

## 神奈川県の水域における環境ホルモン実態調査結果（Ⅱ）

三村春雄、飯田勝彦、小川雄比古、小倉光夫、浜村哲夫、斎藤和久、秀平敦子、  
井上充、岡村和雄、庄司成敬、三島聡子、齋藤剛  
(水質環境部)

## Technical Report

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

Haruo MIMURA, Katsuhiko IIDA, Takehiko OGAWA, Mitsuo OGURA, Tetsuo HAMAMURA,  
Kazuhisa SAITOU, Atsuko HIDEHIRA, Mitsuru INOUE, Kazuo OKAMURA, Shigenori SHOJI,  
Satoko MISHIMA, Tsuyosi SAITOU

(Water Quality Division)

キーワード：環境ホルモン、環境汚染

## 1. はじめに

人や野生動物の内分泌作用を攪乱し、生殖機能阻害、悪性腫瘍を引き起こす可能性のある外因性内分泌攪乱化学物質（環境ホルモン）による環境汚染は、生物生存の基本的条件に関わるものであり、世代を越えた深刻な影響をもたらす恐れがある。それ故、環境中の化学物質の実態を把握しておくことは今後の環境汚染対策に有用と考えられる。本県では環境リスクに関する知見が必要な化学物質について、公共用水域での汚染実態を把握し、化学物質環境保全対策の基礎資料とするため、環境ホルモン物質の水域等での濃度実態調査を平成10年度から開始した。平成11年度には、平成10年度の2河川に引き続き<sup>1)</sup>、他の河川等についてその実態を把握するための調査を行った。また海岸に漂着して問題となっているレジンペレット（PD：Plastic Debris）について海水による溶出調査を行った。

## 2. 方法

## 2. 1 調査対象物質

平成10年度の調査対象物質にジチオカーバメート系殺菌剤（マンゼブ、マンネブ、ジネブ、ジラム）を加えて調査対象物質とした。調査対象物質と定量下限値を表1に示した。

## 2. 2 調査地点

調査河川は、相模川、早川、森戸川（小田原市）の3河川とした。相模川は山梨県から相模湖に流れ込み、神奈川県の中東部を流れる一級河川であ

る。早川は、箱根山地を水源として、小田原市の西部に流れ込んでいる。森戸川は、足柄平野の東部を流れる小河川である。調査地点は、それぞれ下流部の寒川取水堰、早川橋、親木橋とした。

湖沼は神奈川県北東部の相模湖の湖中央東部、海域は相模湾の茅ヶ崎沖とした。

レジンペレットは相模湾の茅ヶ崎市菱沼海岸及び東京湾の横須賀市走水海岸において砂浜に漂着したものを採取した。

それぞれの調査地点を図1に示す。

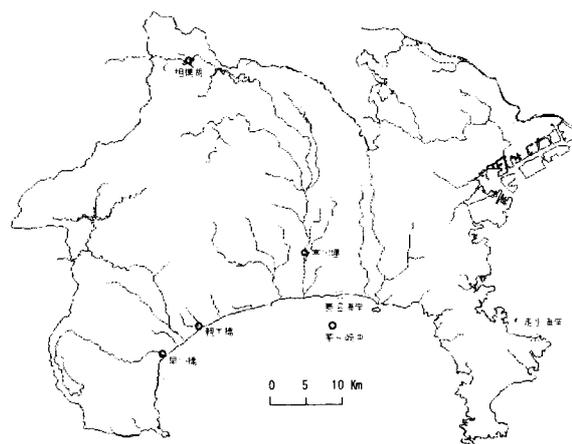


図1 調査地点の位置

## 2. 3 調査時期と試料

調査時期と試料について、まとめて表2に示す。水質試料採取日の天候は、それぞれ平成11年8月4日は晴れ、12月1日は曇であった。

表1 環境ホルモン調査項目と検出下限値

speed 98	物質名	検出下限値		
		水質 μg/l	底質 ng/g	生物 ng/g
2	ポリ塩化ビフェニルPCB			
2	塩化ビフェニル	0.01	1	1
2	2塩化ビフェニル	0.01	1	1
2	3塩化ビフェニル	0.01	1	1
2	4塩化ビフェニル	0.01	1	1
2	5塩化ビフェニル	0.01	1	1
2	6塩化ビフェニル	0.01	1	1
2	7塩化ビフェニル	0.01	1	1
2	8塩化ビフェニル	0.01	1	1
2	9塩化ビフェニル	0.01	1	1
2	10塩化ビフェニル	0.01	1	1
3	ポリ臭化ビフェニルPBB			
3	臭化ビフェニル	0.01	1	0.5
3	2臭化ビフェニル	0.01	1	0.5
3	3臭化ビフェニル	0.01	1	0.5
3	4臭化ビフェニル	0.01	1	0.5
3	5臭化ビフェニル	0.01	1	0.5
3	6臭化ビフェニル	0.01	1	0.5
4	ヘキサクロロベンゼン	0.02	1	1
5	ペンタクロロフェノール	0.01	5	5
6	2,4,5-T	0.05	5	5
7	2,4-D	0.05	5	5
8	アミトロール	1.0	10	10
9	アトラジン	0.01	1	1
10	アラクロール	0.01	1	1
11	シマジン	0.01	1	1
12	エチルパラチオン	0.02	2	2
12	α-HCH	0.02	1	1
12	β-HCH	0.02	1	1
12	γ-HCH	0.02	1	1
12	δ-HCH	0.02	1	1
13	カルバリル	0.01	1	1
14	trans-クロルデン	0.02	1	1
14	cis-クロルデン	0.02	1	1
15	オキシクロルデン	0.02	1	1
16	trans-ノナクロル	0.02	1	1
16	cis-ノナクロル	0.02	1	1
17	ジブロモクロロプロパン	0.1	1	1
18	p, p'-DDT	0.05	1	1
19	p, p'-DDE	0.02	1	1
19	p, p'-DDD	0.02	1	1
20	ケルセン	0.02	1	1
21	アルドリン	0.02	1	1
22	エンドリン	0.02	1	1
23	ディルドリン	0.02	1	1
24	エンドサルファン	0.02	1	1
25	ヘプタクロル	0.02	1	1
26	ヘプタクロルエポキシサイド	0.02	1	1
27	馬拉チオン	0.01	1	1
29	メトキシクロル	0.05	1	1
31	ニトロフェン	0.01	1	1
33	有機スズ化合物			
33	トリブチルスズ	0.01	1	1
34	トリフェニルスズ	0.01	1	1
35	トリフルラリン	0.01	1	1

speed 98	物質名	検出下限値		
		水質 $\mu\text{g/l}$	底質 $\text{ng/g}$	生物 $\text{ng/g}$
36	アルキルフェノール			
36	t-ブチルフェノール	0.01	5	5
36	ペンチルフェノール	0.01	5	5
36	ヘキシルフェノール	0.01	5	5
36	ヘプチルフェノール	0.01	5	5
36	ノニルフェノール	0.1	50	50
36	t-オクチルフェノール	0.01	5	5
36	n-オクチルフェノール	0.01	5	5
37	ビスフェノールA	0.01	5	5
38	フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.5	25	25
39	フタル酸ブチルベンジル	0.2	10	10
40	フタル酸ジn-ブチル	0.5	25	25
41	フタル酸ジシクロヘキシル	0.2	10	10
42	フタル酸ジエチル	0.2	10	10
43	ベンゾ(a)ピレン	0.03	1.5	1
44	2,4-ジクロロフェノール	0.01	5	5
45	アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.2	10	10
46	ベンゾフェノン	0.03	1.5	1
47	1-ニトロトルエン	0.03	1.5	1
48	オクタクロロスチレン	0.02	1.0	1
50	ベノミル	0.2	2	2
52	マンゼブ、マンネブ、ジネブ	0.50	--	--
55	メトリブジン	0.01	1	1
56	シベルメトリン	0.04	4	4
57	エスフェンバレレート	0.04	4	4
58	フェンバレレート	0.04	4	4
59	ベルメトリン	0.01	1	1
60	ピンクロゾリン	0.01	1	1
62	ジラム	0.50	--	--
63	フタル酸ジペンチル	0.2	10	10
64	フタル酸ジヘキシル	0.2	10	10
65	フタル酸ジプロピル	0.2	10	10
65	フタル酸ジiso-ブチル	0.2	10	10
66	スチレンダイマー	0.03	1.5	1
66	スチレントリマー	0.03	1.5	1
67	n-ブチルベンゼン	0.02	0.2	0.2
	17 $\beta$ -エストラジオール	0.001	0.1	--
	スチレン	0.02	0.2	0.2

表2 環境ホルモン試料と調査時期

公共用水域		調査媒体				
		水質		底質	生物	レジンハレット
		H11. 8. 4	H11. 12. 1			
相模川	寒川取水堰	○	○	○	○ コイ H11. 10	
森戸川	親木橋	○	○	○	○ フナ、オカワ H12. 3	
早川	早川橋	○	○	○	○ ウグイ H12. 3	
相模湖	湖央東部	○		○	○ コイ H11. 12	
相模湾	茅ヶ崎沖		○	○	○ サバ H12. 12	
相模湾	菱沼海岸					□
東京湾	三浦海岸					□

## 2. 4 試料採取方法及び試料調製

水試料の採取はステンレス製のバケツを用いて表層水を採取した。揮発性の高いVOCは試料瓶を満水にした後、密栓し氷冷して持ち帰り、直ちに分析した。フタル酸エステル類は汚染を避けるため直接抽出瓶に採取した。その他の項目については分析のグループ毎に試料瓶に採取した。

底質試料は採泥器を用いて採取し、小石等の異物を除きステンレス製の密閉バケツに入れ、持ち帰り、濾紙上に一夜放置して風乾し、均一にした後分析試料とした。VOCとフタル酸エステル用の試料はそれぞれ別に採り、そのまま分析試料とした。それぞれの分析試料について水分含量を測定した。

生物は各地点において採取できた魚を試料とした。相模川ではコイ、早川ではウグイ、森戸川ではフナとオイカワ、相模湖ではコイ、相模湾ではサバをそれぞれ採取した。農薬分析用には魚体全体を、その他の項目用には魚体を解体し筋肉部のみをそれぞれ出刃包丁で細切りした後、ホモジナイザーで均一化し分析試料とした（冷凍保存）。

レジンペレットについては、海岸に打ち上げられたプラスチック粒を拾い集めて分析試料とし

た。この一部（45g）を分液ロートに採り、レジンペレットを採取した海岸の海水1200mlを用いて振盪機で30分間振盪抽出し、抽出に用いた海水を対照としてレジンペレットからの溶出量を測定した。

## 2. 5 分析方法

分析は、環境庁水質管理課の提示した「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」<sup>2)</sup>に示された方法に準拠して行った。

## 3. 結果

### 3. 1 水質

水質中には、*t*-ブチルフェノール、ノニルフェノール、*t*-オクチルフェノール、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)、アトラジン、アラクロール、シペルメトリン、ペルメトリン、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(2,4-D)、17β-エストラジオールが検出された。

森戸川では他に比べて多くの物質が検出された。これは水量が少なく汚染物質の影響を受けやすいためと考えられる。

検出された物質について、10年度の結果とあわせて検出率を表3に、また検出範囲を図2に示した。

表3 水質の環境ホルモン検出率

speed 98	物質名	検出濃度範囲 μg/l	11年度 検出率	10年度 検出率	環境庁 10年度	建設省 11年度
7	2,4-D	<0.05 ~5.6	2/8	2/4		
9	アトラジン	<0.01 ~0.02	2/8	0/4		
10	アラクロール	<0.01 ~0.01	3/8	0/4		
33	トリブチルスズ	<0.01 ~0.16	2/8	0/4		
36	<i>t</i> -ブチルフェノール	<0.01 ~0.04	4/8	3/4	30/100	30/101
36	ノニルフェノール	<0.1 ~0.2	2/8	4/4	73/100	73/101
36	<i>t</i> -オクチルフェノール	<0.01 ~0.02	2/8	3/4	58/100	58/101
37	ビスフェノール	<0.01 ~0.08	5/8	4/4	68/100	68/101
38	フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	<0.5 ~2.4	2/8	0/4		
56	シペルメトリン	<0.04 ~0.11	4/8	0/4		
59	ペルメトリン	<0.01 ~0.02	1/8	0/4		
	17β-エストラジオール	0.002 ~0.02	8/8	4/4	62/100	62/101

環境庁：水環境中の内分泌攪乱化学物質実態概況調査（夏季）結果（平成10年12月）

建設省：平成年度水環境中の内分泌攪乱化学物質に関する実態調査結果

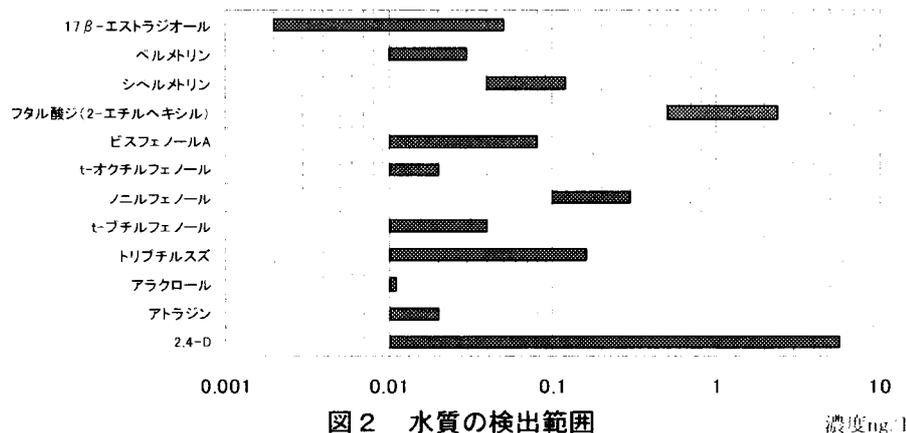


図2 水質の検出範囲

表4 底質の環境ホルモン検出率

speed 98	物質名	検出濃度範囲 ng/g-dry	11年度 検出率	10年度 検出率	環境庁
4	ヘキサクロロベンゼン	<1 ~1.2	1/4	0/4	
18	p, p'-DDT	<1 ~4.1	1/4	0/4	
19	p, p'-DDE	<1 ~4.0	1/4	0/4	
33	トリブチルスズ	<1 ~49	2/4	0/4	
34	トリフェニルスズ	<1 ~2	1/4	0/4	
36	ノニルフェノール	<50 ~73	2/4	4/4	43/129*
37	ビスフェノールA	<5 ~23	3/4	3/4	79/163*
38	フタル酸ジ (2-エチルヘキシル)	340 ~3100	4/4	3/4	16/33*
39	フタル酸ブチルベンジル	<10 ~35	1/4	0/4	
40	フタル酸ジn-ブチル	<25 ~370	3/4	3/4	7/30*
43	ベンゾ(a)ピレン	14 ~82	4/4	2/4	15/18**
65	フタル酸ジiso-ブチル	<10 ~160	3/4	0/4	
66	スチレンダイマー	<1.5 ~1.9	1/4	0/4	
66	スチレントリマー	4.9 ~6.6	4/4	0/4	
	17β-エストラジオール	0.3 ~1.4	4/4	4/4	

\* 平成9年度、平成8年度化学物質環境調査結果（化学物質と環境）

\*\*平成9年度GC/MS水質・底質モニタリング結果（化学物質と環境）

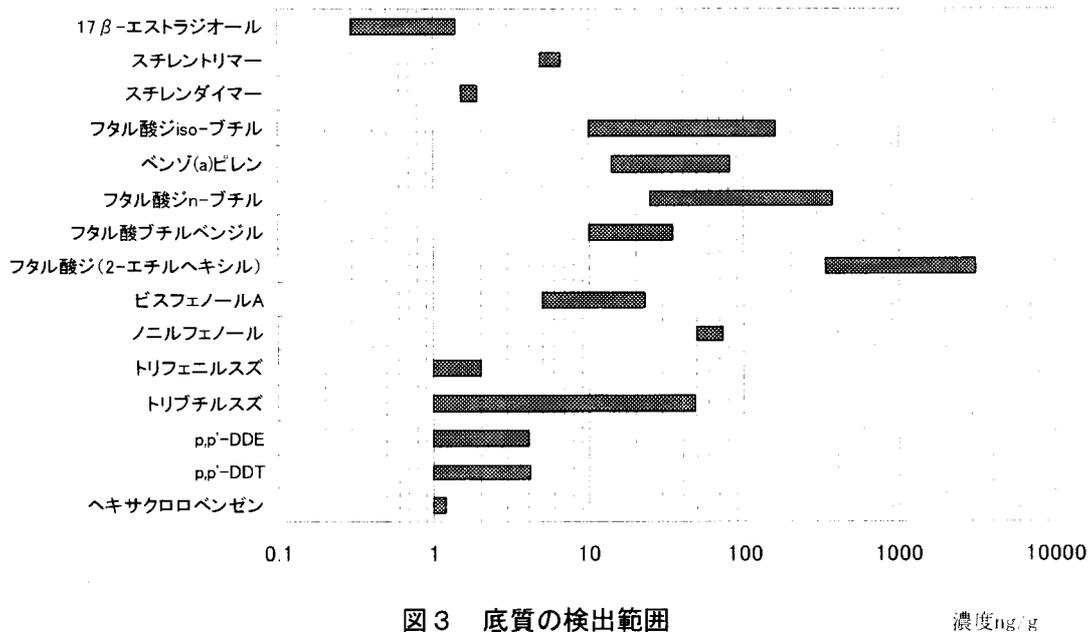


図3 底質の検出範囲

濃度ng/g

2,4-ジクロロフェノキシ酢酸は、10年度調査結果、環境庁全国調査結果よりも高濃度で検出されたが、その他の物質については、10年度に比べて低かった（測定地点は異なる）。

### 3.2 底質

底質中には、ノニルフェノール、トリブチルスズ、トリフェニルスズ、ベンゾ(a)ピレン、スチレンダイマー、スチレントリマー、ビスフェノールA、フタル酸ジ (2-エチルヘキシル)、フタル酸ジn-ブチル、フタル酸ジiso-ブチル、フタル酸ブチルベンジル、p, p'-DDT、p, p'-DDE、ヘキサクロロベンゼン、17β-エストラジオールが検出された。

検出された物質について、10年度の結果とあわせて検出率を表4に、また検出範囲を図3に示した。

11年度に検出された項目はいずれも10年度よりも低濃度であった。11年度には調査地点は異なるが、10年度に検出されなかった物質もいくつか検出された。

### 3.3 生物

生物中には、トリブチルスズ、トリフェニルスズ、ビスフェノールA、2,4-ジクロロフェノール、ペンタクロロフェノール、フタル酸ジ (2-エチルヘキシル)、フタル酸ジn-ブチル、フタル酸ジベンチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ブチルベ

ンジル、フタル酸ジシクロヘキシル、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、シペルメトリン、p,p'-DDE、p,p'-DDD、メトキシクロル、ケルセン、trans-クロルデン、cis-クロルデン、trans-ノナクロル、cis-ノナクロルが検出された。

検出された物質について、10年度の結果とあわせて検出率を表5に、また検出範囲を図4に示し

た。

トリブチルスズを除いては、10年度に比べて検出範囲が小さかった。

トリブチルスズは森戸川で高濃度で検出された。トリブチルスズは底質中でも高濃度で検出されていることから、流域に汚染源があると考えられた。

表5 生物の環境ホルモン検出率

speed 98	物質名	検出濃度範囲 ng/g-dry	11年度 検出率	10年度 検出率	環境庁
2	3塩化ビフェニル	<1 ~1.6	1/5	2/2	39/70*
2	4塩化ビフェニル	4.6 ~12	5/5		
2	5塩化ビフェニル	5.0 ~8.7	5/5		
2	6塩化ビフェニル	3.2 ~10	5/5		
2	7塩化ビフェニル	<1 ~1.5	3/5		
14	trans-クロルデン	<1 ~1.9	1/5	2/2	15/70*
14	cis-クロルデン	<1 ~1.9	1/5	2/2	26/70*
16	trans-ノナクロル	<1 ~1.9	3/5	2/2	10/70*
16	cis-ノナクロル	<1 ~1.0	1/5	2/2	18/70*
19	p,p'-DDE	<1 ~2.3	2/5	2/2	59/70*
19	p,p'-DDD	<1 ~1.1	1/5	2/2	29/70*
20	ケルセン	<1 ~10	2/5	0/2	
29	メトキシクロル	<1 ~3.1	1/5	0/2	
33	トリブチルスズ	<1 ~59	3/5	1/2	17/70*
34	トリフェニルスズ	<1 ~1.9	2/5	0/2	14/70*
37	ビスフェノールA	<5 ~30	1/5	0/2	
38	フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	<25 ~31	1/5	1/2	9/27**
39	フタル酸ブチルベンジル	<10 ~35	1/5	0/2	
40	フタル酸ジn-ブチル	<25 ~110	1/5	1/2	9/30**
41	フタル酸ジシクロヘキシル	<10 ~75	1/5	0/2	
44	2,4-ジクロロフェノール	<5 ~7	1/5	0/2	
56	シペルメトリン	<4 ~5	1/5	0/2	
63	フタル酸ジペンチル	<10 ~100	1/5	0/2	
64	フタル酸ジヘキシル	<10 ~27	1/5	0/2	
67	n-ブチルベンゼン	<0.2 ~11	1/5	0/2	

\* 平成10年度生物モニタリング結果(化学物質と環境)

\*\* 平成8年度化学物質環境調査結果(化学物質と環境)

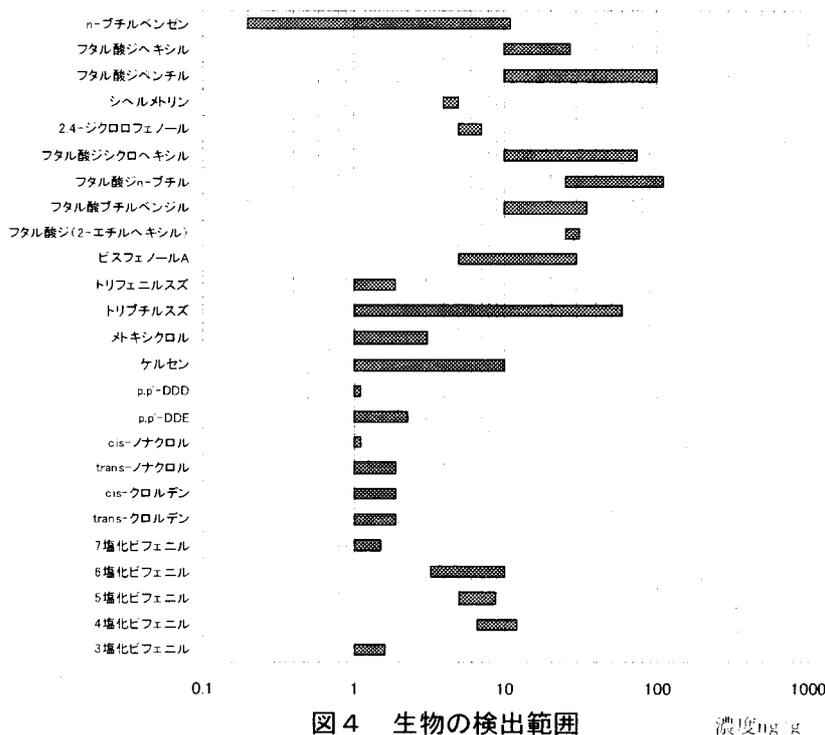


図4 生物の検出範囲

濃度(ng/g)

表6 レジンペレットの環境ホルモン調査結果（H11年度）

分類	物質名	相模湾		東京湾		下限値 μg/l
		海水	抽出液	海水	抽出液	
アルキルフェノール	t-ブチルフェノール	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
	ペンチルフェノール	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
	ヘキシルフェノール	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
	ヘプチルフェノール	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
	ノニルフェノール	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1
	t-オクチルフェノール	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
	n-オクチルフェノール	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
	ビスフェノールA	0.01	0.02	<0.01	<0.01	0.01
フタル酸エステル類	フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	<0.5	<0.5	<0.5	0.8	0.5
	フタル酸ジプロピル	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.2
	フタル酸ジn-ブチル	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.5
	フタル酸ジiso-ブチル	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.2
	フタル酸ジベンチル	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.2
	フタル酸ジヘキシル	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.2
	フタル酸ブチルベンジル	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.2
	フタル酸ジエチル	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.2
	フタル酸ジシクロヘキシル	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.2
	アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.2

### 3. 4 レジンペレット

レジンペレットについては試料量の関係で可塑剤等一部の項目について分析した。結果を表6に示した。

レジンペレットからの溶出が認められた物質は、ビスフェノールA、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)であった。今回の調査項目ではほとんど溶出が認められなかった。

### 4. まとめ

環境ホルモン物質（59項目）について水質、底質及び魚類を対象として、河川、湖沼、海域で調査を行った。

水質にはアルキルフェノール類、ビスフェノールA、フタル酸ジエチルヘキシル、有機スズ化合物、一部の農薬類、17β-エストラジオールが検出された。

底質にはノニルフェノール、有機スズ化合物、ベンゾ(a)ピレン、スチレン2,3量体、ビスフェノールA、フタル酸エステル類、p,p'-DDT、p,p'-DDE、ヘキサクロロベンゼン、17β-エストラジオールが検出された。

生物には有機スズ化合物、ビスフェノールA、2,4-ジクロロフェノール、ペンタクロロフェノール、フタル酸エステル類、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、シベルメトリン、有機塩素系農薬が検出された。

### 参考文献

- 1) 飯田勝彦他：神奈川県環境科学センター研究報告、22、58(1999)
- 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、生物）、(1998)