総 説

界面活性剤の水系における環境適合性評価

都 島 康 彦

花王株式会社生物科学研究所

(〒321-34 栃木県芳賀郡市貝町赤羽 2606)

Environmental Compatibility Evaluation of Surfactants in Water

Yasuhiko TOSHIMA

Biological Science Laboratories, Kao Corporation

(2606, Akabane, Ichikai-machi, Haga-gun, Tochigi-ken, 〒321-34)

The exposure of chemical substances to human beings through any kind of contact with water is used to dominate the discussion of the environmental problems of chemical substances in water. Recently, the effects of chemical substances on the ecosystem through water have also become a subject of discussion. This review describes the methods for biodegradation tests, aquatic toxicity tests, and simulation tests which are the main principles of environmental compatibility evaluation in water, and in addition demonstrates the most recent examples of evaluation for surfactants using these methods.

These new examples of evaluation are distinguished by the fact that the possibilities of ultimate biodegradation of surfactants are vigorously investigated and the aquatic toxicities of surfactants, including their intermediates, are evaluated thoroughly. On the development of surfactants which might in future be disposed of or released into the environment, it seems that each company is responsible for ascertaining their environmental compatibility before putting them on the market, and at the same time, the strategically important point for companies is to be able to conduct the most effective evaluation in the shortest time.

1 はじめに

既存の界面活性剤の安全性については、米国石鹼洗剤工業会の報告書¹⁾や厚生省のレビュー²⁾に詳しく報告されているように、それらの安全性の確立には多くの努力と歳月に負うところが大きい。従って、企業独自の新規界面活性剤の開発では、安全性評価にかなりの時間・コストが必要であることを、覚悟しなければならない。

化学物質の安全性といった場合、これまではヒトが議論の対象であり、水系環境問題も水系を経由した化学物質の人体暴露が議論の中心であった。事実、我が国の化審法（化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律）の評価体系も、新規化学物質が水系環境中で容易に分解するのか、また分解しない場合は魚介類を通してヒトに摂取され、健康を害することがないのか、という点について調べるものであり、理論上はその化学物質や分解代謝物の環境中の移動に基づいて評価されている。しかし、最終的にはヒトの社会生活に対する悪影響を防ぐこ

とになるはずではあるが、最近の水系環境問題は生態系そのものへの影響の有無も議論の対象になってきている。それが具体化された良い例として、Table-1 に EEC 第 12 次委員会指令付属書 VI の環境危険性分類をまとめたものを示した。たとえ易生分解性であっても、水生生物の急性毒性が設定基準より強い場合は、環境危険性ありとの判断になることもあり、水生生物に対する毒性値が危険性分類の大きな柱になっていることが分かる。

環境系に排出されることが予想される界面活性剤の環境適合性評価を行う際は、やみ(闇)雲に様々な試験を実施することは得策ではなく、適切な評価方法の選択により、より効率的な評価が必要とされる。環境適合性という言葉は、広義にはヒトに対する安全性も含むが、ここでは水系環境中の生態系を対象として用いることとし、以下にその評価方法と最新の評価例について解説したい。

Table-1 Classification on the basis of environmental effects¹⁾.

Items for long-term and/or delayed effects	Acute toxicity 96 h LC ₅₀ for fish, 48 h EC ₅₀ for Daphnia or 72 h IC ₅₀ for algae		
	≤ 1 mg/L	1 mg/L < and ≤ 10 mg/L	10 mg/L < and ≤ 100 mg/L
Readily degradable	R 50, N	Not classified	Not classified
Readily degradable and log Pow>3.0	R 50, R 53, N	R 51, R 53, N	Not classified
Not readily degradable	R 50, R 53, N	R 51, R 53, N	R 52, R 53
Not readily degradable and NOEC ²⁾ >1 mg/L for fish or Daphnia			Not classified

Items for long-term and/or delayed effects	Substances not falling under above criteria (e.g. solubility<1 mg/L)
Any suspected environmental risk (e.g. not readily degradable and log Pow>3.0)	R 52 and/or R 53
Readily degradable and NOEC of greater than a solubility limit for fish or Daphnia	Not classified

Risk phrases and symbol
 R 50 : Very toxic to aquatic organisms
 R 51 : Toxic to aquatic organisms
 R 52 : Harmful to aquatic organisms
 R 53 : May cause long-term adverse effects in the aquatic environment
 N : Symbol 'N'

1) The Table is summarized on the basis of Annex VI to Directive 93/21/EEC.

2) NOEC : No Observed Effect Concentration.

2 評価方法

環境適合性評価の柱をなすのは、生分解性試験と水生生物に対する毒性試験である。詳しい試験方法については各公定法を参考頂くこととし、あまり解説される機会のない、結果の解釈や若干の問題点、更にシミュレーション試験について述べる。

2.1 生分解性

環境系に排出されることが予想される新規の界面活性剤の開発は、その性能の一部として、良好な生分解性を有するものを目指すことが、現状ではもっとも賢明な策といえる。生分解性を見極める試験の例としては、OECD テストガイドライン³⁾に採択された各種の易分解性試験があるが、1992 年に改訂されたこれらの試験の概要を Table-2 に示した。いずれの試験も都市下水処理場や河川水等に由来する微生物と合成培地を使用し、被験物質の生分解性を調べるものである。

表中の分析方法のうち、生物化学的酸素要求量 (BOD)、二酸化炭素発生量による方法は、微生物による被験物質の酸化分解を知るものであり、バイオマスへの同化分を考慮すれば、完全酸化したと仮定する理論量で除した分解率が 60 % 程度の時でも、究極的 (完全) に生分解されていることが充分考えられる。一方、溶存有機炭素 (DOC) の存在は何らかの有機物の存在を表している。有機物としては、被験物質あるいは増殖した微

生物に由来するものが考えられるため、これを区別するには、被験物質や予想される中間代謝物の定量を実施する必要がある。また DOC 分解率 (除去率) が高い場合でも、被験物質の固体への吸着性がある場合や難水溶性の場合では、物理的な除去が数値に反映していることがあるので、BOD による試験結果もあわせて考える必要がある。界面活性剤の使用後、全量が処理場で処理される系での使用では、DOC 除去率が高いことで目的を達する場合もあり得る。

界面活性剤に限らず、化学物質の生分解性試験で注意が必要なのは被験物質濃度である。界面活性剤によってはここで示したような生分解性スクリーニング試験で採用されている高濃度において、微生物に対する呼吸阻害濃度が存在することが知られている⁴⁾。本来念頭に置くべき環境水中の濃度レベルは $\mu\text{g/L}$ オーダーかそれ以下であり、測定・分析精度の観点から通常実施される高濃度の生分解性試験結果が、本来の環境水中の生分解性を過少評価している可能性も示唆されている⁵⁾。従って、被験物質の本質的な生分解性を見極めるには、環境中濃度でできるだけ近づける必要がある。そのためには培養瓶を大型化し、被験物質添加量を変えずに濃度を下げたり、コスト面に難点があるが、放射性同位元素でラベル化した被験物質を用いる方法がある⁶⁾。

2.2 水生生物毒性

水生生物に対する毒性試験は、対象生物、暴露期間

Table—2 Ready biodegradation tests in OECD guideline.

	DOC Die-Away	CO ₂ Evolution (Modified Sturm test)	Modified MITI (I)	Closed bottle	Modified OECD screening	Manometric respirometry
Inoculum	Activated sludge, sewage effluents, surface waters, soils or a mixture of these	Activated sludge, sewage effluents, surface waters, soils or a mixture of these	Activated sludge (A mixture of sludge, surface soils, waters, <i>etc.</i> collected from no fewer than ten sites)	Secondary effluent of a treatment plant or laboratory-scale unit (Surface water as an alternative source)	Secondary effluent of a treatment plant or laboratory-scale unit	Activated sludge, sewage effluents, surface waters, soils or a mixture of these
Pre-conditioning of inoculum	Aeration of activated sludge or secondary effluent for 5~7 d if required	Aeration of activated sludge or secondary effluent for 5~7 d if required	At least one month's maintenance with synthetic sewage	Aeration of secondary effluent for 5~7 d if required	Aeration of secondary effluent for 5~7 d if required	Aeration of activated sludge or secondary effluent for 5~7 d if required
Concentration of inoculum	≤ 30 mg/L SS or ≤ 100 mL effluent/L ($10^7 \sim 10^8$ cells/L, approx.)	≤ 30 mg/L SS or ≤ 100 mL effluent/L ($10^7 \sim 10^8$ cells/L, approx.)	30 mg/L SS ($10^7 \sim 10^8$ cells/L, approx.)	≤ 5 mL effluent/L ($10^4 \sim 10^6$ cells/L, approx.)	0.5 mL effluent/L (10^5 cells/L, approx.)	≤ 30 mg/L SS or ≤ 100 mL effluent/L ($10^7 \sim 10^8$ cells/L, approx.)
Medium ¹⁾	Mineral medium (A)	Mineral medium (A)	Mineral medium (B)	Mineral medium (C)	Mineral medium (A), Trace elements, Yeast extract	Mineral medium (A)
Concentration of test substance	10~40 mg DOC/L	10~20 mg DOC/L	100 mg/L	2~10 mg/L 5~10 mg ThOD/L	10~40 mg DOC/L	100 mg/L 50~100 mg ThOD/L
Incubation conditions	Conical flasks, Shaking	Flasks, Aeration by passage of air	Automatic electrolytic BOD meter or respirom- eter, Stirring	BOD bottles, Standing	Conical flasks, Shaking	Respirometer, Stirring
Test temperature and duration	22±2 °C for 28 d	22±2 °C for 28 d	25±1 °C for 28 d	Constant temp. ±1 °C for 28 d	22±2 °C for 28 d	Constant temp. ±1 °C for 28 d
Analysis	DOC, Abiotic degradation (optional), Specific chemical, analysis, (optional)	CO ₂ evolution, DOC (optional)	BOD (Oxygen con- sumption), Specific chemical, analysis, DOC (optional)	BOD (Dissolved oxygen)	DOC, Abiotic degradation (optional), Specific chemical analysis (optional)	BOD (Oxygen consumption), Specific chemical analysis (optional), DOC (optional), Abiotic degradation
Pass level	70 % (DOC)	60 % (CO ₂ evolution)	60 % (BOD)	60 %	70 % (DOC)	60 % (BOD)

1) Concentration of elements in mineral medium (mg/L).

DOC=Dissolved Organic Carbon SS=Suspended Solids
ThOD=Theoretical Oxygen Demands
BOD=Biochemical Oxygen Demands

	(A)	(B)	(C)
P	116	29	11.6
N	1.3	1.3	0.13
Na	86	17.2	8.6
K	122	36.5	12.2
Mg	2.2	6.6	2.2
Ca	9.9	29.7	9.9
Fe	0.05~0.1	0.15	0.05~0.1
pH	7.4±0.2	preferably 7	

Table-3 Test methods for acute toxicity to fish.

	OECD	EPA	MAFF ¹⁾	JIS
Fish species	Zebra-fish, Carp, Fathead minnow, Red killifish, Guppy, Bluegill, Rainbow trout	Rainbow trout, Bluegill, Fathead minnow	Carp	Rainbow trout, Carp, Crucian carp, Red killifish, Guppy, etc.
Acclimation	At least 12 d	At least 14 d	At least 7 d	At least 7 d
Running method	Static, semi-static or flow through	Static, semi-static or flow through	Static or semi-static	Static, semi-static or flow through
Analysis	Concentration of test substance, pH, DO ²⁾ , Total hardness, Temperature	Concentration of test substance, pH, DO, Total hardness, TOC ³⁾ (or COD ⁴⁾), SS ⁵⁾ , Conductance, Acidity, Alkalinity	—	pH, Ca, Mg, Cl, DO Acidity (or Alkalinity), Turbidity
Temperature	Rainbow trout : 13~17°C Carp : 20~24°C the Others : 21~25°C	Bluegill, Fathead minnow : 22±1°C Rainbow trout : 12±1°C	20~28±2°C	e.g. Carp, Red killifish : 20~28°C Rainbow trout : 12~18°C
Maximum fish loading	1 g/L	0.5 g/L	1 g/L	1 g/L
Observation	At least at 24 h intervals (After 3 and 6 h if required)	At 24 h intervals	At 24 h intervals	After 24, 48 and 96 h (After 4 and 8 h if required)
Duration	96 h	96 h (Prolonged until 14 d if required)	48 h (Prolonged until 72 h if required)	96 h

1) MAFF : Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries of Japan

2) DO : Dissolved Oxygen

3) TOC : Total Organic Carbon

4) COD : Chemical Oxygen Demands

5) SS : Suspended Solids

A part of the Table is modified with the authors' permission.

(急性, 亜急性, 慢性)等の条件により様々な種類がある。分解性が良好であっても, 当初の環境中濃度と急性毒性の関係を知る必要があり, 中間代謝物を含めた, 亜急性, 慢性的な影響予測が必要な場合もある。ここでは水生生物毒性試験の基本となる急性毒性試験について示す。魚類を用いた急性毒性試験の公定法を Table-3 に示した⁷⁾。魚類急性毒性試験の結果は, 通常一定期間内で半数の供試魚が死亡する被験物質濃度 (半数致死濃度, LC₅₀) で表される。魚種は日本ではヒメダカ, コイが多用されているが, OECD テストガイドラインに示されたその他の魚種も国内の試験受託機関でほぼ実施可能である。

急性毒性試験の結果の解釈で問題となるのは, 毒性値がいくつなら良いとするかである。仮に多種の水生生物に対する長期毒性試験が実施でき, 無影響濃度 (No Observed Effect Concentration : NOEC) が得られたとすれば, その値以上の環境中濃度が予測されなければ良いことになる。例えば直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 (LAS) の NOEC は 0.1 mg/L を越える値に集中しており^{8), 9)}, 複数の種の急性毒性値との間にほぼ 1 オーダーの差がある¹⁰⁾。また, LAS 以外の既存の界面活性剤もほぼ同様な差を示すと判断されることから^{8), 9)}, 予測される環境中濃度¹¹⁾(PEC) と急性毒性値との差もこの程度確保できることが一つの判断基準となる。しかし, 急性毒性値は水生生物の種差に左右されることがあるため, データ数が限られる新規の界面活性剤については, 更に係数をかける必要がある。一例として

Table-4 Guidelines for using the ratio of EC 50 : PEC to determine the need for further aquatic toxicity testing.

Ratio EC 50/PEC	Test programme indicated
>100	No further aquatic toxicity testing required.
<100>1	Chronic toxicity of chemical to aquatic organisms should be determined
<10>1	Further acute toxicity testing required. Consideration of most sensitive species may guide testing towards additional algae, invertebrate or fish species.
<1	This indicates an acute aquatic toxicity hazard. No further aquatic toxicity testing therefore required unless further work results in PEC being revised downwards.

PEC : Potential Environmental Concentration.

AIS (欧州における界面活性剤の工業会) のガイドラインでは, 急性毒性値と PEC の比 (安全率) を 100 以上としており, それ以下の場合は慢性毒性試験や更に他の水生生物種による試験が必要であるとしている (Table-4)¹²⁾。

2・3 シミュレーション試験

これまでに述べた試験方法は, どの試験機関でも比較的簡便に再現性よいデータが得られることを目的の一つとして作られており, 化学物質を一次スクリーニングする意味が大きい。従ってこれらの方法は, 例えば生分解過程での水生生物毒性の変化, 生態系全体への影響等を直接知りたい場合には適さない。この点を解決しようとする試みがシミュレーション試験である。シミュレーション試験には河川水 (湖沼水), 下水処理, 底質, 土壌, 海水といった様々な評価対象があるが, ここでは主に河川水等の環境水を対象とした方法を中心に示す。Table-5 に化学物質に対する代表的なシミュレーション試験を示した¹³⁾。基本的な原理はダイアウェイ法, モデル流路 (人工河川), マイクロコズムから理解でき, その他の方法もこれらのいずれかに類似するものである。

シミュレーション試験としてのダイアウェイ法は, 先に述べた生分解性試験 (Table-2) の合成培地と添加微生物を河川水等で置き換えた試験と言える。開放系で比色法や DOC 等の直接分析を行えば, 河川水中懸濁物質による物理的除去を含む分解性が分かり, 閉鎖系の試験では BOD 測定やラベル化合物を用いることで, 究極的生分解性も知ることができる。ダイアウェイ法は実際の環境水における生分解性を知るものであるが, 水生生物毒性試験を環境水を用いて実施する場合もあり, 例えば Lewis と Wee¹⁴⁾はこの方法を用いてカチオン界面活性剤の毒性が河川水では弱くなることを確認している。

モデル流路は自然水系を流下する化学物質の, 連続的な生分解挙動を知ることができる。大場ら¹⁵⁾はこの方法を用い, LAS の生分解過程において魚毒性が弱くなることを確認しており, Intact な被験物質を対象とする従来の魚毒性試験と比較し, 環境要因を考慮した本法の有効性を示している。

マイクロコズムやモデルエコシステムはその名の示す通り, 生態系の構成要素・環境要因を極力取り込もうとする評価方法であり, 汎用性が得られれば理想的な評価方法と考えられる。

シミュレーション試験は, スクリーニング試験結果を更に裏付ける場合等に有効な評価方法であるが, ラベル化合物を用いない場合のダイアウェイ法を除き, コストが高い, 操作に熟練を要する等の障害も多い。また, さまざまな条件を含む環境水を直接使うこと等から, その再現性, 結果の判断基準についての検討が今後とも必要

Table-5.1 Representative simulation test methods (1).

System	Die-Away	
Reference	Wylie <i>et al.</i> (1982)	Anderson <i>et al.</i> (1990)
Test solution	River water	River water
Source of microorganisms	River water	River water and epilithic micro-organisms attached to stone in river
Test conditions	2.5 L, Dark, Test period 1 month	500 mL of water sample in 1-L Erlenmeyer flask. Incubation at 5 or 10°C in agitated incubator.
Concentration of test substance	0.1 mg/L	25 mg/L
Analysis	Degradability : $^{14}\text{CO}_2$, Water quality : DO, CaCO_3 , SS, $\text{NH}_3\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$, pH, Conductivity, Temp., MPN, ATP	MBAS
Characteristics	Rapid. Economical. Scattering of data is relatively large to evaluate the biodegradability.	Experimental data were fitted to a variety of possible kinetic models.

Table-5.2 Representative simulation test methods (2).

System	Stream model		
Reference	Oba <i>et al.</i> (1977)	Shimp <i>et al.</i> (1989)	Engelmann <i>et al.</i> (1978)
Test solution	Dechlorinated tap water	Mixture of water and river water (CaCO_3 : 125 mg/L)	Nutrient medium (DOC 300 ppm, $\text{PO}_4\text{-P}$ 4.6 ppm, organic N 51 ppm)
Source of microorganisms	Supernatant of activated sludge	River water, Sediment	
Test conditions	Stream with L. 1080 cm $\times$ W. 15 cm $\times$ D. 5 cm, Residence time 50 h, 20°C, DO 6~8 ppm	L. 20 m $\times$ W. 30 cm $\times$ D. 27 cm, Sediment D. 1~2 cm, Light 10 h/d, 20~25°C, DO 3 ppm, pH 7.5~8.0	50 mL vessel $\times$ 200 (over flow system), Residence time 5 h, pH 7.2
Concentration of test substance	10 ppm, flow rate 1.5 L/h (test sample : LAS)	0~2.1 ppm	Flow rate 34 mL/min
Analysis	MBAS, TOC and fish toxicity, <i>etc.</i> at each point	$^{14}\text{CO}_2$	
Characteristics	Quantitative and qualitative changes of test substance are continuously measured. Stabilization is needed after the addition of microorganism.	The importance of adaptation is emphasized. Model system in lab.	It takes 4 weeks to stabilize the conditions. Samples are available from each test vessel. River simulation model in lab.

であろう。

3 界面活性剤の環境適合性評価例

界面活性剤の開発では、上市前に十分な環境適合性を確保することが企業の責務であり、いかに短期間で効果的な評価ができるかが企業戦略上の重要なポイントになりつつある。また環境適合性評価が界面活性剤の基本性能の一部として、プロモーション上の訴求点になる場合もある。最近の評価の特徴として、究極的生分解性と親

化合物に限らない分解代謝物を含めた水生生物毒性の検討が中心になる場合が多い。評価の基本は2で示した試験方法であるが、いかに新しい技術を加味し効率的な評価を行うかがポイントである。新しい技術としては、評価技術だけでなく、評価の蓄積から生まれる分子設計技術も含まれてくることになる。以下に、新規に開発あるいは商業的応用がなされた界面活性剤についての、水系環境における適合性評価の例を紹介する。

Waters ら¹⁶⁾ は新規ジェステル型第四級アンモニウ

Table-5.3 Representative simulation test methods (3).

System	Lagoon	Microcosm	Model ecosystem
Reference	Walker & Leclerc (1973)	Porcella <i>et al.</i> (1982)	Metcalf (1974)
Test solution	River water	Nutrient medium	Inorganic salts (MgSO ₄ , K ₂ SO ₄ , CaCl ₂ , NaHCO ₃ , NH ₄ NO ₃ , K ₂ HPO ₄ , CaCO ₃ , NaSiO ₃ , FeCl ₃)
Source of microorganisms	River water	Sediment (or natural water)	Plankton from old aquarium water
Test conditions	Scale : 16 m×14 m×1.95 m with 12 streams (L. 14 m×W. 1 m×D. 1.5 m) Residence time 66 d, 6~18 °C, pH 7~8	Sylinder of φ15 cm×H. 75 cm with 15 cm depth of sediment and 2 cm of gas phase. Media are inletted from bottom and outletted from top. Semi-continuous flow system. Light, temperature, and stirring water phase are controlled. Residence time 10 d.	10×12×18 inch glass aquarium which contains sloping shelf and lake for plants, algae, Daphnia, snails, and fish. Plants are treated with radiolabeled test substances. pH 7.9, 26.7°C. Test period 33 d.
Concentration of test substance	Polutant (river water) is injected with 2.6 L/min.		1~5 mg (1~10 m Ci/mmol) was exposed to plant.
Analysis	Water quality, amount of organic substance, and number of microorganisms, <i>etc.</i> are measured at each point.	Gas analysis. Mass balance of materials.	Liquid scintillation, TLC
Characteristics	Lagoon simulation (like river model). Large scale (field) with long residence time.	Simulation of three phases (air/water/sediment). Cheap	Degradative pathway through various organisms can be examined.

Ditallow ester of 2,3-Dihydroxypropanetrimethylammonium chloride

Diester:monoester = 95:5

Fig.-1 Structure of DEQ.

3-Monoester of 2,3-dihydroxypropanetrimethylammonium chloride

2,3-Dihydroxypropanetrimethylammonium chloride
(Unesterified diol quaternary)

Fig.-2 Structure of DEQ degradation intermediates.

ム塩 (Fig.-1) とその加水分解物 (Fig.-2) について、生分解性と水生生物毒性を評価している。生分解性試験はOECD テストガイドラインの方法を中心に、二酸化炭素発生量測定による酸化分解性や (Table-6)、下水処理シミュレーション試験による DOC 除去率等から究極的生分解性を報告している。また PEC の概念を使用し、水生生物に対する毒性試験結果 (Table-7) から親化合物の安全率 (NOEC/PEC) は 430 であり、加水分解物のジオール型第四級アンモニウム塩のそれは $\sim 10^6$ (急性毒性試験における NOEC を使用) と極めて大きくなると結論している。この報告の試験種と評価結果は、先に示した EEC 第 12 次委員会指令の環境危険性分類を強く意識していると考えられ、グリーン運動の土壌があるヨーロッパの界面活性剤の開発において、環境適合性を有することが性能の一部として不可欠であることを色濃く反映しているものと考えられる。また、ごく最近では Puchta ら¹⁷⁾ が、別のタイプのジエステル型第四級アンモニウム塩について、同様の論法により報告を行っている。

Waters ら、Puchta らの報告では、環境水系に排出されるまでの物理化学的作用、あるいは分解予想から導き出される分解物の評価を実施しているが、著者らは新

Table-6 Ready biodegradability in the sturm test.

Test compound	Concentration (mg/L)	Yield CO ₂ (%)	Concentration (mg/L)	Yield CO ₂ (%)
DEQ	10	85	20	87
	10	94 ^a	20	85 ^a
3-Monoester	10	100 ^a	20	81 ^a
Unesterified diol quaternary	9	80	18	91 ^a

^a Tetrapropylbenzenesulfonate added in molar excess

Table-7 Aquatic toxicity of DEQ.

Test organism	Parameter determined	Aquatic toxicity (mg/L) DEQ
<i>Daphnia magna</i>	48 h EC ₅₀	7.7
Fish, trout (<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	96 h LC ₅₀	7.0
Algae	72 h NOEC	1.8 (Scenedesmus)
Bacteria (<i>Pseudomonas putida</i>)	16 h NOEC	130
<i>Daphnia magna</i>	21 d NOEC life cycle	1.0
Fish, trout	28 d NOEC growth	≥3.5

Fig.-3 Structure of EAA.

規のエステルアミド型ジ長鎖アミン塩 (Fig.-3) について、実際に生分解過程で一時的に産生する中間代謝物 (Fig.-4) を同定し、親化合物とともにその魚毒性を調べた¹⁸⁾。¹H-NMR 法による 2 種の生分解中間代謝物の消長を Fig.-5 に示した。¹H-NMR 法は培養液の濃縮程度の比較的簡単な前処理で、被験物質の分解挙動が追跡できる有用な解析手段である。生分解中間代謝物は、エステル、アミド両結合の加水分解と、次に生じる酸化的脱アミノ反応によって産生されると考えられた。これらの魚毒性試験を行った結果、中間代謝物の魚毒性は親化合物より更に弱く、実際上無害物質と考えられることから (Table-8)、この物質が高い環境適合性を有するものと判断した。

アルファスルホナト脂肪酸メチルエステル塩 (Fig.-

Fig.-4 Structure of EAA biodegradation intermediates.

Fig.-5 Time-course of EAA intermediates concentrations using ¹H-NMR analysis in biodegradation test.

6) の、洗剤への応用に際して、三浦ら¹⁹⁾が、環境適合性 (環境受容性と表現されている) を評価している。経時的にサンプリングした生分解性試験の培養液をヒメダカに暴露し、その魚毒性の変化をみており、BOD 分解率が 18 % に達すると魚毒性を認めなくなるとしている (Table-9)。この方法は先のシミュレーション試験のモデル流路による評価方法と共通の発想から出発していると考えられ、被験物質の生分解過程と魚毒性の変化の関係を、連続的な現象としてとらえることができる。なお最近 Masuda ら²⁰⁾はこの物質の生分解経路について検討を実施している。

アルキルポリグリコシド (APG) (Fig.-7) は、1970

Table-8 Acute toxicity of EAA, HEMPDA and HEMAL to red killifish.

Test substance	LC ₅₀ (mg/L)	
	48 h	96 h
EAA	66	66
HEMPDA	>1000 ^a	>1000 ^a
HEMAL	>1000 ^a	>1000 ^a

^a Limit test.

2-Sulfonatofatty acid methylester

Fig.-6 Structure of α -SF.

年に基本特性が報告されており²¹⁾、本邦では1989年に初めて食器用洗剤に使用されている²²⁾。著者らは大型の培養瓶を用い、5 mg/Lの低濃度で河川水によるダイアウエイ試験を行った²³⁾。その結果、14 d間のBOD、DOC生分解度は、それぞれ88%と98%であり、この物質の速やかな究極的生分解性が確認できた。また、被験物質はアルコールの2の位置に、主としてメチル分岐を持つアルコールから合成したが、APGを加水分解後、直鎖と分岐アルコールの消長をガスクロマトグラフィーで検討した結果、両者の生分解性に差は認められなかった。

4 ま と め

先に環境系に排出されることが予想される界面活性剤は、良好な生分解性を有するものを目指すことが賢明であると述べた。しかし、ともすると生分解性スクリーニング試験結果だけから界面活性剤間の優劣を競うことに終始しがちである。これでは真に優れた界面活性剤が我々の社会生活にもたらすであろう有益性を無視した結論にならざるをえない。従って、環境適合性は界面活性剤の有する基本性能の一部であるとの認識のもとに、様々な視点から評価を実施すべきであろう。

新規の界面活性剤の環境適合性評価の際には、環境中への排出量とその希釈、実際の環境系での生分解性や物理化学的性質による消失を念頭におき、中間代謝物を含めた生態系そのものへの影響検討が、今後ともますます重要になってくるものと思われる。

終わりに、EEC環境危険性分類をまとめるのに際し御協力を頂いたKao Corporation S. A., C. Cornet博士に深謝致します。

〔平成5年(1993年)12月30日受理〕

Table-9 Acute toxicity of α -SF to red killifish during the course of biodegradation.

Biodegradability (BOD/ThOD ¹⁾ , %)	Initial concentration of α -SF		
	LC ₀	LC ₅₀	LC ₁₀₀
0	1.8	2.4	3.2
5	2	3.2	5
7	5	7.1	10
18	>100	—	—
44	>100	—	—

1) ThOD: Theoretical Oxygen Demands.

A part of the Table is modified with the authors' permission.

Fig.-7 Structure of alkyl polyglycoside.

文 献

- 1) Arthur D. Little, Inc., "Environmental and Human Safety of Major Surfactants", Arthur D. Little, Inc., Massachusetts (1991)
- 2) 厚生省環境衛生局食品化学課編, "洗剤の毒性とその評価", 日本食品衛生協会 (1983)
- 3) OECD Guidelines for Testing of Chemicals, OECD, Paris (1992)
- 4) 吉村孝一, 樹田文八, 谷垣雅信, 川上高弘, 和田英俊, 佐々木住明, 用水と廃水, 22, 802 (1980)
- 5) R. J. Larson, Residue Rev., 85, 159 (1983)
- 6) R. J. Larson, A. G. Payne, Appl. Environ. Microbiol., 41, 621 (1981)
- 7) 田所 博, 前田正伸, 生態化学, 7 (4), 33 (1985)
- 8) M. A. Lewis, Wat. Res., 25, 101 (1991)
- 9) R. A. Kimerle, Tenside Surf. Det., 26, 169 (1989)
- 10) 菊地幹夫, 水環境学会誌, 16, 302 (1993)
- 11) W. F. Holman, "Aquatic Toxicology and Hazard Assessment: Fourth Conference", ASTM STP 737 (Edited by D. R. Branson and K. L. Dickson), American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA. (1981) p.159
- 12) H. D. Henau, C. M. Lee, P. A. Gilbert, Tenside Det., 23, 267 (1986)
- 13) K. Miura, Y. Toshima, S. Nakamura, T. Shigeoka, A. Tanoue, M. Takatsuki, M. Kitano, "H. A. Painter, Detailed Review Paper on Biodegradability Testing, Section A.9", OECD Test Guidelines Programme, in press.
- 14) M. A. Lewis, V. T. Wee, Environ. Toxicol. Chem., 2, 105 (1983)

- 15) 大場健吉, 杉山豊樹, 三浦千明, 森崎やよい, 日水誌, 43, 1001 (1977)
- 16) J. Waters, H. H. Kleiser, M. J. How, M. D. Barratt, R. R. Birch, R. J. Fletcher, S. D. Haigh, S. G. Hales, S. J. Marshall, T. C. Pestell, *Tenside Surf. Det.*, 28, 460 (1991)
- 17) R. Puchta, P. Krings, P. Sandkühler, *Tenside Surf. Det.*, 30, 186 (1993)
- 18) 都島康彦, 加藤 徹, 西山直宏, 継国孝司, 齊藤富貴子, 第 24 回洗浄に関するシンポジウム, 講演要旨集, 日本油化学協会 p.63 (1992)
- 19) 三浦千明, 小竹比呂志, 増田光輝, 平成 3 年度日本水産学会春季大会, 講演要旨集 p.60 (1991)
- 20) M. Masuda, H. Odake, K. Miura, K. Ito, K. Yamada, K. Oba, *J. Jpn. Oil Chem. Soc. (YUKAGAKU)*, 42, 905 (1993)
- 21) F. A. Hughes, B. W. Lew, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 47, 162 (1970)
- 22) 出口勝彦, ファインケミカル, 19 (1), 30 (1990)
- 23) Y. Toshima, T. Koike, N. Nishiyama, T. Tsugukuni, "Biodegradation and Aquatic Toxicity of Alkyl Polyglycoside", *J. Jpn. Oil Chem. Soc. (YUKAGAKU)*, to be submitted for publication.

《新刊図書案内》

書 名 : Nutrition and Disease Update: Heart Disease
 著 者 : David Kritchevsky, Ph.D. and Kenneth K. Carroll, Ph.D.
 発行所 : AOCS Press, PO Box 3489, Champaign, IL 61826-3489, USA
 (fax: 217-351-8091)
 発行年 : 1994年 3月
 書 式 : 7"×10", softbound, 288 pages
 I S B N : 0-935315-50-0
 価 格 : \$ 45(送料別)