

原著

## ダム湖におけるノニルフェノールエトキシレートの実態調査

古閑豊和・志水信弘・藤川和浩

福岡県内3カ所のダム湖を対象としてノニルフェノールエトキシレート(NPnEO)を測定した。その結果、全てのダム湖からNPnEOが検出され、特にダムサイトにおける中層水と底層水からは表層水よりも高い濃度のNPnEOが検出された。また、EO鎖長が6~12(NP6EO~NP12EO)のNPnEOが中層水及び底層水から継続的に検出されたが、その理由を明らかにできなかった。また、検出されたEO鎖長パターンを解析した結果、中層水と底層水のEO鎖長パターンは類似していたが、季節変動は確認できなかった。

[キーワード: ノニルフェノールエトキシレート、ノニルフェノール、環境基準]

### 1 はじめに

ノニルフェノールエトキシレート(以下NPnEO)は顔料・塗料の分散剤や乳化剤、農薬の展着剤や洗剤などの非イオン系界面活性剤など幅広い分野で使用されていた化学物質である。しかし、水生生物に対する毒性が明らかとなってきたことより、国内では1998年から家庭用洗剤等に使用することが業界により自主規制されている<sup>1)</sup>。ただ家庭用洗剤を除く工業用洗剤や農薬の展着剤としては現在も使用されているため、国内の河川水中からの検出が報告されている<sup>2)3)</sup>。

また、NPnEOを合成する原料としてノニルフェノール(以下NP)が用いられていることから、水環境中に排出されたNPnEOはノニルフェノールエトキシ酢酸(以下NPnEC)などを経て、NPとなることが知られている<sup>4)</sup>。NPについても水生生物に対して毒性が明らかになっており<sup>5)</sup>、2012年8月22日に水生生物の保全に係る水質環境基準項目として指定され、環境基準値が設定されている。

福岡県では2013年度からダム湖水中のNPの測定を実施しており、ダム湖の底層水から低濃度のNPを検出している<sup>6)</sup>。ダム湖の上流には、NPを使用している工場等は存在しないため、検出されたNPは、水環境中へ排出されたNPnEOやNPnEC(NPnEOの分解生成物)が分解を受けたものと考えられるが、ダム湖水中のNPnEOやNPnECに関する情報は少ない。

本研究ではダム湖水中のNPnEOに着目しその挙動について調査したので報告する。

### 2 実験方法

#### 2・1 調査期間及び地点

福岡県保健環境研究所 (〒818-0135 太宰府市大字向佐野 39)

県内3地点のダム湖(総貯水量1千万立方メートル超)を対象として調査を行った(図1)。調査は、2015年5月から2016年3月まで毎月1回実施した。採水は流入地点、流出地点、ダムサイトで行い、ダムサイトについてはポリバケツとバンドーン採水器により表層、中層、底層別に採水を行った。

#### 2・2 試薬

NPnEOの標準物質はEO鎖長が1~15の林純薬工業製のNPnEO混合標準溶液(100 µg/mLメタノール溶液)を、内標準物質として林純薬工業製のノニルフェノールジエトキシレート(NP2EO)-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>(1000 µg/mLメタノール溶液)を使用した。メタノールは、和光純薬工業製のLC/MS用を用いた。ジクロロメタンは関東化学製の残留農薬試験用を用いた。水は、関東化学製のLC/MS用を用いた。

#### 2・3 分析方法

NPnEO測定は2010年度化学物質分析法開発調査報告書<sup>7)</sup>に記載してある方法に従った。すなわち、試料250 mLを固相カートリッジ(Oasis HLB Glass, Waters社製)に流速20 mL/min.で通水し、これをメタノール10 mLで溶出した後、



図1 採水地点

表1 LC/MS/MS 測定条件

UPLC	装置	ACQUITY UPLC (Waters)		
	ガードカラム	Inertsustain phenyl (内径2.1×10 mm, 2 μm)		
	カラム	Inertsustain phenyl (内径2.1×100 mm, 2 μm)		
	オープン温度	40 °C		
移動相	移動相	A : 5mM酢酸アンモニウム水溶液 B : メタノール		
	グラジエント条件	A : B = 30 : 70 (0分) → 5 : 95 (5分) → 5:95(6分) → 30:70(6.5分)→30:70(9分)		
	流量	0.5 mL/min		
	注入量	5 μL		
MS/MS	装置	XEVO-TQS (Waters)		
	イオン化法	ESI Positive		
	モニターイオン(m/z)	NP1EO	282.17>127.12	NP11EO 722.54>133.06
		NP2EO	326.23>183.06	NP12EO 766.54>133.06
		NP3EO	370.23>121.00	NP13EO 810.54>133.06
		NP4EO	414.30>271.17	NP14EO 854.61>133.06
		NP5EO	458.35>133.06	NP15EO 898.61>133.06
		NP6EO	502.41>133.06	NP2EO- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> 328.29>185.06
		NP7EO	546.41>133.06	
		NP8EO	590.41>133.06	
NP9EO		634.48>133.06		
NP10EO		678.48>133.06		

表2 NPnEO の検出状況

測定対象物質	Aタム									
	流入水		表層		中層		底層		流出水	
	濃度範囲 (ng/L)	検出頻度 (%)								
NP1EO	< 2.5 - 5.5	45	< 2.5 - 4.5	18	< 2.5 - 3.5	18	< 2.5 - 3.0	27	< 2.5 - 7.0	27
NP2EO	< 1.1 - 3.0	18	< 1.1 - 0.0	0	< 1.1 - 0	0	< 1.1 - 12	9	< 1.1 - 3.0	27
NP3EO	< 1.8 - 4.0	18	< 1.8 - 3.0	9	< 1.8 - 3.5	9	< 1.8 - 7.0	18	< 1.8 - 2.5	9
NP4EO	< 1.2 - 3.0	18	< 1.2 - 2.5	9	< 1.2 - 3.5	27	< 1.2 - 6.0	45	< 1.2 - 5.0	27
NP5EO	< 1.3 - 3.0	36	< 1.3 - 3.0	36	< 1.3 - 6.0	90	2.5 - 10	100	< 1.3 - 7.0	54
NP6EO	< 2.3 - 4.0	36	< 2.3 - 4.0	45	4.5 - 12	100	4.5 - 18	100	< 2.3 - 12	54
NP7EO	< 1.5 - 3.5	27	< 1.5 - 4.0	45	5.0 - 19	100	5.5 - 27	100	< 1.5 - 14	63
NP8EO	< 2.4 - 3.0	27	< 2.4 - 4.5	45	6.5 - 23	100	6.0 - 29	100	< 2.4 - 14	36
NP9EO	< 1.6 - 3.0	18	< 1.6 - 5.5	54	5.0 - 30	100	4.0 - 34	100	< 1.6 - 16	54
NP10EO	< 2.3 - 3.5	27	< 2.3 - 5.5	54	7.5 - 35	100	6.5 - 36	100	< 2.3 - 18	45
NP11EO	< 2.0 - 2.5	27	< 2.0 - 6.5	54	6.5 - 29	100	5.5 - 29	100	< 2.0 - 15	45
NP12EO	< 2.0 - 2.5	9	< 2.0 - 7.0	18	4.0 - 21	100	4.0 - 24	100	< 2.0 - 12	18
NP13EO	< 2.0	0	< 2.0 - 7.0	18	< 2.0 - 17	90	2.5 - 18	100	< 2.0 - 9.0	18
NP14EO	< 1.6	0	< 1.6 - 7.0	9	< 1.6 - 13	54	< 1.6 - 14	18	< 1.6 - 6.5	18
NP15EO	< 1.6	0	< 1.6 - 7.0	9	< 1.6 - 11	45	< 1.6 - 10	18	< 1.6 - 4.5	9

測定対象物質	Bタム									
	流入水		表層		中層		底層		流出水	
	濃度範囲 (ng/L)	検出頻度 (%)								
NP1EO	< 2.5 - 6.0	36	< 2.5 - 8.5	18	< 2.5 - 3.0	18	< 2.5 - 3.5	18	< 2.5 - 4.0	36
NP2EO	< 1.1 - 2.5	18	< 1.1 - 5.0	9	< 1.1 - 2.5	9	< 1.1 - 3.0	18	< 1.1	0
NP3EO	< 1.8 - 6.0	9	< 1.8 - 16	9	< 1.8 - 6.0	27	< 1.8 - 7.5	27	< 1.8 - 4.0	18
NP4EO	< 1.2 - 7.0	27	< 1.2 - 14	18	< 1.2 - 7.0	54	< 1.2 - 26	54	< 1.2 - 5.5	18
NP5EO	< 1.3 - 9.0	27	< 1.3 - 20	18	< 1.3 - 13	90	3.0 - 32	100	< 1.3 - 3.0	36
NP6EO	< 2.3 - 8.0	54	< 2.3 - 21	45	4.0 - 15	100	5.5 - 37	100	< 2.3 - 10	45
NP7EO	< 1.5 - 12	54	< 1.5 - 23	36	7.5 - 26	100	8.0 - 38	100	< 1.5 - 12	45
NP8EO	< 2.4 - 9.0	54	< 2.4 - 17	18	8.5 - 27	100	9.5 - 29	100	< 2.4 - 10	36
NP9EO	< 1.6 - 8.5	45	< 1.6 - 17	36	10.0 - 28	100	6.5 - 31	100	< 1.6 - 11	54
NP10EO	< 2.3 - 9.0	45	< 2.3 - 15	45	9.5 - 30	100	8.0 - 31	100	< 2.3 - 10	54
NP11EO	< 2.0 - 9.0	27	< 2.0 - 9.5	18	6.0 - 24	100	6.5 - 23	100	< 2.0 - 7.5	36
NP12EO	< 2.0 - 7.0	27	< 2.0 - 8.0	9	4.0 - 19	100	3.5 - 15	100	< 2.0 - 5.5	18
NP13EO	< 2.0 - 5.0	27	< 2.0 - 5.5	9	< 2.0 - 15	81	< 2.0 - 8.5	90	< 2.0 - 4.0	9
NP14EO	< 1.6	0	< 1.6 - 3.0	9	< 1.6 - 9.0	63	< 1.6 - 4.5	27	< 1.6 - 3.0	18
NP15EO	< 1.6	0	< 1.6	0	< 1.6 - 7.5	27	< 1.6 - 3.5	27	< 1.6	0

測定対象物質	Cタム									
	流入水		表層		中層		底層		流出水	
	濃度範囲 (ng/L)	検出頻度 (%)								
NP1EO	< 2.5 - 2.5	18	< 2.5 - 3.0	9	< 2.5 - 2.5	27	< 2.5 - 4.0	18	< 2.5 - 3.0	36
NP2EO	< 1.1	0	< 1.1	0	< 1.1 - 2.5	9	< 1.1 - 2.5	9	< 1.1	0
NP3EO	< 1.8	0	< 1.8 - 4.0	9	< 1.8 - 5.0	18	< 1.8 - 6.5	36	< 1.8 - 7.0	27
NP4EO	< 1.2 - 2.5	9	< 1.2 - 11	18	< 1.2 - 7.5	45	< 1.2 - 16	54	< 1.2 - 18	18
NP5EO	< 1.3 - 3.5	27	< 1.3 - 15	36	< 1.3 - 13	90	< 1.3 - 19	90	< 1.3 - 23	63
NP6EO	< 2.3 - 4.5	45	< 2.3 - 21	45	4.5 - 19	100	5.5 - 25	100	< 2.3 - 21	63
NP7EO	< 1.5 - 6.0	45	< 1.5 - 20	45	6.0 - 27	100	8.5 - 28	100	< 1.5 - 20	63
NP8EO	< 2.4 - 7.0	27	< 2.4 - 17	45	7.5 - 26	100	9.0 - 23	100	< 2.4 - 15	54
NP9EO	< 1.6 - 8.0	27	< 1.6 - 11	45	8.5 - 30	100	7.5 - 26	100	< 1.6 - 15	54
NP10EO	< 2.3 - 8.5	27	< 2.3 - 13	45	8.5 - 33	100	10.0 - 25	100	< 2.3 - 17	63
NP11EO	< 2.0 - 7.5	27	< 2.0 - 9.5	27	6.0 - 26	100	7.5 - 18	100	< 2.0 - 15	54
NP12EO	< 2.0 - 5.5	27	< 2.0 - 6.5	27	4.0 - 21	100	5.0 - 15	100	< 2.0 - 11	45
NP13EO	< 2.0 - 4.0	18	< 2.0 - 4.0	27	2.5 - 14	100	2.5 - 11	100	< 2.0 - 9.0	27
NP14EO	< 1.6 - 3.0	18	< 1.6 - 3.0	27	< 1.6 - 10	72	< 1.6 - 7.5	63	< 1.6 - 6.5	27
NP15EO	< 1.6 - 2.5	9	< 1.6 - 2.5	9	< 1.6 - 8.0	63	< 1.6 - 5.5	45	< 1.6 - 6.0	18

内標準物質を加えLC/MS/MSにて定量を行った。ガラス器具はジクロロメタン及びメタノールであらかじめ洗浄して使用した。LC/MS/MSはACQUITY UPLC XEVO-TQS (Waters社製)を使用した。主な測定条件を表1に示す。

懸濁物質（以下SS）は、環境省告示第59号付表9に従い測定した。水温は採水現場にてID-150（飯島電子工業）で測定した。

### 3 結果及び考察

#### 3・1 ダム湖水中のNPnEO濃度の概要

県内3地点のダム湖におけるNPnEOの検出状況を表2に示す。調査期間中全ての採水地点において少なくとも一回はNPnEOが検出された。特に全ダム湖の中層水及び底層水ではEO鎖長が6~12 (NP6EO~NP12EO) のものが継続的に検出された。

#### 3・2 ダム湖水中の合計NPnEO濃度の経月変化

採水月毎の合計NPnEO濃度の経月変化を図2に示す。

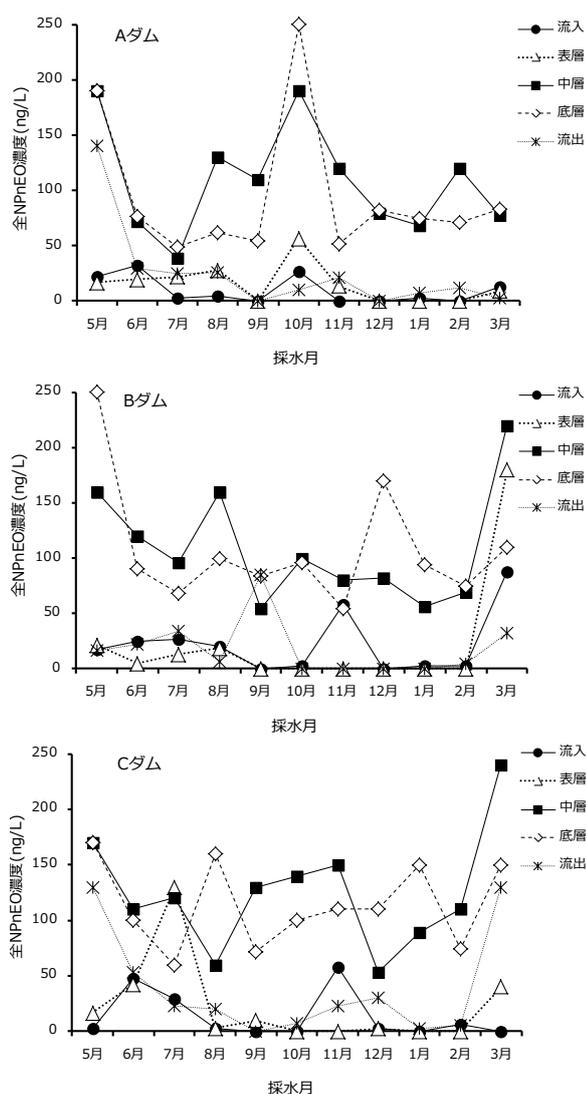


図2 合計NPnEOの経月変化

全てのダム湖において中層水や底層水のNPnEO濃度が継続して表層水や流入水、流出水よりも高くなった。

ダム湖における化学物質の挙動を解析する際には、ダム湖内の水理流動特性を考慮する必要がある<sup>8)</sup>。永淵らのCダム湖における水田農薬の挙動に関する研究<sup>8)</sup>では水田農薬がCダム湖の中層付近で高濃度に検出されており、農薬を含む流入水のダム湖内での流下経路を決めるのは密度であり、ダム湖内の農薬の挙動は水温に支配されるとしている。よって、河川水がダム湖内に流入後にダム貯留水とある程度混合し、同じ密度の層へ進入するため、流入水温に近い層（中層）の農薬濃度が表層水よりも高くなったことを報告している。今回の調査におけるダム湖内の水温の変化を図3に示す。A及びBダム湖では5月~3月、Cダム湖では6月~1月まで表層水温が流入水温よりも高い状態であった。そのため、NPnEOを含んだ水塊がダム湖内に流入し中層付近へ流れ込んでいることが考えられるが、流入水のNPnEO濃度は中層水や底層水と比べて低いため、中層水や底層水のNPnEO濃度が継続して表層水や流入水、流出水

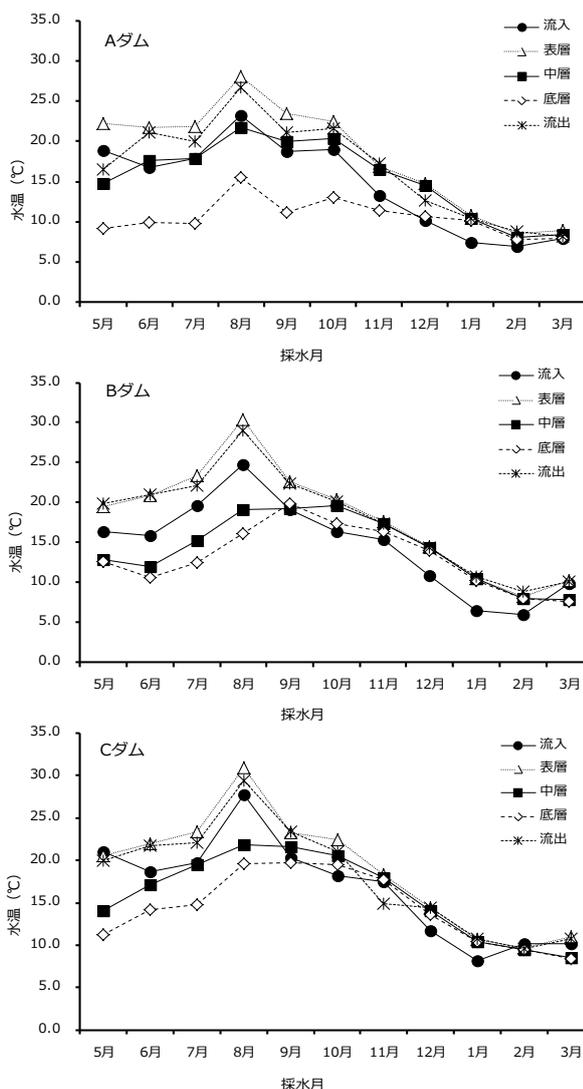


図3 水温の経月変化

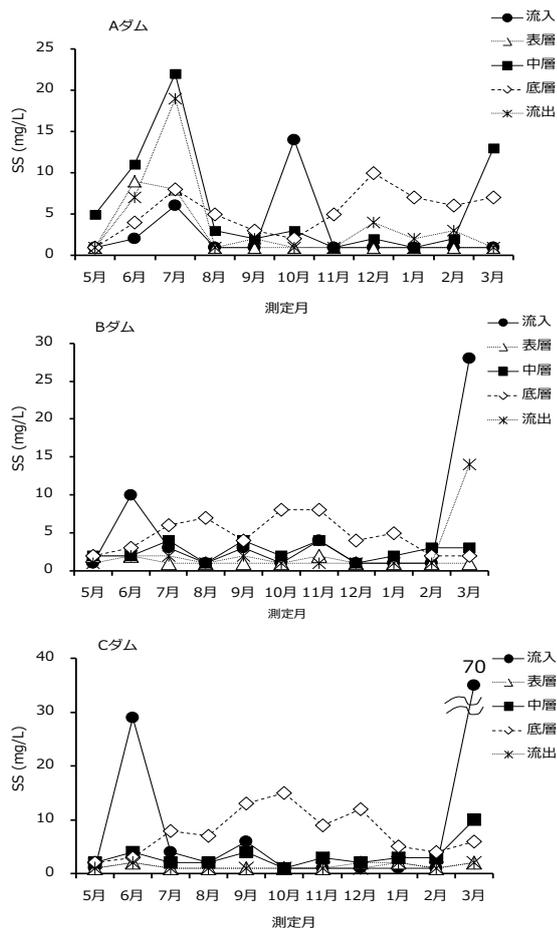


図4 SSの経月変化

よりも高い理由は、他のメカニズムが関係していると考えられる。

さらに、SSの経月変化を図4に示す。NPnEOがSSに吸着していると仮定し、全てのダム湖における表層水から流出水までの相関関係をスピアマンの順位相関（サンプル数33、使用ソフト：EZR Ver.1.27<sup>9)</sup>）にて解析した。その相関図を図5に示す。流入水で低い正の相関（相関係数0.356  $p < 0.05$ ）が確認されたが、その他の地点においてNPnEOとSSとの相関関係は確認できなかった。

今回の調査では中層水や底層水のNPnEO濃度が表層水や流入水、流出水よりも高い理由が明らかにできなかったため今後詳細な調査を実施予定である。

### 3・3 NPnEOのEO鎖長パターン

A~Cダム湖のうち合計NPnEO濃度の高いAダム湖水中で検出されたNPnEOのEO鎖長毎の検出パターンを図6に示す。高濃度で検出された中層水及び底層水中のEO鎖長はEO鎖10を中心とする三角形となっており、5月の底層水がEO鎖2と10の二山型の三角形となった以外は季節毎の大きな変化を確認できなかった。

また中層水や底層水以外の採水地点は特定のEO鎖長パターンの確認ができなかった。環境水中のNPnEOは微生物等の作用を受けて段階的にエトキシ基が外れてEO鎖が短くなり分解が進むことが知られている<sup>5)</sup>。そのため、

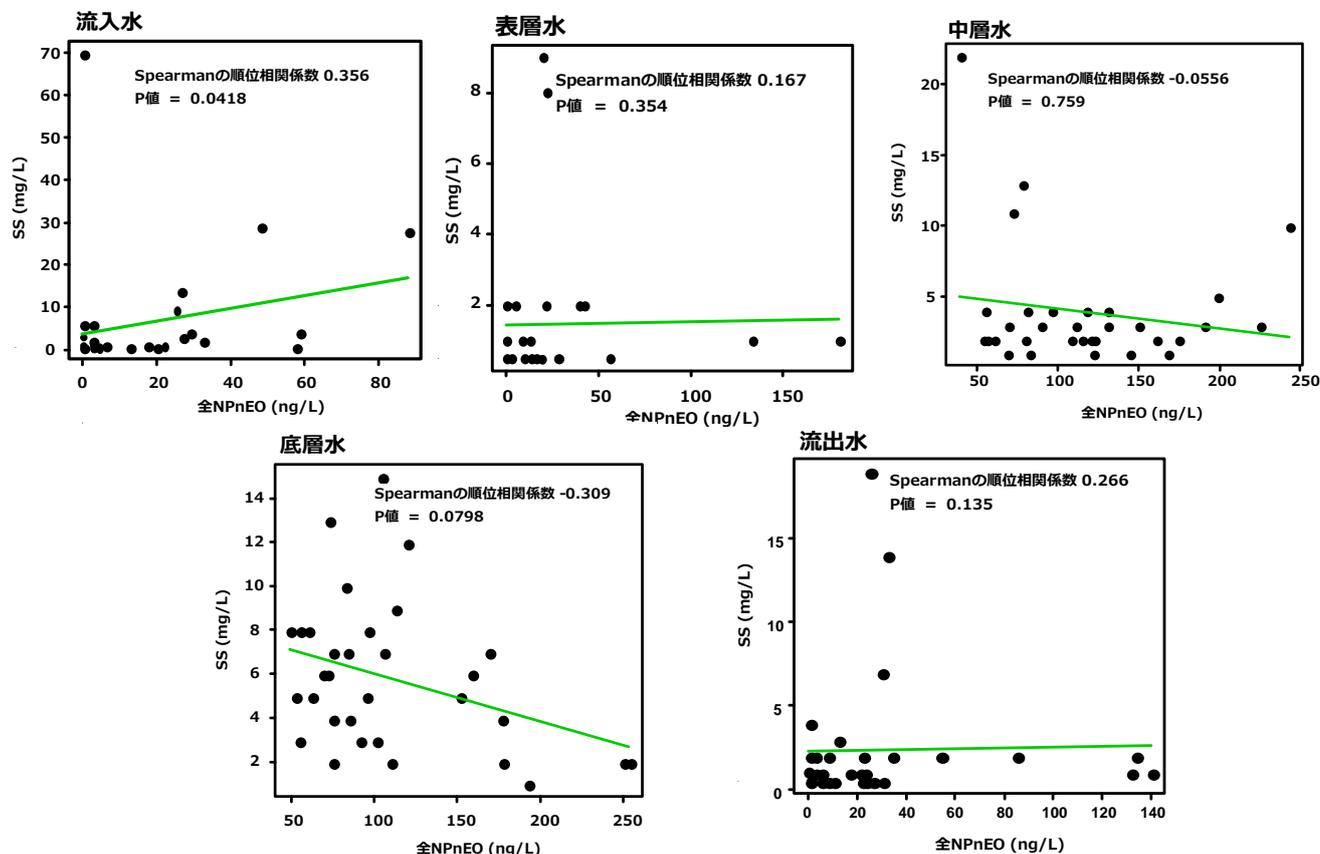


図5 NPnEO濃度とSSとの相関図

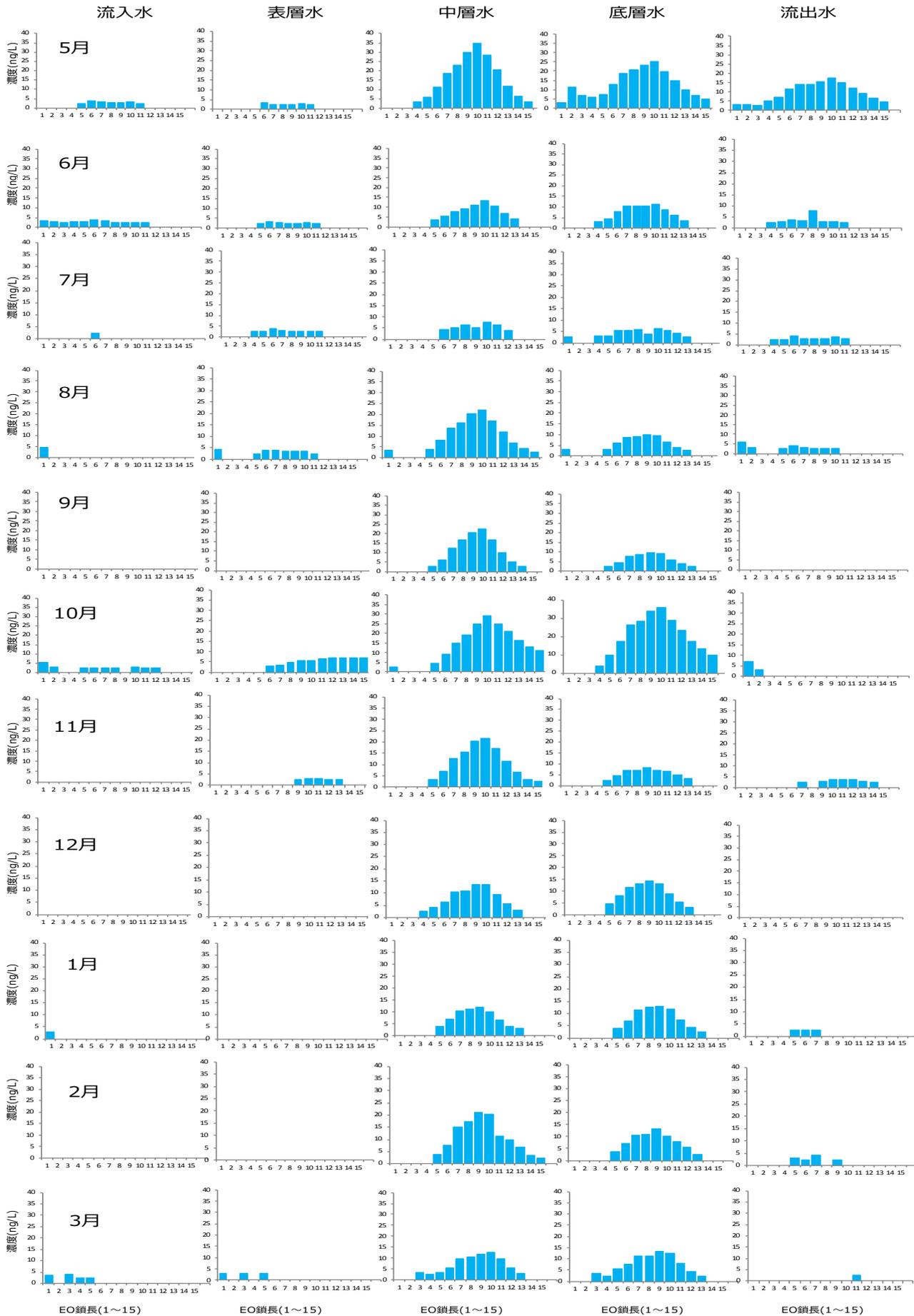


図6 A ダム湖で検出されたNPnEOのEO鎖長パターン

NPnEOの分解が進んでいると考えられる環境水の検出パターンはEO鎖1~3を中心とする形となるが<sup>10)</sup>、今回はそのような検出パターンは確認できなかった。

さらに表層水は明確なEO鎖長パターンが無く、また検出されているEO鎖長も中層水や底層水よりも長鎖でないため、NPnEOの分解を示唆させるものは無かった。

しかし本研究では分解物の1つであるNPnECの調査をしておらず、NPnEOからNPnECへ分解が進んでいる可能性もある。よって、今後はNPnECを含めた詳細な調査が必要であると考えられる。

#### 4 まとめ

本研究ではダム湖水中のNPnEO濃度の実態調査を行った。全ての採水地点においてNPnEOが検出され、特にダムサイト中層および底層からEO鎖長6~10のNPnEOが継続的に検出された。検出されたNPnEOのEO鎖長パターンを解析したところ、季節変動は確認できず、NPnEOの分解も確認できなかった。今回の調査では中層水や底層水のNPnEO濃度が表層水や流入水よりも高い理由を明らかにできなかった。今後、そのメカニズム解明や分解物の1つであるNPnECを含めた詳細な調査が必要であると考えられる。

#### 文献

1) 独立行政法人 製品評価技術基盤機構, ノニルフェノール及びノニルフェノールエトキシレートのリスク

管理の現状, <http://www.nite.go.jp/data/000010070.pdf>2004.

- 2) Mamoru Motegi *et al.*: *Journal of Environmental Chemistry*, 19, 197-206, 2009.
- 3) 田原るり子: 環境科学研究センター所報, 37, 39-46, 2011.
- 4) 化学物質評価研究機構, CERI有害性評価書 ポリ(オキシエチレン)ノニルフェニルエーテル, [http://www.cerij.or.jp/evaluation\\_document/yugai/9016\\_45\\_9.pdf](http://www.cerij.or.jp/evaluation_document/yugai/9016_45_9.pdf)
- 5) 化学物質評価研究機構: CERI有害性評価書 ノニルフェノール, [http://www.cerij.or.jp/evaluation\\_document/yugai/25154\\_52\\_3.pdf](http://www.cerij.or.jp/evaluation_document/yugai/25154_52_3.pdf)3-9
- 6) 福岡県庁, 公共用水域水質測定結果, <http://www.pref.fukuoka.lg.jp/contents/koukyouyousuiiki.html>
- 7) 国立研究開発法人 国立環境研究所, 平成22年度化学物質分析法開発調査報告書(修正追記版), <http://www.nies.go.jp/emdb/pdfs/kurohon/2010/adoc2010-3-486.pdf>
- 8) 永淵修ら: 土木学会論文集, No.587/III-6, 97-107, 1998.
- 9) Y Kanda: *Bone Marrow Transplantation*, 48, 452-458, 2013.
- 10) Yong Yu *et al.*: *Chemosphere*, 77, 1-7, 2009.

(英文要旨)

### **Determination of Nonylphenol Polyethoxylates in Water from Dams Toyokazu KOGA, Kazuhiro FUJIKAWA and Nobuhiro SHIMIZU**

*Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences,  
Mukaizano 39, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan*

The purpose of this study was to investigate of the behavior of nonylphenol polyethoxylaates(NPnEOs) in water from dams. Water samples from three dams in Fukuoka Prefecture, Japan was analyzed for NPnEOs. NPnEOs were detected in all of the dams. The concentrations of NPnEO in water from the middle and bottom layers were higher than those in surface water. NPnEOs with six-to-twelve ethylene oxide chains (NP6EO–NP12EO) were detected in all of the middle and bottom layer water samples during investigation periods. The ethylene oxide chain patterns in the middle and bottom layers were similar. Seasonal variations in the concentrations of the NPnEOs were observed.

[Key words ;Nonylphenol ethoxylates, Nonylphenol, Environmental quality standards]