

神奈川県の水域における環境ホルモン実態調査結果 ()

三島聡子，大塚知泰，加藤陽一，
長谷川敦子，齋藤和久，杉山英俊，安部明美
(環境保全部)

Survey of Endocrine Disrupting Chemicals in Aquatic Environment of Kanagawa Prefecture ()

Satoko MISHIMA, Tomoyasu OTSUKA, Youichi KATO,
Atsuko HASEGAWA, Kazuhisa SAITOU, Hidetoshi SUGIYAMA, and Akemi ABE
(Environmental Conservation Division)

キーワード：環境ホルモン，実態調査，水質，底質，水生生物

1 はじめに

内分泌かく乱化学物質(いわゆる環境ホルモン)問題については，平成 10 年 5 月に環境庁(現環境省)が対応方針を「環境ホルモン戦略計画 SPEED'98」¹⁾(以下，「SPEED'98」という。)として策定(平成 12 年 11 月改訂)し，国内の環境実態の把握等について取り組んできた。

神奈川県でも，中小河川を含む県内水域における環境ホルモンの環境実態を把握するため，平成 10 年以降調査を継続しているが，本報告では平成 15 年度から 17 年度までの 3 年間の結果について報告する。なお，平成 10 年度から 14 年度までの 5 年間の調査結果については，平成 14 年度の研究報告で既に報告²⁾した。

表1 調査対象物質

No.	物質名	調査実施年度		
		H15	H16	H17
2	ポリ塩化ビフェニル類			
4	ヘキサクロロベンゼン			
5	ペンタクロロフェノール			
7	2,4-ジクロロフェノキシ酢酸			
9	アトラジン			
10	アラクロール			
13	カルバリル			
14	クロルデン			
16	trans-ノナクロル			
18	p,p'-DDT			
19	p,p'-DDE			
19	p,p'-DDD			
20	ケルセン			
23	ディルドリン			
24	エンドサルファン			
27	マラチオン			
29	メトキシクロル			
33	トリブチルスズ			
34	トリフェニルスズ			

No.	物質名	調査実施年度		
		H15	H16	H17
35	トリフルラリン			
36	アルキルフェノール類			
37	ビスフェノールA			
38	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル			
39	フタル酸ブチルベンジル			
40	フタル酸ジn-ブチル			
41	フタル酸ジシクロヘキシル			
42	フタル酸ジエチル			
43	ベンゾ(a)ピレン			
44	2,4-ジクロロフェノール			
45	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル			
46	ベンゾフェノン			
47	4-ニトロトルエン			
56	シベルメトリン			
59	ペルメトリン			
63	フタル酸ジベンチル			
64	フタル酸ジヘキシル			
65	フタル酸ジプロピル			
17	-エストラジオール			

:水質、底質、水生生物を調査

:水質、底質を調査

:底質、水生生物を調査

)「SPEED'98」の番号

)1～10塩化物を個別に分析

)trans, cis体を個別に分析

)4-t-ブチルフェノール、4-n-ブチルフェノール、4-n-ヘキシルフェノール、4-n-ヘプチルフェノール、4-t-オクチルフェノール、4-n-オクチルフェノール、ニルフェノールを個別に分析

2 方法

2.1 調査対象物質

SPEED'98 では、内分泌かく乱作用を有すると疑われている化学物質 65 物質が示されているが、このうち、分析方法が確立されている物質及び女性ホルモンである 17 -エストラジオールを対象として調査を行った。

年度ごとの調査対象物質を表 1 に示す。平成 15 年度からは、前年度までの県内での検出状況等を考慮し、調査対象物質として 45 物質を選定した。

2.2 調査地点等

調査水域及び地点を表 2 に示す。

表 2 調査水域及び調査地点

	調査水域	調査実施年度		
		H15	H16	H17
河川	相模川	寒川堰	寒川堰	寒川堰
	酒匂川	飯泉取水堰	飯泉取水堰	飯泉取水堰
	境川	鶴間橋	東西橋	東西橋
	早川	早川橋	早川橋	早川橋
	金目川	花水橋	花水橋	花水橋
海域	相模湾	城ヶ島沖	城ヶ島沖	城ヶ島沖
	東京湾	浦賀沖	浦賀沖	浦賀沖

平成 14 年度までに県内の 11 河川、4 湖沼、2 海域及び地下水などを調査し、環境ホルモン濃度レベルの概要を把握できたので、平成 15 年度からは図 1 に示す定点調査とした。

調査試料は、河川が水質、底質及び水生生物、海域は水質のみについて採取・分析した。ただし、水生生物は、平成 15 年度は境川のコイ、平成 16 年度は相模川、酒匂川のコイ、平成 17 年度は金目川、早川のコイの合計 5 試料であった。

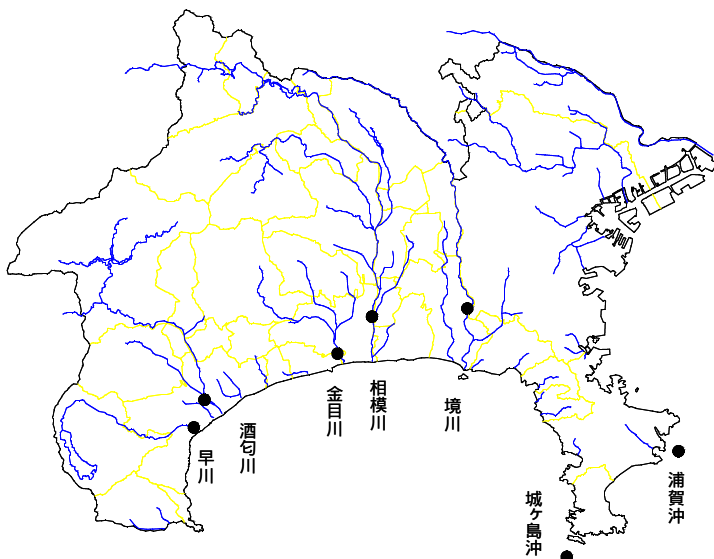


図1 調査地点の位置

調査回数は、河川水質が夏季・冬季の年 2 回、海域は夏季、底質は冬季及び水生生物は秋季に各 1 回行った。

2.3 試料採取方法及び試料調製

既報^{3,4)} に記述したように、水試料の採取は、ステンレス製のバケツを用いて橋上または船上より表層水を採取した。ビスフェノール A、アルキルフェノール類分析用の試料には、採取後すぐに、試料瓶にアスコルビン酸を加えた。フタル酸エステル類は汚染を避けるために、予め 200 で 2 時間加熱した抽出ビンに直接採取した。その他の項目については、分析のグループごとに試料ビンに採取した。

底質試料の採取は、橋上または船上よりエクマンバジ採泥器等で行い、小石等の異物を除きステンレス製の密閉バケツに入れた。実験室に持ち帰り、ろ紙上に広げて風乾後、均一にして試料とした。フタル酸エステル類分析用の試料は別に採取した。なお、それぞれの試料は別に水分含量を測定した。

生物試料は魚を採取して解体し、可食部のみを出刃包丁で細切した後、ホモジナイザーで均一化したものを用いた。

2.4 分析方法

分析方法は、外因性内分泌かく乱化学物質調査暫定マニュアル⁵⁾ に準じた。

3 結果

3.1 水質（河川及び海域）

河川及び海域において検出された物質について環境省が平成 10 年度から行っている全国調査結果（以下、「全国調査結果」という。）⁶⁾ と比較したものを表 3 に示す。検出されたのは 45 物質のうち、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸、カルバリル、p,p'-DDD、ディルドリン、トリブチルスズ、4-t-ブチルフェノール、4-t-オクチルフェノール、ノニルフェノール、ビスフェノール A、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、2,4-ジクロロフェノール及び 17 -エストラジオールの 12 物質であった。検出された値は、全国調査結果の範囲内であった。また、4-t-オクチルフェノール及びノニルフェノールについては、環境省が魚類に対する内分泌かく乱作用の無影響濃度 (PNEC) として示した 0.992 及び 0.608 $\mu\text{g/L}$ を大きく下回っていた。

海域では、測定項目 3 物質のうちビスフェノール A が検出されたが、全国調査結果の検出濃度範囲内であった。

表3 水質で検出された物質と全国調査結果との比較

濃度の単位(μg/L)

SPEED'98No.	物質名	神奈川県(H15~17)		H10~15 全国調査結果		
		濃度範囲	検出率	濃度範囲	検出率	
1	7	2,4-ジクロロフェノキシ酢酸	ND(<0.05) ~ 0.13	3/30	ND(<0.01-0.05) ~ 1.56	68/847
2	13	カルバリル	ND(<0.01) ~ 0.03	1/30	ND(<0.01-0.05) ~ 0.39	11/772
3	19	p,p'-DDD	ND(<0.02) ~ 0.02	2/30	ND(<0.025-0.05)	0/274
4	23	ディルドリン	ND(<0.02) ~ 0.02	1/30	ND(<0.025-0.05)	0/274
5	33	トリブチルスズ	ND(<0.01) ~ 0.02	1/30	ND(<0.001-2) ~ 0.09	82/1090
6	36	4-t-ブチルフェノール	ND(<0.01) ~ 0.11	8/30	ND(<0.01) ~ 0.87	158/917
7		4-t-オクチルフェノール	ND(<0.01) ~ 0.07	4/36	ND(<0.01) ~ 13	402/1102
8		ノニルフェノール	ND(<0.1) ~ 0.1	5/36	ND(<0.05-0.1) ~ 21	428/1027
9	37	ビスフェノールA	ND(<0.01) ~ 0.28	15/32	ND(<0.01) ~ 19	631/1102
10	38	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	ND(<0.5) ~ 3.9	3/30	ND(<0.3-0.5) ~ 9.9	309/1085
11	44	2,4-ジクロロフェノール	ND(<0.01) ~ 0.01	3/30	ND(<0.01) ~ 0.88	96/1083
12	17	-エストラジオール	ND(<0.0001) ~ 0.0038	30/30	ND(<0.0001-0.001) ~ 0.28	551/917

3.2 底質(河川)

底質から検出された物質について全国調査結果と比較したものを表4に示す。

底質からは、45物質のうち、PCB同族体の五塩化ビフェニル、六塩化ビフェニル、七塩化ビフェニルのほか、カルバリル、ケルセン、エンドサルファン、ペルメトリンなどの農薬、トリブチルスズ、ビスフェノールA、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17-エストラジオールの11物質が検出された。検出された値は、全国調査結果の範囲内である。

検出された物質は、水質で検出されている物質のほかに、PCB、ベンゾ(a)ピレン、ベンゾフェノン等、疎水性(脂溶性)の高いものの検出が特徴的だった。

3.3 水生生物(河川)

水生生物から検出された物質について全国調査結果と比較したものを表5に示す。

水生生物からは、45物質のうち、PCB(三塩化ビフェニル、四塩化ビフェニル、五塩化ビフェニル、六塩化ビフェニル、七塩化ビフェニル)、trans-クロロデン、cis-クロロデン、trans-ノナクロル、p,p'-DDE、エンドサルファン、トリブチルスズ、トリフェニルスズ、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-ブチル、ベンゾフェノン、4-ニトロトルエンの12物質が検出された。検出された値は、全国調査結果の範囲内である。

検出された物質の特徴としては、底質同様PCB等、疎水性(脂溶性)の高いことがあげられた。

表4 底質で検出された物質と全国調査結果との比較

濃度の単位(μg/kg)

SPEED'98 No.	物質名	神奈川県(H15~17)		H10~15 全国調査結果			
		濃度範囲	検出率	濃度範囲	検出率		
1	2	五塩化ビフェニル	ND(<1) ~ 4	2/15	ND(<0.01-1) ~ 540	296/359	
		六塩化ビフェニル	ND(<1) ~ 2	2/15	ND(<0.01-1) ~ 420	282/359	
		七塩化ビフェニル	ND(<1) ~ 1	1/15	ND(<0.01-1) ~ 120	232/359	
2	13	カルバリル	ND(<1) ~ 1	1/15	ND(<1-10)	0/109	
3	20	ケルセン	ND(<1) ~ 1	1/15	ND(<1-20)	0/109	
4	24	エンドサルファン	ND(<1) ~ 2	1/15	ND(<20)	0/94	
5	33	トリブチルスズ	ND(<1) ~ 11	3/15	ND(<0.1-20) ~ 300	249/359	
6	37	ビスフェノールA	ND(<5) ~ 62	3/15	ND(<1-35) ~ 350	167/359	
7	38	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	ND(<25) ~ 960	12/15	ND(<25-145) ~ 210000	311/359	
8	43	ベンゾ(a)ピレン	ND(<1) ~ 34	7/15	ND(<1-5) ~ 3800	316/359	
9	46	ベンゾフェノン	ND(<1) ~ 1.7	1/15	ND(<1)	~ 29	82/344
10	59	ペルメトリン	ND(<1) ~ 1	1/15	ND(<1-20) ~ 3	1/109	
11	17	-エストラジオール	ND(<0.01) ~ 0.14	14/15	ND(<0.0048-0.01) ~ 16	255/296	

表5 水生生物で検出された物質と全国調査結果との比較 濃度の単位(μg/kg)

No.	SPEED'98 No.	物質名	神奈川県(H15~17)		H10~15 全国調査結果	
			濃度範囲	検出率	濃度範囲	検出率
1	2	三塩化ビフェニル	ND(<1) ~ 1	2/5	ND(<0.10-0.4) ~ 710	161/286
		四塩化ビフェニル	ND(<1) ~ 2	4/5	ND(<0.4) ~ 330	237/286
		五塩化ビフェニル	ND(<1) ~ 11	4/5	ND(<0.4) ~ 640	261/286
		六塩化ビフェニル	ND(<1) ~ 15	4/5	ND(<0.4) ~ 490	274/286
		七塩化ビフェニル	ND(<1) ~ 3	2/5	ND(<0.4) ~ 76	190/286
2	14	trans-クロルデン	ND(<1) ~ 1	1/5	ND(<2-5) ~ 32	34/193
3		cis-クロルデン	ND(<1) ~ 1	2/5	ND(<5) ~ 36	43/193
4	16	trans-ノナクロル	ND(<1) ~ 1	2/5	ND(<2-5) ~ 149	62/193
5	19	p,p'-DDE	ND(<1) ~ 1	1/5	ND(<5) ~ 71	70/193
6	24	エンドサルファン	ND(<1) ~ 1	1/5	ND(<10)	0/48
7	33	トリブチルスズ	ND(<1) ~ 74	3/5	ND(<0.3-1) ~ 120	205/286
8	34	トリフェニルスズ	ND(<1) ~ 1	2/5	ND(<0.3-1) ~ 210	178/286
9	38	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	ND(<25) ~ 25	2/5	ND(<25) ~ 260	118/286
10	40	フタル酸ジ-n-ブチル	ND(<25) ~ 25	1/5	ND(<25) ~ 79	27/286
11	46	ベンゾフェノン	ND(<1) ~ 1	1/5	ND(<1) ~ 4	3/141
12	47	4-ニトロトルエン	ND(<1) ~ 1	1/5	ND(<1) ~ 7.5	1/141

化審法の第一種特定化学物質に指定され、農薬としての登録が失効している物質とその代謝物は POPs と呼ばれ、環境中での残留性が高く問題となっている。平成 15 ~ 17 年度の調査では PCB, trans-クロルデン, cis-クロルデン, trans-ノナクロル, p,p'-DDE, エンドサルファンの 6 物質が検出されたが、PCB 以外の物質については、検出率及び濃度は低いものであった。

3.4 検出状況の推移

平成 10 ~ 14 年度調査結果と比較すると、水質では、p,p'-DDD やディルドリンなど検出下限値付近の値が検出された場合以外は、すべての項目について前回調査の値を下回っていた。

また、人畜由来の女性ホルモンで常態的に水質から検出される 17-エストラジオールを除く、検出率 20% 以上の化学物質の検出状況の推移を表 6 にまとめて示す。

平成 15 ~ 17 年度に検出された物質は、検出率、最大値ともに減少傾向であった。また、これらのうち、アルキルフェノール、ビスフェノール A 以外は、疎水性(脂溶性)が高く、底質、生物で検出率が高かった。

4 まとめ

SPEED'98 の環境ホルモンについて、神奈川県内の水域の水質、底質及び水生生物を対象とした調査を平成 10 ~ 17 年度までの 8 年間実施した。

平成 15 ~ 17 年度に検出された物質は、水質においては前回報告した平成 10 ~ 14 年度の結果と同様、現在、農薬として使用されているか工業原料となるような物質等が主であった。一方、底質及び水生生物では、疎水性(脂溶性)の高いものが検出された。低濃度の水質汚染が、水生生物等に濃縮・残留していることが懸念された。また、人畜由来の 17-エストラジオールの検出率が高かった。

なお、前回報告した平成 10 ~ 14 年度の結果と比べて、平成 15 ~ 17 年度は、全般的に検出頻度や濃度が低くなった物質が多かった。

今後の対応としては、本調査においても検出頻度が比較的高く、環境省における SPEED'98 に基づいて実施された化学物質の内分泌かく乱作用についての検証結果から魚類に対する内分泌かく乱作用が明らかになっている 4-t-オクチルフェノール、ノニルフェノール、ビスフェノール A、水生生物に対する有害性が確認されているトリフェニルスズ、トリブチルスズ、魚類に対する作用が疑われ PRTR 排出量が多いフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-ブチル、人畜由来の女性ホルモンである 17-エストラジオールについて、引き続き水域環境の実態把握のため、水質・底質及び水生生物について調査を実施することとしている。

表6 検出された物質の検出媒体別の検出率と最大値の推移

SPEED98No.	物質名 水質	検出媒体	平成10～14年度		平成15～17年度			備考			
			検出率	最大値	検出率	15年度	16年度		17年度		
						最大値	最大値		最大値		
1	2	三塩化ビフェニル	生物	6/20	17	2/5	<1	1	37	} 化審法第一種特定 PRTR法第一種指定 県内排出量9.75kg (H16)	
		四塩化ビフェニル	生物	11/20	26	4/5	<1	3	51		
		五塩化ビフェニル	生物	12/20	30	4/5	<1	6	12		
		六塩化ビフェニル	生物	12/20	30	4/5	<1	4	15		
		七塩化ビフェニル	生物	9/20	8	2/5	<1	<1	3		
2	14	trans-クロルデン	底質	4/20	1.5	0/15	<1	<1	<1	} 化審法第一種特定	
			生物	9/20	6.5	1/5	<1	2.8	<1		
		cis-クロルデン	底質	4/20	2.1	0/15	<1	<1	<1		
			生物	11/20	16	2/5	1	1.9	<1		
3	16	trans-ノナクロル	生物	15/20	19	2/5	1	1.5	<1	化審法第一種特定	
4	19	p,p'-DDE	生物	16/20	8.7	1/5	1	<1	<1	DDT代謝物	
5	19	p,p'-DDD	生物	10/20	3	0/5	<1	<1	<1	DDT代謝物	
6	20	ケルセン	生物	5/20	10	0/5	<1	<1	<1	PRTR法第一種指定	
15	24	エンドスルファン	生物	0/20	<1	1/5	1	<1	<1	化審法第一種特定	
7	33	トリブチルスズ	底質	6/20	49	3/15	2	<1	11	} 化審法第二種特定 PRTR法第一種指定 県内排出量2,700kg (H16)	
			生物	13/20	450	3/5	1	<1	74		
8	34	トリフェニルスズ	生物	7/20	14	2/5	<1	<1	1		
9	10	36	4-t-ブチルフェノール	水質	7/39	0.06	8/30	0.01	0.11	<0.01	
			4-t-オクチルフェノール	水質	13/39	0.31	4/36	0.07	0.02	<0.01	PRTR法第一種指定
			ノニルフェノール	水質	9/39	1.1	5/36	0.1	0.1	<0.1	PRTR法第一種指定
12	37	ビスフェノールA	底質	7/20	880	0/15	<50	<50	<50	県内排出量506kg (H16)	
			生物	16/39	0.79	15/32	0.28	0.03	0.02	PRTR法第一種指定	
13		フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	底質	7/20	59	3/15	<5	<5	62	県内排出量15.4kg (H16)	
			生物	12/20	27000	12/15	960	190	210	PRTR法第一種指定	
14	39	フタル酸ブチルベンジル	底質	5/20	350	2/5	<25	38	<25	県内排出量28,400kg (H16)	
			生物	6/20	250	0/15	<10	<10	<10		
15	40	フタル酸ジn-ブチル	底質	5/20	90	0/5	<10	<10	<10		
			生物	11/20	3600	0/15	<25	<25	<25	PRTR法第一種指定	
16	43	ベンゾ(a)ピレン	底質	5/20	340	1/5	39	<25	<25	県内排出量11,800kg (H16)	
			生物	16/20	840	7/15	34	15	<1	非意図的の生成化学物質	
17	45	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	生物	4/20	74	0/5	<10	<10	<10		
18	46	ベンゾフェノン	底質	4/20	2.9	1/15	<1	1.7	<1		
			生物	3/20	2.9	1/5	4	<1	<1		
19	47	4-ニトロトルエン	生物	0/20	<1	1/5	7.5	<1	<1		

*単位: 水質 μg/L
底質、生物 μg/kg

*網掛け: 検出率が20%以上の物質及び検出媒体

参考文献

- 1) 環境庁：外因性内分泌かく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'98 - (1998)
- 2) 大塚知泰ら：神奈川県の水域における環境ホルモン実態調査結果() , 神奈川県環境科学センター研究報告, 26, 72-77(2003)
- 3) 飯田勝彦ら：神奈川県の水域における環境ホルモン実態調査, 神奈川県環境科学センター研究報告, 22, 58-62(1999)
- 4) 三村春雄ら：神奈川県の水域における環境ホルモン実態調査結果() , 神奈川県環境科学センター研究報告, 23, 54-60(2000)

- 5) 環境庁水質保全局水質管理課：外因性内分泌かく乱化学物質調査暫定マニュアル(1998)
- 6) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：平成15年度内分泌かく乱化学物質における環境実態調査結果のまとめ(2004)

行政依頼調査(神奈川県環境農政部大気課)
調査名：環境ホルモン等調査

分 担：試料の採取及び水生生物の解体・調製を平成15年度～17年度にかけて、当センターの石綿進一が、分析を平成15年度～16年度にかけて、企業庁水道水質センターの斎藤剛及び湘南地域県政総合センター環境保全課の飯田勝彦が、17年度に当センターの秀平敦子が一部分担した。