

平成13年度 水環境中の内分泌攪乱化学物質
(いわゆる環境ホルモン)実態調査結果の概要

平成14年度10月

環境省環境管理局
水環境部企画課

平成13年度 水環境中の内分泌攪乱化学物質 (いわゆる環境ホルモン)実態調査結果の概要

1 調査目的

水環境に係る内分泌攪乱化学物質の科学的知見の集積を図るため、公共用水域の水質、底質及び地下水における内分泌攪乱化学物質の存在状況について調査するものである。

2 調査内容

(1) 調査期間

調査期間は、平成13年11月12日～平成14年3月22日とし、平成13年12月2日～平成14年3月13日の間に検体採取を行った。

(2) 調査対象及び調査項目

調査対象及び調査項目は表2-1に示すとおりである。調査対象は公共用水域である河川、湖沼、海域及び地下水の水質、底質とした。

表2-1(1) 調査対象及び調査項目

調査対象		調査項目	
		内分泌攪乱化学物質項目	関連調査項目
河川、海域、湖沼、地下水	水質	23物質	pH、BOD(河川、地下水、COD、DO、SS)
	底質	23物質	強熱減量、検体搬入時の状況

表2-1(2) 調査対象項目(内分泌攪乱化学物質項目)

番号	SPEED98*	物質名	用途等*
1	2	ポリ塩化ビフェニール類(PCB)	熱媒体、ノカーボン紙、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)	界面活性剤の材料、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	国内では未生産
19	64	フタル酸ジヘキシル	国内では未生産
20	65	フタル酸ジ-n-プロピル	国内では未生産
21	—	17 α -エストラジオール	人畜由来の女性ホルモン
22	—	17 β -エストラジオール	人畜由来の女性ホルモン
23	—	エチニルエストラジオール	経口避妊薬

*：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—環境ホルモン総合計画 SPEED '98—環境庁、2000年11月版より引用

(3) 調査地点

調査地点は、表2-2に示すとおりである。

水質調査地点は、環境基準点を基本とし、都道府県政令指定都市毎に2地点ずつ選定した。河川：下流部の環境基準点124地点、湖沼：指定湖沼等の環境基準点6地点、海域：閉鎖性水域の環境基準点17地点、地下水：農業地域、市街地、工業地域24地点の合計171地点とした。

底質調査地点は、平成10年度の調査において、何らかの物質が比較的高濃度で検出された地点を選定した。河川：下流部の環境基準点33地点、湖沼：指定湖沼等の環境基準点4地点、海域：閉鎖性水域の環境基準点11地点の合計48地点において底質調査を実施した。

表2-3 調査地点数

	公共用水域			地下水	合計
	河川	湖沼	海域		
水質	124 地点	6 地点	17 地点	24 地点	171 地点
底質	33 地点	4 地点	11 地点	—	48 地点

3 調査方法

(1) 試料採取

試料採取は各自治体によって行われた。検体採取等にかかわる容器等は分析機関から各自治体に発送し、各自治体によって採取後、検体は冷蔵宅配便により分析機関に返送された。

① 採取瓶

ア 水質

採取瓶は光による分解を最小限にするために3L褐色ビンを使用し、水道水、純水、アセトンで洗浄した後、200℃で2時間加熱処理したものをを用いた。

また、フタル酸エステル類の容器には100mL三角フラスコを使用し、クリーンルーム内において水道水、純水、アセトン、ヘキサンで洗浄した後、200℃で2時間加熱処理したものをを用いた。100mL三角フラスコは外部環境からの汚染を防止するため、容器全体をアルミホイルで覆った。

イ 底質

採取瓶は光分解を最小限にするために280ccステンレス缶を使用し、水道水、純水、アセトンで洗浄した後、200℃で2時間処理したものをを用いた。ステンレス缶は外部環境からの汚染を防止するため、フッ素樹脂シールテープで密封した。

② 採取方法

外部からの汚染を最小限にするため、採取は基本的に素手でを行った。表3-1に各調査項目に対する採取量を示した。

表3-1 調査項目に対する採取量

調査項目		採取容器	採取量
水質	内 分 泌 攪 乱 化 学 物 質 項 目 関 連 調 査 項 目	フタル酸エステル類*1)	100mL 三角フラスコ
		アルキルフェノール類 エストラジオール類*2)	3L 褐色瓶
		その他の項目	3L 褐色瓶
		pH、BOD(COD)、SS	3L ポリ瓶
		DO	DO ガラス瓶
底質	全ての項目	280cc ステンレス缶	280cc × 2

*1)表 2.2.1(2)に示した番号7~11、18~20 の物質

*2)表 2.2.1(2)に示した番号 21~23 の物質

(2)分析方法

① 水 質

分析方法は環境庁水質保全局水質管理課編「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)(平成10年10月)」、「要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)(平成11年12月)」をもとに行った。分析方法の概要を表 2.5.1 に示す。

表3-2(1) 内分泌攪乱化学物質項目(水質)分析方法概要及び検出下限値

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		
ポリ塩化ビフェニール類 (PCB)	1 塩化物~10 塩化物	ヘキサンで抽出、脱水・濃縮後、多層シリカゲルカラムで精製し GC/HRMS で測定した。	0.01 ng/L
多環芳香族炭化水素類	ベンゾ[a]ピレン	ヘキサンで抽出、脱水・濃縮後、GC/MS で測定した。	0.01
	ベンゾフェノン		0.01
	4-ニトロトルエン		0.01
	オクタクロロスチレン		0.01
ポリ臭化ビフェニール類 (PBB)	1 臭化物~6 臭化物		0.01
	10 臭化物		0.05
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル			0.01
有機スズ化合物	トリブチルスズ	酸性条件下ヘキサンで抽出、脱水・濃縮後、プロピル化し GC/MS で測定した。	0.002
	トリフェニルスズ		0.001
アルキルフェノール類 (C4 から C9)	4- <i>t</i> -ブチルフェノール	酸性条件下ジクロロメタンで抽出、脱水・濃縮後、GC/MS で測定した。	0.01
	4- <i>n</i> -ブチルフェノール		0.01
	4- <i>n</i> -ペンチルフェノール		0.01
	4- <i>n</i> -ヘキシルフェノール		0.01
	4- <i>n</i> -ヘプチルフェノール		0.01
	ノニルフェノール		0.1
	4- <i>t</i> -オクチルフェノール		0.01
	4- <i>n</i> -オクチルフェノール		0.01
ビスフェノール A		酸性条件下ジクロロメタンで抽出、脱水・濃縮後、TMS 化し GC/MS で測定した。	0.01
クロロフェノール類	2,4-ジクロロフェノール		0.01

表3-2(2) 内分泌攪乱化学物質項目(水質) 分析方法概要及び検出下限値

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		
フタル酸エステル類	フタル酸ジエチル	ヘキサンで抽出し、GC/MS で測定した。	0.1
	フタル酸ジ- <i>n</i> -プロピル		0.1
	フタル酸ジ- <i>n</i> -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
エストラジオール類	17 β -エストラジオール	固相抽出後、濃縮乾固し、PFBB 化、ついで TMS 化を行いシリカゲルカラムで精製し GC/NCI-MS で測定した。	0.0001
	17 α -エストラジオール		0.0001
	エチニルエストラジオール		0.0001

② 底質

分析方法は環境庁水質保全局水質管理課編「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)(平成 10 年 10 月)」、「要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)(平成 11 年 12 月)」をもとにして行った。分析方法の概要を表に示す。

表3-3(1) 内分泌攪乱化学物質項目(底質)分析方法の概要及び検出下限値

調査対象項目		分析方法の概要	検出下限値 ($\mu\text{g/kg}$)
分析グループ	細目		
ポリ塩化ビフェニール類(PCB)	1 塩化物~10 塩化物	アルカリ分解後、水/ヘキサンの順で抽出、硫酸洗浄・水洗浄した後、脱水・濃縮後、シリカゲルカラムで精製し GC/HRMS で測定した。	0.01
多環芳香族炭化水素類(1)	オクタクロロステレン	アセトンで抽出後、塩化ナトリウム水溶液を加えてヘキサンで抽出、脱水・濃縮後、フロリジルカラムで精製し GC/MS で測定した。	2
ポリ臭化ビフェニール類(PBB)	1 臭化物~6 臭化物 10 臭化物		2 10
有機スズ化合物	トリブチルスズ トリフェニルスズ	塩酸含有メタノール/酢酸エチル混合溶媒で抽出、塩化ナトリウム水溶液を加えて酢酸エチル/ヘキサン混合液で抽出後、イオン交換カラムで精製、濃縮後プロピル化し、ヘキサンで抽出後 GC/MS で測定した。	0.2 0.1
アルキルフェノール類 (C4 から C9)	4- <i>t</i> -ブチルフェノール	アセトンで抽出後、塩化ナトリウム水溶液を添加し、ジクロロメタンで抽出した後、ジクロロメタン層を脱水・濃縮し、シリカゲルカラムで精製した後 TMS 化して GC/MS で測定した。	1.5
	4- <i>n</i> -ブチルフェノール		1.5
	4- <i>n</i> -ペンチルフェノール		1.5
	4- <i>n</i> -ヘキシルフェノール		1.5
	4- <i>n</i> -ヘプチルフェノール		1.5
	ノニルフェノール		15
	4- <i>t</i> -オクチルフェノール		1.5
	4- <i>n</i> -オクチルフェノール		1.5
ビスフェノール A			5
クロロフェノール類	2,4-ジクロロフェノール		5
多環芳香族炭化水素類(2)	ベンゾ[a]ピレン	アルカリ分解後、ヘキサンで抽出し、脱水・濃縮後、シリカゲルカラムで精製し、GC/MS で測定した。	1
多環芳香族炭化水素類(3)	ベンゾフェノン	水蒸気蒸留し、塩化ナトリウムを添加したのち、ヘキサンで抽出、脱水・濃縮後、GC/MS で測定した。	1
	4-ニトロトルエン		1

表3-3(2) 内分泌攪乱化学物質項目(底質)分析方法の概要及び検出下限値

調査対象項目		分析方法の概要	検出下限値 ($\mu\text{g/kg}$)
分析グループ	細目		
フタル酸エステル類	フタル酸ジエチル	塩化ナトリウム水溶液、アセトニトリルを加え、ヘキサン抽出し、脱水・濃縮後フロリジルカラムで精製し GC/MS で測定した。	10
	フタル酸ジ- <i>n</i> -プロピル		10
	フタル酸ジ- <i>n</i> -ブチル		25
	フタル酸ジペンチル		10
	フタル酸ジヘキシル		10
	フタル酸ブチルベンジル		10
	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル		25
	フタル酸ジシクロヘキシル		10
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル		10
エストラジオール類	17 β -エストラジオール	メタノール/pH5 酢酸緩衝液(9/1)で抽出、メタノール/ヘキサン分配後 C18 及びフロリジルカラムで精製、PFBB 化し、フロリジルカラムで精製後、TMS 化し GC/NCI-MS で測定した。	0.01
	17 α -エストラジオール		0.01
	エチニルエストラジオール		0.01

4. 調査結果

全国 171 地点で実施した内分泌攪乱化学物質項目(水質)測定結果の概要を表4-1～表4-8に示した。

表4-1 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 (ng/L)
	河川	湖沼	海域	地下水	全体	
塩化ビフェニール	1/124 (0.8%)	0/6 (0.0%)	0/17 (0.0%)	1/24 (4.2%)	2/171 (1.2%)	N.D.~ 1.3
二塩化ビフェニール	23/124 (18.5%)	0/6 (0.0%)	4/17 (23.5%)	2/24 (8.3%)	29/171 (17.0%)	N.D.~ 5.3
三塩化ビフェニール	78/124 (62.9%)	5/6 (83.3%)	14/17 (82.4%)	5/24 (20.8%)	102/171 (59.6%)	N.D.~ 35
四塩化ビフェニール	68/124 (54.8%)	4/6 (66.7%)	12/17 (70.6%)	4/24 (16.7%)	88/171 (51.5%)	N.D.~ 27
五塩化ビフェニール	56/124 (45.2%)	3/6 (50.0%)	8/17 (47.1%)	2/24 (8.3%)	69/171 (40.4%)	N.D.~ 8.1
六塩化ビフェニール	57/124 (46.0%)	3/6 (50.0%)	9/17 (52.9%)	1/24 (4.2%)	70/171 (40.9%)	N.D.~ 1.9
七塩化ビフェニール	14/124 (11.3%)	0/6 (0.0%)	3/17 (17.6%)	0/24 (0.0%)	17/171 (9.9%)	N.D.~ 0.48
八塩化ビフェニール	4/124 (3.2%)	0/6 (0.0%)	1/17 (5.9%)	0/24 (0.0%)	5/171 (2.9%)	N.D.~ 0.1
九塩化ビフェニール	1/124 (0.8%)	0/6 (0.0%)	0/17 (0.0%)	0/24 (0.0%)	1/171 (0.6%)	N.D.~ 0.01
十塩化ビフェニール	2/124 (1.6%)	0/6 (0.0%)	0/17 (0.0%)	0/24 (0.0%)	2/171 (1.2%)	N.D.~ 0.04
ポリ塩化ビフェニール類 合計	92/124 (74.2%)	5/6 (83.3%)	15/17 (88.2%)	7/24 (29.2%)	119/171 (69.6%)	N.D.~ 74