

神奈川県内の水域環境における化学物質汚染の特徴

杉山英俊, 加藤陽一*, 長谷川敦子, 飯田勝彦
(調査研究部, *現県央地域県政総合センター)

The characteristics of the chemical pollution in the aquatic environment in Kanagawa prefecture

Hidetoshi SUGIYAMA, Yoichi KATO*, Atsuko HASEGAWA and Katsuhiko IIDA
(Research Division, *Ken-o Region Prefectural Administration Center)

キーワード: 水質, 底質, 化学物質, 生物濃縮, リスク評価

1 はじめに

河川水域中には現在使用されている化学物質だけでなく、過去に使用されていた残留性化学物質、環境中分解生成物等多くの物質が水質、底質、生物などの各媒体にさまざまな形で存在している。しかし、モニタリング等によって定期的に測定されている物質は少なく、多くの化学物質の環境中での挙動は明らかにされていないため、優先的に取り組む必要のある物質等、今後の環境対策を行う上での情報を整備する必要がある。化学物質による環境汚染は問題が顕在化してからでは修復に時間がかかり、人や生態系に大きな影響を与えてしまう可能性がある。そこで、水域における化学物質汚染の未然防止を図るために、これら多種多様な化学物質の存在状況を明らかにするとともにその挙動にも着目した調査を行い、さらに水質についてはリスクの評価を行った。

2 実験方法

2.1 調査地点

県内河川である小出川、森戸川、目久尻川、柏尾川の4河川の河口域を対象とした。4河川とも神奈川県内を流れる中小河川で流域は事業場、住宅地、田畑等が存在している。

試料採取は、化学物質行政依頼調査と同じ箇所で行った。小出川、森戸川については平成19年10月にコイを、12月に水質、底質を、また平成20年7月に水質を採取した。目久尻川、柏尾川は平成20年10月にコイを、12月に水質、底質を、また21年7月に水質を採取し、これらの試料中に含まれている化学物質の分析を行った。なお、水質試料についてはそ

れぞれの河川で12月及び7月に採取した試料の平均値を分析値とした。

2.2 対象物質

2.2.1 残留性有機汚染物質 (POPs)

1) HCH類: (α -, β -, γ -, δ -)

2) クロルデン類: シス-, トランス-クロルデン, シス-, トランス-ノナクロル, オキシクロルデン

3) DDT類: o,p'-, p,p'-DDT, o,p'-, p,p'-DDE, o,p'-, p,p'-DDD

4) その他のPOPs: アルドリン, デイルドリン, エンドリン, ヘキサクロロベンゼン, ヘプタクロル, シス-, トランス-ヘプタクロルエポキサイド

POPsとして合計22物質で、これらの物質のほとんどがPOPs条約対象物質である。

2.2.2 農薬類

1) 殺菌剤: チウラム, イソプロチオラン, クロロタロニル, イプロベンホス, イプロジオン, エトリジアゾール, オキシシン銅, キャプタン, クロロネブ, トリクロホスメチル他23物質 合計33物質。

2) 殺虫剤: イソキサチオン, ダイアジノン, フェニトロチオン, ジクロルボス, フェノブカルブ, EPN, カルボフラン, アセフェート, イソフェンホス, クロルピリホス他28物質 合計38物質。

3) 除草剤: シマジン, チオベンカルブ, プロピザミド, クロルニトロフェン, ベンタゾン, 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸, トリクロピル, アシュラム, ジチオピル, テルブカルブ他41物質 合計51物質。

これらの物質は水道水質基準が定められている物質、公共用水域規制対象物質、ゴルフ場農薬規制対象物質、神奈川県内で使用実績のある物質等から選定し、合計 122 物質を対象とした。

2. 2. 3 重金属

カドミウム、鉛、ヒ素、セレン、亜鉛、銅、マンガン、クロム、ニッケル合計 9 物質。

2. 2. 4 ダイオキシン類

PCDDs : 9 物質, PCDFs : 11 物質, コプラナ PCBs : 12 物質 合計 32 物質。

2. 2. 5 有機スズ化合物

トリブチルスズ, トリフェニルスズ。

2. 2. 6 その他の物質

CNP アミノ体, プロモブチド代謝物, TB BP-A, PFOS, PFOA, 6PPD, DPPD, DTPD 等合計 8 物質。CNP アミノ体及びプロモブチド代謝物は農薬が環境中で代謝されたもの, TBBP-A は臭素化難燃剤, PFOS, PFOA はフッ素系界面活性剤, 6PPD, DPPD はタイヤゴム老化防止剤等に使用されている物質, DTPD も老化防止剤等に使用されていたが, 現在は化審法第一種特定化学物質に指定されている物質である。

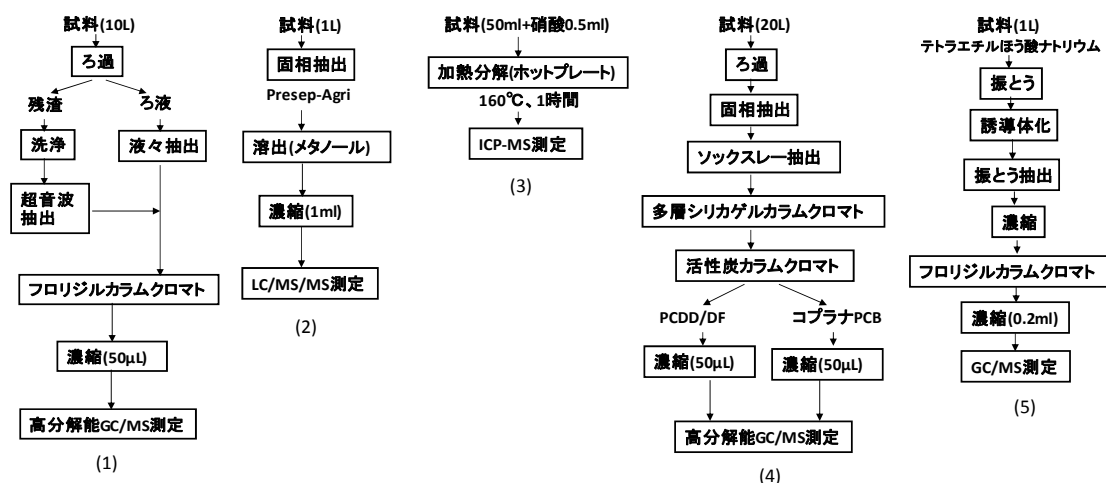
2. 3 分析方法

2. 3. 1 試料の採取

水質試料についてはガラスビン, ポリビン, ステンレス缶等に分析対象物質に応じて採取し, 冷蔵保存したものを分析試料とした。底質試料は風乾したものを 2mm メッシュのふるいを通し試料とした。コイについては体長 30~40cm 程度のもの 3 匹の可食部を同程度採取し, 混合したものを試料とした。分析時まで, 水質試料については冷蔵保存, 底質, コイについては冷凍保存した。

2. 3. 2 試料の前処理

農薬類については LC/MS/MS で一斉分析を行った¹⁾。その他の物質は水質, 底質, コイとも公定法または環境省等のマニュアルに準じて分析を行った。水質分析方法の概要を図 1 に示した。POPs は試料 10L をろ過し, ろ液は溶媒抽出, 残渣は超音波抽出を行い, 脱水, 濃縮, フロリジルカラムクロマトグラフィーを行った後高分解能 GC/MS で測定した。農薬類は試料 1L を固相抽出し, メタノールで溶出させた後, 濃縮し LC/MS/MS で測定した¹⁾。重金属は試料 50ml に硝酸を加え, ホットプレートで加熱分解した後 ICP/MS で測定した。ダイオキシン類は, 試料 20L をろ過, 固相抽出を行い, ソックスレー抽出後, 多層シリカゲルカラムで妨害物質除去, 活性炭カラムで PCDD/DFs とコプラナ PCB とを分離し高分解能 GC/MS で測定した。有機スズは, 試料 1L を振とう抽出し, テトラ



(1): POPs; (2): 農薬, PFOS, PFOA, TBBP-A, 6PPD, DPPD, DTPD; (3): 重金属; (4): ダイオキシン類(PCDDs, PCDFs, コプラナPCB); (5): 有機スズ

図 1 水質分析方法の概要

エチルほう酸ナトリウムで誘導体化した後GC/MSで測定した。

2. 4 水質のリスク評価

個々の化学物質の検出濃度をもとにリスクを評価するための基準は、POPsについては埋設農薬環境管理指針値、農薬類は水道法の水質管理目標値、重金属は水道法の水質基準値、水質管理目標値、ダイオキシン類はダイオキシン類対策特別措置法による環境基準値を用いた。

なお、調査対象物質の中でこれらの基準値等が定められていない物質については、公的機関が発表している様々な資料からNOAEL（無毒性量）、TDI（耐容一日摂取量）、ADI（許容一日摂取量）等を調べ、水道法の水質管理目標値²⁾に相当する値を求め、これらを用いることとした。

リスク評価に当たっては、水質試料から検出された化学物質の濃度を、環境基準値や指針値等または先の方法で求めた値（以下「環境基準値等」という。）で除した値を求め、水質のリスク評価を行なった。

3 結果と考察

3. 1 分析物質数と検出物質数

表1に分析物質数と検出物質数を示した。

分析を行った全物質数は195物質でそのうち水質から151物質、底質から132物質、コイから111物質が検出された。検出割合は水質が77%、底質が68%、コイが57%と水質の検出割合が高く、コイの検出割合が低いことがわかった。水質、底質、コイのいずれか1媒体以上で検出された物質は157物質で全195物質の81%であった。

POPsのうちHCH類、クロルデン類、DDT類では分析対象としたすべての物質が検出されたが、トランス-ヘプタクロルエポキサイドは全ての試料で不検出、アルドリンは底質試料からのみ検出された。これらのPOPsは我が国では製造、輸入等は原則的に禁止されているが、難分解性であることから環境中からは多くの物質が検出された。

農薬類は122物質中85物質が検出され検出割合は70%、その他重金属、PCDD/DF、コプラナPCB、PFOS、PFOA、有機スズが検出された。

表1 分析物質数と検出物質数

対象物質(群)	水質 (検出物質数/ 分析物質数)	底質 (検出物質数/ 分析物質数)	コイ (検出物質数/ 分析物質数)	検出物質数合計 (検出物質数/ 分析物質数)
	冬季・夏季計8 検体	冬季4検体	秋季4検体	
HCH類	4/4	4/4	4/4	4/4
クロルデン類	5/5	5/5	5/5	5/5
DDT類	6/6	6/6	6/6	6/6
その他のPOPs	5/7	6/7	5/7	6/7
殺菌剤	21/33	15/33	11/33	21/33
殺虫剤	25/38	20/38	15/38	28/38
除草剤	35/51	29/51	20/51	36/51
重金属	9/9	8/9	9/9	9/9
PCDD/DF	20/20	20/20	19/20	20/20
コプラナPCB	12/12	12/12	12/12	12/12
PFOS/PFOA	2/2	2/2	2/2	2/2
有機スズ	1/2	2/2	2/2	2/2
プロモブチド代謝物	1/1	1/1	1/1	1/1
CNPアミノ体	1/1	1/1	0/1	1/1
TBBP-A	1/1	1/1	0/1	1/1
6PPD	1/1	0/1	0/1	1/1
DPPD	1/1	0/1	0/1	1/1
DTPD	1/1	0/1	0/1	1/1
合計	151/195	132/195	111/195	157/195
割合(%)	77	68	57	81

3. 2 検出濃度

3. 2. 1 水質

図2に4河川の水質試料から検出された物質の濃度範囲を12の物質群に分けて示した。

検出された物質の濃度範囲が広いと、縦軸は対数表示とし、横軸は物質群を示した。

検出濃度が低かったのはDDT類(濃度範囲: n.d.~ 3.7×10^{-2} ng/L, 平均値: 1.4×10^{-2} ng/L, 以下同じ表記), PCDD/DF (3×10^{-5} ~ 1.4×10^{-1} ng/L, 8.3×10^{-3} ng/L), コプラナPCB (4.8×10^{-5} ~ 1.6×10^{-1} ng/L, 1.1×10^{-2} ng/L)であり、最も検出濃度が高かったのは重金属 (1.3×10^5 ~ 1.9×10^5 ng/L, 1.5×10^4 ng/L)であった。このように物質群によってその特徴に応じた濃度範囲を示した。

農薬類では殺虫剤のイソフェンホス、ピリダフェンチオン、除草剤のベンタゾン、テルブカルブ、ベンスリド、メチルダイムロンは農薬取締法による登録がすでに失効しているが、水質試料から検出された。また、PFOAが(1.4×10^5 ~ 5.6×10^5 ng/L, 3.4×10^5 ng/L), PFOSが(3.5×10^5 ~ 2.6×10^5 ng/L, 1.4×10^5 ng/L)と4河川とも同程度に検出された。PFOS, PFOAは国際的にも問題となってきているが、国内でも広範囲な汚染が指摘されはじめており³⁾、本県においても同様な状況にあることが明らかになった。

その他の物質としてプロモブチド代謝物が4河川で(4.3×10^{-1} ~ 4.3×10^1 ng/L, 1.9×10^1 ng/L), またCNPは失効農薬となっているが、そのアミノ体が2河川から 2.9×10^{-2} ~ 1.2×10^{-1} ng/Lの範囲で検出された。DTPD

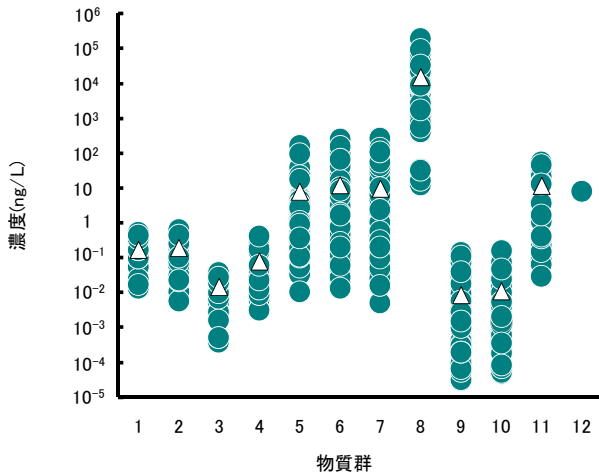


図2 水質試料から検出された物質群の濃度範囲

1: HCH類; 2: クロルデン類; 3: DDT類; 4: その他のPOPs; 5: 殺菌剤; 6: 殺虫剤;
7: 除草剤; 8: 重金属; 9: PCDD/DF; 10: コプラナPCB; 11: PFOS等; 12: 有機スズ;
●: 物質群中の各物質の測定値; △: 平均値

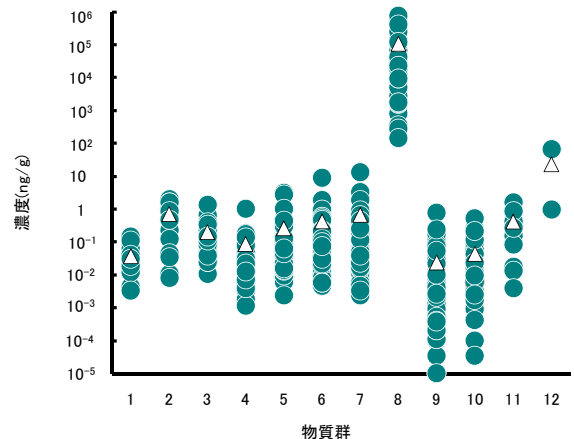


図3 底質試料から検出された物質群の濃度範囲

1: HCH類; 2: クロルデン類; 3: DDT類; 4: その他のPOPs; 5: 殺菌剤; 6: 殺虫剤;
7: 除草剤; 8: 重金属; 9: PCDD/DF; 10: コプラナPCB; 11: PFOS等; 12: 有機スズ;
●: 物質群中の各物質の測定値; △: 平均値

をはじめ、ゴム老化防止剤である 6PPD, DPPD が n.d.~ 3.7×10^{-1} ng/L 検出された。

またトリブチルスズが森戸川から 8ng/L 検出された。このように多くの化学物質が水質から検出されており、検出濃度が比較的高い物質もあった。表2に4河川の水質平均濃度が高い上位30物質を示した。30物質中重金属が9物質、農薬が18物質でほとんどを占めた。特に重金属は表中の上位8物質を占め、中でもマンガンは他の物質と比較して高い値を示した。その他にはPFOA, PFOS, ブロモブチド代謝物が上位を占めた。

3. 2. 2 底質

図3に4河川それぞれの底質試料から検出された物質群の濃度範囲を示した。全体的に検出

濃度が低かったのはHCH類 ($3.3 \times 10^{-3} \sim 1.4 \times 10^{-1}$ ng/g, 3.6×10^{-2} ng/g), PCDD/DF (n.d.~ 7.6×10^{-1} ng/g, 2.3×10^{-2} ng/g), コプラナPCB ($3.5 \times 10^{-5} \sim 5.2 \times 10^{-1}$ ng/g, 4.3×10^{-2} ng/g)であり、他の物質と比較して検出濃度が高かったのが重金属 (n.d.~ 7.5×10^5 ng/g, 1.1×10^5 ng/g)であった。図に示したように物質群の特徴に応じた濃度範囲を示した。農薬登録が失効しているイソフェンホス, ピリダフェンチオン, テルブカルブ, ベンスリド, CNPアミノ体も検出された。また, TBBP-Aが1河川, PFOAが2河川, PFOSが4河川, ブロモブチド代謝物が3河川から検出されたが, DTPD, 6PPD, DPPDはすべて不検出であった。トリブチル

表2 検出濃度の4河川平均値上位30物質

水質(ng/L)	底質(ng/g)	コイ(ng/g)
マンガン	マンガン	垂鉛
100,000	580,000	6,300
垂鉛	垂鉛	銅
19,000	160,000	540
銅	銅	セレン
7,300	45,000	480
ニッケル	ニッケル	マンガン
1,700	28,000	220
クロム	クロム	ヒ素
1,300	23,000	75
鉛	鉛	クロム
940	8,600	58
ヒ素	ヒ素	トリブチルスズ
720	2,000	38
セレン	カドミウム	ニッケル
410	400	21
フェノブカルブ	トリブチルスズ	フェニトロチオン
130	17	8.6
シマジン	テルブカルブ	PFOS
68	7.5	7.3
ジウロン	フェニトロチオン	トリフェニルスズ
54	3.0	5.5
ベンタゾン	ペノミル	トランス-ノナクロル
46	1.5	5.3
フルトラン	トランス-クロルデン	鉛
46	1.4	5.2
カルベンダジム	ジウロン	p,p'-DDE
39	1.0	4.1
PFOA	トランス-ノナクロル	トランス-クロルデン
34	0.87	3.5
ブロモブチド	ダイムロン	シス-クロルデン
34	0.86	3.4
フェニトロチオン	シス-クロルデン	2,3',4,4',5-PeCB
30	0.80	3.1
カドミウム	PFOS	シス-ノナクロル
24	0.60	1.8
ダイアジノン	p,p'-DDT	カドミウム
20	0.50	1.7
ブロモブチド代謝物	メフェナセツト	テルブカルブ
18	0.49	1.4
ペノミル	ブプロフェジン	2,3',4,4'-PeCB
18	0.42	1.2
PFOS	TBBP-A	ディルドリン
14	0.39	0.70
フェンチオン	シス-ノナクロル	エチフェンホス
11	0.38	0.70
ベンスリド	チオベンカルブ	ブプロフェジン
8.7	0.38	0.54
テルブカルブ	カルベンダジム	p,p'-DDD
7.3	0.36	0.52
ダイムロン	p,p'-DDE	オキシクロルデン
7.2	0.32	0.50
アマトリン	HCB	p,p'-DDT
6.8	0.30	0.47
メブニル	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	2,3,3',4,4',5-HxCB
6.2	0.28	0.32
2,4-D	2,4-D	o,p'-DDT
6.0	0.28	0.21
シメトリン	ベンタクロロフェノール	2,4-D
5.8	0.26	0.18

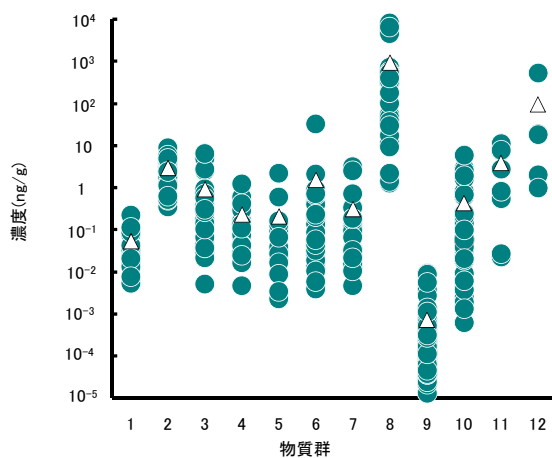


図4 コイから検出された物質群の濃度範囲

1: HCH類; 2: クロルデン類; 3: DDT類; 4: その他のPOPs; 5: 殺菌剤; 6: 殺虫剤;
7: 除草剤; 8: 重金属; 9: PCDD/DF; 10: コプラナPCB; 11: PFOS等; 12: 有機スズ;
●: 物質群中の各物質の測定値; △: 平均値

スズは森戸川で $6.6 \times 10 \text{ ng/g}$, 小出川で 1 ng/g , またトリフェニルスズは森戸川で 1 ng/g 検出された。表 2 に 4 河川底質濃度平均値が高い上位 30 物質を示した。30 物質中重金属が 9 物質, 農薬が 11 物質を占めた。水質では上位に入らなかった POPs が 7 物質, トリブチルスズ, その他 PFOS, TBBP-A が上位を占めた。特にマンガン濃度が $5.8 \times 10^5 \text{ ng/g}$ と非常に高かったが, 重金属は自然界に多く存在しており, 中でもマンガンが多いことが知られている⁴⁾。そのため, マンガン濃度が高いのは自然由来の可能性も考えられる。他の物質と比較して POPs は底質への残留性が比較的高いため上位に入ってきたものと思われた。

3. 2. 3 コイ

図 4 に 4 河川のコイから検出された物質群の濃度範囲を示した。全体的に検出濃度が低かったのは PCDD/DF ($\text{n.d.} \sim 5.6 \times 10^{-3} \text{ ng/g}$, $7.1 \times 10^{-4} \text{ ng/g}$) であり, 最も検出濃度が高かったのが重金属 ($\text{n.d.} \sim 8.310^3 \text{ ng/g}$, $9.3 \times 10^2 \text{ ng/g}$) であった。農薬登録が失効しているピリダフェンチオン, テルブカルブが検出された。トリブチルスズは 3 河川から [1 , 1.9×10 , $5.2 \times 10^2 \text{ ng/g}$ (森戸川)], トリフェニルスズが 3 河川から [2 , 2 , $1.8 \times 10 \text{ ng/g}$ (森戸川)] 検出された。図に示したように物質群によってその濃度範囲は異なっていたが, 水質, 底質ほどの濃度範囲の開きはなかった。表 2 に 4 河川のコイから検出された濃度の平均値が高い上位 30 物質を示した。30 物質中重金属が 9 物質, 農薬が 5 物質, POPs が

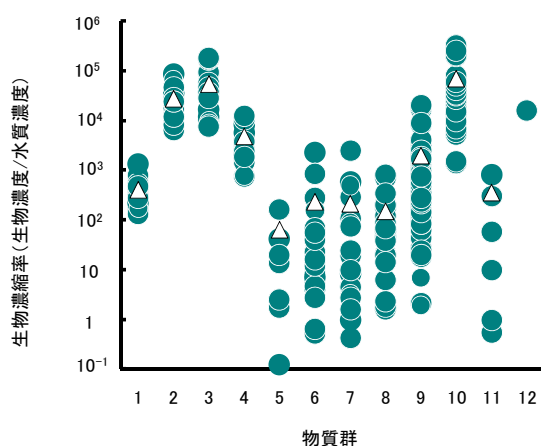


図5 物質群の生物濃縮率

1: HCB類; 2: クロルデン類; 3: DDT類; 4: その他のPOPs; 5: 殺菌剤; 6: 殺虫剤;
7: 除草剤; 8: 重金属; 9: PCDD/DF; 10: コプラナPCB; 11: PFOS等; 12: 有機スズ;
●: 物質群中の各物質の生物濃縮率; △: 平均値

10 物質, コプラナ PCB が 3 物質, トリブチルスズ, トリフェニルスズ, PFOS であった。重金属では水質, 底質ではマンガンを筆頭にほとんど順位は変らなかったが, コイでは最大濃度は亜鉛であり濃度順位も異なっていた。POPs, コプラナ PCB は難分解性で残留性が高いため, 水質では上位に入っていないが, コイでは多くの物質が上位を占めていた。森戸川以外 3 河川の *o,p'*-DDT のように水質では不検出でもコイで検出される物質もあった。

なお, 水質, 底質, コイともに検出されたすべての化学物質の濃度は過去に環境省等で調査を行った結果^{5,6)}等を超える物質はなかった。

3. 3 化学物質の生物濃縮

採取したコイの分析値と水質濃度との比から各物質群の生物濃縮率を求め図 5 に示した。

生物濃縮率が比較的高かったのはクロルデン類 ($6.4 \times 10^3 \sim 8.6 \times 10^4$, 2.7×10^4), DDT 類 ($7.6 \times 10^3 \sim 1.8 \times 10^5$, 5.3×10^4), コプラナ PCB ($1.4 \times 10^3 \sim 3.2 \times 10^5$, 6.8×10^4), 低かったのが殺菌剤 ($1.2 \times 10^{-1} \sim 1.6 \times 10^2$, 6.2×10), 殺虫剤 ($5 \times 10^{-1} \sim 2.3 \times 10^3$, 2.3×10^2), 除草剤 ($6 \times 10^{-2} \sim 2.4 \times 10^3$, 2.1×10^2), 重金属 ($1.6 \sim 8.1 \times 10^2$, 1.5×10^2) であった。DDT 類やクロルデン類はすでに使用されていない物質であるが,

表3 生物濃縮率の4河川平均値上位30物質

物質名	生物濃縮率
p,p'-DDE	150,000
2',3,4,4',5'-ペンタクロロビフェニル	100,000
2,3,3',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニル	100,000
2',3',4,4',5'-ペンタクロロビフェニル	91,000
2,3,4,4',5'-ペンタクロロビフェニル	89,000
2,3',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニル	87,000
2,3,3',4,4',5'-ヘキサクロロビフェニル	82,000
2,3,3',4,4',5'-ヘキサクロロビフェニル	80,000
2,3,3',4,4'-ペンタクロロビフェニル	75,000
p,p'-DDT	63,000
オキシクロルデン	43,000
3,3',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニル	38,000
トランス-ノナクロル	35,000
シス-ノナクロル	32,000
p,p'-DDD	30,000
3,3',4,4',5'-ペンタクロロビフェニル	27,000
3,4,4',5'-テトラクロロビフェニル	22,000
o,p'-DDE	20,000
3,3',4,4'-テトラクロロビフェニル	17,000
シス-クロルデン	15,000
o,p'-DDT	14,000
トランス-クロルデン	10,000
o,p'-DDD	9,000
HCB	8,100
2,3,7,8-テトラクロロダイベンゾダイオキシン	7,100
エンドリン	7,000
1,2,3,7,8-ペンタクロロダイベンゾダイオキシン	6,100
2,3,7,8-テトラクロロダイベンゾフラン	6,000
1,2,3,4,7,8-ヘキサクロロダイベンゾダイオキシン	4,100
トリブチルスズ	4,000

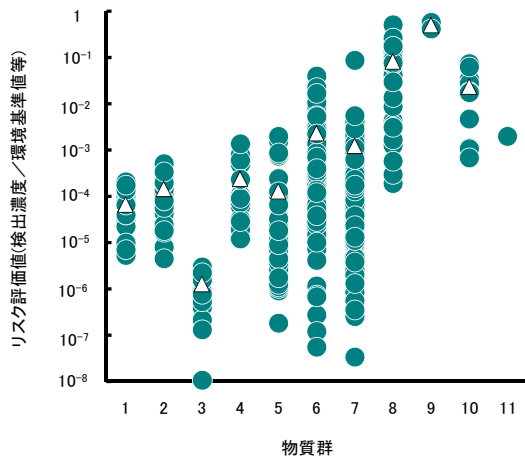


図6 水質試料から検出された物質群のリスク評価

1: HCH類; 2: クロルテン類; 3: DDT類; 4: その他のPOPs; 5: 殺菌剤; 6: 殺虫剤;
7: 除草剤; 8: 重金属; 9: ダイオキシン類; 10: PFOS等; 11: 有機スズ;
●: 物質群中の各物質のリスク評価値; △: 平均値

水質、底質、コイでも微量に検出された。これらの物質群は水質濃度は比較的低いが、コイの濃度が他の物質群に比べて高いため生物濃縮率が高くなっていった。物質群ごとに平均値と比較すると、最も高いコプラナ PCB と低い殺菌剤とでは 1,100 倍の開きがあり、今回の調査結果では物質群によって生物濃縮率が異なる傾向が認められた。表 3 に生物濃縮率平均値上位 30 物質を示した。生物濃縮率が最も高かったのは p,p'-DDE であった。30 物質中これらの POPs が 13 物質、コプラナ PCB が 12 物質、PCDD/DF が 5 物質と 3 物質群が上位 30 物質を占めていた。特にコプラナ PCB では 2',3,4,4',5-ペンタクロロビフェニルを筆頭に全 12 物質が上位 30 物質の中に入っており、物質群として生物濃縮率が高かった。その他農薬が 15 物質、PFOA, PFOS も上位にランクされた。なお、今回の調査結果をもとに算出した生物濃縮率は、文献値より高い物質は認められなかった。

3. 4 水質試料におけるリスクの評価

水質試料から検出された物質群の検出濃度と環境基準値等との比を図 6 に示した。

最も高かったのはダイオキシン類 ($4.2 \times 10^{-1} \sim 5.8 \times 10^{-1}$, 5.1×10^{-1}) であり、環境省が行った平成 20 年度全国調査の平均 0.2 と比較して若干高かった。なお、PCDD/DF 及びコプラナ PCB は、個々の物質に分けずに合わせてダイオキシン類としてリスク計算を行なった。次いで重金属 ($1.9 \times 10^{-4} \sim 5.2 \times 10^{-1}$, 8.3×10^{-2})、低かったのが DDT 類 ($1.1 \times 10^{-8} \sim 3 \times 10^{-6}$, 1.3

表4 リスク評価値の4河川平均値上位30物質

ダイオキシン類	0.51	ダイアジノン	0.0041
マンガン	0.28	ジウロン	0.0027
ニッケル	0.17	カドミウム	0.0024
鉛	0.094	アトリン	0.0021
ヒ素	0.072	ベノミル	0.0018
銅	0.058	CNP-アミノ体	0.0011
セレン	0.055	カルボフラン	0.00091
PFOA	0.046	ブロモブチド代謝物	0.00087
シマジン	0.023	ブロモブチド	0.00084
PFOS	0.019	ディルドリン	0.00082
フェンチオン	0.015	カルベンダジム	0.00081
フィプロニル	0.010	ペンタクロロフェノール	0.00075
フェントロチオン	0.0099	メコプロップ	0.00061
亜鉛	0.0075	EPN	0.00058
フェノバルブ	0.0043	TBT	0.00050

$\times 10^{-6}$) であった。各物質群において 1 を越える物質はなかった。これらの中で上位 30 物質を表 4 に示した。ダイオキシン類の次に高かったのはマンガンで、重金属はマンガンを含め 9 物質中 8 物質が上位 30 物質にランクされた。

3. 5 河川別物質間濃度比

4 河川、3 媒体とも各物質群内では比較的同じような濃度順位を示していた。そのため、検出物質や物質群の特徴を検討する目的で相関等について検討したが、物質群内の各物質の濃度差が大きい等のため物質群の相関を求めることが難しいことがわかった。そこで 4 河川、3 媒体で検出されたこれらの物質群や物質について各河川、各媒体別に同一物質の濃度比を求めた。水質、底質、コイを比較するため、3 媒体のデータが揃っている物質を比較の対象とした。図 7 に PCDD/DF について各媒体別に河川間濃度比を示した。1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF は小出川が他の河川と比較して水質で 6.8~14 倍、底質で 17~200 倍濃度が高かった。

図 8 にコプラナ PCB について各媒体別に河川間濃度比を示した。水質、底質とも小出川/森戸川、小出川/目久尻川、小出川/柏尾川は他の河川の組み合わせと比較して濃度比は大きかった。また、3,3',4,4'-TeCB は、小出川が底質で 6.0~27 倍と他の河川と比較して濃度が高かった。重金属について同様な比較を行ったところ、4 河川、3 媒体ともほとんどの物質で大きな濃度比はなかった。

重金属は濃度が高いため、多少の汚染物質があっても全体の濃度に占める割合は小さいものと思われる。

その他の物質を河川間で比較すると POPs では

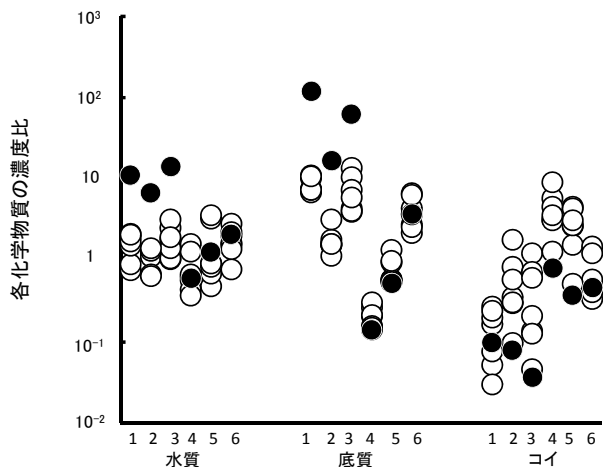


図7 PCDD/DFにおける各媒体と河川の組み合わせ

1:小出川/森戸川; 2:小出川/目久尻川; 3:小出川/柏尾川;
 4:森戸川/目久尻川; 5:森戸川/柏尾川; 6:目久尻川/柏尾川
 ○:各河川間の濃度比; ●:1,2,3,4,6,7,8,9-OCDFにおける各河川の濃度比

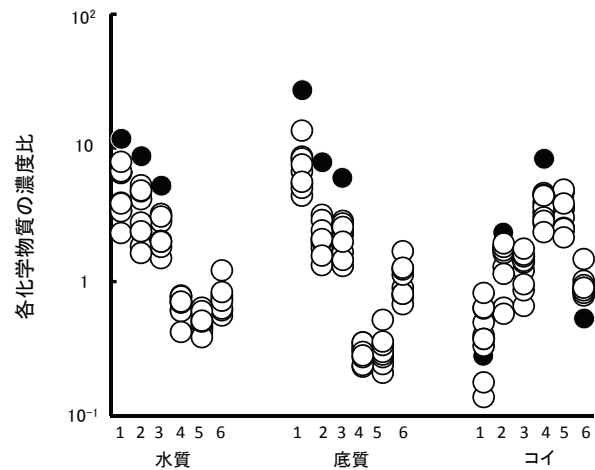


図8 コプラナPCBにおける媒体と河川の組み合わせ

1:小出川/森戸川; 2:小出川/目久尻川; 3:小出川/柏尾川;
 4:森戸川/目久尻川; 5:森戸川/柏尾川; 6:目久尻川/柏尾川
 ○:各河川間の濃度比; ●:3,3',4,4'-TeCBにおける各河川の濃度比

HCB が小出川の水質で他の河川と比較して 16 ~26, 底質が 13~34 倍と他の河川, 他の物質の濃度と比較して高かった。

以上のことから小出川では他の3河川と比較して水質, 底質で 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF, 3,3',4,4'-TeCB, コプラナ PCB, HCB 等の濃度が高く, これらの物質の汚染源の存在が示唆された。

4 まとめ

(1) 神奈川県内 4 河川で POPs, 農薬, 重金属, ダイオキシン類, PFOA, PFOS 等 195 物質について水質, 底質, コイ中に含まれている化学物質の実態調査を行ったところ 157 物質が検出されたが, 国等の測定結果を上回る物質はなかった。

(2) 水質では PCDD/DF, コプラナ PCB, DDT 類が比較的濃度が低く, 重金属の濃度が高かった。3 媒体とも平均値で比較すると最も検出濃度が低かったのは PCDD/DF, 高かったのは重金属であり, その特徴に応じた濃度範囲を示した。

(3) 検出濃度上位 30 物質を 3 媒体で比較したところ, 水質では重金属, 農薬がほとんどであったが, 底質では POPs も多くなり, コイでは POPs に加えてコプラナ PCB も濃度が上位を占めた。

(4) 生物濃縮率が最も高かったのは p,p'-DDE, また物質群としてはコプラナ PCB が高かったが, 今回の調査では生物濃縮率が文献値より高い値を示す物質は認められなかった。

(5) 水質試料におけるリスクを検討したところ, ダイオキシン類が最も高い値を示し, 次いで重金属, PFOS 等という順になったが, すべての物質で基準となる 1 を超える物質はなく, 今回の測定物質の濃度が問題ないレベルであることがわかった。

(6) 小出川では他の 3 河川と比較して PCDF, コプラナ PCB の中でそれぞれ 1 種類, コプラナ PCB, HCB が他の河川と比較して高い値を示しており, 今後, 詳細な調査が必要であると考えられた。

(7) PFOS はすべての試料から, また PFOA は水質では 4 河川とも, 底質, コイでは 2 河川から検出されており, 広範囲な汚染が認められた。

参考文献

- 1) 長谷川敦子: LC/MS による農薬類の迅速スクリーニング法. 神奈川県環境科学センター研究報告第 30 号, 54-59 (2007)
- 2) 水質基準の見直し等について III.化学物質に係る水質基準, 厚生労働省, 平成 15 年 4 月
- 3) 化学物質の環境リスク評価第 6 巻, 環境省, 平成 20 年 5 月
- 4) 化学物質と環境, 平成 21 年度版, 環境省
- 5) 平成 12 年度第 2 回内分泌攪乱化学物質問題検討会資料—平成 11 年度環境負荷量調査の結果について, 環境省, 平成 12 年 10 月
- 6) 平成 20 年度版 化学物質環境実態調査,

環境省，平成 21 年 3 月

プロジェクト研究 [平成 19～21 年度]

課題名：水域における化学物質の汚染実態解明
と環境リスク評価

テーマ：水域環境の汚染実態解明と発生源寄与
の推定