<論 文>

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

小 島 節 子* 渡 辺 正 敏*

Distribution of Alkylphenol Polyethoxylate (APE) and their Metabolites in the Aquatic Environment in Nagoya City

Setsuko KOJIMA* and Masatoshi WATANABE*

* Nagoya City Environment Science Research Institute, 16-8, Toyoda 5-chome, Minami-ku, Nagoya 457-0841 Japan

Abstract

Alkylphenol polyethoxylate (APE) and their metabolites were determined in the aquatic environment in Nagoya city. The persistent metabolites of APE, namely nonylphenol tetra-, tri-, di- and monoethoxylate (NP1-4EO), nonylphenol (NP) and octylphenol (OP) were determined in effluents of municipal sewage-treatment plants and river waters by HPLC. In many samples NP1-4EO concentrations were higher than NP. It seems that a predominant source of the investigated compounds in river waters was the effluents of municipal sewage-treatment plants. Nonylphenol polyethoxylate (NPnEO: $n \geq 5$) was not detected in effluents of municipal sewage-treatment plants, but was detected only in river water receiving untreated municipal wastewaters.

NPnEO, NP1-4EO, NP and OP were found in sediments at concentration levels of a few hundreds times higher than those levels in river waters, indicating their accumulation in sediments. NP concentrations were higher than NP1-4EO concentrations in sediments.

These metabolites, particularly NP, are more toxic to aquatic organisms than the parent compounds, consequently there are public concerns about their environmental effects. This research demonstrates that further investigation on the behaviour of APE and their metabolites is necessary.

Key words: nonionic surfactants, nonylphenol polyethoxylates, nonylphenol, metabolic products, HPLC

1. はじめに

わが国における界面活性剤の生産量をみると1位の陰イオン界面活性剤はわずかつづではあるが減少傾向にあり、かわって2位の非イオン界面活性剤の比率が増加してきている^{1,2)}。これは、非イオン界面活性剤は洗浄用としては水の硬度の影響を受けず、起泡性が少ない、洗浄後のすすぎ性が良い、酸性・アルカリ性溶媒のいずれにおいても洗浄力が発揮できる等の特性による使い易さや、シャンプー&リンス用の界面活性剤としての使用量の増加、および分散剤、乳化剤として繊維、染色、食品、化粧品等の分野においても幅広く用いられていること等による。1995年の非イオン界面活性剤の生産量は436,631トンで、全界面活性剤の38.5%を占めている。このうち最も多いのは、ポリオキシエチレン型 (POE型) 非イオン界面活性剤のアルキルポリエトキシレート (AE) およ

びアルキルフェノールポリエトキシレート (APE) で169,460トンが生産されている³⁾。POE型非イオン界面活性剤は主に洗剤に用いられ、APEは工業用としての用途が多いが、家庭用洗剤にも住宅・家具用に使用されている⁴⁾。このPOE型界面活性剤は使用後は環境中に放出され水質汚濁を引き起こす。POE型非イオン界面活性剤の水質汚染はメチレンブルー活性物質 (MBAS) の10分の1以下で⁵⁾、その90%がAEによるものであり、APEの環境に対する洗剤汚染の負荷は1%程度のものといわれている⁴⁾。しかし、APEの生分解性は直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 (LAS) より悪く⁶⁾、環境庁が行った非イオン界面活性剤による環境汚染調査⁷⁾では多くの底質中から検出されている。

一方、APEは下水処理場において、そのエトキシ (EO) 基が好氧的に順次分解されアルキルフェノールジエトキシレート (AP2EO)、アルキルフェノールモノエトキシ

* 名古屋市環境科学研究所 〒457-0841 名古屋市南区豊田5-16-8

Fig. 1 Aerobic and anaerobic biotransformation pathways of alkylphenol polyethoxylates

レート (AP1EO) となり、さらに嫌氣的処理によりアルキルフェノール (AP) となって (Fig. 1) 環境中に放出される⁸⁾。欧米での調査ではこれらの分解生成物が河川水、海水、下水処理場放流水中から検出されており⁹⁻¹⁴⁾、下水汚泥や河川底質中では高濃度で検出されている^{15,16)}。水生生物の影響としては EO 基の数が減少するほど毒性が強くなるといわれており、なかでもノニルフェノール (NP) は元のノニルフェノールポリエトキシレート (NPnEO) に比べ毒性が高く^{17,18)}、イガイや、藻類へ高濃度に蓄積しているという報告¹⁹⁻²¹⁾もある。

また、最近、環境化学物質のエストロゲン様作用または抗エストロゲン様作用による生殖障害が大きな問題となっている。アルキルフェノール類はエストロゲン様作用がみられ、外因性内分泌攪乱物質の 1 種であると指摘され^{22,23)}、その挙動が注目されるようになった。

このように APE は環境への排出量としてはわずかでも、その分解生成物のアルキルフェノール類は環境汚染物質として問題が多く、環境中からも多量に検出されているが、わが国においてはまだ報告例が少ない。

そこで本研究では、下水処理場放流水、河川水、底泥中の APE およびその分解生成物を測定するために高速液体クロマトグラフ法 (HPLC) による分析条件を検討し、定量を行い、環境中での APE の分布を調査した。

2. 実験方法

2.1 試料

名古屋市内15カ所の下水処理場放流水 (a~o, 1996年9月~1997年1月), 市内河川10地点, 河口1地点 (No. 1~11, 1996年11月, 1997年2月), 河川底泥10地点 (A~J, 1996年6月)の試料を分析した。調査地点を Fig. 2 に示す。

2.2 試薬

ノニルフェノールポリエトキシレート (NPnEO) 標準原液: 東京化成試薬ポリエチレングリコールモノ-4-ノニルフェニルエーテル ($n \approx 10$, 平均 EO 基の数)

Fig. 2 Map of Nagoya city showing location of sampling points

1~11: sampling points of river and nagoya port
a~o: sampling points of municipal sewage-treatment plants

A~J: sampling points of sediments

をメタノールに溶かして1,000mg・l⁻¹溶液を作った。

オクチルフェノールポリエトキシレート (OPnEO) 標準原液: 東京化成試薬ポリエチレングリコールモノ-4-オクチルフェニルエーテル ($n \approx 10$, 平均 EO 基の数) をメタノールに溶かして1,000mg・l⁻¹溶液を作った。

ノニルフェノールエトキシレート (NP1~4EO: EO 基1~4個) 標準原液: 東京化成試薬ポリエチレングリコールモノ-4-ノニルフェニルエーテル ($n \approx 2$) をメタノールに溶かして1,000mg・l⁻¹溶液を作った。

ノニルフェノール (NP) 標準原液: 東京化成試薬4-ノニルフェノールをメタノールに溶かして1,000mg・l⁻¹溶液を作った。

オクチルフェノール (OP) 標準原液: 東京化成試薬4-tert-オクチルフェノールをメタノールに溶かして1,000mg・l⁻¹溶液を作った。

それぞれの標準原液 (1,000mg・l⁻¹) を混合希釈して100mg・l⁻¹, 10mg・l⁻¹の混合標準溶液を作った。

メタノール, アセトニトリル: 和光純薬製高速液体クロマトグラフィー用

ヘキサン, クロロホルム: 和光純薬製残留農薬試験用精製水: 蒸留水製造装置 (Yamato 社製 Autostill WG 35) で得られた蒸留水をミリ Q-SP (日本ミリポア株式会社) に通した水を用いた。

その他の試薬は特級品をそれぞれ用いた。

2.3 装置

高速液体クロマトグラフ装置: 島津 LC-10A に蛍光検出器 RF-550 を用いた。また, LAS 測定には Waters 社製 LC, 検出器はフォトダイオードアレイ (996) を用いた。

ガスクロマトグラフ質量分析装置: ヒューレットパッカード社製5970型

固相抽出カートリッジ：Waters 社製 Sep-Pak Plus C₁₈, Sep-Pak Plus シリカ

加圧型固相抽出装置：Waters 社製 Sep-Pak コンセントレータ

遠心形フリーズドライヤー：ヤマト社製 RC-11

2.4 分析方法

2.4.1 水試料の前処理

下水処理場放流水200ml, 河川水500ml をガラス繊維濾紙 (ワットマン GF/B, 孔径1.0 μ m) で濾過し, メタノール 5 ml, 精製水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360mg) に Sep-Pak コンセントレータを用いて10ml $\cdot$ min⁻¹ の速度で通水した。その後 C₁₈ カートリッジは精製水10ml で洗浄し, 3,000rpm で10分間遠心脱水後, メタノール 4 ml で溶出した。溶出メタノール液を遠心形フリーズドライヤーで濃縮後, 窒素ガスで乾固し, メタノールで溶かして1,000倍濃縮液を作り, HPLC に20 μ l 注入した。また, 一部ヘキサンで溶かしたものを GC/MS による確認用試料とした。

2.4.2 底泥試料の前処理

Fig. 3 に前処理法を示した。湿泥 (10g~20g) にメタノール100ml を加え水浴上で1時間還流後, メタノール抽出液は濾紙 5 B で濾過し, 残渣に再びメタノール100ml を加え1時間還流を繰り返した。メタノール抽出液を合わせ, メタノールで200ml に定容した。そのメタノール抽出液100ml をホットプレート上でゆるやかに乾固し, ヘキサンに溶解させた。その後, Sep-Pak Plus シリカカートリッジ (樹脂量690mg) に通して, ヘキサン：クロロホルム (80：20) 10ml で洗浄し, 第1分画としてクロロホルム 6 ml, 第2分画としてクロロホルム：メタノール (80：20) 6 ml, 第3分画としてはメタノール 5 ml で分画を行い, それぞれの分画液は遠心形フリーズドライヤーで濃縮後, 窒素ガスで乾固し, メタ

ノール 1 ml に溶かして HPLC 用試料を作成した。また, 第1分画の一部をヘキサンに溶かしたものを GC/MS による確認用試料とした。なお, 第1分画では OP, NP, NP1~4EO, 第2分画では NPnEO と LAS, 第3分画で LAS が分離され, 各分画液について測定を行った。

2.4.3 HPLC 測定条件

① OP, NP, NP1~4EO の測定条件

カラム：Inertsil Ph (4.6 $\times$ 150mm) ジーエルサイエンス社製

溶離液：メタノール：水 (70：30)

流速：1.0ml $\cdot$ min⁻¹

温度：40 $^{\circ}$ C

測定波長：Ex 225nm, Em 300nm

② NPnEO の測定条件

カラム：Lichrosorb RP-8 (4.6 $\times$ 250mm)

溶離液：メタノール：水 (80：20)

流速：1.0ml $\cdot$ min⁻¹

温度：40 $^{\circ}$ C

測定波長：Ex 225nm, Em 300nm

③ LAS の測定条件

カラム：Develosil ODS (4.6 $\times$ 250mm) 野村化学社製

溶離液：0.1M NaClO₄水溶液：アセトニトリル (40：60)

流速：1.0ml $\cdot$ min⁻¹

温度：40 $^{\circ}$ C

測定波長：UV 225nm

2.4.4 GC/MS 測定条件

装置：HP 5970

カラム：HP-5 MS

(長さ30m, 内径0.25mm, 膜厚0.25 μ m)

カラム温度：50 $^{\circ}$ C (2 min) — 20 $^{\circ}$ C $\cdot$ min⁻¹ —

200 $^{\circ}$ C (2 min) — 5 $^{\circ}$ C $\cdot$ min⁻¹ —

260 $^{\circ}$ C (1 min) — 20 $^{\circ}$ C $\cdot$ min⁻¹ —

280 $^{\circ}$ C (4.5min)

注入口温度：230 $^{\circ}$ C

トランスファーライン温度：280 $^{\circ}$ C

キャリアーガス：He (10 psi)

測定モード：SIM モード

イオン化電圧：70eV

モニターイオン

OP : m/z 135 (定量用) 206 (確認用)

NP : m/z 135 (定量用) 149 (確認用)

NP1EO : m/z 179 (定量用) 193 (確認用)

NP2EO : m/z 223 (定量用) 237 (確認用)

3. 結果および考察

3.1 HPLC による APE および分解生成物の分離

HPLC による APE 型非イオン界面活性剤の定量法としては, 順相カラムを用いグラジエント分析法でエトキシ基の数の違いによって分離する方法と, 逆相カラムを用いアルキル基の炭素数の違いによって分離する方法が報告されている^{24~28)}。本実験では逆相カラムを用いて定量する方法について検討した。既往の方法において逆相

Fig. 3 Pretreatment of sediment

カラムとして C8 カラムが用いられていることから, Lichrosorb RP-8 を用いて, 移動相としてメタノール: 水 (80: 20), 紫外吸収277nm で標準物質を測定した結果を Fig. 4 に示した。OP, OPnEO, NP, NP1~4EO, NPnEO のそれぞれの標準物質のピークは 7 分から 10 分の間に近接しており, 個々のピークを分離して定量することは困難であった。

次に, C8 カラムより保持が弱くて C4 程度の保持力を

Fig. 4 HPLC chromatogram of APE and their metabolites standards ($100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) conditions: column, Lichrosorb RP-8; eluent, methanol: water(80: 20); detector, UV detector (277nm)

Fig. 5 HPLC chromatogram of APE and their metabolites standards (A) NPNnEO standard ($100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) (B) OP, NP and NP1-4EO mixed standards ($10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) (C) NP1-4EO standard ($50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) conditions: column, Inertsil Ph; eluent, methanol: water (70: 30) detector, fluorescence detector (Ex 225nm, Em 300nm)

持つフェニル基を化学結合させた Inertsil Ph カラムでの分離を, 移動相としてメタノール: 水 (70: 30), 蛍光検出器 (Ex 225nm, Em 300nm) を用いて検討した。Fig. 5 に APE および分解生成物のクロマトグラムを示した。Fig. 5(A) より NPNnEO は EO 基の数により 19 分から 44 分の間に多数のピークに分離され, 個々のピークの同定や定量は困難であった。このため NPNnEO については前述の Lichrosorb RP-8 カラムを用い, 先にあらわれる OP, OPnEO, NP, NP1~4EO を分画して (Fig. 3) 除いた試料について定量を行った。

Fig. 5(C) は東京化成試薬ポリエチレングリコールモノ-4-ノニルフェニルエーテル ($n=2$) のクロマトグラムで, EO 基が 1 個のノニルフェノールモノエトキシレート (NP1EO) から 4 個のノニルフェノールテトラエトキシレート (NP4EO) からなる混合物質であることがわかった。したがって, それぞれのピーク面積の和を求めて含量 (NP1~4EO) として定量を行った。なお, GC/MS, GC/FID によりこの標準物質を測定して組成比の確認を行った結果, NP1EO: 31.8%, NP2EO: 43.1%, NP3EO: 19.9%, NP4EO: 5.1% となり HPLC の組成比 (各々 31.5%, 40.6%, 18.7%, 9.2%) とよく一致した。また, OPnEO は APE の内の 1 割以下であるという報告²⁹⁾があり, 今回は測定対象から除いた。

3.2 検量線

OP, NP, NP1~4EO については Fig. 5(B) に示したような混合標準溶液のクロマトグラムのピーク面積から, NPNnEO は Lichrosorb RP-8 カラム (Fig. 9B) によるピーク面積から検量線を作成し Fig. 6 に示した。いずれも $50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ まで高い直線性を示した。また HPLC 注入時の検出限界濃度は OP $0.1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, NP および NP1~4EO は $0.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, NPNnEO は $1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。水試料の場合は 1,000 倍に濃縮して測定するため定量限界値は OP $0.1\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, NP および NP1~4EO は $0.5\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, NPNnEO は $1\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ である。

3.3 実試料への添加試験

水試料として, 蒸留水および下水処理場放流水 200ml に OP, NP, NP1~4EO のメタノール標準溶液 ($10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) をそれぞれ 1ml 添加して Sep-Pak Plus C₁₈ カート

Fig. 6 Calibration curves of OP, NP, NP1-4EO and NPNnEO by HPLC

リッジを通して固相抽出を行い、HPLCで測定した結果をTable 1に示した。OP, NPは回収率が76%以上、RSV. (relative standard deviation) も満足できる結果であったが、NP1~4EOは回収率が多少低かった。

底泥試料についてはSep-Pak Plus シリカカートリッジに通す前のヘキサン溶液(3地点の底泥)にOP, NP, NP1~4EO, NPnEOのヘキサン標準混合溶液(OPは $1.0\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, その他 $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)を1 ml添加してFig. 3のように分画を行い、HPLCで測定して回収率を求めた。その結果をTable 2に示した。OP, NPは86%以上の回収率で満足できる結果であった。NPおよびNP1~4EOは回収率が100%を越えたものもあった。Fig. 7から明らかなように、クロマトグラム上には夾雑物質のピークが重なっており、それらの影響やベースラインの

Table 1 Recovery and precision of OP, NP and NP1-4EO in water samples by HPLC

sample	recovery (%)		
	OP	NP	NP1~4EO
distilled water	88	77	67
effluent*	89	76	70
relative standard deviation (%)			
distilled water	1.7	2.4	5.5
effluent*	1.7	3.5	5.2

(n=5)

* effluent of municipal sewage-treatment plant
200ml of water sample was spiked with $10\mu\text{g}$ of mixed standard solution and was passed through a C_{18} cartridge.

取り方による誤差が考えられた。また、OP, NP, NP1~4EO, NPnEOのヘキサン標準混合溶液をSep-Pak Plus シリカカートリッジで分画した回収率(Table 2の最下段)でもNP1~4EOは100%以上であった。これはNPnEO標準物質に含まれているNP3EOおよびNP4EOを測定した結果であり、NPnEOの回収率が低かった一因でもありと考えられる。底泥からのNPnEOの回収率には差があり、47%と低いものもあった。このようにSep-Pak Plus シリカカートリッジによるNPnEO回収率が低かった原因については、前述したようにNPnEO中のNP3EOおよびNP4EOが前の分画液(第1分画液)で測定されたことや、NPnEO中の高極性成分についてSep-Pak Plus シリカカートリッジからの溶出が完全に行われなかったことなどが考えられる。また、今回は底泥中のLASについては回収率を求めなかった。横山ら³⁰⁾は、底質中のLASの測定について、Sep

Table 2 Recovery of OP, NP, NP1-4EO and NPnEO in sediments by HPLC

sample	recovery (%)			
	OP	NP	NP1~4EO	NPnEO
sediments				
a	100	118	123	85
b	87	102	134	74
c	90	86	95	47
standard	95	89	105	76

(n=1)

Hexan solution before cleanup procedure was spiked with mixed standards (OP $1\mu\text{g}$, the other $10\mu\text{g}$) and was passed through a silica cartridge.

Fig. 7 HPLC chromatogram of environmental samples
(A) effluent of municipal sewage-treatment plant (sampling point 1)
(B) river water (sampling point No. 4)
(C) sediment (sampling point F)
HPLC conditions are described in Fig. 5

-Pak シリカカートリッジでクリーンアップして、メタノールで溶出して、回収率は95%以上であったと報告している。しかし、LAS は NPnEO よりさらに極性が高いため、本実験条件では NPnEO と同様に回収率が低いことが予想される。LAS および NPnEO の Sep-Pak Plus シリカカートリッジによる定量については今後も検討する必要がある。

3.4 環境中の測定結果

下水処理場放流水、河川水、底泥を測定した HPLC クロマトグラムを Fig. 7 に示した。なお、下水処理場放流水、河川水については GF/B で汙過して測定した溶存態のものである。

Table 3 に名古屋市内15カ所の下水処理場放流水中の OP, NP, NP1~4EO, LAS の測定結果を示した。NPnEO ($n \geq 5$) はどの処理場放流水からも検出されず、分解生成物の NP1~4EO ($0.6 \sim 89 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$), NP ($1 \sim 7.7 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) が検出され、OP もわずかに ($0.1 \sim 0.53 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) 検出された。

NP1~4EO が NP より濃度が高い処理場が多くみられた。特に 1 処理場の NP1~4EO は $22 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ('96.11月), $89 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ('97.1月) と 2 度の測定結果とも高濃度に検出された。本調査により下水処理水から APE が検出されず、APE より毒性の高い分解生成物が検出されたことから、その発生源を調査し、APE の使用削減対策を行うことが今後望まれる。

LAS は下水処理により99%以上除去されるといわれているように³¹⁾、調査した下水処理場放流水では LAS 濃度が $1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下の場合が多く、活性汚泥処理による LAS の除去を確認することができた。しかし、LAS が検出 ($45 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) された処理場 (j: '96.11月) もあり、再度測定した結果は $1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下 (j: '97.1月) であったように LAS の処理効率には変動が考えられ、下水処理場放流水も河川への LAS の負荷の一因となっている。

Table 4 に河川水中の OP, NP, NP1~4EO, LAS の測定結果を示した。NP1~4EO ($< 0.5 \sim 34 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$), NP

($< 0.5 \sim 2.6 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) が検出され、OP もわずかに ($< 0.1 \sim 0.41 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) 検出された。また、NP1~4EO が NP より濃度が高いという下水処理場放流水と同じような傾向が見られた。名古屋市内はほとんどが下水処理区域となっており、調査地点の河川では下水処理水の占める割合が大きいことや、NP は嫌氣的分解により生成するため、河川水中では NP1EO までの分解で止まると思われることから、これらの分解生成物の汚染はほとんどが下水処理場放流水に由来すると思われる。特に地点 No. 4 は前述の 1 下水処理場のすぐ下流に位置しているため、NP1~4EO の濃度が $34 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ と高濃度に検出され (1997年2月), LAS の濃度より高かった。また、地点 No. 5 および No. 6 は未処理な生活雑排水等が流入するため、LAS 濃度が常に高く ($56 \sim 667 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$), 流入した APE は河川水中で分解されて、NP1~4EO も高濃度 ($2.9 \sim 10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) に検出された。

NPnEO ($n \geq 5$) は地点 No. 6 でのみピークが認められたため (Fig. 8-A), Lichrosorb RP-8 カラムを用いて定量を試みた (Fig. 8-B)。しかし、NP1~4EO のピークが重なって NPnEO ($n \geq 5$) の定量は困難であった。従って河川水中の NPnEO の定量にも Fig. 3 に示した底泥の分析法のように分画を行い、NPnEO を分離して測定する方法などを今後検討する必要がある。

地点 No. 7 の河口部の名古屋港 9 号地では、NP1~4EO, NP, OP いずれも検出されなかった。海水の混合による希釈、分解、粒子への吸着と沈降等により濃度が低下したためと考えられる。

Table 5 に底泥中の OP, NP, NP1~4EO, NPnEO ($n \geq 5$), LAS および熱熱減量の測定結果を示した。底泥中からは NP1~4EO ($0.4 \sim 11 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dry sediment}$), NP ($0.5 \sim 21 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dry sediment}$), OP ($0.03 \sim 1.5 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dry sediment}$) が河川水より数百倍高濃度で検出され、底泥への吸着による多量の蓄積が認められた。また、

Table 3 OP, NP, NP1-4EO and LAS concentrations in effluents of municipal sewage-treatment plants

sample		concentration ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)			
point No.	date	OP	NP	NP1~4EO	LAS
a	96.11	0.29	4.4	5.1	7
b	96.9	0.26	1.7	2.3	-
c	96.9	0.29	4.9	9.7	-
d	96.9	0.11	1.9	3.7	-
e	96.10	0.31	3.8	3.5	<1
f	96.11	ND	1.9	3.8	<1
g	96.11	ND	4.2	0.6	8.6
h	96.11	0.17	2.7	4.8	<1
i	96.11	0.16	2.1	4.6	14
j	96.11	0.37	4.6	2.9	45
k	96.11	0.14	4.2	1.8	<1
l	96.11	0.10	2.2	22	<1
m	96.11	0.53	2.8	6.4	<1
n	96.12	ND	2.9	1.7	<1
o	97.1	0.20	1.0	8.8	1.7
j	97.1	0.29	2.5	11	<1
l	97.1	0.11	7.7	89	<1

ND : not detected

Table 4 OP, NP, NP1-4EO and LAS concentrations in river waters

sample	concentration ($\mu \text{ g } \cdot \text{ l }^{-1}$)			
point No.	OP	NP	NP1~4EO	LAS
(November 1996)				
1	ND	0.66	0.51	5
2	0.11	<0.5	<0.5	6
3	0.39	0.65	11	5
4	<0.1	1.20	10	4
5	0.22	0.50	2.9	98
6	0.15	0.59	5.1	180
7	ND	ND	ND	2
8	0.27	1.8	4.7	1
9	0.18	0.47	1.1	17
10	0.41	0.67	4.6	16
11	0.16	1.1	4.7	29
(February 1997)				
1	ND	ND	ND	15
2	ND	ND	<0.5	7
3	ND	ND	ND	12
4	ND	2.6	34	5
5	ND	0.84	9.9	56
6	ND	ND	10	667

ND : not detected

Fig. 8 HPLC chromatogram of river water (sampling point No. 6)
(A) HPLC conditions are described in Fig. 5
(B) HPLC conditions: column, Lichrosorb RP-8; eluent, methanol: water (80: 20); detector, fluorescence detector (Ex 225nm, Em 300nm)

Fig. 9 HPLC chromatogram of NPnEO
(A) sediment (sampling point F)
(B) NPnEO standard (10mg·l⁻¹)
HPLC conditions are described in Fig. 8(B)

Table 5 OP, NP, NP1-4EO, NPnEO and LAS concentrations in sediments

sample point No.	concentration (μg · g ⁻¹ · dry sediment)					
	OP	NP	NP1~4EO	NPnEO	LAS	Ign. loss*
A	0.37	21	7.6	2.3	57	15
B	0.15	3.6	0.8	0.91	1.4	7.6
C	0.21	9.8	6.2	0.99	52	6.2
D	0.06	1.5	6.9	0.44	23	7.8
E	0.08	1.4	1.1	0.18	7.1	5.3
F	1.5	10	11	2.7	52	6.6
G	0.15	6.7	0.9	0.58	13	8.0
H	0.03	1.4	3.8	0.43	19	5.3
I	ND	0.5	0.4	0.10	ND	10
J	0.04	1.8	6.5	0.62	31	10

ND : not detected
* Ignition loss (%)

底泥中からは Fig. 9(A)に示したように NPnEO (n ≥ 5) (0.10~2.7μg·g⁻¹·dry sediment) も検出された。下水処理場放流水や河川水と違い、底泥中では NP が NP1~4EO より濃度が高い地点が多くみられ、NP が NP1~4EO より疎水性が大きいため³²⁾底泥中に吸着されやすいことや、嫌気の状態下で NP が生成していることなどが推察された。

一方、こうした APE 分解生成物の水生生物の影響としては、底泥をおおっている藻類中の NP, NP1EO, NP2EO の濃度は底泥よりも 3~10倍高いという報告²¹⁾, *Cladophora glomerata* への NP, NP1EO, NO2EO の生物濃縮係数 (bioconcentration factor) がそれぞれ 10,000, 200, 500という報告³³⁾, NP の毒性を示す NOEC (No Observable Effect Concentration) で最も小さい値は3.9μg·l⁻¹ (mysid shrimp, chronic effect on growth rate) という報告¹³⁾などがある。今回の調査結果で河川水中の NP の最高値は2.6μg·l⁻¹であったことや、底泥中に NP および NP1~4EO が多量に蓄積していたことなどが判明し、これらの物質による水生生物への影響が懸念される。したがって引き続き環境中の APE およびそ

の分解生成物の挙動を把握する調査が必要である。

4. ま と め

APE および分解生成物の分析法の検討を行い、名古屋市内の下水処理場放流水、河川水、底泥中の濃度を測定して、次のような結果が得られた。

1) 前処理として、水試料は Sep-Pak Plus C₁₈カートリッジによる固相抽出を、底泥試料はメタノール抽出後 Sep-Pak Plus シリカカートリッジで分画を行い、OP, NP, NP1~4EO, NPnEO を逆相カラムを用いた HPLC で定量し、GC/MS で確認した。

2) 下水処理場放流水からは NPnEO (n ≥ 5) は検出されず、その分解生成物の NP4EO, NP3EO, NP2EO, NP1EO, NP, OP が検出された。NP1~4EO が NP より濃度が高い傾向がみられた。

3) 河川水中からも NP4EO, NP3EO, NP2EO, NP1EO, NP, OP が検出され、下水処理場放流水と同様な傾向がみられ、これらの物質の汚染は下水処理場放流水に由来するものと思われる。未処理な排水等が流入する河川でのみ NPnEO (n ≥ 5) が検出されたが、定量法は今後の検討課題である。

4) 底泥中からは NPnEO (n ≥ 5) も検出され、NP4EO~NP1EO, NP, OP が河川水中より数百倍多く検出され、蓄積が認められた。また、下水処理水や河川水と違い、NP が NP1~4EO の濃度より高い地点が多く見られた。これら APE 分解生成物の毒性からみて、水環境への影響が懸念される。

(原稿受付 1997年 9 月17日)
(原稿受理 1998年 2 月 9 日)

引 用 文 献

1) 化学工業日報社 (1996年版) 化学工業年鑑。
2) 日本油脂化学協会編 (1990) 油脂化学便覧, 丸善。
3) 通商産業大臣官房調査統計部編 (1996年版) 化学工業統計年鑑。

- 4) 小林勇 (1995) 非イオン系合成洗剤—その生態毒性と環境影響, 合同出版, 東京.
- 5) 菊池幹夫, 渡辺のぶ子, 小河原道正, 紺野良子, 桜井博, 中島秀和 (1988) 東京都内河川水中の界面活性剤の濃度分布と挙動, 水質汚濁研究, **11**, 248-256.
- 6) 伊藤伸一, 節田節子, 宇都宮暁子, 内藤昭治 (1979) 化学物質の生分解度試験に関する研究 (第2報), 油化学, **28**, 59-64.
- 7) 環境庁環境保健部保健調査室 (1979) ケミカルアセスメントアニュアルレポート化学物質と環境.
- 8) Giger, W., Stephanou, E. and Scaffner, C. (1981) Persistent organic chemicals in sewage effluents: I, Identifications of nonylphenols and nonylphenolethoxylates by glass capillary gas chromatography/mass spectrometry, *Chemosphere*, **10**, 1253-1263.
- 9) Ahel, M., Giger, W. and Koch, M. (1994) Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment I, Occurrence and transformation in sewage treatment, *Water Research*, **28**, 1131-1142.
- 10) Ahel, M., Giger, W. and Schaffner, C. (1994) Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment II, Occurrence and transformation in rivers, *Water Research*, **28**, 1143-1152.
- 11) Kvestak, R., Terzic, S. and Ahel, M. (1994) Input and distribution of alkylphenol polyethoxylates in a stratified estuary, *Marine Chemistry*, **46**, 89-100.
- 12) Naylor, C.G., Miere, J.P., Adams, W.J., Weeks, J.A., Castaldi, F.J., Ogle, L.D. and Romano, R.R. (1992) Alkylphenol ethoxylates in the environment, *Journal of American Oil Chemists' Society*, **69**, 695-703.
- 13) Naylor, C.G. (1992) Environmental fate of alkylphenol ethoxylates, *Soap Cosmetics Chemical Specialities*, **68**, 27-31, 72.
- 14) Blackburn, M.A. and Waldock, M.J. (1995) Concentrations of alkylphenols in rivers and estuaries in England and Wales, *Water Research*, **29**, 1623-1629.
- 15) Giger, W., Brunner, P.H. and Schaffner, C. (1984) 4-Nonylphenol in sewage sludge: Accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants, *Science*, **225**, 623-625.
- 16) Sweetman, A.J. (1994) Development and application of a multi-residue analytical method for the determination of n-alkanes, linear alkylbenzenes, polynuclear aromatic hydrocarbons and 4-nonylphenol in digested sewage sludges, *Water Research*, **28**, 343-353.
- 17) Mcleese, D.W., Zitko, V., Sergeant, D.B., Burrige, L. and Metcalfe, C.D. (1981) Lethality and accumulation of alkylphenols in aquatic fauna, *Chemosphere*, **10**, 723-730.
- 18) Granmo, A., Ekelund, R., Magnusson, K. and Berggren, M. (1989) Lethal and sublethal toxicity of 4-nonylphenol to the common mussel, *Environmental Pollution*, **59**, 115-127.
- 19) Wahlberg, C., Renberg, L. and Wideqvist, U. (1990) Determination of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates as their pentafluorobenzoates in water, sewage sludge and biota, *Chemosphere*, **20**, 179-195.
- 20) Ekelund, R., Granmo, A., Berggren, M. and Bergman, A. (1990) Bioaccumulation of 4-nonylphenol in marine animals, A re-evaluation, *Environmental Pollution*, **64**, 107-120.
- 21) Marcomini, A., Pavoni, B., Sfriso, A. and Orio, A.A. (1990) Persistent metabolites of alkylphenol polyethoxylates in the marine environment, *Marine Chemistry*, **29**, 307-323.
- 22) Jobling, S., Sumpter, J.P., Sheahan, D., Osborne, J.A. and Matthiessen, P. (1996) Inhibition of testicular growth in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **15**, 194-202.
- 23) Jobling, S. and Sumpter, J.P. (1993) Detergent components in sewage effluent are weakly estrogenic to fish: An in vitro study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes, *Aquatic Toxicology*, **27**, 361-372.
- 24) Ahel, M. and Giger, W. (1985) Determination of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in environmental samples by high-performance liquid chromatography, *Analytical Chemistry*, **57**, 1577-1583.
- 25) Ahel, M. and Giger, W. (1985) Determination of nonionic surfactants of the alkylphenol polyethoxylate type by high-performance liquid chromatography, *Analytical Chemistry*, **57**, 2584-2590.
- 26) Marcomini, A., Stelluto, S. and Pavoni, B. (1989) Determination of linear alkylbenzenesulphonates and alkylphenol polyethoxylates in commercial products and marine waters by reversed- and normal-phase HPLC, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **35**, 207-218.
- 27) Marcomini, A. and Giger, W. (1987) Simultaneous determination of linear alkylbenzenesulphonates, and nonylphenol by high-performance liquid chromatography, *Analytical Chemistry*, **59**, 1709-1715.
- 28) Marcomini, A., Capri, S. and Giger, W. (1987) Determination of linear alkylbenzenesulphonates, alkylphenol polyethoxylates and nonylphenol in waste water by high performance liquid chromatography after enrichment on octadecyl-silica, *Journal of Chromatography*, **403**, 243-252.
- 29) 菊池幹夫, 池袋清美, 本波裕美 (1994) 東京都内河川水中の非イオン界面活性剤濃度, 東京都環境科学研究所年報, 71-74.
- 30) 横山ひろみ, 川田邦明, 渋谷信雄 (1988) Sep-Pak シリカカートリッジをクリーンアップに用いた HPLC による底質中の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩の定量, 衛生化学, **34**, 291-294.
- 31) Brunner, P.H., Capri, S., Marcomini, A. and Giger, W. (1988) Occurrence and behaviour of linear alkylbenzenesulphonates, nonylphenol, nonylphenol mono- and nonylphenol diethoxylates in sewage and sewage sludge treatment, *Water Research*, **22**, 1465-1472.
- 32) Ahel, M. and Giger, W. (1993) Aqueous solubility of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates, *Chemosphere*, **26**, 1461-1470.
- 33) Ahel, M., Mcevoy, J. and Giger, W. (1993) Bioaccumulation of the lipophilic metabolites of nonionic surfactants in freshwater organisms, *Environmental Pollution*, **79**, 243-248.