

(52) 自然水域におけるノニルフェノールエトキシレートの挙動
ー茨戸湖を例としてー

Behavior of Nonylphenol ethoxylate in natural water environment
-the case of Barato Lake-

東 隆司*, 深澤達矢*, 工藤憲三, 橋 治国*, 清水達雄*
Ryuji HIGASHI*, Tatsuya FUKAZAWA*, Kenzo KUDO
Harukuni TATIBANA* and Tatsuo SHIMIZU*

ABSTRACT: A sampling campaign for the determination of concentrations of nonylphenol ethoxylates (NPnEO) and those persistent metabolites in freshwaters and sediments of sewage treatment plants (STPs), rivers, and lake in Sapporo. Water samples were collected from eighteen sampling sites in STPs, rivers, and lake (from November 2003 to December 2003), while sediment samples were collected from three sampling sites in lake (February 2003). And based on the survey, risk to wildlife in water environment and behavior of nonylphenol ethoxylates and those metabolites were discussed. In this study, shorter-chain nonylphenol ethoxylates, nonylphenol carboxylates (NPnEC), and nonylphenol (NP) were analyzed as metabolites of NPnEO. But according to recent study, there are other metabolites (for example, CAPECs, both ethoxy side chain and alkyl side chain are carboxylated). Concentration of NPnEO metabolites in the STP effluent was 9% of influent. 91% was removed or degraded to metabolites that could not be analyzed in this study. Concentrations of metabolites that could be analyzed in this study in Barato Lake was under LOEC (Lowest Observed Effective Concentration), and the compounds were proved to be harmless to wildlife there. Concentrations of each depth of lake sediment reflected the reduction of domestic production quantity of AP.

KEYWORDS: nonionic surfactant, nonylphenol ethoxylate, behavior, sewage treatment plant

1. はじめに

ノニルフェノールエトキシレート(NPnEO)は非イオン界面活性剤の一種であり主に工業用洗剤として用いられている¹⁾。下水処理及び自然水域において生分解を受けることで毒性を増すが、毒性が強いノニルフェノール(NP)、短鎖ノニルフェノールエトキシレート(NP₁₋₂EO)、ノニルフェノールカルボキシレート(NPnEC)から分解が進みづらくなり、蓄積するため水環境中の生態系に与える影響が懸念されている¹⁾。

本研究では、札幌市におけるNPnEO分解生成物の分布状況を知り、その下水処理や自然水域でのより詳しい挙動を調べるため、①札幌市のS下水処理場内の各処理過程の水及び②茨戸湖とそこに流入する河川、処理場の放流水の濃度を測定し、その濃度レベルと挙動を検討した。

* 北海道大学大学院工学研究科環境資源工学専攻 Department of Environment and Resource Engineering, Faculty of Engineering, Graduate School, Hokkaido University

2. NPnEO の性質

NPnEO の分解経路を図-1 に示す。(C-C-O)の部分のエトキシ基と呼び、エトキシ基の数を n で表す。洗剤として使用されているものは n が 1~16 の混合体で平均 10 のものであり、その分解生成物と区別する意味で長鎖 NPnEO と呼ぶ。

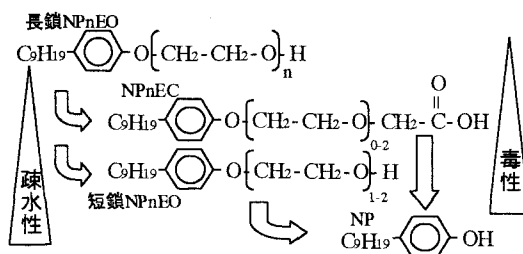


図-1 NPnEO の分解経路

分解経路は 2 通りある。エトキシ基の好気分解により n が 1~2 の短鎖 NPnEO になり、さ

らに嫌気分解によって NP に変化する経路と、エトキシ基の分解と並行して末端水酸基のカルボン酸誘導が起り、NPnEC を経由してから同じく嫌気分解によって NP になる経路である。疎水性及び難分解性、毒性は n が小さくなるほど大きく、NP は長鎖 NPnEO の 400 倍の毒性があるといわれている。又、短鎖 NPnEO、NPnEC、NP には一般毒性の他に弱い内分泌攪乱作用があるといわれている。

最近の研究ではアルキル基²⁾、ベンゼン環³⁾の分解やハロゲン置換体の生成⁴⁾も報告されているが、本研究では長鎖 NPnEO、短鎖 NPnEO、NP、NPnEC のみを測定対象物質とした。

3. 研究方法

3.1 調査対象水域

調査地点を図-2 に示す。まず S 下水処理場で沈砂池を通った流入下水と、最初沈殿池を通った沈殿処理水、曝気槽及び最終沈殿池を通った活性汚泥処理水を採取分析した。

次に下水負荷を受ける自然水域として茨戸湖を中心に調査した。茨戸湖内 9 地点及び茨戸湖に流入する創成川 3 地点、伏籠川 1 地点、発寒川 1 地点、B 下水処理場放流口で表層水を採取・分析した。それ以外に茨戸湖に流入する河川・処理場はない。試料採取は 2003 年 11 月~12 月に実施した。又、2003 年 1 月に採取・分析した底泥試料についても議論する。

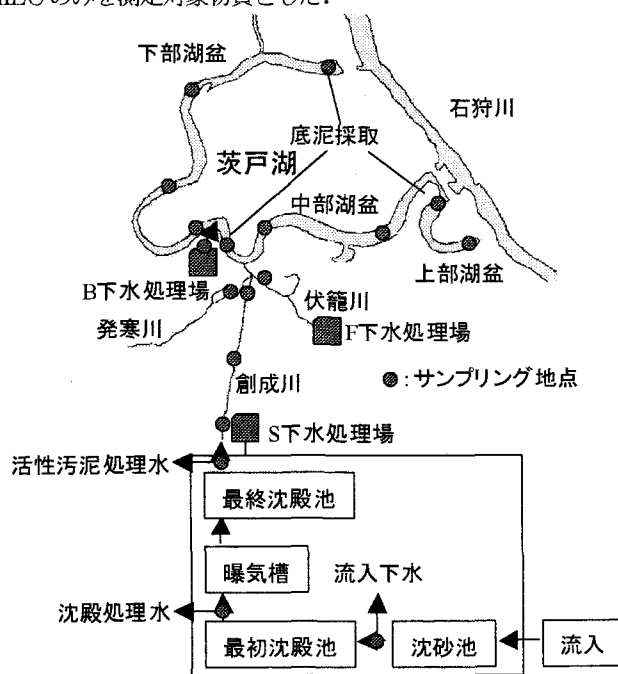


図-2 調査地点

3.2 試料採取、保存、分析方法

1 箇所につき NP 及び NPnEO 測定用と NPnEC 測定用の 2 本の試料を採水した。

NP、NPnEO 測定用試料は試料採取時にアスコルビン酸約 1g/L となるように添加し、実験室に持ち帰って抽出・濃縮まで冷蔵庫で保存した。

抽出・濃縮方法は、試料水 2L(下水及び 1 次処理水は 1L)を 1M 塩酸で pH3.0 に調整してからガラスフィルター(0.3 μ m, ADVANTEC, GF-75, アセトンに 2 時間浸し、300°C で 2 時間焼いたもの)をもってろ過し、ろ液は OASIS HLB Glass カートリッジ(10%MeOH/MTBE5ml→MeOH5ml→純水 5ml でコンディショニングしたもの)に 10ml/min で通水した。その後、そのカートリッジを 5%MeOH/純水 3ml で洗浄して

窒素ガスを10分間吹き付けてから、10%MeOH/MTBE6mlで目的物質を溶出した。溶出液を1mlのMeOHに転溶し溶存態濃度としてHPLC-蛍光分析法(使用機種:島津高速液体クロマトグラフ CLASS-LC10/M10A SHIMADZU 社製, 検出器:分光光度計 RF-5300PC SHIMADZU 社製)で分析した。分析条件は小島ら(1998)⁵⁾の方法に従った。

フィルター上の残渣はフィルターごと凍結乾燥してから、円筒形ろ紙(ADVANTEC, 30×100mm, アセトンに2時間浸し, 300℃で2時間焼いたもの)に入れ、メタノールを溶媒とした超音波抽出を30分行った。その後メタノールを溶媒としたソックスレー抽出⁶⁾を12時間行った。ソックスレー抽出中は4時間おきに溶媒を新しく取り替えて15分の超音波抽出を行った。そのようにして得た3つの抽出液を一つにまとめ、ろ過してロータリーエバポレーター及び窒素ガス吹き付けで1mlに定容し懸濁態として溶存態と同じ条件でHPLC-蛍光分析法で分析した。

NPnEC測定用試料は試料採取時にアンモニア水数滴滴下し、実験室に持ち帰って抽出・濃縮まで冷蔵庫で保存した。

抽出・濃縮は、試料水2L(下水及び1次処理水は1L)を1Mアンモニア水でpH9.90に調整してからガラスフィルター(0.3 μ m, ADVANTEC 東洋, GF-75, アセトンに2時間浸し, 300℃で2時間焼いたもの)をもってろ過し、ろ液はAccellCMとEDS-1を連結したカートリッジ(MeOH10ml→純水10mlでコンディショニングしたもの)⁷⁾に10ml/minで通水した。その後EDS-1だけに純水10ml通水、さらに窒素ガス10分間吹き付けてから目的物質を10mM TEA/MeOH6mlで溶出した。溶出液を窒素ガス吹き付けで1mlに定容し、溶存態としてHPLC-蛍光分析法で分析した測定条件は小川ら(2001)⁷⁾の方法に従った。

フィルター上の残渣はフィルターごと凍結乾燥してから円筒形ろ紙(ADVANTEC, 30×100mm, アセトンに2時間浸し, 300℃で2時間焼いたもの)に入れ、アセトンを溶媒としたソックスレー抽出⁶⁾を12時間行った。ソックスレー抽出中は4時間おきに溶媒を新しく取り替えて15分の超音波抽出を行った。そのようにして得た3つの抽出液を一つにまとめ、ろ過してロータリーエバポレーターで濃縮し、水に転用してから、溶存態と同様の操作を行い、懸濁態としてHPLC-蛍光分析法で分析した。

底泥のサンプリングは橋の上から行った。採泥には柱状採泥器を用いた。採取したサンプルは分析まで冷蔵庫で保存し、凍結乾燥、均一化後は懸濁態濃度と同様の方法で測定した。

4. 添加回収試験

NP及びNPnEOの懸濁態の濃縮・抽出メソッドの回収率は85~95%⁸⁾, NPnECの溶存態の濃縮・抽出メソッドの回収率は約100%⁷⁾, NPnECの懸濁態の濃縮・抽出メソッドの回収率は85~100%⁸⁾という事が過去の文献で明らかになっているが, NP及びNPnEOの溶存態の前処理は今回、初めての試みなので、事前に添加回収試験を実施した。

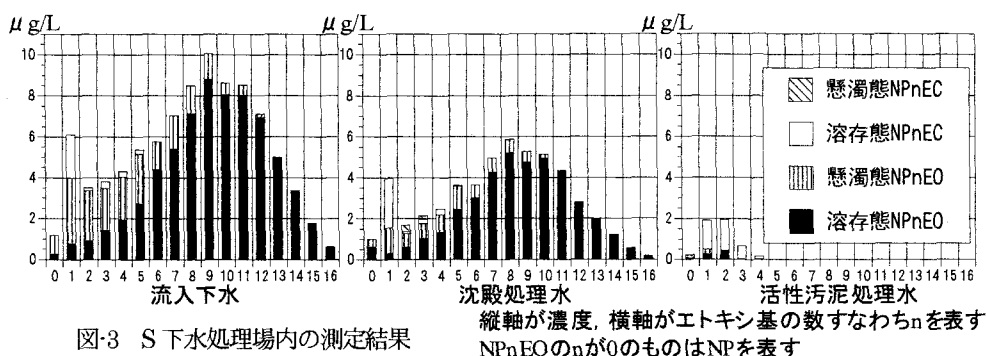
1000倍濃縮(NP1 μ g/L, NPnEO66 μ g/Lとなるように添加)と2000倍濃縮(NP0.5 μ g/L, NPnEO33 μ g/Lとなるように添加)を3回ずつ行った。又、ブランク試験もあわせて実施した。

ブランク試験は1000倍濃縮ではNPのみ検出下限以上定量下限以下でそれ以外は検出されなかった。2000倍濃縮ではNPのみが検出されたが、平均0.04 μ g/L, RSD3.8で、測定に影響が出るような値ではなかった。添加回収試験ではどの物質も回収率80~100%, RSDも0~10と、概ね良好な値を示した。

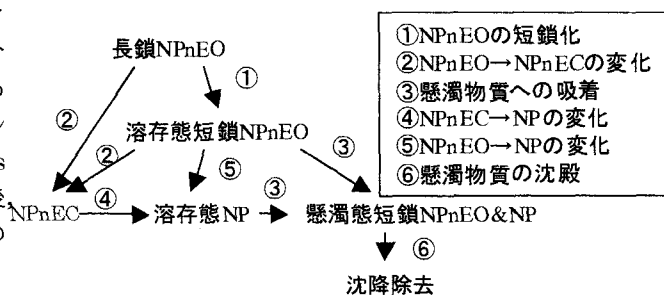
5. 結果, 考察

5.1 S下水処理場内の測定結果

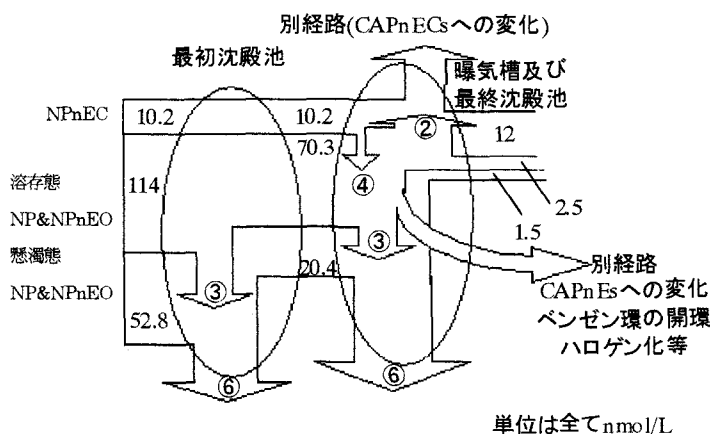
測定結果を図-3に示す。まず流入下水の測定結果を見ると溶存態NPnEOの濃度分布は市販されている長鎖NPnEOの濃度分布とほぼ同じ分布だったが、懸濁態濃度もあわせてみると、このとき既にNPnEOの短鎖化及び短鎖NPnEOの懸濁物質への吸着が起こっていると考えられる。沈殿処理の間に濃度が減少してい



るが、これは NPnEO の短鎖化→短鎖 NPnEO の懸濁物質への吸着→懸濁物質の沈降除去というプロセスによると思われる。活性汚泥処理では NPnEO は殆ど除去されていた。これは、短鎖化→吸着→沈降というプロセスと、NPnEC への変化(NPnEC 濃度は活性汚泥処理でわずかに上昇している)、更に今回トレースできなかった分解経路による分解によると思われる。Di Corcia らは、NPnEC のアルキル基がカルボン酸誘導された CAPnECs という物質が多く生成され蓄積すると報告している²⁾。それらの物質は測定方法が確立されていないため、本研究では測定できなかったが、下水放流水中の NPnEO 分解生成物の6割近くになるという報告もある。S 下水処理場における除去率はモル濃度で 91%と計算されたが、CAPnECs に変化した分は考慮していないので今後、毒性や測定方法等、この物質についての更なる研究が必要である。



今回トレース出来た範囲の物質内での挙動は図-4 のように表せる。更に、各物質の量の変化をフローで表すと、図-5 のようになる。矢印の太さは変化量を表すが、実測によるものではなく、文献から推測したものである。ちなみに Di Corcia らの研究結果に従い、活性汚泥処理での別経路の分解は NPnEO→NPnEC→CAPEC s (図では系外) が主と考え、溶存態 NP, NPnEO からわざわざ別経路の分解があるとした。



5. 2 放流後の自然水域における測定結果

自然水域における測定結果を図-6 に示す。P は懸濁態、D は溶存態を表す。下水放流後の自然水域では NPnEC 濃度が高くなっていた。NPnEO 分解生成物の合計濃度は創成川においては S 下水処理場からの放流地点が約 2.6μg/L、中間地点が 2.0μg/L、河口部で 1.7μg/L で流下に伴ってわずかに減少していた。伏

籠川河口部が $2.2\mu\text{g/L}$ 、発寒川河口部が $1.9\mu\text{g/L}$ 、B 下水処理場放流口が $3.4\mu\text{g/L}$ となっていた。

茨戸湖では B 下水処理場放流口の近くで最高の $1.8\mu\text{g/L}$ 、3 河川が流入する地点で $1.6\mu\text{g/L}$ 検出され、流入地点から離れるにしたがって濃度が減少していた。一番低い地点は上部湖盆の約 $0.25\mu\text{g/L}$ であった。他の地域での測定例を見てみると、2004 年、横浜の鶴見川における調査で NPnEC が合計 $1.4\sim 3.1\mu\text{g/L}$ ⁹⁾ となっており、これと似たような値になった。

又、これらの物質の毒性の閾値は一般毒性と内分泌攪乱作用でほぼ同じ値であり、NP で $10\mu\text{g/L}$ ¹⁰⁾、短鎖 NPnEO や NPnEC が大体 $20\sim 30\mu\text{g/L}$ ¹¹⁾ といわれている。今回測定した物質に関しては生態系に影響を与えない濃度であった。しかし、上述の CAPnECs 等今回測定できなかった物質に関しては、濃度も測定できなかった上、毒性についてもまだはっきりとしたことがわかってないので、今後、更なる研究が必要である。

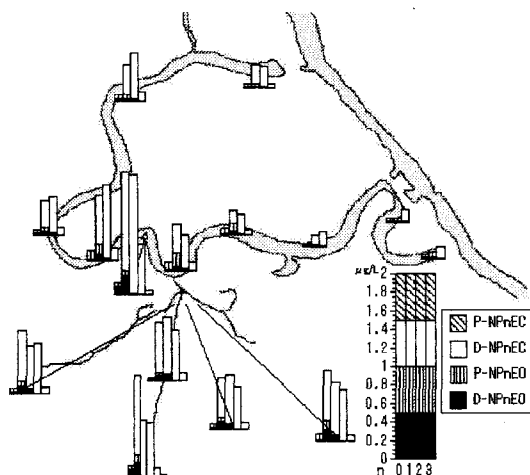
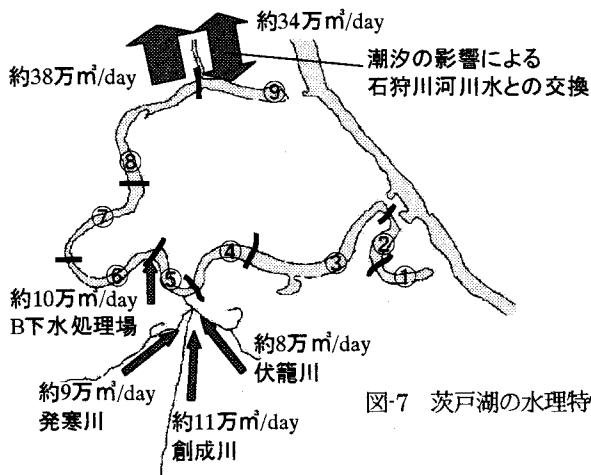


図-6 自然水域における測定結果

5. 3 茨戸湖湖水における物質収支

次に茨戸湖内に流入した NPnEO 分解生成物の動態を考えるために、茨戸湖における NPnEO 分解生成物の物質収支をとる。まず、茨戸湖内にある NPnEO 分解生成物の総物質量を算出するため、茨戸湖を 9 つのボックスに分けた。各ボックス内では濃度が均一になっていると仮定し、その濃度は図-6 に示した濃度をモル濃度に換算した。これと茨戸湖の水理特性を合わせて、物質収支をとった。今回分けたボックスの分け方、諸元及び茨戸湖の水理特性を図-7 に示す。今回調査した河川・処理場以外の流入源は無い。



	容積(千 m^3)	湛水面積(千 m^2)
ボックス①	987	336
②	987	336
③	2,684	935
④	1,150	401
⑤	1,108	310
⑥	2,446	495
⑦	2,709	585
⑧	4,073	1,025
⑨	1,364	441
合計	17,508	4,864

図-7 茨戸湖の水理特性及び本研究における各ボックスの位置と諸元

以上の結果を元に物質収支をとった結果を図-8に示す。流入と流出の差をとると茨戸湖全体の3.7%にあたる2290mmol分、流入が多かった。その分は底泥への移行と分解によると思われるが、茨戸湖でのNPnEOの大部分が溶存態の形をとっているため1日という期間で考えると底泥への移行は無視できると考え、毎日3.7%が分解(究極分解では無いにしても)されているとすると半減期が18.4日になる。Sundaram・Szetoがカナダの湖水を用いて行ったNPの分解試験によると、半減期が16°Cで16.3~16.5日¹¹⁾、Ahelらがスイスの河川水を用いて行ったNPの分解試験によると、半減期が20°Cで12日¹²⁾という報告があり、これらの報告と比較しても妥当な結果になった。

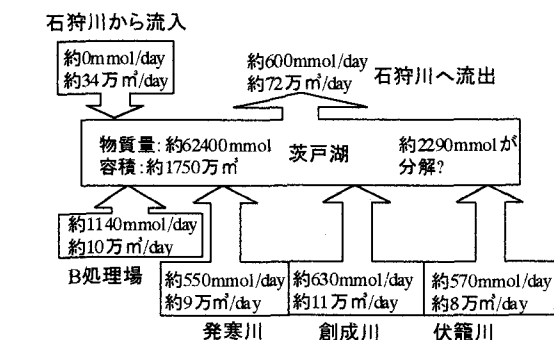


図-8 茨戸湖におけるNPnEO分解生成物の物質収支

5.4 茨戸湖底泥中のNPnEO分解生成物濃度

底泥の測定結果を図-9に示す。底泥表層で、上部・中部・下部を比較してみると、上部及び下部ではそれぞれ計0.5~0.7μg/gdw, 中部湖盆で1.7μg/gdw(NPのみでは0.5μg/gdw)のNP化合物が検出された。他の地域のデータと比較してみると千葉県手賀沼で底泥中のNP濃度が0.02~1.32μg/gdw¹³⁾となっており、その範囲に入る濃度であった。又、中部では深さ毎に濃度を算出した(図-10)。9cmよりも表層の部分では浅くなるほど濃度が小さくなった。近年アルキルフェノールの国内生産量が減少しており¹⁴⁾、それが原因ではないかと推測される。

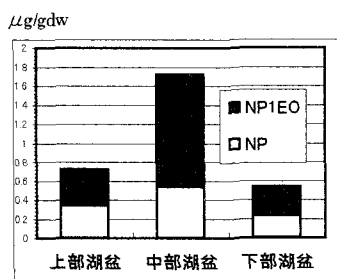


図-9 各湖盆底泥表層部(0~3cm)の含有量(左)

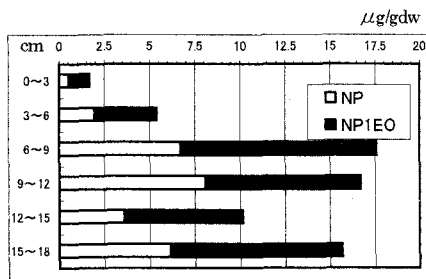


図-10 茨戸湖中部湖盆底泥の深さ別含有量(右)

6. まとめ

札幌市の下水処理場及びその放流先の自然水域である茨戸湖を中心にNPnEO分解生成物の分布状況を調査した。その結果得られた知見を以下にまとめる。

- ・下水処理場に流入したNPnEOは、91%が汚泥に吸着除去されたか今回トレースできなかった物質に変化し、残りの大部分はNPnEOの形で自然水域に流出した。
- ・茨戸湖中のNPnEO分解生成物濃度は、今回トレース出来た物質に関しては生態系に影響を与える濃度ではなかった。今回トレースできなかったCAPnEOsの毒性試験及び測定方法の確立が望まれる。
- ・茨戸湖において毎日の流入・流出の差をとると、流入が2290mmol多かった。その部分は分解が蓄積していると思われる。
- ・茨戸湖中部湖盆底泥中のNPnEO分解生成物含有量は浅くなるほど減少しており、それはNPnEOの国内生産量の減少を反映したものではないかと推測される。

謝辞：ショーデックスのカラム RSpak SS-50 4D を貸していただいた林純業工業株式会社，茨戸湖の水理データを教えていただいた北海道開発局，処理場の水を採取する上で便宜をはかっていただいた創成川水処理センターにこの場を借りて感謝の意を表します。

参考文献

- 1)日本水環境学会[水環境と洗剤研究委員会]：非イオン性界面活性剤と水環境，技報堂出版，2000
- 2)Antonio Di Corcia, Angela Costantino, Carlo Crescenzi, Erica Mrinoni, and Rberto Samperi : Characterization of Recalcitrant Intermediates from Biotransformation of the Branched Alkyl Side Chain of Nonylphenol Ethoxylate Surfactants, Environmental Science & Technology, 32, 2401-2409
- 3)F. William Jones, David J. Westmorerand : Degradation of Nonylphenol Ethoxylates during the Composting of Sludges from Wool Scour Effluents, Environmental Science & Technology, 1998, 32, 2623-2627
- 4)浅野昌弘：下水処理場におけるノニルフェノールポリエトキシレート及びその代謝産物の挙動，環境技術 Vol.31 No.5(2002)18-272)小島節子：名古屋市内におけるアルキルフェノールポリエトキシレート(APE)および分解生成物の分布，水環境学会誌，Vol. 21, No.5, 302-309, 1998
- 5)小島節子，渡辺正敏：名古屋市内におけるアルキルフェノールポリエトキシレート(APE)及び分解生成物の分布，Vol. 21, NO.5, 302-309, 1998
- 6)柴川満：水環境中におけるノニルフェノールの生成と分解，北海道大学大学院 2000 年度修士論文
- 7)小川裕子，行谷義治，滝埜昌彦，大野律子，篠田晶子，鈴木廣志：ノニルフェノキシ酢酸の分析法開発－実試料を用いた前処理法の最適化－第 4 回日本水環境学会 MS 技術研究委員会シンポジウム資料，2001
<http://www.ee-net.ne.jp/ms/sympo01/ogawa.doc>
- 8)磯部友彦，高田秀重：環境試料中のノニルフェノールエトキシカルボン酸(NPEC)の分析，第 9 回環境化学討論会講演要旨集，2000，48-49
- 9)二宮勝幸，倉林輝世：鶴見川におけるノニルフェノール関連物質の挙動，横浜市環境化学研究所報第 28 号，2004
- 10)OECD, SIDS Initial Assessment Report on Nonylphenol (1997)
- 11)Sundaram, K.M.S. and Szeto, S. : The dissipation on nonylphenol in stream and pond water under smulated field conditions, J.Environ.Sci.Health, 1981, B16, 6, 767-776
- 12)Ahel , M. : Biogeochemical behavior of alkylphenol poly ethoxylates in the apuatic environment.University of Zagreb, 1987
- 13)高田秀重：都市水域におけるアルキルフェノール類の挙動，第 30 回水環境学会年会講演集，博多，1996
- 14)通商産業調査会：昭和 61 年～平成 13 年 化学工業統計年報