

## Ⅱ 研 究 報 告

### ABS の環境汚染に関する研究

沢 登 春 成      沼 田      一

近年、合成洗滌剤特にアルキルベンゼンスルホン酸塩 (ABS) を中心とした、所謂石油系洗剤は、そのすぐれた界面活性化能力により、従来の天然油脂より製造されたセッケンを凌駕するにいたり、その使用量は1958年3万トン、1968年56万トンと、10年間で約19倍に達している。<sup>1), 2)</sup>

これと共に合成洗剤による生物系に及ぼす影響或いは環境汚染問題等々に関して、大きな論議がおこり、この問題解決のため、各領域からの科学的資料・対策が要求されている。<sup>3)~6)</sup>

従来、使用されていた側鎖を多く有する有枝 ABS 所謂 Hard 型 ABS は生物学的に分解しにくく、このため1965年以降使用後容易に分解され易い側鎖をほとんど有しない直鎖 ABS 所謂 Soft 型へと転換されつつあり、現在は生分解度85%以上と、自然の生物サイクルに組み入れられるように配慮されてきている。<sup>7)</sup>

このことは、一方 ABS 量の測定に際し、試料保存時における生分解も当然考慮する必要があり、今回、この点について検討を加えると共に、山梨水明とされる山梨県の公共用水域における ABS の環境汚染状況について調査を行なったので報告する。

#### 測 定 方 法

ABS の測定は JIS 法<sup>8)</sup> に準拠し、陰イオン界面活性剤とメチレンブルーとで生成される複合体をクロロホルム層に移行し、スルホコハク酸ジエーテルヘキシルナトリウムを標準物質としてその量を算出した。

#### 実 験 成 績

##### 1. ABS 試料の保存方法：

5 l ポリ容器中に採取、保存した河川水中の ABS 量について、試料採取後、24時間以内の濃度を0日とし、経日的に一週間にわたり、その変化量を求めた結果は、表1および図1に示したとおりである。

すなわち、試料を何んら処置せず室温に放置した場合 ABS はすみやかに分解され、最初、1.83ppm であった試料も3日目で0.48ppm、6日目で0.22ppm に低下、

この条件下における分解率は、一般的に1日目で19.0~28.7%、3日目で49.4~73.8%、6日後では63.6~91.9%と高い分解を示し、2日前後ですでに ABS 濃度は50%以下に減少、この傾向は ABS 濃度 1ppm 以下の事例でより明らかに認められた。

しかしながら、保存剤としてアジ化ナトリウム ( $\text{NaN}_3$ ) を試料に添加することによって、この分解は全く阻止されることを観察、一週間経過後においても採水当時における ABS 濃度は十分維持され、その分解率は何れの事例においても5%以内に止まっていた。なお、 $\text{NaN}_3$  添加試料は検水 200ml に  $\text{NaN}_3$  1g を加え0.5%溶液とし、冷室中に保存したものであり、この時の検水の pH は8.4であった。

##### 2. 公共用水域における ABS 濃度

昭和47年4月より49年3月までの2年間にわたり、原則として毎月1回、県内22地点 (富士川水系15地点、相模川水系7地点) の河川水について、測定した ABS の調査結果は表2に示したとおりである。

このうち、47年12月以前の試料に対しては保存に何んらの考慮がなされておらず、 $\text{NaN}_3$  添加による保存方法は48年1月以降において実施し、以後この保存試料について測定を行なった。

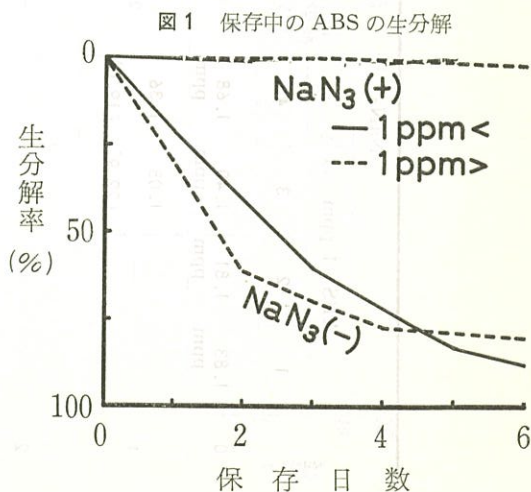


表 1 A B S 濃 度 の 経 日 変 化

試料 経過日	NaN <sub>3</sub> 無 添 加 (室 温 保 存)										0.5 % NaN <sub>3</sub> 添 加 (冷 室 保 存)											
	A B S 1 ppm 以 上			平 均 減 少 率 (%)			A B S 1 ppm 以 下				平 均 減 少 率 (%)		1 ppm 以 上		平 均 減 少 率 (%)		1 ppm 以 下		平 均 減 少 率 (%)			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	1	2	3	4	1	2	3	4		
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
0	1.83	1.81	1.40	1.68	0.94	0.74	0.58	0.36	0.40	0.22	0	0.22	1.40	1.68	0.74	0.58	1.68	1.68	0.74	0.58	0	0
1	—	—	1.08	1.36	0.67	—	—	—	—	—	21.0	—	—	—	—	—	1.40	1.68	0.74	—	0	0
			(22.9)	(19.0)	(28.7)								(0)	(0)	(0)		(0)	(0)	(0)			
2	—	—	—	—	—	0.34	0.18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.58	0
						(54.1)	(69.0)														(0)	
3	0.48	0.66	0.62	0.85	0.28	—	—	—	—	—	60.6	—	—	—	—	—	1.35	1.68	—	—	—	—
	(73.8)	(63.5)	(55.7)	(49.4)	(70.2)								(3.6)	(0)			(3.6)	(0)				
4	—	—	—	—	—	0.16	0.14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.58	0
						(78.4)	(75.9)														(0)	
5	—	—	0.25	0.27	—	—	—	—	—	—	83.0	—	—	—	—	—	1.35	1.70	—	—	0.58	0
			(82.1)	(83.9)													(3.6)	(103.6)			(0)	
6	0.22	0.24	—	—	0.15	0.06	0.12	0.08	0.07	0.08	87.4	0.08	0.07	0.08	0.08	0.08	—	—	0.73	—	0.58	1.4
	(88.0)	(86.7)			(84.0)	(91.9)	(79.3)	(77.8)	(82.5)	(63.6)		(82.5)	(82.5)	(63.6)					(1.4)		(0)	

( ) 減 少 率 %



表 2 河川水中のABS濃度

試料 No.	水系	本川	支川	測定地点	ABS濃度 ppm								
					測定回数	NaN <sub>3</sub> 添加以前			測定回数	NaN <sub>3</sub> 添加以後			平均(後) / (前)
						最高	最低	平均(前)		最高	最低	平均(後)	
1	富士川	笛吹川	釜無川	国界橋	—	—	—	—	7	0.19	0	0.08	—
2				塩川橋	8	0.05	0	0.02	9	0.26	0	0.07	3.6
3			重川	清水橋	—	—	—	—	1	—	—	0.58	—
4				重川橋	8	0.09	0	0.04	11	0.38	0.13	0.21	5.3
5			日川	日川橋	7	0.16	0	0.05	11	0.35	0.	0.09	1.8
6			平等川	平等川橋	—	—	—	—	1	—	—	0.38	—
7				流末	7	0.08	0	0.04	11	0.24	0.	0.08	2.0
8			濁川	砂田橋	—	—	—	—	4	2.39	1.72	2.08	—
9				逢橋	—	—	—	—	4	2.19	0.86	1.56	—
10			濁川橋	10	1.17	0.01	0.30	18	1.94	0.82	1.39	4.6	
11			荒川	長松寺橋	—	—	—	—	2	0.46	0.24	0.35	—
12				千秋橋	—	—	—	—	2	0.81	0.29	0.55	—
13			二川橋	8	0.10	0	0.04	13	1.48	0	0.66	16.5	
14			鎌田川	高室橋	—	—	—	—	1	—	—	0.52	—
15				流末	8	0.11	0	0.05	9	0.27	0	0.14	2.8
平均					(56)	—	—	0.08	(104)	—	—	0.58	5.2
16	相模川	桂川	宮川	富士見橋	—	—	—	—	6	0.18	0	0.08	—
17				大月橋	6	0.08	0	0.04	9	0.25	0	0.11	2.8
18				猿橋	6	0.19	0	0.06	2	0.27	0.05	0.16	2.7
19				桂川橋	4	0.07	0	0.03	7	0.20	0	0.10	3.3
20			昭和橋	3	0.10	0.06	0.08	9	1.71	0.19	0.80	10.0	
21			家中川	流末	—	—	—	—	1	—	—	0.40	—
22			大幡川	流末	4	0.08	0	0.04	7	0.88	0	0.40	10.0
平均					(23)	—	—	0.05	(41)	—	—	0.29	5.8

この結果、NaN<sub>3</sub> 添加による保存法採用前・後における公共用水域のABS濃度をみると、後者の測定値は前者と比較し著しく上昇しており、前者に対し富士川水系では最低 No. 5 の 1.8 倍 (0.05ppm→0.09ppm) 最高 No. 13 の 16.5 倍 (0.04ppm→0.66ppm) 平均 5.2 倍、相模川水系の場合も同様に最低 No. 18 の 2.7 倍 (0.06ppm→0.16ppm) 最高 No. 20; 22 の 10 倍 (0.08ppm→0.80ppm; 0.04ppm) 平均 5.8 倍と上昇している。

このことから、NaN<sub>3</sub> 保存法採用後における ABS 濃

度から、県内におけるABS汚染について観察した結果、最もABS濃度が高い地域としては、富士川水系では甲府市の都市排水が流入している濁川および荒川であり、その流末でそれぞれ 1.39ppm (濁川橋) および 0.66ppm (二川橋) を示し、相模川水系では富士吉田市の都市排水が流入する宮川の昭和橋地点で最高 1.71ppm、平均 0.80ppm を示していた。

本県において、ABS が高い濃度を示した地点は濁川上流の砂田橋で最高 2.39ppm、最低 1.72ppm、平均 2.08



ppmであり、最低は富士川上流の釜無川（国界橋・塩川橋）、笛吹川上流（日川橋）、平等川流末、並びに桂川の上流地点（富士見橋）で、その平均濃度は0.07～0.08 ppmに過ぎなかった。なお、両水系の平均濃度は富士川水系0.58ppm、相模川水系0.29ppmであった。

## 考 察

従来、ABSの測定に際し、一般的にその保存方法については十分な考慮がなされていない。安達<sup>9)</sup>はアズールAによるABS測定の報告の中で、24時間後におけるABSの濃度減少は著しく、精製水でも大きな減少値を示したことからガラス容器内壁への吸着による減少が大部分であり、試水保存にさいし、留意すべき問題であると述べている。

しかしながら、小林等<sup>10)</sup>は河川中ABSの生分解率を経時的に測定した結果、5日目で54.8～69.4%、10日で74.8～76.6%の分解を示し、河川を加熱滅菌した場合、加熱加圧による分解が14%で、それ以後分解は殆んど進まないと報告している。このことはABSの分解に生物が関与していることは当然考えられ、JIS法では合成洗剤の生分解試験方法中分解生物源として活性汚でいを使用している。<sup>11)</sup>

今回の実験において、室温に放置した試料は2日前後で50%以上が分解され、6日後（試料採取24時間以内を0日とする）の分解率が63.6～91.9%を示したことから環境中のABSは明らかに生物分解が伴っていることが認められよう。

一方、酵素阻害剤として知られ血清等の保存剤として使用されているアジ化ナトリウム（ $\text{NaN}_3$ ）を0.5%添加、冷室に保存することによってABSの分解は全く阻止され、その分解率は6日後で5%以内に過ぎなかった。これらのことは、ABS測定に際して適切な保存法が講じられていない場合の測定値をもって、そのABS汚染を論ずるためには十分な配慮がなされる必要がある。

実際、 $\text{NaN}_3$ 保存法採用前・後における県内公共用水域22地点のABS濃度を比較すると、採用後の成績値はそれ以前の成績より著しく上昇しており、最低1.8倍、最高16.5倍、平均5～6倍と高い汚染濃度を示していた。

ABS汚染の高い地点についてみると、甲府市（人口約183,000人）の都市排水が流入している濁川並びに荒川の場合、その流末で前者は最高1.94ppm、最低0.82ppm、平均1.39ppm、後者は最高1.48ppm、平均0.66ppm、富士吉田市（人口約50,000人）の都市排水が流入している宮川では、最高1.71ppm、最低0.19ppm、平均0.80ppmであった。甲府市の場合その都市排水中のABS汚濁負荷量を見ると（平均流量、濁川 $2.25\text{m}^3/\text{秒}$ 、荒川 $3.27\text{m}^3/\text{秒}$ ）、濁川270kg/日、荒川187kg/日、計

457kg/日となり、この量は2.7g/日/人すなわち洗剤剤として一人当たり一日約10gを消費していることが推定され、このことはABS以外に磷酸塩等ビルダーに起因する環境汚染問題も今後重視する必要が生じよう。

本県でABS汚染が比較的少ない地域は、いずれも各水系の上流すなわち富士川水系では釜無川・日川、相模川水系では富士吉田市の排水が流入せず湧水を主とする桂川上流地点で占められ、この地点は生活環境項目の水質汚濁結果とも一致して類型Aとなっており<sup>12)</sup>、この場合のABS濃度は0.35ppm以下で平均0.07～0.08ppmであった。

このことから、生活排水と密接な関係があるとされるBOD、アンモニア性窒素（ $\text{NH}_3\text{-N}$ ）とABSとの関係を三成分比率から求めてみると、表3に示したごとく、 $\text{NH}_3\text{-N}$ およびABSが共に高い比率を占めるB群にはNo.10,13の甲府市を中心とした地点が含まれている。この場合No.10の濁川の汚濁源は83.3%が家庭下水、16.7%が工場事業場であり、No.13の荒川の汚濁源は93.3%が家庭下水、6.7%が工場事業場とされている<sup>13)</sup>。また、No.17の大月橋の場合 $\text{NH}_3\text{-N}$ がABSに比較し高い比率を占めていることについて、この地点の上流に設置されている屎処理場の排水等の影響に起因しているのではなからうか。

表3 BOD, ABS 並びに  $\text{NH}_3\text{-N}$  の三成分比

区分	測定地点		BOD		ABS		$\text{NH}_3\text{-N}$	
	No.	地点名	ppm	成分比 %	ppm	成分比 %	ppm	成分比 %
A	4	重川橋	5.35	84.5	0.21	3.3	0.77	12.2
	5	日川橋	1.73	81.6	0.09	4.2	0.30	14.2
	7	平等川流末	1.99	77.4	0.08	3.1	0.50	19.5
	15	鎌田川流末	2.82	81.7	0.14	4.1	0.99	14.2
	19	桂川橋	2.63	83.0	0.10	3.2	0.44	13.9
		平均	2.90	81.6	0.12	3.6	0.60	14.8
B	10	濁川橋	12.4	65.0	1.39	7.3	5.30	27.8
	13	二川橋	4.55	56.2	0.66	8.2	2.80	35.6
	17	大月橋	2.82	70.3	0.11	2.5	1.21	27.2
		平均	6.60	63.8	0.72	6.0	3.10	30.2
C	2	塩川橋	1.09	85.2	0.09	7.0	0.10	7.8
	20	昭和橋	8.70	88.2	0.80	8.1	0.36	3.7
	22	大幡川流末	3.80	85.0	0.40	8.9	0.27	6.0
		平均	4.50	86.1	0.43	8.0	0.24	5.8

一方  $\text{NH}_3\text{-N}$  に比較し、ABS が高い比率を占める C 群には富士山麓地帯を中心とした No. 20, No. 22 が含まれているが、この地域は染色・整理業等の繊維工業が集中しており、この排水の影響を受けているものと推定される。

## 結 論

- 1) 室温にて保存した河川中の ABS 量は、1 日目で 19.0~28.7%, 3 日目で 49.4~73.8%, 6 日後で 63.6~91.9% が分解減少したが、アジ化ナトリウム 0.5% の添加によってこの分解が阻止され、冷室中に保存した試料中の ABS 分解率は 6 日後で 5% 以内に止まっていた。
- 2) 県内公共用水域 22 地点について ABS 量を測定した結果、アジ化ナトリウム添加保存後の ABS 濃度は添加前に較べて 1.8~16.5 倍平均 5~6 倍高い汚染濃度を示し、富士川水系の場合、各測定地点の年間平均濃度は 0.07~2.08 ppm, 平均 0.58 ppm, 相模川水系では 0.08~0.80 ppm, 平均 0.29 ppm であった。  
公共用水域中高い ABS 濃度を示した地点は、甲府市並びに富士吉田市の都市排水が流入している河川であり、前者の場合最高 2.39 ppm, 平均 1.39 ppm (濁川) および 0.66 ppm (荒川) を示し、その汚濁負荷量は 2.7 g/日/人であった。
- 3) BOD, アンモニア性窒素 ( $\text{NH}_3\text{-N}$ ) および ABS の三成分比を求めると、A, B, C の三群に分類され

$\text{NH}_3\text{-N}$ , ABS が高い割合を占めている B 群には、都市排水が流入している地点が、また  $\text{NH}_3\text{-N}$  に比し ABS が高い比率を占めている C 群には 染色等の繊維工業排水が流入している地点がこれに含まれていた。

(1973 年第 32 回日本公衆衛生学会総会にて発表)

## 参 考 文 献

- 1) 荻野圭三：合成洗剤の知識，幸書房（1972）
- 2) 土屋隆夫ほか：東京都公害研究所年報，**3**，105（1972）
- 3) 池田良雄：総合臨床，**14**，621（1965）
- 4) 富山新一：油化学，**16**，138（1967）
- 5) 飯森正秀ほか：同誌，**20**，584（1971）
- 6) 富山新一：同誌，**18**，89（1969）
- 7) 富山新一：同誌，**21**，2（1972）
- 8) JIS K 0102—1971：工場排水試験方法
- 9) 安達幸子：用水と廃水，**14**，310（1972）
- 10) 小林 勇ほか：第 30 回日本公衆衛生学会総会報告（1971）
- 11) JIS K 3363—1968：合成洗剤の生分解試験方法
- 12) 大木 学ほか：山梨県立衛生研究所年報，**16**，25（1972）
- 13) 山梨県：環境基準類型指定調査報告書（笛吹川水域），（1974）

図 1 山梨県公共用水域図

