

長崎県の河川における内分泌かく乱化学物質調査 (2003～2005年度)

古賀浩光・本村秀章・馬場強三

Survey of Environmental Endocrine Disruptors in River Water in Nagasaki Prefecture(2003～2005)

Hiromitsu KOGA, Hideaki MOTOMURA, and Tsuyomi BABA

Key words: environmental endocrine disruptors, river water

キーワード: 内分泌かく乱化学物質, 河川水

はじめに

本県では、内分泌かく乱化学物質について、平成12～14年度の3カ年で県内の主要な河川と海域の水および底質、地下水について概況調査を行った¹⁾²⁾³⁾。その調査結果及び、発生源の有無・利水状況を勘案し、その中から10河川を選定して河川水の定期モニタリングを平成15～17年度(2003～2005年度)の3年間に実施したので結果を報告する。

調査方法

1 調査地点、調査時期

図1に示す10河川の河川水について、豊水期(6～7月)と渇水期(11～12月)の年2回調査した。

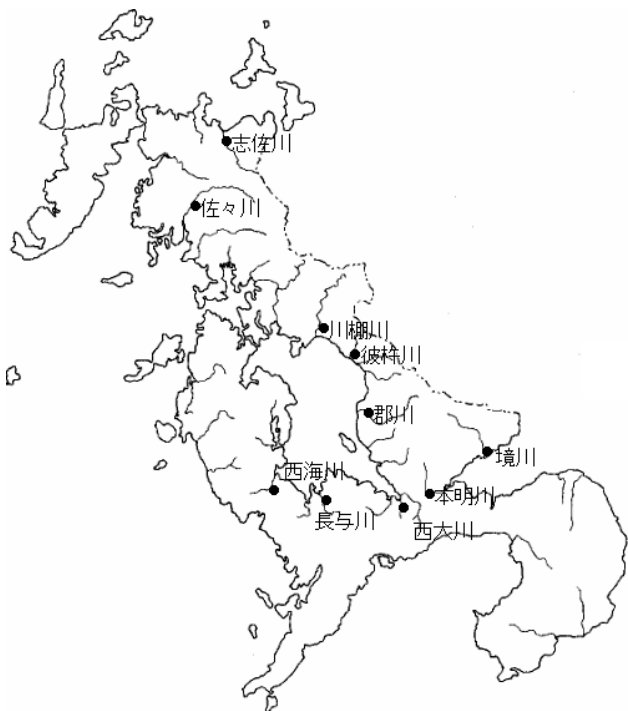


図1 調査地点

2 調査対象物質、測定方法

調査対象物質、測定方法を表1に示す。

測定方法については、フタル酸エステル類と、アルキルフェノール類、ビスフェノールA、クロロフェノール類については、環境庁水質保全局水質管理課編「外因性内分泌かく乱化学物質調査暫定マニュアル」に基づくが、一部改良を加えた。

有機スズ化合物については、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」の方法で測定を行った。

3 装置および測定条件

(1) フタル酸エステル類

GC/MS 装置 : HP5890(GC)/JEOL AX-505

キャピラリーカラム :

SUPELCO SPB-5(30m×0.25mm×0.25μm)

Oven : 50 (2min)-20 /min-180 (0min)

-5 /min-280 (3min)

(2) アルキルフェノール類、クロロフェノール類、ビスフェノールA

GC/MS 装置 : HP6890(GC)/HP5972A(MS)

キャピラリーカラム :

J&W DB-5MS(30m×0.25mm×0.25μm)

Oven : 60 (1min)-10 /min-280 (5min)

Flow : Constant flow 1.3ml/min

(3) 有機スズ化合物

GC/MS 装置 : HP5890(GC)/JEOL AX-505

キャピラリーカラム :

SUPELCO SPB-5(30m×0.25mm×0.25μm)

Oven : 60 (1min)-20 /min-130 (0min)

-10 /min-210 (0min)

-5 /min-300 (5min)

表1 調査物質と測定方法

調査物質		測定方法の概要
分析グループ	細目	
フタル酸エステル類	フタル酸ジ-エチル フタル酸ジ-n-プロピル フタル酸ジ-n-ブチル フタル酸ジ-n-ペンチル フタル酸ジ-n-ヘキシル フタル酸ヘンシル-n-ブチル アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル フタル酸ジシクロヘキシル フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	SPCメスフラスコを使用して、ヘキサンで抽出後、GC/MSで測定。
アルキルフェノール類・ビスフェノールA・クロフェノール類	2,4-ジクロロフェノール ヘンタクロロフェノール 4-n-オクチルフェノール 4-t-オクチルフェノール ノニルフェノール ビスフェノールA	塩酸酸性下でシクロメタン抽出後、ジエチル硫酸によるエチル化、アルカリ分解を行った。その後、ヘキサンで抽出、フロリジルPR(未活性)でクリーンアップを行いGC/MSで測定。
有機スル化合物	トリブチルスル トリフェニルスル	酢酸緩衝液でpH調整後、テトラエチルホウ酸ナトリウムを加えて誘導体化を行い、ヘキサンで抽出しフロリジルPR(未活性)でクリーンアップしGC/MSで測定。

調査結果

調査結果を表3に示す。

1 河川別ののべ検出物質数

河川別ののべ検出物質数は西大川が最も多く、9、長与川と境川が各 2、その他の河川は検出しなかった。(図2)

検出した物質としては、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、4-t-オクチルフェノール、ノニルフェノール、ビスフェノール A の4物質を検出した。

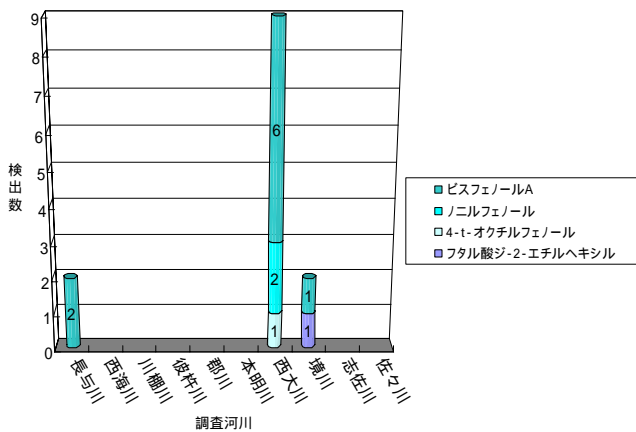


図2 河川別検出物質数

2 調査物質別の検出数

調査物質別ののべ検出数はビスフェノールAが 9、ノニルフェノールが 2、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルと4-t-オクチルフェノールが各 1、その他の物質は検出しなかった。(図3)

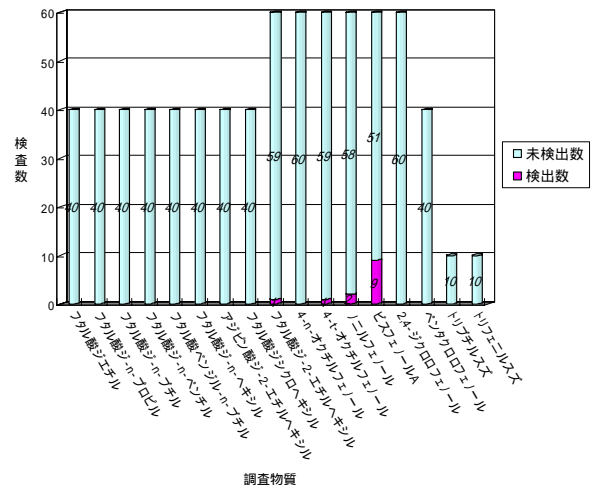


図3 調査物質別検出数

3 季節別ののべ検出数

豊水期はのべ 5 物質、濁水期はのべ 8 物質を検出した。(図4)

物質別では、ビスフェノールAは豊水期 4 検体、濁水期 5 検体、ノニルフェノールは豊水期 1 検体、濁水期 1 検体で検出し、両物質とも大きな差はなかった。

一方、4-t-オクチルフェノールとフタル酸ジ-2-エチルヘキシルは濁水期各 1 検体から検出し、豊水期の検体からは検出しなかった。

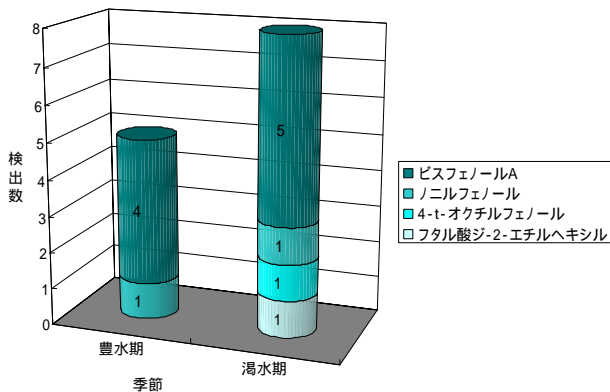


図4 季節別ののべ検出数

考察

1 河川別ののべ検出物質数

調査物質を検出した河川は 3 河川で、西大川の検出数が最も多かった。西大川は河川流量が少ないため、流入水の影響を受けやすいと考えられる。

2 季節別ののべ検出数

検出数は、豊水期より濁水期が多い。濁水期でも豊水期でも検出された西大川のビスフェノール A(濁水期 3、豊水期 3)を除いて考えると、のべ検出数は豊水期 2、濁水期 5 となり、差が明確になる。

一般に濁水期は河川の流量が減少するため化学物質の濃度が高い傾向があると考えられる。

3 検出濃度

環境省では、魚類に対する内分泌かく乱作用が確認された物質について、「魚類に対する予測無影響濃度」を設定している。今回調査した物質では、ノニルフェノール、4-オクチルフェノール、ビスフェノール A に設定されているが、検出した濃度は「魚類に対する予測無影響濃度」以下であった。(図5、図6)

ビスフェノール A については、長与川と境川は検出限界付近の低濃度であったが、西大川は濃度変動が大きく、最大 1.4 $\mu\text{g/L}$ の濃度を検出した。

西大川は流量が少ないため、ビスフェノール A の負荷量と流量の変動に伴い、検出濃度の変動が生じていると考えられる。

ノニルフェノール、4-オクチルフェノールについては、いずれも西大川で検出したが、検出限界付近の低濃度であった。「魚類に対する予測無影響濃度」との比較では、ノニルフェノールについては最大でも 1/5 程度、4-オクチルフェノールについては 1/100 程度であった。

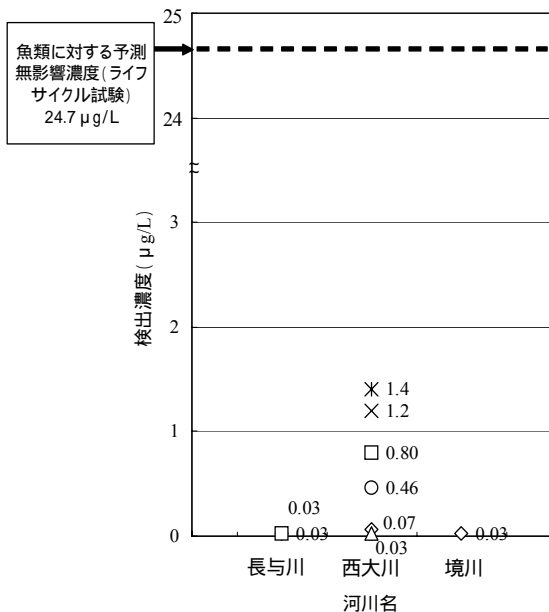


図5 検出濃度(ビスフェノール A)

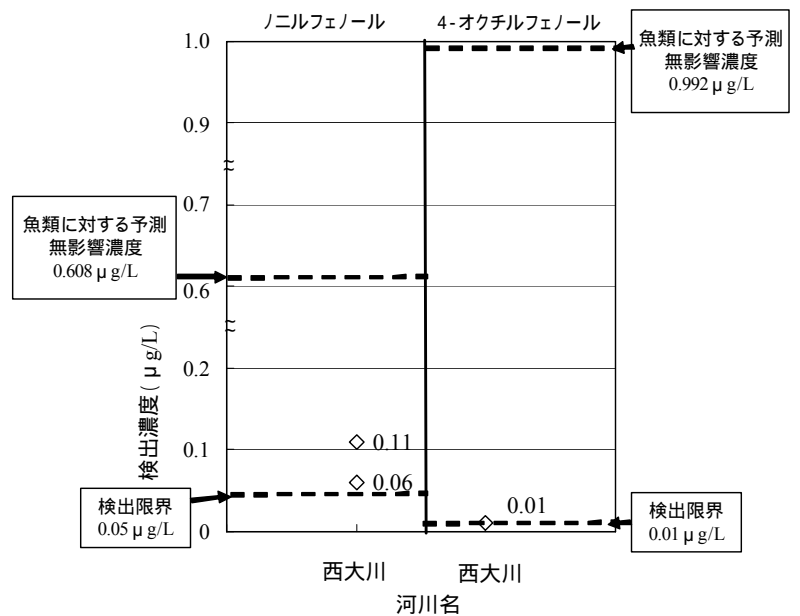


図6 検出濃度(4-オクチルフェノール、ノニルフェノール)

4 全国調査との最大検出濃度・検出率の比較

本調査における最大検出濃度と検出率を、環境省が平成 14 年度と平成 15 年度に実施した「内分泌かく乱化学物質における環境実態調査」⁴⁾⁵⁾と比較した。(表2)

なお、本調査とは検出下限が異なるので、本調査の検出下限に合わせて検出率を再集計した。

その結果、最大検出濃度・検出率とも本調査が低かった。

表2 調査結果まとめ

調査対象物質	今回の調査結果		平成14～15年度環境省実態調査 ⁴⁾⁵⁾	
	最大検出濃度	検出率(%)	最大検出濃度	検出率(%)
フタル酸ジ 2-エチルヘキシル	1.1	1.7	9.1	18.7
4-tert-ブチルフェノール	0.01	1.7	0.92	44.6
ニルフェノール	0.11	3.3	8.4	37.3
ビスフェノール A	1.4	15.0	19	52.4

ま と め

今回、長崎県内の 10 河川を対象とし、内分泌かく乱化学物質の疑いがあるとされている数種の物質について濃度の調査を行った。

検出した物質はビスフェノール A が最も多く、検出した河川も 3 河川で、特に西大川は 6 回の調査すべてで検出した。

検出した濃度については、環境省が設定した「魚類に対する予測無影響濃度」を越えた河川はなかったが、河川によっては濃度の変動が大きいことから、今後も各河川の濃度変動を調査する必要があると思われる。

参 考 文 献

- 1) 若松大輔,他:環境ホルモン実態調査結果(2000 年度),長崎県衛生公害研究所報,46,63～65(2000)
- 2) 平成 13 年度内分泌攪乱化学物質実態調査結果,長崎県衛生公害研究所報,47,134～137(2001)
- 3) 本村秀章,他:長崎県における内分泌攪乱化学物質実態調査(2001～2002 年度),長崎県衛生公害研究所報,48,112～118(2002)
- 4) 環境省環境管理局水環境部企画課「平成14年度内分泌かく乱化学物質における環境実態調査結果(水環境)」
- 5) 環境省環境管理局水環境部企画課「平成 15 年度内分泌かく乱化学物質における環境実態調査結果(水環境)」

