

札幌市内河川中の内分泌攪乱化学物質調査(第2報)

沢田 孝子 今西 守 藤森 裕悟 木原 敏博 小田 達也
山本 正昭 山本 優 小塚 信一郎 藤田 晃三

要 旨

平成11年度から5カ年計画で実施している札幌市内河川中の水質及び底質における内分泌攪乱化学物質調査を、平成12年度は3地点、平成13年度は4地点で実施した。平成12年度は、調査した22物質のうち水質から8物質、底質から10物質が、平成13年度は調査した23物質のうち水質、底質から2物質が検出された。各物質の分析方法について検討を進め、PCBは高分解能MSにより検出下限値を下げ、女性ホルモンはELISA法からGC/MS法に変更し多成分分析を図った。

1. 緒 言

人や野生生物の内分泌作用に影響を及ぼす外因性内分泌攪乱化学物質による環境汚染が、社会的に問題になっている。

環境庁(現環境省)は、平成10年5月に内分泌攪乱作用をもつと疑われる67物質(群)をSPEED'98¹⁾の中で示し、さらに平成12年11月に、新たな知見等から対象物質を追加修正し65物質(群)を公表し²⁾、優先的にリスク評価を実施する物質を選定しリスク評価を進めている。

札幌市でも、市内の内分泌攪乱化学物質の実態を把握するため、平成11年度から5カ年計画で、河川水質及び底質における調査を実施している。平成11年度調査結果については先に報告³⁾したが、今回、平成12・13年度調査結果について報告する。

2. 方 法

2-1 調査地点

平成12年度は3地点で、平成13年度は4地点で調査した。調査地点を図1に示す。

	地点名	河川名
12年度	1 中 沼	豊平川
	2 茨戸橋	創成川
	3 発寒6号橋	発寒川
13年度	4 東 橋	豊平川
	5 藻南橋	豊平川
	6 西野浄水場取水口	琴似発寒川
	7 宮町浄水場取水口	星置川

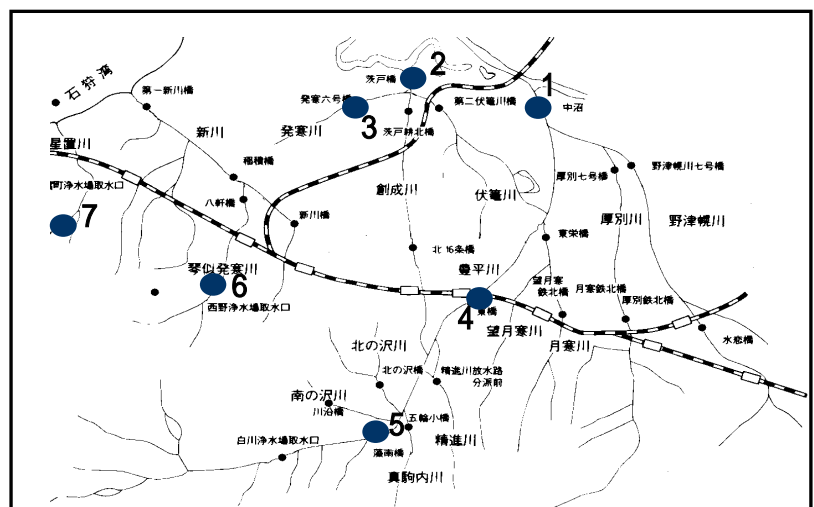


図1 調査地点

平成 12 年度調査地点の、豊平川中沼，創成川茨戸橋，発寒川発寒 6 号橋は，河川下流部に位置し下水処理場排水の影響を大きく受ける。平成 13 年度調査地点の、豊平川東橋，同藻南橋，琴似発寒川西野浄水場取水口，星置川宮町浄水場取水口は，河川上・中流部に位置し汚染の少ない地点である。

平成 12 年度は 3 地点とも水質と底質の調査をしたが，平成 13 年度は底質を 4 地点から 2 地点選んで実施した。

2-2 調査物質

各年度の調査物質を表 1 に示す。

表 1 調査物質

SPEED '98	物質名	H11	H12	H13
2	ポリ塩化ビフェニル類(PCB)			
36	アルキルフェノール 4-n-ブチルフェノール 4-t-ブチルフェノール 4-n-ペンチルフェノール 4-n-ヘキシルフェノール 4-n-ヘプチルフェノール ノルフェノール 4-t-オクチルフェノール			
37	ビスフェノールA			
44	2,4-ジクロロフェノール			
5	ペンタクロロフェノール			
40	フタル酸ジ-n-ブチル			
39	フタル酸ブチルベンジル			
38	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル			
42	フタル酸ジエチル			
65	フタル酸ジプロピル			
63	フタル酸ジベンチル			
64	フタル酸ジヘキシル			
41	フタル酸ジシクロヘキシル			
45	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル			
43	ベンゾ[a]ピレン			
46	ベンゾフェノ			
-	スチレンの 3 量体			
48	オクタクロロスチレン			
47	4-ニトロトルエン			
33	トリブチルスズ			
34	トリフェニルスズ			
-	17 -イストラジオール			
-	17 -イストラジオール			
-	イチニルイストラジオール			

平成 12 年度は，平成 11 年度調査で測定した 13 物質(群)に 9 物質を加え 22 物質(群)について測定した。平成 13 年度は，SPEED'98 (2000 年 11 月版) のリストから除外されたスチレン 3 量体を外し，優先的にリスク評価を行う物質に選定されたオクタクロロスチレン及び 4-ニトロトルエンを加えた 23 物質(群)について測定した。

2-3 調査実施日

平成 12 年度は，11 月 28 日に 3 地点(地点 1~3) 調査した。調査当日にかなりの降雪があり，融雪水の河川流入の影響が考えられた。

平成 13 年度は，10 月 30 日に 2 地点(地点 4,5) 11 月 20 日に 2 地点(地点 6,7) を調査した。調査当日は晴天で降雪前であった。

2-4 試料の採取方法

採取に使用した容器の種類とその洗浄方法，試料の採取方法は，平成 11 年度調査と同じである。

2-5 試料の前処理

(1) 水質試料

フタル酸エステル類は採水当日に測定した。PCB は試料を 4 以下で保存し，その他の項目については当日中に抽出操作まで行った。

(2) 底質試料

上澄液を捨て凍結保存した試料を分析開始時に自然解凍し，径 2mm のふるいでふるった湿試料を検査に用いた。別に乾燥減量を測定し補正した。

各調査地点の底質試料の概要を表 2 に示す。

表 2 底質試料の概要

地点	乾燥減量	強熱減量	泥分率	概要
1	69.2 %	2.64 %	80 %	泥状
2	79.4 %	2.39 %	60 %	小石混泥
3	68.5 %	3.81 %	100 %	粘土状
4	78.3 %	1.51 %	80 %	砂礫
6	75.4 %	2.87 %	70 %	小石混砂

2-6 分析方法

各物質の水質及び底質分析方法は「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」⁴⁾(以下暫定マニュアル)に準じ 7 方法のカテゴリーに分けて行ったが、一部分析法を検討して変更した。各物質の分析方法を別表 1 (水質)、別表 2 (底質) に示す。

3. 結果および考察

3-1 分析方法の検討結果

(1) ポリ塩化ビフェニール (PCB)

平成 12 年度は、平成 11 年度と同様四重極型 MS (HP6890/HP5973) により測定したが、平成 13 年度は、高分解能 MS (日本電子 JMS700D) により、水質、底質とも 1/1000 の濃度レベルまで下げて測定した。

(2) アルキルフェノール類

平成 12 年度は、平成 11 年度と同じ方法で測定したが、平成 13 年度はジクロロメタン抽出後 BSTFA により TMS 化する方法を検討した。誘導体化条件等については、暫定マニュアルのビスフェノール A 類の分析法によった。誘導体化せず測定した時に見られたピークのテーリングはなく、感度も向上した。

標準品のクロマトグラムを図 2 に示す。

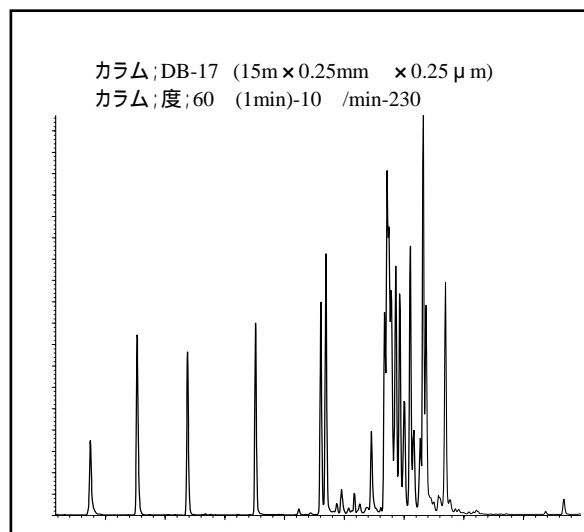


図 2 アルキルフェノールのクロマトグラム

ノニルフェノールの標準品は、ノニル基の分岐が異なる異性体の混合物のため、 m/z 207, 208, 221, 263, 235 の各イオンをモニターし、最大ピークを示した m/z 207 を定量イオンに、 m/z 207 と同じ挙動を示した m/z 208 を確認イオンとした。定量はピーク面積の合算値を用いた。ノニルフェノールのクロマトグラムを図 3 に示す。

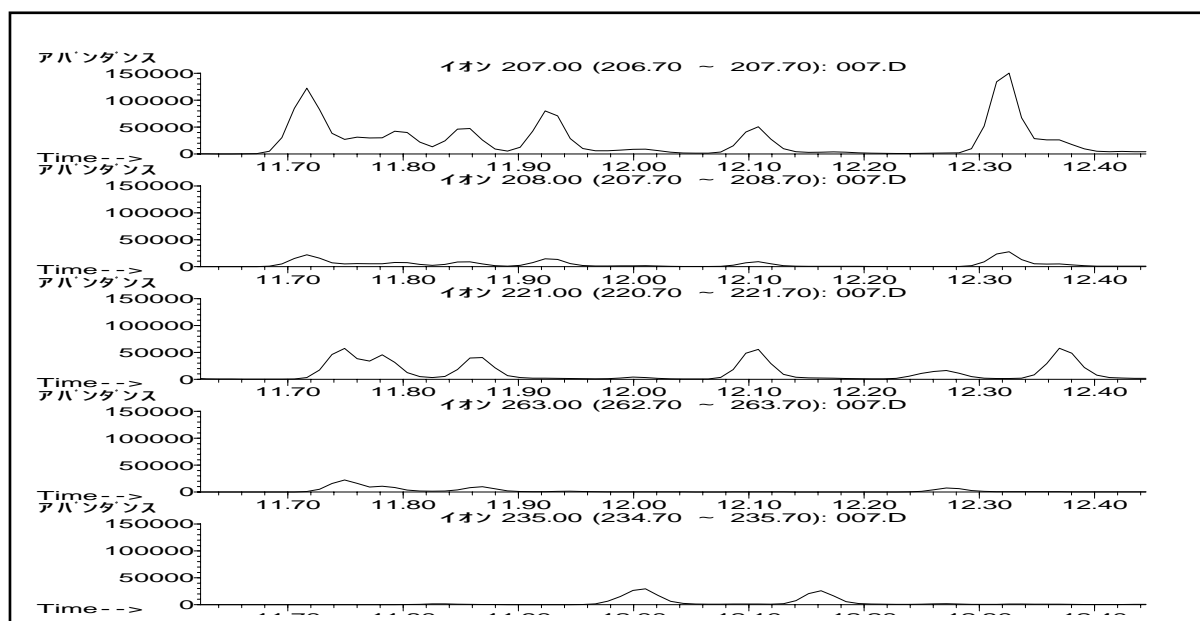


図 3 ノニルフェノールのクロマトグラム

(3) フタル酸エステル類

底質試料のクリーンナップとして、ガラス製固相カラム (Bond Elut Glass Florisil 1000mg/6ml) を検討した。ヘキサン 5ml で洗浄した固相カラムと、5% アセトン含有ヘキサン 5ml 及びヘキサン 5ml で洗浄した固相カラムに、フタル酸エステル (各 1000ng) を負荷し、5% アセトン含有ヘキサン 5ml で溶出させた。これを窒素吹付け濃縮後内標を加え最終液量を 1ml にし GC/MS で測定し、カラム洗浄方法によるフタル酸エステルの回収率を比較した。

図 4 に、2 方法の添加回収試験の結果を示す。ヘキサンのみで洗浄したカラムでは、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの回収率が 100% を大きく超えていたが、5% アセトン含有ヘキサン及びヘキサンで洗浄したカラムからは、各物質とも 100% 近い回収率が得られ、カラムからのコンタミネーションを低減できた。

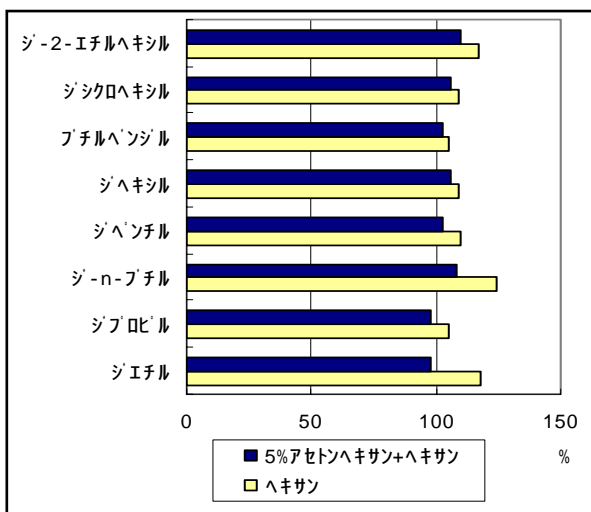


図 4 カラム洗浄によるフタル酸エステル回収率の違い

(4) アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル

操作ブランクが高いため、使用器具からの汚染について確認試験をした。シリコン製ゴム球、パラフィルムから、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシルの汚染が疑われた。

(5) オクタクロロステレン

ベンゾ[a]ピレン、ベンゾフェノン及び4-ニトロト

ルエンとの同時分析を検討した。水質試料は、ヘキサンで液々抽出後シリカゲルカラムでクリーンナップし、4 物質同時分析できた。

底質試料は、従来のベンゾ[a]ピレン等 3 物質の前処理法であるアルカリ加熱還流法と、アセトン抽出後ヘキサン抽出する方法を検討した。アルカリ加熱還流法ではオクタクロロステレンが良い回収率が得られず、アセトン抽出-ヘキサン抽出法を採用した。アセトン抽出法は、他の 3 物質のうち 4-ニトロトルエンが添加回収試験でプラスの誤差が大きいことから、今後さらに検討が必要である。

(6) 女性ホルモン

平成 11 年度は、ELISA 法で 17- エストラジオール (E2-) を測定したが、平成 12 年度からは、環境省が「要調査項目等調査マニュアル」⁵⁾ (以下調査マニュアル) で新たに示した GC/MS 法により、17- エストラジオール (E2-) 及びエチニルエストラジオールも加え測定した。環境省全国調査では、PF B 化後 TMS 化し GC/NCI-MS で測定する方法を採用しているが、当所ではメチル誘導体化し GC/MS-SIM 法で測定した。

調査マニュアルでは、1 L の検水を固相抽出し最終試料量を 10~50 µl にするが、微量に調整するのは難しく、いったん乾固させ 100 µl のヘキサンで再溶解させた。調査マニュアルの水質目標検出下限値は、HRMS で 0.0001 µg/L であるが、測定に使用した四重極型 MS の感度では 0.001 µg/L までしか下げることができなかった。

分析操作では、メチル誘導体化条件が難しく、前段の乾燥温度及び誘導体化温度によりばらつきがみられたが、誘導体化まで 52 に設定したアルミブロック上で行うと安定した。体と体は、GC の昇温条件によってはピーク分離せず定量が困難であったが、昇温を 20 /min から 25 /mini に変更してピークが分離できた。

女性ホルモン 3 物質のクロマトグラムを図 5 に示す。

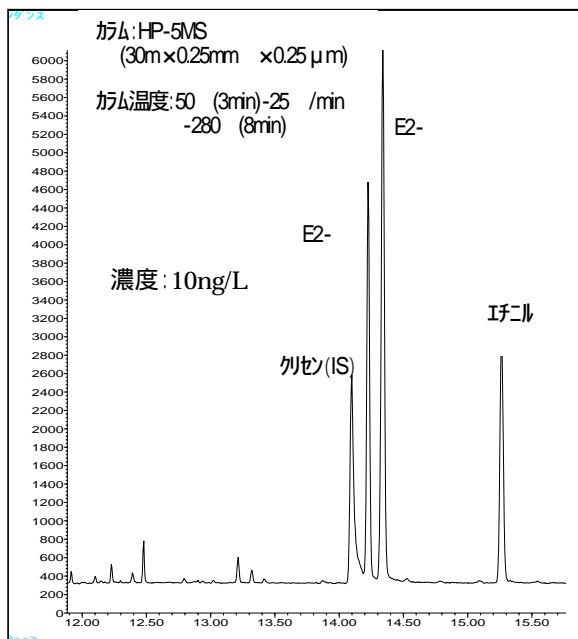


図5 女性ホルモンのクロマトグラム

3-2 調査結果

(1) 水質調査結果

平成12年度は、4-*t*-オクチルフェノール、ビスフェノールA、フタル酸ジ-*n*-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、ベンゾフェノン、17-エストラジオール及びエチニルエストラジオールの8物質が検出された。平成13年度は、検出下限値を下げたPCBとフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの2物質のみが検出された。各地点の測定結果を、別表3～別表4に示す。

環境省が、平成12年度に実施した水環境中の内分泌攪乱化学物質全国一斉調査⁶⁾の河川水質結果と、札幌市の結果の比較を表3に示す。札幌市で検出された物質は、全国調査でも検出率が高くなっていった。

表3 河川水質調査結果の全国と札幌市の比較

物質名	環境省全国調査 (H12年度)			札幌市調査 (H12・13年度)		
	検出下限 ($\mu\text{g/L}$)	検出数	濃度範囲	検出下限 ($\mu\text{g/L}$)	検出数	濃度範囲
ホリ塩化ビフェニル類	0.00001	97/124	ND ~ 150	0.01 (12) 0.00001 (13)	0/3 2/4	ND ~ 0.00002
ニルフェノール	0.1	38/124	ND ~ 7.1	0.1	0/7	ND
4- <i>t</i> -オクチルフェノール	0.01	32/124	ND ~ 0.72	0.01	1/7	ND ~ 0.01
ビスフェノールA	0.01	67/124	ND ~ 0.72	0.01	3/7	ND ~ 0.03
2,4-ジクロロフェノール	0.01	7/124	ND ~ 0.04	0.01	0/7	ND
フタル酸ジ- <i>n</i> -ブチル	0.3	10/124	ND ~ 0.9	0.5	1/7	ND ~ 0.9
フタル酸ブチルベンジル	0.1	0/124	ND	0.1	0/7	ND
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.3	43/124	ND ~ 6.9	0.5	2/7	ND ~ 0.9
フタル酸ジエチル	0.1	11/124	ND ~ 0.8	0.1	0/7	ND
フタル酸ジシクロヘキシル	0.1	0/124	ND	0.1	0/7	ND
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	0.01	11/124	ND ~ 0.03	0.01	3/7	ND ~ 0.10
ベンゾ[a]ピレン	0.01	3/124	ND ~ 0.07	0.01	0/7	ND
ベンゾフェノン	0.01	17/124	ND ~ 0.12	0.01	2/7	ND ~ 0.01
トリブチルスズ	0.002	2/124	ND ~ 0.002	0.002	0/7	ND
トリフェニルスズ	0.001	0/124	ND	0.002	0/7	ND
17-エストラジオール	0.0001	44/124	ND ~ 0.0028	0.001	0/7	ND
17-エストラジオール	0.0001	111/124	ND ~ 0.0076	0.001	2/7	ND ~ 0.002
エチニルエストラジオール	0.0001	8/124	ND ~ 0.0008	0.001	3/7	ND ~ 0.004

平成12年度のアジピン酸ジ-2-エチルヘキシルは、豊平川中沼，創成川茨戸橋，発寒川発寒6号橋の3地点とも検出された。当日河川に流入した融雪水の影響あるいは採取時の汚染等が考えられ，平成13年度に再度同じ地点の追跡調査を実施したところ，3地点とも不検出であった。

(2) 底質調査結果

平成12年度は，PCB，ノニルフェノール，4-t-オクチルフェノール，ビスフェノールA，フタル酸ジ-n-ブチル，フタル酸ブチルベンジル，フタル酸ジ-2-エチルヘキシル，ベンゾ[a]ピレン，ベンゾフェノン及びトリブチルスズの10物質が検出された。

平成13年度は，PCBとフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの2物質のみが検出された。

各地点の測定結果を，別表5~別表6に示す。PCBは，2地点とも2~7塩化物が検出された。底質のPCBの同族体別濃度を図6に示す。

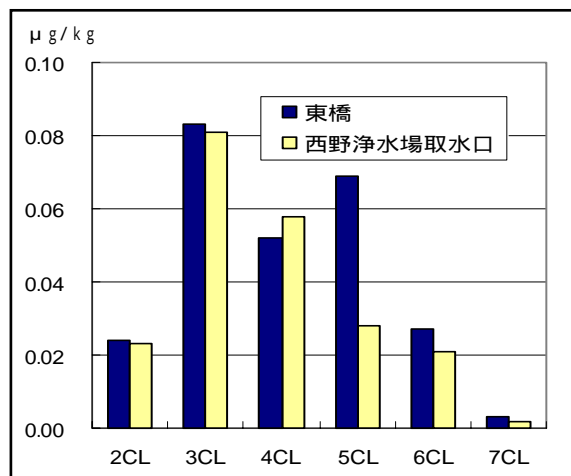


図6 底質のPCB同族体別濃度

環境省の全国一斉調査の河川底質結果と，札幌市の結果の比較を表4に示す。札幌市で検出された物質は，全国調査でも検出率が高かった。検出された各物質とも，全国レベルに比べて低濃度であった。

表4 河川底質調査結果の全国と札幌市の比較

物質名	環境省全国調査 (H12年度)			札幌市調査 (H12・13年度)		
	検出下限 (µg/Kg)	検出数	濃度範囲	検出下限 (µg/Kg)	検出数	濃度範囲
ホリ塩化ビフェニル類	0.001	32/33	ND ~ 770	1(12) 0.001(13)	2/3 2/2	ND ~ 9
ノニルフェノール	15	22/33	ND ~ 5600	50	2/5	ND ~ 170
4-t-オクチルフェノール	1.5	19/33	ND ~ 160	5	1/5	ND ~ 7
ビスフェノールA	5	10/33	ND ~ 30	5	1/5	ND ~ 6
2,4-ジクロロフェノール	5	0/33	ND	5	0/5	ND
フタル酸ジ-n-ブチル	25	14/33	ND ~ 250	25	3/5	ND ~ 98
フタル酸ブチルベンジル	10	18/33	ND ~ 140	10	1/5	ND ~ 20
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	25	32/33	ND ~ 6100	25	4/5	ND ~ 1400
フタル酸ジエチル	10	1/33	ND ~ 32	10	0/5	ND
フタル酸ジシクロヘキシル	10	3/33	ND ~ 35	10	0/5	ND
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	10	1/33	ND ~ 38	10	0/5	ND
ベンゾ[a]ピレン	1	30/33	ND ~ 690	5	3/5	ND ~ 12
ベンゾフェノン	1	16/33	ND ~ 14	5	1/5	ND ~ 5
トリブチルスズ	0.2	29/33	ND ~ 150	0.1	3/5	ND ~ 1.5
トリフェニルスズ	0.1	3/33	ND ~ 4.3	0.1	0/5	ND
17-エストラジオール	0.01	26/33	ND ~ 0.50	0.1	0/5	ND
17-エストラジオール	0.01	31/33	ND ~ 1.4	0.1	0/5	ND
エチルエストラジオール	0.01	0/33	ND	0.1	0/5	ND

4. 結 語

平成 11 年度から 5 ヶ年計画で実施している札幌市内河川における内分泌攪乱化学物質調査を、平成 12 年度は、河川下流部に位置し下水処理場排水の影響を大きく受ける 3 地点で、平成 13 年度は、河川上,中流部に位置する 4 地点で実施した。

平成 12 年度は、調査した 22 物質(群)のうち水質からビスフェノール A など 8 物質、底質から PCB B など 10 物質が検出された。平成 13 年度は、調査した 23 物質(群)のうち水質、底質ともに PCB とフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの 2 物質が検出された。検出率は、各物質とも環境庁全国調査と同じ傾向を示し、検出レベルは全国結果と比べ低濃度であった。

各物質の分析方法について検討し、PCB は高分解能 MS により全国調査と同レベルまで検出下限値を下げる事ができた。女性ホルモンは、ELISA 法から GC/MS 法に変更し、17- エストラジオールに加え 17- エストラジオールとエチニルエストラジオールも同時に測定した。アルキルフェノールをビスフェノール A 類と、オクタクロロスチレンをベンゾフェノン類と同時に分析する方法を検討し良好な結果が得られた。

しかし、女性ホルモンやフタル酸エステルなど、

測定機器の感度や分析過程からのコンタミネーションから、検出下限値を全国調査レベルまで下げられなかった物質もあった。

札幌市は、平成 14 年度以降も引き続き市内主要河川で内分泌攪乱化学物質調査を実施する予定であり、分析法についてもさらに検討を進める。

5. 文 献

- 1) 環境庁保健部：外因性内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について-環境ホルモン戦略計画SPEED'98,1998年5月
- 2) 環境庁環境保健部：外因性内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について,2000年11月
- 3) 澤田孝子,今西守,山本正昭他：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, 27,76-85,2000
- 4) 環境庁水質保全局：外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル,1998年10月
- 5) 環境庁水質保全局：要調査項目等調査マニュアル, 1999年12月
- 6) 環境省環境管理局：平成12年度水環境中の内分泌攪乱化学物質実態調査結果,2001年10月

別表1 水質分析方法の概要

対象物質	平成12年度調査	平成13年度調査
ポリ塩化ビフェニル (PCB)	ヘキサンで抽出後、脱水・濃縮して GC/MS で測定。必要に応じシリカゲルカラム処理。	ヘキサンで抽出後、脱水・濃縮して HRGC/HRMS で測定。必要に応じシリカゲルカラム処理。
アルキルフェノール類	pH3 前後に調整後、塩化ナトリウムを加え、ジクロロメタンで抽出し、脱水・濃縮して GC/MS で測定。	pH3 前後に調整後、塩化ナトリウムを加え、ジクロロメタンで抽出後 TMS 化を行い GC/MS で測定。
ビスフェノール A クロロフェノール	pH3.5 に調整後、Sep-Pak PS-2 で固層抽出し、ジクロロメタンで溶出後、TMS 化を行い GC/MS で測定。	平成12年度に同じ。
フタル酸エステル類	水平振とうを10分間行う。静置後、エマルジョン化したヘキサンを遠心分離後、GC/MS で測定。	平成12年度に同じ。
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル ベンゾ[a]ピレン ベンゾフェノ	塩化ナトリウムを加え、ヘキサンで抽出後、脱水・濃縮して GC/MS で測定。 必要に応じシリカゲルカラム処理。	塩化ナトリウムを加え、ヘキサンで抽出後、脱水・濃縮して GC/MS で測定。
オクタクロスチレン 4-ニトロトルエン	(測定なし)	
トリブチルスズ	塩酸酸性下ヘキサンで抽出し、脱水・濃縮後、プロピル化を行い GC/MS で測定。	平成12年度に同じ。
17- β -イストラジオール	固層抽出後、酢酸メチルで溶出し濃縮後ヘキサンに転溶。フロリジルカラム処理後メチル化し濃縮脱水後 GC/MS-SIM で測定。	平成12年度に同じ。

別表2 底質分析方法の概要

対象物質	平成12年度調査	平成13年度調査
ポリ塩化ビフェニル (PCB)	アルカリ分解・ヘキサンで抽出・硫酸処理後、脱水・濃縮・精製して GC/MS で測定。	ヘキサンで抽出後、脱水・濃縮して hHRGC/HRMS で測定。 必要に応じシリカゲルカラム処理。
アルキルフェノール類	酸性条件下アセトンで抽出し、塩化ナトリウム水溶液を加え、ジクロロメタンで抽出し、脱水・濃縮・精製して GC/MS で測定。	酸性条件下アセトンで抽出し、塩化ナトリウム水溶液を加え、ジクロロメタンで抽出し、脱水・濃縮・精製して TMS 化を行い GC/MS で測定。
ビスフェノール A クロロフェノール	酸性条件下アセトンで抽出し、塩化ナトリウム水溶液を加え、ジクロロメタンで抽出し、脱水・濃縮・精製して TMS 化を行い GC/MS で測定。	平成12年度に同じ。
フタル酸エステル類 アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	アセトニトリルで抽出し、脱水・濃縮後 GC/MS で測定。	平成12年度に同じ。
ベンゾフェノ ベンゾ[a]ピレン	同時分析を検討し、ベンゾ[a]ピレンについての環境庁暫定マニュアル方法に同じにした。	アセトンで抽出し、塩化ナトリウム水溶液を加え、ヘキサンで抽出後、脱水・濃縮して GC/MS で測定。
オクタクロスチレン 4-ニトロトルエン	(測定なし)	
トリブチルスズ	塩酸酸性メタノール-酢酸エチルで抽出後、さらに酢酸エチル-ヘキサンで再抽出し、陰・陽イオン交換樹脂で精製し、プロピル化を行い GC/MS で測定。	平成12年度に同じ。
17- β -イストラジオール	固層抽出後、酢酸メチルで溶出し濃縮後ヘキサンに転溶。フロリジルカラム処理後メチル化。アルカリ分解後再度フロリジルカラム処理し濃縮脱水後 GC/MS で測定。	平成12年度に同じ。

別表3 平成12年度水質検査結果

試料番号	1	2	3
------	---	---	---

採取地点		豊平川中沼	創成川茨戸橋	発寒川発寒6号橋
試料採取日		2000.11.28		
塩化ビフェニル 合計	(検出下限)	<0.01	<0.01	<0.01
塩化ビフェニル	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01
2 塩化ビフェニル	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01
3 塩化ビフェニル	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01
4 塩化ビフェニル	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01
5 塩化ビフェニル	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01
6 塩化ビフェニル	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01
7 塩化ビフェニル	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01
8 塩化ビフェニル	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01
9 塩化ビフェニル	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01
10 塩化ビフェニル	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01
4-t-ブチルフェニル	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01
4-n-ブチルフェニル	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01
4-n-ヘキシルフェニル	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01
4-n-オクチルフェニル	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01
ニルフェニル	0.1(μg/l)	<0.1	<0.1	<0.1
4-t-オクチルフェニル	0.01(μg/l)	<0.01	0.01	<0.01
ビスフェニル A	0.01(μg/l)	0.02	0.03	0.03
2,4-ジクロロフェニル	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01
ヘンタクロロフェニル	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01
フタル酸ジ-n-ブチル	0.5(μg/l)	0.9	<0.5	<0.5
フタル酸ジブチル	0.1(μg/l)	<0.1	<0.1	<0.1
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.5(μg/l)	<0.5	<0.5	0.9
フタル酸ジエチル	0.1(μg/l)	<0.1	<0.1	<0.1
フタル酸ジ-n-ブチル	0.1(μg/l)	<0.1	<0.1	<0.1
フタル酸ジ-n-ヘキシル	0.1(μg/l)	<0.1	<0.1	<0.1
フタル酸ジシクロヘキシル	0.1(μg/l)	<0.1	<0.1	<0.1
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	0.01(μg/l)	0.10	0.03	0.06
ベンゾ[a]ピレン	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01
ベンゾフェノン	0.01(μg/l)	<0.01	0.01	0.01
スレンの3量体 合計		<0.01	<0.01	<0.01
2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01
1e,3e,5a-トリフェニルシクロヘキセン	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01
1e,3e,5e-トリフェニルシクロヘキセン	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01
1a-フェニル-4a-(1'フェニルエチル)テトラリン	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01
1a-フェニル-4e-(1'フェニルエチル)テトラリン	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01
1e-フェニル-4a-(1'フェニルエチル)テトラリン	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01
1e-フェニル-4e-(1'フェニルエチル)テトラリン	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01
トリブチルスズ	0.002(μg/l)	<0.002	<0.002	<0.002
トリフェニルスズ	0.002(μg/l)	<0.002	<0.002	<0.002
17β-エストラジオール	0.001(μg/l)	<0.001	<0.001	<0.001
17α-エストラジオール	0.001(μg/l)	<0.001	0.001	0.002
エチルエストラジオール	0.001(μg/l)	0.001	0.001	0.004

別表4 平成13年度水質検査結果

試料番号	4	5	6	7
------	---	---	---	---

採取地点		豊平川 東橋	豊平川 藻南橋	琴似発寒川 西野浄水場取水	星置川 宮町浄水場取水
試料採取日		2001.10.30		2001.11.20	
塩化ビフェニール 合計	検出下限	<0.01	0.01	0.02	<0.01
塩化ビフェニール	0.01 (ng/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
2 塩化ビフェニール	0.01 (ng/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
3 塩化ビフェニール	0.01 (ng/l)	<0.01	<0.01	0.02	<0.01
4 塩化ビフェニール	0.01 (ng/l)	<0.01	0.01	<0.01	<0.01
5 塩化ビフェニール	0.01 (ng/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
6 塩化ビフェニール	0.01 (ng/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
7 塩化ビフェニール	0.01 (ng/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
8 塩化ビフェニール	0.01 (ng/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
9 塩化ビフェニール	0.01 (ng/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
10 塩化ビフェニール	0.01 (ng/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
4-t-ブチルフェノール	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
4-n-ブチルフェノール	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
4-n-ヘキシルフェノール	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
4-n-ヘキシルフェノール	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
4-n-ヘプチルフェノール	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
ノルフェノール	0.1(μg/l)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
4-t-オクチルフェノール	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
ビスフェノール A	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
2,4-ジクロロフェノール	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
ヘンタクロロフェノール	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
フタル酸ジ-n-ブチル	0.5(μg/l)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
フタル酸ジブチルベンジル	0.1(μg/l)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.5(μg/l)	<0.5	<0.5	<0.5	0.8
フタル酸ジエチル	0.1(μg/l)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
フタル酸ジ-n-プロピル	0.1(μg/l)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
フタル酸ジ-n-ヘキシル	0.1(μg/l)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
フタル酸ジシクロヘキシル	0.1(μg/l)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
アジピン酸ジ-2エチルヘキシル	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
ベンゾ [a]ピレン	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
ベンゾフェノン	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
オクタクロロスチレン	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
4-ニトロトルエン	0.01(μg/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
トリブチルスズ	0.002(μg/l)	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
トリフェニルスズ	0.002(μg/l)	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
17-β-エストラジオール	0.001(μg/l)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
17-α-エストラジオール	0.001(μg/l)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
エチニルエストラジオール	0.001(μg/l)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001

別表5 平成12年度底質検査結果

試料番号		1	2	3
採取地点		豊平川 中沼	創成川 茨戸橋	笈寒川 笈寒6号
試料採取日		2000.11.28		
塩化ビフェニル 合計	(検出下限)	2	<1	9
塩化ビフェニル	1(μg/Kg)	<1	<1	2
2塩化ビフェニル	1(μg/Kg)	2	<1	7
3塩化ビフェニル	1(μg/Kg)	<1	<1	<1
4塩化ビフェニル	1(μg/Kg)	<1	<1	<1
5塩化ビフェニル	1(μg/Kg)	<1	<1	<1
6塩化ビフェニル	1(μg/Kg)	<1	<1	<1
7塩化ビフェニル	1(μg/Kg)	<1	<1	<1
8塩化ビフェニル	1(μg/Kg)	<1	<1	<1
9塩化ビフェニル	1(μg/Kg)	<1	<1	<1
10塩化ビフェニル	1(μg/Kg)	<1	<1	<1
4-t-ブチルフェニル	5(μg/Kg)	<5	<5	<5
4-n-ブチルフェニル	5(μg/Kg)	<5	<5	<5
4-n-ペンチルフェニル	5(μg/Kg)	<5	<5	<5
4-n-ヘキシルフェニル	5(μg/Kg)	<5	<5	<5
4-n-ヘプチルフェニル	5(μg/Kg)	<5	<5	<5
ニルフェニル	50(μg/Kg)	<50	60	170
4-t-オクチルフェニル	5(μg/Kg)	<5	<5	7
ビスフェニル A	5(μg/Kg)	<5	<5	6
2,4-ジクロロフェニル	5(μg/Kg)	<5	<5	<5
ペンタクロロフェニル	5(μg/Kg)	<5	<5	<5
フタル酸ジ-n-ブチル	25(μg/Kg)	52	33	98
フタル酸ジフェニル	10(μg/Kg)	<10	<10	20
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	25(μg/Kg)	240	<25	1400
フタル酸ジエチル	10(μg/Kg)	<10	<10	<10
フタル酸ジ-n-ブチル	10(μg/Kg)	<10	<10	<10
フタル酸ジ-n-ペンチル	10(μg/Kg)	<10	<10	<10
フタル酸ジ-n-ヘキシル	10(μg/Kg)	<10	<10	<10
フタル酸ジシクロヘキシル	10(μg/Kg)	<10	<10	<10
アジピン酸ジ-2エチルヘキシル	1(μg/Kg)	<10	<10	<10
ベンゾ[a]ピレン	1(μg/Kg)	5	9	12
ベンゾフェノン	1(μg/Kg)	5	<1	<1
スレンの3量体 合計		<1	<1	<1
2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン	1(μg/Kg)	<1	<1	<1
1e,3e,5a-トリフェニルシクロヘキセン	1(μg/Kg)	<1	<1	<1
1e,3e,5e-トリフェニルシクロヘキセン	1(μg/Kg)	<1	<1	<1
1a-フェニル-4a-(1'フェニルエチル)テトラリン	1(μg/Kg)	<1	<1	<1
1a-フェニル-4e-(1'フェニルエチル)テトラリン	1(μg/Kg)	<1	<1	<1
1e-フェニル-4a-(1'フェニルエチル)テトラリン	1(μg/Kg)	<1	<1	<1
1e-フェニル-4e-(1'フェニルエチル)テトラリン	1(μg/Kg)	<1	<1	<1
トリブチルスズ	0.1(μg/Kg)	0.4	0.5	1.5
トリフェニルスズ	0.1(μg/Kg)	<0.1	<0.1	<0.1
17-β-エストラジオール	0.1(μg/Kg)	<0.1	<0.1	<0.1
17-α-エストラジオール	0.1(μg/Kg)	<0.1	<0.1	<0.1
エチルエストラジオール	0.1(μg/Kg)	<0.1	<0.1	<0.1

別表6 平成13年度底質検査結果

試料番号		4	6
採取地点		豊平川 東橋	琴似発寒川 西野浄水場取水
試料採取日		2001.10.30	2001.11.20
塩化ビフェニル 合計	(検出下限)	0.258	0.213
塩化ビフェニル	0.001(μg/Kg)	<0.001	<0.001
2 塩化ビフェニル	0.001(μg/Kg)	0.024	0.023
3 塩化ビフェニル	0.001(μg/Kg)	0.083	0.081
4 塩化ビフェニル	0.001(μg/Kg)	0.052	0.058
5 塩化ビフェニル	0.001(μg/Kg)	0.069	0.028
6 塩化ビフェニル	0.001(μg/Kg)	0.027	0.021
7 塩化ビフェニル	0.001(μg/Kg)	0.003	0.002
8 塩化ビフェニル	0.001(μg/Kg)	<0.001	<0.001
9 塩化ビフェニル	0.001(μg/Kg)	<0.001	<0.001
10 塩化ビフェニル	0.001(μg/Kg)	<0.001	<0.001
4-t-ブチルフェニル	5(μg/Kg)	<5	<5
4-n-ブチルフェニル	5(μg/Kg)	<5	<5
4-n-ペンチルフェニル	5(μg/Kg)	<5	<5
4-n-ヘキシルフェニル	5(μg/Kg)	<5	<5
4-n-ヘプタシルフェニル	5(μg/Kg)	<5	<5
ニルフェニル	50(μg/Kg)	<50	<50
4-t-オクチルフェニル	5(μg/Kg)	<5	<5
ビスフェニル A	5(μg/Kg)	<5	<5
2,4-ジクロロフェニル	5(μg/Kg)	<5	<5
ペンタクロロフェニル	5(μg/Kg)	<5	<5
フタル酸ジ-n-ブチル	10(μg/Kg)	<10	<10
フタル酸ブチルベンジル	10(μg/Kg)	<10	<10
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	25(μg/Kg)	39	51
フタル酸ジエチル	10(μg/Kg)	<10	<10
フタル酸ジ-n-プロピル	10(μg/Kg)	<10	<10
フタル酸ジ-n-ペンチル	10(μg/Kg)	<10	<10
フタル酸ジ-n-ヘキシル	10(μg/Kg)	<10	<10
フタル酸ジシクロヘキシル	10(μg/Kg)	<10	<10
アジピン酸ジ-2エチルヘキシル	1(μg/Kg)	<10	<10
ベンゾ[a]ピレン	1(μg/Kg)	<1	<1
ベンゾフェノン	1(μg/Kg)	<1	<1
オクタクロロスチレン	10(μg/Kg)	<1	<1
4-ニトロトルエン	10(μg/Kg)	<1	<1
トリブチルスズ	0.1(μg/Kg)	<0.1	<0.1
トリフェニルスズ	0.1(μg/Kg)	<0.1	<0.1
17-イストラジオール	0.1(μg/Kg)	<0.1	<0.1
17-イストラジオール	0.1(μg/Kg)	<0.1	<0.1
エチルイストラジオール	0.1(μg/Kg)	<0.1	<0.1

Investigation of Endocrine Disruptors in River Water and Sediment of Sapporo (The Second Report)

Takako Sawada, Mamoru Imanishi, Yugo Fujimori, Satohiro Kihara, Tatsuya Oda
Masaaki Yamamoto, Masaru Yamamoto, Shinitiro Kozuka and Kozo Fujita

Endocrine disrupting chemicals in river water and sediment samples of Sapporo were measured last two years. In 2000, 22 compounds were examined in samples from the lower reaches of streams, and eight compounds in water and ten compounds in sediment samples were detected. In 2001, 23 compounds were examined in samples from the upper reaches of streams, and two compounds in both water and sediment samples were detected. The detection rate of each compound was similar to the national investigation shown by the environment agency in 2000, but concentration was lower in Sapporo.

To lower the detection limit, we examined new way of analytical operation. The same detection limits as the national investigation were obtained in such chemicals as PCBs, but our detection limits were still higher in such compounds as female hormones.