

川崎市内の水環境中における化学物質実態調査(1998～2003年度)

Investigation of Chemicals in Water and Sediments in Kawasaki City (1998-2003)

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

キーワード：化学物質、環境汚染、水質、底質、GC/MS

Key Words：chemicals, environmental pollution, water, sediment, GC/MS

1 はじめに

川崎市では、SPEED'98の対象物質、化学物質排出移動量届出制度(PRTR制度)の対象物質、要監視項目及び要調査項目等、複数のリストから、調査の必要性が高いと判断した化学物質について順次調査を行ってきた。

本調査の目的は、川崎市内の水環境中における化学物質の汚染実態を把握することであり、川崎港及び市内河川の水質及び底質を対象に、105物質についてのデータを得ることができたので、6年度分をとりまとめて報告する。

地点(No. 1～6、9、10及び12)、川崎港外側4地点(No. 7、8、11及び13)の計13地点を選定した。

河川については流域及び合流点等を考慮し、多摩川4地点(No.14、24～26)、市内河川9地点(No.15～23)の計13地点を選定した。ただし、No.24～26は1998～1999年度のみ、No.23は2003年度のみ調査を実施した。

2 調査方法

2.1 調査地点

調査地点を図1に示す。

海域については運河の配置等を考慮し、川崎港内側9

2.2 調査方法

水質調査方法(昭和46年9月30日付け環水管第30号)及び底質調査方法(昭和63年9月8日付け環水管第127号)に準拠して、水質及び底質試料の採取、調整を行った。

この際、地点No.16～18及び24においては底質試料の採取が困難であったため、水質試料のみ採取を行った。

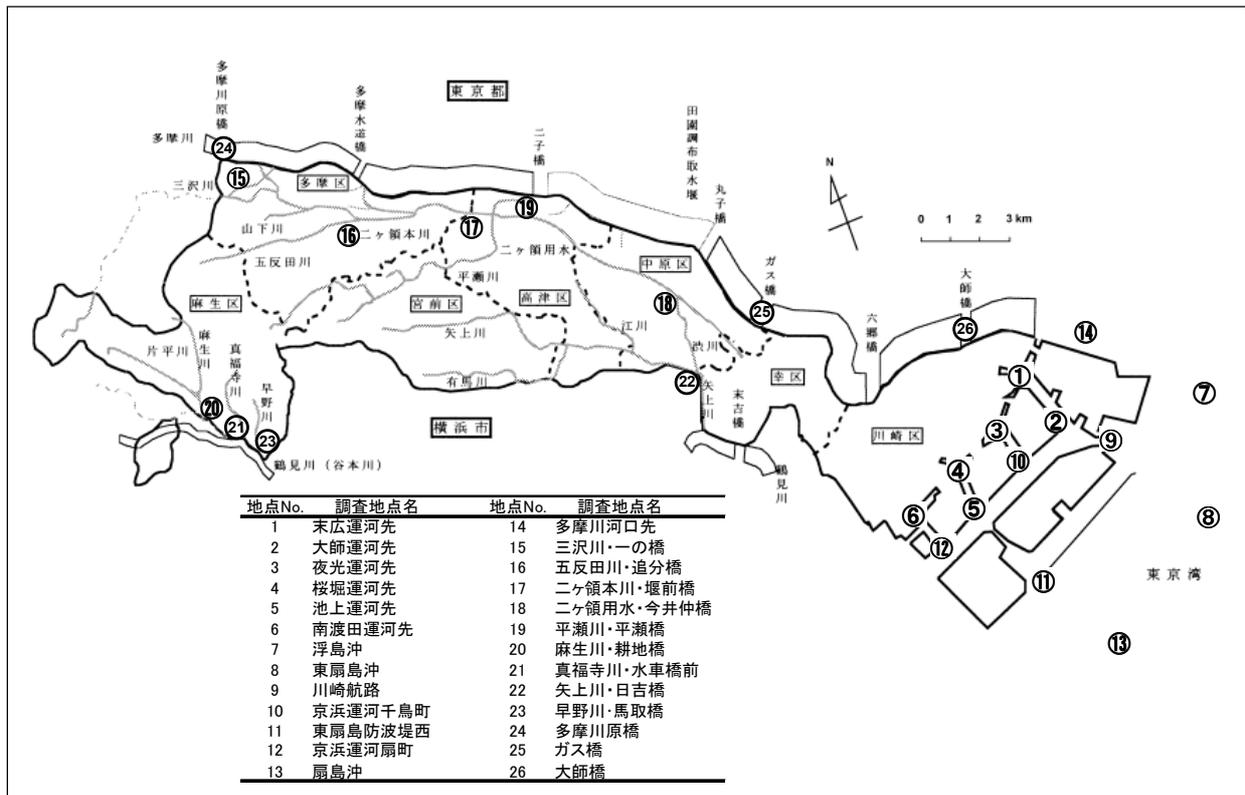


図1 調査地点

2.3 調査項目及び分析方法

調査項目及び分析方法を表1に示す。

調査した項目は105項目であり、分析方法により18グループに分けた。分析グループごとに、環境庁水質保全局水質管理課編「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)」¹⁾、環境庁水質保全局水質管理課編「要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)」²⁾及び環境庁環境保健部環境安全課編「化学物質分析法開発調査報告書」³⁾⁻⁵⁾に準拠して分析を行った。分析概要を以下に示す。

- (1)グループ1(ホリ塩化ビフェニル類(PCB))
 水質試料：液液抽出(ヘキサン) 脱水・濃縮 クリーンアップ(シカガム) GC/MS
 底質試料：アルカリ分解 液液抽出(ヘキサン) 濃硫酸処理 クリーンアップ(シカガム) GC/MS
 - (2)グループ2(有機塩素系農薬及びベンゾ(a)ピレン(B(a)P))及び
 グループ3(ホリ臭化ビフェニル類(PBB))
 水質試料：液液抽出(ヘキサン) 脱水・濃縮 GC/MS
 底質試料：固液抽出(アセトン) 希釈(食塩水) 液液抽出(ヘキサン) 脱水・濃縮 クリーンアップ(フロジウム) GC/MS
 - (3)グループ4(アロキフェノール類)
 水質試料：液液抽出(酸性条件下、ジクロロメタン) or 固相抽出(酢酸メチル溶出) 脱水・濃縮 GC/MS
 底質試料：固液抽出(酸性条件下、アセトン) 希釈(食塩水) 液液抽出(ジクロロメタン) 脱水・濃縮 クリーンアップ(シカガム) GC/MS
 - (4)グループ5(ビスフェノールA(BPA)及びクロフェノール類)
 水質試料：液液抽出(酸性条件下、ジクロロメタン) or 固相抽出(ジクロロメタン溶出) 脱水・濃縮 誘導体化(トリメチルシリル化) GC/MS
 底質試料：固液抽出(酸性条件下、アセトン) 希釈(食塩水) 液液抽出(ジクロロメタン) 脱水・濃縮 クリーンアップ(シカガム) 誘導体化(トリメチルシリル化) GC/MS
- グループ4とグループ5を同時に測定する方法として、エチル誘導体化法がある。
 水質試料：固相抽出(酢酸メチル溶出) 濃縮 転溶(ヘキサン) 脱水・乾固 誘導体化(アルカリ条件下、エチル化) 液液抽出(ヘキサン) 脱水・乾固 クリーンアップ(フロジウム) GC/MS
 底質試料：固液抽出(メタノール) 洗浄(メタノール飽和ヘキサン) 希釈(食塩水) 液液抽出(ジクロロメタン) 水洗 脱水・乾固 誘導体化(アルカリ条件下、エチル化) 液液抽出(ヘキサン) 脱水・乾固 クリーンアップ(フ

ロジウム) GC/MS

- (5)グループ6(フタル酸エステル類)
 水質試料：液液抽出(ヘキサン) 濃縮 GC/MS
 底質試料：固液抽出(アセトン) 濃縮 分画(ケルパ-ミ-シヨクマツグファイ) 濃縮 GC/MS
 - (6)グループ7(アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル(DOA))
 水質試料：液液抽出(ヘキサン) 脱水・濃縮 GC/MS
 底質試料：固液抽出(アセトン) 希釈(食塩水) 液液抽出(ヘキサン) 脱水・濃縮 クリーンアップ(フロジウム) GC/MS
 - (7)グループ8(ベンゾフェノン、4-ニトロフェン、スフィン2量体及びスフィン3量体)
 水質試料：液液抽出(ヘキサン) 脱水・濃縮 GC/MS
 底質試料：<ベンゾフェノン及び4-ニトロフェン>
 水蒸気蒸留 流出液採取 液液抽出(ヘキサン) 脱水・濃縮 クリーンアップ(シカガム) GC/MS
 : <スフィン2量体及びスフィン3量体>
 アルカリ分解 液液抽出(ヘキサン) 洗浄(5%塩化ナトリウム溶液) 脱水・濃縮 クリーンアップ(シカガム) GC/MS
 - (8)グループ9(1,2-ジブチル-3-クロロベンゼン、スフィン及びn-ブチルベンゼン)及び
 グループ16(1,1-ジクロロエタン及び1-ブチル-3-クロロベンゼン)
 水質試料：パージトラップ GC/MS
 底質試料：固液抽出(メタノール) パージトラップ GC/MS
- ただし、グループ16はクライオフォーカスを使用しない。
- (9)グループ10(農薬類)
 水質試料：液液抽出(ジクロロメタン) or 固相抽出(アセトン溶出) 脱水・濃縮 GC/MS
 底質試料：固液抽出(アセトン) 希釈(食塩水) 液液抽出(ジクロロメタン) or 固相抽出(アセトン溶出) 脱水・濃縮 クリーンアップ(シカガム及びグラファイトカーボン系) GC/MS
 - (10)グループ11(フェニル酢酸系農薬)
 水質試料：液液抽出(pH2 酸性条件下、ジエチル-テル) アルカリ分解 洗浄(ジクロロメタン) 誘導体化(メチル化) GC/MS
 底質試料：固液抽出(アルカリ条件下、アセトン) 濃縮 アルカリ分解 洗浄(ジクロロメタン) 液液抽出(pH2 酸性条件下、ジクロロメタン/ヘキサン) 濃縮 誘導体化(メチル化) GC/MS

- (11) グループ 12(ヘキサ)
- 水質試料: 液液抽出(ジクロロメタン) 脱水・濃縮 誘導体化(メチル化) GC/MS
- 底質試料: 固液抽出(メタノール) 転溶(酢酸エチル) 塩酸分解 液液抽出(pH2 酸性条件下、ジクロロメタン) 誘導体化(メチル化) GC/MS
- (12) グループ 13(アミトロール)
- 水質試料: pH 調整(pH4) 蛍光試薬と反応 固相抽出 溶出(メタノール) HPLC
- 底質試料: 固液抽出(2%アセトン水) ろ過 アセトン除去(煮沸、*o*-フタルアルデヒド) 洗浄(ジクロロメタン) 蛍光試薬と反応 固相抽出(メタノール溶出) HPLC
- (13) グループ 14(キシリル)
- 水質試料: 液液抽出(ジクロロメタン) ホストラム誘導体化 HPLC
- 底質試料: 固液抽出(アセトン) 希釈(食塩水) 液液抽出(ジクロロメタン) 脱水・濃縮 クリーンアップ(シリカゲル) ホストラム誘導体化 HPLC
- (14) グループ 15(イストラジオール類)
- 水質試料: 固相抽出(酸性条件下、酢酸メチル溶出) 濃縮 転溶(ヘキサン) 脱水・乾固 溶解(ヘキサン/ジクロ

- メタン) 脱水 クリーンアップ(フロリジカルラム) 溶出 乾固 誘導体化(メチル化) 液液抽出(ヘキサン) 脱水・濃縮 GC/MS
- 底質試料: 固液抽出(メタノール) メタノール/ヘキサン分配 転溶(ジクロロメタン) 脱水・乾固 溶解(ヘキサン/ジクロメタン) 脱水 クリーンアップ(フロリジカルラム) 溶出 乾固 誘導体化(メチル化) アルカリ分解 液液抽出(ヘキサン) 脱水・濃縮 クリーンアップ(フロリジカルラム) GC/MS

- (15) グループ 17(有機スルフィド化合物類)
- 水質試料: 誘導体化(エチル化) 液液抽出(ヘキサン) 脱水・濃縮 GC/MS
- 底質試料: 固液抽出(1M 塩酸-メタノール/酢酸エチル) 誘導体化(エチル化) 液液抽出(ヘキサン) 脱水・濃縮 クリーンアップ(フロリジカルラム) GC/MS
- (16) グループ 18(アミン類)
- 水質試料: 固相抽出(酢酸メチル溶出) 脱水・濃縮 GC/MS
- 底質試料: 水蒸気蒸留 流出液採取 固相抽出(酢酸メチル溶出) 脱水・濃縮 GC/MS

表 1 調査項目及び分析方法

グループ No.	調査項目	分析方法	
1	ポリ塩化ビフェニル類(PCB)	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) ¹⁾	
2	α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH(リンデン)、 δ -HCH、 <i>p,p'</i> -DDT、 <i>p,p'</i> -DDE、 <i>p,p'</i> -DDD、メキシクロル、ケルセン(ジコホル)、アルドリン、デイルドリン、エンドリン、エンドサルファン I、エンドサルファン II、ヘプタクロル、ヘプタクロルエポキシサイド、ヘプタクロルエポキシサイド isomer B、 <i>trans</i> -クロルデン、 <i>cis</i> -クロルデン、オキシクロルデン、 <i>trans</i> -ノナクロル、 <i>cis</i> -ノナクロル、ヘキサクロロベンゼン(HCB)、オクタクロロステレン、ペンゾ(a)ピレン(B(a)P)		I
3	ポリ臭化ビフェニル類(PBB)		II
4	4- <i>t</i> -ブチルフェノール、4- <i>n</i> -ブチルフェノール、4- <i>n</i> -ヘキシルフェノール、4- <i>n</i> -オクチルフェノール、4- <i>t</i> -オクチルフェノール、4- <i>n</i> -オクチルフェノール、ノニルフェノール		III - i
5	ビスフェノール A、2,4-ジクロロフェノール、ペンタクロロフェノール(PCP)		III - ii
6	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- <i>n</i> -ブチル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジベンチル、フタル酸ジヘキシル(mix)、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジアリル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-2-メトキシエチル、フタル酸ジヘプチル(mix)、フタル酸ジ-2-ブトキシエチル、フタル酸ジフェニル、フタル酸ジノニル、フタル酸ジ- <i>n</i> -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)		IV
7	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル		V
8	ベンゾフェノン、4-ニトロトルエン、スチレン2量体、スチレン3量体		VI
9	1,2-ジプロモ-3-クロロプロパン、スチレン、 <i>n</i> -ブチルベンゼン		VIII
10	アトラジン、シマジン、メトリブジン、カルバリル、アラクロール、エチルパラチオン、馬拉チオン、ニトロフェン、トリフルラリン、シベルメトリン、エスフェンバレレート、フェンバレレート、ベルメトリン、ピンクロゾリン		IX - i
11	2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸(2,4,5-T)、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(2,4-D)		IX - ii
12	ベノミル		IX - iii
13	アミトロール		IX - iv
14	メソミル		IX - v
15	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	要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物) ²⁾	
16	1,1-ジクロロエタン、1-プロモ-3-クロロプロパン	平成10年度(その1)	
17	ジブチルスズ化合物(DBT)、トリブチルスズ化合物(TBT)、モノフェニルスズ化合物(MPT)、ジフェニルスズ化合物(DPT)、トリフェニルスズ化合物(TPT)	化学物質分析法開発調査報告書 ^{3)~5)}	
18	アニリン、 <i>o</i> -クロロアニリン、 <i>m</i> -クロロアニリン、 <i>p</i> -クロロアニリン、2,4-ジクロロアニリン、2,5-ジクロロアニリン、3,4-ジクロロアニリン、4-エトキシアニリン、 <i>o</i> -トルイジン、 <i>m</i> -トルイジン、 <i>p</i> -トルイジン	平成9年度	

3 結果

水質調査結果を表2に、底質調査結果を表3に示す。それぞれの表に、環境省が行った全国調査の結果^{6)~11)}もあわせて示した。

水質からは24物質(海域:17物質、河川:21物質)が検出された。また、底質からは59物質(海域:57物質、河川:38物質)が検出された。

分析グループごとの結果を以下に示す。グループ3(PBB)、グループ11(フェニル酢酸系農薬)、グループ12(ベニル)、グループ13(アミドール)及びグループ14(メニル)については、水質からも底質からも検出されなかった。

(1)グループ1(PCB)

水質からも底質からも検出された。検出率が高く、水質では海域100%、河川96%、底質では海域及び河川ともに100%であった。検出範囲は全国調査レベルであった。

PCBは、かつて熱媒体・ノンカーボン紙・電気製品等に使用されていたが、現在日本では製造・使用が禁止されている。それにもかかわらず、依然として水質及び底質の広い範囲で検出され続けている。

(2)グループ2(有機塩素系農薬及びB(a)P)

水質では全物質不検出であった。

底質からはDDT、DDE及びDDD、B(a)Pが検出された。DDT、DDE及びDDDについては海域のみで検出されており、海域での検出率は2~3%で、検出範囲も全国調査レベルであった。B(a)Pは検出率が高く、海域100%、河川99%であった。また、海域での最高値16,000µg/kg-dryは非常に高濃度であり、全国調査の最高値3,800µg/kg-dryの4.2倍である。

B(a)Pは非意図的に生成する発ガン性物質である。コールタール中に存在し、石油精製やコークス製造の過程で生成することが知られている。また、タバコの燃焼煙やアスファルトの浸出液にも含まれている¹³⁾。非常に疎水性が高く、本市で行った溶出試験においても溶出は認められず¹⁴⁾、底質中に高濃度に存在するにもかかわらず、実際に本調査でも水質からは検出されない。

(3)グループ4(アルキルフェノール類)

水質からは全物質が検出された。河川でのノニルフェノール(NP)の検出率が54%でやや高かったが、その他6物質は2~13%であった。検出範囲は7物質とも全国調査レベルであった。

底質からも全物質が検出された。海域での4-*t*-オクチルフェノール(4-*t*-OP)及びNPの検出率が高く、それぞれ83%及び98%であった。その他5物質の検出率は9~25%であった。全国調査と比較すると、特に4-*t*-OPの海域での最高値1,300µg/kg-dryは、全国調査の最高値170µg/kg-dryの7.6倍である。また、4-*t*-ブチルフェノール及びNPの検出範囲は全国調査レベルであったが、全国

調査で不検出のC5~C8直鎖アルキルフェノール4物質が検出されている。

NPは、非イオン界面活性剤のノニルフェノールエトキシシレートが微生物分解をうけて生成するといわれている。また、NP及び4-*t*-OPは石油系製品の酸化防止剤として使用されているため家庭排水からも微量ながら検出されているという報告があり¹⁵⁾、洗剤以外の発生源にも注意を要する。さらに、NP及び4-*t*-OPについては、環境省の調査で魚類に対する内分泌攪乱作用が確認されている。

(4)グループ5(BPA及びポリフェノール類)

水質からはBPAが検出され、検出率は海域57%、河川97%であり、検出範囲は全国レベルであった。

底質からは全物質が検出された。特にBPAの検出率が高く、海域96%、河川81%であったが、その他2物質の検出率は6~13%であった。検出範囲は3物質とも全国レベルであった。

BPAは、ポリカーボネート樹脂やエポキシ樹脂の原料であり、缶詰容器の内面コーティング等の家庭用品にも多く使用されている物質である。また、環境省の調査で魚類に対する内分泌攪乱作用が認められており、さらなる調査が進められている。

(5)グループ6(フタル酸エステル類)

水質からは4物質が検出された。特にフタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DOP)の検出率が高く、海域59%、河川97%であり、その他3物質は1~13%であった。検出範囲は4物質とも全国調査レベルであった。

底質からは18物質が検出された。DOPの検出率は海域及び河川ともに100%で、最高値が33,000µg/kg-dryと比較的高濃度であったが、検出範囲は全国レベルであった。DOP以外に全国調査で検出され、かつ、本調査でも検出された物質が6物質あるが、検出率はフタル酸ブチルベンジル(BBP)及びフタル酸ジ-*n*-ブチル(DBP)で71%、その他4物質は5~31%であった。BBPの最高値6,600µg/kg-dryは全国調査の最高値2,000µg/kg-dryの3.3倍、フタル酸ジヘキシルの最高値530µg/kg-dryは全国調査の17µg/kg-dryの31倍である。その他4物質の検出範囲は全国調査レベルであった。

全国調査で調査未実施の4物質及び不検出の7物質が検出されたが、フタル酸ジイソノニル及びフタル酸ジイソデシルの最高値は比較的高濃度であり、それぞれ8,000µg/kg-dry及び11,000µg/kg-dryであった。

フタル酸エステル類の中にはプラスチックの可塑剤として使用されている物質があり、その中でもDOPは可塑剤としての性質が優れているため、生産量及び輸出入量は他に比べてかなり多い¹²⁾。

(6)グループ7(DOA)

水質からも底質からも検出された。水質での検出率は海域29%、河川32%であったが、底質では海域のみで検

出されており、海域での検出率は18%であった。検出範囲は全国調査レベルであった。

DOA はフタル酸エステル類同様プラスチックの可塑剤として使用されている物質である。

(7) グループ 8 (ベンゾフェノン、4-ニトロフェン、スチレン 2 量体及びスチレン 3 量体)

水質からは河川のみでベンゾフェノンが検出された。河川での検出率は6%であり、検出範囲は全国調査レベルであった。

底質からは海域のみでベンゾフェノン、スチレン 2 量体及びスチレン 3 量体が検出された。海域での検出率は、それぞれ21%、43%及び86%であり、特にスチレン 3 量体の検出率が高かったが、検出範囲は3物質とも全国調査レベルであった。

(8) グループ 9 (1,2-ジブromo-3-クロロベンゼン、スチレン及び *n*-ブチルベンゼン)

水質からは河川のみでスチレン及び *n*-ブチルベンゼンが検出された。河川での検出率はそれぞれ50%及び10%であり、検出範囲は2物質とも全国レベルであった。

底質からは全物質が検出された。特にスチレンの検出率は高く、海域及び河川ともに100%であったが、その他2物質は海域のみで検出されており、海域での検出率は8~65%であった。全国調査と比較すると、スチレンの海域での最高値110 µg/kg-dry は、全国調査の最高値4 µg/kg-dry の28倍である。また、*n*-ブチルベンゼンの海域での最高値110 µg/kg-dry は、全国調査の最高値9 µg/kg-dry の12倍である。

(9) グループ 10 (農薬類)

水質からは河川のみでシマジン及びマラチオンが検出され、その検出率は11%及び33%であった。シマジンには環境基準値(0.003mg/L)が設定されているが、河川水濃度0.12 µg/Lはその1/25である。全国調査では2物質とも不検出である。

底質からは河川のみでトリフルラリン及びペルメトリンが検出され、その検出率は6%及び42%であった。全国調査では、ペルメトリンは調査未実施であり、トリフルラリンは不検出である。

(10) グループ 15 (エストロゲン類)

水質及び底質ともに17-β-エストラジオール(E2)が検出された。検出率は高く、水質では海域85%、河川100%、底質では海域及び河川ともに100%であった。検出範囲は全国調査レベルであった。

E2 は人畜由来の女性ホルモンで、魚類に対する内分泌かく乱作用が確認されているNPの1,000倍以上の強いエストロゲン活性を有しており、その主な排出源は家庭排水と推測されている¹⁵⁾。

(11) グループ 16 (1,1-ジクロロエタン及び1-ブromo-3-クロロプロパン)

水質からは1,1-ジクロロエタンが検出され、検出率は海域92%、河川75%であった。検出範囲はほぼ全国調査レベルであった。

底質からは全物質が検出され、検出率は海域及び河川ともに100%であった。1-ブromo-3-クロロプロパンの海域での最高値150 µg/kg-dry は、全国調査の最高値55 µg/kg-dry の2.7倍である。1,1-ジクロロエタンの検出範囲はほぼ全国レベルであった。

(12) グループ 17 (有機スズ化合物類)

水質からはジブチルスズ化合物(DBT)、トリブチルスズ化合物(TBT)及びトリフェニルスズ化合物(TPT)が検出された。特にDBTの検出率が高く、海域及び河川ともに100%であった。TBT及びTPTの海域での検出率は、それぞれ89%及び56%であり、河川での検出率の約5倍である。検出範囲は3物質とも全国調査レベルであった。

底質からは全物質が検出された。海域での検出率は、TPTが95%で、その他4物質は100%であった。河川ではモノフェニルスズ化合物(MPT)及びTPTは不検出であり、その他3物質の検出率は33~75%であった。全国調査と比較すると、特に、TBTの海域での最高値8,300 µg/kg-dry は非常に高濃度であり、全国調査の最高値300 µg/kg-dry と比べて28倍である。また、DBTの海域での最高値520 µg/kg-dry は、全国調査の最高値190 µg/kg-dry の2.7倍である。その3物質の検出範囲は全国レベルであった。

DBTについては、海域及び河川を問わずすべての地点で検出されているが、塩化ビニルの安定剤として一般的に使用されていることが原因と推測される。また、TBTおよびTPTについては、現在日本では使用が禁止されているが、かつては船底防汚塗料や漁網防汚剤として一般的に使用されていた物質である。TBTについては、水中で比較的早く脱ブチル化を経て無機化するという報告がある¹⁶⁾。海域での検出率が依然として高いことから、川崎港内を航行する外国船舶等でいまだに使用され続けていることが推測される。

(13) グループ 18 (アニリン類)

水質では全物質不検出であった。

底質からは10物質が検出された。アニリンの検出率が高く、海域及び河川ともに100%であった。また、*o*-クロロアニリンも検出率が高く、海域100%、河川67%であった。その他8物質は海域のみで検出され、海域での検出率は17~50%であった。全国調査で不検出であった2,4-ジクロロアニリン、*m*-トルイジン及び*p*-トルイジンの3物質が検出された。その他7物質の検出範囲はほぼ全国レベルであった。

表2 水質調査結果及び全国調査との比較

グループNo.	調査項目	川崎市				全国調査					
		海域		河川		黒本調査 ^{①)}		環境ホルモン調査 ^{②)~④)}			
		検出頻度	検出範囲 ($\mu\text{g/L}$)	検出頻度	検出範囲 ($\mu\text{g/L}$)	検出頻度	検出範囲 ($\mu\text{g/L}$)	調査年度	検出頻度	検出範囲 ($\mu\text{g/L}$)	調査年度
1	PCB	28/28	0.0004~0.0035	24/25	0.0001~0.015				750/992	nd~0.22	1998~2002
4	4-t-ブチルフェノール	1/39	0.07	4/23	0.01~0.14	6/141	0.1	1997	193/1008	nd~0.87	1998~2002
	4-n-ベンチルフェノール	2/39	0.07~0.09	0/23	nd				1/917	nd~0.01	1998~2001
	4-n-ヘキシルフェノール	2/39	0.07~0.09	0/23	nd				0/171	nd	1998~2001
	4-ヘプチルフェノール	1/39	0.11	0/23	nd				8/917	nd~0.06	1998~2001
	4-t-オクチルフェノール	4/54	0.01~0.08	8/36	0.01~0.08				369/1008	nd~13	1998~2002
4-n-オクチルフェノール	2/46	0.1~0.13	5/29	0.01~0.04				1/917	nd~0.01	1998~2001	
4-n-ニルフェノール	4/53	0.1	19/35	0.1~2.7	0/123	nd	1997	374/1008	nd~21	1998~2002	
5	ビスフェノールA	31/54	0.01~0.04	35/36	0.01~0.41	41/148	0.010~0.268	1996	575/1008	nd~19	1998~2002
6	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	23/39	0.5~9.2	17/28	0.6~6.5	4/33	4.3~6.8	1996	276/991	nd~9.9	1998~2002
	フタル酸ブチルベンジル	1/39	0.3	1/28	0.3	0/138	nd	2000	3/916	nd~0.1	1998~2001
	フタル酸ジ-n-ブチル	7/39	0.2~0.6	2/28	0.5~2.9	5/30	0.21~1.4	1996	53/991	nd~16	1998~2002
	フタル酸ジエチル	0/39	nd	1/28	0.2	0/27	nd	1985	34/991	nd~1.1	1998~2001
7	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	10/34	0.01~0.06	8/25	0.01~0.03	0/33	nd	1995	67/992	nd~1.8	1998~2002
8	ベンゾフェノン	0/28	nd	1/17	0.01	0/15	nd	1981	144/992	nd~0.18	1998~2002
9	スチレン	0/13	nd	2/4	0.01	0/36	nd	1997	66/575	nd~1	1998~1999
	n-ブチルベンゼン	0/20	nd	1/10	0.02				3/575	nd~0.02	1998~1999
10	シマジン	0/13	nd	1/9	0.12	0/57	nd	1991			
	馬拉チオン	0/13	nd	3/9	0.01~0.05	0/51	nd	1993			
15	17- β -エストラジオール	11/13	0.0008~0.0035	9/9	0.0009~0.002				609/992	nd~0.28	1998~2002
16	1,1-ジクロロエタン	12/13	0.01~0.14	3/4	0.02~0.03	31/156	0.0030~0.072	1999			
17	ジブチルスズ(DBT)	11/11	0.01~0.046	4/4	0.0075~0.019	109/145	0.0011~0.02	1999			
	トリブチルスズ(TBT)	16/18	0.001~0.013	2/10	0.0019~0.0035	0/138	nd	1984	69/992	nd~0.09	1998~2002
	トリフェニルスズ(TPT)	10/18	0.00013~0.00084	1/10	0.00069	73/119	0.005~0.088	1988	3/992	nd~0.006	1998~2002

表3 底質調査結果及び全国調査との比較

グループNo.	調査項目	川崎市				全国調査					
		海域		河川		黒本調査 ^{①)}		環境ホルモン調査 ^{②)~④)}			
		検出頻度	検出範囲 ($\mu\text{g/kg-dry}$)	検出頻度	検出範囲 ($\mu\text{g/kg-dry}$)	検出頻度	検出範囲 ($\mu\text{g/kg-dry}$)	調査年度	検出頻度	検出範囲 ($\mu\text{g/kg-dry}$)	調査年度
1	PCB	29/29	4.2~520	22/22	0.46~11				291/320	nd~2200	1998~2002
2	p,p'-DDT	1/33	6	0/15	nd	20/50	0.8~7.3	1974			
	p,p'-DDE及びp,p'-DDD	1/59	6	0/24	nd	42/105	0.1~15	1974			
4	ベンゾ(a)ピレン	48/48	5~16000	25/26	5.6~93	167/186	0.3~1200	2002	278/320	nd~3800	1998~2002
	4-t-ブチルフェノール	3/39	6~12	3/16	5~33	0/168	nd	1997	7/320	nd~5.5	1998~2002
	4-n-ベンチルフェノール	5/39	3~54	3/16	4				0/296	nd	1998~2001
	4-n-ヘキシルフェノール	2/39	1~14	3/16	1				0/296	nd	1998~2001
	4-ヘプチルフェノール	10/39	1~50	4/16	3~4				0/296	nd	1998~2001
4-t-オクチルフェノール	45/54	2~1300	14/27	1~46				110/320	nd~170	1998~2002	
4-n-オクチルフェノール	11/46	1~15	3/21	1~3				0/296	nd	1998~2001	
4-n-ニルフェノール	53/54	45~5700	22/27	57~940	43/129	170~1300	1997	164/320	nd~12000	1998~2002	
5	ビスフェノールA	52/54	2~160	22/27	4~160	79/163	5.9~600	1996	142/320	nd~270	1998~2002
6	2,4-ジクロロフェノール	1/33	14	5/15	8~31	0/33	nd	1996	4/320	nd~230	1998~2002
	ベンタクロロフェノール	1/33	11	2/15	6~9	2/33	11~14	1996			
	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	40/40	52~33000	20/20	67~12000	16/33	180~22000	1996	275/320	nd~210000	1998~2002
	フタル酸ブチルベンジル	28/39	12~1200	13/19	12~300	34/135	1700~134000	2000	64/296	nd~1400	1998~2001
	フタル酸ジ-n-ブチル	27/39	26~1900	14/19	42~6600	7/30	150~580	1996	125/320	nd~2000	1998~2002
	フタル酸ジシクロヘキシル	11/39	10~240	2/19	22~33	0/27	nd	1985	10/296	nd~170	1998~2001
	フタル酸ジエチル	3/39	18~28	0/19	nd	0/27	nd	1985	5/320	nd~32	1998~2002
	フタル酸ジヘキシル(mix)	10/39	21~530	5/19	12~37				2/296	nd~17	1998~2001
	フタル酸ジプロピル	5/39	10~25	0/19	nd				0/296	nd	1998~2001
	フタル酸ジメチル	11/39	18~1900	5/19	12~1500	0/27	nd	1985			
	フタル酸ジイソプロピル	5/39	11~31	0/19	nd						
	フタル酸ジアリル	13/39	31~1400	5/19	16~85	0/27	nd	1985			
	フタル酸ジイソブチル	10/39	11~69	1/19	11	0/33	nd	1996			
	フタル酸ジ-2-メトキシエチル	10/39	44~350	1/19	100						
	フタル酸ジヘプチル(mix)	31/39	14~4800	18/19	19~2000	0/33	nd	1996			
	フタル酸ジ-2-ブトキシエチル	11/39	18~1000	7/19	37~240						
フタル酸ジニル	24/39	10~760	10/19	13~80							
フタル酸ジ-n-オクチル	9/39	16~300	9/19	27~130	3/33	280~1410	1996				
フタル酸ジイソニル(mix)	17/39	27~8000	18/19	94~3300	0/33	nd	1996				
フタル酸ジイソデシル(mix)	32/39	110~11000	6/19	270~1700	0/227	nd	1974				
7	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	6/33	10~28	0/17	nd	11/29	16~100	1995	19/320	nd~66	1998~2002
8	ベンゾフェノン	3/14	1~2	0/10	nd	0/15	nd	1981	67/320	nd~29	1998~2002
	スチレン2量体	3/7	1~6	0/5	nd				19/200	nd~30	1998~1999
	スチレン3量体	6/7	2~49	0/5	nd				71/200	nd~136	1998~1999
9	1,2-ジプロモ-3-クロロプロパン	1/13	160	0/3	nd						
	スチレン	13/13	37~110	3/3	33~65	0/33	nd	1997	5/200	nd~4	1998~1999
10	n-ブチルベンゼン	13/20	13~110	0/8	nd				8/200	nd~9	1998~1999
	トリフルオロメタン	0/27	nd	1/17	4	0/30	nd	1994			
15	ペルメトリン	0/20	nd	5/12	4.6~8.1						
	17- β -エストラジオール	13/13	0.54~1.3	6/6	0.36~1.3				278/320	nd~16	1998~2002
16	1,1-ジクロロエタン	13/13	13~31	3/3	6.9~13	9/138	8.7~28	1999			
	1-ブromo-3-クロロプロパン	13/13	62~150	3/3	44~75	6/147	2.2~55	1999			
17	ジブチルスズ化合物(DBT)	13/13	12~520	2/3	5.1~11	122/153	2.7~190	1999			
	トリブチルスズ化合物(TBT)	20/20	13~8300	6/8	0.1~2	32/138	6~91	1984	226/320	nd~300	1998~2002
	モノフェニルスズ化合物(MPT)	13/13	1.8~53	0/3	nd	28/152	16~160	1999			
	ジフェニルスズ化合物(DPT)	13/13	0.75~78	1/3	0.27	65/149	0.61~59	1999			
	トリフェニルスズ化合物(TPT)	19/20	0.7~570	0/8	nd	99/129	1~1100	1988	94/320	nd~18	1998~2002
18	アニリン	12/12	7~34	3/3	2~23	95/120	2.1~210	1998			
	o-クロロアニリン	6/12	3~4	0/3	nd	17/133	5.1~56	1998			
	m-クロロアニリン	6/12	5~9	0/3	nd	11/130	4.6~22	1998			
	p-クロロアニリン	12/12	6~14	2/3	6~7	33/180	5.3~20	1998			
	2,4-ジクロロアニリン	3/12	4~7	0/3	nd	0/36	nd	1998			
	2,5-ジクロロアニリン	7/12	4~17	0/3	nd	1/36	10	1998			
	3,4-ジクロロアニリン	7/12	16~31	0/3	nd	4/39	12~15	1998			
	o-トルイジン	2/12	5~6	0/3	nd	7/36	5.4~7.4	1998			
	m-トルイジン	4/12	6~9	0/3	nd	0/39	nd	1998			
	p-トルイジン	2/12	6~8	0/3	nd	0/36	nd	1998			

4 考察

環境省は、「魚類を用いた生態系への内分泌攪乱作用に関する試験結果」から、NP、4-*t*-OP 及びBPAの3物質が、魚類に対して内分泌攪乱作用を有していることを確認した^{17)~20)}。環境省により提案されている予測環境濃度(=予測される水中濃度、PEC)、最大無作用濃度(NOEC)及び予測無影響濃度(=影響がないと予測される水中濃度、PNEC)を表4に示す。また、水質調査結果と各物質のPNECとの比較を図2に示す。

NPでPNECを超過した地点が1地点(地点No.21、2000年度調査)あり、その濃度は2.7 $\mu\text{g/L}$ であった。しかし、地点No.21の他年度の調査における濃度が検出下限値未満であることから、一過性のものであり特に問題はないと思われる。また、他地点での検出濃度は、海域でおよそ0.1 $\mu\text{g/L}$ 、河川でおよそ0.1~0.4 $\mu\text{g/L}$ とPEC及びPNEC未満であることから、現状ではNPが魚類に対して内分泌攪乱作用を与えるとされる濃度にははたっていない。

4-*t*-OPは2地点で最大値0.08 $\mu\text{g/L}$ (地点No.7、1999年度調査及び地点No.19、2002年度調査)を示したが、PNECの1/10未満であった。その他の地点での検出濃度は、0.01~0.04 $\mu\text{g/L}$ でPECと同程度であった。BPAの最大値は0.41 $\mu\text{g/L}$ (地点No.19、2003年度)で、PECは超えているものの、PNECの1/50または1/100以下であった。その他の地点での検出濃度は、0.01~0.20 $\mu\text{g/L}$ でPEC未満であった。このことから、4-*t*-OP及びBPAの2物質についても、現状では魚類に対して内分泌攪乱作用を与えるとされる濃度にははたっていない。

表4 内分泌攪乱作用を有する3物質のPEC、NOEC及びPNEC

	(単位: $\mu\text{g/L}$)		
	予測環境濃度 (PEC)	最大無作用濃度 (NOEC)	予測無影響濃度 (PNEC)
ノニルフェノール	0.59	6.08	0.608
4- <i>t</i> -オクチルフェノール	0.03	9.92	0.992
ビスフェノールA	0.29	247 又は 470	24.7 又は 47

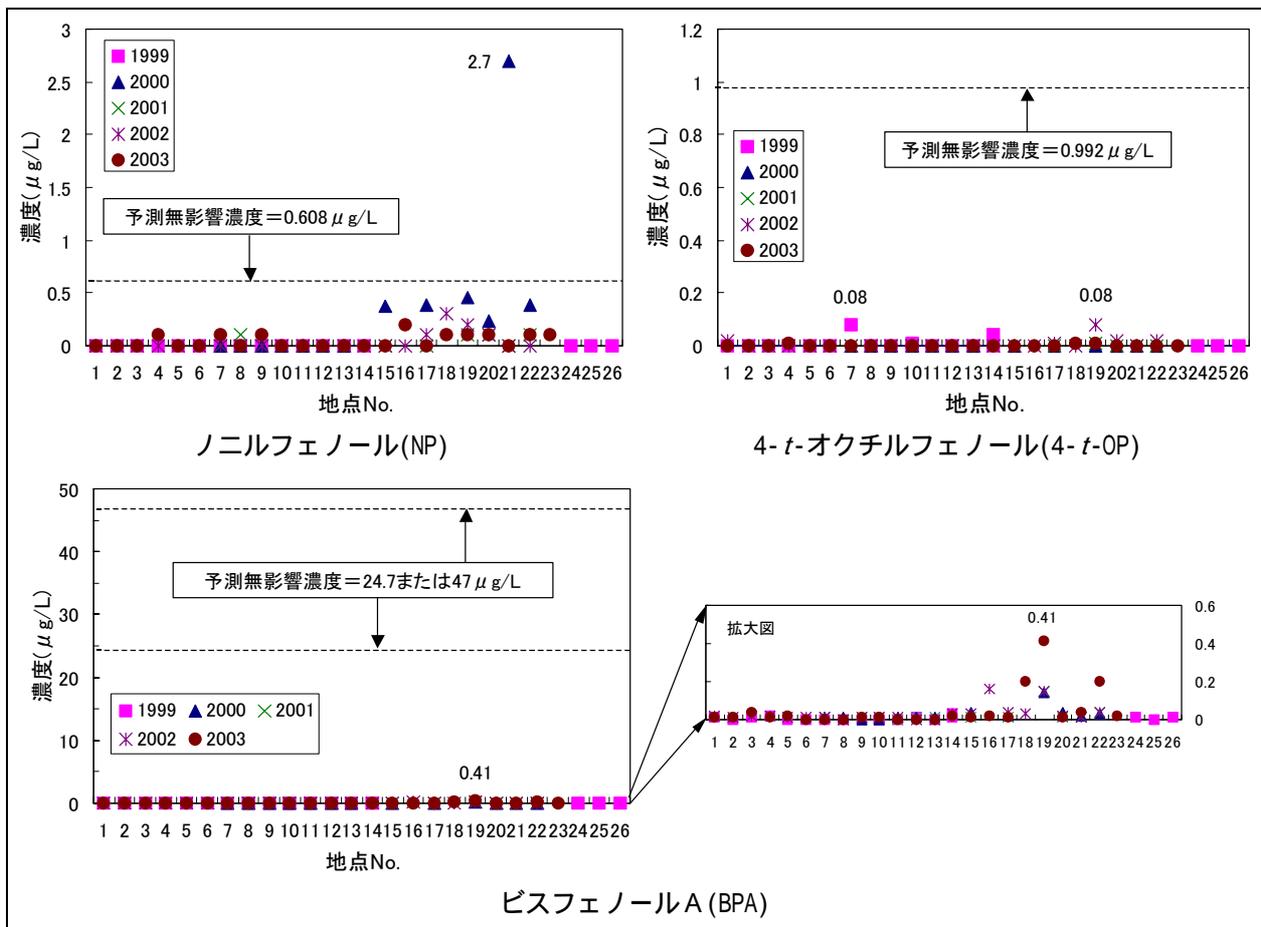


図2 水質調査結果とPNECとの比較

PRTR制度は、事業者による化学物質の自主的な管理改善の促進及び環境の保全上の支障を未然に防ぐことを目的として、2001年4月から実施されている。PRTR制度の対象物質は354物質で、本調査における調査項目105物質のうち39物質が対象となっている。

2002年度、川崎市においてPRTR制度により届出があったのは対象354物質中116物質であり、本調査における調査項目105物質と重複しているのは9物質である。これら9物質について、PRTR届出集計データと調査結果との比較を表5に示す。

スチレンについては大気及び公共用水域への排出、廃棄物移動がみられ、9物質の中で最も排出・移動量合計が多い。本市調査では水質(河川のみ)及び底質から検出されている。DOP については大気への排出、廃棄物移動がみられ、本市調査では水質及び底質から検出されている。

BPA、*p*-オクチルフェノール及びNP については廃棄物移動のみがみられるが、本市調査では水質及び底質から検出されている。シマジン、*p*-トルイジン、BBP 及びPCB については、排出・移動量合計が0 kg/年であるが、本市調査で、シマジンは河川の水質から、*p*-トルイジンは海域の底質から、BBP 及びPCB は水質及び底質から検出されている。

PRTR 制度対象 354 物質のうち、本調査における調査項目 105 物質と重複している 39 物質について、神奈川県による集計データから市町村別の届出排出量と届出外推計排出量を抜粋し、川崎市における両者の排出量構成比を算出した結果を表6に示す。

構成比を算出した 20 物質すべてにおいて、届出外推計排出量の方が届出排出量よりも多く、届出外推計排出量の構成比は 94~100%であった。また、実際の調査においても、排出量の届出がない物質が水質及び底質から検出される事例が多くみられることから、届出対象外の排出源からの影響を受けている可能性があることが推測される。

表5 川崎市における PRTR 届出集計データと調査結果との比較

物質番号	物質名	2002年度PRTR届出集計データ(川崎市)*							調査結果					
		排出量(kg/年)				移動量(kg/年)			排出・移動量合計(kg/年)	水質(μg/L)		底質(μg/kg-dry)		
		大気	公共用水域	土壌	埋立	排出量合計	廃棄物への移動	下水道への移動		移動量合計	海域	河川	海域	河川
29	ビスフェノールA	0	0	0	0	0	112	0	112	112	0.01~0.04	0.01~0.41	2~160	4~160
59	<i>p</i> -オクチルフェノール	0	0	0	0	0	4	0	4	4	0.01~0.13	0.01~0.08	1~1300	1~46
90	シマジン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	nd	0.12	nd	nd
177	スチレン	2415	422	0	0	2837	68400	0	68400	71237	nd	0.01	37~110	33~65
226	<i>p</i> -トルイジン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	nd	nd	6~8	nd
242	ノニルフェノール	0	0	0	0	0	107	0	107	107	0.1	0.1~2.7	45~5700	57~940
272	フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)	67	0	0	0	67	9500	0	9500	9567	0.5~9.2	0.6~6.5	52~33000	67~12000
273	フタル酸 <i>n</i> -ブチルベンジル	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2~0.6	0.5~2.9	12~1200	12~300
306	PCB	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.00004~0.00035	0.00001~0.015	4.2~520	5.6~93

*:2002年度川崎市PRTR届出集計データは「川崎市ホームページ」より抜粋

表6 川崎市における PRTR 届出排出量と届出外推計排出量との比較

グループNo.	調査項目	物質番号	2002年度PRTR集計結果(川崎市)**				
			排出量(kg/年)			排出量構成比(%)	
			届出	届出外推計	合計	届出	届出外推計
1	ポリ塩化ビフェニル類(PCB)	306	0	0	0	—	—
2	ケルセン(ジコホル)	215	—	37.4	37.4	0	100
	エンドサルファンI	291	—	4.94	4.94	0	100
4	4- <i>t</i> -オクチルフェノール	59	0	0	0	—	—
	4- <i>n</i> -オクチルフェノール	242	0	68.1	68.1	0	100
5	ビスフェノールA	29	0	0	0	—	—
	ペンタクロロフェノール(PCP)	303	—	—	—	—	—
6	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	272	67	1370	1437	5	95
	フタル酸ブチルベンジル	273	0	8.09	8.09	0	100
	フタル酸ジ- <i>n</i> -ブチル	270	—	317	317	0	100
	フタル酸ジヘブチル(mix)	271	—	—	—	—	—
	フタル酸ジ- <i>n</i> -オクチル	269	—	0	0	—	—
7	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	9	—	22.3	22.3	0	100
9	スチレン	177	2837	48100	50937	6	94
10	アトラジン	75	—	12.2	12.2	0	100
	シマジン	90	0	53.1	53.1	0	100
	カルバリル	329	—	144	144	0	100
	アラクロール	82	—	30	30	0	100
	馬拉チオン	155	—	74.3	74.3	0	100
	トリフルラリン	220	—	20.5	20.5	0	100
	シペルメトリン	107	—	1.85	1.85	0	100
11	フェンバレード	106	—	10	10	0	100
	ベルメトリン	267	—	185	185	0	100
	2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(2,4-D)	131	—	287	287	0	100
	ベノミル	276	—	4.51	4.51	0	100
13	アミトロール	19	—	—	—	—	—
17	ジブチルスズ(DBT)	—	—	—	—	—	—
	トリブチルスズ(TBT)	—	—	—	—	—	—
	モノフェニルスズ(MPT)	176	—	9.53	9.53	0	100
	ジフェニルスズ(DPT)	—	—	—	—	—	—
18	トリフェニルスズ(TPT)	—	—	—	—	—	—
	アニリン	15	—	—	—	—	—
	<i>o</i> -クロロアニリン	71	—	—	—	—	—
	<i>m</i> -クロロアニリン	73	—	—	—	—	—
	<i>p</i> -クロロアニリン	72	—	—	—	—	—
	<i>o</i> -トルイジン	225	0	0	0	—	—
<i>p</i> -トルイジン	226	0	0	0	—	—	

** :2002年度PRTR集計データ(届出外推計データ)は「神奈川県環境科学センターホームページ」より抜粋、そのデータを元に排出量構成比(%)を算出「空欄」は届出データなし、「—」は算出不能

5 まとめ

本調査により、105 物質について川崎市内の水環境中における化学物質の汚染実態を把握することができた。底質中から全国調査の最高値を大きく超えて検出された物質が数物質あるが、定期的なモニタリングを行い濃度の推移を監視していく必要があると思われる。

現在、環境省により SPEED'98 の見直しやリスク評価等の事業が進められているが、川崎市においても今後どのように物質を選定し調査を進めていくかが課題となっている。例えば、残留性有機汚染物質(POPs)のように、環境中で分解されにくく、地球上を広範囲に移動し、生物の体内に蓄積しやすい物質は、ヒトをはじめとする生物に対してより強い影響を与える可能性が高いため、優先的に取り組む必要があると考えられる。

今後とも川崎市というフィールドの環境実態把握に努め、より時代背景に即したデータを提供できるように迅速な対応をしていきたい。

文献

- 1) 環境庁水質保全局水質管理課編：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)、(1998)
- 2) 環境庁水質保全局水質管理課編：要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)、47～62(1999)
- 3) 環境庁環境保健部環境安全課編：平成 10 年度 化学物質分析法開発調査報告書、(その 1)、32～54(1999)
- 4) 環境庁環境保健部環境安全課編：平成 9 年度 化学物質分析法開発調査報告書、(増補・改訂版)、1～35(1998)
- 5) 環境庁環境保健部環境安全課編：平成 9 年度 化学物質分析法開発調査報告書、34～77(1998)
- 6) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課編：平成 15 年度版 化学物質と環境、(2004)
- 7) 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)
- 8) 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)
- 9) 環境省環境管理局水環境部水環境管理課：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) 環境省環境管理局水環境部企画課：平成 13 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、(2002)
- 11) 環境省環境管理局水環境部企画課：平成 14 年度 内分泌攪乱化学物質における環境実態調査結果(水環境)について、(2003)
- 12) 化学工業日報社：14303 の化学商品、(2003)
- 13) 環境庁環境化学物質研究会編：環境科学物質要覧、(1998)
- 14) 千室麻由子、柴田幸雄：川崎港底質を用いた溶出試験 - ベンゾ(a)ピレン、アルキルフェノール類について -、川崎市公害研究所年報、28、63～65(2001)
- 15) 松井三郎、足立淳、松田知成：家庭排水中の内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)、用水と廃水、44(1)、34～38(2002)
- 16) 張野宏也：水環境中における有機スズ化合物の挙動解明に関する研究、大阪市立環境科学研究所報告調査・研究年報、60、100～106(1998)
- 17) 環境省総合環境政策局環境保健部編：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)
- 18) 内分泌攪乱化学物質問題検討会：魚類を用いた生態系への内分泌攪乱作用に関する試験結果について、第 1 回検討会資料 5、(2002)
- 19) 内分泌攪乱化学物質問題検討会：魚類を用いた生態系への内分泌攪乱作用に関する試験結果について、第 1 回検討会資料 5-2、(2003)
- 20) 内分泌攪乱化学物質問題検討会：魚類を用いた生態系への内分泌攪乱作用に関する試験結果について、第 1 回検討会資料 5-2、(2004)