

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1報）

木下 誠¹・中牟田 啓子¹

Research on Detection of Alkylphenols in Water and Bottom Sediment of Rivers and the Hakata-Bay in Fukuoka City ()

Makoto KINOSHITA and Keiko NAKAMUTA

Summary

Seven kinds of alkylphenol in water and sediment at 17 points in Fukuoka City were analyzed. Nonylphenol and 4-t-octylphenol were detected. The concentration range of nonylphenol in water was [$<0.05\sim0.22$] μ g/L, the concentration range of 4-t-octylphenol in water was [$<0.01\sim0.01$] μ g/L in 2002. The concentration range of nonylphenol in sediment was [$<10\sim470$] μ g/kg, the concentration range of 4-t-octylphenol in sediment was [$<1.0\sim8.8$] μ g/kg in 2002. Nonylphenol was highly detected in the eastern area of Fukuoka City. No clear correlation of nonylphenol in water and sediment was observed.

Key Words : アルキルフェノール Alkylphenol, ノニルフェノール Nonylphenol,
水質 Water Quality, 底質 Sediment, 福岡市 Fukuoka City

はじめに

近年外因性内分泌攪乱物質として問題になっているアルキルフェノール類は、非イオン界面活性剤であるアルキルフェノールエトキシレートの原料として用いられており、環境中において分解されアルキルフェノール類となる。平成13年8月にノニルフェノールの魚類に与える内分泌攪乱作用が初めて確認され、メダカへの予測無影響濃度は 0.608μ g/Lであることが報告された¹⁾。また、平成14年6月には4-t-オクチルフェノールの魚類に与える内分泌攪乱作用が確認され、メダカへの予測無影響濃度は 0.992μ g/Lであることが報告された²⁾。そこで本市ではノニルフェノール、4-t-オクチルフェノールを含めたアルキルフェノール類の汚染状況を把握するため、平成14年度から福岡市内河川14地点、博多湾3地点において水質、底質中のアルキルフェノール類濃度を調査した。その結果をまとめたので報告する。

調査方法

1. 試料概要及び測定項目

試料採取地点は、主に福岡市内の河川の河口域地点である14地点と、博多湾の東部海域、中部海域、西部海域から1地点ずつの3地点、合計17地点で行った。水試料は年2回(5,11月)、底質試料は年1回(8月)採取を行った。測定したアルキルフェノール類はノニルフェノール、4-t-オクチルフェノール、4-n-オクチルフェノール、4-t-ブチルフェノール、4-n-ペンチルフェノール、4-n-ヘキシルフェノール、4-n-ヘプチルフェノールの7種、底質試料は乾燥減量、強熱減量、鉛、総クロム、ヒ素、硫化物、全窒素、全りん、COD、有機炭素の測定も行った。

2. 水試料中のアルキルフェノール類の分析法

外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル³⁾に準じて分析を行った。水試料1Lを2L分液ロートに入れ、1M塩酸でpH3に調整後、サロゲート(n-ノニルフェノール-d4)と塩化ナトリウム30gを添加した。ジクロロメタン

1.福岡市保健環境研究所環境科学部門

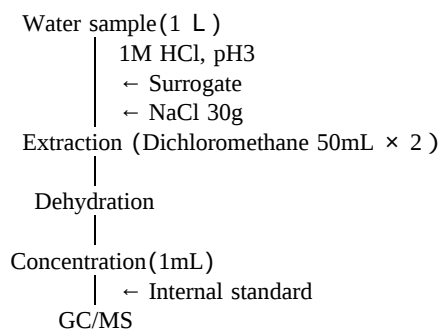


Fig.1 Analytical procedure for alkyl phenol in water

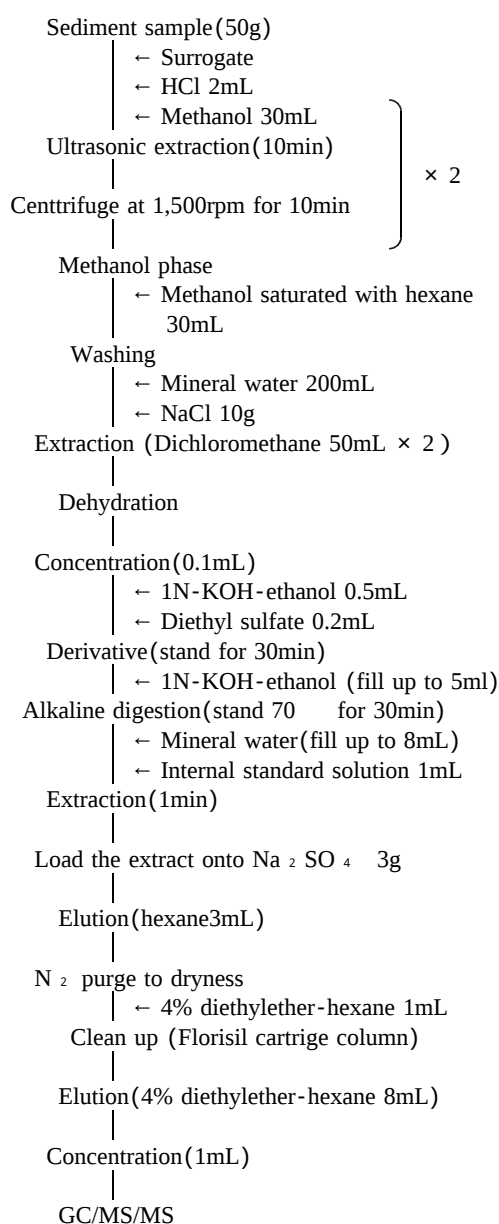


Fig.2 Analytical procedure for alkyl phenol in sediment

50mLで2回抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、1mLまで濃縮した。内標準（ナフタレン-d8、フェナンスレン-d10）を添加した後GC/MSで分析した（Fig.1）。

3. 底質試料中のアルキルフェノール類の分析法

外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル³⁾の参考法として記載されているエチル誘導体化法（エチル化後にクリーンアップを行う）で前処理を行った（外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル³⁾に準じた前処理法ではクリーンアップが不十分であった）。また、分析はより選択性を高めるために MS/MS モードで行った。

底質試料 50g を 100mL 遠沈管に入れ、サロゲートを添加後塩酸 2mL、メタノール 30mL を加え、スパーテルでかき混ぜた。10 分間超音波抽出し、1,500rpm で 10 分間遠心分離を行った後、上澄み液を 100 分液ポートに入れた。この操作をもう一度繰り返し、上澄み液を合わせ、メタノール飽和ヘキサン 30mL を加え振とうしメタノール層を分取した。ミネラルウォーター（エビアン）200mL、塩化ナトリウム 10g を添加し、ジクロロメタン 50mL で 2 回抽出した。無水硫酸ナトリウムで脱水後に濃縮し、10mL 遠沈管に移した後約 0.1mL まで濃縮した。

これに 1N-KOH エタノール溶液 0.5mL、ジエチル硫酸 0.2mL を添加して室温で 30 分放置し、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 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、激しく振とうし固形物を溶解させた。0.4mg/L 内標準ヘキサン溶液 1mL を加え、1 分間激しく振とうして抽出した。ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムを約 3g のせた小ポートの上にしみ込ませ、ヘキサン 3mL で溶出させた。この溶液を窒素パージで乾固させ、4%エーテル/ヘキサン 1mL を加え溶解させた。あらかじめ 4%エーテル/ヘキサン 10ml で洗浄したフロリジルカートリッジに負荷させ、4%エーテル/ヘキサン 8mL で溶出後に 1mL まで濃縮し GC/MS/MS で分析した（Fig.2）。

4. 装置及び測定条件

- ・ GC/MS : Trace GC2000 / GCQ(サーモクエスト(株))
- ・ カラム : DB-5MS(J&W), 30m × 0.25mm × 0.25 μ m
- ・ カラム温度 : 60 (1min)-10 /min-280 (1min)
- ・ 注入口温度 : 280
- ・ 測定モード : Full scan モード(水質)
MS/MS モード(底質)
- ・ MS/MS 条件 : プレカーサーイオン (m/z)
ノニルフェノール 177

4-t-オクチルフェノール	163
4-n-オクチルフェノール	234
4-t-ブチルフェノール	178
4-n-ペンチルフェノール	192
4-n-ヘキシルフェノール	206
4-n-ヘプチルフェノール	220
モニターイオン	全て 135
コリジョンエネルギー	1.05eV

・検出下限値：

1)水質	ノニルフェノール	0.05 μ g/L
	その他のアルキルフェノール	0.01 μ g/L
2)底質	ノニルフェノール	10 μ g/kg
	その他のアルキルフェノール	1.0 μ g/kg

実験結果及び考察

1. ノニルフェノール類の検出状況

水試料及び底質試料のノニルフェノールと 4-t-オクチルフェノールの濃度を Table 1 に示す。

水試料中のノニルフェノールの濃度範囲は ND (0.05 μ g/L 未満) ~ 0.22 μ g/L で、平均は 0.034 μ g/L だった (平均値は、ND を 0 として算出した)。この濃度は

メダカへの予測無影響濃度である 0.608 μ g/L を下回る値であった。環境庁及び建設省が平成 10 ~ 11 年度に実施した環境実態調査によると、水質調査における検出濃度範囲は ND ~ 21 μ g/L、平均値は 0.17 μ g/L である¹⁾ことから、福岡市内の海域及び河川における汚染の程度は低いと考えられる。地点別でみると、博多湾からはいづれの海域からも検出されておらず、河川では玄洋橋、千鳥橋、塔の本橋の濃度が約 0.1 μ g/L と比較的高かった。浜田橋と興徳寺橋は年 2 回測定のうち 1 回は約 0.2 μ g/L だが、他方は ND であり、濃度変化が大きい地点であると思われる。

底質試料中のノニルフェノールの濃度範囲は ND (10 μ g/kg) ~ 470 μ g/kg、平均 69 μ g/kg だった。この濃度は底生生物へ影響がある濃度である 26,100 μ g/kg⁴⁾を下回る値であった。環境庁及び建設省が平成 10 ~ 11 年度に実施した環境実態調査によると、底質調査における検出濃度範囲は ND ~ 12,000 μ g/kg、平均値は 282 μ g/kg である¹⁾ことから、水質と同様に福岡市内の海域及び河川の汚染程度は低いと考えられる。しかし、17 地点中 11 地点で検出されており、また地点毎の差が大きく、玄洋橋のように全国平均値以上の地点もあった。

Table 1 Concentrations of nonylphenol and 4-t-octylphenol in water and sediment in Fukuoka city

	Nonylphenol			4-t-octylphenol		
	Water・May (μ g/L)	Water・Nov. (μ g/L)	Sediment (μ g/kg-dry)	Water・May (μ g/L)	Water・Nov. (μ g/L)	Sediment (μ g/kg-dry)
Hakata Bay						
E-2(East area)	ND	ND	89	ND	ND	4.9
C-4(Center area)	ND	ND	32	ND	ND	1.4
W-3(West area)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
River						
Hamada Bridge	0.17	ND	15	ND	ND	3.0
Najima Bridge	0.07	0.05	ND	ND	ND	1.4
Yasumiya Bridge	ND	0.07	ND	ND	ND	ND
Tounomoto Bridge	0.08	0.08	130	ND	ND	8.8
Tidori Bridge	0.09	0.08	22	0.01	0.01	ND
Nanotsu Oohashi	ND	ND	190	ND	ND	7.1
Kyuimagawa Bridge	ND	ND	ND	ND	ND	1.0
Tobiishi Bridge	ND	ND	29	ND	ND	1.8
Muromi Bridge	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Koutokuji Bridge	ND	0.22	150	ND	ND	4.0
Iki Bridge	ND	ND	17	ND	ND	ND
Kaminamazu Bridge	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Genyou Bridge	0.12	0.11	470	0.01	ND	4.6
Syoudai Bridge	ND	ND	36	ND	ND	1.0

2.4-t-オクチルフェノール類の検出状況

水試料中の 4-t-オクチルフェノールの検出状況は 2 地点で $0.01 \mu\text{g/L}$ 検出されたが、他の地点は全て ND ($0.01 \mu\text{g/L}$ 未満)だった。この値はメダカへの予測無影響濃度である $0.992 \mu\text{g/L}$ の 1/10 未満であった。また、環境庁及び建設省が平成 10～12 年度に実施した環境実態調査によると、水質調査における検出濃度範囲は ND～ $13 \mu\text{g/L}$ 、平均値は $0.02 \mu\text{g/L}$ である²⁾ことから、福岡市内海域及び河川における汚染の程度は低いと考えられる。

底質試料中の 4-t-オクチルフェノールの濃度範囲は ND ($1.0 \mu\text{g/kg}$)～ $8.8 \mu\text{g/kg}$ 、平均値は $2.3 \mu\text{g/kg}$ だった。環境庁及び建設省が平成 10～12 年度に実施した環境実態調査によると、底質調査における検出濃度範囲は ND～ $170 \mu\text{g/kg}$ 、平均値は $3.9 \mu\text{g/kg}$ である²⁾ことから、福岡市内海域及び河川の底質の平均値は全国平均と比べ低濃度であることがわかった。しかし、17 地点中 11 地点で検出され、塔の本橋や那の津大橋など 4 地点で全国平均値以上の値が検出された。

3. その他のアルキルフェノール類の検出状況

他のアルキルフェノール類として、4-n-オクチルフェノール、4-t-ブチルフェノール、4-n-ペンチルフェノール、4-n-ヘキシルフェノール、4-n-ヘプチルフェノールを測定したが、全地点で検出下限値未満（水質は $0.01 \mu\text{g/L}$ 未満、底質は $1.0 \mu\text{g/kg}$ 未満）だった。

4. 福岡市内のノニルフェノール分布

市内各地点の水試料及び底質試料のノニルフェノール濃度分布を Fig.3 に示す。まず、博多湾の濃度分布を見てみると、底質試料の濃度は西部海域(W-3) ND、中部海域(C-4) $32 \mu\text{g/kg}$ 、東部海域(E-2) $89 \mu\text{g/kg}$ と、湾口から湾奥にかけて濃度が高くなっていた。流入河川をそれぞれの海域ごとに区分すると、東部海域流入河川は 浜田橋、名島橋、休也橋、塔の本橋、千鳥橋、那の津大橋、中部海域流入河川は旧今川橋、飛石橋、室見橋、興徳寺橋、西部海域流入河川は 荻崎橋、上鯉川橋、玄洋橋、昭代橋である。それぞれの水試料中のノニルフェノール検出率をみると、東部海域流入河川が 67%、中部海域流入河川が 13%、西部海域流入河川が 25%であり、

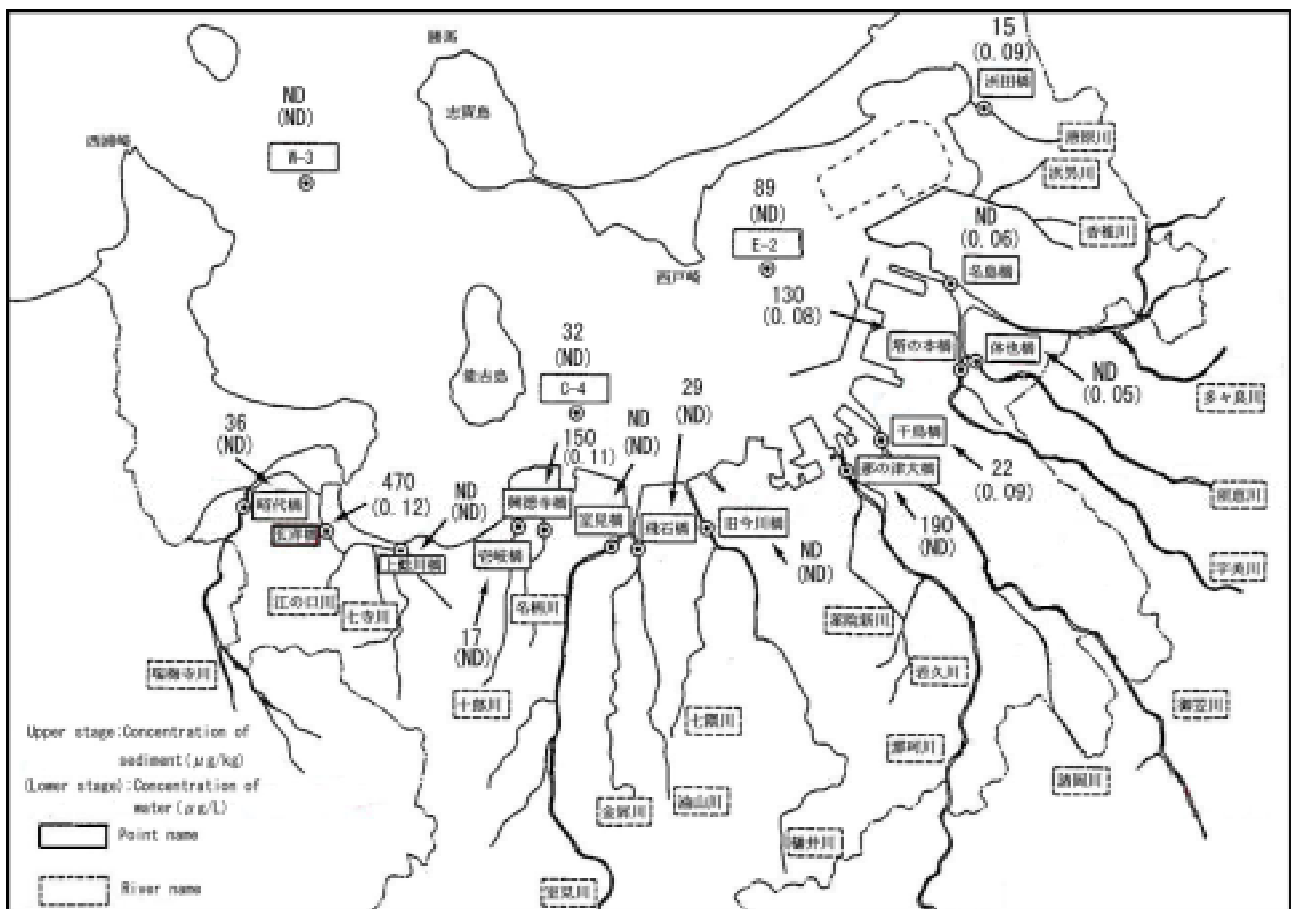


Fig.3 Distribution of nonylphenol in water and sediment in Fukuoka city
 (Concentrations of nonylphenol in river water :The average of two times measurement per year)

Table2 Correlation with the nonylphenol concentration of sediment and other items

	nonylphenol (water)	weight loss on drying	ignition loss	Pb	T-Cr	As	Sulfide	T-N	T-P	O-C	COD	nonylphenol (sediment)
nonylphenol (water)	1	0.231	0.265	0.250	0.374	0.391	0.136	-0.059	0.099	0.086	0.163	0.568
weight loss on drying		1	0.955	0.847	0.682	0.838	0.939	0.864	0.876	0.857	0.945	0.588
ignition loss			1	0.828	0.617	0.789	0.873	0.831	0.884	0.882	0.912	0.565
Pb				1	0.537	0.706	0.865	0.750	0.876	0.806	0.860	0.425
T-Cr					1	0.889	0.538	0.438	0.569	0.375	0.586	0.289
As						1	0.697	0.564	0.640	0.618	0.706	0.431
Sulfide							1	0.942	0.916	0.918	0.960	0.628
T-N								1	0.927	0.922	0.938	0.534
T-P									1	0.887	0.966	0.478
O-C										1	0.895	0.633
COD											1	0.573
nonylphenol (sediment)												1

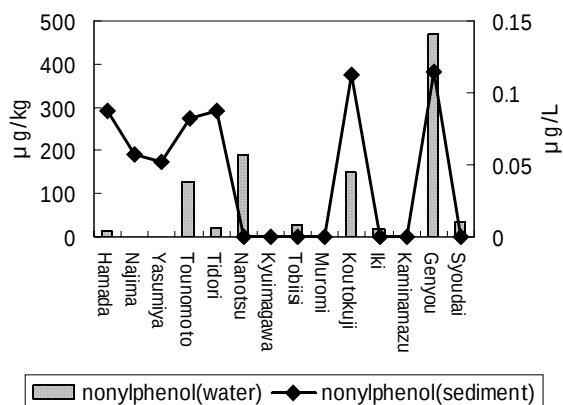


Fig.4 Relation between the nonylphenol concentration of sediment and water for every river point

(The nonylphenol concentrations of water :The average of two times measurement per year)

東部海域流入河川の検出率は非常に高いことがわかった。福岡市は商業を中心に発展した町であり、工場等は比較的少ない。しかし、平成 13 年度福岡都市計画総括図によると、福岡市内の工場地域は市の東部地域に集中している。ノニルフェノールの原因物質であるノニルフェノールエトキシレートは主に工業用界面活性剤として用いられていることから、東部地域でノニルフェノールが多く検出される原因は、市の東部の工業地域で使用されている可能性が高いと思われる。

中部海域流入河川の中で興徳寺橋が、また西部海域流入河川の中では玄洋橋が例外的に、水試料及び底質試料中のノニルフェノール濃度が高かった。興徳寺橋の水試料中濃度は 5 月が ND, 11 月が 0.22 µg/L と時期により変動が大きいことから、不定期にノニルフェノールが供給されていることが推察される。また、玄洋橋につい

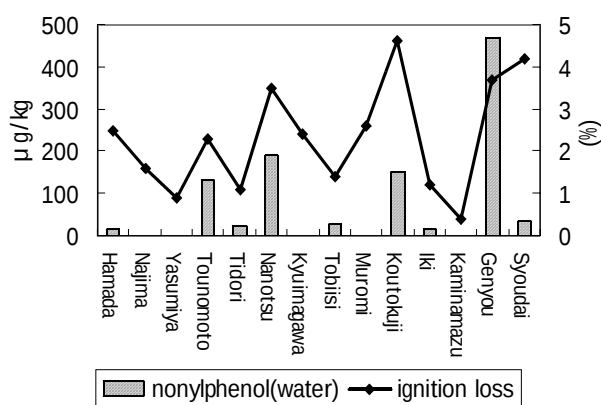


Fig.5 Relation between the nonylphenol concentration of sediment and ignition loss of sediment for every river point

ては流域に小規模な工場地域があるが、工場排水の影響を受けているかどうかは不明である。

5. 底質のノニルフェノールと他項目との関連

水試料と底質試料のノニルフェノール濃度の関連を調べた。地点毎の底質試料のノニルフェノール濃度と水試料のノニルフェノール濃度との関係を Fig.4 に示す。塔の本橋、興徳寺橋、玄洋橋については水試料も底質試料も濃度が高い傾向がみられた。

浜田橋は水試料の濃度が高いにもかかわらず底質試料の濃度は低かった。これは浜田橋の水試料濃度は 5 月が 0.17 µg/L, 11 月が ND であったことから、浜田橋の水試料のノニルフェノール濃度は時期により変動が大きく、年間を通してのノニルフェノールの水からの供給は

小さい可能性も考えられる。

また、千鳥橋は水試料の濃度が高いにもかかわらず底質試料の濃度は低かった。この原因として底質の性状に関連があるのではと考え、底質中のノニルフェノール濃度と底質の他の項目間との相関を調べた。その結果を Table 2 に、地点毎の底質中のノニルフェノール濃度と強熱減量との関係を Fig.5 に示す。底質のノニルフェノール濃度との相関係数が 0.5 以上の項目はノニルフェノール水質、乾燥減量、強熱減量、硫化物、全窒素、有機炭素、COD であったが、特に高いものはなかった。

しかし、ノニルフェノールは比較的疎水性が強く、水中から底質中に取り込まれることが報告されており⁴⁾、また Fig.5 に示すように底質中のノニルフェノール濃度が高い地点は底質の強熱減量も高い地点が多いことから、有機物の多い地点はノニルフェノールが吸着されやすいことが推察される。従って、千鳥橋底質は砂質のためノニルフェノールが吸着されず、濃度が低かったのではないかと思われた。一方で、ノニルフェノールはノニルフェノールエトキシレートから嫌気的な条件下で微生物分解により生成されることが報告されており⁴⁾、底質中の濃度には物理的な吸着などの他に、微生物の生息状況などの影響も考えられる。

まとめ

平成 14 年度に行った福岡市内河川・博多湾における水質、底質中のアルキルフェノール類濃度調査の結果、以下のことが明らかとなった。

1) 水質、底質ともにアルキルフェノール類のうち、ノニルフェノールと 4-t-オクチルフェノールが検出された。水質中のノニルフェノールの濃度範囲は ND(0.05 μ g/L

未満) ~ 0.22 μ g/L, 4-t-オクチルフェノールの濃度範囲は ND(0.01 μ g/L 未満) ~ 0.01 μ g/L であり、いずれも現時点ではメダカに影響を及ぼす濃度を下回っており、魚類への影響はないと考えられる。

2) 福岡市内のノニルフェノール分布を調べたところ、博多湾の底質においては湾口から湾奥にかけて濃度が高くなっていた。河川の水質については東部海域流入河川の検出率が高かった。

3) 水質と底質のノニルフェノール濃度の関連を調べたが、必ずしも水質濃度が高い地点が底質濃度も高いというわけではなかった。その原因として、底質中のノニルフェノール濃度が高い地点は底質の強熱減量も高い地点が多いことから、有機物の多い地点はノニルフェノールが吸着されやすい可能性がある。

今後は特に底質中のノニルフェノール濃度が高い玄洋橋や、水試料中のノニルフェノール濃度が高い東部地域の塔の本橋等の地点について、中流や上流の濃度変化や発生原因を調べる予定である。

文 献

- 1) 環境省総合環境政策局環境保健部：ノニルフェノールが魚類に与える内分泌攪乱作用の試験結果に関する報告，2001
- 2) 環境省環境保健部：生態系影響（魚類）に関する有害性評価の結果について，2002
- 3) 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），-1 ~ -71998
- 4) 日本水環境学会（水環境と洗剤研究委員会）：非イオン界面活性剤と水環境，技報堂出版