

河川水及び下水処理排水中の非イオン界面活性剤の エチレンオキシド鎖長別組成について

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）及び下水処理排水について、非イオン界面活性剤であるノニルフェノールポリエトキシレート（NPE）のエチレンオキシド（EO）鎖長別測定を行った。その結果、伝右川で幅広いEO鎖長を持つ例のあった他は、河川水でも下水処理排水でも共通してEO=1～3の成分が主な成分であり、NPEは河川環境中あるいは下水処理過程において比較的速やかに分解されていることが示唆された。

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、毛長川、伝右川

1 まえがき

平成10年度に、都内河川におけるアルキルフェノールポリエトキシレート（以下、APEと略す）系の非イオン界面活性剤に関する分布調査を行い¹⁾、その際ノニルフェノールポリエトキシレート（以下、NPE）濃度の高かった綾瀬川水系の河川については、平成11年度にエチレンオキシド（以下、EO）鎖長別分析を試みた結果を報告した²⁾。しかしながら、そこで採用した方法では妨害ピークが数多く含まれたため、十分な解析を行うまでには至らなかった。

そこで、今回は前回報告したのと同じ試料についてイオン交換樹脂を用いたクリーンアップ操作を試みた。その結果、河川水等におけるNPEのEO鎖長別の組成が明瞭に判定できるようになった。そして、河川によってEO鎖長1～3が主成分である場合と、より大きな鎖長を示す場合があること、及び下水処理排水ではNPEの好氣的分解が十分に進んでいることなどが明らかとなったので報告する。

2 実験方法

(1) 調査地点と採水

試料は、平成11年12月6日に綾瀬川（桑袋大橋）とその支流である毛長川（水神橋）及び伝右川（伝右大橋）の3地点において、予めメタノールで洗浄し汚染のないことを確認したポリプロピレン製バケツを用いて表層水を採取し、同じく汚染のないことを確認した容量500mLのポリエチレンビンに保存した。採取地点を図1に示す。

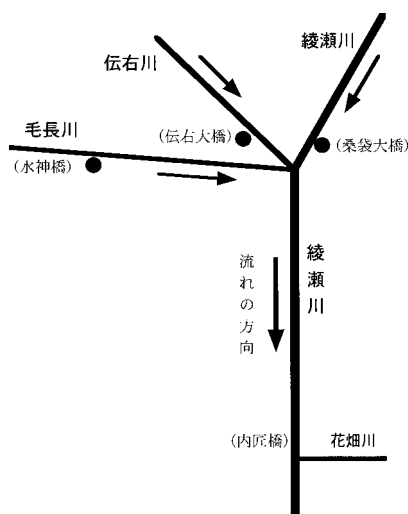


図1 試料採取地点の概略図

また、都内区部にある3ヶ所の下水処理場からの処理排水についても平成12年3月に同様の方法で採取し分析に供した。

(2) 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、高速液体クロマトグラフ(以下、HPLC)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。

(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 PS 2 plus固相カートリッジ(以下、「PS 2」と略す)を使用した。PS 2は、ガラス製注射筒により、メタノール7 mLと超純水7 mLを順次通じて精製した後、試料溶液の抽出に使用した。

水試料1 Lを予め450°Cで4時間加熱処理したガラス繊維ろ紙(Whatman GF/C)でろ過し、ろ紙上のろ過残さは少量のメタノールで抽出し、抽出液はろ液に合わせて試料溶液とした。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15 mL/分で上記PS 2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PS 2に通じた。次にPS 2カートリッジを外し、バックフラッシュ法によりメタノール4.5 mLで吸着成分を溶離し、最終的に5 mLにメスアップした。

(4) イオン交換処理

固相抽出液中には様々な来雑物が含まれているため、陽イオン及び陰イオン交換樹脂に通じることによるイオン成分の除去を試みた。この方法は、「衛生試験方法」に採用されている非イオン界面活性剤総量の分析法の前処理方法と同一であるので、イオン交換樹脂の精製方法などは、それに準じて実施した³⁾。

(5) HPLC分析

島津社製LC10型HPLCを使用した。検出器は蛍光光度検出器で、励起波長229 nm、蛍光波長310 nmとした。分離カラムは、NPEの総量測定には信和化工社製STR ODS-II(内径2 mm、長さ15 cm)を使用し、溶離液はメタノール/水(85/15)を使用した。NPEのEO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2 mm、長さ25 cm)を用い、溶離液はヘキサン/2-プロパノール/水(80/20/1)とした。いずれの場合も、流量は0.2 mL/分とした。

3 結果と考察

(1) EO鎖長別分析における溶媒の影響

HPLCの分離カラムに対して使用した溶離液の組成は、ヘキサン/2-プロパノール/水(容積比:80/20/1)であった。ここで水の比率は極めて重要であり、例えば僅かでも水の比率を上げるために水を添加した場合、ほとんど溶解せず均一な溶液にはなり得なかった。このような微妙なバランスを保った流れに、組成の著しく異なる試料溶液が注入されると正常な分離がなされないことがわかった。一例として、EO平均鎖長が5のNPE(以下、NPE(5)と略す)について、メタノール溶液として注入した場合と溶離液と同じ組成の溶液で注入した場合のクロマトグラムを示す(図2)。EO鎖長1~5までは差が見られないが、メタノール溶液の場合、鎖長6以上の成分が分離せずただ1つのピークとして

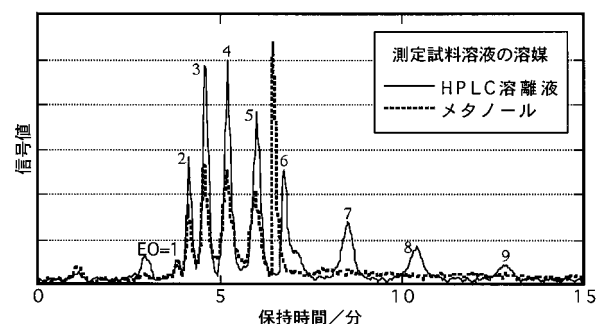


図2 EO鎖長別分析における溶媒の影響

溶出していることがわかる。

この結果を踏まえ、標準試料と未知試料のいずれについても、メタノール抽出液を一度窒素ガス吹き付けにより乾固した後、溶離液と同じ組成の溶液に再溶解したものを測定試料とした。

(2) イオン交換処理のクリーンアップ効果

イオン交換樹脂を用いた際の非イオン界面活性剤の回収率及びイオン成分であり河川水中にしばしば検出されることわかっている直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS)とノニルフェノール(NP)の除去率を検討した結果を図3に示す。試料としては、LAS、NP、OPE、NPE(OPE、NPEはいずれもEO平均鎖長10)の混合溶液を用いた。図から明らかなように、イオン成分であるLASとNPはイオン交換処理により完全に除去されており、一方、非イオン成分であるNPE及びOPEは全くロスが見られない。イオン交換処理を行わずにEO鎖長別測定を実施すると、NPとEO鎖長1の

ノニルフェノールモノエトキシレート (NP 1E) のピークがかなり重複してしまいピーク面積の算出が困難になることを考慮すると、NPの完全な除去がなされるという効果は非常に重要である。

分離カラムへの負荷の低減などの効果も考え合わせると、このクリーンアップ処理は極めて効果的であると判断された。

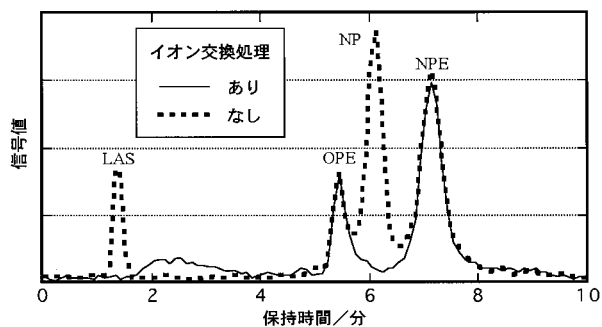


図3 イオン交換処理によるクリーンアップ効果

(3) EO鎖長別NPEの測定結果

都内河川において検出頻度の高いNPEは、好氣的環境中で図4に示すような過程を経てEO鎖が短くなりながら分解していきNP 1Eとなり、嫌氣的条件のもとでさらに変化して内分泌かく乱化学物質の一つとされるNPに至るといわれている^{4,5)}。そこで、EO鎖長別に測定できる条件を検討し、これを適用した。結果を以下に示す。

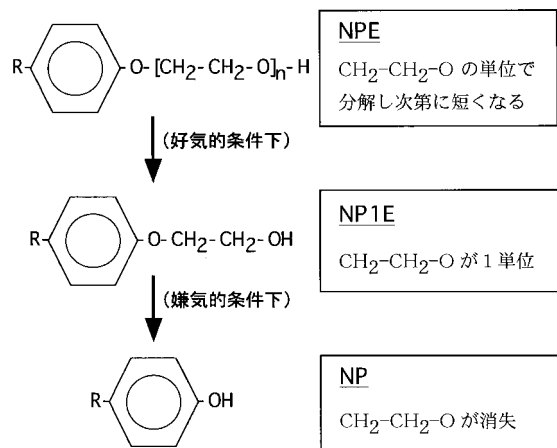


図4 NPEの分解過程の概略 (R=C₉H₁₉-)

(ア) 綾瀬川水系における測定結果

綾瀬川とそこに合流する毛長川と伝右川の測定結果を図5に示す。図中、細線で示したのはイオン交換処理前の試料について得られたクロマトグラムである。

他方、太線でイオン交換処理後のクロマトグラムを示した。両者を比較すると、クリーンアップにより、いずれの試料においても雑多のピークが消滅し、標準試料と同じ間隔のピークが明瞭に得られている。

また、表1には各ピーク面積から求めた濃度とピーク面積比を示した。綾瀬川の試料ではEO鎖長2の成分が最大ピーク(40%)で、ついで鎖長3及び4のピークが顕著(17及び16%)である。毛長川の試料では、同じくEO鎖長2のピークを筆頭(38%)に鎖長1、3、4などが続いている(24、16、9%)。綾瀬川、毛長川とも、EO鎖長5以上の成分は僅か、NPEの分解がかなり進んでいたことがわかる。一方、伝右川の試料はこれらと大きく異なり、EO鎖長1~9(図には示さな

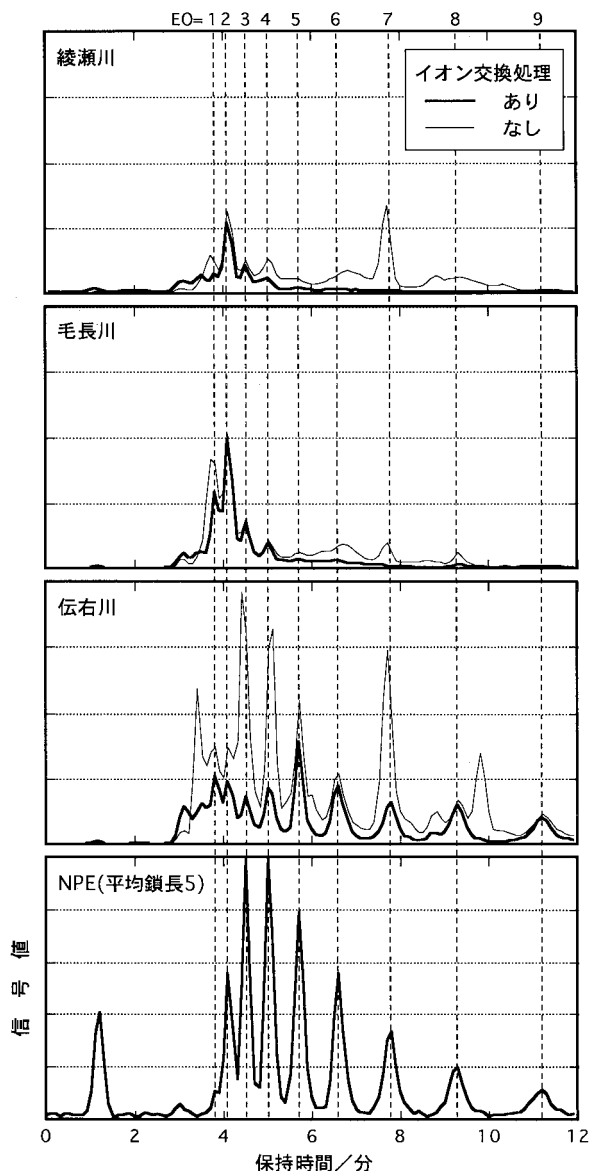


図5 綾瀬川水系の河川水に含まれるNPEのEO鎖長別測定におけるイオン交換処理効果

表1 綾瀬川水系の河川水におけるEO鎖長別NPEの濃度及びピーク面積比

採取地点		EO鎖長										合計 (1~10)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
綾瀬川 (桑袋大橋)	濃度(μg/L)	1.9	6.9	2.9	2.7	1.0	1.0	0.3	0.2	0.1	0.2	17.1
	面積比(%)	11	40	17	16	6	6	2	1	1	1	100
毛長川 (水神橋)	濃度(μg/L)	7.9	12.7	5.2	2.9	1.5	1.7	0.4	0.4	0.3	0.1	33.1
	面積比(%)	24	38	16	9	5	5	1	1	1	0	100
伝右川 (伝右大橋)	濃度(μg/L)	7.3	6.6	5.7	8.1	11.9	9.4	7.4	6.7	5.9	4.2	73.2
	面積比(%)	10	9	8	11	16	13	10	9	8	6	100

ったが実際には10) までの成分がほぼ平均的に含まれていることがわかる。この事実は、伝右川の採取地点近傍にNPEの排出源が存在しており、十分な分解が進行する前に採取されたものと推測される。埼玉県によ

れば、伝右川には紙パルプ、皮革業排水、生活排水などが流入していることがわかっている⁶⁾。

(イ) 下水処理排水の測定結果

東京都区部にある、A、B、Cの3処理場からの処理排水の測定結果について、クロマトグラムを図6に、また定量結果とピーク面積比を表2に示す。

イオン交換処理によるクリーンアップ操作が有効であることは河川水試料と同様である。とりわけ、EO=6に相当する保持時間の位置に共通して見られた大きな不純物ピークは完全に消滅している。下水処理排水で見られたNPEのピークを見ると、EO=1~3が大部分を占めており総ピーク面積の90%近くに達している。この事実は、NPEが処理過程において十分な好氣的分解を受けていることを示すものである。

以上のように、河川等に流入したNPEは、比較的容易に好氣的分解を受けNPの一步手前の段階にまで至っていることがわかった。しかし、例えばNP1Eは嫌氣的条件下で内分泌かく乱作用を持つと言われるNPに変化することが知られており、とくに綾瀬川水系のように感潮域で河川底が恒常的に嫌氣的条件になっている河川では、好氣的条件下にある水中で生成したNP1Eなどが懸濁物に吸着するなどして河川底に運ばれることによりNPの供給源となりうるものと推測される。

一方、下水処理水については、NPEの末端がカルボ

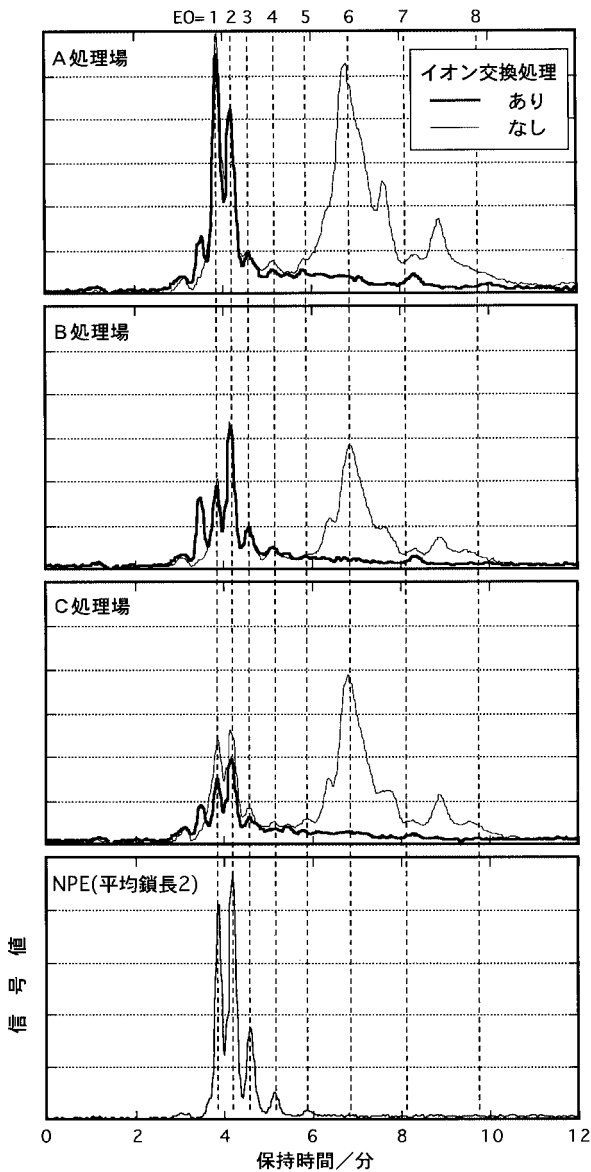


図6 下水処理排水中のNPEのEO鎖長別測定におけるイオン交換処理効果

表2 下水処理排水におけるEO鎖長別NPEの濃度及びピーク面積比

試料		EO鎖長					合計 (1~5)
		1	2	3	4	5	
A処理場	濃度(μg/L)	12.7	11.2	3.3	1.6	1.8	31
	面積比(%)	42	37	11	5	6	100
B処理場	濃度(μg/L)	5.7	9.0	3.7	2.3	1.4	22
	面積比(%)	26	41	17	10	6	100
C処理場	濃度(μg/L)	4.4	5.9	2.5	1.3	0.9	15
	面積比(%)	29	39	17	9	6	100

キシル基に変化した成分(NPEC)が多く含まれるとの報告がある⁷⁾。図6に示したイオン交換処理を行わない試料について見られたクロマトグラム上の大きなピークは、このNPECである可能性がある。

4 あとがき

綾瀬川水系の河川水及び都内の下水処理場からの処理排水中に含まれるNPEについて、イオン交換樹脂を用いたクリーンアップ処理を採用してEO鎖長別の分析を行ったところ、以下の点が明らかになった。

- (1) イオン交換樹脂を用いた前処理操作は、イオン成分の除去に極めて有効であった。
- (2) 綾瀬川及び毛長川の河川水試料と今回調査した3ヶ所の下水処理水試料において、EO鎖長1～3の成分が主成分として含まれており、全体の70～80%を占めた。この結果はNPEの好氣的分解が環境中及び下水処理過程において起きていることを示すものと考えられた。
- (3) 伝右川の試料では綾瀬川などと異なり、EO鎖長1～10の成分はほぼ平均して含まれていた。これはこの地点の近傍に排出源があり、十分に分解の進んでいないNPEが検出されたためと推測された。
- (4) 下水処理水中には共通して極めて大きな不純物質ピークが含まれていた。これは下水処理過程で生成するNPECなどの可能性を示唆するものである。

以上の結果を踏まえ、今後、NPECなどのイオン性の分解生成物についても検討していきたい。

参考文献

- 1) 山崎正夫ら：東京都内河川における界面活性剤の実態、東京都環境科学研究所年報1999、p.73-79(1999)。
- 2) 山崎正夫ら：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、東京都環境科学研究所年報2000、p. 33-37 (2000)。
- 3) 日本薬学会編：衛生試験方法・注解1990、p.1005-1009。
- 4) 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)。
- 5) 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(APE)および分解生成物の分布、水環境学会誌、21(5)、p.302-309。
- 6) 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。
- 7) 守田ら：環境中および生分解実験におけるNPEの分解と分解生成物、第35回日本水環境学会年回講演集2001、p.276。