底質中のポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤の含有量

節田節子, 内藤昭治
神奈川県衛生研究所

Contents of Polyoxyethylene Nonionic Surfactants in the River Sediments

SETSUOKO SETSUDA and SYOJI NAITO

Kanagawa Prefectural Public Health Laboratories, 52-2 Nakaocho, Asahi-ku, Yokohama 241, Japan

(Received July 9, 1991)

The contents of polyoxyethylene nonionic surfactants (as iodobismuthate active substances: BIAS), methylene blue active substances (MBAS) and ignition losses in the river sediments were determined in Kanagawa Prefecture from 1986 to 1989. The concentrations of BIAS and MBAS detected in the river sediments ($n=18$) were 2.1–160 $\mu\text{g/g}$ and 3.0–800 $\mu\text{g/g}$, respectively. The relationship between BIAS and MBAS showed high correlation ($R=0.97$) and the ratio of the concentration of BIAS to that of MBAS was 1:2.6. BIAS and MBAS have been correlated with the ignition loss and the coefficient of the correlation was 0.90 and 0.91, respectively. Therefore, it was considered that BIAS and MBAS adsorption on the sediments were related with the contents of organic matters of the river sediments. Experimental results on absorption and desorption behavior of BIAS on the river sediments suggested that accumulation of BIAS was related with the contents of organic matters of the river sediments and with the shape of the sediments.

Keywords—— nonionic surfactant; atomic absorption spectrometry; MBAS; ignition loss; river sediment; content; adsorption; desorption; accumulation

緒 言

ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤（以下 POEn とする）は家庭や工業分野で広く使用され、年々使用量は増加¹⁾しつつある。1988 年¹⁾における POEn を含めた非イオン界面活性剤の生産量は 34.5 万トンで、全界面活性剤生産量の 35%であった。

POEn は洗剤等として使用された後、排水として下水道を経由し、終末処理場へ運ばれる。また、下水道未整備地域では未処理のまま直接河川や湖沼等へ排出される。POEn は好氣的条件下の水において、生分解度及び生分解速度は直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸塩 (LAS) と同程度若しくはそれより小さい²⁾ことが報告されている。したがって、河川等に排出された POEn は水中で完全分解されな

いまま懸濁物質等に吸着して底質へ移行し、蓄積することが予想される。水環境中における POEn の挙動を把握することは、水棲生物等への影響を検討する上で重要なことである。しかし、底質中の POEn の分布についての報告³⁻⁵⁾は少なく、蓄積性に関する報告は見あたらない。

著者らは水環境中における POEn の挙動を明らかにすることを目的として河川水及び底質中における POEn の分布調査を行ってきた。さきに、神奈川県内の河川水中の POEn の分布調査、⁶⁾ 季節変動及び日変動調査⁷⁾を行い、POEn は生活系排水と密接な関係があること等を報告した。今回、神奈川県内の河川の底質中における POEn の汚染の実態を把握するため、主として、底質の堆積が大きいと予想される河口及び生活系排水の流入するような地点の底質を対象に調査を行った。又、メチレンブルー活

性物質 (MBAS) 及び強熱減量も調査し, POEn との関係について検討した。

さらに蓄積性について検討するため, 底質を用いた POEn の吸着及び脱離に関する室内実験を行い, 若干の知見を得たので報告する。

実験の部

1. 試薬及び装置 非イオン界面活性剤標準物質——ヘプタオキシエチレンドデシルエーテル(日光ケミカルズ, 以下 DE 7 とする)。

その他の試薬——試薬特級 (和光純薬) を使用した。

原子吸光分光光度計——日本ジャーレルアッシュ AA-1

2. 試料 1986—1989 年にかけて 6—9 月を除いた (降雨時期は底質の変動が大きいのを除いた) 月に, 神奈川県内の 9 河川の Fig. 1 に示した地点 (No. 1—18) からエクマンバージ採泥器を用いて採泥した。また No. 2, 3, 5, 8, 17 の河川水を採り河川水中の BIAS 測定用水試料とした。なお, 採泥 (水) は各地点から 1 回行い, 調査時における底質の形状等をまとめて Table I に示した。

底質は森ら⁹⁾の方法に準じてメッシュ No. 28 でふるい分けし, ごみや碎石等を除去した後, ろ紙 (東洋ろ紙, No. 24, 600×600) 上に広げドラフト中で 2

時間放置し, 過剰含水分を除去した。その後, 大型シャーレに深さ 10 mm 以下となるように底質を分けて入れ, 45°C の乾燥器中に 24 時間放置して乾燥した後, ボールミルで 4 時間粉碎したものを試料とした。

3. 分析方法 3-1 水試料中の POEn の分析方法——既報⁹⁾のヨウ素ビスマス-原子吸光法に従って分析し, 水中の POEn は DE 7 を標準物質とするヨウ素ビスマス活性物質 (BIAS) として定量した。

Fig. 1. Sampling Points of River Sediments

TABLE I. Survey of the Sediments and River Water of Sampling Points

Sample No. Name	Surconference state	Shape	Sediment (river water) Color	Smell
1 Daishi Brid.	Estuary, riverbed	Sandy soil	Gray	
2 Tamagawaoo Brid.	Estuary, riverbed	Sand	Gray (colorless) ^{a)}	
3 Shiomi Brid.	Estuary	Sludge	Black (turbidity) ^{a)}	Putrid
4 Sueyoshi Brid.	Uruban district	Mud	Brown	
5 Bannri Brid.	Estuary	Sludge	Black (turbidity) ^{a)}	Putrid
6 Minamisaiwai Brid.	Uruban district	Sludge	Black	Putrid
7 Densen Brid.	Uruban district	Sludge	Black	Putrid
8 Meoto Brid.	Estuary	Sludge	Black (turbidity) ^{a)}	Putrid
9 Benten Brid.	Estuary	Sand	Gray	
10 Matano Brid.	Field	Mud	Brown	
11 Hikichi Brid.	Private house	Mud	Gray	Sewage
12 Mekujiri River	Private house	Sludge	Black	Sewage
13 Shikamidou overflow	Private house	Sludge	Black	Sewage
14 Banyu overflow	Private house	Sludge	Black	Sewage
15 Hanamizu Brid.	Estuary	Grit	Gray	
16 Nakano Brid.	Field	Sand	Gray	
17 Iizumi Brid.	Estuary	Sand	Gray (colorless) ^{a)}	
18 Karigawa River	Private house	Sand soil	Brown	

a) river water.

3-2 底質中の POEn の分析方法——底質試料 5—20 g を円筒ろ紙に採り、ソックスレー抽出器に入れ、ベンゼン—メタノール (2:1) 120 ml を加え、8 時間抽出した。溶媒を留去した後、残留物をメタノール 5 ml 及び水 20 ml で溶解しろ過した。さらに容器を水 30 ml で 2 回洗浄し、さきのろ液と合わせ水で 100 ml とした。一部 (5—20 ml) は MBAS 用試料とし、残りの溶液について以下 3-1 に従い定量した。

3-3 底質中の MBAS の分析方法——3-2 で調製した試料について JIS K 0102¹⁰⁾ に記載の項に準じて分析を行った。

3-4 強熱減量——環境庁¹¹⁾の方法に準じ、600°C で 2 時間強熱後の減量を重量百分率で示した。

3-5 吸着実験——Matthijs ら¹²⁾の行った吸着及び脱離実験の方法に準じ、以下の方法により底質への BIAS 吸着量を 4 つの初期濃度 (2, 4, 10, 18 mg/l) で測定した。200 ml 容量の共栓付き三角フラスコに No. 3, No. 15 及び No. 17 の底質試料 0.5 g (乾重量) を採り、それぞれに DE 7 溶液 (100 µg/ml) を 1, 2, 5 及び 9 ml 添加し、蒸留水を加えて液量を 50 ml とした。20°C 恒温室で 5 時間攪拌した後、遠心分離 (3000 rpm, 15 分) により底質と上澄を分離し、上澄液中の BIAS を 3-1 に従って定量した。吸着率は以下の式から算出した。

$$\text{吸着率 (\%)} = (A+B) - C / (A+B) \times 100$$

A: 底質中の BIAS 量 (µg)

B: DE 7 添加量 (µg)

C: 上澄液中の BIAS 量 (µg)

3-6 脱離実験——3-5 の吸着実験における遠

心分離後の底質を 200 ml の共栓付き三角フラスコに移し、蒸留水 50 ml を加えた。20°C 恒温室で 1 時間攪拌した後、遠心分離 (3000 rpm, 15 分) により底質と上澄を分離し、上澄液中の BIAS を 3-1 に従って定量し脱離量とした。上記の操作を再度繰返した。脱離率は以下により算出した。

脱離率 (E_1 あるいは E_2 , %)

$$= (D_1 \text{ あるいは } D_2) / ((A+B) - C) \times 100$$

D_1, D_2 : 1 回目 (D_1) 及び 2 回目 (D_2) の脱離実験における上澄液中の BIAS 量 (µg)

E_1, E_2 : 1 回目 (E_1) 及び 2 回目 (E_2) の脱離率

結果と考察

1. 抽出溶媒の検討

底質中の POEn の定量法を検討するため添加回収実験を行った。まず底質から POEn を抽出するための溶媒について検討した。

No. 4 の底質に DE 7 を添加し、抽出溶媒としてベンゼン、メタノール、エタノール、ベンゼン—メタノール (1:2) 及び (2:1) を用い 3-2 に従って回収実験を行った。結果を Table II に示したが、ベンゼン、メタノール等の単独溶媒における回収率は 49—52% であった。

一方、混合溶媒のベンゼン—メタノール (1:2) では 77% に上昇し、(2:1) では 86% と良好な回収率が得られた。そこで底質から POEn を抽出する溶媒として、ベンゼン—メタノール (2:1) を用いることとした。さらに形状の異なる No. 1, No. 2 及び No. 8 の底質に DE 7 を添加し、ベンゼン—メタノール (2:1) を用いて回収実験を行ったところ、Table II に示したようにいずれも回収率は 80% 以上で満足

TABLE II. Recovery of BIAS from River Sediments

Sample	Sample amount (g)	Solvent	Originally ^{a)} present (µg)	Added (µg)	Found (µg)	Recovery ^{f)} (%)
Sed.4	5.0	Benzene	47 (10.4) ^{b)}	100	72 ^{c)}	49
Sed.4	5.0	Methanol	47 (10.4) ^{b)}	100	74 ^{c)}	50
Sed.4	5.0	Ethanol	47 (10.4) ^{b)}	100	76 ^{c)}	52
Sed.4	5.0	Benzene: Methanol (1:2)	47 (10.4) ^{b)}	100	113 ^{d)} (12.3) ^{e)}	77
Sed.4	5.0	Benzene: Methanol (2:1)	47 (10.4) ^{b)}	100	126 ^{d)} (15.0) ^{e)}	86
Sed.1	5.0	Benzene: Methanol (2:1)	47 (11.7) ^{b)}	100	121 ^{d)} (14.7) ^{e)}	82
Sed.2	20.0	Benzene: Methanol (2:1)	68 (11.9) ^{b)}	100	164 ^{d)} (11.8) ^{e)}	98
Sed.8	5.0	Benzene: Methanol (2:1)	105 (8.9) ^{b)}	100	170 ^{d)} (10.8) ^{e)}	83

a) mean of 5 determinations,

b) c. v. (%),

c) mean of 2 determinations,

d) mean of 5 determinations,

e) c. v. %,

f) mean of 2—5 determinations.

すべき結果が得られた。

2. 河川底質中の POEn の分布

神奈川県内の河川底質中における BIAS, MBAS 及び強熱減量の調査結果を Table III に示したが、底質中の BIAS の濃度範囲は 2.1–160 $\mu\text{g/g}$ であり、採泥地点によるバラツキが大きかった。またすべての採泥地点から検出されたことから、BIAS による広範囲な汚染が認められた。1978, 1983 年環境庁が行った全国モニタリング調査^{3,4)}で、底質中の POEn はそれぞれ <2 –255 $\mu\text{g/g}$, 0.16–12.4 $\mu\text{g/g}$ であった。また田中ら⁵⁾は山梨県内の河川底質中の POEn を調査し、0.2–29.8 $\mu\text{g/g}$ と報告している。いずれも最高数十から数百 $\mu\text{g/g}$ の POEn が検出されている。本報告においても同レベルの結果であった。

今回の調査で高濃度の分析値の得られた採泥地点は、必ずしも河口に近い地点ではなく MBAS 及び強熱減量の分析値も高いことから、有機汚染の進んだ河川の底質であることが認められた。また、No. 2, 3, 5, 8 及び 17 における底質中の BIAS 濃度

TABLE III. Contents of BIAS, MBAS and Ignition Loss in the River Sediments

Sample No.	BIAS ^{a)} ($\mu\text{g/g}$)	MBAS ^{a)} ($\mu\text{g/g}$)	Ignition ^{a)} loss (%)
1	9.4 ^{b)}	11	4.8
2	3.4 ^{b)} (0.03) ^{c)}	6.4	2.2
3	86 (0.07) ^{c)}	170	26
4	9.4 ^{b)}	27	8.2
5	160 (0.13) ^{c)}	640	35
6	11	43	3.9
7	18	36	5.5
8	21 ^{b)} (0.10) ^{c)}	83	14
9	3.4	4.1	3.4
10	8.3	14	7.1
11	24	62	10
12	62	86	7.6
13	95	800	28
14	70	220	64
15	3.6	5.0	1.9
16	2.1	3.0	2.5
17	2.4 (<0.02) ^{c)}	6.6	2.4
18	24	37	14
Range	2.4–160	3.1–800	2.2–3.5
Mean	34	120	11
S. D.	43	220	9.8

a) mean of 2 determinations,

b) mean of 5 determinations,

c) contents of BIAS in the river water (mg/l),
Mean of 2 determinations.

(2.4–160 $\mu\text{g/g}$) は、Table III に示したように同地点における河川水中の濃度 (<0.02 –0.13 mg/l) よりはるかに高い値で存在することが認められた。

3. BIAS と MBAS の関係

著者ら^{6,7)}は既に神奈川県内の河川水中における BIAS と MBAS を調査し、両者は正の高い相関を示し、同じような時間変動パターンを示すことを報告した。底質における両者の関係について検討したところ、Fig. 2 に示したように正の高い相関が得られた。

しかし、MBAS/BIAS は 2.6 であり、河川水中における値 (MBAS/BIAS=6.8)⁶⁾と比較して小さい値となった。宇都宮ら¹³⁾は水及び底質中における、遊離型 LAS とコンプレックス型 LAS の濃度比について検討し、水中に比べ底質中ではコンプレックス型 LAS の割合が著しく増大し、遊離型 LAS の減少することを報告している。本報告において、LAS を含めた陰イオン界面活性剤の指標としての MBAS は遊離型のみを対象としている。従って、水中で遊離型 LAS (MBAS) として存在したものが底質へ移行するとその多くはコンプレックス型 LAS となり、底質中では遊離型 LAS (MBAS) の存在量が減少し、定量上 MBAS は小さい値となった。このことが水中に比べて底質中の MBAS/BIAS の小さくなった原因の 1 つと考えられた。

4. BIAS 及び MBAS と強熱減量の関係

室内実験において非イオン及び陰イオン界面活性剤は有機物¹⁴⁾に吸着され易いことが報告されている。そこで自然環境下において、これら界面活性剤

Fig. 2. Relationship between BIAS and MBAS in the River Sediments

regression equation; $[\text{BIAS}] = 0.936[\text{MBAS}]^{0.789}$ ($R = 0.967$). R : correlation coefficient.

の吸着性に対する有機物の関与について検討した。BIAS 及び MBAS と有機物の指標としての強熱減量との関係について調べたところ、Table IV に示したように、いずれも相関係数 $R=0.90$ 以上と正の高い相関が得られた。したがって、底質中における BIAS 及び MBAS の吸着性は、有機物が強く影響していると考えられた。^{15,16)}

5. POEn の吸着及び脱離

今回の実態調査から、河川底質中における POEn は BIAS として $2.1\text{--}160\text{ }\mu\text{g/g}$ と広範囲に存在することが認められたが、これら底質中に吸着された POEn は底質から脱離し、水系へ再溶解することも考えられる。そこで POEn の吸着及び脱離について検討するため、Matthijs ら¹²⁾ が底質を用いて行った LAS の吸着及び脱離の実験方法に準じて実験した。なお、実験には有機物の影響を調べるために、強熱減量の大きい底質 No. 3 及びその小さい底質 No.

TABLE IV. Correlation among BIAS, MBAS and Ignition Loss Contents in the River Sediments

Regression equation	R
$B=0.13X^{1.29}$	0.900
$M=1.29X^{1.67}$	0.914

B: contents of BIAS ($\mu\text{g/g}$),
M: contents of MBAS ($\mu\text{g/g}$),
X: contents of Ignition loss (%),
R: correlation coefficient.

Fig. 3. Rate of Adsorption of 10 mg BIAS/l from Aqueous Solution by 10 g/l of River Sediments at 20°C

a: Sed. 3, b: Sed. 15.

15 及び No. 17 を用いた。

5-1 POEn の吸着

吸着実験における攪拌時間と吸着率の関係について検討したところ、Fig. 3 に示したように 2 時間ではほぼ平衡に達することが認められた。

次に底質 No. 3, 15 及び 17 を用いて吸着実験を行い、BIAS の濃度と吸着量の関係を検討した。その結果、横軸に BIAS の平衡濃度の対数、縦軸に吸着量の対数をとると、Fig. 4 に示したように良い直線関係を示し、Freundlich の吸着等温式に従うことが認められた。一般に LAS の底質への吸着は Freundlich の吸着等温式に従う¹⁷⁾とされているが、今回の実験で BIAS についても同様の結果が得られた。

各底質の 4 種類の初期濃度における吸着率は Table V に示したように 20—83%であった。Matthijs ら¹²⁾ は 7 種類の底質を用いて 5 種類の初期濃度 ($0.25\text{--}15\text{ mg/l}$) で実験を行い LAS の吸着率は 28—72%と報告している。著者らの行った BIAS の吸着率も同程度の値となった。底質間で吸着率を比較した場合、No. 3 は No. 15 及び 17 と比べておよそ 1.5—3 倍吸着率が高かった。Urano ら¹⁴⁾ は河川の底質を用いた室内実験において、底質中における非イオン界面活性剤 (AE, APE) の吸着は底質中の

Fig. 4. Freundlich Isotherms for the Adsorption of BIAS by River Sediments

a: Sed. 3, b: Sed. 15, c: Sed. 17. Freundlich isotherms; Sed. 3: $Q=294C^{1.21}$, Sed. 15: $Q=52.3C^{0.734}$, Sed. 17: $Q=123C^{0.764}$.

C: the equilibrium concentration of BIAS in solution ($\mu\text{g/ml}$).

Q: the amount of BIAS adsorbed per unit of the river sediments ($\mu\text{g/g}$).

TABLE V. Percent Adsorption of BIAS by the River Sediments at Four Initial Concentrations

Sample	% BIAS Adsorbed ^{a)}			
	Initial concentration			
	2(mg/l)	4(mg/l)	10(mg/l)	18(mg/l)
Sed.3	73	77	78	83
Sed.15	31	30	24	20
Sed.17	54	54	46	40

a) mean of 2 determinations.

有機物量に関係することを報告している。今回の実験においても同様の結果が得られた。

5-2 POEn の脱離 脱離実験の結果を Table VI に示したが、底質に吸着した BIAS は一部は底質から脱離し、水に再溶解することが認められた。同一底質で見た場合、1 回目及び 2 回目の脱離率は、それぞれの濃度によりバラツキはあるが 2 回の脱離率を合計すると同様な値となった。これは Matthijsら¹²⁾ の LAS についての脱離実験と同様な傾向であった。また、彼らの実験で連続 2 回の脱離率の合計を底質間で比較すると 28—56% とバラツキが認められ、有機炭素含量の大きい底質は LAS の脱離率が小さい傾向であった。著者らの実験においても Table VI から明らかなように底質間でバラツキが認められ、No. 3 の 2 回の脱離率の合計は No. 15 及び 17 のその 1/2—1/3 であり、有機物の多い底質中の BIAS は脱離しにくい（残留性の高い）ことが推察された。このことから BIAS の底質への吸着及び脱離に関する要因の一つとして、底質中の有機物量に関与していると考えられた。しかし、No. 15 及び No. 17 は強熱減量が小さく、1.9 及び 2.4% と同様な値であったにもかかわらず No. 17 の脱離率は No. 15 のその 1/2 であり、NO. 15 より残留性の高いことが伺えた。小倉¹⁹⁾ らは底質の粒子径と重金属の関係进行调查し、粒子径が細くなる程重金属量

TABLE VI. Percent Desorption (T) of the Adsorbed BIAS During Two Successive Steps of Desorption with Water

Sample	% BIAS Desorption ^{a)}			
	Initial concentration			
	2(mg/l)	4(mg/l)	10(mg/l)	18(mg/l)
Sed.3 1st	7.0	7.8	6.2	7.7
2nd	4.6	2.6	2.9	6.1
Sum	11.6	10.4	9.1	13.8
Sed.15 1st	26.5	27.5	42.2	40.1
2nd	13.2	10.3	8.4	10.4
Sum	39.2	37.8	40.6	50.5
Sed.17 1st	20.6	16.7	17.0	20.9
2nd	3.4	5.6	4.0	8.6
Sum	24.0	22.3	21.0	29.5

a) mean of 2 determinations.

が多くなることを報告している。今回の調査で粒子径の測定はしていないが、Table I に示したように底質の形状は No. 15 が砂利状に対して No. 17 は粒子径の細かい砂状であったことから、重金属と同様 BIAS の残留性も底質の粒子径が関与していると考えられた。

以上の実験結果から、自然環境下において河川等に放出された BIAS はかなりの部分がそのまま底質へ移行し、吸着すると考えられた。底質に吸着された BIAS は一部は水に再溶解するが、有機物量の多い底質はこの傾向が小さく、残留性の高いことが示唆された。伊藤ら²⁾ は底質のような嫌気的条件下においては、好氣的条件下に比べて POEn の分解度が小さく、分解速度の遅いことを報告している。従って、降雨及び浚渫等による底質の物理的な排除がなく、POEn の使用量が増加し河川等への供給が継続することを考慮すれば、上記のことから BIAS は累積的に底質に蓄積することが推測された。今後、底質中における BIAS の生分解とその過程における中間生成物質及びその毒性¹⁹⁾ 等についての検討が重要な課題になると考えられる。

引用文献

- 1) 昭和 63 年化学工業統計年報 通商産業大臣官房調査統計部 平成元年 5 月。
- 2) 伊藤伸一、内藤昭治、畝本 力、油化学, **37**, 42 (1988)。
- 3) 化学物質と環境, 昭和 54 年度版 ケミカルアセスメント・アニュアルレポート, 環境庁環境保健部 保健調査室, 昭和 54 年 9 月。
- 4) 化学物質と環境, 昭和 58 年度版 ケミカルアセスメント・アニュアルレポート, 環境庁環境保健部 保健調査室, 昭和 58 年 12 月。
- 5) 田中 久, 小林規矩夫, 沼田 一, 水質汚濁研究, **7**, 294 (1984)。
- 6) 節田節子, 森 康明, 長谷川一夫, 内藤昭治, 水質汚濁研究, **5**, 1 (1982)。

- 7) 節田節子, 内藤昭治, 水質汚濁研究, **6**, 335 (1983).
- 8) 森 康明, 内藤昭治, 松下秀鶴, 衛生化学, **26**, 294 (1980).
- 9) 節田節子, 伊藤伸一, 宇都宮暁子, 内藤昭治, 衛生化学, **25**, 199 (1979).
- 10) 工場排水試験方法, JIS K 0102, 日本規格協会発行, 東京, 1986, P.73.
- 11) 昭和 50 年 10 月 28 日付, 環水管第 120 号, 「底質調査方法について」.
- 12) E. Matthijs, H. De Henau, *Tenside*, **22**, 299 (1985).
- 13) 宇都宮暁子, 内藤昭治, 富田 勲, 衛生化学, **35**, 152 (1989).
- 14) K. Urano, M. Saito, C. Murata, *Chemosphere*, **13**, 293 (1984).
- 15) 宇都宮暁子, 伊藤伸一, 節田節子, 内藤昭治, 下里武治, 衛生化学, **26**, 159 (1980).
- 16) H. Hon-nami, T. Hanya, *Jap. J. Limnol.* **41**, 1 (1980).
- 17) 天野耕二, 福島武彦, 稲葉一穂, 中杉修身, 水質汚濁研究, **12**, 505 (1989).
- 18) 小倉久子, 鎗田 功, 小林節子, 中島淳, 水質汚濁研究, **3**, 179 (1979).
- 19) K. Yoshimura, *JAOCs*, **63**, 1590 (1986).