

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

豊福星洋・小原浩史・平野真悟・松尾友香

福岡市保健環境研究所環境科学課

Survey on Nonylphenol in River and Sea Water in Fukuoka City

Seiyo TOYOFUKU, Koji OHARA, Shingo HIRANO and Yuka MATSUO

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

要約

GC-MS/MS を用いた分析法により、福岡市内を流れる河川および博多湾の環境基準点 17 地点におけるノニルフェノールの濃度調査を、平成 14 年から平成 24 年にかけて年 2 回ずつ行った。その結果、博多湾では検出されず、河川では複数の地点で検出された。河川で検出された濃度範囲は 0.05~0.44µg/L であり、ノニルフェノールの予想無影響濃度および環境基準を超過した地点は無かった。また、検出された地点の中では、多々良川水系の名島橋、休也橋、塔の本橋、御笠川の千鳥橋、名柄川の興徳寺橋、江の口川の玄洋橋における検出回数が多かった。

Key Words : ノニルフェノール Nonylphenol, ガスクロマトグラフィータンデム質量分析計 GC-MS/MS, 河川水 river water, 海水 sea water, 環境ホルモン hormone-disrupting chemicals

1 はじめに

ノニルフェノール (NP) は魚類等に対して内分泌かく乱作用を示すことが確認されており¹⁾、また生分解性が低いため、水生生物への影響が懸念されている。

水環境中のNPには、NPが直接排出されたものと、非イオン界面活性剤であるノニルフェノールエトキシレート(NPnEO)が水中で分解されてNPになったものがある。NPnEOは工業用の洗剤、分散剤としてゴム・プラスチック・繊維工業、機械・金属工業、農薬工業などで使われている²⁾。また、家庭用の洗剤の成分としても用いられていたが、1998 年の業界による自主規制により、現在では用いられていない。

当所ではこれまで、平成 14 年から平成 24 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 地点について、環境ホルモンの中の一項目として NP の濃度を調査してきた。今回は、平成 25 年 3 月に NP が水生生物保全に係わる環境基準項目へ追加されたことに伴い、これまでに蓄積してきた NP のデータについて報告する。

2 実験方法

2.1 試薬等

2.1.1 標準品

NP 標準品とサロゲート物質 (NP-d4) ともに関東化学製を用いた。内部標準物質フェナンスレン-d10 については和光純薬工業製を用いた。

2.1.2 その他試薬類

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 装置および測定条件

平成 24 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 1 に示す.

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) |
| | : 177>107 | 177>135 |
| | NP-d4 : 139 | |

2.3 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³⁾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(NP-d4 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 回振とう抽出し, 抽出液(ジクロロメタン層)を硫酸ナトリウ

ムで脱水後, スピッツ管に移して約 0.1mL に濃縮した.

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, 桟をして 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 1mL に濃縮したものを分析試料とした.

2.4 調査地点および調査時期

福岡市内を流れる河川および博多湾の環境基準点 17 地点で調査を行った. 調査地点を図 1 に示す. 調査は平成 14 年から平成 24 年にかけて年 2 回ずつ, 5 月と 11 月に行なった. 河川の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を行なった.

3 実験結果および考察

平成 14 年から平成 24 年にかけて行った全 22 回の調査に関して, 表 2 に各地点の検出回数を, 1 回以上検出さ



図 1 調査地点

れた地点に関してはさらに最高濃度および平均濃度を示す。検出下限値は $0.05\mu\text{g}/\text{L}$ とし、平均濃度の計算においては非検出時の濃度を $0.05\mu\text{g}/\text{L}$ とした。

表 2 各地点の検出回数、最高濃度および平均濃度

| 検出回数 | 最高濃度 | 平均濃度 | |
|-------|----------------------------|----------------------------|-------|
| | ($\mu\text{g}/\text{L}$) | ($\mu\text{g}/\text{L}$) | |
| E-2 | 0 | | |
| C-4 | 0 | | |
| W-3 | 0 | | |
| 浜田橋 | 2 | 0.17 | 0.058 |
| 名島橋 | 9 | 0.27 | 0.068 |
| 休也橋 | 10 | 0.24 | 0.070 |
| 塔の本橋 | 14 | 0.30 | 0.10 |
| 千鳥橋 | 12 | 0.35 | 0.079 |
| 那の津大橋 | 0 | | |
| 旧今川橋 | 1 | 0.10 | 0.052 |
| 飛石橋 | 0 | | |
| 室見橋 | 0 | | |
| 興徳寺橋 | 8 | 0.22 | 0.064 |
| 壹岐橋 | 0 | | |
| 上鯨川橋 | 1 | 0.060 | 0.050 |
| 玄洋橋 | 14 | 0.44 | 0.11 |
| 昭代橋 | 2 | 0.060 | 0.051 |

博多湾の3地点では一度も検出されなかった。河川の14地点については複数の地点で検出され、検出回数が最も多かったのは宇美川の塔の本橋と江の口川の玄洋橋であり、22回の調査のうち14回検出された。また、全地点の最高濃度は玄洋橋で平成18年11月に記録した $0.44\mu\text{g}/\text{L}$ であり、NPの予想無影響濃度である $0.608\mu\text{g}/\text{L}$ (「化学物質の内分泌かく乱作用に関する環境省の今後の対応方針—ExTEND 2010—」に基づく値)を下回った。また、この値は平成24年8月22日に設定された環境基準のうち、最も厳しい河川特A類型における

値である $0.6\mu\text{g}/\text{L}$ も下回った。

続いて、検出回数が特に多かった塔の本橋、玄洋橋、御笠川の千鳥橋の3地点について、濃度の経年変化をグラフにしたもの図2に示す。平成20年5月までは濃度の変動が大きいが、それ以降は $0.2\mu\text{g}/\text{L}$ 以上の検出がなく、全体的に低下傾向にあると考えられた。この傾向は他の地点に関しても同様であった。その要因としては、工場・事業場等において使用されてきたNPおよびNPnEOの代替が進んだ⁴⁾こと、下水未整備地区の下水普及率が向上したことが考えられた。

検出回数が多かった地点のうち、千鳥橋と多々良川の名島橋については上流に下水処理場の放流水が流入することが影響していると考えられた。塔の本橋と須恵川の休也橋については、市外上流の下水未整備地域の排水が流入することが影響していると考えられた。玄洋橋については過去の調査により、下水未整備地域の家庭排水が流入することが影響していると分かっている⁵⁾。名柄川の興徳寺橋についてははっきりとした原因は不明であるが、今後の検出状況に応じて、必要であれば詳細調査を行う。

4 まとめ

平成14年から平成24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におけるNPの濃度を調査した結果、河川の複数の地点で検出されたが、予想無影響濃度および環境基準を超過した地点はなく、また濃度の経年変化は全体的に低下傾向にあると考えられた。検出回数の多い地点では、上流に下水処理場の放流水が流入する、または下水未整備地域の排水が流入するといったことが影響していると考えられた。

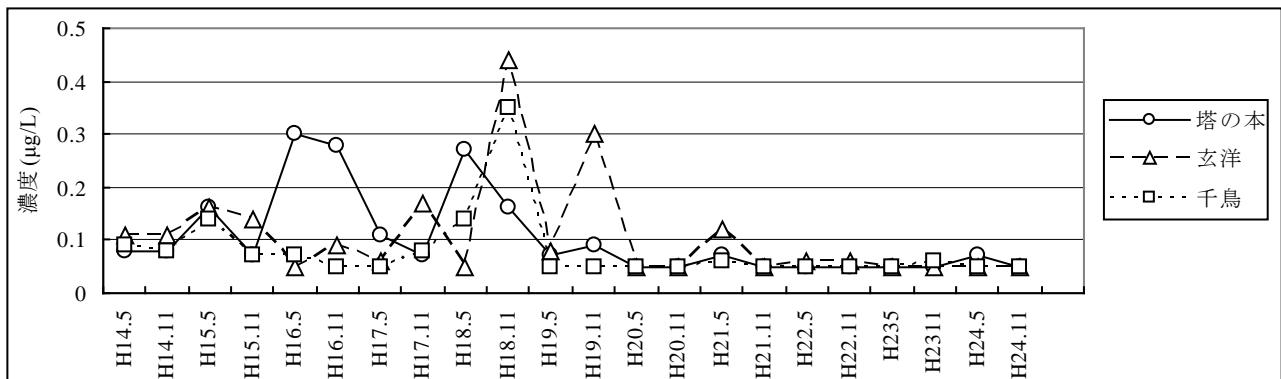


図2 検出回数の多かった3地点における濃度の経年変化

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)藤川和浩：水生生物保全水質環境基準項目について, 福岡県保健環境研究所 保環研ニュース, 76, 4, 2012
- 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）, III-1 ~III-7, 1998
- 4)独立行政法人製品評価技術基盤機構ノニルフェノール評価管理研究会：ノニルフェノール及びノニルフェノールエトキシレートのリスク管理の現状と今後のあり方, 2004
- 5)木下誠, 中原亜希子, 中牟田啓子：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), 福岡市衛試報, 29, 55-60, 2004