

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 -

木下誠・中原亜紀子・中牟田啓子

福岡市保健環境研究所環境科学部門

Research on Detection of Alkylphenols in Water and Bottom Sediment of Rivers and the Hakata-Bay in Fukuoka City () -Monitoring of Alkylphenols in the small river of the western area -

Makoto KINOSHITA, Akiko NAKAHARA and Keiko NAKAMUTA

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

Summary

Nonylphenol was highly detected in the river sediment of the western area of Fukuoka City in 2002. For more research at the high concentration nonylphenol area, 13 points of water and 6 points of sediment were analyzed. Detected level of nonylphenol in water at all points was below PNEC(Predicted no effect concentration:0.608 μ g/L). Nonionic surfactants was detected above 0.15mg/L in inflow water from the residential area. Nonylphenoethoxylates(NPEOs) of long ethoxylate chain were main in inflow water from residential area. It was considered pollution source of NPEOs was in the residential area. Nonylphenol was detected at the level of 250 μ g/kg in sediment of the most downstream and 5~27 μ g/kg in sediment of the other points.

Key Words : 河川水 River water , 底質 Sediment, 福岡市 Fukuoka City,
ノニルフェノール Nonylphenol,
ノニルフェノールエトキシレート Nonylphenoethoxylate

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いる。アルキルフェノールエトキシレートは環境において微生物分解等を受けアルキルフェノール類となる。アルキルフェノール類のうち、ノニルフェノール(NP)と4-t-オクチルフェノール(t-OP)は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NPが0.608 μ g/L¹⁾, t-OPは0.992 μ g/Lであることが

報告された²⁾。

本市ではNP, t-OP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ている³⁾。その結果、西部小河川である、江の口川の下流地点玄洋橋において、NPが河川水で0.12 μ g/L、底質で470 μ g/kgと共に比較的高濃度検出された。そこで、江の口川周辺の汚染状況や汚染原因を調査するため、流域実態調査を行ったので報告する。

実験方法

1. 調査地点及び測定項目

河川水・底質の実態調査を8月に行った。採取地点は水質調査が13地点、底質調査は6地点で行った(Fig.1)。測定項目は、河川水についてはアルキルフェノール類(NP, t-OP, 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), pH, 電気伝導率, 陰イオン界面活性剤(MBAS), 非イオン界面活性剤, ノニルフェノールエトキシレート(NPEO)について行った。底質はアルキルフェノール類(7種), 泥分率, 乾燥減量, 強熱減量, 硫化物, 全窒素, 有機炭素について行った。

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⁴⁾のエチル誘導体化法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, サロゲート溶液(2,4-ジクロロフェノール-d3, n-ノニルフェノール-d4各々10mg/Lアセトン溶液 40μL)と塩化ナトリウム30gを添加した。ジクロロメタン50mLで2回抽出し, 無水硫酸ナトリウムで脱水後, 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(エビアン)を加え, 激しく振とうし固形物を溶解させた。内標準ヘキサシナン溶液(acenaphthene-d10, phenanthrene-d10 各々 0.4mg/L) 1mL を加え, 1 分間激しく振とうして抽出した。ヘキサシナン層を無水硫酸ナトリウムを約 3g のせた小ロートの上にし

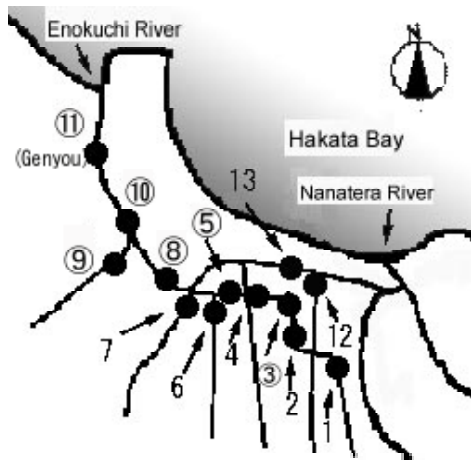


Fig.1 Map of Enokuchi river basin and sampling point
(○: Sampling point of water and sediment)

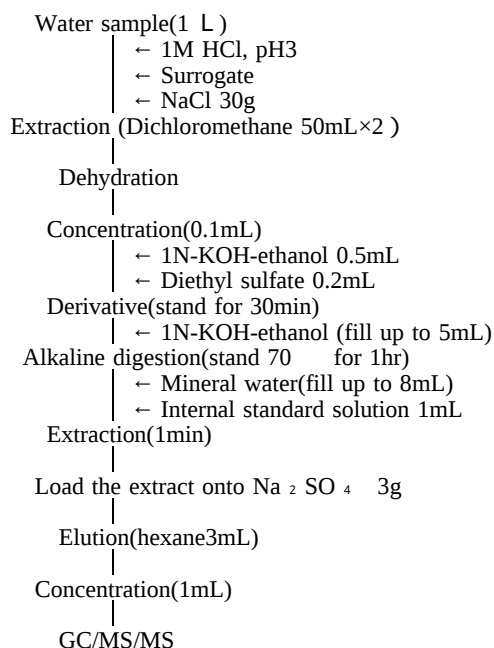


Fig.2 Analytical procedure for alkyl phenol in water

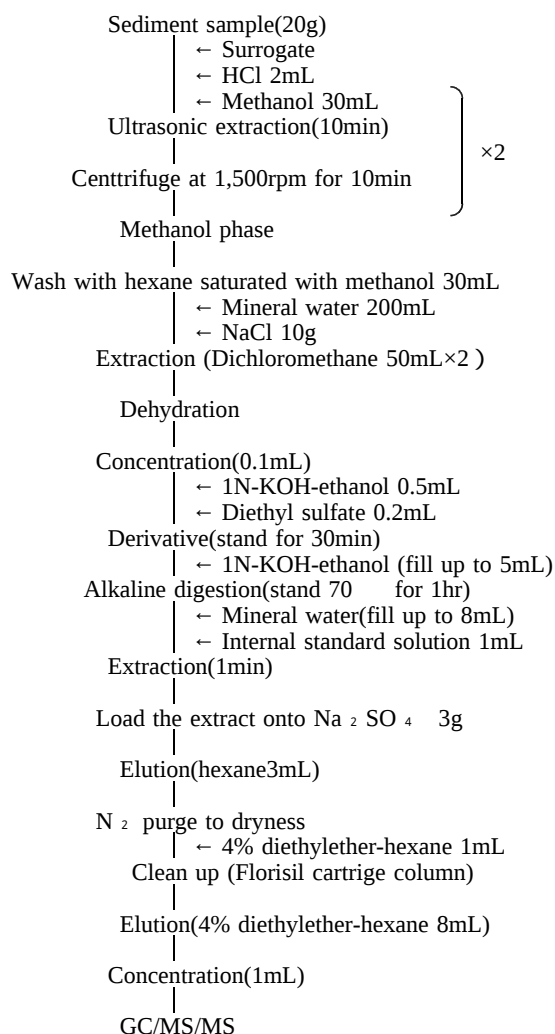


Fig.3 Analytical procedure for alkyl phenol in sediment

み込ませ、ヘキサン 3mL で溶出させた。1mL まで濃縮した後GC/MS/MSで分析した (Fig.2)。

3. 底質試料中のアルキルフェノール類の分析法

河川水と同様に外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル³⁾のエチル誘導体化法で前処理を行った。

2mmメッシュのふるいを通した底質試料 20g (湿重量) を 100mL 遠沈管に入れ、サロゲート溶液40 μ L 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 100mL 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 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。その後は水質試料と同様に濃縮、エチル誘導体化の後、無水硫酸ナトリウムに通しヘキサン 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.3)。

4. 装置及び測定条件 (GC/MS/MS)

- ・ GC/MS : Trace GC2000/GCQ (サーモクエスト(株))
- ・ カラム : DB-5MS (J&W) , 30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 μ m
- ・ カラム温度 : 60 (1min)-10 /min-280 (1min)
- ・ 注入口温度 : 280
- ・ MS/MS 条件 : ・ プレカーサーイオン (m/z)

NP	177
t-OP	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

5. 水試料中のNPEOの分析法

永光らの方法⁵⁾に準拠した。水試料1Lを2L分液ポートに入れ、塩化ナトリウム30gを加えた後、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、0.1mL まで濃縮した。1N-NaOH 水溶液 5mL とトルエン 1mL を加えた遠沈管の中で抽出し、トルエン層を分取

した。これを窒素パージで乾固させ、アセトニトリルに分配後に LC/MS/MS で分析した (Fig.4)。

6. 装置及び測定条件 (LC/MS/MS)

- ・ LC/MS/MS : Agilent 1000/API4000
- ・ カラム : Shodex RSpak JJ-50, 2mm $\times$ 150mm , 5 μ m
- ・ カラム温度 : 40
- ・ 移動相 : A 50mM 酢酸アンモニウム, B アセトニトリル (B 30% $\rightarrow$ 60%)
- ・ 流速 : 0.15mL/min
- ・ イオン化 : ESI, Positive
- ・ イオンスプレー電圧 : 5.5kV
- ・ イオンソース温度 : 450 (NP1EO),
700 (NP2 ~ 15EO)

化合物毎の条件 : Table 1 に示す。

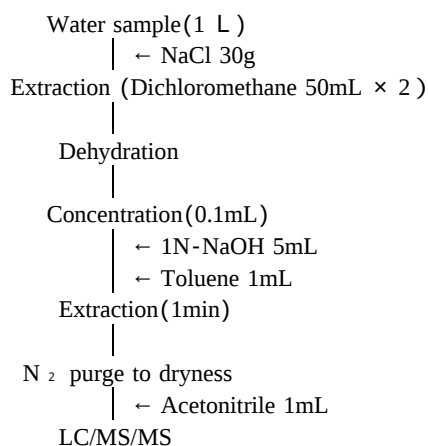


Fig.4 Analytical procedure for NPEO in water

Table 1 Compound-specific ESI-MS/MS Parameters

Compound	SRM	Declustering	Collision
	Trace(m/z)	Potential (V)	Energy(V)
NP1EO	282 $\rightarrow$ 127	36	7
NP2EO	326 $\rightarrow$ 183	46	17
NP3EO	370 $\rightarrow$ 227	66	19
NP4EO	414 $\rightarrow$ 397	51	15
NP5EO	458 $\rightarrow$ 441	56	19
NP6EO	502 $\rightarrow$ 485	66	21
NP7EO	546 $\rightarrow$ 529	71	23
NP8EO	590 $\rightarrow$ 573	96	25
NP9EO	634 $\rightarrow$ 133	76	37
NP10EO	679 $\rightarrow$ 662	81	29
NP11EO	722 $\rightarrow$ 89	101	59
NP12EO	766 $\rightarrow$ 89	81	57
NP13EO	810 $\rightarrow$ 133	76	45
NP14EO	854 $\rightarrow$ 89	66	67
NP15EO	898 $\rightarrow$ 133	106	47

Table 2 The result of water analysis

Point		NP ($\mu\text{g/L}$)	t-OP ($\mu\text{g/L}$)	MBAS (mg/L)	Nonionic Surfactants (mg/L)	EC (mS/m)	pH
Enokuchi River	1 Main	<0.05	<0.01	<0.02	0.04	13	7.7
	2 Main	<0.05	<0.01	0.04	0.02	18	7.8
	3 Main	<0.05	<0.01	0.06	<0.02	16	7.9
	4 Main	<0.05	<0.01	0.06	<0.02	18	8.0
Upstream	5 Main	0.05	<0.01	0.07	0.15	19	8.0
	6 Inflow	0.07	0.01	0.08	0.18	26	8.4
Downstream	7 Inflow	<0.05	<0.01	0.10	<0.02	26	7.6
	8 Main	<0.05	<0.01	0.07	<0.02	21	7.8
	9 Inflow	<0.05	<0.01	0.07	0.67	460	7.5
	10 Main	<0.05	<0.01	0.15	<0.02	1200	7.6
	11 Main	0.06	<0.01	0.13	0.03	2400	7.9
	12 Inflow	<0.05	<0.01	0.10	<0.02	34	7.6
	13 Inflow	<0.05	<0.01	0.11	0.02	29	7.5

実験結果及び考察

1. 水質調査結果

江の口川は総延長 1.7km の小河川で、流域北部は住宅・商業地域、流域南部は農地・住宅地域となっている。また、江の口川上流 (Fig.1 の地点 2 から 3 にかけて) には IC 工場がある。

水試料の測定結果を Table 2 に示す。また NP, MBAS, 非イオン界面活性剤の地点毎の濃度を Fig.5 に示す。水試料の NP 濃度は最高でも $0.07 \mu\text{g/L}$ と低濃度で、メダカへの予測無影響濃度 $0.608 \mu\text{g/L}$ の約 1/10 以下だった。住宅地からの流入水 (地点 6, 9) は非イオン界面活性剤が高かったが、NP の濃度は必ずしも高くない場合もあり、相関はみられなかった。IC 工場周辺の水 (排水が流れ込んだ後の地点 3, 12) は非イオン界面活性剤, MBAS, NP いずれも低濃度だった。

2. 水試料中 NPEO のエトキシ鎖別分布

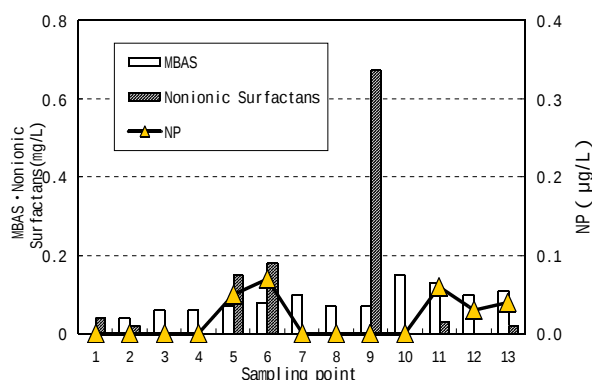


Fig.5 Concentrations of NP, Nonionic surfactants and MBAS in water

地点 4, 6, 7, 8, 11 の水試料中 NPEO のエトキシ鎖別の分布を Fig.6 に示す。なお, n1 から n15 まではエトキシ鎖の数を表しており、横軸は右から左にいくにしたがい、エトキシ鎖が減少するように示している。6, 7 の水が流れ込む前は地点 4 に代表されるように、エトキシ鎖数が 2 から 12 までの NPEO が低い濃度で同程度分布した。また、流れ込み地点 6, 7 は鎖数が 8 から 11 と比較的鎖数が多いものが主に分布していたが、合流後の地点 8 では鎖数の分布のピークが 2 と、鎖数がより少ない方へとシフトした。そして最下流の地点 11 では鎖数のピークが NP (=n0) となり、更に鎖数が少ない方へとシフトした。これは地点 8 の約 20m 下流にある堰が農業用水を貯めるために立っていたので水が滞留していたこと、および気温が高かったことより地点 6, 7 から流入した NPEO は微生物分解が進んだためと推察された。従って、最下流の地点 11 へ流れていく間に更に微生物分解が進みより鎖数が短くなったと考えられた。以上のことから、NPEO の発生源は住宅地からの流入水地点 6, 7 の上流にあると推察された。

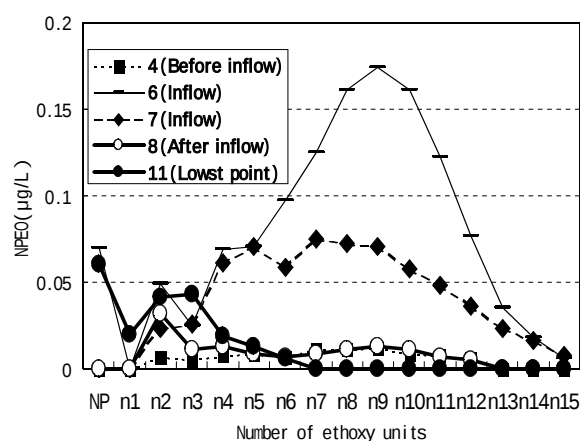


Fig.6 The distribution of NPEO and NP in water

Table 3 The result of sediment analysis

Point			NP		Weight loss	Ignition loss	Sulfide	Organic carbon	T-N
			($\mu\text{g/kg}$)	($\mu\text{g/kg}$)	on drying (%)	(%)	(mg/g)	(mg/g)	(mg/g)
Enokuchi	3	Main	5	<1.0	22	1.0	9	2.8	0.06
River	5	Main	7	<1.0	24	1.0	53	1.4	0.10
Upstream	8	Main	11	<1.0	22	0.8	29	1.5	<0.01
↓	9	Inflow	27	1.5	25	1.4	55	2.9	0.19
Downstream	10	Main	20	<1.0	24	1.1	32	2.8	0.17
	11	Main	250	2	41	5.8	190	16	1.0

3.底質調査結果

底質試料の測定結果を Table 3 に示す。また、NP の地点毎の濃度を Fig.7 に、強熱減量、硫化物、有機炭素、全窒素の地点毎の濃度をまとめたものを Fig.8 に示す。底質試料の NP 濃度は上流から下流に向かって徐々に高くなり、最下流の地点 11 で急に高くなっていることがわかった。また、地点 11 は Fig.8 のとおり、強熱減量や硫化物、有機炭素等が他の地点と比較して高く、底質の性状が他の地点と異なっていた。この原因としては、地点 10 から 11 にかけて電気伝導度が高くなっており (Table 2)、この付近まで海水が遡上してきていると考えられることや、河川の幅が地点 10 の下流で広くなり流速が減少していることにより、地点 11 付近では上流から流下した懸濁粒子が沈降したことが考えられた。NP は比較的疎水性が強いことから、水中ではある程度の割合で懸濁粒子に吸着して存在しており⁶⁾、上流から懸濁粒子に吸着して流下した NP が懸濁粒子と共に沈降、蓄積されたり、底質中の有機物に吸着して高濃度となった可能性が推察された。

まとめ

平成 14 年度に行った水質、底質中のアルキルフェノール類濃度調査の結果、西部にある小河川である江の口川の下流域にあたる玄洋橋において、NP が河川水・底質共に比較的高濃度検出された。そこで、江の口川の周辺状況や汚染原因を調査するため、流れ込み等の流域実態調査を行った結果、以下のことが明らかとなった。

1. 水質調査の結果、NP が予測無影響濃度($0.608 \mu\text{g/L}$)を超える地点はなかった。なお、工場排水を含む地点からは NP、非イオン界面活性剤はほとんど検出されなかった。また、住宅地からの流入水から非イオン界面活性剤が高濃度で検出された。
2. NP の前駆体物質である NPEO を分析した結果、住宅地からの流入水からエトキシ鎖が長い NPEO が主成分で、NPEO の発生源はこの流れ込みの上流にあると推察された。

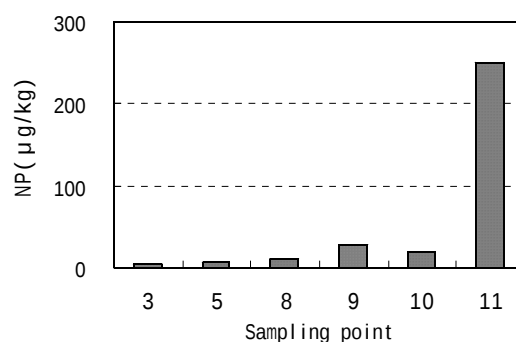


Fig.7 Concentration of NP in sediment

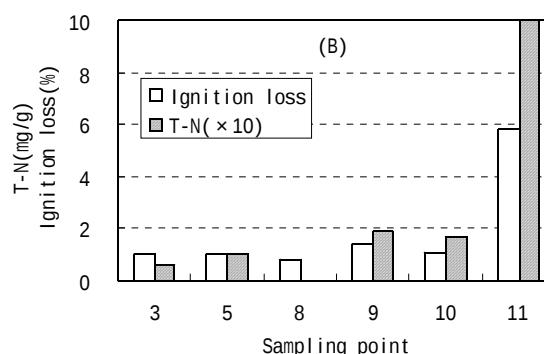
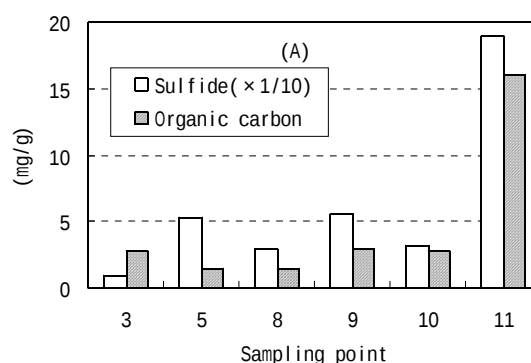


Fig.8 Concentration of sulfide, ignition loss, organic carbon and T-N in sediment

(A): Sulfide and Organic carbon, (B): Ignition loss and T-N

3. 底質調査では、最下流地点のみ高濃度のNPを検出した。この地点は有機物が多く、上流から懸濁粒子に吸着して流入した NP が懸濁粒子と共に沈降、蓄積されたり、底質中の有機物に吸着して高濃度となった可能性が推察された。

今後は NPEO の分解生成物であるノニルフェノールエトキシカルボン酸の分析や、NPEO の発生源と推察された生活排水の流れ込みを詳細調査して汚染原因を調べる予定である。また、NP が NPEO から嫌気的な条件下で微生物分解により生成される等の報告⁶⁾があり、底質に吸着された NPEO が微生物の作用により NP に分解している可能性もあるため、微生物の状況も調査する予定である。

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)木下誠他：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），福岡市保健環境研究所所報，28，63～68，2003

4)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

5)永光弘明他：日本水環境学会シンポジウム講演集，4，19～20，2001

6)Giger,W.,Brunner,P.H. and Schaffner,W.：4-Nonylphenol in sewage sludge:accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants.,Science,225 ,623-625,1984