家庭用合成洗剤の環境問題

大 場 健 吉

ライオン油脂(株)中央研究所環境衛生研究室 (東京都江戸川区平井 7-13-12)

Environmental Problems on Household Synthetic Detergents

Kenkichi Ōba

Environmental Hygiene Laboratory, Central Research Laboratories,
Lion Fat & Oil Co., Ltd. (7-13-12, Hirai, Edogawaku, Tokyo)

1 はじめに

従来、化学物質による環境汚染は、いわゆる有害物質といわれるものが工場排水とか廃煙として特定の排出源から出されることに起因することが多かった。しかしながら近年では、「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律¹⁾」制定の背景にあるように、PCBのように、毒物、劇物のような急性毒性の問題でもなく、また特定の排出源から出されるものでない、いわば化学工業により大量に生産される化学物質が製品などに使用され、それらの製品の使用、消費→廃棄を通じて不特定多数の排出源から環境に放出され、食物連鎖等を通じてわれわれ人間の健康に影響をおよぼすという問題が重要視されてきた。

合成洗剤の場合、使用後、各家庭をはじめ不特定多数の排出源から環境に放出されるわけであるが、安全性及び環境に与える影響については当初より各方面から研究・検討がなされている。本稿においては、環境汚染の面から合成洗剤が社会的に取り上げられた問題について、その実情と講じられてきた対策について述べる。

なお、ここで述べる合成洗剤とは、界面活性剤系の洗剤で、衣料用および台所用のものを取り扱うこととし、以下「洗剤」とも略称する。

2 化学物質の環境に与える影響に関する評価について

洗剤など一般に広く使用される化学物質については、その使用に当たって表-1に示したような観点から安全性、環境への影響を評価する必要がある。

本稿で述べる環境への影響については次のように考える。

洗剤の場合、使用後環境中に放出されるわけである

表-1 安全性評価項目

安	一般毒性	急性	慢性
	特殊毒性	変異誘発 発がん 奇形胎生	発がん 奇形胎生
	吸収・代謝・排泄	吸収・代謝・排泄	吸収・代謝・排泄
	生理作用	薬理作用	薬理作用
全	アレルギー	アレルギー	アレルギー
	皮膚刺激性	一次刺激 眼刺激 粘膜刺激	急性刺激 慢性刺激
	腐食性	腐食性	腐食性
	可燃性	可燃性	可燃性
性	有害物質	有害物質	有害物質
	労働衛生上の問題	労働衛生上の問題	労働衛生上の問題
	相乗毒性	相乗毒性	相乗毒性
	物理化学的性質	物理化学的性質	物理化学的性質
他物質との関連	生物分解性	生物分解性	生物分解性
環境(エコシステム)への影響	生殖・発達・生態	生殖・発達・生態	生殖・発達・生態
	蓄積性	蓄積性	蓄積性

図-1 廃棄物の被処理特性と望ましい廃棄処理システム

が、その放出源は各家庭をはじめ不特定多数にわたるのである。したがって洗剤の環境中に与える影響を検討、評価することはヒトに対する直接の安全性評価ではないが、さらにひろく生態系から考えた場合、物質循環を通して終局的にはヒトにも影響を及ぼす可能性を考え

る上で重要である。

洗剤に限らず、環境に廃棄される化学物質のもつべき被処理特性とそれが廃棄されたときの処理システムは、本来、図-1 の中の下欄に示したようなかたちにあることが理想である。

すなわち、洗剤など水系に廃棄される化学物質は、下水処理場で容易に分解（生分解）し、環境に受け入れられやすい形となって放出されるという被処理特性をもったものでなければならない。その点、合成洗剤の場合は、この考えに沿って日本においても数年前に生分解されやすい界面活性剤を主成分としたものに変換されている。

このように、洗剤は本来下水処理場で分解除去できるものであるが、日本においては処理施設の不足により多くは充分な処理を受けず、直接環境中に放出されているのが現状である。そのため、本来好ましくないことではあるが、洗剤が直接環境中に廃棄されることを考え、表-2 に示した項目についても考慮する必要がある。

3 合成洗剤成分と環境問題

ここでは、便宜上、洗剤の成分を界面活性剤とビルダー類に分け、界面活性剤については生分解性、水生生物および植物への影響、水道水質基準設定の理由および有

表-2 環境保全の面からみた検討項目

化学的な事項	被処理性と排水処理への影響
酸化の可能性、酸化の狀態	静置沈殿処理の場合
他の物質との相互作用の可能性	活性汚泥法処理の場合
不純物の存在	散水ろ床法処理の場合
分解の際の経路と分解生成物	余剰汚泥消化の場合
分析、定量法（特に微量定量法）	酸化池、ラグーン処理の場合
生分解性	浄化そう処理の場合
生分解の可能性（好気条件下でのスクリーニング）	土壌浸透処理の場合
低温時の生分解性	凝集沈殿、ろ過処理の場合
酸素の乏しい条件下での生分解性（微好気性）	塩素添加処理の場合
無酸素状態での生分解性（嫌気性生分解）	活性炭吸着処理の場合
分解最終生成物	鉄、石灰、バンド、あるいは多価電解質による沈殿
分解中間生成物、その分解性	イオン交換処理の場合
毒性試験	蓄積性、生体内濃縮性
バクテリアなど微生物によるスクリーニング	藻類など微小植物
魚類による急性毒性	魚類
藻類による急性毒性	貝類
陸生の植物に対する作用	鳥類
主要な、代表的な魚による慢性毒性	陸生植物類
下等な動植物による食物連鎖を考慮した慢性作用	特殊な作用
プランクトンなど微小植物への作用	重金属類の移動運搬
変異誘発性	スラッジや泥への蓄積
他物質との相互作用	スラッジや泥の中の物質の引き出し、放出
環境水中における命運、消失性	他物質との相乗作用によるあわ立ち
河川水中	富栄養化などへの関連性
湖水中	ヒトによる摂取に至る再循環性
感潮水域中（河口、入江）	
地下水中	

国名	年	1958	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971	1972	1973	1974	1975
イギリス		'58/8	漸進的ソフト化 (生分解度95% (家庭用合成洗剤))														
西ドイツ		'61/9	ソフト化立法 (生分解度80%)														
アメリカ		'63/5	SDA自発的切換声明 (生分解度80%)														
日本		'65/4	生分解性洗剤市場登場 (生分解度85%)														
フランス		'71/7	ソフト化(法令) (生分解度 80%)														
イタリア		'72/4	ソフト化(法令) (生分解度 80%)														
その他 ヨーロッパ 各国		Council of Europe * '68/9 生分解度80%の調印, '71/2実施															
		OECD, WMRG ** 生分解度測定法の国際的 アニオン決定 非イオン とり決めに着手 検討中															
		EC. 生分解度(アニオン, カチオン, 非イオン, 両性イオン) 90%以上決定															

* 加盟国：オーストリア、ベルギー、キプロス、フランス、西ドイツ、ギリシャ、アイルランド、アイスランド、イタリア、ルクセンブルグ、マルタ、オランダ、ノルウェー、スイス、トルコ、イギリス

** WMRG: Water Management Research Group

図-2 各国の合成洗剤ソフト化の状況

害物質の可溶化に関して、また、ビルダー類は、リン酸塩、けい光増白剤およびホウ酸塩に関して、それぞれ社会的にとりあげられている問題について述べる。

3-1 界面活性剤

洗剤の環境にかかわる問題は、主として、水質汚濁に関するものであり、各種の環境水系におけるあわ立ちが好ましくないといういわゆる美観上の問題と、環境（水生）生物への影響が、特にわが国では社会的に取り上げられている。

洗剤の有効成分である界面活性剤は、使用後家庭排水の一部として自然環境中に放棄されると落差のある河川水中などにおいて、0.5 mg/l 程度という極めて低い濃度であわ立つため、水面にあわが広く浮かび、美観を損ねることがある。また、従来より洗剤の人体に対する安全性への疑念が喧伝されていることから、これと、実験室的には数～10 数 mg/l の界面活性剤としての濃度で魚が死ぬということが結びつき、さらに都市近郊の汚濁河川などでの発ぼう状況から直視的にうける印象も加わって、水系に廃棄された洗剤が、水生生物に悪影響を及ぼすのではないかと、との懸念がもたれている。

3-1-1 合成洗剤（界面活性剤）の生分解性

戦後、アルキルベンゼンスルホン酸塩の開発により、これを界面活性剤として配合した合成洗剤が急激に普及した。しかしながら、当初用いられたテトラプロピレン型のスルホン酸塩（ABS）は、側鎖に分岐構造をもつため生物学的に分解しにくく、使用後、河川や下水処理場および放流水路において著しくあわ立つなどの問題を起こした。

わが国より数年はやく合成洗剤が普及した欧米においては、4 半世紀前から地表水のあわ立ちの問題が発生した。イギリスを初めとして、ドイツ、アメリカの諸国では、種々の機関によってこの問題を解決するために調査、研究がいち早く進められた結果、直鎖型のアルキルベンゼンスルホン酸塩（LAS）を主流とする生物学的に分解しやすい合成洗剤への転換（合成洗剤のソフト化）が実施された²⁾（図-2）。

わが国においても昭和40 年度より、これらの3 か国にひきつづき、世界で4 番目に業界により自主的に合成洗剤のソフト化が開始された（図-2）。

その後「合成洗剤のハード型からソフト型への転換を昭和 43 年度中に分解度 80% 以上とし、45 年度もしくはそれ以降は、最終目標として分解度 85% 以上とする」ことを主旨とした行政指導の下に合成洗剤のソフト化は着実に遂行された。通産省が行った昭和 46 年秋の調査では、合成洗剤の生分解度はすでに 96% 以上になっている³⁾。

われわれが経年的に行っている東京、大阪、京都および名古屋の主として家庭下水を処理する下水処理場と、千葉県の日田排水処理場の流入生下水の分析調査（図-3）や東京、大阪、京都および名古屋市周辺の、家庭下水で汚濁化した河川の分析調査からも同様の結果が得られている⁴⁾。

この合成洗剤のソフト化によって使用されるようになった LAS をはじめとした α -オレフィンスルホン酸塩（AOS）、高級アルコール硫酸エステル塩（AS）などの生分解性洗剤は、本来、下水道終末処理場で好気的条件下

* AES: 高級アルコールエトキシ硫酸塩

図-3 生下水中の易生分解性界面活性剤含有率

(4か所の下水処理場でのフィールド・テスト)

図-4 LAS 除去率と BOD 除去率との関係

表-3 下水処理によるアニオン界面活性剤の除去率および BOD, TOC, TOD

下水処理場		アニオン界面活性剤				BOD	TOC	TOD	
		LAS(%)	ABS(%)	AOS(%)	AS+AES(%)				
A	生下水	最小	67.5	5.0	1.2	12.9	94 mg/l	64.9 mg/l	187 mg/l
		最大	79.8	11.5	2.8	21.2	163	108.9	417
		平均	73.5	7.5	2.0	17.1	144	82.2	286
	処理水	最小	48.0	28.0	0.0	0.0	10	12.5	50
		最大	72.0	52.0	0.0	0.0	18	32.1	93
		平均	64.6	35.4	0.0	0.0	13	23.0	70
	除去率 (n=12)	最小	77.9	0.0	100	100	84.0%	53.5%	68.9%
		最大	97.4	81.6	100	100	92.7	85.1	80.3
		平均	86.1	39.2	100	100	92.1	71.4	75.0
B	生下水	最小	65.9	6.8	1.1	11.5	93 mg/l	69.1 mg/l	275 mg/l
		最大	78.2	12.9	2.2	19.9	220	117.1	401
		平均	74.7	8.2	1.9	15.7	132	93.3	357
	処理水	最小	31.1	19.5	0.0	0.0	7	24.0	103
		最大	80.5	68.9	0.0	0.0	18	44.9	166
		平均	59.9	40.1	0.0	0.0	15	36.7	132
	除去率 (n=8)	最小	58.3	0.0	100	100	86.2%	49.6%	56.4%
		最大	96.9	54.0	100	100	92.9	74.9	74.3
		平均	83.6	31.0	100	100	88.6	62.6	63.1

下で排水が処理される時、BOD, COD を指標とする一般有機物と同様に容易に分解除去されるものである(図-4⁵⁾)。

したがって、同時に下水道施設の整備されていた先述の欧米諸国(図-5⁶⁾)においては、合成洗剤のソフト化の成果が充分得られている²⁾。イギリスを例にとれば、1974 年の「合成洗剤技術委員会第 15 次レポート⁷⁾」にはテムズ川やリー川での界面活性剤濃度は、非常に満足すべき状態であるむねが報告されている。わが国の場合、欧米諸国と異なり下水道の普及率が低い(図-5)、その効果は顕著でなく、合成洗剤を含めた家庭排水はその多くが直接河川中に放流されているのが現状である。しかしながら、全く効果が得られていないわけではない。事実、生分解性洗剤に転換したことにより、下水道の敷設されているところでは他の一般有機汚濁物と共に合成洗剤は分解除去されている(表-3⁹⁾)。また環境中に直接放出されている場合でも、河川水中で徐々に分解している。典型的な汚濁河川である多摩川では、流域の人口が急激に増加しており、加えて洗剤の個人消費量が年々増加してきているにもかかわらず、河川水中の洗剤濃度がここ数年増加していないことも事実である(図-6⁹⁾)。しかも、これらの生分解性洗剤は最終的には、水や炭酸ガス等の無機物まで分解されるので¹⁰⁾、環境中に残留蓄積することもない。

3.1.2 水生生物、植物への影響

上述のように、わが国においては洗剤を含んだ生活排水のほとんどが直接河川などに放流されている。その結

図-5 各国の下水道普及率 (処理人口 / 総人口)

図-6 多摩川 (玉川浄水場) の水質経年変化

果、魚類をはじめとした水生生物あるいは水稻等の植物への影響が問題となってくるわけである。

現在、化学物質等の水生生物に対する影響をみる一つの指標として TL_m (半数致死濃度) が用いられている。洗剤について単純に TL_m と環境水系における実際の濃度とを比較してみると、LAS の TL_m はコイやメダカなどの淡水魚の場合、 2 mg/l 程度以上であり (表-4)、一方河川水中の濃度はこの程度¹¹⁾ のところがほとんどと思われ、人口が集中し、下水道が完備していない一部河川、たとえば多摩川下流においては 2 mg/l 前後になるところがある (図-6⁹⁾)。一般に、海水魚と淡水魚の TL_m を比較すると、LAS の場合、海水魚への作用の方が数倍強い。LAS のウニなど海産生物に与える影響は 0.2 mg/l 程度以上 (表-5) であるのに対し、各種排水による汚濁が進んでいるといわれる東京湾においても洗剤の濃度は $0 \sim 0.01 \text{ mg/l}$ 程度で、部分的に $0.1 \sim 0.2 \text{ mg/l}$ のところが測定された程度である¹²⁾。端的にこれらの数字を比較してみると、大部分の水系においては洗剤の水生生物への影響はないと考えられるが、一部汚濁の進んだところでは可能性も考えられる。

しかしながら現実の問題として、これまでに河川等において洗剤により魚介類に被害があったという報告はうけていないむねの政府見解もある¹³⁾。また、代表的な汚濁河川といわれている多摩川であわの下から魚がとれたり¹⁴⁾、死の川といわれた市川市の真間川でコイを放流したところ順調に育成しているという事例もある¹⁵⁾。実際にわれわれがコイを放流している地点の水を分析したところ洗剤濃度は 4.0 mg/l であった。

これには種々の要因が考えられるが、たとえば

表-4 洗剤の水生生物 (淡水) に与える影響

界面活性剤	供試生物	致死濃度 (mg/l)	研究者
LAS	Emerald shiners	96 hr TL_m 3.3	Thatcher ⁸⁹⁾
	Bluegills	4.0	
	Fathead minnows	4.2	
	Common shiners	4.9	
	Black bullheads	6.4	
ABS	Emerald shiners	7.4	Borst-lap ⁹⁰⁾
	Bluegills	8.2	
	Fathead minnows	11.3	
	Common shiners	17.0	
	Black bullheads	22.0	
		最小致死濃度 (ppm)	Pickering ⁹⁰⁾
C ₈ LAS		>100	
C ₁₀ LAS		50	
C ₁₂ LAS		5	
C ₁₄ LAS		1	
C ₁₆ LAS		1	
C ₁₈ LAS		15	
LAS	Fathead minnow	LAS濃度 (mg/l)	Pickering ⁹⁰⁾
		ふ化率 (%)	
		稚魚生存率 (%)	
		2.7 88.5 14.7	
		1.2 94.2 40.0	
LAS AS	コイ	0.63 92.7 79.5	浜村 ⁹¹⁾
		0.34 94.5 85.0	
		0 96.0 83.0	
LAS ABS AS	ヒメダカ	48 hr TL_m 2.2	大久保 ⁹²⁾
		2.0	
衣料用洗剤 (LAS系) 衣料用洗剤 (AS系) 台所用洗剤 (LAS系) 台所用洗剤 (AS系)	ヒメダカ	48 hr TL_m 4.0	中島 ⁹³⁾
		22.0, 36.5	
		4.4, 10.0	
衣料用洗剤 (LAS系) 衣料用洗剤 (AS系) 台所用洗剤 (LAS系) 台所用洗剤 (AS系)	ヒメダカ	24 hr TL_m 98.0	中島 ⁹³⁾
		13.0	
		26.0	
		28.3	

1) 各種水系における洗剤濃度が、実際にはさらに低い可能性がある。

現在、各種水系中の洗剤濃度を測定する際、メチレンブルー活性物質 (MBAS) を検出する比色分析法が一般に用いられている。河川などの水中には洗剤以外のMB-

表-5 洗剤の水生物 (海水) に与える影響

界面活性剤	供試生物	致死濃度 (mg/l)	研究者
LAS	端脚類	96 hr TL _m 最高許容濃度	Arthur ⁹⁴⁾
	巻貝 1	27 0.2~0.4	
	巻貝 2	9 0.4~1.0	
	巻貝 2	7 4.4で影響なし	
LAS	メジナ	48 hr TL _m 0.85, 1.3, 1.3	大久保 ⁹²⁾
	ドロメ	0.75, 0.66, 1.4	
	ムラサキウニ	発生阻害 0.4~0.25, 0.25~0.16	
	バフンウニ	" 0.4~0.25, 0.25~0.16	
ABS	メジナ	48 TL _m 2.8, 6.6, 4.2	大久保 ⁹²⁾
	ドロメ	4.0, 2.6, 4.8	
	ムラサキウニ	発生阻害 1.6~1.0, 1.0~0.63	
	バフンウニ	0.4~0.25	
AS	メジナ	48 hr TL _m 1.0, 1.3	
	ドロメ	0.92, 0.79	
	ムラサキウニ	発生阻害 2.5~1.6	
	バフンウニ	1.0~0.63, 0.4~0.25, 0.6~0.4	

AS が存在するため、この比色法で分析すると実際の洗剤濃度より高い結果がえられる。このようなことから、最近では洗剤だけを測定する分析法がいくつか開発されており^{16)~19)}、それによると、河川水をそのまま比色定量した場合には実際の LAS 濃度より 40~60% 高い測定値を与えるという報告もある¹⁹⁾。

2) 洗剤は河川水中においてフリーな形で存在するよりは、むしろ他の汚濁物質と複合体を形成し、その結果、魚毒性が弱まる可能性がある。たとえば、卵白アルブミンを AOS 水溶液に pH 7 付近で混合し、その溶液のヒメダカへの影響をみると、フリーの AOS より作用は弱くなる²⁰⁾。

3) LAS の場合、その生分解過程でまず側鎖の末端がカルボン酸に酸化されたもの、たとえば C₁₂-LAS の場合は、sulfophenylundecanoic acid が生じる。このものの魚毒性は分解を受ける前の LAS よりはるかに弱くなり^{21)~22)}、TL_m が 10,000 mg/l 以上であったという結果も得られている²²⁾。

4) 洗剤に使用されている LAS は、側鎖が C₁₂ を中心とした C₁₀~C₁₄ のものの混合物である。LAS の場合、より毒性の強い長鎖の方が分解を受けやすく、すばやく消失し²³⁾、鎖長の短い異性体は長鎖のものより分解は遅れるが魚毒性は弱い²⁴⁾。

5) 一方、洗剤の魚毒性は水の硬度に影響されることがわかっており、硬度の高い方が魚毒性は強い²⁵⁾。

以上のことから、洗剤の魚介類への影響は単に TL_m と環境濃度との比較だけで論ずることは適当でないといえよう。環境中で受ける生分解の過程に長時間を要する

ものについては、生分解を受ける前の洗剤の TL_m と生分解速度およびその過程で生じてくる中間生成物の TL_m との相関において、また、生分解し始めてから、その過程が短時間で終了するものについては生分解を受ける前の TL_m と生分解速度との相関において考える必要がある。実際の自然水系を実験室条件へシミュレートすることは難しいことではあるが、われわれがモデル化河川実験で生分解性と魚毒性との関係を検討した結果を紹介する。

連続流下式の人工モデル河川 (10 m 水路) を用いて、LAS がこの人工河川を流れつつ生分解を受けていく過程でのヒメダカの卵や成魚に与える影響をみた。

その結果、卵のふ化率においては MBAS 濃度 5~6 mg/l 程度でも影響がないものと思われる (図-7)。

また成魚については 図-8 に示すように、別に未分解の LAS を用いて A~F の各流域地点における MBAS 濃度にはほぼ合わせて調製した水溶液でのおおの成魚の生存率を調べ、人工河川における生存率と比較したところ、明らかに、人工河川での相当する MBAS 濃度における生存率の方が高いことが示された。この実験は上述

図-7 モデル河川実験—LAS 生分解とヒメダカ卵のふ化に及ぼす影響—

図-8 モデル河川実験—LAS 生分解とヒメダカ成魚に及ぼす影響—

した考え方の妥当性を一部裏付けている。

洗剤を含んだ生活排水のほとんどが下水処理場で処理されているイギリスでは、洗剤の魚に対する急性毒性の試験は、実際である長期にわたっての作用に対して十分な情報を与えるものではなく、すくなくとも自然の環境水系中にはおそらく洗剤の残分しか存在しないイギリスにおいては、生分解を受ける前の洗剤(raw surfactant)の魚毒性を試験することは現実的でないこと、また、洗剤の魚毒に関するいかなる問題も承知していないむねのことが「合成洗剤技術委員会」によって報告されている⁷⁾。

また、魚体内への蓄積性については、化学物質の審査及び製造に関する法律のガイドラインに示されている試験法とは異なる方法ではあるが、³⁵S、標識 LAS や ¹⁴C 標識 AOS それぞれの 5 mg/l 水溶液を和金に 3~243 hr 暴露した試験で蓄積性の無いことが認められている²⁸⁾。

¹⁴C 標識 LAS の 0.1~0.9 mg/l 水溶液にミジンコやヤナギバエ (fathead minnows) を 21~28 日間暴露した試験でも同様の結果が得られている¹⁰⁴⁾。

なお、洗剤の魚に対する作用については他の報告を参照されたい^{20), 27), 28)}。

植物に対する影響については、表-6 に示すように従来の報告からみると、特に水稻の場合、洗剤濃度 7 mg/l 程度以上で影響がみられるようである。実際に洗剤による影響が生ずる可能性については他の要素を除いて考えても上述の水生生物の場合と同様に考えられる。

3.1.3 水道水質基準の設定理由

水道水中の合成洗剤は、わが国の水道水質基準で ABS などのアニオン界面活性剤として、0.5 mg/l 以下と定められているが²⁹⁾、この設定理由が、ABS の安全性の面からであると誤解されているむきもある。アメリカの場合、わが国よりも数年前に同じ基準³⁰⁾をもって決められているが、その設定理由は、0.5 mg/l 以上の ABS 濃度では、飲料水として好ましくない味とあわ立ちを生じることにある³⁰⁾。もちろん、その際、安全性については詳細に検討された上でのことである³⁰⁾。

わが国の場合もその設定理由は、アメリカと同様である³¹⁾。近年合成洗剤の消費量が増加してきているソ連においても、界面活性剤として ABS など 4 種類が水道水質基準³²⁾に定められているが、基準値はいずれも 0.5 mg/l 以下であり、その設定理由はアメリカや日本と同様である^{32), 33)}。

WHO (世界保健機関) では、水道水の国際水質基準を推奨基準: 0.2 mg/l 以下、許容基準: 0.5 mg/l (いずれもアニオン界面活性剤) としているが、そこには洗剤はヒトの健康をそこなうものではないが、好ましくない作用として、味とあわが生ずるといった内容が明記されている⁸⁹⁾。

表-6 洗剤の植物に与える影響

界面活性剤	供試植物	影響濃度 (mg/l)	研究者
LAS	水 稲 (水耕)	7.5: 生育 (特に根) 阻害	吉野 ^{99), 100)}
LAS	水 稲 (水耕)	20: 茎数半減 54: 枯死 10: 収量半減	菅原ら ¹⁰⁸⁾
ABS	水 稲 (水耕)	10: 茎数半減 45: 枯死 10: 収量半減	
合成洗剤	水 稲 (水耕)	60~76: 枯死 14~18: 収量半減	
LAS ABS	水 稲 (砂耕)	50以上: 生育阻害	福家ら ¹⁰²⁾
合成洗剤	水 稲 (水耕)	0.5%: 発芽率 0%	
ABS	ベコニア (土壌)	25: 軽微な生育減退	Bingら ⁹⁵⁾
	ハッカ (土壌) カーネーション	50: 影響なし	
	ラディッシュ (土壌)	200: 生育減退なし	
	キ ク (土壌) カーネーション 金 魚 草 か ん 木 類	40: 先端生育への影響なし	
ABS	ヒマワリ (水耕) 大 麦	10: 生育阻害	Kleinら ⁹⁶⁾
	ヒマワリ (土壌)	10: 生育阻害	
	大 麦 (土壌) Lupinus albus	20: 影響なし (肥よく土壌)	
	Lupinus albus (土壌) の種子	20: 発芽促進	
ABS	樹 木	100: 影響なし	Ministry of Housing and Local Government ⁹⁷⁾
ABS	水 稲 (土壌)	100: 影響あり	佐 藤 ⁹⁸⁾
合成洗剤	水 稲 (水耕)	35: 生育抑制	柳田ら ¹⁰¹⁾
	水 稲 (土壌)	40~80: 生育促進作用	
	水 稲 (土壌)	1750: 生育収量阻害	

3.1.4 有害物質の可溶化

洗剤には、本来の性質として、水不溶性の物質を可溶化する作用を有する。このことから、河川水中で洗剤と PCB などの有害物質が共存したとき、洗剤が PCB などを可溶化して、水生生物への取り込みを促進させたりするのではないかと懸念がもたれている。図-9³⁴⁾に示すように、LAS などの洗剤のもつ他物質の可溶化作用は、cmc (ミセル形成臨界濃度) 以上の高濃度で生じるものである。実際には、一部の汚濁河川でみられる洗剤濃度は、2 mg/l 程度なので (表-7) PCB 等を可溶化することはない³⁴⁾。

図-9 LAS 濃度と溶解した PCB 濃度の関係

表-7 水およびアニオン界面活性剤 2 mg/l 水溶液における PCB の溶解度

ア ニ オ ン 界 面 活 性 剤			P C B の 溶 解 度
	水		0.34 mg/l
L	A	S	0.34
A		S	0.32
A	O	S	0.34

3-2 合成洗剤のリン酸塩と富栄養化

近年、わが国においても一部の湖で富栄養化現象がみられ、たとえば琵琶湖では、これを水源とした上水の臭気の原因として、藻類の発生が問題となった。

地表水、とくに湖の水がリン、窒素など水生生物の栄養素を多く含むようになり（肥よく化）、その結果、湖の生物生産性が増大する現象は富栄養化（eutrophication）といわれている。

富栄養化現象自体は自然に進行していくものである。この富栄養化の問題は、近年の急激な人口の集中化と生活様式の変化—物質文化の急激な進展—の結果として人の生活圏から排出される多種多様の廃棄物によってその進行が急激に加速されつつある、という点でとらえられているものである。

生物サイクルないしは、自然における物質循環という面から富栄養化を化学的にみれば、炭素、窒素、リンあるいはこれらが複合して関与する。これらの各要素のいずれが富栄養化において問題であるかについては各種の説がある。

たとえば、

- ・リン³⁵⁾ ならびにリンと窒素の比率³⁶⁾ を問題とする説
- ・窒素を問題とする説³⁷⁾
- ・炭素源を問題とする説³⁸⁾

などである。

赤潮の場合は、富栄養化も一要因ではあるが、さらに天候条件などにより要因が異なり、赤潮発生の直接の引き金となるものとしてビタミン類などがあるといわれている^{39), 40)}。

湖が富栄養化したとき大量に発生する藻類には 25 種前後の栄養素が必要であるが、それらのなかでも特に上

述した炭素、窒素、リンの三栄養素が重要であるといわれている。

炭素の場合、供給源である二酸化炭素は、大気から無限に供給されるのでこれをコントロールすることは不可能であるため、窒素、リンの供給量が藻の繁茂の要因とみられているが、窒素についても藻類の一部には窒素固定能力をもつものもあり、コントロールしやすさという観点から三物質のなかでもリンが最も注目されている³⁹⁾。

リンの供給源には多種多様のものが存在するが、その中で洗剤中のリン酸塩もとりあげられている。富栄養化の原因とされる栄養素には数種あり、しかもそれらの供給源は多岐にわたっている。その中で一栄養素であるリン、さらにはその一供給源でしかない洗剤中のリン酸塩だけを規制しても富栄養化の問題解決策とはならないことは明らかである。むしろ、各種栄養素を湖に入れないことが基本的なことであり、それには、下水処理、とくに高度処理を備えた下水処理場の整備が必要である。生活排水など人為的に排出されるリンは、下水処理によって湖等に入入することを防げる。処理方法として現在一般に行われている活性汚泥法は、有機炭素化合物の分解除去には充分であるが、リンの除去に関しては必ずしも満足できるものではない。しかしながら、この活性汚泥法を改良したり⁴¹⁾、さらに三次処理ないし高度処理することによってリンを充分に除去することが可能である。それらの方法には二次処理をうけた下水をさらに土壌ろ過法、電気透析法、電気化学的方法、ほうまつ分離法、活性炭吸着法、凝集法、液体イオン交換法、イオン交換樹脂法、溶媒抽出法など⁴²⁾、あるいは生物学的方法⁴³⁾などにより、より高度に窒素やリンを除去する方法がある。

欧米諸国においては、高度処理を備えた下水処理場の整備と並行して洗剤中のリン酸塩対策を行っているところもある。

[アメリカ]

洗剤中のリン酸塩規制の方向は当初、欧米、とくにアメリカで厳しかった。その理由は、アメリカの洗剤はリン酸塩の配合量が多く、70%程度も含有しているものもあり、さらに、洗剤の使用量も多量であったためか、たとえばエリー湖やオンタリオ湖などでは洗剤に由来するリンが、最も多い場合で、流入する全リン分の約 50% を占めるとの報告⁴⁵⁾ もあり、世論を刺激したためであった。そのため当初は各州都市があいついで規制、禁止令を発表して政治問題として活発化した。

しかしながらアメリカ FTC (Federal Trade Commission) がリン酸塩を含む洗剤が水質汚濁の重大要因になるとの警告ラベルを洗剤メーカーに要求して開かれた公聴会では⁴⁶⁾、次第に科学的な検討がされるようになり世論は冷静化した。当時の証言では、直ちに無リン洗剤への移行には反対であった^{47)~53)}。つまりリン酸塩の規制が

直ちに水質汚濁の解決とはならない、また無リン洗剤のなかには炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム塩などの配合が増加しているため、アルカリ度が高く、誤用、誤飲への配慮が必要となる。抜本的には、むしろ下水の高度処理により対策を実施すべきとのことであった。さらに、つづいて同内容の環境審議会、厚生教育福祉省、環境保護庁の共同発表もあり⁵⁴⁾、現在では五大湖周辺の一部の州で禁止を検討しているほかは、多くの地域で禁止、規制の実施の延期、修正などが行われている^{55), 56)}。

他国においても富栄養化の対策は下水処理等による水処理上の方策を基本におき、並行して、洗剤に配合されているリン酸塩がリン供給源の一部であることからその配合量を減少させようとする方向に進んでいる。

[西ドイツ]

本年(1975年)8月に立法化された新洗剤法に水の硬度に応じて段階的に洗剤の使用量を決めて使用することが盛り込まれている^{57), 58)}。この法律は「洗剤及び清浄剤の環境調和に関する法律」で、その主旨は洗剤の効用を低減させることなく、しかも下水の二次処理あるいは三次処理がかなり普及した状況下で、さらに富栄養化を防ぐべく環境への負荷を少なくし合理的な洗剤の使用を図っていくところにある。

これは西ドイツのように下水道・下水処理場の二次処理の発達したところで有効となるのである。

[カナダ]

リン酸塩の規制は、洗剤に約 8.7% (トリポリリン酸塩) 以下と決められている⁵⁹⁾。その代わり洗剤力保持のためアメリカで禁止されている NTA の配合も行われている⁶⁰⁾。

[スウェーデン]

洗剤中のリン酸塩の問題にかかわらず、スウェーデンの湖沼に必要なのは汚水の三次処理であり、現在、この三次処理を強力に実施することによって自然環境中のリンを除去している^{61)~63)}。カナダと同様、洗剤に NTA の配合も行われている⁶¹⁾。

[イギリス]

イギリスの場合は、河川中の天然のリン濃度が藻の生育に必要な臨界濃度より高いことから、洗剤中のリン酸塩を代替する必要は当面ないとの公式見解が表明されている^{61), 64)}。

[日本]

わが国においても洗剤中のリン酸塩の配合量の低減化が図られており、本年(1975年)1月より P_2O_5 として 15% (トリポリリン酸塩として約 26%) 以下となった⁶⁵⁾。さらに業界では、来年1月よりこれを P_2O_5 として 12% (トリポリリン酸塩として約 21%) まで下げる方向で努力している⁶⁶⁾。

このようなリン酸塩配合の低減化と共にリン酸塩に代

わるべき代替品の探索も各国で行われている。リン酸塩の代替品とは、リン酸塩に代わり性能的に有効であることはもちろんであるが安全性、経済性、環境に与える影響等すべて満たすものでなければならない。NTA は、この代替品として登場した最も有力なものであり、現在スウェーデン、カナダで広く使用されている。しかしながらアメリカにおいては、1970年12月 NTA の安全性に疑問があるとの発表があり⁶⁷⁾、洗剤の助剤としての NTA の使用をいったん中止した。その後 NTA の安全性試験が着々と行われ、使用には問題がないというデータも提出されており⁶⁸⁾、NTA は再び使用されるようになるであろうとのみかたもあるが、発がん性試験の問題もあり⁶⁹⁾、HEW (保健教育福祉省) は未だ公式見解を出していない。

NTA は好気的条件下においては生分解性は良く、活性汚泥法による二次処理により約 90% 除去され、その放流水は河川において約 2 マイル (3.2 km) 下流で完全に除去できると報告されている⁷⁰⁾。水処理による除去性は優れているが洗剤の助剤としての働きはリン酸塩には劣る。NTA のほかに、リン酸塩の代替品として EDTA、クエン酸等があるが、いずれもリン酸塩には経済性、性能等の点で及ばない。

3.3 けい光増白剤

けい光増白剤の環境汚染の問題は、井水への混入⁷¹⁾、あるいは、スウェーデンにおいて魚体に蓄積していた⁷²⁾というようなことで5年ほど前に取りあげられたことがある。また、同じころ、昭和45年7月に、わが国においてガーゼマスク、紙ナプキンに使用されているけい光増白剤の発がん性について問題となった⁷³⁾。これは、ジアミノスチルベン系系⁷⁴⁾のものが、発がん性の疑いがある4-アミノスチルベンと混同されたため起こったものであるが、これら二つの問題が相まって社会的に問題とされた。けい光増白剤に発がん性のないことは、スウェーデンで開催された国際シンポジウム (1973年4月)⁷⁴⁾や、わが国の国立衛生試験所の試験⁷⁵⁾においても認められている。

スウェーデンにおいてけい光増白剤が、魚に蓄積しているという問題が新聞に報道されたことについての実情は次のようである⁷⁶⁾。

この魚体から検出されたけい光増白剤は、2,5-di(benzoxazole-2-yl) thiophene (DBT) という主に繊維工業で使用されていたものである。事実この魚のせい息していた上流の町の主要工業は、繊維工業であった。魚に蓄積するということは生分解性が良くないことを示すものであり、実験においてもこのことが確かめられている。この DBT は日本の洗剤には使用されていないがスウェーデンにおいても現在では使用されていない⁷⁶⁾。

日本の洗剤に配合されているけい光増白剤は、主とし

てジアミノスチルベン系のものであり、これらの希薄水溶液は、キセノンランプ（人工太陽光）によってまず *trans*→*cis*-光異性化を起こすが、やがて炭酸ガス、アンモニア、硫酸ナトリウムなどに分解する^{77)~79)}。また空気（酸素）によっても極めて容易に分解する^{77), 80), 81)}。

一方、下水処理場で処理される場合も、ジアミノスチルベン系けい光増白剤は、活性汚泥中の微生物によって分解、消化され、最終的には、無機物になることが確かめられている⁷⁷⁾。したがって自然界での蓄積性はないものとする。

微生物による分解のしやすさを、ひとつの指標として BOD（生物化学的酸素要求量）/TOD（理論酸素要求量）の比を用いて考えてみた場合、井上⁸²⁾によれば、BOD/TOD が 40% 以上あれば高率分解グループ、10~40% は中間グループ、10% 以下は低率分解グループとしている。これにしたがうと、表-8 に示すように、けい光増白剤 (3) は高率分解グループに、(1), (2), は中間グループ中、高率分解グループに近い所に位置する⁷⁷⁾。

表-8 けい光増白剤の生分解性

* JIS, ** 下水道試験法（直火 5 min 法）

けい光増白剤 No.	BOD (g/g)*	COD (g/g)**	TOD (g/g)	BOD/TOD (%)
1	0.44	1.20	2.32	19.0
2	0.61	1.22	2.35	25.9
3	0.89	0.93	2.32	42.2

構造式

また、洗剤を使用した後（下水道などに）排出される水溶性のジアミノスチルベン系けい光増白剤（下水中濃度約 5 ppm⁸³⁾）は浄水場で殺菌の目的で使用される程度の活性塩素（たとえば 10~20 ppm 活性塩素）で瞬時に分解するため下水道に混入するおそれはない⁸³⁾。

井戸水にけい光増白剤が含まれていたことについては次のようである。従来、深井戸の水は良質であるという観念が一般に通用していたが、小机の研究⁷¹⁾によると、都心にある 50 か所の深井戸（20~200 m）の水質を検査してみたところ、井戸の深さとは無関係に多数のものに尿管由来と考えられる汚染が認められ化学的にも汚染の徴は顕著で無条件で飲用可能と判定できるものは 1 件もなく、また大多数の深井戸にけい光が認められ、このけい光は洗剤由来のけい光増白剤によるものと考えられる、

というものである。これは井戸水のけい光が下水混入の指標になりうることを示し、今日では深井戸といえども直ちに飲用可能ではないことを示している。下水に限らず今日では肥料、農薬、土壌改質剤等の使用と建築、土木などの工事が相まって地下水が汚染されることもあり、地下水の飲用は井戸によって適、不適があることを認識することも必要である。

3.4 ホウ酸塩

衣料用の洗剤には被洗物を漂白する目的でホウ酸塩がごく少量ではあるが配合されているものもある。灌漑用水中に含まれるホウ素の農作物や魚類に与える影響については、強い作物の場合、その許容濃度は 2~3 mg/l 程度、弱い作物は 1 mg/l かそれ以下、魚類（マス）の TL_m は 1,000 mg/l 以上（硬水 18°C, 24 hr）という報告がある⁸⁴⁾。イギリスの官民合同で設立されている「合成洗剤技術委員会」では灌漑用水中のホウ素の濃度が増加していくことを懸念して 1968 年以来、河川水中のホウ素の濃度を経年的に調査している^{77), 84), 85)}。

その結果によればテムズ川やリー川の場合、ホウ素の濃度はそれほど高くなく（0.5 mg/l 程度以下）また経年的に増加している傾向もみられない。そしてホウ素による悪い影響は発生していないことが示されている。わが国の場合、ホウ酸塩の配合されている洗剤はほとんどないので問題にはならない。

4 合成洗剤と粉セッケン

最近、消費者の一部には昔の粉セッケンにもどらうという声がある。この背景には、合成洗剤を含めた化学品に対する一種の恐怖感が根底にあり、セッケンが皮膚にマイルドであるという日常の感触を通して感じられるものも相まった、いわば感覚的に生ずる合成洗剤の安全性への不安が基本にある。

これに加うに、わが国の場合、合成洗剤のソフト化後も河川のあわ立ち問題が解消しないことから粉セッケンに転換すれば水質汚濁、あるいは水生生物への影響に対する不安が解決するのではないかと期待もある。

ここでは後者の問題について考えてみる。粉セッケンの場合、河川水中で金属セッケンを生成するため、あわ立ち現象は余りみられなくなるであろうが、逆に有機物汚濁は 3~4 倍程度になろう。これは、粉セッケンで合成洗剤に相当する洗浄力をうるためには、界面活性剤成分（有機物）で比較して約 3~4 倍の量を使用する必要があるためである⁸⁶⁾。

一方、生分解性など環境受容性の問題については、本来自然界には油脂から誘導される物質は多く存在しており、取りたてて多くのデータはとられていないが本質的にはセッケンは環境に受け入れられやすいものである。

しかしながら、本題とははなれるが、「粉セッケンに

もどる」問題については資源（原料）あるいは経済的な面などを加味した上で総合的に判断されるべきものと考ええる。

5 今後の問題

洗剤を含めた化学物質等による環境汚染を防止するには下水道の整備がまず基本的なことである。洗剤に限ってみても、環境汚濁の面から取り上げられている個々の配合物についてそれぞれ対処していくことも必要であるが、また、同時にそれらの問題を包括して解決するには下水道の整備が重要である。わが国の場合、下水道の普及率が低いこと排水の多くの部分が直接河川などに流入している。しかしながら、現状でことを考える場合、下水処理を受けずに直接環境中に放出されたときに、自然界でよりすみやかに生分解を受けるような洗剤を指向していくことも必要である。このことは、ひいては下水道に排出される場合の処理場での易処理性にもつながってくることもある。

既述のように LAS は好氣的条件下で生物によって分解され自然のサイクルに受け入れられるものである。その分解過程においてアルキル基が $C_8 \sim C_{10}$ 程度まで分解するとメチレンブルー比色法では検出されず、界面活性をもたなくなり水中であわが立たなくなる。生分解はさらに進行して最終的には CO_2 と H_2O など無機物まで分解するものであるが¹⁰⁾、洗剤によるあわ立ちが問題となった当初からこの時点 ($C_8 \sim C_{10}$ 程度までの分解) で LAS は生分解され Foam Pollution は解消するものと世界各国で考えられてきた。最近では有機性汚濁物を除去するという水質汚濁 (Water Pollution) 防止の立場から、有機炭素濃度の減少程度によって生分解性をみることも考えられている。現在、より生分解性のよい洗剤の開発も進んでおり、その点で AS や最近開発された AOS はセッケンに劣らず生分解性のよいものである (図-10¹¹⁾)。

(昭和 50 年 7 月 9 日受理)

図-10 各種界面活性剤の生分解性

文 献

- 財団法人通商産業調査会編“化学物質の審査及び製造等の規制に関する法規集—解説・関係政省令・通関手続等—” p. 1 (1974), 財団法人通商産業調査会 (東京)
- 富山新一, 油化学, **15** (9), 488 (1966)
- 通産省化学工業局“合成洗剤の生分解度試験方法にもとづく検査について” 47化局第 89 号 (昭和 47 年 3 月 28 日); 化学工業日報, 昭和 47 年 4 月 8 日号
- 大場健吉, 第 9 回 水質汚濁に関する シンポジウム講演発表, 1975 年 2 月 17 日, 東京; 大場ら, 用水と廃水, 投稿中
- T.E. Brenner, “Field Tests of LAS Biodegradability, The Soap and Detergent Association Scientific and Technical Report No. 2” p. 36 (1965/9), The Soap and Detergent Association (New York)
- 日本下水道協会“わたしたちのくらしを守る下水道”(パンフレット) (1975), 日本下水道協会 (東京)
- Department of the Environment, “Fifteenth Progress Report of the Standing Technical Committee on Synthetic Detergents” Her Majesty's Stationery Office (1974) (London)
- 関口一ら, 油化学, **24** (5), 31 (1975)
- 河添佑之助編, “水道年鑑, 1973 年版” p. 42, 水道産業新聞社 (大阪); 東京都水道局“東京都水道事業年報, 昭和 46 年度版—昭和 48 年度版”(東京都水道局) (東京)
- R.D. Swisher, “Surfactant Science Series, Vol. 3—Surfactant Biodegradation” p. 275, (1970), Marcel Dekker, Inc., (New York)
- 東京都“都民を公害から防衛する計画” p. 229 (1974) 東京都 (東京); 東京都“昭和 49 年度水質測定計画に基づく測定結果”(昭和 50 年 6 月) 東京都 (東京)
- 大久保勝夫, 昭和 47 年度日本水産学会 春季大会発表 (1972/4, 東京)
- “参議院議員 峯山昭範君提出合成洗剤による健康被害及び環境汚染等に関する質問に対する答弁書” 内閣参質 71 第 13 号, 昭和 48 年 7 月 31 日
- 毎日新聞, 昭和 45 年 6 月 1 日号
- 東京新聞, 昭和 49 年 11 月 17 日号
- 安部喜也ら, 分析化学, **21**, 252 (1972)
- 安部喜也, *J. of the Oceanographical Society of Japan*, **21**, 1 (1973/2)
- 竹下降三ら, 日本薬学会第 95 回年会発表 (1975, 西の宮)
- 国弘和雄ら, 油化学, **24** (6), 385 (1975)
- 富山新一, *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries*, **40** (12), 1291 (1974)
- R.D. Swisher et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **41**, 746 (1964/11)
- 大久保勝夫, 未発表データ
- 藤原喜久夫ら, 日衛誌, **29** (6), 552 (1975)
- C. Borstlap, 表面, **3** (3), 60 (1965), 「第 4 回国際界面活性剤会議発表論文ダイジェスト特集」より
- P.W.A. Tövell et al., *Water Research*, **8**, 291 (1974)
- 滝田八広, 未発表データ
- P.W.A. Tövell et al., *Toxicology*, **4**, 17 (1975)
- P.D. Abel et al., *Water Research*, **9** (8), 759 (1975)
- “水道水水質基準に関する厚生省令” 第 11 号, 官報 1816 号, 昭和 41 年 5 月 6 日
- “Drinking Water Standard-Revised 1962”, U.S. Dept. of Health, Education & Welfare, Public Health Service Publication, No. 956 (1962); Federal Register, March 6 (1962), p. 2152

- 31) 水道協会雑誌, **371**, 34 (1965); 日本水道新聞, 昭和41年5月6日号
- 32) 岡沢和好 (訳), “ソ連の水基準” 水道協会雑誌, **487**, 40 (1975)
- 33) E.A. Mozhaev 私信 (1974年2月9日受信)
- 34) 石黒鉄郎, 日本公衆衛生雑誌, **20** (10), 633 (1973); **21** (1), 39 (1974)
- 35) F.J. Coughlin “People, Pollution and Eutrophication” Presented at APHA Engineering and Sanitation Section, San Francisco, California, Nov. 1 (1966), など
- 36) C.N. Sawyer, *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, **38**, 737 (1966)
- 37) J.H. Ryther *et al.*, *Science*, **171**, 1008 (1971)
- 38) L.E. Kuentzel, *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, **41**, 1737 (1969)
- 39) “Notes on Pollution” No. 41, June (1968), Ministry of Technology, London
- 40) 科学技術庁研究調整局, “内海水域の赤潮に関する総合研究報告書” (昭和46年), 科学技術庁研究調整局, 東京
- 41) R.D. Bargman *et al.*, (訳: 小堀), 下水道協会誌, **8**, 47 (1971/1) など
- 42) J.B. Nesbitt, *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, **41**, 701 (1969), など
- 43) 南部祥一, “水の汚染公害対策シンポジウム” p. 43 (1971) 日本ダム協会, (東京) など
- 44) Oil Paint and Drug Reporter, Sept 14 (1970); Advertising Age, May 18 (1970); “Detergents and the Environment”, Published by Lever Brothers Co., New York, N.Y. (1970)
- 45) H.S. Reuss, 23rd Report by the Committee on Government Operation, House Report No. 91-1004, Apr. 14 (1970); “Phosphates in Detergents and the Eutrophication of America's Waters” 23rd Report by the Committee on Government Operations, U. S. Government Printing Office, Washington (1970)
- 46) 読売新聞, 昭和46年1月26日号; *Wall Street Journal*, Jan., 26 (1971)
- 47) *Wall Street Journal*, Apr., 27 (1971)
- 48) *Advertising Age*, May, 3 (1971)
- 49) *Chem. Eng. News*, May, 3, p. 9 (1971)
- 50) *Chemical Week*, May, 5, p. 17 (1971)
- 51) *Wall Street Journal*, May, 5 (1971)
- 52) *Business Week*, July, 3 (1971)
- 53) *Water in the News*, July (1971)
- 54) *HEW News*, Sept., 15 (1971)
- 55) *Chemical Week*, Jan., 29, (1975)
- 56) *Water in the News*, May, 6 (1974); *Industry Week*, July. 1 (1974)
- 57) 朝日新聞, 昭和50年6月14日号
- 58) Bundesrat, Gesetzentwurf der Bundesregierung “Entwurf eines Gesetzes über die Umweltverträglichkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln (Waschmittelgesetz), (1974/3/29); 富山新一ら, 下水道協会誌, **11** (127), 1 (1974/12)
- 59) *Soap Cosmetics Chemical Specialties*, Dec. (1974) p. 14
- 60) *Industry Week* (Cleveland, Ohio), July. 1 (1974)
- 61) *Household & Personal Products Industry*, Nov. (1973)
- 62) *J. of Environmental Health*, Sept-Oct. (1973)
- 63) *Soap Cosmetics Chemical Specialties*, June. (1973)
- 64) “Eleventh Progress Report of the Standing Technical Committee on Synthetic Detergents”, Her Majesty's Stationery Office, London (1970)
- 65) 化学工業日報, 昭和49年12月17日号
- 66) 日本経済新聞, 昭和50年6月27日号
- 67) N. Chernoff *et al.*, “Maternal and fetal effect of NTA, NTA and cadmium, NTA and mercury, NTA and nutritional imbalance in mice and rats” Progress Report NIEHS, Dec., 1 (1970)
- 68) G.A. Nixon, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **18**, 398 (1971); G.A. Nolen *et al.*, *ibid.*, **23**, 222 (1972); J.A. Bundy *et al.*, *ibid.*, **25**, 48 (1973) など
- 69) *Soap Cosmetics Chemical Specialties*, Jan. (1975) p. 12; *Chicago Daily News*, Nov. 28 (1974); *HEW News*, Nov., 27 (1974)
- 70) K.S. Shumate *et al.*, *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, **42**, 631 (1970)
- 71) 小机弘之ら: 東京慈恵会医科大学雑誌, **84**, 381 (1969)
- 72) *Chemical Week*, Aug. 5 (1970); *Textile World*, New York, Aug. (1970)
- 73) サンケイ新聞, 昭和45年2月13日号; 昭和45年7月5日号
- 74) *Household & Personal Products Industry*, Aug. (1973) p. 38; The Center for Environmental Sciences Royal Institute of Technology, Stockholm: “Fluorescent Whiting Agents, MVC-Report 2” NFR, Statens naturvetenskapliga forskningsrad Swedish Natural Science Research Council, Stockholm (1973)
- 75) 小田嶋成和ら: 日本癌学会第32回総会記事, p. 184 (1973/10)
- 76) S. Jensen *et al.*, *Environmental Pollution*, **2-1**, 145 (1971)
- 77) 赤松昂ら, 染料と薬品, **18** (2), 2 (1973)
- 78) 赤松昂ら, 染料と薬品, **17**, 81 (1972)
- 79) 松尾昌李ら, 日化, **1972** (10), 1994
- 80) H.L. Needless *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 209 (1972)
- 81) H.L. Needless *et al.*, *Tex. Res. J.*, **42**, 261 (1972)
- 82) 井上善介, 用水と廃水, **14**, 142 (1972)
- 83) 赤松昂ら, 染料と薬品, **17** (2), 9 (1972)
- 84) Ministry of Housing and Local Government “Tenth Progress Report of the Standing Technical Committee on Synthetic Detergents” (1969), Her Majesty's Stationery Office (London)
- 85) Department of the Environment “Twelfth Progress Report of the Standing Technical Committee on Synthetic Detergents” (1971), Her Majesty's Stationery Office (London)
- 86) 日本石鹼洗剤工業会 “合成洗剤と粉石けん” (昭和49年9月) 日本石鹼洗剤工業会 (東京)
- 87) 富山新一, 油化学, **21** (6), 50 (1972)
- 88) World Health Organization “International Standards For Drinking-Water, Third Edition” (1971), World Health Organization (Geneva)
- 89) T.O. Thatcher *et al.*, “Acute Toxicity of Linear Alkylate Sulfonate (LAS) to Various Fish Species” presented at the 21st. Purdue Industrial Waste Conference, May 3-5, 1966; *Air & Wat. Pollut. Int. J.*, **10**, 585 (1966)
- 90) Q.H. Pickering *et al.*, *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, **42** (2), 243 (1970)

- 91) 浜村保, 染織ブラン, **1** (1), 5 (1971)
- 92) 大久保勝夫, 昭和 46 年度日本水産学会春季大会講演要旨集, p. 51
- 93) 中島文夫, 日本化学工業, **18** (186), 2 (1970)
- 94) J.W. Arthur, *Water Research*, **4**, 251 (1970)
- 95) A. Bing *et al.*, New York State Flower Growers Bulletin, (226) Sep. p. 4 (1964)
- 96) S.A. Klein *et al.*, *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, **35** (5), 636 (1963)
- 97) Ministry of Housing & Local Government "Third Progress Report of the Standing Technical Committee on Synthetic Detergent" Her Majesty's Stationery Office, London (1960)
- 98) 佐藤治郎, 用水と廃水, **8** (2), 94 (1966)
- 99) 吉野実, 土壤肥料学会関東支部大会講演要旨集, p. 3 (1971/4)
- 100) 吉野実, 農業技術, **29** (2), 63 (1974); 農林省農業技術研究所化学部作物栄養科第 2 研究室「農林水産生物の生物環境保全に関する研究, (3) 水質汚濁が農作物に与える影響の解析」昭和 45 年度研究成績, 昭和 46 年度研究成績, (1971/3, 1972/3)
- 101) 柳田明徳ら, 東京都公害研究所年報, **2**, p. 163 (1971)
- 102) 福家道子ら, 香川県農業試験場研究報告, (21), 28 (1971)
- 103) 菅原真治ら, 日本土壤肥料学会講演要旨集, p. 34 (1971)
- 104) R.A. Kimerle *et al.*, "Surfactant Struture and Aquatic Toxicity—CHAPT. 2—" Presented at a Symposium held in Burlington, Ontario at the Canada Center for Inland Waters, March 11-13, 1975. Sponsored by Standing Committee on the Scientific Basis for Water Quality Criteria of the International Joint Commission's Research Advisory Board.