

ポリオキシエチレンアルキルエーテルの実態調査および発生源解析

大野木卓・川村恭平・岩井直樹・酒井忠彰

Survey of Polyoxyethylene Alkyl Ether in Rivers in Fukui Prefecture

Taku OHNOGI, Kyohei KAWAMURA, Naoki IWAI, Tadaaki SAKAI

県内の河川水におけるポリオキシエチレンアルキルエーテル（以下、「AE」という）の実態を把握するため、令和4年度に県内主要河川で環境調査を実施したところ、全地点でAEが検出され、発生源が県内に広く存在していると考えられた。また、県内のPRTR情報から想定された主要発生源（生活排水および繊維工業の工場排水）が高濃度の主な要因と考えられた。一方で、污水处理人口普及率が高い地域で生活排水系が寄与する事例や、PRTR届出事業所がない地域での生活排水系や繊維工業の工場排水以外の排水が寄与する事例も確認された。このことから、県内河川でAEが高濃度を示す要因が、PRTR等情報に加え、詳細調査を行うことにより明らかにすることができた。

1. はじめに

AEは、家庭用洗剤、工業用洗剤や乳化剤等として広く使用される界面活性剤である^{1,2)}。また、甲殻類等の水生生物への影響が懸念されることから、環境省の化学物質の環境リスク初期評価において、詳細な評価を行う候補物質とされている³⁾。

また、当県の公共用水域へのPRTR届出排出量（全業種(2022年)）は全国3位であり、8,165 kg/年のAEが排出されている⁴⁾。当県は繊維産業が地場産業であり、届出排出量のほとんどが繊維工業からのものである。

また、当県のPRTRの届出外推計結果(2022年)によると、家庭からの排出量(83,967 kg/年)が合計量(116,926 kg/年)の72%を占めており、当県においても家庭からの排出が主である⁴⁾。

当県の排出状況からAEは県内河川水中に存在していると想定されるが、当県における詳細な調査はこれまで行われていない。そこで、県内河川水中のAEの分布状況を把握するため、県内公共用水域常時監視地点を中心に実態調査を実施し、発生源解析を行ったので報告する。

2. 方法

2. 1 測定対象物質

測定対象とするAEは、アルキル鎖の炭素数が12、オキシエチレン（以下、「EO」という）の付加モル数nが2-20のAE(19物質)とした。(C₁₂EO₂₋₂₀ / 分子式: C₁₂H₂₆O(C₂H₄O)_nH n=2-20)

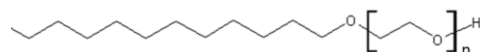


図1 AEの構造式

2. 2 調査対象河川と調査年月

2. 2. 1 概況調査

県内河川水中のAEの実態を把握するため、公共用水域常時監視地点から34地点(29河川)を選定し概況調査を四半期に1回実施した(調査期間 夏: 令和4年6月22~29日、秋: 令和4年9月12~27日、冬: 令和4年11

月28日~12月14日、春: 令和5年3月6~21日)。なお、採水は好天が続いている日に実施した。県内を6地域に分け、地域ごとに同一日に採水を行った。概況調査地点図を図2に、概況調査地点名を表1に示す。

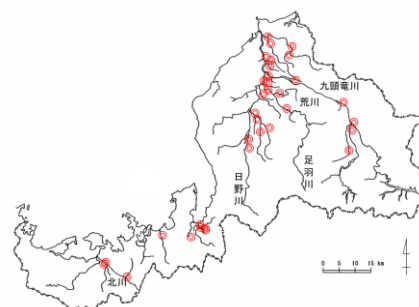


図2 概況調査地点図

表1 概況調査地点名

河川名	地点名	河川名	地点名
九頭竜川	荒鹿橋	鞍谷川	浮橋
九頭竜川	布施田橋	穴田川	榎木橋
日野川	豊橋	黒津川	水門
日野川	明治橋	笙の川	三島橋
足羽川	天神橋	木の芽川	木の芽橋
足羽川	水越橋	深川	木の芽橋
竹田川	清間橋	二夜の川	末端
竹田川	栄橋	井の口川	穴地藏橋
兵庫川	新野中橋	耳川	和田橋
真名川	土布子橋	北川	新道大橋
礪波川	安沢橋	北川	高塚橋
清滝川	新在家橋	南川	湯岡橋
赤根川	東大月橋	荒川	水門
田島川	長屋橋	狐川	狐橋
五領川	熊堂橋	馬渡川	馬渡大橋
吉野瀬川	下司橋	底喰川	西野橋
浅水川	天神橋	八ヶ川	高江橋

2. 2. 2 追加調査

概況調査において比較的高濃度で検出された8河川で調査地点を追加して調査し、各河川における発生源の解析を行った。追加調査は冬季と春季に概況調査の日程に合わせて実施した。

2. 3 分析方法

2. 3. 1 試薬および器具

既報⁵⁾のとおりに、前処理および測定には下記の試薬等を使用した。

- ・混合標準原液：ポリオキシエチレンアルキルエーテル (n=1~20) 20 種混合標準溶液 (100 µg/mL) (林純薬工業 (株))
- ・サロゲート内標準物質：n-ドデシルアルコールヘプタエトキシレート-d₂₅ (林純薬工業 (株))
- ・精製水：Milli-Q IQ 7005 で精製した精製水
- ・固相カートリッジ：Autoprep EDS-1 (昭和電工 (株))

2. 3. 2 前処理および測定条件

測定は既報⁵⁾の方法で LC-MS/MS 装置で行った。分析方法のフローチャートを図 3、LC-MS/MS の測定条件を表 2 に示す。本報は田原ら⁶⁾の分析方法を参考に検討し、溶出溶媒等を変更することで EO2~20 の同族体の同時分析が可能となっている。

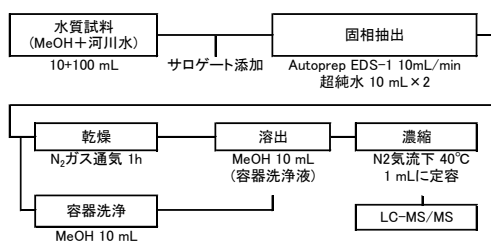


図3 分析方法のフローチャート

表2 LC-MS/MS の測定条件

LC装置	(株)島津製作所製 Nexera X2
カラム	InertSustain C18 HP
カラム温度	40°C
流速	0.2 mL/min
移動相	A: 酢酸アンモニウム水溶液(10 mmol/L) B: アセトニトリル
移動相比	A:B = 15 : 85
試料注入量	2.0 µL
MS装置	(株)島津製作所製 LCMS-8060
イオン化法	ESI(+)
測定モード	SRM

3. 結果と考察

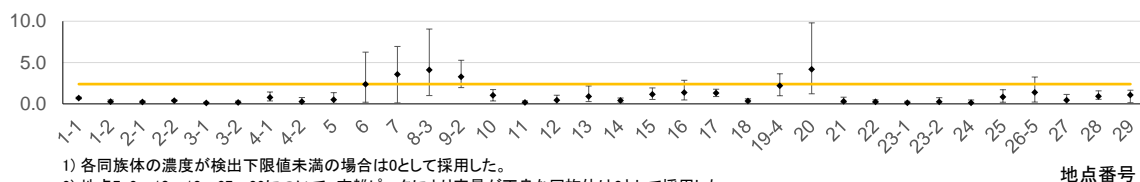
3. 1 概況調査

3. 1. 1 全調査地点の結果

概況調査の結果を図 4 に示す。この総濃度は各同族体の濃度の合計値である。なお、一部の同族体が夾雑成分により定量不良となった検体は、その同族体の濃度を 0 として算出した。

34 地点 (29 河川) において、AE の総濃度の範囲は

(µg/L)



- 1) 各同族体の濃度が検出下限値未満の場合は0として採用した。
- 2) 地点7-2、10、13、27、29について、夾雑ピークにより定量が不良な同族体は0として採用した。

図4 概況調査の結果 (各地点の AE の総濃度)

0.0042~9.8 µg/L であり、全地点全季で AE が検出され、県内に発生源が広く分布していることが推測された。

また、8 河川 (地点 6、7-2、8-3、9-2、16-3、19-4、20-3、26-5) 最高値が河川水の予測無影響濃度 (PNEC) 2.4 µg/L を超過しており、いずれも中小河川でありその流域には市街地が広く存在する特徴があった。また、季節変動については全地点で共通する傾向はみられなかった。

3. 1. 2 高濃度地点のグループ分けと同族体分布

「1. はじめに」のとおりに、PRTR から県内の AE の公共用水域への主要な排出源として生活排水および繊維工業の工場 (以下、「繊維工場」という) からの排水が想定される。このため、高濃度が確認された 8 河川の流域について、污水处理人口普及率の高低および繊維工場の有無で表 3 のとおりグループ分けし、各グループの同族体分布を確認した。(図 5-1、図 5-2 および図 5-3)

表 3 のとおり、高濃度地点はグループ B およびグループ C に集中しており、このことは上記の発生源の想定と符合していた。

表3 高濃度地点の流域特性によるグループ分け

		繊維工業工場の有無 (水質汚濁防止法 特定施設)	
		あり	なし
污水处理人口普及率 (流域市町)	低 (90% 未満)	A 3 地点 (-)	B 3 地点 (地点 6、8-3、9-2)
	高 (90% 以上)	C 4 地点 (地点 7-2、16-3、20-3、26-5)	D 1 地点 (地点 19-4)

(1) 污水处理人口普及率が低い地域 (グループ B) 3 地点 (地点 6、8-3、9-2)

繊維工場がなく、かつ、污水处理人口普及率が低い流域であるグループ B は、いずれの地点も EO 鎖長が 11 を中心に 9~12 の同族体濃度が高く、EO 鎖がより短い、またはより長い同族体は低いという共通の特徴があった。また、各地点で季節により総濃度は大きく変動しているものの、その同族体濃度分布は類似していた。このように 3 地点で同族体の濃度分布が類似していることから、同種の発生源が各流域に存在している可能性が考えられる。

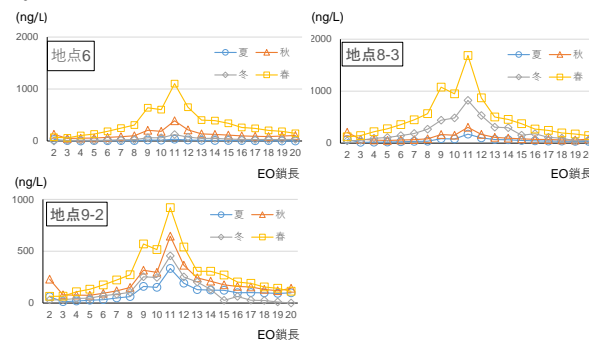
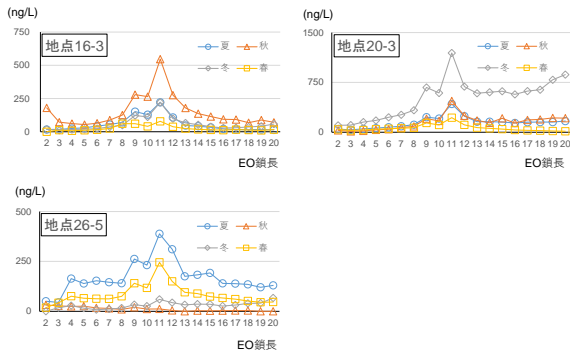


図5-1 グループBの同族体分布

(2) 繊維工場が立地する地域（グループC）4地点（地点7-2、16-3、20-3、26-5）

繊維工場の排水が流入し、かつ、汚水処理人口普及率が高い流域であるグループCは、グループBの地点と同様に、EO鎖長が11を中心に9～12の同族体濃度が高かった。ただグループBと異なり、EO鎖が短い、または長い同族体も比較的高い濃度の地点も確認されている。このような同族体分布の違いから、グループBと異なる発生源が各流域に存在している可能性が考えられる。



1) 地点7-2は夾雑成分により一部の同族体が定量不良であるため、同族体分布の比較対象から除外している。

図5-2 グループCの同族体分布

(3) 繊維工場がなく、かつ汚水処理人口普及率が高い地域（グループD）1地点（地点19-4）

繊維工場がなく、かつ、汚水処理人口普及率が高い流域であるグループDは、グループBの地点と同様に、EO鎖長が11を中心に9～12の同族体濃度が高かった。同族体分布がグループBと類似していることから、グループBと同種の発生源が流域に存在している可能性が考えられる。

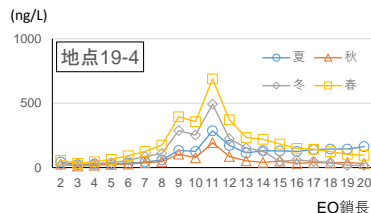


図5-3 グループDの同族体分布

3.2 追加調査

高濃度でAEが検出された河川の発生源について、流域特性によるグループ分けにより、生活排水と繊維工業排水の寄与が示唆されたが、より詳細に解析するため追加調査をした。その結果をグループ・地点ごとに示す。

3.2.1 汚水処理人口普及率が低い地域（グループB）

汚水処理人口普及率が低い地域であるグループBの3河川（地点6、8-3、9-2の水域）の追加調査を、令和5年3月に6地点（地点6、8-1～3、9-1～2）で実施した。採水地点の概略を図6-1、AEの総濃度を図6-2、同族体比を図6-3に示す。

調査地点は、特定の固有発生源は推定できなかったため、市街地の上流（地点8-1、9-1）と中流（地点8-2、8-3）、下流（地点9-2、6）とした。

AEの総濃度は、河川上流から中流にかけて0.26 $\mu\text{g/L}$ （地点8-1）から11 $\mu\text{g/L}$ （地点8-2）まで大幅に上昇していた。また、その同族体比は低濃度の地点8-1を除き、す

べて同じ傾向を示していた。このことから、当該流域では同種の発生源から面的に広く排出されていると考えられる。

また、当該流域の市街地の多くは住居や店舗が占めており、この地域の汚水処理人口普及率は87.6%と、当県全体に比べ約10%低い状況にある（令和4年度末時点 国土交通省）。このことから、同河川には下水処理施設を経由しない生活排水が一定量流入していると考えられる。既往研究²⁾でも、低汚水処理人口普及率と高曝露濃度について、本件と同様の傾向が報告されている。

これらのことから、汚水処理人口普及率が低い当該市街地においては、生活排水が域内河川水のAEの濃度上昇に寄与していると考えられる。なお、上流側の地点9-1においても一定量のAEが検出されているが、下流側と同様の同族体比を示しており、より上流域にある住居等の生活排水の寄与が示唆される。

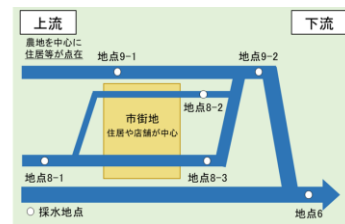


図6-1 採水地点の概略

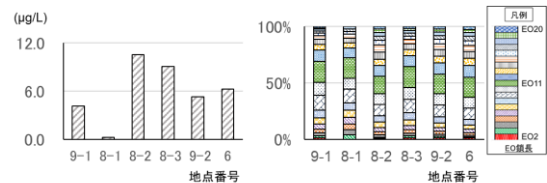


図6-2 AEの総濃度

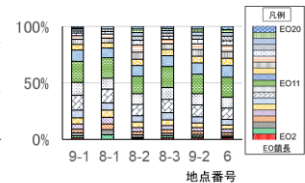


図6-3 AEの同族体比

3.2.2 繊維工場が立地する地域（グループC）

繊維工場の排水が流入し、かつ、汚水処理人口普及率が高い流域であるグループCの河川（地点7-2、16-3、20-3、26-5の水域）の追加調査を、令和4年11～12月に実施した。

なお、これら河川は下水道等が整備された市街地を流下するため、家庭からの生活排水の流入は少ないと推察される。

(1) 概況調査地点26-5の水域

採水地点の概略を図7-1、AEの総濃度を図7-2、同族体の推移を図7-3に示す。

当該河川は下水道等が整備された市街地を流下しており、流域には繊維工場が立地しているほか、宅地、農地などが混在し、同河川に排水している繊維工場以外の事業場も存在している。

この流域特性を踏まえ、比較的排水量の大きい排水の流入地点の上下流および末端の5地点で採水を行った。

AEの総濃度は、地点26-1～2にかけてAEの総濃度が0.25 $\mu\text{g/L}$ から3.7 $\mu\text{g/L}$ まで大きく上昇しており、地点26-2の上流で放流されている繊維工場排水の寄与が大きいと考えられる。

また、より下流の事業場からの排水地点下流（地点26-4）でも総濃度が上昇しており、その排水が寄与していると考えられる。

図7-3に示した短鎖AE（EO2）、中鎖AE（EO11）および長鎖AE（EO20）の同族体別の濃度推移のとおり、

短鎖 AE は地点 26-2 で、中鎖 AE は地点 26-2、26-4 で上昇がみられ、同族体ごとに濃度推移が異なっていた。これは各地点で流入した AE の組成が異なること、繊維工場からは短鎖 AE が多い排水が、事業場からは中鎖 AE が多い生活排水由来に近い AE が排出されていると推察される。

このように同流域では下水道等整備により AE の発生源として生活排水の流入が少ない一方、繊維工場および事業場の雑排水が流入することによって、河川中の AE が高濃度を示していると考えられる。

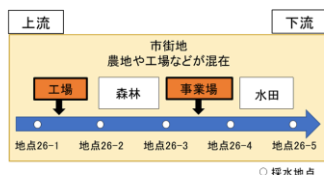


図 7-1 採水地点の概略

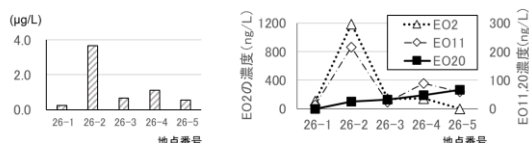


図 7-2 AE の総濃度

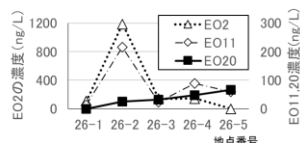


図 7-3 同族体の推移

(2) 概況調査地点 20-3 の水域

採水地点の概略を図 8-1、AE の総濃度を図 8-2、同族体比を図 8-3 に示す。

当該河川も下水道等が整備された市街地を流下しており、流域には同河川に排水する繊維工場が立地している。この流域特性を踏まえ、排水量が多い工場排水流入地点の上下流および概況調査地点の 3 地点で採水を行った。

AE の総濃度は、 $0.27 \mu\text{g/L}$ から $9.8 \mu\text{g/L}$ の範囲で大幅に変動していた。多量の工場排水の放流地点の直下（地点 20-2）では上流（地点 20-1）に比べ、AE の総濃度は大きく低下しており、そして、さらにその下流（地点 20-3）において上昇していることが認められた。

このため、同河川末端で高濃度が検出される要因がこの流域内にあるものの、同繊維工場排水の寄与は小さいと考えられる。

同族体比をみると、最下流地点 20-3 の同族体比は、生活排水系（地点 6、8-1～3、9-1～2）の調査結果に比べ、長鎖 AE の割合が高く、PRTR の届出事業所が周囲にはないが、工場排水流入点から地点 20-3 の間において生活排水以外の流入が示唆される。なお、最上流の地点 20-1 は生活排水系の同族体比となっており、同河川上流において生活排水の流入が示唆される。

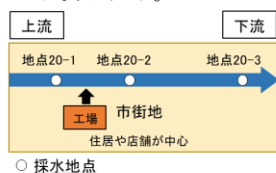


図 8-1 採水地点の概略

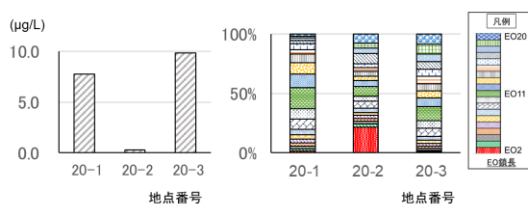


図 8-2 AE の総濃度

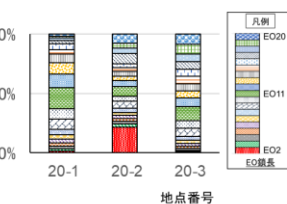


図 8-3 AE の同族体比

(3) 概況調査地点 16-3 の水域

採水地点の概略を図 9-1、AE の総濃度を図 9-2、同族体比を図 9-3 に示す。

当該河川も下水道等が整備された市街地を流下しており、流域には複数の繊維工場が立地している。ただ、下流部の繊維工場については属する工業団地の排水が下水道等処理施設により集約処理されており、同河川への排水はない。

この流域特性を踏まえ、同河川に排水する繊維工場の排水放流地点の上下流および概況調査地点の 3 地点で採水を行った。

AE の総濃度は、 $0.45 \mu\text{g/L}$ から $4.7 \mu\text{g/L}$ の範囲で大きく変動していた。（2）と同様に、多量の工場排水の放流地点の直下（地点 16-2）は上流（地点 16-1）に比べ、AE の総濃度は大きく低下しており、さらにその下流（地点 16-3）において上昇していた。

このため、（2）と同じく、同河川末端で高濃度が検出される要因がこの流域内にあるものの、同繊維工場排水の寄与は小さいと考えられる。

同族体比をみると、どの地点も生活排水系と類似していることから、工場排水の流入点から地点 16-3 の間において生活排水の流入が示唆される。

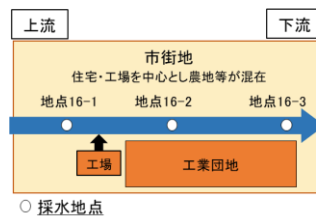


図 9-1 採水地点の概略

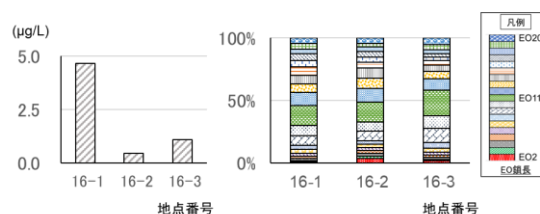


図 9-2 AE の総濃度

図 9-3 AE の同族体比

(4) 概況調査地点 7-2 の水域

採水地点の概略を図 10-1、AE の総濃度を図 10-2 に示す。

当該河川も下水道等が整備された地域を流下しており、流域には住宅地、店舗、繊維工場および農地が存在している。

繊維工場は上下流域に複数存在し、特に下流域に集積立地している。また、これら工場からの排水は同河川に放流されている。

この流域特性を踏まえ、工場が集積している地域の上下流の 2 地点で採水を行った。

同河川では一部の同族体で夾雑成分による定量不良となっているものの、当該同族体を除いた AE の総濃度は、上流（地点 7-1）から下流（地点 7-2）にかけて大きく上昇していることが確認できた。この上昇要因として、PRTR の届出事業所は周辺にないが、上下調査地点間の河川への排水がもっぱら周囲に集積立地する繊維工場に限られることから、その排水の寄与が大きいと考えられる。

なお、上流の地点 7-1 においても一定量の AE が検出されており、より上流域にも発生源が存在していることが示唆された。

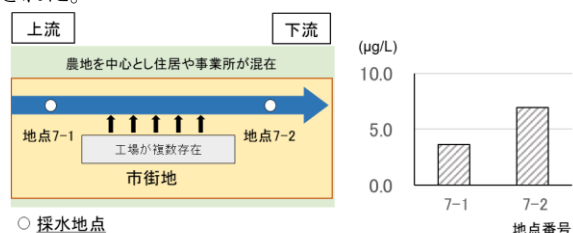


図 10-1 採水地点の概略 図 10-2 AE の総濃度

3. 2. 3 繊維工場がなく、かつ汚水処理人口普及率が高い地域（グループ D）

繊維工場がなく、かつ、汚水処理人口普及率が高い地域であるグループ D の 1 河川（地点 19-4）について、令和 4 年 12 月に追加調査を実施した。

追加調査の採水地点の概略を図 11-1、AE の総濃度を図 11-2、同族体比を図 11-3 に示す。

当該河川は下水道等が整備されている市街地を流下しており、流域には宅地や事業場、農地などが混在している。

調査地点は、特定の固有発生源は推定できなかったため、概況調査地点と住宅地の上下流および合流する支流の末端の 4 地点で採水を行った。

AE の総濃度は、地点 19-1～2 にかけて $0.36 \mu\text{g/L}$ から $2.8 \mu\text{g/L}$ に上昇しており、さらに下流の地点 19-4 でも同程度の濃度（ $2.1 \mu\text{g/L}$ ）で検出された。

地点 19-1～2 間での発生源からの排水流入が示唆されるが、現地調査、公害法令届出や PRTR 情報からは推定できない。

同族体比をみると、地点 19-2 や 19-4 について、生活排水系の同族体比を示しており、下水道等が整備されている地域ではあるものの、生活排水の流入が疑われる。

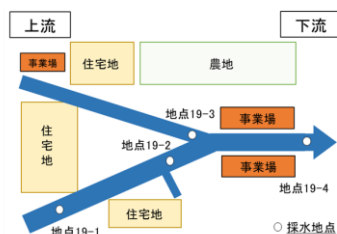


図 11-1 採水地点の概略

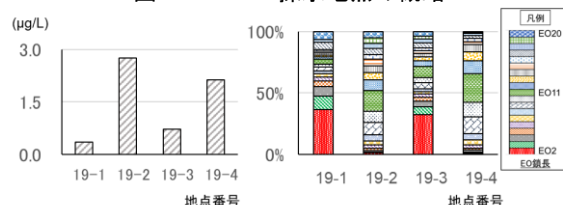


図 11-2 AE の総濃度 図 11-3 AE の同族体

4. まとめ

県内の主要河川水における AE の実態について環境調査を実施したところ、全地点で AE が検出されたことから、発生源が県内に広く存在していると考えられた。

この調査では 8 河川（8 地点）で AE が高濃度で検出されたため、同河川で追加調査を行い、得られた濃度推移、

同族体分布の差異および流入排水の状況等から発生源を解析した。

その結果、県内の PRTR 情報から想定された主要発生源（生活排水および繊維工場排水）が高濃度の主要要因と考えられた。一方で、生活排水由来の AE の河川への排出が抑制される汚水処理人口普及率が高い地域でも生活排水由来と考えられる濃度上昇がみられた。また、PRTR 届出事業所がない地域で、生活排水系や繊維工場排水以外の排水が寄与する事例も確認された。

このように、県内河川で AE が高濃度を示す要因が、PRTR 等情報に加え、詳細調査を行うことにより明らかにすることができた。

謝 辞

本研究は、文部科学省「特別電源所在県科学技術振興事業費補助金」により実施したものです。ご協力を賜りました関係者の方々に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 環境省：ポリ(オキシエチレン)＝アルキルエーテル (C=12-15)，リスクコミュニケーションのための化学物質ファクトシート 2012 年版，<http://www2.env.go.jp/chemi/prtr/factsheet/factsheet.html>
- 2) 中西準子 他：詳細リスク評価書シリーズ 14 アルコールエトキシレート（洗剤），47-49，丸善，東京，2007
- 3) 環境省：化学物質の環境リスク初期評価，8，2010
- 4) 環境省：PRTR インフォメーション広場 集計結果・データを見る，<https://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/index.html>
- 5) 大野木卓 他：ポリオキシエチレンアルキルエーテルの分析法の検討，福井県衛生環境研究センター年報，20，54-56(2021)
- 6) 田原り子 他：環境水中のポリオキシエチレンアルキルエーテル一斉分析法，Journal of Environmental Chemistry 31，9-22，2021