

平成 25 年度ノニルフェノールおよび LAS の調査結果

戸渡寛法・宇野映介・豊福星洋・松尾友香

福岡市保健環境研究所環境科学課

The Result of Survey on Nonylphenol and LAS in 2013

Hironori TOWATARI, Eisuke UNO, Seiyo TOYOFUKU and Yuka MATSUO

Environmental Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

要約

平成 24 年度、水生生物保全に係る水質環境基準項目として、新たにノニルフェノールと直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩(LAS)が追加された。本研究所では、今回の環境基準項目への追加を受け、これら 2 物質について、市内の河川および博多湾の水質実態調査を年 4 回行った。ノニルフェノールについては、すべての地点および調査回について、最も低濃度に設定された類型における環境基準値未満であった。LAS についても、多くの地点において、最も低濃度に設定された環境基準値未満であったが、那の津大橋等いくつかの調査地点において、特定の調査回のみ特異的に高い濃度で検出されることがあった。

Key Words : ノニルフェノール Nonylphenol, 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩 Linear alkylbenzene sulfonic acid and its salt (LAS), ガスクロマトグラフタンデム質量分析装置 GC-MS/MS, 液体クロマトグラフタンデム質量分析装置 LC-MS/MS

1 はじめに

工業用の洗剤や分散剤として使用されている、非イオン界面活性剤であるノニルフェノールエトキシレート(NPnEO)は環境水中で分解され、ノニルフェノール(NP)になる。NP は内分泌攪乱作用があり生分解性が低いと、水生生物への影響が懸念されている物質のひとつである。

また、家庭用洗剤として多く使用されてきた陰イオン系界面活性剤である直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩(LAS)についても、同様に水生生物への影響が懸念されている。

これら 2 物質は、平成 24 年度に水生生物保全に係る水質環境基準項目に追加されたが、平成 25 年 4 月時点で、福岡県内の河川等においては水生生物保全に係る水質環境基準の類型は指定されていなかった。本研究所では、類型指定にさきがけ、市内の河川および博多湾において、平成 25 年度に年 4 回の水質実態調査を行ったので、今回は 1 年間の調査結果から得られた傾向について報告する。

2 NP 調査方法

2.1 調査地点および調査概要

NP については、市内の河川のすべての環境基準点(25 地点)と補助地点(12 地点)、博多湾の環境基準点 3 地点の表層、中層、底層の計 9 地点、合計 40 地点において調査を行った。調査実施月は 4 月、7 月、10 月、1 月の年 4 回とした。なお、河川の調査地点においては干潮時にサンプリングを行った。(図 1)

2.2 試料の採取および検査方法

2.2.1 標準品等

NP 標準品とサロゲート物質(NP-d4)ともに関東化学製を、内部標準物質フェナンスレン d-10 については和光純薬工業製を用いた。

2.2.2 その他の試薬

塩酸：和光純薬工業製 残留農薬・PCB 用
水酸化カリウム：関東化学製 残留農薬・PCB 用
エタノール：関東化学製 残留農薬・PCB 用
塩化ナトリウム：関東化学製 残留農薬・PCB 用
硫酸ナトリウム：和光純薬工業製 残留農薬・PCB 用
ジクロロメタン：関東化学製 残留農薬・PCB 用

アセトン：関東化学製 残留農薬・PCB 用
 ヘキサン：関東化学製 残留農薬・PCB 用
 硫酸ジエチル：関東化学製 残留農薬・PCB 用

2.3 装置および測定条件

GC-MS/MS の GC 部は Agilent 製 7890A, MS/MS 部は Agilent 製 7000 を使用した。表 1 に GC-MS/MS の測定条件を示す。

2.4 分析方法

外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル¹⁾のエチル誘導体法に準じて固相抽出法により分析を行った。試料 600mL にサロゲート物質を 0.24 μ g 添加し、ガラス繊維ろ紙 (Whatman GF/C) でろ過後、ろ液 500mL を分取し、水質分析用全自動固相抽出装置 (ジーエルサイエンス製 AQUA Trace ASPE 799) で固相抽出を行った。固相カラム (ジーエルサイエンス製 InertSep PLS-3 for AQUA) はジクロロメタン 10mL, アセトン 10mL, メタノール 10mL, 超純水 10mL の順にコンディショニングを行った後、10mL/min の流速で試料を通水した。通水後、固相カラムを超純水 10mL で洗浄し、窒素ガスにて 30 分間乾燥を行い、アセトン 2mL, ジクロロメタン 2mL の順に溶出させた。溶出液を 43 $^{\circ}$ C に加熱し、窒素ガスにて 0.5mL 以下まで濃縮しスピッツ管に移した。これに 1N-KOH エタノール溶液 0.5mL, 硫酸ジエチル 0.2mL を添加して室温で 30 分間放置し、さらに 1N-KOH エタノール溶液を 5mL の標線まで加え、栓をして 70 $^{\circ}$ C の湯浴に 1 時間放置した。室温に戻し、8mL の標線までミネラルウォーターを加え、激しく振とうして固形物を溶解させた。内標準ヘキサン溶液 (フェナンスレン-d10 0.4mg) 1mL を加え、1 分間振とう抽出した。抽出液 (ヘキサン層) を分取し、約 0.5mL に濃縮したものを分析試料とした。

表 1 GC-MS/MS の測定条件

Column	Agilent HP-5MS 0.25mm \times 30m \times 0.25 μ m	
Column Temp.	60 $^{\circ}$ C (1min)-10 $^{\circ}$ C/min-280 $^{\circ}$ C (0min)	
Injection Temp.	250 $^{\circ}$ C	
Interface Temp.	250 $^{\circ}$ C	
Ion Source Temp.	200 $^{\circ}$ C	
Injection	1min splitless	
Injection Volume	2 μ L	
Carrier Gas	He(1mL/min)	
MRM	Target(m/z)	Qualifier(m/z)
	NP : 177>107	177>135
	NP-d4 : 139	

3 LAS 調査方法

3.1 調査地点および調査概要

LAS についても NP と同様の地点において同日にサンプリングを行い、調査を実施した (図 1)。

3.2 試薬等

3.2.1 標準品等

標準品は関東化学製 LAS 標準原液を、内部標準物質は和光純薬工業製 p-オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム (以下 C8-LAS) を用いた。

3.2.2 その他の試薬

ギ酸：和光純薬工業製 LC/MS 用

ギ酸アンモニウム：和光純薬工業製 高速液体クロマトグラフ用

超純水：和光純薬工業製 PFOS・PFOA 分析用

アセトニトリル：関東化学製 LC/MS 用

メタノール：関東化学製 LC/MS 用

3.3 装置および測定条件

LC-MS/MS の LC 部は Agilent 製 1200Series, MS/MS 部は Agilent 製 6410Triple Quad を使用した。表 2 に LC-MS/MS の測定条件を示す。

3.4 分析方法

環境省告示「水質汚濁に係る環境基準について」付表 12 に準じて分析を行った。試料 600mL に内部標準物質として C8-LAS を 150ng 添加し、ガラス繊維ろ紙

表 2 LC-MS/MS の測定条件

HPLC	
Instrument	Agilent 1200 Series
Column	GL Sciences Inertsil Sustatin 2.1mm \times 100 mm \times 3 μ m
Column temp.	40 $^{\circ}$ C
Mobile phase	A: 0.1% <chem>HCOOH</chem> +50 mM <chem>HCOONH4</chem> B: <chem>CH3CN</chem>
Gradient profile	B:50%(4min)-20min-80%
Flow rate	0.2mL/min
Post time	10 min
Injection volume	20 μ L
MS/MS	
Instrument	Agilent 6410QqQ
Ionization	ESI(-)
Gas Temp.	350 $^{\circ}$ C
Gas Flow	10L/min
MS1 Temp	100 $^{\circ}$ C
MS2 Temp	100 $^{\circ}$ C
Nebulizer	50psi
MRM	Target(m/z)
	C8-LAS : 269>183
	C10-LAS : 297>183
	C11-LAS : 311>183
	C12-LAS : 325>183
	C13-LAS : 339>183
	C14-LAS : 353>183

(Whatman GF/C) でろ過後、ろ液 500mL を分取し、水質分析用全自動固相抽出装置（ジューエルサイエンス製 AQUA Trace ASPE 799）で固相抽出を行った。固相カラム（ジューエルサイエンス製 Inertsep Slim-j C18-ENV）はメタノール 10mL および超純水 5mL でコンディショニングを行った後、20mL/min の流速で試料を通水した。通水後、固相カラムを超純水 10mL で洗浄し、窒素ガスにて 10 分間乾燥を行い、メタノール 5mL で溶出させた。溶出液を 50℃ に加温後、窒素を用いて 0.5ml 以下まで濃縮し、メタノールで 0.5mL に定容したものを分析試料とした。

4 結果および考察

4.1 NP の調査結果

報告下限値を 0.00006mg/L として結果を示す。河川の実環境基準点および補助地点における NP 濃度を図 2 に示す。

博多湾についてはすべての地点および調査回について報告下限値未満であった。

下水処理場の放流水が流入する金島橋と千鳥橋は検出回数か他の地点より多いが、その他の地点については検出の有無はまばらであり特異的に高濃度の地点は無かった。NP は生分解性が低く下水処理により除去されにくいことから、下水道に排出された NP が下水処理場放流水として排出され、環境水中の濃度が上昇していると考えられる。

また、4 月の調査から 1 月にかけて全体的に検出される地点数が減り濃度も低下しているが、今後の変動に注視が必要と考える。なお、これまで本研究が行っている年 2 回（5 月と 11 月）の調査については明確な季節の変動は確認されていない^{2,3)}。

NP の環境基準値は、最も低濃度に設定されている河川および湖沼の生物特 A 類型で 0.0006mg/L とされているが、今回の調査では、いずれの地点においても 0.0006mg/L 未満であり、検出された最も高濃度のものでもその半値以下であった。平成 26 年 3 月の時点で、福岡県内では水生生物の保全に係る水質環境基準の類型指定はなされていないが、今回の調査によって、市内の既存の水質調査地点のうち、河川についてはすべての環境基準点と補助地点において、博多湾については全域の代表となる環境基準点 3 地点において、最も低濃度に設定された環境基準値未満であることを確認することができた。

4.2 LAS の調査結果

炭素数 C10 から C14 までをそれぞれ定量し、その合計値を LAS 濃度として報告値とした。報告下限値は 0.0006mg/L とした。なお、それぞれの定量下限値を 0.00012mg/L とし、定量下限値未満の場合は 0.00012mg/L として合計し、すべての成分が定量下限値未満の場合に LAS 濃度は報告下限値未満とした。河川の実環境基準点および補助地点における LAS 濃度を図 3 に示す。

博多湾についてはすべての地点および調査回について報告下限値未満であった。

LAS の環境基準値は、河川および湖沼の類型のうち最も低濃度に設定されている生物特 A 類型で 0.02mg/L とされているが、今回の調査では多くの地点において 0.02mg/L 未満の濃度で推移している一方、浜田橋、那の津大橋、天代橋等では特異的に高濃度で検出され、0.02mg/L を超過する調査回があった。また、浜田橋、香椎橋、諸岡橋、天代橋については、常態的に他地点より高い濃度である可能性が見受けられた。

那の津大橋は那珂川における最下流の調査地点であり、常に水量が多く、わずかに LAS が流入した程度では大きな濃度変化は起こらないと考えられるが、10 月の調査時には特異的に高濃度で検出された。上流の調査地点である住吉橋と天神橋においては同じ調査回で低濃度であり、その地点間で何らかの一過性の高濃度流入があったと考えられる。天代橋や浜田橋については比較的水量が少なく、変動の範囲内とも考えられるが、さらに傾向を調査する必要があると考える。

NP は下水処理場下流である金島橋において他地点より高濃度で検出されていたが、LAS は他地点より低く、下水処理場放流口の上流にある板付橋より低濃度であった。LAS は生分解性が高く、主用途である家庭用洗剤が流入している下水処理場の下流であっても、下水処理によって分解・除去されて低濃度になった放流水が大量に河川に流入することで、河川中濃度が低下しているものと考えられる。

図 4 に炭素数ごとの 4 回の調査結果を地点ごとに平均したものを示す。いずれの地点においても同様の組成バランスとなっていることがわかり、C11、C12、C10、C13 の順に濃度が高く、C14 はすべての地点、調査回について定量下限値未満であった。さらに全地点の濃度バランスの平均をとると、C10 が 19%、C11 が 49%、C12 が 22%、C13 が 10%、平均炭素数が 11.2 となっており、環境省の調査結果（C10 19%、C11 36%、C12 29%、C13 <7%、平均炭素数 11.3）（環境省中央審議会水環境部会水生生物保全環境基準専門委員会（第 6 回）議事次第資料による国内環境水中の LAS 炭素数割合と同程度の割合であることを確認した。

5 まとめ

平成 24 年度に水生生物保全に係る水質環境基準項目に追加された NP と LAS について、市内河川および博多湾の水質実態調査を行った。

環境基準値と比較すると、市内水環境中の NP 濃度は、すべての調査地点および調査回について、最も低濃度に設定された類型における環境基準値未満であった。LAS についても、多くの地点において、最も低濃度に設定された環境基準値未満であったが、那の津大橋等いくつかの調査地点において特定の調査回のみ特異的に高い濃度で検出されることがあった。

また、下水処理場の放流水が流入する金島橋や千鳥橋において、NP 濃度が他地点より高い濃度であるのに対し、LAS 濃度は他地点より低い濃度であった。NP は生分解性が低く、LAS は高いことから、下水処理場の活性汚泥処理による除去の差が表れていると推測される。

両物質とも界面活性剤として使用されているが、すべての調査地点を比較すると、NP 濃度が高い地点と LAS 濃度が高い地点はほとんど一致していなかった。これは、それぞれの物質の用途が工業用と家庭用とで異なっていることなど、環境中への排出源の違いが関係しているものと考えられる。

両物質は、水生生物に毒性があるとして、ともに平成 24 年度に環境基準項目に追加された界面活性剤であるが、物理的性質や使用状況は異なり、実際の環境水からの検出状況も違いがあることが確認された。両物質の汚染を防止し、水生生物にとって良好な環境を形成していくためには、両物質の排出源の違いを調査し、それぞれの特性に依じた対策をとることが有用であると考えられる。

文献

- 1) 環境庁水質保全局水質管理課: 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質, 底質, 水生生物), III-1,2
- 2) 木下誠, 中原亜紀子, 中牟田啓子: 福岡市内河川・博多湾におけるアルキルフェノール類の調査研究(第 2 報) - 西部小河川の流域汚染実態調査 -, 福岡市保健環境研究所報, 29, 55~60, 2003
- 3) 豊福星洋, 小原浩史, 平野真悟, 松尾友香: 福岡市内の河川および博多湾におけるノニルフェノールの実態調査, 福岡市保健環境研究所報, 38, 59~62, 2013



図 1 調査地点

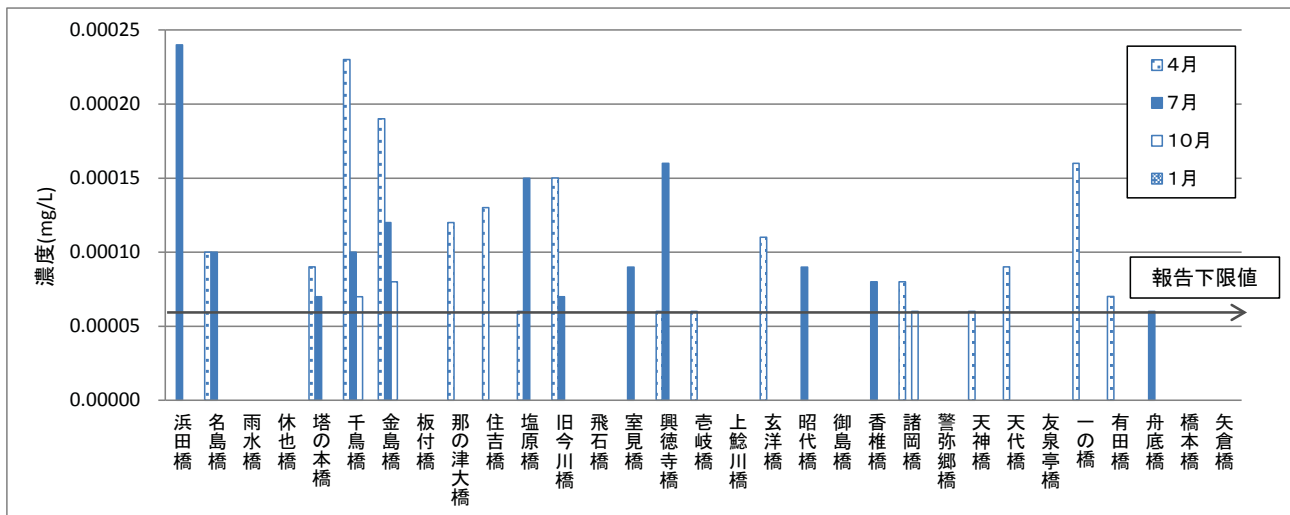


図2 市内河川におけるNP濃度

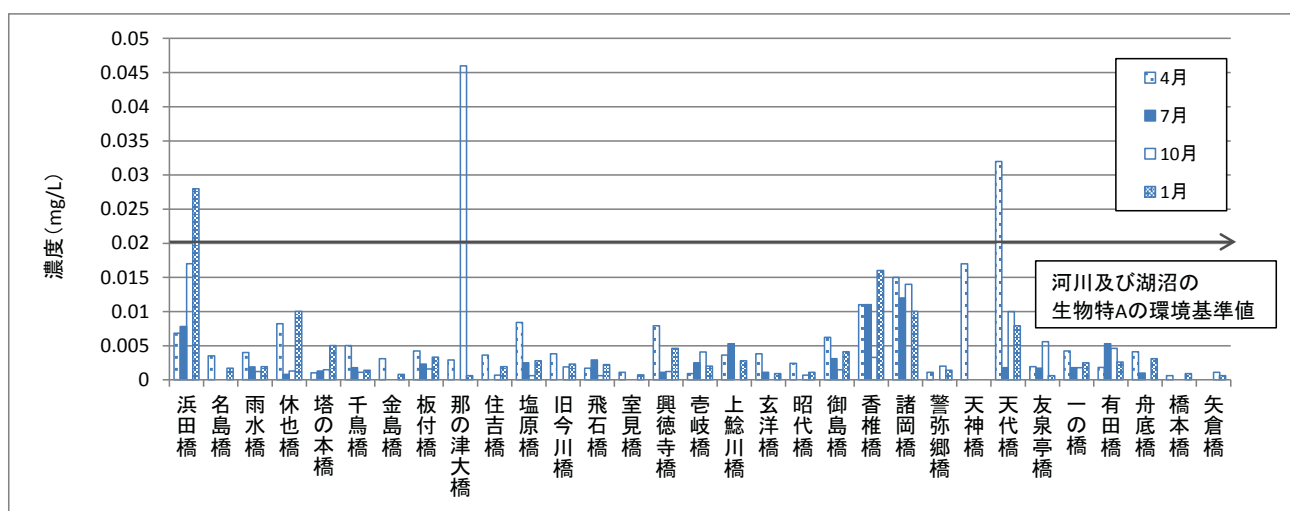


図3 市内河川におけるLAS濃度

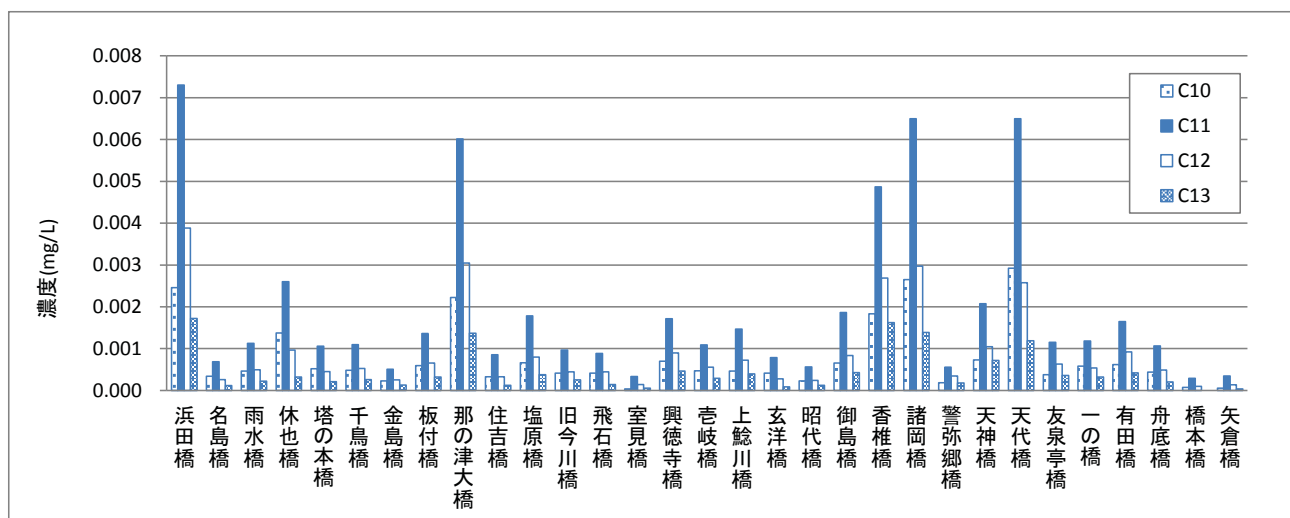


図4 市内河川における炭素数毎のLAS濃度