

# 福岡市の公共用水域における水質および底質中の DDT 類の挙動

豊福星洋・山下紗矢香・戸渡寛法・宇野映介・松尾友香

福岡市保健環境研究所環境科学課

## Behavior of DDT-related compounds in Water and Bottom Sediments in Public Water of Fukuoka City

Seiyo TOYOFUKU, Sayaka YAMASHITA, Hironori TOWATARI, Eisuke UNO and Yuka MATSUO

Environmental Science Section, Fukuoka City Institute of Health and Environment

### 要約

平成 21 年から平成 26 年にかけて、福岡市内を流れる河川および博多湾の環境基準点の水質および底質中の DDT 類の分析を行った。その結果、水質ではほとんど検出されず、検出最高濃度は水質中予測無影響濃度を下回った。底質では全地点で検出され、博多湾に関しては内湾側ほど濃度が高い傾向にあり、河川に関しては東部の河川で濃度が高い地点が多かった。また、底質中の DDT 類の濃度と強熱減量に正の相関関係がみられた。

**Key Words** : DDT, ガスクロマトグラフ質量分析装置 Gas chromatography coupled with mass spectrometry(GC-MS), 河川水 river water, 海水 sea water, 底質 bottom sediment, 環境ホルモン hormone-disrupting chemicals

## 1 はじめに

DDT 類は、ヘキサクロロシクロヘキサンやドリノ類と共に殺虫剤として多用されていた。しかし、環境残留性や生体毒性が疑われ、農薬としての使用は昭和 46 年以降中止され、昭和 56 年 10 月にはドリノ剤と併せて化学物質審査規制法に基づく第 1 種特定化学物質に指定され、すべての用途で製造、使用、販売が規制された。

福岡市では、環境省が DDT を内分泌かく乱作用を有すると推察される物質に挙げたことを受けて公共用水域の水質および底質中の実態調査を行ってきたので、その調査結果を報告する。なお、調査対象物質としては、DDT の有効成分である p,p'-DDT とその副生成物である o,p'-DDT, そして DDT の環境中での分解生成物である p,p'-DDE, o,p'-DDE, p,p'-DDD, o,p'-DDD を加えた計 6 種を選定した。

## 2 実験方法

### 2.1 調査地点および調査期間

調査期間は平成 21 年度から平成 26 年度の 6 年間で、

水質試料のサンプリングは平成 21~24 年度の 5 月および 11 月、平成 25~26 年度の 7 月および 1 月の年 2 回ずつ実施した。底質試料のサンプリングは毎年 8 月に 1 回ずつ実施した。サンプリングは福岡市内を流れる河川および博多湾の環境基準点のうち図 1 に示した 17 地点で実施した。

### 2.2 試薬等

#### 2.2.1 標準品

調査対象物質である p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDD, o,p'-DDD, p,p'-DDE, o,p'-DDE の標準品は Cambridge Isotope Laboratories 製のものを使用した。それぞれのサロゲート物質は American Chemical Society 製のものを使用した。また、内部標準物質として和光純薬工業製のターフェニル-d14 を使用した。

#### 2.2.2 その他試薬類

超純水：和光純薬工業製 LC/MS 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

メタノール：関東化学製 残留農薬・PCB 用

ジエチルエーテル：関東化学製 残留農薬・PCB 用

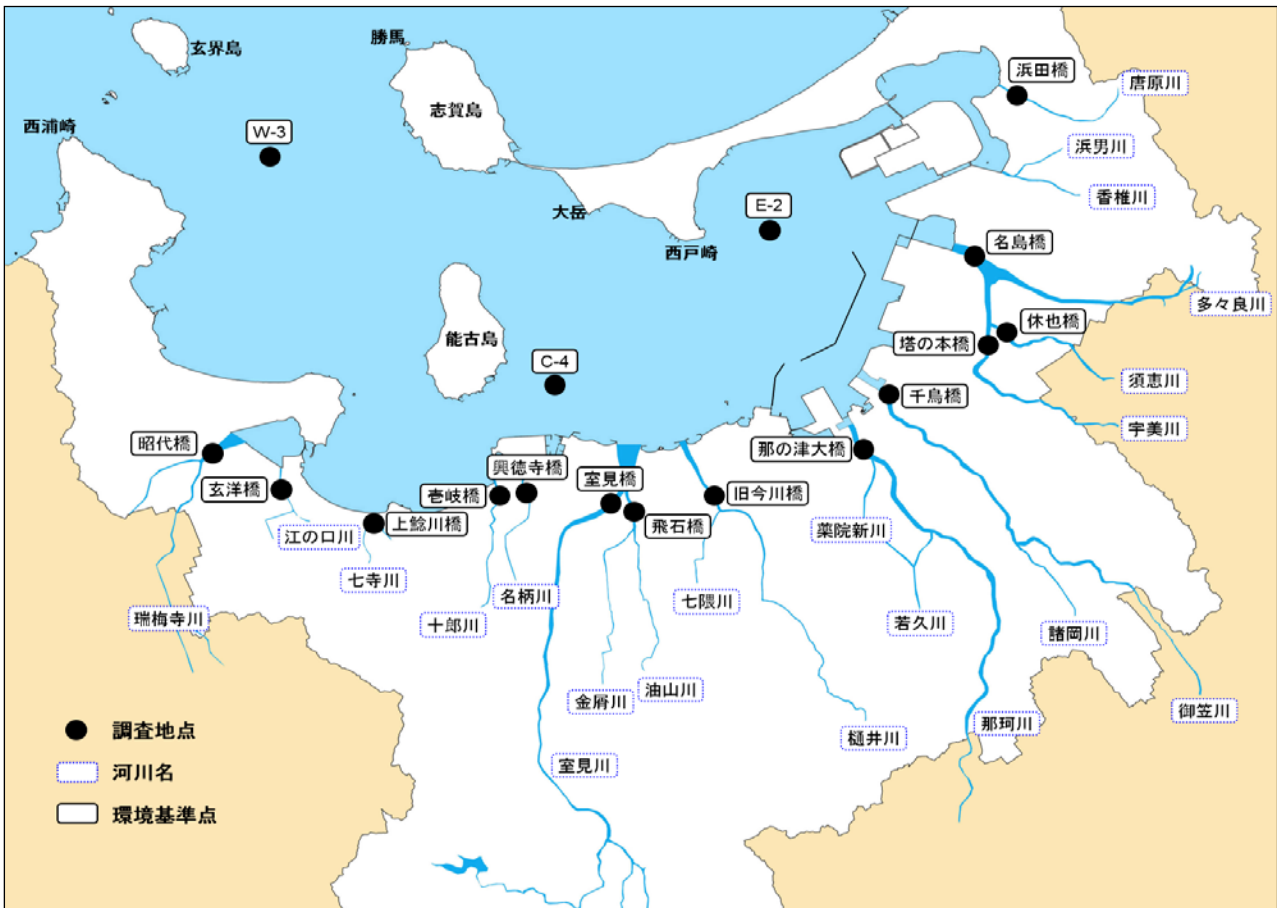


図1 調査地点

硫酸：和光純薬工業製 有害金属測定用  
 硫酸ナトリウム：関東化学製 残留農薬・PCB 用  
 還元銅：和光純薬工業製 ダイオキシン用

### 2.3 装置および測定条件

GC-MS の GC 部は Agilent 7890，MS 部は JEOL JMS-800D を使用した．GC-MS の条件を表 1 に示す．

表 1 GC-MS の測定条件

Column	HT-8-PCB 0.25mm×60m		
Column Temp	100℃(1min)-10℃/min-280℃(15min) 260℃		
Injection Temp	260℃		
Interface Temp	260℃		
Ion Source Temp	Splitless(1min)		
Injection	2μL		
Injection Volume	He(1mL/min)		
Carrier Gas			
SIM		T(m/z)	Q(m/z)
	DDT	235.0081	237.0058
	DDD	235.0081	237.0058
	DDE	246.0003	247.9974
	13C-DDT	247.0184	249.0461
	13C-DDD	247.0184	249.0461
	13C-DDE	258.0046	260.0376
	Terphenyl	244.4900	

### 2.4. 前処理法

#### 2.4.1 水質試料

「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）<sup>1)</sup>」を参考に行った．試料水 500mL にサロゲート物質 6 種類のアセトン溶液をそれぞれの添加量が 5ng になるように添加し，ガラス繊維ろ紙(GF/C)でろ過した．続いて固相カートリッジ InertSep SlimJ PLS-3 for AQUA にジクロロメタン，メタノール，超純水の順で 5mL ずつ通液してコンディショニングを行い，先述の試料水を 10mL/min の流速で通水した．続いて超純水 10mL で固相を洗浄し，40 分間の窒素吹きつけにより固相を乾燥させた後，ジクロロメタン 5mL で溶出した．溶出液を 50μL に定容し，ターフェニル-d14 を 50ng 添加したものを GC-MS 分析に供した．

#### 2.4.2 底質試料

「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）」を参考に行った．底質試料を 2mm メッシュのステンレス製ふるいでふるいかけを行ったも

のを 100mL 遠沈管に 20g 測りとり、先述の水質試料の前処理法と同量のサロゲート溶液とアセトン 50mL を添加した。続いて 5 分間の振とう、10 分間の超音波抽出、10 分間の遠沈(2000rpm)、上澄みの回収という操作のサイクルを 2 回行い、回収した上澄みはガラスウールでろ過して 1L 分液ろうとに移し、5%塩化ナトリウム溶液 500mL を添加した。続いてヘキサン 50mL の添加、5 分間の振とう抽出という操作のサイクルを 2 回行い、抽出液に硫酸ナトリウムを添加して 3 時間程度放置することにより脱水した。さらに還元銅を添加して一晩放置し硫黄分を除去した。硫酸ナトリウムと還元銅を取り除き、硫酸 20mL 程度を添加して攪拌しながら一晩放置することにより有機物を除去した。硫酸を取り除き、ヘキサン洗浄水を加えてヘキサン層を洗浄し、水層を中和した後、ヘキサン層をロータリーエバポレーターで約 1mL に濃縮し、固相カートリッジ Sep pak フロリジルに通液し、4% ジエチルエーテル/ヘキサン 6mL で溶出した。これに還元銅を添加して一晩放置し、還元銅を取り除いて 150 $\mu$ L に定容し、ターフェニル-d14 を 50ng 添加したものを GC-MS 分析に供した。

### 3 実験結果および考察

水質に関しては 17 地点で 12 回の調査を実施し、のべ 204 検体の測定を行った結果、表 2 に示した 4 検体で DDT 類が検出された。内分泌かく乱物質として予測無影響濃度が設定されている p,p'-DDT および o,p'-DDT が検出されたのは平成 27 年 1 月の那の津大橋の 1 検体のみで、濃度は予測無影響濃度(p,p'-DDT : 0.002 $\mu$ g/L<sup>2)</sup>, o,p'-DDT : 0.00145 $\mu$ g/L<sup>3)</sup>)を下回った。

表 2 水質試料における DDT 類濃度

	p,p'-DDT	o,p'-DDT	p,p'-DDD	o,p'-DDD	p,p'-DDE	o,p'-DDE
塔の本橋(H23.5)	<0.0001	<0.0001	0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
千鳥橋(H27.1)	<0.0001	<0.0001	0.0002	<0.0001	<0.0001	<0.0001
那の津大橋(H27.1)	0.0004	0.0002	0.0001	0.0001	<0.0001	<0.0001
旧今川橋(H27.1)	<0.0001	<0.0001	0.0002	<0.0001	<0.0001	<0.0001

単位 :  $\mu$ g/L 定量下限値 : 0.0001 $\mu$ g/L

底質については全地点で DDT 類が検出された。各地点における p,p'-DDT, o,p'-DDT の濃度をそれぞれ表 3, 表 4 に示す。p,p'-DDT に関しては全地点で検出され、最高濃度は平成 22 年の千鳥橋における 1800pg/g-dry であった。o,p'-DDT に関しては旧今川橋以外の全地点で検出され、最高濃度は平成 25 年の千鳥橋における 170pg/g-dry であった。また、各地点における DDT 類 6 種の平均濃度を図 2 に示す。博多湾の 3 地点に関しては内湾側ほど DDT 類の濃度が高い傾向がみられ、このことから、博多

湾底質中の DDT 類は河川から流入したものが蓄積していることが推測された。

河川に関しては、比較的高濃度であった地点は、名島橋、塔の本橋、千鳥橋、那の津大橋で、市の東側に集中していた。これらの地点は流域面積が広く、泥質がシルト状であるという点で共通していた。また、DDT 類 6 種類の濃度比に関しては地点ごとに大きな差はみられず、DDT の分解生成物である DDE および DDD の比率が大きく、DDT は全体の 1 割程度であった。

次に、底質試料の強熱減量を横軸、DDT 類濃度を縦軸にとった散布図を図 3 に示す。2 つの要素の寄与率は 0.7147 であり、正の相関関係があった。

表 3 底質試料における p,p'-DDT 濃度

	H21	H22	H23	H24	H25	H26	平均
E-2	490	390	310	430	320	490	410
C-4	180	220	140	130	200	220	180
W-3	<3	<3	31	26	6	4	11
浜田橋	38	70	59	53	73	93	64
名島橋	59	200	640	200	490	340	320
休也橋	330	36	30	29	76	21	87
塔の本橋	290	88	170	140	290	300	210
千鳥橋	120	1800	260	300	930	230	610
那の津大橋	370	1200	260	480	160	590	510
旧今川橋	12	<3	12	6	260	42	55
飛石橋	<3	<3	9	11	10	26	9
室見橋	<3	<3	<3	5	26	8	7
興徳寺橋	19	<3	14	7	6	8	9
壱岐橋	<3	<3	12	10	40	49	19
上鯨川橋	16	58	140	89	10	25	56
玄洋橋	<3	<3	86	88	17	76	45
昭代橋	27	270	150	140	130	19	120

単位 : pg/g-dry 定量下限値 : 3pg/g-dry

表 4 底質試料における o,p'-DDT 濃度

	H21	H22	H23	H24	H25	H26	平均
E-2	130	78	57	73	75	100	86
C-4	41	47	32	27	77	44	45
W-3	<3	<3	5	7	<3	3	<3
浜田橋	6	<3	11	6	8	9	7
名島橋	14	55	96	36	110	52	61
休也橋	66	<3	7	4	7	<3	14
塔の本橋	51	34	32	24	37	41	37
千鳥橋	23	120	55	39	170	29	73
那の津大橋	36	120	40	59	100	96	75
旧今川橋	<3	<3	<3	<3	33	6	7
飛石橋	<3	<3	<3	3	<3	<3	<3
室見橋	<3	<3	<3	<3	3	<3	<3
興徳寺橋	<3	<3	3	3	<3	<3	<3
壱岐橋	<3	<3	4	5	12	6	5
上鯨川橋	<3	<3	14	17	<3	4	6
玄洋橋	<3	<3	13	17	<3	17	9
昭代橋	<3	29	32	30	25	3	20

単位 : pg/g-dry 定量下限値 : 3pg/g-dry

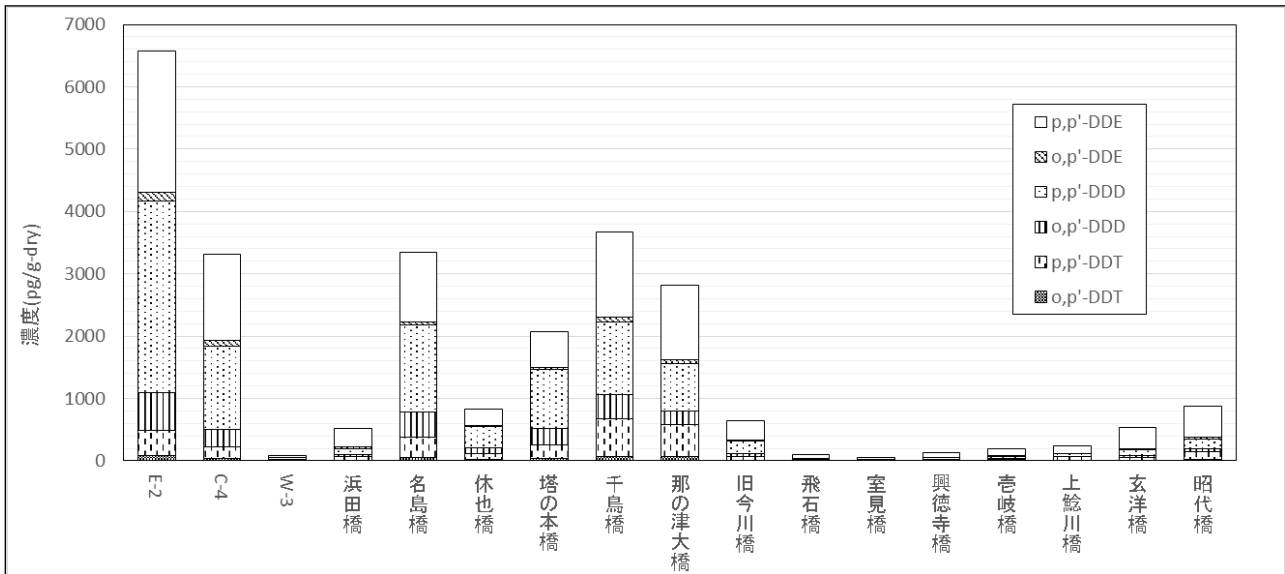


図2 底質試料における DDT 類濃度 (6 回の調査における平均)

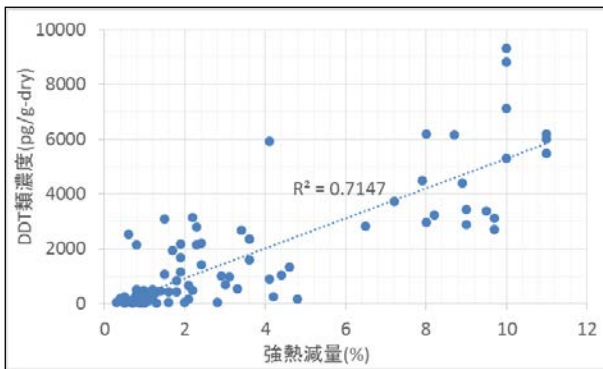


図3 底質試料中の DDT 類濃度と強熱減量の相関

#### 4 まとめ

平成 21 年から平成 26 年にかけて、福岡市内を流れる河川および博多湾の環境基準点 17 地点の水質および底質中の DDT 類 6 種類の分析を GC-MS 法により行った。その結果、水質ではのべ 204 検体中 4 検体で検出され、p,p'-DDT および o,p'-DDT の検出最高濃度は予測無影響濃度を下回った。底質では全地点で検出され、博多湾に関しては内湾側ほど濃度が高い傾向にあり、河川に関しては東部の河川に濃度が高い地点が多かった。このように、環境中の水試料からは DDT 類はほとんど検出されていないが、底質中には蓄積していた。この底質の成分

を見ると、分解物の割合が非常に高いので、DDT 類は分解しながら底質中に長くとどまっていることが推測された。また DDT 類は有機物の多いシルト質に蓄積されやすいため、流れの緩やかな河口部や博多湾の湾奥部により高濃度に蓄積されたものと考えられた。

DDT 類 6 種類の濃度比については地点ごとに大きな差はみられなかった。また、底質中の DDT 類の濃度と強熱減量に正の相関関係がみられた。

なお、本研究発表内容は、第 17 回日本水環境学会シンポジウムにおいて、一部発表済みである<sup>4)</sup>。

#### 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), II 1-16 (1999)
- 2) 環境省環境保健部環境リスク評価室, 化学物質の環境リスク評価第 1 巻, 254-265 (2002)
- 3) EXTEND2005 作用・影響評価検討委員会, 平成 17 年度第 1 回検討会資料 3-1 (2005)
- 4) 戸渡寛法 他: 福岡市内の公共用水域及び底質中の DDT に関する調査結果, 第 17 回水環境学会シンポジウム講演集, 69-70 (2014)