

市内河川における環境リスク評価のための基礎的検討

Basic examination for environmental risk evaluation of rivers in Sapporo City

中島 純夫 牧口 茂紀 矢野 公一

要 旨

過去の内分泌攪乱化学物質調査等で調査されていない化学物質を対象とし、札幌市内の河川における化学物質による環境リスクを把握するため、降雨直後の河川水試料をGC/MSデータベースNAGINATAや混合農薬標準品等を用いて測定する基礎的調査を実施した。その結果、アメトリン等の農薬、ベンゾチアゾール、有機リン酸トリエステル類が検出された。

1 緒 言

事業活動や日常生活において、さまざまな化学物質が使用されており、その一部は、事業場排水や降雨により河川に流入していると考えられる。

1990年代には内分泌攪乱化学物質（環境ホルモン）研究により環境水中のppt (ng/ℓ) の微量な化学物質が水生生物に影響のあることが判明した。2000年～2001年には、当所でも水質及び底質の内分泌攪乱化学物質の調査を実施しており、水質からプラスチック可塑剤であるフタル酸エステル類、アジピン酸-2-エチルヘキシルや女性ホルモンであるβ-エストラジオール等が検出されている^{1),2)}。

最近では、医薬品・化粧品類(PPCPs)、PFOS等の有機フッ素化合物、臭素系難燃剤等新たな物質による環境汚染が地球規模で問題となっている。また、魚類斃死時等の事故が発生した際には、原因調査のため未知の有機化学物質の検索も必要とされる。さらに、降雨時には、道路排水が分流式下水道の雨水吐口を經由して河川に流入する化学物質の生態系への影響も懸念される。

これら多種多様な化学物質に対応した分析を実施可能とする環境の整備や技術の蓄積、化学物質濃度の把握は、今後も一層必要になると考えられる。

本市河川における化学物質による環境リスクを当所の保有機器を活用し効率的かつ的確に把握するため、対象物質の選定、分析法の検討等の基礎的検討と若干の調査を行ったので報告する。

2 方 法

2-1 対象化学物質

環境リスク評価の基本は、有害性と暴露量の把握であるが、本調査では毒性の強弱に関わらず河川水中に含まれる人為的に製造・使用されている有機化学物質全般を対象とし、そのうち、本市においてこれまでほとんど調査の実施されていない化学物質を対象とした。

現状において有機化学物質による環境リスクを効率的に把握するには、揮発性を有する化学物質についてはGC/MSを用い、不揮発性あるいは熱分解性化学物質等についてはLC/MS (LC/MS/MS) を用いて多成分一斉分析を行うのが有効と考えられる。

ここでは、西川計測(株)のNAGINATAデータベースソフトウェアや市販農薬混合標準品を利用し、GC/MSを用いた環境水中の化学物質の把握を試みた。

2-2 試薬・器具

農薬68種混合標準品：関東化学製

リン酸トリブチル：和光純薬製特級

リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)、リン酸トリス(2-エチルヘキシル)、リン酸トリス(2-ブトキシエチル)、リン酸トリス(2-クロロエチル)：和光純薬製化学用

ヘキサン、アセトン、ジクロロメタン：残留農薬試験用

塩化ナトリウム：和光純薬製PCB・フタル酸エステル試験用

固相カートリッジ：Waters社SepPak PS-2

器具は、アセトン及びヘキサンで洗浄し乾燥させたものを用いた。有機リン酸トリエステル類の試験に用いた器具は、200℃で2時間加熱した。

2-3 NAGINATAによる定性・簡易定量

Agilent社の6890N四重極型GC/MSのリテンションタイムロッキング機能を利用し、スキャン測定結果と西川計測㈱のNAGINATAデータベースソフトウェアを用いて標準品を用いずに400種以上の化学物質の定性・定量が可能である。

降雨後採取した河川水を固相抽出により抽出しNAGINATAを用いて本市の河川水より検出される化学物質の把握を行った。

試料の前処理は、降雨直後の河川水測定時には浮遊物質量が多いことからガラスフィルターでろ過し、ろ紙はアセトンで超音波抽出を行い、ろ液はWaters社SepPak PS-2を用いた固相抽出によって前処理し、GC/MSで別々に測定を行った(図1)。

NAGINATA測定条件は、NAGINATAで指定された条件に従った(表1)。

2-4 市販農薬混合標準品を用いた農薬の定量

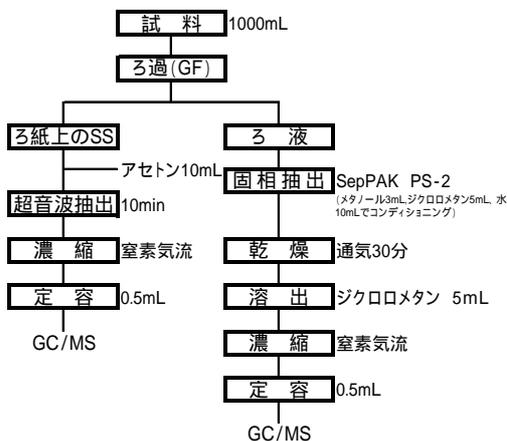


図1 NAGINATA測定及び農薬測定用試料の前処理フロー

表1 NAGINATA 測定条件

カラム: DB-5MS 30m x 0.25mm x 0.25µm
カラム恒温槽: 55 (2分) ~ 20 (1分) ~ 180 (0分) ~ 5 (1分) ~ 300 (2分)
60℃/分 ~ 200℃ (16分) ~ 20℃/分 ~ 300℃ (0分)
Port. no.: 300℃ (5分)
注入口温度: 250℃
MSインターフェイス温度: 280℃
カラムヘッド圧: カラムヘッドはスプレッドの保持時間が16.283分になるように調整
注入方式: スプリットレス法(パーゼーション時間 2分)
イオン源温度: 230℃
四重極温度: 150℃
イオン化法: EI
イオン化電圧: 70eV
MSチューニング: EPTT/TMチューニング
SCAN幅: 15~500u
SCAN速度: 2.00 SCAN/秒

農薬については、最近になり水質分析用あるいはポジティブリスト対象農薬測定用として各種農薬混合標準品が市販されている。

関東化学68種農薬混合標準を用い降雨後の河川水中の農薬の測定を図1の前処理によった試料について測定した。

GC/MS測定条件は表2のとおりである。

表2 混合標準試料による農薬測定条件

カラム: DB-5MS 30m x 0.25mm, 0.25 µm
カラム恒温槽: 55 (2分) ~ 20 (1分) ~ 180 (0分) ~ 5 (1分) ~ 300 (2分)
注入口温度: 250
MSインターフェイス温度: 280
注入方式: シュプリットレス(パーゼーション2分)
イオン源温度: 230
四重極温度: 150

2-5 有機リン酸トリエステル類

NAGINATAデータベースで検出された化学物質のうち過去の調査で検出が確認されているフタル酸エステル類以外の有機リン酸トリエステル類とベンゾチアゾールについては、環境省の平成4年度化学物質環境実態調査に従い、図2のフローにより前処理を行い、表3のGC/MS条件で測定した。

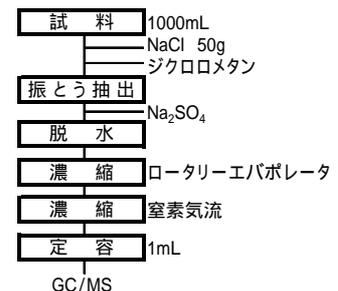


図2 有機リン酸トリエステル類とベンゾチアゾール試験法

3 結果及び考察

3-1 NAGINATAによる定性・半定量

降雨の無い日が続いた後、夜間に降雨があった翌朝札幌市内の主要河川である豊平川中流域の東橋、最下流の中沼の2地点と下水処理場放流河川の合流する茨戸橋で翌朝に河川水を採取し図1のフローに従って測定しNAGINATAで解析した。

中沼の測定結果では、トリアジン系除草剤であるアメトリン等の7物質を含有している可能性が高い結果となった(表4)。他の2地点では、茨戸橋でアメトリンが検出されている以外は、フタル酸エステルや有機リン酸トリエステル類、ベンゾチアゾールが検出されていたが、これらの物質以外は、空試験測定結果と大差無かった。検出された物質についても、固相抽出試料には、クロマトグラム上で妨害となる成分が含まれていると考えられることから、表2の結果のみでは判断できず、マススペクトルの比較により確認する必要がある。

中沼試料のマススペクトルやマスクロマトグラム等を比較した結果では、アメトリン等7物質が検出されていると判断された。中沼におけるアメトリンの検出例では、フタル酸エステル類に起因すると考えられるm/z149以外は、定量結果が溶液中濃度で0.12 μg/mLとスキャン測定として低濃度にも関わらずマススペクトルは標準試料と良い一致度を示した(図4)。

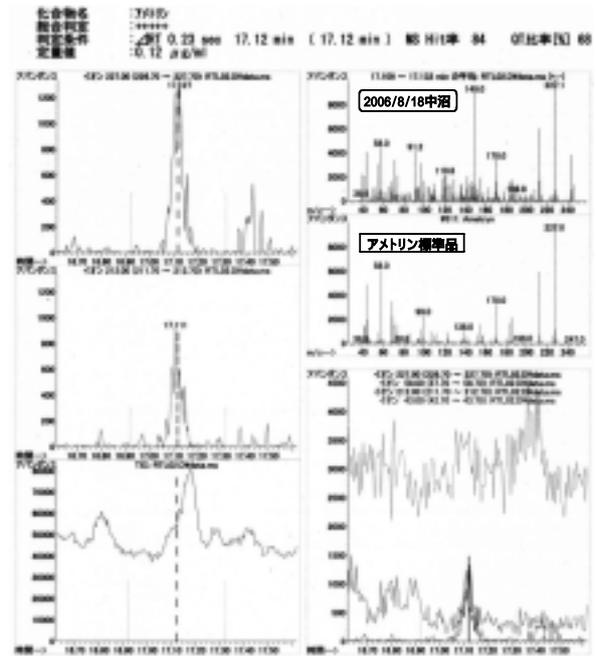


図4 NAGINATAによるアメトリン検出例

3-2 農薬混合品による測定結果

河川流域の農地等からは、晴天が継続した直後の降雨時に高い濃度で農薬が流出することが考えられる。

NAGINATA測定結果ではアメトリン等が検出されたが、NAGINATAで検出可能な濃度は1000倍濃縮試料換算で0.1mg/L程度である。

そこで、図1により前処理した試料について、68種農薬混合品を標準としGC/MS-SIM測定を試みた。しかし、農薬混合標準品のうち数物質については、分解性、回収率、検出濃度等に問題があり、表2の条件で測定が可能であった農薬は60種程度であった。

夜間に降雨のあった翌朝に採取できた試料について測定した結果、定量イオン参照イオン共に確認でき精度よく測定できたのはアメトリン等7農薬であった(表4)。

3-3 有機リン酸トリエステル類の測定結果

ベンゾチアゾールは、全ての試料で検出された。

有機リン酸トリエステル類は、溶媒による器具洗浄等を実施してもブランク値が高いために定量下限値は0.05 μg/Lとしたが、リン酸トリス(2-ブトキシエチル)が最も検出濃度が高かった(表5)。

化合物名	判定 +++++以上の化合物		判定 +++以上の化合物		12化合物		0化合物		判定
	検出	定量	検出	定量	検出	定量	検出	定量	
IS/イソプロパチン-d10	8.35	8.34	0.71	1281417	93.97	93.90	86		1.00 +++++
IS/カレン-d12	28.87	28.35	1.10	1278911	14.17	15.86	96		1.00 +++++
IS/イソプロパチン-d8	5.33	5.31	0.79	1834115	10.14	10.91	81		1.00 +++++
IS/イソプロパチン-d10	13.72	13.72	-0.12	1742119	10.05	10.20	95		1.00 +++++
IS/イソプロパチン-d10	20.73	20.72	0.27	2248823	14.04	18.01	96		1.00 +++++
アトリン	17.12	17.12	0.23	35872	67.87	58.54	84		0.12 +++++
トリ(2-クロロエチル)リン酸	13.42	13.41	0.85	79753	64.27	65.80	58		0.48 +++++
トリブチルリン酸	10.94	10.92	1.01	212455	21.01	18.81	53		0.21 +++++
フタル酸ジエチル	9.98	9.97	0.41	570564	24.70	22.50	98		0.34 +++++
ベンゾチアゾール	5.67	5.66	0.65	239467	35.67	33.76	81		0.24 +++++
ジブチルリン酸	6.75	6.73	0.76	34424	60.13	65.47	49		0.05 +++++
フェル酸ブチルベンジル	27.00	26.98	0.81	170296	24.42	21.42	47		0.21 +++++
2,4-ジブチルアリン	6.67	6.56	6.75	2905	69.73	64.08	0		+
2,6-ジブチルアリン	4.99	5.18	-11.15	10586	89.31	90.70	0		+
a-BHC	12.10	12.07	1.73	4421	100.08	98.28	0		+
a-エンドスルファン	22.53	22.62	-5.83	1486	0.00	94.45	0		+
b-エンドスルファン	25.15	25.15	-0.03	4600	69.61	76.39	0		+
EPN	26.85	26.83	1.05	3673	0.00	6.55	0		+
EPN オキサン	27.19	27.20	-0.73	2650	0.00	11.83	0		+
EPTC	6.86	6.78	4.69	12372	77.51	75.27	0		+

図3 NAGINATAによる判定と相対定量結果

ベンゾチアゾールは加硫剤として使用され、タイヤ摩耗により大気あるいは、降雨時に道路排水から河川に流入していると考えられる。また、ベンゾチアゾールは、2-メルカプトベンゾチアゾール等のチアゾール系加硫促進剤の分解生成物であ

ることも考えられる。

有機リン酸トリエステル類はプラスチックの可塑剤、難燃剤等に使用されており、フタル酸エステル類と同様に検出頻度は高いものと考えられる。

表4 農薬混合標準品を用いた降雨後河川水検出農薬

(単位: µg/L)

試料採取年月日	平成18年8月18日						平成18年8月30日					
河川名	豊平川				茨戸川		豊平川				茨戸川	
試料採取地点	東橋		中沼		茨戸橋		東橋		中沼		茨戸橋	
前処理	GFろ液	GF抽出液	GFろ液	GF抽出液	GFろ液	GF抽出液	未ろ過	GFろ液	GF抽出液	GFろ液	GF抽出液	
ジクロベニル	0.01	<0.01	0.02	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.02	<0.01	
ダイアジノン	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
アラクロール	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.01	<0.01	
アメトリン	0.07	<0.01	0.28	<0.01	0.47	<0.01	0.02	<0.01	0.02	0.21	<0.01	
フェニトロチオン	0.02	<0.01	0.04	<0.01	0.02	<0.01	0.02	0.04	<0.01	0.05	<0.01	
マラチオン	0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
フサライド	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
メプロニル	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
イプロジオン	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	

表5 有機リン酸トリエステル類とベンゾチアゾール測定結果

(単位: µg/L)

物質名	試料採取年月日		2006年8月18日			2006年8月30日		
	河川名		豊平川		茨戸川	豊平川		茨戸川
	地点名		中沼	東橋	茨戸橋	中沼	東橋	茨戸橋
ベンゾチアゾール			0.20	0.06	0.17	0.10	0.02	0.07
リン酸トリブチル			<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.13	<0.05
リン酸トリス(1,3 - ジクロロ-2-プロピル)			0.10	<0.05	0.55	0.21	<0.05	0.36
リン酸トリス(2-エチルヘキシル)			0.14	<0.05	0.13	<0.05	<0.05	<0.05
リン酸トリス(2-ブトキシエチル)			2.2	0.18	1.8	1.50	<0.05	0.34
リン酸トリス(2-クロロエチル)			<0.05	<0.05	0.05	<0.05	<0.05	<0.05

4 結語

GC/MSデータベースNAGINATAや混合農薬標準品を用いて環境リスク評価のための基礎的検討を行った結果、ベンゾチアゾールや有機リン酸トリエステル類やアメトリン等が検出された。

これらの有機化学物質についてさらにSIM測定を行ったところ、全試料から加硫剤のベンゾチアゾールが検出されたほか、9種の農薬が検出された。

また、可塑剤等に使用される有機リン酸トリエ

ステル類では、リン酸トリス(2-ブトキシエチル)が最も高い濃度で検出された。

5 文献

- 1) 沢田孝子他：札幌市内河川中の内分泌攪乱化学物質調査、札幌市衛生研究所年報, 29, 113-125, 2002年11月
- 2) 沢田孝子他：札幌市内河川中の内分泌攪乱化学物質調査(第2報)、札幌市衛生研究所年報, 29, 113-125, 2002年11月