

高速液体クロマトグラフィーによる市販洗淨中の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの生分解性

著者	小林 泰子, 片山 倫子, 阿部 幸子
雑誌名	東京家政大学研究紀要 2 自然科学
巻	36
ページ	145-150
発行年	1996
出版者	東京家政大学
URL	http://id.nii.ac.jp/1653/00010588/

高速液体クロマトグラフィーによる市販洗剤中の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの生分解性

小林 泰子*, 片山 倫子**, 阿部 幸子***

(平成7年9月30日受理)

Biodegradability of Linear Alkylbenzenesulfonate in Household Detergents Detected by High Performance Liquid Chromatographic Analysis

Yasuko KOBAYASHI, Michiko KATAYAMA and Sachiko ABE

(Received September 30, 1995)

1. 緒 言

『1回着用したら洗濯する』が現在の衣生活の傾向である。従って、以前と比較すると洗濯回数が増え、一般家庭では1日に1回は洗濯を行っている。そのため洗剤の需要が増え、欧米並みの使用量になりつつある。しかし、使用後の洗濯排水は水環境中に排出され、河川の汚濁の原因の一つとなっている。著者らは衣料用洗剤中に配合されている石鹼 (Soap), ドデシル硫酸ナトリウム (SDS), アルファオレフィンスルホン酸ナトリウム (AOS), 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LAS) などの陰イオン界面活性剤について、河川水を用いた単一系での生分解実験を行い、現在最も使用量の多いLASの分解性が遅いこと¹⁾²⁾を明らかにした。さらに、日本で製造されている数種の界面活性剤を含む粉末合成洗剤を用いて、混合系での各界面活性剤の分解挙動を検討した。その結果、各界面活性剤は独立して生分解し、易分解性の界面活性剤より分解が始まり、LASが最後まで残存すること³⁾を確認した。LASはアルキル鎖長の異なる同族体とフェニル基の位置の異なる異性体の混合物であり、原料や製造法により化学構造が異なる。そこで日本の市販洗剤につきLASの化学構造を高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により分析した結果、メーカーにより同族体や異性体の分布は異なり、分解性

の悪いC₁₄LASを多く含む洗剤は分解性が悪くなること³⁾を確認した。本報ではさらに欧米諸国で生産されている粉末衣料用洗剤も加え、河川水を用いた生分解実験を行い、HPLCにより洗剤中に含まれるLASの成分分布および生分解過程を調べた。

2. 実 験

2-1. 試 料

2-1-1. 市販衣料用洗剤

日本製、米国製および欧州製洗剤を11種選び、JIS K 3362法に従いアルコール可溶分を求め、実験に用いた。供試洗剤の組成、アルコール可溶分を表1に示した。対照として生分解試験用標準品のDodecene-1 LAS (C₁₂LAS; 和光純薬製)を用いた。

表1 供試洗剤の成分およびアルコール可溶分

洗剤名 (国)	品質表示成分				アルコール可溶分 (%)
	非イオン	アニオン	石鹼	リン酸塩	
A (日)	○	○	○	×	43.1
B (日)	○	○	×	×	40.4
C (日)	×	○	○	×	35.1
D (米)	-	○	-	×	25.8
E (米)	-	○	-	×	19.3
F (米)	-	○	-	×	15.6
G (英)	○	○	-	○	15.3
H (澳)	○	○	-	×	17.4
I (澳)	○	○	○	×	9.8
J (澳)	○	○	○	×	17.6
K (仏)	○	○	○	○	14.3

* 服飾美術科 第1被服管理研究室

** 服飾美術学科 第2被服管理研究室

*** 青山学院女子短期大学

2-1-2. 試 水

多摩川中流域 (新二子橋下) の河川水を選び、採水し

た。懸濁物質 (SS) は11.0mg/lであった。

3. 結果および考察

2-2. 実験方法

2-2-1. 生分解試験

試水 1 l に各洗剤のアルコール可溶分およびC₁₂ LASを20mg加え、20°Cのインキュベーター（セントラル科学製, Taitec製）中でダイ・アウエイ・テストを行った。一定時間毎に溶液の一部をとりHPLC分析に用いた。

2-2-2. 高速液体クロマトグラフィー (HPLC) による分析

被検液を0.45 μmのミリポアフィルターでろ過した後、50 μl を以下の条件で分析した。分析装置には島津LC-6A型、カラムには日立ゲル3056 (4.0mm φ×150mm)、溶離液には0.1M過塩素酸ナトリウムを含む水/アセトニトリル (55/45) 混合溶剤を用い、流速1.0ml/min、カラム温度40°Cで、検出は島津SPD-2A型紫外分光光度計により225nmで行った。

試料として用いた洗剤の品質表示成分を表1に示した。日本の洗剤はアニオン界面活性剤を主とし、非イオン界面活性剤や石鹼を含むが、米国の洗剤はアニオン界面活性剤の表示のみである。一方欧州の洗剤には水の硬度や洗濯機種の特性から、アニオン界面活性剤の他にすべて非イオン界面活性剤が含まれている。界面活性剤の成分については日本の洗剤では名称を表記するため明確であるが、外国の洗剤には活性剤名の表示はないため明らかでない。これらの界面活性剤に相当するアルコール可溶分の結果を同表に示した。日本の洗剤はコンパクト化が行われているため界面活性剤の割合が35~43%と高いが、他の国ではコンパクト化前の洗剤であるため10~26%と低い。

次に供試洗剤すべてに含まれているアニオン界面活性剤の成分を調べるため、アルコール可溶分を用いてHPLC分析を行った。その結果、すべての洗剤中にLASが

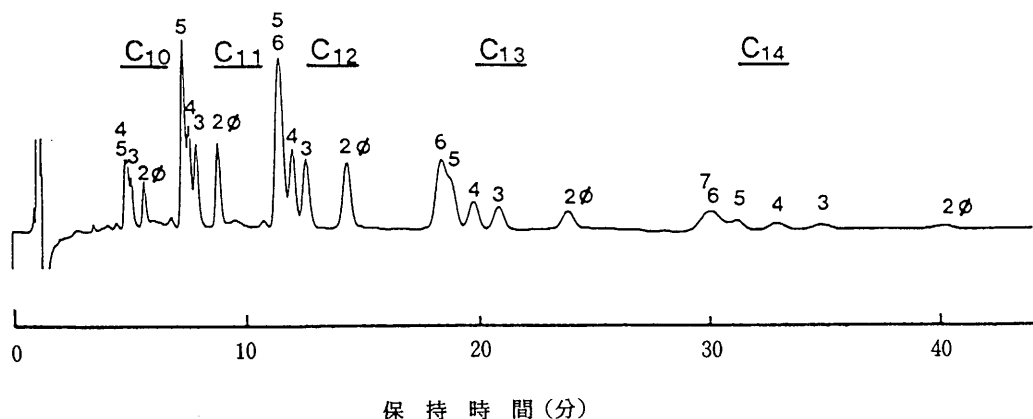
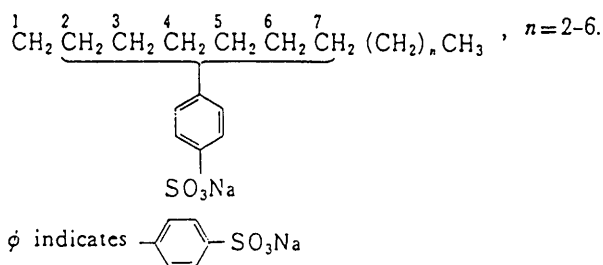


図1 洗剤D中のLAS*のクロマトグラム

*LASの一般式



HPLCによる市販洗剤中のLASの生分解性

表2 市販洗剤中に含まれるLASの同族体の組成

洗剤名	同族体の組成 (%)				
	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄
A	16.4	37.4	29.2	14.4	
B	16.1	42.3	29.6	10.4	
C	17.1	40.0	29.8	10.8	2.3
D	11.4	31.3	37.6	16.8	2.9
E	2.8	9.2	34.3	41.7	12.0
F		1.1	28.9	46.5	23.5
G	9.1	45.9	35.2	9.2	
H	21.8	36.3	28.9	12.7	
I	15.1	41.7	29.0	12.2	
J	20.6	38.3	29.1	10.9	
K	18.6	41.9	30.4	9.1	

検出された。図1は洗剤D中のLASのクロマトグラムであるが、多くのピークが検出され、図中に示したようにLASがアルキル鎖の炭素数の異なる同族体とフェニル基の位置の異なる異性体の混合物であることがわかる。各ピーク面積より同族体および異性体の占める割合(モル%)を求め、同族体の組成分布を表2に、さらに異性体の組成分布を表3-1と3-2に示した。数値の未記入部分はピークが小さく面積が計算されなかったか、ピークが検出されなかったことを示す。また列間に数値があるのはピークが分離されず合計で数値が出たことを示す。

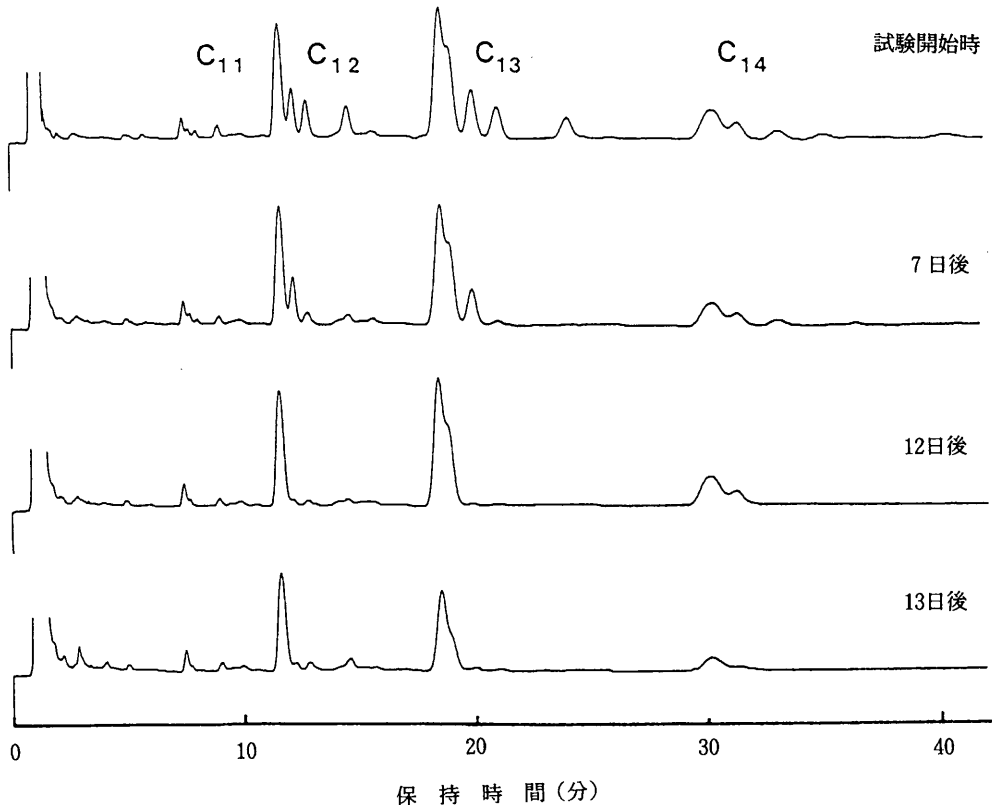


図2 洗剤F中のLASのクロマトグラム変化

表 3-1 生分解過程における市販洗剤中のLASの異性体の組成変化

洗剤名	生分解 日数 (日)	異性体の組成 (モル%)																			
		C ₁₀			C ₁₁				C ₁₂				C ₁₃			C ₁₄					
		2φ	3φ	4,5φ	2φ	3φ	4φ	5φ	2φ	3φ	4φ	5,6φ	2φ	3φ	4φ	5,6φ	2φ	3φ	4φ	5φ	6,7φ
A	0	4.3	12.1		6.5	9.3	10.8	10.8	4.5	5.7	6.7	12.3	1.1	2.3	2.4	8.6					
	3	3.7	13.2		6.6	9.4	12.5	12.5	4.1	5.6	6.9	13.9		1.2	2.0	8.0					
	4	3.6	16.3		3.9	8.0	13.6	15.7	0.9	3.7	6.6	16.1			0.9	8.3					
	5		56.7				8.7	34.5													
B	0	4.2	5.8	6.1	7.4	9.3	13.1	12.5	3.8	5.5	7.4	12.9		1.1	2.0	7.3					
	4	4.3	16.7		6.4	9.9	17.2	16.8	1.6	4.9	7.1	15.1			0.1						
	5		26.0				51.2					22.8									
	6		76.9				23.0														
C	0	6.3	5.6	5.2	9.0	10.3	20.7		5.3	5.3	6.3	12.9	1.3	1.4	1.9	6.2			0.3	0.5	1.5
	4	5.6	6.0	6.1	8.0	10.3	22.2		4.9	5.3	6.9	12.8	0.9	1.4	2.0	5.8					
	5	4.8	6.9	6.9	6.8		37.9		2.2	3.9	7.0	14.6			1.5	6.0					
	6		51.6				42.1														
D	0	2.6	8.8		4.9	8.1	18.3		4.4	6.7	8.7	17.8	0.5	1.9	3.5	10.9				0.7	2.2
	7		9.9				30.1					40.8			2.5	16.7					
	10		13.2				38.4					48.4									
E	0	1.0	1.8		2.0	2.0	2.7	2.5	4.5	7.0	7.6	15.2	4.5	6.1	6.2	24.9		0.7	4.9		6.4
	14		0.5	1.1	0.4	1.6	5.1		4.1		26.7			11.4	33.2			1.7			14.2
	16		1.8				8.1				32.7				44.5						13.0
	17		7.1				40.2				52.6										

表3-2 生分解過程における市販洗剤中のLASの異性体の組成変化

洗剤名	生分解 日数 (日)	異性体の組成 (%)																			
		C ₁₀			C ₁₁				C ₁₂				C ₁₃			C ₁₄					
		2φ	3φ	4.5φ	2φ	3φ	4φ	5φ	2φ	3φ	4φ	5.6φ	2φ	3φ	4φ	5.6φ	2φ	3φ	4φ	5φ	6.7φ
F	0						1.1	3.7	5.6		19.6	4.1	6.0	7.6	28.8			3.3	4.7	6.9	8.6
	7							2.5	4.2	7.3	16.5	3.8	5.1	10.9	35.8					2.1	11.7
	12								2.4	6.1	18.3		0.9		51.8					3.5	16.9
	13										26.4				50.3						18.2
	14										36.4				63.5						
G	0	1.8		7.3	7.3	10.6	14.8	13.2	5.9	6.9	7.1	15.3			1.2	8.0					
	2	1.1	3.7	4.6	7.1	10.7	16.3	15.5	1.7	5.8	7.6	15.4			1.7	8.6					
	3	1.6		10.6	4.9		29.2	21.8		4.3	8.0	19.6									
	4			26.0				74.0													
H	0	6.8	7.9	7.1	8.2	8.9	10.0	9.2	5.8	6.1	6.1	10.9	1.2	1.7	2.1	7.7					
	3	7.1	10.6	12.6	5.1		23.0	15.8		2.7	5.9	13.3									
	4			66.2				33.8													
I	0	5.3	5.3	4.5	11.5	10.9	10.3	9.0	6.8	6.2	6.3	9.7	1.9	2.0	2.3	6.0					
	2	5.3	5.9	4.6	11.4	11.6	11.7	10.6	4.2	6.5	6.9	10.8	0.8	0.8	1.3	5.7					
	3	6.2	9.0	9.2	8.4	12.0	17.2	17.9		2.5	5.2	12.3									
	4			35.0				54.2													
J	0	4.8	7.5	8.3	6.4	8.8	11.6	11.5	4.0	5.4	7.2	12.5			1.8	1.8	7.3				
	3	4.4		17.8	5.3		35.9		1.7	4.4	7.1	14.7			0.8	1.4	6.4				
	4	1.5		29.1				47.0				22.4									
	5			72.9				27.1													
K	0	3.7	7.5	7.4	7.0	9.8	13.4	11.7	4.1	5.7	7.4	13.2			0.8	1.6	6.7				
	3	2.7		21.3	3.6		42.5			2.6	5.9	16.7					4.9				
	4			42.6			48.7					8.7									

(149)

HPLCによる市販洗剤中のLASの生分解性

表2についてみると、日本の洗剤では同族体の組成分布は類似しており、 $C_{10} \sim C_{13}$ を含み特に C_{11} の割合が多い。洗剤Cには C_{14} も少し検出された。米国の洗剤では洗剤Fに C_{10} が認められないが、他は、 $C_{10} \sim C_{14}$ を含む。特に洗剤E、Fにはアルキル鎖長の長いものの割合が多かった。欧州の洗剤は日本の組成と類似しており、 $C_{10} \sim C_{13}$ までを含み C_{14} は検出されなかった。さらに表3-1と3-2の異性体組成をみると、欧州の洗剤ではアルキル鎖の末端にフェニル基のある2φ体の割合が多いことがわかる。

さらにこれら洗剤のアルコール可溶分につきダイ・アウエイテストを行い、HPLC分析によりLASの分解過程を追跡した。図2には洗剤F中のLASの生分解によるクロマトグラム変化を示した。すでに報告した³⁾ように2φ体から消失することが認められる。すべての供試洗剤について生分解過程におけるクロマトグラムより求めた異性体の組成変化を表3-1と3-2に示した。洗剤Aについてみると生分解開始後3日目に C_{13} の2φ体

が分解し、続いて4日目には C_{12} の2φ、3φおよび C_{11} の2φ体の分解が始まる。5日目には C_{12} と C_{11} の3φおよび C_{10} の2φ体が消失し、残存するのは C_{11} と C_{10} の4φ、5φ体である。最終的には C_{10} の4φ、5φ体の消失が一番遅くなると考えられる。洗剤E、Fについてみると C_{14} の分解が遅いため順化に時間を要するが、分解が始まると2φ体より順番に消失を始める。他の洗剤についても同様の結果が認められる。これらより、日本および外国の洗剤中のLASの生分解は $C_{14} > C_{13} > C_{12} > C_{11} > C_{10}$ の順に起こり、アルキル鎖末端にフェニル基のある2φ体より先に分解し特に C_{14} を含む洗剤は分解が遅くなることが確認された。

引用文献

- 1) 阿部幸子, 小林泰子, 片山倫子: 家政誌, 35, 385~390(1984)
- 2) 小林泰子, 阿部幸子: 家政誌, 36, 874~879(1985)
- 3) 小林泰子, 阿部幸子: 家政誌, 39, 895~899(1988)