

綾瀬川水系における非イオン界面活性剤とノニルフェノール

山崎 正夫 木瀬 晴美* 松井 道子* 安藤 晴夫
(*非常勤研究員)

要 旨

綾瀬川水系の汚濁河川（綾瀬川、毛長川、伝右川）について、非イオン界面活性剤とノニルフェノール濃度の測定を行った。オクチルフェノールポリエトキシレート（OPE）は冬季に高い濃度が見られ、5～14 $\mu\text{g/L}$ であった。ノニルフェノールポリエトキシレート（NPE）は季節的な特徴は見られず、7～88 $\mu\text{g/L}$ であった。ノニルフェノール（NP）は毛長川で最大13 $\mu\text{g/L}$ 、その他で1～5 $\mu\text{g/L}$ であった。これらの値は、多摩川水系と比較すると数倍以上の高い値であった。

高濃度で検出されたNPEについてエトキシレート鎖長(n)別の分析を行ったところ、n=1,2の成分が比較的多く含まれており、河川水中でNPEの分解が起きていることが示唆された。

平成10年度に見られた目黒川等におけるNPE等の異常に高い数値の原因を推定するために追跡調査を行った結果、それほど高い数値は認められず、それらは降雨の影響を受けた試料を分析したことによる異常値であったものと判断された。

キーワード: 非イオン界面活性剤、ノニルフェノール、固相抽出、高速液体クロマトグラフィー、河川水、綾瀬川

1 はじめに

平成10年度に都内河川の環境基準点約30ヶ所について非イオン界面活性剤等の実態調査を行った¹⁾。平成11年度は、10年度の調査対象から外れた地点の内、恒常的に汚染度の高いことが知られている綾瀬川とそこに合流する毛長川と伝右川についてAPE（アルキルフェノールポリエトキシレート）とNP（ノニルフェノール）濃度の現況について調査した。また、APEの中でも最も検出濃度の高いNPE（ノニルフェノールポリエトキシレート）の分解過程の実態、すなわちエトキシレート鎖長別組成について検討した。さらに、平成10年度にAPEやNPについて高濃度が認められた地点について追跡調査を行ったので、これらの結果を合わせて報告する。

2. 実験方法

(1) 試薬及び器具類

超純水は、蒸留水を原水とし、Waters社製MilliQ水製

製造装置でさらに精製したものを使用した。

溶離液用の有機溶媒は、HPLC（高速液体クロマトグラフ）用のものを使用し、器具洗浄用のアセトンは、試薬特級品を使用した。

(2) HPLC

島津社製LC10型HPLCを使用した。検出器は蛍光光度検出器で、APEとNPの測定には励起波長229nm、蛍光波長310nmとした。分離カラムは、信和化工社製STR ODS-II（内径2mm、長さ15cm）を使用した。溶離液としては、APEとNPについてはメタノール/水系、LAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩）についてはアセトニトリル/過塩素酸ナトリウム/水系を使用した。NPEのエチレンオキシド鎖長別分析に際しては、分離カラムとしてCica-MERCK社製LiChrosorb DIOL（内径2mm、長さ25cm）を用い、溶離液はヘキサン/2-プロパノール/水系とした。

いずれの場合も、流量は0.2mL/分とした。

(3) 固相抽出

水試料からの界面活性剤等の抽出には、Waters社製の Sep-Pak PS2 plusカートリッジ（以下、「PS2」と略す）を固相として使用した。PS2は、ガラス製注射筒により、メタノール7mLと超純水7mLを順次通じてクリーンアップした後、試料溶液の抽出に使用した。

試料溶液は、Waters社製加圧型固相抽出用定流量ポンプを用い流速15mL/分でPS2に通じた。試料容器は少量の超純水で数回洗い込み、洗液は固相に通じた。

吸着成分は、固相カートリッジにガラス製注射筒をセットし、メタノール4.5mLを10分ほどかけて流し溶離した。溶離液はメタノールを加えて5mLにメスアップし、HPLC分析した。

(4) 調査地点と採水

河川水試料は図1に示す4地点で採取した。

各地点において、予めメタノールで洗浄したポリプロピレン製バケツを利用して表層水を採取し、予めNPの溶出がないことを確認した容量500mLのポリエチレン製ビンに採取した。

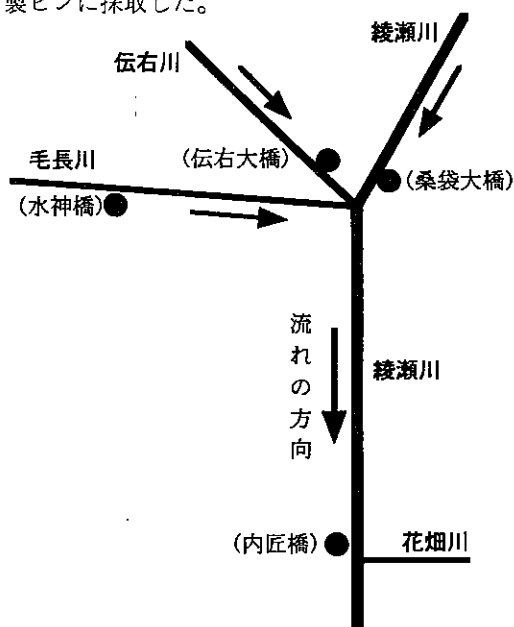


図1 試料採取地点の概略図

3. 結果と考察

(1) 綾瀬川水系におけるAPE、NP等の測定結果

綾瀬川は、都内でも汚濁度の高い河川として知られているが、前年度は調査対象から外れていた。そこで、図1に示すように、綾瀬川とそこに合流する毛長川と伝右川を併せて調査を実施した。測定結果を表1に示す。

OPEについては、5～14 μg/Lの濃度が見られた。

表1 綾瀬川水系における非イオン界面活性剤等の濃度

河川	地点	採取日	OPE	NPE	NP	LAS
			μg/L	μg/L	μg/L	μg/L
綾瀬川	桑袋大橋	1999/6/17	<0.1	16.0	1.3	235
		1999/9/8	<0.1	15.4	1.8	54
		1999/12/6	8.0	37.9	1.3	872
毛長川	水神橋	1999/6/17	<0.1	28.0	4.6	2850
		1999/9/8	<0.1	50.9	2.7	837
		1999/12/6	5.4	44.0	13.0	3010
伝右川	伝右大橋	1999/6/17	1.0	87.6	3.4	780
		1999/9/8	0.6	32.7	3.5	181
		1999/12/6	1.1	29.5	<0.1	1070
綾瀬川	内匠橋	1999/9/8	0.2	7.4	1.1	24
		1999/12/6	13.9	47.8	2.0	901

これらは、前年度の調査で目黒川において3.4 μg/Lが見られたのが最大で、他は1 μg/L以下であったことと比較すると、明らかに高い濃度である。しかも、このような高い濃度が、冬季に見られたことは注目に値する。この原因として考えられるのは、冬季における河川水量の低下に伴う濃度増加の効果と、水温低下による微生物活性の低下と考えられる。ちなみに、綾瀬川（桑袋大橋）における6、9、12月の流量及び水温は、それぞれ23.2、22.8、1.9m³/s及び20.3、25.5、12.9℃と報告されている²⁾。

NPE濃度はいずれも数十 μg/Lと、顕著に高かった。10年度の調査結果¹⁾では目黒川（73 μg/L）、呑川（15 μg/L）、立会川（10 μg/L）などを除き、概ね4 μg/L以下であったのに比べると、綾瀬川の水系では少なくとも5～20倍の濃度である。しかし、NPEはOPEの場合と異なり、綾瀬川では冬季に濃度が高くなる傾向が見られるものの、毛長川と伝右川では冬季よりも夏季の方が高濃度であった。

NPは、綾瀬川では2 μg/L以下、毛長川と伝右川では3～13 μg/Lであった。10年度の結果では、旧中川において3.7 μg/Lが見られた以外は全て1 μg/L未満であったことと比較すると、これらの河川における汚染度の高いことがわかる。綾瀬川と支流の2河川とを比較すると支流の方が明らかに高い濃度を示していたが、NPは嫌気的条件下でノニルフェノールモノエトキシレート（NP1E）から生成される^{3,4)}ことから、これらの河川ではDO（溶存酸素量）の低いことが予想される。表2に、東京都²⁾及び埼玉県⁵⁾が報告している、これらの河川についてのDOその他の概況を示す。東京都と埼玉県の調査地点は必ずしも一致してはいないが、DOの値からは、綾瀬川よりも毛長川と伝右川の方がより嫌気的な水質であり、これらの支川におけるNP濃度が高い事実とよく関連していると言える。こ

表2 綾瀬川水系におけるDOその他の概況 (年間平均値)

河川	地点	調査機関 (調査年度)	DO	BOD	水深
			mg/l	mg/l	
綾瀬川	桑袋大橋	埼玉県	—	—	—
		東京都(H10)	1.6	9	3.0
毛長川	水神橋	埼玉県(H6)	1.4	21	—
		東京都(H10)	0.8	12	1.9
伝右川	伝右橋**	埼玉県(H6)	0.8	58	—
		東京都	—	—	—
綾瀬川	内匠橋	建設省(H6)	2.1	12	—
		東京都(H10)	2.2	8	4.3

* 鷺宮橋は水神橋の約2km下流に位置する
** 伝右橋は伝右大橋の約200m下流に位置する

のことは、各地点における水深の影響を受けていると考えられる。嫌氣的条件は、河川水中よりも底泥中で顕著に生じていると考えられるが、水深が浅ければ、そこで生成されるNPは比較的容易に河川水全体に行き渡るものと推測されるからである。表2には限られた数の水深データしかないが、少なくとも綾瀬川は毛長川よりも明らかに深いことがわかる。我々の冬季に行った調査でも、毛長川(水神橋)において、濁りのある河川水であったにもかかわらず、川底が見通せる程度まで浅くなっていたことから、深くとも1mを越すことはなかったと推測される。

一方、LAS濃度もかなり高く、毛長川では3mg/Lにも及ぶことがあった。LASに関しては、いずれの地点においても、夏季に低く冬季に高くなる季節的差異が認められた。

NPE、OPE、NP及びLASの測定結果から、綾瀬川、毛長川、伝右川のいずれも、都内の他の河川と比較して極めて汚染度の高い状態であることが明らかとなった。これらの河川は、いずれも埼玉県内もしくは都県境を流れており、埼玉県の報告によれば、毛長川は都市排水が流入しており、伝右川は紙パルプ、皮革業排水、生活排水などが流入しているという⁵⁾。表2に示した伝右川のBOD値が58mg/Lにも達していることを見れば、実際に相当量の都市排水が直接この河川に流入しているであろうことがわかる。したがって、これらの河川の水質改善を図るためには、平成7年度現在で58.6%である埼玉県内の下水道普及率⁶⁾を上げることが重要な鍵を握っていると考えられる。

(2) エチレンオキシド鎖長別NPEの測定結果

都内河川でしばしば検出されるNPEは、好氣的環境中で図2に示すような過程を経てエトキシレート鎖が短くなりながら分解していき(NP1E)となり、嫌氣的条件のもとでさらに変化し内分泌かく乱化学物質

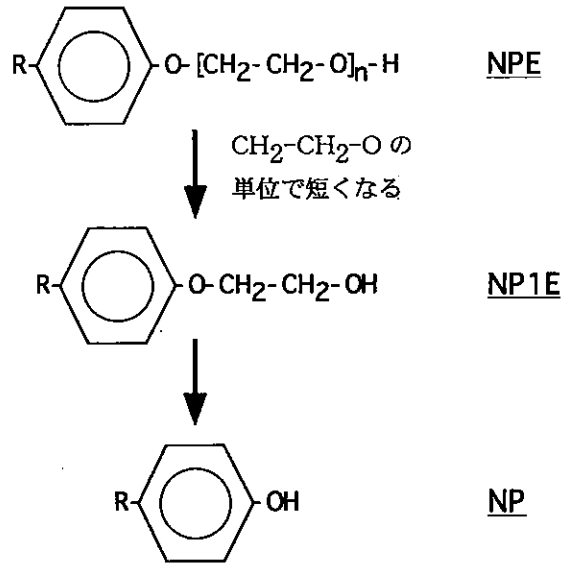


図2 NPEの分解過程の概略 (R=C₆H₁₃-)

の一つとされるNPに至るといわれている^{3,4)}。そこで、エトキシレート鎖長(n)別に測定できる条件を検討し、高い濃度でNPEが検出された綾瀬川水系の河川水に対して、これを適用した。結果を図3に示す。試料は、表1にAPE等の分析結果を示した平成11年12月6日に採取したのと同じ(綾瀬川:桑袋大橋、毛長川:水神橋、伝右川:伝右大橋)で、APE分析用の固相抽出液の一部を分取し、窒素ガスを吹き付けて乾固し、後述するHPLC溶離液で溶解してからHPLC測定を行った。この操作を行った理由は、固相からAPEを溶出する際に使用したメタノール中に相当量の水分が含まれており、このメタノール溶液を直接HPLCに注入した場合、クロマトグラムに異常をきたすことがわかったためである。

溶離液の組成は、ヘキサン/2-プロパノール/水(80/20/1)とした。エトキシレート鎖長0と1、すなわちNPとNP1Eとの分離はやや不完全であるが、それ以上の鎖長の成分はきれいに分離している(図3中のNPE5及びNPE2参照)。標準品として使用したNPE5及びNPE2は、それぞれ平均鎖長が5及び2のものであり、異なるエトキシレート鎖長を持つものの混合物である。

実際の河川水試料の分析結果を見ると、クロマトグラム上には多数のピークが認められるが、いずれの河川でもNPEのn=1~9のピークが明瞭に認められた。実際に使用されているNPEのエトキシレート鎖長は、n=1~16以上にわたっており⁷⁾、図3のNPE5のクロマトグラムを見ればわかるように、平均鎖長が5以上

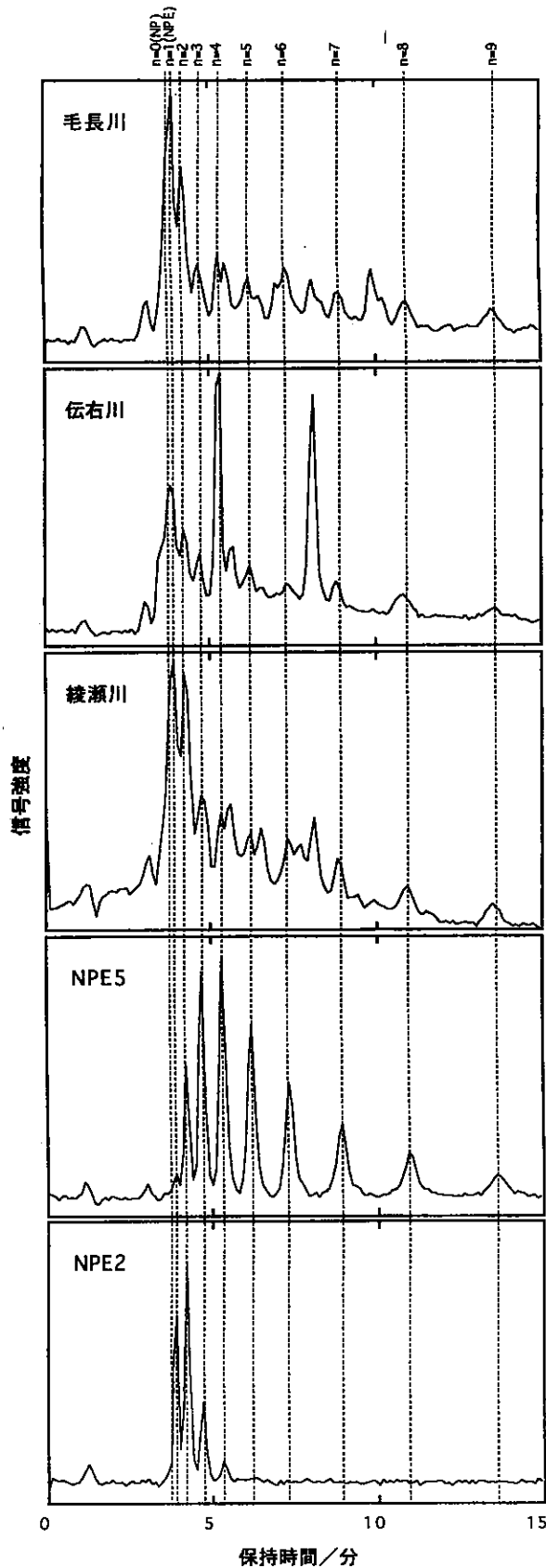


図3 エチレンオキシド鎖長別測定結果

では、n=1の成分はほとんど含まれていないことを考慮すると、n=1と2のピークが際だっていることは、河川に流入してきたNPEが河川水中で好気的条件下での分解作用を受けていることを示すものと判断される。

今回の測定条件では、夾雑物のピークが多数含まれたためエトキシレート鎖長別の成分濃度を定量することはできなかった。今後、固相抽出によって得られた抽出試料について、夾雑物を除去するためのクリーンアップ操作を導入したり、NPEとNPとの分離をより明確にする測定条件などを検討する必要がある。

(3) 追跡調査結果

平成11年度は、明らかに1週間以上降雨のなかった時期を選び、1～3回の採水を行った。測定結果を10年度の測定結果と併せて表3に示した。平成10年度に見られたようなNPEとOPEの高い濃度は全く見られず、これらの結果は、試料にゴミなどが多く混入していた事実も考慮すると、降雨により生じた下水越流水を含んだ水を採水したことが原因であったと判断された。

NPは、旧中川において平成10年度に3.7 μ g/Lという値を得たが、平成11年度に3回行った調査では、最大で1.4 μ g/Lであったことから、通常はこの程度の範囲であると考えられる。昨年度の結果は、目黒川のNPEのように雨の影響を受けたためではないかと推測されるが、NPEやOPEは低濃度であったことから、この地点におけるNPは、NPE由来ではない可能性が考えられる。

表3 平成10年度に高い濃度の認められた河川の追跡調査結果

河川	地点	採取日	OPE	NPE	NP	LAS
			μ g/L	μ g/L	μ g/L	μ g/L
旧中川	中平井橋	1999/6/17	0.1	0.4	0.2	32
		1999/10/5	<0.1	0.8	0.8	2
		1999/12/6	<0.1	1.6	1.4	2
	(H10結果)	1998/10/9	0.2	<0.1	3.7	6
目黒川	太鼓橋	1999/7/19	0.1	1.1	<0.1	18
		1999/7/29	0.1	0.5	0.1	3
		1999/10/1	0.0	2.8	0.1	32
	(H10結果)	1998/10/8	3.4	73.4	<0.1	766
呑川	夫婦橋	1999/7/19	<0.1	0.6	<0.1	6
	(H10結果)	1998/10/8	0.8	14.5	0.2	176
立会川	立会川橋	1999/7/19	<0.1	0.6	<0.1	46
		(H10結果)	1998/10/8	0.6	9.8	0.6

4. あとがき

BODなどの数値から、明らかに汚濁していることがわかる綾瀬川水系の河川水中には、多摩川水系と比

較すると、数倍以上の高い濃度で非イオン界面活性剤 (A P E) と N P が含まれることが明らかとなった。

これらの河川における N P E についてエトキシレート鎖長別の分析を行ったところ、n=1,2の成分が比較的多く含まれており、河川水中で N P E の分解が起きていることが示唆された。

平成10年度に見られたいくつかの地点における N P E 等の異常に高い数値の原因を推定するために、追跡調査を行った結果、それほど高い数値は観測されず、それらは降雨の影響を受けた試料を分析したことによる異常値であった可能性が高いと判断された。

参考文献

- 1) 山崎正夫ら：H P L Cによる非イオン界面活性剤とノニルフェノールの同時測定法及び都内水域における分布状況、東京都環境科学研究所年報1999、p.73-79 (1999).
- 2) 東京都環境保全局：平成10年度 公共用水域及び地下水の水質測定結果、環境資料第11020号、平成11年8月。
- 3) 磯部友彦ら：水環境中におけるノニルフェノールの挙動と環境影響、水環境学会誌、21(4)、p.203-208 (1998).
- 4) 小島節子ら：名古屋市内の水環境中のアルキルフェノールポリエトキシレート (A P E) および分解生成物の分布、水環境学会誌、21(5)、p.302-309.
- 5) 埼玉県環境部：平成6年度 公共用水域及び地下水の水質測定結果 (資料編)、平成7年11月。
- 6) 埼玉県環境部：環境白書 1996年版、p.76、平成8年12月。
- 7) 中村好伸：非イオン界面活性剤—歴史、種類と性質、用途、水環境学会誌、21(4)、p.192-196 (1998).

Non-ionic Surfactant and Nonylphenol in the Ayase River Basin

Masao Yamazaki, Michiko Matsui*, Harumi Kise* and Haruo Ando

*Associate researcher

Summary

Non-ionic surfactants, such as octylphenol polyethoxylate (OPE), nonylphenol polyethoxylate (NPE), and nonylphenol (NP) found in the Ayase River Basin were investigated. Solid phase extraction and high performance liquid chromatography techniques were used for analysis.

OPE concentrations showed 5-14 μ g/l in winter, while NPE concentrations ranged 7-88 μ g/l with no seasonal variation. NP were 1-5 μ g/l with an exceptional high value of 13 μ g/l in the Kenaga River. The concentration was several times higher than in the Tamagawa River basin. NPE, which was detected in higher concentration, was found to include certain amounts of NP1E and NP2E, indicating aerobic degradation of the highly ethoxylated NPE.

In order to explain the unusually high APE concentrations in the Meguro and some other rivers during fiscal 1998, additional investigations were also carried out at each station. The results showed reduced concentrations compared to those reported earlier, suggesting that those river water samples contained overflowed raw sewage resulting from heavy rain.

Keywords: non-ionic surfactant, nonylphenol, solid phase extraction, high performance liquid chromatography, river water, Ayase River