイオン濃度の指標として、電気伝導度を用い、これと k との関係を示したものが Fig. 11 である。P-COD/SS, SS の条件が似たもののグループ内で見ると、電気伝導度の増加にともなって k が増加する傾向にあり、室内実験で得られた結果と同じ傾向が認められる。

現地観測データは、種々の要因を含んでおり、一つの要因の効果を検討するために、他の条件を整えることは容易ではない。したがって、Fig. 9~11 で行ったように、着目因子以外の条件の似たデータを抽出して検討を行う必要があった。そのため使用できるデータが少なくなり、結果に一応の傾向は認められるものの、すべての観測データを使用することはできなかった。

そこで、現地観測より得られた全データが、これまで得られた傾向を裏付け得るものかどうかを見るために、電気伝導度、SS、P-COD/SS を従属変数として重回帰分析を行ってみた。その結果、 k はこれらを用いて次式で表すことができた。

$$k = 0.816 \cdot E^{0.015} \cdot S^{-0.608} \cdot C^{0.523} \quad (4)$$

Fig. 12 Relationship between calculated k by eq.(4) and observed k

k : Freundlich の等温吸着式の定数
 E : 電気伝導度 ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)
 S : 懸濁物質濃度 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)
 C : P-COD/SS ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

重相関係数は0.729であり、F 検定の結果は5%の危険率で回帰は有意であることがわかった。ここでの重回帰分析は式(4)の対数をとったかたちで行われたものであり、結果の検定は必ずしも統計的に厳密なものとはいえないが、式(4)による表示が妥当なものであることがわかる。この式の適合性を図で示したものが Fig. 12 である。全観測データが比較的良好に整理されていることがわかる。

式(2)では、 C の指数部は1である。また、式(3)の表示においても分母の S の指数部は天野らの現地観測²⁾によると LAS の異性体別に0.218から1.393の値が報告されている。そこで、 k は $C \cdot S^{-1}$ と電気伝導度の積で表されるとして、回帰分析を行ってみると次のような結果となった。

$$k = 0.894 \cdot E^{0.374} \cdot C \cdot S^{-1} \quad (5)$$

重相関係数は0.548、F 検定の結果はやはり5%の危険率で有意であった。式(5)の適合性を見たものが Fig. 13 である。

以上のように、式(4)、(5)いずれにおいても電気伝導度が増加するにともなって、 k が増加する傾向が認められた。さらに、SS や有機物の及ぼす影響についても従来の研究結果を支持する結果となった。

このように、陰イオン界面活性剤の SS への吸着に関して、従来イオン濃度の影響についてはそれほど重

Fig. 13 Relationship between calculated k by eq.(5) and observed k

要視されていなかったが、感潮域のようにその変動幅が大きい場合には、かなり重要な影響因子となりうるといえる。

6. おわりに

感潮河川内での陰イオン界面活性剤の懸濁物質(SS)への吸着の様子を調べるために室内実験・現地観測を行った。当初想定した吸着特性におよぼす要因、すなわち、pH、流速、共存イオンのうち感潮河川内においては共存イオンの影響が最も顕著であることが明らかになった。pH の影響は現地での変動範囲では無視できる程度であった。また、吸着への流速の影響も明らかではなかった。

LAS の吸着特性は Freundlich の等温吸着式によって表されることが多い。その定数 n および k のうち、共存イオン濃度はとくに k の値に顕著な影響を及ぼすことが室内実験によって認められた。そこで、現地観測においては、 n の値を1と仮定して求めた k を用いて MBAS の SS への吸着特性の評価を行った。その結果、共存イオンの増加に伴って、SS への吸着容量も増加することが確認できた。

従来、淡水域における検討において共存イオンの吸着に及ぼす影響は少ないと考えられてきた。しかし、海水が混合する感潮域においては共存イオンが SS への吸着に重要な影響を及ぼし、吸着容量を増加させることが認められた。

このように感潮河川においては陰イオン界面活性剤の SS への吸着を考える場合には、イオン濃度も無視

できないパラメータとなることが示された。

謝 辞

本研究を行うにあたり丁寧な御指導をいただいた徳島大学工学部建設工学科三井宏教授，ならびに貴重な助言，協力をいただいた徳島大学工業短期大学部高麗寛紀助教授に感謝の意を表する。

(原稿受付 1991年2月1日)

(原稿受理 1991年7月12日)

引 用 文 献

- 1) 稲葉一穂, 須藤隆一 (1988) 生活雑排水に含まれる合成洗剤の負荷原単位, 国立公害研究所, S.58-61年度, 特別研究報告書, 39-52.
- 2) 天野耕二, 福島武彦, 中杉修身 (1990) 湖沼河口域における直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 (LAS) の収支モデル, 水質汚濁研究, **12**, 577-585.
- 3) 吉村孝一, 中栄篤男 (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) の生分解に関する研究 (I), 水質汚濁研究, **5**, 19-25.
- 4) 阿部幸子 (1988) 界面活性剤の土壤環境中での消失に関する研究, 日本家政学会誌, **39**, 1-10.
- 5) 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.
- 6) 大場健吉 (1971) 合成洗剤の微生物による生分解性に関する研究, 日衛誌, **25**, 494.
- 7) Hartmann, L. and Mosebach, H. (1966) Adsorption-versuche mit neuen Detergentien, *Tenside*, **3**, 349.
- 8) 天野耕二, 福島武彦, 稲葉一穂, 中杉修身 (1989) 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 (LAS) の河川・湖沼中懸濁物質への吸着特性の変化とその要因, 水質汚濁研究, **12**, 506-515.
- 9) 川田邦明, 横山ひろみ, 尾崎邦雄 (1991) 中小河川における直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩の分布, 公害と対策, **2**, 173-176.
- 10) 日本分析化学会北海道支部編 (1981) 新版 水の分析, 化学同人.
- 11) Matthijs, E. and De Henau, H. (1985) Adsorption and desorption of LAS, *Tenside Detergents*, **22**, 299-304.
- 12) 天野耕二, 福島武彦, 中杉修身 (1989) 湖沼底質中の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 (LAS) の鉛直分布と季節変動について, 水質汚濁研究, **12**, 724-735.
- 13) Karickhoff, S.W., Brown, D.S. and Scott, T.A. (1979) Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments, *Water Research*, **13**, 241-248.
- 14) O'Connor, D.J. and Connolly, J.P. (1980) The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient, *Water Research*, **14**, 1517-1523.

論文要旨

感潮河川における陰イオン界面活性剤の懸濁物質への吸着特性に関する研究

上月 康則* 細井 由彦** 村上 仁士**

* 徳島大学大学院生産開発工学専攻 ** 徳島大学工業短期大学部土木工学科

〈水質汚濁研究 Vol. 14 No. 11 (1991) pp. 797~805〉

潮汐の影響を受ける河川感潮部における陰イオン界面活性剤の懸濁物質 (SS) への吸着について検討した。とくに感潮部特有の流速の変化や、海水の混合による影響を検討することを試みた。

室内実験により LAS の吸着について次のような結果を得た。

- 1) 流速が吸着に及ぼす影響は小さかった。また pH の影響についても明確な傾向を見いだすことはできなかった。
- 2) イオン濃度の増加 (電気伝導度で 0.0022 から $42.5 \text{ ms} \cdot \text{cm}^{-1}$) に伴って LAS の吸着容量は増加した。従来の淡水域における電気伝導度の変動範囲ではこのような傾向は認められておらず、この結果は注目に値する。
- 以上のような結果をもとに現地観測を行い MBAS の吸着について次のような結果を得た。
- 3) MBAS の SS への吸着は SS の COD が増加すると増加した。また SS 濃度が増加すると減少した。これらの傾向は、従来の報告とも一致するものであった。
- 4) イオン濃度が増加すると吸着量も増加し、室内実験で認められた傾向が現在においても確認された。
- 5) 上記の特性は Freundlich 等温吸着式により整理することができ、 $n=1$ として k を上記の要因を用いて表示した。

このように海水が混合する河川感潮部においては、陰イオン界面活性剤の懸濁物質への吸着において、従来余り重要とは考えられていなかったイオン濃度の影響を無視することができないことを指摘した。

リン負荷量を基にした河川水中のリン濃度のシミュレーション

滝本 和人* 川嶋 忠義* 有吉 靖信* 北出 哲朗* 川相 吉弘*

* 広島大学工学部

〈水質汚濁研究 Vol. 14 No. 11 (1991) pp. 806~814〉

河川流況の異なる 3 つの時期に、リン三態の流下過程に伴う変動を測定した。これらの濃度をシミュレートするために、まずリン負荷量を原単位法より推定した。また、1 個の降雨タンクと 19 個の負荷タンクを並列させ、河川水中ではリン三態はサイクリックに変動するというモデルを用いた。モデルから計算された濃度と実測値は比較的よく一致した。1987 年 12 月では河川流量は小さく、降雨に伴う負荷タンクからの影響は認められなかった。晴天時負荷割合が 0.5 および 0.6 であった。1986 年 7 月には河川流量は 12 月に比較して約 2 倍大きかった。この場合、リン負荷量が大きいセグメントでは晴天時負荷割合は 0.15~0.20 であった。1965 年 6 月には、