

## ノート

# 県下河川水中の環境ホルモン類の状況について

早川修二, 山川雅弘, 仲 邦熙<sup>\*)</sup>, 山本晃道<sup>\*\*)</sup>, 市岡高男

いわゆる環境ホルモン類(外因性内分泌攪乱物質)のフェノール系(ノニルフェノール, ビスフェノールA他)9物質, 農薬(シマジン他)12物質およびフタル酸エステル(フタル酸ジエチルヘキシル他)4物質の計25物質について, 三重県下の40河川(43地点)を対象に, 固相抽出-GC/MS-SIM法で分析を行った。

その結果, 主としてビスフェノールAやノニルフェノールが検出されその濃度範囲はビスフェノールAがND~1.57 µg/L, ノニルフェノールがND~2.30 µg/Lであった。

その他, フタル酸ジエチルヘキシルなども微量ながら検出された。

キーワード: 環境ホルモン, GC/MS, 水質

## はじめに

人や野生動物の内分泌作用を攪乱し、生殖機能障害、悪性腫瘍等を引き起こす可能性のある外因性内分泌攪乱物質(いわゆる環境ホルモン)による環境汚染は、世代を越えた深刻な影響をもたらすおそれがあることから注目されている。

環境における環境ホルモン濃度の把握は環境庁、建設省による全国調査、県による調査などで行われており、筆者らもこれまでに県北部の河川水などの調査を行ってきた<sup>1,2)</sup>ところである。

本年度は特に工業技術総合研究所、農業技術センターおよび当保健環境研究所の共同研究事業「環境ホルモン類に関する研究」の一環として、三重県全域の主要河川を対象として環境ホルモンの状況把握をおこなったので報告する。

## 実験方法

### 1. 調査対象河川および調査時期

表1に示した県下の40河川(43地点)を対象として、平成11年5, 8, 11および平成12年2月の4回調査を行った。また、赤羽川等5河川については平成11年11月のみ調査をおこなった。(図1参照)

### 2. 調査対象物質

フェノール系9物質(ノニルフェノール, 4-n-オクチルフェノール, 4-tert-オクチルフェノール, 4-n-ヘプチルフェノール, 4-n-ヘキシルフェノール, 4-tert-ブチルフェノール, 4-n-ペンチルフェ

ノール, 2,4-ジクロロフェノール, ビスフェノールA)、農薬12物質(シマジン, アトラジン, トリフルミゾール, メトリブジン, ピンクロゾリン, カルバリル, アラクロール, マラチオン, ニトロフェン, ペルメトリン, シペルメトリン, フェンパレート)およびフタル酸エステル4種類(フタル酸ジエチル, フタル酸ジブチル, フタル酸ジエチルヘキシル, フタル酸ブチルベンジル)の計25物質を調査対象とした。

### 3. 試薬・器具

アルキルフェノール類, ビスフェノールA, 農薬類およびフタル酸エステル類: 関東化学, 東京化成その他市販試薬

ビスフェノールA-d6: 関東化学製

内標準(フルオレン-d10, フェナンスレン-d10, クリセン-d12):

固相抽出カートリッジ: WatersSep-PakPlus P S 2(使用前に5 mLのn-ヘキサン, ジクロメタン, 10mLのメタノールおよび20mLの精製水でコンディショニングを行った。)

ジクロロメタン, n-ヘキサン, アセトン, メタノール, エタノール, 無水硫酸ナトリウム: 和光純薬製残留農薬分析用

水酸化カリウム: 和光純薬製特級

精製水: 蒸留水製造装置の蒸留水を全ガラス製蒸留器で2回蒸留したもの。

\*) 現, 地域振興部消防防災課

\*\*\*) 現, 津地方県民局生活環境部



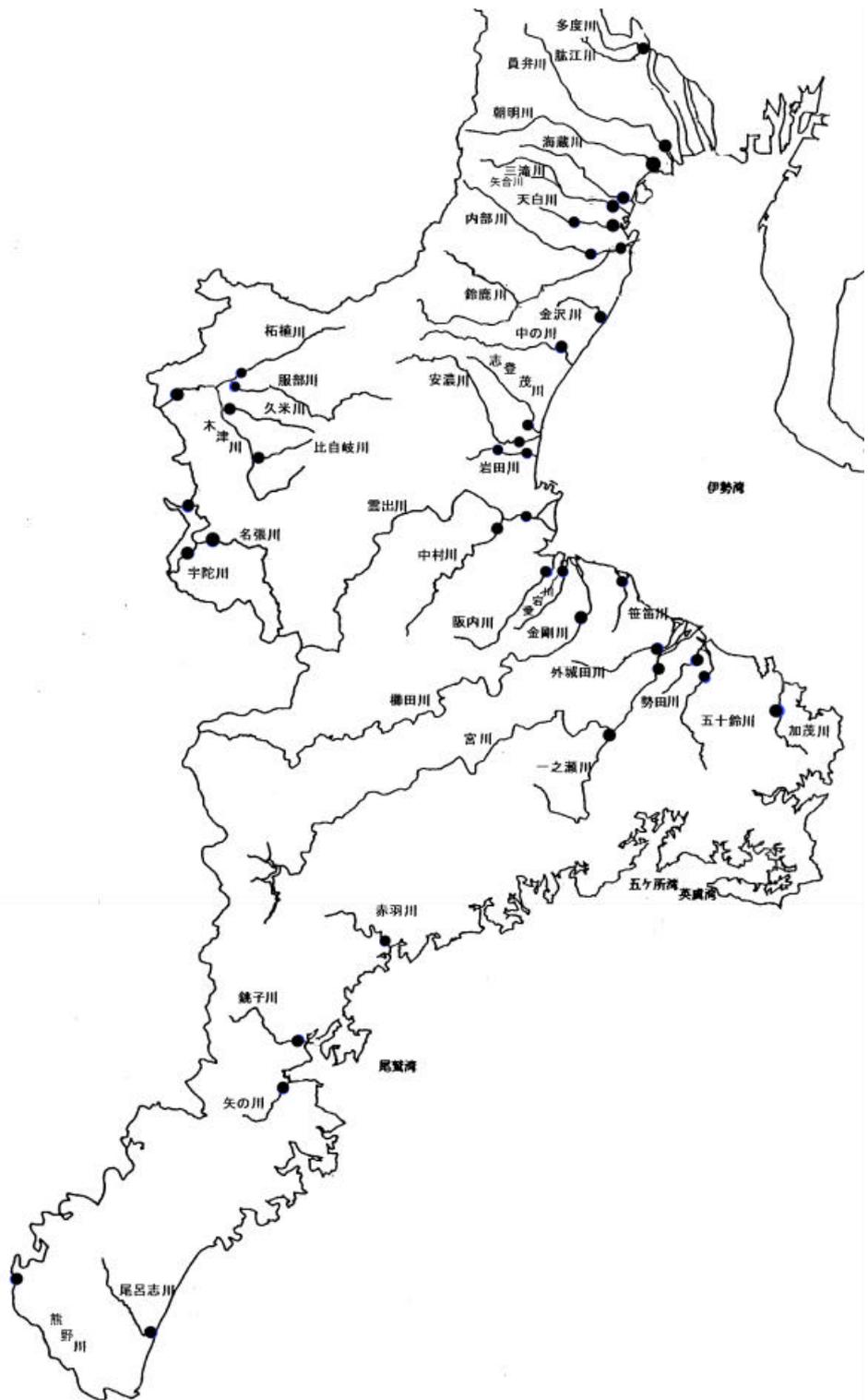


図1 調査対象河川

表2 GC / MS分析条件

GC/MS : HP5890II + HP5971A  
 カラム : DB-50.25mm × 30m, 0.25 μ m  
 カラム温度 : 50 (1.5min) - 30 /min -  
 - 150 - 6 /min - 250 (5min)  
 キャリアーガス : He ヘッド圧 80kpi  
 注入方法 : スプリットレス パージ時間 1 min  
 注入口温度 : 250  
 インターフェース温度 : 260

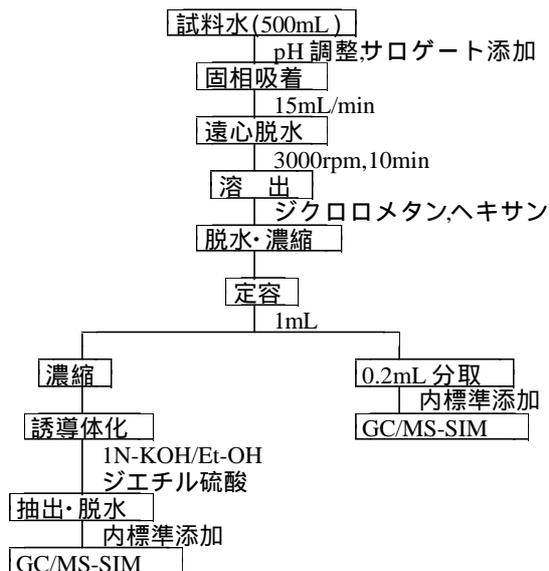


図2 分析法フロー

表3 GC / MS - SIM測定質量数

物質名	定量用	確認用	物質名	定量用	確認用
トリフルラリン	306	274	4-tert-ブチルフェノール	163	178
シマジン	201	186	2,4-ジクロロフェノール	162	190
アトラジン	200	215	4-n-ペンチルフェノール	135	192
メトリブジン	198	144	4-n-ヘキシルフェノール	135	206
ピンクロゾリ	285	212	4-tert-オクチルフェノール	163	135
カルバリル	144	115	4-n-ヘプチルフェノール	135	212
アラクロール	169	188	ノニルフェノール	177	163
マラチオン	173	125	4-n-オクチルフェノール	136	234
ニトロフェン	283	202	ビスフェノールA	269	284
ペルメトリン	183	163	ビスフェノール-A-d16	280	
シベルメトリン	163	181	(上記10物質はエチル化体を測定)		
フェンバレレート	167	125	フルオレン-d10	176	
フタル酸ジエチル	149	177	フェナンスレン-d10	188	
フタル酸チブチル	149	223	クリセン-d12	240	
フタル酸ブチルベンジル	149	206			
フタル酸ジエチルヘキシル	149	167			

表4 検出限界(DL)及び回収率(Rec)

物質名	DL μg/L	Rec %	物質名	DL μg/L	Rec %
トリフルラリン	0.04	74	4-tert-ブチルフェノール	0.01	97
シマジン	0.03	92	2,4-ジクロロフェノール	0.02	80
アトラジン	0.03	92	4-n-ペンチルフェノール	0.01	99
メトリブジン	0.04	93	4-n-ヘキシルフェノール	0.03	99
ピンクロゾリ	0.04	90	4-tert-オクチルフェノール	0.01	96
カルバリル	0.05	91	4-n-ヘプチルフェノール	0.01	98
アラクロール	0.04	91	ノニルフェノール	0.05	91
マラチオン	0.06	92	4-n-オクチルフェノール	0.01	89
ニトロフェン	0.5	88	ビスフェノールA	0.01	89
ペルメトリン	0.6	50			
シベルメトリン	1.6	58			
フェンバレレート	0.08	55			
フタル酸ジエチル	0.02	88			
フタル酸チブチル	0.28	80			
フタル酸ブチルベンジル	0.02	87			
フタル酸ジエチルヘキシル	0.07	53			

物質名	河川名		多度		肱江		員弁		朝明	
	濃度	A/B								
トリフルラリン	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/3
シマジン	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03-0.06	1/4	<0.03	0/4	<0.03	0/3
アトラジン	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/3
メトリブジン	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/3
ピンクロゾリン	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/3
カルバリル	<0.05	0/4	<0.05	0/4	<0.05	0/4	<0.05	0/4	<0.05	0/3
アラクロール	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/3
マラチオン	<0.06	0/4	<0.06	0/4	<0.06	0/4	<0.06	0/4	<0.06	0/3
ニトロフェン	<0.5	0/3	<0.5	0/3	<0.5	0/3	<0.5	0/3	<0.5	0/3
ベルメトリン	<0.6	0/4	<0.6	0/4	<0.6	0/4	<0.6	0/4	<0.6	0/3
シペルメトリン	<1.6	0/4	<1.6	0/4	<1.6	0/4	<1.6	0/4	<1.6	0/3
フェンバレレート	<0.8	0/4	<0.8	0/4	<0.8	0/4	<0.8	0/4	<0.8	0/3
フタル酸ジエチル	<0.02	0/1	<0.02	0/1	0.02	1/1	0.02	1/1	0.04	1/1
フタル酸ジブチル	<0.28	0/2	<0.28	0/2	<0.28	0/2	<0.28	0/2	<0.28	0/2
フタル酸ブチルベンジル	<0.02	0/2	<0.02	0/2	<0.02	0/2	<0.02	0/2	<0.02	0/2
フタル酸ジエチルヘキシル	<0.07-0.16	1/2	<0.07-0.14	1/2	0.13-0.20	2/2	0.12-0.26	2/2	0.12-0.26	2/2
4-tert-ブチルフェノール	<0.01-0.04	1/4	<0.01-0.08	1/4	<0.01-0.02	2/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4
2,4-ジクロロフェノール	<0.02-0.02	1/4	<0.02	0/4	<0.02	0/4	<0.02-0.02	1/4	<0.02-0.02	1/4
4-n-ベンチルフェノール	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4
4-n-フェキシルフェノール	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4
4-tert-オクチルフェノール	<0.01-0.01	1/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01-0.01	2/4	<0.01-0.01	2/4
4-n-ヘプチルフェノール	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01-0.01	1/4	<0.01-0.01	1/4
ノニルフェノール	<0.05-0.38	2/4	<0.05	0/4	<0.05-0.06	1/4	<0.05-0.16	2/4	<0.05-0.16	2/4
4-n-オクチルフェノール	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4
ビスフェノール-A	<0.01-0.09	3/4	<0.01-0.01	1/4	<0.01-0.01	2/4	<0.01-0.02	3/4	<0.01-0.02	3/4

物質名	河川名		内部		鈴鹿		金沢		中の	
	濃度	A/B								
トリフルラリン	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4
シマジン	<0.03	0/4	<0.03-0.17	1/4	<0.03-0.06	1/4	<0.03-0.11	1/4	<0.03-0.11	1/4
アトラジン	<0.03	0/4	<0.03-0.43	1/4	<0.03	1/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4
メトリブジン	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4
ピンクロゾリン	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4
カルバリル	<0.05	0/4	<0.05-0.07	1/4	<0.05	0/4	<0.05	0/4	<0.05	0/4
アラクロール	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4
マラチオン	<0.06	0/4	<0.06	0/4	<0.06	0/4	<0.06	0/4	<0.06	0/4
ニトロフェン	<0.5	0/3	<0.5	0/3	<0.5	0/3	<0.5	0/3	<0.5	0/3
ベルメトリン	<0.6	0/4	<0.6	0/4	<0.6	0/4	<0.6	0/4	<0.6	0/4
シペルメトリン	<1.6	0/4	<1.6	0/4	<1.6	0/4	<1.6	0/4	<1.6	0/4
フェンバレレート	<0.8	0/4	<0.8	0/4	<0.8	0/4	<0.8	0/4	<0.8	0/4
フタル酸ジエチル	0.05	1/1	0.02	1/1	0.13	1/1	0.03	1/1	0.03	1/1
フタル酸ジブチル	<0.28	0/2	<0.28-0.36	1/2	<0.28-0.39	1/2	<0.28	0/2	<0.28	0/2
フタル酸ブチルベンジル	<0.02	0/2	<0.02	0/2	<0.02-0.07	1/2	<0.02	0/2	<0.02	0/2
フタル酸ジエチルヘキシル	0.19-0.72	2/2	0.20-0.56	2/2	0.34-2.14	2/2	0.13-0.17	2/2	0.13-0.17	2/2
4-tert-ブチルフェノール	<0.01-0.01	1/4	<0.01-0.04	3/4	<0.01-0.05	1/4	<0.01-0.05	1/4	<0.01-0.05	1/4
2,4-ジクロロフェノール	<0.02	0/4	<0.02-0.11	1/4	<0.02-0.04	2/4	<0.02	0/4	<0.02	0/4
4-n-ベンチルフェノール	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4
4-n-フェキシルフェノール	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4
4-tert-オクチルフェノール	<0.01	0/4	<0.01-0.02	1/4	0.02-0.04	4/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4
4-n-ヘプチルフェノール	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4
ノニルフェノール	<0.05-0.12	1/4	<0.05-0.20	2/4	0.28-0.89	4/4	<0.05	0/4	<0.05	0/4
4-n-オクチルフェノール	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4
ビスフェノール-A	<0.01-0.02	3/4	0.01-0.15	4/4	0.07-0.20	4/4	<0.01-0.01	2/4	<0.01-0.01	2/4

表 5 - 1 河川水調査

海蔵		三滝		矢合		天白(下流)		天白(上流)	
濃度	A/B								
<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4
<0.03-0.10	1/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03-0.17	2/4	<0.03	0/4
<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03-0.19	2/4
<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4
<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4
<0.05	0/4	<0.05	0/4	<0.05	0/4	<0.05	0/4	<0.05-0.06	1/4
<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4
<0.06	0/4	<0.06	0/4	<0.06	0/4	<0.06	0/4	<0.06	0/4
<0.5	0/3	<0.5	0/3	<0.5	0/3	<0.5	0/3	<0.5	0/3
<0.6	0/4	<0.6	0/4	<0.6	0/4	<0.6	0/4	<0.6	0/4
<1.6	0/4	<1.6	0/4	<1.6	0/4	<1.6	0/4	<1.6	0/4
<0.8	0/4	<0.8	0/4	<0.8	0/4	<0.8	0/4	<0.8	0/4
0.26	1/1	0.03	1/1	0.05	1/1	0.04	1/1	<0.02	0/1
<0.28	0/2	<0.28	0/2	<0.28-0.34	0/2	<0.28	0/2	<0.28	0/2
0.02	2/2	<0.02-0.02	1/2	<0.02	0/2	<0.02-0.06	1/2	<0.02	0/2
0.43-0.72	2/2	0.08-0.34	2/2	0.19-0.26	2/2	0.20-0.67	2/2	0.13-0.17	2/2
<0.01-0.02	1/4	<0.01-0.06	3/4	0.11-0.19	4/4	0.08-0.98	4/4	<0.01-0.05	3/4
<0.02	0/4	<0.02	0/4	<0.02	0/4	<0.02-0.07	2/4	<0.02	0/4
<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01-0.05	2/4	<0.01	0/4
<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4
<0.01-0.01	1/4	<0.01	1/4	<0.01	0/4	0.05-0.07	4/4	<0.01	0/4
<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4
<0.05-0.25	2/4	<0.05-0.20	3/4	<0.05-0.29	3/4	0.52-2.30	4/4	<0.05-0.88	3/4
<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4
0.01-0.06	4/4	<0.01-0.42	3/4	0.07-1.57	4/4	0.18-0.36	4/4	<0.01-0.34	3/4

志登茂		安濃		岩田(下流)		岩田(上流)		雲出	
濃度	A/B								
<0.04	0/3	<0.04	0/3	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4
<0.03	0/3	<0.03	0/3	<0.03	0/4	<0.03-0.10	1/4	<0.03	0/4
<0.03	0/3	<0.03	0/3	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4
<0.04	0/3	<0.04	0/3	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4
<0.04	0/3	<0.04	0/3	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4
<0.05	0/3	<0.05	0/3	<0.05	0/4	<0.05	0/4	<0.05	0/4
<0.04	0/3	<0.04	0/3	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4
<0.06	0/3	<0.06	0/3	<0.06	0/4	<0.06	0/4	<0.06	0/4
<0.5	0/2	<0.5	0/3	<0.5	0/3	<0.5	0/3	<0.5	0/3
<0.6	0/3	<0.6	0/3	<0.6	0/4	<0.6	0/4	<0.6	0/4
<1.6	0/3	<1.6	0/3	<1.6	0/4	<1.6	0/4	<1.6	0/4
<0.8	0/3	<0.8	0/3	<0.8	0/4	<0.8	0/4	<0.8	0/4
		0.05	1/1	0.06	1/1	0.02	1/1	0.02	1/1
<0.28	0/1	<0.28	0/2	<0.28	0/2	<0.28	0/2	<0.28	0/2
<0.02	0/1	<0.02	0/2	<0.02	0/2	<0.02	0/2	<0.02	0/2
0.23	1/1	0.20-0.27	2/2	0.07-0.52	2/2	<0.07-0.26	1/2	<0.07	0/2
<0.01-0.01	1/4	<0.01-0.01	1/4	<0.01-0.01	1/4	<0.01-0.01	1/4	<0.01-0.01	1/4
<0.02	0/4	<0.02	0/4	<0.02	0/4	<0.02	0/4	<0.02	0/4
<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01-0.04	1/4	<0.01-0.07	1/4
<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4
<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4
<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4
0.07-0.73	4/4	<0.05-0.06	2/4	<0.05-0.06	1/4	<0.05-0.59	2/4	<0.05-0.13	1/4
<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4
0.03	4/4	<0.01-0.05	3/4	<0.01-0.02	3/4	<0.01-0.01	2/4	<0.01-0.03	2/4

濃度：μg/L A：検出数 B：検体数

結果 (その1)

物質名	中村		阪内		愛宕		金剛	
	濃度	A/B	濃度	A/B	濃度	A/B	濃度	A/B
トリフルラリン	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4
シマジン	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4
アトラジン	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4
メトリブジン	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4
ピンクロゾリン	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4
カルバリル	<0.05-0.25	2/4	<0.05	0/4	<0.05	0/4	<0.05	0/4
アラクロール	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4
マラチオン	<0.06	0/4	<0.06	0/4	<0.06	0/4	<0.06	0/4
ニトロフェン	<0.5	0/3	<0.5	0/3	<0.5	0/3	<0.5	0/3
ベルメトリン	<0.6	0/4	<0.6	0/4	<0.6	0/4	<0.6	0/4
シベルメトリン	<1.6	0/4	<1.6	0/4	<1.6	0/4	<1.6	0/4
フェンバレレート	<0.8	0/4	<0.8	0/4	<0.8	0/4	<0.8	0/4
フタル酸ジエチル	0.02	1/1	0.04	1/1	1.05	1/1	0.25	1/1
フタル酸ジブチル	<0.28	0/2	<0.28	0/2	<0.28-0.45	1/2	<0.28	0/2
フタル酸ブチルベンジル	<0.02	0/2	<0.02	0/2	<0.02-0.08	1/2	<0.02-0.05	1/2
フタル酸ジエチルヘキシル	<0.07	0/2	<0.07-0.12	1/2	0.69-0.88	2/2	0.36-0.52	2/2
4-tert-ブチルフェノール	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01-0.03	2/4	<0.01-0.03	1/4
2,4-ジクロロフェノール	<0.02	0/4	<0.02	0/4	<0.02-0.02	2/4	<0.02	0/4
4-n-ベンチルフェノール	<0.01-0.04	1/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4
4-n-フェキシルフェノール	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4
4-tert-オクチルフェノール	<0.01	0/4	<0.01	0/4	0.02-0.05	4/4	<0.01	0/4
4-n-ヘプチルフェノール	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4
ノニルフェノール	<0.05	0/4	<0.05	0/4	0.58-1.51	4/4	<0.05-0.09	2/4
4-n-オクチルフェノール	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4
ビスフェノール-A	<0.01-0.05	2/4	<0.01	0/4	0.06-0.08	4/4	0.03-0.05	4/4

物質名	五十鈴		一之瀬		加茂		木津	
	濃度	A/B	濃度	A/B	濃度	A/B	濃度	A/B
トリフルラリン	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4
シマジン	<0.03-0.18	1/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03-0.04	1/4
アトラジン	<0.03-0.42	1/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4
メトリブジン	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4
ピンクロゾリン	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4
カルバリル	<0.05	0/4	<0.05	0/4	<0.05	0/4	<0.05	0/4
アラクロール	<0.04	1/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4
マラチオン	<0.06	0/4	<0.06	0/4	<0.06	0/4	<0.06	0/4
ニトロフェン	<0.5	0/3	<0.5	0/3	<0.5	0/3	<0.5	0/3
ベルメトリン	<0.6	0/4	<0.6	0/4	<0.6	0/4	<0.6	0/4
シベルメトリン	<1.6	0/4	<1.6	0/4	<1.6	0/4	<1.6	0/4
フェンバレレート	<0.8	0/4	<0.8	0/4	<0.8	0/4	<0.8	0/4
フタル酸ジエチル	0.02	1/1	<0.02	0/1	<0.02	0/1	0.05	1/1
フタル酸ジブチル	<0.28	0/2	<0.28	0/2	<0.28	0/2	<0.28	0/2
フタル酸ブチルベンジル	<0.02	0/2	<0.02	0/2	<0.02	0/2	<0.02	0/2
フタル酸ジエチルヘキシル	<0.07-0.24	1/2	<0.07	0/2	<0.07-0.31	1/2	0.10-0.19	2/2
4-tert-ブチルフェノール	<0.01-0.01	1/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4
2,4-ジクロロフェノール	<0.02	0/4	<0.02	0/4	<0.02	0/4	<0.02	0/4
4-n-ベンチルフェノール	<0.01-0.05	1/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01-0.04	1/4
4-n-フェキシルフェノール	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4
4-tert-オクチルフェノール	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4
4-n-ヘプチルフェノール	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4
ノニルフェノール	<0.05	0/4	<0.05	0/4	<0.05	0/4	<0.05-0.21	1/4
4-n-オクチルフェノール	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4
ビスフェノール-A	<0.01-0.03	2/4	<0.01	0/4	<0.01-0.01	1/4	0.01	4/4

表 5 - 2 河川水調査

櫛田		笹笛		外城田		宮		勢田	
濃度	A/B								
<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4
<0.03-0.14	1/4	<0.03	0/4	<0.03-0.08	1/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4
<0.03-0.34	1/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4
<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4
<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4
<0.05	0/4	<0.05	0/4	<0.05	0/4	<0.05	0/4	<0.05	0/4
<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04-0.28	1/4	<0.04	1/4
<0.06	0/4	<0.06	0/4	<0.06	0/4	<0.06	0/4	<0.06	0/4
<0.5	0/3	<0.5	0/3	<0.5	0/3	<0.5	0/3	<0.5	0/3
<0.6	0/4	<0.6	0/4	<0.6	0/4	<0.6	0/4	<0.6	0/4
<1.6	0/4	<1.6	0/4	<1.6	0/4	<1.6	0/4	<1.6	0/4
<0.8	0/4	<0.8	0/4	<0.8	0/4	<0.8	0/4	<0.8	0/4
<0.02	0/1	0.06	1/1	0.07	1/1	<0.02	0/1	0.58	1/1
<0.28	0/2	<0.28-0.44	1/2	<0.28	0/2	<0.28	0/2	0.04	2/2
<0.02	0/2	<0.02	0/2	<0.02	0/2	<0.02	0/2	0.04-0.06	2/2
<0.07	0/2	0.08-0.15	2/2	0.14-0.22	2/2	<0.07-0.20	1/2	0.71-1.37	2/2
<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01-0.04	1/4	<0.01	0/4	<0.01-0.03	2/4
<0.02	0/4	<0.02	0/4	<0.02	0/4	<0.02	0/4	<0.02	0/4
<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01-0.01	1/4	<0.01	0/4	<0.01-0.08	1/4
<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4
<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01-0.03	3/4	<0.01	0/4	<0.01-0.01	1/4
<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4
<0.05	0/4	<0.05	0/4	<0.05-0.16	3/4	<0.05	0/4	0.14-0.23	4/4
<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4
<0.01-0.01	1/4	<0.01-0.02	3/4	<0.01-0.02	2/4	<0.01-0.02	1/4	0.01-0.07	4/4

柘植		服部		久米		比自岐		名張(上流)	
濃度	A/B								
<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4
<0.03	0/4	<0.03-0.04	1/4	<0.03	0/4	<0.03-0.13	1/4	<0.03	0/4
<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4
<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4
<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4
<0.05	0/4	<0.05	0/4	<0.05	0/4	<0.05	0/4	<0.05	0/4
<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/4
<0.06	0/4	<0.06	0/4	<0.06	0/4	<0.06	0/4	<0.06	0/4
<0.5	0/3	<0.5	0/3	<0.5	0/3	<0.5	0/3	<0.5	0/3
<0.6	0/4	<0.6	0/4	<0.6	0/4	<0.6	0/4	<0.6	0/4
<1.6	0/4	<1.6	0/4	<1.6	0/4	<1.6	0/4	<1.6	0/4
<0.8	0/4	<0.8	0/4	<0.8	0/4	<0.8	0/4	<0.8	0/4
0.04	1/1	<0.02	0/1	0.13	1/1	<0.02	0/1	<0.02	0/1
<0.28	0/2	<0.28	0/2	<0.28	0/2	<0.28	0/2	<0.28	0/2
<0.02	0/2	<0.02	0/2	<0.02	0/2	<0.02	0/2	<0.02	0/2
<0.07-0.07	1/2	<0.07	0/2	0.20-0.30	2/2	<0.07	0/2	<0.07	0/2
<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4
<0.02	0/4	<0.02	0/4	<0.02	0/4	<0.02	0/4	<0.02	0/4
<0.01-0.06	1/4	<0.01-0.04	1/4	<0.01-0.09	1/4	<0.01-0.07	1/4	<0.01-0.05	1/4
<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/4
<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01-0.01	1/4
<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4
<0.05	0/4	<0.05	0/4	<0.05-0.25	3/4	<0.05-0.22	1/4	<0.05-0.20	1/4
<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/4
<0.01-0.01	2/4	<0.01-0.01	1/4	0.01-0.03	4/4	<0.01-0.01	1/4	<0.01-0.03	2/4

濃度：μg / L      A：検出数    B：検体数

結果 (その2)

物質名	地点名 名張(下流)		宇陀		赤羽		銚子	
	濃度	A/B	濃度	A/B	濃度	A/B	濃度	A/B
トリフルラリン	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/1	<0.04	0/1
シマジン	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/1	<0.03	0/1
アトラジン	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/1	<0.03	0/1
メトリブジン	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/1	<0.04	0/1
ピンクロゾリン	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/1	<0.04	0/1
カルバリル	<0.05	0/4	<0.05	0/4	<0.05	0/1	<0.05	0/1
アラクロール	<0.04	0/4	<0.04	0/4	<0.04	0/1	<0.04	0/1
マラチオン	<0.06	0/4	<0.06	0/4	<0.06	0/1	<0.06	0/1
ニトロフェン	<0.5	0/3	<0.5	0/3	<0.5	0/1	<0.5	0/1
ベルメトリン	<0.6	0/4	<0.6	0/4	<0.6	0/1	<0.6	0/1
シベルメトリン	<1.6	0/4	<1.6	0/4	<1.6	0/1	<1.6	0/1
フェンバレレート	<0.8	0/4	<0.8	0/4	<0.8	0/1	<0.8	0/1
フタル酸ジエチル	<0.02	0/1	<0.02	0/1				
フタル酸ジブチル	<0.28	0/2	<0.28	0/2	<0.28	0/1	<0.28	0/1
フタル酸ブチルベンジル	<0.02	0/2	<0.02	0/2	<0.02	0/1	<0.02	0/1
フタル酸ジエチルヘキシル	0.08-0.17	2/2	<0.07	0/2	0.11	1/1	<0.07	0/1
4-tert-ブチルフェノール	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/1	<0.01	0/1
2,4-ジクロロフェノール	<0.02	0/4	<0.02	0/4	<0.02	0/1	<0.02	0/1
4-n-ベンチルフェノール	<0.01-0.06	1/4	<0.01-0.06	1/4	<0.01	0/1	<0.01	0/1
4-n-フェキシルフェノール	<0.03	0/4	<0.03	0/4	<0.03	0/1	<0.03	0/1
4-tert-オクチルフェノール	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/1	<0.01	0/1
4-n-ヘプチルフェノール	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/1	<0.01	0/1
ノニルフェノール	<0.05	0/4	<0.05	0/4	<0.05	0/1	<0.05	0/1
4-n-オクチルフェノール	<0.01	0/4	<0.01	0/4	<0.01	0/1	<0.01	0/1
ビスフェノール-A	<0.01-0.06	3/4	<0.01-0.02	2/4	<0.01	0/1	<0.01	0/1

物質名	地点名 矢の		尾呂志		熊野		最高値 濃度	総検 出数	総検体 数
	濃度	A/B	濃度	A/B	濃度	A/B			
トリフルラリン	<0.04	0/1	<0.04	0/1	<0.04	0/1		0	154
シマジン	<0.03	0/1	<0.03	0/1	<0.03	0/1	0.18	14	154
アトラジン	<0.03	0/1	<0.03	0/1	<0.03	0/1	0.43	5	154
メトリブジン	<0.04	0/1	<0.04	0/1	<0.04	0/1		0	154
ピンクロゾリン	<0.04	0/1	<0.04	0/1	<0.04	0/1		0	154
カルバリル	<0.05	0/1	<0.05	0/1	<0.05	0/1	0.25	4	154
アラクロール	<0.04	0/1	<0.04	0/1	<0.04	0/1	0.28	1	154
マラチオン	<0.06	0/1	<0.06	0/1	<0.06	0/1		0	154
ニトロフェン	<0.5	0/1	<0.5	0/1	<0.5	0/1		0	118
ベルメトリン	<0.6	0/1	<0.6	0/1	<0.6	0/1		0	154
シベルメトリン	<1.6	0/1	<1.6	0/1	<1.6	0/1		0	154
フェンバレレート	<0.8	0/1	<0.8	0/1	<0.8	0/1		0	154
フタル酸ジエチル							1.05	25	37
フタル酸ジブチル	<0.28	0/1	<0.28	0/1	<0.28	0/1	0.45	8	80
フタル酸ブチルベンジル	<0.02	0/1	<0.02	0/1	0.09	1/1	0.09	11	80
フタル酸ジエチルヘキシル	0.28	1/1	0.17	1/1	0.37	1/1	2.14	55	80
4-tert-ブチルフェノール	<0.01	0/1	<0.01	0/1	<0.01	0/1	0.98	37	157
2,4-ジクロロフェノール	<0.02	0/1	<0.02	0/1	<0.02	0/1	0.11	9	157
4-n-ベンチルフェノール	<0.01	0/1	<0.01	0/1	<0.01	0/1	0.09	16	157
4-n-フェキシルフェノール	<0.03	0/1	<0.03	0/1	<0.03	0/1		0	157
4-tert-オクチルフェノール	<0.01	0/1	<0.01	0/1	<0.01	0/1	0.07	22	157
4-n-ヘプチルフェノール	<0.01	0/1	<0.01	0/1	<0.01	0/1	0.013	1	157
ノニルフェノール	<0.05	0/1	<0.05	0/1	<0.05	0/1	2.30	56	157
4-n-オクチルフェノール	<0.01	0/1	<0.01	0/1	<0.01	0/1		0	157
ビスフェノール-A	<0.01	0/1	<0.01	0/1	<0.01	0/1	1.57	97	157

濃度：μg/L

A：検出数 B：検体数

表 5 - 3 河川水調査結果(その3)

Nonyl Phenol

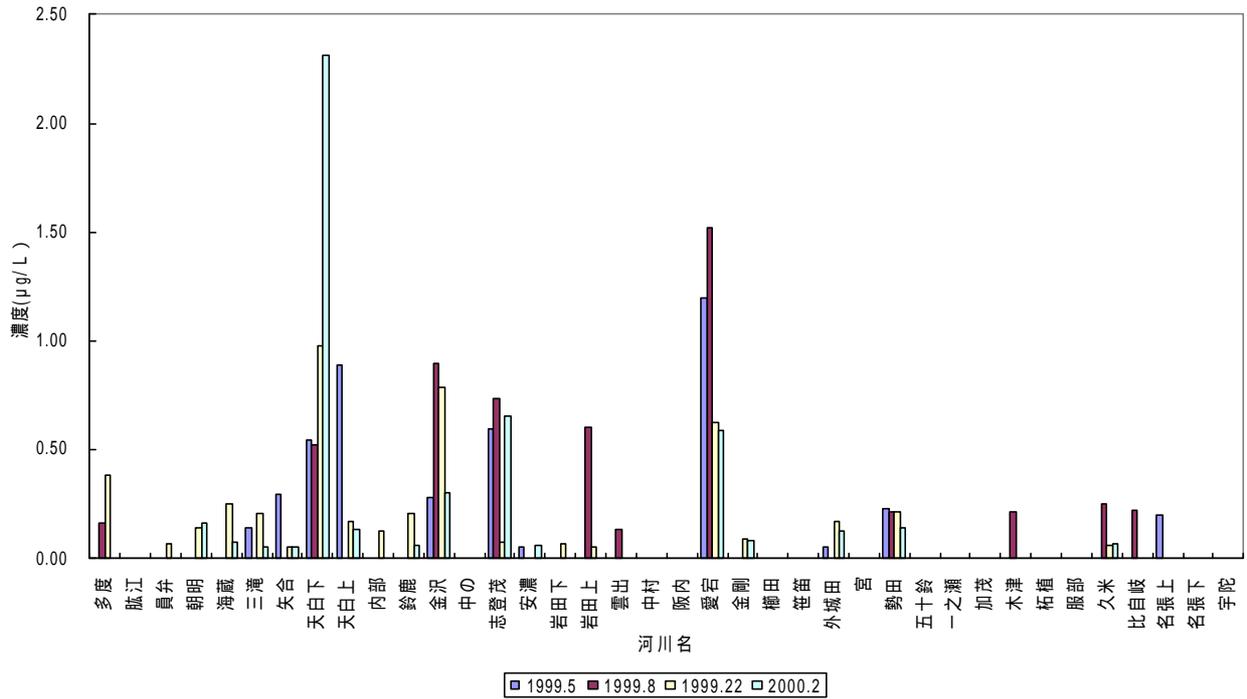


図 3 ノニルフェノールの調査結果

BisPhenol-A

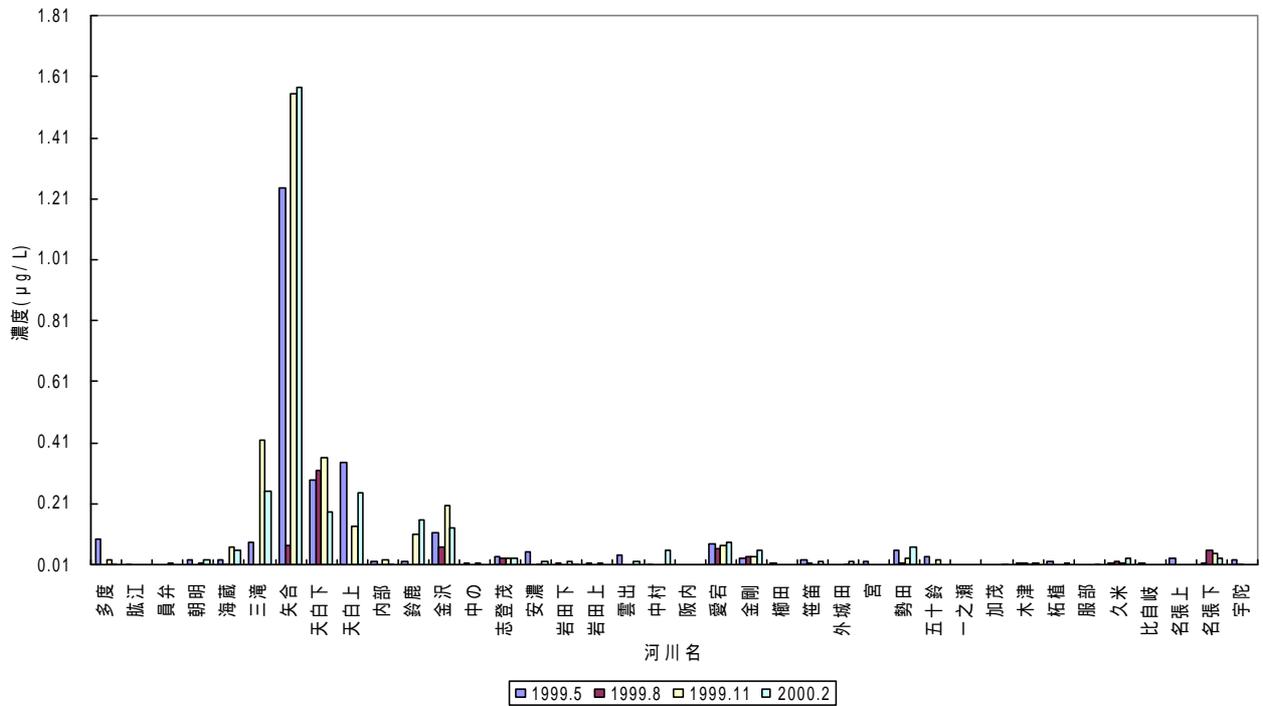


図 4 ビスフェノールAの調査結果

量線を作成した。フタル酸エステル類以外は、 $S/N = 5$  を検出限界とした。フタル酸エステル類については空白値の  $SD \times 5$  あるいは  $S/N = 5$  を検出限界とした(表4)。

回収率は、精製水(フタル酸エステル類についてはフタル酸エステル分析用精製水)、河川水 500mL に標準溶液(25  $\mu\text{g/mL}$ ) 20  $\mu\text{L}$  を添加し(試料濃度: 1  $\mu\text{g/L}$ )、試料と同様に分析した結果、表4に示すとおり、フタル酸ジエチルヘキシルやベルメトリンなどを除いて80%以上であった。回収率の悪い物質については、今後、サロゲートの添加や固相抽出カートリッジからの溶出条件を検討する必要がある。

### 3. 調査結果

平成11年度に行った県下39河川の調査結果を表5-1から5-3に示す。

#### 3.1 農薬類について

農薬類については、シマジンが五十鈴、鈴鹿、天白下流、櫛田、比自岐など13河川から検出されており、その濃度は最高0.18  $\mu\text{g/L}$  で環境基準値(3  $\mu\text{g/L}$ )の約1/15程度であった。また、アトラジンが鈴鹿、五十鈴など4河川(最高値0.43  $\mu\text{g/L}$ )で、カルバリルが中村など3河川(最高値0.25  $\mu\text{g/L}$ )で検出されているが、その他の農薬はほとんど検出限界未満であった。

#### 3.2 フタル酸エステル類について

フタル酸エステル類は操作空白の関係で年度後半にしか測定できなかったが、フタル酸ジエチルヘキシルやフタル酸ジエチルなどが、金沢、勢田、愛宕、岩田下などで検出され(最高値2.1  $\mu\text{g/L}$ 、1.0  $\mu\text{g/L}$ )、検出率も高かった。

これらは、環境庁などが行っている調査結果と同程度であった。

#### 3.3 フェノール系物質について

フェノール系物質については、ノニルフェノールが、天白、愛宕、金沢、志登茂などが比較的高濃度で検出(最高濃度2.3  $\mu\text{g/L}$ )されたほか他の河川でも微量ながら検出され、検出率は約30%であった。図3に調査結果のグラフを示す。

ノニルフェノールの分解物である4-tert-ブチルフェノールが矢合、天白下などで(最高値0.98  $\mu\text{g/L}$ )、4-tert-オクチルフェノールも、天白、愛宕、金沢で微量(最高値0.07  $\mu\text{g/L}$ )ながら検出された。

ビスフェノールAについては、矢合が最高値1.57  $\mu\text{g/L}$  であったがその他は三滝、天白、金沢で0.3  $\mu\text{g/L}$  前後の濃度であった。その他の河川でも微量ではあるが検出されており、検出率は約60%であった。図4に調査結果を示す。

なお、これらの濃度や検出率についても環境庁などの調査結果と同程度であった。

ノニルフェノールとビスフェノールAについて、三滝、天白など数河川での年間平均値の比較を表6に示す。

表6 年間平均値の比較

	ノニルフェノール		ビスフェノールA	
	H10	H11	H10	H11
三滝	0.07	0.11	0.19	0.19
矢合	0.28	0.31	0.57	1.11
天白下	0.44	1.03	0.38	0.28
天白上	0.10	0.31	0.58	0.18
金沢	0.35	0.56	0.15	0.13

単位:  $\mu\text{g/L}$

### まとめ

県下河川の環境ホルモン類汚染状況を把握するため、40河川(43地点)で25物質(農薬12種、フタル酸エステル4種、アルキルフェノール7種、ビスフェノールA他)を対象に調査を行なった結果を得た。

1. 農薬12種類のうちシマジン(<0.03 ~ 0.18  $\mu\text{g/L}$ )、アトラジン(<0.03 ~ 0.43  $\mu\text{g/L}$ )などが微量ながら検出された。検出率は数パーセントであった。
2. フタル酸エステルではフタル酸ジエチルヘキシル(<0.07 ~ 2.14  $\mu\text{g/L}$ )とフタル酸ジエチル(<0.01 ~ 1.05  $\mu\text{g/L}$ )が、他の2種類に比べて高濃度で、検出率が高かった。
3. フェノール系物質ではノニルフェノール(<0.05 ~ 2.30  $\mu\text{g/L}$ )とビスフェノールA(<0.01 ~ 1.57  $\mu\text{g/L}$ )が他の物質に比べて高濃度で、検出率が高かった。

今後は、フタル酸エステルやフェノール系物質が比較的高濃度であった、三滝、矢合、天白、金沢、志登茂、愛宕、勢田川についてはさらなる調査を行い汚染原因等の究明を行う必要があると考える。

### 文献

- 1) 佐来栄治, 早川修二, 他: 河川水中のノニルフェノールおよびビスフェノールAの分析, 三重県環境科学センター研究報告, 19, 13-21 (1999)
- 2) 佐来栄治, 早川修二, 他: 三重県北部河川のアルキルフェノール類とビスフェノールAについて(第2報), 三重県保健環境研究所年報(環境部門), 1, 37-51 (1999)
- 3) 環境庁水質保全局水質管理課: 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質, 底質, 水生生物), 平成10年10月