

資料

神奈川県内の公共用水域における化学物質環境モニタリング (VI)

小倉光夫, 飯田勝彦, 三村春雄, 浜村哲夫, 安部明美, 伏脇裕一, 斎藤和久
(水質環境部)

Technical Paper

Monitoring of Chemicals in Rivers of Kanagawa Prefecture (VI)

Mitsuo OGURA, Katsuhiko IIDA, Haruo MIMURA, Tetsuo HAMAMURA, Akemi ABE,
Yuichi HUSHIWAKI, Kazuhisa SAITOU
(Water Quality Division)

キーワード：化学物質、環境モニタリング、水質汚濁、底質

1. はじめに

化学物質はその種類、使用量ともに増加の一途をたどっており、その中には自然界では分解されず、環境中への蓄積を懸念される物質も多い。環境庁では昭和49年度以来、化学物質環境安全性総点検調査を実施し、化学物質による全国的な汚染状況の把握に努めている。神奈川県においても、化学物質による環境汚染の未然防止を図るため、公共用水域における汚染実態のモニタリングを計画的に実施してい

る。本報告では、既報^{1)~6)}に引き続き平成9年度の調査結果の概要を報告する。

2. 調査方法

2.1 調査対象物質の選定

調査対象物質は県内の使用実態（平成2年度化学物質使用実態調査報告書）等からみて水域を汚染する恐れのある物質を逐次選定した。調査対象物質を表1に示した。

表1 調査対象物質

対象物質選定の考え方	調査対象物質	備考（理由）
「神奈川県環境安全管理指針」の特定管理物質に該当する物質で、県内での使用量が多く国の調査で検出されている物質	1 臭化メチル 2 エピクロロヒドリン 3 イソホロン 4 キノリン 5 非イオン界面活性剤 6 1,4 ジオキサン	重点取組物質 ^{a)} 、検出実績 ^{b)} 重点取組物質 重点取組物質、検出実績 重点取組物質、検出実績 使用量多い 指定化学物質、検出実績
農薬類	7 キントゼン(PCNB) 8 クロルピリホス 9 モリネート	重点取組物質、検出実績 水質評価指針農薬 ^{c)} 、重点取組物質 水質評価指針農薬、重点取組物質
水質環境保全上問題とされている物質	10 陽イオン界面活性剤 11 2,4,6-トリクロロフェノール 12 パナジウム 13 ベンゾ (a)ピレン 14 フルオランテン	県民からの要請 重点取組物質、検出実績 重点取組物質 重点取組物質、検出実績 重点取組物質、検出実績

a) PRTR パイロット事業対象化学物質

b) 化学物質と環境

c) 平成6年 環水土第86号

2.2 調査地点及び試料

調査河川は相模川、酒匂川及び境川の3河川である。相模川と酒匂川は、神奈川県民の重要な飲料水源であり、境川は東京都と神奈川県の境から相模原市、大和市、横浜市、藤沢市を流れる典型的な都市河川である。調査地点は図1に示すとおりで、相模川の境川橋、相模大橋、寒川取水堰、酒匂川の谷峨、飯泉取水堰及び境川の鶴間橋、境川橋の7地点で試料を採取した。河川水は7地点のほぼ流心部でステンレス製バケツを用い、分析項目に応じ褐色ビン及びBODビンなどにそれぞれ採水した。底質は各河川の下流部の寒川取水堰、飯泉取水堰及び境川橋の3地点で、エクマンバージ採泥器で採取した。

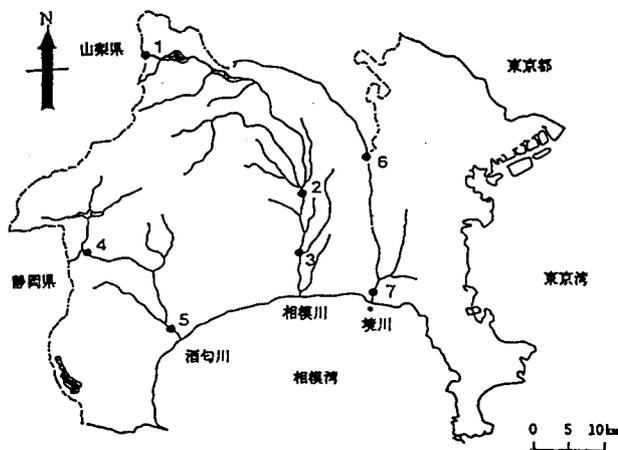


図1 調査地点

2.3 調査時期

調査は夏と冬の2回行った。

夏期：平成9年9月2日。但し、農薬3物質は使用時期を考慮して7月22日に行った。

冬期：平成10年1月28日

2.4 分析方法

分析は対象物質の特性、前処理法、検出器の選択性及び感度などを考慮し、グループ分けして行った。分析方法の概要を図2に示す。なお、臭化メチル、陽イオン界面活性剤は底質については、分析は行わなかった。

3. 結果と考察

3.1 検出された化学物質

河川水、底質から検出された物質とその濃度をそれぞれ表2、3に示す。

河川水では1,4-ジオキサン、バナジウムは全地点で、非イオン界面活性剤は3地点で、イソホロンは2地点で検出され、その他10物質は検出されなかった。

また、底質中ではイソホロン、バナジウム、ベンゾ(a)ピレン及びフルオランテンが全地点で、キノリン及び非イオン界面活性剤も一部の地点で検出された。

このうち、1,4-ジオキサンは平成8年度も河川水中に全地点で検出されており⁹⁾、その濃度は0.2～3.1 $\mu\text{g}/\ell$ で、9年度(0.1～2.6 $\mu\text{g}/\ell$)とほぼ同一濃度レベルであった。また、その濃度は8、9年度共夏期に比べ冬期に高くなる傾向が見られた。1,4-ジオキサンは、各種溶剤や1,1,1-トリクロロエタンの安定剤として用いられてきたが、その毒性から昭和62年に指定化学物質に指定された。平成元年度から全国の公共用水域で調査が行われ、水質に汚染が認められている。一方、底質では平成8年度に引き続き、9年度も不検出であった。

バナジウムは河川水中に5～37 $\mu\text{g}/\ell$ 検出された。その濃度は夏期、冬期共に同一濃度レベルであった。河川水中のバナジウム濃度は、0.2～300 $\mu\text{g}/\ell$ と言われており⁹⁾、普遍的に検出される元素である。一方、底質中のバナジウムは全地点で94～160 $\mu\text{g}/\text{g}$ 検出された。地殻中の存在量は135 $\mu\text{g}/\text{g}$ と言われており⁹⁾、また神奈川県内の底質中のバナジウム濃度は59.1～232 $\mu\text{g}/\text{g}$ (平均145 $\mu\text{g}/\text{g}$)と報告されている⁹⁾。従って、今回の調査結果は、前記報告値⁹⁾の範囲内の濃度であることが判った。なお、バナジウムは高速度鋼やチタン合金等の合金材、触媒、半導体やセラミックスの製造原料などに使われている。

非イオン界面活性剤は河川水から4～19 $\mu\text{g}/\ell$ (3地点)、底質から0.2～1.7 $\mu\text{g}/\text{g}$ (2地点)検出された。8年度の濃度はそれぞれ2～34 $\mu\text{g}/\ell$ (7地点)、3～19 $\mu\text{g}/\ell$ (3地点)であり⁹⁾、9年度は8年度に比べ濃度、検出頻度とも減少していた。非イオン界面活性剤は、洗浄剤、乳化剤、柔軟剤などの幅広い用途に用いられている。

イソホロン(3,5,5-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-オン)は河川水では境川2地点で0.03～0.06 $\mu\text{g}/\ell$ 、底質では3地点共0.0023～0.044 $\mu\text{g}/\text{g}$ 検出された。環境庁が行った全国調査(平成7年度)⁹⁾では、水質中に0.031～0.048 $\mu\text{g}/\ell$ (165地点中5地点で検出)、底質中に0.00014～0.81 $\mu\text{g}/\text{g}$ (154地点中97地点で検出)検出された。今回の調査結果は、水質では全国調査とほぼ同一濃度レベルであった。しかし、底質では、全国調査の中で最高濃度(0.81 $\mu\text{g}/\text{g}$)を示した1地点を除くとその濃度範囲は、0.00014～0.0073 $\mu\text{g}/\text{g}$ であり、これと比較して寒川及び飯泉取水堰で検出された0.044、0.034 $\mu\text{g}/\text{g}$ は高い濃度であると言える。従って、底質については今後一定期間において環境調査を行い、その推移を監視する必要があると考えられる。イソホロンは塗料、缶コーティング、農薬やポリウレタン原料のイソホロンジアミンなど

の合成原料に使用されている。

ベンゾ(a)ピレン及びフルオランテンは底質からは全地点で検出されたが、河川水からは不検出であった。平成1、2年度に行った環境モニタリング調査¹⁾では、底質中にベンゾ(a)ピレン0.0019～0.054 μg/g、フルオランテン0.0055～0.125 μg/gが検出されており、その結果と比較して9年度(それぞれ0.0036～0.041、0.0076～0.13 μg/g)も同一濃度レベルであった。フルオランテンは染料中間体として用いられる。ベンゾ(a)ピレンは自動車排ガス、たばこの煙、

その他燃焼に伴う排ガス中に広く存在しており、非意図的な生成物である。

キノリンは2地点の底質のみから検出され、その濃度は0.0006～0.0023 μg/gであった。キノリンは、環境庁の全国調査(平成3年度)では、水質からは不検出(<0.1 μg/l 36地点)であったが、底質では0.006 μg/g(39地点中2地点)検出されていた。キノリンは農薬、医薬、界面活性剤や清缶剤用インヒビターなどの用途に使用されている。

(河川水)

- 1.臭化メチル … ヘキサン抽出 → GC/ECD
- 2.エピクロロヒドリン…固相抽出→PS-2ジクロロメタン脱離
(PS-2+AC-1)→AC-1アセトン脱離 →濃縮→GC/MS
- 3.イソホロン… 固相抽出(PS-2)→アセトン脱離→GC/MS
- 4.キノリン…固相抽出(PS-2)→アセトン脱離→GC/MS.
- 5.非イオン界面活性剤… 酢酸エチル抽出→メタノール転溶→イオン交換→濃縮→臭素化→水溶解
→二硫化炭素抽出 → GC/FID
- 6.1,4-ジオキサン…固相抽出(AC-1)→アセトン脱離→GC/MS
- 7.キントゼン… 固相抽出(PS-2)→アセトン脱離→GC/FTD
- 8.クロルピリホス…固相抽出(PS-2)→アセトン脱離→GC/FTD
- 9.モリネート… 固相抽出(PS-2)→アセトン脱離→GC/FTD
- 10.陽イオン界面活性剤…イオン交換→オレンジII→クロロホルム抽出→吸光光度法
- 11.2,4,6-トリクロロフェノール…固相抽出(PS-2)→アセトン脱離→GC/ECD
- 12.バナジウム…加熱分解→ICP質量分析法
- 13.ベンゾ(a)ピレン…固相抽出(C₁₈)→アセトニトリル脱離→HPLC
- 14.フルオランテン…固相抽出(C₁₈)→アセトニトリル脱離→HPLC

(底質)

- 2.エピクロロヒドリン…試料10g →塩化ナトリウム→ジクロロメタン抽出2回→クリーンアップ(PS-2)
→GC/MS
- 3.イソホロン…試料20g →循環式水蒸気蒸留(中性、アルカリ性) →ヘキサン捕集→GC/MS
- 4.キノリン… 試料20g →循環式水蒸気蒸留(中性、アルカリ性) →ヘキサン捕集→GC/MS
- 5.非イオン界面活性剤… 試料10g →メタノール還流抽出→クリーンアップ→濃縮→イオン交換
→濃縮→臭素化→水溶解→二硫化炭素抽出→GC/FID
- 6.1,4-ジオキサン… 試料10g →塩化ナトリウム→ジクロロメタン抽出2回→クリーンアップ(PS-2)→GC/MS
- 7.キントゼン… 試料10g →アセトン振とう抽出、超音波抽出→ヘキサン転溶→濃縮→GC/FTD
- 8.クロルピリホス… 試料10g →アセトン振とう抽出、超音波抽出→ヘキサン転溶→濃縮→GC/FTD
- 9.モリネート… 試料10g →アセトン振とう抽出、超音波抽出→ヘキサン転溶→濃縮→GC/FTD
- 11.2,4,6-トリクロロフェノール…試料10g →循環式水蒸気蒸留→ヘキサン捕集→メチル化→GC/MS
- 12.バナジウム… 試料1g →硝酸、塩酸加熱分解→ICP発光分析法
- 13.ベンゾ(a)ピレン…試料10g →エタノール/ベンゼン超音波抽出→ヘキサン転溶→クリーンアップ(シリカ)
→アセトニトリル転溶 →HPLC
- 14.フルオランテン…試料10g →エタノール/ベンゼン超音波抽出→ヘキサン転溶→クリーンアップ(シリカ)
→アセトニトリル転溶 →HPLC

図2 分析方法の概要

表2 河川水中に検出された化学物質の濃度

($\mu\text{g/l}$)

	調査日	相模川			酒匂川		境川		定量限界
		1 境川橋	2 相模大橋	3 寒川取水堰	4 谷峨	5 飯泉取水堰	6 鶴間橋	7 境川橋	
イソホロン	9/2	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.06	<0.02	0.02
	1/28	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.03	
非イオン界面活性剤	9/2	<2	<2	<2	7	<2	19	4	2
	1/28	<2	<2	<2	<2	<2	6	<2	
1,4-ジオキサン	9/2	0.1	0.2	0.3	0.3	0.2	1.1	1.9	0.1
	1/28	0.3	0.4	0.3	1.3	0.4	1.2	2.6	
バナジウム	9/2	31	14	12	23	36	8	11	0.04
	1/28	37	12	14	23	24	5	13	

表3 底質中に検出された化学物質の濃度

($\mu\text{g/g}$)

	調査日	寒川取水堰	飯泉取水堰	境川橋	定量限界
イソホロン	9/2	0.0023	0.034	0.0023	0.0002
	1/28	0.044	0.0027	0.0030	
キノリン	9/2	<0.0002	<0.0002	<0.0002	0.0002
	1/28	0.0023	0.0006	<0.0002	
非イオン界面活性剤	9/2	1.7	<0.1	<0.1	0.1
	1/28	0.2	<0.1	0.5	
バナジウム	9/2	100	110	160	2
	1/28	110	140	94	
ベンゾ(a)ピレン	9/2	0.018	0.0036	0.0083	0.0006
	1/28	0.041	0.011	<0.0006	
フルオランテン	9/2	0.045	0.0076	0.017	0.0004
	1/28	0.13	0.041	0.010	

3.2 検出されなかった化学物質

エピクロロヒドリン(3-クロロ-1,2-エポキシプロパン)、キントゼン(ペンタクロロトルエン)、クロルピリホス(オキシ酸O, O-ジエチル-3,5,6-トリクロロ-2-ピリジル)、モリネート(S-エチルヘキサヒドロ-1H-アゼピリン-1-カルボチオエート)、2,4,6-トリクロロフェノールでは水質、底質とも不検出であった。また、臭化メチル及び陽イオン界面活性剤は水質では不検出であった。なおこれら2物質は、底質については適当な分析方法が見当たらなかったため、分析は行わなかった。これらの化学物質とベンゾ(a)ピレン及びフルオランテンについて環境庁が行った全国調査の調査結果を表4に示す。

また、それらの用途は次の通りである。

エピクロロヒドリン；エポキシ樹脂、合成グリセリン、界面活性剤、イオン交換樹脂などの原料、繊維処理剤、可塑剤、安定剤、殺虫殺菌剤、医薬品原料など。

キントゼン、クロルピリホス及びモリネート；殺菌や殺虫剤、除草剤。

2,4,6-トリクロロフェノール；染料中間体、殺菌剤や木材防腐剤等。

臭化メチル；食糧及び土壌くん蒸剤、有機合成原料。

陽イオン界面活性剤；乳化剤、繊維、毛髪、合成樹脂の柔軟剤、消毒用洗浄剤など。

表4 検出されなかった化学物質の環境庁全国調査との比較

	平成9年調査		環境庁全国調査		
	河川水 (μ g/l)	底質 (μ g/g.dry)	調査年	水質 検出割合 検出範囲 (μ g/l)	底質 検出割合 検出範囲 (μ g/g.dry)
臭化メチル	<5	-	S51	0/60	-
エピクロロヒドリン	<0.5	<1	S61	0/27	0/27
2,4,6-トリクロロフェノール	<0.1	<0.001	S53	0/21	1/21 0.0008
キントゼン	<0.1	<0.5	H3	0/57	0/51
クロルピリホス	<0.1	<0.5	H2	0/24	9/24 0.0074 ~ 0.033
モリネート	<0.1	<0.5	H4	1/42 0.077	1/42 0.0037
陽イオン界面活性剤	<200	-	-	-	-
ベンゾ(a)ピレン	<0.006	(検出)*	H1	0/153	122/134 0.005 ~ 3.7
フルオランテン	<0.004	(検出)*	H1	0/159	115/159 0.01 ~ 5.5

* ; 表3参照

4. おわりに

本報告は平成9年度化学物質環境モニタリング調査(公共用水域)の結果をとりまとめたものである。

14物質の調査を行い、イソホロン、バナジウムなど7物質が水質、底質から検出され、エピクロロヒドリンなど7物質は不検出であった。

化学物質の種類は非常に多く、有害性に関する情報も増えている。また、内分泌かく乱化学物質などによる生物、生態系への影響も懸念されている。従って、今後も計画的に効率的なモニタリング調査を行っていくことが重要である。

参考文献

- 1) 飯田勝彦, 安部明美, 杉山英俊, 伏脇裕一, 鷺山享志, 山崎宣明; 神奈川県環境科学センター研究報告、14、16 (1991)。
- 2) 鷺山享志, 飯田勝彦, 小倉光夫, 浜村哲夫, 杉山英俊, 安部明美, 伏脇裕一; 神奈川県環境科学センター研究報告、15、46(1992)
- 3) 安部明美, 飯田勝彦, 小倉光夫, 浜村哲夫, 杉山英俊, 伏脇裕一, 三島聡子; 神奈川県環境科学センター研究報告、16、28(1993)
- 4) 浜村哲夫, 飯田勝彦, 小倉光夫, 杉山英俊, 安部明美, 伏脇裕一, 三島聡子; 神奈川県環境科学センター研究報告、17、25(1994)
- 5) 飯田勝彦, 小倉光夫, 三村春雄, 浜村哲夫, 安部明美, 伏脇裕一, 斎藤和久; 神奈川県環境科学センター研究報告、20、65(1997)
- 6) 日本水道協会: 上水試験方法解説編、P309(1993)
- 7) 地質調査所技術部化学課: 地球化学的試料の科学分析法I、p238(1976)
- 8) 小倉光夫, 橋本直子; 神奈川県環境科学センター研究報告、16、1(1993)
- 9) 環境庁環境保健部環境安全課: 化学物質と環境、平成8年12月
- 10) 環境庁環境保健部環境安全課: 化学物質と環境、平成4年12月