

# 川崎市の地下水及び公共用水域における界面活性剤の実態調査

## Investigation of Surfactants in Environmental Waters in Kawasaki City

西村 和彦 Kazuhiko NISHIMURA  
千田 千代子 Chiyoko CHIDA

### 要 旨

川崎市の地下水及び公共用水域において非イオン界面活性剤及び陰イオン界面活性剤の実態調査を行った。

地下水においては、非イオン界面活性剤及び陰イオン界面活性剤が検出された地点が50地点中それぞれ1地点あった。非イオン界面活性剤が検出された地点は過去の調査においてノニルフェノールが検出された地点であり、その関連性が示唆された。

河川においては、非イオン界面活性剤及び陰イオン界面活性剤は9地点中すべての地点で検出された。非イオン界面活性剤濃度は陰イオン界面活性剤濃度と比較して低い濃度であった。また、非イオン界面活性剤と1,4-ジオキサンとの関連性について検討したが、それぞれの濃度に明らかな相関はみられなかった。

海域においては、非イオン界面活性剤及び陰イオン界面活性剤が検出された地点が14地点中それぞれ1地点あった。それぞれの地点はいずれも運河内部であることから、界面活性剤はそれほど広範囲に移動しないことが推察された。

キーワード：非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、地下水、公共用水域

key words : nonionic surfactant, anionic surfactant, groundwater, public water area

### 1 はじめに

界面活性剤は水中での解離性により非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤及び両性界面活性剤に大別される。国内生産量は陰イオン界面活性剤が非イオン界面活性剤より若干多く、これらで全体の約90%近くを占める。しかし、陰イオン界面活性剤は近年減少傾向にあるのに対し、非イオン界面活性剤は増加傾向にある<sup>1)</sup>。

界面活性剤は人の健康に関わる物質ではないと考えられている一方で、水生生物など生態系への影響が懸念されている。また、非イオン界面活性剤はその副生成物として国際がん研究機構(IARC)でグループ2Bに分類されている1,4-ジオキサンを含むこと、また、非イオン界面活性剤の一種であるポリ(オキシエチレン)ノニルフェニルエーテルはその分解物として内分泌かく乱作用を有すると推察されているノニルフェノールを生成することが指摘されている<sup>2)</sup>。これまでの川崎市の調査で、1,4-ジオキサンについては地下水及び公共用水域で検出率が高く<sup>3)</sup>、その発生源等を明らかにする必要がある。また、ノニルフェノールについては、河川で検出率が高く、地下水、海域についても検出される地点が確認されている<sup>4)、5)</sup>。本調査は、これまで国内であまり報告例のない地下水を含めた川崎市の水環境における非イオン界面活性剤及び陰イオン界面活性剤の実態を把握するとともに、他の化学物質との関連性について知見を得ることを目的とした。

### 2 調査方法

#### 2.1 調査地点

地下水については平成17年度川崎市地下水質調査事業にあわせて採取した川崎市内全域にわたる50地点、公共用水域については図1に示す23地点(河川9地点、海域14地点)を調査した。

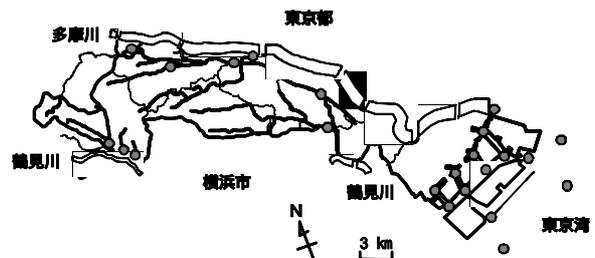


図1 公共用水域における調査地点

●：調査地点

#### 2.2 試料採取日

地下水については、2005年10月～11月に、河川、海域については、それぞれ2005年11月、2006年1月に試料を採取した。

#### 2.3 分析方法

##### 2.3.1 試薬

非イオン界面活性剤の標準溶液には関東化学株式会社製のヘプタエチレングリコールモノ-n-ドデシルエーテル標準原液を、また陰イオン界面活性剤の標準溶液にはアルキル鎖の炭素数が10から14のアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む和光純薬工業株式会社製の

陰イオン界面活性剤標準液を用いた。

### 2.3.2 分析手順

#### 2.3.2.1 非イオン界面活性剤の分析手順

4% (w/v) 水酸化ナトリウム溶液で pH9 に調整した試料 (粒子状物質を含む場合はガラス繊維フィルターで濾過した試料) 1L を、あらかじめメタノール 5 mL と水 5 mL でコンディショニングしたスチレン - ジビニルベンゼンポリマーカートリッジに、30mL/min で通液させた。その後、カートリッジを水 5 mL で洗浄し、窒素ガスを吹き付けながら吸引して 60 分間脱水した後、試験管に通液方向とは逆側から 5 mL のトルエンで非イオン界面活性剤を溶出させた。その溶出液にチオシアノコバルト( )酸アンモニウム溶液を 2.5mL、塩化カリウムを 1.5g 添加して振とう器で 5 分間振とうし、回転数 3000rpm で 10 分間遠心分離した。トルエン層 4 mL を別の 10mL 試験管に分取し、0.01%PAR 溶液を 1.5mL 添加して振とう器で 3 分間振とうした。これを回転数 3000rpm で 10 分間遠心分離し、トルエン層を除去した。この溶液の一部を比色セルに取り、分光光度計で波長 510nm の吸光度を測定し定量を行った。分析手順を図 2 に示す。

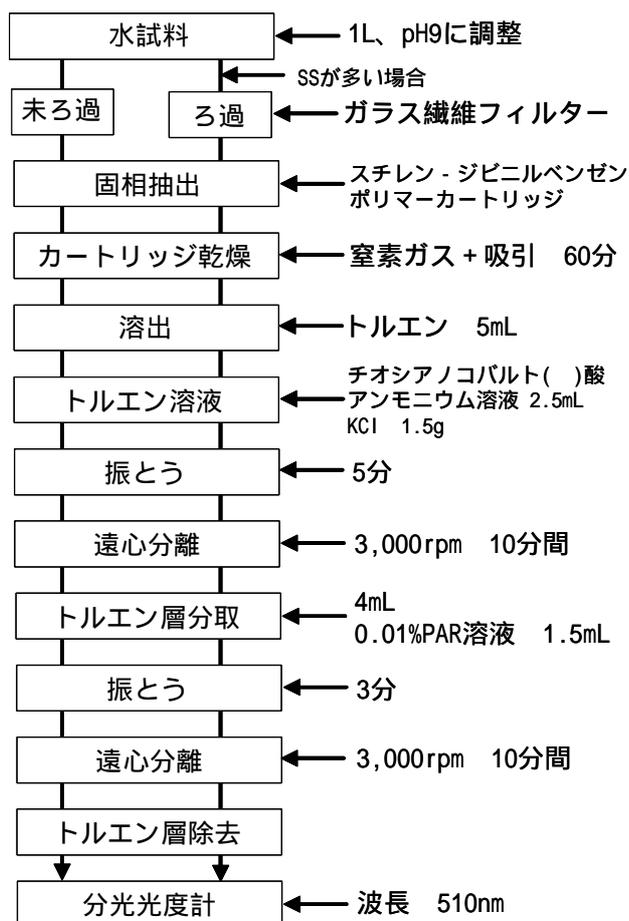


図 2 非イオン界面活性剤の分析手順

#### 2.3.2.2 陰イオン界面活性剤の分析手順

試料 (粒子状物質を含む場合はガラス繊維フィルターで濾過した試料) 1L を、あらかじめメタノール 5 mL と水 5 mL でコンディショニングした C18 カートリッジに、30mL/min で通液させた。その後、カートリッジを水 5 mL で洗浄し、窒素ガスを吹き付けながら吸引して 5 分間脱水した後、試験管に通液方向とは逆側から 5 mL のメタノールで陰イオン界面活性剤を溶出させた。その溶出液に窒素ガスを吹き付けて 2 mL に濃縮し、高速液体クロマトグラフ (以下 HPLC という。) に 10 μL 導入して、各アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムを定量し、その合算値を陰イオン界面活性剤濃度として算出した。なお、各アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムにおいて、定量下限値未満のものは濃度を 0 として取り扱った。分析手順を図 3 に、HPLC の条件を表 1 に示す。

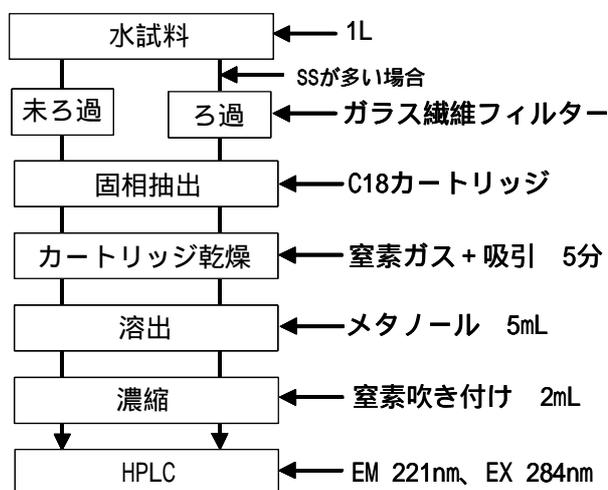


図 3 陰イオン界面活性剤の分析手順

表 1 HPLC の条件

HPLC	Waters600、717、486
カラム	Wakosil AS-Aqua (Wako)
溶離液	CH <sub>3</sub> CN/H <sub>2</sub> O = 65/35 (v/v) NaClO <sub>4</sub> 12.3g/1000mL
流量	0.7 mL/min
蛍光検出器	励起波長 221nm、蛍光波長 284nm
カラム温度	40

### 3 結果及び考察

#### 3.1 非イオン界面活性剤及び陰イオン界面活性剤の分析方法について

本調査における非イオン界面活性剤の分析方法については、上水試験法<sup>9)</sup>を基本としているが、分析時間の短縮のため試料の通液速度を 10mL から 30mL に変更した。このことによる回収率の低下はみられなかった。この分析方法において、ヘプタエチレングリコールモノ-n-ドデシルエーテル 0.005mg/L の変動係数は 10%以下であり、この濃度を定量下限値とした。

陰イオン界面活性剤についても、上水試験法を基本とした。この分析方法において、操作ブランクは確認されず、超純水に各アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.001mg/L を添加した試料について、一連の分析操作を 8 回繰り返して測定し、その時の標準偏差を 10 倍して算出した定量下限値はそれぞれ 0.001mg/L であった。超純水を用いた添加回収試験による回収率はそれぞれ 85 ~ 110% の範囲内であった。

3.2 調査結果

3.2.1 地下水における界面活性剤について

地下水における調査結果を表 2 に示す。非イオン界面活性剤及び陰イオン界面活性剤はそれぞれ 50 地点中 1 地点で検出され、その濃度はそれぞれ 0.005mg/L、0.003mg/L であった。いずれの界面活性剤も検出率は低く、また、検出された濃度についても、非イオン界面活性剤濃度は、ポリ(オキシエチレン)ノニルフェニルエーテル、ポリ(オキシエチレン)アルキルエーテルの水生物に対する無影響濃度である 0.11mg/L<sup>7)</sup>、0.09mg/L<sup>8)</sup> を、陰イオン界面活性剤濃度は、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩の水生物に対する無影響濃度である 0.11mg/L<sup>9)</sup> をそれぞれ下回っていた。AheI らは河川水が地下に浸透する場合、ポリ(オキシエチレン)ノニルフェニルエーテル等は生物的作用により除去されることを報告しており<sup>10)</sup>、界面活性剤を含む水が地下に浸透する際には、界面活性剤は土壌に吸着し分解されるものと考えられる。これらの結果から川崎市の地下水における界面活性剤の汚染については、現在のところ大きな問題はないと考えられる。

しかし、非イオン界面活性剤が検出された地点は、過去の調査においてノニルフェノールが検出された地点であり<sup>4)</sup>、その関連性が示唆された。今後、非イオン界面活性剤の中でもポリ(オキシエチレン)ノニルフェニルエーテルに着目し、ノニルフェノールとの関連性について調査する必要がある。

陰イオン界面活性剤が検出された地点は、揮発性有機化合物による汚染も確認されている地点であった。HPLC によるクロマトグラムにおいては、共存物質の影響と考えられるベースラインの上昇や妨害ピークがみられたため、今回検出されたピークが実際に陰イオン界面活性剤のものなのかには疑問が残り、液体クロマトグラフ質量分析装置を用いるなど、より定性能を上げた分析により再確認する必要がある。図 4 に陰イオン界面活性剤が検出された地点のクロマトグラムを示す。

なお、本調査では定量下限値以上を検出と表現した。

表 2 地下水における調査結果

	定量下限値	濃度範囲	検出頻度
	[mg/L]	[mg/L]	検出地点/調査地点
非イオン界面活性剤	0.005	<0.005 ~ 0.005	1/50
陰イオン界面活性剤	0.001	<0.001 ~ 0.003	1/50

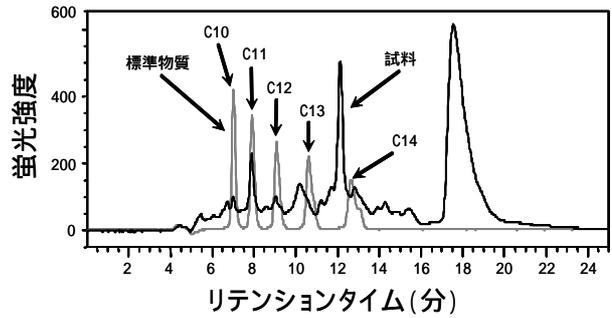


図 4 陰イオン界面活性剤が検出された地点のクロマトグラム

3.2.2 河川における界面活性剤について

河川における調査結果を表 3 に示す。非イオン界面活性剤及び陰イオン界面活性剤は 9 地点中すべての地点で検出され、その濃度範囲はそれぞれ 0.005 ~ 0.015mg/L、0.013 ~ 0.11mg/L であった。非イオン界面活性剤濃度はすべての地点において、ポリ(オキシエチレン)ノニルフェニルエーテル、ポリ(オキシエチレン)アルキルエーテルの水生物に対する無影響濃度である 0.11mg/L、0.09mg/L を下回っていたが、陰イオン界面活性剤濃度は、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩の水生物に対する無影響濃度である 0.11mg/L と同濃度の地点が 1 地点あった。また、非イオン界面活性剤濃度は陰イオン界面活性剤濃度と比較して 4 倍程度低い濃度であった。このことは、河川への発生源において、陰イオン界面活性剤が非イオン界面活性剤よりも多く排出されている可能性、あるいは、それぞれの国内生産量はほぼ同程度であることから、河川への排出量も同程度であると仮定すると、非イオン界面活性剤は陰イオン界面活性剤に比べ分解されやすい、または底質に移行しやすい可能性が考えられる。

さらに、非イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤に副生成物として含まれていると考えられている 1,4-ジオキサンとの関連性について検討した。河川における非イオン界面活性剤濃度と 1,4-ジオキサン濃度の関係を図 5 に示す。非イオン界面活性剤濃度と 1,4-ジオキサン濃度に明らかな相関はみられず、それぞれの分解速度がかなり異なる可能性、または、それぞれの発生源が異なる可能性が考えられ、これらの関連性については、さらなる調査が必要である。

表 3 河川における調査結果

	定量下限値	濃度範囲 (平均濃度)	検出頻度
	[mg/L]	[mg/L]	検出地点/調査地点
非イオン界面活性剤	0.005	0.005 ~ 0.015 (0.009)	9/9
陰イオン界面活性剤	0.001	0.013 ~ 0.11 (0.038)	9/9

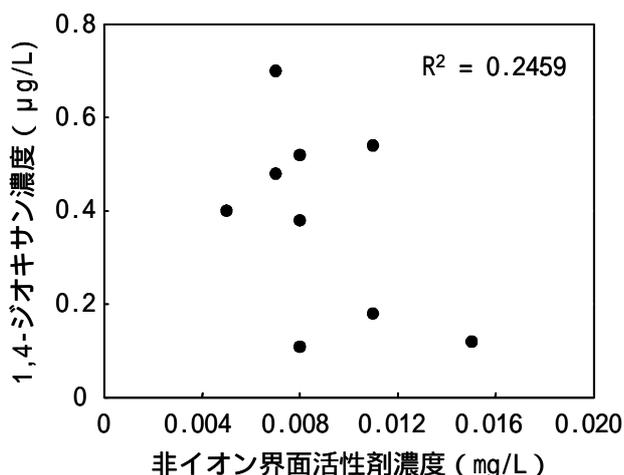


図5 河川における非イオン界面活性剤濃度と1,4-ジオキサン濃度との関係

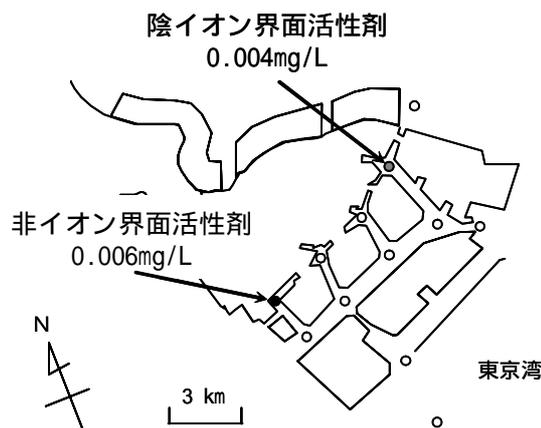


図6 海域における調査地点及び界面活性剤が検出された地点

- ：非イオン界面活性剤が検出された地点
- ：陰イオン界面活性剤が検出された地点
- ：その他の調査地点

### 3.2.3 海域における界面活性剤について

海域における調査結果を表4に示す。非イオン界面活性剤及び陰イオン界面活性剤はそれぞれ14地点中1地点で検出され、その濃度はそれぞれ0.006mg/L、0.004mg/Lであった。いずれの界面活性剤についても検出率は低く、また、検出された濃度についても、非イオン界面活性剤濃度は、ポリ(オキシエチレン)ノニルフェニルエーテル、ポリ(オキシエチレン)アルキルエーテルの水生生物に対する無影響濃度である0.11mg/L、0.09mg/Lを、陰イオン界面活性剤濃度は、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩の水生生物に対する無影響濃度である0.11mg/Lをそれぞれ下回っていた。

また、それぞれの界面活性剤が検出された地点は、いずれも運河内部であり、海域において界面活性剤は分解しやすい、または底質に移行しやすく、それほど広範囲に移動しないことが推察される。図6にそれぞれの界面活性剤が検出された地点を示す。今後、底質の濃度についても調査する必要がある。

表4 海域における調査結果

	定量下限値	濃度範囲	検出頻度
	[mg/L]	[mg/L]	検出地点/調査地点
非イオン界面活性剤	0.005	<0.005~0.006	1/14
陰イオン界面活性剤	0.001	<0.001~0.004	1/14

## 4 まとめ

川崎市の地下水及び公共用水域において非イオン界面活性剤及び陰イオン界面活性剤の実態調査を行った。地下水においては、非イオン界面活性剤及び陰イオン界面活性剤が検出された地点が50地点中それぞれ1地点あったが、いずれも低濃度であり、川崎市の地下水における界面活性剤については、現在のところ大きな問題はないと考えられる。しかし、非イオン界面活性剤が検出された地点は過去の調査においてノニルフェノールが検出された地点であり、その関連性が示唆された。

河川については、非イオン界面活性剤及び陰イオン界面活性剤はすべての地点で検出された。非イオン界面活性剤濃度は陰イオン界面活性剤濃度と比較して低い濃度であった。また、非イオン界面活性剤濃度と1,4-ジオキサン濃度には明らかな相関はみられず、これらの関連性についてはさらなる調査が必要である。

海域については、非イオン界面活性剤及び陰イオン界面活性剤が検出された地点が14地点中それぞれ1地点あったが、いずれも低濃度であり、また、それらの地点は運河内部であることから、界面活性剤はそれほど広範囲に移動しないことが推察された。

## 文献

- 1) 日本水環境学会水環境と洗剤研究委員会編：非イオン界面活性剤と水環境、技報堂出版、10~15(2000)
- 2) 磯部友彦、高田秀重：水環境中におけるノニルフェノールの挙動と環境影響、水環境学会誌、21、203~208(1998)
- 3) 西村和彦、千田千代子：川崎市における地下水及び公共用水域中の1,4-ジオキサンの実態調査、川崎市公害研究所年報、31、66~69(2004)
- 4) 千田千代子、西村和彦、千室麻由子、小池順一：川崎市における地下水中のアルキルフェノール類の実態調査、川崎市公害研究所年報、30、60~62(2003)
- 5) 千室麻由子、小池順一、千田千代子、西村和彦：川崎市内の水環境中における化学物質実態調査(1998~2003年度)、川崎市公害研究所年報、31、57~65(2004)
- 6) 厚生労働省：水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法、厚生労働省告示第261号(2003)

- 7) 新エネルギー・産業技術総合開発機構：ポリ（オキシエチレン）ノニルフェニルエーテル、初期リスク評価書、96（2005）
- 8) 新エネルギー・産業技術総合開発機構：ポリ（オキシエチレン）アルキルエーテル、初期リスク評価書、89（2006）
- 9) 新エネルギー・産業技術総合開発機構：直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩、初期リスク評価書、5（2005）
- 10) Ahel M., Schaffner C. and Giger W. ;Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment- . Occurrence and elimination of their persistent matabolites during infiltration of river water to groundwater., Wat. Res., 30, 37-46 (1996)