

神奈川県の水域における環境ホルモン実態調査

飯田勝彦, 小倉光夫, 三村春雄, 浜村哲夫, 安部明美\*, 伏脇裕一\*\*, 斎藤和久, 井上充,  
福井博\*\*\*, 岡村和雄, 庄司成敬, 三島聡子, 大塚知泰  
(水質環境部, \*現企画調整部, \*\*現衛生研究所, \*\*\*現環境工学部)

Technical Report

Survey of Endocrine Disrupting Chemicals in Aquatic Environment of Kanagawa Prefecture

Katsuhiko IIDA , Mitsuo OGURA , Haruo MIMURA , Tetsuo HAMAMURA , Akemi ABE\*,  
Yuichi FUSHIWAKI\*\*, Kazuhisa SAITOU , Mitsuru INOUE , Hiroshi FUKUI\*\*\*,  
Kazuo OKAMURA , Shigenori SHOJI , Satoko MISHIMA , Tomoyasu OHTUKA  
(Water Quority Division, \*Planning and Coordination Division,  
\*\*Kanagawa Public Health Laboratories, \*\*\*Environmental Engineering Division)

キーワード：環境ホルモン, 環境汚染

1. はじめに

環境ホルモン問題の重要性、緊急性に鑑み、環境庁と建設省は、1998年の夏、緊急全国一斉調査を行った。

県内では、建設省が一級河川の多摩川、鶴見川及び相模川を、環境庁が県内の二級河川の中で主要河川である酒匂川及び金目川を対象として調査を行った。

建設省の調査は調査対象物質が基本として9物質と少なく<sup>1)</sup>、環境庁の調査は水質の農薬を除く物質の結果のみしか公表されていない<sup>2)</sup>。本調査では59物質を対象とし、県内の中小河川の実態を把握することを目的として、河川水、底質及び生物について調査を行い、その実態が分かったの

で報告する。

2. 方法

2.1 調査対象物質

環境庁の提示した「SPEED'98」<sup>3)</sup>の70物質群の中で、分析設備が無いダイオキシンとメソミル、調査マニュアル<sup>4)</sup>に分析方法が示されていないジチオカーバメート系殺菌剤(マンゼブ、マンネブ、メチラム、ジネブ、ジラム)、我が国では未登録の農薬(マイレックス、トキサフェン、アルディカーブ、キーポン)の11物質を除く59物質群88項目を対象とした。

表1に調査対象物質群とその項目の検出下限値を示した。

表1 調査対象物質

No *	物質名	項目名(略称,別名)	検出下限値		
			河川水 ( $\mu\text{g/l}$ )	底質 ( $\text{ng/g.dry}$ )	魚類 ( $\text{ng/g}$ )
2	ポリ塩化ビフェニル類	(PCB)塩化ビフェニル	0.01	1	1
		二塩化ビフェニル	0.01	1	1
		三塩化ビフェニル	0.01	1	1
		四塩化ビフェニル	0.01	1	1
		五塩化ビフェニル	0.01	1	1
		六塩化ビフェニル	0.01	1	1
		七塩化ビフェニル	0.01	1	1
		八塩化ビフェニル	0.01	1	1
		九塩化ビフェニル	0.01	1	1
		十塩化ビフェニル	0.01	1	1
3	ポリ臭化ビフェニル	(PBB)臭化ビフェニル	0.01	0.5	0.5
		二臭化ビフェニル	0.01	0.5	0.5
		三臭化ビフェニル	0.01	0.5	0.5

No *	物質名	項目名(略称,別名)	検出下限値		
			河川水 ( $\mu\text{g/l}$ )	底質 ( $\text{ng/g.dry}$ )	魚類 ( $\text{ng/g}$ )
3	ポリ臭化ビフェニル	四臭化ビフェニル 五臭化ビフェニル 六臭化ビフェニル	0.01 0.01 0.01	0.5 0.5 0.5	0.5 0.5 0.5
4	ヘキサクロベンゼン	(HCB)	0.02	1	1
5	ペンタクロフェノール	(PCP)	0.01	5	5
6	2,4,5-トリクロフェノキシ酢酸	(2,4,5-T)	0.02	1	1
7	2,4-ジクロフェノキシ酢酸	(2,4-D)	0.02	1	1
8	アミトロール		1	1	1
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	(CAT)	0.01	1	1
12	ヘキサクロシクロヘキサ	(HCH) $\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH、 $\gamma$ -HCH、 $\delta$ -HCH	0.02	1	1
12	エチルパラチオン		0.02	2	2
13	カルバリル	(NAC)	0.01	1	1
14	クロルデン	trans-クロルデン、cis-クロルデン、cis-ノナクロル	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
17	1,2-ジプロモ-3-クロロプロパン	(DBCP)	0.1	1	1
18	DDT	p,p'-DDT、o,p'-DDT	0.05	2.5	2.5
19	DDE	p,p'-DDE、o,p'-DDE	0.02	1	1
19	DDD	p,p'-DDD、o,p'-DDD	0.02	1	1
20	ケルセン	(ジコホル)	0.02	1	1
21	アルドリ		0.02	1	1
22	エンドリン		0.02	1	1
23	デイルリン		0.02	1	1
24	エンドスルファン	(ベンゾエピン)	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ト		0.02	1	1
27	マラチオン	(マラソン)	0.01	1	1
29	メトキシクロル		0.05	2.5	2.5
31	ニトロフェン	(NIP)	0.04	4	4
33	トリブチルスズ	(TBT)	0.01	1	1
34	トリフェニルスズ	(TPT)	0.01	1	1
35	トリフルアリン		0.01	1	1
36	アルキルフェノール類	4-tert-ブチルフェノール 4-n-ペンチルフェノール 4-n-ヘキシルフェノール 4-n-ヘプチルフェノール 4-tert-オクチルフェノール 4-n-オクチルフェノール ノニルフェノール	0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.1	5 5 5 5 5 5 50	5 5 5 5 5 5 50
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)	(DEHP)	0.5	25	25
39	フタル酸ブチルベンジ	(BBP)	0.2	10	10
40	フタル酸ジ(n-ブチル)	(DBP)	0.5	25	25
41	フタル酸ジシクロヘキシル	(DCHP)	0.2	10	10
42	フタル酸ジエチル	(DEP)	0.2	10	10
43	ベンゾ(a)ピレン		0.03	1.5	1.5
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)	(DOA)	0.2	10	10
46	ベンゾフェノン		0.03	1.5	1.5
47	4-ニトロトルエン		0.03	1.5	1.5
48	オクタクロロスチレン		0.02	1	1
50	ベノミル		0.02	10	10
55	メトリブジン		0.01	1	1
56	シヘルメトリン		0.04	4	4
57	エスフェンハレレート		0.04	4	4
58	フェンハレレート		0.04	4	4
59	ペルメトリン		0.01	1	1
60	ビソクロゾリン		0.01	1	1
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

No *	物質名	項目名(略称,別名)	検出下限値		
			河川水 ( $\mu\text{g/l}$ )	底質 ( $\text{ng/g.dry}$ )	魚類 ( $\text{ng/g}$ )
66	スチレン二量体	cis-1,2-ジフェニルシクロプロパン、 trans-1,2-ジフェニルシクロプロパン、 1,3-ジフェニルプロパン、2,4-ジ フェニル-1-ブテン 2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン	0.03	1.5	1.5
66	スチレン三量体		0.03	1.5	1.5
67	n-ブチルベンゼン		0.02	0.2	0.2
	スチレン		0.02	0.2	0.2
	17- $\beta$ -エストラジオール		0.001	0.1	—

\* No : 環境庁の提示した「SPEED'98」の番号

## 2.2 調査地点

調査河川は境川と引地川とした。境川は東京都と神奈川県の間から相模原市、横浜市、藤沢市を流れ、引地川は大和市から藤沢市に流れる。両河川ともに相模湾に流入する典型的な都市河川である。

調査地点は両河川ともに下流部の境川の境川橋、引地川の富士見橋である。調査地点を図1に示す。

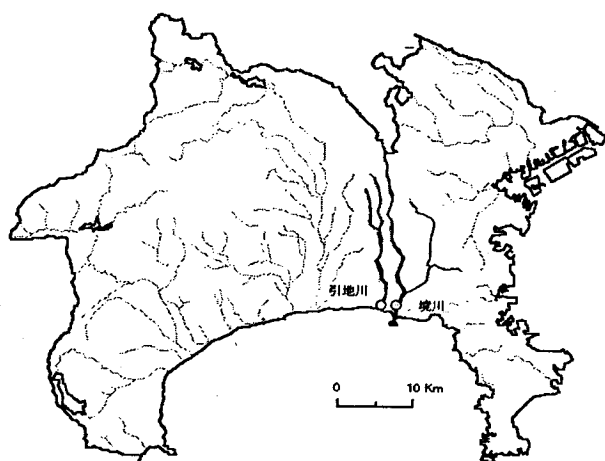


図1 調査地点

## 2.3 調査時期と試料

1回目の調査は平成11年1月19日に、2回目は3月23日に河川水と底質について行った。それぞれの日の天候は曇りと晴れであった。生物については各々の河川に生息するコイ(境川)とボラ(引地川)を4月13日に採取した。

## 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橋の上より表層水を採取した。n-ブチルベンゼン、スチレン及び1,2-ジブromo-3-クロロプロパン(VOC)は揮発性が高いので、試料ビンに満水にした後、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に直接抽出ビンに採取した。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の上よりエクスマンバージ採泥器で行い、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一夜放置した後均一にして試料とした。VOCとフタル酸エステルの試料はそれぞれ別に取り、そのまま試料とした。なお、それぞれの試料は別に水分含量を測定した。

生物試料は魚とし、境川はコイ、引地川はボラを採取した。農薬分析用の試料については魚体全てを用い、その他の項目の分析試料は魚体を解体し、筋肉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。

## 2.5 分析方法

分析方法は、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>4)</sup>に準じた。

## 3. 結果

### 3.1 河川水

河川水中からは、アルキルフェノール類(4-t-ブチルフェノール、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、ノニルフェノール)、ベンゾフェノン、ビスフェノールA、DBP及び農薬のペンタクロロフェノール、2,4-D、アトラジン、アラクロール、さらに17- $\beta$ -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環境庁と建設省の調査結果と比較して表2に示した。17- $\beta$ -エストラジオールが全国レベルより高かったが、これは両河川ともに下水処理場排水が流入するなど典型的な都市河川のためと考えられる。ビスフェノールAとDBPは全国レベルであったが、ノニルフェノールは全国レベルよりやや低かった。

表2 河川水に検出された物質の全国調査との比較

物質名	神奈川県		全 国				
	検出率	濃度範囲	環境庁		建設省**		
			年*	検出率	濃度範囲	検出率	濃度範囲
4-t-ブチルフェノール	3/4	<0.01-0.06	H10	30/100	<0.01 -0.72	1/10	<0.01 -0.01
4-n-ヘプチルフェノール	2/4	<0.01-0.02	H10	3/100	<0.01 -0.06	0/10	<0.01
ニルフェノール	4/4	0.18-1.1	H10	73/100	<0.05 -7.1	162/517	<0.1 -3
4-t-オクチルフェノール	3/4	<0.01-0.06	H10	58/100	<0.01 -1.4	7/517	<0.1 -0.8
4-n-オクチルフェノール	2/4	<0.01-0.01	H10	0/100	<0.01	0/517	<0.1
ベンゾフェノン	4/4	0.03-0.38	H10	12/100	<0.01 -0.09	5/10	<0.01 -0.02
ビスフェノール A	4/4	0.29-0.79	H10	68/100	<0.01 -0.88	256/517	<0.01 -1.4
ペンタクロロフェノール	2/4	<0.01-0.02	H 8	0/33	<2		
DBP	2/4	<0.5 -0.91	H10	9/100	<0.3 -2.3	108/517	<0.2 -1.3
2,4-D	2/4	<0.02-0.18	H 8	0/33	<0.2		
17-β-エストラジオール	4/4	0.1 -0.2	H10	62/100	<0.001-0.035	411/517	<0.0002-0.027

濃度の単位：μg/l

\*年 H10：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）

H8：化学物質環境調査結果（平成9年版化学物質と環境－平成9年12月）

\*\*建設省：平成10年度水環境における内分泌攪乱化学物質に関する実態調査結果

表3 底質に検出された物質の全国調査との比較

物質名	神奈川県		全 国				
	検出率	濃度範囲	環境庁		建設省***		
			年	検出率	濃度範囲	検出率	濃度範囲
4-t-オクチルフェノール	3/4	<5 - 35				5/20	<1- 22
4-t-ブチルフェノール	1/4	<5 - 6.5	H9*	0/168	<40	1/5	<1- 1.4
ニルフェノール	4/4	120 - 880	H9*	43/129	<150- 1,300	18/20	<3- 880
ベンゾフェノン	2/4	<1.5- 2.9				1/5	<1- 4.8
ビスフェノール A	3/4	<5 - 59	H8*	79/163	<5- 600	19/20	<0.2- 6.8
スチレン	2/4	<0.2- 2	H9*	0/33	<7.8		
DEHP	3/4	<25 -27,000	H8*	16/33	<150-22,000	19/20	<25-3500
DBP	3/4	<25 - 3,600	H8*	7/30	<140- 580	6/20	<25- 100
2,4-D	2/4	<1 - 8	H8*	0/33	<22		
trans-クロルデン	4/4	1 - 1.5	H9**	9/18	<0.007- 6.5		
cis-クロルデン	4/4	1.3- 2.1	H9**	6/18	<0.022- 5.93		
trans-ナクロル	2/4	<1 - 1.3	H9**	8/18	<0.015- 6.12		
ベンゾ(a)ピレン	2/4	<1.5- 34	H9**	15/18	<1- 1,500	4/5	<1- 39
17-β-エストラジオール	4/4	0.5- 2.9				11/20	<0.3- 1.4

濃度の単位：ng/g.dry

\*H9,H8：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）

\*\*H9：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）

\*\*\*建設省：平成10年度水環境における内分泌攪乱化学物質に関する実態調査結果（建設省）

4-n-オクチルフェノールは環境庁の調査では検出されずに本調査では2/4検出されているが、検出された濃度レベルが検出下限値の0.01 μg/lであり、環境庁の調査が水量の多い夏季で本調査が水量の少ない冬季であることのためと考えられる。

また、検出された物質はペンタクロロフェノールを除き、全て現在使用されている物質であった。ペンタクロロフェノールは現在使用されている殺菌剤のPCNBが環境中で代謝分解して生成<sup>9)</sup>したと思われる。

### 3.2 底質

底質には、アルキルフェノール類（4-t-ブチルフェノール、4-n-ヘプチルフェノール、4-t-オクチルフェノール、ニルフェノール）、ベンゾ(a)

ピレン、ベンゾフェノン、スチレン2量体、スチレン3量体、ビスフェノールA、n-ブチルベンゼン、スチレン、フタル酸エステル類（DEHP、DBP、フタル酸ジ-イソブチル、フタル酸ブチルベンジル）、農薬の2,4-D、trans-クロルデン、cis-クロルデン、trans-ノナクロル、HCB、さらに17-β-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、環境庁と建設省の調査結果と比較して表3に示した。両者に検出された物質はほぼ同レベルであるが、DBPが全国レベルより高く、ビスフェノールAとベンゾ(a)ピレンは低かった。また、スチレン及び2,4-Dが本調査で検出されて環境庁調査では検出されていないが検出された濃度が全て環境庁調査の検出下限値以下の値であり比較できない。

表4 生物に検出された物質の環境庁調査との比較

物質名	神奈川県		環境庁		
	検出率	濃度範囲	年	検出率	濃度範囲
PCB	2/2	16.9-42.7	H9*	45/70	<10-370
DEHP	1/2	<25- 49	H8**	9/27	<60-960
DBP	1/2	<25-340	H8**	9/30	<40-300
ヘキサクロロベンゼン	1/2	<1- 3.9	H8*	5/70	<1- 1
p,p'-DDD	2/2	1.3- 1.9	H9*	35/70	<1- 9
p,p'-DDE	2/2	6.4- 8.7	H9*	50/70	<1- 33
ディルドリン	2/2	3.2- 9.7	H9*	9/70	<1- 2
t-クロルデン	2/2	2.7- 6.5	H9*	11/70	<1- 2
c-クロルデン	2/2	15- 16	H9*	26/70	<1- 9
t-ナクロル	2/2	18- 19	H9*	34/70	<1- 11
c-ナクロル	2/2	3.5-3.8	H9*	19/70	<1- 5
トリプチルス*	1/2	<1- 6	H9*	13/70	<50-140

濃度の単位：ng/g

\*H9,\*H8：平成9年度、平成8年度生物モニタリング結果（化学物質と環境）

\*\*H8：平成8年度化学物質環境調査結果（化学物質と環境）

### 3.3 魚類

魚類には、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）、TBT、フタル酸エステル類（DEHP、DBP、フタル酸ジ-イソブチル）、HCB及び農薬のp,p'-DDD、p,p'-DDE、ディルドリン、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環境庁の調査結果と比較して表4に示した。調査地点が2地点と少ないので参考としての比較しかできないが、2地点ともに検出された物質について比較すると、ディルドリン、cis-クロルデン、trans-クロルデン及びtrans-ノナクロルが全国レベルよりやや高い傾向にあった。その他のものはほぼ全国レベルであった。

### 4. まとめ

環境ホルモン59物質について、河川水、底質及び魚類を対象として引地川と境川において調査を行った。

結果は、ほとんど環境庁の調査結果と同様の濃度レベルであった。河川水と底質においてはノンルフェノールと17-β-エストラジオールが全てに検出された。まだ国で公表されていない農薬につ

いては一部例外はあるものの、河川水にはアトジン等使用されている農薬が、底質と生物にはクロルデン等使用禁止となった残留性の高い有機塩素系の農薬が検出された。

### 参考文献

- 1) 田中宏明：水環境における内分泌攪乱化学物質の実態調査、水環境学会誌、22(8)629-632(1999)。
- 2) 環境庁水質保全局水質管理課：水環境中の内分泌攪乱化学物質（いわゆる環境ホルモン）実態概況調査（夏季）結果速報、(1998)
- 3) 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)
- 4) 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)
- 5) 伏脇裕一、田瀬則雄、古藤田一雄、浦野紘平：殺菌剤ペンタクロロニトロベンゼンの水系中での生分解特性、衛生化学、37(6)529-536(1991)。