

課題番号：5RF-2202

研究課題名：国内河川における陽イオン界面活性剤の濃度予測手法の構築

研究代表者名：花本征也（金沢大学）

体系的番号：JPMEERF20225R02

重点課題

主：化学物質等の包括的なリスク評価・管理の推進に係る研究

副：大気・水・土壌等の環境管理・改善のための対策技術の高度化及び評価・解明に関する研究

行政ニーズ：非該当

研究実施期間：2022年度～2024年度

【研究体制】

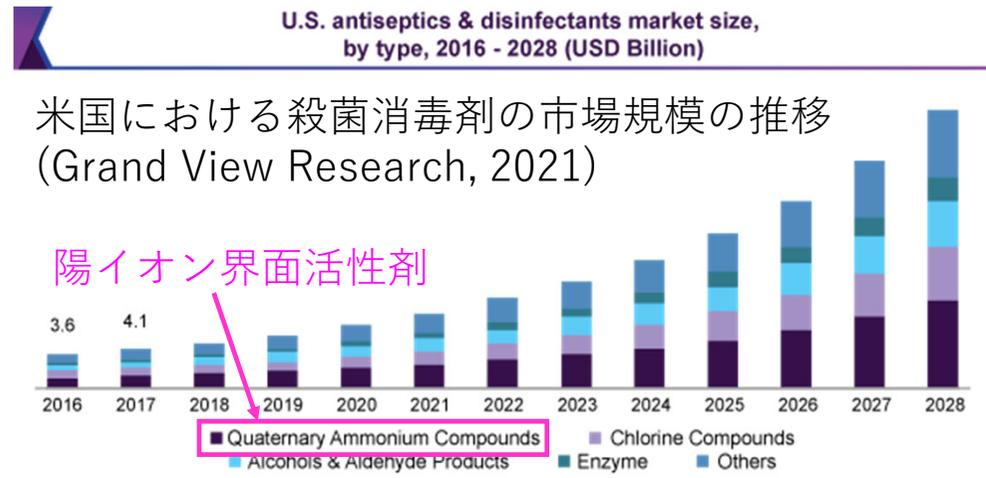
サブテーマ1

花本征也（金沢大学）

1. 研究背景、研究開発目的及び研究目標

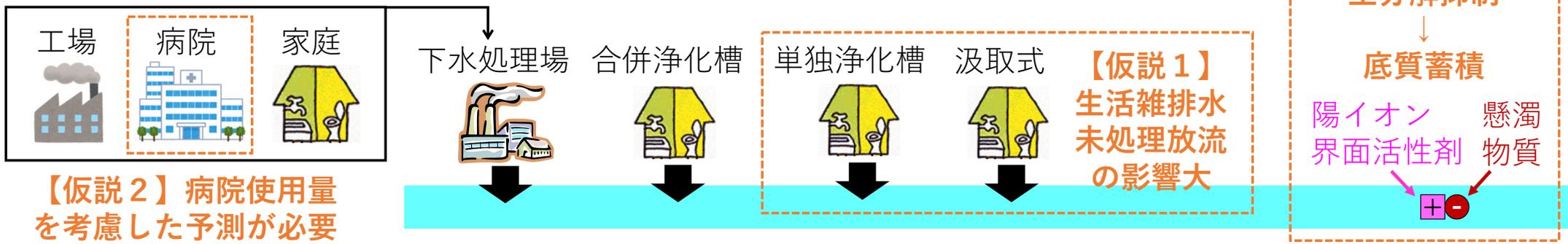
【研究背景】

陽イオン界面活性剤は抗菌作用を有しているため、COVID-19等の感染症により使用量が増大しており、今後も更なる使用量の増加が予想されている(右図)。陽イオン界面活性剤は水生生物への生態毒性が高く、交差耐性により薬剤耐性菌の蔓延も助長するため、その適正管理は喫緊の課題である。しかし知見は少なく、国内では環境調査事例がほとんどない。



【研究目的】

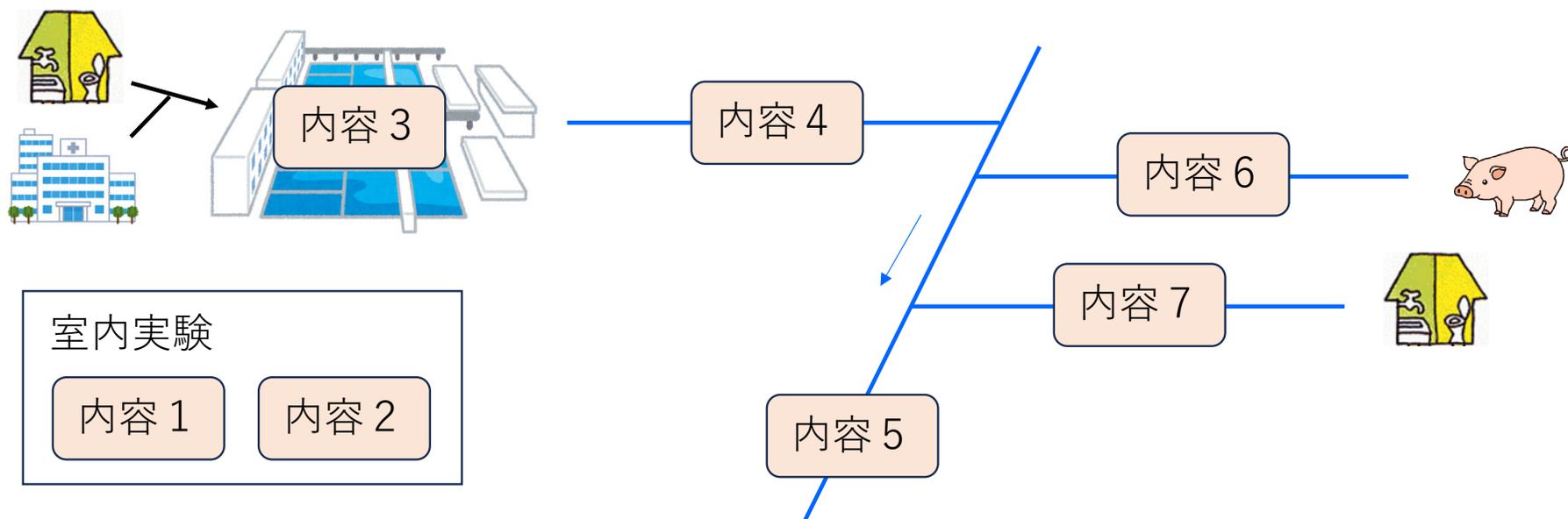
- 目的1：国内河川における陽イオン界面活性剤の存在実態の解明 → 仮説1
- 目的2：陽イオン界面活性剤の水圏排出量の予測手法構築 → 仮説2
- 目的3：陽イオン界面活性剤の環境中運命の予測手法構築 → 仮説3



1. 研究背景、研究開発目的及び研究目標

【研究内容】

- | | | |
|------------------------------------|---|--------------|
| 内容 1 : 対象物質の選定及び分析手法の構築 | → | 目的 1 & 2 & 3 |
| 内容 2 : 水環境中における分解・吸着性の把握 | → | 目的 3 |
| 内容 3 : 下水処理場における動態解明 | → | 目的 2 |
| 内容 4 : 都市河川における動態解明 | → | 目的 1 & 3 |
| 内容 5 : 全国の河川における汚染の実態及び機構の解明 | → | 目的 1 & 2 |
| 内容 6 : 畜産地域における水圏汚染の実態及び機構の解明 | → | 目的 1 & 2 |
| 内容 7 : 下水道整備途上地域における水圏汚染の実態及び機構の解明 | → | 目的 1 & 2 |



1. 研究背景、研究開発目的及び研究目標

【研究目標（全体目標）】

- 下水道整備状況にばらつきのある全国12箇所の河川流域の代表地点において、河川水を月1回の頻度で2年間、底質を夏季と冬季に1回ずつ採取し、対象物質（陽イオン界面活性剤6物質、陰イオン界面活性剤LAS、人用医薬品6物質）の存在実態を明らかにする。

目的 1

- 北陸地方と関西地方に位置する下水処理場4箇所において、下水及び処理水の24時間コンジット試料を夏季と冬季に1回ずつ調査する。

- これらの調査結果及び流域情報に基づき、下水処理場、合併浄化槽、単独浄化槽、汲み取り式のそれぞれに対して、対象物質毎に水圏への排出負荷原単位（g/人/日）、家庭外使用割合並びに、トイレ排水への混入率を推定する。

目的 2

- 室内実験により、対象物質の河川水中での生分解、底質中での生分解、太陽光による直接光分解、河川水中における太陽光による間接光分解、底質への吸着を評価する。

- 有機カチオンの底質への静電氣的吸着の既存モデルの対象物質への適用性を検証すると共に、単位負電荷量当たりの吸着定数に基づいて吸着メカニズムを明らかにする。

目的 3

- 浅野川において、河川水、下水処理水、底質を2か月に1回の頻度で2年間採取し、対象物質の河道内濃度変化（物質収支%）の実態を明らかにする。

- 浅野川において、分解、吸着を考慮した河道モデルを構築、検証する。

- 上述の現地調査、室内実験、数理モデルの結果に基づき、国内河川における陽イオン界面活性剤の濃度予測手法を構築する。

目的 2 & 3

2. 研究目標の進捗状況 (1) 自己評価

【サブテーマ1】 国内河川における陽イオン界面活性剤の濃度予測手法の構築

【研究目標】 全体目標と同様

【令和4年度研究計画】

2022年8月までに全対象物質の分析精度試験及び、予備調査を完了する。2022年9月から2023年3月まで、月1回の頻度で全国12河川において河川水の現地調査を実施すると共に、2か月に1回の頻度で河道内の物質収支を定量する浅野川調査を実施する。冬季に全国12河川の底質調査及び下水処理場4か所の現地調査を実施する。

【令和5年度研究計画】

年間を通して月1回頻度で全国12河川における河川水調査を継続すると共に、2か月に1回の頻度で浅野川調査を継続する。夏季に全国12河川の底質調査及び下水処理場4か所の現地調査を実施する。河川水及び底質を用いて生分解性、光分解性、吸着性を把握するための室内実験を実施する。底質及び懸濁物質を用いて吸着モデル構築のための室内実験を実施する。全国河川調査結果と集水域人口を用いて各家庭排水処理方式における水圏への排出負荷原単位を推定し、水圏排出メカニズムの考察を行う。浅野川調査結果を用いて河道モデルを検証する。

【令和6年度研究計画】

2024年9月まで月1回頻度で全国12河川における河川水の採水を継続すると共に、2か月に1回の頻度で浅野川調査を継続する。吸着モデル構築のための室内実験を継続する。全国河川調査、浅野川調査の結果を用いて、水圏排出量及び環境中運命の予測手法の検証、改良を実施する。

【自己評価】 計画通り進展している

2. 研究目標の進捗状況 (2) 自己評価の根拠と目標達成の見通し【目的1】

【具体的な理由・根拠】

これまでに、対象とする陽イオン界面活性剤を選定して精度高い分析手法を構築すると共に (p.6)、以下の現地調査①～⑤により河川及び下水処理場における存在実態を明らかにしており (p.7)、目的1は計画通りに進展している。

- ①下水道整備状況にばらつきのある全国15河川の各1地点における河川水の採水 [11月, 1月, 4月]
- ②国内有数の畜産地域である肝属川流域における表流水16地点の採水 [5月]
- ③人口密度は高いが下水道整備が遅れている大和川流域における表流水・下水計12地点の採水 [6月]
- ④金沢市を流下する2河川の下水処理場放流口の上下流における河川水・底質の採取 [計5回]
- ⑤石川県の下水処理場4箇所における下水・処理水のコンポジット採水及び汚泥採取 [5-6月]

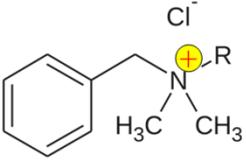
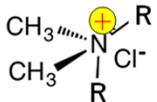
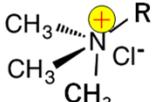
※調査①の初回の結果から、陽イオン界面活性剤の水圏汚染機構の解明には、畜産地域や下水道整備途上地域における詳細調査が必要であると考えられたため、調査①の頻度を各季節に1回に減らし、当初計画には含めていなかった調査②③を実施した。

【目標達成の見通し】

今後は、調査①は各季節に1回の頻度で計2年間実施すると共に、2023年度冬季及び2024年度夏季には底質も採取する。調査②③は各季節に1回の頻度で1年間実施する。調査④は8-3月の期間に1～2か月に1回の頻度で3年間実施する。調査⑤は2か月に1回の頻度で1年間実施する。上述の通り研究目標を一部変更したが、目的1に対する研究目標は達成可能であると考えられる。

2. 研究目標の進捗状況 (2) 自己評価の根拠と目標達成の見通し【目的1】

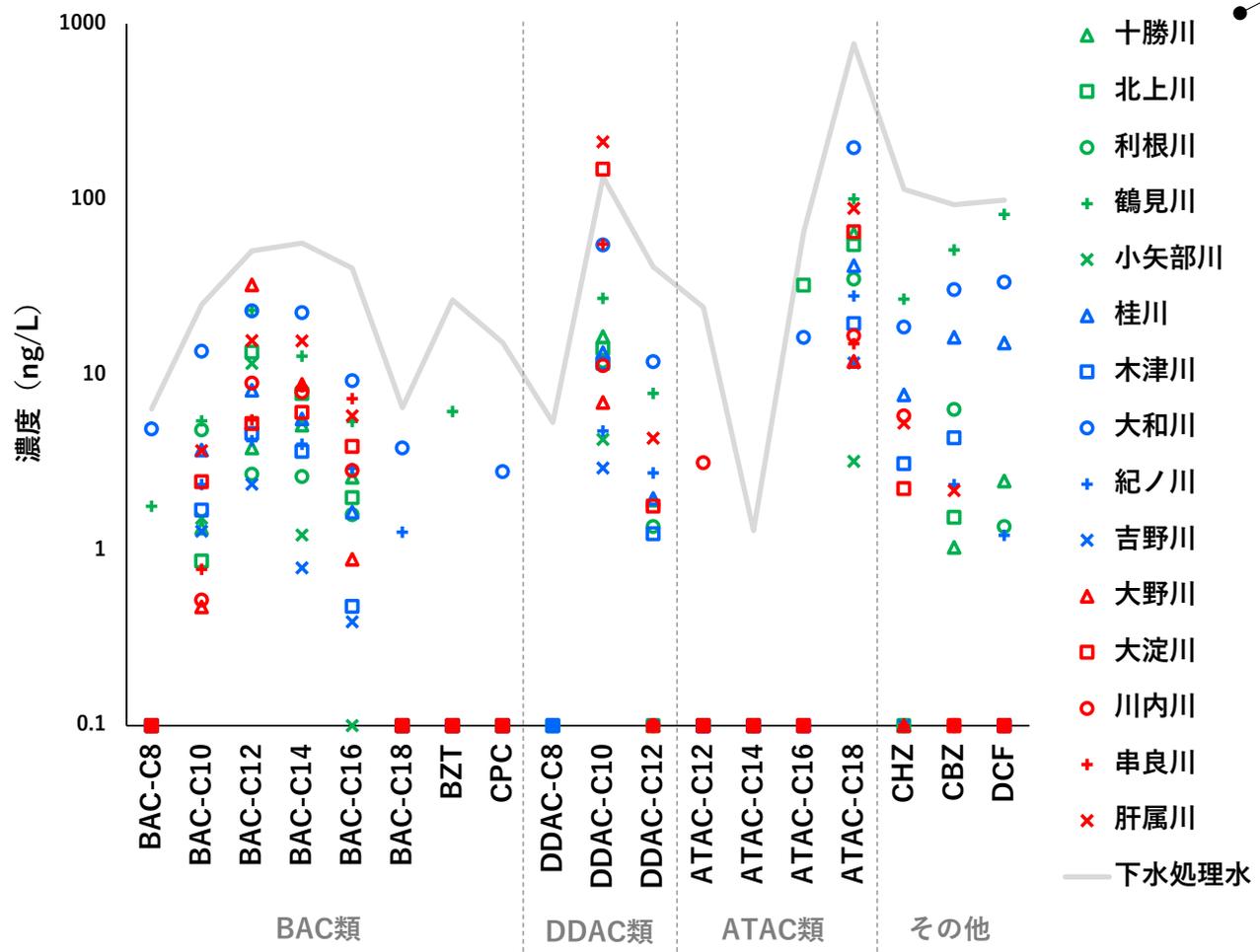
対象とした陽イオン界面活性剤

	物質名		分子量	logKow ²	製造輸入数量 ³ (kg/年)	相対 回収率 ⁴	IDL ⁵ (ng/L)	MDL ⁶ (ng/L)	
	正式名称	略称							
BAC類  $\text{R} = -\text{C}_8\text{H}_{17} \dots -\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	Benzyldimethyloctylammonium Chloride	BAC-C8	283.88	0.96	<100,000	98%	3.11	<IDL	
	Benzyldecyldimethylammonium Chloride	BAC-C10	311.93	1.95	N.A.	98%	0.48	<IDL	
	Benzyldimethyldodecylammonium Chloride	BAC-C12	339.99	2.93	1,389,000	96%	1.34	1.70	
	Benzyldimethyltetradecylammonium Chloride	BAC-C14	368.05	3.91		102%	0.90	1.40	
	Benzyldimethylhexadecylammonium Chloride	BAC-C16	396.09	4.89		91%	0.76	1.07	
		Benzyldimethyloctadecylammonium Chloride	BAC-C18	424.15	5.87	N.A.	102%	2.05	<IDL
		Benzethonium chloride	BZT	448.08	N.A.	N.A.	83%	3.50	<IDL
		Cetylpyridinium chloride	CPC	340.00	N.A.	N.A.	96%	2.09	<IDL
DDAC類 	Dioctyldimethylammonium Chloride	DDAC-C8	306.00	2.69	N.A.	101%	N.A.	N.A.	
	Didecyl Dimethyl Ammonium Chloride	DDAC-C10	362.08	4.66	875,000	94%	1.72	<IDL	
	Didodecyldimethylammonium Chloride	DDAC-C12	418.19	6.62	647,000	99%	1.16	<IDL	
	Dimethyldimyristylammonium Chloride ¹	DDAC-C14	474.29	8.59		-	-	-	
	Dihexadecyldimethylammonium Chloride ¹	DDAC-C16	530.39	10.55		-	-	-	
	Dimethyldioctadecylammonium Chloride ¹	DDAC-C18	586.50	12.52		-	-	-	
ATAC類 	Dodecyltrimethylammonium Chloride	ATAC-C12	263.89	1.22	291,000	100%	1.37	8.31	
	Tetradecyltrimethylammonium Chloride	ATAC-C14	291.94	2.20	N.A.	92%	3.08	14.85	
	Hexadecyltrimethylammonium Chloride	ATAC-C16	320.00	3.18	390,000	88%	9.09	26.90	
	Octadecyltrimethylammonium Bromide	ATAC-C18	392.50	4.17	813,000	77%	2.22	7.47	

1) 本研究では測定対象としていない。2) EPI Suite V4.11によるオクタノール/水分配係数の推定値。3) 化審法における2021年度実績。4) 2023年5月に採取した肝属川の河川水における相対回収率。BAC-C10~18, DDAC-C10&12, ATAC-C12&16にはその物質に固有のサロゲート物質を用いており、それ以外の物質はLCのカラム保持時間が最も近いサロゲート物質で代用している。5) 装置の検出下限値。標準溶液を繰り返し分析した際の標準偏差の3倍を試料量50mlで換算した値。6) 測定方法の検出下限値。操作ブランク(超純水50ml)の平均値に標準偏差の3倍を加算した値。

2. 研究目標の進捗状況 (2) 自己評価の根拠と目標達成の見通し【目的1】

全国河川調査における測定濃度



対象河川は希釈容量が大きく、多くの物質は下水処理水よりも低濃度であったが、下水処理水と同程度もしくはより高濃度の物質・河川もあり、生活雑排水の未処理放流や下水道に排水が流入しない畜産業等における使用等の影響が示唆された。

【肝属川流域調査】
 家畜用消毒剤にも使用されているDDAC-C10の濃度が下水処理水を10倍程度上回る河川もあり、その河川ではDDAC-C10濃度が対象陽イオン界面活性剤の80%以上を占めた。

【大和川流域調査】
 いくつかの河川ではBAC-C8～C18が下水処理水中濃度を上回っており、生活雑排水の未処理放流の影響を受けていることが示唆された。

2. 研究目標の進捗状況 (2) 自己評価の根拠と目標達成の見通し【目的2】

【具体的な理由・根拠】

目的1の現地調査結果及び集水域情報等を用いて、陽イオン界面活性剤の水圏排出量の予測に資する以下の成果を得ており、目的2も計画通りに進展している。

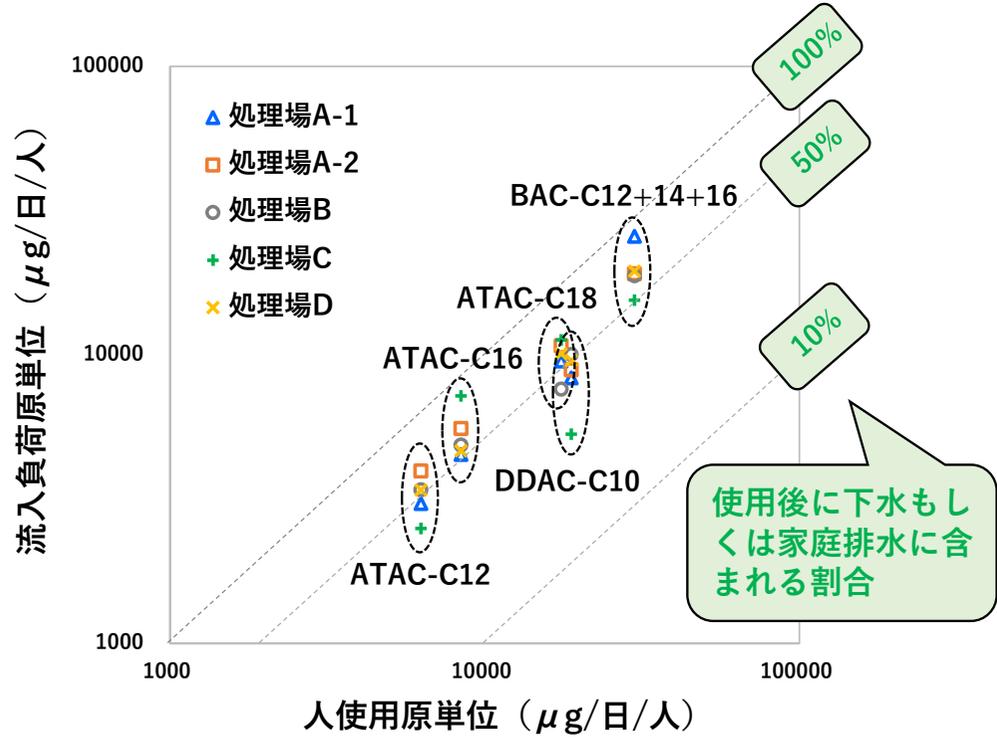
- ・ 下水処理場の流入負荷原単位は、製造輸入数量に基づいた人使用原単位の4～7割程度であり、陽イオン界面活性剤は使用後に下水や家庭排水に含まれる“down-the-drain chemicals”であると考えられた。流入負荷原単位と人口当たりの病床数とに有意な相関関係は見られなかった。下水処理場における除去率は1-3log程度と高く、炭素鎖の短い物質ほど生分解の寄与が大きかった。(p.9)
- ・ 生活雑排水未処理人口の割合が高い河川ほど、集水域人口に基づいた河川負荷量の予測値が過大評価となり、生活雑排水中の含有量が想定より少ない(=事業所使用が無視できない)可能性が示された。大和川流域における生活雑排水トレーサーとの比較でも整合性のある結果が得られた。肝属川流域調査では、DDAC-C10が畜産業の主要な陽イオン界面活性剤であること、使用後は水圏に流出していること、主な流出経路は養豚場の排水放流であることが示唆された。(p.10-11)

【目標達成の見通し】

今後は、下水処理場調査を繰り返し実施すると共に、集水域における工場等の情報も収集することで、流入負荷原単位の年平均値及び処理場間の差異要因を明らかにする。肝属川流域と大和川流域の各季節における調査により、畜産場における原単位及び家庭と事業所における原単位の相違を明らかにする。これらの成果を組み合わせることで河川負荷量の予測手法を構築し、全国河川の調査結果との比較からモデルを検証する。これらにより、目的2に対する研究目標も達成可能であると考えられる。

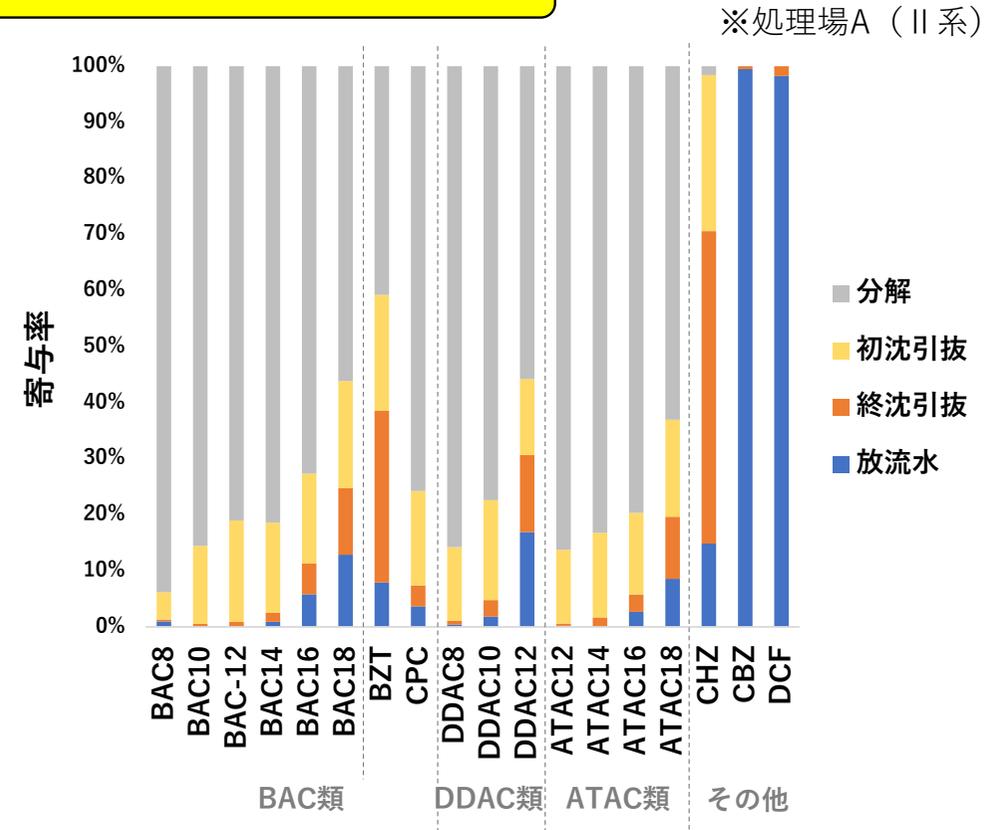
2. 研究目標の進捗状況 (2) 自己評価の根拠と目標達成の見通し【目的2】

下水処理場調査：流入負荷原単位



現地調査で実測した流入負荷原単位 (= 流入負荷量 ÷ 処理人口) は人使用原単位 (= 製造輸入数量 ÷ 国内人口) の4~7割程度であった。流入負荷原単位と人口当たり病床数とに相関関係は見られなかった。

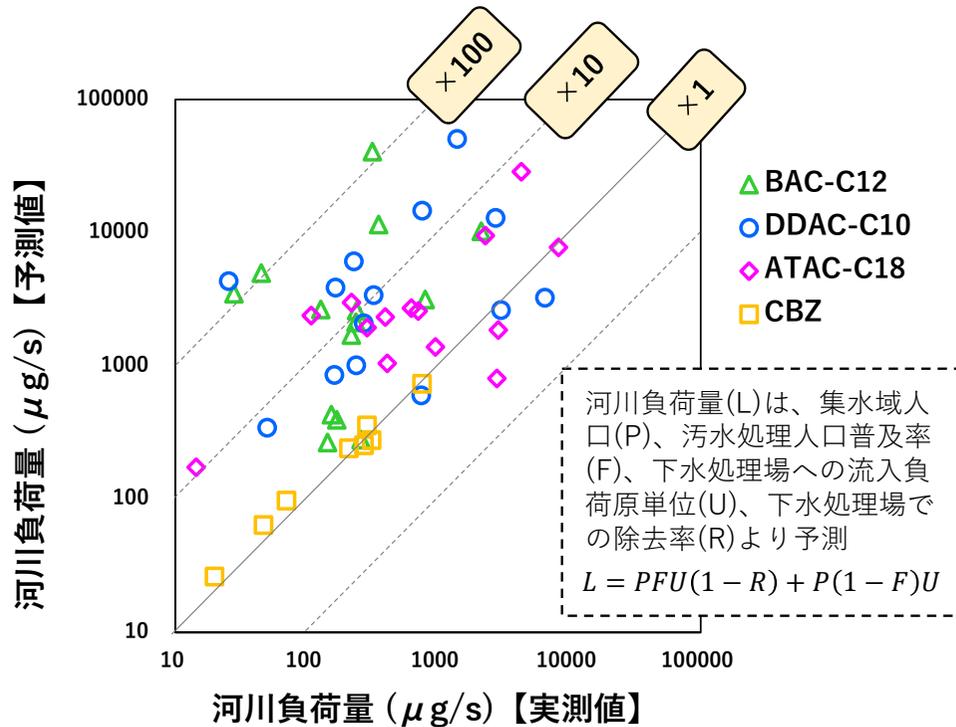
下水処理場調査：物質収支



炭素鎖の短い物質ほど生分解の寄与が大きく、除去率も高くなる傾向が見られたが、汚泥引抜の寄与は炭素鎖の長い物質の方が大きかった。

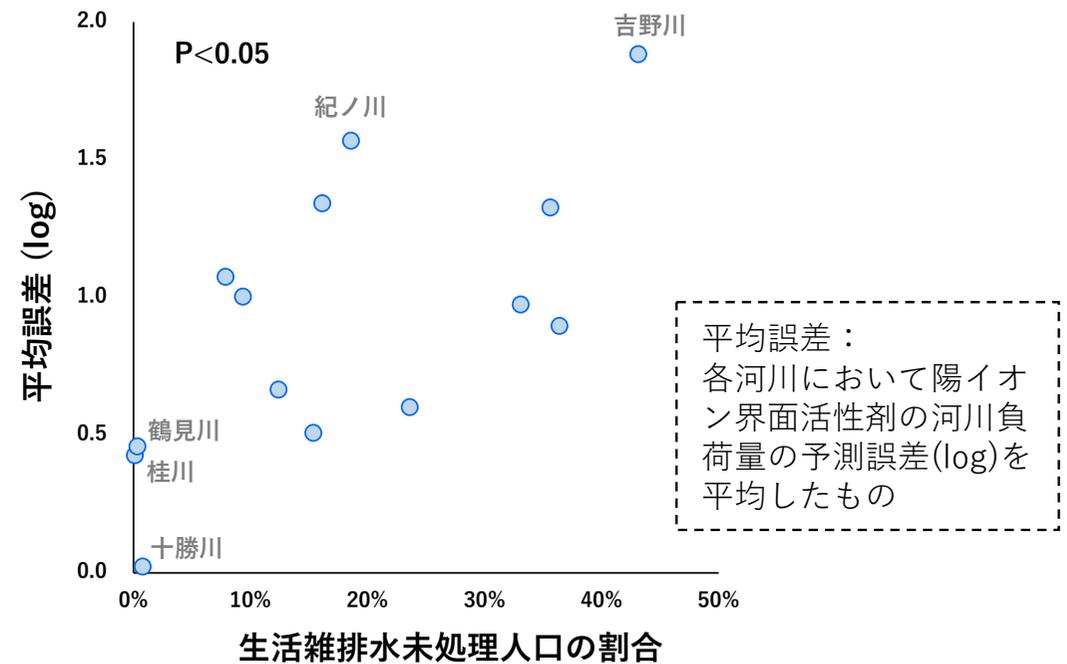
2. 研究目標の進捗状況 (2) 自己評価の根拠と目標達成の見通し【目的2】

全国河川調査：河川負荷量の予測精度



医薬品のCBZは予測精度が高かったが、陽イオン界面活性剤は予測値が過大評価となる河川が多く、最大で2log程度の過大評価となった。

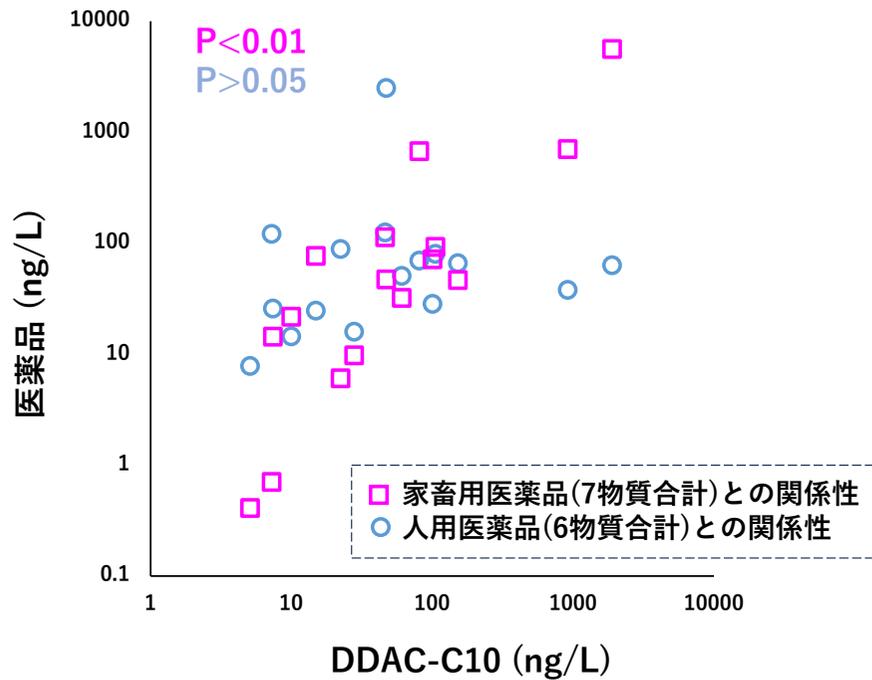
全国河川調査：河川負荷量の誤差要因



生活雑排水未処理人口の割合が高い河川ほど予測値が過大評価となっており、生活雑排水中の含有量が想定より少ない(=事業所使用が無視できない)可能性が示された。

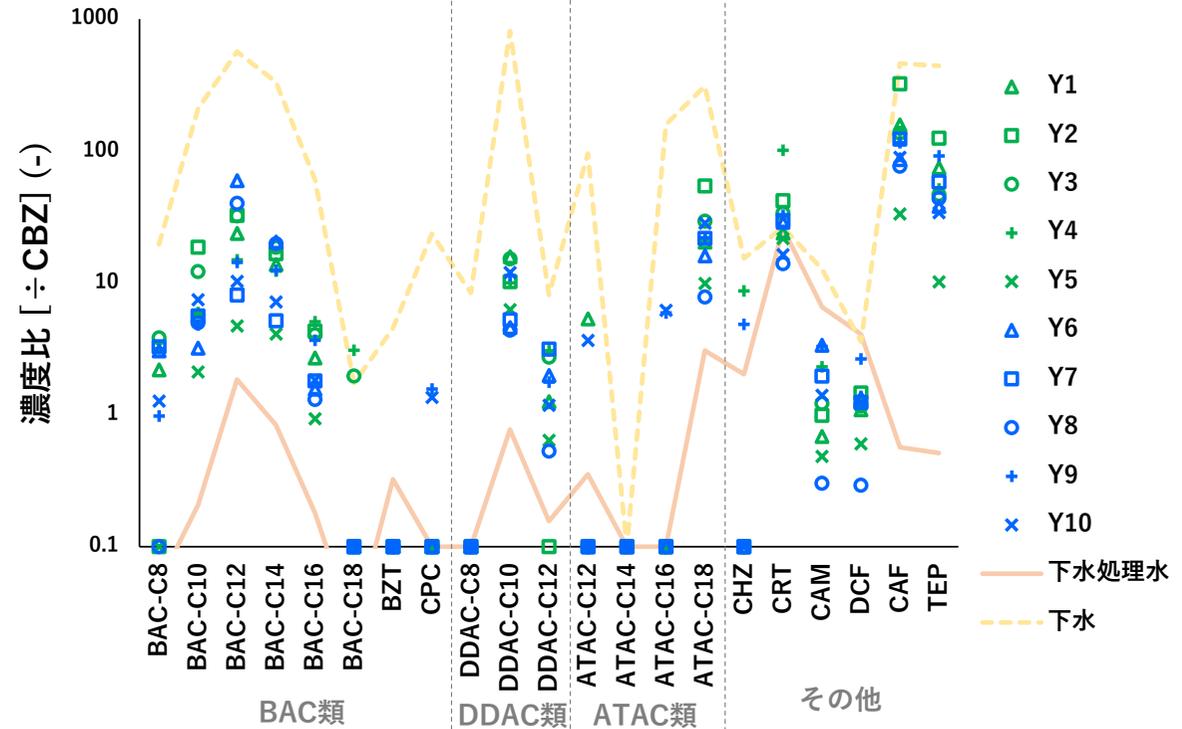
2. 研究目標の進捗状況 (2) 自己評価の根拠と目標達成の見通し【目的2】

肝属川流域調査：DDAC-C10 vs 医薬品



DDAC-C10は家畜用医薬品と有意な相関が確認され、DDAC-C10が畜産業界で使用される主要な陽イオン界面活性剤であること、使用後は水圏に流出していることが示唆された。

大和川流域調査：トレーサーとの比較



陽イオン界面活性剤は、下水処理水のトレーサー(CBZ)との濃度比が処理水<河川水<下水であり、未処理排水による河川水中濃度の上昇が示唆されたが、生活雑排水のトレーサー(CAF)からの予測値は過大評価となった。

2. 研究目標の進捗状況 (2) 自己評価の根拠と目標達成の見通し【目的3】

【具体的な理由・根拠】

分解や吸着に関する室内実験及び目的1の現地調査により、陽イオン界面活性剤の水環境中運命の予測に資する以下の成果を得ており、目的3も計画通りに進展している。

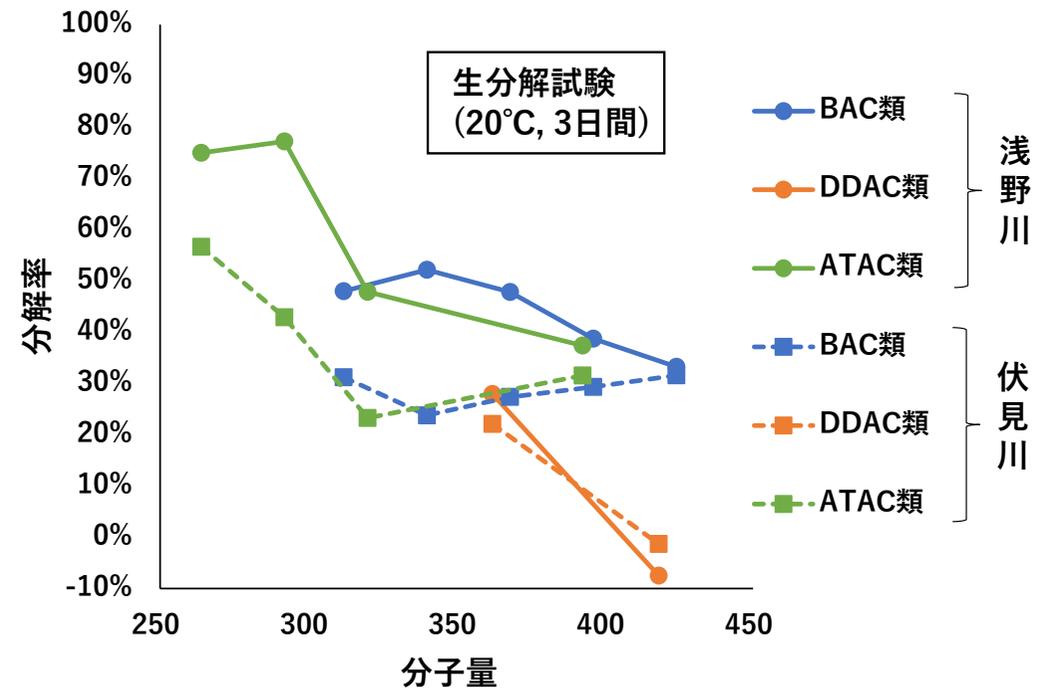
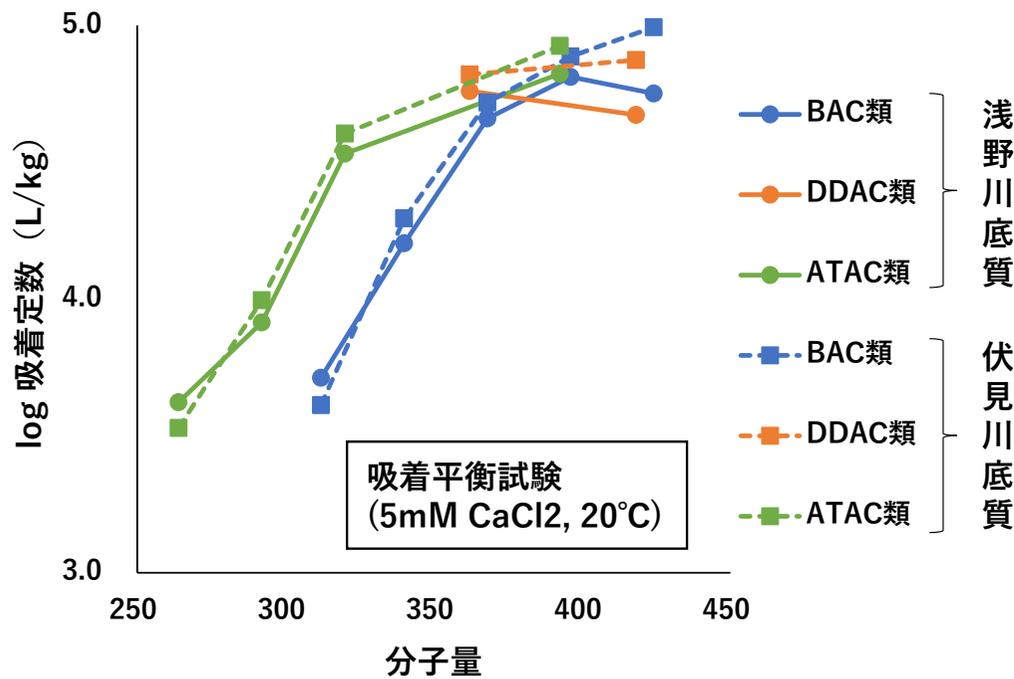
- ・底質吸着性は高かったが、河川水中における生分解性や光分解性の半減期は数日以上であった。分解吸着性と陽イオン界面活性剤の各分類の炭素鎖長との関係性が明らかとなった。(p.13)
- ・現地調査で観測された底質への分配比(=底質中濃度÷河川水中濃度)は底質への吸着平衡定数と負の相関を示し、雨天時における河川水中濃度の上昇幅と正の相関を示した。また、流域の下水排除方式が合流式である浅野川の方が、分流式である伏見川よりも底質への分配比が高かった。これらのことから、雨天時に合流式下水道から水圏放流される未処理下水中の濁質沈降が、陽イオン界面活性剤の底質への分配比を上昇させていることが示された。(p.14)
- ・分流式下水道の伏見川においても雨天時に河川水中濃度が上昇していたが、用途や既報を考慮すると、これは建築物や屋根等の塗料由来の負荷であると考えられた。
- ・浅野川における物質収支は50~80%であったが、変動が大きく、更なる調査が必要である。

【目標達成の見通し】

他河川の河川水・底質に対しても生分解性・光分解性・底質吸着性を評価する。懸濁物質への吸着と生分解との関係性及び、底質性状に基づいた吸着定数の予測可能性を明らかにする。雨天時負荷の底質蓄積も考慮した環境中運命の簡易モデルを構築し、実測値と比較してモデルを検証する。これらにより、目的3に対する研究目標も達成可能であると考えられる。

2. 研究目標の進捗状況 (2) 自己評価の根拠と目標達成の見通し【目的3】

河川における分解吸着性 (室内実験)

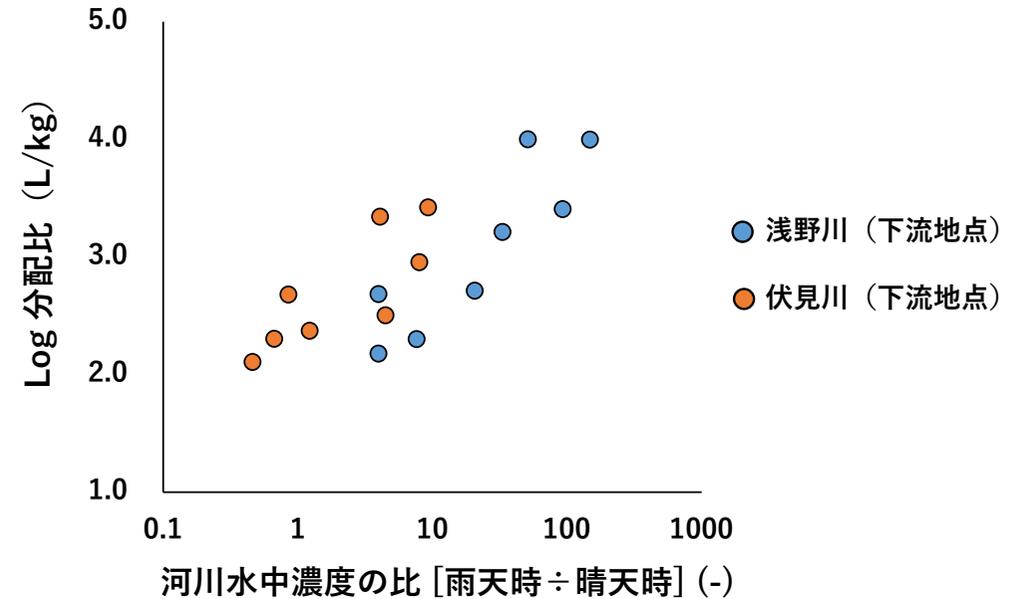
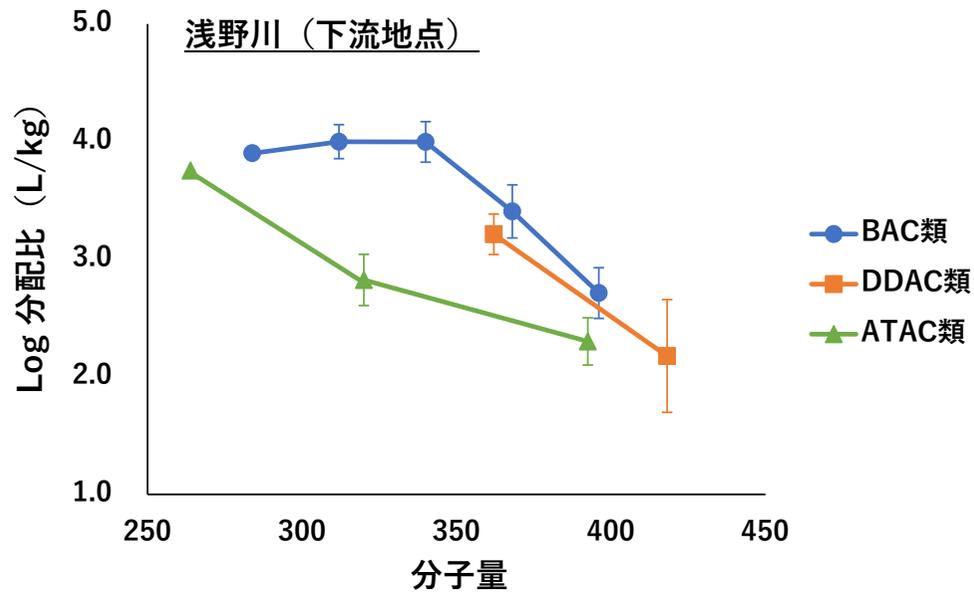


陽イオン界面活性剤の底質への吸着定数は有機化学物質の中でも最も高い部類であった。また、分子量が大きい物質ほど吸着性が高くなる傾向が見られた。

分子量が小さい物質ほど河川水中での生分解性が高くなる傾向が見られ、最も生分解性の高いATAC-C12では半減期が1.9日であった。

2. 研究目標の進捗状況 (2) 自己評価の根拠と目標達成の見通し【目的3】

底質への分配比 (現地調査)



- ・底質への分配比は、BAC類、DDAC類、ATAC類の各分類内においては分子量が小さい物質ほど高く、底質への吸着定数とは負の相関を示した。
- ・低分子量物質は分配比と吸着定数が類似していたが、高分子量物質は吸着定数の方が最大で3log程度高く、非平衡状態であることが示唆された。

雨天時における河川水中濃度の上昇幅の大きい低分子量物質ほど底質への分配比が大きいことから、低分子量物質は雨天時の濁質の一部が底質に沈降することで底質中濃度が上昇した可能性、高分子量物質は森林由来等の対象物質を含んでいない濁質の沈降の影響で底質中濃度が低下した可能性が考えられた。

3. 研究成果のアウトカム（環境政策への貢献等）

【行政等が活用することが見込まれる成果】

本研究により国内河川における陽イオン界面活性剤の濃度の実測値及び予測手法が明らかになるため、陽イオン界面活性剤の環境リスク評価に大きく貢献する。米国食品医薬品局（FDA）は、陽イオン界面活性剤が有する環境リスクを詳細調査中であり、本研究で得られる知見は国内における陽イオン界面活性剤の使用規制の判断材料になることが期待される。また、化学物質の排出という観点から国内の家庭排水処理方式が特徴化されるため、本研究の成果は浄化槽の海外展開において、事業推進の根拠データとしても用いられることも期待される。

4. 研究成果の発表状況

【口頭発表（学会等）：1件】

- 1) 花本征也、南雄己、第57回日本水環境学会年会（2023）「都市河川における陽イオン界面活性剤の存在実態と動態」

5. 研究成果の効率性

本研究では、遠方地を含んだ全国河川を対象に定期調査を実施しているが、採水地点付近に事業所を構える環境系コンサルタント会社に採水及び試料輸送を依頼することで、低労力・低コストでの研究遂行を実現した。