〈論 文〉

東京都内河川水中の界面活性剤の濃度分布と挙動

The distribution and fate of major surfactants in some river waters in Tokyo

菊 地 幹 夫* 渡 辺 のぶ子**
 Mikio KIKUCHI Nobuko WATANABE
 小河原 道 正** 紺 野 良 子**
 Michimasa OGAWARA Ryohko KONNO
 桜 井 博** 中 島 秀 和**
 Hiroshi SAKURAI Hidekazu NAKAJIMA

Abstract

The distribution and fate of major surfactants in some river waters in Tokyo were examined. The anionic surfactant concentration was high in the branch streams and low in the main streams. In its seasonal variations, it is high in winter and low in summer and fall. The anionic surfactant concentrations were closely connected with the methylene blue active substance concentrations. The composition of anionic surfactant is as follows: linear alkylbenzenesulfonates (LAS) $79.8 \pm 17.7\%$ (mean $\pm$ SD, $n=8$) and sulfates $10.3 \pm 6.5\%$ ($n=9$) in summer; LAS $81.9 \pm 6.1\%$ ($n=10$), α -olefin sulfonates (AOS) $2.6 \pm 0.6\%$ ($n=4$), and sulfates $7.9 \pm 6.4\%$ ($n=10$) in fall; LAS $72.7 \pm 7.2\%$ ($n=13$), AOS $2.5 \pm 1.1\%$ ($n=4$), and sulfates $23.2 \pm 6.0\%$ ($n=13$) in winter. The nonionic surfactant concentration is a small minority comprising only 10–11% of the anionic surfactant concentration in fall and winter. The composition of anionic surfactant or LAS composition in the river waters is somewhat different from that in the household synthetic detergent on market and depend on the season. This was caused by the adsorption, the deposition and the biodegradation in the river and the sewage disposal.

Key words: fate, surfactant, linear alkylbenzenesulfonates, detergent, biodegradation

1. はじめに

合成洗剤を含む生活排水の一部は、下水処理施設等で処理されないまま公共用水域に流入する。合成洗剤の主要成分である界面活性剤は、その種類によって魚等の水生生物に与える影響、実験室での生分解試験結果や下水処理場での分解特性などが大きく異なることが分かってきた^{1)~4)}。したがって、ある水域に流入した界面活性剤がそこに生息する水生生物にどの程度の影響を与えるかを評価するためには、その水域の全界面活性剤濃度とともに個々の界面活性剤の濃度を把握することが必要となる。また、これらの界面活性剤の水域への流入量と水域での挙動等を明らかにする必要がある。

このような視点から、本論文は、

- (1)メチレンブルー法 (JIS K0102-1981 30.1)⁵⁾で全陰イオン界面活性剤濃度を的確に把握できるか、
- (2)河川水中からはどのような種類の界面活性剤が検出されるか、
- (3)これらの界面活性剤はどのような挙動を示すか、を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 調査地点および試料

調査地点を Fig. 1 に示した。水域別、生活環境の保全に関する環境基準の類型別に都内10河川13地点を選定し、夏季(1983年8月2~3日)、秋季(1983年11月

* 東京都環境科学研究所 〒136 江東区新砂1-7-5, The Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection, Shinsuna 1, Koto-ku, Tokyo 136, Japan

** 東京都環境保全局 〒100 千代田区有楽町1-7-1, Environmental Protection Bureau, Tokyo Metropolitan Government, Yuraku-cho 1, Chiyoda-ku, Tokyo 100, Japan

Fig. 1 Sampling stations in Tokyo.

Notes:

No.	Station	The categories of water quality standard
1	The Tama River (the Wada Bridge)	AA
2	The Tama River (the Hamura Sluice)	A
3	The Tama River (the Den'enchofu Sluice)	C
4	The Minami-asa River	B
5	The Ooguri River	C
6	The No River (the Tenjinmori Bridge)	D
7	The No River (the junction of the Tama River)	D
8	The Karabori River	E
9	The Shirako River	E
10	The Shingashi River	E
11	The Edo River	A
12	The Naka River	D
13	The Ara River	D

8～9日)及び冬季(1984年2月7～8日)に各一回ずつ調査した。河川の流心で表層水を採取し、検水とした。ただし、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム(以下 AOS と略す)と非イオン界面活性剤は、河川水中での濃度が低いことを考慮して、多くの水質測定データのある多摩川田園調布堰上と汚濁の進んでいる4地点(南浅川、野川天神森橋、空堀川、白子川)のみで11月と2月の検水について測定した。

2.2 試薬

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(以下 LAS と略す。花王株式会社、組成 C_{10} 、3-5 ph(アルキル基の炭素数が10で、3-5の位置にスルホフェニル基をもつ異性体)8モル%、2 ph 2%; C_{11} 、3-6 ph 28%, 2 ph 7%; C_{12} 、3-6 ph 25%, 2 ph 6%; C_{13} 、3-7 ph 19%, 2 ph 3%; C_{14} 2%, 平均分子量

344)。AOS(A社、親油基組成 C_{16} 58%, C_{18} 42%, アルケニル基とヒドロキシル基の比 75.3:24.7, 平均分子量350.7)。硫酸アルキルポリ(オキシエチレン)=ナトリウム(以下 AES と略す。B社、アルキル基組成 C_{12} 約20%, C_{13} 約30%, C_{14} 約30%, C_{15} 約20%, 直鎖率 $78 \pm 2\%$, 平均エチレンオキシド付加モル数 3)。硫酸ドデシル=ナトリウム(関東化学株式会社)。ドデシル=ヘプタ(オキシエチレン)=エーテル(日光ケミカルズ株式会社)。Bond Elut C_{18} (Analytichem International, Inc., Calif., 500mg 吸着体)。アセトニトリル(関東化学株式会社、無蛍光溶媒)。その他の試薬は特級を用いた。

2.3 分析方法

前処理:文献⁶⁾を参考にして、検水を実験室に持ち帰った後直ちに以下のように前処理した。検水(メチレンブルー活性物質(以下 MBAS と略す)として約 $250 \mu\text{g}$ を含む)をガラス繊維ろ紙 GF/C(Whatman Ltd, U.K.)でろ過し、ろ紙上の残査を少量(検水量の2%以下)のメタノールで洗浄し、洗浄液をろ液に合わせた。得られた水溶液を4～6分割し、あらかじめ数 ml のメタノールと数 ml の蒸留水で洗浄した Bond Elut C_{18} に流速約30ml/分(減圧度15inchHg)で通した。水溶液を通し終えた後、Bond Elut C_{18} を数 ml の蒸留水で一度、3 ml の30%メタノールで二度洗浄した。(30%メタノールによる洗浄は、着色物質を除くために行った。ただし、8月と11月の検水の分析と AOS の分析では、30%メタノールによる洗浄は行っていない。)5 ml のメタノールで Bond Elut C_{18} に吸着された陰イオン界面活性剤を溶離させた。溶離液を合わせて定容にし、全陰イオン界面活性剤分析用、スルホネート型陰イオン界面活性剤(以下スルホネートと略す)分析用、LAS 分析用、予備用の検体に分割し、分析時まで冷暗所に保存した。AOS 分析には、MBAS として3～11mgを含む検水を同様に処理して検体を調製した。

全陰イオン界面活性剤濃度の定量:前処理済の検体をメチレンブルー法で分析した⁵⁾。

スルホネート濃度の定量:前処理済の検体を JIS K0102-1981 30.1 備考3により加水分解した後、メチレンブルー法で分析した⁵⁾。(加水分解による残存率は、LAS 97%, AOS 87%, AES 0%である。)

サルフェート型陰イオン界面活性剤(以下サルフェートと略す)濃度の算出:全陰イオン界面活性剤濃度からスルホネート濃度を差し引いて求めた⁵⁾。

LAS 濃度の定量:前処理済の検体に加温下で窒素ガスを吹きつけて乾固させた後、メタノール0.5または1 mlを加えて溶かし、高速液体クロマトグラフィー(以

下 HPLC と略す) で分析した⁶⁾。

HPLC の装置及び運転条件: ポンプ (日本分光工業株式会社, トライローター), 検出器 (日本分光工業株式会社, FP-550 型分光蛍光光度計, Ex221nm, Em284 nm), カラム (東ソー株式会社, TSK-ゲル ODS-120 T, 0.46φ×25cm), カラム温度 (40°C), 溶離液 (0.1M -NaClO₄ CH₃CN/H₂O (65/35)), 流速 0.6ml/分。AOS 濃度の定量: 前処理済の検体を濃縮乾固し, 0.5 N-H₂SO₄ を加えて加水分解し, 3 N-NaOH で中和し, 石油エーテルで洗浄した。水層から AOS をメチレンブルー錯体としてクロロホルムで抽出し, 5% プラチナ炭素を触媒として水素添加し, イオン交換樹脂で処理した後, 塩化チオニルでスルホニル=クロリドとした。これを四塩化炭素溶液とし, ガスクロマトグラフィー/マススペクトロメトリー (以下 GC/MS と略す) で定量した。

GC/MS の装置および運転条件: 本体 (株式会社島津製作所, LKB-9000 型ガスクロマトグラフ質量分析計), カラム (1% SE-30 Gas Chrom Q 60-80 メッシュ, バイレックス 3mm×1m), カラム温度 (180°C 恒温または 150-200°C を 5°C/分昇温), 注入口温度 (225°C), セパレータ温度 (230°C), イオン源温度 (250°C), キャリアガス (ヘリウム 30ml/分), イオン化電圧 (20eV), 加速電圧 (3.5kV)

その他の項目: MBAS, 非イオン界面活性剤, 生物化学的酸素要求量 (以下 BOD と略す) と塩化物イオンについては, 前記の前処理は行わずに JIS K0102-1981⁵⁾ で分析した。

全陰イオン界面活性剤, スルホネート, サルフェート, LAS, AOS と MBAS の濃度は, いずれも硫酸ドデシル=ナトリウムに換算して表示した。また各界面活性剤の定量下限値は, 全陰イオン界面活性剤, スルホネートとサルフェートでは 1 μg, LAS では 0.05 μg, AOS では 0.016mg/l, MBAS では 0.02mg/l, 非イオン界面活性剤では 0.1mg/l である。

3. 結 果

3.1 分析の前処理条件の検討

陰イオン界面活性剤 (MBAS として 24~31 μg) を蒸留水 1 l または河川水 1 l に添加し, Bond Elut C₁₈ による回収率を検討し, Table 1 に示した。LAS, AOS や AES は蒸留水または河川水中から好収率で回収できた。また, Bond Elut C₁₈ 一本当りにどの程度の負荷がかけられるか検討し, Table 2 に示した。河川水を対象とした場合, MBAS として 440 μg (検水量として 4 l) まで使用可能であることを確認した。そこで今回の調査では, Bond Elut C₁₈ 一本当りの負荷量を MBAS

Table 1 Recovery of the major surfactants by use of Bond Elut C₁₈

Sample	Surfactant*, μg/l			Recovery of the added surfactant, %
	Present	Added	Found	
Distilled water, 1 l	0	LAS 31.3	30.2	96.5
			31.5	101
			31.6	101
			30.9	98.7
			30.3	96.8
River water, 1 l	23.1	LAS 31.3	55.5	104
River water, 1 l	23.1	AOS 24.1	51.1	89.5
			46.1	95.4
River water, 1 l	23.1	AES 26.9	45.2	91.7
			50.8	103
			49.2	97.0
			49.9	99.6

* Determined as MBAS by methylene blue method

Table 2 The effect of sample volume of the river water on the observed LAS concentration

Sample volume of the river water*1 l	Observed LAS concentration*2 μg/l
0.5	109
1.0	106
2.0	118
4.0	107

* 1 The river water was treated by a Bond Elut C₁₈

* 2 Determined by HPLC

として約 50 μg とした。

3.2 夏季の界面活性剤濃度

都内 9 河川 11 地点での界面活性剤濃度を Fig. 2 に示す。採水の前日に小雨が降ったが, 採水当日は晴または曇であった。河川流量への降雨の影響は江戸川を除いてほとんどなかった。江戸川は, 7 月中旬以降に水源地に集中豪雨があり, 金町取水点では水量が多かった。水温は多摩川の和田橋が 16.9°C と低かったが, 他は 21.5~30.3°C, 平均で 24.9°C であった。

MBAS は 9 河川 9 地点で検出され, 最大値は, 空堀川の 2.35mg/l であり, 一方, 多摩川上流部の和田橋と羽村堰, 江戸川 (金町取水点) では定量下限値未満であった。

LAS は全地点で検出され, 最大値は空堀川の 1.78 mg/l であり, MBAS が定量下限値未満であった多摩川の和田橋, 羽村堰と江戸川では 0.003~0.004mg/l であった。

全陰イオン界面活性剤は MBAS の 73~100%, 平均で 81% (検体数 n = 9), LAS は MBAS の 36~83%,

Fig.2 Seasonal variations of the major surfactant concentrations in the river waters of each stations.
 At St.7 or 10, the surfactant concentration was not measured or not illustrated at August, 1983, respectively.
 At St.1,2 and 11, only LAS concentration was illustrated at August and November, 1983.
 AOS or nonionic surfactant was only measured at St. 3,4,6,8 and 9 on November, 1983 and February, 1984. In the other case AOS was included in unknown anionic surfactant.

平均で65% (n=8), サルフェートはMBASの1~17%, 平均で8% (n=9)を占めていた。多摩川の和田橋, 羽村堰と江戸川では, 全陰イオン界面活性剤濃度とサルフェート濃度は測定していない。また, 夏季の調査ではAOS濃度と非イオン界面活性剤濃度を測定していない。

3.3 秋季の界面活性剤濃度

都内10河川13地点での界面活性剤濃度を同じくFig. 2に示した。採水の前日2日間は雨で, 採水当日は晴または晴後所により小雨であった。水温は12.8~17.8°C 平均15.0°Cであった。

MBASは, 多摩川の和田橋と羽村堰を除いた10河川11地点で検出され, 最大値は空堀川の3.31mg/lであった。

LASは全地点で検出され, 最大値は2.37mg/l(空堀川), 最小値は0.003mg/l(多摩川羽村堰)であった。

AOSは測定した5地点中多摩川田園調布堰上を除く4地点で検出され, その検出範囲は0.016(南浅川, 野川天神森橋)~0.089mg/l(空堀川)であった。

非イオン界面活性剤は測定した5地点中多摩川田園調布堰上と野川天神森橋を除く3地点で検出され, その検出範囲は0.14(南浅川)~0.24mg/l(空堀川)であった。

全陰イオン界面活性剤はMBASの78~94%, 平均で88% (n=10), LASはMBASの63~79%, 平均で73% (n=11), AOSはMBASの2~3%, 平均で2% (n=4), サルフェートはMBASの1~18%, 平均で7% (n=10)を占めていた。

非イオン界面活性剤は, MBASの6~15%, 平均で9% (n=3)の濃度であった。多摩川和田橋, 羽村堰と江戸川では, 全陰イオン界面活性剤濃度とサルフェー

ト濃度は測定していない。

3.4 冬季の界面活性剤濃度

都内10河川13地点での界面活性剤濃度を同じくFig. 2に示した。採水日より前は晴天が続いていた。水温は2.2~9.0°C 平均で4.7°Cであった。

MBASは多摩川の和田橋と羽村堰を除いた10河川11地点で検出され, 最大値は白子川で4.29mg/lであった。

LASは全地点で検出され, 最大値は白子川の3.30mg/lであり, MBASが定量下限値未満であった多摩川の和田橋と羽村堰では0.01mg/lであった。なお, 多摩川の和田橋, 羽村堰と江戸川のLAS濃度は, 夏季, 秋季より数倍から数十倍も高かった。AOSは5地点中多摩川田園調布堰上を除く4地点で検出され, 濃度は0.024(南浅川)~0.147mg/l(白子川)であった。

非イオン界面活性剤は, 測定した5地点中多摩川田園調布堰上を除く4地点で検出され, その検出範囲は0.11(野川天神森橋)~0.43mg/l(白子川)であった。

全陰イオン界面活性剤はMBASの90~100%, 平均で97% (n=11), LASはMBASの56~81%, 平均で73% (n=11), AOSはMBASの1~3%, 平均で2% (n=4), サルフェートはMBASの12~35%, 平均で24% (n=11)を占めていた。

非イオン界面活性剤はMBAS濃度の8~10%, 平均で9% (n=4)の濃度であった。

3.5 界面活性剤の濃度分布

界面活性剤による汚染を生活環境の保全に関する環境基準の類型別にみると, いずれの界面活性剤についても, E類型で高く, AA, A類型で低い傾向がある。一つの水系を多摩川を例としてみると, 人口密度が低い本川の上流部では濃度が低く, 人口密度の高い支川

Table 3 Characteristics of LAS in the river waters.

Day	Sampling station	Characteristics of LAS	
		Carbon number of alkyl chain	2ph, mol%
Aug.1983	Upper or branch stream	11.52±0.08(n=7)	14.6±3.1(n=7)
	Mid-or down-stream	11.38±0.26(n=4)	6.1±3.8(n=4)
	Total	11.46±0.17(n=11)	11.5±5.3(n=11)
Nov.1983	Upper or branch stream	11.56±0.04(n=9)	14.7±2.1(n=9)
	Mid-or down-stream	11.42±0.18(n=4)	10.9±2.1(n=4)
	Total	11.52±0.12(n=13)	13.5±2.7(n=13)
Feb.1984	Upper or branch stream	11.61±0.06(n=9)	16.7±1.7(n=9)
	Mid-or down-stream	11.45±0.15(n=4)	11.9±5.4(n=4)
	Total	11.56±0.12(n=13)	15.3±3.8(n=13)

Upper or branch stream: St. 1,2,4,5,6,7,8,9,and10.

Mid- or downstream: St.3,11,12,and13.

2ph represents LAS isomers containing 2-sulfophenyl group.

や本川中流部で濃度が高い。また、冬に高く夏や秋に低い。

3.6 河川水中の界面活性剤の組成

河川水中でLASの占める割合は、水温が25°Cと高い夏季には全陰イオン界面活性剤の79.8±17.7% (平均±標準偏差, n=8), 水温が15°Cと中程度の秋季には81.9±6.1% (n=10) であるが、水温が5°Cと低い冬季には72.7±7.2% (n=13) となった。また、実験室的には最も生分解を受けやすい^{1),2),4)}サルフェートは夏季には全陰イオン界面活性剤中に10.3±6.5% (n=9), 秋季には7.9±6.4% (n=10) の割合を占めているが、冬季には23.2±6.0% (n=13) にもなる。また、AOSは、秋季には全陰イオン界面活性剤の2.6±0.6% (n=4), 冬季には2.5±1.1% (n=4) の割合を占めている。非イオン界面活性剤は、秋季には全陰イオン界面活性剤の10.5±4.8% (n=3), 冬季には10.0±1.3% (n=4) の濃度で検出された。

3.7 河川水中のLASの同族体・異性体組成

市販洗剤中のLASはアルキル基の炭素数(以下Cnと略す)が10~14と異なる同族体と各アルキル鎖長のLAS毎にスルホフェニル基(以下phと略す)のつく位置の異なる数種の異性体とからなる。河川水中のLASのCnと2 ph異性体割合はTable 3のように求まった。地点による差が大きいですが、全地点の平均では、

Cnは夏季11.46±0.17(n=11), 秋季11.52±0.12(n=13), 冬季11.56±0.12 (n=13) であり, また2 ph異性体割合は, 夏季11.5±5.3% (n=11), 秋季13.5±2.7% (n=13), 冬季15.3±3.8% (n=13) であった。

4. 考 察

4.1 界面活性剤の分析

検水の前処理には、ディスポーザブルODSミニコラムBond Elut C₁₈を用いることにより、種々の陰イオン界面活性剤を水中から容易に濃縮分離することができた。界面活性剤の水溶液からの分離には、一般には溶媒抽出法が用いられている^{1),2)}。しかし、溶媒抽出法は、本研究のように40 lもの検水を処理する場合には抽出・濃縮に多大の労力を必要とし、またガラス器具等からの汚染も大きく、適切ではない。

全陰イオン界面活性剤は、検水をBond Elut C₁₈で前処理した後メチレンブルー法で分析した。この値を前処理なしの通常のメチレンブルー法で分析した値と比較し、Fig. 3に示した。河川水中にはメチレンブルーと錯体をつくる陰イオン界面活性剤以外の物質があり、全陰イオン界面活性剤濃度はMBAS濃度の約9割であった。全陰イオン界面活性剤濃度はMBAS濃度と非常に良い相関を示すことから、前処理なしの通常のメチレンブルー法で河川水中の全陰イオン界面活

Fig.3 Relationship between selected water qualities.

性剤濃度を良く把握できることが分かった。

4.2 界面活性剤の河川中での挙動

高・中・低水温で測定したデータを合わせて相関をみると、全陰イオン界面活性剤及び非イオン界面活性剤の濃度は、塩化物イオン濃度とは相関が低いが、BOD濃度とは良い相関を示す(Fig. 3)。このことは、全陰イオン界面活性剤及び非イオン界面活性剤は、主に生活排水中に含まれて排出されるが、塩化物イオンのように保存性を示すのではなく、河川を流下する過程であるいは生活排水の処理過程でBODと同様に除去されることを示す。また、河川水質のBOD汚濁対策は界面活性剤汚染対策にも有効であることを意味している。

高・中・低水温で測定したデータを合わせて相関をみると、LAS濃度は全陰イオン界面活性剤濃度と非常に良い相関を示す。LASは全陰イオン界面活性剤濃度の約7～8割を占めることから当然とも言える。また、AOSと非イオン界面活性剤は中・低水温でのみ測定しているが、LAS濃度はAOS及び非イオン界面活性剤の濃度とも良い相関を示す(Fig. 3)。このことは、中・低水温では、AOSと非イオン界面活性剤はLASと同様な挙動をとることを示している。

しかし、サルフェートの濃度は低水温ではLAS濃度と良い相関を示すが、中・高水温ではまったく相関がない(Fig. 3)。このことは、低水温ではサルフェートはLASと同様な挙動をするが、中・高水温ではLASと異なった挙動を示すことを示している。

河川水中のMBASと非イオン界面活性剤濃度との相関についてはすでにいくつかの報告がある。小島⁷⁾は、名古屋市内の河川水中の非イオン界面活性剤濃度を分析し、MBAS/非イオン界面活性剤の平均値は9.5であり、相関係数 $r=0.919$ であると報告している。節田⁸⁾は神奈川県内の河川水中のMBASと非イオン界面活性剤は

$$\text{MBAS} = 5.39 \times (\text{非イオン界面活性剤})^{0.904}$$

$$r = 0.814 (n = 60)$$

の関係にあると報告している。これらの結果と著者らのデータはおおむね一致している。

4.3 河川水中での界面活性剤の組成とその季節変化

三浦⁹⁾は、陰イオン界面活性剤使用量のうちAOSとサルフェートの合計の比率が1983年には約50%に達していると推定している。つまり、市販の合成洗剤では陰イオン界面活性剤のおよそ半分がLASである。しかし今回の調査によると、河川水中ではLASの占める割合はもっと多く、全地点平均で夏季には80%($n=8$)、秋季には82%($n=10$)、冬季には73%($n=13$)であった。滝田¹⁰⁾も、多摩川水系の河川水中の陰イ

オン界面活性剤濃度を分析しているが、彼らのデータから計算しても、1983年7月の検水では陰イオン界面活性剤の組成はLAS 83±2%($n=4$)、サルフェート 17±2%($n=4$)、AOS 1%($n=1$)である。

この市販洗剤中と河川水中の界面活性剤組成の違いは、第一には河川中での吸着・沈殿・分解により、第二には生活排水が下水道または合併処理浄化槽で処理されることにより引き起こされると考えられる。関口¹¹⁾は、下水処理場における陰イオン界面活性剤の除去率をLAS 85%、AOS 100%、サルフェート 100%と求めている。東京都内で1983年度に、排水が河川に排出される区域において、下水道または合併処理浄化槽によって生活排水が処理されている人口割合は64%である¹²⁾。上記の除去率を用いて計算すると、生活排水の64%が下水処理場等を経由して、36%が直接に排出される平均的な河川では、製品中で50%を占めたLASはその河川水中では56%となり、生活排水処理から上記の違いを一部分説明できる。次に上記の違いへの河川中での吸着・沈殿・分解の寄与を多摩川水系を一例として考える。①生活排水の99%以上が未処理で流入する地点である和田橋と羽村堰でも、河川水中の全陰イオン界面活性剤に占めるLASの割合は69～71%もある。②文献¹³⁾から計算すると、昭和56年度において拝島橋から田園調布堰までの間でBOD発生負荷量の数十%が河川中での沈殿・分解により除去されているが、陰イオン界面活性剤濃度とBOD濃度とは良い相関を示すことから、BODと同様に陰イオン界面活性剤も河川水中から除去されていると考えられる。石渡¹⁴⁾は田園調布堰を通過するLASの量は発生量の7%であると計算している。③河川水を用いての生分解試験^{15,21,4)}からは、サルフェート及びAOSはLASに優先して容易に分解されることが分かっている。今回の調査でも、4.2で述べたように、サルフェートは低水温で

Table 4 The t-test on the seasonal variation of the sulfates ratio(%) to the anionic surfactant in the river waters.

Group	Difference at each station		t
	Mean	S. D.	
Feb.-Nov.	16.48	10.36	4.50**
Nov.-Aug.	-3.19	10.11	-0.892
Feb.-Aug.	13.29	5.98	6.29**

Number of stations in each group : 8

The data at St.13 was excluded from the t-test due to presence of a sea water.

**Significant level : $p < 0.01$

はLASと同様な挙動を示すが、中・高水温ではLASと異なった挙動を示すことが分かっている。これらのことから、河川中での吸着・沈殿・分解によってサルフェート等がLASに優先して水中から除去されることが、市販洗剤中と河川水中の界面活性剤組成に違いが生じる第一の原因であると考えられる。

河川水中でサルフェートが優先して生分解されるとすると、生分解は水温により大きな影響を受ける⁴⁾ことから、界面活性剤の組成は季節によって変化すると推定できる。そこで、8月、11月と2月の測定データのうち欠測のある4地点および明らかに海水が混合している1地点のデータを除いた8地点で、全陰イオン界面活性剤に占めるサルフェートの割合の季節変化の有意差検定を行った。有意差検定は8月、11月と2月の組成割合(%)の差をとり、それらの平均がゼロとみなせるかどうかについて、対応のあるデータ群間の差の検定を行った。**Table 4**に検定結果を示したが、8月と11月では有意差は認められなかったが、11月と2月および8月と2月では1%危険率で有意差が認められた。つまり全陰イオン界面活性剤に占めるサルフェートの割合は2月と比べて8月と11月には明らかに小さく、サルフェートは高・中水温の季節には低水温の季節より容易に河川水中から微生物学的に除去され、界面活性剤の組成に季節変化が生じていることが分かった。

4.4 LASの同族体・異性体組成と河川中での挙動

LAS同族体のうちCnの多い同族体ほど、また異性体のうちではphがアルキル基の端につく異性体ほど、生分解を受けやすくまた底泥などに吸着されやすい^{1),2),15)~20)}。市販洗剤中と河川水中の界面活性剤組成の違いが、河川中での吸着・沈殿・分解と生活排水処理により引き起こされたとなると、河川水中で検出されるLASの組成も市販洗剤中とは異なっているはずである。

LASは主に洗濯用粉末合成洗剤に配合されているが、吉村²¹⁾のデータによると、1983年に市販されていた洗濯用粉末合成洗剤(n=5)中のLASの組成は、Cn=11.62~11.78(平均11.67)、2 ph異性体割合=15.5~28.0%(平均18.3%)であった。また著者らの分析では、1987年1月に市販されていた洗濯用粉末合成洗剤(n=5)中のLASの組成は、モル平均でCn=11.73~12.89(平均11.99)、2 ph異性体割合=13.5~26.9%(平均18.7%)であった。東海²²⁾は、下水処理場への流入水(n=12)中のLASはモル平均でCn=11.47、2 ph異性体割合=19.8%、二次処理水(n=11)では、Cn=11.21、2 ph異性体割合=3.6%と報告している。また、Holmannら²³⁾は、下水処理場へ

の流入水中のLASはCn=11.7で、二次処理水ではCn=11.45と報告している。

これらのデータから、市販洗剤中のLASの平均組成をCn=11.7、2 ph異性体割合=19%と推定した。

しかし河川水中ではLASの同族体・異性体組成は、3.7で述べた値であり、この推定値とは異なった。吉村ら¹⁹⁾も、多摩川田園調布堰近くの丸子橋の河川水中のLASを分析しているが、1979年6月の検水ではLASのCn=10.8と計算できる。2 ph異性体は検出されていない。

そこで4.3と同様に、生活排水の64%が下水処理場等を経由し、36%が直接に排出される平均的な河川について、関口ら¹¹⁾の報告した下水処理場でのLASの除去率と東海²²⁾の報告した下水処理水中のLASの組成を用いて計算すると、その河川水中ではLASのCn=11.60、2 ph異性体割合=15.8%となり、上記の違いを生生活排水処理により一部分説明できる。また、生活排水の99%以上が未処理で流入する地点である多摩川和田橋ではCn=11.49~11.73、2 ph異性体割合=13.8~15.2%、羽村堰ではCn=11.62~11.68、2 ph異性体割合=13.1~19.6%であり、いずれの地点の値も製品中のLAS組成の推定値よりも小さい場合が多い。したがって、上記の違いは、LASの同族体・異性体のうちCnの多い同族体及び2 ph異性体が、他の同族体・異性体に優先して河川水中から吸着・沈殿・分解により除去されることも原因となっていると推定できる。

生分解は水温により大きな影響を受ける⁴⁾ことから、LASが河川中で生分解を受けているかどうかは、LASの組成が季節によって変化するかどうかによって検証できる。そこで**Table 4**と同様の手法で、LAS

Table 5 The t-test on the seasonal variation of LAS composition in the river waters.

Item	Group	Difference at each station		t
		Mean	S.D.	
Carbon number (Cn)	Feb.-Nov.	0.0770	0.0826	2.95*
	Nov.-Aug.	0.0600	0.0660	2.87*
	Feb.-Aug.	0.137	0.131	3.31**
2 ph, mol%	Feb.-Nov.	2.65	1.92	4.36**
	Nov.-Aug.	1.44	4.17	1.09
	Feb.-Aug.	4.09	3.99	3.24*

Number of stations in each group: 10

The data at St.13 was excluded from the t-test due to presence of a sea water.

*Significant level: $p < 0.05$

**Significant level: $p < 0.01$

の Cn と 2 ph 異性体割合の季節変化の有意差検定を行った (Table 5)。その結果, LAS の Cn は 8 月, 11 月, 2 月と水温が低くなるにつれて多くなり, また, 2 ph 異性体割合は水温が低い 2 月には多くなることが分かった。つまり, LAS の組成は季節によって変化し, 水温が高・中程度の季節には LAS の同族体・異性体のうち Cn の多い同族体と 2 ph 異性体は優先して微生物により分解されていることが分かった。モデル河川での室内実験で, 河川を流下する過程で LAS の濃度が低下するとともに LAS の組成が変化すると報告されている¹⁰⁾が, そのような組成変化が実際の河川中でも起こっていることが今回の現場調査により明らかになった。

このように, 界面活性剤の組成および LAS の同族体・異性体組成は, 市販の製品中と河川水中とではやや異なり, また季節によってもやや異なるが, これは室内実験データ等と合わせて考察すると, 河川中での吸着・沈殿・分解及び生活排水処理によりある特定の成分が優先して除去されるためであることが分かった。

AOS と非イオン界面活性剤の濃度は株式会社中央研究所付属分析センターが分析した。

(原稿受理 昭和62年12月22日)

文 献

- 1) Arthur D. Little, Inc. (1981) 界面活性剤の科学——人体および環境への作用と安全性——(黒岩幸雄監訳), フレグランスジャーナル社, 東京。
- 2) 財団法人水質汚濁研究協会(1986)界面活性剤の水環境に及ぼす影響等に関する調査報告書, 東京。
- 3) M. Kikuchi and M. Wakabayashi (1984) Lethal response of some surfactants to medaka *Oryzias latipes* with relation to chemical structure, *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.* 50, 1235-1240.
- 4) 菊地幹夫(1985)界面活性剤の河川水中での生分解, 日水誌, 51, 1859-1864.
- 5) 財団法人規格協会(1981)日本工業規格「工場排水試験方法」JIS K0102-1981, 東京。
- 6) M. Kikuchi, A. Tokai and T. Yoshida (1986) Determination of trace levels of linear alkylbenzenesulfonates in the marine environment by high-performance liquid chromatography. *Water Research*, 20, 643-650.
- 7) 小島節子(1982)市内河川水中の非イオン界面活性剤の定量, 名古屋市公害研究所報, 12, 83-87.
- 8) 節田節子, 森康明, 長谷川一夫, 内藤昭治(1982)神奈川県内の河川水中のポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤の分布, 水質汚濁研究, 5, 1-7.
- 9) 三浦千明(1987)合成洗剤と環境—環境測定データからの考察—, 水質汚濁研究, 10, 315-321.
- 10) 滝田八広, 大場健吉(1985)多摩川河川水の陰イオン系界面活性剤の微量分析, 水質汚濁研究, 8, 752-754.
- 11) 関口 一, 三浦千明, 八木良一, 大場健吉(1975)都市下水処理によるアニオン界面活性剤除去に関する検討, 油化学, 24, 311-313.
- 12) 東京都環境保全局(1985)汚濁総量管理システムによる負荷量集計結果(抜粋)——昭和58年度——, pp61-88.
- 13) 東京都(1983)東京地域公害防止計画, pp90-92.
- 14) 石渡良志, 高田秀重, 斉藤裕政, 尹順子(1986)東京湾周辺環境における有機汚染物質の挙動: 多環芳香族炭化水素およびアルキルベンゼン, *Res. Org. Geochem.*, 5, 51-55.
- 15) H. Hon-nami and T. Hanya (1980) Difference in the composition of linear alkylbenzene sulfonate homologues in river sediment and river water. *Jap. J. Limnol.*, 41, 1-4.
- 16) 大場健吉, 杉山豊樹, 三浦千明, 森崎やよい(1977)生分解過程における LAS の魚毒性, 日水誌, 43, 1001-1008.
- 17) 吉村孝一, 中柴篤男(1982)活性汚泥による直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)の生分解性に関する研究(I)——LASの吸着機構について——, 水質汚濁研究, 5, 19-25.
- 18) 吉村孝一, 中柴篤男(1982)活性汚泥による直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)の生分解性に関する研究(II)——LASの吸着と生分解——, 水質汚濁研究, 5, 63-72.
- 19) 吉村孝一, 林克己, 川瀬次朗, 辻和郎(1984)河川中における陰イオン界面活性剤の存在, 陸水学雑誌, 45, 51-60.
- 20) 山本修一, 石渡良志, 本波裕美(1981)水環境における堆積高分子有機物(Kerogen)とABSとの相互作用, 水質汚濁研究, 4, 65-72.
- 21) 吉村孝一(1983)私信。
- 22) 東海明宏(1985)東京水産大学大学院修士論文「東京湾における数種の環境汚染物質の研究」。
- 23) W.F. Holman and K.J. Macek (1980) An aquatic safety assessment of linear alkylbenzene sulfonate (LAS): Chronic effects on fathead minnows. *Trans. Am. Fish. Soc.*, 109, 122-131.

東京都内河川水中の界面活性剤の濃度分布と挙動

菊地 幹夫* 渡辺のぶ子** 小河原道正** 紺野 良子** 桜井 博** 中島 秀和**

* 東京都環境科学研究所 ** 東京都環境保全局

〈水質汚濁研究 Vol.11 No.4 (1988) pp.248~256〉

河川水中に存在する界面活性剤の種類及びその挙動を明らかにすることを主目的にして、東京都内10河川13地点を調査した。界面活性剤の濃度は、支川で高く、本川で低く、また、夏・秋に低く、冬に高かった。全陰イオン界面活性剤のうち、LASは73~82%で、AOSは2%で、サルフェート型陰イオン界面活性剤は8~23%であった。非イオン界面活性剤は全陰イオン界面活性剤の約10%の濃度で検出された。界面活性剤の濃度と生物化学的酸素要求量(BOD)濃度とは良い相関を示すことから、界面活性剤は河川を流下する過程であるいは生活排水処理により、BODと同程度に除去されることが分かった。界面活性剤の組成は、市販の製剤中と河川水中とはやや異なり、また季節によってもやや異なったことから、河川中での吸着・沈殿・分解および生活排水処理により、界面活性剤のある特定の成分は他の成分に優先して除去されることが分かった。

フィリピンにおける地下水水質について

大久保俊治* 大塚佳代子** 美和 彥男*** 野手 草生**

* 日本上下水道設計㈱横浜事務所 ** 日本上下水道設計㈱技術部 *** 日本上下水道設計㈱海外事業部

〈水質汚濁研究 Vol.11 No.4 (1988) pp.257~261〉

フィリピンにおける水道水源は主に地下水(湧水を含む)に頼っているのが現状である。しかしながら、フィリピンの水道事業やその水質に関する報告はほとんどない。

本論文ではフィリピンの水道事業の現状を紹介する一方、フィリピンの各プロビンス(provinces)ごとに水道事業および水質の特徴を把握した。また、フィリピンの地下水水質はアルカリ度やMnイオン等の溶存物質が多い傾向が見られた。