低残留性化学物質の生態系毒性影響評価

今 村 はるみ*

環境中に放出される化学物質はそこに存在する生態系に影響を及ぼして、そのかく乱を引き起こし、環境汚染をもたらす可能性が考えられる。しかし、このような化学物質が環境中で物理的・化学的・生物学的な変化を受けた場合には、その化学構造に基づく物理的・化学的性状によって、一部の例外を除き一般に化学物質は不活性化され、環境残留性が低下し、生態系に及ぼす影響が減少される。このような低残留性化学物質は比較的水溶性が高く、微生物等による分解性も良い。さらに、生物への濃縮が起りにくい。

一方、環境では、放出された化学物質の終着点が水圏と考えられ、水圏中の水は化学物質の移動に重要な役割を果たしている。このため、化学物質の生態影響の評価には主に薄い細胞膜を有するため化学物質の生物体内への進入が容易で、かつ、その影響を受けやすい水生生物が指標生物として用いられている。また、水系環境の生物は非生物的環境と相互に作用し合い、その系内の明らかな食物網における食物連鎖や物質の循環を作り出し、一つの生態系を構成している。これら相互関係を有する生物群から成る生態系に対する化学物質の及ぼす影響評価は生態系の構成要素となる生物種による生態系毒性試験が有効とされている。

生態系毒性試験は生態系の生産者として栄養段階の底辺に位置する単細胞藻類の生長阻害試験(96hr EC₅₀)で、化学物質の藻類増殖に及ぼす影響を観察し、化学物質に対する感受性が高く、甲殻類稚仔など重要な水性無脊椎動物の類縁生物であるミジンコの急性遊泳阻害、繁殖試験で、無影響濃度と100%影響最低濃度を観察する。さらに、魚類急性毒性試験では最大無作用濃度、最少100%致死濃度及び半数致死濃度(LC₅₀)が求められる。しかし、化学物質により水系生態系が影響を受ける場合には以下の諸要因が関与す

ると考えられる。

1. 生態系の生物条件
感受性の種差、成長段階による差
2. 生態系の水質条件
(pH、硬度、塩分濃度、水温
共存物質など)
3. 生態系の生物種間における食物連鎖
4. 生態系の回復過程
(生残や耐性卵からの増殖)

これらの要因は前述の生態系毒性影響を評価する上であらかじめ把握することが重要である。

ここでは動物に対する急性毒性が低く、慢性効果の認められない、環境水中で容易に微生物分解を受ける界面活性剤に関する生態系毒性影響を主として略述する。

界面活性剤の生態系毒性影響

合成洗剤は日常生活において清潔な環境を保持し続けるために必要不可欠な物質であるが、家庭排水とともに未処理のまま環境に放出されており、この主成分である界面活性剤の環境中濃度は河川で0.2 ppm、海水で0.002 ppmである。現在使用されている界面活性剤は陰イオン系と非イオン系のものがほとんどである。陰イオン界面活性剤としては直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム(AOS)、硫酸アルキルポリオキシエチレンナトリウム(AES)、非イオン界面活性剤はポリオキシエチレンアルキルエーテル(AE)で代表される。これら界面活性剤は比較的生分解が良いが、それぞれの化学構造や水温によって生分解度が異なり、 $AE \geq AES$ 、 $AOS > LAS$ の順に生分解性が低下する¹⁾。(図-1)

また、魚類への濃縮は各々の化学構造、同族体のアルキル鎖の長短、エチレンオキシド(EO)の付加

* 東京水産大学海洋環境工学科
Harumi IMAMURA

図-1 界面活性剤の水温による生分解性¹⁾

モル数(表1)および、水中濃度によっても大きく左右される²⁻⁵⁾。それぞれの濃縮率は $AE < AES < LAS$ の順に高くなり、アルキル鎖長が短いほど、EO付加モル数大きい程低くなる。しかし、魚体内に取り込まれた界面活性剤は比較的速かに排泄される。

一方、ホ乳類に対する慢性毒性、変異原性、発ガン性はいずれも界面活性剤の影響が認められておらず、界面活性剤がホ乳類へ毒性作用影響を引き起こす危険性のないことがすでに示されている。

このような界面活性剤の

1. 藻類増殖に及ぼす影響
2. ミジンコの遊泳阻害
3. 魚類急性毒性影響

について、前述した水系生態系影響に關与する諸要因による影響を示す。

1. 藻類増殖に及ぼす影響

化学物質の影響を評価する際に供される藻類には、緑藻、ラン藻、珪藻があり、それらの生態学特性についてはすでに詳細にされている。それぞれの藻類は緑藻が主に淡水で、ラン藻や珪藻は淡水、汽水、海水とあらゆる水域に生存する。

界面活性剤の藻類に対する影響については若干報告されている。Hallは珪藻(*Navicula seminulum*)の直鎖AEに対する感受性を5日間の細胞分裂阻害では5～

表1 コイにおける界面活性剤の濃縮率

界面活性剤*	濃 縮 率
C_{12} -LAS	20
C_{12} -AS	1.5
C_{14} -AS	5.5
C_{16} -AS	59
C_{12} -AES (3)	18
C_{12} -AES (5)	4.7
C_{12} -AE (4)	240
C_{12} -AE (8)	100
C_{12} -AE (16)	1.8

* 曝露濃度：0.5 ppm 曝露時間：72時間

10mg/lであり、緑藻(*Selenastrum capricornutum*)の場合に比べ5～10倍 *Navicula Sp.* の感受性が高いことを報告している⁶⁾。また、山根らは洗剤の緑藻(*S. capricornutum*)における増殖阻害半数影響濃度(EC_{50})を表2のように報告している⁷⁾。

また、紺野らの *S. capricornutum* の増殖に及ぼす化学物質の影響の中で、LAS、AOS、AES、AEの藻類の対数増殖期における比増殖速度を求め、比増殖速度に対する化学物質の阻害影響を評価している⁸⁾。(表2)

両者を比較すると、LASを除く他の界面活性剤の EC_{50} の相異はアルキル鎖などの化学構造の違いによるものと考えられるが、いずれにしても、AEが最も低濃度で藻類の増殖阻害を引き起こすことがわかる。

一方、藻類の増殖阻害はAGP (Algal Growth Potential, 最大増殖量) を指標として評価する場合がある。しかし、化学物質が分解され易い場合には

表2 藻類における界面活性剤の EC_{50}

	EC_{50} (mg / l)	
LAS	8.3*	50-100**
AOS	—	45**
AES	14.0*	65**
AE	1.4*	4-8**

* 紺野ら：東京都環境科学研究所年報1987, 113-116 (1987)

** 山根ら：Water Res., 18, 1101-1105 (1984)

AGPより比増殖速度を指標にするのが有効と考えられる。さらに、供試生物の藻類には種類によって感受性⁹⁾、および藻類増殖量が異なることが知られている¹⁰⁾。又非イオン界面活性剤のEO付加モル数によっても増殖阻害影響が異なり、EOモル数の多いほど阻害性が低いと言われている。

以上述べた藻類の他に、大型藻類であるノリを指標生物として化学物質の影響評価が行われている。

ノリは日本の水産資源上重要であり、生活排水や産業排水などの流入する沿岸域に養殖されており、化学物質の影響を受けやすい。また、ライフサイクルの明確なノリは実験室内で容易に培養でき、幼芽や成長段階のはっきりした成葉を実験に供することができる。

ノリに対する化学物質の影響評価は細胞の生死^{11,12)}、光合成活性阻害¹³⁾、成長¹²⁾、に関する報告がなされている。短期間で簡便に影響を観察できる光合成活性阻害について、吉田らは¹⁴Cを用いて炭酸同化率を測定する¹⁴C法を改良し、細胞内に固定した炭素の一部を細胞外へ溶出する藻類の生理現象から、化学物質の光合成活性阻害量と細胞外溶出率から、化学物質の影響評価をしている^{14,15)}。

界面活性剤のノリへの影響はAEが0.49mg/lの濃度で有意に光合成活性阻害を引き起こし、EC₅₀が約6mg/lであることが示されたのに対し、LASでは5.0mg/lでも光合成活性阻害が認められていない。すなわち、AEは比較的低濃度でノリに影響を及ぼすことが示されている。

以上、界面活性剤に対する藻類の感受性は非イオン活性剤のAEが最も高く、AEは藻類に影響を及ぼすと考えられる。

2. ミジンコの遊泳阻害

指標生物のミジンコに対する化学物質の影響評価には主としてDaphnia pulex 及びDaphnia magnaの無脊椎動物が推奨されている。これらは日本で生息する生物で、生態学的な知見がすでに明らかにされており、実験室内で馴化ならびに培養が可能である。

化学物質に曝露されたミジンコは、接触の時間と濃度に対応して種々の中毒症状を示しながら死に至るので、毒性影響の指標として中毒症状の一部である遊泳阻害と死亡が取り上げられている。また、生物に及ぼす化学物質の影響は、通常成長段階により異なることが知られており、成長と感受性との対応も考慮しなければならない。ミジンコの仔虫の産出間隔は平均約3

表3 ミジンコにおける界面活性剤の急性毒性

	24h LC ₅₀ (mg / l)
L A S	2.3 - 5.2
A O S	14.0 - 15.6
A E S	18.9
A E	1.0 - 5.0

日であることから、14日間の繁殖性試験が遊泳阻害とともに化学物質の影響評価として使用されている。

遊泳阻害は化学物質を含む試験水に24時間曝露させ、100%阻害濃度及びEC₅₀を算出し評価する。

繁殖性試験では親の死亡率(LC₅₀)と繁殖能力(仔虫産出までの期間、仔虫産出数、雄出現数、休眠卵数)、中毒症状を観察し評価する。

界面活性剤のミジンコに対する急性毒性については界面活性剤の科学(フレグランスジャーナル社)に記載されているものについて、表3に示した。

いずれの界面活性剤も1mg/l以下の濃度では影響がみられないが、AEに対する感受性が最も高く現われる。

界面活性剤に対するミジンコの繁殖性に関してはほとんど報告されていないが、Comottoらは7日及び14日間ミジンコをLASに曝露させ、その濃縮、代謝を報告している¹⁶⁾。0.5mg/l以下の濃度曝露ではミジンコへの遊泳、繁殖に影響が観察されていない。

ミジンコの界面活性剤に対する毒性影響は藻類におけるそれとほぼ同じ傾向がみられる。すなわち、影響度はAES≤AOS<LAS<AEの順で高い。また、影響濃度がほぼ等しいことから、界面活性剤に対するミジンコおよび藻類の感受性はほぼ同じと推測される。

3. 魚類急性毒性影響

魚類に対する界面活性剤の致死作用(急性毒性)に関する研究は広く行われている。菊地らはヒメダカ成魚に対する48時間半数致死濃度(LC₅₀)を表4に示すように報告している¹⁷⁾。ここで界面活性剤の化学構造と魚毒性がアルキル鎖の長短やEO付加モル数によって、魚に対する影響は異なることを示した。

すなわち、LASやAOSでは同族体の中でアルキル鎖が長くなればなる程その毒性は増し、AESやAEではEO付加モル数が増加すればする程、毒性は減少する事が知られている。しかしながら、界面活性剤の急性毒性は魚の種類によってもかなり異なる事が知ら

表4 ヒメダカにおける界面活性剤の48時間LC₅₀

Surfactant	48h LC ₅₀ (mg/l)
C ₁₂ -LAS	12.0
C _{13/12/11/10} -LAS	10.0
C _{18/16/14} -AOS	1.8
C _{18/16} -AOS	0.81
C ₁₂ -AES (3)	36.0
C ₁₄ -AES (3)	6.0
C _{18/16} -AES (3)	1.5
C ₁₂ -AES (1)	42.0
C ₁₂ -AES (3)	69.0
C ₁₂ -AE (4)	3.0
C ₁₂ -AE (8)	3.6
C ₁₂ -AE (16)	25.0
C ₁₂ -AE (6.5)	3.3
C ₁₂ -AE (13)	12.0
C ₁₂ -AE (25)	>35.0
C _{18/16} -AE (10)	3.5
C _{18/16} -AE (20)	4.5
C _{18/16} -AE (30)	4.6

C₁₂: アルキル鎖の炭素数,
カッコ内はEO付加モル数

表5 界面活性剤の96時間LC₅₀

魚 種	96時間 LC ₅₀ , mg/l			
	LAS	AES	AOS	A E
ヤマメ	4.4	3.2	0.56	2.2
ニジマス	4.7	4.4	0.78	2.3
コイ	4.4	5.6	1.0	1.5
ボラ	1.3	1.5	0.70	2.9

れている¹⁸⁾。(表5)

急性毒性の強さはヤマメ、ニジマスではAOS>AE>AES>LAS, コイではAOS>AE>LAS>AES, ボラではAOS>LAS>AES>AEの順である。AOSはどの魚種に対しても急性毒性が強く、淡水魚では冷水域に棲む魚に強い影響を及ぼした。LASはヤマメやニジマスに対して毒性が弱くなり、AESとともに淡水魚に対して比較的毒性が弱く、海水魚に対しては強い影響が現われる。

表6 淡水魚のLC₅₀ (LAS)

淡 水 魚 名	48h LC ₅₀
ヒメダカ	4.0
エメラルドシャイナー (コイの一種)	3.3
コモンシャイナー (コイの一種)	4.9
ブルーギル (スズキの一種)	4.0
ブラックブルヘッド (ナマズの一種)	6.4
ドジョウ	14

(使用水硬度60ppm)

海産生物のTLM値 (LAS)

供 試 生 物	48h LC ₅₀
クボ貝	>12 ppm
モミジ貝	> 0.4
クモヒトデ	2.2
イソスジエビ	> 4.0
ヤツデヒトデ	1.6
バフンウニ	> 0.4
イトマキヒトデ	> 0.4
ムラサキウニ	> 0.8
ドロメ	1.4
コバルトスズメ	1.5
メジナ	1.3

淡水魚と海水魚に対するLASのLC₅₀を比較すると(表6), 淡水魚に比べ海水魚の方が毒性は強く現われている。この原因は水質条件(塩分)によるものと言われる。すなわち、魚類の急性毒性には前述した魚種の違いだけでなく水質条件が大きく関与することを若林らの報告が示している¹⁹⁾。水質条件のpHの影響はメダカのLASに対する24時間LC₅₀がpH5.5でpH7.0とpH8.5に比べやや低い。硬度の影響はLASで強く受け硬度の上昇に伴って著しく強くなる。AESもLASと同様であるが、AEはそれ程硬度の影響を受けない。塩分濃度はLASが最も影響を強く受け、塩分濃度が上昇すると毒性は強まり、0%のLC₅₀に比べ35%ではLC₅₀が1/6近く減少したが、AEはLAS程強い影響を受けない。さらに、溶存酸素や水温の影響は共に低くなる程、化学物質の毒性が強まることが知られている。

一方、生物種(魚種)によって急性毒性影響が異なることを示したが、魚の成長段階によっても影響は異

なことが知られている。一般に発眼卵は卵膜によって直接化学物質に曝露されないため、ふ化直後の仔魚 (Yolk sac fry) や卵のう吸収直後の稚魚 (postlarva) に比較して卵の感受性は弱い。界面活性剤を曝露させた場合でも、LAS, AOS, AE に対するニジマスの卵は仔魚の段階より 2.5~10 倍感受性が弱いことがわかる (図-2)。しかし、Yolk sac fry の段階と postlarva の段階におけるこれら界面活性剤に対する感受性は物質によって異なり、成長段階の違いに伴う感受性の変化量は $AOS > LAS > AE$ の順で高く一定でない。このように魚の発生初期に及ぼす化学物質の毒性影響はやはり魚種によっても異なる。

LAS に対するコイの LC_{50} は卵の時期が 13.5 mg/l, 2 日齢仔魚で約 5 mg/l, 15 日齢で 3 mg/l であるが、ニジマスの場合、卵で 5 mg/l, 4 日齢で 2 mg/l, 19 日齢で 3.5 mg/l である¹⁹⁾。ニジマスではふ化直後の仔魚で感受性が最も高く、コイではふ化後 15 日齢の方が高い。したがって、種々の化学物質に対する急性毒性は水質条件や生物条件によってかなり異なるため、環境中の諸要因を考慮しなければならない。

4. おわりに

現在広く使用されている洗剤に含まれる界面活性剤に対する水系における生態系毒性影響を述べてきたが、これらの研究はすでに農業をはじめとする化学物質で

行われている。また、化学物質に対する生態系毒性影響は実験生態系を用いた研究やマイクロエコシステムを用いた化学物質の運命予測の研究によっても評価している。いずれにおいても、環境中の生態系に及ぼす化学物質は非常に多くの要因によって影響を増減することが明らかとなっている。しかしながら、実験系ではできるだけ要因を simple にしなければ物質の影響が評価しにくい。したがって、化学物質による生態系への影響を評価するための研究は対象化学物質の蓄積されたデータを用いて自然環境に近く、かつ simple なモデルによる解析を行うかが重要であろう。また、指標生物の選択は化学物質の挙動と照し合わせながら行うべきであろう。

参 考 文 献

- 1) 菊地幹夫 (1985), 界面活性剤の河川水中での生分解, 日本水産学会誌, 51, 1859-1864
- 2) Kikuchi, M. et al. (1978), Uptake, distribution and elimination of sodium linear alkylbenzene sulfonate and sodium alkyl sulfate in carp, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2, 115-127
- 3) Kikuchi, M. et al. (1980), Bioaccumulation profiles of ^{35}S -labelled sodium linear alkylbenzene (oxyethylene) sulfate in carp (*Cyprinus carpio*). *Water Res.* 15, 251-256
- 4) Wakabayashi, M. et al. (1980), Effect of alkyl chain on the uptake, distribution, and excretion of ^{35}S -labelled alkyl sulfates in carp, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 4, 195-206
- 5) Wakabayashi, M. et al. (1987), Bioconcentration of alcohol ethoxylated in carp (*Cyprinus carpio*). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 13
- 6) Hall, R. H. (1973), An algal toxicity test used in the safety assessment of detergent components, Presented before the Thirty-Sixth Annual Meeting of the American Society of Limnology and Oceanography Inc., Salt Lake City, Utah-June 12.
- 7) Yamana, A. N. et al. (1984), The growth inhibition of planktonic algae due to surfactants used in washing agents, *Water Res.* 18, 1101-1105
- 8) 紺野良子他, (1987) 藻類の増殖に及ぼす化学物質の影響, 東京都環境科学研究所年報 1987, 113-116
- 9) Davis, E. M. et al. (1967), Biodegradability of nonionic and anionic surfactant by blue-green and green algae, Report to the Center for Research in Water Resources, NSF Grant NSF-GU-1963
- 10) 山根敦子他, (1984) 藻類の増殖に及ぼす洗たく用洗剤の影響, 水質汚濁研究, 7, 576-582

図-2 ニジマスの発生初期の界面活性剤の96時間 LC_{50} ¹⁸⁾
(A: 卵 B: 4 日齢仔魚 C: 19 日齢仔魚)

- 11) 松井敏夫他, (1972) ノリの幼芽, 成葉の生長におよぼす毒物・廃水の影響, 水処理技術, 13, 23
- 12) 榎本則行他, (1979) 市販合成洗剤がのりの生育に及ぼす影響濃度, 生態化学, 2, 2-8
- 13) 西沢一俊他, (1979) 藻類研究法 - 光合成・呼吸の測定 -, 初版, 共立出版, 413
- 14) Yoshida, T. et al. (1983) Standardization of test procedures and species in ecotoxicity assessments; an algal test to observe the photosynthetic activity of *Porphyra* sp. using radio isotope techniques, IUPAC pesticide chemistry, human welfare and environment, edited by J. Miyamoto, Pergamon Press, London, 545-549
- 15) Yoshida, T. et al. (1986). Evaluation of the effect of chemicals on aquatic ecosystem by observing the photosynthetic activity of a macrophyte, *Porphyra yezoensis*. 9, 207-214
- 16) Comotto, R. M. et al. (1979). Bioconcentration and metabolism of linear alkylbenzene sulfonate by daphnia and fathead minnows Aquat. Toxicol. ASTM STP 667, 232-250
- 17) Kikuchi, M. et al. (1984). Lethal response of some surfactant to Medaka (*Pryzias latipes*) with relation to chemical structure. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 50, 1235-1240
- 18) 若林明子他, (1984) 洗剤に用いられる界面活性剤の魚毒性に関する研究, 東京都公害研究所年報 1984, 114-118
- 19) 若林明子他, (1986) 魚類の急性毒性に影響を与えるいくつかの因子について, 東京都環境科学研究所年報 1986, 102-104

製造ニュース

— ビルピットのスカム破碎・悪臭発生防止装置 —

「ビルピットエース」

日立機電工業㈱は、ビル街の悪臭問題解消にビルピットのスカム破碎・悪臭発生防止装置「ビルピットエース」を開発、オフィスビル、デパート、スーパーなどへ納入。特長は、1台で曝気・攪拌・スカム破碎を同時に行えるほか、構造簡単・軽量で据付・維持管理が容易で省エネ形。またビルピットと同じような用途として汚水中継ポンプ場には夜間の流入がないために、その間に嫌気性腐敗が進行し、悪臭と硫化水素の発生によって管きょの腐敗がおこるのでその防止にも利用できる。

日立機電工業株式会社
〒661 尼崎市下坂部3丁目11番1号
☎ (06) 499-4021 (大代表)