

川崎市における地下水及び公共用水域中の化学物質の実態調査

Investigation of Chemicals in Environmental Water in Kawasaki City

井上 法和 Norikazu INOUE
 千田 千代子 Chiyoko CHIDA
 吉田 謙一 Ken-ichi YOSHIDA
 小池 順一*1 Jun-ichi KOIKE
 千室 麻由子 Mayuko CHIMURO
 西村 和彦*2 Kazuhiko NISHIMURA

要 旨

2001年度から2005年度にかけて、川崎市の地下水及び公共用水域における、要監視項目や外因性内分泌攪乱化学物質（環境ホルモン）等計12項目について調査を行った。調査の結果、*p*-ジクロロベンゼン、アンチモン、エピクロロヒドリン、ノニルフェノール、4-*t*-オクチルフェノール、MTBE、非イオン界面活性剤は不検出、もしくは検出されても指針値等以下という結果であった。塩化ビニルモノマー、1,4-ジオキサン、全マンガン、ウラン、陰イオン界面活性剤は指針値等を上回る地点があった。

塩化ビニルモノマーは地下水において2地点で指針値を超過していた。この2地点は、*cis*-1,2-ジクロロエチレン等の揮発性有機化合物も環境基準値を超過しており、過去に有機塩素系溶剤による地下水汚染が明らかになっている地点であった。1,4-ジオキサンは地下水において1地点でのみ指針値を超過していた。この地点については、その他の揮発性有機化合物の濃度も高く、汚染が複合的に起こっている地点でもあった。全マンガン及びウランは指針値を超過した地点が多かったが、これは自然的要因によるものと考えられた。陰イオン界面活性剤は、河川1地点において、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸の無影響濃度(0.11 mg/L)と同じ濃度で検出された。直鎖アルキルベンゼンスルホン酸はアルキル基の平均鎖長により毒性が異なることから、液体クロマトグラフ質量分析装置を用いて分析するなど、より定性能を上げることにより再確認する必要がある。

キーワード：化学物質、要監視項目、外因性内分泌攪乱化学物質、地下水、公共用水域

Key words : chemicals, items for precautionary monitoring, endocrine disruptors, groundwater, public water area

1 はじめに

環境基本法に基づく水質汚濁に係る環境基準のうち、公共用水域の水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準並びに地下水の水質汚濁に係る環境基準（以下、「水質環境基準健康項目」という。）は、現在、26項目が定められている。川崎市では地下水及び公共用水域について環境基準項目の達成状況を監視している。

環境基準項目以外にも、人の健康の保護に関連する物質ではあるが、地下水及び公共用水域における検出状況等からみて、ただちに水質環境基準健康項目とせず、引き続き公共用水域等の検出状況などの知見の集積に努めるべきものとされる「要監視項目」や、環境中に存在する化学物質のうち、生体にホルモン様作用を引き起こしたり、逆にホルモン作用を阻害したりするものとされる「外因性内分泌攪乱化学物質（環境ホルモン）」等、有害性を持つことが懸念される物質が複数報告されている。

そこで2001年度から2005年度にかけて、川崎市の地下水及び公共用水域における、要監視項目や環境ホルモン等計12項目について調査を行った結果を報告する

1)2)3)4)5)6)7)。

2 調査方法

2.1 調査項目

要監視項目、環境ホルモン等計12項目について調査を行った。調査対象物質名及び調査年度を表1に示す。

その他の物質に分類したMTBEは、オクタン価向上剤としてガソリンに添加されていたが、地下タンク等からのガソリンの漏洩により地下水が汚染され、MTBEの毒性も懸念されることから社会問題となった^{8),9)}物質である。

陰イオン界面活性剤及び非イオン界面活性剤は国内生産量の多い界面活性剤である。

表1 調査対象物質名及び調査年度

分類	調査対象物質名
要監視項目	<i>p</i> -ジクロロベンゼン(2004)
	アンチモン(2004)
	塩化ビニルモノマー(2004)
	エピクロロヒドリン(2004)
	1,4-ジオキサン(2003)
	全マンガン(2004)
環境ホルモン	ウラン(2004)
	ノニルフェノール(2002)
その他の物質	4- <i>t</i> -オクチルフェノール(2002)
	MTBE(2001)
	非イオン界面活性剤(2005)
	陰イオン界面活性剤(2005)

カッコ内は調査年度

*1 公害部企画指導課 *2 公害部化学物質対策課

2.2 調査地点

地下水については、川崎市全域にわたる地点を、各年度の川崎市地下水質調査事業調査に併せて調査した。

公共用水域については、海域では運河の配置等を考慮して、川崎港内側9地点、川崎港外側5地点、河川については流域及び合流点を考慮して、9地点(一部の項目で8地点)の計23地点(一部の項目で22地点)で調査を行った。地下水の調査地点例を図1に、公共用水域の調査地点例を図2に示す。

2.3 分析方法

MTBE、ノニルフェノール、4-*t*-オクチルフェノール、1,4-ジオキサン、エピクロロヒドリン、塩化ビニルモノマー、*p*-ジクロロベンゼンについてはガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)を用いて分析を行った。全マンガン、ウラン、アンチモンの金属等については誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)を用いて分析を行った。非イオン界面活性剤については4-(2-ピリジアルアゾ)-レゾルシノールによる吸光度法による分析を行った。陰イオン界面活性剤については高速液体クロマトグラフィー(HPLC)による分析を行った。

分析は表2に示した分析マニュアルに準拠して行った。

3 結果

調査結果を表3に示す。

p-ジクロロベンゼン、アンチモン、エピクロロヒドリン、ノニルフェノール、4-*t*-オクチルフェノール、MTBE、非イオン界面活性剤は不検出、もしくは検出されても指針値等以下という結果であった。塩化ビニルモノマー、1,4-ジオキサン、全マンガン、ウラン、陰イオン界面活性剤は指針値等を上回る地点があった。

塩化ビニルモノマーは地下水において2地点で指針値を超過していた。この2地点は、*cis*-1,2-ジクロロエチレン等の揮発性有機化合物も環境基準値を超過しており、過去に有機塩素系溶剤による地下水汚染が明らかになっている地点であった。一般に、有機塩素系溶剤は還元状態の地下水中で生物学的あるいは非生物的作用を受けて、より塩素数の少ない化合物に分解することが明らかになっている。有機塩素化合物の多くは難分解性であるが、テトラクロロエチレンやトリクロロエチレンは、嫌気的条件下の地下水中で比較的穏やかに微生物によって分解され、1,1,1-トリクロロエタンを経て*cis*-1,2-ジクロロエチレンや1,1-ジクロロエチレンになり、一部塩化ビニルモノマーにまで変化するという報告がある¹⁰⁾¹¹⁾。今回の調査で、塩化ビニルモノマーが指針値を超過して検出された地下水において、*cis*-1,2-ジクロロエチレンも基準値を超えて高濃度で検出されたことや過去のデータ及び土地利用状況から、検出された塩化ビニルモノマーは、トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンの分解生成物と考えられた。

1,4-ジオキサンは地下水において1地点でのみ指針値

を超過していた。この地点については、その他の揮発性有機化合物の濃度も高く汚染が複合的に起こっている地点であった。1,4-ジオキサンは、過去に1,1,1-トリクロロエタンの安定剤として添加されていた¹²⁾ことから、地下水における1,4-ジオキサンの汚染源は、過去に1,1,1-トリクロロエタンにより汚染された土壌や地下水ではないかと考えられた。そこで、1,4-ジオキサン濃度と1,1,1-トリクロロエタン濃度とに相関があるかを検討したところ、それぞれの濃度に相関はみられなかった。これらのことから、次の2つの可能性が考えられた。1つは、1,4-ジオキサンは1,1,1-トリクロロエタン由来だが、1,1,1-トリクロロエタンは水への溶解性が低い一方で、1,4-ジオキサンは水に可溶であるということから、それぞれ環境中での挙動が異なるという可能性である。そして、もう1つは、1,4-ジオキサンの汚染源は1,1,1-トリクロロエタンのそれとは別にあるという可能性である。1,4-ジオキサンの環境中での挙動や発生源については、まだ不明な点が多く、これらは今後明らかにされるべき課題である。

全マンガンは地下水において指針値超過率が13%であり、多摩川寄りの高津区周辺、また川崎区と幸区の区境周辺を中心に検出された。更に詳しく調査した結果、この地下水において検出されたマンガンは、ほぼ溶存状態として存在しており、かつ検出された地点は酸化還元電位及びpHが低いことが明らかとなった。このことから指針値の超過は地質中に含まれるマンガンが低酸化還元電位及び低pHという環境下で溶出したという、自然的要因による可能性が考えられた。

ウランは海域において指針値超過率が98%と高かったが、ウランはもともと海域に0.003mg/L程度溶存していることが知られている¹³⁾。このことから、指針値の超過は自然的要因であると考えられた。

陰イオン界面活性剤は、河川で1地点において、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸(LAS)の無影響濃度(0.11mg/L)と同じの濃度で検出された。この濃度は、初期リスク評価書の環境中の生物に対するリスク評価に用いられたLASのアルキル基の平均鎖長が13.3の場合の無影響濃度である¹⁴⁾。しかし、一般に用いられるLASのアルキル基の平均鎖長は11.8であり、その場合の無影響濃度は0.11mg/Lよりも大きな値になること、また、HPLCのクロマトグラムにおいては、共存物質の影響と考えられる、ベースラインの上昇や妨害ピークが見られることから、液体クロマトグラフ質量分析装置を用いるなど、より定性能を上げた分析により再確認する必要がある。

5 まとめ

本調査により、要監視項目や環境ホルモン等12項目について川崎市内の地下水及び公共用水域の検出状況を確認することができた。このような調査は、地下水汚染防止対策及び化学物質汚染対策の基礎資料として重要であると考えられる。今後は「特定化学物質の環境への排出



図2 公共用水域の調査地点

表2 本調査で用いた分析マニュアル

調査対象物質	分析マニュアル
p-ジクロロベンゼン	環境省:水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について、水質管理課長通知、環水規121号(1993)
アンチモン	
塩化ビニルモノマー	
エピクロロヒドリン	環境省:水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について、環境省環境管理局水環境部長通知、環水企発第040331003号、環水土発第040331005号(2004)
1,4-ジオキサン	
全マンガン	
ウラン	
ノニルフェノール	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)
4-t-オクチルフェノール	
MTBE	環境省:要調査項目等調査マニュアル(1999)
非イオン界面活性剤	厚生労働省:水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法、厚生労働省告示第261号(2003)
陰イオン界面活性剤	

表3 各物質の指針値等及び分析結果

物質名	指針値等 (mg/L)	定量下限値 (mg/L)	水域	検出地点数/地点数 (検出率%)	検出濃度範囲 (mg/L)	指針値等超過地点数/地点数 (超過率%)
p-ジクロロベンゼン (要監視項目指針値)	0.2	0.0002	地下水	0/99 (0)	<0.0002	0/99 (0)
			海域	0/14 (0)	<0.0002	0/14 (0)
			河川	1/9 (11)	<0.0002~0.0003	0/9 (0)
アンチモン (要監視項目指針値)	0.02	0.00002	地下水	62/100 (62)	<0.00002~0.0013	0/100 (0)
			海域	14/14 (100)	0.0002~0.0009	0/14 (0)
			河川	9/9 (100)	0.00009~0.00022	0/9 (0)
塩化ビニルモノマー (要監視項目指針値)	0.002	0.0002	地下水	8/99 (8.1)	<0.0002~0.079	2/99 (2)
			海域	2/14 (14)	<0.0002~0.0002	0/14 (0)
			河川	0/9 (0)	<0.0002	0/9 (0)
エピクロロヒドリン (要監視項目指針値)	0.0004	0.00002	地下水	0/99 (0)	<0.00002	0/99 (0)
			海域	0/14 (0)	<0.00004	0/14 (0)
			河川	0/9 (0)	<0.00002	0/9 (0)
1,4-ジオキサン (要監視項目指針値)	0.05	0.00002	地下水	89/95 (94)	<0.00002~0.056	1/95 (1)
			海域	14/14 (100)	0.00045~0.0031	0/14 (0)
			河川	9/9 (100)	0.00018~0.00083	0/9 (0)
全マンガン (要監視項目指針値)	0.2	0.0002	地下水	85/100 (85)	<0.0002~3.4	13/100 (13)
			海域	14/14 (100)	0.006~0.039	0/14 (0)
			河川	9/9 (100)	0.0094~0.13	0/9 (0)
ウラン (要監視項目指針値)	0.002	0.00001	地下水	51/100 (51)	<0.00001~0.0010	0/100 (0)
			海域	14/14 (100)	0.0019~0.0026	13/14 (93)
			河川	9/9 (100)	0.00003~0.00011	0/9 (0)
ノニルフェノール (予測無影響濃度)	0.000608	0.0001	地下水	1/40 (2.5)	<0.0001~0.0005	0/40 (0)
			海域	0/14 (0)	<0.0001	0/14 (0)
			河川	4/8 (50)	<0.0001~0.0003	0/8 (0)
4-t-オクチル フェノール (予測無影響濃度)	0.000992	0.00001	地下水	2/40 (5)	<0.00001~0.00003	0/40 (0)
			海域	1/14 (7.1)	<0.00001~0.00002	0/14 (0)
			河川	4/8 (50)	<0.00001~0.00008	0/8 (0)
MTBE (米国環境保護局による 飲料水中の勧告濃度)	0.020~0.040	0.00001	地下水	25/76 (33)	<0.00001~0.00011	0/76 (0)
			海域	14/14 (100)	<0.00001~0.00004	0/14 (0)
			河川	1/8 (12.5)	<0.00001~0.00041	0/8 (0)
非イオン界面活性剤 (ノニルフェニルエトキシ レートの無影響濃度)	0.11	0.005	地下水	1/50 (2)	<0.005~0.005	0/50 (0)
			海域	1/14 (7.1)	<0.005~0.006	0/14 (0)
			河川	9/9 (100)	0.005~0.015	0/9 (0)
陰イオン界面活性剤 (直鎖アルキルベンゼンス ルホン酸の無影響濃度)	0.11	0.001	地下水	1/50 (2)	<0.001~0.003	0/50 (0)
			海域	1/14 (7.1)	<0.001~0.004	0/14 (0)
			河川	9/9 (100)	0.013~0.11	1/9 (1.1)

予測無影響濃度：魚類に対して害を及ぼさない最大の濃度に10倍の安全率をかけたもの
無影響濃度：実験で求められた水生生物に悪影響を及ぼさない最高濃度のこと