

名古屋市内水域における ノニルフェノールエトキシ酢酸の定量

小島 節子, 渡辺 正敏

Determination of Nonylphenol ethoxy acetic acid in the Aquatic Environment in Nagoya City

Setsuko Kojima, Masatoshi Watanabe

非イオン界面活性剤ノニルフェノールエトキシレート (NPnEO) の分解生成物であるノニルフェノールエトキシ酢酸 (NPnEC) の定量法の検討を行い, 市内水環境中の NPnEC を HPLC-蛍光検出器により測定した. 環境水中からノニルフェノールモノエトキシ酢酸 (NP2EC) や, ノニルフェノキシ酢酸 (NP1EC) を検出した. 下水処理水の占める割合が大きい地点では NPnEC の値が NPnEO の値より大きく, 生分解により NPnEC が生成していることを確認した.

はじめに

非イオン界面活性剤アルキルフェノールエトキシレートは洗剤, 乳化剤, 加湿剤, 分散剤等として大量生産, 大量消費されてきた化学物質である. ノニルフェノールエトキシレート (NPnEO) はアルキルフェノールエトキシレートの中で生産量が 80% を占めており, 様々な工業用の用途で使用され使用後は環境中へ排出されている. 日本では家庭用洗剤への使用は難分解性のため 1980 年代より産業界が自主規制している¹⁾.

NPnEO はエトキシ (EO) 基が順に分解されてノニルフェノールジエトキシレート (NP2EO), ノニルフェノールモノエトキシレート (NP1EO) となり, さらにその末端が酸化されてカルボキシル基を持つノニルフェノールモノエトキシ酢酸 (NP2EC) や, ノニルフェノキシ酢酸 (NP1EC) となり, これらが嫌気分解されて内分泌かく乱作用があるノニルフェノールを生成するといわれている^{2,3)}. Fig.1 に NPnEO の分解経路を示した⁴⁾. 先に著者は高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により NPnEO を EO 基毎に定量して名古屋市内水環境中で検出される NPnEO の分布状況を調査した⁵⁾.

一方, 下水処理水や河川水中ではノニルフェノールエトキシ酢酸 (NPnEC) が NPnEO より多いという報

告が多く^{2,6,7,8)}, NP1EC, NP2EC にも弱い女性ホルモン様作用がある²⁾といわれているため, これらの分解生成物の汚染状況を把握しておく必要がある.

水環境試料中の NPnEC の測定法としては液液抽出または固相抽出して, GC/MS⁹⁻¹²⁾, HPLC^{8,9,13)}, LC/MS^{6,7,14-16)}で測定する方法がある. GC/MS では誘導体化が必要となり操作が煩雑である. HPLC と LC/MS での測定は誘導体化の必要がなく直接定量できるが, HPLC では妨害物質の影響がありクリーンアップ操作等の前処理が必要となる²⁾. 一方, LC/MS/MS は妨害

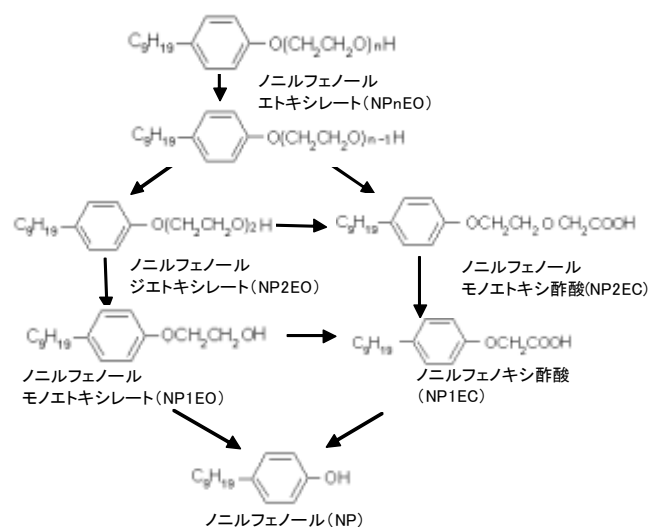


Fig.1 NPnEOの分解経路

物質の影響が少なく定量と同定が同時にできるが、高額機器のため、まだ一般に普及しておらず汎用性がない。そこで、今回は HPLC による分析法の検討を行い、市内河川水、下水処理場放流水中の NPnEC を定量したので報告する。

実験方法

1. 試薬

ノニルフェノキシ酢酸 (NP1EC) 標準原液：林純薬工業製ノニルフェノキシ酢酸をメタノールに溶かして 1000mg/L 溶液を作った。

ノニルフェノールモノエトキシ酢酸 (NP2EC) 標準原液：林純薬工業製ノニルフェノールモノエトキシ酢酸をメタノールに溶かして 1000mg/L 溶液を作った。

ノニルフェノールジエトキシ酢酸 (NP3EC) 標準原液：林純薬工業製ノニルフェノールジエトキシ酢酸をメタノールに溶かして 1000mg/L 溶液を作った。

NP1-3EC 混合標準液：それぞれの標準原液を混合希釈して各成分が 1mg/L 溶液を作った。

ノニルフェノールエトキシ酢酸 (NP1-10EC 混合標準液)：林純薬工業製ノニルフェノールエトキシ酢酸 (EO 基 0~9 各 100mg/L in メタノール) をメタノールに溶かして 10mg/L 溶液を作った。

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LAS) 標準液：和光純薬製陰イオン界面活性剤混合標準液 (C10-LAS~C14-LAS 各 1mg/mL メタノール溶液) をメタノールで希釈して用いた。

ノニルフェノール (NP) 標準原液：ジーエルサイエンス試薬ノニルフェノール・Mix isomer をメタノールに溶かして 1000mg/L 溶液を作った。

オクチルフェノール (OP) 標準原液：ジーエルサイエンス試薬 4-tert-オクチルフェノールをメタノールに溶かして 1000mg/L 溶液を作った。

ノニルフェノールエトキシレート (NPnEO) 標準原液：東京化成試薬ポリエチレングリコールモノー 4-ノニルフェニルエーテル (平均 EO 基の数 $n \approx 10$, 2) をメタノールに溶かして、各々 1000mg/L 溶液を作った。

それぞれの標準原液 (1000mg/L) を混合希釈して 100mg/L, 10mg/L の混合標準溶液を作った。

メタノール, アセトニトリル：和光純薬製高速液体クロマトグラフィ用

アセトン, ヘキサン：和光純薬製残留農薬試験用

精製水：蒸留水製造装置 (Yamato 社製 Autostill WG 35) で得られた蒸留水をミリ Q-S P (日本ミリポア

株式会社) に通した水を用いた。

その他の試薬は特級品をそれぞれ用いた。

2. 装置

高速液体クロマトグラフ装置：Waters 社製 600 E ポンプと蛍光検出器 474, フォトダイオードアレイ 996 検出器を使用

LC/MS/MS：Waters alliance2695, Quattro micro API

固相抽出カートリッジ：Waters 社製 Sep-Pak Plus PS-2, Sep-Pak Plus NH2, SUPELCO 製 Supelclean ENVI-Carb

加圧型固相抽出装置：Waters 社製 Sep-Pak コンセントレータ

遠心分離器：日立製 05 P-21

3. 分析方法

試料水 500mL をガラス繊維ろ紙 (ワットマン GF/C, 孔径 1.0 μ m) でろ過し, 1 N 塩酸で pH を 3.5 に調整した。アセトン 10mL, 精製水 10mL でコンディショニングした Sep-Pak Plus PS-2 カートリッジ (樹脂量 265mg) に Sep-Pak コンセントレータを用いて 20mL/min の速度で通水した。その後 PS-2 カートリッジは精製水 10mL で洗浄し, 3000rpm で 10 分間遠心脱水し, 酢酸メチル 10mL で洗浄した Sep-Pak Plus NH2 カートリッジ (樹脂量 360mg) を連結し, 酢酸メチル 4mL で溶出した。なお, PS-2 カートリッジはバックフラッシュで溶出するようにセットした。この溶出液は NPnEO 測定に用いた。Sep-Pak Plus NH2 カートリッジに 10mM トリメチルアミン含有メタノール 6mL を通して, 溶出液を窒素ガスで揮散させ, メタノール 1mL で溶かし, NPnEC と LAS の測定に用いた。

<NPnEC 測定用 HPLC 条件>

カラム：Inertsil Ph (4.6 \times 150mm, 5 μ m)

ジーエルサイエンス社製

溶離液：メタノール：25mM 酢酸アンモニウム
(65 : 35)

流速：1.0 mL/min

温度：40 $^{\circ}$ C

測定波長：Ex 225nm, Em 300nm

: PDA (フォトダイオードアレイ)

注入量：20 μ L

<NPnEO 測定用 HPLC 条件>

溶離液以外は NPnEC と同じ。

溶離液：メタノール：水 (70 : 30)

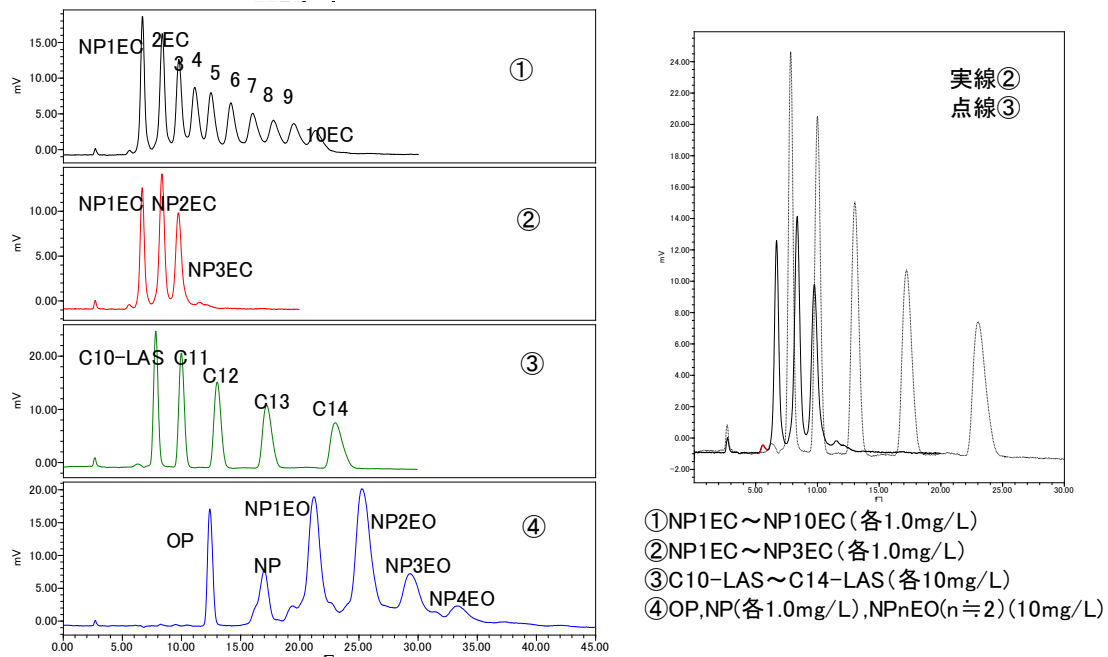


Fig.2 標準物質のクロマトグラム

< NPnEC 測定用 LC/MS/MS 条件 >

(LC 条件)

カラム: Capcell Pak C18 MG II (2.0×100mm, 3μm)

資生堂製

溶離液: 2mM 酢酸アンモニウム: メタノール

0min (70:30) → 5min(20:80) → 20min(20:80)

→ 22min(70:30) → 30min(70:30)

流速: 0.2 mL/min, 温度: 40°C

注入量: 10μL

(MS 条件)

イオン化法: ESCI Negative

キャピラリー電圧: 3 kV

コーン電圧: 30V

モニターイオン

NP1EC 277.2 > 219.4

NP2EC 321.4 > 219.3

NP3EC 365.4 > 219.4

NPnEC 測定のカラムは NPnEO の測定に用いている Inertsil Ph の使用を検討した. 佐藤ら⁸⁾はこのカラムで 5mM 酢酸アンモニウム含有メタノール: 水 (65:35)の溶離液を用いて, NPnEO と NPnEC の一斉分析を報告している. ここでは 1.2 の前処理を行って NPnEO と NPnEC を分離しているので NPnEC のみの定量条件を検討した. 酢酸アンモニウム添加量, メタノール/水の組成比の検討を行った結果, メタノール: 25mM 酢酸アンモニウム (65 : 35) で NP1EC~NP10ECのピークを 6.8分から 21.7分の間に出検することができた. また, LAS 及び OP, NP, NPnEO (n≒2) もこの条件でピークが出検された. Fig.2に NPnEC, LAS, OP, NP, NPnEO (n≒2) 標準物質のクロマトグラムを示した. C10-LAS と NP2EC とのピークが一部重なり, NP3EC と C11-LAS のピークが完全に重なっていたため, 溶離液の組成を変えて分離を検討したが, 分離は困難であった. 従って前処理でこれらの NPnEC と LAS が分離できるか検討した.

実験結果および考察

1. ノニルフェノールエトキシ酢酸の分析法検討

1.1 HPLC 測定条件の検討

1.2 前処理法の検討

Sep-Pak Plus PS-2 カートリッジによる固相抽出と Sep-Pak Plus NH2 カートリッジを連結してクリーンアップすることにより NPnEO の定量を行ったが⁵⁾,

Table 1 NPnECの精製水への添加回収結果

	添加量 (μ g)	平均回収率 (%)	n	CV (%)
NP1EC	1.0	83	8	2.5
NP2EC	1.0	77	8	3.4
NP3EC	1.0	74	8	4.2
NP4EC	1.0	68	4	6.1
NP5EC	1.0	61	4	5.9
NP6EC	1.0	48	4	9.8
NP7EC	1.0	50	4	11.4
NP8EC	1.0	50	4	10.2
NP9EC	1.0	47	4	10.3
NP10EC	1.0	41	4	10.1

精製水500mLに添加

Table 2 LASの精製水への添加回収結果

	NH2カラムから			PS-2カラムから		Total 回収率 (%)
	添加量 (μ g)	回収率 (%)	CV (%)	回収率 (%)	CV (%)	
C10-LAS	10	86	4.0	0		86
C11-LAS	10	87	3.7	1.3	74	88
C12-LAS	10	83	2.9	4.1	37	87
C13-LAS	10	75	4.6	8.3	25	83
C14-LAS	10	63	8.2	12	22	75

精製水500mLに添加(n=4)

NPnEC と LAS は Sep-Pak Plus NH2 カートリッジに保持された。小川ら¹³⁾は NPnEC の固相からの溶出に 10mM トリメチルアミン/メタノール 6mL を用いている。そこで、Sep-Pak Plus NH2 カートリッジから 10mM トリメチルアミン/メタノール 6mL での溶出を検討した結果、NPnEC と LAS が溶出した。NPnEC の精製水への添加回収結果を Table1 に示した。NP1EC~NP3EC は回収率が 74%以上と良好な結果が得られたが、NP4EC 以上では回収率が順に悪くなった。NH2 カートリッジへの保持が強くて溶出しなかった可能性があり、溶出液の検討や別の固相カートリッジへの変更が今後の検討課題となる。しかし、1.4 で述べているように HPLC による環境水の分析では NP4EC 以上は検出しなかったため、環境水中の NP1EC~NP3EC の定量についてはこの前処理法が適用できる。

また、LAS の精製水への添加回収結果を Table2 に示した。C10-LAS~C13-LAS は 75%以上の回収率が得られたが、C14-LAS は 63%と回収率が低かった。これは C14-LAS は疎水性が強く、NH2 カートリッジへの保持が弱く PS-2 から酢酸メチル溶出液の方に一部溶出していたことによる。C11-LAS~C13-LAS についてもわずかであるが溶出していた。

以上の検討結果から、PS-2 と NH2 カートリッジの

Table 3 GCBカートリッジによる添加回収結果

		添加量	回収率	回収率
		(μ g)	(%)	(%)
Fr.2	NP1EC	1.0	101	108
	NP2EC	1.0	98	108
	NP3EC	1.0	96	109
Fr.3	C10-LAS	10	101	98
	C11-LAS	10	100	97
	C12-LAS	10	97	96
	C13-LAS	10	98	97
	C14-LAS	10	95	94

精製水200mLに添加

A: NP1-3EC, B: C10-LAS~C14-LAS
C: (NP1-3EC) + (C10-LAS~C14-LAS)

前処理法(本法)ではピークが完全に重なっていた NP3EC と C11-LAS を分離することはできなかった。

一方、グラファイトカーボンブラック(GCB)カートリッジで NPnEO, NPnEC, LAS を抽出して、フラクション1~フラクション3(Fr.1~Fr.3)に分画して定量している報告がある^{17,18)}。Fr.1 はジクロロメタン:メタノール(70:30)7mL, Fr.2 は 25mM ギ酸を含むジクロロメタン:メタノール(90:10)7mL, Fr.3 は 10mM 水酸化テトラメチルアンモニウムを含むジクロロメタン:メタノール(90:10)7mL の順に溶出している。Fr.1 には NPnEO, Fr.2 には NPnEC, Fr.3 には LAS が含まれる。そこでスペルクリン Envi Carb を用いて検討を行った。Table3 に示したように精製水への添加回収結果ではそれぞれのフラクションに分画されて分離定量ができた。実際に環境水について本法の前処理法と GCB カートリッジによる前処理法を比較した結果を Fig.3 に示した。両方法の NP1EC, NP2EC の平均値の差の t 検定では有意水準 5% で有意差は無かった。GCB カートリッジでは NP3EC の測定も可能であった。

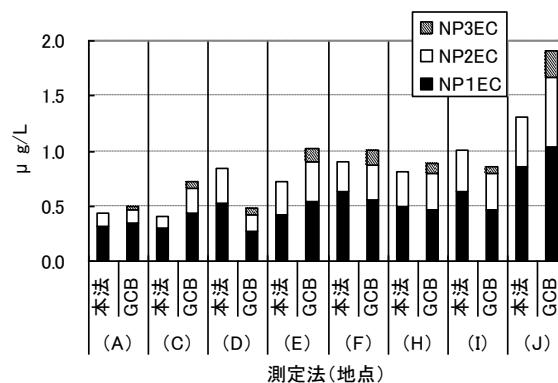


Fig.3 本法とGCB法との比較

1.3 検量線とIDL

NP1EC, NP2EC, NP3EC の検量線を Fig.4 に示した. NP1EC は 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ で, NP2EC, NP3EC は 0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ で直線性を示した. IDL の結果を Table4 に示した. NP1EC は 0.021 $\mu\text{g}/\text{mL}$, NP2EC は 0.026 $\mu\text{g}/\text{mL}$, NP3EC は 0.032 $\mu\text{g}/\text{mL}$ となった. 下水試験方法に記載されている目標検出下限値は分析方法は異なるが NP1EC, NP2EC, NP3EC 各 0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ となっており¹²⁾, この目標下限値を満足していた.

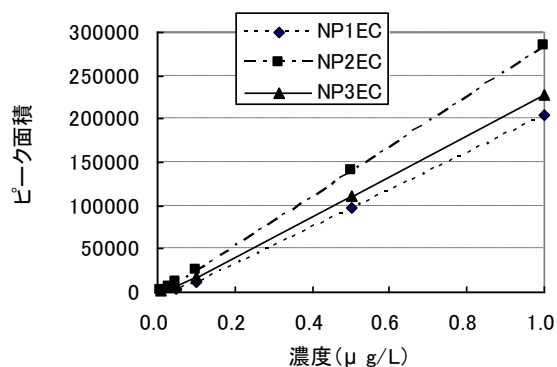


Fig.4 検量線

Table 4 IDLの算出

	NP1EC	NP2EC	NP3EC
試料量(mL)	500	500	500
最終液量(mL)	1	1	1
注入液濃度($\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.1	0.05	0.05
装置注入量(μL)	20	20	20
結果1($\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.094	0.047	0.051
結果2	0.097	0.047	0.051
結果3	0.096	0.048	0.056
結果4	0.100	0.042	0.061
結果5	0.101	0.053	0.055
結果6	0.094	0.045	0.061
結果7	0.096	0.049	0.058
平均値($\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.097	0.047	0.056
標準偏差	0.0027	0.0034	0.0042
IDL($\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.0106	0.0132	0.0162
IDL試料換算値($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.021	0.026	0.032
CV(%)	2.8	7.2	7.4

IDL= $t(n-1,0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

1.4 実試料への添加回収試験

Fig. 5 に河川水のクロマトグラムを示した. 河川水の HPLC による測定では, NP1EC と NP2EC が検出されたが, NP3EC は C11-LAS のピークと重なって定量は困難であった. NP4EC 以上のピークは検出できなかった. また, 保持時間の短い NP1EC のピークは最初に現れる極性物質の大きなピークのテーリング上にあり, NP2EC は C10-LAS のピークと重なり分離度が悪

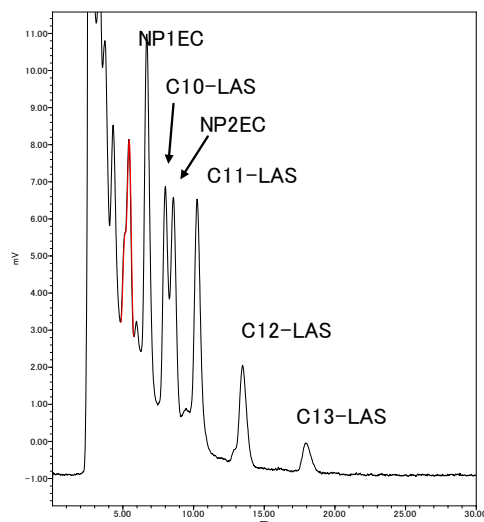


Fig.5 河川水(地点I)のクロマトグラム

かったが, フォトダイオードアレイ検出器でそれぞれのピークのスペクトルが標準物質と一致したことにより同定して定量を行った. さらに LC/MS/MS で測定を行った結果, NP1EC, NP2EC のピークを確認することができ, NP3EC~NP10EC のピークも微量で検出された. HPLC と LC/MS/MS の定量値の比較を Fig.6 に示した. NP2EC の値は良く一致したが, NP1EC の値は HPLC の方が高い値を示した地点があり, 夾雑物質による測定誤差で過大評価されているか, LC/MS/MS がイオン化抑制により低い測定値になった可能性が考えられた. なお, LC/MS/MS では一般的に内標による補正を行って定量しているが, 今回の値は絶対検量線で定量した結果であることも HPLC 値と一致しない理由の一つと考えられた.

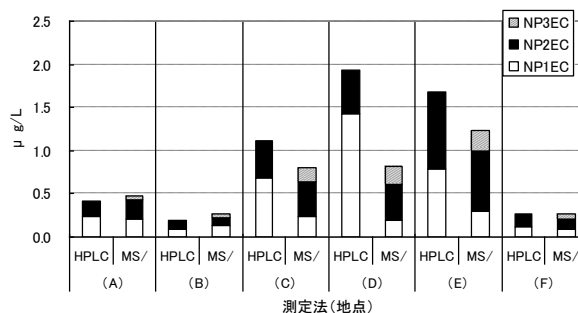


Fig. 6 HPLCとLC/MS/MSの測定結果

Table 5 に河川水, 下水処理場放流水への NP1-3EC, LAS の添加回収結果を示した. NP1EC と NP2EC については 76%以上の回収率が得られたが, NP3EC は C11-LAS が検出される試料については, ピークが重な

Table 5 河川水、下水処理場放流水への
添加回収結果

		検出値 (μg)	回収値 (μg)	回収率 (%)
河川水 (B地点)	NP1EC		0.88	88
	NP2EC		0.90	90
	NP3EC		0.86	86
	C10-LAS		10.4	104
	C11-LAS	0.21	10.1	99
	C12-LAS	0.18	9.3	91
	C13-LAS	0.15	7.8	77
河川水 (C地点)	NP1EC	0.22	1.12	90
	NP2EC	0.16	1.02	86
	NP3EC		0.88	88
	C10-LAS		10.6	106
	C11-LAS	0.50	10.1	96
	C12-LAS	0.30	9.4	91
	C13-LAS	0.21	8.3	81
河川水 (D地点)	NP1EC	0.64	1.70	106
	NP2EC	0.35	1.38	103
	NP3EC		1.04	104
	C10-LAS	0.14	12.0	118
	C11-LAS	0.66	11.9	112
	C12-LAS	0.32	10.7	104
	C13-LAS	0.20	8.9	87
下水処理場 放流水	NP1EC	0.68	1.4	75
	NP2EC	0.28	1.0	76
	NP3EC	0.08	0.79	71
	C10-LAS		8.8	88
	C11-LAS		9.0	90
	C12-LAS		8.6	86
	C13-LAS		8.0	80
	C14-LAS		6.2	62

河川水500mL、下水処理水200mLに添加
NP1-3EC(各1.0 μg)
C10-LAS~C14-LAS(各10 μg)別々に添加
太字は過大評価

って回収率が高めの値となっている。LASについてはC14-LAS 以外は 77%以上の回収率が得られたが、NP2EC, NP3EC と重なる C10-LAS, C11-LAS については検出値が高めの値になっている。

2. 市内水域の測定結果

Fig. 7 に名古屋市内河川の調査地点を示した。地点A：荒子川ポンプ所（荒子川），B：東海橋（中川運河），C：港新橋（堀川），D：道德橋（山崎川），E：千鳥橋（天白川），F：大森橋（矢田川），G：潮見埠頭南（名古屋港），H：新川日の出橋（新川），I：天白橋（天白川），J：小塩橋（堀川），K：日の出橋（新堀川）の11地点について調査した。



Fig.7 調査地点

Fig.8 に調査地点A~Fの2005年度~2008年度（年4回：5月,8月,11月,2月,2007.8欠測），Fig.9 に調査地点G~Kの年2回（5月,11月）の測定結果を示した。各地点の右図はNPnEC（NP1ECとNP2ECの合量）とNPnEO（本報で報告）の年平均値を示した。

NP1ECは $<0.02\mu\text{g/L}$ ~ $10.6\mu\text{g/L}$ ，平均値 $1.62\mu\text{g/L}$ ，NP2ECは $<0.03\mu\text{g/L}$ ~ $8.1\mu\text{g/L}$ ，平均値 $1.07\mu\text{g/L}$ で，NP1ECの方が少し高い値で検出された。

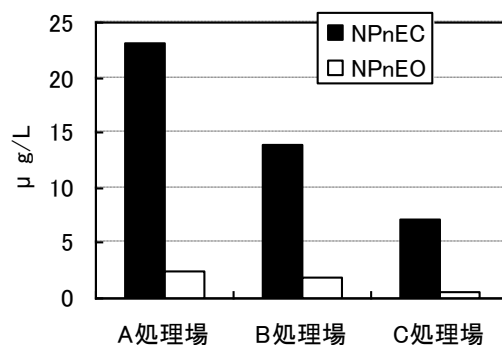


Fig.10 下水処理場放流水のNPnEC、NPnEO濃度

Fig.10 に下水処理場放流水のNPnEC, NPnEOの測定結果を示した。NPnECが $7.2\mu\text{g/L}$ ~ $23\mu\text{g/L}$ ，NPnEOが $0.6\mu\text{g/L}$ ~ $2.4\mu\text{g/L}$ 検出され，下水処理過程でNPnEOが分解されてNPnECが生成したことによりNPnECの方が高い値で検出されるという報告と良く一致した。名古屋市内河川の地点D, E, I, J, KではNPnECの値はNPnEOの値より大きかった。これらの地点は下水処理場の下流に位置しており，下水処理水の占める割合が大きく，その影響を強く受けていることがわかる。

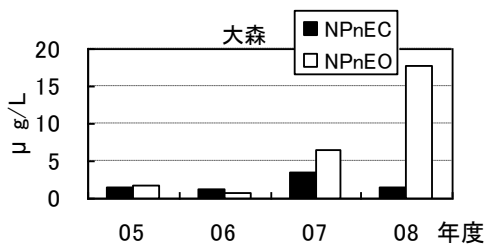
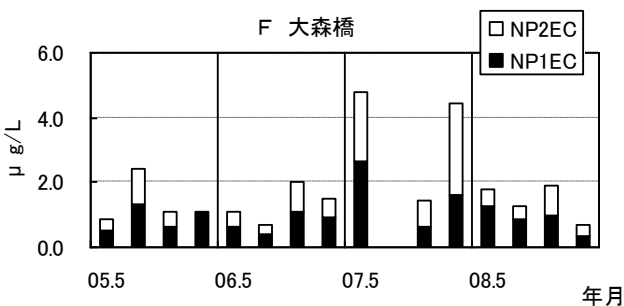
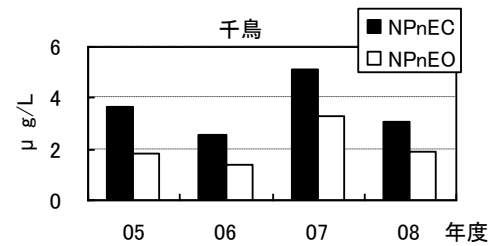
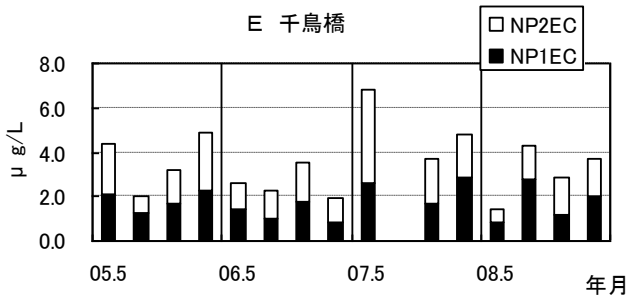
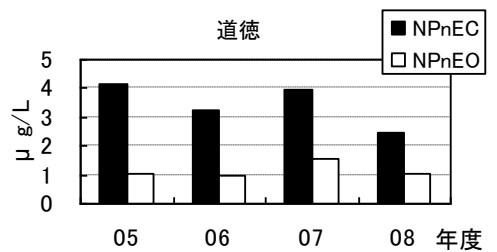
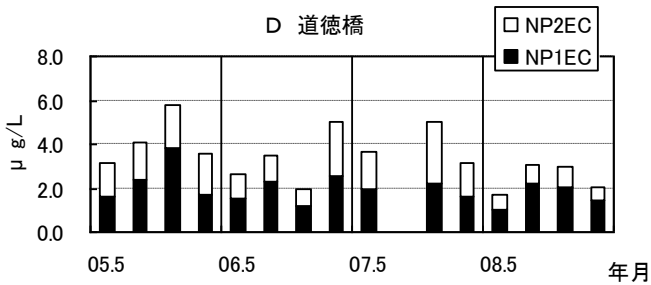
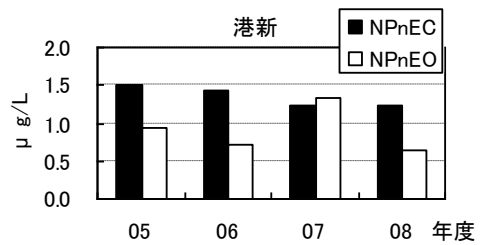
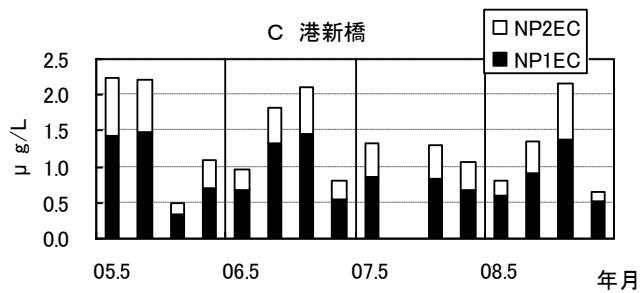
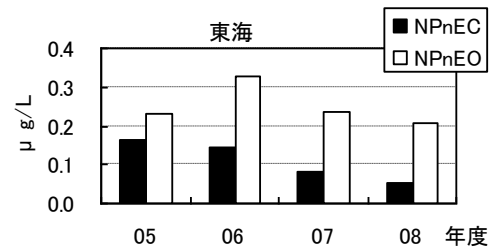
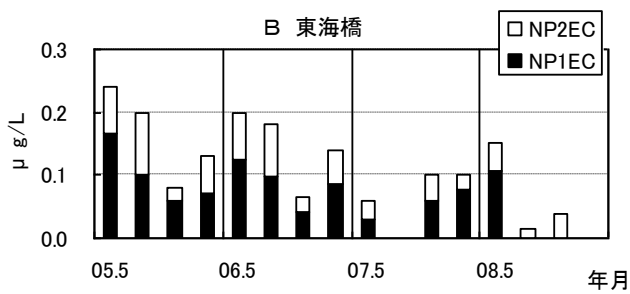
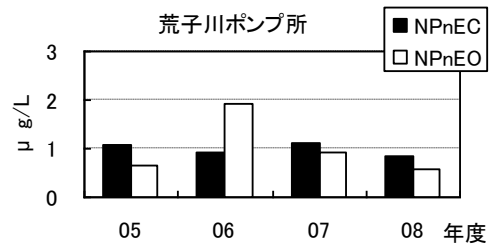
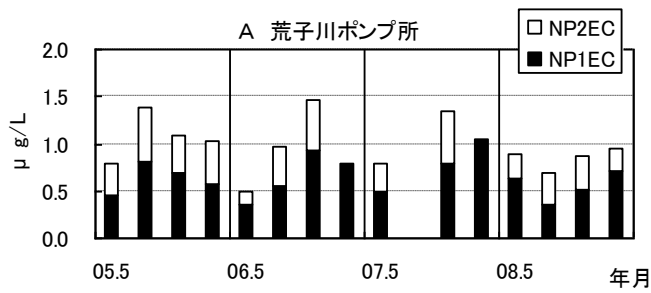


Fig.8 地点A~FのNPnEC測定結果

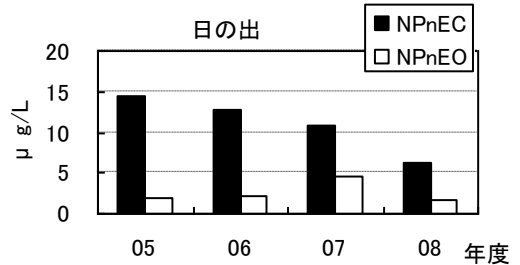
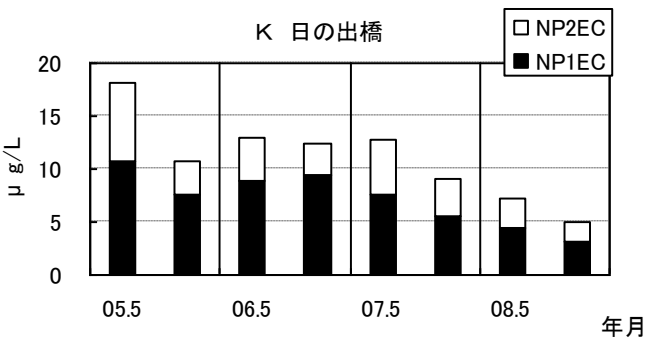
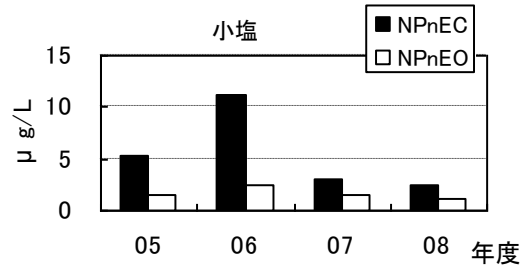
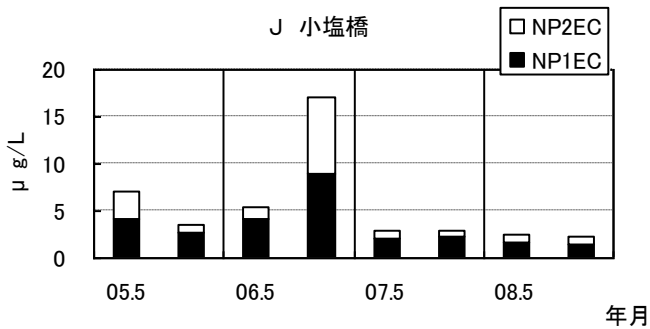
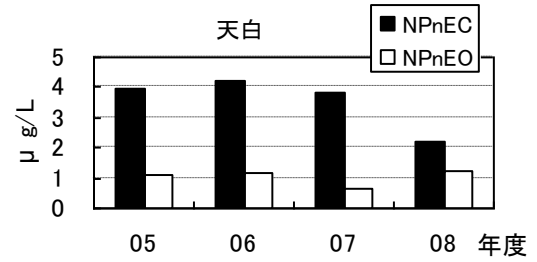
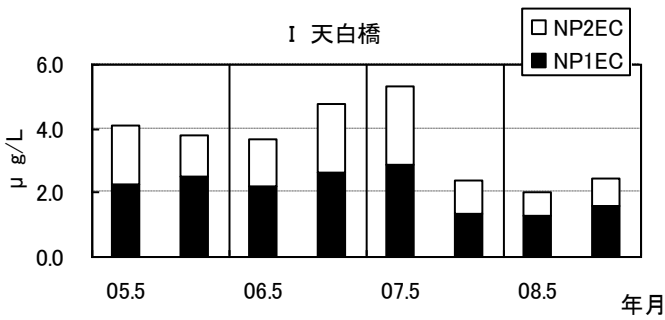
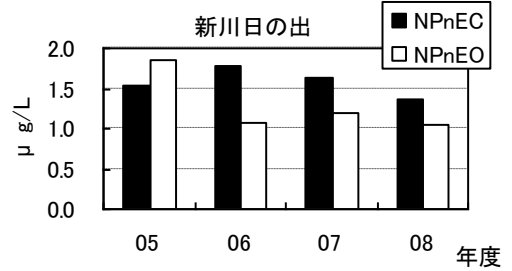
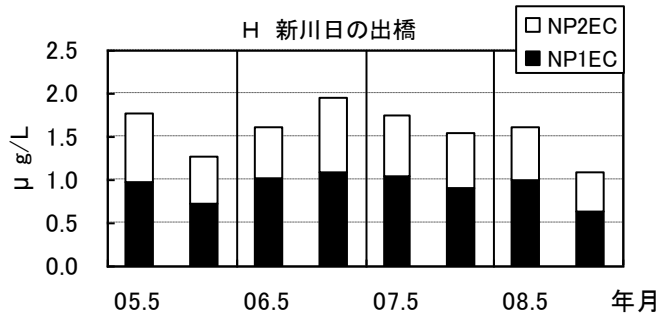
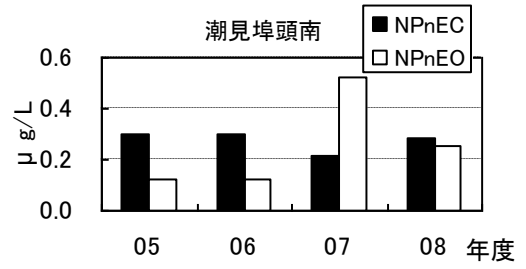
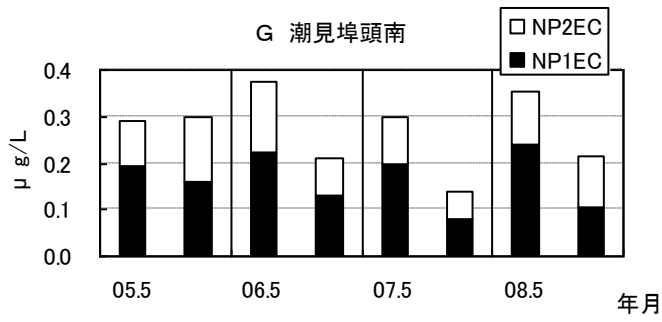


Fig.9 地点G~KのNPnEC測定結果

NPnEOの生分解によるNPnECの生成過程について佐藤らの報告¹⁹⁾がある。そこではNPnEOのEO基が切断されて短鎖化されたNP2EOやNP1EOが生成され、さらに末端がカルボキシル化されNP2ECやNP1ECが生成するという一般的にいわれている経路とは異なる分解が起きていると指摘している。まず、NPnEOのEO鎖末端の ω 酸化によりカルボキシル化が起き、長鎖のEO基を持つNPnECが生成して、その後 β 酸化によりEO基が切断されて短鎖のNPnECが生成する過程も存在し、実際に河川水中から長鎖のNPnECを検出したと報告している。

今回、NPnEOが51 μ g/Lと高い値で検出された地点F(2008.11月)では工場・事業場排水等に由来する未分解なNPnEOの流入が推察され、Fig.11のクロマトグラムに示したように4*~10*のピークが検出された。これらのピークは長鎖EO基のNP4EC~NP10ECの可能性があり、LC/MS/MSによる確認が必要となる。

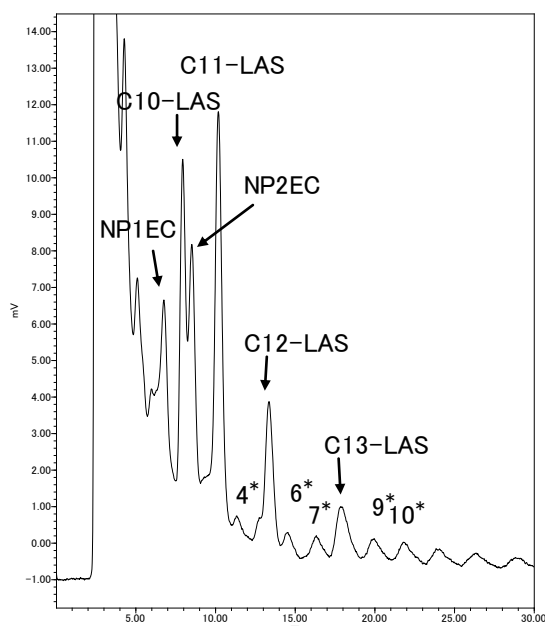


Fig.11 地点Fのクロマトグラム(2008.11)

まとめ

市内水環境中の非イオン界面活性剤ノニルフェノールエトキシレートの分解生成物であるノニルフェノールエトキシ酢酸の定量をHPLC-蛍光検出器により行い、次のような結果を得た。

- 1) 環境水をSep-Pak PS-2カートリッジで固相抽出してSep-Pak Plus NH2カートリッジによる前処理を行ってNPnECを定量することができた。
- 2) NPnECとしてNP1EC, NP2ECがほとんどの地点で検出され、下水処理水の占める割合が大きい地点はNPnEOより高い値であった。
- 3) NPnEOの方がNPnECより濃度が高い地点では、未分解なNPnEOの流入が考えられ、長鎖のEO基を持つNPnECの存在が推察される。NP3EC以上のNPnECの測定は今回のHPLC測定条件では定量できなかったが、LC/MS/MSでは検出することができた。今後はLC/MS/MSで長鎖のNPnECの測定を行うことにより、NPnEOからNPnECへの分解過程を明らかにすることが期待される。

界面活性剤は化学物質の中では使用量が多く、環境水中に排出されて検出される濃度も高い。河川水や下水処理水中ではNPnECが量的には一番重要なNPnEO代謝物であるといわれており²⁾、堆積物も含めた環境中での挙動と消長を把握していく必要がある。

文献

- 1) ノニルフェノールリスク評価管理研究会：ノニルフェノール及びノニルフェノールエトキシレートのリスク管理の現状と今後のあり方，p.1(2004)
- 2) 日本水環境学会〔水環境と洗剤研究委員会〕編：非イオン界面活性剤と水環境，p.50-54, p.127-132, 技報堂出版(2000)
- 3) 日本水環境学会関西支部編：アプローチ環境ホルモーンその基礎と水環境における最前線，p.155-157, 技報堂出版(2003)
- 4) 産業技術総合研究所：詳細リスク評価書ーノニルフェノール，v-2
- 5) 小島節子，渡辺正敏：名古屋市内水域における非イオン界面活性剤ノニルフェノールエトキシレートの分布状況，名古屋市環境科学研究所報，**30**，59-66(2000)
- 6) Komori K., Okayasu Y., Yasojima M., Suzuki Y. and

- Tanaka H. : Occurrence of nonylphenol, nonylphenol ethoxylate surfactants and nonylphenol carboxylic acid in wastewater in Japan, *Water Sci. Technol.*, **53**, 27-33(2006)
- 7) Jonkers N., Laane R. and Voogt D. : Fate of Nonylphenol Ethoxylates and Their Metabolites in Two Dutch Estuaries: Evidence of Biodegradation in Field, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 321-327(2003)
- 8) 佐藤学, 澤井淳, 菊池幹夫 : 高速液体クロマトグラフ/蛍光検出法によるノニルフェノールエトキシレートおよびその分解生成物の一斉分析, *環境化学*, **14**, 519-529 (2004)
- 9) Ahel M., Conrad T. and Giger W. : Persistent organic chemicals in sewage effluents. 3. determination of nonylphenoxy carboxylic acid by high-resolution gas chromatography/mass spectrometry and high-performance liquid chromatography, *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 697-703(1987)
- 10) Field J.A. and Reed R.L. : Nonylphenol polyethoxy carboxylate metabolites of nonionic surfactants in U.S. paper mill effluents, municipal sewage treatment plant effluents, and river waters, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 3544-3550(1996)
- 11) 小森行也, 八十島誠, 田中宏明 : GC/MS によるノニルフェノキシ酢酸類の分析, 第4回日本水環境学会シンポジウム講演集, p.23(2001)
- 12) 日本下水道協会 : 下水試験方法 (追補暫定版) - 内分泌攪乱化学物質編及びクリプトスピリジウム編 - (2002年版), p.263-274
- 13) 小川祐子, 行谷義治, 滝埜昌彦, 大野律子, 篠田晶子, 鈴木廣志 : ノニルフェノキシカルボン酸の分析法開発 - 実試料を用いた前処理方法の最適化 -, 第4回日本水環境学会シンポジウム講演集, p.21-22(2001)
- 14) 八十島誠, 小森行也, 田中宏明 : LC/MS によるノニルフェノキシ酢酸類の分析, 第4回日本水環境学会シンポジウム講演集, p.24(2001)
- 15) 丸山章代, 富岡淳, 伊藤安紀, 浅見真理, 相澤貴子 : 群馬県の下水処理場と河川水における非イオン界面活性剤およびその分解生成物の挙動について, *水環境学会*, **24**, 778-784 (2001)
- 16) 吉田寧子, 村上雅志, 藤本英治, 竹田菊男 : 高速液体クロマトグラフ/質量分析法を用いたアルキルフェノールエトキシレート及び関連物質の定量, *水環境学会*, **27**, 41-46 (2004)
- 17) 環境庁水質保全局水質管理課 : 要調査項目等調査マニュアル (水質, 底質, 水生生物), p.172-179 (平成12年)
- 18) 岡野誠志, 池田善郎 : LC/MS による環境試料中のアルキルベンゼンスルホン酸の分析, *環境化学討論会予稿集*, **10**, p.148-149(2001)
- 19) 佐藤学, 澤井淳, 菊池幹夫 : ノニルフェノールエトキシレートの河川水中での生分解と長鎖ノニルフェノールエトキシ酢酸の生成, *環境化学*, **15**, 805-812(2005)

この頁は削除