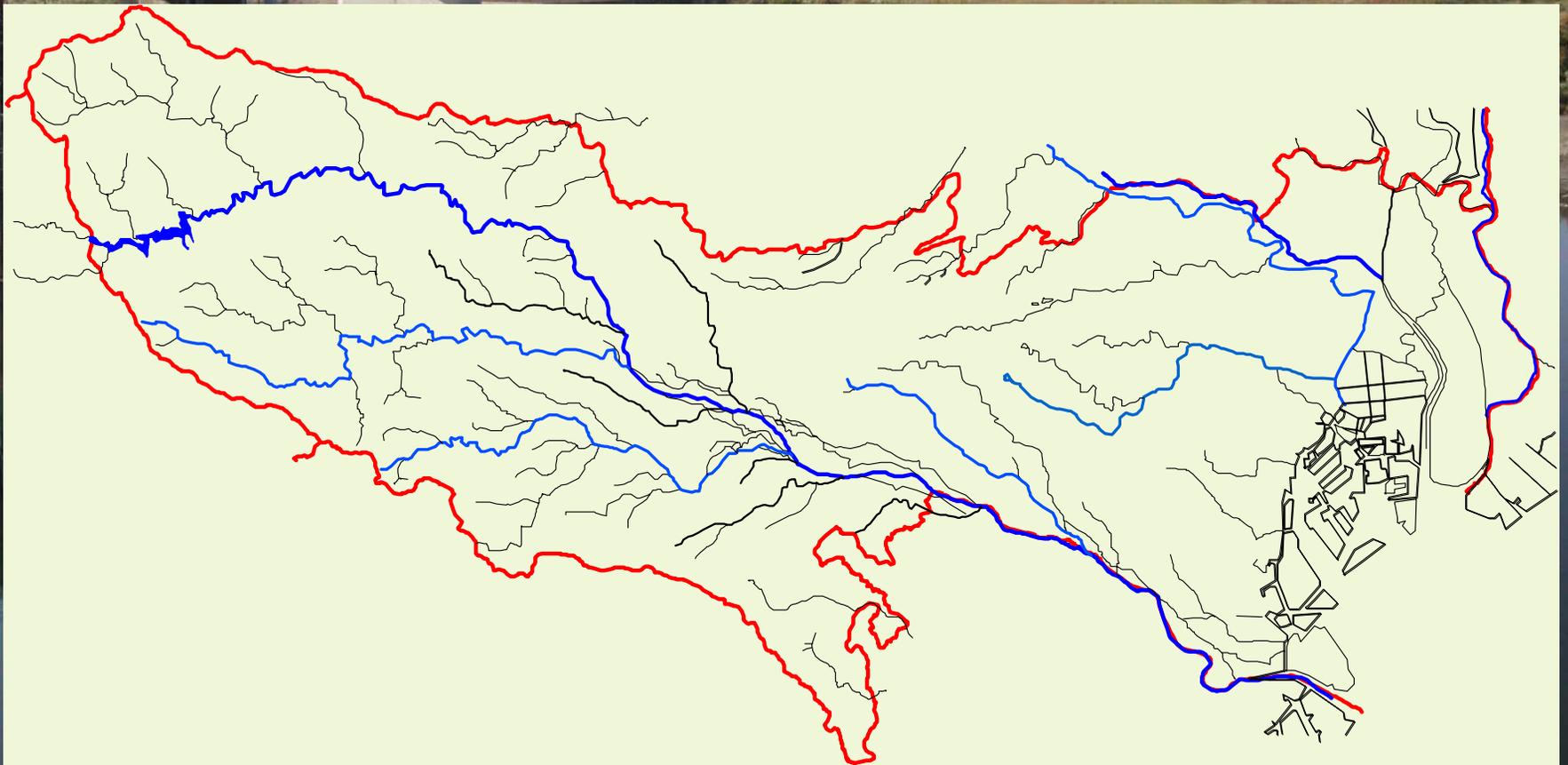


# 東京の川、有害化学物質はどこに —ノニルフェノールや金属類の分布状況—

基盤研究部 山崎正夫



# 目的

都内河川における有害化学物質の分布状況の把握

## 対象物質

### 1. 有機化合物

ノニルフェノール (NP)  
(環境ホルモン物質)

ノニルフェノールエトキシ  
シレート (NPE)  
(非イオン界面活性剤)

### 2. 無機化合物 (金属類)

ニッケル (Ni)

ホウ素 (B)

アンチモン (Sb)

モリブデン (Mo)

要監視項目元素類

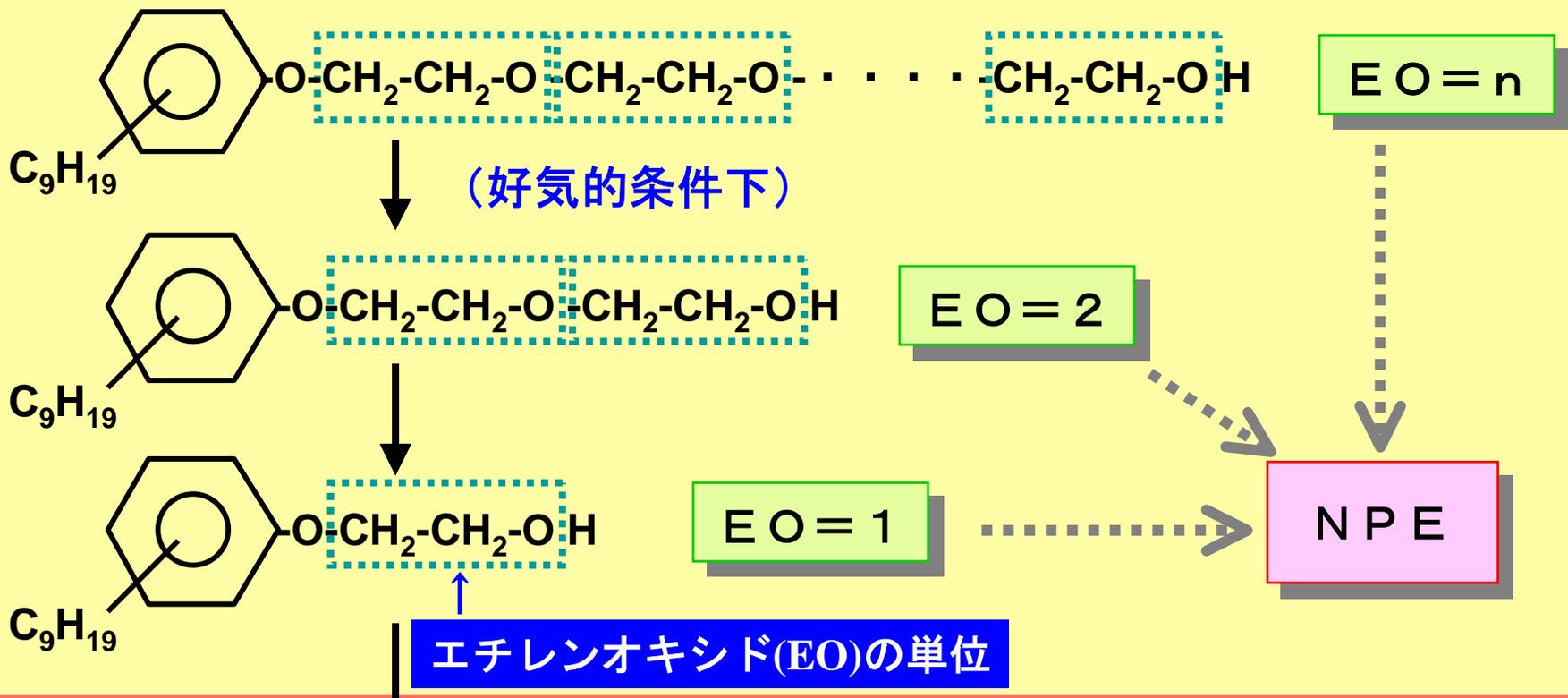
報告内容-1  
(ノニルフェノールなど)

NPとNPEの  
同時分析法

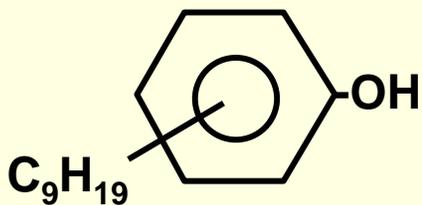
都内水域における  
分布調査結果

水中における  
NPEの組成

# 水中でのNPE（ノニルフェノールエトキシレート）の分解過程



(嫌氣的条件下)



ノニルフェノール  
(NP)

環境ホルモン作用  
を持つ化学物質の  
一つ

予測無影響濃度  
 $0.6 \mu g/L$

# ノニルフェノールなどの分析手順

## 試料採取

0.5 ~ 1.0 L (ポリエチレンビン)

## 前処理

ろ過 (ガラス繊維ろ紙、孔径 1  $\mu\text{m}$ )

ろ紙上の残渣はメタノールで抽出しろ液と合わせる

## **固相抽出**

吸着剤(Waters製 Sep Pak PS2 Plus)に通水 ( 15 mL/分 )

メタノール溶離 ( 5 mL )

## 測定

高速液体クロマトグラフ ( **H P L C** ) 装置

( 検出器 : 蛍光光度検出器 )

分離カラム : 逆相分配系 ( O D S )

溶離液 : メタノール ( 85 ) / 水 ( 15 )

# 水試料の「ろ過処理」



# 固相抽出装置の例

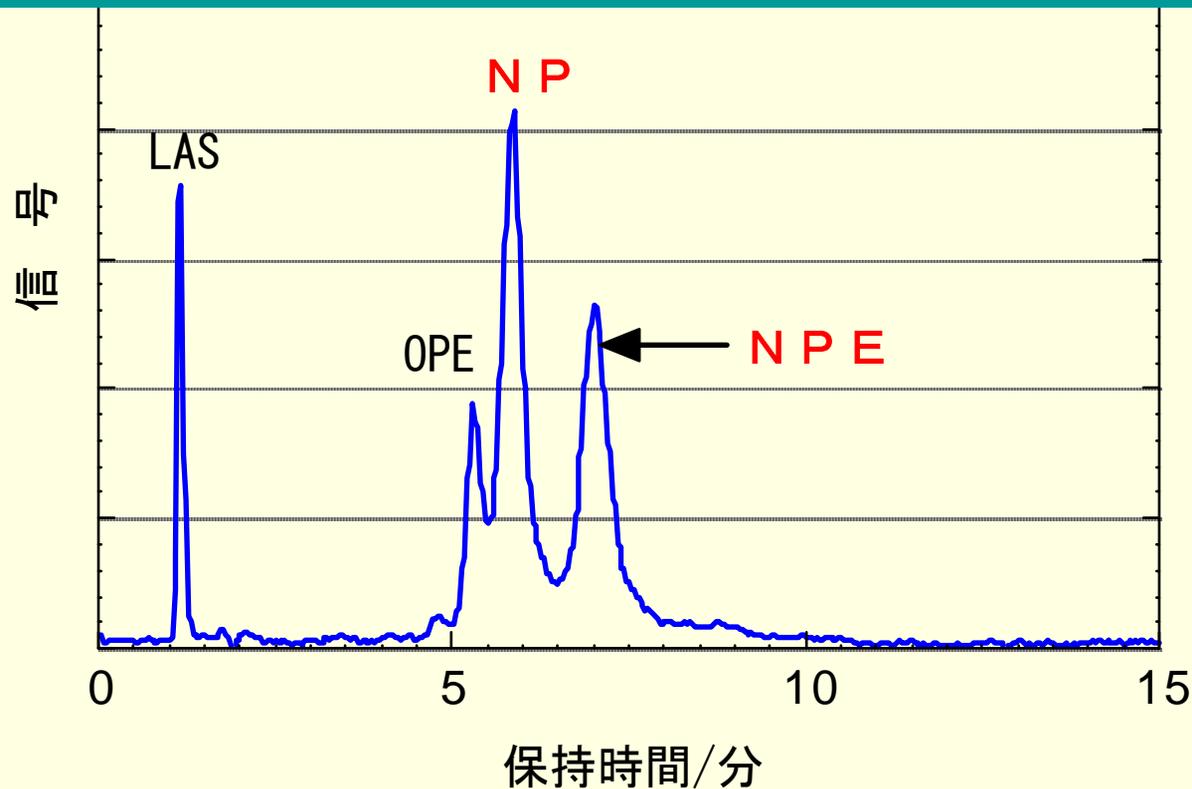


# 高速液体クロマトグラフ (HPLC)

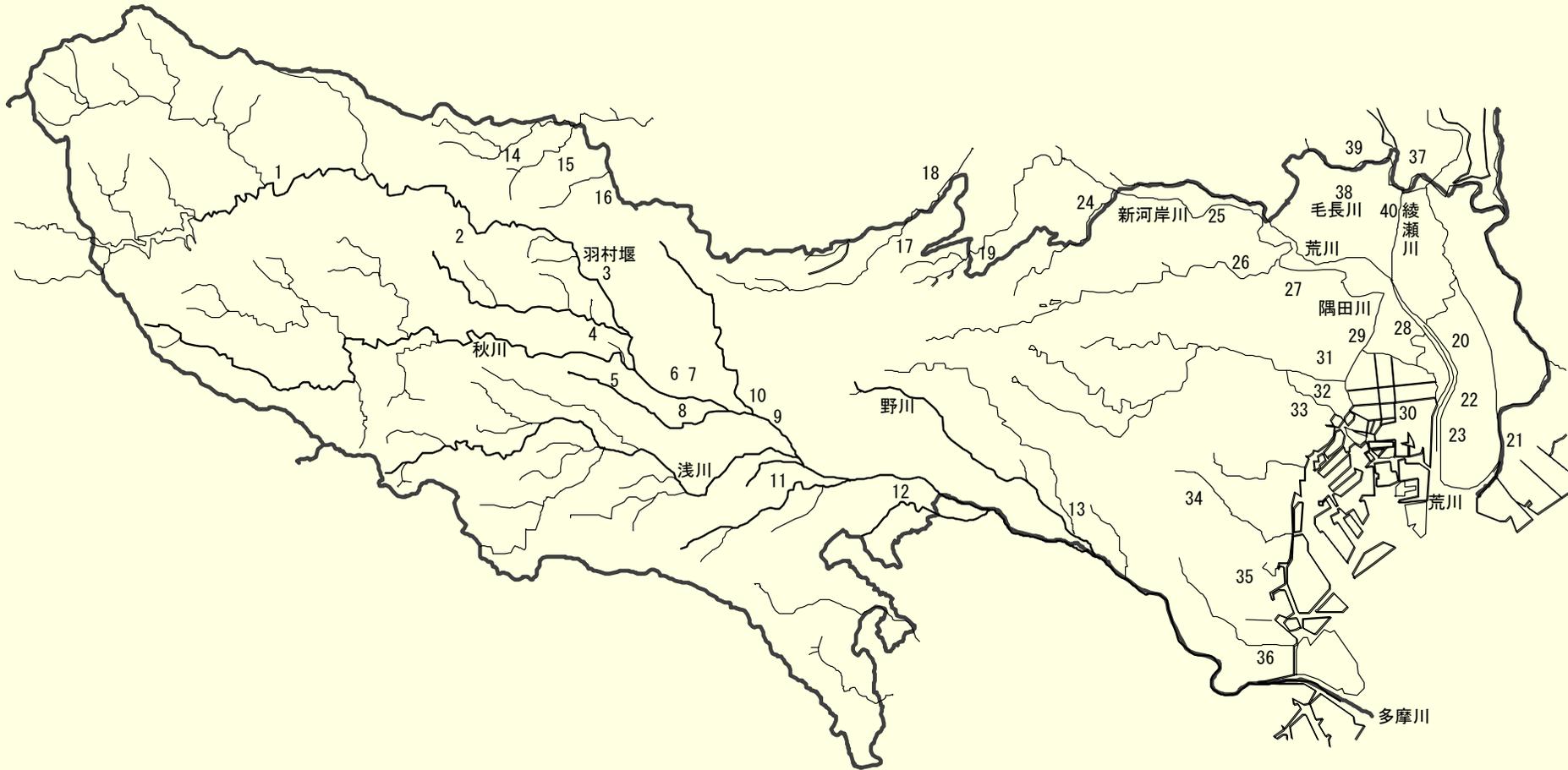


# 高速液体クロマトグラフでのNPと界面活性剤の分離状況

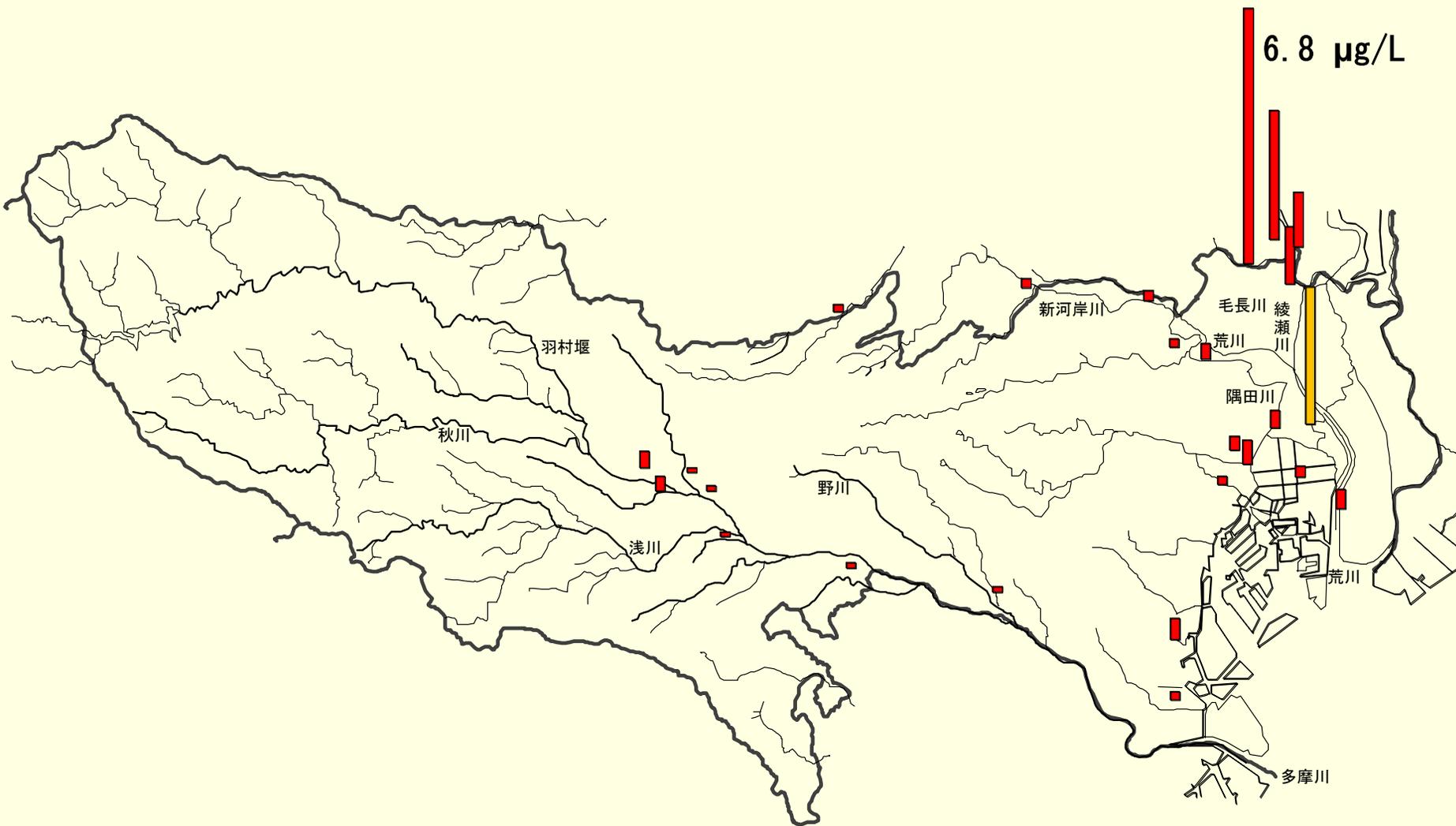
1 Lの河川水を前処理して5 mLまで濃縮した場合 検出下限値：0.1  $\mu\text{g/L}$



# ノニルフェノールと非イオン界面活性剤の調査地点



# 都内河川におけるノニルフェノールの分布状況(1998-1999)



# 都内河川におけるNPEの分布状況(1998-1999)



# 綾瀬川水系におけるNPと界面活性剤の測定結果

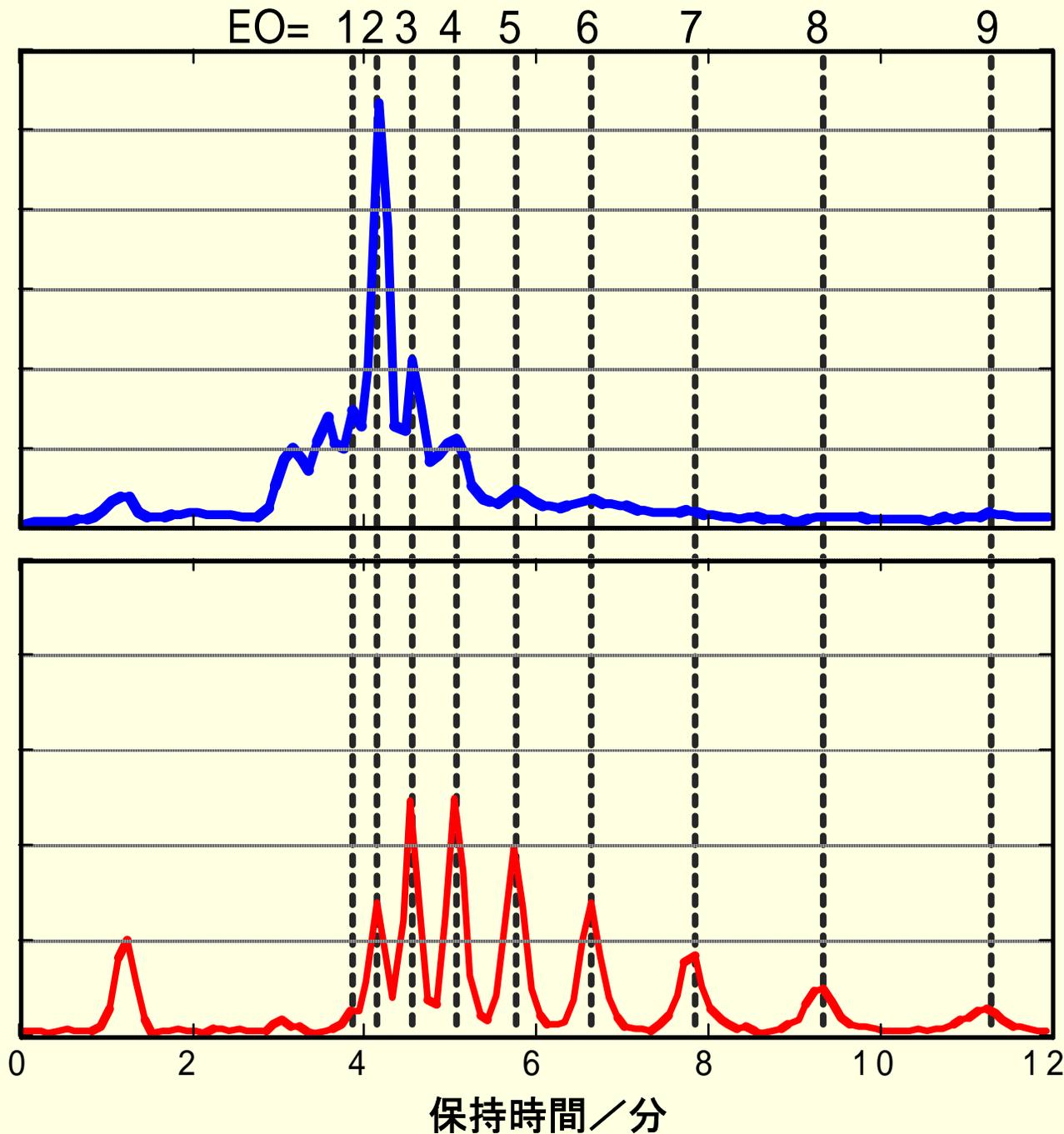
採取地点	採取月日年	NPE	NP	OPE	LAS
		$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$
綾瀬川（桑袋大橋）	06. 18. 99	16	1.3	<0.1	230
	09. 09. 99	15	1.8	<0.1	54
	12. 07. 99	38	1.3	8.0	870
毛長川（水神橋）	06. 18. 99	28	4.6	<0.1	2800
	09. 09. 99	51	2.7	<0.1	840
	12. 07. 99	44	13	5.4	3000
伝右川（伝右大橋）	06. 18. 99	88	3.4	1.0	780
	09. 09. 99	33	3.5	0.6	180
	12. 07. 99	29	<0.1	1.1	1100
綾瀬川（内匠橋）	09. 09. 99	7.4	1.1	0.2	24
	12. 07. 99	48	2.0	14	900

E0鎖長別  
測定結果

綾瀬川⇒

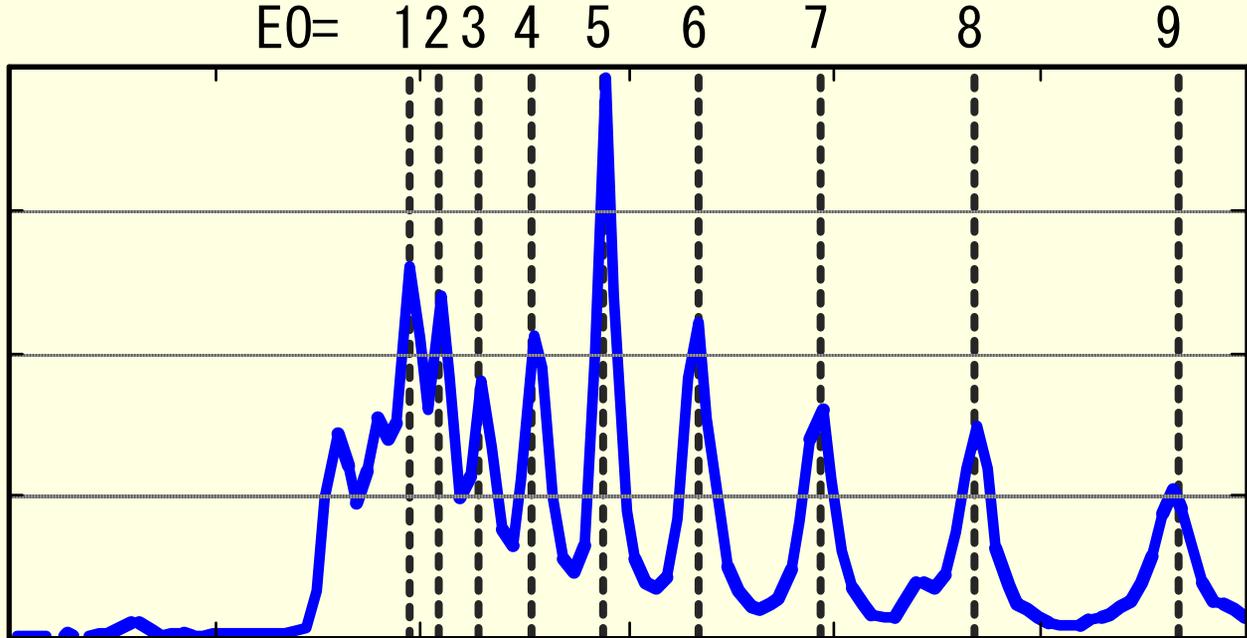
標準物質

NPE (E0:5) ⇒

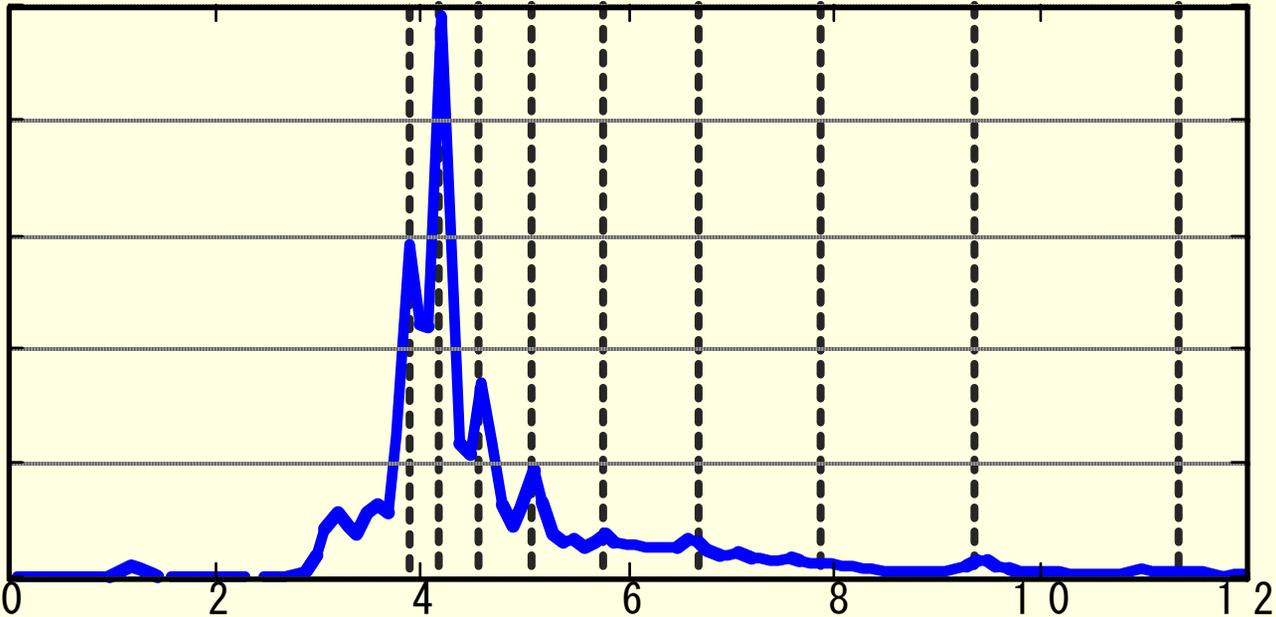


E0鎖長別  
測定結果

伝右川⇨



毛長川⇨



## まとめ（ノニルフェノールなど）

### 1. HPLCによるNPとNPEの同時分析法

固相抽出、ODSカラム分離－HPLC（蛍光光度検出器）  
検出下限値：0.1  $\mu\text{g/L}$ （予測無影響濃度：0.6  $\mu\text{g/L}$ ）

### 2. 都内河川におけるNPの分布状況

多摩川水系：低い（ $\leq 0.4 \mu\text{g/L}$ ）  
荒川水系：低い（ $\leq 0.6 \mu\text{g/L}$ ）  
綾瀬川水系：高い（1～13  $\mu\text{g/L}$ ）

### 3. EO鎖長別NPE測定結果

大部分の河川水、下水処理排水ではEO = 1～3が主体  
（分解が進行している）

## 報告内容-2 (金属類)

都内水域における  
分布調査結果

河川における  
金属元素類の  
存在形態

# 要監視項目元素類の健康影響など

項目	指針値	健康影響	存在、用途
ニッケル (Ni)	10 $\mu$ g/L (H11まで)	接触性皮膚炎など (比較的毒性は低い)	土壌：10～100mg/kg 河川水：5～20 $\mu$ g/L程度 電池、メッキ、触媒など
アンチモン (Sb)	2 $\mu$ g/L (H11まで)	タンパク尿や黄疸の他 心臓、肝臓、腎臓障害	微量ではあるが地球上に広く 分布。海水：～0.2 $\mu$ g/L ガラスの着色、ハンダ、半導 体など
ホウ素(B) (H11より環 境基準項目)	200 $\mu$ g/L (1000 $\mu$ g/L=1mg/L)	中枢神経障害、食欲不 振、消化管障害など	海水：～2mg/L ガラス、陶磁器のウワグス リ、消毒薬、殺虫剤など
モリブデン (Mo)	70 $\mu$ g/L	下痢、体重減少など	合金、耐熱材、顔料、触媒

## 公共用水域（河川）における要監視項目の指針値超過状況

項目	全国 (H8環境庁)			指針値 $\mu\text{g/L}$	平成11年2月より変更
	地点数	超過数	超過率		
Ni	540	18	3.3	10	指針値削除
Sb	433	13	3.0	2	指針値削除
B	474	57	12.0	200	⇒環境基準項目 (1mg/L)
Mo	482	0	0	70	変更なし

# 金属元素類の調査地点



# 河川水試料の処理手順

河川水

(溶存態 + 懸濁態)

(溶存態のみ)

ろ過  
0.45 $\mu$ m

HNO<sub>3</sub>添加

加熱処理

ろ過  
0.45 $\mu$ m

ろ液  
HNO<sub>3</sub>添加

ろ液  
メスアップ

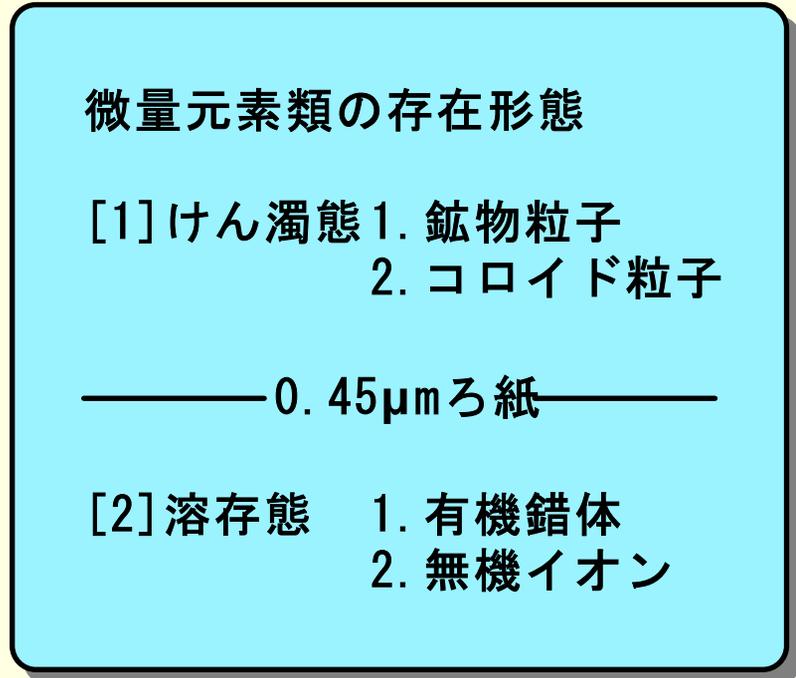
ICP-MS分析

微量元素類の存在形態

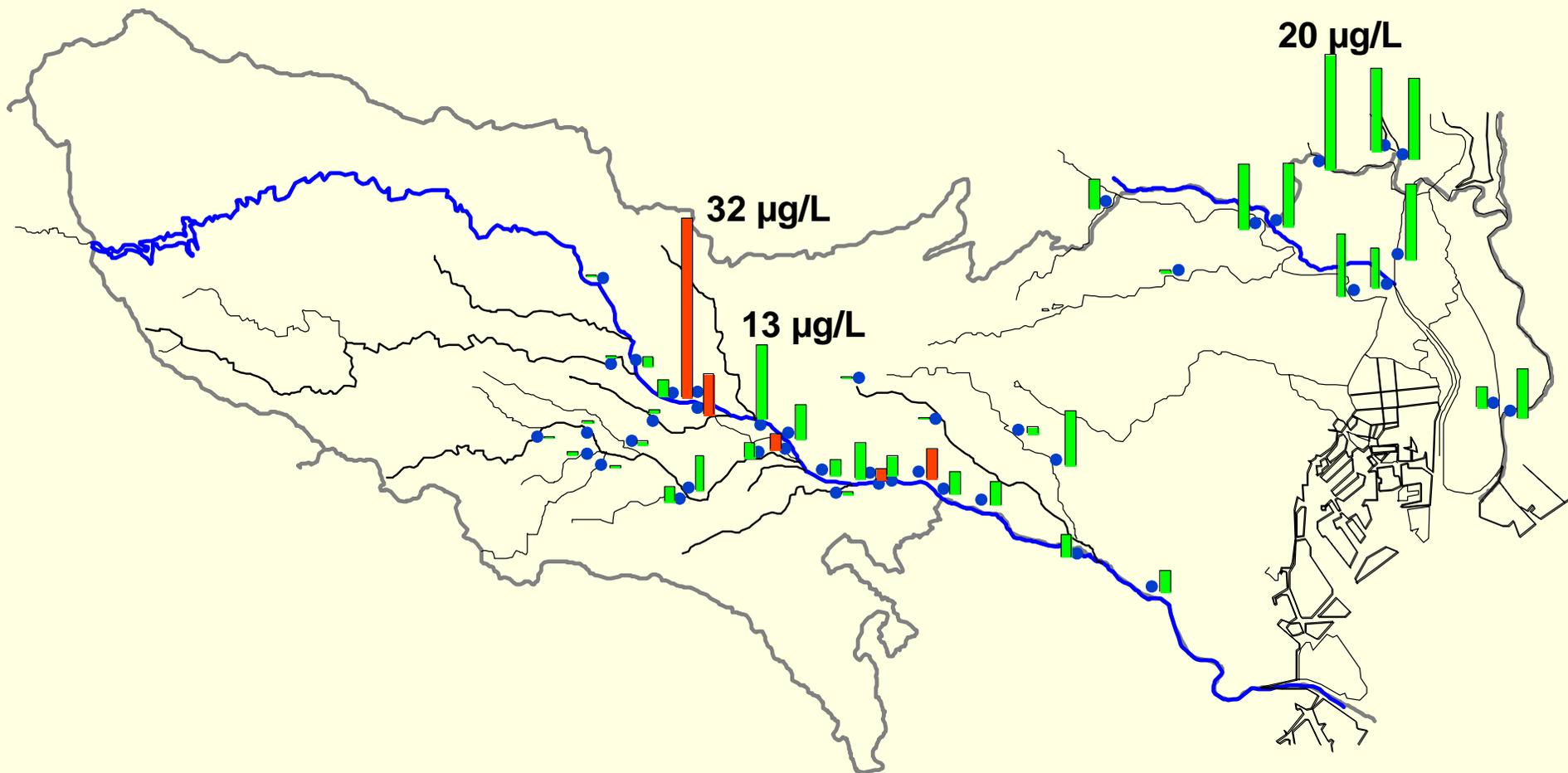
[1] けん濁態  
1. 鉱物粒子  
2. コロイド粒子

————— 0.45 $\mu$ mろ紙 —————

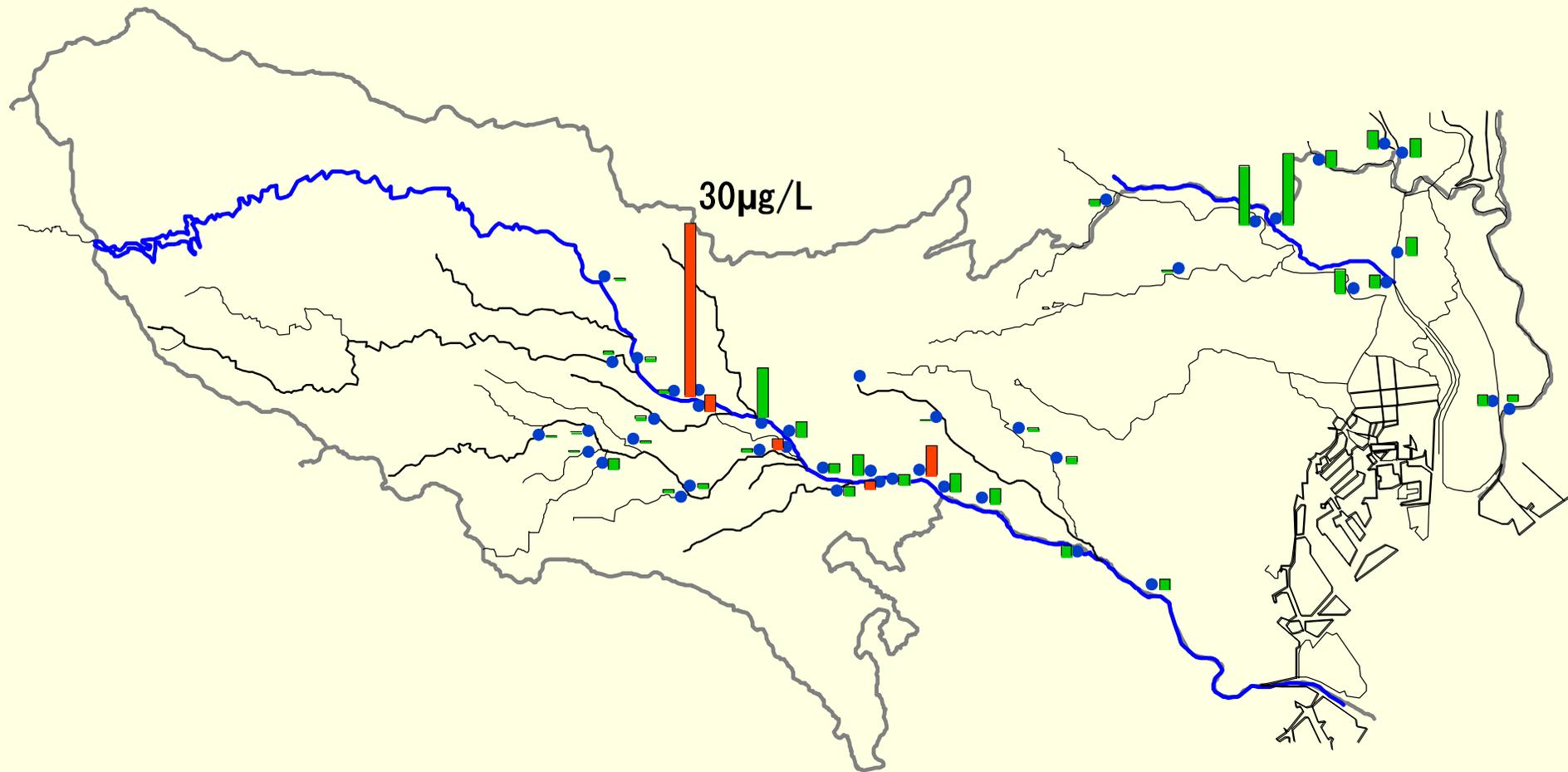
[2] 溶存態  
1. 有機錯体  
2. 無機イオン



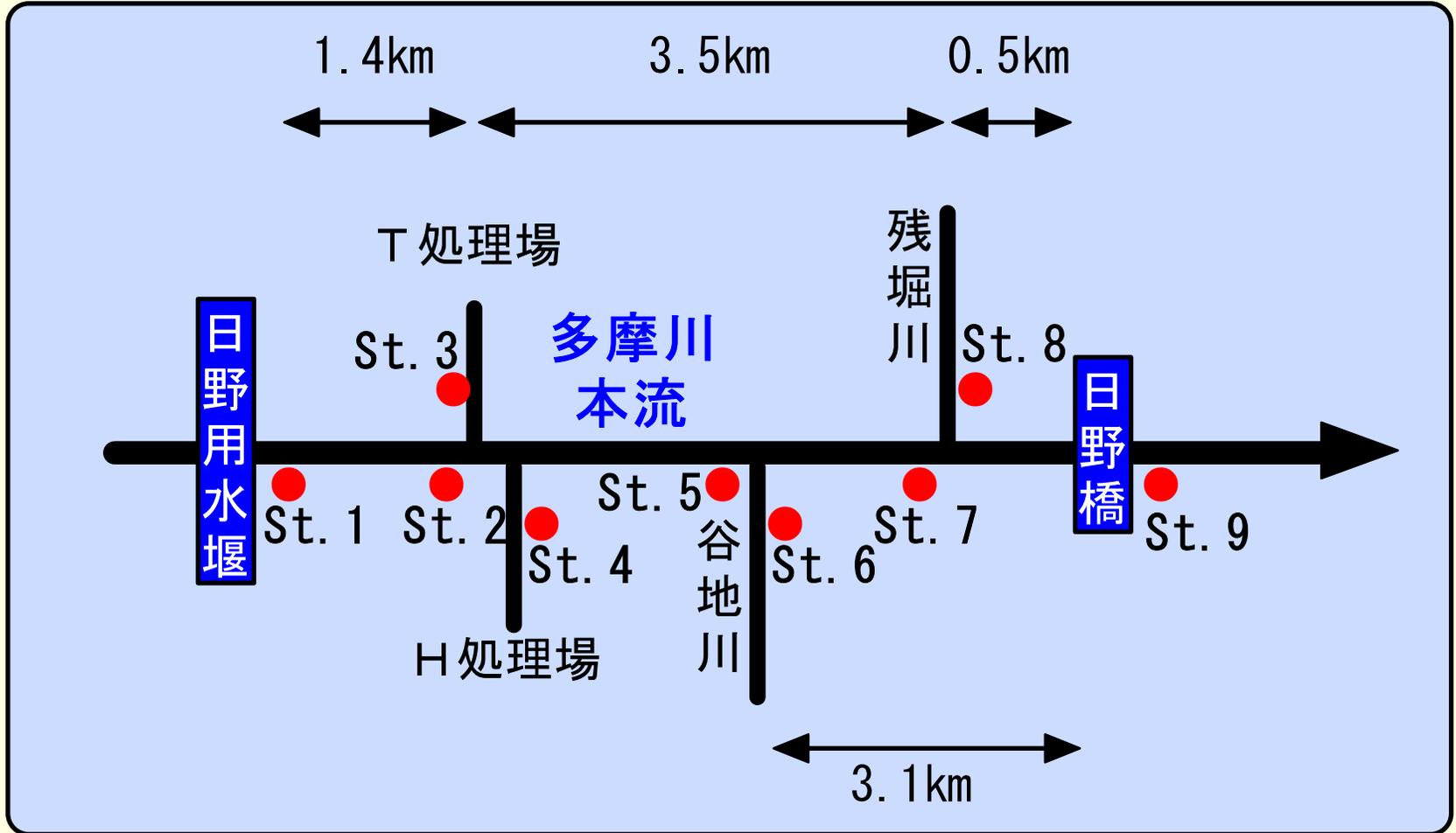
# 都内河川におけるニッケル (Ni) の分布状況



# 都内河川におけるモリブデン (Mo) の分布状況



# 下水処理排水の影響調査地点



# 多摩川詳細調査地点の様子

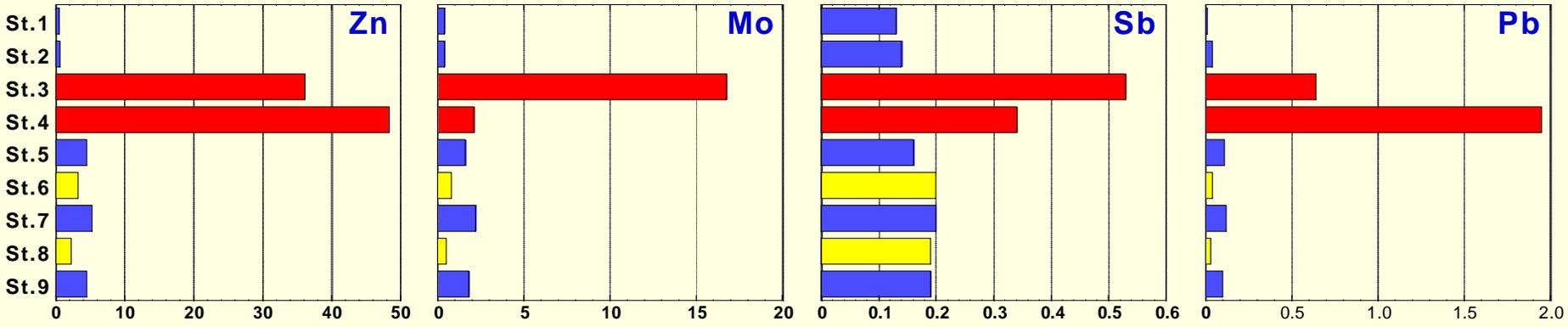
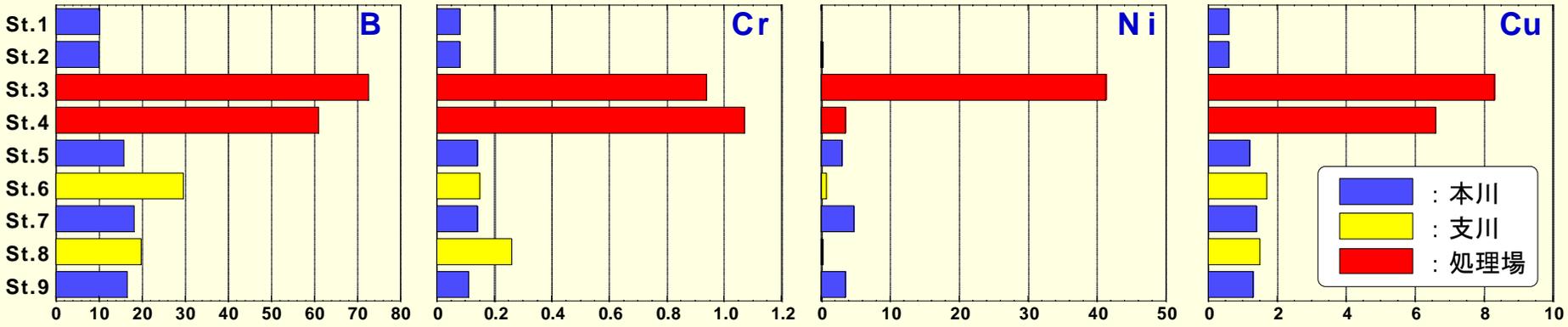


日野用水堰  
(拝島橋下流)

日野橋下流



# 多摩川本流における河川水と下水処理排水の水質



元素濃度 / μg/L

## 荒川水系河川水中の溶存態元素濃度

河川名	地点	採取日	SS mg/L	B μg/L	Ni μg/L	Mo μg/L	Sb μg/L
新河岸川	芝宮橋	06. 17. 99	10. 9	200	55	3. 4	0. 24
		09. 08. 99	12. 0	43	10	1. 4	0. 24
	徳丸橋	09. 08. 99	8. 7	49	9	35	2. 7
	志茂橋	06. 17. 99	9. 2	80	17	19	2. 7
		09. 08. 99	31. 9	51	11	7. 7	0. 65
毛長川	水神橋	06. 17. 99	15. 5	94	8	3. 6	0. 51
		09. 08. 99	21. 6	98	6	3. 2	0. 60
伝右川	伝右大橋	06. 17. 99	29. 4	409	16	22	0. 78
		09. 08. 99	50. 5	653	19	9. 1	1. 0
綾瀬川	桑袋大橋	06. 17. 99	25. 6	59	14	1. 8	0. 69
		09. 08. 99	14. 3	97	22	1. 9	0. 71
	内匠橋	09. 08. 99	10. 5	130	9	2. 3	0. 63

## 金属元素類の存在形態に関する検討結果

試料採取地点		けん濁物 (mg/L)	元素濃度比 (溶存+けん濁) / 溶存			
			Ni	Sb	Mo	Al
多摩川 (98/11/12)	日野用水堰	3.1	1.5	1.1	0.9	44
	日野橋	4.9	1.1	1.0	0.9	23
	調布堰	5.8	1.7	1.1	0.9	30
	T処理場	5.3	0.9	1.0	1.0	2
	H処理場	4.4	1.2	1.0	1.1	2
新河岸川 (99/9/8)	芝宮橋	12.0	1.1	0.9	1.0	55
	徳丸橋	8.7	1.1	0.8	1.0	34
	志茂橋	31.9	1.2	0.5	1.0	130
毛長川	水神橋	21.6	1.4	1.1	1.0	53
伝右川	伝右大橋	50.5	1.7	1.1	1.0	167
綾瀬川	桑袋大橋	14.3	1.2	0.7	1.0	64
	匠橋	10.5	1.1	1.0	1.0	25

## まとめ（要監視項目元素類）

### 1. 都内河川におけるNi, B, Mo, Sbの分布状況

**多摩川水系** : 下水処理排水流入後に増加

**荒川水系** : 全般的に多摩川水系よりも高い

### 2. 存在形態別測定結果

Mo、Sb : ~100% → **溶存態**

Ni : 10~40% → **けん濁態**

## 総まとめ

1. 河川水質 → 有機、無機物質とも西低東高
2. 東高の要因 → 未処理排水の流入
3. 下水処理排水 → 河川水質に影響あり
4. 雨天時越流水 → 下水道整備地区でも問題