

東京都環境科学研究所

No. 12

ニュース

合成洗剤（界面活性剤）の水辺環境に及ぼす影響

私たちの身の回りには、たくさんの化学物質が存在し、様々な目的に使われています。その中でも、合成洗剤は、洗濯用、台所用、入浴用など種類も多く、使用量も多いのが実態です。

合成洗剤は、界面活性剤*1を主成分として、その他に、洗浄力の補助等のため、各種の化学物質が配合されています。

合成洗剤による環境問題としては、ハード洗剤による河川での発泡現象、有リン洗剤による湖沼・海域の富栄養化が著名であり、それぞれ、合成洗剤のソフト化*2、無リン化*3が図られました。

一方、合成洗剤の主成分である界面活性剤の人体に及ぼす影響、水生生物等水辺環境に及ぼす影響も問題となり、これまで数多くの研究が行われてきました。

東京都では、当研究所が、主として、界面活性剤の水生生物等水辺環境に及ぼす影響を担当し、研究を行ってきております。これまでの研究成果は、WHOの資料に、引用論文として14論文が掲載されるとともに、研究過程で開発したLASの微量分析法が水道水の水質測定の公定法の基礎となるなど多方面で活用されています。

*1 界面活性剤

液体に添加するとその表面張力を低下させる物質で、水溶液中で親水基（水になじみやすい部分）が解離して生じるイオンの種類によって、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤に分類されます。

これらの界面活性剤は、家庭用としては合成洗剤等として用いられ、工業用としては洗剤、乳化剤、分散剤などに用いられます。その使用量は、陰イオン界面活性剤が最も多く、非イオン界面活性剤がこれに次ぎ、陽イオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤は少ない状況です。

○陰イオン界面活性剤の例

ABS：分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩
（現在使用されていません。）

LAS：直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩
（使用量が一番多い界面活性剤です。）

AES：ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩

AOS：α-オレフィンスルホン酸塩

A S：アルキル硫酸エステル塩

○非イオン界面活性剤の例

A E：ポリオキシエチレンアルキルエーテル

*2 ソフト化

陰イオン界面活性剤のABSを微生物分解性のよいLASに切り換えたことを言います。

*3 無リン化

合成洗剤に洗浄力向上のために加えられていたポリリン酸塩を、リンを含まない化合物に切り換えたことを言います。

今回は、これまでに、当研究所が行ってきた、界面活性剤に関する研究を中心に、界面活性剤による河川の汚染の実態について報告します。

1 河川水中の界面活性剤濃度

環境保全局では、河川水中の陰イオン界面活性剤の濃度を、MBAS*4濃度として測定しています。当研究所でも行政と協力して、各種界面活性剤の構成比を調査しております。これらの調査結果から、都内河川の界面活性剤による汚染実態をみてみます。

*4 MBAS

陰イオン界面活性剤は、メチレンブルーと反応し、青色を呈するので、メチレンブルー活性物質 (MBAS) として定量することができます。このため、MBASは陰イオン界面活性剤の汚濁指標として採用されています。なお、この方法では、石けんや非イオン界面活性剤は定量できません。

水質汚濁防止法では、陰イオン界面活性剤に関する排水基準はありませんが、水道法では、MBAS法で0.2mg/ℓ以下と定められています。

河川水の調査もMBAS法で行っていますが、水道法と、陰イオン界面活性剤濃度への換算法が異なるので、水道法の0.2mg/ℓに相当する値は、0.16mg/ℓになります。

(1) MBAS 濃度

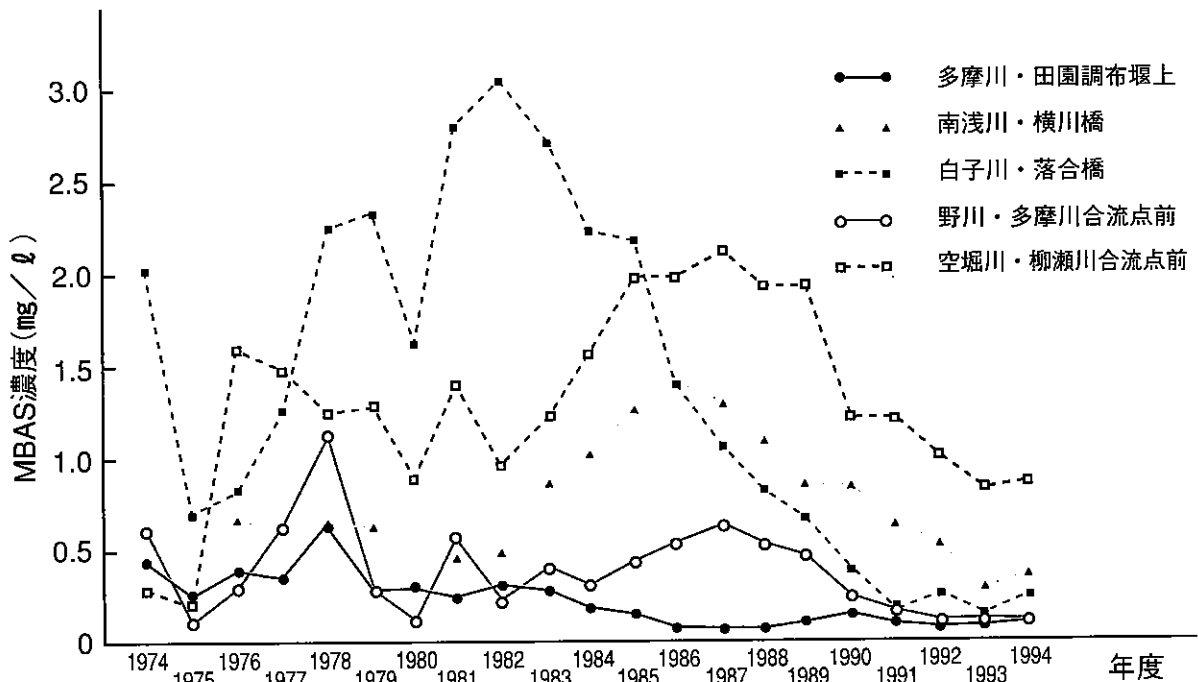
環境保全局が1994年度に測定した45河川80地点におけるMBAS濃度は、0.05以下～1.7mg/ℓの範囲にあります。このうち、水道法の水質基準に相当するMBAS濃度0.16mg/ℓを超過した地点は、80地点中21地点 (26%) でした。

MBAS濃度が高い河川は、南浅川、谷地川などの多摩川支川、空堀川などの北部河川、綾瀬川、境川などです。これらの河川は、下水道が普及途上のため、BOD負荷に占める生活排水の割合が大きく、BOD値も高い河川です。

なお、河川水のMBAS濃度は、冬に高く、夏に低い傾向がみられます。

(2) MBAS 濃度の経年変化

都内5地点におけるMBAS濃度の経年変化を図1に示しました。この図から分かるように、近年、MBAS濃度は、全ての地点で改善傾向にあります。特に、1970年代後半から大幅に水質が悪化した白子川・落合橋や、1980年代に入り悪化した空堀川・柳瀬川合流点前、南浅川・横川橋といった高濃度地点での改善が顕著です。これは、下水道の整備等に伴い、合成洗剤を含む、台所、風呂、洗濯排水といった生活雑排水が処理されるようになったためです。



(出典：環境保全局)

図1 MBAS濃度 (年度平均値) の経年変化

(3) 界面活性剤の構成比

界面活性剤の構成比については、都内5地点で、継続調査をしております。この結果をみると、MBASに占めるLASの割合は高く、約80%となっております。市販の各種合成洗剤に含まれる界面活性剤のうち、LASの割合は50%程度と推定されることから、河川水中ではLASが残留しやすいことが分かります。また、河川水中には、非イオン界面活性剤も含まれており、その構成比は、MBAS濃度との和の20%前後です。

2 界面活性剤の生分解性

界面活性剤による河川水の汚濁を防止するためには、界面活性剤が水中の微生物に分解されやすいかどうか重要となります。ここでは、生物処理における生分解性と、河川水における生分解性をみてみます。

(1) 生物処理における生分解性

下水処理場におけるMBASの除去率は98% (1993年度)、合併処理浄化槽*5におけるMBASの除去率は、低水温期でも96%との報告があります。

これらのことから、陰イオン界面活性剤は、生物処理により、効率良く分解されることが分かります。

*5 合併処理浄化槽

し尿と生活雑排水とを合わせて処理するし尿浄化槽のことを言います。

(2) 河川水中での生分解性

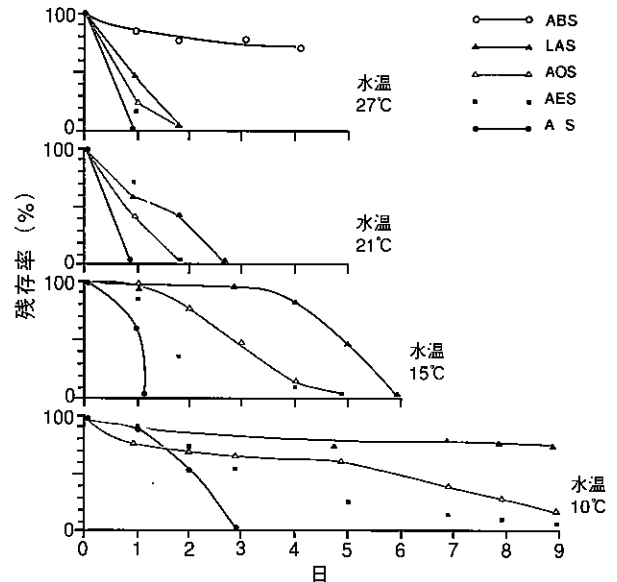
下水道未普及地域では家庭に合併処理浄化槽が設置されていない場合には、生活雑排水は、直接、河川に流入することになります。

このため、河川水中の微生物によって界面活性剤が、どの程度分解されるのか、界面活性剤の種類や水温を変えて実験を行いました。

実験では、多摩川の河川水を用いて、リバーダイアウェイ法*6で、陰イオン界面活性剤濃度が10mg/ℓのときの生分解性を調べました。この結果を図2に示します。

*6 リバーダイアウェイ法

河川水中に界面活性剤を添加して、その濃度の減少を追う試験を言います。



(出典：菊池、日本水産学会誌 51、1859～1864、(1985))

図2 リバーダイアウェイ法による陰イオン界面活性剤の生分解性(MBAS法)

図2から、河川水中での生分解性は、ASが最も速く、次いでAESとAOS、LASと続き、一番分解が遅いのがABSであることが分かります。なお、非イオン界面活性剤AEについても試験を行いました。生分解性は良好でした。

また、水温が生分解性に及ぼす影響については、①LASは高水温では比較的速やかに分解されるが、低水温では分解されにくい、②AS、AES、AOSは、どの水温でもLASよりも分解されやすく、特に、ASは水温が低下しても分解されやすい、という結果となりました。

これらのことから、生分解性という観点からは、ASが最も優れていると言えます。

生分解性の速さ

AS>AES≒AOS>LAS>ABS

3 界面活性剤の発泡性

合成洗剤による河川等の泡立ち問題は、洗剤のソフト化による生分解性の向上と下水道の普及により、ほぼ解消しましたが、未だ発泡が見られることがあります。

発泡時のMBAS濃度をみると、1960年代半ば頃にABSの発泡性に基づき定められた発泡限界濃度0.5mg/ℓを下回っていることもあります。このため、主要な界面活性剤であるLAS、AES、AOS、AEについて、発泡限界濃度を求めたところ、次のような値が得られました。ただし、この濃度は、河川の水質などによって変化します。

発泡限界濃度

LAS : 0.3~0.4mg/l、AES : 0.2~0.4mg/l
AOS : 0.5~1.1mg/l、AE : 0.2~0.4mg/l

発泡性は、界面活性剤によってかなり異なっており、LASの発泡性を基準に比較してみると、AESやAEは発泡しやすく、AOSは発泡しにくいという結果となっています。これらの値からみて、河川水のMBAS濃度が、水道法の水質基準値を下回っていれば、発泡は起こらないと推定できます。

4 界面活性剤の魚毒性

界面活性剤は、その物性等からみて、水生生物に対する影響が問題視されてきました。このため、当研究所では、界面活性剤の魚毒性等について検討を行ってきました。

界面活性の水生生物に対する毒性は、生物の種類や成長段階、暴露日数、河川の水質などによって大きく異なります。

界面活性剤の主な水生生物に及ぼす影響をまとめた結果を図3に示しました。

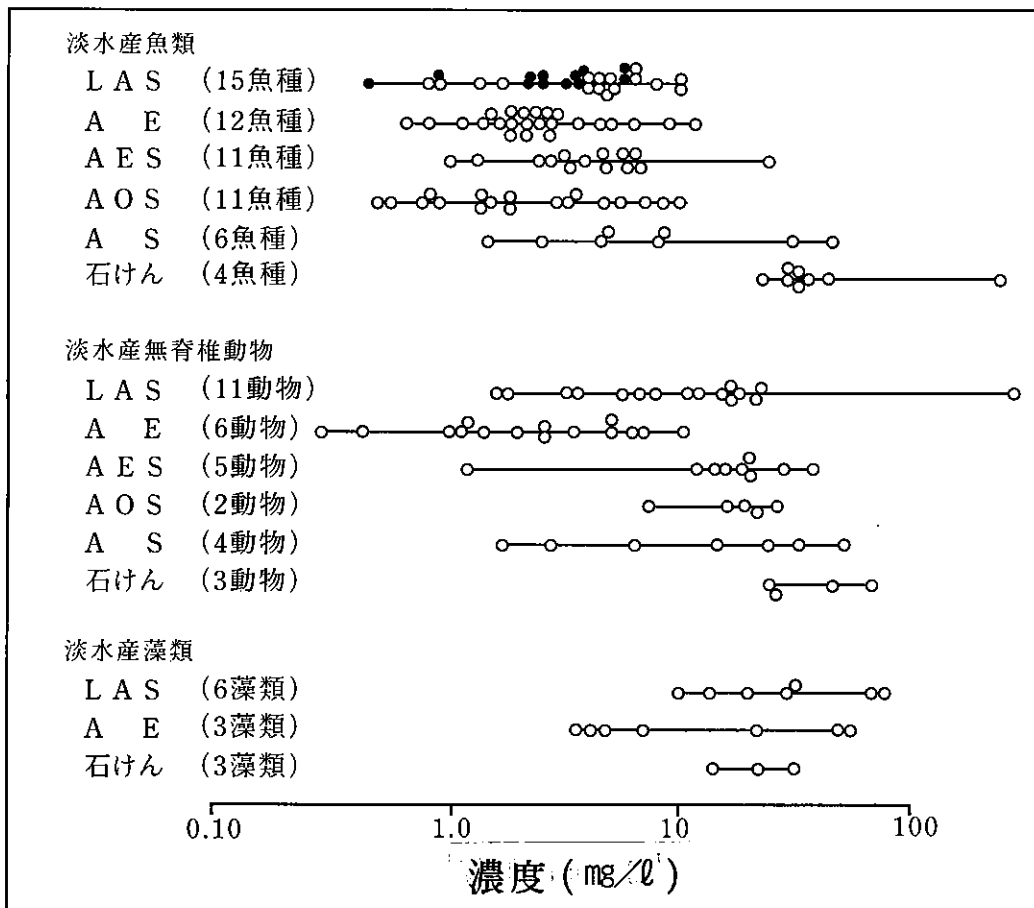
図3から分かるように、淡水産の魚類や無脊椎動物の半数致死濃度 (LC₅₀) *7は平均数mg/l、淡水産藻類の成長阻害濃度は平均数十mg/lと比較的高い値ですが、1mg/l以下の低濃度の水生生物もいます。

なお、界面活性剤の中では、石けんが全般的にみて最も毒性が低いという結果になっています。

*7 半数致死濃度 (LC₅₀)

水生生物に対する急性毒性の程度を示す指標です。

水生生物を有害物質又は排水の希釈溶液で一定時間飼育し、その間に試供水生生物の50%がへい死する濃度を言います。



(出典：菊池、水環境学会誌、16 (5)、1993)

図3 LAS及びその他の界面活性剤の淡水産の魚類及び無脊椎動物に対するLC₅₀と淡水産藻類の成長阻害濃度 (●は仔魚でのデータ)

このように、既存報告のLC₅₀の幅は、生物種の相違等により、幅の広いものとなっています。

(1) 魚種の違いと急性毒性の関係

界面活性剤の急性毒性は、魚の種類により、かなり異なります。そこで、水質の環境基準に例示されている魚を対象に、洗濯用合成洗剤に用いられている主な界面活性剤のLC₅₀を求めてみました。その結果は表1に示すとおりです。

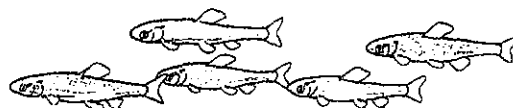


表1 界面活性剤の96時間LC₅₀

魚種	96時間LC ₅₀ (mg/ℓ)				備考
	LAS	AES	AOS	AE	
ヤマメ	4.4	3.2	0.56	2.2	淡水 (AA, A水域) 硬度25mg/ℓ
ニジマス	4.7	4.4	0.78	2.3	淡水 (B 水域) 硬度25mg/ℓ
コイ	4.4	5.6	1.00	1.5	淡水 (C 水域) 硬度75mg/ℓ
ボラ	1.3	1.5	0.70	2.9	海水 (海 域)

注) 数字の小さいものほど毒性が強いことを表します。

表1より、同一魚種に着目した場合、LC₅₀は、界面活性剤の種類により数倍の差があることが分かります。

界面活性剤の急性毒性の強さを魚種別に比較すると、次のような順になります。

- ヤマメ、ニジマス : AOS > AE > AES > LAS
- コイ : AOS > AE > LAS > AES
- ボラ : AOS > LAS > AES > AE

これらの結果から、AOSは、どの魚種に対しても、最も急性毒性が強く、淡水魚では、冷水域に生息する魚に強く作用することが分かります。

なお、水生生物のLC₅₀の範囲は、図3に示したとおり広いので、水生生物の急性毒性の評価に当たっては、評価対象水生生物を用い、その水域の水質に合わせた水質条件(急性毒性は硬度等によっても異なります。)で実施した実験結果に基づき、評価を行うことが望ましいと言えます。

(2) 魚類に対する亜急性毒性

水生生物に及ぼす界面活性剤の影響の評価に当たっては、長期暴露の影響評価も重要となります。このため、餌を食べ始めたばかりのニジマス稚魚を対象とした亜急性毒性調査(短期間の毒性調査)も実施しています。その結果を図4に示します。

図4から分かるように、経過日数が増えると、LC₅₀の値は低下していきませんが、28日付近で、どの界面活性剤もほぼ横ばいとなります。このときの濃度は、急性半数致死濃度(96時間-LC₅₀)の1/3~3/4の濃度を示します。

なお、亜急性半数致死濃度より低い濃度、例えば、LASの場合には0.71mg/ℓでも成長の阻害が確認されました。

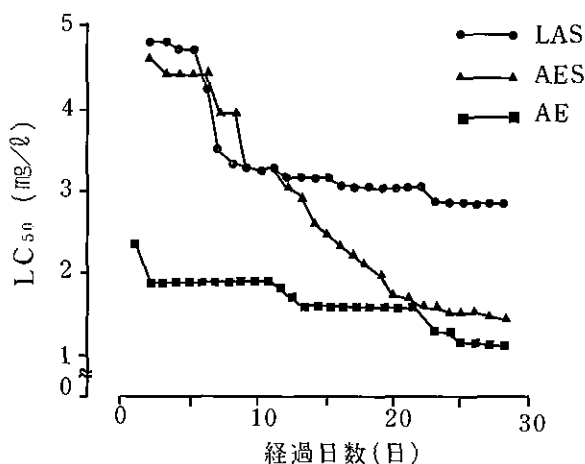


図4 ニジマスに対する界面活性剤のLC₅₀の経日変化

表2 LASの魚に対する長期毒性

生物	Cn	毒性試験		試験結果 mg/l
		期間	影響	
fathead minnow (コイ科)	12	ライフサイクル	生存、生長、再生産	0.63-1.2
fathead minnow	12 11.7	約6週 約6週	ふ化、生存、生長 ふ化、生存、生長	1.1-2.5 1.0-2.1
fathead minnow	11.8 11.8	— —	産卵 仔魚の生存	>1.1 (NOEC) ^{*8} <0.74 (LOEC) ^{*9}
fathead minnow	11.7 11.7 11.2	ライフサイクル 30日 40日	生存、生長、再生産 ふ化、生存、生長 ふ化、生存、生長	>1.1 (NOEC) ^{*8} 0.48-0.49 5.1-8.4
fathead minnow	11.9 11.9	28日 7日	生存、生長 生存、生長 (試験水により異なる)	0.7-1.8 0.9-2.1 0.3-0.6 0.3-0.9 0.6-1.5
fathead minnow	11.9	30日	生存 (野外水路)	>0.36 (NOEC) ^{*8}
fathead minnow	製品	30日	生存、生長	0.5-1.1
northern pike (カワマス科)	製品	30日	生存、生長	0.5-1.2
white sucker (サッカード)	製品	30日	生存、生長	<0.3 (LOEC) ^{*9}
smallmouth bass (クロマス科)	製品	30日	生存、生長	2.3-5.5
bluegill (クロマス科)	11.6	9日	ふ化、生存、生長	1.8-3.5
ニジマス	12	14日	卵、仔魚等の生存	0.12 (LC ₅₀)
ニジマス	11.7	28日	生存、生長	<0.71 (LOEC) ^{*9}
アユ	10~13	4週	生存、生長、組織の変化	0.25-0.53

注) CnはLASのアルキル基の炭素数を示します。

(出典: Q & A 水環境と洗剤 (社) 日本水環境学会編集)

また、LASの淡水魚に対する最大無影響濃度 (NOEC) ^{*8}を表2に示しましたが、淡水魚のNOECは、おおよそ0.1mg/lのオーダーであり、LC₅₀よりも、ほぼ1オーダー低い濃度となっています。

***8 最大無影響濃度 (NOEC)**

生物に何の影響も与えない濃度のうち、最大の濃度を言い、安全性の指標となります。

***9 最小影響濃度 (LOEC)**

生物に影響を与える濃度のうち、最小の濃度を言います。

(3) 都内河川の水質の評価

前述の淡水魚におけるLASのNOECの大き目安、0.1mg/lオーダーと、図1のMBAS濃度を比較してみると、一部の中小河川は、魚類の生息にとって好ましくない状況にあると言えます。これらの河川では、水生生物の回復のための施策の実施に当たっては、界面活性剤濃度の低減にも努める必要があります。

また、水生生物への影響については、忌避行動や水産用水基準を用いて評価する方法もあります。例えば、アユが忌避行動をとる界面活性剤の平均濃度は0.044mg/lという報告があります。また、水産用水基準では、海域、淡水域のLAS、AOS、AEの基準値を、それぞれ、0.002、0.05、0.01mg/lと定めています。これらの値から分かるように、魚類を含む水生生物がライフサイクルを過ごせる健全な河川にするためには、より一層の界面活性剤濃度の低減も目指す必要があります。

5 おわりに

合成洗剤中の界面活性剤については、ソフト化、無リン化といった水辺環境への影響を少なくする対策がとられてきました。この結果、界面活性剤の生分解性は向上し、下水処理場等において高効率で除去されるようになり、下水道の整備や合併処理浄化槽の普及など、生活排水対策の進展により、河川水中の濃度も改善されつつあります。

しかしながら、界面活性剤は、魚類等水生生物にとって望ましい物質ではなく、私たちが多量に使用すれば、下水処理場等で処理しても、処理しきれない分が水生生物に悪影響をもたらすこととなります。

したがって、水辺環境の改善・向上のためには、今後とも、生分解性の良い石けんや合成洗剤の適量使用、下水道の整備や合併処理浄化槽の普及など、生活排水対策の推進に努めるとともに、界面活性剤自体も、より生分解性が良く、水生生物への影響の少ないものへの転換を目指すことが必要と考えられます。

当研究所では、今後も、化学物質の環境中での挙動に関する研究や、毒性試験方法の検討に関する研究のなかで、界面活性剤も対象物として研究をしていく予定です。

今後の環境研究

東京大学生産技術研究所所長 鈴木基之先生の講演

平成9年2月4日に当研究所で、「今後の環境研究—大学における研究、自治体における研究」と題する講演が行われ、環境保全局の研究等調整会議の水と緑の分科会のメンバーをはじめ、研究所、環境保全局職員及び水道局等他局の職員約40名が聴講しました。

講演では、はじめに近年の科学技術研究を取り巻く情勢に触れられ、平成7年の「科学技術基本法」の制定、平成8年の「科学技術基本計画」の策定等により、科学技術予算の増加や研究に関する各種の規制が緩和されるなど、研究を取り巻く情勢が大きく変化していることを話されました。

次に、先生の携わってきた文部省の環境に関連する研究である、『環境科学特別研究』と2つの『重点領域研究』の活動を経年的に紹介されました。更に、先生が平成9年度から開始される重点領域研究「ゼロエミッションをめざした物質循環の構築」について話されるとともに、その中で、研究について考えるとは、「物質循環、人体影響、環境の場」の3つの軸から眺めることが必要であると指摘されていました。

三番目に環境科学とその研究について、

- ①環境科学とは「問題を解決するための科学」、即ち『環境問題科学』でなくてはならない。
- ②環境問題は多くの事柄が相互に関連しており、種々の問題において環境が内部化される形で進化し、見えにくくなっている面もある。
- ③しかしながら、環境をはなれては全ての問題は立ち行かなくなっているのは事実であり、今後の人類の将来を決定する大きな要因は環境問題の解決である。
- ④環境問題がこのような状況にある時、趣味として環境研究をやるべきではない。

と、研究者の自覚を促されました。

更に、大学、国及び自治体の研究所、民間の研究所の役割は自ずから異なり、自治体における研究は行政目標を明確化し、解決するために行われるべきであり、特に地域の問題を解決して、その成果を地域住民へフィードバックし、不安を解消して信頼感を醸成していくことが必要であると述べられました。

当研究所に対しては、東京都の問題に応える研究、東京都の問題を解決する研究に取り組むことを期待すると話されました。また、今後自治体としては環境監査に着目した先進的な取組みも必要であることも強調されました。

最後に、自己紹介を兼ね、ご自身の研究内容に触れられ、ご専門の化学工学の「吸着」から始まった研究が、共同研究者と共に、新しい研究テーマをつくり、現在は、

- ①水処理分野では水道の高度処理、河川管理モデル等へ
- ②環境分野では地球生態工学モデル等へ
- ③動物細胞関連ではたんぱく質の吸着→細胞による毒性の検出の応用等へ
- ④ご専門の吸着ではPSA、CO₂分離プロセス等へとそれぞれのテーマを展開されているとのことでした。

この様に広い角度から研究を捉えた講演は、示唆に富み、都の研究や行政に携わる職員に対する要求も明確であって、研究のあり方や研究に対する態度についても考えさせられることが多くありました。中でも印象的だったことは、『共同研究をスタートする前の具体的に計画を練る際に、どのような研究計画をたてられるかが勝負で、共同研究は計画書を提出したときには研究成果が見えるものではないと…。』という言葉であり、研究は計画の策定段階がいかに重要であるかについて考えさせられた講演でした。

(文責：石井)

「研究所の窓」(研究所の活動の紹介)

環境トピックシリーズ 「アスベスト(改訂版)」の発行

環境問題を分かりやすく解説した環境トピックシリーズNo.10「アスベスト(改訂版)」を発行しました。

本号は、平成元年3月に発行したNo.1「アスベスト」を全面改訂したもので、大気汚染防止法改正のほか、最近のアスベストの使用・排出実態やアスベスト対策の現状などを織り込み、広く活用できるようにしました。

都庁第一本庁舎の3階にある「都民情報ルーム」などで、1冊270円で3月25日から発売されています。

環境トピックシリーズ No.10

アスベスト(改訂版)



東京都環境科学研究所

「第12回全国環境、公害研究所シンポジウム」で発表

2月19日、20日に国立環境研究所で開催された「第12回全国環境、公害研究所交流シンポジウム」において、当研究所の佐々木主任研究員が「東京における水環境中の化学物質調査・化学分析とバイオアッセイ」について発表しました。

基盤研究部長、国際会議に出席

基盤研究部長が、2月8日からロンドンにおいて開催された海洋汚染防止のための「海洋汚染について科学的観点から助言する専門家グループ」の会議に出席しました。今回の会議の主な議題は、化学物質の有害性の評価方法の最終案の検討で、各国の科学者と議論を交わし、2月16日に帰国しました。

東京都環境行政交流会で研究発表

1月28日に、都庁の都民ホール(議会棟1階)において、第20回「東京都環境行政交流会」が開催されました。

この交流会は、都及び区市の環境行政担当職員が職務に関する調査研究の成果等を発表し、自己啓発に資すると共に、行政の進展に寄与するため、昭和52年に設けられてから毎年開催されてきたもので、相互の交流をより深めていく場ともなっています。

今年で20年ということもあって、当所の土屋所長が「環境行政交流会20周年をむかえて」という題で、記念講演を行いました。

今回の発表は15件にもおよび、区をはじめ労働経済局、水道局、下水道局など環境保全局以外からの発表も行われ、活発な討議がなされました。

この発表会に当研究所の職員も、次の3件の発表を行いました。

「都内河川水生植物調査の手引(案)」

津久井主任研究員

「高度下水処理水放流前後の目黒川」

和波研究員

「有機塩素系化合物による地下水汚染について」

渡辺主任研究員

研究所ニュースに関してのご意見、ご感想を企画普及課広報担当までお寄せ下さい。

発行 東京都環境科学研究所
〒136 東京都江東区新砂1-7-5
TEL 03(3699)1331(代)
FAX 03(3699)1345

印刷 協和総合印刷株式会社
平成8年度 登録第20号
1997年3月 発行