

LASの環境水中での生分解性

若林明子 本波裕美 菊地幹夫
 (非常勤研究員) (水質保全部)

溝呂木 昇
 (水質保全部)

1 はじめに

合成洗剤原料として用いられた界面活性剤は主として生活排水に含まれ排出される。昭和62年度末で東京都の下水道普及率は約82%であるが、未処理の生活排水が公共用水域を汚染する。現在、合成洗剤原料としては直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LAS)、アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム、アルファオレフィンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等が用いられており、使用量の最も多いLASが環境水中で最も分解しにくい事が分かっている¹⁾。しかし、現在までのLASの生分解実験は主として分析技術の点から数mg/ℓ以上の高濃度で行われているが、環境水中での生分解の挙動を明らかにするためには、このような実験結果をすべての水域の環境水中での分解に外挿出来るか問題がある。

そこで、環境濃度レベルでのLASの生分解を明らかにすることを目的として、①生分解に及ぼすLAS濃度の影響、②河川水中と海水中での生分解の差、を検討した。

2 実験

(1) 材料

LAS：花王株式会社製のもので、純分は約26.5%、アルキル鎖長は炭素数が10のものが約8%、11のものが約38%、12のものが約30%、13のものが約24%、14のものが微量で、アルキル鎖の平均炭素数は11.7である。

グルコースとL-グルタミン酸は和光純薬特級を用いた。

環境水：1987年10月29日と1988年2月9日に多摩川田園調布堰上と東京湾St.25で採水したものをを用いた。採水時の水質を表1に示した。環境水は実験室に搬入後、暗条件下で実験時の水温に保ち、翌日実験に用いた。

表1 環境水の水質

採水年月日	地点	水温, °C	pH	塩分濃度, ‰
1987年10月29日	田園調布堰上	19.0	7.17	
	東京湾 St.25	19.4		22.0
1988年2月9日	田園調布堰上	7.2	7.11	
	東京湾 St.25	9.3	8.1	29.3

(2) 方法

生分解試験：実験時の水温に保存した環境水をガラス製三角フラスコに5ℓ採取し、LASの1,000mg/ℓ溶液を0.5ml (以下0.1mg/ℓ添加実験と略す)、5ml (同1mg/ℓ添加実験) 又は10,000mg/ℓを5ml (同10mg/ℓ添加実験) を加えた。よく攪拌した後、ゆるやかにばっ気しながら暗条件下で生分解させた。水温は10月の実験では15°Cに、2月の実験では10°Cに保った。10°Cの実験では、海水にグルコースとL-グルタミン酸をおのおの0.5あるいは5mg/ℓとなるように添加した実験も同時に行った。実験中経時的に採水を行った。採水時、適宜、水温、溶存酸素、pHの測定も行った。実験に先立ち、蒸留水にLASを0.1mg/ℓとなるように溶解した後、ホルマリンを1%添加して15°Cで分解実験を行った。

MBASの分析：JIS K0102-1985にしたがって分析した²⁾。分析値は、ドデシル硫酸ナトリウムに換算して求めた。

LASの分析：

① 前処理 メタノールで洗浄した Bond Elut C₁₈に一定量の検水 (2~500ml) を通じ、LASを吸着させた。Bond Elut C₁₈は溶離時まで-40°Cの冷凍庫で保存した。Bond Elut C₁₈を短時間室温で解凍

し、30%メタノール2.5mlで2回洗浄後、メタノール約5mlでLASを溶離した。

② 高速液体クロマトグラフィーの条件

装置 ポンプ(東ソー製HLC-803D型)、検出器(株)日立製作所F1000型液体クロマト用分光蛍光光度計、励起波長225nm、蛍光波長290nm)、カラム(東ソー製TSK-ゲルODS-120T、0.46φ×25cm)、インテグレータ(システムインスツルメンツ製クロマトコーダ11)

分析条件: 溶離液(0.1M NaClO₄アセトニトリル(65)/水(35))、流速(1ml/分)、カラム温度(35°C)

定量方法: 面積による検量線法

3 結 果

ホルマリン添加実験でのLAS濃度の減少は9日後でも数%以下であった。

LASが初期濃度の半分の濃度に減少するのに要した日数を示す半減期を表2に示した。

表2 LASの半減期

環境水	LAS 添加量 mg/ℓ	15°C		10°C
		HPLC法	MBAS法	HPLC法
田園調布 堰上	0	2.4日	4.5日	
	0.1	2.2日		2.0日
	1	2.8日		3.5日
	10	4.3日	5.0日	8.8日
東 京 湾 St.25	0.1	0.5日		0.6日
	1	1.3日	1.2日	1.8日
	1 ¹⁾			1.8日
	1 ²⁾			2.4日
	10			19日

1) グルコースとL-グルタミン酸をおのおの0.5mg/ℓとなるよう添加
2) グルコースとL-グルタミン酸をおのおの5.0mg/ℓとなるよう添加

(i) 15°Cでの生分解

実験中の水温は15±1°C、pHは河川水の実験では7.4~8.1、海水の実験では7.7~8.1であった。

田園調布堰上の河川水の10mg/ℓ添加実験では、LASは2日後までは殆ど分解しなかったが、3日目以後急速に減少し始め、6日目にはほぼ全量分解された。1mg/ℓ添加実験では、実験開始当日から減少し始

め、5日目にはほぼ全量分解された。0.1mg/ℓ添加実験でも、実験開始当日から分解し始め、3日目までに7割以上消失した。半減期はそれぞれ4.3、2.8、2.2日であった。また、LAS無添加の場合の初期LAS濃度は0.097mg/ℓであったが、2.4日でその半量が消失した。MBASで見た半減期は10mg/ℓ添加時が5.0日、無添加時は4.5日であった。

一方、東京湾海水の実験では1mg/ℓ添加実験で2日、0.1mg/ℓ添加実験では1日ではほぼ全量消失した。その半減期は、おのおの1.3日と0.5日であった。

(2) 10°Cでの生分解

実験中の水温は10±1°C、pHは河川水の実験では7.6~8.3、海水の実験では8.0~8.2であった。

図1にLASの初期濃度を100%とした時のLAS濃度の経時変化を示した。

田園調布堰上の河川水の10mg/ℓ添加実験でのLASの濃度は8日目でも約80%であったが、その後急速に減少し、12日目には殆ど検出されなかった。1mg/ℓ添加実験ではLASは1日目から分解し始め、7日目に殆ど消失した。0.1mg/ℓ添加実験では実験開始当日からLASは分解し始め、3日目には約10%しか残存しなかった。それぞれの半減期は8.8、3.5、2.0日であった。

一方、東京湾海水の10mg/ℓ添加実験では、LAS濃度は7日目まで殆ど変わらず、12日目でも約85%が残存していた。その後LAS濃度は減少し始めたが、実験開始後23日目でも30%以上が未分解のまま残っていた。1mg/ℓ添加実験では1日目から減少し始め、3日目には殆ど分解された。0.1mg/ℓ添加実験では、実験開始1日目に約90%が消失した。半減期はそれぞれ19、1.8、0.6日であった。

また、1mg/ℓLAS添加にグルコースとL-グルタミン酸をおのおの5mg/ℓあるいは0.5mg/ℓとなるように添加した実験での半減期はそれぞれ2.4日と1.8日であった。

LASの分解に及ぼすアルキル鎖の炭素数の違いを田園調布堰上の河川水に1mg/ℓ添加した実験と比較してみると、半減期は炭素数10のもので4.8日、11で3.7日、12で3.3日、13が3日であった。

フェニル基の置換位置による分解の差を表3に示した。どの実験でもアルキル基の2の位置に置換したものの分解が他の位置に置換したものと比較して速かった。

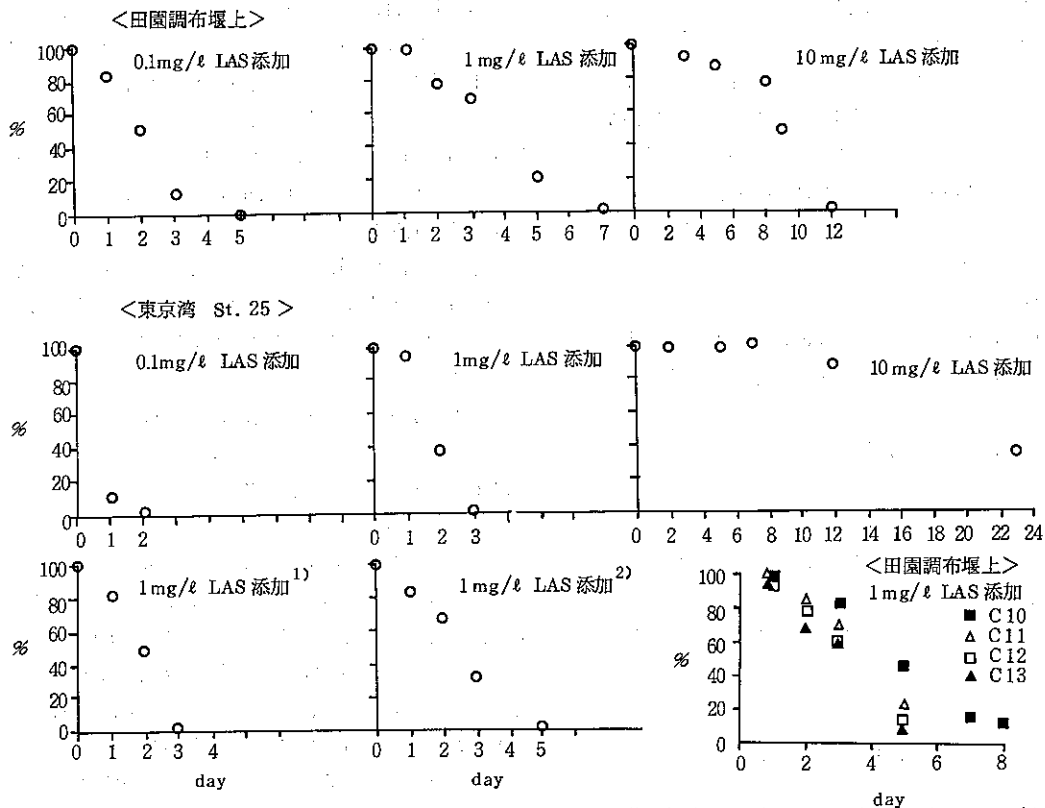


図1 LASの10°Cでの生分解

- 1) グルコースとL-グルタミン酸のおおの 0.5mg/l 添加
- 2) " " " 0.5mg/l "

4 考 察

ホルマリン添加の実験でLAS濃度が殆ど減少しなかったことから、この消失過程は酸化分解あるいは吸着によるものではない。

(1) 水温と濃度による影響

水温が高い場合には生分解速度は速いことから、春～秋には冬に比較して環境水中で生分解を受けやすいことが分かる。

また、河川水でも海水でもLAS濃度が低い場合の方が、高い場合に比較して分解は速かった。このことは、LASの環境水中での生分解が従来の室内実験から予測されていたレベルよりも、やや良好であることを示す。

(2) 河川水中と海水中での生分解の差

10 mg/l の濃度における生分解速度を比較してみる

と、海水中でのLASの半減期は河川水のそれと比較して2倍以上となり、生分解速度は遅く、この結果は従来

表3 分解に及ぼすフェニル基の置換位置

炭素鎖の数	フェニル基の位置	3日目の残存率, %
10	2	63
	3~5	91
11	2	40
	3~5	82
12	2	28
	3~5	70
13	2	24
	3~5	68

の報告³⁾と一致する。しかし、LAS濃度がより低い1又は0.1mg/ℓでは逆に河川水中での半減期が海水中での2倍以上で、河川中での生分解速度の方が遅くなる。即ち、LASが低レベルで湾内に流入し、希釈拡散された場合には河川水中よりも速く消失すると考えられる。

(3) 有機物添加の影響

東京湾の海水に1mg/ℓのグルコースとグルタミン酸を添加した場合と無添加の場合の分解速度を比較すると殆ど変わらなかったが、これらを10mg/ℓ添加した場合には分解速度がかなり遅くなった。

(4) 分子構造による影響

同族体ではアルキル鎖の炭素数が多いものが、異性体では2の位置にフェニル基が置換したものがより生分解を受けやすかった。大場らは人工河川水に10mg/ℓのLASを添加して実験し、炭素数の多い同族体が生分解を受けやすいとの同様な結果⁴⁾を得ている。

5 おわりに

今回の実験から①LASの生分解にはLAS濃度が大き

く関与すること、②同一濃度での実験結果を比較すると、海水中での分解は、濃度が比較的高い場合は河川水中よりも遅いが、濃度が低い場合は河川水中よりも速い事が分かった。

今後、更に環境水の種類を増やし、水質とLASの環境中での挙動の関係について検討を加えることにしている。

参考文献

- 1) 菊地幹夫: 界面活性剤の河川水中での生分解, Bull. Japan Soc.Sci.Fish., 51, p.1859~1864 (1985).
- 2) 日本規格協会: 日本工業規格 工場排水試験方法, p.66 (1985).
- 3) 河崎忠雄ら: 自然水中における界面活性剤の分解, 用水と廃水, 25, p.1251~1258 (1983).
- 4) 大場健吉, 三浦千明: 界面活性剤の環境における動態, 油化学, 34, p.10~16 (1985).