

[資料]

県内河川水中の非イオン界面活性剤ノニルフェノールエトキシレート及びアルコールエトキシレート(C12AEs)

斎藤茂雄 金主鉉 伊田健司 鈴木章

1 はじめに

近年、非イオン界面活性剤の使用量は陰イオン界面活性剤を上回り、広範な分野で使用されている。しかし、環境中での存在量や存在形態の報告は極めて少ない。そこで、生産量が最も多いアルコールエトキシレート(AE(n))と環境毒性が強いノニルフェノールエトキシレート(NPnEO)に着目し(図1)、4種類の類型河川を選定して夏と冬に測定した。上記の界面活性剤は、原料にエチレンオキシド(以下、EOと略す)を付加重合させて得られるが、環境中ではEO付加モル数は20以下のものが存在すると言われている。

水生生物への生態毒性はEO付加モル数と関係し、EO付加モル数が小さくなると、疎水性が増すため毒性が大きくなる傾向にある。したがって、濃度測定だけでなくEO付加モル数の分布状態を把握することも重要である。なお、AE(n)は、炭素数10~18の高級アルコール原料から合成されるが、ここでは図1に示す炭素数12の最も一般的なものを対象とした。

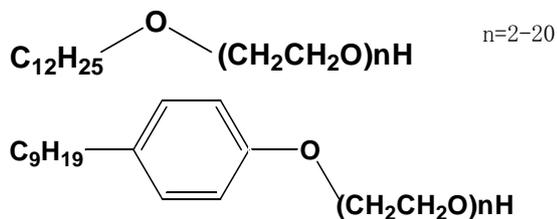


図1 C12AE(n)及びNPnEOの構造

2 調査方法

2.1 試料

2000年8月と2001年1月に、表1に示した地点で河川水を採取した。水試料は氷冷して実験室に持ち帰った後、直ちに図2に従って前処理を行った。

2.2 LC/MS測定

測定条件は以下のとおりである。

LC機器: Waters社製Separations module 2690

カラム型式: Shodex Mspak GF-310 4E(4.6×250mm)

表1 採水地点及び水温

地点記号	河川名	地点	類型	夏(°C)	冬(°C)
1P	荒川	親鼻橋	A	22.1	4.1
2P	荒川	久下橋	B	26.4	6.0
3P	荒川	治水橋	B	26.5	4.7
4Q	入間川	入間大橋	B	—	6.4
5R	越辺川	今川橋	A	—	6.9
6S	市野川	天神橋	B	—	1.9
7T	中川	道橋	C	29.0	5.2
8T	中川	豊橋	C	28.0	6.4
9U	綾瀬川	啜橋	C	28.6	6.7
10V	新河岸川	旭橋	E	23.7	12.6
11W	黒目川	東橋	E	25.9	10.7
12X	小山川	一の橋	A	27.4	8.7
13Y	槻川	槻川橋	B	—	1.1

—: 欠測

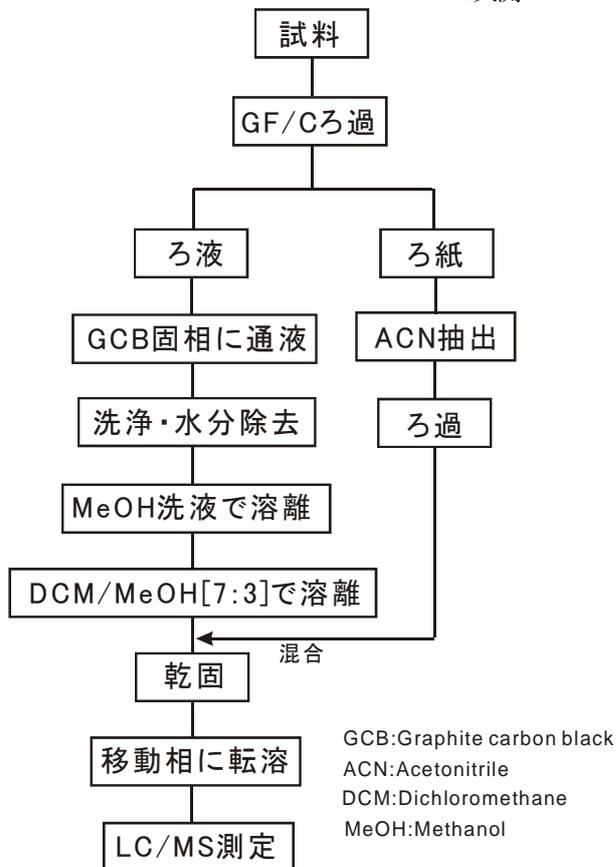


図2 前処理法フローチャート

GCB: Graphite carbon black
ACN: Acetonitrile
DCM: Dichloromethane
MeOH: Methanol

カラム温度:50℃
 移動相:A-20mM 酢酸アンモニウム
 B-アセトニトリル
 送液条件:A:B(70:30)(0分)→(50:50)(20分)→
 (70:30)(40分)
 流速:0.4ml/m
 試料注入量:40μL

MS機器:micromass ZMD
 イオン化:ESIポジティブ
 MS条件:SIRモニターイオン→[M+NH₄]⁺
 C₁₂AE(n) → n=2のとき m/z=292、nが一つ増える毎にm/zの値を44ずつ加算する
 NPN_nEO → n=2のとき m/z=326、nが一つ増える毎にm/zの値を44ずつ加算する
 ESI条件:キャピラリー電圧 2.5kV
 コーン電圧 30-40V
 脱溶媒ガス温度 330℃
 脱溶媒ガス流量 270L/hr
 イオンソースブロック温度 130℃

NPN_nEO標準品及びC₁₂AE(n)は、国立公衆衛生院(現、国立保健医療科学院)水道工学部から分与を受けた。濃度算出にあたっては、同部から提供された重量濃度分布表を基に実濃度に換算した。

3 結果及び考察

図3及び図4に測定値を点グラフで示した。C₁₂AE(n)はNPN_nEOよりも広範囲に分布しているため、濃度を対数表示とした。C₁₂AE(n)とNPN_nEOでは濃度単位が千倍異なることからわかるように、NPN_nEOの存在量が圧倒的であった。また、中央値で夏と冬を比較すると、年間を通じて排出量に変動が無いとする仮定の下では、C₁₂AE(n)の変化が大きいことから、NPN_nEOよりも生分解されやすいものと解釈された。

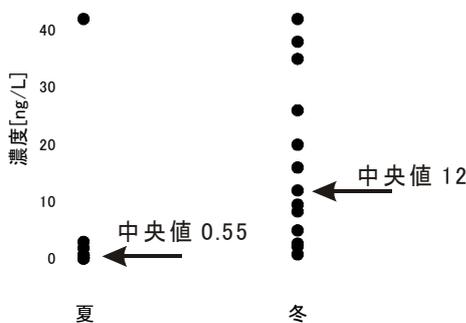


図3 C₁₂AE(n)の濃度分布

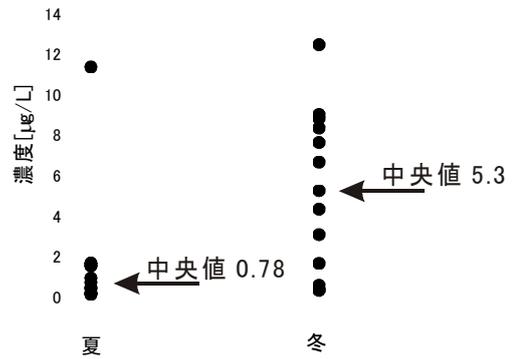
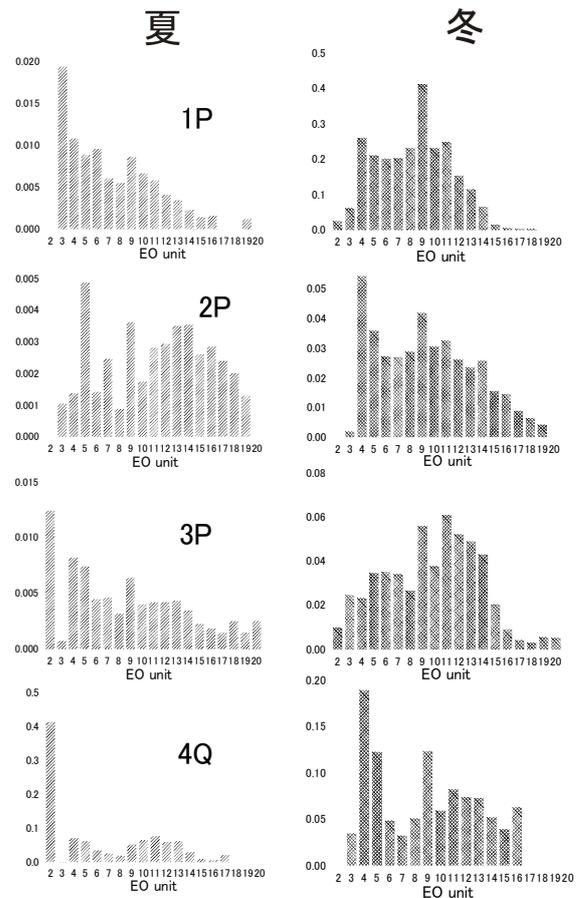


図4 NPN_nEOの濃度分布

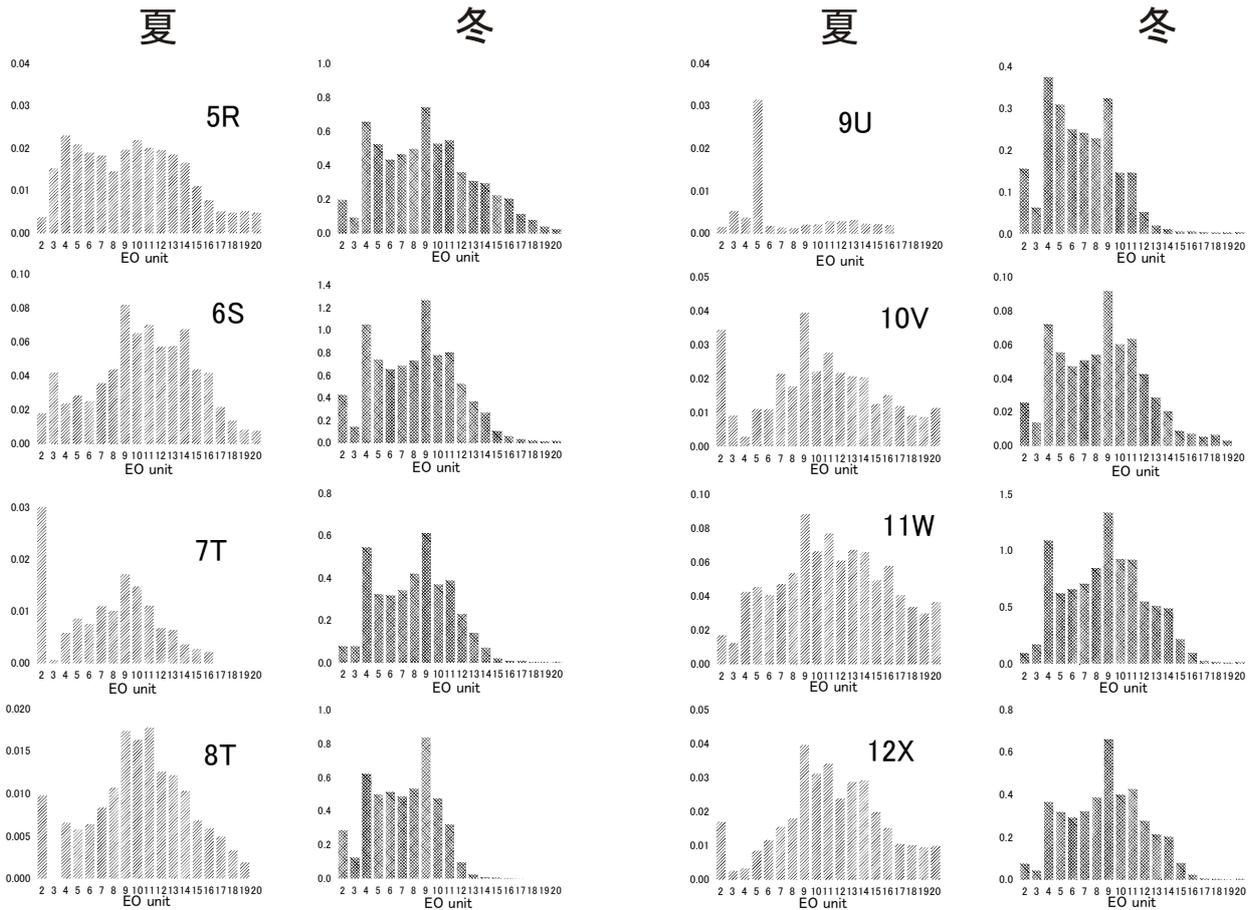
図5から図7まで、C₁₂AE(n)の2から20までのEOモル数分布を示した。左側が夏、右側が冬の分布である。なお、縦軸の濃度[μg/L]軸がそれぞれ異なるので注意が必要である。

まず、C₁₂AE(n)では、4Q(入間川、入間大橋)と10V(新河岸川、旭橋)地点以外は明瞭に冬の濃度が高かった。EO分布の夏冬のパターンを比較すると、1P、3P及び9Uに明瞭な相違が認められた以外は似通ったパターンであった。このこ



注:縦軸単位[ng]

図5 C₁₂AE(n)のEO分布の季節変動(1P-4Q)

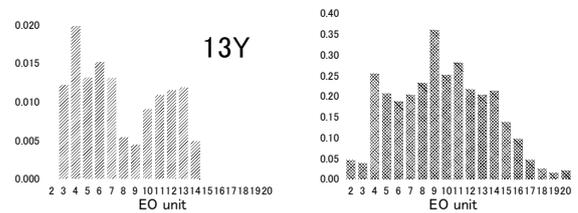


注:縦軸単位[ng]

図6 C₁₂AE(n)のEO分布の季節変動(5R-8T)

とは、発生源が採水地点の近くに存在しているため、十分な生分解を受けていないものと理解された。

次に、NPnEOについて比較を行った。図8及び図9に夏と冬の同族体分布を示した。7T、8T及び11Wでは、明瞭なパターンの違いが見られた。8Tは7Tの約37km下流の地点であるが、ほとんど類似したパターンを描いていることから、流下中に新たなNPnEOの流入はほとんどないことが示唆された。3P、6S及び9Uでは、EOが8~10に最大値を持つ山型の分布を夏と冬、変わりなく呈したことから、採水地点の近くに汚染源が存在する可能性が高い。また、夏では14~15以上の同族体は存在せず、EO鎖の多いものほど生分解されやすいことが示唆された。このことは、1P及び2Pでも同様に観察された。また、飛び抜けて高い数値を示した4Q(入間川、入間大橋)は、全国有数のNPnEO汚染地点に該当するらしく、平成11年の厚生省を中心とした「界面活性剤の水道水源水域及び利水過程における挙動と適正管理に関する検討委員会」による実態調査では82µg/Lであった¹⁾。さらに、注目を引くのは、4Q地点の冬のパターンはEO鎖4~5を頂点とすることである。このときの水温は6.4℃であるから、生分解はほとんど期待できないものと推察されるため、短鎖長オリゴマー分布を持った製品排水の流入が示唆された²⁾。



注:縦軸単位[ng]

図7 C₁₂AE(n)のEO分布の季節変動(9U-13Y)

4 まとめ

わが国ではLC/MSを使用した非イオン界面活性剤の分析は、まだ緒に就いたばかりなので、現在でもわずかなデータしか存在しない。この点で本調査も排出実態を把握する上で意義のあることと思われる。

なお、本調査では、NP1EO及びC₁₂AE(1)は低感度のため測定されていないが、最近AE(n)は、無水フタル酸で誘導体化することで、すべての同族体をLC/MSで測定できるようになったことを付記しておく。

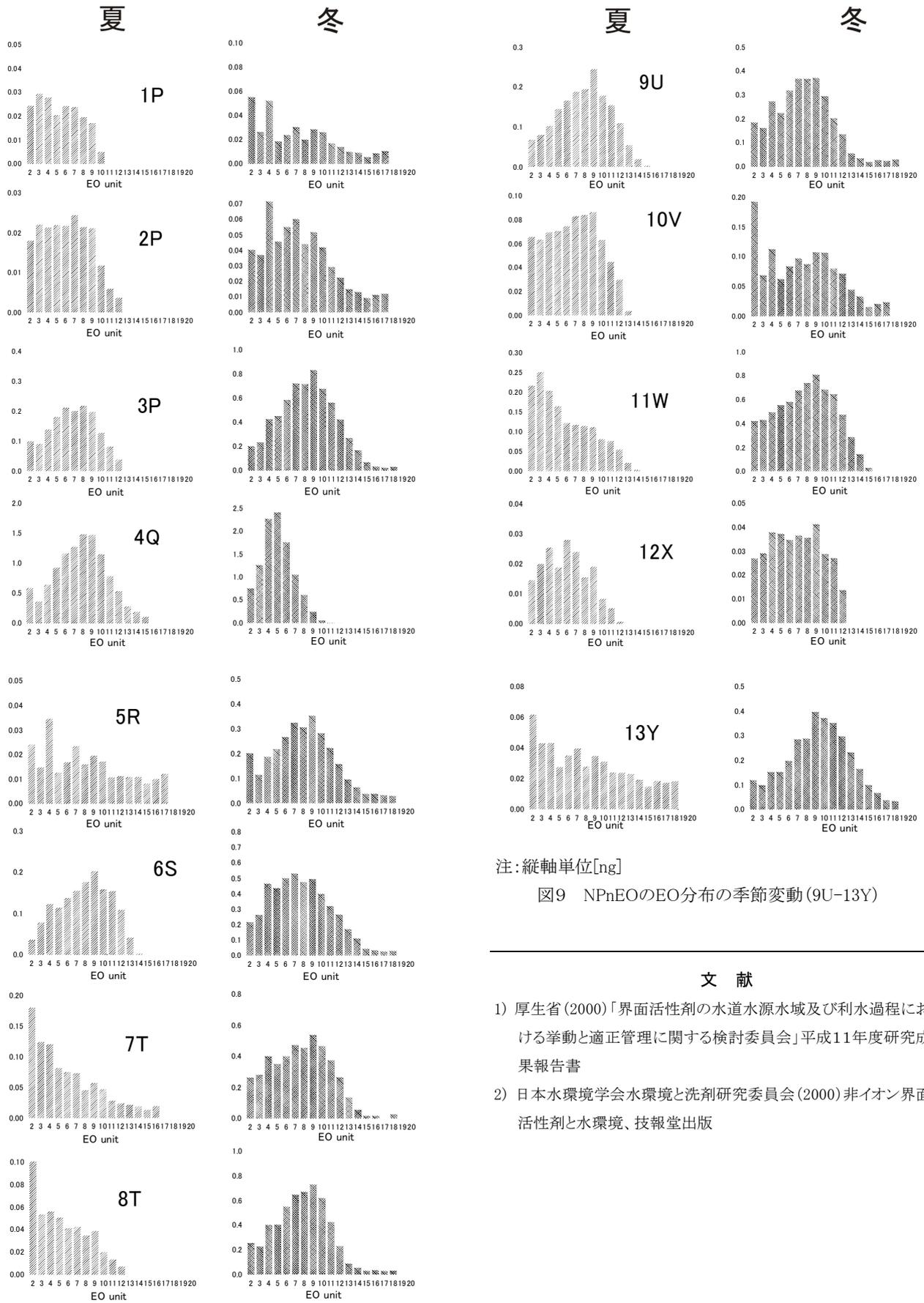
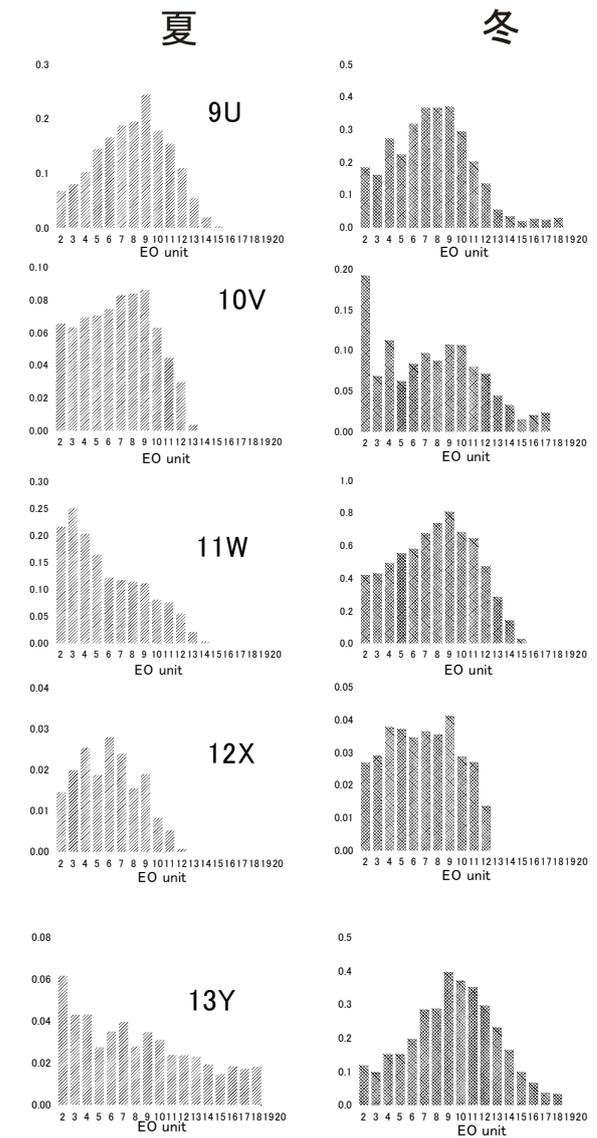


図8 NPnEOのEO分布の季節変動(1P-8T)



注:縦軸単位[ng]

図9 NPnEOのEO分布の季節変動(9U-13Y)

文献

- 1) 厚生省(2000)「界面活性剤の水道水源水域及び利用過程における挙動と適正管理に関する検討委員会」平成11年度研究成果報告書
- 2) 日本水環境学会水環境と洗剤研究委員会(2000)非イオン界面活性剤と水環境、技報堂出版