



Title	水環境中におけるノニルフェノール化合物の動態
Author(s)	東, 隆司; 吉本, 将人; 工藤, 憲三 他
Description	第10回衛生工学シンポジウム (平成14年10月31日 (木) -11月1日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 5 環境リスク評価 . 5-3
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 10, 141-144
Issue Date	2002-10-31
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/7121">https://hdl.handle.net/2115/7121</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	10-5-3_p141-144.pdf



### 5-3 水環境中におけるノニルフェノール化合物の動態

東隆司、吉本将人、工藤憲三、深沢達矢、清水達雄(北海道大学)

#### 1. はじめに

現在、界面活性剤は人々の生活に欠く事の出来ないものの一つになっており、国民一人あたりの使用量は家庭用・産業用あわせて年間 10kg に達している。そのため他の化学物質と比較して極端にその使用量、排出量が多いが、個々の物質としての規制は無く、界面活性を有する物質として集約的に規制されているに過ぎない。

界面活性剤は一分子中に油になじみやすい親油基と水になじみやすい親水基を有する化合物で、親水基が水中でマイナスに解離する陰イオン界面活性剤とプラスに解離する陽イオン界面活性剤、pH によってプラスに解離したりマイナスに解離したりする両性界面活性剤、及びイオンに解離しない非イオン界面活性剤の 4 種類に分類する事が出来る。界面活性剤の生産量をみると一位の陰イオン界面活性剤は減少しつつあり、変わって二位の非イオン界面活性剤が増加してきている。

非イオン界面活性剤の主要な一種としてノニルフェノールエトキシレート(NPnEO)がある。洗剤のほか分散剤、乳化剤等として主に工業用に用いられているが、家庭用洗剤にも住宅・家具用に使用されている。NPnEO は下水処理及び自然環境中で生分解を受ける事によって内分泌攪乱物質であるノニルフェノール(NP)、ノニルフェノールモノエトキシレート(NP1EO)、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カルボキシレート(NP1EC)、ノニルフェノールジカルボキシレート(NP2EC)等を生成し、水生生物に悪影響を与える事が懸念されている。

本研究では下水処理過程における NPnEO 及びその分解生成物の挙動をモデル実験装置を用いて明らかにするとともに、実際に下水処理場及び自然環境中の NP 化合物の濃度を測定する事によって、その水環境中の動態を検討した。

#### 2. NPnEO の分解経路

NPnEO の構造式を図 1 に示す。疎水基であるノニル基と親水基であるエトキシ基を持つ。エトキシ基の付加モル数によって n の値をあらわし、n が大きくなるほど親水性が増す。実際に使用されているのは n が 1 から 20 までの混合体で平均 10 のものである。一方ベンゼン環にアルキル基がついた部分は疎水性を示し、分岐型であるため生分解を受けづらい。そのため下水処理及び自然環境中に放流された NPnEO はエトキシ基の好気分解によって n が順次減少していき、それに伴って毒性及び疎水性

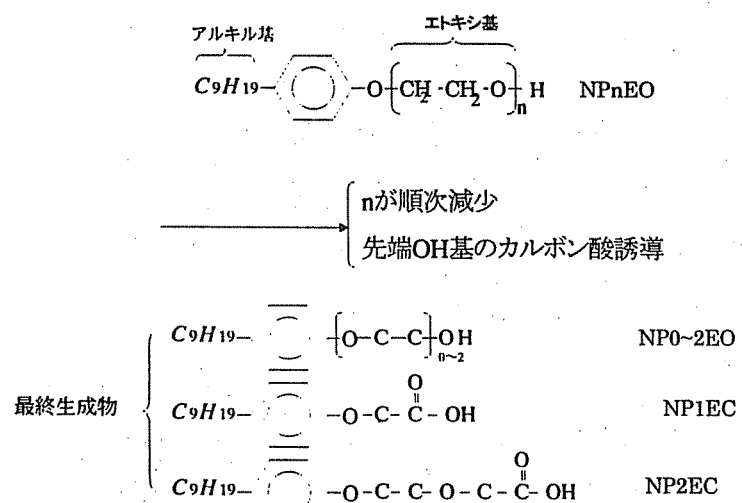


図 1 NPnEO の分解経路

が増加していく。また、一部は末端の OH 基がカルボン酸誘導され NPnEC(ノニルフェノールカルボキシレート)となる。最終的には NPnEO も NPnEC も n が 0 の NP となると言われている。

### 3. 実験方法

#### (1) 活性汚泥処理によるモデル実験

装置の概要を図2に示す。このような装置に NPnEO を添加した人工下水を流入させ、NPnEO の分解生成物の定性、定量とその物質収支をとる事によって下水処理過程において NPnEO がどのように分解するのかを調べた。曝気槽は 1.8L/min で曝気し DO は約 5.5、pH は約 7 に保持した。また、汚泥は MLSS 濃度が約 2000 に保たれるように二日に一度反応槽の混合液を 500ml 引き抜いた。実験装置は NP が吸着しないように全てステンレスとガラスとフッ素樹脂で組み立てた。そこに 25ml/min の人工下水を流入させた。

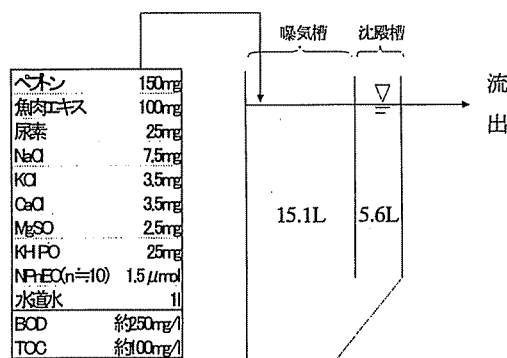


図2 実験装置の概要

#### 2) 下水処理場及び自然水域の調査

札幌にある下水処理場及び自然水域で調査を行った。調査水域を図3に示す。札幌市内の S 下水処理場の流入下水、一次処理水、二次処理水、活性汚泥を採取し、その NP 化合物濃度を測定した。また札幌市郊外に位置しており、下水処理水が流入している茨戸湖の各地点でサンプリングし、その NP 化合物を測定した。茨戸湖中部湖盆においては底泥も採取し、底層への蓄積も検討した。

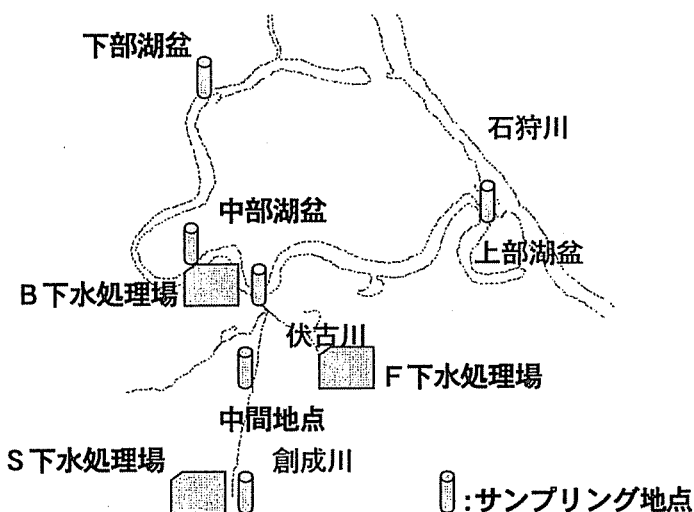


図3 茨戸湖周辺地図

#### 3) 分析方法

a) NP・NPnEO: 試料水をろ過後溶存態はジクロロメタンによる液/液抽出を行い懸濁態はメタノールに浸して超音波粉碎後、ソックスレー抽出を行って測定試料とした。分析には HPLC/蛍光分析法を用いた。活性汚泥処理装置への NPnEO の供給濃度は高濃度であったので、pH 調整のみを行い分析した。

b) NPnEC: 試料水をろ過後、溶存態は CM-EDS-1 による固相抽出を行い、懸濁態はアセトンで溶媒として超音波破碎、ソックスレー抽出後に水に転溶し、後は溶存態と同じ操作を行った。分析には HPLC/蛍光分析法を用いた。

### 4. 結果及び考察

#### (1) 装置実験

図5に示すように活性汚泥処理水の NPnEO、NPnEC 濃度は非常に小さく特に NP は殆ど検出されなかった。エトキシ基数の小さな NP 化合物は疎水性が大きいため図7に示すように、活性汚泥中に大量に蓄積していた。

また、自然環境中では n=1 や 2 の NPnEO が多く検出されているので n=1 や 2 の NPnEO が多くなると予想されたが本実験では n=5 のものが多く検出された。ただし、カルボン酸誘導体 (NPnEC) を加えると n=2 のものが最も大きくなった。本実験では DO が 4~6ppm になるように

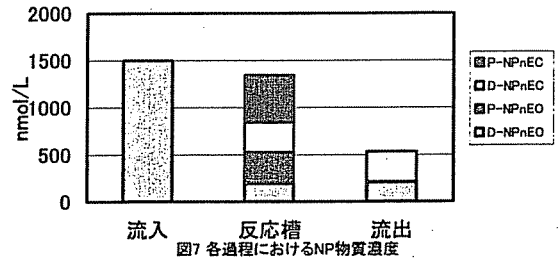
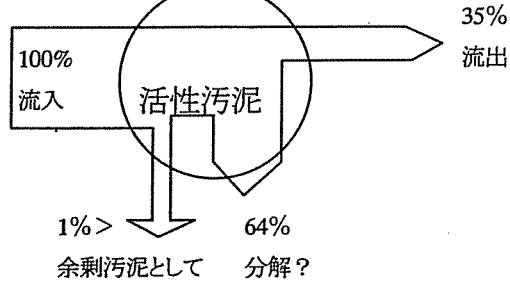
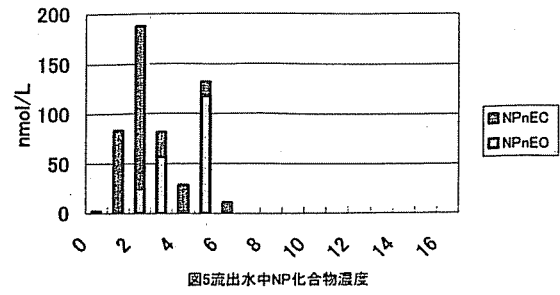
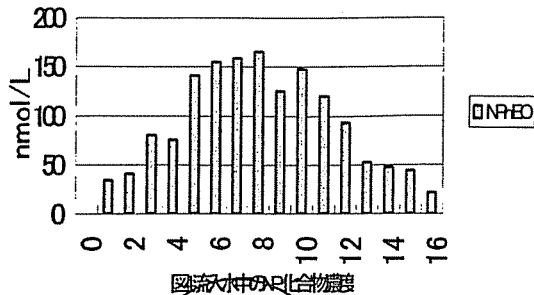


図6 NPnEOのmass balance

DO 濃度を制御したので、nが小さな NP 化合物は好氣的条件で生成されるカルボン酸誘導体が多くなったと考えられる。次に物質収支の結果について述べる。実験装置内での蓄積速度を0とする(定常状態)とNPnEOの毎日の流入、汚泥抜きによって抜かれる量、流出の各量を比べる事によって物質収支をとる事が出来る。その結果を図6に示す。添加したNPnEOの64%が消失しており分解したのかあるいは装置が定常状態に達してないとすると活性汚泥に吸着・蓄積された可能性もある。

(2) 下水処理場及び自然水域の調査

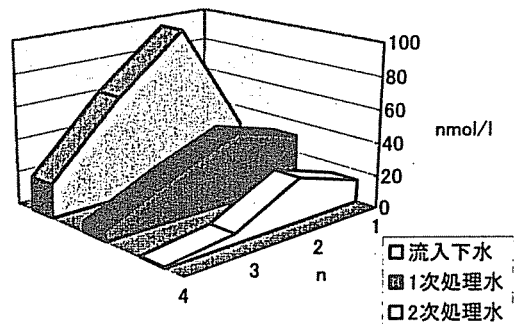
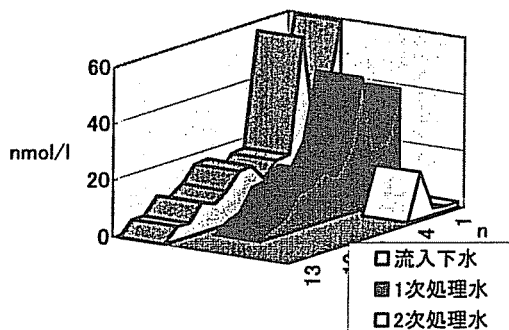


図8 各処理過程におけるNP・NPnEOの挙動

図9 各処理過程におけるNPnEOの挙動

S 下水処理場の各下水処理過程における NP 化合物の濃度を図8、図9に示す。1次処理は沈澱処理、2次処理は活性汚泥処理である。基本的にはモデル実験の結果と同様の挙動を示した。装置実験と異なるのは、処理場に流入した下水が既に生分解を受けている事で、NPをかなり高濃度含んでおり、NPnECも1~4まで含んでいた。NPは沈澱及び活性汚泥で殆ど除去されていた。NPnECはモデル実験では生成だけだったが、実際の下水処理場では生成を除去が上回る事がわかった。

創成川3地点におけるNP化合物濃度を図10に示す。NPnECが希釈によって中間点において濃度が半減しているが中間地点から茨戸湖流入地点においては濃度変化が無かった。この結果から河川中において短期間にNP1~2ECの分解といった事は起こりにくいと思われる。疎水性が強いNP1~2EO及びNP濃度を見ると、中間地点から茨戸湖流入地点にかけて濃度がわずかに上昇している。これは懸濁成分への吸着・蓄積が原因であると思われる。

次に茨戸湖各地点におけるNP化合物濃度を図11に示す。NPnECは下水流入のある中部湖盆で7.0μg/l検出されたのをはじめ、最も高濃度で検出された。NPに関しては中部湖盆で流入河川濃度をはるかに超える0.9μg/l含まれていた。これは創成川の間地点から合流地点にかけて起こっ

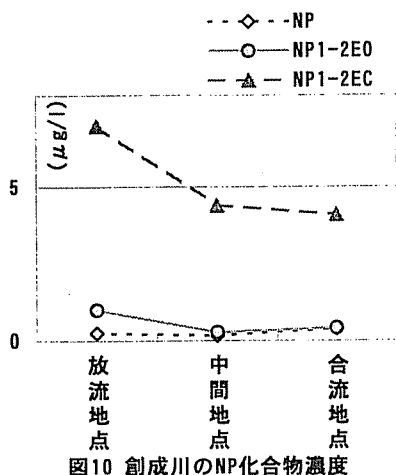


図10 創成川のNP化合物濃度

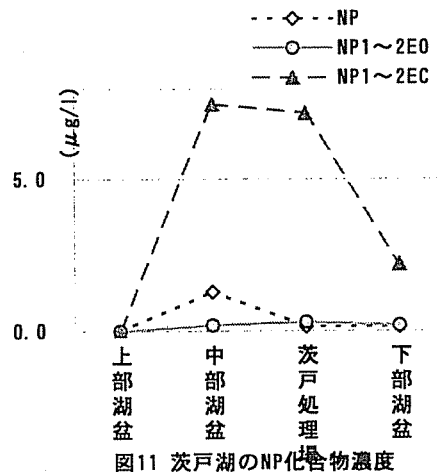


図11 茨戸湖のNP化合物濃度

た濃度上昇と同じで NP が懸濁態に吸着し蓄積された結果に起因していると思われる。茨戸湖中部湖盆における懸濁物質濃度(SS)は創成川の SS の二倍程度だったが、単位 SS あたりに吸着している NP 量( $\mu\text{g/g}$ )は 10 倍以上であった。

表1茨戸中部における底泥中のNP化合物

深さ	NP	NP1E0	NP2E0	NP3E0
0~3cm	6.2	1.0	5.3	3.3
3~6cm	9.6	1.7	6.5	3.1

単位:  $\mu\text{g/g}$ 乾土

SS は底泥からの舞い上がりによって増加しているので、底泥中の NP 化合物の分析は重要であると考え、中部湖盆底泥中の NP 化合物を分析した。分析結果を表 1 に示す。茨戸湖同様下水負荷を受けている手賀沼においては  $0.02\sim 1.32\ \mu\text{g/g}$ 、名古屋市内における調査では  $0.5\sim 21\ \mu\text{g/g}$  と報告されているが、これらの値と比較しても茨戸湖底泥中の NP 濃度が非常に高い事がわかる。

茨戸湖上部湖盆では NP 化合物は検出されなかった。上部湖盆は下水流入のない閉鎖性水域なのでこの結果は予想できる。

茨戸湖下部湖盆では低濃度ではあるが NP1~2EC が検出された( $2.4\ \mu\text{g/l}$ )。下水流入地点からは大分離れているので、NPEC の水環境への残留が懸念された。

## 5. まとめ

活性汚泥処理では基本的には  $\text{NP}_n\text{EO}$  が分解して EO 鎖の短い NP 化合物が生成するが、好気的な条件では  $\text{NP}_n\text{EO}$  のカルボン酸誘導体が多く生成される事がわかった。 $\text{NP}_n\text{EC}$  は  $\text{NP}_n\text{EO}$  より親水性が強く固液分離による除去が有効ではなく処理水中に流出する事がわかった。また添加した  $\text{NP}_n\text{EO}$  の 65% が分解あるいは活性汚泥に吸着・蓄積されたと考えられるが、本研究では明確に出来なかった。今後、研究していく必要がある。

自然水域を調査した結果、やはり  $\text{NP}_n\text{EC}$  濃度が圧倒的に高濃度に分布していた。今後、 $\text{NP}_n\text{EC}$  の監視が必要となってくるであろう。また茨戸湖底泥中には高濃度の NP が蓄積されている事が明らかになった。

## <参考文献>

小島節子：名古屋市内の水環境中の APE 及び分解生成物の分布,水環境学会誌 Vol.21 No.5(1998),302 - 309

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

小川裕子：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法の開発—,第四回日本水環境学会 MS 技術研究委員会報告書