北九州市沿岸海域の化学物質汚染とその由来

門上希和夫, 陣矢 大助, 岩村 幸美, 谷崎 定二

北九州市環境科学研究所 (〒804-0082 北九州市戸畑区新池1-2-1)

[平成10年5月6日受理]

Chemical Pollution in Coastal Waters around Kitakyushu City and Their Origins

Kiwao KADOKAMI, Daisuke JINYA, Tomomi IWAMURA and Teiji TANIZAKI

Kitakyushu City Institute of Environmental Sciences
(1-2-1 Shin-ike, Tobata, Kitakyushu, Fukuoka 804-0082)

[Received May 6, 1998]

Summary

Environmental survey on 285 chemicals in coastal waters around Kitakyushu City was carried out for 1 year. The results are as follows. (1) The number of chemicals detected was 179 which included 12 endocrine disruptors. Most of the chemicals detected were the same as chemicals found in leachates from hazardous waste disposal sites in Japan. (2) Factories and a sewage treatment plant in Dohkai bay were the main sources of the chemicals and the chemical pollution spread to outside of the bay. (3) Chemicals detected at high concentrations in Dohkai bay were polyaromatic hydrocarbons, which were discharged from coke oven factories, and chlorobenzenes and aromatic amines, which were used for organic synthesis. (4) 2-Nitrophenol and benzothiazole whose source seemed to be vehicles were detected at high frequency. (5) High correlation was found among the pesticides used for the same purpose. Hexachlorocyclohexanes, which were banned 25 years ago, were also found.

Key words: Environmental survey, Chemicals, GC/MS, Polycyclic aromatic hydrocarbon, Pesticide

1. はじめに

内分泌攪乱化学物質などの微量化学物質による環境汚染が、生態系や人間の健康に悪影響を及ぼしている可能性が指摘されている^{1,2)}。環境庁では、PCB汚染をきっかけに1974年から化学物質環境汚染実態調査を実施し、全国を対象に環境汚染を調査している³⁾。北九州市でもこの調査に参加して環境調査を行うと共に、独自に多数の物質をモニタリングしてきた。その結果、北九州市周辺海域の化学物質汚染が、東京湾や大阪湾などと共に全

国有数であることが明らかになっている⁴⁾。しかし、従来の調査では、分析法の制限のため同時に分析できる物質数が、最大でも数十物質であり、調査時点の環境全体の状況を把握することは現実にはできなかった。そこで、我々は環境全体の状況を把握すべく、多数の物質(285種)を一斉に分析できる同時分析法を開発し^{5,6)}、北九州市沿岸海域の環境調査を1年間にわたり実施した。本報告では、対象とした285種の化学物質の汚染実態及び発生源を推定した結果について述べる。

2. 調査方法

2. 1 調査対象物質

対象物質は、285種である。それらを便宜上組成元素などで分類してTable 1及びTable 2に示す。これらは、日米の環境関連法令で規制を受けている物質、環境庁の化学物質環境安全性総点検調査及び北九州市調査で検出されたものから一斉分析が可能な物質を抽出した。なお、内分泌攪乱化学物質と疑われている物質⁷⁾の内、28種が調査物質に含まれている。

2. 2 調査地域、調査地点及び調査期間

調査対象地域と調査地点をFig. 1に示す。北九州市は、重化学工業が発達した都市であり、1995年の製造品出荷額22,826億円の内、鉄鋼業が6,131億円、化学工業が3,261億円を占めている⁸⁾。工場の多くは、閉鎖性の湾である洞海湾（長さ13km、幅0.7km）沿岸に立地しており、その結果洞海湾は、化学物質及び栄養塩類の汚染が著しい。響灘は、日本海の一部であり、調査海域の中では最もCOD_{Mn}が低い海域である。周防灘は瀬戸内海の西端に位置しており、干潟が広がった停滞性の海域である。また、その沿岸には水田地帯が広がっている。関門海峡は、響灘と周防灘を結び、最も狭い地点は幅が0.8kmであり、潮流が非常に速い。

調査は、1995年4月から1996年3月の1年間、Fig. 1の4地点（D1, D3, H2, S3）で毎月、その他の14地点で夏期と冬季の2回表層水を採取して実施した。各調査地点の水深と調査期間の平均COD_{Mn}をFig. 1に示す。

2. 3 分析方法

分析は、既報の方法^{5,6)}の試料量、試料pH、抽出溶媒量及び最終濃縮量を変更して行った。

試料250mlを分液ロートに取り、サロゲート混合液、pH7.0の2Mリン酸バッファ1ml及び食塩13gを加えて良く混合後、ジクロロメタン30mlと20mlで10分間2回抽出した。次に、抽出液を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、KD濃縮及びマイクロスニードーカラム濃縮により0.3mlまで濃縮した。これに、内標準混合液を加えて、GC-Ion trap MS（Finnigan Mat ITS40）で測定した。サロゲート混合液及び内標準混合液をTable 3に、GC/MS測定条件をTable 4にそれぞれ示す。操作ブランクは、ジクロロメタン洗浄した精製水250mlを用いて、試料と同様に操作して得た。

検出限界をTable 1及びTable 2に示す。操作ブランクから検出されなかった物質は、S/N=10を検出限界値とした。また、フタル酸エステル等操作ブランクから検出された物質は、調査期間中に得た20個のブランク値を用いて、ブランクと95%の信頼限界で有意な濃度を検出

限界値とし、それ以上の濃度が検出された場合、その値からブランクの平均値を差し引いて最終検出値とした。

3. 結果および考察

3. 1 検出頻度と検出濃度

検出物質は179物質であり、その中には12種の内分泌攪乱物質が含まれていた。検出物質、検出頻度、最大検出濃度及び検出値の平均値をTable 1に、不検出物質の一覧をTable 2に示す。また、Table 1には、検出頻度と平均検出値の順位を合わせて示す。検出物質の多くは、Yasuharaら⁹⁾が調査した有害廃棄物処分場浸出水からも検出されており、これらの物質が広範囲に使用され環境中へ放出されていることが分かる。高頻度で検出された物質の多くは、環境常在物質の多環芳香族炭化水素（PAH）やフタル酸エステル類、工業原料、ゴムの加硫促進剤のベンゾチアゾール類、リン酸エステル類等であった。農業ではフェノブカーブが高頻度で検出された。環境水からの検出例がほとんどない2-ニトロフェノールも高頻度で検出された。高濃度検出物質は、フタル酸エステル類が占めていた。また、生物由来と考えられるジメチルスルホンが、洞海湾内で高濃度に検出された。

3. 2 検出物質による調査海域の特徴

各地点の平均検出濃度を物質分類毎に分けてFig. 2に示す。洞海湾の湾奥は、検出物質数（109物質）及び検出濃度（5.3 µg/l、フタル酸エステル類を除く、以下同様）共に、最高であった。ベンゼン類、PAH、フェノール類やアミン類が高濃度であるため、湾周辺に立地する工場群の影響と考えられる。最低濃度は、響灘の0.17 µg/lであった。周防灘では、農業が夏期に比較的高濃度で検出された。

検出値を用いてクラスター分析（標準ユークリッド距離を用いて群平均法で分類）により調査海域の分類を試みた結果、14地点は3つの海域、(1)D3とD4、(2)D2及び(3)それ以外、に分類された。また、主成分分析により因子負荷量の大きい物質を求めた結果、PAHやクロロアニリンなど洞海湾で検出される物質の寄与が大きいことが分かった。以上から、北九州市沿岸海域の化学物質汚染は、洞海湾内の工場等が主要な発生源であり、湾から流れ出た化学物質は、関門海峡の速い潮流により希釈拡散され、その影響は比較的狭い範囲（Fig. 1のH2からK4の範囲）にとどまっていることが確認された。この結果は、神戸と釜山間のフェリー航路での水質調査で明らかになった洞海湾起源の栄養塩の移動・拡散範囲と一致する¹⁰⁾。

3. 3 検出物質の特徴と由来の推定

3. 3. 1 脂肪族炭化水素

n-アルカンに代表される脂肪族炭化水素は、石油の主成分であるが、一部は植物などでも生産される。毎月調査した4地点の*n*-アルカンのパターンを比較した結果、春から夏にかけて炭素数15, 17及び19(特に17)が優先していた。植物由来は、特定の奇数炭素数の*n*-アルカンが優先することが知られており¹¹⁾、生物の活性の高い季節は、その影響が海水にも現れることが確認された。また、冬季には高沸点の*n*-アルカンの検出濃度が高い傾向が見られた。同様な傾向は、河川水にも見られており、原因としては冬季の石油使用量の増加及び低温による気化の減少が考えられる。

3. 3. 2 ベンゼン類

ベンゼン類では、ジクロロベンゼン及びトリクロロベンゼンが高頻度に検出された。ジクロロベンゼン類については、内村ら¹²⁾が1982~1984年に北九州市周辺海域調査を実施しており、環境庁の水質・底質モニタリング¹³⁾でも1986年以降毎年調査されている。それらの1,2-ジクロロベンゼンと1,4-ジクロロベンゼンの検出濃度比(1,2-体/1,4-体)を見ると、内村の結果は0.13であり、1986年~1995年の全国平均は0.24である。しかし、水質・底質モニタリングの洞海湾湾口では、1989年以降1,2-体の方が高濃度になっており、今回の調査においても洞海湾の外では、1,4-体が高濃度であるものの、洞海湾では湾奥に行くに従って1,2-体の濃度が上昇し、最奥部では1,2-体が1,4-体の4倍になっている。同様に、1,2,4-トリクロロベンゼンと1,2,3-トリクロロベンゼンも湾奥に行くに従って濃度が急上昇している。このことから洞海湾奥部にクロロベンゼン類の発生源があると考えられる。なお、内村らの調査¹²⁾で検出された1,3,5-トリクロロベンゼンは、今回の調査ではほとんど検出されなかった。

3. 3. 3 多環芳香族炭化水素

過去の多くの調査により、洞海湾はPAHにより高濃度に汚染されていることが明らかにされている¹⁴⁻¹⁶⁾。今回の調査においても、コークス炉などのPAHの発生源がある洞海湾内が高濃度であり、湾から離れるに従って濃度が減少していた。また、K1及びK2にも別な発生源があるため、比較的に高い濃度が検出されている。

花田らは、洞海湾内のコークス製造工場排水中のPAH濃度を測定し、Table 1に示す13種にベンゾ(a)フルオレンとベンゾ(b)フルオレンを加えた15種のPAHの合計排出量が、2.6kg/dと推計している¹⁵⁾。また、洞海湾内の海水7,000万m³(面積10km²×平均水深7m)は、約12日で交換することが調査で分かっている¹⁷⁾。そこで、

この15種PAHの排出量と1日あたりの湾の海水交換量(5,833,333t)から、完全混合すると仮定してPAHの濃度を計算すると、0.448μg/lとなる。一方、毎月測定を行った地点のPAH13種(15種からベンゾ(a)フルオレンとベンゾ(b)フルオレンを除いたもの)の合計濃度は、D3において0.541μg/lであり、計算値とほぼ一致した。また、湾口のD1では0.154μg/l、H2で0.052μg/l、と減少し、影響が及ばないと考えられるS3では0.031μg/lであった。さらに、13物質相互の相関は、コークス製造工場に近いD3において全て(66/66)で0.6以上であったが、D1では0.6以上の相関は、19/66に低下していた。この高い相関は、D3が特定の発生源の影響を強く受けていること示している。以上の結果から、PAHの主要発生源はコークス製造工場であり、その影響は一部洞海湾外にまで及んでいることが確認された。

3. 3. 4 含酸素化合物

含酸素化合物の内、主な検出物質は、フェノール類、フタル酸エステル類、ジベンジルエーテル、アセトフェノン、イソホロン、ジベンゾフラン、アントラキノン、1,3-ジクロロ-2-プロパノールである。また、内分泌攪乱物質の4-オクチルフェノールも15%の頻度で検出された。フェノール類、ジベンゾフラン、アセトフェノン、アントラキノンなどは、有機合成原料として使用される以外にPAH同様コークス製造時に副生する。また、ジベンジルエーテル、イソホロン、1,3-ジクロロ-2-プロパノールなどは、主に有機合成時の溶媒として使用される物質であるため、これらはコークス製造工場や化学工場などから排出されたと推定される。高濃度のフタル酸エステル類が、一部の試料に見られた。これは、抽出溶媒に公定法¹⁸⁾に定められたヘキサンではなく、ジクロロメタンを用いたためかもしれない。即ち、ジクロロメタンはフッ素樹脂を除くほとんどの合成樹脂を溶解するため、合成樹脂が浮遊物質に含まれている場合には、ヘキサン抽出に比べて高濃度を示す可能性がある。抽出溶媒によってフタル酸エステルの抽出率に差が生ずるか、今後検討する必要がある。4-オクチルフェノールの生産量は、1994年において4-ノニルフェノールの半分の10,000tである¹⁹⁾が、内分泌攪乱作用(エストロゲン効果)は4-ノニルフェノールの4倍である²⁰⁾ため、4-ノニルフェノールと共に汚染実態を把握する必要がある。

3. 3. 5 含窒素化合物

含窒素化合物に分類される物質では、アニリン類、ハロゲン化アニリン類、特に北九州市で初めて検出された臭化アニリン類²¹⁾、ジフェニルアミン、キノリン、ニトロベンゼン、2-ニトロフェノールなどが高頻度に検出された。アニリン、キノリン、カルバゾールは、コークス

Table 1 Concentrations, frequencies and detection limits of chemicals detected

No.	Code			Endocrine Disruptors	Compound	CAS RN	Detected frequency		Max concentration, µg/L	Mean of detected values		Detection limit, µg/L
	I	II	III				Order	%		Order	Concentration, µg/L	
1	A	1			n-C13H28	629-50-5	90	11.8		95	0.013	0.009*
2	A	1			n-C14H30	629-59-4	114	7.6		55	0.027	0.028*
3	A	1			n-C15H32	629-62-9	59	23.5		22	0.071	0.026*
4	A	1			n-C16H34	544-76-3	107	8.4		66	0.021	0.021*
5	A	1			n-C17H36	629-78-7	42	34.5		19	0.078	0.024*
6	A	1			n-C18H38	593-45-3	49	29.4		75	0.017	0.017*
7	A	1			n-C19H40	629-62-5	38	39.5		61	0.024	0.009*
8	A	1			n-C20H42	112-95-8	64	22.7		87	0.014	0.010*
9	A	1			n-C21H44	629-94-7	69	21.0		72	0.019	0.011*
10	A	1			n-C22H46	629-97-0	84	15.1		76	0.016	0.017*
11	A	1			n-C23H48	638-67-5	114	7.6		73	0.018	0.019*
12	A	1			n-C24H50	646-31-1	101	9.2		69	0.020	0.019*
13	A	1			n-C25H52	629-99-2	97	10.1		50	0.029	0.024*
14	A	1			n-C26H54	630-01-3	107	8.4		37	0.035	0.030*
15	A	1			Squalane	111-01-3	90	11.8		12	0.125	0.091*
16	A	1			n-C27H56	593-49-7	90	11.8		35	0.036	0.034*
17	A	1			n-C28H58	630-02-4	97	10.1		30	0.046	0.044*
18	A	1			n-C29H60	630-03-5	97	10.1		24	0.061	0.050*
19	A	1			n-C30H62	638-68-6	96	10.9		28	0.050	0.035
20	A	1			n-C31H64	630-04-6	101	9.2		17	0.087	0.062*
21	A	1			n-C32H66	544-85-4	120	5.9		18	0.082	0.077*
22	A	2			Styrene	100-42-5	101	9.2		61	0.024	0.028*
23	A	2			4-Cymene (4-Isopropyltoluene)	99-87-6	129	4.2		14	0.098	0.002
24	A	2			Pentamethylbenzene	700-12-9	101	9.2		132	0.006	0.002
25	A	2	H		1,2-Dichlorobenzene	95-50-1	31	43.7		21	0.072	0.002
26	A	2	H		1,3-Dichlorobenzene	541-73-1	69	21.0		98	0.012	0.002
27	A	2	H		1,4-Dichlorobenzene	106-46-7	47	31.9		37	0.035	0.018*
28	A	2	H		3-Bromochlorobenzene	108-37-2	144	2.5		168	0.002	0.002
29	A	2	H		1,2,3-Trichlorobenzene	87-61-6	48	30.3		44	0.032	0.002
30	A	2	H		1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1	31	43.7		15	0.096	0.002

Table 1 continued

No.	Code			Endocrine Disruptors	Compound	CAS RN	Detected frequency		Max concentration, µg/L	Mean of detected values		Detection limit, µg/L
	I	II	III				Order	%		Order	Concentration, µg/L	
31	A	2	H		1,3,5-Trichlorobenzene	108-70-3	150	1.7	0.003	160	0.003	0.002
32	A	2	H		1,2,4,5-Tetrachlorobenzene	95-94-3	150	1.7	0.007	146	0.005	0.002
33	A	3			Naphthalene	91-20-3	150	1.7	0.096	16	0.089	0.113*
34	A	3			2-Methylnaphthalene	91-57-6	123	5.0	0.012	103	0.011	0.013*
35	A	3			1,2-Dimethylnaphthalene	573-98-8	90	11.8	0.005	168	0.002	0.002
36	A	3			1,3-Dimethylnaphthalene	575-41-7	26	44.5	0.014	132	0.006	0.004*
37	A	3			1,4-Dimethylnaphthalene	571-58-4	73	19.3	0.006	160	0.003	0.002
38	A	3			2,3-Dimethylnaphthalene	581-40-8	73	19.3	0.006	160	0.003	0.002
39	A	3			2,6-Dimethylnaphthalene	581-42-0	36	42.0	0.010	152	0.004	0.003*
40	A	3			2,6-Diisopropylnaphthalene	25157-81-1	132	3.4	0.033	103	0.011	0.002
41	A	3			Diphenylmethane	101-81-5	150	1.7	0.006	146	0.005	0.002
42	A	3			1-Phenylnaphthalene	605-02-7	101	9.2	0.009	132	0.006	0.004*
43	A	3			2-Phenylnaphthalene	612-94-2	39	37.8	0.056	81	0.015	0.005*
44	A	3			2-Terphenyl	84-15-1	132	3.4	0.002	168	0.002	0.002
45	A	3			3-Terphenyl	92-06-8	79	17.6	0.004	168	0.002	0.002
46	A	3			Acenaphthylene	208-96-8	7	79.0	0.020	152	0.004	0.002
47	A	3			Acenaphthene	83-32-9	4	84.0	0.067	106	0.010	0.002
48	A	3			Fluorene	86-73-7	24	45.4	0.020	129	0.007	0.004*
49	A	3			Phenanthrene**	85-01-8	123	5.0	0.033	52	0.028	0.034*
50	A	3			Anthracene**	120-12-7	26	44.5	0.018	152	0.004	0.002
51	A	3			4,5-Methylene-phenanthrene	203-64-5	20	49.6	0.028	129	0.007	0.002
52	A	3			Fluoranthene**	206-44-0	22	47.1	0.16	35	0.036	0.009*
53	A	3			Pyrene**	129-00-0	57	25.2	0.12	31	0.044	0.021*
54	A	3			2,3-Benzofluorene	243-17-4	44	33.6	0.028	132	0.006	0.002
55	A	3			Benz(a)anthracene**	56-55-3	23	46.2	0.074	87	0.014	0.003*
56	A	3			Triphenylene**	217-59-4	59	23.5	0.066	58	0.026	0.008*
57	A	3			Chrysene**	218-01-9	59	23.5	0.066	58	0.026	0.008*
58	A	3			Benzo(b)fluoranthene**	205-99-2	24	45.4	0.11	55	0.027	0.007
59	A	3			Benzo(i)fluoranthene	205-82-3	26	44.5	0.12	66	0.021	0.011
60	A	3			Benzo(k)fluoranthene	207-08-9	26	44.5	0.12	66	0.021	0.011

Table 1 continued

No.	Code			Endocrine Disruptors	Compound	CAS RN	Detected frequency		Max concentration, µg/L	Mean of detected values		Detection limit, µg/L
	I	II	III				Order	%		Order	Concentration, µg/L	
61	A	3			Benzo(e)pyrene**	192-97-2	37	40.3	0.11	50	0.029	0.025
62	A	3		Yes	Benzo(a)pyrene**	50-32-8	19	51.3	0.12	55	0.027	0.020
63	A	3			Perylene**	198-55-0	59	23.5	0.056	87	0.014	0.008
64	A	3			Indeno(1,2,3-cd)pyrene**	193-39-5	49	29.4	0.13	32	0.039	0.010
65	A	3			Dibenz(a,h)anthracene	53-70-3	101	9.2	0.041	81	0.015	0.008
66	A	3			Benzo(ghi)perylene**	191-24-2	46	32.8	0.13	40	0.034	0.020
67	A	4			Dicyclopentadiene	77-73-6	165	0.8	0.002	168	0.002	0.002
68	A	4			Longifolene	475-20-7	165	0.8	0.002	168	0.002	0.002
69	B	1			1,2,3-Trimethoxybenzene	634-36-6	120	5.9	0.007	152	0.004	0.002
70	B	1			Diphenyl ether	101-84-8	150	1.7	0.012	120	0.008	0.002
71	B	1			Dibenzylether	103-50-4	21	48.7	0.050	112	0.009	0.002
72	B	1	H		Bis(2-chloroethoxy)methane	111-91-1	132	3.4	0.006	146	0.005	0.002
73	B	2			Acetophenone	98-86-2	8	78.2	0.29	43	0.033	0.012*
74	B	2			Isophorone	78-59-1	52	28.6	0.031	76	0.016	0.010*
75	B	2			2,6-Di-t-butyl-4-benzoquinone	719-22-2	123	5.0	0.018	106	0.010	0.006*
76	B	2			Anthraquinone	84-65-1	11	73.9	0.044	112	0.009	0.003
77	B	2			Benzanthrone	82-05-3	107	8.4	0.038	87	0.014	0.002
78	B	3			Phenol	108-95-2	64	22.7	0.39	23	0.063	0.029*
79	B	3			2-Cresol	95-48-7	49	29.4	0.042	106	0.010	0.002
80	B	3			3-Cresol	108-39-4	81	16.8	0.013	146	0.005	0.002
81	B	3			4-Cresol	106-44-5	81	16.8	0.013	146	0.005	0.002
82	B	3			2-Methoxyphenol	90-05-1	150	1.7	0.041	64	0.023	0.003
83	B	3			2,4-Dimethylphenol	105-67-9	52	28.6	0.032	112	0.009	0.002
84	B	3			3,5-Dimethylphenol	108-68-9	64	22.7	0.032	87	0.014	0.002
85	B	3			4-Methyl-2,6-di-t-butylphenol	128-37-0	83	16.0	0.019	132	0.006	0.004*
86	B	3			2,6-Di-t-butyl-4-ethylphenol	4130-42-1	118	6.7	0.79	13	0.124	0.016*
87	B	3		Yes	4-Octylphenol	140-66-9	84	15.1	0.069	81	0.015	0.006*
88	B	3	H		2-Chlorophenol	95-57-8	76	18.5	0.031	112	0.009	0.002
89	B	3	H	Suspected	2,4-Dichlorophenol	120-83-2	40	36.1	0.38	32	0.039	0.002
90	B	3	H		2,6-Dichlorophenol	87-65-0	40	36.1	0.21	32	0.039	0.002

Table 1 continued

No.	Code			Endocrine Disruptors	Compound	CAS RN	Detected frequency		Max concentration, µg/L	Mean of detected values		Detection limit, µg/L
	I	II	III				Order	%		Order	Concentration, µg/L	
91	B	3	H		4-Bromophenol	106-41-2	165	0.8	0.006	132	0.006	0.003
92	B	3	H		2,4,6-Trichlorophenol	88-06-2	34	42.9	5.7	9	0.293	0.007
93	B	3	H		2,4,5-Trichlorophenol	95-95-4	165	0.8	0.028	52	0.028	0.009
94	B	4			Dimethylterephthalate	120-61-6	97	10.1	0.12	65	0.022	0.002
95	B	4			Dimethyl phthalate	131-11-3	3	88.2	0.58	40	0.034	0.003*
96	B	4		Yes	Diethyl phthalate	84-66-2	15	61.3	0.11	69	0.020	0.008*
97	B	4			Diisobutyl phthalate	84-69-5	34	42.9	0.094	87	0.014	0.008*
98	B	4		Yes	Di-n-butyl phthalate	84-74-2	55	27.7	11	5	0.622	0.271*
99	B	4		Yes	Butyl benzyl phthalate	85-68-7	150	1.7	0.55	7	0.331	0.100*
100	B	4		Yes	Diheptyl phthalate	3648-21-3	107	8.4	16	2	9.869	5.653*
101	B	4		Yes	Di(2-ethylhexyl) phthalate	117-81-7	26	44.5	99	1	11.168	2.490*
102	B	4			Di-n-octyl phthalate	117-84-0	107	8.4	6.3	3	1.591	0.347*
103	B	5			Benzyl alcohol	100-51-6	123	5.0	0.097	27	0.052	0.043*
104	B	5			alpha-terpineol	10482-56-1	76	18.5	0.043	112	0.009	0.005
105	B	5			Isosaffrole	120-58-1	150	1.7	0.009	120	0.008	0.002
106	B	5			Dibenzofuran	132-64-9	11	73.9	0.036	112	0.009	0.002
107	B	5	H		1,3-Dichloro-2-propanol	96-23-1	14	63.9	1.0	10	0.189	0.002
108	C	1			Aniline	62-53-3	42	34.5	0.67	25	0.059	0.002
109	C	1			N-Methylaniline	100-61-8	132	3.4	0.042	95	0.013	0.002
110	C	1			2-Toluidine	95-53-4	107	8.4	0.013	132	0.006	0.002
111	C	1			3-Toluidine	108-44-1	129	4.2	0.012	146	0.005	0.002
112	C	1			N-Ethylaniline	103-69-5	16	59.7	6.0	8	0.323	0.002
113	C	1			2-Anisidine	90-04-0	150	1.7	0.006	132	0.006	0.002
114	C	1			3-Anisidine	536-90-3	123	5.0	0.031	49	0.030	0.008
115	C	1			3,5-Dimethylaniline	108-69-0	165	0.8	0.002	168	0.002	0.002
116	C	1			Diphenylamine	122-39-4	10	74.8	0.94	52	0.028	0.002
117	C	1	H		2-Chloroaniline	95-51-2	44	33.6	0.041	103	0.011	0.002
118	C	1	H		3-Chloroaniline	108-42-9	132	3.4	0.028	98	0.012	0.002
119	C	1	H		4-Chloroaniline	106-47-8	132	3.4	0.079	47	0.031	0.002
120	C	1	H		2,3-Dichloroaniline	608-27-5	129	4.2	0.009	132	0.006	0.002

Table 1 continued

No.	Code			Endocrine Disruptors	Compound	CAS RN	Detected frequency		Max concentration, µg/L	Mean of detected values		Detection limit, µg/L
	I	II	III				Order	%		Order	Concentration, µg/L	
121	C	1	H		2,4-Dichloroaniline	554-00-7	69	21.0	0.046	106	0.010	0.002
122	C	1	H		2,5-Dichloroaniline	95-82-9	69	21.0	0.023	120	0.008	0.002
123	C	1	H		3,4-Dichloroaniline	95-76-1	57	25.2	0.41	26	0.057	0.013
124	C	1	H		2,4,6-Trichloroaniline	634-93-5	64	22.7	0.037	120	0.008	0.002
125	C	1	H		2-Bromo-4,6-dichloroaniline	697-86-9	84	15.1	0.011	152	0.004	0.002
126	C	1	H		4-Bromo-2,6-dichloroaniline	697-86-9	90	11.8	0.008	160	0.003	0.002
127	C	1	H		2,6-Dibromo-4-chloroaniline		123	5.0	0.007	152	0.004	0.002
128	C	1	H		2,4,6-Tribromoaniline	147-82-0	79	17.6	0.031	129	0.007	0.002
129	C	2			Quinoline	91-22-5	13	73.1	0.055	98	0.012	0.002
130	C	3			Nitrobenzene	98-95-3	9	75.6	1.0	11	0.131	0.003
131	C	3			2-Nitrophenol	88-75-5	6	79.8	0.17	28	0.050	0.005
132	C	3			2-Nitrotoluene	88-72-2	118	6.7	0.010	132	0.006	0.002
133	C	3			3-Nitrotoluene	99-08-1	165	0.8	0.003	160	0.003	0.002
134	C	3		Suspected	4-Nitrotoluene	99-99-0	132	3.4	0.029	60	0.025	0.004
135	C	3			2,6-Dinitrotoluene	606-20-2	165	0.8	0.032	44	0.032	0.005
136	C	3			2,4-Dinitrotoluene	121-14-2	90	11.8	0.048	61	0.024	0.004
137	C	3			3-Nitroanisole	555-03-3	132	3.4	0.010	120	0.008	0.002
138	C	3			4-Nitroanisole	100-17-4	132	3.4	0.010	120	0.008	0.002
139	C	3			2-Nitroaniline	88-74-4	120	5.9	0.037	69	0.020	0.002
140	C	3			2,4-Dinitroaniline	97-02-9	144	2.5	0.47	6	0.345	0.003
141	C	3	H		3-Chloronitrobenzene	121-73-3	165	0.8	0.002	168	0.002	0.002
142	C	3	H		4-Chloro-2-nitroaniline	89-63-4	107	8.4	0.098	44	0.032	0.002
143	C	3	H		2,6-Dichloro-4-nitroaniline	99-30-9	59	23.5	0.11	37	0.035	0.007
144	C	5			Carbazole	86-74-8	2	91.6	0.43	87	0.014	0.002
145	D				Dimethyl sulfone	67-71-0	73	19.3	4.4	4	0.747	0.200
146	D				Benzothiazole	95-16-9	1	100	0.65	20	0.076	0.005*
147	D				2-Methylbenzothiazole	120-75-2	132	3.4	0.005	160	0.003	0.002
148	D				2-(Methylthio)-benzothiazole	615-22-5	5	82.4	0.085	98	0.012	0.002
149	D				Dibenzothiophene	132-65-0	52	28.6	0.005	168	0.002	0.002
150	E	1			Tributyl phosphate	126-73-8	31	43.7	0.050	95	0.013	0.008

Table 1 continued

No.	Code			Endocrine Disruptors	Compound	CAS RN	Detected frequency		Max concentration, µg/L	Mean of detected values		Detection limit, µg/L
	I	II	III				Order	%		Order	Concentration, µg/L	
151	E	I	H		Tris(2-chloroethyl) phosphate	115-96-8	18	56.3	0.13	40	0.034	0.012*
152	E	I	H		Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	13674-87-8	144	2.5	0.016	120	0.008	0.003
153	F	F			Chloroneb	2675-77-6	165	0.8	0.002	168	0.002	0.002
154	F	F			Pencycuron	66063-05-6	150	1.7	0.020	81	0.015	0.006
155	F	F			Iprobenfos(IBP, Kiazin P)	26087-47-8	144	2.5	0.012	132	0.006	0.004
156	F	F			Flutolanil	66332-96-5	64	22.7	0.044	112	0.009	0.004
157	F	F			Isoprothiolane	50512-35-1	56	26.1	0.040	106	0.010	0.008
158	F	F			Mepronil	55814-41-0	150	1.7	0.009	120	0.008	0.005
159	F	F			Tricyclazole	41814-78-2	150	1.7	0.008	132	0.006	0.004
160	F	H			Thiobencarb	28249-77-6	87	12.6	0.068	81	0.015	0.002
161	F	H			Esprocarb	85785-20-2	150	1.7	0.030	73	0.018	0.002
162	F	H			Simetryn	1014-70-6	144	2.5	0.011	132	0.006	0.004
163	F	H			Bromobutide	74712-19-9	87	12.6	0.064	76	0.016	0.002
164	F	H			Mefenacet	73250-68-7	144	2.5	0.052	47	0.031	0.020
165	F	H			Molinat	2212-67-1	150	1.7	0.027	76	0.016	0.002
166	F	H			Simazine (CAT)	122-34-9	165	0.8	0.016	76	0.016	0.010
167	F	H			Terbucarb (MBPMC)	1918-11-2	76	18.5	0.008	160	0.003	0.002
168	F	H			Pretlachlor	51218-49-6	165	0.8	0.012	98	0.012	0.005
169	F	I			Fenobucarb	3766-81-2	17	58.8	0.074	81	0.015	0.002
170	F	I			alpha-HCH	319-84-6	87	12.6	0.007	160	0.003	0.002
171	F	I		Yes	beta-HCH	319-85-7	114	7.6	0.022	106	0.010	0.002
172	F	I		Yes	gamma-HCH	58-89-9	150	1.7	0.006	152	0.004	0.002
173	F	I			Diazinon	333-41-5	114	7.6	0.017	132	0.006	0.002
174	F	I			delta-HCH	319-86-8	132	3.4	0.005	152	0.004	0.002
175	F	I			Fenitrothion (MEP)	122-14-5	132	3.4	0.013	120	0.008	0.002
176	F	I			Chlorpyrifos	2921-88-2	165	0.8	0.002	168	0.002	0.002
177	F	I			Isofenphos	25311-71-1	165	0.8	0.002	168	0.002	0.002
178	F	I		Yes	Carbaryl(NAC)	63-25-2	165	0.8	0.014	87	0.014	0.005
179	F	I			Buprofezin	69327-76-0	165	0.8	0.009	112	0.009	0.005

Code I, A: Compounds consisting of CH; B: Compounds consisting of CHO; C: Compounds consisting of CHN (O); D: Compounds consisting of CHS (NO); E: Compounds consisting of CHP (NOS); F: Pesticides. Code II, I: Insecticides; H: Herbicides; F: Fungicides; Code III, H: Compounds including halogen. *: Detection limit calculated using blanks, others are S/N = 10. **: PAH surveyed by Hanada (Ref 15, 16).

Table 2 List of chemicals not detected

No.	Code			Endocrine Disruptors	Compound	CAS RN	Detection limit, µg/L
	I	II	III				
180	A	1	H		Pentachloroethane	76-01-7	0.002
181	A	1	H		Hexachloroethane	67-72-1	0.002
182	A	1	H		1,2-Dibromo-3-chloropropane	96-12-8	0.002
183	A	1	H		Hexachlorobutadiene	87-68-3	0.002
184	A	2	H		Benzyl chloride	100-44-7	0.002
185	A	2	H		2-Bromochlorobenzene	694-80-4	0.002
186	A	2	H		Hexachloropropylene	1888-71-7	0.002
187	A	2	H		Pentachlorobenzene	608-93-5	0.002
188	A	2	H	Y	Hexachlorobenzene	118-74-1	0.002
189	A	3			Biphenyl	92-52-4	0.021*
190	A	3			2-Isopropyl-naphthalene	2027-17-0	0.002
191	A	3			1,8-Dimethylnaphthalene	569-41-5	0.002
192	A	3			3,6-Dimethylphenanthrene	1576-67-6	0.002
193	A	3			4-Terphenyl	92-94-4	0.002
194	A	3			7,12-Dimethylbenz(a)anthracene	57-97-6	0.002
195	A	3			3-Methylcholanthrene	56-49-5	0.034
196	A	3	H		2-Chloronaphthalene	91-58-7	0.002
197	A	3	H		1-Chloronaphthalene	90-13-1	0.002
198	A	4			Trans-decahydronaphthalene	91-17-8	0.003
199	A	4	H		Hexachlorocyclopentadiene	77-47-4	0.002
200	B	1	H		Bis(2-chloroethyl) ether	111-44-4	0.002
201	B	1	H		Bis(2-chloroisopropyl) ether	108-60-1	0.009
202	B	1	H		4-Chlorophenyl phenyl ether	7005-72-3	0.002
203	B	1	H		4-Bromophenyl phenyl ether	101-55-3	0.002
204	B	3			1,3-Benzenediol	108-46-3	0.002
205	B	3			2,4,6-Tri-t-butylphenol	732-26-3	0.002
206	B	3	H		4-Chloro-3-methylphenol	59-50-7	0.003
207	B	3	H		2,3,6-Trichlorophenol	933-75-5	0.015
208	B	3	H		2,3,4,6-Tetrachlorophenol	58-90-2	0.002
209	B	3	H	Y	Pentachlorophenol	87-86-5	0.030
210	B	5			Safrole	94-59-7	0.002

Table 2 continued

No.	Code			Endocrine Disruptors	Compound	CAS RN	Detection limit, µg/L
	I	II	III				
211	B	5	H		Diisopropyl chloromalenate		0.004
212	B	5	H		Diisopropyl dichloromalenate		0.010
213	C	1			4-Toluidine	106-49-0	0.002
214	C	1			N,N-Dimethylaniline	121-69-7	0.002
215	C	1			2,5-Dimethylaniline	95-78-3	0.002
216	C	1			2,3-Xylidine	87-59-2	0.002
217	C	1			3,4-Xylidine	95-64-7	0.002
218	C	1			4-Anisidine	104-94-9	0.039
219	C	1			1-Naphthylamine	134-32-7	0.010
220	C	1			2-Naphthylamine	91-59-8	0.010
221	C	1			Phenacetin	62-44-2	0.009
222	C	1			N-Phenyl-1-naphthylamine	90-30-2	0.003
223	C	1			4-Dimethylamino-azobenzene	60-11-7	0.004
224	C	1			N-Phenyl-2-naphthylamine	135-88-6	0.002
225	C	1	H		5-Chloro-2-methyl aniline	95-79-4	0.002
226	C	1	H		3,3'-Dichlorobenzidine	91-94-1	0.035
227	C	1	H		4,4'-Methylene-bis(2-chloroaniline)	101-14-4	0.122
228	C	3			2-Nitroanisole	91-23-6	0.003
229	C	3			3-Nitroaniline	99-09-2	0.010
230	C	3			5-Nitro-o-toluidine	99-55-8	0.004
231	C	3	H		2,3-Dichloronitrobenzene	3209-22-1	0.004
232	C	3	H		Pentachloronitrobenzene (Quintozone)	82-68-8	0.002
233	C	4			N-Nitrosodiethylamine	55-18-5	0.003
234	C	4			N-Nitrosopiperidine	100-75-4	0.002
235	C	4			N-Nitrosodibutylamine	924-16-3	0.002
236	D				Diphenyldisulfide	882-33-7	0.002
237	D				Phenothiazine	92-84-2	0.004
238	E	1			Diethyl-p-nitrophenyl phosphate	311-45-5	0.049
239	E	1			Tris(2-ethylhexyl) phosphate	78-42-2	0.308
240	E	1			Tricresyl phosphate	1330-78-5	0.134

Table 2 continued

No.	Code			Endocrine Disruptors	Compound	CAS RN	Detection limit, µg/L
	I	II	III				
241	F	F			Etridiazole (echlomezol)	2593-15-9	0.004
242	F	F			Chlorothalonil (TPN)	1897-45-6	0.002
243	F	F			Tolclofos-methyl	57018-04-9	0.002
244	F	F			Captan	133-06-2	0.007
245	F	F			Iprodione	36734-19-7	0.002
246	F	F			Edifenphos(EDDP)	17109-49-8	0.020
247	F	F			Fthalide	27355-22-2	0.004
248	F	F			Probenazole	27605-76-1	0.010
249	F	F			Tolclophos-methyl oxon		0.005
250	F	H			Benfluralin	1861-40-1	0.002
251	F	H			Propyzamide	23950-58-5	0.005
252	F	H			Pendimethalin	40487-42-1	0.002
253	F	H			Methyl dymron	42609-73-4	0.004
254	F	H			Butamifos	36335-67-8	0.002
255	F	H			Napropamide	15299-99-7	0.005
256	F	H			CNP amino type		0.002
257	F	H		Y	Nitrofen (NIP)	1836-75-5	0.016
258	F	H			Chlornitrofen (CNP)	1836-77-7	0.002
259	F	H			Chlomethoxyfen (X-52)	32861-85-1	0.200
260	F	H			Butamifos oxon		0.030
261	F	I		Y	Heptachlor	76-44-8	0.002
262	F	I			Aldrin	309-00-2	0.002
263	F	I			Chlorfenvinphos	470-90-6	0.016
264	F	I		Y	Heptachlor epoxide	1024-57-3	0.003
265	F	I		Y	trans-Chlordane	5103-74-2	0.002
266	F	I		Y	Cis-chlordane	5103-71-9	0.002
267	F	I		Y	Endosulfan I	959-98-8	0.002
268	F	I		Y	trans-Nonachlor	39765-80-5	0.002
269	F	I		Y	4,4'-DDE	72-55-9	0.002
270	F	I		Y	Dieldrin	60-57-1	0.003

Table 2 continued

No.	Code			Endocrine Disruptors	Compound	CAS RN	Detection limit, µg/L
	I	II	III				
271	F	I			Isoxathion	18854-01-8	0.023
272	F	I			Endrin	72-20-8	0.002
273	F	I		Y	Endosulfan II	33213-65-9	0.006
274	F	I		Y	4,4'-DDD	72-54-8	0.002
275	F	I			Endrin aldehyde	7421-93-4	0.008
276	F	I			Endosulfan sulfate	1031-07-8	0.002
277	F	I		Y	4,4'-DDT	50-29-3	0.002
278	F	I			Pyridaphenthion	119-12-0	0.048
279	F	I			Endrin ketone	53494-70-5	0.002
280	F	I			EPN	2104-64-5	0.025
281	F	I		Y	Methoxychlor	72-43-5	0.002
282	F	I			Dichlofenthion(ECP)	97-17-6	0.002
283	F	I		Y	Malathion	121-75-5	0.004
284	F	I			Chlorpyrifos oxon		0.050
285	F	I			Isofenphos oxon		0.050

Code I, A: Compounds consisting of CH; B: Compounds consisting of CHO; C: Compounds consisting of CHN (O); D: Compounds consisting of CHS (NO); E: Compounds consisting of CHP (NOS); F: Pesticides. Code II, I: Insecticides; H: Herbicides; F: Fungicides. Code III, H: Compounds including halogen. *: Detection limit calculated using blanks, others are S/N = 10.

Fig. 1 Location of survey area and sampling locations. Samples were taken at 4 asterisk locations every month and were taken twice at 14 black circles from April 1995 to March 1996. Figures by each sampling location are the mean COD_{Mn} during the survey period and the depth.

Table 3 Surrogates and internal standards of the simultaneous method

Surrogate	Internal standard
2-Fluorophenol	4-Chlorotoluene-d4
Phenol-d6	Naphthalene-d8
Acetophenone-d5	Biphenyl-d10
Nitrobenzene-d5	Phenanthrene-d10
Quinoline-d7	Perylene-d12
C16D34	
2,4,6-Tribromophenol	
Anthracene-d10	
Acridine-d9	
C20D42	
Fluoranthene-d10	
4-Terphenyl-d14	
C24D50	
Benzo(a)pyrene-d12	
C32D66	

製造時に副生するだけでなく、染料などの有機合成原料である。クロロアニリン類は、染料中間体や農薬の原料である。高濃度で検出されたN-エチルアニリンは、検出場所及び時期が限られていたため、有機合成時に未反応のN-エチルアニリンが排出されたものと推定される。

高頻度に検出されたジフェニルアミンとカルバゾールに非常に高い相関 ($r=0.982$) が見られた。両物質ともそれ以外には、高い相関を示す物質はなく、共通の発生源から排出されたと考えられる。カルバゾールの製法の1つにジフェニルアミンが原料のものがある²²⁾ため、それが原因の可能性があるが、検出濃度に地域差はあるものの両物質とも調査地域の全域で検出されており、他の発生源があるかもしれない。

ニトロベンゼンは、米国において98%がアニリン製造に使用され、その過程で0.09%~2%が環境に放出され、局所的な汚染が生じると報告されている²³⁾。本調査でも同様に、使用していると考えられる工場周辺で高濃度が検出された。2,6-ジクロロ-4-ニトロアニリンは、世界的にはほとんど検出例が無く²³⁾ (環境水からの検出例は無く、米国の調査では、46業種4,000試料から1検体の

Table 4 GC/MS conditions for determination of the simultaneous method

Column	J&W DB-5 ms (5% phenyl-95% methylsilicone) fused silica capillary column, 30 m X 0.25 mm i.d., 0.25 μ m film; pre-column: Supelco deactivated fused silica tubing, 1 m X 0.25 mm i.d.
Temperature	
Column	temperature programmed: 2 min at 50°C, 8°C/min to 300°C, 8 min at 300°C
Injector	250°C
Transfer line	280°C
Ion source	220°C
Injection method	splitless, 1 min for purge-off time
Carrier gas	He
Linear velocity	30 cm/s
Ionization method	EI
Scan range	45 amu to 500 amu
Scan rate	0.6 s/scan
Mass defect	50 mmass/100 amu

み検出), また Yasuhara 等⁹⁾の廃棄物処分場浸出水からの検出リストにも載っていない。しかし, 洞海湾奥で通年検出されている。この物質は, 染料や農薬の中間体として使用されるため, それらの製造時に排出されたものであろう。Hashimoto 等²¹⁾は, 1978年に洞海湾の海水から TNT 火薬や染料の原料として使用される2,4-及び2,6-ジニトロトルエンを検出している。その検出濃度は, 2,4-体が $0.89 \sim 206 \mu\text{g}/\ell$, 2,6-体が $0.072 \sim 14.8 \mu\text{g}/\ell$ と高濃度であった。しかし, 今回の調査では, 両物質とも $0.1 \mu\text{g}/\ell$ 以下であり, 使用量が減少したか, または回収されていると考えられる。

2-ニトロフェノール (NP) が, 調査地域全域からほぼ同一濃度で検出された。NP は, 工業的には染料などの化学品の中間体として使用されるが, ガソリン及びジゼル排ガスにも含まれており, ニトロベンゼンの光酸化や大気中の二酸化窒素と芳香族炭化水素との光反応でも生成する^{23,25)}。このことは, 降雨からの検出例²⁶⁾や1994年度に行われた環境庁の環境調査²⁷⁾において, 大気試料のみから検出されたことから裏付けられる。また, 今回の調査において NP と他の物質との相関は低く, 特定の発生源から排出されたものではないことが予想される。これらを考慮すると, 全調査海域で調査期間を通し検出された NP は, 自動車排ガス及びその光反応生成物が起源と推定される。

3. 3. 6 含硫黄化合物

含硫黄化合物では, ペンゾチアゾール類が, ほぼ全ての試料から検出された。特に, ペンゾチアゾール (BT) は, 我々が別に実施した河川水及び井水調査でもほぼ

100% 検出されている^{28,29)}。ペンゾチアゾール類は, 加硫促進剤や酸化防止剤としてゴムに添加されており, ゴムから溶出する主要な有機化学物質である。Reddy 等³⁰⁾が行ったゴム細片の溶出試験では, 5回の溶出によりゴム中 ($171\text{mg}/\text{kg}$, $124.3\text{mg}/\text{kg}$) の50%のBTが溶出した。また, 彼らは道路からのランオフ中に数 $100 \sim 1000\text{ng}/\ell$ のBTが含まれていることを明らかにし, 米国の道路からのBTの年間排出量を $2.2 \times 10^6\text{kg}$ と推計している。このようにBTはゴムから容易に溶出し, かつ, 水溶性であるため広範囲に環境水を汚染している。しかし, BTのオクタノール-水分配係数 (Pow) は, 98と生物濃縮されにくく, その毒性も小さい (急性毒性値 $4.32\text{mg}/\ell$)³¹⁾。さらに, 光分解を受けにくいものの容易に生分解するため, BTによる環境汚染は特に問題ではないと考えられている³⁰⁾。

ジメチルスルホンが高濃度で検出されている。この物質は生物由来のジメチルスルフィドの酸化生成物であり²³⁾, 夏期に洞海湾奥や周防灘で濃度の上昇が見られた。

3. 3. 7 含リン化合物

有機リン酸トリエステルでは, 排出量及び水溶解度の大きいリン酸トリス (2-クロロエチル) (TCEP) とリン酸トリブチル (TBP) が, 比較的高頻度で検出された。これらは, 難燃材や合成樹脂の可塑剤として使用されているため, 種々の発生源から排出されて広範囲に環境から検出されている^{32,33)}。Ishikawa 等³²⁾が1980年に北九州市で実施した調査では, TBPが不検出であったものの, TCEPが海域から $0.014 \sim 0.060 \mu\text{g}/\ell$, 河川から $0.017 \sim 0.347 \mu\text{g}/\ell$ 検出されている。また, 大阪湾の調査でも同

Fig. 2 Mean concentration except phthalates at each location.
Chemical classes correspond to Table 1.

*: Samples were taken every month; others were taken twice a year.

様に、水溶解度が大きく難分解性の TCEP が TBP に比べ高濃度であった³³⁾。一方、1980年調査³²⁾で海域及び河川的全検体から検出されたリン酸トリス (1,3-ジクロロプロピル) (TDCPP) は、今回の調査ではほとんど検出されなかった。この結果は、1980年に不検出であった TBP と逆の傾向を示すものである。TDCPP は、特定汚染源を起源とするとの報告³³⁾があり、発生源で使用される有機リン酸トリエステルの種類が変更された可能性が高い。このことは、TDCPP 類似のリン酸トリス (2,3-ジプロモプロピル) が、発ガン性³⁴⁾を理由に生産されなくなっている³⁵⁾ことから充分に予想される。

3. 3. 8 農薬

調査した農薬からは、27物質が検出された。その中には、1972年に農薬登録が失効したヘキサクロシクロヘキサン (HCH) も含まれていた。3検体以上検出された農薬間の相関を求めた結果を Table 5 に示す。HCH が相互に相関が高いのは当然であるが、他の農薬は用途別に高い相関が見られた。除草剤では、CNP の代替除草剤のプロモブチド、シメトリン、メフェナセツトに加えチオベンカーブが、水田が盛んな周防灘において春から夏に高頻度で検出されている (平均 $r=0.833$)。しかし、テルブカーブ (MBPMC) のように主に芝に使用される除草剤は、洞海湾を中心に季節を限定せずに検出されており、その結果相関は低かった。殺菌剤では、フルトラニルとイソプロチオランの相関が非常に高かった ($r=0.889$)。この2種は、合剤として使用されることが多く、夏から秋に集中して検出され、濃度は洞海湾、周防灘の順に高かった。芝用除草剤のテルブカーブと殺虫剤のフェノブカーブ (BPMC) の相関係数は、0.631であった。これは洞海湾奥での両物質の検出頻度が大きいことによるものであり、両者の使用に関連があるものではない。フェノブカーブは、洞海湾及び周防灘で通年検出されているが、周防灘で夏期に濃度のピークがあるのに対し、洞海湾では濃度変化はほとんど見られない。さらに、湾奥に行くに伴い濃度の上昇が見られた (平均検出濃度 D1: 0.010, D2: 0.012, D3: 0.028, D7: 0.054 $\mu\text{g}/\ell$)。湾内には、同

農薬を製造する工場があるため、そこから排出されたものと考えられる。

4種のヘキサクロシクロヘキサン (HCH, α , β , γ , δ 体) が、洞海湾内から検出された。平均検出濃度と検出回数は、 β 体 (10ng/ ℓ , 9回), γ 及び δ 体 (4ng/ ℓ , γ : 2回, δ : 4回), α 体 (3ng/ ℓ , 15回) の順であった。しかし、この値は、1981年の洞海湾調査時の全 HCH 濃度138ng/ ℓ ³⁶⁾の1/10程度である。

HCH は、低緯度の一部の発展途上国で現在も使用され、沸点の低い α 体や γ 体は大気循環により高緯度地帯へ移動し、日本周辺海域の α -HCH 濃度は1ng/ ℓ 程度であることが報告されている³⁷⁾。また、藤森ら³⁸⁾の大阪湾から沖縄までの航路上での調査結果は、最も高い大阪湾内でも α , β , γ 体の合計で約0.5ng/ ℓ であり、その他は0.1ng/ ℓ であった。これらから、日本近海の海水中の HCH 濃度は、最大でも1ng/ ℓ 程度であると考えられる。一方、藤森ら³⁹⁾は、兵庫県河川から3種合計で10ng/ ℓ を検出しており、我々の河川調査においても、洞海湾内に流入する河川から数10ng/ ℓ の HCH を検出している。以上から、日本沿岸の HCH は、大気循環及び陸域からの流入の両者の積算であるものの、洞海湾や大阪湾など陸地の影響を強く受ける海域の HCH は、河川からの流入の影響を直接受けて外洋に比べ高濃度であることが確認された。今回検出された HCH の各異性体の濃度は、 $\beta > \gamma > \alpha$ であったが、 α 体の検出頻度は γ 体の7倍であった。過去に日本で生産された HCH は、テクニカルタイプであり、異性体構成比は α , β , γ , δ 体が、それぞれ53~70%, 3~14%, 11~18%, 6~10%と言われている²³⁾。一方、HCH の土壌中での安定性は、 $\beta > \delta > \gamma > \alpha$ の順である²³⁾。その為、両者の影響を受けて製造中止から25年経つ現在の HCH の異性体の検出濃度 (検出頻度を含む) が、 $\beta > \alpha > \gamma = \delta$ になったと推定される。

要 約

285種の化学物質を対象に北九州市沿岸海域の調査を1年間行った。その結果、次の結果を得た。(1)検出物

Table 5 List of highly correlative ($r>0.6$) pesticides

Insecticide	Herbicide	Fungicide
α -HCH, β -HCH, δ -HCH	—	—
	Simetryn, Thiobencarb, Bromobutide, Mefenacet,	—
Fenobucarb (BPMC)	Terbucarb	—
—	—	Flutolanil, Isoprothiolane,

質は、12種の内分泌攪乱物質を含む179物質であり、その多くは、廃棄物処分場浸出水からの検出物質と重複していた。(2)洞海湾の工場や下水処理場が、主な化学物質発生源であり、その影響は関門海峡まで及んでいた。(3)洞海湾内の主要な汚染物質は、コークス製造工場が発生源と推定される多環芳香族炭化水素やクロロベンゼン類、芳香族アミンなどの有機合成原料であった。(4)自動車由来と考えられる2-ニトロフェノールやベンゾチアゾール類が、全域から高頻度に検出された。(5)検出農薬には、用途別に高い相関が見られた。また、過去に使用されたものが溶出したと考えられるHCHが検出された。

文 献

- 1) シーア コルボーン, ダイアン グマノスキ, ジョン ビーターソン マイヤーズ:「奪われし未来」,(株)翔泳社, 東京 (1997)
- 2) デボラ キャドバリー:「メス化する自然」,(株)集英社, 東京 (1998)
- 3) 環境庁環境保健部環境安全課:「化学物質と環境」, 東京 (1977-1996)
- 4) 内村 豊, 石川精一, 篠原亮太, 城戸浩三:洞海湾と化学物質, 全国公害研雑誌, **15**, 98-104 (1990)
- 5) Kadokami, K., Sato, K., Hanada, Y., Shinohara, R., Koga, M. and Shiraishi, H.: Simultaneous Determination of 266 Chemicals in Water at ppt Levels by GC-Ion Trap MS. *Anal. Sci.* **11**, 375-384 (1995)
- 6) Kadokami, K., Sato, K., Koga, M. and Shinohara, R.: Simultaneous Determination of 285 Chemicals in Water at ppt Levels by GC-Ion Trap Mass Spectrometry. *Anal. Sci. Technol.* **8**, 771-778 (1995)
- 7) 門上希和夫:内分泌攪乱作用が疑われる化学物質の我が国の環境中濃度, pp67-88, 「環境ホルモン」, 環境庁リスク対策検討会, (株)環境新聞社, 東京 (1997)
- 8) 北九州市:pp113, 「統計ハンドブック1997年版」, 北九州市 (1997)
- 9) Yasuhara, A., Shiraishi, H., Nishikawa, M., Yamamoto, T., Uehiro, T., Nakasugi, O., Okumura, T., Kenmotsu, K., Fukui, H., Nagase, M., Ono, Y., Kawagoshi, Y., Baba, K. and Noma, Y.: Determination of organic components in leachates from hazardous waste disposal sites in Japan by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, **774**, 321-332 (1997)
- 10) 塚本秀史, 柳 哲雄:瀬戸内海の水温・塩分・pH・栄養塩とクロロフィル a の時間・空間変動, 海の研究, **7**, 11-19 (1998)
- 11) Brassell, S. C., Eglinton, G., Maxwell, J. R. and Philp, R. P.: *Int. Symp. Aquatic Pollutants*, 2nd., 69 (1978)
- 12) 内村 豊, 篠原亮太:北九州市内における水環境中のクロロベンゼン類の濃度, 水質汚濁研究, **11**, 123-127 (1988)
- 13) 環境庁環境保健部環境安全課:水質・底質モニタリング, 「化学物質と環境」, 東京 (1987-1996)
- 14) 環境庁環境保健部環境安全課:水質・底質モニタリング, 「化学物質と環境」, 東京 (1991-1996)
- 15) 花田喜文, 水口 勝, 末田新太郎, 竹内良治, 城戸浩三:閉鎖性海域における化石燃料における汚染状況, 全国公害研会誌, **15**, 149-155 (1990)
- 16) 花田喜文, 石川精一, 末田新太郎, 城戸浩三:北九州市周辺海域底質中の多環芳香族炭化水素の濃度分布と特徴, 衛生化学, **36**, 8-14 (1990)
- 17) 井上康一, 柳 哲雄, 門谷 茂, 山田真知子:洞海湾の残差流の変動, 愛媛大学工学部紀要, **17**, 283-290 (1998)
- 18) 水質汚濁に係わ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, 環水規第121号 (平成5年4月28日)
- 19) pp645-646, 「12996の化学商品」, 化学工業日報社, 東京 (1996)
- 20) Office of Research and Development: "EPA Special Report On Endocrine Disruption", pp90, US EPA, Washington, DC (1997)
- 21) 花田喜文, 門上希和夫, 白石寛明, 今村 清, 鈴木茂, 長谷川敦子, 村山等:ガスクロマトグラフィー/質量分析法を用いた環境中の化学物質検索, 環境化学, **5**, 47-64 (1995)
- 22) Windholz, M. ed.: "The merck Index 10th ed.", pp1771, Merck & Co., Inc., Rahway, NJ (1983)
- 23) Hazardous Substances Data Bank in CHEM-BANK (CD-ROM), Silver Platter International N.V., Amsterdam, Netherlands (1997)
- 24) Hashimoto, A., Kozima, T., Sakino, H. and Akiyama, T.: Occurrence and Determination of Dinitrotoluene Isomers in Sea-water, *Water Res.* **13**, 509-513 (1979)
- 25) Bohm, H. B., Feltes, J., Volmer, D. and Levsen, K.: Identification of nitrophenols in rain-water by high-performance liquid chromatography with photodiode array detection, *J. Chromatogr.*, **478**, 399-407 (1989)
- 26) Leuenberger, C., Ligocki, M. P. and Pankow, J. F.:

- Trace Organic Compounds in Rain. 4. Identities, Concentrations, and Scavenging Mechanisms for Phenols in Urban Air and Rain, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1053-1058 (1985)
- 27) 環境庁環境保健部環境安全課：平成6年度化学物質環境調査の概要，「化学物質と環境」，東京（1995）
- 28) 陣矢大助，門上希和夫，岩村幸美，杉島伸禄，篠原亮太：北九州市内の河川における化学物質生態リスク評価，第6回環境化学討論会講演要旨集，pp117-118（1997）
- 29) 門上希和夫，陣矢大助，岩村幸美，杉島伸禄，篠原亮太：北九州市内の地下水の微量化学物質（285種）調査について，第30回日本水環境学会講演集，pp192（1996）
- 30) Reddy, C. M. and Quinn, J. G.: Environmental Chemistry of Benzothiazoles Derived from Rubber, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2847-2853 (1997)
- 31) Reemtsma, T., Fiehn, O., Kalnowski, G. and Jekel, M.: Microbial Transformations and Biological Effects of Fungicide-Derived Benzothiazoles Determined in Industrial Wastewater, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 478-485 (1995)
- 32) Ishikawa, S., Taketomi, M. and Shinohara, R.: Determination of Trialkyl and Triaryl Phosphates in Environmental Samples, *Water Res.*, **19**, 119-125 (1985)
- 33) 福島 実：有機リン酸トリエステル類の水環境中での動態，水環境学会誌，**19**, 692-699（1996）
- 34) 広瀬明彦：有機リン酸トリエステル類の健康影響，水環境学会誌，**19**, 708-712（1996）
- 35) 中杉修身：有機リン酸トリエステル類の種類・使用状況と水環境への流出過程，水環境学会誌，**19**, 686-691（1996）
- 36) Suzuki, M.: A Selected Ion Monitoring Method for Environmental Contaminants, (I) Hexachlorocyclohexane Isomers in Aquatic Environment. *Biomed. Mass Spectrom.* **10**, 352-357 (1983)
- 37) Wania, F. and Mackay, D.: Tracking the Distribution of Persistent Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 390A-396A (1996)
- 38) 藤森一男，松村千里，中野 武，功刀正行：海域における有機塩素系化学物質の調査，第6回環境化学討論会講演要旨集，pp119-120（1997）
- 39) 藤森一男，中野 武，松村千里：河川水中の有機塩素系化学物質の分布，第31回日本水環境学会講演集，pp81（1997）