

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経年変化

小島節子

Annual Variation of Nonylphenol ethoxylate, Non-ionic Surfactants in the Aquatic Environment in Nagoya City

Setsuko Kojima

はじめに

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) は洗浄剤、乳化剤、加湿剤、分散剤等として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。日本では難分解性のため家庭用洗剤への使用は 1980 年代より産業界が自主規制している。また、NPnEO はポリ (オキシエチレン) ノニルフェニルエーテルとして化学物質排出把握管理促進法 (化管法) の第一種指定化学物質、化学物質審査規制法 (化審法) の第三種監視化学物質に指定されて管理されている。

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、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ことから、日本界面活性剤工業会では「NPnEO の排出量を 2004 年末までに 2000 年の排出量より 30%削減する」という目標を設定し代替物質への変換等の対応を行った結果 2004 年には 61%削減できたと報告している¹⁾。

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の分布状況を調査した²⁾。今回は 2002 年度から 2008 年度にかけて市内水環境中の NPnEO の測定を行いその経年変化を調査したので報告する。

実験方法

1. 試料

名古屋市内河川の調査地点は本報の「ノニルフェノールエトキシ酢酸の定量」で示した地点と同じで

ある。地点 A: 荒子ポンプ所 (荒子川), B: 東海橋 (中川運河), C: 港新橋 (堀川), D: 道徳橋 (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。

地点 A~F については水質汚濁防止法に基づく環境基準点で、2002 年度~2008 年度まで年 4 回、5 月、8 月、11 月、2 月に採水した試料を分析した。

地点 G~K については水質汚濁防止法に基づく調査地点で、2002 年度~2008 年度まで年 2 回、5 月、11 月に採水した試料を分析した。

2. 試薬

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-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。

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。

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ー用

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-SP (日本ミリボア株式会社) 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。

3. 装置

高速液体クロマトグラフ装置：Waters 社製 600E 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

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

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 05P-21

4. 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，1N 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。溶出液を窒素ガスで揮散させ，メタノール 0.5mL で溶かし，1000 倍濃縮液を作り，HPLC に 20 μ L 注入した。

HPLC 測定条件は以下に示す。

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：水（70：30）

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）

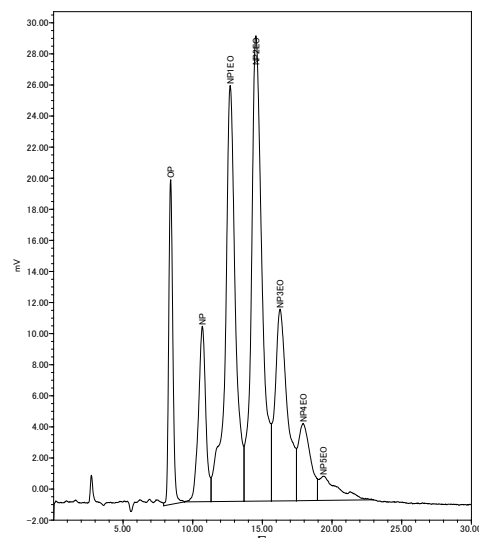


Fig.1 標準物質のクロマトグラム
OP,NP 各1.0 μ g/mL
NPnEO($n=2$) 10 μ g/mL

基準項目のチウラムの測定を実施するために行った。また，Sep-Pak Plus NH2 カートリッジによるクリーンアップ操作はチウラムの公定法には指定されていないが，チウラムの測定に影響が無いことを確認した。従って，チウラム分析用の HPLC 試料液と同じ試料液を NPnEO の測定に用いた。

Table 1 に添加回収結果を示した。NPnEO（ $n=2$ ）は 80%以上の回収率が得られ満足できる結果であった。

Table1 添加回収結果

	河川水			精製水	
	検出値 (μ g)	回収値 (μ g)	回収率 (%)	回収値 (μ g)	回収率 (%)
OP	0.04	0.83	79	1.07	107
NP	0.04	0.87	82	0.94	94
NPnEO($n=2$)	0.27	9.08	88	8.01	80

河川水,精製水500mLにOP,NP(各1 μ g)
NPnEO($n=2$) 10 μ g添加

実験結果および考察

1. HPLC による定量

Fig.1 に標準物質 NPnEO（ $n=2$ ），OP，NP のクロマトグラムを示した。NPnEO（ $n=2$ ）は EO 基が 1 個から 5 個で構成されており前報で報告したようにモル吸光係数を求めて定量を行った。

前処理法として前報では pH 調整を行わなかったが，今回は pH を 3.5 にして固相抽出を行った。この pH 調整は同じ分析操作により水質汚濁防止法に基づく環境

2. 市内水域の測定結果

Fig.2 に調査地点 A～F の 2002 年度～2008 年度（年 4 回，5 月，8 月，11 月，2 月），Fig.3 に調査地点 G～K の年 2 回（5 月，11 月）の測定結果を示した。各地点の右図は年平均値を示した。

ほとんどの調査地点から NPnEO が検出された。NPnEO は EO 基が好氣的に順次分解され，EO 基が 2 個の NP2EO や 1 個の NP1EO にまで分解されることから，各地点の EO 付加モル数の分布状況からその生分

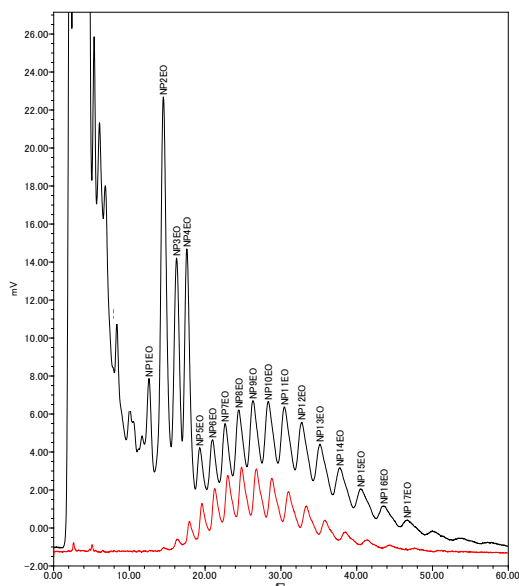


Fig.4 地点Fのクロマトグラム(08.2月)
下:NPnEO(n≒10) 10mg/L

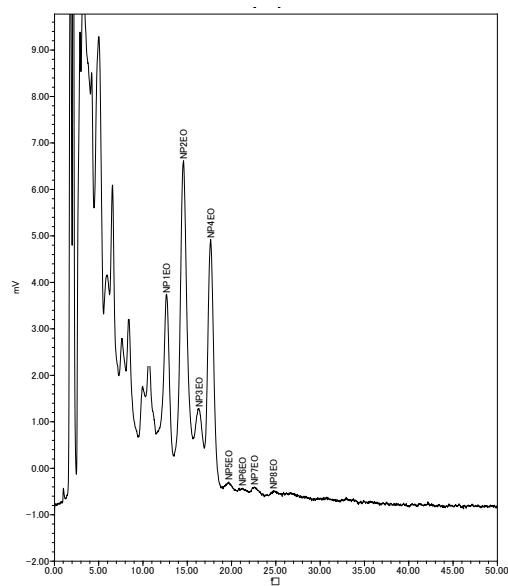


Fig.5 地点Eのクロマトグラム(08.11月)

解度が推察できる。従って今回は NP1-5EO (EO 基が 1 個から 5 個までの含量) と EO 基が 5 以上のすべての NPnEO の値を求め生分解度を推察した。NPnEO 値が NP1-5EO 値より大きく、EO 基が 5 以上の NPnEO が検出された地点では工場・事業所の未処理な排水の流入により NPnEO の分解が進んでいないと推察できる。地点 F では 2008 年 2 月に 20 μ g/L の NPnEO が検出された。Fig.4 のクロマトグラムに示したように、EO 基が 1 個から 4 個の濃度が高く、さらに 5 個から 20 個の NPnEO が検出され、標準物質 NPnEO (n≒10) と同様なピークパターンを示したことから、NPnEO の流入が間近にあったことが推察された。

一方、下水処理場における NPnEO の分解除去率は

90%以上あるといわれており³⁾、地点 E では Fig.5 で示したように生分解が進んだ NP1EO~NP4EO で占められた。名古屋市内河川水は下水処理水の占める割合が大きく、特に下水処理場の下流に位置する地点 D, E, I, J, K ではほとんど NP1-5EO で占められていた。Fig.6 に各地点と下水処理場放流水の NPnEO について EO 基の組成毎の測定結果を示した。下水処理場放流水はほとんど NP1EO と NP2EO で占められていた。

2002 年度からの経年変化を見ると、地点 D の変化が著しく、2002 年度の 30 μ g/L から急激に減少して、2003 年度は 7.5 μ g/L、ここ数年は 1.5 μ g/L 未満の値を示し、排出事業場からの排出削減が行われた事が推察される。

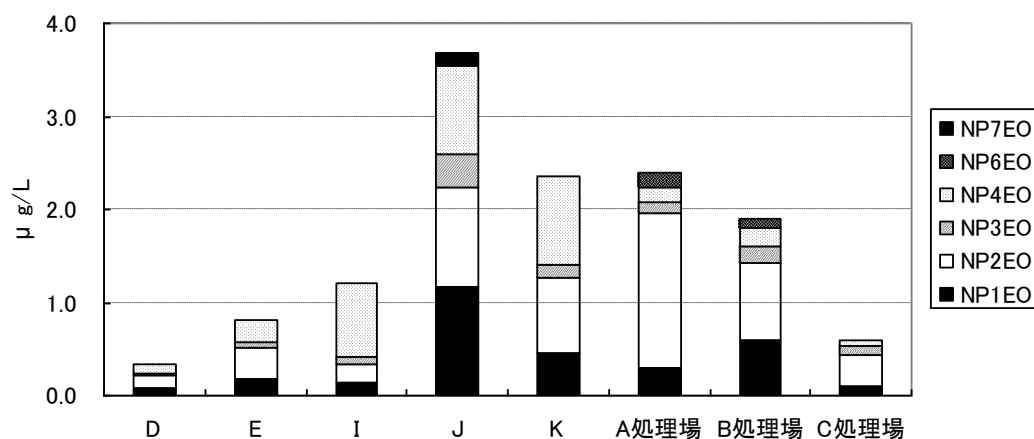


Fig.6 河川水、下水処理場放流水のNPnEO測定結果
D~K(06.11) A,B処理場(06.12) C処理場(07.9)

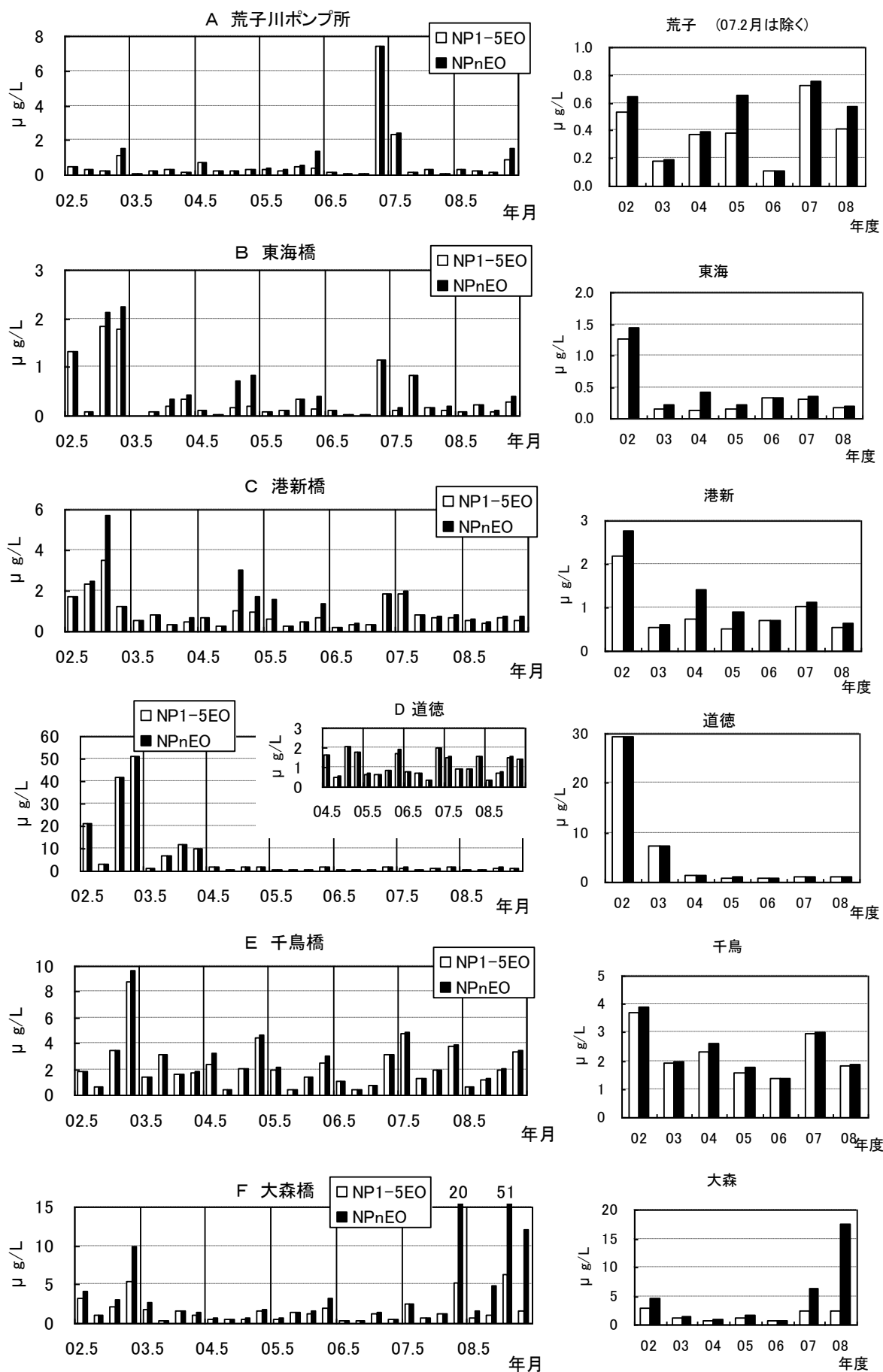


Fig.2 地点A~FのNPnEO測定結果

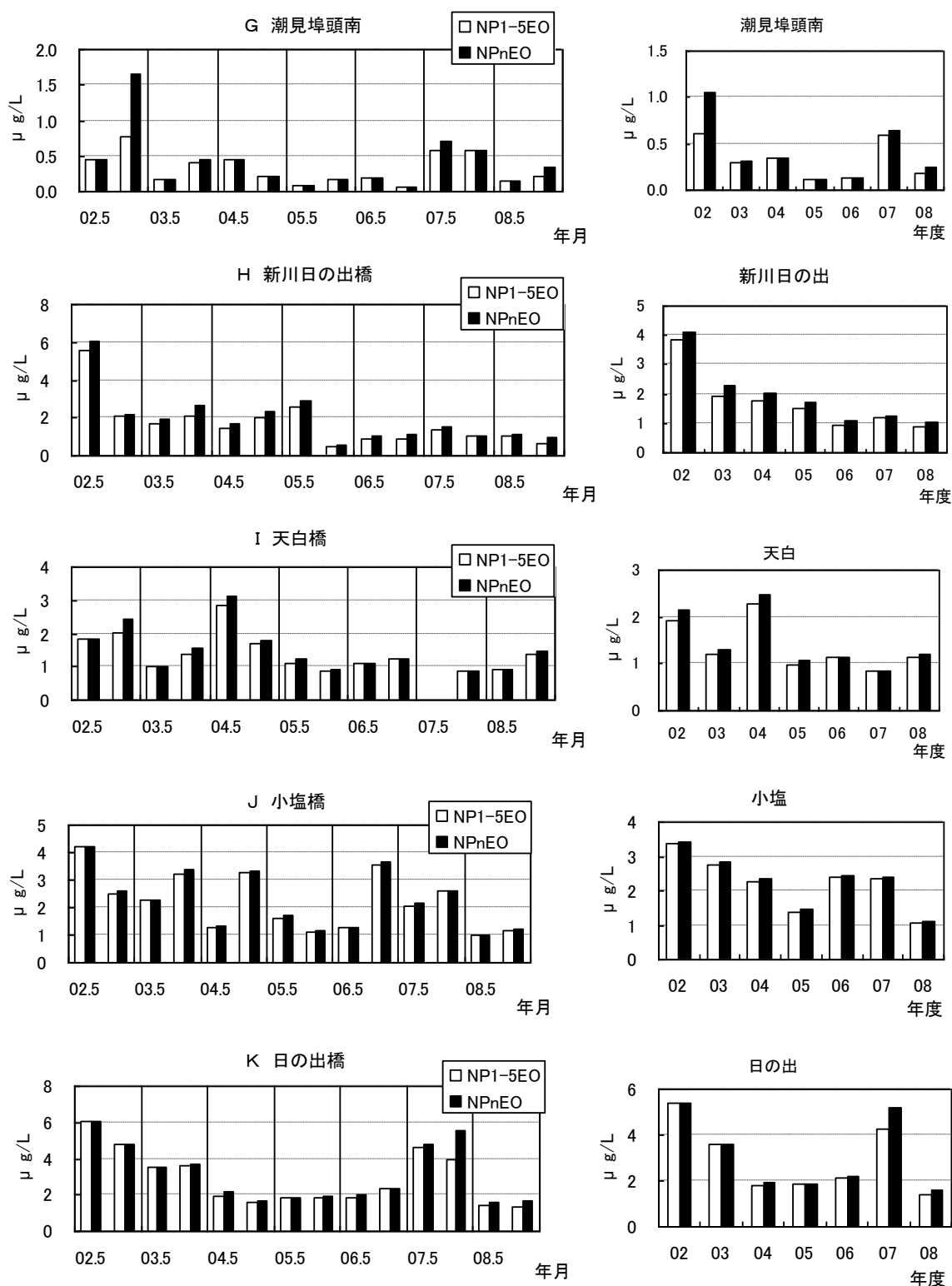


Fig.3 地点G～KのNPnEO測定結果

一部の地点（A, F, I）を除いた地点では2002年が一番高濃度で検出され、その後減少傾向や横ばいの傾向で推移している。2007年に濃度の上昇が見られた地点も多く、Fig.7のNPnEO排出量の推移（PRTR結果）や⁴⁾、国内使用量の推移⁵⁾（日本界面活性剤工業会調

査）と似た傾向を示した。

Fig.7に示したPRTRの集計結果をみるとNPnEOの排出量の大部分は届出外からの排出となっている。届出事業場については代替物質にする等の取り組みが行われ、排出量の削減が行われたと思われるが、届出

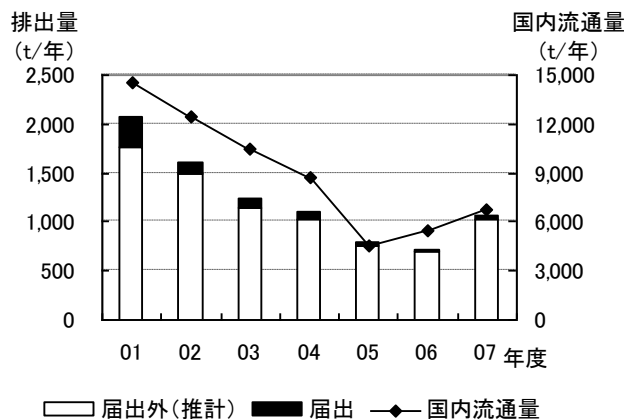


Fig.7 NPnEO排出量, 国内流通量の推移

外からの排出量は推計値となっており削減量は不明である。前報²⁾で報告したように名古屋市内の雨水調整用のポンプ所の放流水中から時に数百 $\mu\text{g/L}$ という高濃度の NPnEO が検出されている。また、下水処理場放流水からも定常的に NPnEO が河川へ排出されていることから、市内水環境中では数 $\mu\text{g/L}$ の濃度で検出されている。この濃度は多くの化学物質の中で高い検出レベルである。

ま と め

市内水環境中の NPnEO の測定を 2002 年度から 2008 年度にかけて行った結果、NPnEO の平均値は $2.38 \mu\text{g/L}$ であった ($n=237$)。環境省が行った NPnEO の生態リスク初期評価結果によれば予測無影響濃度 (PNEC) として魚類の慢性毒性値から得られた $0.01 \mu\text{g/L}$ 未満を採用している⁶⁾。名古屋市内環境水中の濃度は PNEC の値をはるかに超えて検出されていることから今後も NPnEO のモニタリングを継続していく必要があると思われる。

文 献

- 1) 日本界面活性剤工業会総会報告：
<http://www.office-ys.biz/web-oleochemical/2006.6j-2.tokushuu1.pdf>
- 2) 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)

- 3) 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-10
- 4) 環境省 PRTR インフォメーション広場：
<http://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/gaiyo.html>
- 5) 日本界面活性剤工業会：
<http://www.jp-surfactant.jp/hormone/page2-4-a.html>
- 6) 環境省環境保健部環境リスク評価室：
<http://www.env.go.jp/chemi/report/h21-01/>