

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

平成10年12月
環境庁水質保全局
水質管理課

目 次

	ページ
1 調査目的	1
2 調査内容	1
2.1.調査期間	1
2.2.調査箇所	1
2.3.調査対象項目	1
2.4.試料採取方法	1
(1) 試料ビン	1
(2) 採水方法	3
2.5.分析方法	4
3 試料採取状況	5
4 測定結果	6

1 調査目的

本調査は、「環境ホルモン緊急全国一斉調査」の一環として、公共用水域および地下水中の水質分析を行い、内分泌攪乱化学作用を有すると疑われる化学物質について、水環境中の存在状況の概況を把握しようとするものである。

以下は、本年8月～9月に採水を実施した調査結果を中間的に取りまとめたものである。

2 調査内容

2.1 調査期間

平成10年8月～9月

2.2 調査箇所

調査箇所は、河川については下流部の環境基準点から、湖沼については指定湖沼等の環境基準点から、地下水については農業地域、市街地および工業地域から、海域については閉鎖性水域の環境基準点から選定した。

水質調査箇所を表1に示す。調査地点は、河川で100地点、海域で17地点、湖沼で5地点および地下水で8地点、合計130地点である。

(位置図： 北海道 東北 関東 北陸 中部 近畿 中国 四国 九州 沖縄)

2.3 調査対象項目

調査対象項目を表2に示す。

2.4 試料採取方法

(1) 試料ビン

試料ビンはホウケイ酸ガラス製ビン(ねじ口式、内蓋はテフロン被膜されたもの)を用い、表3に示す洗浄処理を行い、不要な汚染を防ぐため試料採取時以外には開栓しないこととした。

表 2 調査対象項目

番号	SPEED '98	項目名	用途
1	2	ポリ塩化ビフェニール類(PCB)	熱媒体、ノンカーボン紙、電気製品
2	3	ポリ臭化ビフェニール類(PBB)	難燃剤
3	33	トリブチルスズ	船底塗料、魚網の防腐剤
4	34	トリフェニルスズ	船底塗料、魚網の防腐剤
5	36	アルキルフェノール類(C4-C9)	界面活性剤の原料、分解生成物
6	37	ビスフェノールA	樹脂の原料
7	38	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	プラスチックの可塑剤
8	39	フタル酸ブチルベンジル	プラスチックの可塑剤
9	40	フタル酸ジ-n-ブチル	プラスチックの可塑剤
10	41	フタル酸ジシクロヘキシル	プラスチックの可塑剤
11	42	フタル酸ジエチル	プラスチックの可塑剤
12	43	ベンゾ(a)ピレン	非意図的生成物
13	44	2,4-ジクロロフェノール	染料中間体
14	45	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	プラスチックの可塑剤
15	46	ベンゾフェノン	医療品合成原料、保香剤
16	47	4-ニトロトルエン	2,4-ジニトロトルエンなどの中間体
17	48	オクタクロロスチレン	有機塩素系化合物の副生成物
18	63	フタル酸ジペンチル	(我が国では生産されていない)
19	64	フタル酸ジヘキシル	(我が国では生産されていない)
20	65	フタル酸ジプロピル	(我が国では生産されていない)
21	66	スチレンの2及び3量体	スチレン樹脂の未反応物
22	67	n-ブチルベンゼン	合成中間体、液晶製造用
23	-	スチレンモノマー	プラスチック原料
24	-	17- -エストラジオール	人畜由来の女性ホルモン

備考

SPEED'98：「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 SPEED'98-」、環境庁、1998年5月。

表 3 試料ビンの洗浄方法

調査対象項目	洗浄方法
有機スズ化合物、 17- -エストラジオール	洗剤、水、1M塩酸 - メタノール、水、アセトンで洗浄した後、200 で2時間以上加熱。放冷後密栓。
n-ブチルベンゼン、 スチレンモノマー	洗剤、水、アセトン、ヘキサンの順に洗浄した後、200 で2時間以上加熱。窒素パージし放冷後密栓。
上記以外	洗剤、水、アセトン、ヘキサンの順に洗浄した後、200 で2時間以上加熱。放冷後密栓。

(2) 採水方法

採水は、ステンレス製のバケツ(麻ロープ付き)またはひしゃくを用いて表層水(水面より10cm程度下)を採水し、試料ビンに泡立えないように静かに均等に移した。満水にして、ビン内に空気が残らないように密栓した。フタル酸エステル類の採水においては素手で作業を行った。n-ブチルベンゼンおよびスチレンモノマー(以下、VOCと呼ぶ。)の採水では、揮発性が高いため、バケツに取った水に試料ビンを入れ静かにとるか、河川に直接試料ビンを入れ静かに採水し満水にして密栓した。

アルキルフェノール類、ビスフェノールおよびクロロフェノール類の試料ビンには試料水1L当たり1gのL-アスコルビン酸を加え固定処理を行った。採水量等を表4に示した。

表4 採水量等

調査対象項目	採水量	採水後の処理
ポリ塩化ビフェニール類(PCB) ポリ臭化ビフェニール類(PBB) 芳香族化合物	ガロンビン(3.5L) ×1本	密栓し遮光
アルキルフェノール類 ビスフェノールA クロロフェノール類	ガロンビン(3.5L) ×1本	L-アスコルビン酸で固定 (1g/L) 密栓し遮光
フタル酸エステル類 アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	VOC用ガラスビン (250ml) × 1本	密栓し遮光
スチレンモノマー n-ブチルベンゼン	VOC用ガラスビン (100ml) × 2本	密栓し遮光 チャック付きポリエチレン袋に入れる
有機スズ化合物 17-β-エストラジオール	ガラスビン(2L) ×2本	密栓し遮光
一般項目、予備	ガロンビン(3.5L) ×1本	密栓し遮光

備考

- ガロンビン : テフロン中蓋付き褐色ネジ口瓶
- VOC用ガラスビン : 4フッ化エチレン樹脂張りシリコーンゴム栓付き
スクリューキャップ用ネジ口ガラスビン
- ガラスビン : 広口共栓付き褐色ガラスビン

採水及び固定処理後は、密栓し外部環境からの対象物質の汚染を防止し、光分解を最小限にするため新しいアルミホイルで試料ビン全体を覆い遮光した。スチレンモノマー等の試料ビンについては、揮発性が高い対象物質であり外部からの汚染を防ぐためにチャック付きのポリエチレン袋に入れ保護した。

運搬に際しては、試料が凍らないように氷または保冷剤を用いて保冷し、クーラーボックスに入れビンの破損を防止する保護材をつめ運搬した。

2.5 分析方法

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」による。分析方法の概要および検出下限値を表5に示す。

表5 分析方法の概要および検出下限値

調査対象項目		分析方法の概要	検出下限値 ($\mu\text{g/L}$)
分析グループ	細目		
ポリ塩化ビフェニル類 (PCB)	1塩化物～10塩化物	ヘキサンで抽出後、脱水・濃縮してGC/MSで測定した。最終メスアップの色が著しく着色しているものはシリカゲルカートリッジカラム処理を行った。	0.01
ポリ臭化ビフェニル類 (PBB)	1臭化物～6臭化物 10臭化物		0.01 0.05
有機スズ化合物	トリブチルスズ トリフェニルスズ	塩酸酸性下、ヘキサンで抽出し、脱水・濃縮後プロピル化して、GC/MSで測定した。	0.01 0.01
アルキルフェノール類 (C4からC9)	4-t-ブチルフェノール 4-n-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 ノニルフェノール 4-t-オクチルフェノール 4-n-オクチルフェノール	pH3前後に調整後、塩化ナトリウムを加え、DCMで抽出し、脱水・濃縮してGC/MSで測定した。最終メスアップの色が著しく着色しているものはシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行った。	0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.05 0.01 0.01
芳香族炭化水素類	ベンゾ(a)ピレン ベンゾフルアン 4-ニトロルイン オクタクロスチレン スチレン2量体 スチレン3量体	塩化ナトリウムを加え、ヘキサンで抽出後、脱水・濃縮してGC/MSで測定した。スチレン3量体の一部の標準品が入手できないものは他の異性体等の相対感度を用いてGC/MSで測定した。	0.01 0.01 0.01 0.01 0.05 0.05
ビスフェノールA、 クロロフェノール類	ビスフェノールA 2,4-ジクロロフェノール	DCMで抽出し、脱水・濃縮後、トリメチルシリル化を行い、GC/MSで測定した。	0.01 0.01

調査対象項目		分析方法の概要	検出下限値 ($\mu\text{g/L}$)
分析グループ	細目		
フタル酸エステル類 アジピン酸ジ-2- エチルヘキシル	フタル酸ジ-1-ヒル	塩化ナトリウムを加え、 ヘキサンで抽出後、GC / MSで測定した。 アジピン酸ジ-2-エチルヘキシルに ついては、試薬ブランクが 大きいため、フタル酸エス テル類抽出液を測定した。	0.1
	フタル酸ジ-プロピル		0.1
	フタル酸ジ-n-ブチル		0.3
	フタル酸ジペンチル		0.1
	フタル酸ジヘキシル		0.1
	フタル酸ブチルベンジル		0.1
	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル		0.3
	フタル酸ジシクロヘキシル		0.1
	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル		0.05
	芳香族炭化水素類 (VOC)		n-ブチルベンゼン
スチレンモノマー		0.01	
人畜由来の女性ホル モン	17- β -エストロジオール	固層抽出後、加熱分解し、 メタノールに溶解して ELI SA 法で測定した。	0.001

3 試料採取状況

8月から9月にかけて、全国130地点の採水を実施した。
降雨、洪水の影響もあり、当初の予定の採水日に採水できなく延期した箇所もあった。

4 測定結果

4.1 留意点

今回調査対象とした、水環境中の内分泌攪乱作用を有すると疑われる化学物質の全国的な調査は、初めての試みであり、極めて低濃度の水質分析を行うものであることから、今回の調査結果については以下の点に十分留意する必要がある。

(1) 調査実施について

今回実施した調査は、水環境中の内分泌攪乱作用を有すると疑われる化学物質の実態を全国的に調査しようとする初めてのもので、8月から9月にかけて水質について実施したものである。水環境中の存在状況の把握に向けては、水質に加え、底質、水生生物についても調査を要するものと考えられる。

(2) 人畜由来の女性ホルモン(17-β-エストラジオール)

人畜由来の女性ホルモン(17-β-エストラジオール)の分析に用いた方法(ELISA法(酵素免疫測定法))は分析対象物質に対応する免疫反応を利用した分析方法であり、反応に伴う着色の濃度を吸光度計で測定することにより、物質の濃度を求めるものである。

この方法は、分析感度が良好で短時間に分析が可能であるものの、他の類似した物質とも反応(交差性反応)する可能性があることや、検量線が対数目盛であることなどから、測定値は多少の幅を含む可能性も考えられる。

(3) 精度管理について

今回の調査対象は極めて微量の物質の測定であること、また、これらの物質の中には身の回りで多く使用されている物質もあるため、分析機関で行った操作ブランク測定(当該物質を全く含まない試料の測定)においても検出されている物質もあることから、採水、運搬、分析の操作などの過程における混入が十分予想され、分析結果の値に影響の生じる可能性もある。

分析機関においても試料の取扱い等には十分留意し、分析精度の向上を目指したが、今後の調査実施に当たっては一層の精度管理が必要である。

(4) 今回、調査分析を行った物質は、内分泌攪乱作用を有すると疑われる化学物質であるが、攪乱作用の強弱やそのメカニズムについては必ずしも明らかになっていないため、今回の測定値自体の評価を行える状況にはない。

人や生態系への影響発生の可能性及びその防止対策を検討するにあたっては、科学的知見の充実に努めていく必要がある。

4.2 測定結果

全国130地点において実施した水質調査の測定結果を表6に示す。各調査地点ごとの測定結果を表7に示す。

ポリ塩化ビフェニール類、ポリ臭化ビフェニール類、4-n-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-オクチルフェノール、ベンゾ(a)ピレン、オクタクロロスチレン、スチレンの2量体、トリフェニルスズ、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジペンチル、フタル酸ジヘキシル、およびn-ブチルベンゼンは検出されなかった。

4-t- ブチルフェノール、ノニルフェノール、4-t- オクチルフェノール、ビスフェノール A、2,4- ジクロロフェノール、フタル酸ジ-2- エチルヘキシル、スチレンモノマーおよび17- β - エストラジオールは、130の調査地点の内10%以上の地点で検出された。

これらの内、検出箇所の割合が高かった主な物質は、上位からノニルフェノール(76%)、ビスフェノール A (68%)、4-t- オクチルフェノール(62%)、およびフタル酸-2-エチルヘキシル(55%) であり、最高検出濃度はそれぞれ7.1 μ g/L、0.94 μ g/L、1.4 μ g/L、9.9 μ g/Lであった。

なお、人畜由来の女性ホルモン(17- β - エストラジオール)については、61%から検出され、最高検出濃度は0.035 μ g/L であった。

表 6 測定結果

(ポリ塩化ビフェニール類)

調査対象物質	検出下限値以上を検出した地点数 / 調査地点数					範囲 (μ g/L)
	河川	海 域	湖 沼	地下水	全 体	
塩化ビフェニール	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.
二塩化ビフェニール	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.
三塩化ビフェニール	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.
四塩化ビフェニール	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.
五塩化ビフェニール	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.
六塩化ビフェニール	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.
七塩化ビフェニール	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.
八塩化ビフェニール	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.
九塩化ビフェニール	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.
十塩化ビフェニール	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.

(ポリ臭化ビフェニール類)

調査対象物質	検出下限値以上を検出した地点数 / 調査地点数					範囲 (μ g/L)
	河川	海 域	湖 沼	地下水	全 体	
臭化ビフェニール	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.
二臭化ビフェニール	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.
三臭化ビフェニール	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.
四臭化ビフェニール	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.
五臭化ビフェニール	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.
六臭化ビフェニール	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.
十臭化ビフェニール	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.

(有機スズ化合物)

調査対象物質	検出下限値以上を検出した地点数 / 調査地点数					範囲 (μ g/L)
	河川	海 域	湖 沼	地下水	全 体	
トリブチルスズ	0/100 (0%)	1/17 (6%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	1/130 (1%)	N.D. ~ 0.09
トリフェニルスズ	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.

(アルキルフェノール類)

調査対象物質	検出下限値以上を検出した地点数 / 調査地点数					範囲 (μ g/L)
	河川	海 域	湖 沼	地下水	全 体	
4-t-ブチルフェノール	30/100 (30%)	9/17 (53%)	4/5 (80%)	2/8 (25%)	45/130 (35%)	N.D. ~ 0.72
4-n-ブチルフェノール	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.
4-n-ペンチルフェノール	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.
4-n-ヘキシルフェノール	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.
4-n-ヘプチルフェノール	3/100 (3%)	0/17 (0%)	2/5 (40%)	0/8 (0%)	5/130 (4%)	N.D. ~ 0.06
ノニルフェノール	73/100 (73%)	15/17 (88%)	4/5 (80%)	7/8 (88%)	99/130 (76%)	N.D. ~ 7.1
4-t-オクチルフェノール	58/100 (58%)	13/17 (76%)	4/5 (80%)	6/8 (75%)	81 /130 (62%)	N.D. ~ 1.4
4-n-オクチルフェノール	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.

(芳香族化合物)

調査対象物質	検出下限値以上を検出した地点数 / 調査地点数					範囲 (μ g/L)
	河川	海 域	湖 沼	地下水	全 体	
ベンゾ(a)ピレン	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.
ベンゾフェノン	12/100 (12%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	12/130 (9%)	N.D. ~ 0.09
4 - ニトロ トルエン	1/100 (1%)	1/17 (6%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	2/130 (2%)	N.D. ~ 0.09
オクタクロロレ スチレン	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.
スチレンの2量体	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.
スチレンの3量体	6/100 (6%)	1/17 (6%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	7/130 (5%)	N.D. ~ 0.30

(ビスフェノールAびクロロフェノール類)

調査対象物質	検出下限値以上を検出した地点数 / 調査地点数					範囲 (μ g/L)
	河川	海 域	湖 沼	地下水	全 体	
ビスフェノールA	68/100 (68%)	14/17 (82%)	4/5 (80%)	2/8 (25%)	88/130 (68%)	N.D. ~ 0.94
2,4-ジクロロフェノール	14/100 (14%)	0/17 (0%)	1/5 (20%)	0/8 (0%)	15/130 (12%)	N.D. ~ 0.20

(フタル酸エステル等)

調査対象物質	検出下限値以上を検出した地点数 / 調査地点数					範囲 (μ g/L)
	河川	海 域	湖 沼	地下水	全 体	
フタル酸ジエチル	3/100 (3%)	2/17 (12%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	5/130 (4%)	N.D. ~ 1.1
フタル酸ジプロピル	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.
フタル酸ジ-n-ブチル	9/100 (9%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	9/130 (7%)	N.D. ~ 2.3
フタル酸ジペンチル	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.
フタル酸ジヘキシル	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.
フタル酸ブチルベンジル	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.
フタル酸ジ-2-エチル ヘキシル	57/100 (57%)	10/17 (59%)	1/5 (20%)	3/8 (38%)	71/130 (55%)	N.D. ~ 9.9
フタル酸ジシクロヘキシル	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.
アジピン酸 ジ-2-エチルヘキシル	1/100 (1%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	2/8 (25%)	3/130 (2%)	N.D. ~ 0.07

(VOC)

調査対象物質	検出下限値以上を検出した地点数 / 調査地点数					範囲 (μ g/L)
	河川	海 域	湖 沼	地下水	全 体	
n-ブチルベンゼン	0/100 (0%)	0/17 (0%)	0/5 (0%)	0/8 (0%)	0/130 (0%)	N.D.
スチレンモノマー	11/100 (11%)	3/17 (18%)	0/5 (0%)	6/8 (75%)	20/130 (15%)	N.D. ~ 1.0

(人畜由来の女性ホルモン)

調査対象物質	検出下限値以上を検出した地点数 / 調査地点数					範囲 (μ g/L)
	河川	海 域	湖 沼	地下水	全 体	
17 β -エストラジオール	62/100 (62%)	10/17 (59%)	4/5 (80%)	3/8 (38%)	79/130 (61%)	N.D. ~ 0.035