

環境水中のアルキルフェノール類の調査結果まとめ

環境科学課 環境化学担当

1 はじめに

平成10年5月に当時の環境庁が策定した「内分泌攪乱化学物質問題への環境庁計画SPEED'98」において、内分泌攪乱作用を有すると疑われる物質としてノニルフェノールを始めたとしたアルキルフェノール類やビスフェノールAが挙げられた。その後の生物調査等の結果から、平成24年8月にノニルフェノールが水生生物の保全に係る水質環境基準項目に追加され、平成25年3月に4-t-オクチルフェノールと2,4-ジクロロフェノールが要監視項目に追加された。

本研究所では、これら3物質を含むアルキルフェノール類10物質について、平成15年から市内の環境基準点における水質実態調査を行ってきた。今回はこれまで蓄積してきたデータを資料としてまとめる。

2 調査方法

2.1 調査地点および調査時期

平成15年から平成24年にかけて、福岡市内を流れる河川の水質環境基準点14地点および博多湾の水質環境基準点3地点の表層において、毎年5月と11月に調査を行った。平成25年度は、ノニルフェノールの環境基準項目への追加を受けて地点数と調査回数を増やし、河川の水質環境基準点19地点と補助地点12地点、博多湾の水質環境基準点3地点の表層、中層、底層の計9地点、合計40地点について、平成25年4月、7月、10月、平成26年1月に調査を行った。なお、河川の水質環境基準点については、海水の影響を受けないよう干潮時にサンプリングした(図1)。

2.2 調査対象物質

調査対象物質を表1に示す。

2.3 試薬等

2.3.1 標準品

標準品については、2,4-ジクロロフェノールとペンタクロロフェノールは和光純薬工業製を、その他の物質については関東化学製を用いた。サロゲート物質については、和光純薬工業製もしくは関東化学製を、内標準物質については和光純薬工業製を用いた。

2.3.2 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

2.2 測定条件

平成24年度、25年度においては、GC-MS/MSのGC部は7890A(Agilent製)、MS/MS部は7000(Agilent製)を用いた。GC-MS/MSの条件を表2に示す。

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、前報²⁾のノニルフェノール分析と同様の方法により分析を行った。その際、サロゲート物質は各物質0.2μgを添加した。

表1 調査対象物質と測定関連物質およびMRM条件

	物質名	m/z	対応サロゲート物質名
調査項目	4-t-ブチルフェノール	163>107	2,4-ジクロロフェノール-d3
	4-n-ベンチルフェノール	192>107	ビスフェノールA-d14
	4-n-ヘキシルフェノール	206>107	ビスフェノールA-d14
	4-n-ヘプチルフェノール	220>107	ビスフェノールA-d14
	4-n-オクチルフェノール	234>107	ビスフェノールA-d14
	4-t-オクチルフェノール	163>107	ビスフェノールA-d14
	ノニルフェノール	177>107	ノニルフェノール-d4
	2,4-ジクロロフェノール	164>63	2,4-ジクロロフェノール-d3
	ペンタクロロフェノール	266>167	ペンタクロロフェノール-13C6
		ビスフェノールA	269>213
サロゲート	ノニルフェノール-d4	-	-
	2,4-ジクロロフェノール-d3	-	-
	ペンタクロロフェノール-13C6	-	-
内標	ビスフェノールA-d14	-	-
	アセナフテン-d10	-	-
	フェナンスレン-d10	-	-

表2 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	

平成25年度については、従来の液液抽出法から固相抽出法に変更した。試料600mLにサロゲート物質を各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。以降の操作(1N-KOHエタノール溶液0.5mL、硫酸ジエチル0.2mLの添加から)は液液抽出の場合のエチル誘導体化と同様の操作を行った。

報告下限値はノニルフェノールについては平成24年度までは0.00005mg/L、平成25年度は0.00006mg/Lとし、その他の項目については全調査回をとおして0.00001mg/Lとした。

3 調査結果

表3に平成24年度までの調査結果を、表4に平成25年度の調査結果を示す。調査対象物質のうち表中に示さなかった物質については、すべて報告下限値未満であった。報告下限値以上の物質について、濃度範囲ごとの検出回数を表5に示す。

平成25年3月におけるノニルフェノールの水質環境基準値は、最も厳しい類型である河川及び湖沼の生物特Aにおいて0.0006mg/Lであるが、これまでの調査結果はすべて基準値を下回っていた。また、要監視項目である4-t-オクチルフェノールおよび2,4-ジクロロフェノールについては、最も厳しいタイプの指針値は、4-t-オクチルフェノールが海域の生物特Aで0.0004mg/L、2,4-ジクロロフェノールが河川及び湖沼の生物特Aで0.003mg/Lとなっているが、両物質ともこれまでの調査結果はすべて指針値を下回っていた。

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) 豊福星洋他：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

表3 平成15年度から平成24年度までのアルキルフェノール類調査結果

		単位：mg/L						
	平成15年11月	ノニルフェノール	4-t-オクチルフェノール	ビスフェノールA	4-t-ブチルフェノール	2,4-ジクロロフェノール		
博多湾	E-2表層	<0.00005	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001		
	C-4表層	<0.00005	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001		
	W-3表層	<0.00005	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001		
	浜田橋	<0.00005	<0.00001	0.00002	<0.00001	<0.00001		
	名島橋	<0.00005	<0.00001	0.00002	<0.00001	<0.00001		
	休也橋	0.00007	<0.00001	0.00003	<0.00001	<0.00001		
	塔の本橋	0.00007	<0.00001	0.00005	<0.00001	<0.00001		
	千島橋	0.00007	0.00001	0.00004	<0.00001	<0.00001		
	那の津大橋	<0.00005	<0.00001	0.00002	<0.00001	<0.00001		
	旧今川橋	<0.00005	<0.00001	0.00002	<0.00001	<0.00001		
	飛石橋	<0.00005	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001		
	室見橋	<0.00005	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001		
	興徳寺橋	<0.00005	<0.00001	0.00002	<0.00001	<0.00001		
	岩岐橋	<0.00005	<0.00001	0.00001	<0.00001	<0.00001		
	上鯉川橋	<0.00005	<0.00001	0.00001	<0.00001	<0.00001		
	玄洋橋	0.00014	<0.00001	0.00004	<0.00001	<0.00001		
	昭代橋	<0.00005	<0.00001	0.00001	<0.00001	<0.00001		

		単位：mg/L						
	平成15年5月	ノニルフェノール	4-t-オクチルフェノール	ビスフェノールA	4-t-ブチルフェノール	2,4-ジクロロフェノール		
博多湾	E-2表層	<0.00005	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001		
	C-4表層	<0.00005	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001		
	W-3表層	<0.00005	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001		
	浜田橋	<0.00005	<0.00001	0.00001	<0.00001	<0.00001		
	名島橋	0.00007	<0.00001	0.00002	<0.00001	<0.00001		
	休也橋	0.00006	<0.00001	0.00002	<0.00001	<0.00001		
	塔の本橋	0.00016	<0.00001	0.00006	<0.00001	<0.00001		
	千島橋	0.00014	0.00003	0.00006	<0.00001	<0.00001		
	那の津大橋	<0.00005	<0.00001	0.00001	<0.00001	<0.00001		
	旧今川橋	<0.00005	<0.00001	0.00001	<0.00001	<0.00001		
	飛石橋	<0.00005	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001		
	室見橋	<0.00005	<0.00001	0.00019	<0.00001	<0.00001		
	興徳寺橋	0.00005	<0.00001	0.00002	<0.00001	<0.00001		
	岩岐橋	<0.00005	<0.00001	0.00002	<0.00001	<0.00001		
	上鯉川橋	<0.00005	<0.00001	0.00001	<0.00001	<0.00001		
	玄洋橋	0.00016	<0.00001	0.00005	<0.00001	<0.00001		
	昭代橋	<0.00005	<0.00001	0.00002	<0.00001	<0.00001		

		単位：mg/L						
	平成16年11月	ノニルフェノール	4-t-オクチルフェノール	ビスフェノールA	4-t-ブチルフェノール	2,4-ジクロロフェノール		
博多湾	E-2表層	<0.00005	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001		
	C-4表層	<0.00005	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001		
	W-3表層	<0.00005	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001		
	浜田橋	<0.00005	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001		
	名島橋	0.00005	<0.00001	0.00001	<0.00001	<0.00001		
	休也橋	0.00024	<0.00001	0.00003	<0.00001	<0.00001		
	塔の本橋	0.00028	<0.00001	0.00003	<0.00001	<0.00001		
	千島橋	0.00005	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001		
	那の津大橋	<0.00005	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001		
	旧今川橋	<0.00005	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001		
	飛石橋	<0.00005	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001		
	室見橋	<0.00005	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001		
	興徳寺橋	<0.00005	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001		
	岩岐橋	<0.00005	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001		
	上鯉川橋	<0.00005	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001		
	玄洋橋	0.00009	<0.00001	0.00001	<0.00001	<0.00001		
	昭代橋	<0.00005	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001		

		単位：mg/L						
	平成16年5月	ノニルフェノール	4-t-オクチルフェノール	ビスフェノールA	4-t-ブチルフェノール	2,4-ジクロロフェノール		
博多湾	E-2表層	<0.00005	<0.00001	0.00001	<0.00001	<0.00001		
	C-4表層	<0.00005	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001		
	W-3表層	<0.00005	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001		
	浜田橋	<0.00005	<0.00001	0.00001	<0.00001	<0.00001		
	名島橋	0.00008	<0.00001	0.00010	<0.00001	<0.00001		
	休也橋	0.00011	<0.00001	0.00006	<0.00001	<0.00001		
	塔の本橋	0.00030	<0.00001	0.00007	<0.00001	<0.00001		
	千島橋	0.00007	<0.00001	0.00004	<0.00001	<0.00001		
	那の津大橋	<0.00005	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001		
	旧今川橋	<0.00005	<0.00001	0.00001	<0.00001	<0.00001		
	飛石橋	<0.00005	<0.00001	0.00001	<0.00001	<0.00001		
	室見橋	<0.00005	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001		
	興徳寺橋	0.00005	<0.00001	0.00009	<0.00001	<0.00001		
	岩岐橋	<0.00005	<0.00001	0.00002	<0.00001	<0.00001		
	上鯉川橋	<0.00005	<0.00001	0.00002	<0.00001	<0.00001		
	玄洋橋	<0.00005	<0.00001	0.00004	0.00002	<0.00001		
	昭代橋	<0.00005	<0.00001	0.00003	<0.00001	<0.00001		

表 4 平成 25 年度のアルキルフェノール類調査結果

平成25年4月		ノニルフェノール	4-t-オクチルフェノール	ビスフェノールA	4-t-ブチルフェノール	2,4-ジクロロフェノール
博多湾環境基準点	E-2 表層	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001
	C-4 表層	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001
	W-3 表層	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001
	E-2 中層	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001
	C-4 中層	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001
	W-3 中層	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001
	E-2 底層	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001
	C-4 底層	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001
	W-3 底層	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001
	浜田橋	<0.00006	<0.00001	0.00003	<0.00001	<0.00001
	名島橋	0.00010	<0.00001	0.00002	<0.00001	<0.00001
	雨水橋	<0.00006	<0.00001	0.00002	<0.00001	<0.00001
	休也橋	<0.00006	<0.00001	0.00002	<0.00001	<0.00001
塔の本橋	0.00009	<0.00001	0.00003	<0.00001	<0.00001	
千島橋	0.00023	<0.00001	0.00007	0.00001	0.00002	
金島橋	0.00019	<0.00001	0.00008	0.00002	0.00002	
板付橋	<0.00006	<0.00001	0.00003	<0.00001	<0.00001	
那の津大橋	0.00012	<0.00001	0.00002	<0.00001	<0.00001	
住吉橋	0.00013	<0.00001	0.00003	<0.00001	<0.00001	
塩原橋	0.00006	<0.00001	0.00006	0.00001	<0.00001	
旧今川橋	0.00015	<0.00001	0.00001	<0.00001	<0.00001	
飛石橋	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	
室見橋	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	
興徳寺橋	0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	
岩岐橋	0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	
上鯉川橋	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	
玄洋橋	0.00011	<0.00001	0.00005	0.00003	<0.00001	
昭代橋	<0.00006	<0.00001	0.00001	<0.00001	<0.00001	
御島橋	<0.00006	<0.00001	0.00001	<0.00001	<0.00001	
香椎橋	<0.00006	<0.00001	0.00001	<0.00001	<0.00001	
諸岡橋	0.00008	<0.00001	0.00004	<0.00001	<0.00001	
警弥郷橋	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	
天神橋	0.00006	<0.00001	0.00023	0.00027	<0.00001	
天代橋	0.00009	<0.00001	0.00006	<0.00001	<0.00001	
友泉亭橋	<0.00006	<0.00001	0.00001	<0.00001	<0.00001	
一の橋	0.00016	<0.00001	0.00001	<0.00001	<0.00001	
有田橋	0.00007	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	
舟底橋	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	
橋本橋	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	
矢倉橋	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	
河川補助地点						

平成25年7月		ノニルフェノール	4-t-オクチルフェノール	ビスフェノールA	4-t-ブチルフェノール	2,4-ジクロロフェノール
博多湾環境基準点	E-2 表層	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001
	C-4 表層	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001
	W-3 表層	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001
	E-2 中層	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001
	C-4 中層	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001
	W-3 中層	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001
	E-2 底層	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001
	C-4 底層	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001
	W-3 底層	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001
	浜田橋	0.00024	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001
	名島橋	0.00010	<0.00001	0.00001	<0.00001	<0.00001
	雨水橋	<0.00006	<0.00001	0.00001	<0.00001	<0.00001
	休也橋	<0.00006	<0.00001	0.00001	<0.00001	<0.00001
塔の本橋	0.00007	<0.00001	0.00002	<0.00001	<0.00001	
千島橋	0.00010	<0.00001	0.00002	<0.00001	<0.00001	
金島橋	0.00012	<0.00001	0.00001	0.00001	0.00002	
板付橋	<0.00006	<0.00001	0.00002	<0.00001	<0.00001	
那の津大橋	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	
住吉橋	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	
塩原橋	0.00015	<0.00001	0.00002	<0.00001	<0.00001	
旧今川橋	0.00007	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	
飛石橋	<0.00006	<0.00001	0.00001	<0.00001	<0.00001	
室見橋	0.00009	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	
興徳寺橋	0.00016	<0.00001	0.00002	<0.00001	<0.00001	
岩岐橋	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	
上鯉川橋	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	
玄洋橋	<0.00006	<0.00001	0.00004	0.00002	<0.00001	
昭代橋	0.00009	<0.00001	0.00001	<0.00001	<0.00001	
御島橋	<0.00006	<0.00001	0.00002	0.00002	<0.00001	
香椎橋	0.00008	<0.00001	0.00001	<0.00001	<0.00001	
諸岡橋	<0.00006	<0.00001	0.00009	0.00004	<0.00001	
警弥郷橋	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	
天神橋	<0.00006	<0.00001	0.00003	0.00006	<0.00001	
天代橋	<0.00006	<0.00001	0.00002	<0.00001	<0.00001	
友泉亭橋	<0.00006	<0.00001	<0.00001	0.00003	<0.00001	
一の橋	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	
有田橋	<0.00006	<0.00001	0.00001	<0.00001	<0.00001	
舟底橋	0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	
橋本橋	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	
矢倉橋	<0.00006	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	
河川補助地点						

表5 アルキルフェノール類検出濃度範囲

ノニルフェノール検出濃度範囲		4-t-オクチルフェノール検出濃度範囲	
範囲 [mg/L]	検出回数	範囲 [mg/L]	検出回数
<0.00006	414	<0.00001	494
0.00006~0.00010	53	0.00001~0.00010	6
0.00011~0.00020	23	0.00011~	0
0.00021~0.00030	8		n=500
0.00031~0.00040	1	ビスフェノールA検出濃度範囲	
0.00041~0.00050	1	範囲 [mg/L]	検出回数
0.00051~	0	<0.00001	264
	n=500	0.00001~0.00500	236
4-t-ブチルフェノール検出濃度範囲		0.00501~	0
範囲 [mg/L]	検出回数		n=500
<0.00001	450	2,4-ジクロロフェノール検出濃度範囲	
0.00001~0.00010	15	範囲 [mg/L]	検出回数
0.00011~0.00020	0	<0.00001	439
0.00021~0.00030	1	0.00001~0.00100	10
0.00031~	0	0.00101~	0
	n=466		n=449