

# 県内河川における有害化学物質濃度分布調査

水質部

下濃義弘・田中克正・古谷典子・澄田和歌子

## はじめに

平成 10 年 5 月に環境省は「内分泌攪乱化学物質問題への環境省の対応方針について-環境ホルモン戦略計画 SPEED' 98」を提唱した。当県でもこれを受けて平成 12 年度から県内の公共用水域等で内分泌攪乱化学物質の環境調査を行っているが、最近の傾向をみると当初河川水から検出されていたビスフェノール A が検出されなくなるなどの現象がみられるようになった。今年度は県内 5 河川延べ 26 地点について、ビスフェノール A、アルキルフェノール類及び VOCs(揮発性有機化学物質)の濃度分布調査を行った。特に VOCs については、ガソリン添加剤として使用され地下水汚染の指標とされている MTBE(メチル-t-ブチルエーテル)を併せて調査した。

## 方法

### 1 調査地点

調査地点は県内環境基準類型指定河川から、流域面積の大きい錦川、厚東川、阿武川、流域面積の小さい川棚川、市街地河川である榎野川を選択し、それぞれ 2 から 8 地点の延べ 26 地点とした。

### 2 試料採取

試料採取は、表 1 に示すとおり、前期と後期の 2 回、前期は平成 16 年 6 月 2 日から 6 月 10 日に、後期は平成 16 年 11 月 8 日から 11 月 10 日に行った。採取時の気温は前期が 22.1~33.8℃、後期が 14.9~26.6℃であり、水温は前期が 17.6~28.6℃、後期が 13.7~20.2℃であった。各地点の表層水を直接または麻ロープをつけたステンレス製バケツを用い、ビスフェノール A 及びアルキルフェノール類分析用はそれぞれ 1L 褐色ガラス瓶に、VOCs 用は 300ml ふらん瓶に採取した。

なお、ビスフェノール A 及びアルキルフェノール類分析用試料には、保存処理として、試料 1L に対して 1g の L-アスコルビン酸を現地で添加した。

### 3 分析項目及び分析方法

ビスフェノール A 及びアルキルフェノール類は「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)」(平成 10 年度環境庁水質保全局水質管理課)に定

める方法に準じ、以下の条件により分析した。

ビスフェノール A は試料 500ml に塩酸酸性下で、ビスフェノール A-d16 を 1  $\mu$ g を加えたものを Waters 社カートリッジカラム SepPak plus PS-2 による固相抽出後 BSTFA (N, O-bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide) による TMS 誘導体化法を行い、使用カラムは HP-5MS (30m  $\times$  0.25mm 膜厚 0.25  $\mu$ m), GC/MS (HP 社 6890/5973) の分析条件は、カラム温度 60℃  $\times$  1 分  $\rightarrow$  10℃ / 分  $\rightarrow$  280℃  $\times$  5 分、注入口温度 280℃、試料注入法 スプリットレス、注入口圧 5psi (定圧モード)、ページオンタイム 1 分、注入量 1  $\mu$ L, キャリアガス ヘリウム、検出器温度 150℃、イオン源温度 230℃、SIM (ピレン-d12 m/z=212 ビスフェノール A-TMS 化体 m/z=357, 372 ビスフェノール A-d16-TMS 体 m/z=371, 386) とした。

アルキルフェノール類の使用カラムは DB-5MS (30m  $\times$  0.25mm 膜厚 0.25  $\mu$ m), GC/MS (HP 社 6890/5973) の分析条件は、カラム温度 30℃  $\times$  1 分  $\rightarrow$  10℃ / 分  $\rightarrow$  280℃  $\times$  5 分  $\rightarrow$  20℃ / 分  $\rightarrow$  290℃  $\times$  3 分、注入口温度 250℃、試料注入法 スプリットレス、注入口圧 10psi (定圧モード)、ページオンタイム 1 分 30 秒、注入量 1  $\mu$ L, キャリアガス ヘリウム、検出器温度 150℃、イオン源温度 230℃、SIM (4-t-オクチルフェノール m/z=135, 107 4-n-オクチルフェノール m/z=107, 206 ノニルフェノール m/z=135, 107 ナフタレン-d8 m/z=136 フェナントレン-d10 m/z=188) とした。

55 種 VOCs (環境基準項目及び要監視項目 20 項目並びに他の 34 物質, EPA 手法 524 指定物質群及び MTBE) の分析は、当センター業績報告で報告済み<sup>1)</sup> の PTI-GC/MS 法により分析した。

なお、MTBE の SIM モニターイオンは m/z=73, 57 とし、定量計算用の内部標準物質はフルオロベンゼン (m/z=96) とした。

## 結果及び考察

調査対象化学物質のうち、ビスフェノール A, 4-n-オクチルフェノール及び 4-t-オクチルフェノールは全地点で不検出であり、ノニルフェノールは前期の全地点及

び後期の56%の地点で検出された。VOCsではクロロホルムが1地点のみで検出され、トルエン、ナフタレン、ベンゼン及びクロロベンゼンが前期の2~4地点でtrace(定量限界未満であるが、存在が確実なもの)として検出された。MTBEは他のVOCsと同様に全地点で不検出であった。これらの地点別時期別濃度を表2に示す。

ビスフェノールAは全地点で不検出であったが、当県の環境ホルモン実態調査結果の河川における推移をみると、平成12~14年度調査では若干検出されているが、平成15~16年度調査では全地点で不検出であり、今回の調査結果と併せてみると減少傾向が認められる。

4-n-オクチルフェノールは平成12年度から全地点で不検出であり、4-t-オクチルフェノールについては県内河川で平成12~14年度では若干検出されているが、平成15~16年度調査では全地点で不検出であり、今回の調査結果と併せてみると減少傾向が認められる。

ビスフェノールA及び4-オクチルフェノールは、環境省のSPEED`98で内分泌攪乱の疑いがある物質として指定されたことが、環境中濃度の低減に寄与した可能性があるが、ノニルフェノールは平成12年度から微量ではあるが全般的に検出されており、今回の調査結果と併せてみると横ばい傾向が認められる。この物質は非イオン系界面活性剤の環境中での生物分解産物であり、生物分解性が低いため、環境中に残留しやすいといわれており、今後も広くモニタリングを継続する必要があるものと考えられる。

えられる。

VOCsのうち、クロロホルムは1地点で前後期を通じて2~3 $\mu$ g/L検出された。環境水からトリハロメタン類として同時に検出されることが多いブロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタン及びブromoホルムは不検出であったことからなんらかの汚染の可能性が考えられるが、人の健康の保護に係る要監視項目指針値60 $\mu$ g/Lと比較すると環境への影響は軽微と考えられる。

トルエン、ナフタレン、ベンゼン及びクロロベンゼンはtraceとして若干検出されたが、トルエンはPRTR制度(化学物質排出把握管理促進法に基づく化学物質排出移動量届出制度)による平成15年度データによると県内での環境への排出量が1位であることから、今後も広くモニタリングを継続する必要があるものと考えられる。

MTBEは親水性かつ難分解性で、環境中での生物分解や通常の水処理技術では除去が困難であるため、水道水源や地下水の汚染が懸念されているが、全地点で不検出であり、河川水の汚染は認められなかった。

なお、以上の物質以外の、表2の脚注に示すVOCs類はいずれの地点においても不検出であった。

## 文献

- 1) 田中克正ほか:山口県環境保健研究センター業績報告, 20, 15~17(1999)

表1 試料概要

前期調査								
水系	地点番号	地点	採水年月日	採水時刻	天候	気温(℃)	水温(℃)	採水方法
錦川	1	錦川垂門橋 (EC-10)	H16. 6. 4	10:20	晴れ	28.3	17.6	ステンレス製バケツ
	2	宇佐川	H16. 6. 4	11:28	晴れ	31.2	18.3	直接
	3	錦川広瀬浄化センター横	H16. 6. 4	11:42	晴れ	32.2	19.0	直接
	4	本郷川出口 (美川町役場横)	H16. 6. 4	12:31	晴れ	30.3	19.2	ステンレス製バケツ
	5	錦川錦城橋	H16. 6. 4	13:26	晴れ	31.6	20.7	ステンレス製バケツ
榎野川	6	榎野川新鰐石橋	H16. 6. 10	13:15	晴れ	33.8	25.3	ステンレス製バケツ
	7	仁保川高井堰 (YC-3)	H16. 6. 10	13:30	晴れ	29.8	23.5	直接
	8	一の坂川出口	H16. 6. 10	13:45	晴れ	31.7	24.7	ステンレス製バケツ
	9	吉敷川和田橋	H16. 6. 10	14:05	晴れ	30.7	26.0	ステンレス製バケツ
	10	榎野川権現堂橋 (YC-2)	H16. 6. 10	14:20	晴れ	28.9	25.8	ステンレス製バケツ
	11	九田川出口	H16. 6. 10	14:32	晴れ	31.6	28.6	ステンレス製バケツ
	12	榎野川琳光井堰	H16. 6. 10	14:50	晴れ	28.4	23.4	直接
	13	四十八瀬川	H16. 6. 10	15:00	晴れ	29.5	24.8	ステンレス製バケツ
厚東川	14	厚東川琴川橋 (UC-3付近)	H16. 6. 2	12:05	うす曇り	24.5	19.0	ステンレス製バケツ
	15	厚東川末信橋 (UC-2)	H16. 6. 2	13:32	うす曇り	26.0	18.9	ステンレス製バケツ
	16	厚東川二俣瀬小学校入口	H16. 6. 2	13:56	うす曇り	28.3	18.6	直接
	17	厚東川吉野橋	H16. 6. 2	14:22	うす曇り	28.3	19.3	ステンレス製バケツ
川棚川	18	太田川岩崎橋	H16. 6. 2	14:43	うす曇り	27.2	20.8	ステンレス製バケツ
	19	川棚川下村大橋 (DC-1)	H16. 6. 2	10:32	晴れ	26.7	19.8	ステンレス製バケツ
阿武川	20	川棚川上畔橋 (DC-2)	H16. 6. 2	10:47	晴れ	25.6	18.6	直接
	21	生雲川聴秋橋 (BC-4)	H16. 6. 7	10:25	曇り	24.8	20.7	ステンレス製バケツ
	22	蔵目喜川赤松川合流点 (BC-5付近)	H16. 6. 7	10:50	曇り	27.9	18.7	ステンレス製バケツ
	23	阿武川菽橋 (BC-1)	H16. 6. 7	11:20	曇り	24.0	19.2	ステンレス製バケツ
	24	阿武川玉江橋 (BC-2)	H16. 6. 7	11:35	曇り	23.0	19.0	ステンレス製バケツ
	25	阿武川河川公園 (BC-3)	H16. 6. 7	12:25	曇り時々小雨	24.7	18.8	ステンレス製バケツ
	26	佐々並川芋郷橋 (BC-6付近)	H16. 6. 7	13:10	曇り	22.1	19.5	ステンレス製バケツ
後期調査								
水系	地点番号	地点	採水年月日	採水時刻	天候	気温(℃)	水温(℃)	採水方法
錦川	1	錦川垂門橋 (EC-10)	H16. 11. 10	13:40	曇り時々小雨	19.2	13.7	ステンレス製バケツ
	2	宇佐川	H16. 11. 10	12:01	曇り	16.1	13.9	直接
	3	錦川広瀬浄化センター横	H16. 11. 10	12:47	曇り	17.3	15.0	直接
	4	本郷川出口 (美川町役場横)	H16. 11. 10	11:44	曇り	18.1	14.3	ステンレス製バケツ
	5	錦川錦城橋	H16. 11. 10	10:53	曇り	20.3	15.9	ステンレス製バケツ
榎野川	6	榎野川新鰐石橋	H16. 11. 9	14:26	晴れ	26.6	19.7	ステンレス製バケツ
	7	仁保川高井堰 (YC-3)	H16. 11. 9	14:43	晴れ	25.1	18.3	直接
	8	一の坂川出口	H16. 11. 9	14:55	晴れ	24.3	19.3	ステンレス製バケツ
	9	吉敷川和田橋	H16. 11. 9	15:30	晴れ	23.7	19.7	ステンレス製バケツ
	10	榎野川権現堂橋 (YC-2)	H16. 11. 9	15:59	晴れ	23.5	19.8	ステンレス製バケツ
	11	九田川出口	H16. 11. 9	15:45	晴れ	24.0	19.9	ステンレス製バケツ
	12	榎野川琳光井堰	H16. 11. 9	16:16	晴れ	22.2	17.8	ステンレス製バケツ
	13	四十八瀬川	H16. 11. 9	16:24	晴れ	22.1	17.1	ステンレス製バケツ
厚東川	14	厚東川琴川橋 (UC-3付近)	H16. 11. 8	12:50	晴れ	20.5	20.2	ステンレス製バケツ
	15	厚東川末信橋 (UC-2)	H16. 11. 8	13:16	晴れ	22.5	17.1	ステンレス製バケツ
	16	厚東川二俣瀬小学校入口	H16. 11. 8		厚東川ダム下流部工事による濁水流下のため欠測			
	17	厚東川吉野橋	H16. 11. 8	14:26	晴れ	22.2	16.9	ステンレス製バケツ
川棚川	18	太田川岩崎橋	H16. 11. 8	14:43	晴れ	25.3	17.9	直接
	19	川棚川下村大橋 (DC-1)	H16. 11. 8	10:56	晴れ	21.4	18.0	ステンレス製バケツ
阿武川	20	川棚川上畔橋 (DC-2)	H16. 11. 8	11:12	晴れ	22.0	15.7	直接
	21	生雲川聴秋橋 (BC-4)	H16. 11. 9	9:45	晴れ	14.9	14.5	ステンレス製バケツ
	22	蔵目喜川赤松川合流点 (BC-5付近)	H16. 11. 9	10:10	晴れ	16.4	14.0	ステンレス製バケツ
	23	阿武川菽橋 (BC-1)	H16. 11. 9	10:55	晴れ	22.3	17.1	ステンレス製バケツ
	24	阿武川玉江橋 (BC-2)	H16. 11. 9	11:10	晴れ	23.7	19.8	ステンレス製バケツ
	25	阿武川河川公園 (BC-3)	H16. 11. 9	11:36	晴れ	26.4	18.1	直接
	26	佐々並川芋郷橋 (BC-6付近)	H16. 11. 9	12:02	晴れ	24.0	15.2	ステンレス製バケツ

表2 分析結果

前期調査結果 (単位: $\mu\text{g/L}$ )													
地点番号	水系	採水年月日	ヒス775ノールA	アロキルフェノール類			VOCs						
				ノニルフェノール	4-n-オクチルフェノール	4-t-オクチルフェノール	トメチン	アブタリン	ヘキシレン	クロロベンゼン	クロロホルム	MTBE	a)
1	錦川	H16.6.4	ND	0.2	ND	ND	trace	trace	ND	ND	ND	ND	全てND
2	錦川	H16.6.4	ND	0.2	ND	ND	trace	trace	trace	ND	ND	ND	全てND
3	錦川	H16.6.4	ND	0.3	ND	ND	ND	ND	trace	ND	ND	ND	全てND
4	錦川	H16.6.4	ND	0.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
5	錦川	H16.6.4	ND	0.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
6	榎野川	H16.6.10	ND	0.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
7	榎野川	H16.6.10	ND	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2	ND	全てND
8	榎野川	H16.6.10	ND	0.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
9	榎野川	H16.6.10	ND	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
10	榎野川	H16.6.10	ND	0.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
11	榎野川	H16.6.10	ND	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
12	榎野川	H16.6.10	ND	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
13	榎野川	H16.6.10	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
14	厚東川	H16.6.2	ND	0.2	ND	ND	ND	ND	trace	trace	ND	ND	全てND
15	厚東川	H16.6.2	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
16	厚東川	H16.6.2	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
17	厚東川	H16.6.2	ND	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
18	厚東川	H16.6.2	ND	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
19	川棚川	H16.6.2	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
20	川棚川	H16.6.2	ND	0.4	ND	ND	ND	ND	trace	trace	ND	ND	全てND
21	阿武川	H16.6.7	ND	0.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
22	阿武川	H16.6.7	ND	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
23	阿武川	H16.6.7	ND	0.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
24	阿武川	H16.6.7	ND	0.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
25	阿武川	H16.6.7	ND	0.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
26	阿武川	H16.6.7	ND	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
定量限界 (単位: $\mu\text{g/L}$ )			0.01	0.1	0.01	0.01	1	1	1	1	1	0.2	a) 参照
後期調査結果 (単位: $\mu\text{g/L}$ )													
1	錦川	H16.11.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
2	錦川	H16.11.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
3	錦川	H16.11.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
4	錦川	H16.11.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
5	錦川	H16.11.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
6	榎野川	H16.11.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
7	榎野川	H16.11.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3	ND	全てND
8	榎野川	H16.11.9	ND	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
9	榎野川	H16.11.9	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
10	榎野川	H16.11.9	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
11	榎野川	H16.11.9	ND	0.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
12	榎野川	H16.11.9	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
13	榎野川	H16.11.9	ND	0.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
14	厚東川	H16.11.8	ND	0.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
15	厚東川	H16.11.8	ND	0.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
16	厚東川	H16.11.8	河川工事中につき採水中止 (欠測)										
17	厚東川	H16.11.8	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
18	厚東川	H16.11.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
19	川棚川	H16.11.8	ND	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
20	川棚川	H16.11.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
21	阿武川	H16.11.9	ND	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
22	阿武川	H16.11.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
23	阿武川	H16.11.9	ND	0.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
24	阿武川	H16.11.9	ND	0.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
25	阿武川	H16.11.9	ND	0.5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
26	阿武川	H16.11.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	全てND
定量限界 (単位: $\mu\text{g/L}$ )			0.01	0.1	0.01	0.01	1	1	1	1	1	0.2	a) 参照

a) 「左記以外のVOCs」の物質名及び定量限界 (括弧内, 単位:  $\mu\text{g/L}$ ) は次のとおりである。

- ・環境基準項目及び要監視項目 1,1-ジクロロエチレン(2) ジクロロメタン (2) cis-1,2-ジクロロエチレン(4) 1,1,1-トリクロロエタン (0.5) 四塩化炭素(0.2) 1,2-ジクロロエタン(0.4) トリクロロエチレン(2) cis-1,3-ジクロロプロペン(0.2) trans-1,3-ジクロロプロペン(0.2) 1,1,2-トリクロロエタン(0.6) テトラクロロエチレン(0.5) trans-1,2-ジクロロエチレン(1) 1,2-ジクロロプロパン(1) 1,4-ジクロロベンゼン(1) p, m-キシレン(1) o-キシレン(1)
- ・その他の項目 1,1-ジクロロエタン(1) 2,2-ジクロロプロパン(1) プロモクロロメタン(1) 1,1-ジクロロプロペン(1) ジブプロモメタン(1) プロモジクロロメタン(1) 1,3-ジクロロプロパン(1) ジブプロモクロロメタン(1) 1,2-ジブプロモエタン(1) 1,1,1,2-テトラクロロエタン(1) エチルベンゼン(1) スチレン(1) プロモホルム(1) イソプロピルベンゼン(1) 1,1,2,2-テトラクロロエタン(1) プロモベンゼン(1) 1,2,3-トリクロロプロパン(1) n-プロピルベンゼン(1) 2-クロロトルエン(1) 1,3,5-トリメチルベンゼン(1) 4-クロロトルエン(1) t-ブチルベンゼン(1) 1,2,4-トリメチルベンゼン(1) sec-ブチルベンゼン(1) 1,3-ジクロロベンゼン(1) 4-イソプロピルトルエン(1) n-ブチルベンゼン(1) 1,2-ジクロロベンゼン(1) 1,2-ジブプロモ-3-クロロプロパン(1) 1,2,4-トリクロロベンゼン(1) ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン(1) 1,2,3-トリクロロベンゼン(1)