

環境リスク最小型LASの分子組成の決定

岐阜大学 工学部 正員 東海 明宏
 岐阜大学 工学部 学生員 小島 直樹
 岐阜大学 工学部 正員 湯浅 晶

1. 本研究の目的

本研究では、環境リスクの低減・回避からみた界面活性剤LAS (Linear Alkylbenzene Sulfonates, LAS, 直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸塩) の同族体組成比の決定法について検討する。すなわち、化学物質の環境運命から得られる情報を化学物質の支配断面の1つである生産・使用・廃棄のうちの生産段階での設計指標として回帰させることについて検討をくわえる。

湿潤性・洗浄能力・生分解性に関するLASの性質は、アルキル鎖長およびフェニル基の置換位置によって異なる(表-1)。

表-1 LASの同族体ごとのパラメーター

	C10-LAS	C11-LAS	C12-LAS	C13-LAS	C14-LAS
組成比 (%)	10.4	35.1	29.1	21.4	4.0
K _{ow} (m/l)	4	13	40	100	251
河川中での分解率 (1/d)	0.0128	0.0312	0.0369	0.0411	0.0531
海水中での分解率 (1/d)	0.00128	0.00312	0.00369	0.00411	0.00531
LC ₅₀ (48時間値) (mg/l)	15600	6500	2600	570	260

現在、最終的に製品に用いられるLAS同族体組成比は、出発物質と製造工程を選択することによって調整されている。

LASの機能面についてみると、気泡・湿潤・洗浄力などの性質もフェニル基の位置により相当程度異なっているが、工業製品としてのLASでは種々の異性体の混合物であるので、異性体組成比の変化による洗剤としての性質の変化はさほど大きくはないとの判断が一般的である。

2. 問題の定式化

アルキル側鎖の炭素数が10から14の同族体からなる混合物であるLASの環境運命の過程で、相間移動、分解により同族体組成比が変化し、最終的に底質へ毒性の強いLASが蓄積されていくという観測事実^{1),2)}を、LASの分子設計条件にとりいれてみる。

ぬれ・分散・浸透という種々の作用の総合力としての洗浄力を制約条件として、環境運命の過程で底質中に残留していくLAS由来のリス

クが最小となる同族体組成比を決定する。

洗浄力は、定量的な表現の難しい能力(指標)であるとされている。すなわち、それはLAS同族体組成比のみならず、共存するビルダーの種類・添加比率にも影響される事が知られている。そこで、ここではそれらの添加による効果は除いたうえで、界面活性剤が有する(界面活性剤単独で発揮される)洗浄能力について、山根らの実験結果を利用することにした³⁾。洗浄能力には、天然汚れ、非極性油汚れ、極性油汚れに関する3つをとりあげた。

製品中のLAS同族体組成比から底質中LAS同族体組成比を求めるための各同族体の変換係数を用いた。この値は東京湾を対象としたLASの環境運命のシミュレーションの結果より求めたもので水中での分解、沈殿の効果を総括的に反映した値である⁴⁾(表-2)。

表-2

	a ₁₁	a ₂₁	a ₃₁	CF _i
C10-LAS	83	4	9	0.28
C11-LAS	88	6	42	0.28
C12-LAS	90	17	44	0.62
C13-LAS	91	20	44	2.01
C14-LAS	89	15	43	6.60

各同族体ごとの変換係数をみると、C₁₂-LASとそれより短い炭素鎖長を有する同族体は、水中での分解作用のため60%から30%以下まで、全体に対する比率が減少していることがわかる。それとは逆にC₁₁-LASとC₁₄-LASの変換係数は、2~7倍近くにもなる。そこで、水中濃度は水棲生物へ影響を与えるレベルには10³~10⁵ていど(たとえば東京湾海水中で)の安全率(LC₅₀/観測された海水中濃度)があるのに対し、底質では、しばしばLC₅₀を越える濃度が検出されているので、底質は要注意の環境相と考えられる。

製品中LAS同族体組成比に変換係数をかけて底質中同族体組成比を算出し、そのおのの同族体のLC₅₀で基準化したものの和を底質リスクポテンシャルと定義し、これを目的関数

とする。

目的関数を次式で定義する。

$$Z = \sum_{i=10}^{14} \frac{C_{Fi} \times L_{Si}}{L_{Ci}} \quad (1)$$

ここで L_{Si} は LAS 同族体組成比 (標準 LAS) を使った。制約条件式は次のとおりである。式(2)は標準 LAS が有する天然汚れ (機汚れ) に対する能力を下まわらないことを示す制約条件、式(3)は非極性油汚れに対しての制約条件、式(4)は極性油汚れに対する条件である。

$$\sum_{i=10}^{14} a_{1i} \times L_i \geq A_1 \quad (2)$$

$$\sum_{i=10}^{14} a_{2i} \times L_i \geq A_2 \quad (3)$$

$$\sum_{i=10}^{14} a_{3i} \times L_i \geq A_3 \quad (4)$$

A_1 , A_2 , A_3 は現在市販されている LAS (標準 LAS) が、有するそれぞれの汚れに対する洗浄能力である。

3. 結果と考察

制約条件式は余裕変数をくわえて、等式になおし、また各同族体の組成比は総和が 1 であることからその変数を 1 つ消去し、2 段階シンプレックス法により最適解を求めた。

底質中リスクポテンシャルが最小となる同族体組成の結果を表-3 に示す。標準 LAS の同族体組成比、目的関数、制約条件の値を同時に示している。 C_{10} -LAS, C_{11} -LAS, C_{12} -LAS の全体に占める割合を变ることで、すなわち C_{14} -LAS, C_{13} -LAS の比率を

減じ、その分 C_{12} -LAS をふやすことで底質中のリスクポテンシャルを半分以下にすることができ (表-3 における製品 2)。

現在市販されている製品 (表-3 における製品 3-11) のうちのいくつかについて目的関数、制約条件の値をみると、底質中リスクポテンシャル最小のもの (最適解) に比べて、底質リスクポテンシャルは、同じレベルかそれ以下であり、なかには製品 5 のように C_{10} -LAS, C_{11} -LAS, C_{12} -LAS だけで構成され、きわめて低い底質リスクポテンシャルを示すものがある。

4. おわりに

LAS の使用にともなう環境リスクの低減に、ここでは底質中のリスクポテンシャルを指標に生産段階での同族体組成比の改変を提案した。従来この種の指標は、十分検討はされていない。今後、ここで示した考え方は水中には残存しにくい、底質には残留しやすい物質の評価に適用していく予定である。

参考文献

- 1) 東海、他 (1990) 数種の化学物質の東京湾での濃度、日本化学会誌、No.9, pp.982-991
- 2) 菊池、東海 (1992) アルキルベンゼンスルホン酸塩の東京湾流域での環境動態、No.2, pp.221-226
- 3) 山根、他 (1970) 長鎖 α -オレフィンスルホン酸塩の炭素鎖長と界面活性剤、工業化学雑誌、73(4), pp.723-727
- 4) A. Tokai (1988) Application of Basin Wide Ecological Model to Fate of LAS in Tokyo bay, Wat. Sci. & Tech., 20(6/7), pp.287-284

表-3 計算結果の 1 例

製品	LAS 同位対組成比 (%)					制約条件式			
	C10-LAS	C11-LAS	C12-LAS	C13-LAS	C14-LAS	Z	式 2	式 3	式 4
1	10.4	35.1	29.1	21.4	4.0	48	8874	1586	3962
2	10.5	35.8	34.5	19.2	0	20	8874	1586	3962
3	12.8	32.6	30.7	23.9	0	24	8869	1573	3887
4	11.8	24.0	54.6	9.6	0	12	8879	1551	3939
5	17.5	50.6	31.9	0	0	3	8776	1422	3686
6	11.1	34.5	34.3	20.1	0	21	8873	1582	3943
7	11.9	42.0	40.9	5.3	0	8	8847	1521	3904
8	7.7	46.3	39.4	6.6	0	9	8860	1573	4038
9	13.8	37.0	43.5	5.8	0	8	8844	1503	3847
10	13.8	42.1	38.3	5.7	0	8	8816	1494	3828
11	10.6	36.3	31.1	22.1	0	23	8884	1594	3961