

短報

海域における環境ホルモンの環境汚染の解明 - 指標生物を用いたモニタリングの検討 -

飯田勝彦
(水質環境部)

経常研究 [平成 12 年度]

1. 目的

環境庁及び県では環境ホルモンの環境中の実態を把握するために、平成 10 年度から、河川等において緊急実態調査を行ってきた。

その結果、河川水域における実態が一部把握できたが、今後、監視という観点から、指標生物を用いた継続した調査が必要である。

特に、沿岸海域では河川から流入した環境ホルモンの挙動を解明するため、よりの確なモニタリングが必要となる。そこで、ムラサキガイ中の汚染実態を調査し、環境ホルモンによる汚染をモニタリングするための指標生物としての適性について検討した。

2. 方法

2.1 調査地点と調査試料

調査地点は神奈川県内の真鶴港、小田原漁港、相模川河口、江ノ島湘南港、小網代湾及び久里浜港の沿岸海域 6 地点とした。この中で、相模川河口と江ノ島湘南港は河口部に位置している。

調査試料は海水と生物のムラサキガイとし、平成 12 年 6 月に採取した。

2.2 調査対象物質

調査対象の環境ホルモンは、平成 10 年度調査で検出された物質を中心に、PCB、ベンゾ(a)ピレン、4-tert-ブチルフェノール、4-tert-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、2,4-ジクロロフェノール、trans-クロロルデン、cis-クロロルデン、trans-ノナクロル、cis-ノナクロル、オキシクロロルデン、HCB、p,p'-DDT、p,p'-DDD、p,p'-DDE、ディルドリン、ケルセン、メトキシクロル、アラクロール、アトラジン、シマジン、トリブチルスズ及びトリフェニルスズの 24 物質とした。

2.3 分析方法

分析は環境庁の提示した「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」¹⁾に準じた。

海水の前処理は、分析対象物質を 3 グループに分け

て別々の方法で行った。アルキルフェノール類は塩酸酸性下で、海水からジクロロメタンとヘキサンで抽出し、脱水後濃縮して GC/MS で測定し、ビスフェノール A 等については、これを TMS 化して測定した。PCB 及び農薬類は海水からジクロロメタンとヘキサンで抽出し、脱水後濃縮して GC/MS で測定した。有機スズ化合物は塩酸酸性下で、海水からヘキサンにより抽出し、脱水、濃縮後プロピルマグネシウムブロミドを加えて、プロピル化した後、エーテル含有ヘキサンで抽出し、濃縮して GC/MS で測定した。

生物試料中の PCB と塩素系殺虫剤の分析はアセトン、ヘキサン混液で抽出し、アセトニトリル分配で脂質を除去し、ヘキサンで抽出した。この抽出液を 2 等分し、一方をフロリジルカラムで精製してクロロルデン等塩素系殺虫剤を GC/MS で測定した。もう一方の抽出液をアルカリ分解し、フロリジルカラムで精製した後、PCB を GC/MS で測定した。

生物試料中の農薬とアルキルフェノール類はメタノールで抽出し 2 等分した。一方をジクロロメタンに転溶し、脱水、濃縮し、シマジン等農薬を GC/MS で測定した。残りの半分を、塩酸酸性下でジクロロメタンに転溶し、ジエチル硫酸でエチル化した後、フロリジルカラムで精製した。さらに、シリカゲルカラムで精製した後、濃縮して GC/MS でアルキルフェノール類を測定した。

生物試料中の有機スズ化合物は塩酸含有メタノール、酢酸エチル混液で抽出し、酢酸エチル、ヘキサン混液に転溶した。これを陰イオンと陽イオン交換カートリッジで精製し、プロピル化した。エーテル、ヘキサン混液で抽出し、フロリジルカラムで精製し、濃縮した後 GC/MS で測定した。

3. 結果と考察

3.1 海水

海水からは有機スズ化合物の TBT のみが検出された。濃度は最も高かった小田原漁港で 0.03ng/ml、久里浜港が 0.02ng/ml、真鶴港と小網代湾が 0.01ng/ml と低レベルであった。

従って、河川を通じて流入した環境ホルモンは海域で拡散や分解、また底質や生物への蓄積により、沿岸海域の海水中にはほとんど存在していないといえる。

3.2 ムラサキガイ

ムラサキガイからは TBT、TPT、PCB、trans-クロロルデン、cis-クロロルデン、trans-ノナクロル、cis-ノナクロル、p,p'-DDE、p,p'-DDD、p,p'-DDT、4-tert-ブチルフェノール、4-tert-オクチルフェノール、ノニルフェノール及び 2,4-ジクロロフェノールの 14 物質が

検出された。

最も濃度が高かったのは相模川河口のノニルフェノールが 110ng/ml, 次いで小田原漁港の TBT が 96ng/ml であった。

相模川河口のノニルフェノールの濃度が高いのは流入する河川水中のノニルフェノール²⁾の影響と考えられる。

また、小田原漁港の TBT の濃度が高いのは約 7 Km 東に流域に有機スズ化合物製造工場のある森戸川があり、流入後、相模湾の西への潮流によって運ばれた影響と思われる。

小田原漁港を除く 5 地点におけるムラサキガイ中の TBT とクロルデンの濃度を比較して図 1 に示した。相模川河口と境川の河口にある江ノ島湘南港は生活排水由来と考えられるクロルデン濃度が高く、海洋からの汚染の考えられる TBT 濃度が低かった。これは河川の影響のない真鶴や小網代と好対照であった。

また、PCB の各塩素数ごとの異性体の存在割合を各地点で比較して図 2 に示した。

相模川河口と江ノ島湘南港は他の地点と比べて、低塩素体特に 4 塩素体の割合が多かった。PCB の原体は低塩素体が多く、これらは環境中で分解し易いため海域の底質では高塩素体の割合が多い。従って相模川河口と江ノ島湘南港は他の 4 地点に比べて河川水の影響が大きかったものと思われる。

久里浜港のムラサキガイを殻長の大きさ別に分け、大きさとクロルデン、TBT 及び PCB 濃度を比較して図 3 に示した。

これをみると、ムラサキガイは世代交代が早いので、大きくても小さくてもそれぞれの濃度はあまり変わらずに、魚にみられる成長に伴う濃縮はムラサキガイではみられなかった。

4. まとめ

県内の沿岸海域 6 地点において、環境ホルモンの疑いのある 24 物質を対象として海水とムラサキガイ中の分析を行い、海水からは TBT のみが、ムラサキガイからは 14 物質が検出された。この結果からムラサキガイは周辺環境において低濃度の物質も短期間に吸着、濃縮し、それを反映させることができ、成長による個体差もないので沿岸海域での環境ホルモンをモニタリングする手段として有効であることがわかった。

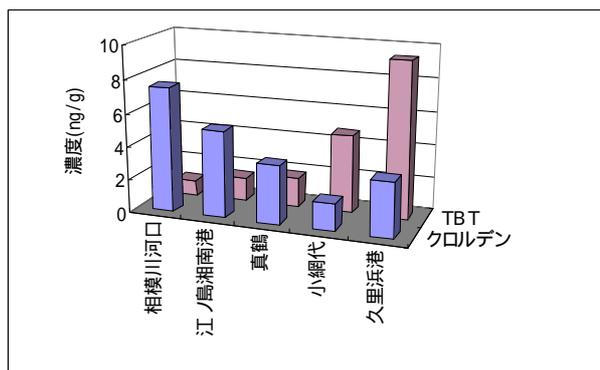


図 1 地点別 TBT とクロルデン濃度の比較

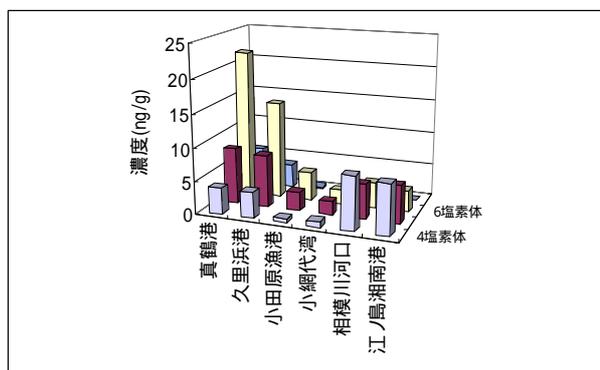


図 2 地点別 PCB の異性体の存在割合の比較

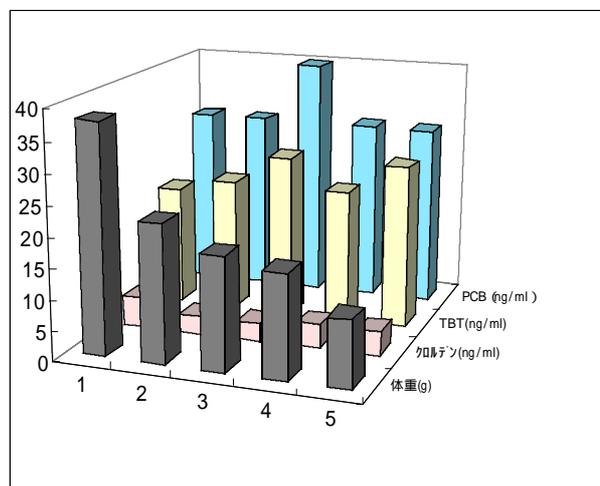


図 3 ムラサキガイの大きさ別化学物質濃度

参考文献

- 1) 環境庁水質保全局水質管理課：外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質，底質，水生生物），(1998)
- 2) 小倉光夫他：神奈川県環境科学センター研究報告，22，54(1999)