

神奈川県内水域における環境ホルモン実態調査結果について

環境保全部 大塚知泰

1 はじめに

人や野生生物への影響が疑われている内分泌攪乱化学物質（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）がその対応方針を「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）して以降、国や自治体が生物への影響の評価、環境実態の把握や汚水処理過程での挙動といった調査に取り組んでおり、少しずつ実態の解明が進んでいる。神奈川県でも、県内水域における汚染実態を詳細に把握するため、平成10年以降調査を継続しており、ここでは、平成10年から14年までの5年間の調査結果について報告する。

2 方法

2.1 調査対象物質

「SPEED'98」では、内分泌攪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60物質を対象として調査を行った（表1）。

なお、農薬の登録状況等といった国内の使用状況及び前年度までの県内での検出状況を考慮し、毎年調査対象物質を選定した。

表1 調査対象物質及びその用途等

主な用途など	調査対象物質		
	国内で製造や使用等されている物質	原則として、現在、国内で製造又は使用等されていない物質	
工業用の原材料	熱媒体	-	ポリ塩化ビフェニル類 (PCB)
	難燃剤	ポリ臭化ビフェニル類 (PBB)	-
	船底塗料	-	トリブチルスズ、トリフェニルスズ
	洗剤等の原料	アルキルフェノールの一部（ノニルフェノール、4-オクチルフェノールなど）	-
	プラスチックの原料	ビスフェノールA	-
	プラスチックの可塑剤	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジエチル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	フタル酸ジベンチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジプロピル
染料等の製造過程中的物質等	2,4-ジクロロフェノール、ベンゾフェノン、4-ニトロトルエン、n-ブチルベンゼン	-	
農薬類（除草剤、殺虫剤、殺菌剤）	2,4-D、アトラジン、アラクロール、シマジン、カルバリル、ケルセン、エンドスルファン、マラチオン、メソミル、トリフルラリン、ベノミル、マンゼブ、マンネブ、メトキサレン、シベルメトリン、エスフェンバレレート、フェンバレレート、ベルメトリン、ジネブ、ジラム	ヘキサクロロベンゼン、ペンタクロロフェノール、2,4,5-T、アミトロール、ヘキサクロロシクロヘキサン、エチルパラチオン、クロルデン、trans-ナクロール、1,2-ジプロモ-3-クロロプロパン、DDT、アルドリノ、エンドリン、ディルドリン、ヘプタクロル、メトキシクロル、マイレックス、ニトロフェン、トキサフェン、アルデカーブ、メチラム、ピנקロソリン	
その他	燃焼に伴って非意図的に生成	ベンゾ(a)ピレン	
	生体内で化学変化した後の物質	DDE、DDD、オキシクロルデン、ヘプタクロルエポキシサイド	
	化学物質の製造時の副生成物等	オクタクロロスチレン	
	人畜を由来とするホルモン物質	17- β -エストジオール	

2.2 調査地点等

調査水域及び地点を図1に示す。調査地点は年度ごとに調査地点を変更し

て実施した。試料は水質、底質及び水生生物(魚)とし、水域別の調査媒体及び回数は表2に示す。

試料採取は、国の調査方法に準じて行い、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」²⁾に基づいて行った。

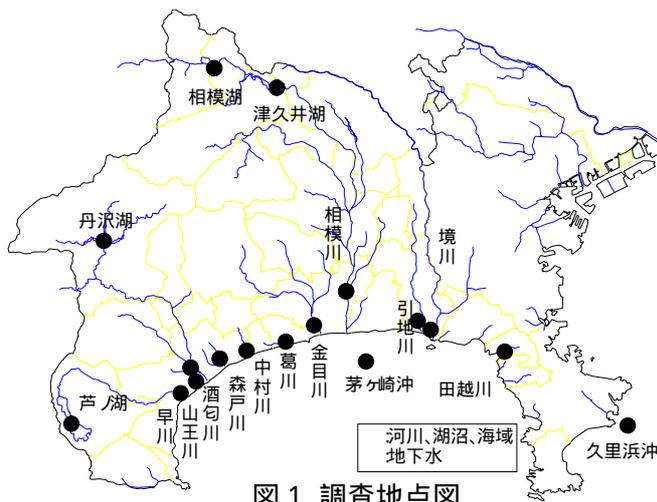


図1 調査地点図

3 結果

3.1 水質

水質からは、測定した61物質中18項目22物質が検出された。検出された物質を表3に示す。

検出された22物質中19物質は、現在も農薬や工業原料として使用されているものあるいは燃焼によって生成する物質であった。

また、環境省が平成10年度より実施した全国調査³⁾で検出された最大値を超過したものは、2,4-D、トリブチルスズ、トリフェニルスズ、シペルメトリンの4物質であった。

また、環境省は内分泌攪乱化学物質問題検討会において、ノニルフェノール及び4-オクチルフェノールの魚類に対する内分泌攪乱作用の予測無影響濃度(PNEC)をそれぞれ0.608 μg/L、0.992 μg/Lとしている。平成10年度の引地川における1回目の調査でノニルフェノールがPNECを超えて検出(1.1 μg/L)されたが、2回目では、PNEC以下(0.52 μg/L)であった。

表2 水域別の調査媒体及び回数

水域	調査媒体		
	水質	底質	水生生物(魚)
河川	(2)	(1)	(1)
湖沼	(1)	(1)	(1)
海域	(1)	-	(1)
地下水	(1)	-	-

注) () の中の数字は年度毎の調査回数を表す。

表3 水質に検出された物質

			物質名	濃度範囲(μg/L)		検出率
1	1	5	ペンタクロロフェノール	ND(<0.01)	~ 0.02	2/39
2	2	7	2,4-D	ND(<0.02-0.05)	~ 5.6	4/39
3	3	9	アトラジン	ND(<0.01)	~ 0.02	4/39
4	4	10	アラクロール	ND(<0.01)	~ 0.03	5/39
5	5	13	カルバリル	ND(<0.01)	~ 0.02	3/39
6	6	27	マラチオン	ND(<0.01)	~ 0.02	1/39
7	7	33	トリブチルスズ	ND(<0.01)	~ 0.2	5/39
8	8	34	トリフェニルスズ	ND(<0.01)	~ 0.01	1/39
9	9	36	t-ブチルフェノール	ND(<0.01)	~ 0.06	7/39
	10	36	4-n-ヘプチルフェノール	ND(<0.01)	~ 0.02	2/39
	11	36	ノニルフェノール	ND(<0.1)	~ 1.1	9/39
	12	36	t-オクチルフェノール	ND(<0.01)	~ 0.31	13/39
	13	36	n-オクチルフェノール	ND(<0.01)	~ 0.01	2/39
10	14	37	ビスフェノールA	ND(<0.01)	~ 0.79	16/39
11	15	38	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	ND(<0.5)	~ 9.4	3/39
12	16	40	フタル酸ジ-n-ブチル	ND(<0.5)	~ 0.91	2/39
13	17	43	ベンゾ(a)ピレン	ND(<0.01-0.03)	~ 0.02	1/39
14	18	46	ベンゾフェノン	ND(<0.01-0.03)	~ 0.38	6/39
15	19	47	4-ニトロトルエン	ND(<0.01-0.03)	~ 0.02	4/39
16	20	56	シペルメトリン	ND(<0.04)	~ 0.11	4/39
17	21	59	ペルメトリン	ND(<0.01)	~ 0.02	1/39
18	22	17	-エストラジオール	ND(<0.001-0.0001)	~ 0.2	34/39

3.2 底質（河川、湖沼）

底質からは、21項目28物質が検出された。（表4）

このうち、全国調査で検出された最大値を超過したものは、トリフェニルスズ、*t*-ブチルフェノール、ペンチルフェノール、ヘキシルフェノール、*n*-ブチルフェノール、フタル酸ジ-*n*-ブチルの6物質であった。

検出された物質は、現在使用され水質で検出されている物質のほかに、現在使用されていない農薬及びその分解物や工業原料となる物質も多く検出された。また、検出された物質は疎水性（脂溶性）の高い傾向が認められた。

表4 底質に検出された物質

			物質名	濃度範囲 (μg/kg)		検出率
1	1	2	4塩化ビフェニル	ND (<1)	~ 3	1/20
1	1	2	5塩化ビフェニル	ND (<1)	~ 4	1/20
1	1	2	6塩化ビフェニル	ND (<1)	~ 9	1/20
1	1	2	7塩化ビフェニル	ND (<1)	~ 4	2/20
2	2	4	ヘキサクロロベンゼン	ND (<1)	~ 93	3/20
3	3	7	2,4-D	ND (<1-5)	~ 8	2/20
4	4	9	アトラジン	ND (<1)	~ 1	1/20
5	5	10	アラクロール	ND (<1)	~ 5.9	1/20
6	6	14	trans-クロルデン	ND (<1)	~ 1.5	4/20
	7	14	cis-クロルデン	ND (<1)	~ 2.1	4/20
7	8	16	trans-ノナクロル	ND (<1)	~ 1.3	2/20
8	9	18	pp-DDT	ND (<1-2.5)	~ 4.1	1/20
9	10	19	pp-DDE	ND (<1)	~ 4	2/20
	11	19	pp-DDD	ND (<1)	~ 9	2/20
10	12	20	ケルセン	ND (<1)	~ 2	2/20
11	13	33	トリブチルスズ	ND (<1)	~ 49	6/20
12	14	34	トリフェニルスズ	ND (<1)	~ 29	2/20
13	15	36	<i>t</i> -ブチルフェノール	ND (<5)	~ 6.5	1/20
	16	36	ペンチルフェノール	ND (<5)	~ 12	2/20
	17	36	ヘキシルフェノール	ND (<5)	~ 9	1/20
	18	36	<i>n</i> -ブチルフェノール	ND (<5)	~ 5.1	1/20
	19	36	ニルフェノール	ND (<50)	~ 880	7/20
	20	36	<i>t</i> -オクチルフェノール	ND (<5)	~ 35	3/20
14	21	37	ビスフェノールA	ND (<5)	~ 59	7/20
15	22	38	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	ND (<25)	~ 27000	12/20
16	23	39	フタル酸ブチルベンジル	ND (<10)	~ 250	6/20
17	24	40	フタル酸ジ- <i>n</i> -ブチル	ND (<25)	~ 3600	11/20
18	25	43	ベンゾ(a)ピレン	ND (<1-1.5)	~ 840	16/20
19	26	46	ベンゾフェノン	ND (<1-1.5)	~ 2.9	4/20
20	27	47	4-ニトロトルエン	ND (<1-1.5)	~ 1	2/20
21	28	17	-エストラジオール	ND (<0.01-0.1)	~ 2.9	19/20

3.3 水生生物（魚）

（河川、湖沼、海域）

水生生物からは、24項目26物質が検出された。（表5）

このうち、全国調査で検出された最大値を超過したものは、トリブチルスズ、ペンチルフェノール、ビスフェノールA、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジ-*n*-ブチル、フタル酸ジシクロヘキシル、ベンゾ(a)ピレン、2,4-ジクロロフェノール、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジペンチル、フタル酸ジヘキシルの12物質であった。

検出された物質は、現在使用されている物質のほかに、底質と同様に現在使用されていない農薬（DDT）及びその分解物（DDE、DDD）や工業原料となる物質も検出され、さらにそれらは疎水性（脂溶性）が高い（フタル酸ジ-2-エチルヘキシル）ことが特徴的であった。

分解性が低く脂溶性の高い物質は、その使用が禁止された後や、水質等の汚染が検出されないレベルでの暴露でも生体内に移行したのち、長期間残留

していると考えられる。

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(魚)を対象とした調査を平成10～14年度までの5年間で行った。

その結果、水質では、現在、使用されている農薬や工業原料となるような物質が検出される一方、底質及び水生生物では、現在使用されていない農薬の分解物や工業原料となるような物質のうち、疎水性(脂溶性)の高いものが検出された。これは、過去における低濃度の水質汚染が、水生生物等に残留していると考えられる。

また、検出された濃度は、生物に対する急性及び慢性毒性を生じ

るような濃度ではないものの、県は今後も継続した調査を行って実態の把握に努めるとともに、国等の最新の情報を収集し、内分泌攪乱作用等についての評価を行っていく必要がある。

表5 水生生物(魚)に検出された物質

			物質名	濃度範囲(μg/kg)	検出率
1	1	2	2塩化ビフェニル	ND(<1) ~ 1	1/20
		2	3塩化ビフェニル	ND(<1) ~ 17	6/20
		2	4塩化ビフェニル	ND(<1) ~ 26	11/20
		2	5塩化ビフェニル	ND(<1) ~ 30	12/20
		2	6塩化ビフェニル	ND(<1) ~ 30	12/20
		2	7塩化ビフェニル	ND(<1) ~ 8	9/20
		2	8塩化ビフェニル	ND(<1) ~ 1	1/20
		2	2	4	ヘキサクロロベンゼン
3	3	7	2,4-D	ND(<1-5) ~ 7	1/20
4	4	14	trans-クロルデン	ND(<1) ~ 6.5	9/20
		14	cis-クロルデン	ND(<1) ~ 16	11/20
5	6	16	trans-ノナクロル	ND(<1) ~ 19	15/20
6	7	19	pp'-DDE	ND(<1) ~ 8.7	16/20
		19	pp'-DDD	ND(<1) ~ 3	10/20
7	9	20	ケルセン	ND(<1) ~ 10	5/20
8	10	23	ディルドリン	ND(<1) ~ 9.7	2/20
9	11	29	メキシクロル	ND(<1-2.5) ~ 3.1	1/20
10	12	33	トリチルスズ	ND(<1) ~ 450	13/20
11	13	34	トリフェニルスズ	ND(<1) ~ 14	7/20
12	14	36	ペンチルフェノール	ND(<5) ~ 7	3/20
13	15	37	ビスフェノールA	ND(<5) ~ 30	1/20
14	16	38	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	ND(<25) ~ 350	5/20
15	17	39	フタル酸ブチルベンジル	ND(<10) ~ 90	5/20
16	18	40	フタル酸ジ-n-ブチル	ND(<25) ~ 340	5/20
17	19	41	フタル酸ジシクロヘキシル	ND(<10) ~ 75	1/20
18	20	43	ベンゾ(a)ピレン	ND(<1-1.5) ~ 34	2/20
19	21	44	2,4-ジクロロフェノール	ND(<5) ~ 7	1/20
20	22	45	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	ND(<10) ~ 74	4/20
21	23	46	ベンゾフェノン	ND(<1-1.5) ~ 2.9	3/20
22	24	56	シペルメトリン	ND(<4) ~ 5	1/20
23	25	63	フタル酸ジペンチル	ND(<10) ~ 101	2/20
24	26	64	フタル酸ジヘキシル	ND(<10) ~ 27	1/20

参考文献

- 1) 環境庁：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'98 - (1998、2000)
- 2) 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)
- 3) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：平成13年度内分泌攪乱化学物質における環境実態調査結果のまとめ(2002)