ノニルフェノールエトキシレートの河川水中での 生分解と長鎖ノニルフェノールエトキシ酢酸の生成

佐藤 学, 澤井 淳, 菊地 幹夫

神奈川工科大学工学部応用化学科 (〒243-0292 神奈川県厚木市下荻野1030)

[平成17年 6 月24日受理]

Die-away of Nonylphenol Polyethoxylates in River Water Samples and Production of Long Chain Nonylphenoxy Polyethoxy Acetic Acids

Gaku SATO, Jun SAWAI and Mikio KIKUCHI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Kanagawa Institute of Technology
(1030 Shimo-ogino, Atsugi, Kanagawa 243-0292)

[Received June 24, 2005]

Summary

The aerobic biodegradation of nonylphenol polyethoxylates (NPnEOs) and nonylphenol pentaethoxylates (NP5EO) was investigated by a river die-away test in the dark at 25 °C for 10~14 days, spiked at a concentration of 0.5 mg/ℓ. The concentration of NPnEOs or NP5EO and their intermediate degradation products were monitored at 2~4 day intervals. Direct analysis of the samples applying high performance liquid chromatography revealed a relatively fast degradation of starting material of NP5EO with >95 % degradation observed after 10~14 days in slightly organic polluted river waters with some exceptions. But degradation in clean river waters was slow. There are a very large number of bacteria degrading NP5EO in slightly polluted rivers, but small in clean water. Contrary to the generally proposed degradation pathway of the initial formation of nonylphenol diethoxylate (NP2EO), the initiating step of the degradation is ω -carboxylation of the individual ethoxylate chains and metabolites with long carboxylated EO chains (NP5EC) are identified. Further degradation proceeds gradually into short-chain carboxylated EO. NPnECs were dominant metabolites of the NP5EO biotransformation and were still present in the test water after 14 days. On a molar basis, residual NP5EC accounted for 13~66 % (av. 34 %) of degradation products at 14 days of the experiment. Much smaller amounts of NP2EO and nonylphenol monoethoxylate (NP1EO) were detected.

Key words: nonylphenol polyethoxylates, nonylphenol polyethoxy acetic acids, high-performance liquid chromatography, ω -carboxylation

1. はじめに

非イオン界面活性剤のアルキルフェノールエトキシレート (APnEOs) は、工業、農業、家庭と様々なところで使用されてきたが、ヨーロッパ諸国の多くは APnEOs の製造・使用を禁止もしくは規制を進めており^{1,2)}、また日本では、家庭用洗剤への使用をメーカーが自主規制している。APnEOs のうちで生産量の約80%を占めるノニルフェノールエトキシレート (NPnEOs) は分岐鎖のノニル基を持ち、またエチレンオキシド (EO) 鎖長 (EO 付加モル数 n で表す) に分布を持つ。

NPnEOs は好気性微生物により EO 鎖が切断されて短鎖化し、ノニルフェノールジエトキシレート (NP2EO) あるいはノニルフェノールモノエトキシレート (NP1EO) となり、さらにその末端が酸化されてカルボキシル基を持つノニルフェノールモノエトキシ酢酸 (NP2EC) やノニルフェノキシ酢酸 (NP1EC) となることが知られている^{3,4)}。これらは水環境中に残留しやすいが^{5,6)}、これらが嫌気分解されると、ノニルフェノール (NP) を生じる³⁾。分解生成物の短鎖 NPnEOs について最近の検出状況を見ると、名古屋市内の下水処理場放流水と河川水から NP1-4EOs がそれぞれ $0.6 \sim 89 \mu\text{g}/\ell$ 、 $< 0.5 \sim 34 \mu\text{g}/\ell$ の濃度で検出されている⁹⁾。北海道の下水処理場放流水から NP1-3EOs が数 $\mu\text{g}/\ell$ のレベルで検出され¹⁰⁾、群馬県の下水処理場放流水から NP1-3EOs が $4 \mu\text{g}/\ell$ の濃度で検出されている¹¹⁾。東京都の下水処理場放流水と河川水から NP2-3EOs がそれぞれ $0.1 \sim 0.4 \mu\text{g}/\ell$ 、 $< 0.002 \sim 0.2 \mu\text{g}/\ell$ のレベルで¹²⁾、また季節的に見ると春季から夏季に河川水中から主に短鎖 NPnEOs が検出されている¹³⁾。NPnECs の検出状況を見ると、北海道の下水処理場放流水から NP1-3ECs が $10 \mu\text{g}/\ell$ のレベルで、河川水や湖水から NP1-2ECs が $2.4 \sim 7.0 \mu\text{g}/\ell$ の濃度で検出されている¹⁰⁾。群馬県の下水処理場放流水から NP1-3ECs が $6 \mu\text{g}/\ell$ の濃度で検出され¹¹⁾、東京湾岸の下水処理場放流水から NP1EC と NP2EC が $1.9 \sim 2.9 \mu\text{g}/\ell$ の濃度で、河川水から $0.11 \sim 2.8 \mu\text{g}/\ell$ の濃度で検出している¹⁴⁾。またノニル基と EO 鎖末端がカルボキシル化した分解生成物 (CNPNnECs) が下水処理過程や生分解試験で見いだされている¹⁵⁻¹⁷⁾。

しかし最近、上記の短鎖の分解生成物以外にも、報告例は少ないが、長鎖 ($n \geq 4$) の NPnECs が工場排水、下水処理水、飲料水や河川から検出されている^{15,18-22)}。これらのことは、EO 鎖が切断され短鎖化して NP2EO などが生成する前に EO 鎖末端がカルボキシル化される生分解経路があることを示唆する。河川水中で行った生分解試験でも、少量ながら長鎖 NPnECs が検出されている²³⁾。しかし長鎖 NPnECs の存在や生成についての報告は上記のように少なく、生態リスクの観点から重要であるにもかかわらず、生成や残留性、分解に関与する微生物の特性

など生分解の詳細はわかっていない。

著者らは、河川水に NPnEOs を添加して NPnEOs、その分解生成物、一般生菌数と NPnEOs 資化菌数の消長を追ったところ、これまでに報告のほとんど無い長鎖 NPnECs の生成と残留を見いだしたので、報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬

EO 鎖長の異なる同族体の混合物である NPnEOs ($n = 5$) は東京化成工業製で、NPnECs は宇都宮暁子博士 (神奈川工科大学) から供与していただいた。これらの組成は前報²²⁾で述べた。EO 鎖長が単一 ($n = 5$) の NP5EO と NP5EC は林純薬工業製を用いた。硫酸ドデシルナトリウム (SDS) は関東化学製農一級を、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (C12-LAS) は和光純薬工業製を使用した。酢酸アンモニウムとアセトンは特級を、ヘキサン、2-プロパノールとメタノールは高速液体クロマトグラフ (HPLC) 用を用いた。水は超純水 ($6 \mu\text{S}/\text{m}$ 以下) を使用した。ディスポーザブル C-18 カラムは BOND ELUT C-18 (充填材 500mg, VARIAN) を、ガラス繊維濾紙は ADVANTEC GC-50 (東洋濾紙) を用いた。

2.2 生分解試験

供試河川水は、2001年9月から2003年12月にかけて、神奈川県内を流れる相模川の支川である小鮎川下流部の第二鮎津橋 (2001~2003年度平均 BOD = $2.2 \text{mg}/\ell$)²⁴⁾と鳩川のまぶね橋 (2001~2003年度平均 BOD = $1.9 \text{mg}/\ell$)²⁴⁾ (いずれも厚木市) ならびに東京都と神奈川県境を流れる多摩川が多摩水道橋 (2001~2003年度平均 BOD = $1.5 \text{mg}/\ell$)²⁴⁾ (川崎市) で採水した。またあわせて小鮎川の上流部 (神奈川県清川村役場付近) と中津川第一鮎津橋 (2001~2003年度平均 BOD = $1.3 \text{mg}/\ell$)²⁴⁾ (厚木市) で採水した。多摩川は水質環境基準 B 類型で、その他の地点は A 類型である²⁴⁾。

河川水 50ml に NPnEOs ($n = 5$) または NP5EO のメタノール溶液 ($1,000 \text{mg}/\ell$) $25 \mu\ell$ を添加し、 $0.5 \text{mg}/\ell$ 水溶液 ($4 \sim 6$ 連) を作成し、これを暗所 25°C でかき混ぜながら培養した。0, 3, 5, 7, 10, 14 日目に取り上げ、ホルマリン 2ml を添加して、生分解を停止させた。さらに実験操作の過程での吸着等によるロスを防ぐために SDS 0.5g を添加した。この水溶液をガラス繊維濾紙でろ過して HPLC 分析に供した。

2.3 測定方法

生分解試料中の NPnEOs と NPnECs は、前報²²⁾で述べたオンライン濃縮法を用いて、 $200 \mu\ell$ を蛍光検出器

(Ex.225nm, Em.310nm) 付き HPLC に注入し分析した。

一般生菌数の測定には標準寒天培地 (栄研化学) を使用した。この培地に滅菌生理食塩水 (0.8%) で寒天上のコロニー数が20~100個の範囲になるよう希釈した河川水または試験水を塗布し、30℃で3日間培養し、一般生菌数を求めた。また NPnEOs ($n \equiv 5$) を10mg/ℓとなるように添加して作成した Table 1 の培地上で形成されたコロニー数を求め、NPnEOs 資化菌数とした。

3. 結果および考察

3. 1 NPnEOs の生分解に伴う EO 鎖長分布の変化

NPnEOs ($n \equiv 5$) を各河川水 (小鮎川, 鳩川, 多摩川) に添加すると, 7 日間で濃度が半減するが, 分解にともない, NPnEOs の EO 鎖長の分布は特徴的な変化をした (Fig. 1)。例えば2002年9月に採水した小鮎川の河川水中では, 2 モル付加体の NP2EO が経時的に急激に増加しているのに対し, 1, 5 月の河川水では NPnEOs の各同族体の組成比がほぼ一定のままであった。このことは, 9 月の河川水では NPnEOs ($n \equiv 5$) の EO 鎖が切断されて短鎖の NP2EO 等が生成する分解反応が起こっていることを示すが, 1, 5 月の河川水では EO 鎖の切断は顕著には進まずに生分解が進行したことを示す。

この3河川について NPnEOs ($n \equiv 5$) の分解挙動を2年間で13~15回 (河川により回数は異なる) の試験を行った結果, NPnEOs ($n \equiv 5$) の EO 鎖が切断されて主に短鎖の NP2EO 等が生成する頻度は, 小鮎川 (第二鮎津橋) では38% ($=5/13$), 鳩川では71% ($=10/14$), 多摩川では13% ($=2/15$) となり, 河川により大きな違いが見られた。これは河川における資化菌相の違いを反映していると考えられる。

3. 2 NP5EO の生分解と NPnEOs と NPnECs の消長

単一の EO 鎖長の NP5EO を用いて, 生分解にともな

い, NP5EO がどう減少するか, NP5EC 等がどの程度生成するか, また細菌数はどう変化するかを, やや汚濁が進んでいる3河川 (小鮎川第二鮎津橋, 鳩川, 多摩川) で2002年1, 5, 10月に採水した河川水を用いて, また汚濁していない中津川で同年12月に採水した河川水を用いて検討した。結果を Fig.2-1~2-4 と Table 2 に示した。Fig.2 および3における縦軸 (生分解: Biodegradation (molar ratio)) の計算は全てモルベースで行った。

小鮎川 (第二鮎津橋) で1月に採取した河川水を用いての試験では, NP1~4EOs は生成せず, NP1~5ECs が検

Fig. 1 Biodegradation profiles of NPnEOs ($n \equiv 5$) in the river waters of (a) Koayu river, (b) Hato river, and (c) Tama river

Table 1 Composition of culture medium

Reagent	Concentration [g / ℓ]
K ₂ HPO ₄	1.0
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.0
NaCl	0.05
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.2
FeCl ₃ · 6H ₂ O	0.01
CaCl ₂ · 2H ₂ O	0.05
Agar	15
Yeast Extract	0.2
NPnEOs ($n \equiv 5$)	0.01

Table 2 Mass balance*¹ at the termination of the die-away test for 14 days

Die-away test water sampled at	NPnEC					NP	NPnEO					unknown ³	NP5EC ratio ⁴	
	NP1EC	NP2EC	NP3EC	NP4EC	NP5EC		NP1EO	NP2EO	NP3EO	NP4EO	NP5EO ²			
Koayu river	on Jan.	0.00	0.06	0.09	0.07	0.35	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.29	0.35
	on May	0.02	0.11	0.11	0.06	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.41	0.30
	on Oct.	0.00	0.05	0.07	0.06	0.63	0.00	0.06	0.00	0.03	0.00	0.03	0.06	0.66
Hato river	on Jan.	0.07	0.21	0.09	0.04	0.13	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.37	0.13
	on May	0.01	0.14	0.04	0.01	0.16	0.00	0.01	0.01	0.03	0.02	0.42	0.15	0.27
	on Oct.	0.00	0.03	0.08	0.05	0.28	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0.05	0.46	0.29
Tama river	on Jan.	0.00	0.03	0.03	0.01	0.40	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.53	0.40
	on May	0.01	0.04	0.06	0.03	0.26	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.02	0.55	0.27
	on Oct.	0.00	0.03	0.13	0.05	0.41	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.03	0.32	0.42
Nakatu river on Dec.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.03	0.05	0.04	0.00	0.67	0.06	0.44	

*¹ Expressed as the molar ratio*² Starting material*³ may be completely mineralized or doubly carboxylated metabolites with alkyl and ethoxylate chain oxydized*⁴ NP5EC / total biodegradation products

Fig. 2-1 Biodegradation of NP5EO in Koayu river water

Sampling of the water: (a) Jan., (b) May, (c) Oct.

Fig. 2-2 Biodegradation of NP5EO in Hato river water

Sampling of the water: (a) Jan., (b) May, (c) Oct.

出された。5月と10月に採取した河川水でも NP1-4EOs の生成はわずかであり、1月とほぼ同様の挙動を示した (Fig. 2-1)。10月では生成した NP5EC の分解は殆ど進行していなかった。これらのことは、最初に EO 鎖末端がカルボキシル化 (ω -酸化) されて NP5EC が生成すること、その後 NP5EC の EO 鎖末端が β -酸化されて短鎖化した NP1-4ECs が生成することを示す。

鳩川で1月に採取した河川水では、5日目までは EO 鎖が切断されて短鎖化した NP1-4EOs (主に NP2EO) が検出され、EO 鎖末端がカルボキシル化した NP1-5ECs は少なかった。しかし7日目以降は NP5EO の EO 鎖末端

がカルボキシル化した NP5EC が多くなり、また NP2EO は消失して NP2EC が生成した (Fig. 2-2(a))。このように NPnEOs は消失しても、NPnECs は残留していることがわかる。5月の河川水でも、当初は NP1-4EOs が生成したが、その後は EO 鎖末端のカルボキシル化が進行した (Fig. 2-2(b))。10月では、主に EO 鎖末端のカルボキシル化が進み、その後は NP1-4ECs の生成が進行していた (Fig. 2-2(c))。

多摩川で1月に採取した河川水では、NP1-4EOs はほとんど生成せず、EO 鎖末端がカルボキシル化した NP5EC が生成物の大部分であった。また NP5EC の濃度は減少しにくく、NP1-4ECs の生成はわずかであった (Fig. 2-3(a))。5、10月でもほぼ同様の挙動を示した (Fig. 2-3(b), (c))。

中津川で12月に採取した河川水では他の河川に比べて分解の進行が非常に遅く、14日後での出発物質 NP5EO の分解は約30%程度であり、主に NP5EC が生成した (Fig. 2-4)

このように、検討した10例中8例では、NP5EO は14日間で95%以上生分解したが、2例では34~58%の分解率にとどまった。分解14日後に系内には多量の NPnECs が残存し、中でも NP5EC は未同定を含む分解生成物の13~66% (平均で34%) を占めていた。一方 NPnEOs はわずかしが残存しなかった。また NP5EO と分解生成物の NP1-4EO、NP1-5EC との和は、94~45%であり、出発物質の6~55% (平均で35%) が未同定の分解生成物 (CO_2 を含む) となった。

このように4河川で NP5EO の分解挙動を検討した結果、最初から主に EO 鎖末端のカルボキシル化が起こる場合 (小鮎川、多摩川、中津川) が多く、先行して EO 鎖が切断されて短鎖化した NPnEOs を生じながらもやや

Fig. 2-3 Biodegradation of NP5EO in Tama river water

Sampling of the water: (a) Jan., (b) May, (c) Oct.

Fig. 2-4 Biodegradation of NP5EO in Naka river water sampled in December

遅れて NP5EO の EO 鎖末端のカルボキシル化が起こる例（鳩川の 1, 5 月の河川水での結果）は相対的に少なかった。これは 3.1 で NPnEOs の生分解について検討した結果と類似の結果となった。

各河川水中に含まれる 0 日目の一般生菌数は、約 $10^4 \sim 10^5$ cfu/ml の範囲であった。やや汚濁が進んでいる河川（多摩川、小鮎川、鳩川）では、NPnEOs 資化菌数が、このうちの約半数を占めていた。一方、汚濁していない中津川では、一般生菌数は他の河川と殆ど変わらなかったが、NPnEOs 資化菌は約 500 cfu/ml 程度しか存在しなかった。生分解中における一般生菌数および NPnEOs 分解能を有する菌数の変動をみると、やや汚濁が進んだ河川では 10 日間でおよそ 10^6 から 10^7 cfu/ml にまで増殖し、また NPnEOs 分解能を有する菌数が一般生菌数の内のほぼ 100% を占めた。しかし汚濁していない中津川では、一般生菌数は横ばいで、NPnEOs 資化菌数もあまり増加しなかった。資化菌数が少ないことは分解が進みにくい傾向と一致した。

3. 3 採水河川の上下流のちがいと NPnECs の生成との関係

河川の上流と汚濁のやや進んだ下流域で、生分解挙動に差が出るかを NP5EO について小鮎川の河川水を用いて検討した。結果を Fig. 3 に示した。NP5EO の分解生成物のはほとんどは NP5EC であり、上流域と下流域の河川水ではほとんど違いがない。しかし生分解は上流域では 10 日間で 23% の分解率となり遅く、一方下流域では 10 日間で 53% の分解率となりやや速やかであった。上流域よりも汚濁の進んだ下流域で NPnEOs の生分解が進行しやすいことはすでに Maki ら⁷⁾が報告しており、著者らの結果も同様な傾向にあった。

河川水中の生菌数は、分解実験 0 日目の河川上流域で 3,000 cfu/ml、下流域で 24,000 cfu/ml であるが、10 日目では上流域で 60,000 cfu/ml、下流域で 870,000 cfu/ml と多くなった。上流及び下流においても 10 日目には生菌中に占める NPnEOs 資化菌数はほぼ 100% となった。小鮎川上流域において分解がやや遅いことは、資化能を有する菌がもともと少なく、また生分解活性および増殖能も下流より低いことによると考えられる。

3. 4 生分解による長鎖 NPnECs の生成

NPnEOs は、まず好気性微生物により EO 鎖が切断されて、短鎖化した NP2EO や NP1EO が生成することが知られている^{3,4)}。しかし Jonkers ら²³⁾は、河川水中で NPnEOs の分解を検討し、分解の初期に微量の長鎖の NPnECs が生成し、そしてその後に短鎖の NPnECs が急増する事を見いだしたことから、NPnEOs の生分解はまず EO 鎖末端の速い ω -酸化から始まり、次にゆっくり

Fig. 3 Biodegradation of NP5EO in Koayu river water

(a) at upstream, (b) at downstream

とした β -酸化が起こって、さらにゆっくりとアルキル鎖が酸化されると述べている。しかし彼らが検出した長鎖 NPnECs の濃度は低く、またマスバランスから見ると長鎖 NPnECs は消失した NPnEOs の数%に過ぎず、フィールドデータ^{15,18-22)}を説明するにはさらなる検討を必要としていた。

著者らは、今回単一鎖長の NP5EO を用いて河川水中での生分解過程を検討した結果、従来から一般的とされているエーテル結合の開裂により NP2EO などの短鎖 NPnEOs が生成する場合は少なく、最初に EO 鎖の ω -酸化が起こって NP5EC が生成し、ついで β -酸化が起こる場合が支配的であり、また β -酸化も比較的進みに

く、NP5ECが分解生成物の中で最も大きな割合を占めて系内に残留することを見いだした。このことは、河川水中から長鎖のNPnECs ($n \geq 4$) がNPnEOsよりも高い濃度で検出された報告²⁰⁾、飲料水から長鎖のNPnECsが長鎖のNPnEOsの1/10程度の濃度で検出された報告²⁰⁾、長鎖のNPnECsが平均して短鎖のNPnECsの1/10程度の濃度で検出された報告¹⁹⁾、下水処理水から長鎖NPnECsが短鎖のものと同じ濃度レベルで検出された報告¹⁹⁾ などから示唆された「最初にEO鎖末端がカルボキシル化される生分解経路」の存在を室内実験的に証明したものである。

吉村²⁰⁾は、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS)の生分解を検討し、分解のステップごとに異なった微生物が関与し、それらの共同作用によってLASが生分解される可能性を示唆している。これをあわせて考えると、分解経路や分解生成物が河川や採水時に依存することは、分解に関与する特定の微生物が優占種となることが河川に依存した季節変動することを意味し、それが何によってもたらされるかに新たな興味を引き起こす。従来から下水処理場でNP1ECとNP2ECが生成し残留することが知られていたが²¹⁾、NPnECsが生成することは下水処理水が約半量を占める多摩川に限られない。つまりそのような ω -酸化をする資化性菌は下水処理水の流入に係わらず、河川に普遍的に存在することを示している。今後は、分解に関与する微生物についての検討や、残留する長鎖のNPnECsの水生生物に対する毒性の検討が必要になる。

4. 結論

河川水にNPnEOsまたはNP5EOを0.5mg/lとなるように加えて、25℃で好氣的に微生物分解させたところ、1) 有機汚濁のやや進んだ河川水ではこれらの一次分解は速く、2週間後には分解率が95%を超えたが、汚濁していない河川水では、分解が遅かった。汚濁した河川水中では汚濁していない河川水中にくらべて資化菌数が多く、また分解に伴って資化菌数が増加しやすい傾向にあることに関係すると考えられる。

2) 分解は、多くの場合、エトキシレート鎖の ω -酸化から始まり、末端カルボキシル基の長鎖EOをもつ代謝産物が生成した。分解が進むと、この一部は末端カルボキシル基の短鎖EOをもつ代謝産物になった。これらの代謝産物は、14日後にも系内に存在した。このことが末端カルボキシル基の長鎖EOをもつ代謝産物が河川水中から検出されることにつながると考えられる。

本研究は第37回日本水環境学会年会(2003年、熊本)で発表した。

謝 辞

NPnECsを供与いただいた宇都宮暁子講師(神奈川工科大学)に感謝いたします。

要 約

NPnEOsおよびエチレンオキシド5モル付加体のみからなるNP5EOの好氣的微生物分解を検討した。河川水にこれらの化合物を0.5mg/lとなるように加えて、25℃で微生物分解させ、その濃度変化を高速液体クロマトグラフィーで分析をした。その結果、有機汚濁のやや進んだ河川水ではこれらの一次分解は速く、2週間後には分解率が95%を超えたが、汚濁していない河川水では、分解が遅かった。汚濁した河川水中では汚濁していない河川水中にくらべて資化菌数が多く、また分解に伴って資化菌数が増加しやすいことがわかった。分解は多くの場合、一般的に言われている経路とは異なり、EO鎖の ω -酸化から始まり、末端カルボキシル基の長鎖EOをもつ代謝産物が生成した。分解が進むと、これは末端カルボキシル基の短鎖EOをもつ代謝産物になった。これらの代謝産物は、14日後にも系内に存在した。14日後に系内に残存するNP5ECは、モルベースで分解生成物の13~66%(平均34%)であった。NP2EOやNP1EOの濃度は低かった。

文 献

- 1) Renner, R.: European bans on surfactant trigger transatlantic debate. *Environ. Sci. Technol. NEWS*, **31**, 316-320 (1997)
- 2) プレスリリース: イギリス産業界 ノニルフェノール等の段階的廃止に関する自主協定 <http://www.defra.gov.uk/news/2004/040429f.htm>
- 3) 高松良江, 古武家善成, 磯部友彦, 高田秀重, 吉川サナエ: 非イオン界面活性剤の環境中での濃度分布および非イオン界面活性剤による事故例とその対策, pp31-64, 「非イオン界面活性剤と水環境」, 日本水環境学会 水環境と洗剤研究委員会編集, 技報堂出版, 東京 (2000)
- 4) Potter, T.L., Simmons, K., Wu, J., Sanchez-Olvera, M., Kostecki, P. and Calabrese, E.: Static die-away of a nonylphenol ethoxylate surfactant in estuarine water samples. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 113-118 (1999)
- 5) Manzano, M.A., Perales, J.A., Sales, D. and Quiroga, J.M.: Effect of concentration on the biodegradation of a nonylphenol polyethoxylate in river water. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **61**, 489-496

- (1998)
- 6) Manzano, M.A., Perales, J.A., Sales, D. and Quiroga, J.M.: The effect of temperature on the biodegradation of a nonylphenol polyethoxylate in river water. *Wat. Res.*, **33**, 2593-2600 (1999)
 - 7) Maki, H., Fujita, M. and Fujiwara, Y.: Identification of final biodegradation product of nonylphenol ethoxylate (NPE) by river microbial consortia. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **57**, 881-887 (1996)
 - 8) Yoshimura, K.: Biodegradation and fish toxicity of nonionic surfactants. *J. Am. Oil Chemist Soc.*, **63**, 1590-1596 (1986)
 - 9) 小島節子, 渡辺正敏: 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**, 302-309 (1998)
 - 10) 東 隆司, 吉本将人, 工藤憲三, 深澤達矢, 清水達雄: 水環境におけるノニルフェノール化合物の動態, 衛生工学シンポジウム論文集, **10**, 141-144 (2002)
 - 11) 丸山章代, 富岡 淳, 伊藤安紀, 浅見真理, 相澤貴子: 群馬県の下水处理場と河川における非イオン界面活性剤およびその分解生成物の挙動について, 水環境学会誌, **24**, 778-784 (2001)
 - 12) 川中洋平, 鳥貝 真, 尹 順子: LC/MS/MS を用いた河川水及び下水処理場放流水中のノニルフェノールポリエトキシレートの定量, 環境化学, **10**, 607-614 (2000)
 - 13) Maruyama, K., Yuan M. and Otsuki, A.: Seasonal changes in ethylene oxide chain length of poly (oxyethylene) alkylphenyl ether nonionic surfactants in three main rivers in Tokyo. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 343-348 (2000)
 - 14) Isobe, T. and Takada, H.: Determination of degradation products of alkylphenol polyethoxylates in municipal wastewaters and rivers in Tokyo, Japan. *Environ. Toxicol. Chem.*, **23**, 599-605 (2004)
 - 15) Di Corcia, A., Cavallo, R., Crescenzi, C. and Nazari, M.: Occurrence and abundance of dicarboxylated metabolites of nonylphenol polyethoxylate surfactants in treated sewages. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3914-3919 (2000)
 - 16) Di Corcia, A., Costantino, A., Crescenzi, C., Marioni, E. and Samperi, R.: Characterization of recalcitrant intermediates from biotransformation of the branched alkyl side chain of nonylphenol ethoxylate surfactants. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2401-2409 (1998)
 - 17) Birgit, G., Montgomery-Brown, J., Naumann, A. and Reinhard, M.: Occurrence and fate of pharmaceuticals and alkylphenol ethoxylate metabolites in an effluent-dominated river and wetland. *Environ. Toxicol. Chem.*, **23**, 2074-2083 (2004)
 - 18) Field, J.A. and Reed, R.: Nonylphenol polyethoxy carboxylate metabolites of nonionic surfactants in U.S. paper mill effluents, municipal sewage treatment plant effluents, and river waters. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 3544-3550 (1996)
 - 19) Di Corcia, A., Samperi, R. and Marcomini, A.: Monitoring aromatic surfactants and their biodegradation intermediates in raw and treated sewages by solid-phase extraction and liquid chromatography. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 850-858 (1994)
 - 20) Clark, L.B., Rosen, R.T., Hartman, T.G., Louis, J. B., Suffet, I.H., Lippincott, R.L. and Rosen, J.D.: Determination of alkylphenol ethoxylates and their acetic acid derivatives in drinking water by particle beam liquid chromatography/mass spectrometry. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **47**, 167-180 (1992)
 - 21) Ding, W.H. and Tzing, S.H.: Analysis of nonylphenol polyethoxylates and their degradation products in river water and sewage effluent by gas chromatography-ion trap (tandem) mass spectrometry with electron impact and chemical ionization. *J. Chromatogr. A*, **824**, 79-90 (1998)
 - 22) 佐藤 学, 澤井 淳, 菊地幹夫: 高速液体クロマトグラフ/蛍光検出法によるノニルフェノールエトキシレートおよびその分解生成物の一斉分析, 環境化学, **14**, 519-529 (2004)
 - 23) Jonkers, N., Knepper, T.P. and Voogt, P.D.: Aerobic biodegradation studies of nonylphenol ethoxylates in river water using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 335-340 (2001)
 - 24) 神奈川県庁ホームページ <http://www.pref.kanagawa.jp/osirase/taikisuisitu/mizu/sokutei.htm>
 - 25) 吉村孝一: 界面活性剤の水圏微生物に対する吸着性と生分解性, 用水と廃水, **35**, 113-124 (1993)