

非イオン界面活性剤の生分解性と魚毒性

菊地幹夫 若林明子 露崎亀吉

1 緒言

1975年1月からの合成洗剤中のリン酸塩の削減に伴ない、合成洗剤は直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムを原料とするタイプから、リン酸塩を少ししかあるいは全く必要としない界面活性剤である α -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硫酸ナトリウムや非イオン界面活性剤を少くとも一成分として含む新しいタイプへと大きく転換しつつある。

このような状況の下で、環境庁は、1978年に非イオン界面活性剤による環境汚染調査を実施し、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルは、水質では90検体中23検体から $0.1\text{mg}/1$ 以上($0.13\sim 0.45\mu\text{g}/\text{ml}$)が検出され、また、底質では88検体中69検体から $2\mu\text{g}/\text{g}$ 以上($2.1\sim 4.95\mu\text{g}/\text{g}$)が検出された、と発表し¹⁾、非イオン界面活性剤による汚染が広範囲におよんでいることを示した。

著者らは、河川に流出したポリオキシエチレン(POE)系非イオン界面活性剤がその化学構造の違いおよび水温の変化によってどのような生分解性の違いを示すかを河川水に添加した界面活性剤の生分解度を分析することにより検討すると共に、非イオン界面活性剤の水生生物に及ぼす影響がその化学構造の違いによってどのように異なるかをヒメダカの半数致死濃度(TLm)を指標として検討し、非イオン界面活性剤が水質環境に与える影響について考察した。

2 実験

(1) 界面活性剤

重合度分布のない(単一鎖長の)POE鎖をもつPOEドデシルエーテル(日光ケミカルズ株式会社)と重合度分布のあるPOE鎖をもつ市販のPOE系非イオン界面活性剤を用いた。

(2) 生分解試験

少くとも2日間降雨のなかった後の日に、多摩川調布取水堰で採水した河川水に、界面活性剤を約 $10\text{mg}/1$ となるように添加して、通気しながら好氣的に保ち、生分解させた。その間経時的に採水し、界面活性剤濃度をコバルトチオンアノート法²⁾で分析した。

(3) ヒメダカを用いた魚毒性試験

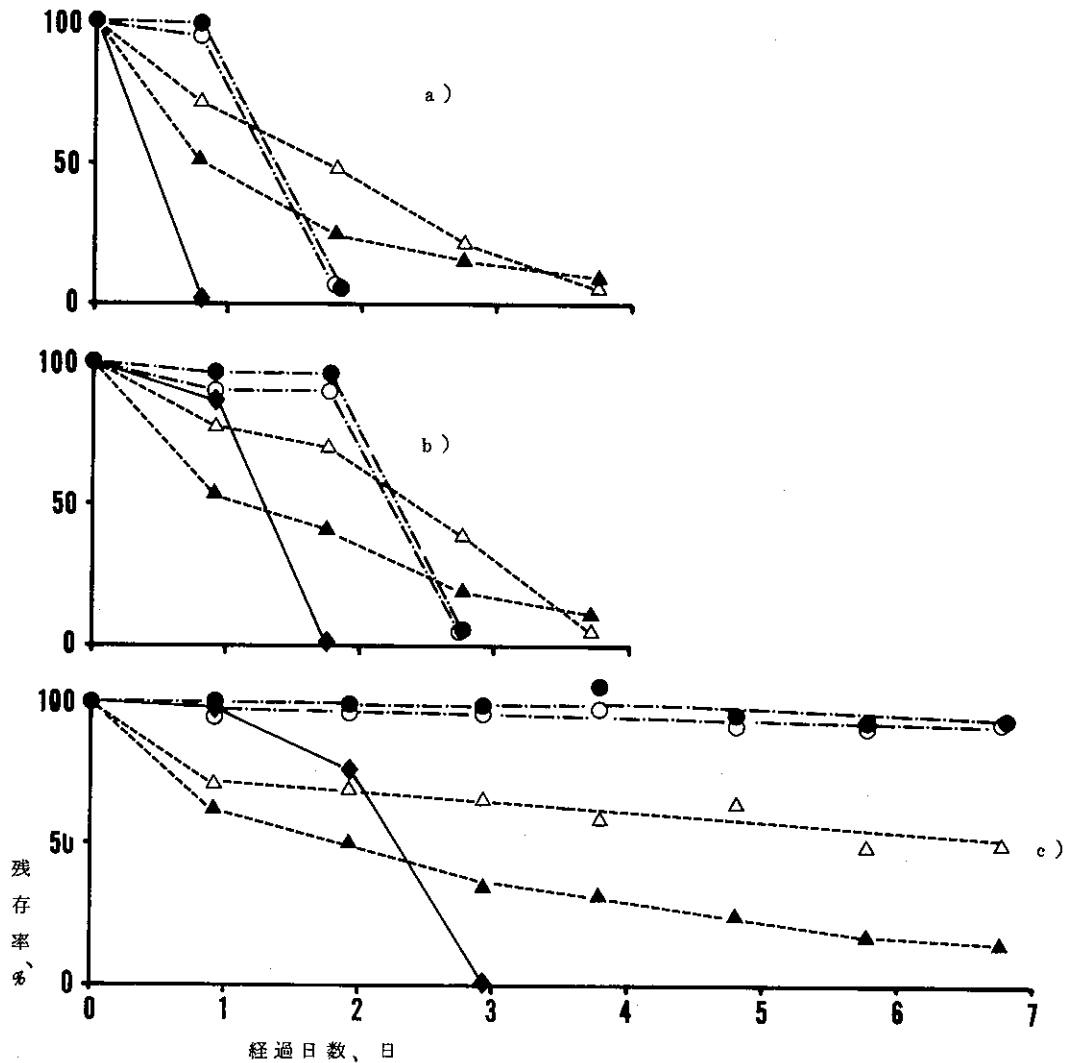
5Lの試験水に、ヒメダカ成魚を10尾ずつ入れ、15分~1時間毎に観察して魚の生死を判定し、その結果から24hr-TLmと48hr-TLmとを算出した。試験水は、硬度 $25\text{mg}/1$ (CaCO_3 として、人工軟水³⁾)、pH 6.8~7.1、溶存酸素 $5.9\text{mg}/1$ 以上、水温 $21\sim 22^\circ\text{C}$ とした。なお、試験開始24時間後に試験水の約9割を新しく調製した試験水に交換し、また、試験中死亡した魚は直ちに取り上げて、試験水の水質変化をできるだけ少なく抑えた。

3 結果

(1) 非イオン界面活性剤の生分解性

生分解試験中、溶存酸素は $7.6\text{mg}/1$ 以上、pHは7.5~8.1に保たれていた。

HLB(親水性と親油性のバランス)が12.1~14.9の非イオン界面活性剤の河川水中での生分解性は、図1に示すように、その化学構造および水温によって大きく異なった。例えばPOEアルキルフェニルエーテルは、90%以上生分解するまでに、水温 27°C では約2日、 21°C では約3日を要するが、 9.5°C では7日後でも殆んど生分解していない。一方、POEドデシルエーテルは、水温 27°C では約1日、 21°C では約2日、 9.5°C でも約3日でほぼ100%生分解した。POEモノステアリン酸エステルとPOEソルビタンモノステアリン酸エステルは、高水温ではPOEドデシルエーテルやPOEアルキルフェニルエーテルに比べて必ずしも生分解性



◆—◆	POE n-デシルエーテル	HLB
●—●	POE オクタチルフェニルエーテル	12.1
○—○	POE ノニルフェニルエーテル	13.1
▲—▲	POE モノステアリン酸エステル	12.2
△—△	POE ソルビタンモノステアリン酸エステル	13.4
		14.9

水温

a) 26.9 ~ 27.1°C b) 20.6 ~ 21.2°C c) 9.4 ~ 9.6°C

図1 界面活性剤の河川水中之での生分解

が良好ではないが、低水温ではPOE n-デシルエーテルよりは悪く、POEアルキルフェニルエーテルよりも良好な生分解性を示した。

(2) ヒメダカのTL_m

オキシエチレン単位数が3~16の単一鎖長POE n-デシルエーテルの48hr-TL_mは2.4~25 mg/l. (表

1), 平均のオキシエチレン単位数が6.5~30で重合度分布のあるPOE鎖をもつPOEアルキルエーテルの48hr-TLmは3.3~82mg/lとなり(表2), いずれの場合でもオキシエチレン単位数が増すと魚毒性は減少した。また, TLmはアルキル基の鎖長によっても影響されており, アルキル鎖長が長い場合には魚毒性が強くなった(表2)。一方, HLBが12~13のPOEアルキルフェニルエーテルの48hr-TLmは10~30mg/l, HLBが13~17のPOEモノ脂肪酸エステルとPOEソルビタンモノ脂肪酸エステルの48hr-TLmは100mg/l以上であった(表3)。

なお, POEドデシルエーテルまたはPOEアルキルフェニルエーテルに曝露されたヒメダカは, 死に至る前に長時間横転状態を保っていた。しかし, POEセチルエーテル, POEモノ脂肪酸エステルまたはPOEソルビタンモノ脂肪酸エステルに曝露されたヒメダカは, 横転後約1時間以内で死亡した。

4 考 察

界面活性剤のHLBとその作用の概略の関係をみると, 表4のようになる。⁴⁾そこでHLB12~16の界面活性剤について, 水質環境に与える影響の面から考察を加え

表1 単鎖長POEドデシルエーテル^{*}のヒメダカに対する急性毒性

界 面 活 性 剤	24hr-TLm, mg/l	48hr-TLm, mg/l
トリオキシエチレンドデシルエーテル	3.2	2.4
テトラオキシエチレンドデシルエーテル	3.6	3.0
オクタオキシエチレンドデシルエーテル	5.3	3.5
ヘキサデカオキシエチレンドデシルエーテル	27	25

* 高級アルコール系

表2 重合度分布のあるPOEアルキルエーテル^{*}のヒメダカに対する急性毒性

界 面 活 性 剤	平均のオキシエチレン単位数	HLB	24hr-TLm, mg/l	48hr-TLm, mg/l
POEドデシルエーテル	6.5 ^{**}	12.1	4.8	3.3
	13	15.3	12	12
	25	17.1	82	82
POEセチルエーテル	10	13.5	4.0	3.5
	20	17.0	6.6	4.5
	30	19.5	8.0	4.6

* 高級アルコール系

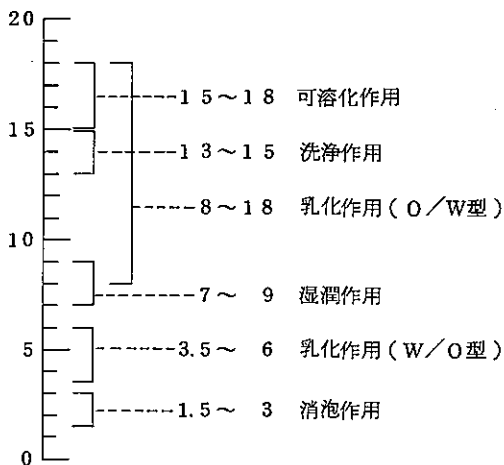
** HLBからの計算値

表3 重合度分布のあるPOE鎖をもつ非イオン界面活性剤のヒメダカに対する急性毒性

界 面 活 性 剤	平均のオキシエチレン単位数	HLB	24hr-TLm, mg/l	48hr-TLm, mg/l	
アルキルフェニル系	POEオクチルフェニルエーテル	—	13.1	33	27
	POEノニルフェニルエーテル	—	12.2	14	10
脂肪酸系	POEモノラウリン酸エステル	—	13.7	120	98
	POEモノステアリン酸エステル	—	13.4	>400	330
	POEモノオレイン酸エステル	—	13.4	>400	>400
	POEソルビタンモノラウリン酸エステル	20	16.7	>400	>400
	POEソルビタンモノパルミチン酸エステル	20	15.6	350	250
	POEソルビタンモノステアリン酸エステル	20	14.9	>400	>400
POEソルビタンモノオレイン酸エステル	20	15.0	>400	>400	

てみる。

表4 界面活性剤の一般特性とHLB



非イオン界面活性剤を主成分とする合成洗剤はリン酸塩の配合量を減らしても良好な洗浄力をもつので、リン酸塩による富栄養化の防止を最優先する水域では低・無リンの非イオン系合成洗剤を使ってゆくことは富栄養化防止に一定の効果をもつ。しかし、水生生物の保護を重視する水域では次のような点を考慮する必要がある。

POEアルキルフェニルエーテルはLAS⁵⁾と同様に低水温で生分解性が悪く、また、魚毒性もLAS⁶⁾と同度かやや低い程度であり、しかも、文献⁷⁾によるとその生分解中間生成物は魚毒性が強いことから、これを洗剤原料として使うことには問題が多い。

POEアルキルエーテルは、低水温でもLASより生

分解性はよいが、魚毒性はLASと比べて同程度かあるいはそれ以上に強く、また、魚体への濃縮性が高い⁸⁾などの問題点があるので、水生生物に悪影響を及ぼす恐れがある。

POEモノ脂肪酸エステルとPOEソルビタンモノ脂肪酸エステルは、低水温での生分解性もそれほど悪くはなく、また、魚毒性はLASと比べて著しく低いので、水生生物に及ぼす影響は比較的小さいと思われる。しかし、これらの界面活性剤は、耐アルカリ性が低く、洗浄力も劣るので洗剤原料としての用途は限定される。

参考文献

- 1) 環境庁環境保健部保健調査室, 昭和54年版ケミカルアセスメント・アニュアルレポート 化学物質と環境, 昭和54年9月
- 2) 浅原照三, 関口一, 赤松宏, 林信太, 大場健吉, 油化学, 21, 33(1972)
- 3) 田端健二, 用水と廃水, 14, 1297(1972)
- 4) 花王アトラス株式会社, KAO-ATLAS technical information 界面活性剤について(1973年8月)
- 5) 菊地幹夫, 井上瓦, 東京都公害研究所年報, 7, 117(1976)
- 6) 若林明子, 菊地幹夫, 中村多恵子, 井上瓦, 高橋耿之介, 川名俊雄, 川原浩, 古井戸良雄, 東京都公害研究所年報, 7, 122(1976)
- 7) 倉田直次, 越田和男, 藤井敏弘, 油化学, 26, 115(1977)
- 8) 若林明子, 菊地幹夫, 吉田多摩夫, 第14回日本水質汚濁研究会年次学術講演会講演集, 167(1980)