

# 多々良川の水生生物と水生生物保全項目調査

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

## Survey on Aquatic Organism and Items of Standards for Them in Tatara River

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, 市内に流入する河川の水生底生動物調査を毎年行っており, 今回は新たに追加された水生生物保全項目の調査結果と底生動物調査結果, BOD 等の基本的な水質項目の結果についてまとめたので報告する.

**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, 水生生物 Aquatic organism, 多々良川 Tatara River

## 1 はじめに

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, 平成 15 年度に初めて設定された全亜鉛に加え, 新たにノニルフェノール(以下 NP)と直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩(LAS)が新たに追加された.

水生生物保全環境基準は, 生活環境を構成する有用な水生生物およびその餌生物並びにそれらの生息又は生活環境の保全を目的として, 生体影響評価データの検証や実際の検出状況の調査等を経て設定された.

本研究所では, 平成 4 年度から, 環境評価のために市内に流入する河川の底生動物調査を実施しており, 平成 25 年度は多々良川について調査を実施した. 今回は, 従来環境水質の指標とされてきた生活環境の保全に関する水質環境基準項目である水素イオン濃度 (pH), 生物化学的酸素要求量 (BOD), 浮遊物質 (SS), 溶存酸素量 (DO) を含む 7 項目に, NP と LAS の濃度分析も加えて行い, 水生生物保全環境基準項目と底生動物の生息状況を比較した.

## 2 調査内容

### 2.1 調査地点

平成 25 年 4 月 4 日, 10 月 4 日に多々良川の 1 号橋, 南蔵院, 和田橋, 向川原橋の 4 地点で調査を行った. 和田橋については, 農業用の堰の運用により, 秋季調査では春季と同地点で調査ができなかったため記載しない. 調査地点の地図を図 1 に示す.

### 2.2 試料の採取および検査方法

採取は環境省によるキック・スweep法で行い, ネットに入った底生動物を 250mL 管瓶に入れ, 直ちに 70% エチルアルコールで固定した. 各地点で 3 試料ずつ採取し, 同時に河川水も採取した. 採取した試料は泥や夾雑物を除き, 底生動物を取り出し, 実態顕微鏡下で科(網)の同定を行い, 個体数を計数した.

同定により得られた結果から, ASPT 値<sup>1)</sup>を算出した. ASPT 値は水質状況に周辺環境も合わせた総合的河川環境の良好性を相対的に表す指数で, スコア値を用いて算



図 1 調査地点

出する。底生動物の科ごとに決められたスコア値が 1 から 10 まであり、出現した底生動物 (科) のスコア値の合計(TS)を出現した底生動物の科の総数で割った値で示される。スコア値は 10 に近いほど清澄な水域であることを表す。なお、ASPT 値は小数点第二位を四捨五入し、小数点第一位までとした。

$$ASPT=TS/n$$

TS:検出された科のスコア値の合計

n:検出した科の総数

併せて、pH、DO、BOD、SS、T-N、T-P、EC の 7 項目についての水質分析を行った。

## 2.3 NP 分析方法

### 2.3.1 試薬等

#### 1) 標準品等

NP 標準品とサロゲート物質 (NP-d4) と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) 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

### 2.3.2 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。

表 1 GC-MS/MS の測定条件

Column	Agilent HP-5MS 0.25mm×30m×0.25μm	
Column Temp.	60°C (1min)-10°C/min-280°C (0min)	
Injection Temp.	250°C	
Interface Temp.	250°C	
Ion Source Temp.	200°C	
Injection	1min splitless	
Injection Volume	2μL	
Carrier Gas	He(1mL/min)	
MRM	Target(m/z)	Qualifier(m/z)
	NP : 177>107	177>135
	NP-d4 : 139	

### 2.3.3 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<sup>2)</sup>のエチル誘導体化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 μg 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°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°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。

## 2.4 LAS 分析方法

### 2.4.1 試薬等

#### 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。

#### 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

### 2.4.2 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。

### 2.4.3 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 (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 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°C 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。

表 2 LC-MS/MS の測定条件

HPLC	
Instrument	Agilent 1200 Series
Column	GL Sciences Inertsil Sustatin 2.1mm×100 mm×3µm
Column temp.	40 °C
Mobile phase	A: 0.1% HCOOH+50 mM HCOONH <sub>4</sub> B: CH <sub>3</sub> CN
Gradient profile	B:50% (4min)-20min-80%
Flow rate	0.2mL/min
Post time	10 min
Injection volume	20µL
MS/MS	
Instrument	Agilent 6410QqQ
Ionization	ESI(-)
Gas Temp.	350 °C
Gas Flow	10L/min
MS1 Temp	100 °C
MS2 Temp	100 °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

### 3 結果および考察

各調査地点の底生動物の出現状況を表 3 に示す。4 月は各調査地点で 14 科～28 科、10 月は 16 科～22 科の底生動物が出現した。ASPT 値は表 4 に示すとおり 5.9～7.5 であり、下流側から上流側にかけて段階的に ASPT 値が高くなっており、向川原橋、和田橋、南蔵院、1 号橋の順に上流側が清澄な水環境であった。

水質調査項目 pH, DO, BOD, SS, T-N, T-P, EC の調査結果を表 5 に示す。上流側より下流側の SS が高く、濁りがあることがわかる。また、BOD や EC, T-P についても下流側がわずかに高くなっており、下流になるに

したがい周辺からの流れ込み物質の影響があることが伺える。この結果は ASPT 値とも相関があり、BOD や SS の低い河川ほど、水生生物もスコアの高い種類のもが多く生息していた。

次に、NP および LAS の調査結果を表 6 に示す。NP の報告下限値は 0.00006mg/L, LAS の報告下限値は 0.0006mg/L とした。LAS については、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。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 として合計した。

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 類型における環境基準値は NP が 0.0006mg/L 以下、LAS が 0.02mg/L 以下であるが、今回の調査範囲においては、すべてそれら未満の値であった。NP についてはすべて報告下限値未満であったが、LAS についてはすべての地点で報告下限値以上の値が検出されており、BOD や SS など従来からの河川の水質指標である生活環境の保全に関する環境基準項目と。今回新たに水生生物保全に係る項目として追加された NP や LAS とは明確な関連は見られず、ASPT 値と比較しても関連は得られなかった。

水生生物保全項目は、水温や魚の生息状況を考慮して類型指定することになっているが、今回の調査では魚以外の水生生物の生息状況と水生生物保全環境基準項目には関連性は見られなかった。

しかし、今回は一つの河川のみの調査であるため、今後、他地点において調査を重ね、底生動物の生息状況との比較データを蓄積し、関連を確認したい。

### 文献

- 1) 全国公害研協議会生物部会（1995 年）：大型底生動物による河川水域環境評価マニュアル（スコア法）
- 2) 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

表3 多々良川における底生動物出現状況（2013年）

科名	一号橋		南蔵院		和田橋	向川原橋	
	4月	10月	4月	10月	4月	4月	10月
フタオカゲロウ科 <i>Siphonuridae</i>	6						
チラカゲロウ科 <i>Isonychiidae</i>	27	16	3	28	2		
ヒラタカゲロウ科 <i>Heptageniidae</i>	424	48	138	53	4		5
コカゲロウ科 <i>Baetidae</i>	1019	404	43	261	425	12	54
トビロカゲロウ科 <i>Leptophlebiidae</i>	1	2	2	26	9		69
マダラカゲロウ科 <i>Ephemerellidae</i>	493	72	1224	99	34	1	23
ヒメシロカゲロウ科 <i>Caenidae</i>	6		347		15	2	11
モンカゲロウ科 <i>Ephemeridae</i>	3	21	23	12	1	1	1
サナエトンボ科 <i>Gomphidae</i>		1	262	1	2		
オナシカワゲラ科 <i>Nemouridae</i>	6		1				
カワゲラ科 <i>Perlidae</i>	8	2	24				
ヒゲナガカワトビケラ科 <i>Stenopsychidae</i>	5						
クダトビケラ科 <i>Psychomyiidae</i>					1	31	1
シマトビケラ科 <i>Hydropsychidae</i>	65	60	27	25	2	184	482
ナガレトビケラ科 <i>Rhyacophilidae</i>	33	3	93	5	13		
ヤマトビケラ科 <i>Glossosomatidae</i>			72	1	1		
カクスイトビケラ科 <i>Brachycentridae</i>	1						
コエグリトビケラ科 <i>Apataniidae</i>	1				2		
カクツツトビケラ科 <i>Lepidostomatidae</i>	1	3		1			
ヒラタドロムシ科 <i>Psephenidae</i>	1		20	19		6	9
ヒメドロムシ科 <i>Elmidae</i>	38	48	33	5	0	60	78
ホタル科 <i>Lampyridae</i>	2						
ガガンボ科 <i>Tipulidae</i>	6	14	20	3	13	67	2
ブユ科 <i>Simuliidae</i>	12	6		21	37		
ユスリカ科（腹鰓なし） <i>Chironomidae</i>	158	33	140	66	5680	934	119
ヌカカ科 <i>Ceratopogonidae</i>	2		1		7		
サンカクアタマウズムシ科 <i>Dugesidae</i>	72	4	29	1			
モノアラガイ科 <i>Lymnaeidae</i>	2		9	13			1
サカマキガイ科 <i>Physidae</i>							1
ヒラマキガイ科 <i>Planorbidae</i>						24	1
ミミズ綱（エラミミズ） <i>Oligochaeta</i>						6	
ミミズ綱（その他）	1	22	71	3	6	2	22
ヒル綱 <i>Hirudinea</i>			7	1			5
ヨコエビ科 <i>Gammaridae</i>	9	14	11	13			
ミズムシ科 <i>Asellidae</i>		1			1	482	160
サワガニ科 <i>Potamidae</i>	11	10	13	6			
TΣ値	211	147	171	158	138	83	106

表4 多々良川におけるASPT値(2013年)

調査地点	調査月	TS	n	ASPT値	
				月別	平均
一号橋	4月	211	28	7.5	7.5
	10月	147	20	7.4	
南蔵院	4月	171	24	7.1	7.2
	10月	158	22	7.2	
和田橋	4月	138	19	7.3	—
	10月	—	—	—	
向川原橋	4月	83	14	5.9	5.9
	10月	106	18	5.9	

表5 多々良川における水質分析結果(2013年)

調査月	地点		水温 (°C)	pH	DO (mg/L)	BOD (mg/L)	SS (mg/L)	T-N (mg/L)	T-P (mg/L)	EC (mS/m)
4月	上流 ↓ 下流	一号橋	12.0	7.3	10	0.9	1	0.93	0.015	12
		南蔵院	12.3	7.6	11	0.8	1	0.95	0.015	16
		和田橋	15.0	7.9	11	1.0	2	0.76	0.013	21
		向川原橋	15.8	7.9	10	1.7	6	0.71	0.026	20
10月	上流 ↓ 下流	一号橋	17.6	7.7	9.3	1.0	2	0.92	0.016	14
		南蔵院	24.5	7.9	9.3	0.9	5	0.96	0.031	17
		和田橋	—	—	—	—	—	—	—	—
		向川原橋	22.7	7.9	8.9	1.3	7	0.71	0.026	24

表6 多々良川における水質分析結果(NP・LAS)(2013年)

調査月	地点		NP (mg/L)	LAS (mg/L)
4月	上流 ↓ 下流	一号橋	<0.00006	0.0030
		南蔵院	<0.00006	0.0008
		和田橋	<0.00006	0.0017
		向川原橋	<0.00006	0.0059
10月	上流 ↓ 下流	一号橋	<0.00006	0.0020
		南蔵院	<0.00006	0.0011
		和田橋	—	—
		向川原橋	<0.00006	0.0006