



Title	界面活性剤の下水処理場における挙動に関する研究
Author(s)	正木, 広志; 鎌田, 素之; 藤澤, 美世 他
Description	第7回衛生工学シンポジウム (平成11年11月11日 (木) -12日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 5 水環境・リスク評価 . P5-2
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 7, 156-159
Issue Date	1999-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7284
Type	departmental bulletin paper
File Information	7-5-2_p156-159.pdf



5-2 界面活性剤の下水処理場における挙動に関する研究

正木広志、鎌田素之、藤澤美世、亀井翼、眞柄泰基(北海道大学)

1. 研究目的と背景

体内に入り女性ホルモン(エストロゲン)に似た働きや男性ホルモン(アンドロゲン)の働きの障害、ホルモンの分泌を変動、あるいは生殖に影響を及ぼすと考えられる化学物質を環境庁は、約70種類をリストアップしている。これらは「内分泌攪乱物質 (Endocrine Disruptors)」あるいは「環境ホルモン (Environmental Hormone)」と呼ばれている¹⁾。

本研究では近年使用量が増加し、私たちのごく身近に存在する台所用、衣料用洗剤などに含まれている非イオン界面活性剤であるアルキルフェノールエトキシレート(APE)及びアルキルエトキシレート(AE)についての研究を行った。

APEやAEは水に疎水性であるため一度生体内に入ったものは脂肪などに蓄積され、長い間生物に影響を与えることが懸念されている。特にAPEのうち約80%はそのアルキル基の炭素数が9のノニルフェノールエトキシレート(NPnEO)で、NPnEOは水環境において生分解され、そのエチレンオキシド鎖(EO鎖)が短くなり、内分泌攪乱作用を有す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)、ノニルフェノール(NP)が生成することが明らかになっている²⁾³⁾(fig.1)。

そこで、今回の研究では非イオン界面活性剤の測定に用いられる比色法が実際に環境中の濃度をどの程度反映しているかについてLC/MSを用いて検討を行った。

2. 実験方法

札幌市内の下水処理場において最初沈殿池流出水(初沈流出水)及び二次処理流出水のサンプリングを二時間ごとに行い、チオシアン酸コバルト法(JIS K3363の改良法)⁴⁾によって非イオン界面活性剤の測定を行った。同様にサンプリングを行いLC/MSを用いてNPnEO(n=2~10)測定を行った。

標準試料オクタエチレングリコールモノ-n-ドデシルエーテル(C₁₂POE₈)及びNPnEO(n=2, 5, 7, 5, 10)を標準試料とした場合の検量線をそれぞれチオシアン酸コバルト法(fig.2)、稲葉の簡易測定法(fig.3)⁵⁾を用いて作成した。

また、LC/MSを用いて、上記の標準試料及び下水処理場におけるサンプリングで得られた試料のNPnEOのEO鎖数ごとの濃度分布を測定した。以下に前処理方法と測定条件を示す。

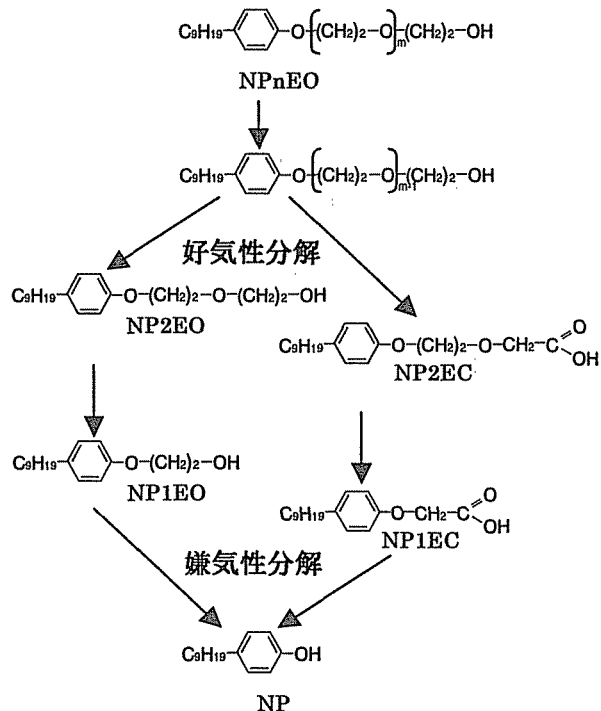


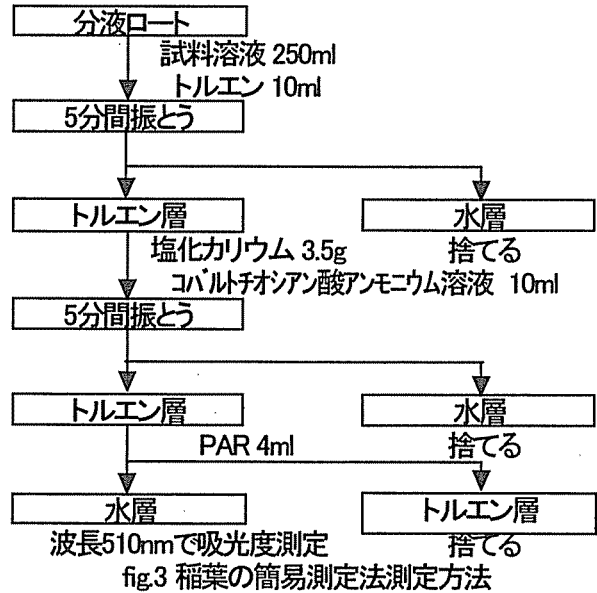
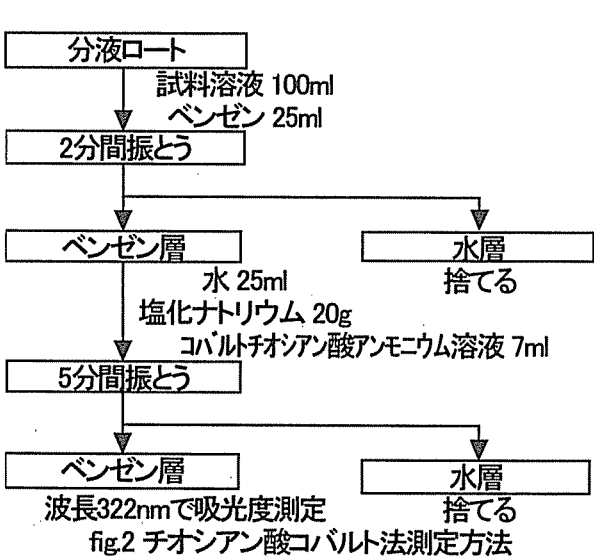
fig.1 NPnEOの生分解反応

前処理

試料水はガラス繊維濾紙(ワットマン GF/B)で濾過後メタノール 5ml、純水 10ml でコンディショニングした Sep-Pak Plus C₁₈ カートリッジ(樹脂量 500mg)に試料 500ml を通水した。カートリッジは純水 10ml で洗浄し、10 分間吸引乾燥後、メタノール 2ml で溶出した。この、メタノール 2ml 溶離液を窒素ガスを吹きつけ減容し 0.5ml とした(1000 倍濃縮)。これを試料の濃度に応じて希釈し測定を行った。

測定条件

- カラム:Asahipak(4.6×100mm)
- 注入量:10 μl
- 溶媒流量:0.5ml/min
- 溶媒:0.1mM ギ酸ナトリウム 80%から 50%(20min)
- アセトニトリル 20%から 50%(20min)



3.実験結果と考察

代表的な比色法であるチオシアン酸コバルト法により下水処理場の濃度を fig.4 に示す。ここで表された濃度とは AE,APE などの総和を標準試料 NPnEO(n=10)を用いて換算したものである。この結果を見ると、流入水は時間による濃度の変動が見られるが、二次処理後はほぼ一定の濃度を示しており、一定レベルまでの除去は安定して行われている。また除去率は 78.9~90.2%であった。

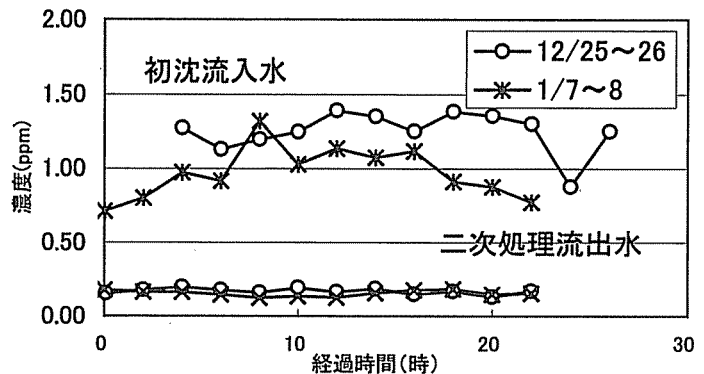


fig.4 チオシアン酸コバルト法による下水処理場のNP10EO換算濃度

先に示したように非イオン界面活性剤は生分解を受けるとEO鎖が短くなるが、チオシアン酸コバルト法に代表される比色法ではEO鎖が短くなったAPEを検出できなくなるために、分解されたのか除去されたかの判断はできない。ここで、実際に標準試料C₁₂POE₈とNPnEO(n≒2,5,7.5,10)で検量線を作成した場合どれほど見かけの濃度が変わってくるのかについて検討した。この結果から分解が進みEO鎖が短くなるにつれて吸光度が小さくなり、特に標準試料NPnEO(n≒2)ではほとんど発色しないことが明らかになり、これらの方法では試料中のNPnEOを正確に反映していないことがわかった。(fig.5,6 参照)

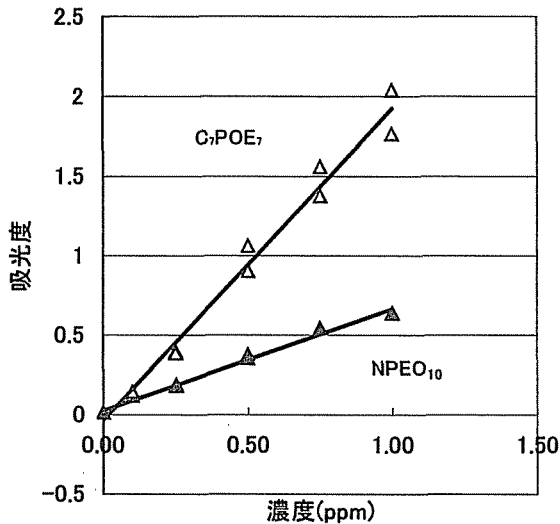


fig.5 標準物質による吸光度の違い (チオシアン酸コバルト法)

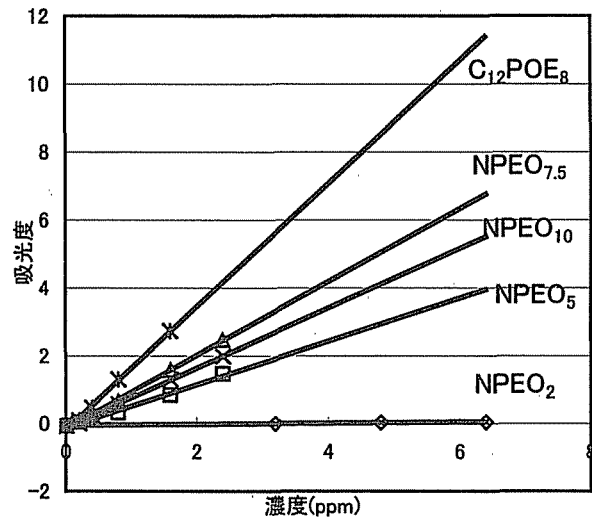


fig.6 標準物質による吸光度の違い (稲葉の簡易測定法)

そこで、EO鎖ごとの分離測定が可能なLC/MSを用いて処理場の初沈流出水、二次処理流出水それぞれについてEO鎖ごとの濃度を測定した。その結果初沈流出水、二次処理流出水ともEO鎖数nごとの各成分濃度分布は、時間によらずほぼ一定(標準偏差は最大で0.03未満)であった。初沈流出水、二次処理流出水の24時間の平均値をfig.7に示す。

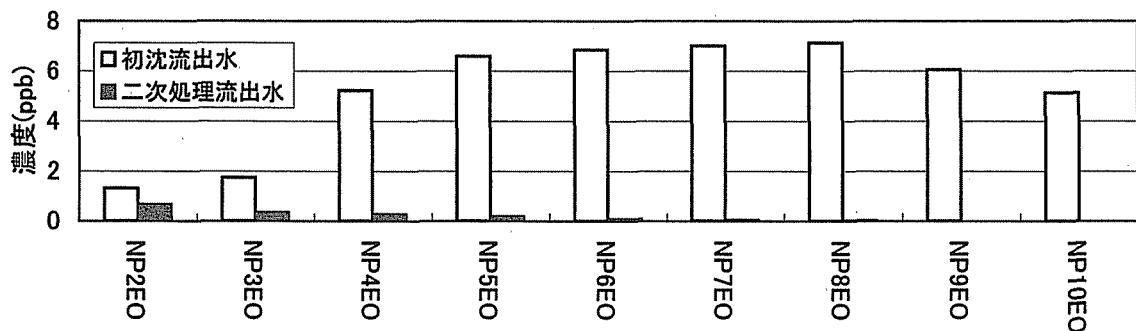


fig.7初沈流出水、二次処理流出水濃度平均値

この結果から、市販されている製品に含まれるNPnEOはNP10EOが主流であることから初沈流出水においては生分解がそれほど進んでいないことがわかる。一方、活性汚泥処理などを行った二次処理流出水は、濃度の総量は減少し、NPnEO(n=2~10)の全体の除去率は約90%と良好であるが、NP2EOはほとんど変わらず活性汚泥処理によってNPnEOは完全には分解されることなくNP2EOなどのEO鎖の短いものとして残存していることが確認できた。また、

NPnEO の初沈流出水、二次処理流出水濃度平均値の総和は比色法と比べてそれぞれ 10,1%程度であった。

4. 結論

比色法は測定が比較的容易で、かかるコストも低く抑えられるという利点がある。しかし、AE,APE を EO 鎖数の区別なく合わせて定量してしまうことや、APE,AE の EO 鎖数の短いものは発色しにくいという欠点を有している。今回の結果から APE の分解過程や、環境中の濃度分布などを考慮すると比色法は決して十分なものとはいえず分解生成物が内分泌攪乱作用を有すことも考えると、操作が煩雑でコストもかかるが今後 LC/MS,GC/MS 等の分析機器による測定が必要である。

参考文献

- 1) 井口泰泉：解説(1998) 環境ホルモンを正しく知る本
- 2) 村田徳治：連載講座—錬金術師の忘れ物 環境汚染と化学物質(1997-98)公害対策委員会
- 3) 若林明子：エトキシコロジーとその周辺 ①～⑩ (1994-96)環境管理
- 4) 三浦恭之、鈴木裕子、長谷井真人、康智三：テトラチオシアナコバルト(Ⅱ)酸アンモニウムを用いる微量非イオン界面活性剤の抽出/吸光光度定量(1989)分析化学
- 5) Kazuo Inaba : Determination of Trace Levels of Polyoxyethylene-Type Nonionic Surfactants in Environmental Waters(1987)Science Publishers