

報告

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(Ⅳ)

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
(水質環境部)

Note

Monitoring of Organic Chemicals in Rivers of Kanagawa Prefecture(Ⅳ)

Tetsuo HAMAMURA, Katsuhiko IIDA, Mitsuo OGURA, Hidetosi SUGIYAMA, Akemi ABE,
Yuichi HUSIWAKI and Satoko MISIMA
(Water Quality Division)

1. はじめに

近年における産業の発展に伴い、化学物質は種類、使用量ともに増加の一途をたどっており、しかも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が、本県にはこの調査地点が選定されていないため実態が把握できていない。そこで神奈川県では、計画的に監視を実施する事により、化学物質による環境汚染の未然防止を図り、公共用水域における汚染実態を把握するため、化学物質環境モニタリング調査を実施している。本報告では、既報¹⁾⁻³⁾に引き続き平成5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

平成5年3月8日付けで、18年ぶりに環境基準が改正され新たに15項目が追加された。さらに、人の健康の保護に関連する物質ではあるが、公共用水域等に於ける検出状況からみて、現時点では直ちに環境基準項目とせず、引き続き知見の集積に努めるべきと判断されるものについては、「要監視項目」として位置付け継続して公共用水域等の水質測定を行い、その推移を把握すべき項目として25項目が選定された。今回、その25項目のうち過去の化学物質環境モニタリング調査で未調査の11項目(番号1~11番)、及び昨年調査で検出され、再調査を行う

必要のある2項目(番号12,13番)の計13項目を選定した。調査物質を以下に示す。これらの物質は、A(化学物質環境安全管理指針項目、または使用量の多い物質)、B(農薬)、C(環境汚染が懸念される物質)の3グループにわけられる。

調査物質

A. 化学物質環境安全管理指針項目または使用量の多い物質

1. アンチモン
- B. 農薬
2. イソキサチオン(殺虫剤)
3. オキシ銅(殺菌剤)
4. プロピザミド(除草剤)

5. ジクロロボス(DDVP・殺虫剤)
6. フェノブカルブ(BPMC・殺虫剤)
7. イプロベンホス(殺菌剤)
8. クロロタロニル(殺菌剤)
9. イソプロチオラン(殺虫剤)

C. 環境汚染が懸念される物質

10. ほう素
11. モリブデン
12. リン酸トリス(2-クロロエチル)：(TCEP)
13. リン酸トリス(プトキシエチル)：(TBXP)

なお、13物質に関する情報を、表1⁴⁾⁻⁶⁾にまとめた。

表1 調査対象物質の情報

物質名	イソキサチオン Cl ₃ H ₁₆ NO ₄ PS	イソプロチオラン Cl ₂ H ₁₈ O ₄ S ₂	イプロベンホス Cl ₃ H ₂₁ O ₃ PS	クロロタロニル (CN) ₂ C ₆ (Cl) ₄
別名、略称			キタジンp IBP	ダコニール TPN
物理化学的性状	微黄色の液体 水に難溶 有機溶媒に易溶 分子量 313.33 融点℃ -- 沸点℃ 160	白色結晶性の粉末 水に難溶 有機溶媒に易溶 土壤に長く残留 分子量 290.40 融点℃ 50~54.5 沸点℃ 167~179	無色透明の液体 不揮発性 水に難溶 紫外線に不安定 分子量288.35~288.37 融点℃ 22.5~23.8 沸点℃ 126	白色結晶 水に難溶 紫外線に安定 微生物により分解可能 分子量 265.91 融点℃ 250~251 沸点℃ 350
用途	殺虫剤 防虫剤 防汚剤	殺菌剤 防かび剤	殺虫剤 防虫剤 防汚剤	殺虫剤 防虫剤 防汚剤
生産量	平成2 農薬年度 原体生産量 267 t 原体輸出量 18 t	平成2 農薬年度 原体生産量 7,232 t 原体輸出量 4,210 t	平成2 農薬年度 原体生産量 1,174 t	平成2 農薬年度 原体生産量 4,387 t 原体輸出量 2,705 t
毒性	急性ラット経口： LD50 112mg/kg	急性ラット経口： LD50 1190mg/kg	急性ラット経口： LD50 490mg/kg	急性ラット経口： LD50 10000mg/kg ACGIH許容濃度： 5mg/m ³
発ガン性評価				IARC：3 EPA：D
分析法	GC-NPD	GC-ECD	GC-NPD	GC-NPD
環境データ				1977 水質 2/2 <10 底質 2/2 <0.1
法規制	水道法、農薬取締法、 ゴルフ場使用農薬に係る 暫定指導指針、毒物 及び劇物取締法	水道法、農薬取締法、 ゴルフ場使用農薬に係る 暫定指導指針	水道法、農薬取締法	水道法、農薬取締法、 ゴルフ場使用農薬に係る 暫定指導指針、毒物 及び劇物取締法、廃棄物 処理法

物質名	ジクロロボス C ₄ H ₇ Cl ₂ O ₄ P	プロミザミド Cl ₂ (C ₆ H ₃) CONHC (CH ₃) ₂ CCH	フェノブカルブ (OCONHCH ₃)C ₆ H ₄ CH (CH ₃)CH ₂ CH ₃	オキシシン銅 Cl ₈ H ₁₂ CUN ₂ O ₂
別名、略称	DDVP	KERB	バッサ BPMC	ビス(8-キノリライト) 銅
物理化学的性状	淡黄色の液体 特異臭 土壌吸着性低 分子量 220.98	白色結晶 水に難溶 土壌中の持続性長 分子量 256.1~256.14 融点℃ 630~630.5 沸点℃ 1380~1635	無色の結晶 水に難溶 有機溶媒に可溶 水中 の残留性高 分子量 207.3 融点℃ 32 沸点℃ 112~113	黄緑色の粉末 水、有 機溶媒に難溶 熱、光 に安定 分子量 351.9
用途	殺虫剤 防虫剤	除草剤	殺虫剤 防虫剤	殺菌剤 防かび剤
生産量	平成2 農薬年度 原体生産量 1,195 t	平成2 農薬年度 推定流通量 26.6 t	平成2 農薬年度 原体生産量 1,183 t	平成2 農薬年度 原体生産量 457 t 国内流通量 560 t
毒性	急性ラット経口： LD50 17mg/kg ACGIH許容濃度： 0.5mg/m ³	急性ラット経口： LD50 3350mg/kg	急性ラット経口： LD50 350mg/kg	急性ラット経口： LD50 9930mg/kg
発ガン性評価	IARC：2B EPA：B2			
分析法	GC-NPD	GC-NPD	GC-NPD	HPLC
環境データ	1983 水質 1/2 ppb <0.1 底質 2/2 ppm <0.005-0.031 大気 ng/m ³		1988 水質 1/3 <0.4 底質 2/3 <0.0103 大気 3/3 7.7-48	
法規制	水道法、農薬取締法、 毒物及び劇物取締法、 廃棄物処理法	水道法、農薬取締法、 ゴルフ場使用農薬に係 る暫定指導指針、廃棄 物処理法	水道法、農薬取締法	水道法、農薬取締法、 ゴルフ場使用農薬に係 る暫定指導指針、廃棄 物処理法、農用地土壌 汚染防止法、水質汚濁 防止法、下水道法

物質名	モリブデン Mo	ホウ素 B	アンチモン Sb	リン酸トリス(2-クロロエチル) (ClCH ₂ CH ₂ O)3P=O
別名、略称				トリ(クロロエチル)ホスフェート TCEP
物理化学的性状	還元体は灰色粉末 極めて安定 分子量 95.94 融点℃ 2610~2622 沸点℃ 4800~4825	黒色の硬い固体 常温空气中で安定 高温下で激しく燃焼 分子量 10.81 融点℃ 2150~2300 沸点℃ 2550	常温における安定型は銀白色の結晶 水素化物、ハロゲン化物は揮発性 分子量 121.75 融点℃ 630~630.5 沸点℃ 1380~1635	無色の液体 水にほとんど不溶 分子量 285.49 融点℃ -20 沸点℃ 210
用途	合成中間体 顔料 塗料 触媒 電子工業材料 潤滑剤	合成中間体 脱酸素剤	医薬、医薬中間体、電子工業材料、メッキ合金	塩化ビニル ポリウレタンホーム ポリエステル用難燃剤
生産量	平成元年度 生産量 707 t	平成元年度 輸入量(ホウ酸)27,000 t (ホウ砂)64,500 t	平成元年度 五酸化アンチモン 約300 t 三酸化アンチモン 10,300 t	生産量 16,690 t
毒性	急性ラット経口： LD50 70mg/kg	急性ラット経口： LD50 650mg/kg	急性ラット経口： LD50 7000mg/kg ACGIH許容濃度： 0.5mg/m ³	急性ラット経口： LD50 1410mg/kg
発ガン性評価				
分析法	フレイムレス原子吸光法	ICP発光分光法	水素化物発生原子吸法	GC-NPD
環境データ 水質 ppb 底質 ppm 大気 ng/m ³		1988 大気 1/1 <0.03-0.84		1978 水質 3/108 0.09 底質 0/108 — 魚類 9/93 0.005~0.14
法規制	水道法	水道法	水道法、毒物及び劇物取締法	下水道法、

物質名	リン酸トリス(ブトキシエチル) ((CH ₃ (CH ₂) ₃ O)(CH ₂) ₂) ₃ P=O
別名、略称	トリブトキシエチルホスフェート TBXP
物理化学的性状	微黄色液体 プチルアルコール臭 水溶解度 0.11% 分子量 398.54 融点℃ -70 沸点℃ 222
用途	合成ゴム用耐寒可塑剤 消泡剤用添加剤
生産量	生産量 16,690 t
毒性	急性ラット経口： LD50 3000mg/kg
発ガン性評価	
分析法	GC-NPD
環境データ	1975 水質 1/4 ppb <0.02-0.5 底質 4/4 ppm <0.22-0.54 1978 大気 2/4 ng/m ³ <0.005-1.5
法規制	消防法、下水道法

注：発ガン性評価

〈IARC発ガン性評価〉

1. ヒトに対する発ガン性の十分なデータがある物質。
- 2 A. 動物実験で、発ガン性を証明する十分なデータがあり、ヒトに対する発ガンの可能性が高い物質。
- 2 B. 動物実験で、発ガン性を証明する限られたデータがあり、ヒトに対する発ガンの可能性のある物質。
3. ヒトにたいする発ガン性の評価がされていない物質。

〈EPA発ガン性評価〉

- A. ヒトに対する発ガン性の十分なデータがある物質。
- B 1. 動物実験で発ガン性を証明する十分なデータがあり、ヒトに対する発ガン性の可能性のある物質。
- B 2. 動物実験で発ガン性を証明する十分なデータがあるが、ヒトに対しては限られたデータだけか、データが不十分な物質。
- C. 動物実験で発ガン性を証明する限られたデータがあるが、ヒトに対してはデータが不十分な物質。
- D. 動物実験でも、ヒトに対してもデータが不十分な物質。

2.2 調査地点

調査河川は、次に示す3河川、調査地点は計7地点である。調査地点を図1に示す。

相模川――1.境川橋、2.相模大橋、3.寒川取水堰

酒匂川――4.谷峨橋、5.飯泉取水堰

境川――6.鶴間橋、7.境川橋

相模川、酒匂川は水道水源として重要であり、また境川は典型的な都市型河川である。

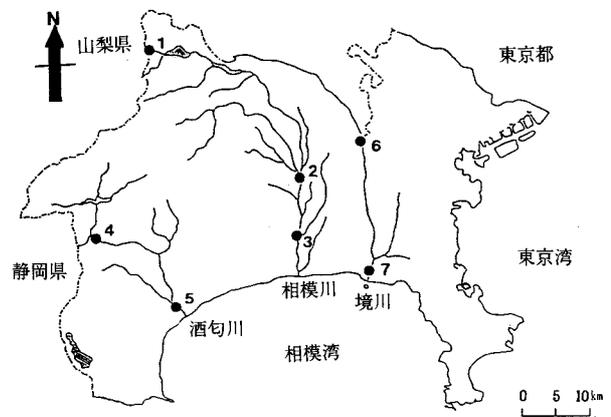


図1 調査地点

分析は、分析対象物質の特性、前処理、検出器の選択性及び感度等を考慮し、以下のグルーピングによって行った。

1. ジクロロメタン抽出(試料500ml)－脱水－KD濃縮－GC-NPD ジクロロボス、フェノブカルブ、プロピザミド、クロロタニル、イプロベンホス、イソキサチオン
2. ジクロロメタン抽出(500ml)－脱水－KD濃縮－ヘキサン転溶－GC-ECD イソプロチオラン
3. 固相抽出(500ml)－アセトニトリル溶出－HPLC オキシモン
4. 加熱分解(硫・硝酸分解)(50ml)－水素化物発生原子吸光法 アンチモン
5. ICP発光分光法 ほう素
6. 加熱分解(塩酸分解)(試料50ml)－フレイムレス原子吸光法 モリブデン
7. 固相抽出(試料250ml)－ジクロロメタン溶出－乾固－アセトン再溶解－GC-NPD リン酸トリス(2-クロロエチル)
リン酸トリス(ブトキシエチル)

(底質)

1. アセトン抽出(試料10g)－Na₂SO₄溶液添加－ジクロロメタン抽出－脱水－KD濃縮－ヘキサン転溶－フロジリクロマト * 1
* 2
 - * 1－35%エチルエーテル／ヘキサン溶出－KD濃縮－GC-NPD フェノブカルブ、イソキサチオン、クロロタニル、イプロベンホス
 - * 2－20%アセトン／ヘキサン溶出－KD濃縮－GC-NPD ジクロロボス
GC-ECD イソプロチオラン
2. 加熱分解(塩酸分解)(試料2.0g)－水素化物発生原子吸光法 アンチモン
3. 加熱分解(塩・硝酸分解)(試料2.0g)－フレイムレス原子吸光法 モリブデン
4. アセトニトリル抽出(試料20g)－濃縮－NaCl溶液添加－ジクロロメタン抽出－濃縮・乾固－ヘキサン再溶解－フロジリクロマト
－濃縮－GC-NPD リン酸トリス(2-クロロエチル)
リン酸トリス(ブトキシエチル)

図2 分析方法の概要

2.3 調査試料

調査試料は、河川水については上記全7地点、底質については寒川取水堰、飯泉取水堰、境川橋の3地点で採取した。河川水は、各調査地点の流心でステンレス製バケツを用い採水し、分析項目に応じガラス瓶に振り分け、また底質は、エックマンバジ採泥器を用い採泥し、ステンレス製密閉容器に入れ実験室に持ち帰った。

2.4 調査時期

物質Bグループは、平成5年8月25日、物質A・Cグループは、平成6年1月11日に調査を実施した。

2.5 分析方法

分析は、分析対象物質の特性、前処理法、検出器の選択性及び感度などを考慮して、6のグルーピングにより行った。分析方法の概要を図2に示した。

3. 結果と考察

3.1 調査結果

今回の調査で検出された物質を表2、3に示す。また、今回検出されなかった物質の検出限界値を表4に示す。農薬類については、河川水、底質共に不検出であった。アンチモン、モリブデン、TCEP、TBXPについては、河川水、底質共に検出された。底質中のほう素については、酸分解を行う場合はかなりのほう素が揮散してしまう⁷⁾、またICP発光分光法では底質中に多量に存在する鉄のスペクトルがほう素のスペクトルと重なり合いが生じ分光干渉を受ける等の問題があり⁸⁾⁹⁾、今回底質は分析不能とした。

表2 河川水中に検出された物質の濃度

(単位: mg/ℓ)

地点No.	調査地点	調査年月日	採水時間	水温	透視度	アンチモン	モリブデン	リン酸トリス(クロロエチル)	リン酸トリス(ブトキシエチル)
1	相模川 境川橋	H6.1.11	11:00	8.8	>30	<0.0002	<0.001	0.00048	0.00029
2	相模川 相模大橋	H6.1.11	13:00	10.6	>30	0.0002	0.001	0.00035	0.00047
3	相模川 寒川取水堰	H6.1.11	11:00	8.4	>30	<0.0002	<0.001	0.00033	0.00013
4	酒匂川 谷峨橋	H6.1.11	10:22	9.3	20	<0.0002	<0.001	0.00038	0.00012
5	酒匂川 飯泉取水堰	H6.1.11	11:18	9.0	>30	<0.0002	<0.001	0.00013	0.00010
6	境川 鶴間橋	H6.1.11	13:30	8.5	>30	0.0004	0.001	0.00058	0.00279
7	境川 境川橋	H6.1.11	10:50	10.5	>30	<0.0002	0.001	0.00051	0.00148
検出限界						0.0002	0.001	0.00005	0.00001

表3 底質中に検出された物質の濃度

(単位: $\mu\text{g/g}\cdot\text{dry}$)

地点No.	調査地点	調査年月日	アンチモン	モリブデン	リン酸トリス (クロロエチル)	リン酸トリス (プトキシエチル)
3	相模川 寒川取水堰	H6.1.11	2.6	2.8	0.028	0.021
5	酒匂川 飯泉取水堰	H6.1.11	0.7	1.5	0.015	0.009
7	境川 境川橋	H6.1.11	0.2	0.56	<0.005	<0.001
検出限界			0.04	0.05	0.005	0.001

表4 検出されなかった物質の検出限界値

物質名	河川水(mg/ℓ)	底質($\mu\text{g/g}\cdot\text{dry}$)
クロロタニル	0.001	0.1
イソキサチオン	0.001	0.1
プロピザミド	0.001	—
ジクロロボス	0.0005	0.05
フェノブカルブ	0.0005	0.05
イプロベンホス	0.001	0.1
イソプロチオラン	0.0005	0.05
オキシ銅	0.01	—
ほう素	0.2	分析不能

工業材料(半導体)等の工業原材料として使用され、神奈川県内にはこの様な業種の工場も多いが、河川水では共に指針値を大きく下回り検出限界に近い値であった。底質については、共に最高 $2.8\mu\text{g/g}\cdot\text{dry}$ という値が寒川取水堰で検出されたが、評価については他に比較するデータがないため、定期的にモニタリングをしていながら、他府県等の調査データが出そろい中で、検討していくのが適当と考えられる。農業については、主な農薬の散布時期終了後を選んで調査を行ったが、河川水・底質共に不検出であり、特に問題はないと思われるが、一定の期間を置いた後、再度モニタリングしていくことも必要であると考えられる。

3.2 結果の考察

調査結果と、要監視項目の指針値、環境庁全国調査結果等を表5に示す。アンチモン、モリブデンは電子

表5 環境庁全国調査及び要監視項目指針値等

	H5年度モニタリング調査結果		環境庁全国調査		要監視項目指針値(水質) mg/ℓ
	水質 ppm	底質 ppm	水質 ppm	底質 ppm	
クロロタニル	0/7	0/3	1/2 <0.01	2/2 <0.1	0.04
イソキサチオン	0/7	0/3			0.008
プロピザミド	0/7				0.008
ジクロロボス	0/7	0/3	1/2 <0.0001	2/2 0.031	0.01
フェノブカルブ	0/7	0/3	1/3 <0.0004	2/3 <0.0103	0.02
イプロベンホス	0/7	0/3			0.008
イソプロチオラン	0/7	0/3			0.04
オキシ銅	0/7				0.04
アンチモン	2/7 0.0002~0.0004	3/3 0.2~2.6			0.002
モリブデン	3/7 0.001	3/3 0.56~2.8			0.07
ほう素	0/7 0.2	—			0.2
リン酸トリス(2-クロロエチル)	7/7 0.00013~0.00051	2/3 0.0055~0.026	3/108 0.09	0/108	
リン酸トリス(プトキシエチル)	7/7 0.0001~0.0028	2/3 0.0052~0.11	0/108	0/108	

表6 神奈川県内における要監視項目調査結果

(単位：河川水mg/ℓ、底質μg/g·dry)

	検出頻度	河川水 濃度範囲	検出限界	検出頻度	底質 濃度範囲	検出限界
クロロホルム	8/14	0.00006-0.00032	<0.00004	0/6	N.D	<0.0013
トランス-1,2-ジクロロエチレン	0/14	N.D	<0.0001	0/6	N.D	<0.0013
P-ジクロロベンゼン	0/14	N.D	<0.0001	0/6	N.D	<0.02
イソキサチオン	0/7	N.D	<0.001	0/3	N.D	<0.1
ダイアジノン	0/14	N.D	<0.0001	1/6	0.08	<0.01
フェニトロチオン	0/14	N.D	<0.0001	0/6	N.D	<0.001
イソプロチオラン	0/21	N.D	<0.0005	0/9	N.D	<0.05
オキシシン銅	0/7	N.D	<0.001	-	N.D	-
クロロタロニル	0/21	N.D	<0.001	0/9	N.D	<0.1
プロミザミド	0/7	N.D	<0.001	-	N.D	-
ジクロロボス	0/7	N.D	<0.0005	0/3	N.D	<0.05
フェノプロカルブ	0/7	N.D	<0.0005	0/3	N.D	<0.05
イプロベンホス	0/7	N.D	<0.001	0/3	N.D	<0.1
クロロニトロフェン	0/14	N.D	<0.0002	0/6	N.D	<0.001
トルエン	0/14	N.D	<0.0005	1/6	0.0013	<0.001
キシレン(o,m,p)	0/14	N.D	<0.0005	0/6	N.D	<0.001
フタル酸ジエチルヘキシル	4/14	0.0005-0.0026	<0.0005	5/6	0.034-0.26	<0.025
ハウ素	0/7	N.D	<0.2	分析不能		
モリブデン	3/7	0.001	<0.001	3/3	0.56-2.8	<0.05
アンチモン	2/7	0.0002-0.0004	<0.0002	3/3	0.2-2.6	<0.04

表7 測定計画(1991)による要監視項目の調査結果

(単位：mg/ℓ)

	酒匂川(飯泉取水堰)		相模川(寒川取水堰)		境川(大道橋)		検出限界
	検出頻度	濃度範囲	検出頻度	濃度範囲	検出頻度	濃度範囲	
EPN(有機燐として)	0/2		0/2		-		<0.1
ニッケル	0/2		0/2		0/2		<0.02
フッ素	1/12	0.13	0/12		7/12	0.13-0.3	<0.13
硝酸体窒素	12/12	0.8-1.1	12/12	1.1-1.9	12/12	1.9-6.5	<0.005
亜硝酸体窒素	9/12	0.01-0.06	12/12	0.02-0.06	12/12	0.02-0.66	<0.005

昨年度に引き続き調査したTCEP、TBXPは、ほぼ昨年並の値であり、濃度的には特に高い値とはいえない¹⁰⁾¹¹⁾。しかし、プラスチックの難燃剤、可塑剤として広く使用されている物質であり今後も検出されると思われる。一定の期間ごとにモニタリングし、濃度の推移を見ていくことが適当と考えられる。

4. 要監視項目の調査結果について

今回要監視項目の内、未調査物質を中心としてモニタリング調査を行ったが、平成元年度からの調査¹⁾⁻³⁾も併せ、要監視項目の調査結果について表6に示した。EPN(有機燐として)、ニッケル、フッ素、硝酸体窒素、亜硝酸体窒素については化学物質環境モニタリング調査としては実施していないが、水質測定計画のなかで定期的に調査¹²⁾を行っている。表7にその結果を示した。要監視項目の内、農業については、ダイアジノンが底質から1度検出したのみで、他は河川水、底質ともに検出されなかった。フタル酸ジエチルヘキシル、モリブデン、アンチモン、フッ素、硝酸体窒素、亜硝酸体窒素など産業活動や生活活動が起因と考えられる物質は、比較的高頻度で検出された。神奈川県産業構造の特徴を示していると考えられる。

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、16～22(1991)
- 2) 鷺山享志、飯田勝彦、小倉光夫、浜村哲夫、安部明美、杉山英俊、伏脇裕一：神奈川県環境科学センター研究報告、15、46～54(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、28～36(1993)
- 4) 神奈川県環境科学センター環境情報(1994)
- 5) 化学と環境、環境庁(1991版)
- 6) 環境水質分析法マニュアル、環境化学研究会(199)
- 7) 地球科学的試料の化学分析法I、工業技術院地質調査所、27～34(1976)
- 8) Xu Li-qiang, Rao Zhu, Fresenis Z Anal Chem, 325、534～538(1986)
- 9) 分析化学便覧、丸善、259～261(1991)
- 10) 福島実、山口之彦、川合真一郎：第25回水環境学会講演集、25、196(1991)
- 11) 高橋保雄、中川順一、吉田奈津子、笹野英雄、森田昌敏：環境化学、3、500、(1993)
- 12) 神奈川県水質調査年表、神奈川県(1991)