

川崎市における地下水中のアルキルフェノール類の実態調査

Measurement Results of Alkylphenol in Groundwater in Kawasaki City

千田 千代子	Chiyoko CHIDA
西村 和彦	Kazuhiko NISHIMURA
千室 麻由子	Mayuko CHIMURO
小池 順一	Junichi KOIKE

キーワード：アルキルフェノール，GC/MS分析，地下水，水質汚濁

Key words：Alkylphenol, GC/MS analysis, Groundwater, water pollutants

1 はじめに

環境庁は、平成10年に「環境ホルモン戦略計画 SPEED'98」を策定し、内分泌攪乱作用の疑いがもたれている67物質を挙げて、環境中の状況把握のため全国調査を行うとともに、その物質の有害性評価の調査研究も進めてきた。その結果、ノニルフェノールと4-t-オクチルフェノールの2物質が魚類に対し内分泌攪乱作用を有することが確認され、最大無作用濃度及び予測無影響濃度が示された。これらの物質は、工業用洗剤、油溶性フェノール樹脂等の原料として広く使用されている。工業会の使用削減に向けた自主的な取り組みが進められているが、生産量も多く、環境中に排出され、生態系への影響が懸念されている。

川崎市においても、この「SPEED'98」に挙げられている67物質を中心に、市内の河川、海域などの公共用水域における化学物質の汚染実態調査が進められ、アルキルフェノール類の調査は、平成12年度に実施され汚染実態が把握されている。しかし、これらの調査は地下水を対象としていなかったため、データが確認されていない。「水環境中の内分泌攪乱化学物質（いわゆる環境ホルモン）実態調査結果」^{1)・2)・3)}（以下、全国一斉調査という。）における地下水の結果では検出された地点もあり、地下水質保全の上でも確認していかなければならない。そこで、市内地下水中のアルキルフェノール類の汚染実態を把握するため調査したので報告する。

2 調査方法

2.1 調査項目

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等のアルキルフェノール類7項目及び一般水質項目（水温、pH、電気伝導率、臭気、外観、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素、ふっ素、ほう素、鉄、マンガン、塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、炭酸水素イオン、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム）

2.2 調査地点

- (1) 平成14年度調査：川崎市地下水質測定計画に基づき行われる調査対象井戸の中から、市内全域に渡るよう任意に選定した40地点
- (2) 平成15年度調査：検出された2地点及びそれぞれの周囲500m四方にある周辺井戸5地点ずつ合わせて12地点

2.3 調査期間

平成14年度調査 平成14年10月15日～平成14年11月中旬
 平成15年度調査 平成15年7月7日、8日

3 分析方法

分析法は、「外因性内分泌攪乱化学物質調査マニュアル」に準じた。分析フローを図1に、分析条件を表1に示した。地下水は、妨害ピークが少なくクリーンアップも必要ないと考えられたので、固相抽出法を用いた。水試料の1LをPS-2で固相抽出を行い、脱水乾燥後、酢酸メチルで溶出、N₂ガスを吹き付けて濃縮した後、内標を加えSIMによるGC-MS分析した。

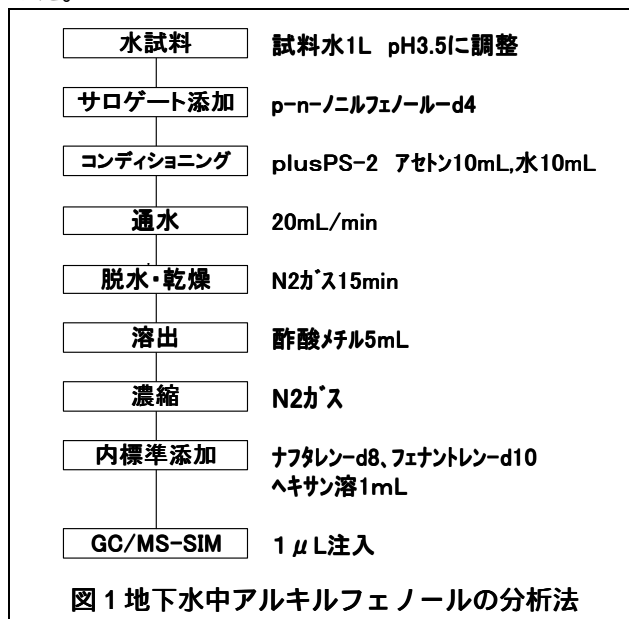


表1 分析条件

項目	条件
使用機器	GC:HP 5890 II MS:JEOL Automass-50 II
カラム	HP-5ms 30m * 0.25mm * 0.25 μm
カラム温度	60°C(1min)-10°C/min-280°C(2min)
キャリアーガス	He, 1mL/min
注入方法	スプリットレス (purge on 1.0min)
注入量	1 μL
注入口温度	280°C
イオン源温度	230°C
インターフェイス温度	280°C
イオン化法	EI
イオン化電圧	70eV
モニターイオン (m/z)	4-t-ブチルフェノール 135 (107) 4-n-ペンチルフェノール 107 (164) 4-t-ヘキシルフェノール 107 (178) 4-ヘプチルフェノール 107 (192) 4-t-オクチルフェノール 135 (107) 4-n-オクチルフェノール 107 (206) ノニルフェノール 135 (107) アセナフテン-d10 164 フェナントレン-d10 188 ナフタレン-d8 136 p-n-ノニルフェノール-d4 111

4 結果及び考察

4.1 検量線

アルキルフェノール類の標準原液を適宜調整し、0.01~1.0mg/L(ノニルフェノールは0.1~10mg/L)の検量線を作成した。各物質とも良好な直線性を示した。図2にノニルフェノールの検量線を示した。

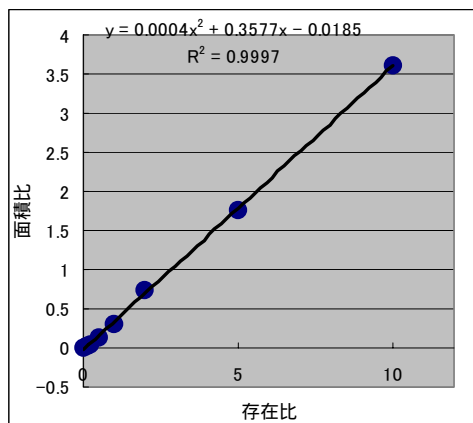


図2 ノニルフェノール検量線

4.2 添加回収試験

純水に各物質の標準試料を1ng(ノニルフェノールは10ng)添加し、回収試験を行った。回収は約85~110%と良好な結果であった。

4.3 地下水調査結果

(1)平成14年度調査結果

市内地下水40地点の分析結果を表2に示した。調査した40地点のうち2地点で検出され、1地点ではノニルフェノール0.5μg/Lと4-t-オクチルフェノール0.01μg/L、他の1地点では4-t-オクチルフェノール0.03μg/Lが検出された。これらの物質の魚類への作用がないとされる水中の予測無影響濃度(以下、PNCEという。)は、ノニルフェノール0.608μg/L、4-t-オクチルフェノール0.992μg/Lであり、検出された地下水の濃度はこれらより低い結果となった。他の物質は検出されなかった。また、表3に示した地下水の全国一斉調査と比較して濃度の差がなく、同様な傾向が見られた。しかし、検出された地点については、低濃度ながらもPNCEに近い濃度で検出されたので、周辺の地下水とともに追跡調査を行うこととした。

(2)平成15年度追跡調査結果

前回の調査で検出された2地点と周辺の井戸10地点について調査した結果を表2に示した。その結果、前回検出された同じ地点でアルキルフェノール類が検出され、さらに新たにもう1地点でノニルフェノールが検出され合わせて3地点で検出された。その濃度は1地点でノニルフェノール0.1μg/Lと4-t-オクチルフェノール0.07μg/L、他の1地点ではノニルフェノール0.02μg/L、新たな1地点ではノニルフェノール0.03μg/Lが検出された。その他のアルキルフェノール類はすべての地点で不検出だった。

(3)市内公共用水域との比較

表4に市内の地下水及び公共用水域の結果と水環境中の全国一斉調査結果を示した。市内の水環境中の濃度は、全国調査結果より低い傾向が見られたが、ノニルフェノールは、予測無影響濃度に近い濃度で検出された水域があり、経年的調査が必要と思われる。

5 まとめ

今回、市内地下水中のアルキルフェノール類を調査したところ、魚類を中心とした生態系に影響を及ぼすと評価されたノニルフェノール及び4-t-オクチルフェノールが3地点で低濃度ながらも検出されたが、PNECの値を超過した地点はなかった。また、他のアルキルフェノール類は検出されなかった。今後、地下水も含めて水環境中の有害化学物質調査を行う必要がある。

6 文献

- 1) 環境庁水質保全局水質管理課:平成10年度水環境中の内分泌攪乱化学物質(いわゆる環境ホルモン)実態調査結果、(1999.10)
- 2) 環境庁水質保全局水質管理課:平成11年度水環境中の内分泌攪乱化学物質(いわゆる環境ホルモン)実態調査結果、(2000.10)
- 3) 環境庁水質保全局水質管理課:平成12年度水環境中の内分泌攪乱化学物質(いわゆる環境ホルモン)実態調査結果、(2001.10)

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、生物)、(1998.10)

表2 市内地下水中アルキルフェノール類の調査結果

調査項目	検出下限値 μg/L	平成14年度調査(40地点)		平成15年度調査(12地点)	
		検出頻度	濃度範囲 μg/L	検出頻度	濃度範囲 μg/L
ノニルフェノール	<0.1	2/40	<0.1~0.5	3/12	<0.1~0.3
4-t-オクチルフェノール	<0.01	1/40	<0.01~0.03	1/12	<0.01~0.07
4-n-オクチルフェノール	<0.01	0/40	<0.01	0/12	<0.01
4-t-ブチルフェノール	<0.01	0/40	<0.01	0/12	<0.01
4-n-ペンチルフェノール	<0.01	0/40	<0.01	0/12	<0.01
4-n-ヘキシルフェノール	<0.01	0/40	<0.01	0/12	<0.01
4-n-ヘプチルフェノール	<0.01	0/40	<0.01	0/12	<0.01

表3 全国一斉調査における地下水中アルキルフェノール類の結果

項目名	平成10年度					平成11年度			平成12年度		
	検出限界値 (μg/L)	秋季	検出範囲	夏季	検出範囲	検出限界値 (μg/L)	検出頻度	検出範囲	検出限界値 (μg/L)	検出頻度	検出範囲
ノニルフェノール	0.01~0.05	0/12	ND	7/8	ND~0.34	0.1	3/23	ND~0.3	0.1	0/24	ND
4-t-オクチルフェノール	0.01	1/12	ND~0.02	6/8	ND~0.05	0.01	1/23	ND~0.02	0.01	1/24	ND~0.16
4-n-オクチルフェノール	0.01	0/12	ND	0/8	ND	0.01	0/23	ND	0.01	0/24	ND
4-t-ブチルフェノール	0.01	0/12	ND	2/8	ND~0.04	0.01	0/23	ND	0.01	0/24	ND
4-n-ブチルフェノール	0.01	0/12	ND	0/8	ND	0.01	0/23	ND	0.01	0/24	ND
4-n-ペンチルフェノール	0.01	0/12	ND	0/8	ND	0.01	0/23	ND	0.01	0/24	ND
4-n-ヘキシルフェノール	0.01	0/12	ND	0/8	ND	0.01	0/23	ND	0.01	0/24	ND
4-n-ヘプチルフェノール	0.01	0/12	ND	0/8	ND	0.01	0/23	ND	0.01	0/24	ND

引用文献:平成10年度水環境中の内分泌攪乱化学物質(いわゆる環境ホルモン)実態調査結果、平成11年10月
平成11年度水環境中の内分泌攪乱化学物質(いわゆる環境ホルモン)実態調査結果、平成12年10月
平成12年度水環境中の内分泌攪乱化学物質(いわゆる環境ホルモン)実態調査結果、平成13年10月

表4 地下水及び公共用水域におけるアルキルフェノール類の調査結果 (単位: μg/L)

調査項目	検出下限値	予測無影響濃度(PNEC)	予測環境濃度(PEC)	川崎市			全国調査(環境省) H10~H12
				地下水結果	河川水・海水結果(H14)	河川水・海水結果(H12)	
ノニルフェノール	<0.1	0.608	0.59	<0.1~0.5	<0.1~0.3	<0.1	ND(<0.03~0.1)~21
4-t-オクチルフェノール	<0.01	0.992	—	<0.01~0.07	<0.01~0.08	<0.01~0.08	ND~13
4-n-オクチルフェノール	<0.01	—	—	<0.01	<0.01	<0.01~0.13	ND~0.01
4-t-ブチルフェノール	<0.01	—	—	<0.01	<0.01	<0.01~0.07	ND~0.87
4-n-ペンチルフェノール	<0.01	—	—	<0.01	<0.01	<0.01~0.09	ND
4-n-ヘキシルフェノール	<0.01	—	—	<0.01	<0.01	<0.01~0.09	ND
4-n-ヘプチルフェノール	<0.01	—	—	<0.01	<0.01	<0.01~0.11	ND~0.06