

川崎市内の河川，海域における化学物質濃度分布調査結果（5）

- SPEED ' 98 関連物質を中心にして -

Survey on Chemical Substance Concentration in the Water and Sediment at Kawasaki City (5)

- For Endocrine Disruptors in SPEED ' 98 -

小池 順一	Junichi KOIKE
千室 麻由子	Mayuko CHIMURO
千田 千代子	Chiyoko CHIDA
吉田 謙一	Kenichi YOSIDA

キーワード：環境ホルモン，フタル酸エステル，ベノミル，女性ホルモン，海水，河川水，底質，GC/MS

Key words : endocrine disruptors, phthalate, benomyl, female hormone, seawater, river water, sediment, GC/MS

1 はじめに

人類がこれまでに作り出した化学物質は膨大な数に上り、さらに年々新しい化学物質が開発されている。様々な用途に利用され人類の生活向上に大きく寄与している反面環境中に放出され環境中での残留、食物連鎖により、人の健康や生態系に影響を及ぼしている。

1998年5月に環境庁は環境ホルモン戦略計画SPEED'98を策定し、環境ホルモン作用のうたがいのもたれている物質について全国的な汚染実態調査をはじめとする各種調査が行われている。

川崎市においてもこれらの物質による汚染実態の把握及び対策が課題となっているがその基礎となる市内の詳細な環境データが不足しているのが現状であり、汚染実態調査の早期実施が必要である。

今回も昨年に引き続き、環境庁SPEED'98において環境ホルモン作用の疑いがもたれている物質を中心に川崎市内水域における汚染実態の把握をするための調査を実施した。

2 調査方法

2.1 調査項目

SPEED'98 に挙げられている物質を中心にプラスチックの可塑剤として使用されるフタル酸エステル20物質及びアジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、農薬1物質、女性ホルモン3物質の合計25物質を調査項目として選定した。

2.2 調査地点

調査地点図を図1に示す。

川崎市域の海域及び河川を調査対象とした。海域については、川崎港内の運河の配置等を考慮し14地点(地点No.1~14)を調査地点とした。河川については、流域や合流地点等を考慮し8地点(地点No.15~22)

を調査地点とした。

2.3 試料採取日

海域試料(地点No.1~14)は9月5日及び25日(海域)に、河川試料(地点No.15~22)は平成13年9月6日に採取した。

2.4 調査対象

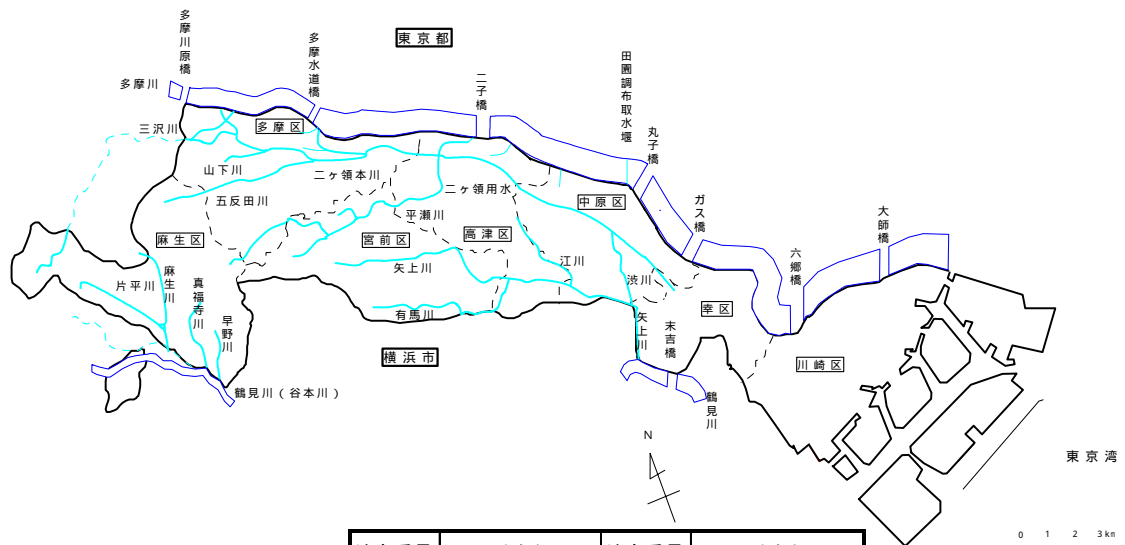
各調査項目について、水質及び底質を調査対象とした。ただし、五反田川追分橋、二ヶ領本川・堰前橋及び二ヶ領用水・今井仲橋の3地点は底質の採取が困難であった。

表1 調査項目

【プラスチック可塑剤】	
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	フタル酸ジメチル
フタル酸ブチルベンジル	フタル酸ジイソプロピル
フタル酸ジ-n-ブチル	フタル酸ジアリル
フタル酸ジシクロヘキシル	フタル酸ジイソブチル
フタル酸ジエチル	フタル酸ジ-2-メトキシエチル
フタル酸ジベンチル	フタル酸ジヘプチル(mix)
フタル酸ジヘキシル(mix)	フタル酸ジ-2-ブトキシエチル
フタル酸ジプロピル	フタル酸ジフェニル
	フタル酸ジノニル
	フタル酸ジ-n-オクチル
	フタル酸ジイソノニル(mix)
	フタル酸ジイソデシル(mix)
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	
【農薬】	
ベノミル	
【女性ホルモン】	
17- α -エストラジオール	
17- β -エストラジオール	
エチニルエストラジオール	

2.5 試料採取方法

水質試料については、ステンレス製の採水器を用いて表層水を採取した。底質試料については、エクマンバージ採泥器を用いて底質表面の泥を採取した。



地点番号	地点名	地点番号	地点名
1	末広運河先	12	京浜運河扇町
2	大師運河先	13	扇島沖
3	夜光運河先	14	多摩川河口先
4	桜堀運河先	15	三沢川・一の橋
5	池上運河先	16	五反田川・追分橋
6	南渡田運河先	17	ニヶ領本川・堰前橋
7	浮島沖	18	ニヶ領用水・今井仲橋
8	千鳥町沖	19	平瀬川・平瀬橋
9	川崎航路	20	麻生川・耕地橋
10	京浜運河千鳥町	21	真福寺川・水車橋前
11	川崎港防波堤沖	22	矢上川・日吉橋

図1 調査地点

2.6 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」(平成10年10月 環境庁水質保全局水質管理課)及び「水質要調査項目等調査マニュアル」(平成11年12月環境庁水質保全局水質管理課)に記載されている水質、底質の分析法に準じて分析を行った。

フタル酸エステルでは3物質が検出された。濃度はフタル酸ジ-2-エチルヘキシルが<0.5~3.5 µg/l, フタル酸ブチルベンジルが<0.2~0.3 µg/l, フタル酸ジ-n-ブチルが<0.5~2.9 µg/l, であった。その他のフタル酸エステル類は全地点で不検出であった。

アジピン酸ジ-2-エチルヘキシルの濃度は<0.01~0.03 µg/lであった。

農薬のペノミルは不検出であった。

女性ホルモンでは17-β-エストラジオールが検出され、濃度は<0.0001~0.0035 µg/lであった。

3 調査結果

3.1 水質

水質試料の調査結果を表2に示す。

調査項目	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	フタル酸ブチルベンジル	フタル酸ジ-n-ブチル	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	17-β-エストラジオール	調査項目	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	フタル酸ブチルベンジル	フタル酸ジ-n-ブチル	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	17-β-エストラジオール
調査地点						調査地点					
1 末広運河先	0.5	<0.2	<0.5	<0.01	0.0011	12 京浜運河扇町	0.7	<0.2	0.5	0.02	0.0011
2 大師運河先	0.6	<0.2	<0.5	<0.01	0.0009	13 扇島沖	<0.5	<0.2	<0.5	0.01	<0.0001
3 夜光運河先	0.6	<0.2	<0.5	<0.01	0.0008	14 多摩川河口先	1.2	0.3	<0.5	<0.01	0.0011
4 桜堀運河先	1.1	<0.2	<0.5	<0.01	0.0035	15 三沢川・一の橋	1.1	<0.2	<0.5	0.01	0.0009
5 池上運河先	0.6	<0.2	<0.5	<0.01	0.0013	16 五反田川・追分橋	0.9	<0.2	<0.5	0.03	0.0017
6 南渡田運河先	0.7	<0.2	<0.5	<0.01	0.0012	17 ニヶ領本川・堰前橋	0.6	<0.2	<0.5	<0.01	0.0013
7 浮島沖	0.6	<0.2	<0.5	<0.01	0.0013	18 ニヶ領用水・今井仲橋	0.8	<0.2	<0.5	<0.01	0.0017
8 千鳥町沖	0.6	<0.2	<0.5	0.01	0.0010	19 平瀬川・平瀬橋	0.9	<0.2	<0.5	<0.01	0.0010
9 川崎航路	0.9	<0.2	<0.5	0.01	0.0011	20 麻生川・耕地橋	0.8	<0.2	<0.5	<0.01	0.0020
10 京浜運河千鳥町	0.5	<0.2	<0.5	<0.01	<0.0001	21 真福寺川・水車橋前	3.0	<0.2	0.5	<0.01	0.0014
11 川崎港防波堤沖	1.0	<0.2	<0.5	0.01	0.0009	22 矢上川・日吉橋	3.5	<0.2	2.9	0.01	0.0012

注) 表中にない調査項目は、全ての地点で不検出であった。

表2 水質調査結果

表3 全国調査との比較(水質)

	川崎市		環境庁全国調査 (平成10年度) ²⁾		環境庁全国調査 (平成11年度) ³⁾		環境庁全国調査 (平成12年度) ⁴⁾		環境省 化学物質と環境 ⁵⁾	
	濃度範囲 ($\mu\text{g/l}$)	検出頻度	濃度範囲 ($\mu\text{g/l}$)	検出頻度	濃度範囲 ($\mu\text{g/l}$)	検出頻度	濃度範囲 ($\mu\text{g/l}$)	検出頻度	濃度範囲 ($\mu\text{g/l}$)	検出頻度
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	<0.5~3.5	21/22	<0.3~9.9	136/405	<0.3~6.6	46/170	N.D.~6.9	49/170	<3.9~6.8 (H8)	4/33
フタル酸ジ-n-ブチル	<0.5~2.9	3/22	<0.3~2.3	23/405	<0.3~1.1	7/170	N.D.~0.9	12/170	<0.2~1.4 (H8)	5/30
フタル酸ブチルベンジル	<0.2~0.3	1/22	—	—	—	—	N.D.	0/170	<0.14	0/138
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	<0.01~0.03	8/22	<0.01~1.8	42/405	<0.01	0/170	N.D.~0.03	12/171	<0.7	0/33
17- β -エストラジオール	<0.0001~0.0035	3/22	—	—	—	—	N.D.~0.28	133/171	—	—

注) 「—」は調査されていない項目のためデータなし

3.2 底質

底質試料の調査結果を表4に示す。

フタル酸エステルでは4物質が検出された。濃度はフタル酸ジ-2-エチルヘキシルが52~110,000 $\mu\text{g/kg-dry}$ 、フタル酸ブチルベンジルが<10~91 $\mu\text{g/kg-dry}$ 、フタル酸ジ-n-ブチルが<25~670 $\mu\text{g/kg-dry}$ 、フタル酸ジシクロヘキシル<10~33 $\mu\text{g/kg-dry}$ であ

た。その他のフタル酸エステル類は全地点で不検出であった。

アジピン酸ジ-2-エチルヘキシルの濃度は<10~27 $\mu\text{g/l}$ であった。

農薬のベノミルは不検出であった。

女性ホルモンでは17- β -エストラジオールが検出され、濃度は0.43~1.3 $\mu\text{g/kg-dry}$ であった。

表4 底質調査結果

調査地点	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	フタル酸ブチルベンジル	フタル酸ジ-n-ブチル	フタル酸ジシクロヘキシル	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	フタル酸ジメチル	フタル酸ジヘプチル	フタル酸ジノニル	フタル酸ジ-n-オクチル	フタル酸ジイソデシル	17- β -エストラジオール
1 末広運河先	2300	26	58	<10	10	<10	150	49	<10	2400	0.96
2 大師運河先	480	<10	<25	<10	<10	<10	49	17	<10	1800	0.88
3 夜光運河先	4700	<10	37	<10	12	<10	86	24	<10	2600	0.84
4 控橋運河先	10000	77	180	<10	27	<10	<10	760	77	11000	1.3
5 地上運河先	2400	16	86	<10	<10	<10	<10	73	<10	5100	1.0
6 南渡田運河先	5000	58	67	17	<10	<10	14	72	<10	2000	1.0
7 浮島沖	500	<10	28	<10	<10	18	76	10	<10	<1000	0.93
8 千鳥沖	130	<10	<25	<10	<10	<10	130	12	<10	<1000	0.92
9 川崎航路	200	<10	<25	<10	<10	<10	<10	13	<10	<1000	0.83
10 京浜運河千鳥町	1200	12	33	10	<10	<10	24	15	<10	1200	0.94
11 川崎港防波堤沖	52	<10	<25	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<1000	0.54
12 京浜運河扇町	740	<10	<25	<10	<10	<10	60	27	<10	<1000	0.83
13 扇島沖	150	<10	<25	<10	<10	<10	41	11	<10	<1000	1.1
14 多摩川河口先	11000	91	260	33	<10	<10	130	13	<10	<1000	1.3
15 三沢川の橋	960	<10	69	<10	<10	<10	530	<10	<10	<1000	0.49
19 平瀬川-平瀬橋	1700	15	670	<10	<10	<10	61	<10	<10	<1000	0.43
20 麻生川-耕地橋	1500	<10	<25	<10	<10	<10	160	<10	<10	<1000	0.36
21 真福寺川-水車橋前	2600	22	480	<10	<10	<10	130	<10	<10	<1000	0.63
22 矢上川-日吉橋	1700	<10	45	<10	<10	<10	180	47	62	<1000	0.48

注) 表中にない調査項目は、全ての地点で不検出であった。

地点番号16~18の地点は底質試料の採取が困難なため欠測(-)扱いとした。

表5 全国調査との比較(底質)

	川崎市		環境庁全国調査 (平成10年度) ²⁾		環境庁全国調査 (平成11年度) ³⁾		環境庁全国調査 (平成12年度) ⁴⁾		環境省 化学物質と環境 ⁵⁾	
	濃度範囲 ($\mu\text{g/kg-dry}$)	検出頻度	濃度範囲 ($\mu\text{g/kg-dry}$)	検出頻度	濃度範囲 ($\mu\text{g/kg-dry}$)	検出頻度	濃度範囲 ($\mu\text{g/kg-dry}$)	検出頻度	濃度範囲 ($\mu\text{g/kg-dry}$)	検出頻度
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	52~11,000	19/19	<25~210,000	125/152	<25~22,000	41/48	N.D.~6,100	47/48	<150~22,000	16/33
フタル酸ブチルベンジル	<10~91	8/19	<10~1,400	10/152	<10~270	24/48	N.D.~48	23/48	<1500~134,000	34/135
フタル酸ジ-n-ブチル	<25~670	12/19	<25~2,000	67/152	<25~810	17/48	N.D.~250	18/48	<140~580 (H8)	7/30
フタル酸ジシクロヘキシル	<10~33	3/19	<10~170	4/152	<10~16	3/48	N.D.~75	3/48	<50 (S60)	0/27
フタル酸ジメチル	<10~18	1/19	—	—	—	—	—	—	<10 (S60)	0/27
フタル酸ジヘプチル	<10~530	17/19	—	—	—	—	—	—	<1,500 (H8)	0/33
フタル酸ジノニル	<10~760	16/19	—	—	—	—	—	—	—	—
フタル酸ジ-n-オクチル	<10~77	2/19	—	—	—	—	—	—	<130~1,400	3/33
フタル酸ジイソデシル	<1000~11,000	7/19	—	—	—	—	—	—	—	—
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	<10~27	3/19	<10~66	12/152	<10~34	5/48	N.D.~38	1/48	<12~100 (H7)	11/29
17- β -エストラジオール	0.36~1.3	19/19	—	—	—	—	N.D.~1.4	46/48	<2.5 (H6)	0/30

注) 「—」は調査されていない項目のためデータなし
「化学物質と環境」については、昭和60年以降のデータを使用した

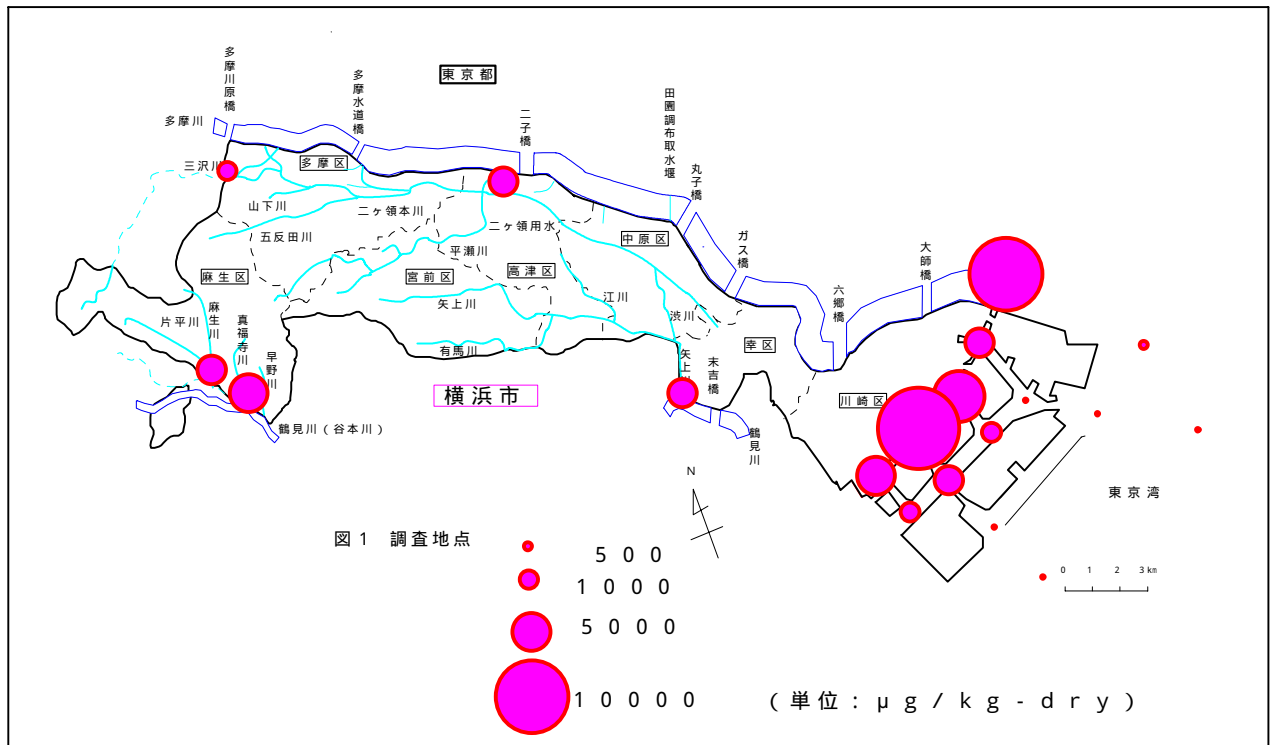


図2 底質中の化学物質濃度分布 フタル酸ジ 2 エチルヘキシル

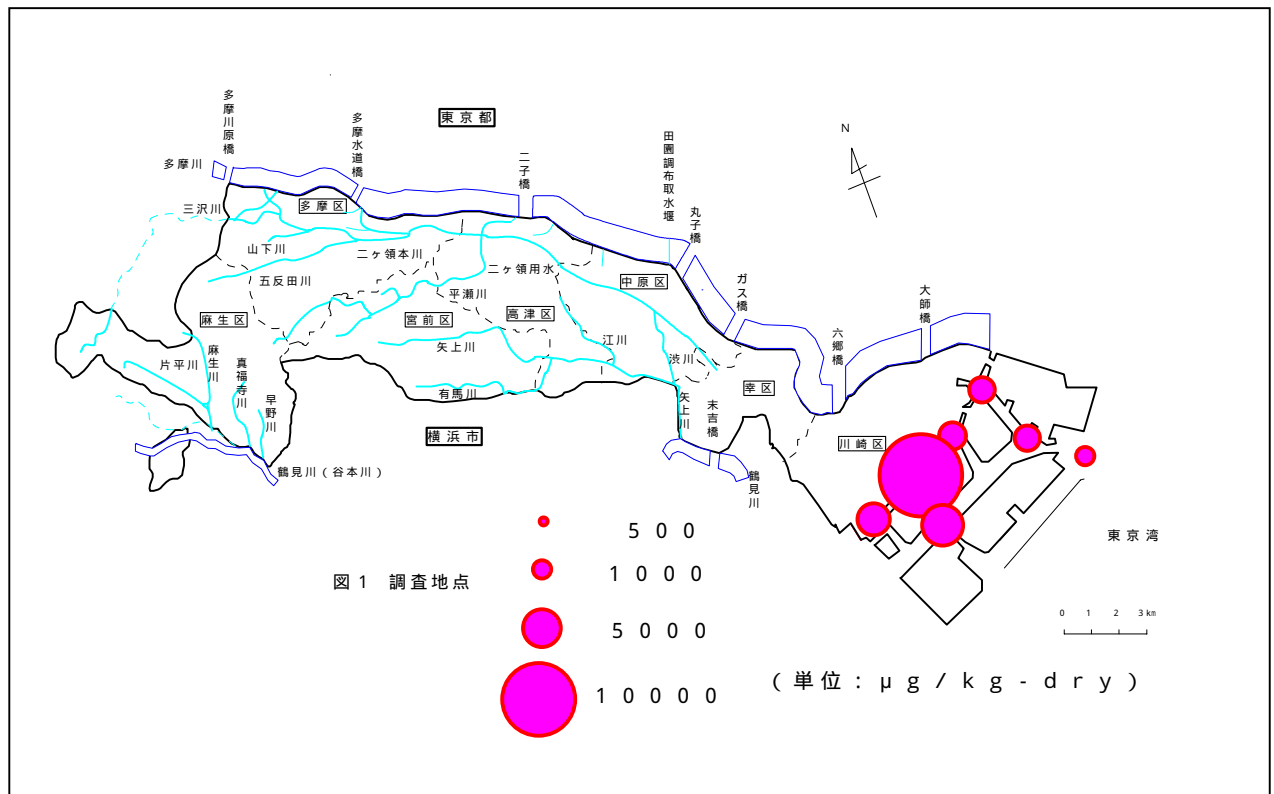


図3 底質中の化学物質濃度分布 フタル酸ジイソデシル

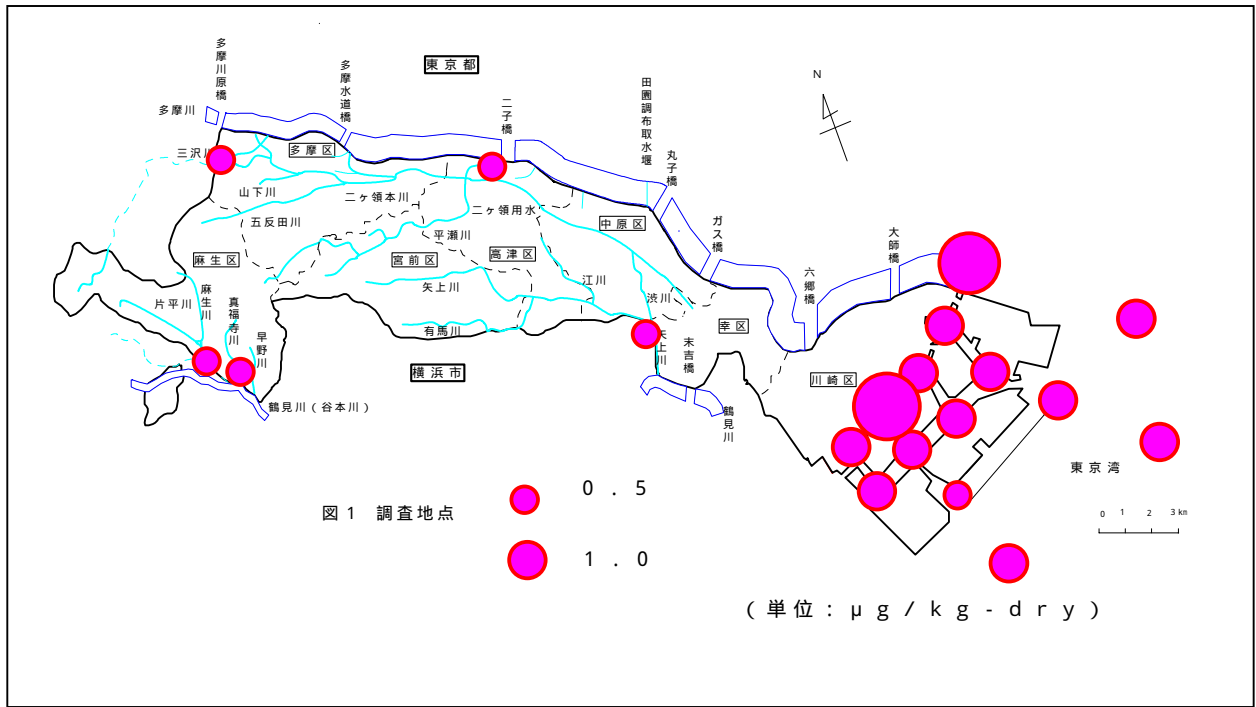


図 4 底質中の化学物質濃度分布 17 - エストラジオール



図5 フタル酸の分析方法(水質)

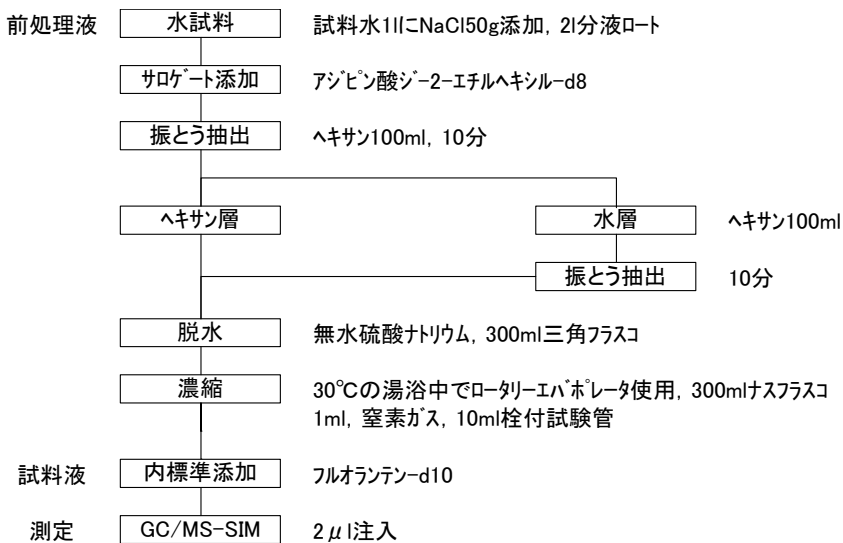


図6 アジピン酸の分析方法(水質)

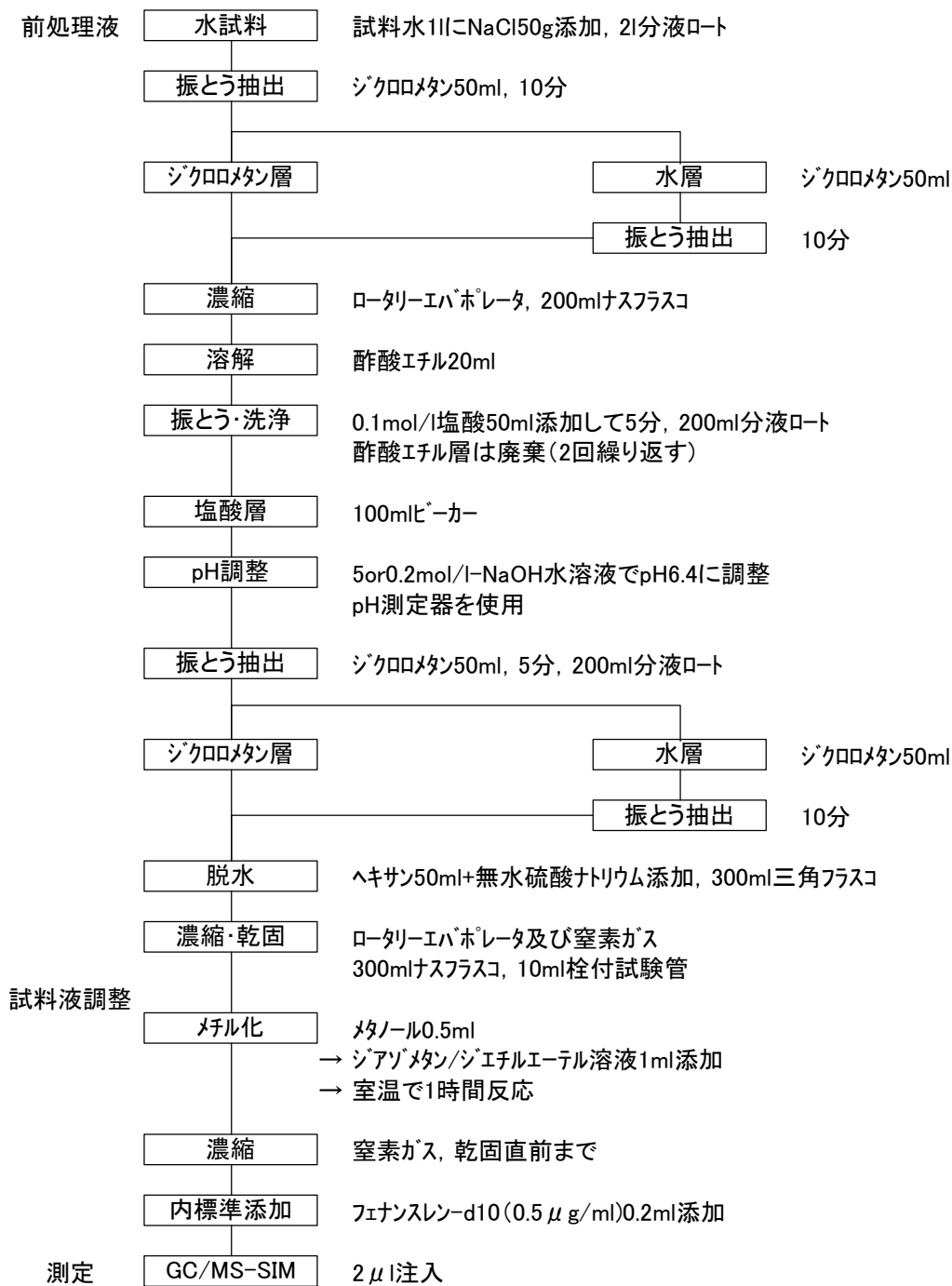


図7 ベノミルの分析方法(水質)

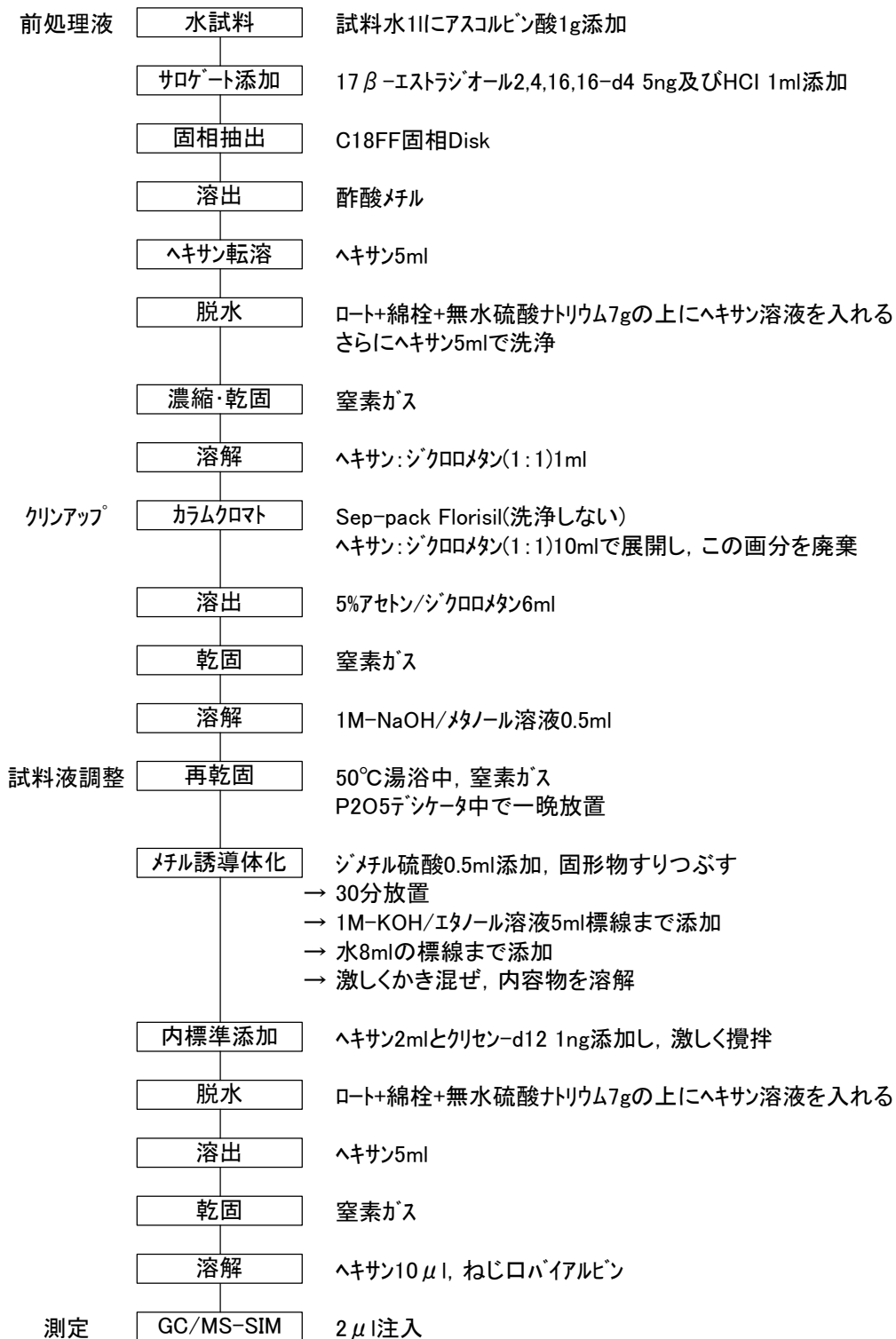


図8 エストラジオール類の分析方法(水質)

4 考察

水質試料及び底質試料について調査した 25 物質で検出された物質について表 2,4 に示した。また、環境省が全国レベルで行った調査との比較を水質については表 3 に、底質については表 5 に示した。全国の調査結果と比べて特に高濃度の地点はなかった。

4.1 フタル酸エステル類

フタル酸エステル類の分析は、試薬や器具、分析操作時に汚染されることが多く、コンタミを押さえブランクを低くすることが重要である。水質試料の分析方法は図 5 に示すとおりとした。

フタル酸エステル類結果は昨年度とほぼ同じ傾向を示し水質試料のフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの最高濃度は、 $3.5\mu\text{g/l}$ で昨年 ($9.2\mu\text{g/l}$) より低い結果であった。

底質試料についても昨年度とほぼ同じ傾向を示しフタル酸ジ-2-エチルヘキシルは、河川部に比べ海域の運河内部で濃度が高い傾向が見られた。最高濃度は $11,000\mu\text{g/kg-dry}$ で昨年 (フタル酸ジ-2-エチルヘキシル $33,000\mu\text{g/kg-dry}$) より低い結果であった。

フタル酸ジイソデシルは、海域の運河内部で濃度が高い傾向が見られたが、河川からは検出されなかった。最高濃度は $11,000\mu\text{g/kg-dry}$ で昨年 ($11,000\mu\text{g/kg-dry}$) と同じ結果であった。

4.2 アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル

水試料及び底質試料の結果は、昨年と同様な傾向を示した。水質試料の分析方法で、試薬等のコンタミを低くする必要がある。図 6 に示す方法で行った。

4.3 ベノミル

本調査では検出されなかったが、この分析方法はベノミルの加水分解物であるメチル 2-ベンゾイミダゾール (BMC) について分析する間接定量法である。(図 7) 誘導化が安定しないので、LC/MS による直接法が良いと思われる。

4.4 エストラジオール類

水質試料については 17- α -エストラジオール及び 17- β -エストラジオール、底質については 17- β -エストラジオールの結果が得られた。(表 2, 4 のとおり)

水質のエチルエストラジオールは、妨害物質のピークがあるため(ブランクにおいても確認できる)、今回の分析方法(図 8)では定量ができなかった。また、底質の 17- α -エストラジオールおよびエチルエストラジオールは、濃縮率が高く、妨害物質によりクロマトグラムのベースラインが上昇し定量ができなかった。

本調査で定量分析ができなかった物質については、今後前処理方法や分析機器等を検討したうえで調査を行いたいと考えている。

なお、図 4 に底質の濃度分布を示したが、水質においては大半の地点で検出され底質においては全域で検出された。底質の濃度は河川部より運河部で高い傾向が見られた。

5 まとめ

今回の調査で、川崎市内のフタル酸エステル 20 物質とアジピン酸ジ-2-エチルヘキシルについては 2 年続けて調査し市内の濃度分布を把握した。また、女性ホルモンの 17- β -エストラジオールについても濃度実態がわかった。

この調査は、各種化学物質の汚染実態把握及び対策に資する基礎データ蓄積のための調査の一つである。今後さらに未調査の化学物質について早急に調査を実施しなければならない。特に高濃度又は高頻度で検出された物質については人の健康及び生活環境への影響等を調査し定期的に監視していく必要がある。

また、今後の分析法の多様化にあわせて LC / MS などの新しい機器の導入が望まれる。

文献

- 1)環境庁環境保健部環境安全課：外因性内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について - 環境ホルモン戦略計画 SPEED'98 - 2000 年 11 月版, 2000
- 2)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 (平成10年10月)
- 3)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 (平成11年10月)
- 4)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 (平成12年10月)
- 5)環境省環境保健部環境安全課：平成12年度版 化学物質と環境, 2001 (平成13年3月)
- 6)化学工業日報社：13901 の化学商品, (2001)