

ノニルフェノール化合物の河川ならびに海浜堆積層でのろ過過程

芝 恒男, 松本麻衣, 前田俊道, 古下 学

Filtration Process of Nonylphenol Compounds by Sediment of River and Coastal Area

Tsuneo Shiba, Mai Matsumoto, Toshimichi Maeda and Manabu Furushita

Abstract : A seawater mixture of nonylphenol-ethoxylate compounds, the number of their ethylene-glycol unit ranges from 1 to 18, was filtrated through a glass column that was packed with different particles. No compound was eluted from a column of hydrophobic-silica-gel particles with seawater. When the compounds were filtrated through a column of hydrophilic-silica-gel particle, the homologues with shorter-chained ethylene-glycol unit were eluted more rapidly than the homologues with longer chain. Elution pattern from a column of silty- and clayey-sediment particle was similar to that of the hydrophilic-silica-gel column. The adsorption of NPEO15, a longer-chained homologue, to sediment particles in suspension was not clearly different between silt/clayey sediment and sandy sediment, even though the relative ratio of surface area to weight is far different between them. Hence the retaining of nonylphenol compounds by sediment seemed to be performed by a mechanical trap in interstices of sediment, in addition to the sorption to particle surfaces.

Key words : sediment structure, nonylphenol, filtration, sea, river

緒 言

ノニルフェノールポリエトキシシレート (NPEOn) はノニルフェノールとエチレングリコールがエーテル結合した化合物で, 市販されてきた化合物はエチレングリコール鎖数の異なる同族体の混合物である。このNPEOnは非イオン性の界面活性剤として広く利用されてきたが, 環境中で微生物の働きを受けて外因性内分泌かく乱物質としての働きが疑われるノニルフェノール (NP) や, エチレングリコール鎖数が1~3のノニルフェノールオリゴエトキシシレート (オリゴNPEO) に変換される¹⁻⁴⁾。水中での濃度がpptレベルでしかないNPEOn化合物は, 水中よりも海浜砂や海底, 河川床の堆積物中の方が分解され易いと思われる。そこで本研究では河川床および海浜砂堆積層によるNPEOnの除去集積過程を明らかにする目的で, ガラスカラム法を用いて各NPEOn同族体の粒子への吸着能を, 現場堆積層粒子やシリカゲル粒子を用いて調べた。

材料と方法

粒子構造の解析

水産大学校周辺の海浜砂や河川の河口域の砂 (Fig. 1) を移植ゴテやエックマンバージ採泥器を使って集めた。こ

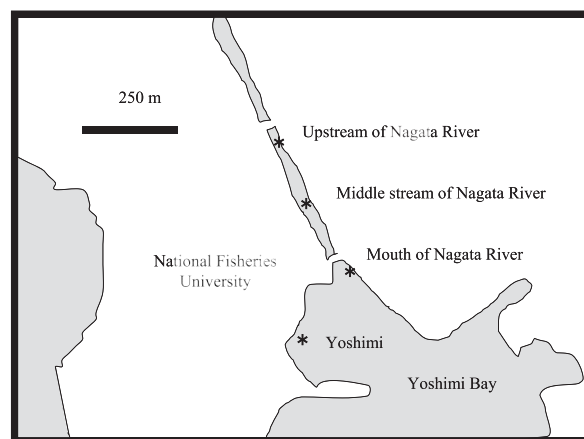


Fig. 1. Location of sampling site of sediment.

2008年12月15日受付. Received December 15, 2008.

水産大学校食品科学科 (Department of Food Science and Technology, National Fisheries University)

別刷り請求先 (Corresponding author) : tsuneo@fish-u.ac.jp

れを約10倍量の海水でスラリーとしたのち、孔径500 μm 、250 μm 、125 μm 、63 μm の篩で順次濾別し、直径が500 μm 以上の粒子を礫、500~250 μm の粒子を粗砂、250~125 μm の粒子を中粒砂、125~63 μm の粒子を細砂、63 μm の粒子をシルト・クレイとした。

分画後、105°Cで1時間乾燥し、常温に戻した後に重量を測定した。なお、永田川上流、中流域は、満潮時に海水で満たされる地帯である。

NPEOn同族体の粒子への吸着実験

0.3グラム量のシリカ粒子または海浜砂を内径8 mmのガラスカラムに詰め、これに20mlのノニルフェノール化合物液(10ppm Triton N101 : NPEO₁~NPEO₈の混合液)と、海水を通過させ、ろ液中のノニルフェノール化合物量の変化をHPLC法で調べた。なお、ろ液中からのノニルフェノール化合物は等量のクロロホルムで3回抽出し、抽出液を濃縮乾固したのちに再度1 mlのクロロホルムに再溶して分析に供した。

シリカ粒子として、極性のM. S. Gel D150-60A (旭エスアイテック; 粒径50-200 μm , 細孔4-12nm)を、また非極性のシリカ粒子Cosmosil 140C18-OPN (ナカライテスク; 粒径140 μm , 非エンドキャップ)を用いた。Cosmosil 140C18-OPNはシリカの水酸基に非極性のオクタデシル基が結合していることで、全体が非極性となっているが、オクタデシル基に結合しない極性の水酸基が残っており(つまり非エンドキャップ)、その結果、水と混じりあうことができる特性を備えている。つまり、カラム担体として用いても水をはじかない。

堆積層粒子や海浜砂としては吉見湾海浜砂や永田川河口域の砂浜堆積物を用いた。

HPLC分析法

Ahel and Giger⁵⁾の方法に準じて順相HPLCでNPEOn同族体の分析を行った。すなわち、Hypersil ASP-13 μm (100mm×3.2mm, スペルコ社)カラム、PU-1580ポンプ(日本分光)、UV-1575検出器(日本分光)を使用し、A液(ヘキサン/2-プロパノール; 98/2)とB液(2-プロパノール/超純水; 98/2)の2液グラジエントで溶出した。グラジエントは分析開始時、A液/B液比(98:2)から3分後にA液/B液比(86:14)となる直線プログラムで行った。検出波長は277nm、流速は1.5ml/minで行った。

結果および考察

粒子構造の解析

永田川上流、中流、河口堆積層ならびに吉見湾海浜砂の粒子組成を調べた結果をTable 1に示す。すなわち上流はシルト・クレイが52.1%、中流ではシルト・クレイの割合が34.4%で、河口に至るとシルト・クレイは10%台にまで減少し、かわりに細砂が73.5%に達していた。また吉見の海浜砂は中粒砂や細砂から構成されていた。

堆積層へのノニルフェノール化合物の保持

NPEOn同族体を極性のM. S. Gel D150-60Aシリカ粒子カラムでろ過し、ろ液中への溶出パターンを調べたところ、Fig. 2に示すような結果となった。すなわちエチレングリコール鎖が短くて非極性のノニルフェノール・モノエトキシレート(NPEO₁)や、NPEO₂、NPEO₃、NPEO₄などの短鎖NPEOnが早く溶出され、エチレングリコール鎖が12以上で極性の高いNPEOnはまったく溶出されず、エチレングリコール鎖数が5~9の中鎖NPEOnはゆっくりと

Table 1. %Percent size distribution of sediment particles

	Upstream	Middle Stream	Mouth	Yoshimi
	of Nagata River			
Gravel	1.2	21.2	3.0	0.3
Coarse sand	5.2	6.4	2.1	0.8
Middle sand	5.7	5.9	8.7	37.2
Small sand	35.7	32.1	73.5	61.7
Silt/Clay	52.1	34.4	12.7	0.2

溶出されるパターンとなった。中鎖以上のNPEOnについては一定以上が溶出されず、吸着クロマト的にシリカ粒子に保持されている傾向が見られた。一方、非極性のシリカ粒子Cosmosil 140C18-OPNを用いた実験では、NPEOn同族体化合物は一切溶出されなかった。

つぎに吉見湾海浜砂を用いて同様のNPEOn溶出実験を行ったところ、吉見からはNPEOnはすぐに溶出され、団粒構造が形成されにくい細砂や中粒砂で構成される海浜砂ではNPEOnが貯留されにくいことがわかった (Fig. 3)。

次に永田川河口ならびに河川床の堆積粒子をガラスカラ

ムに詰めて、NPEOn同族体混合物の濾過実験を行ったところ、上流では濾液が一切流れず、中流、河口ではFig. 4に示すようなNPEOnの溶出パターンが観察された。

すなわち河口堆積層ならびに中流域堆積層では非極性の短鎖NPEOnは速やかに溶出し、エチレングリコール鎖数が16以上の長鎖NPEOnは堆積層に吸着クロマト的に貯留し、溶出されにくい傾向が見られた。すなわち中流、河口の堆積物を構成する粒子の表面は極性が高いことが示唆された。またNPEO₁₂やNPEO₁₅について見ると、シルト・クレーの多い中流域堆積層で河口域の堆積層よりも多く保持

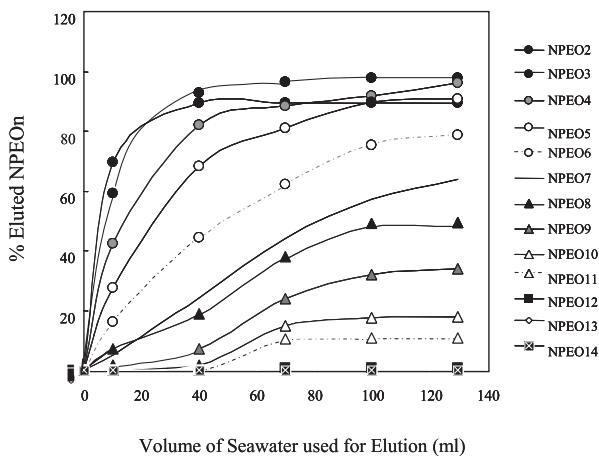


Fig. 2. Elution of nonylphenol compounds (NPEOn) from a column of hydrophilic-silica-gel particle. Numerals at the end of NPEO indicate the number of ethylene-glycol unit. "% Eluted NPEOn" was calculated from the ratio of eluted quantity to the quantity applied to the column. The ratio was calculated for each NPEOn homologues. Molecular extinction coefficient is the same between NPEOn homologues⁵⁾.

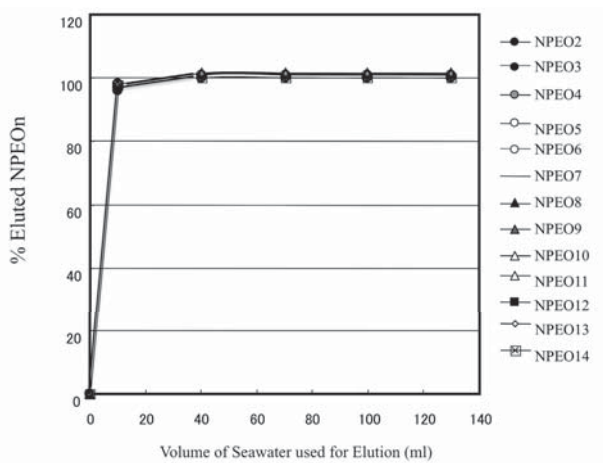


Fig. 3. Elution of nonylphenol compounds from the columns packed with coastal sea sands of Yoshimi Bay. Numerals at the end of NPEO indicate the number of ethylene-glycol unit. "% Eluted NPEOn" was calculated from the ratio of eluted quantity to the quantity applied to the column. The ratio was calculated for each NPEOn homologues. Molecular extinction coefficient is the same between NPEOn homologues⁵⁾.

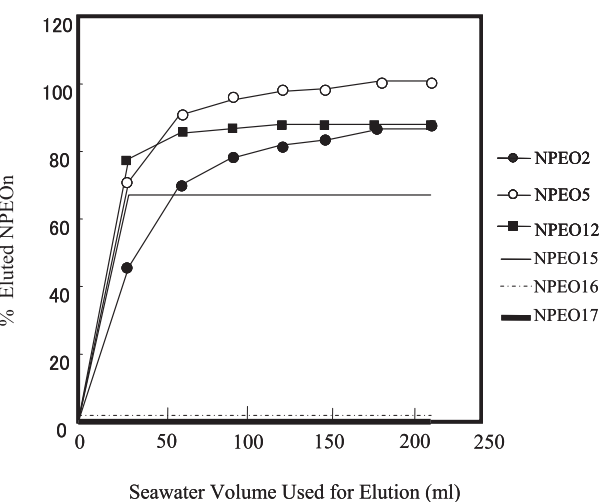
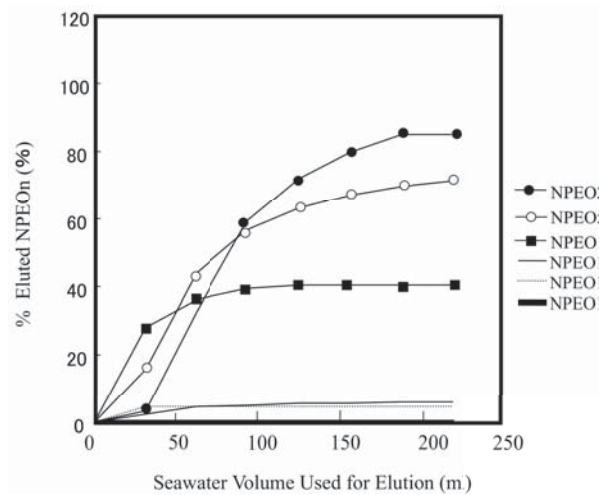


Fig. 4. Elution of nonylphenol compounds from the columns packed with the sediment particles of middle stream and mouth of Nagata River. Numerals at the end of NPEO indicate the number of ethylene-glycol unit.

される傾向が見られた。

次に上流域の堆積層では濾過液が回収できなかったため、上流堆積層を吉見堆積層と1:4の割合で混合し、これを使った濾過実験を行った結果をFig. 5に示す。すなわち、非極性の短鎖NPEOnおよび中鎖NPEOnは速やかに溶出するものの、極性の高い長鎖NPEOnは一定の割合が溶出されたのちは、溶出が認められなかった。すなわち最初に溶出した分画は吉見堆積層粒子の間に散らばった永田川上流堆積層の粒子に捕まらずに通過濾過されたものであり、一方、一旦永田川上流の堆積層粒子層に保持された長鎖NPEOnは粒子に捕獲されて出てこないものと思われた。全体として、永田川上流の様なシルトやクレイで構成される堆積物では、いったん保持されたノニルフェノール化合物は溶出されないと考えられる。

砂粒子へのNPEOnの吸着

これまでにシルト・クレイの多い堆積層では長鎖NPEOnが保持されたまま溶出されないことがわかった。

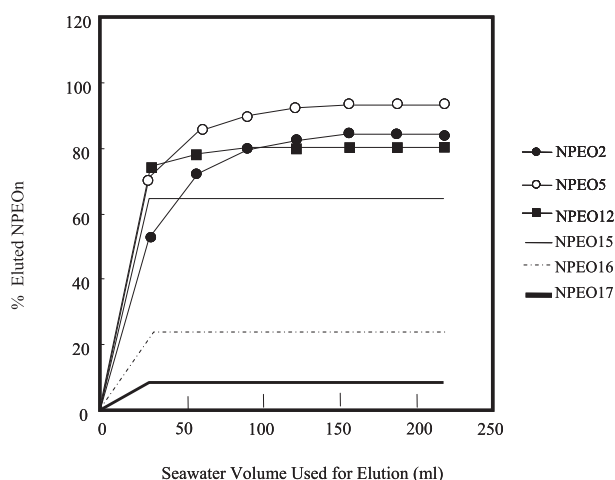


Fig. 5. Elution of nonylphenol compounds from a column packed with one volume of Nagata-River sediment and 4 volumes of Yoshimi Bay sediment.

長鎖NPEOnの半永久的な保持には、長鎖NPEOnの極性が他の同族体よりも強いためにおこる吸着と、エチレングリコール鎖が長いがおこる堆積層粒子内の間隙への機械的な捕捉との2通りの可能性がある。そこでこれを確かめるために、砂粒子含んだ海水スラリーにNPEOnを10ppm濃度に加え、5分間震盪後、液相に残ったNPEOnを調べた。Table 2は砂粒子の割合が10%の時のスラリー内での砂粒子への吸着だが、表に示すように主に細砂や中流砂により構成される吉見のスラリーでは50%余りのNPEOnが粒子に吸着したが、永田川の堆積物では90%~80%の吸着率であった。またエチレングリコール鎖の長さに関係なく粒子に吸着されていた。

次に砂粒子が1%のスラリーを用いて同様な実験を行ったところ、Table 3に示すように、長鎖のものほど良く吸着され、永田川堆積物では、上流の堆積層粒子に良く吸着されることがわかった。

その結果、永田川上流と河口では砂粒子の比表面積が大きく異なるにもかかわらず、液相に残ったNPEOnの割合に顕著な差は見られなかった。またエチレングリコール鎖の長さが15のNPEO₁₅の液相への残存量を見ても、永田川上流の堆積層粒子に吸着される割合は89%で、吉見と永田川上流の堆積物を4:1で混ぜたカラム内に残る量の95%よりも小さい。したがって堆積層を使って行った濾過実験で見られた長鎖NPEOnの半永久的な保持は、粒子への吸着だけではなく、NPEOnの立体構造に由来する堆積層内の間隙への捕捉によって起きていると示唆された。

本研究の結果、ノニルフェノール化合物の消長にはシルト・クレイで構成される堆積層が大きな役割を果たしていることが示された。特定有機物の分解が促進されるには、その有機物分解菌が選択的に増えなければならない。また選択的に増えるには、一定の濃度が確保されなければならないが、環境中のノニルフェノール化合物の濃度は水中ではpptレベル、堆積層では最大で3.5ppmが報告されてい

Table 2. Adsorption of nonylphenol compounds (NPEOn) to sediment particles in 10% slurry

	% ratio of NPEOn on particles			
	Yoshimi	Upstream/Nagata	Middle Stream/Nagata	Mouth of Nagata River
NPEO ₃	51.3	93.4	91.7	84.8
NPEO ₈	54.2	90.9	91.1	83.2
NPEO ₁₅	56.4	95.3	100.0	71.2

Table 3. Adsorption of nonylphenol compounds (NPEOn) to sediment particles in 1% slurry

	% ratio of NPEOn on particles		
	Upstream/Nagata	Middle Stream/Nagata	Mouth of Nagata River
NPEO ₃	16.7	12.1	7.2
NPEO ₈	41.2	31.2	28.9
NPEO ₁₅	89.0	71.0	68.9
NPEO ₁₅	56.4	95.3	100.0

“1% slurry” contains 1 volume of sand particles and 99 volumes of seawater.

る⁶⁾。したがってノニルフェノール化合物の分解では堆積層が大きな役割を果たしていると思われる。本論でも示したように堆積構造が異なればノニルフェノールの濃縮効果が異なるので、ノニルフェノール化合物の堆積層での分解は堆積構造毎に調べていく必要がある。

ノニルフェノール化合物の環境での分解では、一般に、河川中での分解で長鎖NPEOnが減少し、ノニルフェノール(NP)が増え、増えたNPは河川床に沈降堆積するとされている。また水中けん濁粒子への吸着がオリゴNPEOnよりもNPの方が数倍以上も高いことが示されている⁷⁻¹⁰⁾。すなわち長鎖NPEOnの分解での堆積層の役割の小さいことが示唆されている。しかしながら潮間帯に近く、堆積層が露出しやすい環境では、河川水や海水が堆積層をろ過・通過している場合が多い。これまでに報告されてきた論文では、この面に対する考察が欠けていたのではなかろうか。

謝 辞

本研究は「漁場環境の化学物質リスク対策推進委託事業：特定内分泌かく乱物質漁場実態把握等調査」の一環として行われた。本研究の進行を支援した中村基子氏ならびに栗村浩一氏（水産大学校食品科学科）に感謝する。

引用文献

- 1) Ahel M, Hrsak D, Giger W: Aerobic transformation of short-chain alkylphenol polyethoxylates by mixed bacterial cultures. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 26, 540-548 (1994)
- 2) Kvestak R, Ahel M: Biotransformation of nonyl-phenol polyethoxylate surfactants by estuarine mixed bacterial cultures. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 29, 551-556 (1995)
- 3) Maki H, Fujita M, Fujiwara Y: Identification of final biodegradation product of nonylphenol ethoxylate (NPE) by river microbial consortia. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 57, 881-887 (1996)
- 4) Giger W, Brunner PH, Schafner C: 4-Nonylphenol in sewage sludge: accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants. Science, 225, 623-625 (1984)
- 5) Ahel M, Giger W: Determination of nonionic surfactants of the alkylphenol polyethoxylate type by high performance liquid chromatography. Anal. Chem., 57, 2584-2590 (1985)
- 6) 西野貴裕, 山崎くみ子, 大庭智弘, 太田早苗, 白石直也, 工藤麻由, 佐々木裕子: 東京都内の水環境における内分泌かく乱化学物質の汚染実態. 東京都環境科学研究所年報 2005, 151-157 (2005)
- 7) Sabik H, Gagne F, Blaise C, Marcogliese DJ, Jeannot R: Occurrence of alkylphenol polyethoxy lates in the St. Lawrence River and their bioconcentration by mussels (*Elliptio complanata*). Chemosphere, 51, 349-356 (2003)
- 8) Wang L, Wu Y, Sun H, Xu J, Dai S: Distribution and dissipation pathways of nonylphenol polyethoxylates in the Yellow River: Site investigation and lab-scale studies. Environ Int., 32, 907-914 (2006)
- 9) Hou SG, Sun HW, Gao Y: Sorption of small metabolites of nonylphenol polyethoxylates in single and complex systems on aquatic suspended particulate matter. Chemosphere., 63, 31-38 (2006)

- 10) Jonkers N, Laane RW, de Voogt P: Fate of nonylphenol ethoxylates and their metabolites in two Dutch estuaries: evidence of biodegradation in the field. *Environ. Sc. Technol.*, 37, 321-327 (2003)
- 11) Chen B, Duan JC, Mai BX, Luo XJ, Yang QS, Sheng GY, Fu JM: Distribution of alkylphenols in the Pearl River Delta and adjacent northern South China Sea, China. *Chemosphere*, 63, 652-661 (2006)