

&lt;報 文&gt;

# 川崎市における近年の化学物質実態調査について ——公共用水域および地下水における環境調査\*

関 昌之\*\*・千田千代子\*\*

キーワード ①川崎市 ②化学物質 ③環境調査 ④地下水 ⑤公共用水域

## 要 旨

川崎市域における環境水質に係る化学物質環境調査について、近年の結果をとりまとめた。調査対象物質は、PRTR 排出量、調査実績、基準等の設定および分析法の有無等を調査した上で決定した。調査地点は、公共用水域23地点および地下水数十地点のうちから調査対象物質の特性に応じて選定した。調査は、対象物質の優先度を考慮した上で毎年、計画的に実施した。その結果、要監視項目指針値などの基準値超過や、高率での検出が見られた物質が1,4-ジオキサンをはじめいくつか見出された。未調査の化学物質が数多く存在し、また、新たに調査対象とすべき化学物質が今後も出現すると推測されることから、計画的な調査計画の立案と分析法の高度化の必要があると思われる。

### 1. はじめに

川崎市は過去に深刻な大気汚染や水質汚濁問題を経験し、それらを克服した歴史を持っている。現在、これらの原因となった物質に対しては環境法令に基づく排出規制が行われており、規制を遵守している限りにおいては、それらによる深刻な環境問題を引き起こす可能性はほとんどない。

しかし、現在、天然物由来のものを含めると数千万種といわれる化学物質<sup>1)</sup>は、人の健康や環境への影響が明らかでない物質が大半を占め、また、それらの多くは環境法令上の規制が行われていない未規制化学物質である。このような物質がわれわれの生活に影響を与える恐れがあることが周知となったのは、1996年以降、世界的に取組みが行われた外因性内分泌攪乱化学物質(EDs)の問題であろう。未規制の化学物質が、影響を予測し

なかった微かな量で生物の生存条件に影響を与えることが懸念された。

幸い、環境庁 SPEED'98においてEDsの疑いが懸念された物質は、ダイオキシン類など一部の例外を除き人間の生存に深刻な影響を与える恐れは小さいことが判明しつつある。しかし、前述のように環境や健康への影響が不明確な化学物質が多いため、化学物質に対する知見の収集および環境実態の把握は、環境行政上、重要であることはいうまでもない。

本市では、環境中の未規制化学物質についてEDs問題の以前から各種の環境調査を実施し、実態の把握に努めてきた。その中で、この問題は化学物質に関する環境実態調査の必要性を強く意識させる契機にもなった。今回、SPEED'98に関する調査がほぼ終息して以降、現在までの10年程度

\*Recent Environmental Investigations for Chemical Substances in Kawasaki City Area——Investigations for Water in Public Water Areas and Underground

\*\*Masayuki SEKI, Chiyoko CHIDA (川崎市公害研究所) Kawasaki Municipal Research Institute for Environmental Protection

の間に、本市が実施した化学物質に係る環境調査結果を取りまとめたので報告する。

## 2. 調査計画について

### 2.1 調査の考え方

未規制物質に関する環境実態調査の実施上の問題は、対象物質数が膨大で、かつ、環境や健康への影響が不明確な物質が多いために調査の優先順位が付けにくいことである。

本市では、市域におけるPRTR排出量、過去の調査実績および各種基準等への採用状況(EDs懸念物質、要監視項目、要調査項目等を優先)などを考慮し、500物質弱の調査候補物質リストを作成した。これらの物質から、要監視項目、要調査項目および化学物質分析法開発調査(白本調査)対象物質等、分析法が確実に存在する物質を選定し、最終的な調査候補物質とした。これは、すべての調査対象物質について分析法を開発しつつ調査することは業務量上、現実的ではないからである。

調査の優先順位については、行政的に調査の緊急性が高いと思われるメチル-*tert*-ブチルエーテル(MTBE)による地下水汚染<sup>2)</sup>などを最優先とし、次いで、その他の未調査物質、既調査物質の再調査、の順とした。未調査物質については、環境法令に定められた指針等への採用状況を重視して調査対象物質を選定した。

### 2.2 調査対象の物質および水域

前項の考え方に基づいて年度ごとに調査対象物質を選定した。調査目的は、以下の4つにまとめられる。

#### (1) 優先的に対応が必要と思われる物質の実態調査を行ったもの(優先調査)

他の調査で検出率または検出濃度が高い物質が発見された、もしくは、未規制化学物質について社会的に関心が高い問題が発生した等、他の物質より優先して対応が必要な場合に実施した。

最初の事例は、米国におけるガソリン添加剤MTBEによる地下水汚染問題を受け、日本でも社会問題化したため市域地下水の実態調査を2001年に実施したものである。

もう一つの事例は、2001年度実施の環境省

化学物質環境実態調査(エコ調査)で2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)の底質濃度が全国最高(77 $\mu$ g/kg-dry)であったため市域の詳細調査を実施したものである。

#### (2) EDsの評価結果を受けて、市域の詳細調査を行ったもの(EDs詳細調査)

ノニルフェノール(NP)および4-*tert*-オクチルフェノール(4-tOP)の2物質が魚類に対し内分泌攪乱作用を有することが確認され、予測無影響濃度(PNEC)が示された<sup>3),4)</sup>ことを受け、実態調査を実施した。また、NPの前駆体である非イオン界面活性剤等についても同時に調査した。

#### (3) 新たに水質基準等が設定されたため、実態調査を行ったもの(新規要監視項目調査)

平成16年3月に要監視項目の追加および指針値の一部変更が行われたため<sup>5)</sup>、これらに係る7物質について実態調査を行った。

#### (4) PRTR対象物質について、実態調査を行ったもの(PRTR対象物質調査)

2002年度からPRTR制度による排出量等の届出が開始されたため、対象物質について実態調査を行った。PRTR制度の対象となる第一種指定化学物質は350種類以上あるが、本市水域への排出実態がない物質が多い。このため、本市水域への排出実態があり、かつ、水環境中の化学物質調査を進める際に優先的に知見の集積を図るべき物質と位置づけられている要調査項目に指定されている物質について優先的に調査を実施した。

上記(1)~(4)により調査を実施した物質をそれぞれ表1~表4に示す。

また、調査対象水域は公共用水域(河川および海域)、地下水および底質から、調査物質の物理化学的性質や汚染形態を考慮して選択した。

なお、本市はエコ調査に毎年参加しているが、今回は本市が独自に実施した調査についてのみ記載した。また、SPEED'98に基づいて調査した結果についても割愛した。

### 2.3 調査地点

本市の公共用水域における化学物質調査地点を図に示す。河川については、原則として市内河川の合流または分離点の近傍に合計9地点を設定

表1 調査対象物質(優先調査)

調査年度	平成13年度 2001	平成16年度 2004				平成17年度 2005			
物質名	メチル- <i>tert</i> -ブチルエーテル(MTBE)	2,6-ジ- <i>tert</i> -ブチルフェノール(2,6-di- <i>t</i> BP)	2,6-ジ- <i>tert</i> -ブチル-4-メチルフェノール(BHT)	2,6-ジ- <i>tert</i> -ブチル-4-エチルフェノール(2,6-di- <i>t</i> -4EP)	2,4,6-トリ- <i>tert</i> -ブチルフェノール(2,4,6-tri- <i>t</i> BP)	2,6-ジ- <i>tert</i> -ブチルフェノール(2,6-di- <i>t</i> BP)	2,6-ジ- <i>tert</i> -ブチル-4-メチルフェノール(BHT)	2,6-ジ- <i>tert</i> -ブチル-4-エチルフェノール(2,6-di- <i>t</i> -4EP)	2,4,6-トリ- <i>tert</i> -ブチルフェノール(2,4,6-tri- <i>t</i> BP)
種別	要調査項目	要調査項目 EDs 関連物質				要調査項目 EDs 関連物質			
調査の背景, 目的	漏洩による地下水汚染が社会問題化	2001年度エコ調査で、底質のBHTが高濃度で検出されたため詳細調査				同左			
調査媒体	水質	水質, 底質				水質, 底質			
分析方法	要調査項目マニュアル	H12白本一部改変				同左			

表2 調査対象物質(EDs 詳細調査)

調査年度	平成14年度 2002	平成15年度 2003	平成17年度 2005	
物質名	ノニルフェノール 4- <i>tert</i> -オクチルフェノール	ノニルフェノール 4- <i>tert</i> -オクチルフェノール	非イオン界面活性剤	陰イオン界面活性剤
種別	EDs 関連物質	EDs 関連物質	EDs 関連物質	EDs 関連物質
調査の背景, 目的	内分泌攪乱化学物質の環境濃度把握	前年度から継続調査	・生態系への影響懸念 ・1,4-ジオキサン含有の可能性 ・ノニルフェノールを分解生成 ・国内生産量大	
調査媒体	水質	水質	水質	
分析方法	SPEED'98	SPEED'98	上水試験法一部改変	

表3 調査対象物質(新規要監視項目調査)

調査年度	平成15年度 2003	平成16年度 2004					
物質名	1,4-ジオキサン	p-ジクロロベンゼン	アンチモン	塩化ビニルモノマー	エビクロロヒドリン	全マンガン	ウラン
種別	要監視項目	要監視項目					
調査の背景, 目的	新規項目設定	新規項目設定					
調査媒体	水質	水質					
分析方法	a)	a)					

a) 『水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について』(平成5年4月28日環水規第121号環境庁水質保全局水質規制課長通知)および『水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について』(平成16年03月31日環水企発040331003号・環水土発040331005号環境省環境管理局水環境部長通知)

表4 調査対象物質(PRTR 対象物質調査)

調査年度	平成18年度 2006	平成19年度 2007	平成20年度 2008		平成21年度 2009	
物質名	塩化メチル アクリル酸メチル	1,3-ブタジエン アクリロニトリル	N,N-ジメチルホルムアミド	アクリル酸	1,3-ブタジエン	メタクリル酸メチル
種別	PRTR 関連要調査項目	PRTR 関連要調査項目	PRTR 関連要調査項目	PRTR 関連要調査項目	PRTR 関連要調査項目	PRTR 関連要調査項目
調査の背景, 目的	PRTR 対象水域への届出排出量大	PRTR 対象水域への届出排出量大	PRTR 対象水域への届出排出量大	PRTR 対象H19エコ調査で検出	PRTR 対象水域への届出排出量大	エコ調査不検出だが、PRTR水域排出量あるため詳細調査
調査媒体	水質, 底質	水質, 底質	水質, 底質	水質	水質表層, 中層	水質
分析方法	要調査項目マニュアル	要調査項目マニュアル	H9白本	H18白本	要調査項目マニュアル	H17白本



表5 調査結果(優先調査)

調査年度		平成13年度 2001	平成16, 17年度 2004, 2005				
調査物質		メチル- <i>tert</i> -ブチル エーテル (MTBE)	2,6-ジ- <i>tert</i> -ブチル フェノール (2,6-di-tBP)	2,6-ジ- <i>tert</i> -ブチル- 4-メチルフェノール (BHT)	2,6-ジ- <i>tert</i> -ブチル- 4-エチルフェノール (2,6-di-tB-4EP)	2,4,6-トリ- <i>tert</i> - ブチルフェノール (2,4,6-tri-tBP)	
水質に係る基準値等(μg/l)		20~40	—	0.69	—	—	
基準値種別		USEPA 飲料水勧告濃度	—	PNEC	—	—	
地下水	濃度範囲(μg/l)	<0.01~0.11					
	検出地点数/測定地点数	25/76					
	基準超過地点数/測定地点数	0/76					
河川	水質	濃度範囲(μg/l)	<0.01~0.41	<0.050	<0.050	<0.055	<0.020
		検出地点数/測定地点数	1/8	0/9	0/9	0/9	0/9
		基準超過地点数/測定地点数	0/8	—	—	—	—
	底質	濃度範囲(μg/kg-dry)		<1.9	<6.4	<3.3	<7.0
		検出地点数/測定地点数		0/3	0/3	0/3	0/3
海域	水質	濃度範囲(μg/l)	0.01~0.04	<0.050	<0.050	<0.055	<0.020
		検出地点数/測定地点数	14/14	0/14	0/14	0/14	0/14
		基準超過地点数/測定地点数	0/14	—	—	—	—
	底質	濃度範囲(μg/kg-dry)		<1.9	<6.4~170	<3.3	<7.0~7.5
		検出地点数/測定地点数		0/14	10/14	0/14	1/14

表6 調査結果(EDs 詳細調査)

調査年度		平成14年度 2002		平成15年度 2003		平成17年度 2005	
調査物質		ノニル フェノール	4- <i>tert</i> -オクチル フェノール	ノニル フェノール	4- <i>tert</i> -オクチル フェノール	非イオン 界面活性剤	陰イオン 界面活性剤
水質に係る基準値等(μg/l)		0.608	0.992	0.608	0.992	90	110
基準値種別		PNEC	PNEC	PNEC	PNEC	a)	b)
地下水	濃度範囲(μg/l)	<0.1~0.5	<0.01~0.03	<0.1~0.3	<0.01~0.07	<5~5	<1~3
	検出地点数/測定地点数	2/40	1/40	3/12	1/12	1/50	1/50
	基準超過地点数/測定地点数	0/40	0/40	0/12	0/12	c)	c)
河川	水質	濃度範囲(μg/l)	<0.1~0.3	<0.01~0.08		5~15	13~110
		検出地点数/測定地点数	4/8	4/8		9/9	9/9
		基準超過地点数/測定地点数	0/8	0/8		c)	c)
海域	水質	濃度範囲(μg/l)	<0.1	<0.01~0.02		<5~6	<1~4
		検出地点数/測定地点数	0/14	1/14		1/14	1/14
		基準超過地点数/測定地点数	0/14	0/14		c)	c)

a) ポリ(オキシエチレン)アルキルエーテルの水生生物に対する無影響濃度

b) 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩の水生生物に対する無影響濃度

c) 今回の調査対象が物質群であり、これらに対する評価基準が定まっていないため、基準値による評価は行わない。

れ、海域水質からも検出された。河川1地点における陰イオン界面活性剤の検出濃度が、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸およびその塩の水生生物に対する無影響濃度と同一であったほかは、すべて無影響濃度を下回っていた。また、河川の陰イ

オン界面活性剤濃度は、非イオン界面活性剤濃度より低い傾向があり、これは公共用水域への排出量、分解性、または底質への吸着性の違いと考えられた。

表7に新規要監視項目調査の結果を示す。本

表7 調査結果(新規要監視項目調査)

調査年度		平成15年度 2003	平成16年度 2004					
調査物質		1,4-ジオキサン	p-ジクロロベンゼン	アンチモン	塩化ビニルモノマー	エピクロロヒドリン	全マンガン	ウラン
水質に係る基準値等(μg/l)		50	200	20	2	0.4	200	2
		基準値種別	指針値					
地下水	濃度範囲(μg/l)	<0.02~56	<0.2	<0.02~1.3	<0.2~79	<0.02	<0.2~3400	<0.01~1.0
	検出地点数/測定地点数	89/95	0/99	62/100	8/99	0/99	85/100	51/100
	基準超過地点数/測定地点数	1/95	0/99	0/100	2/99	0/99	13/100	0/100
河川	濃度範囲(μg/l)	0.18~0.83	<0.2~0.3	0.09~0.22	<0.2	<0.02	9.4~130	0.03~0.11
	検出地点数/測定地点数	9/9	1/9	9/9	0/9	0/9	9/9	9/9
	基準超過地点数/測定地点数	0/9	0/9	0/9	0/9	0/9	0/9	0/9
海域	濃度範囲(μg/l)	0.45~3.1	<0.2	0.2~0.9	<0.2~0.2	<0.04	6~39	1.9~2.6
	検出地点数/測定地点数	14/14	0/14	14/14	2/14	0/14	14/14	14/14
	基準超過地点数/測定地点数	0/14	0/14	0/14	0/14	0/14	0/14	13/14

表8 調査結果(PRTR 対象物質調査)

調査年度		平成18年度 2006		平成19年度 2007		平成20年度 2008			平成21年度 2009	
調査物質		塩化メチル	アクリル酸メチル	1,3-ブタジエン	アクリロニトリル	N,N-ジメチルホルムアミド	アクリル酸	1,3-ブタジエン表層中層	メタクリル酸メチル	
水質に係る基準値等(μg/l)		550	3.6	—	7.6	71000	38	—	130	
		基準値種別	PNEC	PNEC	—	PNEC	PNEC	—	PNEC	
地下水	濃度範囲(μg/l)	<0.01	<0.01		<0.15					
	検出地点数/測定地点数	0/43	0/43		0/54					
	基準超過地点数/測定地点数	0/43	0/43		0/54					
河川	濃度範囲(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.15	<0.026	<0.06~0.38		<0.008	
	検出地点数/測定地点数	0/4	0/4	0/9	0/9	0/9	6/9		0/9	
	基準超過地点数/測定地点数	0/4	0/4	—	0/9	0/9	0/9		0/9	
海域	濃度範囲(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01~0.64a)	<0.15~1.3a)	0.061~2.1	<0.06~0.15	<0.01~0.21	<0.01~0.10	<0.008
	検出地点数/測定地点数	0/3	0/3	13/28a)	9/24a)	14/14	9/14	6/14	4/14	0/14
	基準超過地点数/測定地点数	0/3	0/3	—	0/24a)	0/14	0/14	—	—	0/14
底質	濃度範囲(μg/kg-dry)	<1	<1	<1	<3	<3				
	検出地点数/測定地点数	0/3	0/3	0/13	0/13	0/14				

a) 秋季及び冬季に計2回調査した結果を延べて記載した。

調査において指針値を超過したのは、1,4-ジオキサン、塩化ビニルモノマー、全マンガンおよびウランの4物質であった。このうち1,4-ジオキサンおよび塩化ビニルモノマーは、地下水において指針値を超過した。1,4-ジオキサンは1,1,1-トリクロロエタンの安定剤として使用された経緯があり、また、塩化ビニルモノマーは還元雰囲気下の地下水中でジクロロエチレンの分解により生成することが指摘されているなど、他の揮発性有機化合物による汚染との関連に着目する必要があると考

えられた。なお、1,4-ジオキサンおよび塩化ビニルモノマーは、平成21年11月に環境基準項目に変更されており、いずれの物質も今回の調査で地下水が指針値を超過していることから、今後も継続した汚染実態の把握が必要と考えられる。全マンガンおよびウランは、それぞれ地下水および海域で指針値を超過しているが、いずれも自然的要因によるものと考えられた<sup>7)</sup>。

表8にPRTR対象物質調査の結果を示す。2006年度~2009年度にかけて毎年2物質程度を調査し

たが、PNEC が設定されている物質については、これを超過する事例はなかった。しかし、アクリロニトリル、N,N-ジメチルホルムアミドおよびアクリル酸については、海域の水質試料において検出率が高く、継続的な監視が必要と思われた。また、PNEC 未設定の1,3-ブタジエンについては、水中から底質への移行の可能性を評価することで今後の底質調査の必要性を検討するために、表層水および中層水を分析した。その結果、いずれの地点でも表層の濃度が中層と比べて高かった。この物質は密度が小さく、さらに土壌吸着係数も小さいことから底質に移行しにくいことが示唆された。

#### 4. おわりに

これまで本市が実施した化学物質実態調査では、指針値の超過等により継続して監視が必要な物質がいくつか見出され、市域における水環境実態の解明の一助となったと考えている。しかし、調査が必要な化学物質は未だ多く、今後も継続した取組みが必要である。また、平成22年度にPRTR 対象物質が100以上追加されるなど、新た

に実態調査が必要となる物質は今後も増加することが予想される。これらの現実に対応するためには、多成分分析法の開発やLC/MS等の新規測定機器の活用による測定可能物質の拡大など調査の効率化が必須であり、同時に、客観的な根拠に裏付けられたプライオリティリストに基づいた戦略的な調査計画の立案が求められると考えている。

---

#### —参考文献—

- 1) 衆議院調査局環境調査室：化学物質対策～国内外の動向と課題～，2-3，2009
- 2) R.Johnson et al.: MTBE—To What Extent Will Past Releases Contaminate Community Water Supply Wells?, Environ. Sci. Technol, 34 (9), 210A-217A, 2000
- 3) 環境省環境政策局：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，2001
- 4) 環境省：魚類を用いた生態系への内分泌攪乱作用に関する試験結果について，2002
- 5) 環境省環境管理局水環境部長通知：水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について，環水企発第040331003号・環水土発第040331005号，2004
- 6) USEPA: Drinking Water Advisory: Consumer Acceptability Advice and Health Effects Analysis on Methyl Tertiary-Butyl Ether (MtBE), 2, 1997
- 7) 西村 和彦，千田千代子：川崎市の地下水及び公共用水域における全マンガン，ウラン及びアンチモンの実態調査，川崎市公害研究所年報，32，85-91，2005