

短報

福岡県内公共用水域におけるノニルフェノールの実態調査について

藤川和浩・永島聡子・志水信弘・石橋融子

ノニルフェノール（以下、NP と略す）は、水生生物保全水質環境基準項目として、平成 24 年 8 月に告示、施行された。このことから、福岡県内の公共用水域の環境基準点 122 地点において、平成 25 年度から NP の実態調査を行った。その結果、平成 25 年度の NP 濃度は $<0.06\sim 0.25\ \mu\text{g/L}$ ($n=122$)、26 年度は $<0.06\sim 1.7\ \mu\text{g/L}$ ($n=488$)、27 年度は $<0.06\sim 0.23\ \mu\text{g/L}$ ($n=488$)、28 年度は $<0.06\sim 0.28\ \mu\text{g/L}$ ($n=488$) であった。本調査における、報告下限値 $0.06\ \mu\text{g/L}$ 以上の地点の割合は、平成 25 年度は 25%、26 年度は 19%、27 年度は 4%、28 年度は 8% であった。次に、ダム及び海域について、NP 濃度の鉛直分布を検討したところ、ダムの底層の濃度が表層に比べて、高い傾向が見られた。また、NP は、13 異性体の混合物であることから、公共用水域の異性体の組成比について検討したところ、河川水と比べて、ダム、海域で異なる組成比であることが分かった。

[キーワード：ノニルフェノール (NP)、ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS)、固相抽出、水生生物保全水質環境基準]

1 はじめに

水生生物保全水質環境基準とは、水生生物の保全を目的にした水質環境基準である。従来の水質環境基準は、人の健康の保護や富栄養化など、「生活環境の保全」に支障となるおそれのある物質について設定されたものであった。しかし、水生生物の減少や生物多様性の減少が各地で見られるようになるにつれ、「健全な生態系の維持・再生」、「良好な水環境の保全」のためには、水生生物への影響も考慮した基準が必要であると認識されるようになった。このことから、環境省では、水生生物への影響が大きいと考えられる全亜鉛を平成 15 年に、ノニルフェノール (NP) 及び直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩 (LAS) を平成 24 年度に水生生物保全水質環境基準項目とし、各類型における基準値を設定している。このことから、福岡県では、基準項目の測定を順次行っているところであり、全亜鉛^{1,2)}及び LAS³⁾の調査結果については、一部、報告している。今回、福岡県内公共用水域での NP の実態調査結果についてまとめたので報告する。

2 分析方法

2・1 採水地点及び調査期間

採水地点を図1に示す。調査は、福岡県内の河川 (70地点)、ダム (3地点) 及び海域 (19地点) を対象とし、平成 25 年度の8月または9月 (夏季) と平成26年度から28年度は福岡県保健環境研究所 (〒818-0135 太宰府市大字向佐野 39)

5月 (春季)、7月 (夏季)、10月または11月 (秋季)、1月 (冬季) の季節毎に行った。ダム及び海域については、表層と底層を採水した。

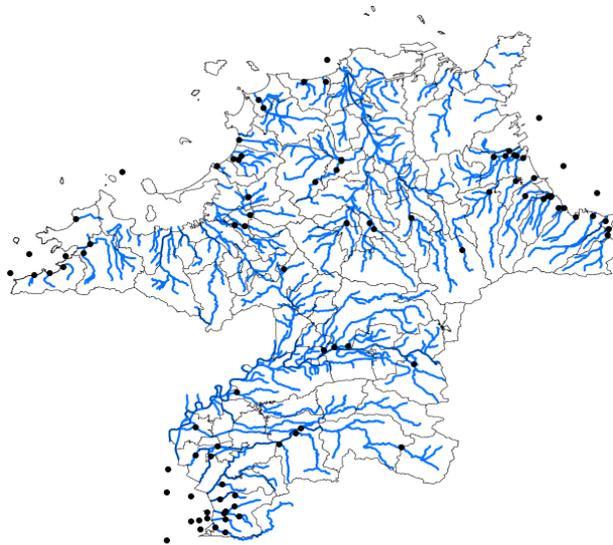


図1 採水地点

2・2 NP分析の試薬及び各種溶液調製

NP 標準試薬は、シグマアルドリッチ製の4-NP標準試薬を用いて、サロゲート試薬として、CIL社製の4-(1,4-ジメチル-1-エチルペンチル)フェノール($^{13}\text{C}_6$)を用いた。また、内部標準試薬として、関東化学製の4-n-NP-2,3,5,6- d_4 を用いた。アセトン及びジクロロメタンは、和光純薬製の残留

農薬・PCB測定用を用いた。

4-NP標準液は、4-NP標準試薬(1000 µg/mLアセトン溶液)をジクロロメタンで1000倍希釈し、調製した。サロゲート溶液は、4-(1,4-ジメチル-1-エチルペンチル)フェノール(¹³C₆) (100 µg/mLメタノール溶液)をアセトンで20倍希釈し、調製した。内標準原液は、4-n-NP-2,3,5,6-d₄ 10 mgを全量フラスコ10 mLに採り、アセトンを標線まで加えて調製した。内標準液は、内部標準原液をジクロロメタンで500倍に希釈し、調製した。検量線標準液は、4-NP標準液を5～500 µLの範囲で段階的に希釈し、これらにサロゲート溶液10 µL及び内標準液10 µLを加え、ジクロロメタンで約0.5 mLに調製した。

2・3 NP分析の器具及び装置

カートリッジ型固相カラムは、Waters製 Oasis HLB plus LP Extraction Cartridgeを抽出用に、Waters製 Sep-Pak Dry Cartridgeを脱水管に用いた。固相抽出は、Waters製 CHRATEC Sep-Pak Concentrator SPC10-Pを用いて、脱水及び乾燥には、久保田製作所製のユニバーサル冷却遠心機 KUBOTA 5800及びエムエス機器製 DRI-BLOCK DB-3Lを用いた。分析には、島津製作所製のガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) GC/MS-QP 2010 ultraを用いた。

2・4 NPのGC/MS分析条件

GC/MS分析は、公定法⁴⁾に準じて行い、その条件を表1に示す。

表1 GC/MS分析条件

| GC条件 | | HP-5ms (アジレント・テクノロジー製) 長さ30m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 µm |
|------------|-------------------------------------|---|
| キャピラリーカラム | | |
| キャリアガス流量 | He, 1.2 mL/min Constant flow | |
| カラム昇温プログラム | 50°C(1 min) → 8°C/min → 280°C(5min) | |
| 気化室温度、注入量 | 250°C、2 µL (splitless) | |
| MS条件 | | |
| イオン化電圧 | 70 eV | |
| イオン源温度 | 200°C | |
| インターフェース温度 | 280°C | |

2・5 NPの前処理方法

NPの前処理は、公定法⁴⁾及び藤川らの検討した方法⁵⁾に従った。

2・6 回収率及び定量下限値

NPの回収率は、サロゲートの回収率とし、定量下限値 (MQL) は、化学物質環境実態調査実施の手引き (平成20年度版)⁶⁾を参考に、標準試料の測定結果 (n = 7) の標準偏差の10倍とした。標準溶液 (濃度 0.05 µg/L) を調製し、2・5の方法で処理した。その試験液における回収率及びMQLを表2に示す。試験液の回収率は、95～98%で良好であり、NPの13異性体毎のMQLは、0.0005～0.0018 µg/Lであった。

表2 標準試験液のNPの回収率及びMQL値

| n | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | MQL |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| # | (µg/L) |
| NP1 | 0.0025 | 0.0025 | 0.0026 | 0.0025 | 0.0027 | 0.0025 | 0.0024 | 0.0008 |
| NP2 | 0.0070 | 0.0071 | 0.0067 | 0.0069 | 0.0069 | 0.0070 | 0.0069 | 0.0012 |
| NP3 | 0.0088 | 0.0088 | 0.0086 | 0.0087 | 0.0085 | 0.0086 | 0.0088 | 0.0013 |
| NP4 | 0.0032 | 0.0033 | 0.0033 | 0.0033 | 0.0034 | 0.0033 | 0.0033 | 0.0005 |
| NP5 | 0.0038 | 0.0039 | 0.0041 | 0.0041 | 0.0040 | 0.0039 | 0.0041 | 0.0011 |
| NP6 | 0.0042 | 0.0041 | 0.0038 | 0.0041 | 0.0040 | 0.0040 | 0.0041 | 0.0015 |
| NP7 | 0.0029 | 0.0032 | 0.0032 | 0.0033 | 0.0033 | 0.0032 | 0.0035 | 0.0018 |
| NP8 | 0.0019 | 0.0017 | 0.0020 | 0.0019 | 0.0020 | 0.0020 | 0.0020 | 0.0011 |
| NP9 | 0.0039 | 0.0043 | 0.0041 | 0.0041 | 0.0041 | 0.0041 | 0.0040 | 0.0011 |
| NP10 | 0.0019 | 0.0020 | 0.0023 | 0.0020 | 0.0020 | 0.0021 | 0.0020 | 0.0012 |
| NP11 | 0.0063 | 0.0065 | 0.0065 | 0.0064 | 0.0067 | 0.0067 | 0.0065 | 0.0013 |
| NP12 | 0.0021 | 0.0023 | 0.0024 | 0.0024 | 0.0023 | 0.0022 | 0.0024 | 0.0012 |
| NP13 | 0.0029 | 0.0027 | 0.0028 | 0.0027 | 0.0029 | 0.0028 | 0.0028 | 0.0007 |
| 合計 | 0.052 | 0.052 | 0.052 | 0.052 | 0.053 | 0.052 | 0.053 | (µg/L) |
| 回収率 | 96% | 98% | 97% | 97% | 95% | 98% | 97% | — |

3 結果と考察

3・1 環境水試料の回収率

環境水試料は、懸濁物質 (SS) による固相カラムの目詰まり等によって、回収率が低下する可能性がある。今回、測定を行った環境試料中の回収率を表3に示す。回収率は、全体で50～119% (平均73%) であり、河川では、50～119% (平均77%)、ダムでは、53～119% (平均79%)、海域では、50～99% (平均65%) であった。公定法⁴⁾では、試料に添加したサロゲート物質の回収率が、50～120%であることを確認することとなっている。今回、分析した試料では、すべてこの範囲内であり、分析条件を満たしていたが、海水の回収率が他の検体に比べて低い傾向が見られた。この要因については、今後の検討課題である。

表3 環境水のNPの年度毎の回収率

| 採水年度 | 平成25年度 (夏のみ) | 平成26年度 (年4回) | 平成27年度 (年4回) | 平成28年度 (年4回) | 全期間 (13回) |
|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|
| 区分 | | | | | |
| 全域 | 最大 119% | 118% | 101% | 98% | 119% |
| n = 122 | 最小 54% | 50% | 50% | 50% | 50% |
| | 平均 85% | 73% | 69% | 74% | 73% |
| 河川 | 最大 119% | 118% | 101% | 97% | 119% |
| n = 70 | 最小 64% | 50% | 53% | 50% | 50% |
| | 平均 89% | 77% | 73% | 77% | 77% |
| ダム | 最大 119% | 112% | 90% | 98% | 119% |
| n = 9 | 最小 81% | 61% | 53% | 60% | 53% |
| | 平均 101% | 84% | 73% | 76% | 79% |
| 海域 | 最大 99% | 92% | 83% | 97% | 99% |
| n = 43 | 最小 54% | 50% | 50% | 50% | 50% |
| | 平均 75% | 63% | 61% | 69% | 65% |

3・2 環境水中のNP濃度

年度毎のNPの濃度は、平成25年度は、<0.06～0.25 µg/L (n = 122 地点)、26年度は、<0.06～1.7 µg/L (n = 488 地点)、27年度は、<0.06～0.23 µg/L (n = 488 地点)、28年度は、<0.06～0.28 µg/L (n = 488 地点)の範囲であった。年度毎のNPの濃度分布を表4に示す。表4より報告下限値 (0.06 µg/L) 以上の割合は、平成25年度は、24.6%、26年度は、2.5～36.1% (平均 18.6%)、27年度は、1.6～4.9% (平均 3.5%)、28年度は、5.7～13.1% (平均 8.2%) であった。このように、県内の環境水中のNPは、約8割以上の地点で報告下限値以下であったが、平成26年度の秋季及び冬季に、それぞれ 1.3 µg/L、1.4 µg/L、1.6 µg/L 及び 1.7 µg/L を検出し、最も厳しい類型 (淡水域・生物特 A) の基準値の 0.6 µg/L を超えていた。その原因として、これらの

検体は、SSが4800 mg/L、50 mg/L、290 mg/L及び320 mg/Lと非常に高く、NPの環境中の分布について、土壤中に約8割分布するという予測結果⁷⁾があり、また、疎水性で、粒子に吸着され易いことから⁸⁾、SS由来と考えられる。

表4 NPの濃度分布

| 採水時期 | 濃度(µg/L) | 春季 | 夏季 | 秋季 | 冬季 | 年間平均 |
|--------------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 平成25年度 検体数 n = 122 | ~0.06 | — | 75.4% | — | — | — |
| | 0.06~0.12 | — | 18.0% | — | — | — |
| | 0.12~0.24 | — | 4.9% | — | — | — |
| | 0.24~0.48 | — | 1.6% | — | — | — |
| | 0.48~0.60 | — | 0.0% | — | — | — |
| 平成26年度 検体数 n = 488 | ~0.06 | 63.9% | 71.3% | 97.5% | 92.6% | 81.4% |
| | 0.06~0.12 | 22.1% | 27.0% | 0.8% | 4.9% | 13.7% |
| | 0.12~0.24 | 10.7% | 1.6% | 0.0% | 0.0% | 3.1% |
| | 0.24~0.48 | 3.3% | 0.0% | 0.8% | 0.0% | 1.0% |
| | 0.48~0.60 | 0.0% | 0.0% | 0.0% | 0.0% | 0.0% |
| 平成27年度 検体数 n = 488 | ~0.06 | 96.7% | 98.4% | 95.9% | 95.1% | 96.5% |
| | 0.06~0.12 | 1.6% | 1.6% | 4.1% | 3.3% | 2.7% |
| | 0.12~0.24 | 1.6% | 0.0% | 0.0% | 1.6% | 0.8% |
| | 0.24~0.48 | 0.0% | 0.0% | 0.0% | 0.0% | 0.0% |
| | 0.48~0.60 | 0.0% | 0.0% | 0.0% | 0.0% | 0.0% |
| 平成28年度 検体数 n = 488 | ~0.06 | 94.3% | 86.9% | 94.3% | 91.8% | 91.8% |
| | 0.06~0.12 | 4.9% | 13.1% | 4.9% | 7.4% | 7.6% |
| | 0.12~0.24 | 0.8% | 0.0% | 0.8% | 0.0% | 0.4% |
| | 0.24~0.48 | 0.0% | 0.0% | 0.0% | 0.8% | 0.2% |
| | 0.48~0.60 | 0.0% | 0.0% | 0.0% | 0.0% | 0.0% |

3・3 ダム及び海域でのNP濃度の鉛直分布

ダム及び海域は、表層及び底層を採取し、ダムの採取水深差は、20~53 m、海域は、0.5~16 mであった。そこで、ダム及び海域のNP濃度の鉛直分布を検討した。表層より底層のNPの値が高かった割合は、それぞれのダムの平均値で、61.5~76.9%であった。この理由は、ダムでは、比較的対流が穏やかで、粒子が底層へと沈降するため、表層から底層へNPの移送が起こったためと考えられる。海域については、表層及び底層でほとんどNP濃度は変わらなかった。海域の水深による差が見られなかった理由として、ダムに比べて、水深の差が小さく、浪や干満により粒子の沈降が抑えられている可能性が考えられる。

3・4 NPの異性体の存在割合

NPは13異性体の混合物⁴⁾であることから、環境水中の異性体の組成比の割合を検討した。NPの13異性体の物質名を表5に示す。

表5 NPの異性体の物質名

| 異性体番号 | 物質名 |
|-------|------------------------------|
| #1 | 4-(2,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール |
| #2 | 4-(2,4-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール |
| #3 | 4-(3,6-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール |
| #4 | 4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール |
| #5 | 4-(2,5-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール |
| #6 | 4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール |
| #7 | 4-(3-エチル-2-メチルヘキサ-2-イル)フェノール |
| #8 | 4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール |
| #9 | 4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール |
| #10 | 4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール |
| #11 | 4-(2,3-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール |
| #12 | 4-(3-メチルオクタン-3-イル)フェノール |
| #13 | 4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール |

※ 異性体番号#4と#6、#8と#10、#9と#13はそれぞれ立体異性体

全データを、調査地点区分(河川、ダム(表層、底層)、海域(表層、底層))に分けて、異性体の組成比の平均値を算出した。河川、ダム及び海域の組成比のグラフを図2、図3及び図4に示す。図3より、ダムの表層と底層は組成比が異なっていた。図2と図3より、河川とダムを比較すると、ダムの表層は、異性体の#3、12が少なく、#4、6が多く、ダムの底層では、#1、9、12が少なく、#4、11、13が多かった。また、図4より、海域の表層と底層は、ほぼ同様の組成比であった。図2と図4より、河川水と比べて、海水は、異性体の#1、8、9の割合が少なく、#6、11、12が多くなっていた。

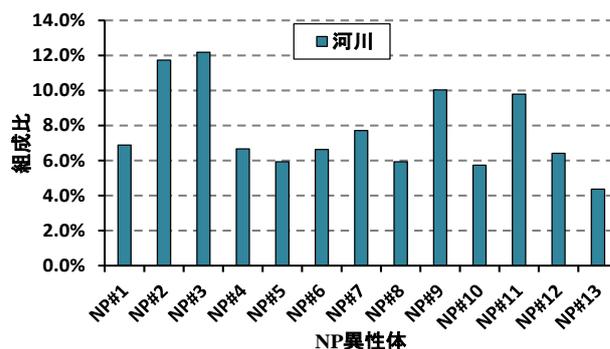


図2 NPの異性体毎の河川の組成比

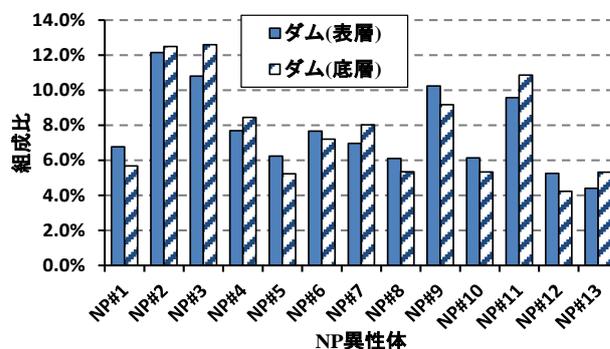


図3 NPの異性体毎のダム(表層・底層)の組成比

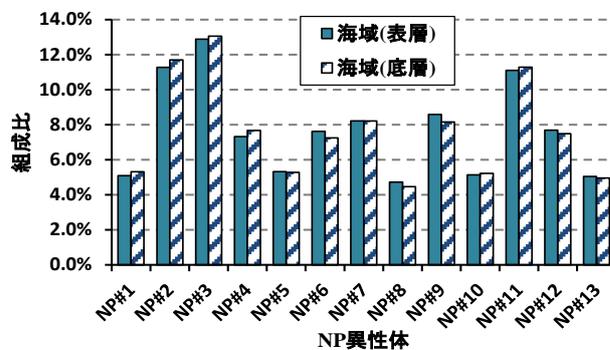


図4 NPの異性体毎の海域(表層・底層)の組成比

このように、ダムと海域は、河川の組成比とはパターンが異なっていた。これは、河川より組成比が多い異性体は、

SS に付着しやすく、少ない異性体は、微生物等による分解⁹⁾などの可能性が考えられる。

4 まとめ

NPを平成25年度から28年度まで分析した結果、以下のことが分かった。

- 1) 報告下限値 (0.06 µg/L) 以上の地点の割合は、平成25年度は25%、26年度は19%、27年度は4%、28年度は8%であり、水生生物保全のための最も厳しい基準値 0.6 µg/Lを超えた地点が4件検出された。
- 2) ダムと海域で、NP濃度の鉛直分布を検討した結果、海域では、ほとんど差がなかったが、ダムの底層が表層よりNPの値が高かった。これは、NPが懸濁物質に吸着しやすく、表層から底層への移送が起こっている可能性が考えられる。深層付近で生育する生物は、表層付近で生息する生物に比べて、NPによる生態への影響が大きい可能性が考えられる。
- 3) 分析値の13異性体毎の組成比を検討した結果、ダム及び海域は、河川とは、パターンが異なっており、ダムでは、表層と底層の組成比に違いが見られた。しかし、海域は表層と底層の組成比は、ほぼ同様であった。湖沼などの対流が穏やかな水中では、NPの13異性体の構造の違いにより、挙動が異なっていると考えられる。

(英文要旨)

Survey on nonylphenol in public water area (rivers,dams and the sea) in Fukuoka Prefecture

Kazuhiro FUJIKAWA, Satoko NAGASHIMA, Nobuhiro SHIMIZU, Yuko ISHIBASHI

*Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences,
Mukaizano 39, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan*

To protect aquatic creatures, nonylphenol (NP) was added to water quality standards on August 22, 2012. In the present study, we surveyed the NP concentrations at 122 locations in public water area in Fukuoka Prefecture using samples collected from 2013 to 2016. The NP concentrations were < 0.06–0.25 µg/L ($n = 122$) in 2013, < 0.06–1.7 µg/L ($n = 488$) in 2014, < 0.06–0.23 µg/L ($n = 488$) in 2015, and < 0.06–0.28 µg/L ($n = 488$) in 2016. Compared with the limit of 0.06 µg/L from the water quality standard, the proportion of samples higher than the limit was 25% in 2013, 19% in 2014, 4% in 2015, and 8% in 2016. Next, we examined differences in NP concentrations between the surface layer and the bottom layer in a dam and the sea. The concentration of NP in the dam bottom layer tended to be higher than that in the surface layer. NP is a mixture of 13 isomers, and we found that the isomeric compositions in the water samples varied depending on whether the sample was from a river, dam, or the sea.

[Key words ; Nonylphenol(NP) , Gas Chromatography Mass Spectrometry(GC/MS) , Solid phase extraction , Water Quality Standard to protect Aquatic Creatures]

参考文献

- 1) 松尾宏ら：福岡県保健環境研究所年報第 35 号, 98-101, 2008.
- 2) 鳥羽峰樹ら：福岡県保健環境研究所年報第 36 号, 89-92, 2009.
- 3) 志水信弘ら：福岡県保健環境研究所第 43 号, 99-103, 2016.
- 4) 水質汚濁に係る環境基準について：昭和 46 年 12 月環境庁告示第 59 号, 環境省告示第 127 号付表 11, 2015.
- 5) 藤川和浩ら：福岡県保健環境研究所年報第 41 号, 97-100, 2014.
- 6) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：化学物質環境実態調査実施の手引き（平成 20 年度版）
- 7) [13] ノニルフェノール：化学物質の環境リスク評価 第 2 巻, 環境省, 2003.
- 8) 佐来栄治ら：三重県北部河川のアルキルフェノール類とビスフェノール A について（第 2 報）, 三重県保健環境研究所（環境部門）年報第 1 号（通巻第 20 号）, 2000.
- 9) 藤井克彦ら：ノニルフェノール分解微生物, Journal of Tokyo University of Fisheries, Vol.87, 1-12, 2001.