

環境研資料

No. 149

横浜市内河川・海域における
環境ホルモン実態調査報告書

2003年3月

横浜市環境科学研究所

はしがき

米国のコルボーン博士は、平成 8 年に幾つかの人工化学物質が内分泌攪乱作用をもつ疑いのあることを指摘した著書「Our Stolen Future」(日本では 1997 年に「奪われし未来」)を出版しました。これを契機として、日本でも内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)問題が大きく取り上げられました。平成 10 年 5 月に環境庁(現・環境省)は環境ホルモン戦略計画 SPEED'98 をまとめ、環境ホルモンの疑いがある 67 物質を公表するとともに、全国的な環境汚染実態調査を開始しました。

横浜市においても、環境ホルモン問題に対処するため、横浜市ダイオキシン類・環境ホルモン等調査検討委員会の意見を踏まえて、市内の水域における環境ホルモンの汚染状況を早急に把握し、その結果を市民に公表することとしました。その内容は、環境ホルモンの疑いがある物質を対象に平成 11 年度から 3 ヶ年計画で毎年 20 物質程度の割合で優先順位をつけて、環境調査を行うものです。本報告書は、この環境調査の結果をまとめたものです。

本報告書の構成は、第 1 章で横浜市内水域における環境調査の結果をまとめ、環境省の全国一斉調査や他自治体の調査結果との比較を行いました。第 2 章では、環境調査結果のうち PCB の測定結果について、ケミカルマスバランス(CMB)法などを適用し PCB の起源推定を検討しました。最後の第 3 章では、ノニルフェノールとオクチルフェノールが環境ホルモンと確定されたことや環境ホルモンによる生態影響のリスク評価、そして P R T R と関連しての有害化学物質対策など今後の課題についても検討しました。

本報告書は、横浜市ダイオキシン類・環境ホルモン等調査検討委員会をはじめ様々な機関・研究者の協力・助言を得てできあがったものです。ここで得られた成果が環境ホルモン対策に活用され、生態系を含めたより良い環境作りの一助になれば幸いと存じます。関係各位のご高覧に供し、ご意見、ご批判をいただき、調査研究内容をさらに充実させていきたいと考えております。

平成 15 年 3 月

横浜市環境科学研究所長

平 本 俊 明

目 次

はしがき

第1章 環境ホルモン実態調査

1 - 1	はじめに	1
1 - 2	調査方法	2
1 - 3	水質調査結果	5
1 - 4	底質調査結果	11
1 - 5	調査地点別の比較	15

第2章 PCBの起源推定

2 - 1	はじめに	20
2 - 2	ケミカルマスバランス(CMB)法等を用いた解析方法	21
2 - 3	水質のPCBの起源	26
2 - 4	底質のPCBの起源	30
2 - 5	水質と底質の同族体組成の違い	34
2 - 6	PCB生産量割合との比較	35

第3章 今後の課題

3 - 1	はじめに	40
3 - 2	国の動向	40
3 - 3	生態系への影響評価	41
3 - 4	下水処理水への対応	42
3 - 5	環境調査の位置付け	42

第1章 環境ホルモン実態調査

1-1 はじめに

人や野生生物の内分泌作用を攪乱し、生殖等に悪影響を与える内分泌攪乱化学物質(以下、環境ホルモンと略す)による環境汚染は、科学的には未解明な点が多く残されているものの、生物生存の基本条件に関わるものとして環境保全上の重要な課題となっている¹⁾。

環境省は、平成10年5月に環境ホルモン問題についての対応方針等を収録した「環境ホルモン戦略計画 SPEED'98」を策定した¹⁾。この報告書には「環境ホルモンと疑われる化学物質」として67物質がリストアップされ、この67物質を中心に、水質、底質、土壌等の全国一斉調査が実施されている^{2,3,4,5)}。平成12年11月には、新しい知見等を基に「環境ホルモンと疑われる67化学物質」からスチレン2量体・3量体及びn-ブチルベンゼンが除かれ65物質になり、また、リスク評価を進める方針等が盛り込まれた「SPEED'98、2000年11月版」が公表された⁶⁾。リスク評価については、平成12年度から優先順位をつけて3カ年で実施するとされ、現段階ではノニルフェノール、オクチルフェノール、トリブチルスズの3物質について「環境ホルモンである」と確定されている^{7,8,9)}。

横浜市においては、環境ホルモン問題について適切な対応を図る必要があることから、平成10年8月に「横浜市ダイオキシン類・環境ホルモン調査検討委員会」を設置し、本市が取り組むべき課題等を検討している。その中で、当研究所では、市内水域の環境ホルモン濃度実態を把握することを目的に、市内河川・海域の水質と底質について、環境ホルモンと疑われている61物質を対象に平成11年度から3カ年計画で環境調査を実施した。調査内容及び結果については、年度ごとに上記の調査検討委員会において検討した後、公表している。横浜市及び環境省の環境ホルモン問題についての取り組みの年次経過を表1-1に示した。

表1-1 環境ホルモン問題についての取り組み

年度	横浜市	環境省
1998	・「横浜市ダイオキシン類・環境ホルモンの調査検討委員会」設置	・「環境ホルモンの戦略計画 SPEED'98」発表 ・「環境ホルモンの疑われる67物質」掲示 ・全国一斉調査開始
1999	・市内の環境ホルモンの実態調査(第1回)実施	
2000	・第1回実態調査結果公表 ・第2回実態調査実施	・環境ホルモンの疑われる物質[65物質]に変更 ・リスク評価開始[12物質]
2001	・第2回実態調査結果公表 ・第3回実態調査実施 (モニタリング物質選定)	・ノニルフェノール、トリブチルスズ「環境ホルモンの」と確定 ・リスク評価[8物質追加]
2002	・第3回実態調査結果公表 (モニタリング開始)	・オクチルフェノール「環境ホルモンの」と確定 ・リスク評価[8物質追加]

1 - 2 調査方法

1 - 2 - 1 調査対象物質

調査対象物質を表 1 - 2 に示す。調査対象物質は「環境ホルモン戦略計画 SPEED '98」に挙げられている「環境ホルモンと疑われる 67 化学物質」の中から分析困難物質等を除いた 60 物質、及び人畜由来の女性ホルモンである 17 - エストラジオール 1 物質を加えた計 61 物質とした。17 - エストラジオールは高いホルモン活性を有し、下水処理場等を通じて環境中に排出されるため環境ホルモン全国一斉調査^{2,3,4)}でも調査対象となっており、本調査でも対象とした。なお、物質数については「SPEED '98」で割り付けられた番号を基準として計数している。

本調査は、環境省及び建設省が実施した全国一斉調査^{2,10)}の検出結果等を参考に、調査対象 61 物質に優先順位を付け、平成 11 年度から約 20 物質/年の割合で、3 カ年計画で実施した(表 1 - 2)。第 1 回調査(平成 11 年度)は、全国一斉調査結果^{2,10)}での検出割合が高く、現在も使用されている物質を調査対象とした。但し、農薬については、当時、全国一斉調査結果が未発表だったため、神奈川県内で出荷量の多い物質¹¹⁾を選択した。第 2 回調査(平成 12 年度)では、全国一斉調査^{2,3)}で検出された物質のうち、平成 11 年度に未調査の物質を対象に実施した。従って、第 3 回調査(平成 13 年度)では、全国一斉調査²⁾で不検出の物質が調査対象となっている。調査対象物質のうち、PCB については 1 塩化から 10 塩化ビフェニル類まで同族体ごとに測定し、DDT、DDE 及び DDD については全国一斉調査³⁾で検出された p,p' 体のみ、スチレン 2 量体・3 量体は 11 種ある異性体のうち全国一斉調査²⁾で検出された 7 種の異性体のみ測定した。

調査対象としたトリブチルスズ及びトリフェニルスズについては、環境省が従来から調査している「化学物質等検討調査」の一環として実施したため、調査内容及び結果等については別報で報告した¹²⁾。

1 - 2 - 2 調査地点

調査地点は、公共用水域測定計画で設けられている調査地点の中から選定した。河川については、市内を代表する各河川から 1 地点程度の計 6 地点を選定した。海域については、従来から化学物質を調査している横浜港内、河川影響が大きい鶴見川河口先、及び比較的汚染が少ないと考えられる平潟湾沖の 3 地点を選定した(図 1 - 1)。

1 - 2 - 3 調査時期

水質調査は夏季(8月)と冬季(12月)の年 2 回実施し、底質調査は冬季(12月)のみ実施した。但し、農薬については、使用時期が夏季中心と考えられることから夏季(8月)のみの 1 回とした。また、PCB については夏季の調査は行わず、冬季に水質と底質を同時に調査した。

各年度の試料採取日を表 1 - 3 に示す。採取日については、測定データが相互に活用できるよう公共用水域測定計画と同一採取日とした。

表1 - 2 調査対象物質

通し 番号	SPEED' 98 番号	物質名	用途	調査年度			検出下限値	
				11年度	12年度	13年度	水質(μg/l)	底質(μg/kg)
1	2	ポリ塩化ビフェニル(PCB)	熱媒体, 電気製品				0.00001	0.001
2	4	ヘキサクロロベンゼン(HCB)	農薬, 有機合成原料				0.05	10
3	5	ペンタクロロフェノール(PCP)	農薬, 防腐剤				0.05	10
4	6	2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸	農薬				0.05	10
5	7	2,4-ジクロロフェノキシ酢酸	農薬				0.05	5
6	8	アミトロール	農薬, 樹脂の硬化剤				1	1
7	9	アトラジン	農薬				0.1	0.5
8	10	アラクロール	農薬				0.1	0.5
9	11	シマジン	農薬				0.1	0.5
10	12	ヘキサクロロシクロヘキサン	農薬				0.05	10
		エチルパラチオン	農薬				0.05	20
11	13	カルバリル	農薬				0.01	0.5
12	14	trans-クロルデン, cis-クロルデン	農薬				0.05	10
13	15	オキシクロルデン	クロルデンの代謝物				0.05	10
14	16	trans-ノナクロル	農薬				0.05	10
15	17	1,2-ジプロモ-3-クロロプロパン	農薬				0.05	5
16	18	p,p- DDT	農薬				0.05	5
17	19	p,p- DDE, p,p- DDD	農薬(DDTの代謝物)				0.05	5
18	20	ケルセソ	農薬				0.1	5
19	21	アルドリン	農薬				0.05	10
20	22	エンドリン	農薬				0.05	10
21	23	ディルドリン	農薬				0.05	20
22	24	エンドスルファン(ベンゾエピン)	農薬				0.1	5
23	25	ヘプタクロル	農薬				0.05	10
24	26	ヘプタクロルエポキシド	ヘプタクロルの代謝物				0.05	10
25	27	マラチオン	農薬				0.1	0.5
26	28	メソミル	農薬				0.03	2
27	29	メトキシクロル	農薬				0.05	5
28	31	ニトロフェン	農薬				0.05	10
29	33	トリブチルスズ	船底塗料, 漁網の防腐剤				0.002	0.1
30	34	トリフェニルスズ	船底塗料, 漁網の防腐剤				0.001	0.1
31	35	トリフルラリン	農薬				0.1	0.5
32	36	ノニルフェノール	界面活性剤の原料				0.1	50
		ブチルフェノール	"				0.01	5
		オクチルフェノール	"				0.01	5
		ヘプチルフェノール	"				0.01	5
		ヘキシル, ベンチルフェノール類	"				0.01	1.5
33	37	ビスフェノールA	樹脂の原料				0.01	5
34	38	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	プラスチックの可塑剤				0.5	25
35	39	フタル酸ブチルベンジル	プラスチックの可塑剤				0.1	10
36	40	フタル酸ジ-n-ブチル	プラスチックの可塑剤				0.5	25
37	41	フタル酸ジシクロヘキシル	プラスチックの可塑剤				0.1	10
38	42	フタル酸ジエチル	プラスチックの可塑剤				0.1	10
39	43	ベンゾ(a)ピレン	非意図的生成物				0.01	1
40	44	2,4-ジクロロフェノール	染料中間体				0.01	5
41	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				0.1	10
42	46	ベンゾフェノン	医薬品合成原料, 芳香剤				0.01	1

43	47	4-ニトロトルエン	2,4-ジニトロトルエンの中間体				0.01	1
44	48	オクタクロロステレン	有機塩素系化合物の副生成物				0.01	2
45	50	ベノミル(カルベンダジム)	農薬				0.1	2
46	52	マンゼブ(マンコゼブ)	農薬				0.2	10
47	53	マンネブ	農薬				0.2	10
48	55	メトリブジン	農薬				0.05	10
49	56	シペルメトリン	農薬				0.1	10
50	57	エスフェンバレレート	農薬				0.05	10
51	58	フェンバレレート	農薬				0.01	0.5
52	59	ペルメトリン	農薬				0.01	0.5
53	60	ピンクロゾリン	農薬				0.05	20
54	61	ジネブ	農薬				0.2	10
55	62	ジラム	農薬				0.2	10
56	63	フタル酸ジベンチル	日本では生産されていない				0.1	10
57	64	フタル酸ジヘキシル	日本では生産されていない				0.1	10
58	65	フタル酸ジプロピル	日本では生産されていない				0.1	10
59	66	スチレン2量体, スチレン3量体 ¹⁾	スチレン樹脂の未反応物				0.01	1
60	67	n-ブチルベンゼン ¹⁾	液晶製造用				0.01	1
61	-	17-エストラジオール	女性ホルモン				0.0028	0.0048

1)スチレン2量体, 3量体及びn-ブチルベンゼンは, 本調査の計画策定後に「SPEED'98, 2000年11月版」(環境省)において, 環境ホルモンと疑われる物質リストから除外されている。

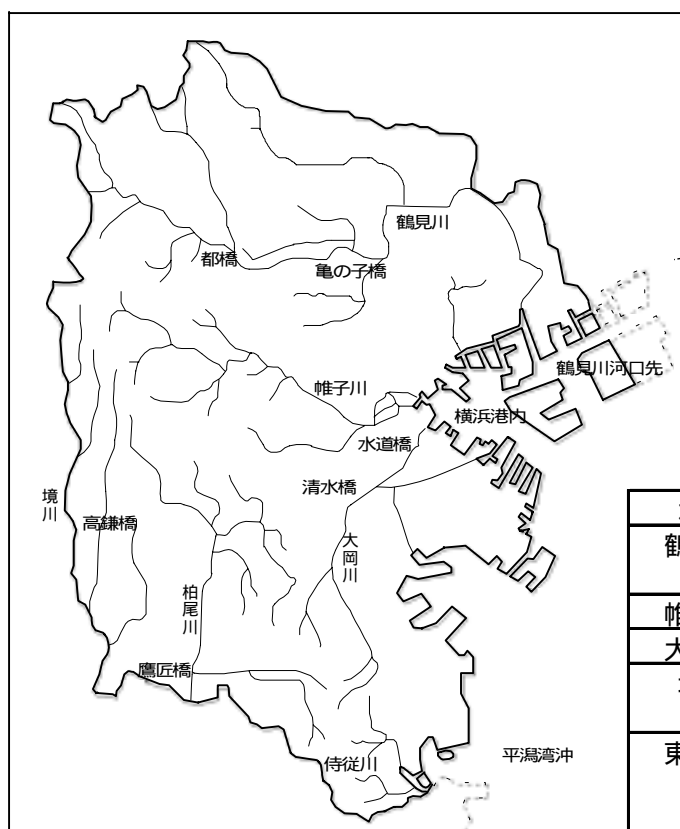


図1-1 調査地点

水域	河川	測定地点
鶴見川	鶴見川	亀の子橋
	恩田川	都橋
帷子川	帷子川	水道橋
大岡川	大岡川	清水橋
境川	境川	高鎌橋
	柏尾川	鷹匠橋
東京湾	(海域)	鶴見川河口先
		横浜港内
		平潟湾

表1 - 3 試料採取日

調査時期		試料採取日	
		亀の子橋, 都橋, 水道橋, 清水橋 鶴見川河口先, 横浜港内, 平潟湾沖	高鎌橋, 鷹匠橋
第1回	夏季	平成11年8月3日	平成11年8月10日
	冬季	12月1日	12月8日
第2回	夏季	平成12年8月1日	平成12年8月9日
	冬季	12月5日	12月13日
第3回	夏季	平成13年8月1日	平成13年8月8日
	冬季	12月4日	12月11日

1 - 2 - 4 分析方法

試料採取及び分析方法については、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」¹³⁾(環境省)に記載されている方法に準じて行った。17 - エストラジオールについては、調査暫定マニュアルには機器分析法(GC/MS)と酵素免疫法(ELISA法)とが記載されているが、本調査では平成10年度全国一斉調査²⁾(環境省)で用いられた酵素免疫法を用いて分析した。調査対象物質の検出下限値は表1 - 2に示す。強熱減量については、「底質調査方法」¹⁴⁾に記載されている分析法に準じて求めた。なお、試料採取及び一部の物質の分析は、委託により行った。

1 - 3 水質調査結果

1 - 3 - 1 検出物質

水質から検出された物質を表1 - 4に示す。調査対象とした61物質のうち、水質からは12物質が検出された。そのうち、全調査地点から検出された物質はPCB、ビスフェノールA及び17 - エストラジオールであり、調査地点の半数(5地点)以上から検出された物質はノニルフェノール、オクチルフェノール、ブチルフェノール、ベンゾフェノン及びスチレン3量体である。高い検出割合を示した物質(PCB、ビスフェノールA、17 - エストラジオール、ノニルフェノール、オクチルフェノール、ベンゾフェノン)については、グラフ化したものを図1 - 2に示した。

全調査地点から検出された物質についてみると、PCBは水質環境基準があり「検出されないこと(<0.0005mg/l)」とされているが、本調査では0.0011µg/l~0.0023µg/lの範囲で全調査地点から検出された。これは、本調査の分析法が従来の検出下限(0.0005mg/l)より低い濃度(0.00001µg/l)まで測定可能なため、検出可能になったと考えられる。PCBについては、第2章において各同族体の結果等を詳細に述べる。ビスフェノールAは、水道橋地点において夏季に0.46µg/lと、他の調査地点の検出濃度0.01µg/l~0.16µg/lに比べ高い濃度で検出された。しかし、冬季の調査では0.04µg/lと他の調査地点と同程度であったことから、夏季の値は一過性のものである可能性が考えられた。このことは、1-3-3で述べるCODとの相関からも支持できると考えられた。17 - エストラジオールは、0.003µg/l~0.0049µg/lの範囲で検出された。17 - エストラジオールの分析に用いたELISA法は、河川水等の環

表1 - 4 水質調査結果(1)

(単位 $\mu\text{g/l}$)

SPEED 番号	物質名	調査 時期	鶴見川		帷子川	大岡川	境川		東京湾		
			龜の子橋	都橋	水道橋	清水橋	高鎌橋	鷹匠橋	鶴見川河口	横浜港内	平潟湾沖
2	PCB合計	冬季	0.0015	0.0012	0.0017	0.0011	0.0012	0.0017	0.0019	0.0023	0.0011
13	カルバリル	夏季	0.01	nd	0.01	nd	nd	0.01	nd	nd	nd
32	トリブチルスズ	冬季	NT	nd	NT	NT	NT	NT	0.003	0.003	0.005
36	ノニルフェノール	夏季	0.5	0.2	0.4	0.1	0.2	0.4	0.2	nd	nd
		冬季	0.3	0.1	nd	nd	0.4	0.4	nd	nd	nd
	4-t-オクチルフェノール	夏季	0.10	0.04	0.03	nd	0.03	0.09	0.01	nd	nd
		冬季	0.06	0.04	nd	nd	0.07	0.09	nd	nd	nd
	4-t-ブチルフェノール	夏季	0.03	nd	0.27	nd	nd	0.03	nd	nd	nd
		冬季	0.02	nd	nd	0.01	0.01	0.05	nd	nd	nd
37	ビスフェノールA	夏季	0.07	nd	0.46	0.03	0.04	0.07	0.04	0.01	0.01
		冬季	0.12	0.05	0.04	0.05	0.05	0.16	0.03	0.03	0.03
38	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	夏季	nd	nd	nd	nd	1.0	2.0	nd	0.6	nd
		冬季	0.6	nd	nd	nd	0.7	nd	nd	0.6	nd
44	2,4-ジクロロフェノール	夏季	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		冬季	nd	0.01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
46	ベンゾフェノン	夏季	0.05	0.03	nd	nd	0.04	0.02	nd	nd	nd
		冬季	0.03	0.02	nd	nd	0.04	0.02	0.01	nd	nd
50	ベノミル	夏季	0.2	nd	nd	nd	nd	0.2	nd	nd	nd
59	ペルメトリン	夏季	nd	nd	nd	0.02	nd	nd	nd	nd	nd
66	スチレン2量体 (1,3-ジフェニルプロパン)	夏季	nd	nd	nd	nd	nd	0.02	nd	nd	nd
		冬季	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	スチレン3量体合計	夏季	0.01	0.01	nd	0.01	0.01	0.01	nd	nd	nd
		冬季	0.02	0.02	0.01	0.01	0.10	nd	0.01	nd	nd
	2,4,6-トリフェニル-1-ヘキサン	夏季	0.01	0.01	nd	0.01	0.01	0.01	nd	nd	nd
		冬季	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	nd	0.01	nd	nd
	1a-フェニル-4e -(1'-フェニルエチル)テトラリン	夏季	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		冬季	nd	nd	nd	nd	0.03	nd	nd	nd	nd
	1e-フェニル-4e -(1'-フェニルエチル)テトラリン	夏季	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		冬季	nd	nd	nd	nd	0.05	nd	nd	nd	nd
- 17- -エストラジオール	夏季	0.018	0.022	0.014	0.007	0.022	0.049	0.019	0.026	0.012	
	冬季	0.027	0.020	0.006	0.004	0.023	0.024	0.007	0.003	0.003	

nd : 検出下限値以下

NT : 調査を実施せず

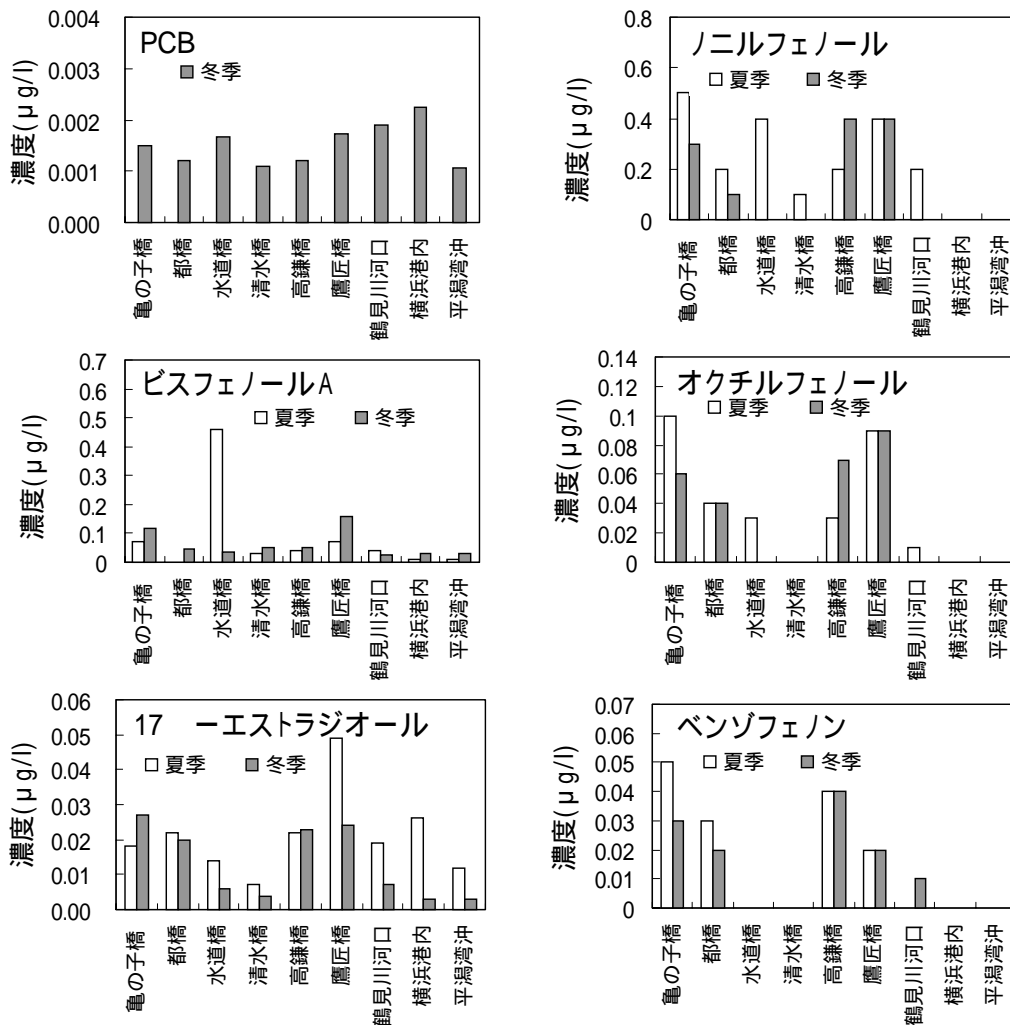


図1-2 水質調査結果(2)

境試料を分析した場合に、夾雑物の交叉反応等により実際の濃度より高く測定されることが指摘されている¹⁵⁾。従って、実際の17-エストラジオール濃度は本調査結果よりは低いと考えられるが、傾向として、鶴見川（亀の子橋、都橋）及び境川（高鎌橋、鷹匠橋）から比較的高い濃度で検出されている。

調査地点の半数以上から検出された物質についてみると、ノニルフェノール、オクチルフェノール、ブチルフェノール及びスチレン3量体が、河川を中心に検出された。ノニルフェノールとオクチルフェノールについては環境省のリスク評価により環境ホルモンであると確定され、水中での予測無影響濃度（魚類への影響を与えない濃度）がそれぞれ $0.608 \mu\text{g/l}$ と $0.992 \mu\text{g/l}$ と示されている^{7,8)}。本調査では予測無影響濃度値を超えて検出された地点はなかったが、亀の子橋地点において夏季に $0.5 \mu\text{g/l}$ と予測無影響濃度値に近い値がでていることから、今後の濃度推移を把握していく必要があると考えられる。ベンゾフェノンについては、鶴見川と境川を中心に検出された。鶴見川と境川を中心に検出される傾向は、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルでも見られた。1-5-1においても述べるが、鶴見川と境川からは多くの物質が検出されている。

その他に、農薬としてはカルバリル、ベノミル及びペルメトリンが検出されたが、検出濃度については検出限界値付近の低い濃度であり、また、2,4-ジクロロフェノール、スチレン2量体についても検出濃度は検出限界値付近の低い濃度であった。(検出限界値については、表1-2を参照)

1-3-2 全国一斉調査結果との比較

検出された物質について、環境庁の全国一斉調査結果^{2,3,4,5)}との比較を表1-5に示す。PCBとスチレンについては、合計量を比較した。

市内の全調査地点から検出されたPCB、ビスフェノールA及び17-エストラジオールのうち、PCBについては全国一斉調査での検出割合も75%と高く、低濃度ではあるが全国的に広範囲な汚染があると考えられる。一方、ビスフェノールAと17-エストラジオールについては、全国一斉調査では60%程度の検出割合であった。東京都調査¹⁶⁾ではビスフェノールAは79%の割合で、17-エストラジオールは82%の割合で検出されていることから、これら2物質は都市域において高い割合で検出される傾向にあると考えられる。

市内の調査地点の半数以上から検出された物質のうち、ノニルフェノール、オクチルフェノール及びブチルフェノールについては全国一斉調査においても同程度の割合で検出されたが、ベンゾフェノンについては本調査の50%の検出割合に対し、全国一斉調査では16%、スチレン3量体についても本調査の60%に対し、全国一斉調査では2%の検出割合であった。ベンゾフェノンについては神奈川県調査¹⁷⁾で71%、東京都調査¹⁶⁾でも68%の割合で検出されてお

表1-5 全国調査結果との比較(水質)

SPEED 番号	検出物質名	横浜市			環境庁 ^{注1)}		
		検出割合 ^{注2)}	(%)	濃度(μg/l)	検出割合	(%)	濃度(μg/l)
2	PCB合計	9/9	100%	0.0011~0.0023	556/746	75%	~0.220
13	カルバリル(NAC)	3/9	33%	~0.01	11/772	1%	~0.39
33	トリブチルスズ	3/4	75%	~0.005	57/746	76%	~0.09
36	ノニルフェノール	11/18	61%	~0.5	330/746	44%	~21
	4-t-オクチルフェノール	10/18	56%	~0.1	290/746	39%	~13
	4-t-ブチルフェノール	7/18	39%	~0.27	128/746	17%	~0.87
37	ビスフェノールA	17/18	94%	~0.46	417/746	56%	~1.7
38	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	6/18	33%	~2.0	231/746	31%	~9.9
44	2,4-ジクロロフェノール	1/18	6%	~0.01	70/746	9%	~0.20
46	ベンゾフェノン	9/18	50%	~0.05	117/746	16%	~0.17
50	ベノミル	2/9	22%	~0.2	96/746	13%	~0.76
59	ペルメトリン	1/9	11%	~0.02	0/772	0%	ND(<0.05) ^{注3)}
66	スチレン2量体合計	1/18	6%	~0.02	4/575	1%	~0.06
	スチレン3量体合計	11/18	61%	~0.1	9/575	2%	~0.30
-	17-エストラジオール	18/18	100%	0.003~0.049	260/405	64%	~0.041 ^{注4)}

注1) 平成10年~12年度環境ホルモン全国一斉調査結果(環境省)

注2) 検出割合:延べ検体数に対する検出された地点数

注3) ND:検出限界値以下,なお()内は検出限界値を表す。

注4) 平成10年度環境ホルモン全国一斉全国調査結果(環境省)

り、本調査結果は近隣の自治体とは同程度であると考えられる。スチレン 3 量体の 61% の検出割合については、2,4,6-トリフェニル-1-ヘキサンが河川的全調査地点から検出されたことを反映しているが、検出濃度は検出限界値付近の 0.01~0.02 µg/l と低い濃度であった。スチレン 2 量体・3 量体は、現在は「環境ホルモンと疑われる物質リスト」から除外されたが⁶⁾、東京都は「一部のスチレン 2 量体、3 量体に女性ホルモン様作用が認められた」との研究結果を発表しており¹⁸⁾、本調査で検出されたスチレン 3 量体も該当していることから、今後の研究の進展には留意する必要があると考えられる。

全国一斉調査では検出されていないペルメトリンが、市内の 1 調査地点から検出されたが、検出濃度は 0.02 µg/l と全国一斉調査の検出限界値である 0.05 µg/l より低い濃度であった。

水質から検出された物質については、検出割合は全国一斉調査に比べやや高いが、検出濃度についてはペルメトリンを除き全国一斉調査結果の濃度範囲内であった。

1-3-3 CODとの相関

水質試料のCOD（化学的酸素要求量）を表1-6に示す。CODは有機汚濁の指標として用いられており、亀の子橋、都橋、鷹匠橋地点が比較的高い値を示した。中でも鷹匠橋地点は7.1~9.7 µg/l と高く、有機汚濁が進んでいると考えられる。

比較的高い検出割合を示した4物質、ノニルフェノール、オクチルフェノール、ビスフェノールA及び17-エストラジオールの検出濃度と、その調査時の水質試料のCODとの相関を図1-3に示す。オクチルフェノールと17-エストラジオールについては、相関係数が0.8と強い正の相関が認められた。これは、人畜由来の女性ホルモンである17-エストラジオールや、界面活性剤として使用されているオクチルフェノールが生活排水として環境中に放出されるため、有機汚濁と強い相関を示したと思われる。一方、同じアルキルフェノール類であるノニルフェノールについては、相関係数は0.43と強い相関は見られなかった。ノニルフェノールはオクチルフェノールと同様に界面活性剤として使用されているが、それ以外にも殺虫剤、防かび剤、酸化防止剤等にも広く用いられている¹⁹⁾。多様な使用形態や環境中への排出経路が多岐にわたること等から、ノニルフェノールとCODとの間に明確な相関が見られなかったと考えられる。

ビスフェノールAについては相関係数は0.159であった。しかし、0.46 µg/l と高濃度で検出された水道橋地点の夏季のデータを除くと相関係数は0.586となり、弱い正の相関が認められた。1-3-1でも述べたが、この相関図からも水道橋地点の夏季の値は一過性のものである可能性が示唆された。吉澤らはビスフェノールAと、CODと同様に有機汚濁の指標として用いられているBOD（生物学的酸素要求量）との相関について調べた結果、明確な相関は認められなかったとの報告をしている²⁰⁾。今後、排出経路等を明らかにしていくためには、調査を重ねデータ数を増やし、有機汚濁との関係等についての解析を進める必要があると考えられる。

表1 - 6 試料のCOD及び強熱減量

		調査地点								
		河川						海域		
		亀の子橋	都橋	水道橋	清水橋	高鎌橋	鷹匠橋	鶴見川河口先	横浜港内	平潟湾沖
平成11年度										
COD ¹⁾ (mg/l)	夏季	8.4	7.3	5.2	5.6	5.7	8.8	6.0	6.9	4.3
	冬季	6.5	7.7	3.8	3.5	6.7	9.4	3.5	2.3	1.9
強熱減量 (%)		2.0	1.6	22.8	3.5	1.6	2.2	35.9	12.3	5.6
平成12年度										
COD ²⁾ (mg/l)	夏季	8.3	7.8	3.8	4.2	6.9	7.1	5.5	5.1	3.0
	冬季	7.9	7.4	2.9	3.9	6.0	9.7	2.2	1.8	1.6
強熱減量 (%)		1.7	2.6	6.2	2.7	2.8	2.4	9.1	13.1	7.4

- 1) 平成11年度横浜市公共用水域及び地下水の水質測定結果報告書(横浜市環境保全局)
 2) 平成12年度横浜市公共用水域及び地下水の水質測定結果報告書(横浜市環境保全局)

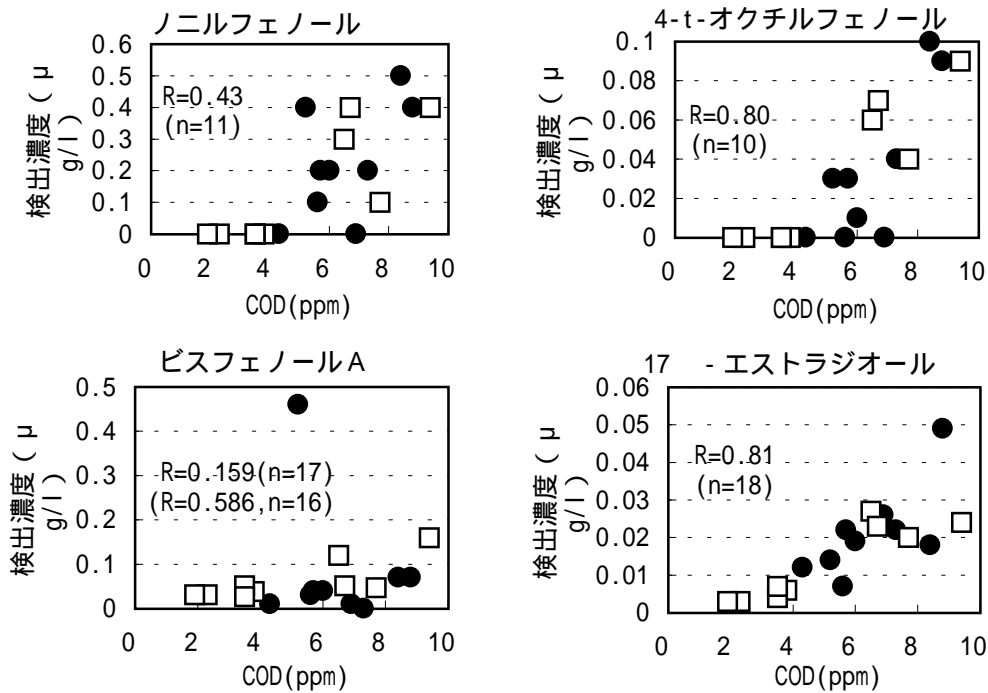


図1 - 3 CODと検出濃度との相関(●夏季□冬季)
 (相関係数は、検出限界値以下の検体を除いて求めた)

1 - 4 底質調査結果

1 - 4 - 1 底質実態調査結果

底質から検出された物質を表 1 - 7 に示す。調査対象とした 61 物質のうち、底質からは 17 物質が検出された。そのうち、全調査地点から検出された物質は P C B、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル及び 17 - エストラジオールであり、調査地点の半数 (5 地点) 以上から検出された物質はノニルフェノール、オクチルフェノール、ビスフェノール A、フタル酸ジ-*n*-ブチル及びベンゾ(a)ピレンである。高い検出割合を示した物質 (P C B、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、17 - エストラジオール、ノニルフェノール、オクチルフェノール、ビスフェノール A、ベンゾ(a)ピレン) については、グラフ化したものを図 1 - 4 に示した。

全調査地点から検出された P C B については、横浜港内が 260 µg/kg と最も高い濃度を示し、次いで鶴見川河口先が 93 µg/kg であった。白柳は 1995 年に、横浜港内底質 (1989 年採取²¹⁾) の表層から P C B が 190 ~ 400 µg/kg 検出されたと報告しており²²⁾、P C B 汚染はやや低下してきていると考えられた。横浜港内や鶴見川河口先から高濃度で検出される傾向は他の物質でも見られ、ベンゾ(a)ピレンも 8 地点から検出されたが横浜港内が 80 µg/kg と最も高く、フタル酸ブチルベンジルも鶴見川河口先が 76 µg/kg と最も高く、次いで横浜港内であった。D D E、D D D 及び 4 - ニトロトルエンは横浜港内地点でのみで検出されている。フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、17 - エストラジオール、ノニルフェノール、オクチルフェノール、ビスフェノール A、フタル酸ジ-*n*-ブチル及びベノミルについては、水道橋地点が最も高い濃度を示した。ベンゾフェノンは 3 地点から検出されたが、鷹匠橋が 11 µg/kg と高く、海域の 2 地点は検出限界値付近の低い濃度であった。アトラジン、クロルデン及びスチレン 2 量体・3 量体についても検出されたが、検出濃度は検出限界値付近の低い濃度であった。(検出限界値については、表 1 - 2 を参照)

1 - 4 - 2 全国調査結果との比較

検出された物質について、環境庁の全国一斉調査結果との比較を表 1 - 8 に示す。市内の全調査地点から検出された P C B、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル及び 17 - エストラジオールについては、全国調査でも 90% 近くの高い割合で検出されており、全国的に広範囲な汚染があると考えられる。また、ベンゾ(a)ピレンについても本調査で 89%、全国調査でも 85% と高い検出割合を示している。ベンゾ(a)ピレンは石油精製、発電などの製造過程からの発生に加え、タバコや燃料の燃焼など人間生活からも発生する物質であることから²³⁾、広範囲な汚染を生じている可能性が考えられる。

全国一斉調査では検出されていないアトラジンと *t*-クロルデンが、本調査では検出された。しかし、本調査でのアトラジンの検出濃度は全国一斉調査の検出限界値より低く、また *t*-クロルデンも検出限界値付近の低い濃度であった。*t*-クロルデンは、環境省が従来から行っている「化学物質環境汚染実態調査」においては、0.2 ~ 75µg/kg の範囲で底質から検出されている²⁴⁾。

表1 - 7 底質調査結果(1)

(単位 $\mu\text{g} / \text{kg-dry}$)

SPEED 番号	物質名	鶴見川		帷子川	大岡川	境川		東京湾		
		亀の子橋	都橋	水道橋	清水橋	高鎌橋	鷹匠橋	鶴見川河口	横浜港内	平潟湾沖
2	PCB合計	2.9	1.1	2.8	18	1.0	5.5	93	260	13
9	アトラジン	nd	nd	0.7	nd	nd	nd	nd	nd	nd
14	trans-クロルデン	nd	nd	nd	10	nd	nd	nd	nd	nd
19	p,p'-DDE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	5.5	nd
	p,p'-DDD	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	25	nd
32	トリブチルスズ	NT	0.3	NT	NT	NT	NT	42	370	97
33	トリフェニルスズ	NT	nd	NT	NT	NT	NT	4.6	22	5.2
36	ノニルフェノール	130	nd	2200	440	520	57	1100	320	160
	4-t-オクチルフェノール	nd	nd	87	8	28	nd	22	5	nd
37	ビスフェノールA	nd	nd	160	21	nd	nd	59	24	7
38	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	700	660	23000	8000	220	1100	6600	1400	980
39	フタル酸ブチルベンジル	nd	nd	nd	13	nd	nd	76	23	nd
40	フタル酸ジ-n-ブチル	nd	nd	480	120	nd	37	230	86	44
43	ベンゾ(a)ピレン	7	3	nd	29	2	65	47	80	12
46	ベンゾフェノン	nd	nd	nd	nd	nd	11	1	2	nd
47	4-ニトロトルエン	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	4	nd
50	ベノミル	2	nd	28	nd	nd	nd	nd	nd	nd
66	スチレン2量体(2,4-ジフェニル-1-ブテン)	nd	nd	nd	1	nd	nd	2	3	nd
	スチレン3量体合計	nd	nd	nd	1	nd	2	4	6	nd
	2,4,6-トリフェニル-1-ヘキサン	nd	nd	nd	nd	nd	2	2	3	nd
	1a-フェニル-4e-(1'-フェニルエチル)テトラリン	nd	nd	nd	1	nd	nd	2	3	nd
-	17- -エストラジオール	0.51	0.52	10	2.2	0.22	0.45	4.4	5.2	2.6

nd : 検出下限値以下

NT: 調査を実施せず

底質から検出された物質については、検出割合は全国一斉調査に比べやや高いが、検出濃度については *t*-クロルデンを除き全国一斉調査結果の濃度範囲内であった。

1 - 4 - 3 強熱減量との相関

各底質試料の強熱減量を表1 - 6に示す。強熱減量は有機汚濁の指標として用いられており、高い値を示した水道橋、鶴見川河口先、横浜港内地点においては有機汚濁物質が蓄積していると考えられる。強熱減量とノニルフェノール、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、ビスフェノールA及び17-エストラジオールの濃度との相関を図1 - 5に示す。いずれの物質も相関係数が0.5~0.7と正の相関が認められたが、水質と同様、環境ホルモン濃度と強熱減量との関係については、今後調査を重ねデータ数を増やし、解析を進める必要があると考えられる。

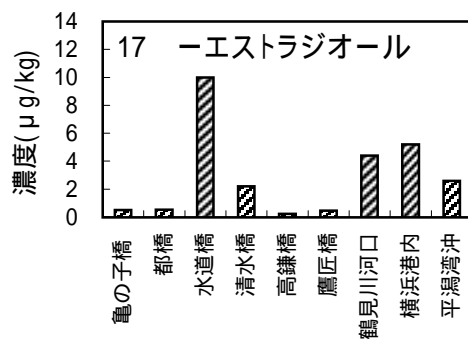
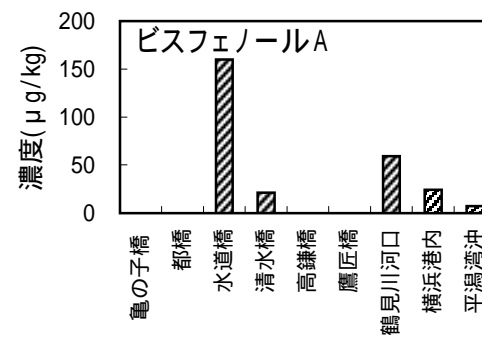
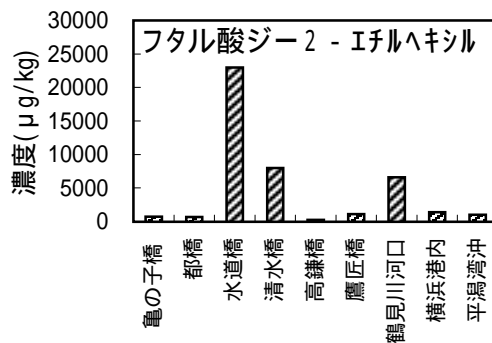
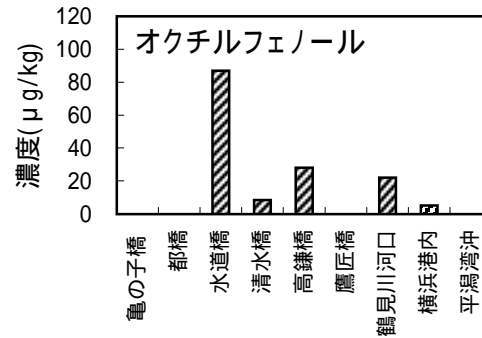
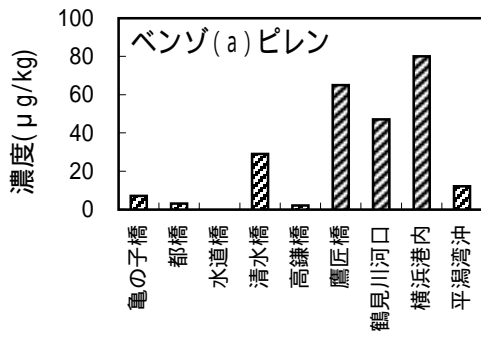
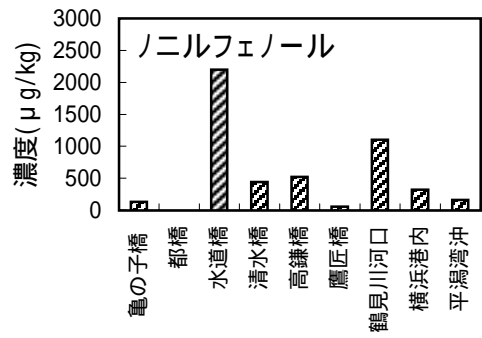
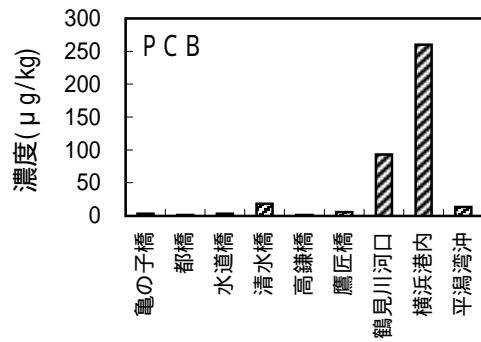


図1-4 底質調査結果(2)

表 1 - 8 検出物質の全国調査結果との比較 (底質)

SPEED No.	検出物質名	横浜市			環境庁 ^{注1}		
		検出割合 ^{注2}	(%)	濃度(μg/kg)	検出割合	(%)	濃度(μg/kg)
2	PCB合計	9/9	100%	1.0 ~ 260	220/248	89%	~ 2200
9	アトラジン	1/9	11%	~ 0.7	0/94	0%	ND(<10)
14	trans-クロルデン	1/9	11%	~ 10	0/114	0%	ND(<10)
19	p,p'-DDE	1/9	11%	~ 5.5	3/114	3%	~ 425 ^{注4}
	p,p'-DDD	1/9	11%	~ 25	3/114	3%	~ 154 ^{注4}
33	トリブチルスズ	4/4	100%	0.3 ~ 370	169/248	68%	~ 300
34	トリフェニルスズ	3/4	75%	~ 22	63/248	25%	~ 16
36	ノニルフェノール	8/9	89%	~ 2200	106/248	43%	~ 12000
	4-t-オクチルフェノール	5/9	56%	~ 87	62/248	25%	~ 170
37	ビスフェノールA	5/9	56%	~ 160	94/248	38%	~ 270
38	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	9/9	100%	~ 23000	213/248	86%	~ 210000
39	フタル酸ブチルベンジル	3/9	33%	~ 76	57/248	23%	~ 1400
40	フタル酸ジ-n-ブチル	6/9	67%	~ 480	102/248	41%	~ 2000
43	ベンゾ(a)ピレン	8/9	89%	~ 80	211/248	85%	~ 3800
46	ベンゾフェノン	3/9	33%	~ 11	46/248	19%	~ 29
47	4-ニトロトルエン	1/9	11%	~ 4	1/248	1%	~ 4
50	ベノミル	2/9	22%	~ 28	41/154	27%	~ 18
66	スチレン2量体合計	3/9	33%	~ 3	19/200	10%	~ 30
	スチレン3量体合計	4/9	44%	~ 6	71/200	36%	~ 136
-	17- -エストラジオール	9/9	100%	0.45 ~ 10	134/152	88%	~ 16 ^{注4}

注1) 平成10年 ~ 12年度環境ホルモン全国一斉調査結果(環境省)

注2) 検出割合: 延べ検体数に対する検出された地点数

注3) ND: 検出限界値以下, なお()内は検出限界値を表す。

注4) 平成10年度環境ホルモン全国一斉全国調査結果(環境省)

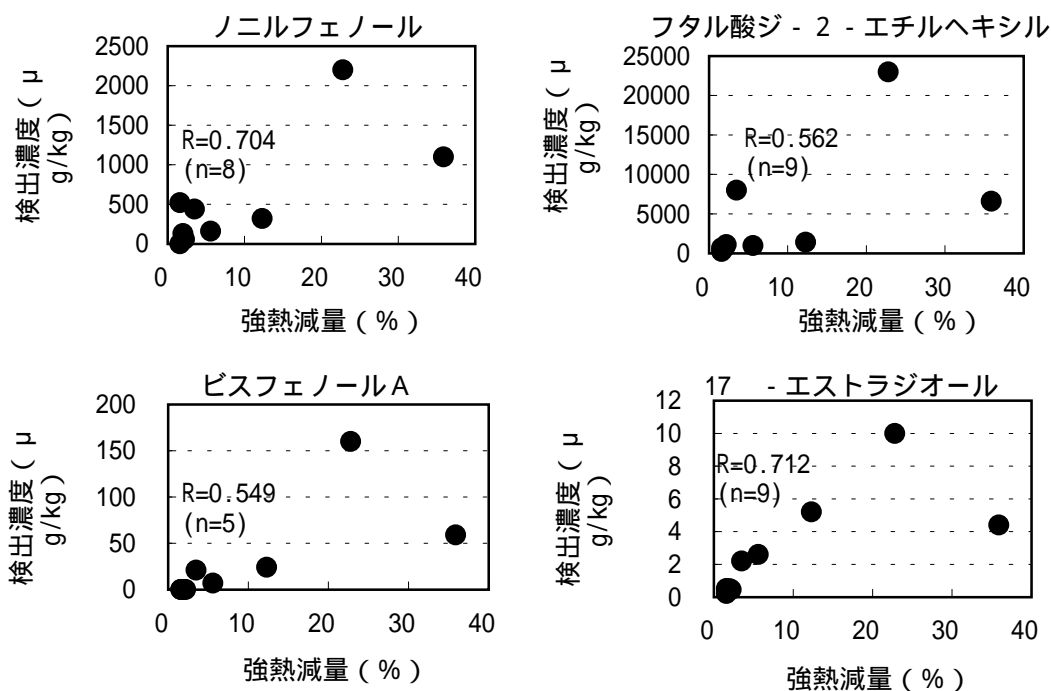


図 1 - 5 強熱減量と検出濃度との相関
(相関係数は, 検出限界値以下の検体を除いて求め)

1 - 5 調査地点別の比較

1 - 5 - 1 検出物質数

調査地点別の検出された物質数を図1 - 6に示す。水質では、亀の子橋と鷹匠橋地点から9物質と最も多く検出され、次いで、都橋と高鎌橋から7物質が検出された。亀の子橋と鷹匠橋地点は有機汚濁の指標として用いられているCODについても、8～9mg/lと高い値を示している地点である(表1 - 6)。都橋と高鎌橋についてもCODは6～7mg/lと比較的高い値を示し、これら有機汚濁が進んでいる地点においては環境ホルモン物質が多く存在していた。海域では、鶴見川河口先から多くの物質が検出されており、これは流入する鶴見川の影響を受けているためと考えられる。

底質では、横浜港内から12物質と最も多くの物質が検出された。次いで、鶴見川河口先の10物質である。1-4-1で述べたように、この2地点は濃度についても他の地点より高濃度で検出されている。横浜港内と鶴見川河口先は、有機汚濁の指標として用いられている強熱減量についても高いことから(表1 - 6)、これら港湾・河口域では、周辺や上流から排出された汚染物質が堆積しやすいといえる。

いずれの調査地点においても、水質、底質ともに複数の物質が検出され、横浜市水域では環境ホルモン物質が複合的に存在していることが示された。

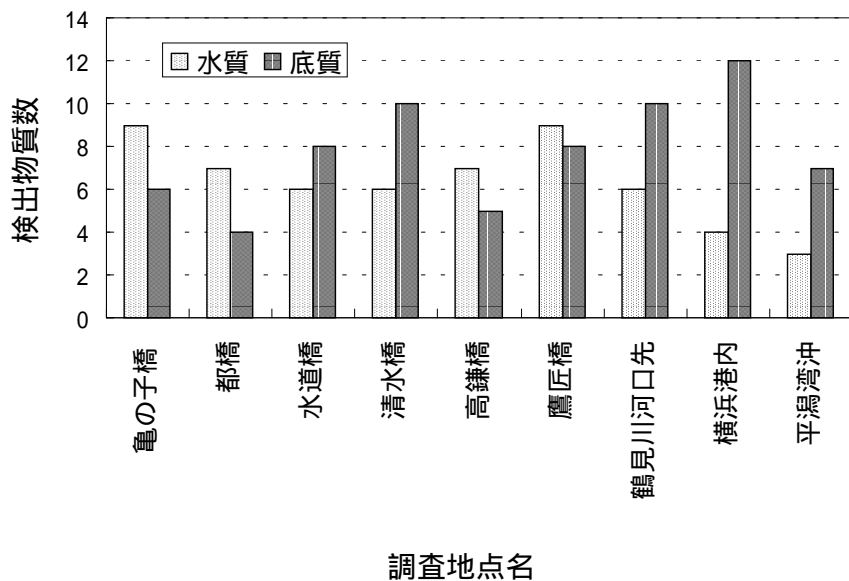


図1 - 6 調査地点別検出物質数
(物質数は、「SPEED'98」の番号を基準に計数している。)

1 - 5 2 環境負荷量

河川の調査地点のうち、亀の子橋、都橋、高鎌橋及び鷹匠橋において、水質から高い割合で検出されたPCB、ベンゾフェノン、ノニルフェノール及びビスフェノールAの負荷量について比較を行った(図1-7)。この4地点は、干満による流量の変動を受けない地点である。負荷量は、各物質の検出濃度と試料採取時の調査地点の流量^{25,26)}との積から求めた。

流量については、都橋のある恩田川や大熊川などが合流している亀の子橋が最も多く、他の3地点は同程度であった。この流量の増加を反映して、PCB、ベンゾフェノン及びノニルフェノールの負荷量も亀の子橋が最も高かった。一方、ビスフェノールAについては、PCB等とは異なり、亀の子橋以外に鷹匠橋も負荷量が高く、鷹匠橋上流にビスフェノールAの負荷源がある可能性が示唆された。しかし、測定値については経時変動があることから、今後は、単回の調査ではなく経時変動を考慮した調査が必要と考えられる。また、同一水系で詳細に調査することにより負荷源の推定も可能になるとと思われる。

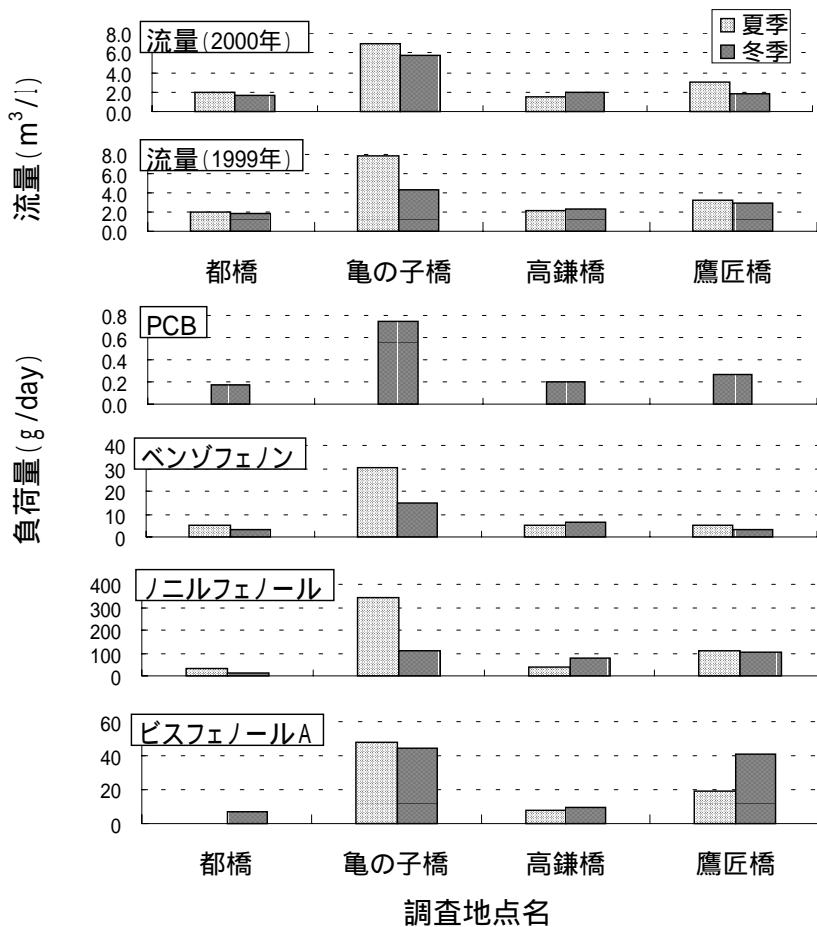


図1-7 調査地点別流量及び負荷量

1 - 6 まとめ

横浜市内水域の環境ホルモン濃度実態を把握することを目的に、市内河川 6 地点・海域 3 地点の計 9 地点において、環境ホルモンと疑われている 61 物質を対象に、平成 11 年度から 3 カ年計画で水質と底質の環境調査を実施した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 水質からは 12 物質が検出された。全調査地点から検出された物質は P C B、ビスフェノール A 及び 17 - エストラジオールであり、調査地点の半数 (5 地点) 以上から検出された物質はノニルフェノール、オクチルフェノール、ブチルフェノール、ベンゾフェノン及びスチレン 3 量体である。
- 2) 底質からは 17 物質が検出された。全調査地点から検出された物質は P C B、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル及び 17 - エストラジオールであり、調査地点の半数 (5 地点) 以上から検出された物質はノニルフェノール、オクチルフェノール、ビスフェノール A、フタル酸ジ-n-ブチル及びベンゾ(a)ピレンである。
- 3) 水質及び底質から検出された物質については、検出割合は環境ホルモン全国一斉調査 (環境省) に比べやや高いが、検出濃度については全国一斉調査や過去の調査結果 (環境省) の濃度範囲内であった。
- 4) 水質では、亀の子橋と鷹匠橋地点から 9 物質と最も多く検出され、次いで、都橋と高鎌橋の 7 物質であった。これらの地点は有機汚濁の指標として用いられている C O D も高い値を示していることから、有機汚濁が進んでいる地点においては環境ホルモン物質が多く存在していることが示された。
- 5) 生活排水として環境中に放出されるオクチルフェノールと 17 - エストラジオールについては、水質からの検出濃度と有機汚濁の指標である C O D との間に強い正の相関が認められたが、ノニルフェノールについては見られなかった。ノニルフェノールは多様な使用形態を有し、環境中への排出経路が多岐にわたることから明確な相関が見られなかったと考えられる。
- 6) 亀の子橋、都橋、高鎌橋及び鷹匠橋地点において、水質からの検出濃度と流量との積から負荷量を求めた結果、P C B、ベンゾフェノン及びノニルフェノールの負荷量は亀の子橋が最も高かった。しかし、ビスフェノール A は亀の子橋以外に鷹匠橋も負荷量が高く、鷹匠橋上流にビスフェノール A の負荷源がある可能性が示唆された。
- 7) 底質では、横浜港内から 12 物質と最も多くの物質が検出され、次いで、鶴見川河口先の 10 物質であった。この 2 地点は濃度についても、他の地点より高濃度で検出されている。横浜港内と鶴見川河口先は有機汚濁の指標として用いられている強熱減量についても高いことから、これら港湾・河口域では、周辺や上流から排出された汚染物質が堆積しやすいといえる。
- 8) 全調査地点において、水質、底質ともに複数の物質が検出されたことから、横浜市水域では環境ホルモン物質が複合的に存在していることが示された。

引用文献

- 1) 環境庁環境保健部環境安全課：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 -、(1998)
- 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)実態調査、(1999)
- 3) 環境庁水質保全局土壌農薬課：環境ホルモン戦略計画 SPEED '98 関連の農薬等の残留実態調査結果について、(1999)
- 4) 環境庁水質保全局水質管理課：平成 11 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、(2000)
- 5) 環境庁水質保全局水質管理課：平成 12 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、(2001)
- 6) 環境庁環境保健部環境安全課：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 - 2000 年 11 月版、(2000)
- 7) 環境省環境保健部環境安全課：平成 13 年度第 1 回内分泌攪乱化学物質問題検討会資料 2 - 2「ノニルフェノールが魚類に与える内分泌攪乱作用の試験結果に関する報告」、3 - 2「トリブチルスズが魚類に与える内分泌攪乱作用の試験結果に関する報告」
- 8) 環境省環境保健部環境安全課：平成 14 年度第 1 回内分泌攪乱化学物質問題検討会資料「平成 12 年度優先選定物質の内分泌攪乱作用に関する試験結果の概要」
- 9) 環境省環境保健部環境安全課：平成 14 年度第 2 回内分泌攪乱化学物質問題検討会資料 5「平成 14 年度に新たにリスク評価に取り組む物質について」
- 10) 建設省河川局河川環境課：「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」の河川における水質調査結果
- 11) 神奈川県内広域水道事業団相模原浄水場資料：平成 9 農薬年度神奈川県農薬成分別出荷量
- 12) 酒井学：横浜市内水域における有機スズ化合物(トリブチルスズ、トリフェニルスズ)調査、横浜市環境科学研究所報、25、92-94 (2001)
- 13) 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)
- 14) 環境庁水質保全局：底質調査方法、昭和 63 年 9 月、3-4
- 15) 郷田：「女性ホルモン用 ELISA 試料の前処理検討」、第 38 回日本下水道研究発表会講演集、903-905、(2001)
- 16) 東京都環境保全局水質保全部水質監視課：平成 11 年度東京都河川・内湾の内分泌かく乱化学物質調査結果、平成 12 年 3 月 27 日発表資料
- 17) 飯田勝彦：神奈川県の水域における環境ホルモンの実態、神奈川県環境化学センター、第 24 回環境・公害研究合同発表会講演要旨集、5-8
- 18) 東京都衛生局生活環境部：スチレンダイマー・トリマー(SD・ST)の環境ホルモン

作用に関する研究論文の発表について、平成 13 年 7 月 2 日発表資料

- 19) 化学日報社：1 2 3 9 4 の化学商品、(1994)
- 20) 吉澤正、藤本千鶴：千葉県内公共用水域における外因性内分泌攪乱化学物質に関する実態調査 - フェノール類、フタル酸エステル類など - 、用水と排水、**42**、140-148、No.2(2000)
- 21) 白柳康夫：横浜港の化学物質汚染の現況と変遷、横浜市環境科学研究所報、**19**、67-72 (1995)
- 22) 白柳康夫：横浜港における底質汚染(第3報)、横浜市環境科学研究所報、**18**、81-85 (1994)
- 23) 環境新聞社、環境庁リスク対策検討会監修：環境ホルモン - 外因性内分泌攪乱化学物質問題に関する研究班中間報告書 - 、平成 9 年 11 月 15 日
- 24) 環境省環境保健部環境安全課：平成 1 2 年度版化学物質と環境、平成 13 年 3 月、p 524
- 25) 横浜市環境保全局：平成 11 年度横浜市公共用水域及び地下水の水質測定結果報告書
- 26) 横浜市環境保全局：平成 12 年度横浜市公共用水域及び地下水の水質測定結果報告書

第2章 PCBの起源推定

2-1 はじめに

環境庁（現環境省）は平成10年5月に内分泌攪乱作用の疑いのある物質（環境ホルモン）として67物質¹⁾（現65物質²⁾を発表し、その1つにPCBがリストアップされた。また、平成12年1月にはPCBのうちコプラナーPCB類がダイオキシン類に加わることとなった³⁾。このようにPCB問題は改めてクローズアップされてきている。この背景には、PCBは日本では昭和47年に生産中止となったが、難分解性で高蓄積性の性質^{4,5,6)}をもつため、現在でも環境中から検出され、過去の汚染による影響が残っていることが挙げられる⁷⁾。

一方、PCB廃棄物の保管が長期にわたっているため、容器からの漏れや紛失あるいは行方不明になったトランスなどに由来する新たな環境汚染の影響も懸念されている⁸⁾。そのため、平成13年7月には「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法」が施行され、PCB廃棄物の処理体制が整備されつつある⁹⁾。このようなPCB処理の推進を担保するとともに、その環境汚染の防止対策を総合的に進めていく上でも、環境中におけるPCBの動態を把握しておくことは重要である。

PCBはビフェニル基に塩素が1～10個置換した化合物で、塩素の数と置換位置により209の異性体が存在する^{4,5,6)}。その用途は多様であり、用途に応じて異なるPCB製品が使われていた。日本で主に使用されていたPCB製品はカネクロールのKC300、KC400、KC500、およびKC600などであり、例えばKC300はノーカーボン紙などに、KC600は船底塗料などに使用された。PCB製品を1塩化物から10塩化物までの塩素数別の同族体組成でみると、KC300は低塩化物の占める割合が多いが、KC番号が大きくなるにつれて低塩化物が少なくなり相対的に高塩化物の占める割合が多くなる。製品ごとに塩素含有量は異なっているわけである。

これらPCB製品が環境に放出され環境汚染を引き起こしていることから、ある環境中に存在するPCBは、その環境に放出・蓄積されたPCB製品の同族体組成を反映したものと考えられる^{4,5,6,10)}。したがって、同族体組成を解析することによって、環境中におけるPCBの動態の把握やPCB製品ごとの寄与率の推定（起源推定）などが可能となる^{11,12)}。例えば、起源推定で得られた結果から、水域ごとに寄与率の大きい製品に絞り込んだ環境汚染防止対策を講じることができる。

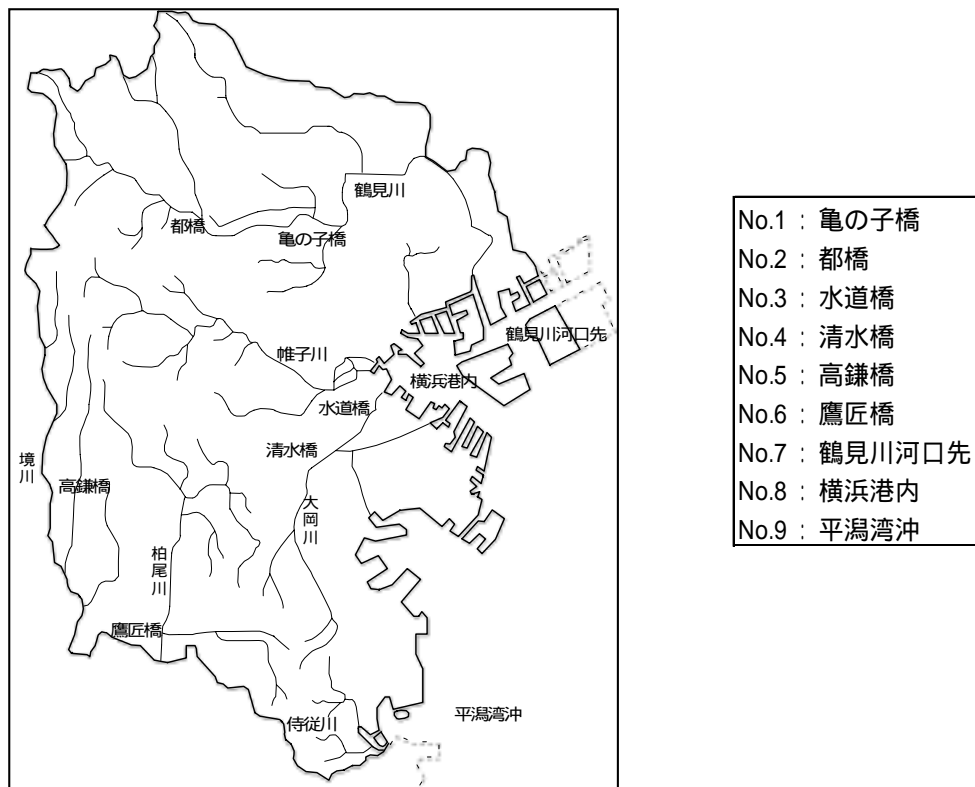
第1章で述べたように、当所では、市内河川・海域の水質および底質における環境ホルモン濃度を把握するため、環境ホルモン67物質を対象にして、約20物質/年の割合で、平成11年度から3カ年計画で環境調査を実施してきた。この環境調査において、PCBは平成12年度の調査対象物質である¹³⁾。

本報告では、平成12年度横浜市環境ホルモン環境調査結果¹³⁾のうち、水質・底質ともに全調査地点で検出されたPCBの塩素数別同族体の測定結果を対象に、環境中におけるPCBの起源推定について検討した¹⁴⁾。

2 - 2 ケミカルマスバランス (C M B) 法を用いた解析方法

2 - 2 - 1 調査方法

調査地点は、図 1 - 1 に示した河川 6 地点 (No. 1 ~ No. 6) と海域 3 地点 (No. 7 ~ No. 9) の計 9 地点である。河川地点のうちの 2 地点 (No. 3 と No. 4) は感潮域であり、また、海域に属する No. 7 は河川水の影響の比較的大きい地点である。



分析方法等は前報¹³⁾の通りである。なお、検出限界値は、P C B の 1 塩化物から 10 塩化物までの同族体ごとに、水質で 0.01ng/L、底質で 0.001 μg/kg · dry である。

調査は水質および底質を対象にして平成 12 年 12 月に実施した。

2 - 2 - 2 解析方法

2 - 2 - 2 - 1 P C B 製品の同族体組成

同族体組成を用いて環境中における P C B 分布の特徴を調べるためには、まず、発生源としての P C B 製品およびそれらの混合物の同族体組成を把握しておく必要がある。高菅ら¹⁵⁾は P C B 製品の同族体組成を詳細に測定し報告している。図 2 - 2 に高菅らのデータに基づく P C B 製品 (カネクロール) の KC300、KC400、KC500、KC600 およびそれらの 2 つから 4 つの等重量混合物の同族体組成を示す。なお、図中の等重量混合物は、例えば KC300 と KC400 の場合は KC(3+4) で表すように、() 内に各 KC 番号の最初の数字をプラス記号と並べる形で示した。

図 2 - 2 によると、4 つの P C B 製品には 1 塩化物、9 塩化物および 10 塩化物はほとんど含有されていない。また、それらの同族体組成は 3 塩化物から 6、7 塩化物までのそれぞれ異なる 1 つから 2 つの同族体を主要成分とした山型の分布を示した。等重量混合物については、

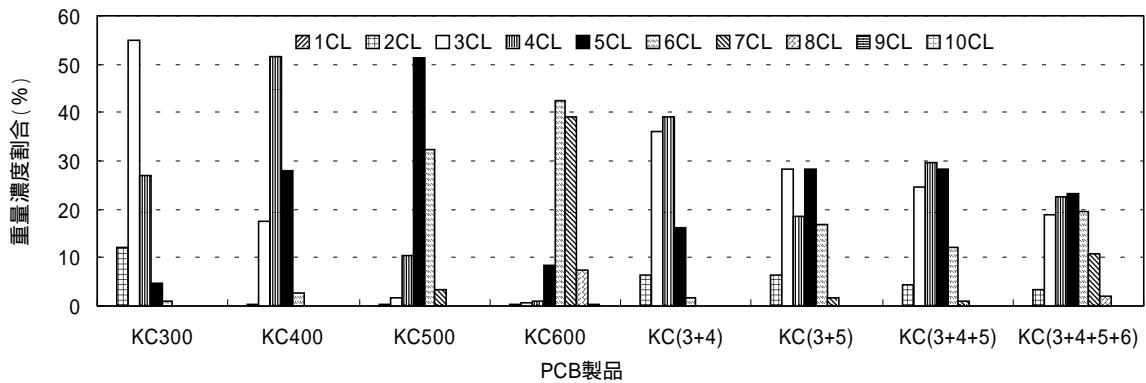


図2 - 2 PCB製品およびその等重量混合物の同族体組成

混合物を構成するPCB製品の種類および数によって分布型が異なった。等重量混合物の分布の広がり程度は混合物を構成するPCB製品単品のそれよりも大きくなり、また、KC(3+5)の場合では2山型となっている。ここでは、等重量混合物の4例を挙げたが、もちろん混合割合が変われば同族体組成はそれに応じて様々に変化する。

なお、環境中のPCBがこれら4つのPCB製品だけに由来し保存されていると仮定した場合、環境中のPCBの各同族体はPCB製品のうち最も大きい割合を占める同族体の割合を超えることはない。例えば、2塩化物についてみると、4つのPCB製品のなかで2塩化物を最も多く含有するKC300の約12%を超えない。もし、それを超えた場合は他の要因を考えなければならない。

2 - 2 - 2 - 2 塩素含有量の違いに基づく評価指標

図2 - 2に示したように、同族体組成パターンはPCB製品やそれらの混合物の特性を表現しているが、多次元情報のため取り扱いが難しい。そのパターン情報を縮約し少数の数値データとしてまとめることによって、PCB製品やそれらの混合物の特性を相互に比較しやすくなると考えられる。図2 - 2の分布型は、統計学的には平均値とデータの広がり程度(標準偏差)の2つの指標でおおよそ表現できる。

(1) 平均塩素数

PCB中の塩素含有量はPCB製品やそれらの混合物の特性を表現する指標になると考えられる。その指標として、PCB中の塩素の重量濃度が挙げられるが、直観的には分子レベルで考えたほうが理解しやすい。想定される指標は、PCB1分子に含まれる平均的な塩素数である。これは、以下のように説明される。

まず、1塩化物と2塩化物を例として挙げる。1塩化物の1分子には1個の塩素が含まれ、また、2塩化物の1分子には2個の塩素が含まれる。したがって、あるPCBが1塩化物だけあるいは2塩化物だけから成っている場合、そのPCBの塩素数は1あるいは2となり、そのPCBを特定する指標となる。

複数の同族体が同時に存在しているPCB製品や環境中のPCBに関しては、同族体の総モ

ル量に対する塩素の総モル量の比を指標とすればよい。例えば、もし、ある P C B が 1 塩化物 1 モルと 2 塩化物 1 モルの混合物であるとすると、その P C B は合計 2 モルの同族体と合計 3 モルの塩素を含有していることから、同族体の総モル量に対する塩素の総モル量の比は 1.5 となる。この値は、P C B の単位モル量当たりの平均的な塩素のモル量、すなわち分子レベルで言い換えると、P C B の 1 分子に含まれる平均的な塩素数（以下、平均塩素数という）を表しているわけである。

以上のことを一般化すると、平均塩素数を求める式として、次式が成り立つ。

$$\text{平均塩素数} = \frac{\sum_{i=1}^{10} i \times m_i}{\sum_{i=1}^{10} m_i} \quad i = 1, 2, \dots, 10 \quad (1)$$

ここで、 i は各同族体の塩素数、 m_i は塩素数が i 個の同族体のモル量を表す。

(2) 標準偏差

2-2-2-1 で述べたように、同族体組成パターンの分布型は P C B 製品単品の場合とそれらの混合物の場合とで異なり、その広がり程度は一般に後者のほうが大きい。また、混合物を構成する P C B 製品の種類および数によって分布型は異なり、2 山型になる場合もあった。環境中の P C B は P C B 製品が様々な割合で混在していることから、その違いを表すもう 1 つの指標として、分布の広がり程度すなわち標準偏差が挙げられ、次式で表される。

$$\text{標準偏差} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (i - ACN)^2 \times m_i}{\sum_{i=1}^{10} m_i}} \quad (2)$$

ここで、 i と m_i は式(1)と同じであり、 ACN は平均塩素数を表す。

(3) P C B 製品とその混合物の平均塩素数と標準偏差

表 2 - 1 に高菅ら¹⁵⁾のデータをもとに算出した KC300、KC400、KC500、KC600 およびそれらの 2 つから 4 つの等重量混合物の平均塩素数と標準偏差を示す。なお、表中の等重量混合物の表示は、図 2 - 2 の場合と同じである。

まず、P C B 製品単品についてみると、KC300 の平均塩素数は 3.20 であり、KC 番号が大きくなるにしたがい平均塩素数は 1 程度ずつ増加し、KC600 のそれは 6.34 となった。それらの標準偏差は 0.76 ~ 0.92 の比較的狭い範囲にあり、KC 番号の昇順に少し大きくなった。

次に、等重量混合物については、平均塩素数はその混合物を構成する P C B 製品のほぼ平均値に等しく、標準偏差はその混合物を構成する P C B 製品単品のそれに比べて大きかった。このように混合物の平均塩素数と標準偏差の間には、各 P C B 製品の式(1)と式(2)に混合割合を重み付けることによって規定される一定の関係が存在する。

ここでは、それらの関係から導かれる結果の概要を散布図を用いて説明する。図 2 - 3 は、4 つの P C B 製品およびそれらの混合物の平均塩素数と標準偏差の関係を示したものである。

図中には、4つのPCB製品の分布位置とそれらの任意の2つを結ぶ曲線を示した。また、4つの記号は凡例に挙げた4例の等重量混合物の分布位置である。

表2-1 PCB製品および等重量混合物の平均塩素数と標準偏差

	平均塩素数	標準偏差
KC300	3.20	0.76
KC400	4.08	0.75
KC500	5.18	0.80
KC600	6.34	0.92
KC(3+4)	3.62	0.87
KC(3+5)	4.08	1.25
KC(3+4+5)	4.08	1.11
KC(3+4+5+6)	4.55	1.41

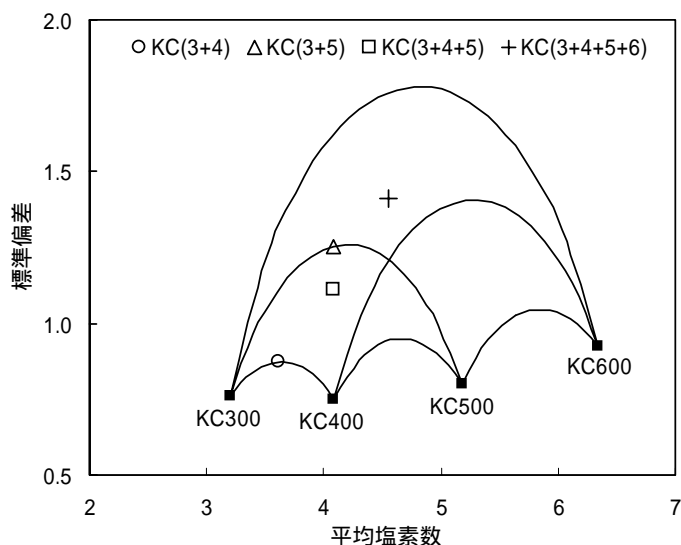


図2-3 PCB製品およびその混合物の平均塩素数と標準偏差の関係

図2-3において明らかとなる事実は、次のとおりである。

2つのPCB製品の混合物はその2つの製品間を結ぶ曲線上に分布し、混合割合がその曲線上の分布位置を規定する。例えば、等重量混合物KC(3+4)はKC300とKC400を結ぶ曲線上のほぼ真中に分布しているが、KC300の混合割合が多くなればKC300の分布のほうに接近し、逆にKC400の混合割合が多くなればKC400の分布のほうに接近していく。KC(3+5)などの場合も同様である。

3つの製品からなる混合物はそれらの製品間を結ぶ3つの曲線に囲まれた領域に分布し、混合割合がその領域内の位置を規定する。例えば、等重量混合物KC(3+4+5)はKC300とKC400、KC400とKC500、KC300とKC500の3つの曲線によって囲まれた領域の中央付近に分布しているが、KC300の混合割合が多くなればKC300の分布のほうに接近し、また、KC300とKC400の混合割合が多くなればその2つを結ぶ曲線のほうに接近していく。

4つの製品からなる混合物は各曲線で囲まれた全領域内に分布し、また、の場合と同様に、混合割合によってその領域内の分布位置が規定される。

これらの事実から、環境中のPCBの平均塩素数と標準偏差を図2-3にプロットすることによって、PCB製品ごとの混合割合などに関する情報をおおよそ把握できると考えられる。ただし、から推察されるように、3つ以上のPCB製品からなる混合物の分布は相互に重なり合う部分をもっている。このように、環境中のPCBが図2-3のどこに分布し、その分布位置からどのような情報が得られるのかなどについては、2-2-2-4の寄与率と関連させて比較検証していく必要がある。

2-2-2-3 統計的手法による同族体組成の類型化

図2-2に示したようにPCB混合物の同族体組成はそれぞれ異なるパターンを示す。各調

査地点におけるPCBの同族体組成の類似性あるいは違いを把握するため、統計的手法を用いて同族体組成パターンの類型化を行った。

用いた統計手法は主成分分析とクラスター分析を組み合わせた方法である¹⁶⁾。クラスター分析では、距離は重み付きユークリッド距離を、階層的な手法はワード法を用いてデンドログラム(樹状図)を作成した¹⁷⁾。

2-2-2-4 CMB法による起源推定

起源推定は、組成比に基づく非負制約のケミカルマスバランス(CMB)法を用いて算出した^{18,19)}。

主要な起源(4つのPCB製品)と環境(調査地点)における同族体組成の間に以下の関係を想定することができる。

$$y_i = \sum_{j=1}^4 c_j x_{ij} \quad i = 1, 2, \dots, 10 \quad (3)$$

ここで、 y_i はある調査地点における塩素数が*i*個の同族体の組成割合、 x_{ij} は*j*番目のPCB製品の塩素数が*i*個の同族体の組成割合、そして c_j は*j*番目のPCB製品の寄与率を表す。 $j = 1, 2, 3, 4$ はそれぞれKC300、KC400、KC500、KC600に対応している。非負制約とは c_j が物理的に無意味な負値になることを避けるための条件であり、 $c_j \geq 0$ の意である。また、ある調査地点のPCBの同族体組成が4つのPCB製品のみで説明できる場合は、 $c_j = 1$ となる。4つのPCB製品の同族体組成は高菅ら¹⁵⁾のデータを用いた。式(3)において、 y_i には誤差が含まれるので、この誤差を最小にする方法(最小2乗法)を用いて寄与率 c_j を算出した。

なお、CMB法を適用するに当たっては、満たしておくべき必要条件がある²⁰⁾。以下に、主な4つの必要条件を示す。

発生源がその特徴を表す成分組成をもつこと。

環境中で変質が無いこと。

発生源が他に存在すれば、それもモデルに入れること。

類似する成分組成の発生源を区別できない。

PCB同族体の物理化学的性質の違いを考慮すると、これらの条件のうちの影響は無視できないと考えられる。すなわち、低塩化物のほうが高塩化物よりも大気中に蒸発しやすく、また高い水溶解度をもつことなどから、PCBは環境中で再分布し製品由来の同族体組成が変化している可能性が高いからである^{5,6,21)}。また、 c_j については、4つのPCB製品以外の負荷影響も予想される。このように、CMB法を環境中のPCBに適用した場合、必要条件が満たされているとは限らないが、これらの点を念頭に置きながら考察を試みる。

以上に述べた点以外に、数学的に多重共線性の問題、すなわち各PCB製品間における相関係数が高いと、算出結果が安定せず、寄与率が負になったりする場合がある¹⁸⁾。4つのPCB製品には若干の相関が認められるが、それらの同族体組成データを主成分分析した結果、固有値がゼロに近い値を示さなかったことから、ほぼ問題はないと考えられる。

2 - 3 水質のPCBの起源

2 - 3 - 1 調査結果の概要

図2 - 4に、各調査地点におけるPCBの同族体別濃度の積み上げ棒状図を示す。

PCBの総濃度は1.06ng/l～2.25ng/lの範囲にあり、平均濃度は1.51ng/lであった。最も高い濃度を示した地点はNo. 8で、2番目はNo. 7であった。両地点とも船舶の往来が激しく閉鎖性の高い海域に位置する地点である。PCB総濃度が高い順の3番目から8番目までの地点は河川および感潮域に位置しているが、最低値を示した地点は海域のNo. 9であった。No. 9は船舶の往来はあるものの、横浜市沿岸海域の中では比較的汚染の影響の少ない地点である²²⁾。同族体別にみると、3塩化物の占める割合が多い傾向を示すが、1塩化物が多い地点もあるなど、組成は地点ごとに少しずつ異なっていた。

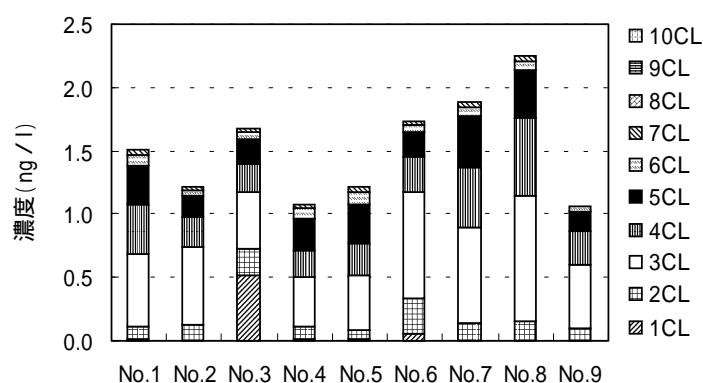


図2 - 4 水質のPCB濃度

2 - 3 - 2 平均塩素数と標準偏差

図2 - 5に水質の平均塩素数と標準偏差の関係を示す。

まず、図2 - 5を概観してみると、No. 3とNo. 6の平均塩素数はKC300のそれよりも小さく、なかでも前者は特に小さかった。しかし、他の7地点の平均塩素数はKC300とKC400の平均塩素数の間にあり、平均塩素数にほぼ比例して標準偏差も大きくなる傾向が認められた。このように平均塩素数と標準偏差は調査地点ごとに特徴ある分布を示した。

次に、分布状況を詳細に検討した。No. 3とNo. 6はともに各曲線で囲まれた領域の外に分布しており、特にNo. 3が領域外に大きく離れていた。したがって、前2地点は4つのPCB製品以外の低塩化物を多く含有する製品による影響を受け、その程度はNo. 3のほうが大きいことなどが推察される。他の7地点はいずれもKC300とKC500を結ぶ曲線の近傍に分布し、また、図2 - 3で示した等重量混合物のKC(3+5)よりもKC300の側に偏っていた。これらの結果から予想できることは、これら7地点のPCBは主としてKC300とKC500の混合物であり、前者が半分以上を占めること、そしてKC300のほうに偏在しているNo. 9やNo. 8はNo. 4やNo. 5に比べてKC300の割合がより多いことなどである。これらについては、CMB法による起源推定の項で再度比較検証する。

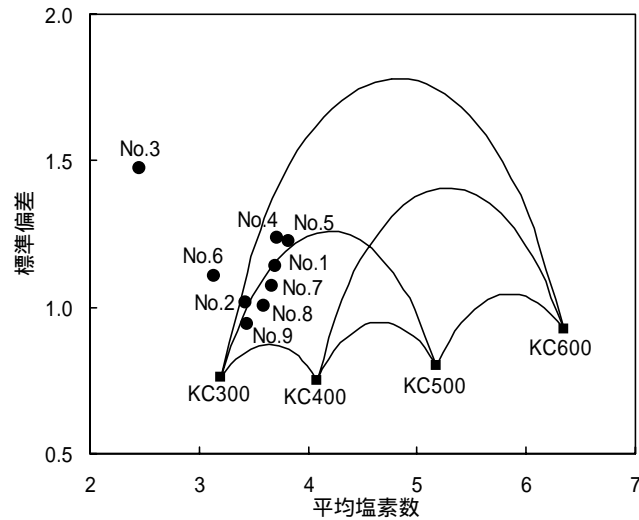


図2 - 5 水質の平均塩素数と標準偏差の分布

2 - 3 - 3 同族体組成の類型化による地点間の比較

各調査地点の同族体組成を類型化するため、主成分分析とクラスター分析を組み合わせた方法により樹形図を求めた。ただし、前項で述べたように、平均塩素数は地点ごとの同族体組成の違いを表す指標になると考えられることから、クラスター分析により求められた樹形図において、平均塩素数が昇順になるように、かつ同じクラスターを構成する地点間の関係は変えないように地点の並べ替えを行った。その並べ替え後のクラスター分析樹形図を図2 - 6に示す。図中の()内の数値は平均塩素数であり、高次の3つのクラスターに区分される位置に破線を入れてある。また、図7には樹形図の地点順に対応させた各地点の同族体組成の集合棒状図を示す。

図2 - 6 水質のクラスター分析樹形図(平均塩素数)

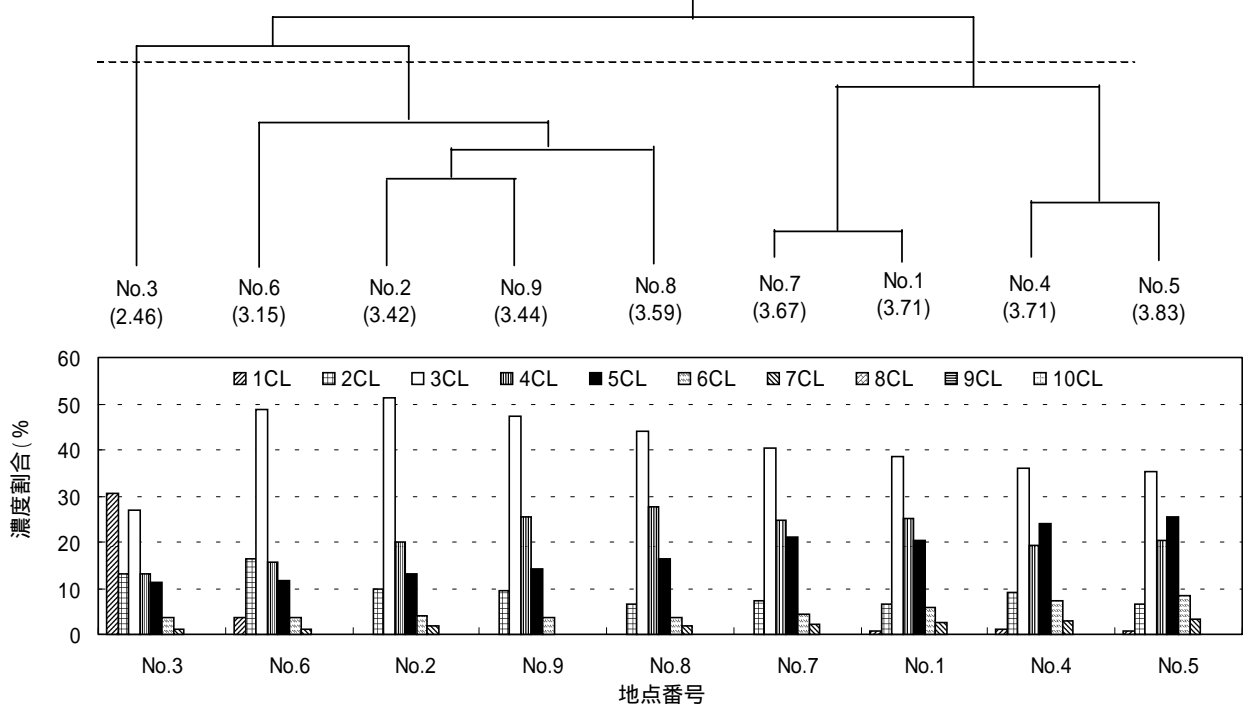


図2 - 7 水質の同族体組成

図2 - 6において、高次の3つのクラスターを構成する地点数は、左から右に向かってそれぞれ1地点、4地点、4地点であった。No. 3は1番目のクラスターに属し、その平均塩素数は最低値の2.46を示した。2番目のクラスターは段階的にグループを構成しており、平均塩素数は3.15~3.59の範囲にあった。3番目のクラスターに属する4地点は2地点ずつの2つのグループに分けられ、平均塩素数は3.67~3.83と比較的狭い範囲にあった。

次に、図2 - 7をみると、No. 3の組成パターンは他地点のそれに比べて大きく異なり、4つのPCB製品にはほとんど含有されていない1塩化物が30%と最も多く¹⁵⁾、また、2塩化物は13%でそれを最も多く含有するKC300の割合を超えていた。No. 6についても1塩化物が少し検出され、また、2塩化物はKC300の割合を超えていた。このように1塩化物と2塩化物の占める割合が比較的多かったため、No. 3とNo. 6の平均塩素数はKC300のそれよりも小さくなった。この原因として、4つのPCB製品以外の製品、例えばアロクロール1061(1塩化物の含有量は約35%)²³⁾などによる負荷、あるいは高塩化物の分解によって新たに生成された低塩化物による影響などが考えられる。これらのことについては、今後検討していく必要がある。

No. 3とNo. 6を除く7地点については、3塩化物が最も多く、次いで4塩化物や5塩化物が多かった。塩化物ごとの特徴をみると、4塩化物を境にして同族体組成パターンは異なる傾向を示した。すなわち、3塩化物は平均塩素数の昇順にほぼ単調に減少するが、5塩化物は逆に単調に増加した。そして、4塩化物は平均塩素数が中間の地点であるNo. 8で最も大きな割合を示し、平均塩素数がその地点より小さいほうでも大きいほうでも4塩化物の割合は減少した。ここでは、平均塩素数の昇順に並べ替える前の同族体組成図を掲示しないが、並べ替えを行うことによって、このように各地点の組成パターンを相互に比較することが容易となった。

最後に、図2 - 6と図2 - 7を対比させて地点間の関係を調べた。No. 9とNo. 8は同じクラスターに属し、類似した組成パターンを示した。両地点はともに海域に位置していることから、海域に特徴的な組成パターンと推察される。河口域に位置するNo. 7はこれら2地点と異なるクラスターに属するが、組成パターンは相互に類似し平均塩素数も比較的近い値を示すことから、これら3地点は関連性をもっていると考えられる。一方、No. 7はNo. 1とも類似した組成パターンを示し、3番目のクラスターの1グループを構成した。前者は鶴見川の河口域に位置し、後者は鶴見川中流に位置している。前者は鶴見川の影響が大きいいため、組成パターンは同じ鶴見川水系のNo. 1に類似したと考えられる。No. 2も同じ鶴見川に位置しているが、No. 1とNo. 7とは異なるクラスターに属していた。No. 2はそれら2地点よりも3塩化物が相対的に多いためであり、何らかの原因により3塩化物の負荷が高まったと考えられる。No. 4とNo. 5は水系は異なるが、ともに3塩化物に次いで5塩化物が多いという2山型の組成パターンを示した。両地点では他地点に比べて5塩化物の影響が相対的に大きかったと考えられる。

2 - 3 - 4 CMB法による水質のPCBの起源推定

表2 - 2に寄与率の合計を示し、図2 - 8には各PCB製品の寄与率の集合棒状図を図2 - 6および図2 - 7と同じ地点順で示す。

表2 - 2 水質の寄与率の合計

地点番号	寄与率合計
No.1	1.00
No.2	1.02
No.3	0.65
No.4	0.99
No.5	1.00
No.6	0.94
No.7	1.02
No.8	1.02
No.9	1.02

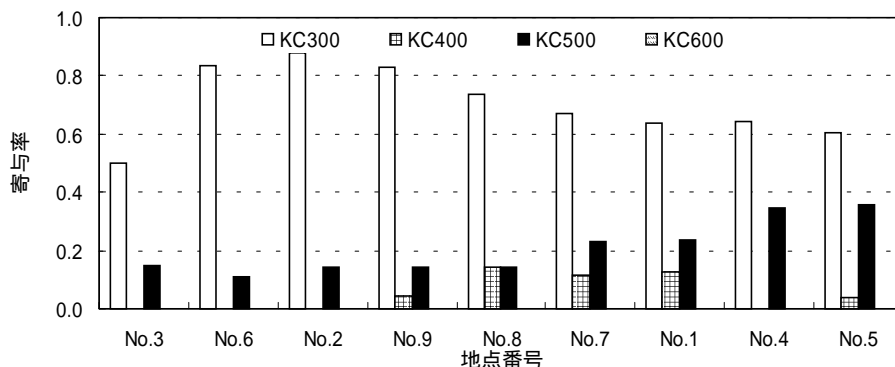


図2 - 8 水質の寄与率

まず、表2 - 2の寄与率の合計をみると、No. 3の0.65が最も低く、次いでNo.6の0.94が低かった。これは、前項で述べたように、両地点では4つのPCB製品にはない1塩化物および2塩化物を含有していたためと考えられる。このことは4つのPCB製品だけでは説明しきれない部分があるといえる。この2地点を除く7地点における寄与率の合計は0.99～1.02の範囲にあり、ほぼ1に近い値を示した。

次に、図2 - 8を概観すると、寄与率が最も大きいのはKC300で半分以上を占めており、次いでKC500であった。KC400は数地点で寄与しているが、KC600は全地点で認められなかった。No. 3とNo. 6を除いて、平均塩素数の昇順にみると、KC300の寄与率は減少し、KC500のそれは逆に増加する傾向が認められた。そして、平均塩素数が中間の値をとるNo. 8など海域を含めた4地点およびNo. 5では、KC400の寄与率も加わった。

水質のPCBは現在環境中に負荷されているPCBを反映していると考えられるから、それらは、各種発生源や底質からの溶出などにより水域に流入しているPCBのほかに、大気からの降下物等に由来するものもある。大気中のPCBは揮発しやすい低塩化物が主体となっていることから、大気からの負荷影響^{24,25)}などについても考慮する必要がある。

一方、昭和40年代に実施された鶴見川のPCB汚染調査結果²⁶⁾では、水質中のPCBはPCB使用工場等に由来するKC400が主体であると指摘された。それから30年ほど経過しており、環境に負荷を与えているPCB製品が変化してきている可能性が高い^{8,24,25,27,28)}。

2 - 3 - 5 寄与率から算出した平均塩素数と標準偏差

2-3-2において、実測値の同族体組成から水質の平均塩素数と標準偏差を求めた。一方、寄与率の値(図2 - 8)を2-2-2-4の式(3)に代入することによって、同族体組成が求まり、さらにその組成割合から平均塩素数と標準偏差を求めることができる。ここでは、この寄与率から逆算して求めた平均塩素数と標準偏差と、実測値から求めた平均塩素数と標準偏差との比較検討を行った。表2 - 3に、実測値と寄与率から算出した平均塩素数と標準偏差を示す。

PCB製品にはほとんど含まれない低塩化物が比較的多かったNo. 3とNo. 6の2地点を除き、寄与率に基づく平均塩素数と標準偏差は実測値に基づく平均塩素数と標準偏差とほぼ一致した。このように平均塩素数と標準偏差の散布図に各調査地点の値をプロットすることによって、PCB製品ごとの寄与率や地点間相互の関係をおおよそ把握できると考えられる。

表2 - 3 水質の平均塩素数と標準偏差および寄与率からの逆算値

地点番号	実測値からの算出値		寄与率からの逆算値	
	平均塩素数	標準偏差	平均塩素数	標準偏差
No.1	3.71	1.14	3.70	1.10
No.2	3.42	1.01	3.43	0.99
No.3	2.46	1.47	3.58	1.09
No.4	3.71	1.23	3.80	1.19
No.5	3.83	1.23	3.85	1.19
No.6	3.15	1.11	3.39	0.96
No.7	3.67	1.07	3.67	1.09
No.8	3.59	1.00	3.55	1.01
No.9	3.44	0.94	3.47	1.00

2 - 4 底質のPCBの起源

2 - 4 - 1 調査結果の概要

図2 - 9に各調査地点における底質のPCBの同族体別濃度の積み上げ棒状図を示す。

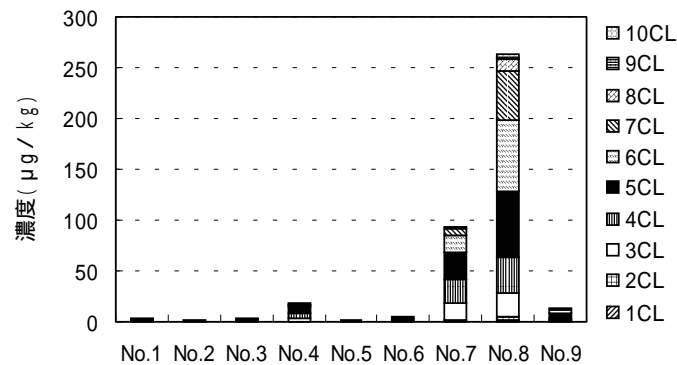


図2 - 9 底質のPCB濃度

PCBの総濃度は1.0 μg/kg ~ 263 μg/kgの範囲にあり、水質に比べて濃度範囲は2桁大きかった。No. 8で最も高く、次いでNo. 7、No. 4、No. 9の順であった。これら4地点はいずれも沿岸域・感潮域の地点であった。そのうちNo. 8とNo. 7は、水質の場合と同順位であり、水質・底質ともに比較的汚染の大きい地点であるといえる。1978年のPCB調査結果²⁹⁾によると、No. 8付近における底質のPCB総濃度は約500 μg/kgを示した。分析方法は今回と当時とで異なるが、PCBの総濃度はやや低下してきていると考えられる³⁰⁾。

2 - 4 - 2 平均塩素数と標準偏差

図2 - 10に底質の平均塩素数と標準偏差の分布を示す。

平均塩素数は全地点でKC400よりも大きい値を示し、そのうちNo. 8だけがKC500を少し超えていた。また、No. 3を除く8地点では、平均塩素数にほぼ比例して標準偏差は大きくなる傾向を示した。

分布状況を見ると、各地点はおおよそ2つのグループに区分的に分類することができた。1つはKC300とKC400、KC400とKC500およびKC300とKC500の3つの曲線に囲まれた領域内に分布しているグループであり、No. 1、No. 2、No. 4、No. 5およびNo. 6が属していた。もう1つはKC300

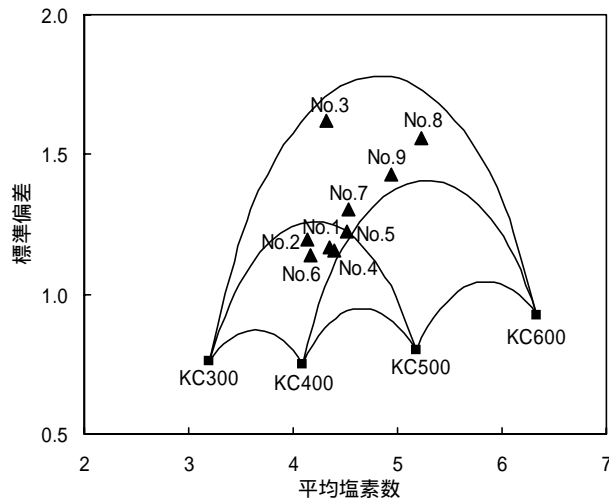


図2 - 10 底質の平均塩素数と標準偏差の分布

と KC600 の曲線とそれ以外の曲線に囲まれた領域に分布しているグループであり、No. 7、No. 8、No. 9 および No. 3 が属していた。

最初のグループに属する地点の P C B は、1つの見方として、KC300 と KC400 と KC500 の混合物であるといえる。そして、図2 - 3 に示した等重量混合物の KC(3+4+5) 近傍に分布している No. 6 や No. 2 などはその等重量混合物に近い組成を示すと推察される。2番目のグループに属する地点の P C B は4つの P C B 製品の混合物である以外に、KC300 と KC400 と KC600 の混合物あるいは KC300 と KC500 と KC600 の混合物である可能性もある。ここで言えることは、No. 7、No. 9、No. 8 の順に高塩化物が多くなると推定されることである。また、No. 3 は他の8地点とは離れた位置に分布していることから、P C B 製品以外の因子が影響している可能性がある。これらのことも含めて、起源推定の項で再度比較検証する。

2 - 4 - 3 同族体組成の類型化による地点間の比較

図2 - 11 にクラスター分析樹形図を示す。この図は、平均塩素数ができるべく昇順になるように、かつ同じクラスターを構成する地点間の関係は変えないように地点の並べ替えを行なったものである。図中には、高次の3つのクラスターに区分される位置に破線を入れてある。ただし、No. 3 の平均塩素数は4.32 であるが、No. 3 単独でクラスターを形成していることから、その付近の値をもつクラスターに帰属できないため、平均塩素数の昇順に対応しない結果となった。また、図2 - 12 には樹形図の地点順に対応した各地点の同族体組成の集合棒状図を示す。

図2 - 11 から、高次の3つのクラスターに属する地点数は、平均塩素数の昇順にそれぞれ6地点、2地点、1地点であった。1番目のクラスターはさらに2地点と4地点の2つのグループに分けられた。各クラスターに属する地点は水質の場合でも同じクラスターに属することが多かった。例えば、No. 4 と No. 5 および No. 8 と No. 9 などである。この理由の1つとして、これらの地点では水質と底質が相互に影響し合うなど密接に関連していることが考えられる。図2 - 12 を概観すると、ほとんどの地点で5塩化物が最も多く、次いで多いのは4塩化物や6塩化物などであった。No. 3 を除くと、平均塩素数の昇順に、3塩化物や4塩化物は減少し、6塩化物や7塩化物は増加する傾向が認められた。しかし、5塩化物は、それらとは異なり、

図2 - 11 底質のクラスター分析樹形図(平均塩素数)

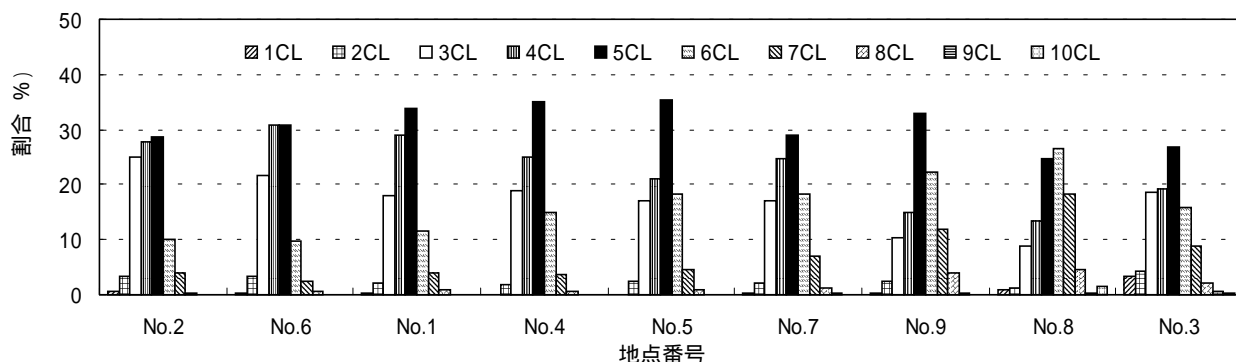
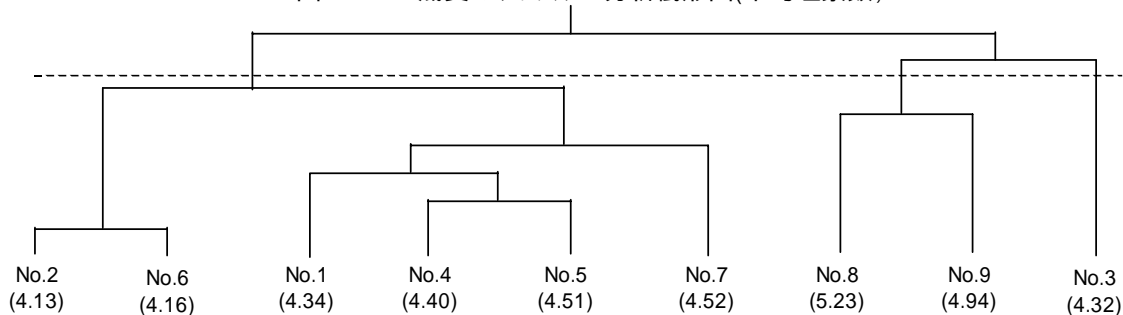


図2 - 12 底質の同族体組成

平均塩素数がほぼ中間の値をとる No. 5 で最も高い割合を示した。また、平均塩素数の昇順に、同族体組成の分布の広がり程度は大きくなる傾向が認められた。

次に、各クラスターに属する地点の特徴を調べた。1番目のクラスターの第1グループに属する No. 2 と No. 6 はともに等重量混合物の KC(3+4+5)に類似した組成パターンを示した(図2 - 2)。その第2グループのうち No. 1、No. 4 および No. 5 の3地点は第1グループよりも5塩化物や6塩化物が相対的に多い組成パターンをなした。同じグループの No. 7 の組成パターンは他の3地点のそれとはやや異なり、むしろ2番目のクラスターに属する海域の2地点(No. 8 と No. 9)との中間的な組成パターンを示した。No. 7 は海域の3地点の中でも河川影響の大きい地点であるため、そのようなパターンになったと考えられる。2番目のクラスターの No. 9 と No. 8 は6塩化物や7塩化物が多く、8塩化物も比較的多かった。また、No. 8 では10塩化物も1.5%程度認められた。3番目のクラスターの No. 3 は5塩化物が最も多く、次いで4塩化物および3塩化物、6塩化物の順であり、また、PCB製品ではほとんど認められない1塩化物も3%程度あった。その組成パターンはKC(3+4+5+6)のそれと比較的類似していた。

2 - 4 - 4 CMB法による底質のPCBの起源推定

表2 - 4 に寄与率の合計を示し、図2 - 13 には各PCB製品の寄与率の集合棒状図を図2 - 11 および図2 - 12 と同じ地点順で示す。

表2 - 4 から、寄与率の合計は0.94~1.00の範囲にあった。平均塩素数と標準偏差の関係において他地点とは離れて分布していた No. 3 の寄与率の合計が0.94と最も小さく、次いで No. 8 と No. 9 がともに0.96を示した。No. 3などは、水質の場合と同様に、4つのPCB製品以外の因子の影響を受けている可能性がある。

表2 - 4 底質の寄与率の合計

地点番号	寄与率合計
No.1	0.98
No.2	0.99
No.3	0.94
No.4	1.00
No.5	0.99
No.6	0.99
No.7	1.00
No.8	0.96
No.9	0.96

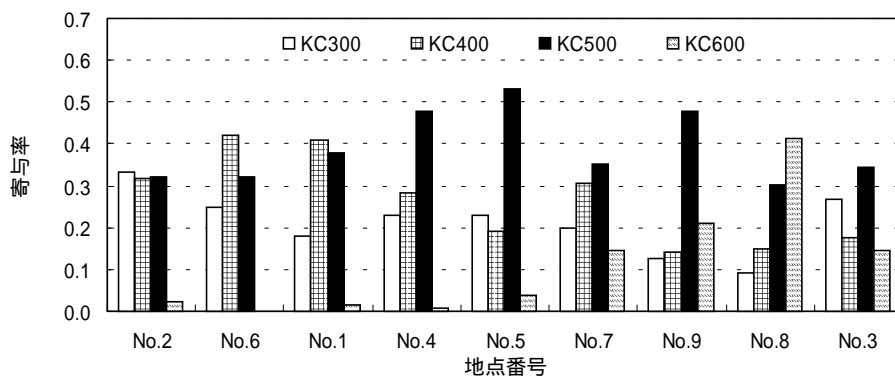


図2 - 13 底質の寄与率

図2 - 13 を概観すると、底質における寄与率のパターンは、水質の場合(図2 - 8)とは異なり、地点ごとの違いが比較的大きかった。地域特性が大きいといえる。寄与率に關する P C B 製品の数によって、各地点は大きく2つのグループに区分できた。1つは、主として KC300 と KC400 と KC500 の3つの P C B 製品が寄与している No. 2 から No. 5 までの計5地点であり、河川域4地点と感潮域1地点からなっている。もう1つは、KC600 も含めた4つの P C B 製品が寄与している No. 7 から No. 3 までの計4地点であり、海域3地点と感潮域1地点からなっている。このように寄与する P C B 製品の種類と数の違いによって、ほぼ河川域と海域に区分された。

最初のグループの5地点のうち No. 2 はほぼ等重量混合物 KC(3+4+5)に相当すると推定された。No. 6 および No. 1 では KC400 や KC500 の寄与率が No. 2 よりも高かった。No. 1 は同じ鶴見川水系の No. 2 の下流に位置している。下流域のほうが上流域よりも高塩化物が多くなった可能性がある²⁶⁾。No. 4 と No. 5 は前3地点に比べてさらに KC500 が多くなり、その寄与率は0.5前後の値を示した。これら2地点は水質の場合でも他地点に比べて KC500 の寄与率が大きな値を示したことから、KC500 による負荷影響が比較的大きい地点であると考えられる。

2番目のグループのうち海域の3地点についてみると、KC600 の寄与率は河口先の No. 7、沿岸域の No. 9 および港湾域の No. 8 の順に高くなった。また、感潮域の No. 3 の KC600 の寄与率は No. 7 のそれとほぼ同じ値を示した。KC600 は船底塗料等に使用されていたことから、船舶等による影響が大きい海域ほど KC600 の寄与率が高くなったと考えられる^{4,5,6)}。

底質では、水質の場合とは反対に、再分布により揮発性や水溶性の小さい高塩化物が蓄積しやすく、また、生物による分解影響も受けている可能性がある。嫌氣的微生物による P C B の脱塩素化実験によると、3塩化物、4塩化物および5塩化物は減少し、1塩化物、2塩化物および3塩化物が増加することが指摘されている³¹⁾。しかし、硫酸還元雰囲気では高塩化物の分解は阻害されるという報告もなされている^{32,33)}。横浜市沿岸域および感潮域の一部では、硫酸還元雰囲気になっていることから¹³⁾、それらの水域に蓄積した高塩化物は微生物の作用を比較的受けにくい状態で堆積していると推察される。

2 - 4 - 5 寄与率から算出した平均塩素数と標準偏差

水質の場合と同様に、底質についても、寄与率から求めた平均塩素数と標準偏差と、実測値

から求めた平均塩素数と標準偏差との比較検討を行った。表 2 - 5 に、実測値と寄与率から算出した平均塩素数と標準偏差を示す。

表 2 - 5 底質の平均塩素数と標準偏差および寄与率からの逆算値

地点番号	実測値からの算出値		寄与率からの逆算値	
	平均塩素数	標準偏差	平均塩素数	標準偏差
No.1	4.34	1.17	4.31	1.09
No.2	4.13	1.20	4.10	1.15
No.3	4.32	1.62	4.45	1.35
No.4	4.40	1.16	4.34	1.14
No.5	4.51	1.23	4.46	1.20
No.6	4.16	1.14	4.15	1.07
No.7	4.52	1.30	4.50	1.28
No.8	5.23	1.56	5.19	1.38
No.9	4.94	1.43	4.91	1.29

寄与率から求めた平均塩素数と標準偏差は No. 3、No. 8 および No. 9 の 3 地点を除いて実測値から求めた平均塩素数と標準偏差とほぼ一致した。例えば、No. 2 および No. 6 における寄与率から求めた平均塩素数と標準偏差は等重量混合物 KC(3+4+5)のそれに近い値を示した(表 2 - 1)。しかし、No. 8 と No. 9 については、平均塩素数は実測値から求めたものと寄与率から求めたものとほぼ一致したが、標準偏差は実測値から求めたもののほうが寄与率から求めたものよりも 0.14 ~ 0.18 ほど高い値を示した。これは、寄与率の組成割合に比べて実測値の組成割合のほうが低塩化物と高塩化物をより多く含有していることを意味している。

これらの結果は冬季 1 回の調査から得られたものである。再現性や季節的な変動の有無などについて検討していく必要がある。

2 - 5 水質と底質の同族体組成の違い

ここでは、これまでの考察結果を基に、水質と底質の違いなどについて比較検討した。

前述したように、平均塩素数については、水質および底質は KC400 を境にしてそれより小さい範囲および大きい範囲の値をとることから、それぞれを区分できた。地点別に見ると No. 3 は他の地点とは大きく異なる同族体組成を示したことから、No. 3 を除く 8 地点について水質と底質の平均塩素数の平均値を求めた。水質の平均塩素数の平均値は 3.57、底質のそれは 4.53 となり、水質と底質とでは平均して 1 程度の差があった。標準偏差についても No. 3 を除く 8 地点の平均値を求めた。水質は 1.09、底質は 1.27 となり、水質と底質とでは約 0.2 の差が認められた。このように平均塩素数と標準偏差はともに水質よりも底質のほうが大きくなる傾向が認められた。したがって、水質に比べて底質のほうが広い範囲の塩化物を含んでおり、かつ高塩化物側に偏っているといえる。

このことを詳細にみるため、同族体組成について、No. 3 を除く 8 地点における同族体組成の平均値を用いて水質と底質を比較した(図 2 - 14)。

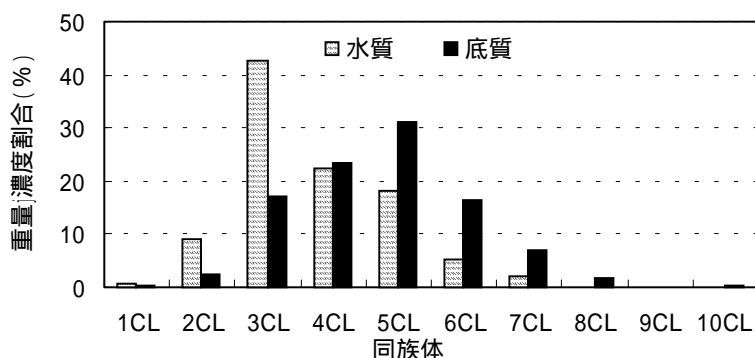


図2 - 14 PCB同族体組成の全地点平均値
(ただし, No.3を除いた平均値)

水質では、3塩化物が最も多く43%を占め、次いで4塩化物の22%、5塩化物の18%の順であり、その他の塩化物は10%以下であった。3塩化物から5塩化物までの3つの同族体はPCB総量のほぼ80%を占めた。

底質では、多い順に5塩化物の31%、4塩化物の23%、3塩化物および6塩化物の17%であり、その他の塩化物は10%以下であった。3塩化物から6塩化物までの4つの同族体でPCB総量のほぼ90%を占めた。このように同族体の中で最も高い割合を占めるのは、水質では3塩化物、そして底質では5塩化物であり、また、分布の偏りは水質よりも底質のほうが大きかった。

2 - 6 PCB生産量割合との比較

まず、前項で求めた水質と底質の平均的な同族体組成データに、それぞれCMB法を適用しPCB製品毎の寄与率を算出した(図2-15)。

水質では、KC300の寄与率が約0.75と最も大きく、次いでKC500は約0.23、KC400はわずかで、KC600は認められなかった。前2製品でほとんどを占めた。底質では、4製品の寄与率は0.1~0.4の範囲にあり、大きい順にKC500、KC400、KC300、そしてKC600であった。このように、水質と底質の寄与率は異なる傾向を示し、特にKC400とKC600は水質ではほとんど認められなかったが、底質では各々0.3、0.1程度の寄与率を示した。

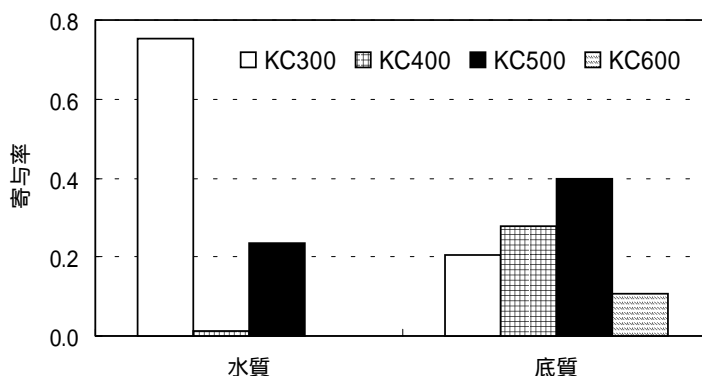


図2 - 15 水質と底質の平均同族体組成の寄与率

次に、この水質および底質の寄与率と、P C B 生産量から求めた P C B 製品毎の割合との違いを調べた。すなわち、これまでに生産された P C B がそのまま環境中に放出されたと仮定すると、総生産量に対する P C B 製品別生産量³⁴⁾から各 P C B 製品の割合(比率)を求めることができる(図 2 - 16)。この P C B 製品生産量から求めた比率と水質および底質の平均寄与率(図 2 - 15)を比較した。

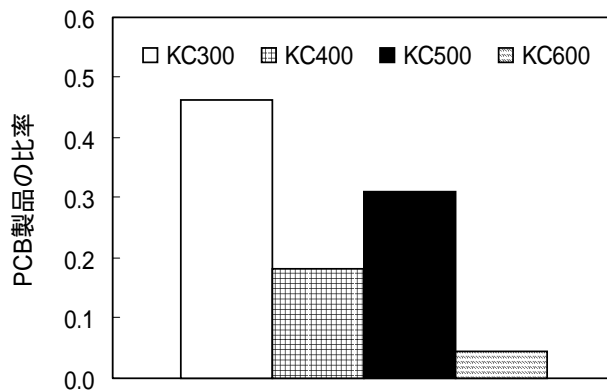


図 2 - 16 PCB製品別生産量の割合

まず、水質の寄与率と P C B 生産量の比率についてみると、いずれも大きい順に KC300、KC500、KC400、そして KC600 となった。しかし、KC400 と KC600 については、P C B 生産量の比率はそれぞれ約 0.2 と約 0.09 であるのに対して、水質の寄与率はともにほぼゼロを示した。この理由として、KC400 は主に熱媒体など比較的密閉系で使用されていたことから環境への放出が少なく、また、KC600 は船底塗料などに使用され比較的水溶性も小さいことから水質への移行が小さいことなどが考えられる。

KC300 については、P C B 生産量の比率は 0.5 弱であったが、水質の寄与率はそれより 0.25 以上大きい約 0.75 を示した。これは、KC300 が感圧紙やコンデンサーなど電器関係で使用された後に廃棄物として水環境中に微量ながらも流入していること、また、前述したように KC300 は比較的揮発性が高いため大気経路で沈降しそれが水環境中に流入してくることなどによって、KC300 が他の P C B 製品よりも相対的に多く存在するようになるためと考えられる。しかし、KC500 については、KC300 の場合とは逆に、P C B 生産量の比率よりも水質の寄与率のほうが 0.1 ほど小さかった。KC500 は電器関係のほか塗料や可塑剤などに使用されていたが、揮発性や水溶性が KC300 に比べて小さいことなどから、そのような結果になったと考えられる。

底質の寄与率は、P C B 生産量の比率とは明らかに異なるパターンを示し、高塩素化物を多く含有する製品の割合が相対的に高かった。これは、前述したように、各 P C B 製品毎に揮発性や水溶性が高塩素化物ほど小さくなることなどによるものである。さらに、底質では、過去から現在にかけての周辺地域や流域からの P C B 製品流出による堆積があるため、地点毎の汚染形態の違いを反映していると考えられる。実際に、底質の寄与率(図 2 - 13)によると、地点毎に各 P C B 製品寄与率の違いが大きかった。このことは、底質ほど顕著ではないが、水質

の場合（図 2 - 8）にも当てはまる。

このように、水質および底質の寄与率から、現在および過去から現在までの P C B 製品の流出影響を地点毎に把握でき、環境中への P C B の流出対策等に活用できると考える。

2 - 4 まとめ

P C B の塩素数別同族体の調査結果に C M B 法等を適用して、環境中における P C B の起源推定を行い、検討したところ、以下のことが明らかとなった。

- 1) 平均塩素数は調査地点ごとの P C B の特性を評価する上で有用な指標になると考えられた。また、水質および底質の平均塩素数は KC400 の平均塩素数を境に区分でき、それより小さい場合は水質、大きい場合は底質に判別された。
- 2) 平均塩素数と標準偏差の分布図を用いることによって、P C B 製品の混合割合や地点間相互の関係を比較的容易に推定できることが示唆された。
- 3) 同族体組成データに主成分分析とクラスター分析を組み合わせた統計的手法を適用して、各調査地点の同族体組成に基づく樹形図を求めた。さらに、それを平均塩素数の昇順に並び替えることによって、各調査地点における同族体組成パターンの相互比較が容易となった。
- 4) C M B 法による水質の寄与率から、水質の P C B は KC300 が主体であり、次いで KC500、KC400 の順であると推定された。ただし、P C B の再分布により KC300 などの低塩化物が比較的多く存在している大気からの負荷が影響している可能性がある。
- 5) 底質の寄与率から、河川域の P C B は主に KC300 と KC400 と KC500 の 3 つの P C B 製品の混合物からなり、海域の P C B はそれらに KC600 が加わった 4 つの P C B 製品の混合物からなると推定された。海域では KC600 を多く含む船底塗料等に由来する P C B の影響もあると考えられる
- 6) 水質および底質の寄与率は、現在および過去から現在までの P C B 製品の流出影響を地点毎に反映していることから、P C B の環境対策等に活用できる。

謝辞

統計解析に当たっては、文部科学省統計数理研究所の柏木宣久助教授に貴重な助言を頂いた。ここに記して感謝いたします。

引用文献

- 1) 環境庁環境保健部環境安全課：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、1998年5月。
- 2) 環境庁環境保健部環境安全課：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、2000年11月版。
- 3) 染野憲治：ダイオキシン類対策特別措置法の概要、資源環境対策、36、266 - 268、2000。
- 4) 磯野直秀：化学物質と人間 - P C B の過去・現在・未来 - 、中公新書、中央公論社、1975。

- 5) 日本化学会編：P C B - 環境汚染物質シリーズ - 、丸善、1980 .
- 6) 日本水産学会編：海洋生物のP C B 汚染、恒星社厚生閣、1977.
- 7) 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）実態調査、2000年10月.
- 8) 酒井伸一、野馬幸生：P C B の処理技術について、第34・35回日本環境化学会講演会予稿集、p10 - p18、平成13年.
- 9) 環境庁：P C B 処理の推進について（第二次報告）、P C B 混入機器等処理推進調査検討委員会資料、平成10年6月.
- 10) 中野武、松村千里、鶴川正寛、藤森一男：起源推定におけるPCB異性体の役割、第9回環境化学討論会講演要旨集、448 - 449、2000.
- 11) G.E.Gordon：Receptor Models、*Environ.Sci.Technol.*、14、792、1973.
- 12) S.K.Friedlander：Chemical Element Balance and Identification of Air Pollution Sources、*Environ.Sci.Technol.*、7、235、1973.
- 13) 倉林輝世、二宮勝幸：横浜市水域における環境ホルモン実態調査（第2報） - 平成12年度調査結果について - 、横浜市環境科学研究所報、26、90-95.
- 14) 二宮勝幸、倉林輝世(2002)横浜市水域における環境ホルモン実態調査（第3報） - 同族体組成からみたP C B 分布の特徴、横浜市環境科学研究所報、26、96-106.
- 15) 高菅卓三、井上毅、大井悦雄：各種クリーンアップ法とHRGC/HRMSを用いたポリ塩化ビフェニル（PCBs）の全異性体詳細分析法、環境化学、5、647 - 675、1995.
- 16) 大野高裕：多変量解析入門、同友館.
- 17) Anderberg（西田英郎監訳）：クラスター分析とその応用、内田老鶴圃.
- 18) D.Wang、P.K.Hopke：The use of constrained least-squares to solve the chemical mass balance problem、*Atmospheric Environment*、23、2143-2150、1989.
- 19) 柏木宣久、佐々木裕子、飯村文成、安藤晴夫：関数関係解析によるChemical Mass Balance、応用統計、31、59-74、2002.
- 20) 横浜市公害研究所：浮遊粉じんの発生源推定に関する調査研究報告書、公害研資料89、1989.
- 21) <http://www.nihs.go.jp/DCBI/PUBLIST/ehchsg/ehctran/tran1/pcb.html#pcb>
- 22) 二宮勝幸、柏木宣久、安藤晴夫：東京湾における水温と塩分の空間濃度分布の季節別特徴、水環境学会誌、19、480 - 490、1996.
- 23) 産業廃棄物処理事業団振興財団：P C B 処理技術ガイドブック、ぎょうせい.
- 24) PHAM T-T、PROULX S、BROCHU C、MOORE S：Composition of PCBs and PAHs in the Montreal Urban Community wastewater and in the surface water of the St. Lawrence River (Canada)、*Water Air Soil Pollut.* 111、251-270、1999.
- 25) 中野武：P C B 類のモニタリングについて、第34・35回日本環境化学会講演会予稿集、25 - 43、平成13年.
- 26) 横浜市PCB問題連絡協議会：横浜市におけるPCB対策と調査結果、第1報、昭和47年度.

- 27) HAUGEN J-E, WANIA F, LEI Y D : Polychlorinated Biphenyls in the Atmosphere of Southern Norway, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2340-2345, 1999.
- 28) 浦野真弥、酒井伸一、高月紘 : シュレッダーダストに含有される PCB 類とその由来に関する考察、第 8 回環境化学討論会講演要旨集、50 - 51、1999.
- 29) 横浜市 PCB 問題連絡協議会 : 横浜市における PCB・水銀対策と調査結果 第 7 報、昭和 53 年度.
- 30) 横浜市環境科学研究所 : 横浜港・生物と環境の変遷、環境研資料 - No.116、1995.
- 31) NATARAJAN M R, WU W-M, WANG H, BHATNAGAR L, JAIN M K : Dechlorination of spiked PCBs in lake sediment by anaerobic microbial granules, *Water Res.*, 32, 3013 - 3020, 1998.
- 32) CHANG B V, CHOU S W, YUAN S Y : Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls by an Anaerobic Mixed Culture, *J Environ Sci Health Part A*, A34, 6, 1299-1316, 1999.
- 33) 寒川喜三郎、日色和夫 : 最新の底質分析と化学動態、技報堂出版、1996.
- 34) 環境庁企画調整局公害保健課 : ポリ塩化ビフェニル、No.2、生物汚染、47.6.23.

第3章 今後の課題

3 - 1 はじめに

第1章では、横浜市内水域における環境ホルモンの実態調査結果について報告した¹⁾。全国的にも各地方自治体が環境ホルモン環境調査を実施しており、その汚染実態が明らかになってきた。そうしたなかで、環境省は平成12年から環境ホルモンのリスク評価に着手した²⁾。その結果、ノニルフェノールとオクチルフェノールなどを「環境ホルモン」と確定し、それらの予測無影響濃度（魚類への影響がないと予測される濃度）を公表した³⁾。

一方、今後の化学物質対策として、「環境汚染物質排出移動登録制度（P R T R）」の普及・促進^{4,5,6)}、そして人の健康だけでなく生態系を含めて対応していくことが重要性であるとの認識が深まりつつある⁷⁾。そのためには、生態影響をどのように評価していくのかなど課題も多い。

そこで、この章では、環境省による環境ホルモンのリスク評価結果の概要を紹介するとともに、ノニルフェノールなどの調査結果を生態リスクの評価にどのように反映させたらよいか、さらには、今後の環境調査をどのような枠組みの中で位置付けていくべきかなどについて検討した。

3 - 2 国の動向

3 - 2 - 1 リスク評価

環境省は、67物質のうち約40物質について、年に10物質程度の割合でリスク評価を計画的に行なう方針を発表し、平成12年度から生物試験等を実施している。平成12年度はノニルフェノールなど12物質、平成13年度は8物質、そして平成14年度は8物質および文献調査対象物質として16物質が加えられた⁸⁾。

これらのうち平成12年度の対象物質については、リスク評価の結果が発表された。環境ホルモンとして確認されたのはノニルフェノール（N P）とオクチルフェノール（O P）であり、N PとO Pの予測無影響濃度はそれぞれ0.608 $\mu\text{g}/\text{l}$ と0.992 $\mu\text{g}/\text{l}$ とされた。

予測無影響濃度がどのように求められたのかを、N Pを例として環境省の報告書から1部を抜粋して紹介する³⁾。表3 - 1にN Pの内分泌攪乱作用の試験結果を示す。

この試験は異なる5つの濃度段階で行われたもので、60匹のメダカを用いたパーシャルライフ試験および肝臓中のビテロジェニン（V T G：卵の黄身のもとになる成分）濃度について検討された。表3 - 1において、性比の偏り、雄の精巣卵（精巣の中に卵母細胞が認められた状態）の出現およびV T Gの検出結果から、N Pの最小作用濃度は11.6 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、最大無作用濃度は6.08 $\mu\text{g}/\text{l}$ となる。そして、予測無影響濃度を、最大無作用濃度に安全係数として1/10を掛けた値すなわち0.608 $\mu\text{g}/\text{l}$ とした。O Pについても同様の試験が行われ、先に示した予測無影響濃度が求められた。

表3 - 1 NPの内分泌攪乱作用の試験結果

NP濃度 ($\mu\text{g/L}$)	二次性徴		生殖腺組織				肝臓中の VTG濃度
	尾数	性比(:)	尾数	精巣	卵巣	精巣卵	
対照区	55	25 : 30	20	8	12	0	—
助剤対照区	57	27 : 30	20	10	10	0	—
3.30	59	27 : 32	20	9	11	0	—
6.08	59	25 : 34	20	10	10	0	—
11.6	57	28 : 29	20	9	7	4*	*
23.5	58	11 : 47**	20	2	9	9**	**
44.7	60	1 : 59**	20	1	15	4**	**

(メダカパーシャルライフ試験: 受精卵から孵化後60日令まで流水条件で暴露)
 (生殖腺組織学試験は、それぞれ60匹/濃度から無作為に20匹抽出)
 (* および ** は、それぞれ $p < 0.05$ 、 $p < 0.01$ で有意であることを示す)

3 - 2 - 2 NPとOPの用途および由来

NPについては、環境ホルモンとして問題になっている化合物は、産業用に生産されている製品である分岐型4 - ノニルフェノール(混合物)である。NPの用途は、界面活性剤等の原料、酸化防止剤・安定剤などであり、特に前者の分解によって、NPが下水処理や河川流下の過程で生成される⁹⁾。NPを原料とした界面活性剤については、関連業界で生産の自粛などで対応してきているが、実態調査結果からも明らかなようにNPは底質中では比較的高い濃度で検出されていた。したがって、NPについては濃度推移を把握するとともに、他の排出経路や流域の特性等を考慮して、親物質である界面活性剤を含めた総合的な調査を実施していく必要がある。

OPは正確には工業製品としての4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノールである。その用途は、界面活性剤やフェノール系樹脂等の原料などであり、NPと同様に主として界面活性剤の分解によるOPの生成が課題となっているが、界面活性剤の原料として使用されている割合はNPのほうがOPよりも多い。そのことが実態調査結果においてOP濃度がNP濃度よりも低い原因の1つとなっていると考えられる。

3 - 3 生態系への影響評価

3 - 3 - 1 水環境中における環境ホルモンの混在

第1章で述べたように、横浜市水域における実態調査で検出された物質の総数は水質で12物質、底質で17物質であり、各地点で複数物質が検出されていた。環境ホルモンに関しては、低用量問題など未解明の問題もあるが、環境ホルモンによる生態系への影響を予測するには、複数の環境ホルモンについて総合的に評価していく必要がある。

3 - 3 - 2 総生態リスク

現在、多種多様な化学物質が使用されているが、これまでの化学物質対策は人の健康の保護が主な目的とされ、生態系の保全という観点が見薄であった。しかし、近年、環境ホルモンによる野生生物への影響が指摘されるなど生態系保全のための化学物質対策への機運が高まって

きた。こうした中で、生態影響の科学的な評価方法やその結果を踏まえた化学物質対策が論議されている。¹⁰⁾

化学物質の毒性に関する水生生物への影響については、例えば、式(1)に示す河川等での環境濃度と、生物に有害影響が見られないと想定される無影響濃度の比(生態リスク)が1を超えた場合は、リスク管理が必要な化学物質とされる^{7,11)}。

$$\text{生態リスク} = [\text{環境濃度}] / [\text{無影響濃度}] \quad (1)$$

生態リスクの概念を、先のリスク評価の予測無影響濃度および環境ホルモン環境調査結果に当てはめてみた。なお、現在必ずしも確定されたものとはなっていないが、環境ホルモンに関しては相加作用があるという報告があり、相加作用があることを前提とすると、n個の環境ホルモンによる総生態リスクは式(1)において無影響濃度を予測無影響濃度に置き換えればよい。

$$\text{総生態リスク} = \sum_{i=1}^n [\text{環境濃度}]_i / [\text{予測無影響濃度}]_i \quad (2)$$

同様の考え方は、水産用水基準などにもあり、総生態リスクが1未満であることが、水生生物にとって望ましいとしている¹²⁾。ただし、環境ホルモンに関しては、3-2-1で求められた予測無影響濃度の内容を考慮すると、次の基準で総生態リスクの値を判定できる。

- 総生態リスク < 1 : リスクはない。
- 1 総生態リスク < 10 : リスクはほぼないが、留意する必要がある。
- 10 総生態リスク : リスクの可能性が大きいので、対応が必要である。

例として、図3-1に先の実態調査結果より求めたNPとOPの総生態リスクを示す。いずれの地点も総生態リスクは1以下であったが、1に近い地点もあった。そして、総生態リスクはNPの生態リスクでほとんどを占めることから、OPよりもNPへの対応のほうが重要視されることになる。したがって、総生態リスクおよび生態リスクの活用方法としては、水域毎の総生態リスクを算出し、問題のある水域を把握する。そして、水域毎に今後優先的に対策をとるべき物質の順位として、総生態リスクの中でリスクの大きい環境ホルモンを位置付けることなどが挙げられる。

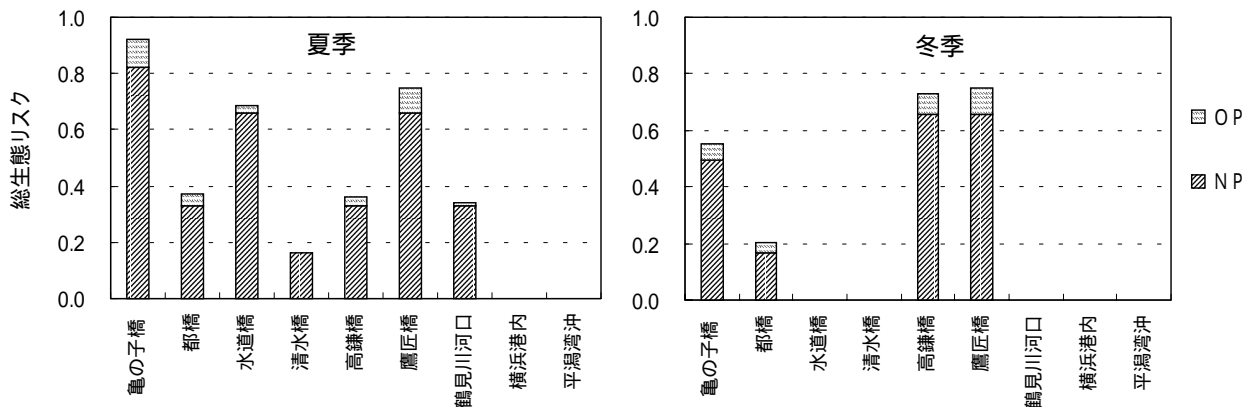


図3-1 NPとOPの総生態リスク

3 - 4 下水処理水への対応

人口の多い横浜のような都市域では、下水処理水の河川流量に占める割合が大きく、河川水質への下水処理水の影響は無視できない。希釈効果があまり期待できないからである。下水処理水の排水基準によると、BODやCODなどの有機性汚濁指標は10ppmのオーダーであるが、NPやOPの予測無影響濃度はppbレベルとかなり低濃度である。その2物質については、現在のところ下水処理により予測無影響濃度を下回る場合が多いと報告されているが、今後、新たな環境ホルモンのリスク評価が出てくると、必ずしも予測無影響濃度をクリアできるとは限らない。そして、そのような物質が出てくる毎に、個々に安全な濃度レベルまで下げるよう下水処理工程を変えることは困難あるいは不可能である。これらの有害化学物質については、下水へ排水を放流している各事業場個々での対応が必要である。具体的には、有害化学物質を直接下水に流さず、別個にまとめて処理する。あるいは、次項で説明するPRT R^{4,5,6)}の主旨を尊重して、なるべく使用を控え排出しないようにするなどの努力が望まれる。

一方、17-エストラジオールやエストロンなど天然由来の女性ホルモンは河川水中で低濃度ながら検出されている¹³⁾。それらの内分泌攪乱作用は環境ホルモンに比べて強いため、水生生物への影響は無視できない。それらは下水処理水由来がほとんどと考えられるが、そのグルクロン酸や硫酸の抱合体は状況によって遊離して活性化するなど¹⁴⁾、化合物の存在形態などにまだ未解明な点が多い。現在、これら女性ホルモンの下水処理過程や河川水中での挙動や影響などについて様々な研究機関で調べられている。今後出てくるであろう新たな知見・情報を注視していく必要がある。

3 - 5 環境調査の位置付け

3 - 5 - 1 PRT Rと環境ホルモン

現在、日本では約5万種類の化学物質が使われており、それらの化学物質は程度の差こそあれ、人や生物に様々な影響を及ぼす可能性をもっている。これらの影響を防止するためには、有害化学物質を規制していくだけではなく、化学物質によるリスク全体を減らしていく必要がある。PRT Rは1999年に「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」により制度化され、どのような発生源から、どれくらい環境中に排出されたか、あるいは廃棄物に含まれて事業所の外に運び出されたかというデータを把握し、集計し、公表する仕組みである。

PRT Rによって、事業者は化学物質管理の改善促進、行政は化学物質対策の優先度決定、国民は化学物質の排出状況・管理状況への理解などに役立つと言われている。PRT Rの第1種指定化学物質として、現在354物質が指定された。そのなかには、環境ホルモンのNPやOP、そしてそれらを原料とした界面活性剤なども含まれている。PRT Rは始まったばかりで、様々な仮定をもとに排出移動量を算出しているため、排出移動量を正確には把握できていないなどの課題もあるが、今後の化学物質対策として大きな位置を占めると考えられる。

3 - 5 - 2 P R T R等と環境調査との位置付け

これまでに、有害化学物質による生態影響の評価や、総合的な化学物質対策などについて言及してきた。基本となるのは、施策とその検証手段である環境調査である。キーワードとして、リスク評価、P R T R、複合汚染、および生態影響の4つが挙げられる。これらと環境調査との関係を図3 - 2にまとめた。

このフロー図において、最初に、リスク評価によって得られる化学物質の有害作用強度と、P R T Rによる化学物質の排出移動量が把握され、両者を考慮した環境調査対象物質の優先順位がつけられる。例えば、有害作用強度と排出移動量を掛け合わせた値の大きい順を優先的な調査対象物質とすればよい。ここで問題となるのは、個々の物質毎の測定は多大な負担となることである。したがって、優先的調査対象として挙げられた物質群をなるべく多く一括分析できるような多成分分析法を用いるあるいは開発する必要がある。

一方、NPなどの例で見られたように、ある化学物質がそれを原料とする他の化学物質の分解によって新たに生成することがある。そして、そのような化学物質の中には、排出移動量が一定量以下で、P R T Rの対象とはならない化学物質もあるかもしれない。また、工業製品に安定剤などとして添加された化学物質は、その製品の使用時に溶出などにより環境中に流出する場合もある。さらに、環境中での化学反応によって別の新たな化学物質が生成されることなども予想されよう。このようにP R T Rの対象とはなっていない化学物質などが環境中に存在している場合には、環境中の化学物質の物質検索(スクリーニング)が有効と考える。そのためには、物質検索機能をもつGC / MSやLC / MSなどを用いる必要がある。スクリーニングによって検索された新たな化学物質については、有害作用強度などの情報を考慮し、必要ならば環境調査の対象物質に加える。

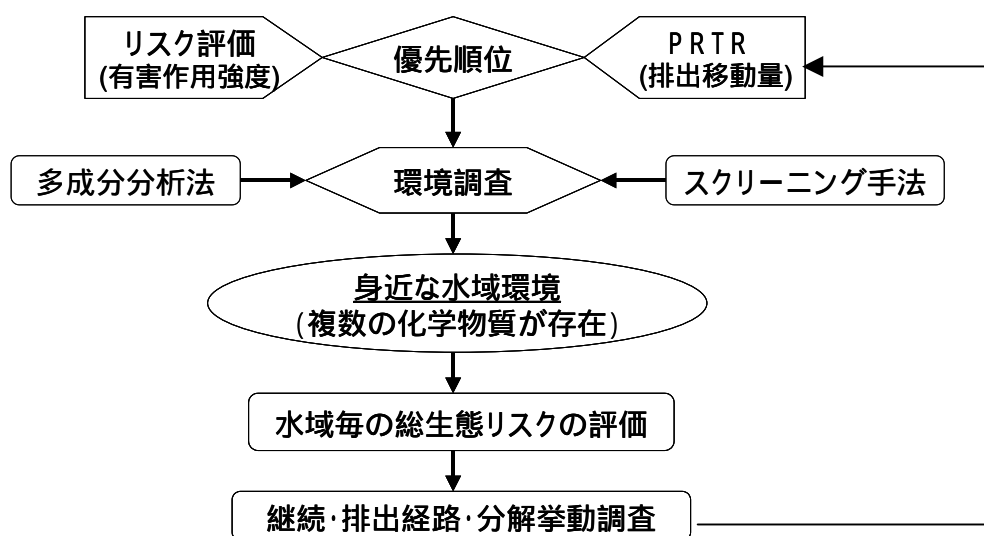


図3 - 2 施策と環境調査との関係

次に、環境調査の結果、水域毎に検出された物質群について生態リスク評価を行い、総生態リスクが大きい水域、およびそこで生態リスクの大きい物質を抽出する。問題のある物質については、継続してモニタリング調査を行うとともに、詳細な排出経路調査や必要ならば分解挙動調査も実施する。

最終的に、これらの結果を基に、具体的な対策を行う。なお、ここで重要なことは、環境調査の結果をP R T Rの排出移動量の確認や検証などにフィードバックして活用することである。

以上述べたことは、総合的な有害化学物質対策の1つの方向として挙げたが、その達成のためには課題も多い。今後もさらに新たな知見・情報を取り入れて検討していく必要がある。

参考文献

- 1) 横浜市内水域における環境ホルモン環境調査結果 - 記者発表資料
<http://www.city.yokohama.jp/me/cplan/epb/kenkyu/press/p000728.html>
<http://www.city.yokohama.jp/me/cplan/epb/kenkyu/press/p010703.pdf>
<http://www.city.yokohama.jp/me/cplan/epb/kenkyu/press/p020809.pdf>
- 2) 環境省内分泌攪乱化学物質検討会資料
<http://www.env.go.jp/chemi/end/kento1201.html>
<http://www.env.go.jp/chemi/end/index.html#kentoukai>
- 3) 環境省総合環境政策局環境保健部：ノニルフェノールが魚に与える内分泌攪乱作用の試験結果に関する報告、2001.
- 4) 環境庁環境保健部環境安全課：P R T Rパイロット事業中間報告解説版、平成10年5月、1998.
- 5) 経済産業省製造産業局化学物質管理課・環境省環境保健部環境安全課：平成13年度P R T Rパイロット事業報告書、平成10年5月、2002.
- 6) 環境省：P R T Rは環境政策をどう変えるか：過去と未来、P R T R国際シンポジウム、2003.
- 7) 若林明子：国際シンポジウム「生態系保全のための化学物質対策」、環境省、2001.
- 8) <http://www.env.go.jp/chemi/end/priority.html>
- 9) 磯部友彦、高田秀重：水環境中におけるノニルフェノールの挙動と環境影響、水環境学会誌、21、203-208、1998.
- 10) <http://www.env.go.jp/chemi/seitai-kento/index.html>
- 11) 門上希和夫ら：全国環境研会誌、27、187 - 19、2002.
- 12) 日本水産協会：水産用水基準、2002.
- 13) 環境庁水質保全局水質管理課：平成11年度水環境中の内分泌攪乱化学物質実態調査、2000.
- 14) 磯部友彦、白石寛明、芹沢滋子、森田昌敏：エストラジオール関連物質の環境水を用いた分解、環境ホルモン学会第5回研究発表会要旨集、PC37、2002.