

## ポリオキシエチレンアルキルエーテルの環境負荷低減技術の検討

大野木卓・川村恭平・岩井直樹・酒井忠彰

Investigation of Technology to Reduce Environmental Impact of Polyoxyethylene Alkyl Ethers

Taku OHNOGI, Kyohei KAWAMURA, Naoki IWAI, Tadaaki SAKAI

先報のとおり実態調査において、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（以下、「AE」という）が県内各地の河川で広く検出され、一部では予測無影響濃度（PNEC）の超過が確認された。このため、公共用水域への AE 流入負荷低減のため、排水処理手法 4 種（UV 処理、曝気処理、オゾン処理および AOP 処理（UV/O<sub>3</sub>））の処理試験を行い、いずれの手法も排水中の AE 負荷低減に有効であることを確認した。また、優先的に排水から除去すべき同族体を選定するため、実河川水中での AE の分解性について生分解試験を実施し、いずれの同族体も 24~48 時間でほぼ全量分解することを確認した。

## 1. はじめに

AE は洗剤等として使用される界面活性剤であり、一般家庭や福井県の地場産業である繊維工業などで工業用に使用される化学物質である。AE は環境省の化学物質の環境リスク初期評価において水生生物への影響が懸念されることから、詳細な評価を行う候補物質とされている<sup>1)</sup>。

令和 4 年度に我々が実施した実態調査では、県内 8 地点で予測無影響濃度（PNEC）の超過が確認されており、水生生物への影響が少なくなるよう、水環境中の AE 濃度の低減措置の検討が必要と考えられる。

河川水中の AE 濃度を低減するためには、公共用水域への排出負荷削減が有効である。PRTR 情報<sup>2)</sup>および令和 4 年度の実態調査により、県内河川への主要な発生源として、生活排水と繊維工業系の事業場排水が確認されたことから、まず、これらの排水の河川への排出抑制が求められる。

AE の排水処理については、産総研委託調査において、活性汚泥等の下水処理で良好に除去（除去率 98%程度）されることが報告されている<sup>3)</sup>。実態調査では、県内全域の污水处理人口普及率（90%）を下回る地域を流下する河川で AE が高濃度で検出されている。これらのことから生活排水のように面的に排出される AE については、集約し下水道や農業集落排水処理施設等にて処理することが低減措置として有効であり、そのための施設整備や接続の推進が重要であると考えられる。

一方、下水道に排出されない工場・事業場排水は公共用水域への放流前に低減することが重要である。本報では、既報<sup>3)</sup>と異なる処理法 4 種（UV 処理、曝気処理、オゾン処理および AOP 処理（UV/O<sub>3</sub>））について検討した結果を報告する。

また、この検討においては、AE の同族体の中で、環境中での分解性が低いものを排水から効果的に除去できるかもポイントとなるため、検討に先立ち、令和 4 年の実態調査で AE が高濃度で検出された河川の水を用いた生分解試験を行い、同族体ごとの分解性を把握した。

## 2. 方法

## 2. 1 調査対象物質

既報<sup>4)</sup>と同様に、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。（C<sub>12</sub>EO<sub>2-20</sub> / 分子式：C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>H  $n=2-20$ ）

## 2. 2 生分解試験

高濃度で検出された河川における AE の分解性を検証するため、実態調査で生活排水が主体的な河川 A と工場・事業場排水が主体的な河川 B の河川水を使用して生分解試験を実施した。

## 2. 2. 1 生分解試験の方法

生分解試験は古川ら<sup>5)</sup>の手法を参考に実施した。令和 6 年 3 月に採取した河川水 500mL を三角フラスコに注入し、試験水の AE の濃度が令和 4 年度の概況調査の最高濃度

（9.8 μg/L）の 2 倍程度になるように AE の混合標準液を添加し、容器を通気性のバイオシリコで栓をした。その後、インキュベーター内（庫内 20°C 設定、蛍光灯照明）で試験水をスターラー（500rpm）で攪拌し、24 時間ごとに 100mL を採取し分析を行った。

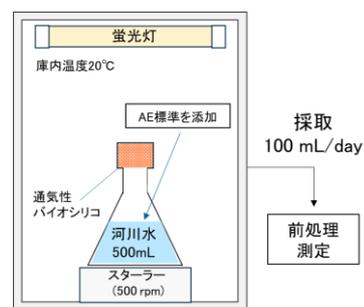


図 1 生分解試験の概略図

## 2. 2. 2 河川水の採取地点

## (1) 河川 A

河川 A は污水处理人口普及率が県全域に比べ低い地域（87.6%、令和 4 年度末時点 国土交通省）であり、実態調査から高濃度 AE が検出された主要因が生活排水であると推察した河川である。河川 A の支流には市街地帯があり、本川の上流に地点 A1、本川と支流の合流地点より下流に地点 A2 が位置している。なお、採水は令和 6 年 3 月 18 日 12 時に実施した。

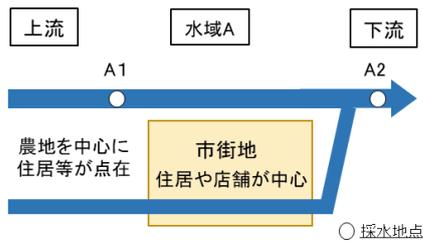


図2 調査地点の概略(河川A)

## (2) 河川B

河川Bは汚水処理人口普及率が98.5%（令和4年度末時点 国土交通省）と高い地域であり、実態調査から高濃度AEが検出された主要因が工場・事業場排水であると推察された河川である。採水地点は上流のB1と繊維工業系の工場や事業場の排水流入後のB2の2地点で令和6年3月18日9時に実施した。

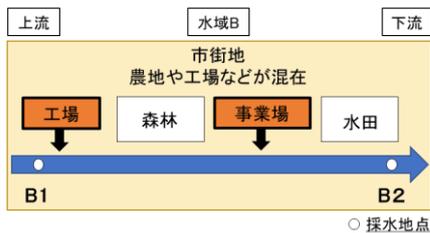


図3 調査地点の概略(河川B)

## 2.3 排水処理技術の検討

本研究では4種の処理方法（UV処理、曝気処理、オゾン処理およびAOP処理）を検討した。

### 2.3.1 処理方法

#### (1) 処理装置

使用した処理装置（UZON）の模式図を図2に示す。

（装置の概要）

装置：紫外線・オゾン流水殺菌装置（UZON）  
UZ1101GN(UP-2、UP-3) セン特殊光源(株) 製

光源：低圧水銀ランプ  
（ランプから5cmで120 μW/cm<sup>2</sup>）

曝気量：3 L/min

オゾン発生量：230 mg/H（曝気量約3~8 L/min）

※メーカーカタログ値

機能：反応槽は縦型の円筒状であり、下部からオゾンを含む空気が供給され、曝気装置で試験水が曝気される。反応槽中心のUVランプから紫外線が照射されることで、オゾンは強力な酸化剤であるヒドロキシラジカルを発生し、対象物を分解させる。また、余剰のオゾンガスを含む空気は装置上部から排出される。

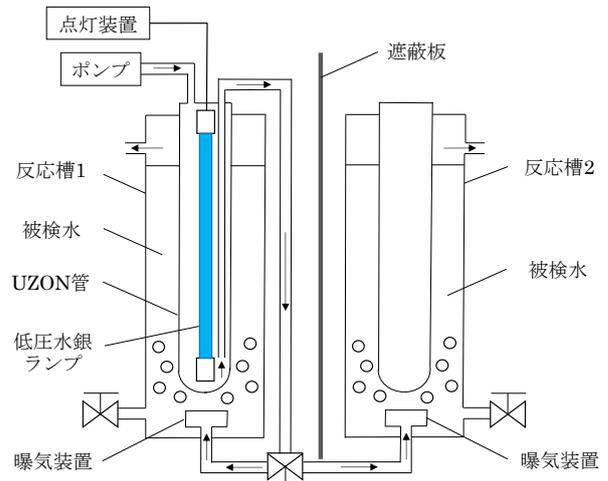


図4 装置の模式図

#### (2) 各調査対象処理の方法と条件

- UV処理：反応槽1の試験水に低圧水銀ランプのUVを照射した。
- 曝気処理：反応槽1の試験水に室内空気をポンプで送り、曝気装置で曝気した。
- オゾン処理：低圧水銀ランプを点灯させた反応槽1のUZON管に室内空気をポンプで送る。発生したオゾン遮蔽された反応槽2の試験水に送り、曝気装置で曝気した。
- AOP処理：低圧水銀ランプを点灯させた反応槽1のUZON管に室内空気をポンプで送り、発生したオゾン反応槽1の試験水に送り、曝気装置で曝気した。

※b~dの通気量は中野ら<sup>6)</sup>の手法を参考に3 L/minに設定した。

#### (3) 試験方法

精製水10Lをポリタンクに入れ、AEの混合標準液（各1.0 μg/mL）を10 mL添加し攪拌した。その後、反応槽に4L注入し1時間静置後、一部を処理前の試料として採取し、残りを処理開始時の試験水とした。試験開始から30分おきに採取し、150分試験を行った。

## 2.4 分析方法

### 2.4.1 試薬および器具

- 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-d<sub>25</sub>（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））

### 2.4.2 前処理および測定条件

既報<sup>4)</sup>の方法でLC-MS/MS装置を用いて測定を行った。分析方法のフローチャートを図5、LC-MS/MSの測定条件を表1に示す。

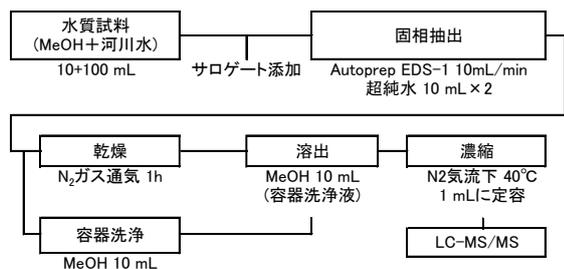


図5 分析方法のフローチャート

表1 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. 結果および考察

#### 3.1 生分解試験の結果

河川A(地点A1とA2)と河川B(地点B1とB2)の河川水を使用した生分解試験を行った。AEの残存率(C/C<sub>0</sub>)を図6に示す。

河川Aと河川Bのいずれの河川水でも24~48時間でほぼ全量分解(48時間時点の総AEの残存率1~3%)し、易分解であった。

河川Aについて、24時間時点の総AEの残存率を比較した。地点A1では13%、地点A2では4%であり、上流である地点A1の方が分解性は低く、同一河川の上流と下流で分解性が異なっていた。

また、地点A1について、24時間時点でEO20の残存率は70%であり、ほかの同族体と比較して分解速度が遅く、EO鎖長により分解性が異なる傾向が見られた。

一方で、河川Bでは、上流の地点B1と下流の地点B2のいずれも24時間時点で残存率は6%であり、24時間時点では上・下流でほぼ分解性に違いが見られなかった。

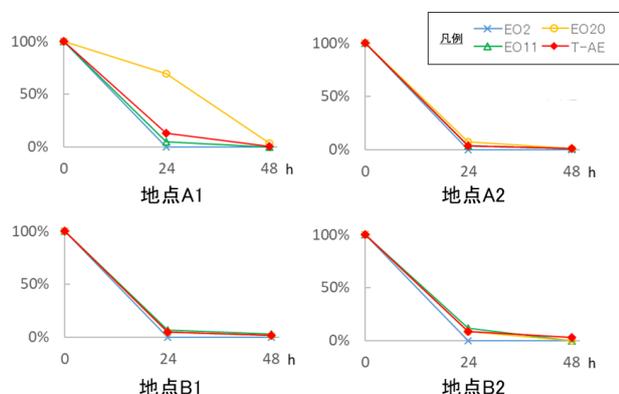


図6 生分解試験の結果(河川A、B)

#### 3.1.1 EO鎖長と分解性の関係

AEの分解メカニズムについて、直鎖型AEは好気性条件下でエーテル開裂とC鎖のω酸化が同時進行する。EOモル数が20以上の場合、あるいはC鎖に分岐がある場合、生分解性が低下することが報告されている<sup>3)</sup>。また、同文献では分解性が低下する要因について、親水性および分子サイズが大きいため、細胞壁を通じた分子の輸送システムに影響を与え、AEの生体内利用を低下させ、生分解性が低くなると考察されている。

本報の生分解試験でEO20などのEO鎖が長いAEの分解性が低い結果が得られた。その要因として、親水性および分子サイズが影響していると考えられた。

#### 3.1.2 同一河川の上・下流で分解性が異なる要因

本報の試験により、AEは河川Aの上流(地点A1)より下流(地点A2)の方が速やかに分解され、同日に同一の河川で採水した河川水であっても上流と下流で分解性が異なることが確認された。

倉田らは多摩川の上、中、下流の河川水を使用した分解試験を行い、本報と対象としているAEの同族体範囲および分析法は異なるが、上流の河川水では中・下流の河川水よりも分解が遅かったと報告している<sup>7)</sup>。また、後藤らは河川水中のアニオン界面活性剤の生分解に影響する要因として河川の温度、汚濁度、生息する微生物の種類やその量等を挙げている<sup>8)</sup>。

河川Aの2地点(地点A1とA2)の水温はいずれも同等(8~10°C)であったが、汚濁度や生息する微生物の種類やその量等の環境要因の違いが分解性に関係していると考えられる。

#### 3.1.3 分解試験の評価

河川A(地点A1とA2)と河川B(地点B1とB2)のいずれの地点でも24~48時間でほぼ全量分解(48時間残存率1~3%)し、県内の最高濃度地点(9.8 μg/L)の2倍程度の濃度でも易分解であった。

令和4年度の実態調査の際に県内の一部の河川でAEが高濃度で検出された要因として、AEが十分に分解される前に採水地点に到達したと可能性等が考えられる。対策として、流域に存在する発生源での抑制が必要であると考えられた。

#### 3.2 排水処理技術の検討

工場・事業場排水中のAEの処理方法を構築するため、4種の排水処理方法(UV処理、曝気処理、オゾン処理およびAOP処理)を検討した。

各処理試験(UV処理、曝気処理、オゾン処理、AOP処理)でのAEおよびEO2、11、20の残存率(C/C<sub>0</sub>)を図7-1~4に示す。

##### 3.2.1 UV処理

AEの残存率は測定開始から150分で5.8%まで低下しており、高い除去効果が得られた。

EO2はUV照射後30分時点で128%まで上昇し、60分時点で86%まで減少していた。このことは、UV照射により生成されたヒドロキシラジカルにより、EO鎖側から分解され短鎖化し、一時的にEO2の濃度が高くなったためと考えられる。

また、EO2以外の同族体についても、長鎖AEの方が減少速度は速く、短鎖AEの方が緩やかであった。このことから、EO鎖側からの短鎖化が進行していることが推察される。

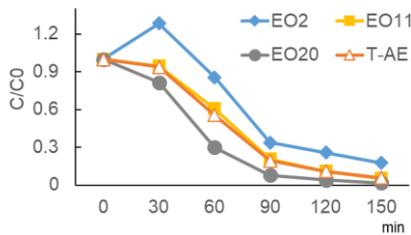


図 7-1 UV 処理試験の結果

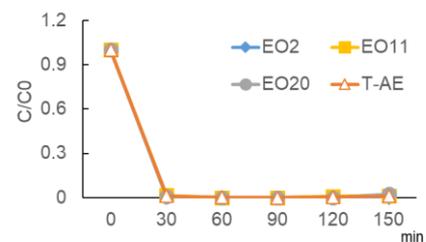


図 7-4 AOP 処理試験の結果

### 3. 2. 2 曝気処理

AE の残存率は測定開始から 60 分で 4.6% まで低下しており、高い除去効果が得られた。また、EO 鎖が短い AE の方が長い AE より速く除去されており、UV 処理とは逆の結果となった。

曝気による酸化で EO 鎖の短鎖化が進行している場合、UV 処理と同様に長鎖 AE の方が減少速度は速く、短鎖 AE の方が緩やかになると考えられる。このことから、曝気による酸化メカニズムのほかに、曝気で生じたミストに伴って AE が空気中への拡散した可能性があると考えられた。

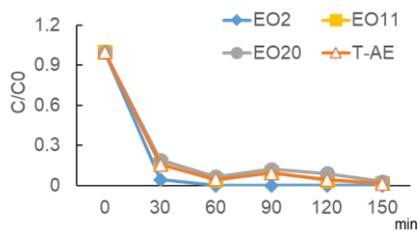


図 7-2 曝気処理試験の結果

### 3. 2. 3 オゾン処理

AE の残存率は測定開始から 60 分で 3.8% まで低下しており、高い除去効果が得られた。また、短鎖 AE の方が減少速度はわずかに速く、曝気処理と同様に短鎖 AE の方が良好に除去された。

90 分以降の濃度がほぼゼロであることから、オゾン処理ではラジカルによる除去メカニズムにより、曝気処理より除去効果が向上していると考えられる。

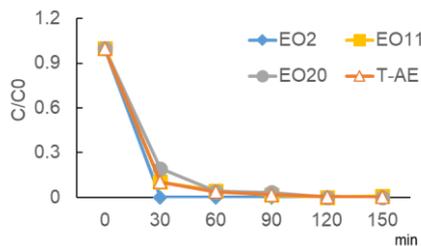


図 7-3 オゾン処理試験の結果

### 3. 2. 4 AOP 処理

AE の残存率は測定開始から 30 分で 1% まで低下しており、高い除去効果が得られた。30 分以降の濃度がほぼゼロであることから、AOP 処理ではラジカルによる除去メカニズムによる除去効果が、UV やオゾン処理よりさらに向上していると考えられる。

### 3. 2. 5 4 種の処理方法の総括

4 種の処理試験を行った結果、いずれの手法でも試験水から AE が迅速に除去され、排水中の AE の除去に適用可能であることが示唆された。ただし、本試験は工場排水のような夾雑物が含まれる複雑な排水で試験されたものではないため、排水処理に適用するには実排水を使用して検証することが必要である。

## 4. まとめ

令和 4 年度の実態調査で生活排水が主体的な河川と工場・事業場排水が主体的な河川の水を使用して生分解試験を実施した。いずれの河川でも AE は県内河川水に最高濃度地点 (9.8  $\mu\text{g/L}$ ) の 2 倍程度の濃度を添加しても易分解であった。このことから、県内の一部の河川で AE が高濃度で検出された要因として、十分に分解される前に採水地点に到達したと可能性等が考えられる。対策として、流域に存在する発生源での排出抑制が必要であると考えられた。

また、令和 4 年度の実態調査で明らかになった発生源 (生活排水と工場・事業場排水) について、それぞれに適する方法を検討した。まず、生活排水について、AE は下水処理で良好に除去可能であることから、今後の下水道や農業集落排水処理施設等の普及・接続を推進していくことで低減が可能と考えられた。

一方で、工場・事業場排水は公共用水域への放流前に低減することが重要であるため、排水中の AE の処理方法として各処理試験 (UV 処理、曝気処理、オゾン処理、AOP 処理) を検討した。いずれの手法でも試験水から AE が迅速に除去され、排水中の AE の除去に適用可能であることが示唆された。ただし、本試験は工場排水のような夾雑物に含まれないため、排水処理に適用するには各々の実排水による検証が必要である。

## 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) 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>
- 3) 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
- 4) 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)
- 5) 古川憲治 他：River Die-Away 法により安威川における SDS の分解性の評価, 日本水処理生物学会誌 **29**, 1, 19-24, 1993
- 6) 中野仁：促進酸化法による染色排水の脱色技術, 繊維機械学会誌 **56**, 263-271, 2003
- 7) 倉田直次 他：多摩川河川水における非イオン界面活性剤の消失試験, 日本油化学会誌 **24**, 12, 879-881, 1975
- 8) 後藤景子 他：河川水中でのアニオン界面活性剤の一時生分解, 日本家政学会誌, **52**, 2, 181-187, 2001