

ノート

県下河川水中の環境ホルモン類の状況 (第3報)

早川修二, 佐来栄治, 山川雅弘

Survey of Endocrine Disrupters in River Water in Mie Prefecture (3rd)

Shuji HAYAKAWA, Eiji SARAI and Masahiro YAMAKAWA

いわゆる環境ホルモン類(外因性内分泌攪乱物質)の中でフェノール系(ノニルフェノール, ビスフェノールA他)10物質について, 三重県北部の5河川を対象に, 固相抽出-誘導体化-GC/MS-SIM法で分析を行った。

その結果, ノニルフェノールが, ND(0.05 μ g/L) ~ 1.1 μ g/Lの範囲で, ビスフェノールAが, ND(0.01 μ g/L) ~ 2.0 μ g/Lの範囲で検出された。

また, 人畜尿由来の女性ホルモンである17 β -エストラジオールやエストロン等のエストラジオール類4物質について, 三重県下の8河川を対象に, 固相抽出-誘導体化-GC/MS-SIM法で分析を行った。

その結果, エストロンが検出されその濃度範囲は, ND(0.001) ~ 0.020 μ g/Lであった。

キーワード: 環境ホルモン, エストラジオール類, 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省, 国土交通省による全国調査, 地方自治体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¹⁻⁴⁾ところである。

本年度はこれまで行ってきたフェノール系物質に加え, ヒトや家畜のし尿由来の女性ホルモンである17 β -エストラジオール等についても調査を行ったので報告する。

実験方法

1. 調査対象河川および調査時期

三滝川, 矢合川, 天白川(大井の川), 鈴鹿川および金沢川についてはフェノール系10物質を対象として毎月一回, 三滝川, 天白川, 金沢川, 志登茂川, 外城田川, 愛宕川, 勢田川および鈴鹿川については, エストラジオール等4物質を対象として, 平成13年10月および平成14年1月に調査を行った。

2. 調査対象物質

フェノール系10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, ペンタクロロフェノール, ビスフェノールA), エストラジオール類4物質(17 β -エストラジオール, 17 α -エストラジオール, エチニルエストラジオール, エストロン)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: 関東化学, 東京化成その他市販試薬

17 β , 17 α -エストラジオール, エチニルエストラジオール, エストロン: 関東化学, 和光純薬その他市販試薬

硫酸ジエチル, 硫酸ジメチル: 東京化成製
ビスフェノールA-d16, 17 β -エストラジオール-d4: 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): CIL社その他市販試薬

固相抽出カートリッジ: Waters Sep-Pak Plus P S 2お

よび t C 18 (使用前に 5 mL の n-ヘキサン, ジクロロメタン, 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, 水酸化ナトリウム: 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.

試料採水ピン, コニカルピーカー等ガラス器具: 使用前にアセトン, n-ヘキサンで洗浄後, 乾燥機で 180 8 時間以上加熱した.

BPA-d 16 溶液: ビスフェノール A-d16 10mg を秤量し, アセトンで 20mL としたものを, さらにアセトンで希釈し 25 μ g/mL とした.

エストラジオール-d4 溶液: 17 -エストラジオール-d4 10mg を秤量し, アセトンで 20mL としたものを, さらにアセトンで希釈し 2 μ g/mL とした.

フェノール系標準液: 標準品各 20mg を秤取りアセトンで 20mL としたもの(1000 μ g/mL)を適宜混合, 希釈し, ノニルフェノールは 50 μ g/mL, 他の物質は 5 μ g/mL の標準液を調整した.

エストラジオール類標準液: 標準品各 20mL を秤取りアセトンで 20mL としたものを, 適宜希釈し 1 μ g/mL の標準液を調整する.

内標準溶液: フルオレン-d10, フェナンスレン-d10, クリセン-d12 をそれぞれ 10mg 秤量し, アセトンで 20mL としたものを 1 : 1 : 2 の割合で混合後アセトンで希釈し 100 μ g/mL (クリセン-d12 は 200 μ g/mL) としたものの.

1N-水酸化カリウム / エタノール溶液 (1N-KOH/Et-OH): 水酸化カリウム 56g を 50mL の精製水で溶解後 950mL のエタノールを加えたもの.

1N-水酸化ナトリウム / メタノール溶液 (1N-NaOH/Me-OH): 水酸化ナトリウム 2g を 50mL のメタノールで溶解したものの.

4. 分析法及び分析条件

フェノール系 10 物質の分析は, 前報と同じく環境庁から示された方法⁵⁾(固相抽出 - 誘導体化 (エチル化) - GC/MS - SIM法)で行った.

エストラジオール類についても環境庁から示された方法 (固相抽出 - 誘導体化 (メチル化) - GC/MS - SIM法)⁶⁾を用いたが, 固相カートリッジ, 溶出条件や誘導体化条件など一部変更やフェノール系物質の同時分析の検討を行った.

すなわち, 試料水をガラス繊維ろ紙 (GF/A+GF/D) でろ過したものを 1000mL をピーカーに取り 1N-塩酸で pH3.2 (\pm 0.2) に調整後, サロゲート (BPA-d16 溶液 4 μ L, エストラジオール-d4 溶液 20 μ L) を添加した後, 固相カートリッジに 10 ~ 20ml/min の速度で通水する.

通水後, 10mL の精製水で固相カートリッジを洗浄し, カートリッジ内の水分を遠心分離機 (3000rpm, 10min) で脱水後, ジクロロメタン 4mL, 次いでヘキサン 4mL で溶出する. 溶出液は小ロートに少量の石英ウールを詰め, 約 5g の無水硫酸ナトリウムを入れたものを通して脱水し, 10mL 容の試験管に受ける. ロート上の無水硫酸ナトリウムは少量のジクロロメタンで洗浄し, 試験管に合わせる. 試験管をヒータグシート等で軽く加温し, 窒素ガスを吹き付け, 時々試験管を攪拌しながら溶液がわずかに残るまで濃縮する.

これにジクロロメタン:ヘキサン (1:1) 1mL を加え, 注射筒をつけたフロリジルカートリッジに負荷する. 試験管はジクロロメタン:ヘキサン (1:1) 1mL で洗浄しこれもカートリッジに負荷する. カートリッジをジクロロメタン:ヘキサン (1:1) 10mL で洗浄後, 5%アセトン/ヘキサン 6mL で対象物質を溶出し 10mL の試験管に受ける. なお, 汚染の少ない河川水や標準液作成時にはこの操作は省略してもよい.

1N-NaOH/MeOH 溶液 0.5mL を加え 50 に加温しながら, 窒素ガスを吹き付け溶液がわずかに残るまで濃縮する (約 0.03mL 以下).

以後は環境庁法⁶⁾により硫酸ジメチルでメチル化, ヘキサンで抽出後, 窒素ガスを吹き付け 0.2mL 以下に濃縮し, その 2 μ L を GC/MS に注入し測定する.

なお, エストラジオール類分析法のフローを図 1 に示す. また, GC/MS の分析条件を表 1 に, 測定質量数を表 2 に示す.

表 1 GC/MS 分析条件

GC/MS: HP6890 + HP5973
カラム: DB-5 0.25mm \times 30m, 0.25 μ m
カラム温度: 50 (1min) - 30 /min - - 150 - 15 /min - 280 (3min)
キャリアーガス: He 1.4mL/min (const. flow)
注入方法: スプリットレス (パージ時間 1min), 2 μ L 注入
注入口温度: 250 イオン源温度: 230
インターフェース温度: 280
E M 電圧: エストラジオール類は +300V に設定

結果および考察

1. 分析法の検討

1.1 誘導体化条件の検討

環境庁の分析法⁶⁾ではメチル化前の処理として 1N-NaOH/MeOH 溶液を加えた後, 50 で窒素ガスを吹き付け, 溶液を乾固, 乾燥することとしている. しかし, 吹き付けしすぎるとエチニルエスト

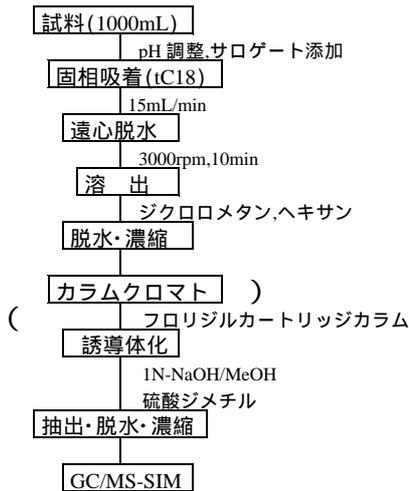


図 1 エストラジオール類分析法フロー

表 2 GC / MS - SIM測定質量数

物質名	m/z
17- エストラジオール	300,227
17- エストラジオール	300,227
17- エストラジオール-d4	304
エストロン	284,199
エチニルエストラジオール	227,324
4-n-ブチルフェノール	149,164
2,4-ジクロロフェノール	176,161
4-n-ペンチルフェノール	121,178
4-n-ヘキシルフェノール	121,192
4-tert-オクチルフェノール	149,121
4-n-ヘプチルフェノール	121,206
ノニルフェノール	149,163,121
4-n-オクチルフェノール	121,220
ペンタクロロフェノール	280,265
ビスフェノールA	241,256
ビスフェノールA-d16	252
以上はメチル誘導体化物を分析	
フルオレン-d8	176
フェナンスレン-d8	188
クリセン-d12	240

ラジオールが揮散するとの注意が記載されている。実際に、多くの試料を処理する場合には同じ状態に揃えるのが困難であるので、濃縮乾固の状態により誘導体化率がどのように変化するかを検討した。

17- , 17- およびエチニルエストラジオールの標準 100ng を円錐および丸底試験管に取り、1N-NaOH/MeOH 0.5ml を加え、50 に加温し窒素ガスを吹き付け、約 0.2, 0.1, 0.03mL 程度に濃縮したものと、乾固したもの（円錐型試験管の場合は、窒素ガスを吹き付けても約 0.03mL 以下には濃

縮・乾固できなかった。）に硫酸ジメチル 0.5mL を加え誘導体化後、分析法と同様に操作し GC / MS で測定し、各標準と内標準(クリセン-d12)との面積比およびエストラジオール-d4 との面積比求めた。

その結果、図 2 に示すように、内標準との比較では、0.2mL ~ 0.03mL、乾固の順に面積比が大きくなり、濃縮するほど誘導体化がよいことがわかった。

一方、エストラジオール-d4 との比較では、図 3 に示すように、0.2mL ~ 0.03mL までの濃縮では面積比が横這いであるが、乾固したものはエチニルエストラジオールの面積比が低下していた。

これらの結果から、メチル化前の濃縮は乾固せずに溶液が僅かに残る程度に濃縮することとした。

なお、フェノール系物質については図 4 に示すように、濃縮の程度に関わらずほぼ一定の反応率であった。

1.2 検量線の作成

検量線は、エストラジオール類標準液、フェノール系標準液それぞれを 0 ~ 0.5ml の範囲で段階的に 10mL の試験管にとり、エストラジオール-d4 溶液 20 μ L、BPA-d16 溶液 4 μ L を添加後、分析法と同様に操作し、メチル化体の標準液を作成する。なお、内標準液の添加量は 5 μ L とし濃縮後の液量は 1mL とした。メチル化体標準液の 2 μ L を GC / MS に注入し、エストラジオール類は 17- エストラジオール-d4 とのピーク面積比から検量線を作成した。

なお、フェノール系物質については、エチル化による分析法と同様に、ビスフェノールAは、ビスフェノールA-d16 との、その他のフェノール系物質は、n-ブチル~ n-ヘプチルフェノールまではフルオレン-d8 との、ノニル~ペンタクロロフェノールまではフェナンスレン-d10 とのピーク面積比から検量線を作成した。

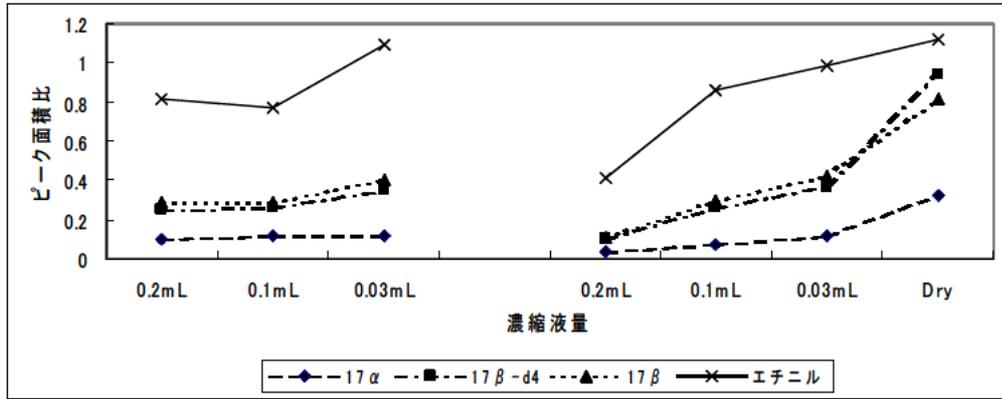
一例としてエストラジオール類の検量線を図 5 に、それらの選択イオンクロマトグラムを図 6 に、フェノール系物質のトータルイオンクロマトグラムを図 7 に示す。

1.3 回収率

本分析法を用いて、精製水及び河川水に標準添加し、本分析法で測定し回収率を求めた。

その結果、表 3 に示すように、物質とも良好な結果が得られた。

また、フェノール系物質についても表 4 に示すように、2,3-ジクロロフェノールやペンタクロロフェノール(PCP)など一部の物質を除いて良好な結果であった。



円錐型試験管

丸底試験管

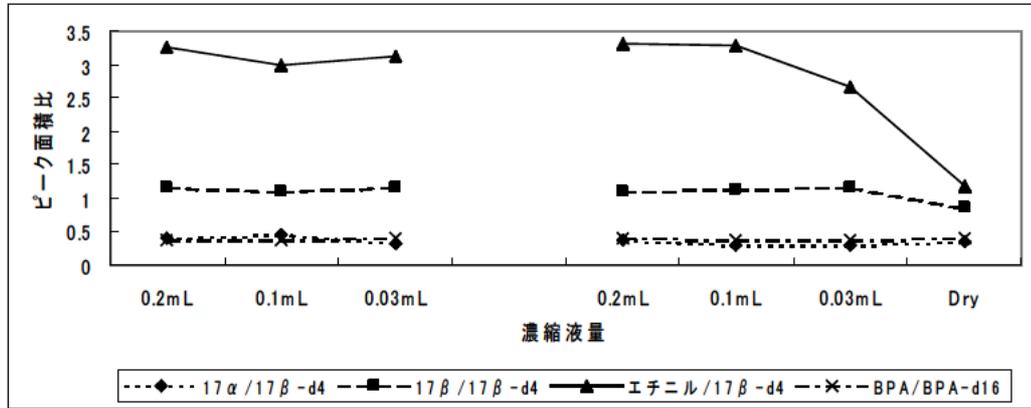
図2 メチル化前の濃縮液量と誘導体化率の変化 (対クリセン-d12)

17α-: 17α-エストラジオール

17β-d4: 17β-エストラジオール-d4

17β-: 17β-エストラジオール

エチニル: エチニルエストラジオール



円錐型試験管

丸底試験管

図3 メチル化前の濃縮液量と誘導体化率の変化 (対サロゲート)

17α: 17α-エストラジオール

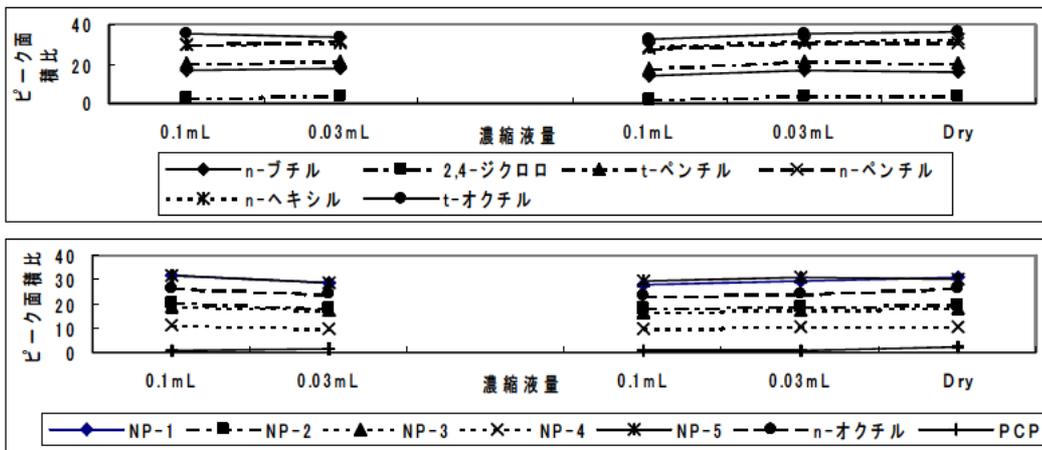
17β-d4: 17β-エストラジオール-d4

17β: 17β-エストラジオール

エチニル: エチニルエストラジオール

BPA: ビスフェノールA

BPA-d16: ビスフェノールA-d16



円錐型試験管

丸底試験管

図4 メチル化前の濃縮液量と誘導体化率の変化 (対フルオレン-d8, フェナンスレン-d10)

NP-1~NP-5: ノニルフェノール

PCP: ペンタクロロフェノール

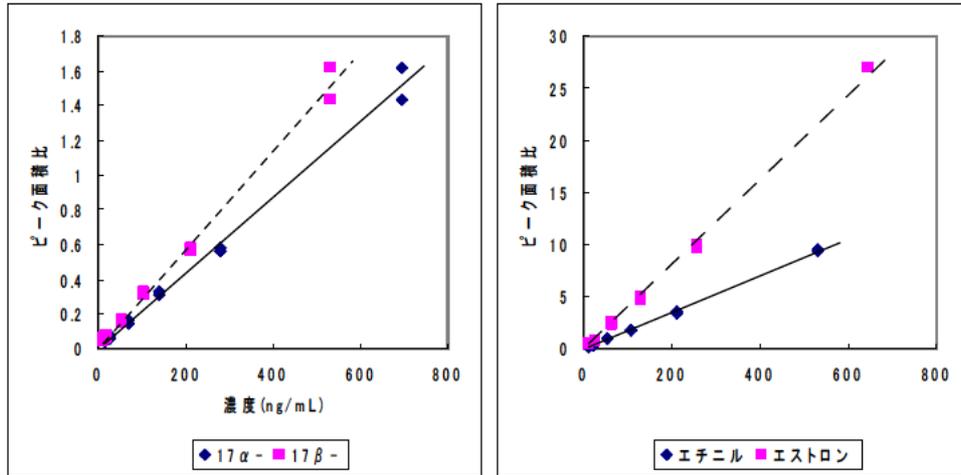


図5 エストラジオール類の検量線

17 α - : 17 α -エストラジオール エチニル : エチニルエストラジオール
 17 β - : 17 β -エストラジオール エストロン : エストロン

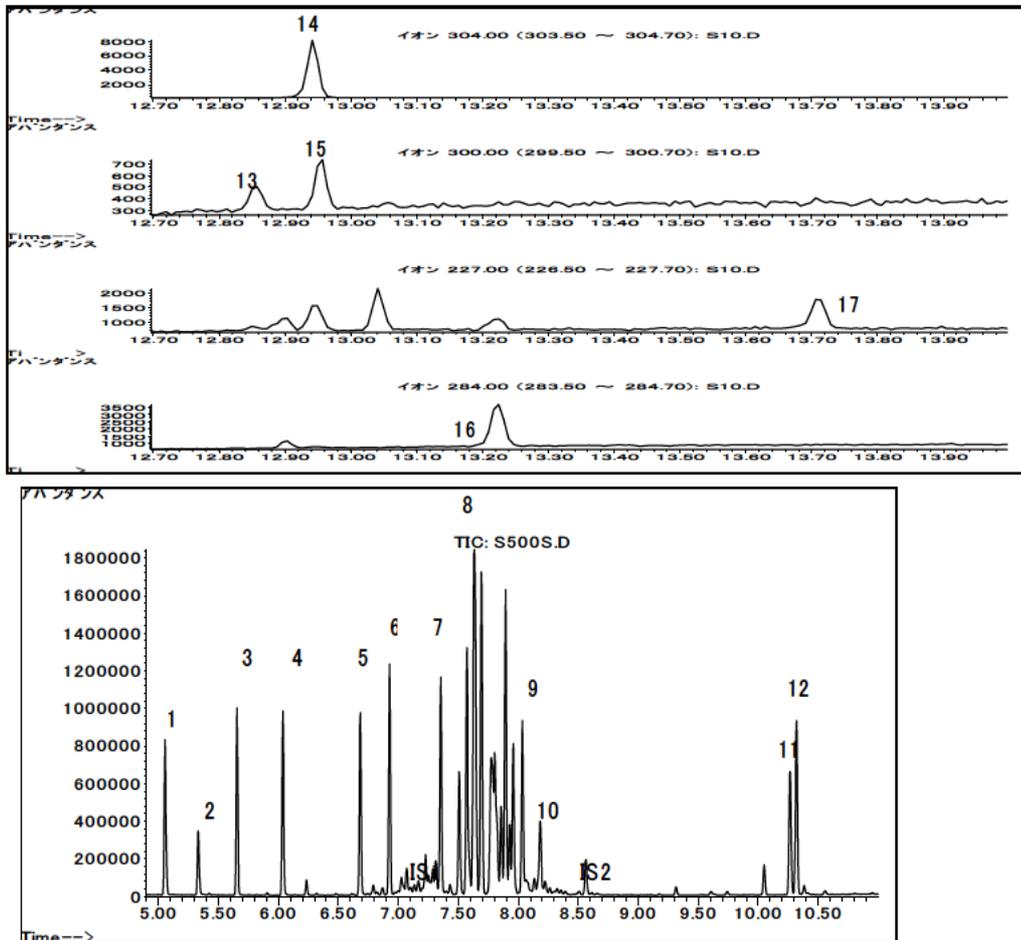


図5 エストラジオール類、アルキルフェノール類、ビスフェノールAのメチル化体のクロマトグラム

- | | | |
|----------------------|------------------------------|--------------------------|
| 1 : 4-n-ブチルフェノール | 8 : ノニルフェノール | 15: 17 β -エストラジオール |
| 2 : 2,4-ジクロロフェノール | 9 : 4-n-オクチルフェノール | 16: エストロン |
| 3 : 4-tert-ペンチルフェノール | 10 : ペンタクロロフェノール | 17: エチニルエストラジオール |
| 4 : 4-n-ブチルフェノール | 11 : ビスフェノールA-d16 | IS1 フルオレン-d8 |
| 5 : 4-n-ヘキシルフェノール | 12 : ビスフェノールA | IS2 : フェナンスレン-d10 |
| 6 : 4-tert-オクチルフェノール | 13 : 17 α -エストラジオール | IS3: クリセン-d12 |
| 7 : 4-n-ヘプチルフェノール | 14 : 17 β -エストラジオール-d4 | |

表3 エストラジオール類の回収率

物質名	回収率(%)	
	精製水(n=3)	河川水(n=2)
17- β -E	94 (5.5)	80
17- α -E	98 (8.0)	84
エストロン	109 (3.7)	-
エチニル	91 (5.6)	81

17- β -E: 17- β -エストラジオール
 17- α -E: 17- α -エストラジオール
 エチニル: エチニルエストラジオール
 回収率右の()内はCV%

表4 フェノール系物質の回収率

物質名	回収率(%)	物質名	回収率(%)
t-ブチル	69	n-ヘプチル	81
2,4-ジクロロ	54	ノニル	77
n-ペンチル	95	n-オクチル	64
n-ヘキシル	88	ペンタクロロ	63
t-オクチル	84	BPA	99

BPA: ビスフェノールA

しかしながら、フェノール系物質のエチル化体が自然環境中にあると言われている⁹⁾ことや、ホルモン様作用濃度を勘案するとエストラジオール類ほど濃縮する必要がないことから、別々に分析することとした。

2. 調査結果の概用

2.1 フェノール系物質について

平成13年度のフェノール系物質の調査結果は表5に示すように、ノニルフェノールは、ND(0.05 μ g/L) ~ 1.1 μ g/L(39/57)の範囲で検出され、矢合川(三滝川上流)や大井の川(天白川下流)の濃度が比較的高かった。

ビスフェノールAは、ND(0.01 μ g/L) ~ 2.0 μ g/L(54/57)の範囲で検出され、大井の川(天白川下流)や金沢川の濃度が比較的高かった。

また、4-t-オクチルフェノールも大井の川(天白川下流)や金沢川から微量(ND(0.01 μ g/L) ~ 0.095 μ g/L)ながら検出された。

ノニルフェノール、4-tert-オクチルフェノールおよびビスフェノールAについて平成10年度から13年度の年間平均濃度の推移を表6に示す。(平均値は、調査結果が検出限界未満の場合は、検出限界値の1/2として算出した。)

ノニルフェノールは三滝川で0.078 - >0.11 - >0.18 - >0.040 μ g/L、矢合川で、0.28 - >0.11 - >0.069 - >0.099 μ g/Lのようにやや減少傾向の見える河川もあるが、大井の川(天白川下流)(0.44 - >1.1 - >0.40 - >0.33 μ g/L)や、金沢川(0.35 - >0.57 - >0.60 - >0.35 μ g/L)のように横這い傾向の河川もあった。

ビスフェノールAも同様で、三滝川(0.18 - >0.19 - >0.080 - >0.075 μ g/L)は減少傾向であるが、大井の川(天白川下流)(0.38 - >0.29 - >0.27 - >0.30 μ g/L)や金沢川(0.15 - >0.13 - >0.19 - >0.14 μ g/L)は横這い傾

向であるなど全体的にはほぼ横這い状況であった。

2.2 エストラジオール類の調査結果

17- α -E、17- β -E-エストラジオール、エチニルエストラジオール及びエストロンの調査結果を表7に示す。

17- α -E、17- β -E-エストラジオール及びエチニルエストラジオールについては何れの河川も検出限界未満であったが、エストロンはND(0.001 μ g/L) ~ 0.020 μ g/mL 検出された。

なお、1月28日の愛宕川については、試料水に添加したエストラジオール-d4のピークも検出されなかったため欠測となった。

これは、他の試料に比べ着色が強い(夾雑物が多い)ためか誘導体化ができなかったものと考えられた。

考察

ホルモン様作用に関しては、平成13年に公表された⁹⁾、ノニルフェノールのメダカを用いた試験による無影響濃度(0.608 μ g/L)と比較すると、年平均濃度は何れの河川でも越えるものがなかったが、毎月の測定値では、大井の川で1度、金沢川で2度越えるものがあった。

また、4-t-オクチルフェノールは平成14年7月に環境省のメダカを用いた試験等でホルモン作用が確認されたが、その無影響濃度(0.992 μ g/L)に比べ、最高値でも1/10以下であった。

これらの結果、ノニルフェノール、ビスフェノールAおよび4-tert-オクチルフェノールとも現時点ではメダカに影響を及ぼす濃度を十分に下回っており、魚類等への影響はないと考えられるが、ノニルフェノールは予測無影響濃度を越えている測定値があることや、検出頻度が高いことから今後も追跡調査や情報収集などが必要であると考えられる。

エストラジオール類の分析に関しては、夾雑物の多い(着色の強い)試料では誘導体化ができないことがあったことから、誘導体化前のカラムクリーンアップ条件をさらに検討する必要があると考えられる。なお、今後は誘導体化の必要がないLC/MSを用いた分析法の検討・適応が必要であると考えられる。

まとめ

14- α -E-エストラジオール、14- β -E-エストラジオール、エチニルエストラジオールおよびエストロンを対象に、三滝川、矢合川、大井の川(天白川下流)、鈴鹿川、金沢川、志登茂川、愛宕川、外城田川および勢田川の水質試料をGC/MSで測定を行った。その結果エストロンが検出されその濃度範囲はND(0.001 μ g/L) ~ 0.020 μ g/Lであった。しかし、その他のエストロジェンは検出限界未満であった。

また、フェノール系物質については、三滝川、矢合川、

表5 平成13年度河川調査結果

(単位: μg/L)

	三滝川			矢合川			大井の川		
	濃度範囲	検出率	平均	濃度範囲	検出率	平均	濃度範囲	検出率	平均
4-t-ブチルフェノール	<0.01-0.017	1/11	<0.01	0.015-0.33	10/10	0.1461	<0.01-0.15	6/12	0.046
2,4-ジクロロフェノール	<0.02		<0.02	<0.02		<0.02	<0.02-0.084	1/12	0.016
4-t-ベンチルフェノール	<0.01		<0.01	<0.01		<0.01	<0.01		<0.01
4-n-ベンチルフェノール	<0.01		<0.01	<0.01		<0.01	<0.01		<0.01
4-n-ヘキシルフェノール	<0.03		<0.03	<0.03		<0.03	<0.03		<0.03
4-t-オクチルフェノール	<0.01		<0.01	<0.01-0.12	1/10	<0.01	<0.01-0.095	11/12	0.047
4-n-ヘプチルフェノール	<0.01		<0.01	<0.01		<0.01	<0.01		<0.01
ノニルフェノール	<0.05-0.053	4/11	<0.05	<0.05-0.48	6/10	0.10	0.12-1.1	12/12	0.33
4-n-オクチルフェノール	<0.01		<0.01	<0.01		<0.01	<0.01		<0.01
ペンタクロロフェノール	<0.01		<0.01	<0.01		<0.01	<0.01		<0.01
ビスフェノールA	<0.01-0.28	9/11	0.082	0.039-2.0	10/10	0.76	0.045-1.0	12/12	0.30
	鈴鹿川			金沢川					
	濃度範囲	検出率	平均	濃度範囲	検出率	平均			
4-t-ブチルフェノール	<0.01-0.024	1/12	<0.01	<0.01		<0.01			
2,4-ジクロロフェノール	<0.02		<0.02	<0.02		<0.02			
4-t-ベンチルフェノール	<0.01		<0.01	<0.01		<0.01			
4-n-ベンチルフェノール	<0.01		<0.01	<0.01		<0.01			
4-n-ヘキシルフェノール	<0.03		<0.03	<0.03		<0.03			
4-t-オクチルフェノール	<0.01		<0.01	0.017-0.046	12/12	0.026			
4-n-ヘプチルフェノール	<0.01		<0.01	<0.01		<0.01			
ノニルフェノール	<0.05-0.086	5/12	<0.05	0.16-1.1	12/12	0.35			
4-n-オクチルフェノール	<0.01		<0.01	<0.01		<0.01			
ペンタクロロフェノール	<0.01		<0.01	<0.01		<0.01			
ビスフェノールA	<0.01-0.20	11/12	0.044	0.045-0.68	12/12	0.14			

表6 ノニルフェノール、ビスフェノールAおよび、4-tert-オクチルフェノールの水質の年度別平均値比較

年度	ノニルフェノール(NP)				年度	ビスフェノールA(BPA)			
	平成10	平成11	平成12	平成13		平成10	平成11	平成12	平成13
三滝川	0.078	0.11	0.18	0.040	三滝川	0.18	0.19	0.080	0.075
矢合川	0.28	0.11	0.069	0.099	矢合川	0.56	1.1	0.45	0.76
大井の川	0.44	1.1	0.40	0.33	大井の川	0.38	0.29	0.27	0.30
天白川	0.20	-	0.49	-	天白川	0.12	-	0.55	-
鈴鹿川	0.075	0.079	-	<0.05	鈴鹿川	0.071	0.074	-	0.044
金沢川	0.35	0.57	0.60	0.35	金沢川	0.15	0.13	0.19	0.14
志登茂川	-	0.51	0.24	-	志登茂川	-	0.032	0.046	-
愛宕川	-	0.98	1.1	-	愛宕川	-	0.076	0.14	-
外城田川	-	0.093	0.11	-	外城田川	-	0.011	0.032	-
勢田川	-	0.20	0.16	-	勢田川	-	0.043	0.040	-
	4-tert-オクチルフェノール								
年度	平成10	平成11	平成12	平成13					
三滝川	-	<0.01	<0.01	<0.01					
矢合川	-	<0.01	<0.01	<0.01					
大井の川	-	0.064	0.026	0.047					
天白川	-	-	0.021	-					
鈴鹿川	-	<0.01	-	<0.01					
金沢川	-	0.035	0.034	0.026					
志登茂川	-	<0.01	<0.01	-					
愛宕川	-	0.042	0.038	-					
外城田川	-	0.018	0.012	-					
勢田川	-	<0.01	0.038	-					

表7 エストラジオール類の調査結果

単位: μg/L

2001.10.16

物質名	三滝川	大井の川	金沢川	志登茂川	外城田川	愛宕川	勢田川	鈴鹿川	DL
17	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	0.007
17	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	0.003
エストロン	0.001	0.001	0.006	0.009	0.001	0.009	0.004	<0.001	0.001
エチニル	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	0.002

2002.1.28.29

物質名	三滝川	大井の川	金沢川	志登茂川	外城田川	愛宕川	勢田川	鈴鹿川	DL
17	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	-	<0.007	<0.007	0.007
17	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	-	<0.003	<0.003	0.003
エストロン	0.001	0.011	0.020	0.008	0.002	-	0.006	0.001	0.001
エチニル	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	-	<0.002	<0.002	0.002

17 : 17 -エストラジオール エストロン: エストロン DL: S/N=5 での検出限界

17 : 17 -エストラジオール エチニル: エチニルエストラジオール

大井の川(天白川下流), 鈴鹿川及び金沢川で調査を行い次の結果を得た.

1. ノニルフェノールは, ND(0.05 μ g/L) ~ 1.1 μ g/L (39/57)の範囲で検出され, 矢合川(三滝川上流)や大井の川(天白川下流)の濃度が比較的高かった.

2. ビスフェノールAは, ND(0.01 μ g/L) ~ 2.0 μ g/L (54/57)の範囲で検出され, 大井の川(天白川下流)や金沢川の濃度が比較的高かった.

3. 4-t-オクチルフェノールは, 大井の川(天白川下流)や金沢川から微量(ND(0.01 μ g/L) ~ 0.095 μ g/L)ながら検出された.

4. 平成 10 年度からの経年変化を見ると検出頻度の高いノニルフェノールやビスフェノールAはほぼ横這い状況であった.

5. エストロンは ND(0.001 μ g/L) ~ 0.020 μ g/mL 検出され, 金沢川, 志登茂川, 愛宕川の濃度が比較的高かった.

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) 早川修二, 佐来栄治 他: 県下河川水中の環境ホルモン類の状況, 三重県保健環境研究所年報, **2**, 94-104 (2000)
- 4) 早川修二, 佐来栄治 他: 県下河川水中の環境ホルモン類の状況(第2報), 三重県保健環境研究所年報, **3**, 94-99 (2001)
- 5) 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
- 6) 環境庁水質保全局水質管理課: 要調査項目等調査マニュアル(水質, 底質, 水生生物), 平成 11 年 12 月
- 7) 環境省: ノニルフェノールが魚類に与える内分泌攪乱作用の試験結果に関する報告, 平成 13 年 8 月
- 8) 環境省: 平成 14 年度第 1 回内分泌攪乱化学物質問題検討会資料, 平成 14 年 6 月