

徳島県内河川における内分泌攪乱化学物質の 実態調査について (第1報)

徳島県保健環境センター

大野ちづ子・出羽 達也・平井 裕通・
犬伏 宏行*

Investigation on Endocrine Disruptors in the River of Tokushima Prefecture (I)

Chizuko OHNO, Tatsuya DEBA, Hiromichi HIRAI and Hiroyuki INUBUSHI

Tokushima Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences

要 旨

徳島県内河川の内分泌攪乱化学物質の実態調査を行った。
都市河川の底質からやや高濃度の物質が検出されたが一級河川では低濃度であった。水質から検出される物質は
少なかった。

Key words : 内分泌攪乱化学物質 Endocrine disruptors, 都市河川 Urban river, 水質 Water quality,
底質 Bottom deposit, GC/MS, LC/MS/MS

I 緒 言

平成10年に環境庁(現環境省)は現時点での外因性内分泌攪乱化学物質問題についての環境庁の基本的な考え方及びそれに基づき今後進めていくべき具体的な対応方針をとりまとめるとともに、そうした対応方針を定めるにあたって判断根拠とした化学的知見の概要を収載するものとして「環境ホルモン戦略計画 SPEED'98」を発表した(改訂平成12年)。それに基づき平成10年度に環境ホルモン緊急全国一斉調査を行った。本県では2地点で調査が行われ、都市河川の底質からやや高濃度の物質が検出された。

そこで、当所では平成11年度から県内の河川の内分泌攪乱化学物質の実態調査を行い、若干の知見を得たので報告する。

II 調査方法

1 調査河川および調査地点

- (1) 新町川(河川C類型) 調査年度:平成11年度
上流側からA:新町川水門前, B:三ツ合橋, C:田

*現 徳島県県民環境部環境局環境管理課

宮川合流点, D:新町橋, E:漁連前の6地点

- (2) 田宮川(河川C類型) 調査年度:平成13年度

上流側からA:中相橋, B:佐矢橋, C:天神橋,
D:煙硝蔵橋の4地点

- (3) 那賀川(河川A類型) 調査年度:平成14年度

上流側からA:細湍橋, B:田野橋, C:中央橋, D:
大京原橋, E:那賀川大橋, F:那賀川河口の5地点

- (4) 今切川(上流:河川C類型, 下流:河川C類型) 調査
年度:平成15年度

上流側からA:三ツ合橋, B:北島応神大橋, C:鯛
浜橋, D:共栄橋, E:加賀須野橋の5地点

- (1), (2)は徳島市の中心部を流れる都市河川であり, (3)は
一級河川 (4)は工業地帯を流れる河川である。

2 調査方法

- (1) 調査物質

1の(1)~(3)の各河川での調査物質は表-7に示した8

物質で、水質と底質を調査し、河川(4) では表-8 に示した水質の23物質を調査した。

(2) 測定方法

GC/MS で測定を行う物質については平成10年環境庁「外因性内分泌攪乱化学物質暫定マニュアル」に基づき測定を行った。平成14年度まではGC/MS で測定を行ったが、平成15年度からはLC/MS/MS が導入されたので、

分析法の検討を行い、LC/MS/MS の使用が有用な物質についてはLC/MS/MS で分析を行った。

(3) 測定条件

① GC/MS 測定条件

装置

GC:HP 6890

MS:JMS700 (二重収束型)

表-1 フタル酸エステル類 GC/MS 測定条件

GC

カラム: HP-5ms 30 m × 0.25 mm × 0.25 μ m
カラム温度: 50°C (2min.) → 10°C/min. → 270°C (10min.)
注入口温度: 220°C
キャリアーガス流量: 1 mL/min.

MS

イオン源温度: 230°C
イオン化電圧: 70eV
検出法: SIM

表-2 アルキルフェノール類, ビスフェノールA GC/MS 測定条件

GC

カラム: HP-5ms 30 m × 0.25 mm × 0.25 μ m
カラム温度: 60°C (1min.) → 15°C/min. → 280°C (5min.)
注入口温度: 250°C
キャリアーガス流量: 1.5 mL/min.

MS

イオン源温度: 250°C
イオン化電圧: 70eV
検出法: SIM

表-3 有機スズ GC/MS 測定条件

GC

カラム: HP-5ms 30 m × 0.25 mm × 0.25 μ m
カラム温度: 60°C (2min.) → 20°C/min. → 130°C → 10°C/min. → 210°C → 5°C/min. → 260°C → 10°C/min. → 300°C
注入口温度: 290°C
キャリアーガス流量: 1 mL/min.

MS

イオン源温度: 270°C
イオン化電圧: 70eV
検出法: SIM

表-4 ベンゾ (a) ピレン, ベンゾフェノン, 4-ニトロトルエン GC/MS 測定条件

GC

カラム: HP-5ms 30 m × 0.25 mm × 0.25 μ m
カラム温度: 50°C (2min.) → 10°C/min. → 270°C (10min.)
注入口温度: 220°C
キャリアーガス流量: 1 mL/min.

MS

イオン源温度: 230°C
イオン化電圧: 70eV
検出法: SIM

② LC/MS/MS 測定条件

装置

LC:Waters

MS/MS: Micromass 社製 Quattro Micro

(4) LC/MS/MS 測定の場合の試料の前処理

試料の前処理は以下に示す2種類の固相抽出法により行った。各物質の測定は、測定成分が検出されないことを確認した河川水に、標準品を添加し回収した結果の回収率が高い方の固相抽出法を採用することにした。

表-5 アルキルフェノール類, ビスフェノールA, ペンタクロロフェノール, 2,4-ジクロロフェノール, 17 α エストラジオール, 17 β エストラジオール LC/MS/MS 測定条件

LC

カラム: Cadenza CD-C18 150 \times 2.0 mm

カラム温度: 40 $^{\circ}$ C

移動相: water55, acetonitrile35, methanol10 \rightarrow water20, acetonitrile70, methanol10 (2min.gradient)

流量: 0.2 ml/min.

注入量: 10 μ l

MS/MS

物質名	イオン化	モニターイオン	コーン電圧	コリジョン電圧	脱離溶媒温度 $^{\circ}$ C	固相抽出
ノニルフェノール	ESI-neg	219.1>133.1	40	30	300	A
4-t-オクチルフェノール	ESI-neg	205.2>133.1	40	30	300	A
ビスフェノールA	ESI-neg	227.2>212.1	40	20	300	A
ペンタクロロフェノール	ESI-neg	262.8>34.9	45	20	300	A
2,4-ジクロロフェノール	ESI-neg	160.8>124.9	30	15	300	A
17 α エストラジオール	ESI-neg	270.9>145.0	50	40	300	A
17 β エストラジオール	ESI-neg	270.9>145.0	50	40	300	A

表-6 農薬類 (2,4-ジクロロフェノキシ酢酸 (24D), 2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸 (245T), カルバリル (NAC), メトリブジン及びその代謝物, メソミル) LC/MS/MS 測定条件

LC

カラム: DEVELOSIL RPAQUEOUS 150 \times 3.0 mm

カラム温度: 40eV

移動相: acetonitrile : 1% formic acid in water = 80 : 20

流量: 0.2 ml/min.

注入量: 10 μ l

MS/MS

物質名	イオン化	モニターイオン	コーン電圧	コリジョン電圧	脱離溶媒温度 $^{\circ}$ C	固相抽出
24D	ESI-neg	218.9>160.9	20	10	300	B
245T	ESI-neg	252.7>194.9	20	10	300	B
NAC	ESI-pos	202.0>145.0	20	10	300	B
メトリブジン	ESI-pos	215.1>187.2	30	18	300	B
メトリブジン DA	ESI-pos	200.2>172.2	30	18	300	B
メトリブジン DK	ESI-pos	185.2>157.2	30	15	300	B
メトリブジン DADK	ESI-neg	168.1>97.2	30	15	300	B
メソミル	ESI-pos	162.9>105.9	14	8	300	B

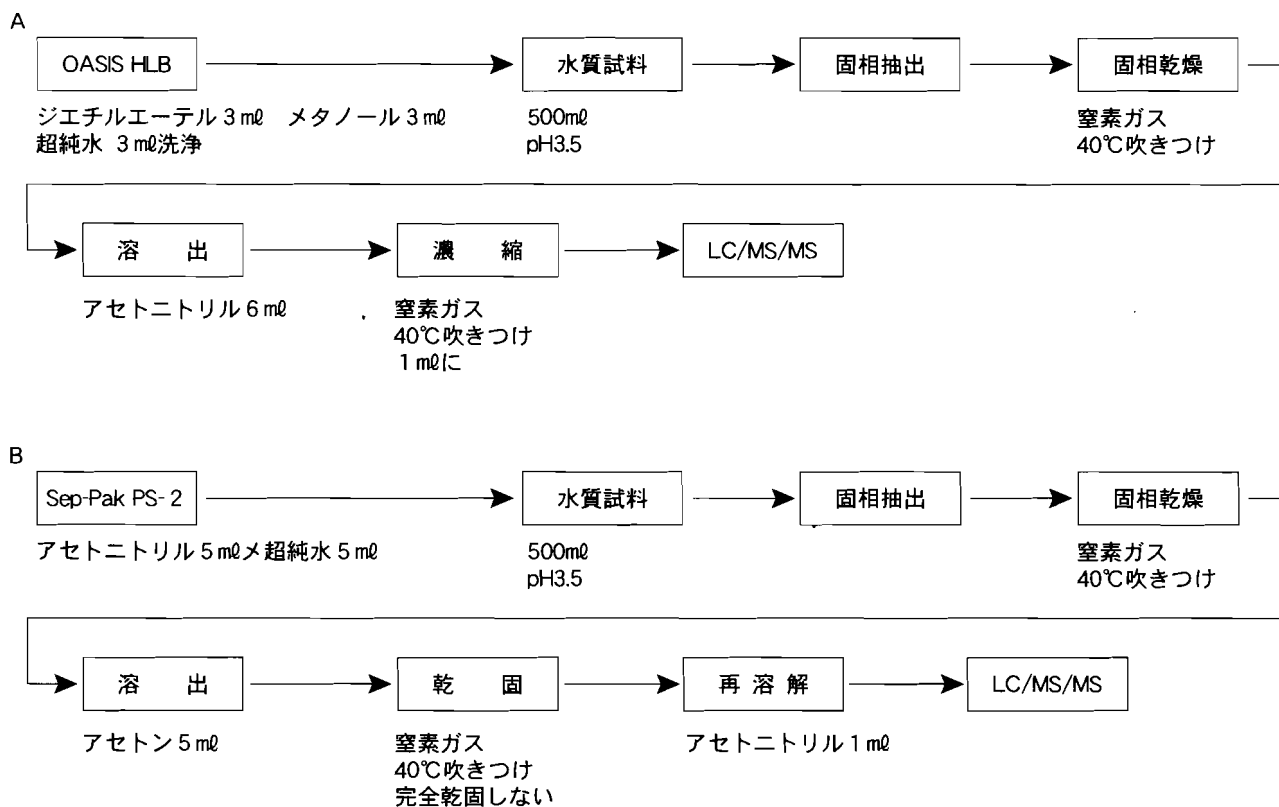


図-1 LC/MS/MS の試料前処理フロー図

III 結 果

表-7 底質測定結果

単位：μg/kg

調査地点	調査年月日	調 査 物 質							
		フタル酸 ジ-2- エチル ヘキシル	フタル酸 ジ-n- ブチル	フタル酸 ブチル ベンジル	ノニル フェノール	4-tert- オクチル フェノール	ビスフェ ノール A	トリブチ ルスズ	トリフェ ニルスズ
(1)A	H12. 1. 17	7,400	500	48	910	45	12	270	nd
(1)B	H12. 1. 17	11,000	400	77	650	25	8.2	99	nd
(1)C	H12. 1. 17	15,000	430	100	420	20	10	97	nd
(1)D	H12. 1. 17	18,000	200	80	590	17	14	140	nd
(1)E	H12. 1. 14	1,900	nd	1.6	160	5.5	2.9	70	nd
(2)A	H13. 6. 8	39,000	140	29	60	nd	20	8.2	0.13
(2)B	H13. 6. 8	61,000	3,000	64	290	nd	25	8.0	nd
(2)C	H13. 6. 8	20,000	410	64	910	37	31	5.2	nd
(2)D	H13. 6. 8	15,000	73	38	72	6.6	9.3	0.3	nd
(3)A	H14. 6. 26	nd	110	nd	nd	nd	nd	1.4	nd
(3)B	H14. 6. 26	nd	26	nd	nd	nd	nd	1.2	nd
(3)C	H14. 6. 26	98	110	14	nd	nd	nd	0.84	nd
(3)D	H14. 6. 26	nd	24	nd	nd	nd	nd	nd	0.15
(3)E	H14. 7. 23	45	33	nd	nd	nd	nd	9.2	4.4
(3)F	H14. 7. 23	nd	34	nd	nd	nd	nd	1.0	nd
検 出 限 界 値		3	2	1	10	1	1	0.1	0.1

表-8 水質測定結果

単位: $\mu\text{g/L}$

調査地点	調査年月日	調 査 物 質								水 温 ($^{\circ}\text{C}$)	気 温 ($^{\circ}\text{C}$)
		フタル酸 ジ-2- エチル ヘキシル	フタル 酸ジ- n- ブチル	フタル酸 ブチル ベンジル	ノニル フェノール	4-tert- オクチル フェノール	ビス フェ ノールA	トリブチ ルスズ	ト リ フ エ ス ズ		
(1)A	H12. 1. 17	1.4	0.34	nd	nd	nd	0.007	nd	nd	12.1	10.6
(1)B	H12. 1. 17	2	1.4	nd	nd	nd	0.019	nd	nd	11.8	11.4
(1)C	H12. 1. 17	1.1	0.21	nd	nd	nd	0.009	nd	nd	11.8	9.6
(1)D	H12. 1. 17	0.94	0.13	nd	nd	nd	0.007	nd	nd	11.5	11.0
(1)E	H12. 1. 14	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	12.1	14.2
(2)A	H13. 6. 8	nd	0.28	nd	nd	0.31	0.1	0.0028	nd	23.0	27.0
(2)B	H13. 6. 8	nd	0.17	nd	nd	0.14	nd	0.0031	nd	24.4	28.0
(2)C	H13. 6. 8	nd	1.6	nd	nd	0.28	nd	0.0011	nd	25.0	28.4
(2)D	H13. 6. 8	nd	1.7	nd	nd	0.27	0.11	nd	nd	25.2	28.0
(3)A	H14. 6. 26	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	20.3	19.3
(3)B	H14. 6. 26	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	20.2	20.3
(3)C	H14. 6. 26	nd	nd	nd	nd	0.057	nd	nd	nd	20.0	21.0
(3)D	H14. 6. 26	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	21.0	21.0
(3)E	H14. 7. 23	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	27.5	33.0
(3)F	H14. 7. 23	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	27.0	28.5
(4)A	H15. 11. 11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	16.4	16.4
(4)B	H15. 11. 11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	15.8	16.4
(4)C	H15. 11. 11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	16.3	16.8
(4)D	H15. 11. 11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	16.0	16.8
(4)E	H15. 11. 11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	16.5	16.8
検 出 限 界 値		0.3	0.1	0.1	0.1	0.01	0.005	0.001	0.001		

調査地点	調査年月日	調 査 物 質							水 温 ($^{\circ}\text{C}$)	気 温 ($^{\circ}\text{C}$)	
		フタル 酸ジエ チ	フタル 酸ジメ チ	アジピン 酸ジ-2- エチル ヘキシル	ベンタ クロロ フェ ノール	2,4- ジクロ ロフェ ノール	ベンゾ(a) ピレン	ベンゾ フェノン			p- ニトロ トルエン
(4)A	H15. 11. 11	nd	nd	0.01	nd	nd	0.078	nd	0.021	16.4	16.4
(4)B	H15. 11. 11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.1	15.8	16.4
(4)C	H15. 11. 11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.017	16.3	16.8
(4)D	H15. 11. 11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.027	16.0	16.8
(4)E	H15. 11. 11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.031	16.5	16.8
検 出 限 界 値		0.1	0.01	0.01	0.05	0.01	0.01	0.01	0.01		

調査地点	調査年月日	調 査 物 質						水 温 ($^{\circ}\text{C}$)	気 温 ($^{\circ}\text{C}$)	
		2,4-ジ クロロ フェノ キシ 酢酸	2,4,5-ト リクロロ フェノ キシ 酢酸	カルバ リ	メソミ ル	メトリブ ジン及び その 代謝物	17 α エ ストラジ オール			17 β エ ストラジ オール
(4)A	H15. 11. 11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	16.4	16.4
(4)B	H15. 11. 11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	15.8	16.4
(4)C	H15. 11. 11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	16.3	16.8
(4)D	H15. 11. 11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	16.0	16.8
(4)E	H15. 11. 11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	16.5	16.8
検 出 限 界 値		0.02	0.05	0.01	0.05	0.05	0.0001	0.0001		

IV まとめ

- 1 水質測定の結果、都市河川の市内の中心部地点でフタル酸エステル類、ビスフェノール A が検出され、市内周辺部の中小工場が散在する地点で 4-*t*-オクチルフェノール、トリブチルスズが検出された。
- 2 工業地帯を流れる 1 河川しか調査をしていないが、その河川の全地点で *p*-ニトロトルエンが検出された。*p*-ニトロトルエンはトルイジンの中間体であり、PRTR データによればその流域でトルイジンを生産している工場があることからその影響も考えられる。
- 3 底質測定の結果、2つの都市河川から比較的高濃度のフタル酸エステル類、アルキルフェノール類、ビスフェノール A、トリブチルスズが検出された。これらは、過去に流域の工場等から排出されたものが底質に堆積し、浚渫もされていないことによるものと思われる。
- 4 底質からやや高濃度に検出された物質でも、水質で検出されない物質もあり、底質の土質や河川水の流速、塩分濃度等の要因に影響されるものと思われる。II 1(1)の

河川は海水が流入するが(2)の河川は流入が少ないことが(2)の河川のフタル酸ジ-2-エチルエステルの底質から水質への溶出がないことの 1 要因になっていると思われる。

- 5 国において SPEED'98 で優先して取り組むとされた物質について、現在(平成 16 年 6 月)までに、試験及び評価が終了している 19 物質のうち、「ノニルフェノール」、「4-*t*-オクチルフェノール」の 2 物質がメダカへの内分泌攪乱作用が認められたとの報告がなされた。¹⁾ 一方、フタル酸エステル等の内分泌攪乱作用を有すると疑われてきた化学物質には、その作用が認められないとする結果を踏まえ、国は、SPEED'98 の改訂作業を行っており、今後は生態系への影響なども視野に入れたより一層幅広い基礎研究の必要性が求められるとしている。今後は、このような国の動向を注視しつつ、本県の現状に即したモニタリングデータなどの集積に努めていきたい。

文 献

- 1) 平成 16 年度第 1 回内分泌攪乱化学物質問題検討会資料