

ノニルフェノール関連物質の 下水処理における挙動調査

横浜市 ○酒井真美・二宮勝幸

1. はじめに

平成 24 年 8 月に、環境基本法に基づく水質汚濁に係る生活環境の保全に関する環境基準のうち、水生生物の保全に係る環境基準項目として、ノニルフェノール (NP) が追加された。NP は、主に工業用の界面活性剤として使用されるノニルフェノールエトキシレート (NPnEO) が生物分解を受けて生成する化学物質である (図 1)。NPnEO を含有する排水は水再生センターに流入し、下水処理過程で分解・吸着されて河川や海域に放流されることから、水再生センターにおける NP 関連物質の分解挙動を把握することは重要と考える。横浜市は市内に 11 か所の水再生センターがあり、それぞれ工業排水と家庭排水の割合が異なる。また、2 か所の汚泥資源化センターでは汚泥の集約処理を行っており、分離液処理施設を有している。そこで本市のすべての水再生センターと分離液処理施設において、NP、NPnEO 及び NPnEO の分解過程で生成するノニルフェノールエトキシ酢酸 (NPnEC) の下水処理過程における分解挙動を把握するため、調査を行った。

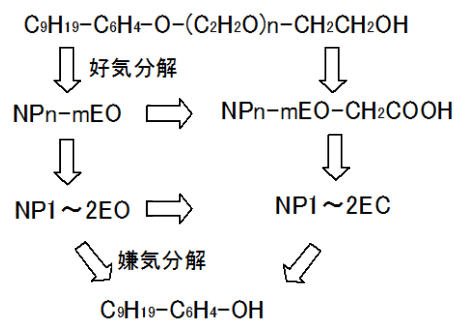


図 1 ノニルフェノールエトキシレートの分解経路¹⁾

2. 調査内容

横浜市内 11 か所の水再生センター (A~K) の流入水と放流水および、B と F に併設する汚泥資源化センター分離液処理施設 (b, f) の処理水について、NP、NPnEO (エトキシレート基の鎖数 n=1~15)、NPnEC (エトキシレート基の鎖数 n=1~10) の 3 項目の濃度を測定した。採水方法は、いずれもスポット採水とした。A、B、F、G 及び b、f は平成 25 年 1 月に、その他 7 センターは平成 26 年 1 月に調査した。分析方法は、NP は環境省告示 59 号の付表 11 に基づき、固相抽出 - GC/MS 法を用いた。NPnEO 及び NPnEC は、下水試験法 (2012 年度版) に基づき、固相抽出 - LC/MS/MS 法を用いた。

3. 結果および考察

(1) 各物質の流入水及び放流水における濃度

各センターの NP 濃度を図 2 に示す。NP は、流入水から 0.08~0.50 $\mu\text{g/L}$ 検出された。放流水の濃度は 0.06 $\mu\text{g/L}$ 以下で、最も厳しい環境基準値である 0.6 $\mu\text{g/L}$ (河川 生物特 A の基準) の 1/10 より低い値であった。

分離液処理水は放流水よりやや高い濃度であった。

各センターの NPnEO 及び NPnEC の総濃度を図 3 に示す。

NPnEO の流入濃度は、F が 27 $\mu\text{g/L}$ と特に高かった。その他のセンターは 1.7~3.4 $\mu\text{g/L}$ であった。放流水の濃度は 0.03~0.25 $\mu\text{g/L}$ であり、F も含め全てのセンターで、流入水と比べ大幅に低い値であった。NPnEC の総濃度は、11 センター中 6 センターで、放流水の方が流入水より高い値を示し、センターによって違いが見られた。分離液処理水の NPnEO 及び NPnEC 総濃度は、いずれも放流水と同程度であった。

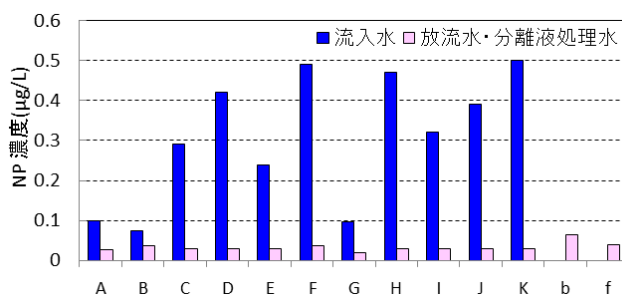


図 2 各センターの NP 濃度

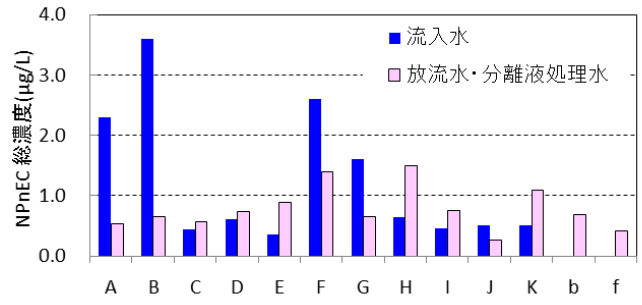
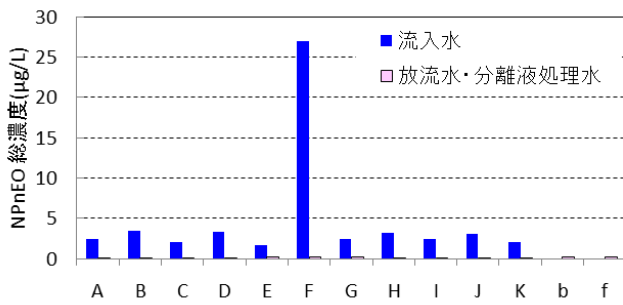


図3 各センターのNPnEO及びNPnEC総濃度(左:NPnEO 右:NPnEC)

(2) 鎖数別濃度分布

NPnEOの鎖数別モル濃度分布を図4に示す。流入水については、Fのみ鎖数 $n=7$ 前後を最高値とする山型のパターンを示した。これは代表的なNPnEO製品の分布パターン²⁾に類似していることから、製品がほとんど分解しないで流入したと考えられた。一方、F以外は $n=7$ 前後の濃度は低く、 $n=1$ の濃度が最も高いことから、センターへ流入する前に低鎖数側に分解が進んでいると考えられた。放流水と分離液処理水については、7センター及びfは鎖数1の濃度が最も高く、高鎖数になるにつれ減少するパターンを示した。一方、4センター及びbは $n=2\sim3$ の濃度が最も高いパターンを示した。これはセンターによってNPnEOの分解程度が異なるためと考えられた。また、流入と比べると全鎖数で濃度は低下しており、特に高鎖数側で顕著であった。このことから、NPnEOは下水処理過程で分解されて濃度が低下し、特に高鎖数の異性体が速やかに分解されていると推察された。

NPnECの鎖数別モル濃度分布を図5に示す。流入水については、4センターは $n=1$ のみ濃度が高く、他の7センターは $n=1\sim2$ の濃度が高く、 $n=3$ 以上は低かった。放流水については、全てのセンターで $n=2$ が最も高濃度であった。分離液については、 $n=1$ の濃度が最も高く、放流水とやや異なる傾向を示した。流入水と放流水を比較すると、 $n=2\sim4$ の濃度は放流水の方が高いことから、NPnEOからNPnECへの変換が特に高鎖数側で進行し低鎖数のNPnECが増加したと推察された。NPnECの挙動には、前駆物質であるNPnEOの分解とNPnECの高鎖数側から低鎖数側への分解などが複雑に関わっており、それがセンター毎に異なっているため、下水処理過程での濃度変化に違いが生じると推察された。

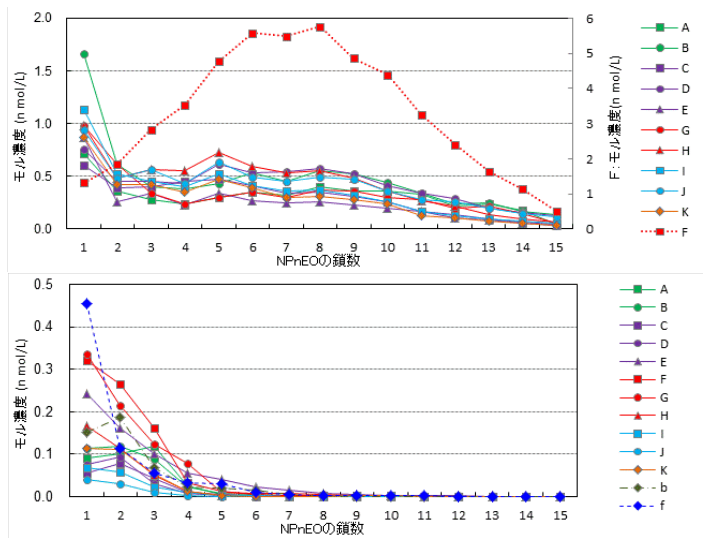


図4 NPnEOの鎖数別モル濃度分布
(上:流入水 下:放流水及び分離液処理水)

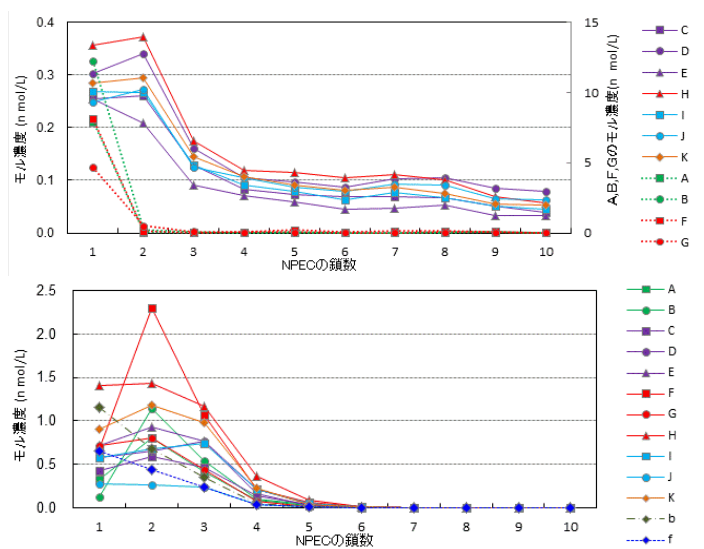


図5 NPnECの鎖数別モル濃度分布
(上:流入水 下:放流水及び分離液処理水)

(3) NP 換算濃度

NPnEO および NPnEC は図 1 の通り、分解により NP を生成することから、これらが NP に分解した場合の濃度を評価する必要があると考えた。そこで、NPnEO および NPnEC の各異性体が全て NP まで変換すると仮定した場合におけるそれぞれの NP 濃度である NP 換算濃度を算出した。

3 物質の NP 換算濃度を図 6 に示す。流入水における NP 換算総濃度は、高濃度の NPnEO の流入があった F が最も高く約 $13 \mu\text{g/L}$ であった。他センターの NP 換算総濃度は $1.3\sim 4.5 \mu\text{g/L}$ であった。8 センターは NPnEO 由来の割合が最も高く、3 センターは NPnEC 由来の割合が NPnEO 由来より高かった。放流水については、NP 換算総濃度は $0.2\sim 1.2 \mu\text{g/L}$ の範囲にあり、F が最も高い値を示したが、他センターとの差は流入水と比べて小さかった。また、H は流入水の濃度は平均的であったが、放流水の濃度は他のセンターと比べてやや高かった。すべてのセンターで NPnEC 由来の割合が最も高く、平均 80% 前後であった。このことから、NPnEO が下水処理によって速やかに NPnEC へ変換されていることが示唆された。

流入水と処理水とを比較すると、NP 総換算濃度は下水処理により $0.5\sim 12 \mu\text{g/L}$ (割合として 37~91%、平均約 80%) 低減したと推察された。

分離液処理水の NP 換算総濃度は、 $0.5\sim 0.7 \mu\text{g/L}$ であり放流水と同程度であった。

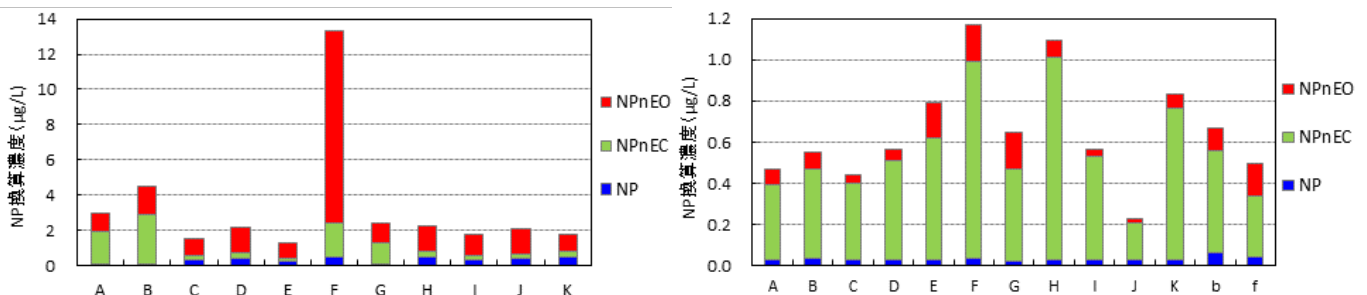


図 6 各センターの NP 換算濃度 (左: 流入水 右: 放流水・分離液処理水)

4. 結論

横浜市内 11 か所の水再生センターについて、NP 及び NPnEO、NPnEC の挙動調査を行い、以下の結果が得られた。

放流水の NP 濃度は、すべてのセンターで環境基準以下であった。NPnEO は、放流水の濃度が流入水と比べて大幅に低く、下水処理過程で分解・吸着されて濃度が低下し、特に高鎖数の異性体が速やかに分解されていると推察された。ほとんどのセンターでは高鎖数から低鎖数の異性体へ分解された形で流入していたが、F には $n=7$ 前後の未分解のものが多く流入しており、総濃度も高かった。NPnEC は、6 センターで放流水の濃度が流入水より高かった。NPnEO が下水処理過程で分解して NPnEC に変換され、特に高鎖数側で進行し低鎖数の NPnEC が増加したと推察された。放流水の NP 総換算濃度は $0.2\sim 1.2 \mu\text{g/L}$ であり、下水処理により平均約 80% 低減した。NP 総換算濃度が高いセンターについては、NP 自体の濃度が放流先で高くなる可能性が考えられるため、今後も注視して挙動を把握していく必要がある。

参考文献

- 1) 磯部友彦、高田秀重: 水環境中におけるノニルフェノールの挙動と環境影響、水環境学会誌、203-208(2001).
- 2) 環境省: 平成 13 年度第 2 回内分泌攪乱化学物質問題検討会資料

問い合わせ先: 横浜市環境創造局下水道水質課 酒井 真美

〒231-0803 横浜市中区本牧十二天 1-1 TEL: 045-621-4343 E-mail: ma20-sakai@city.yokohama.jp