

東京都内の水環境における内分泌かく乱化学物質の汚染実態

西野 貴裕 山崎くみ子* 大庭 智弘* 太田 早苗**

白石 直也*** 工藤 麻由*** 佐々木裕子

(*非常勤職員 **自然環境部 ***東京医薬専門学校)

要 旨

平成10年に環境庁（現環境省）が環境ホルモン戦略計画“SPEED’98”を策定して以降、東京都では都内水環境における内分泌かく乱化学物質の汚染実態を調査してきた。水質に関しては、ノニルフェノールのように予測無影響濃度を超過した項目もあったが、現在では様々な削減対策の進展により、濃度は減少傾向にあると推定される。底質に関しては、依然として高濃度に蓄積している地点もあり、水中への再溶出に留意する必要がある。また、内分泌かく乱化学物質のうち、難分解性の物質について底質のコアサンプルを用いた分析を行い、濃度の経年変化を示した。

キーワード：アルキルフェノール類、ビスフェノール A、有機スズ化合物、ベンゾ(a)ピレン

The pollution by the endocrine disrupting chemicals in the water environment in Tokyo

NISHINO Takahiro, YAMAZAKI Kumiko *,

OHBA Tomohiro *, OHTA Sanae ** SHIRAISHI Naoya ***

KUDO Mayu ***, SASAKI Yuko

* associate researcher ** Natural Environmental Division

*** Tokyo College of Medico-pharmaco technology

Summary

Since it was decided upon endocrine disrupting chemicals strategy plan "SPEED'98" by the Environment Agency (the present Ministry of Environment) in 1998, the pollution of water environment in metropolitan area has been investigated by the Tokyo metropolitan government. Though some chemicals detected from water exceeded predicted no effect concentration such as nonylphenol, it seemed to be decreasing through various measures. With regard to sediments, there were some points at where high concentration of chemicals were detected yet, and it seemed to be necessary to pay attention to dissolution from sediments. Moreover, the persistent chemicals were studied to search the time trend using the core sample of sediments in Tokyo bay.

Keywords : alkyl phenols, bisphenol A, organotin, benzo(a)pyrene

1 はじめに

内分泌かく乱化学物質（環境ホルモン）は、生体内で営まれている正常なホルモン作用に影響を与える外因性の物質として、微量でも有害影響が懸念されたため、国は環境ホルモン戦略計画“SPEED’98”を策定し、内分泌かく乱の疑いのある物質をリストアップした。東京都においても、同年に取組方針を策定し、その一環として都内の水環境を中心に平成10年度から調査を開始した。平成11年度以降は、検出状況や環境省のリスク評価の結果等に基づき対象物質を絞り込んで調査を継続し、汚染実態を明らかにするとともに、分析法に関しても、エストロゲン類とビスフェノールAとの一括分析法など高精度分析法の検討^{1,2)}を行った。なお、エストロゲンについては、和波らが、多摩川におけるエストロゲンの濃度実態やコイへのエストロゲンの影響について詳細について報告しているため³⁻⁵⁾、ここでは人工の化学物質についての汚染実態調査についてまとめることとした。

さらに対象化学物質のうち難分解性であるトリブチルスズとベンゾ(a)ピレンに関しては、経年的な濃度推移を明らかにするため、東京湾のコアサンプルを用いた分析も実施したので、併せて報告する。

2 調査内容

(1) 時期

平成10～16年度までの期間、水質試料は夏期と秋期の年2回（平成16年度は夏期のみ）、底質は年1回調査を行った。

(2) 項目

東京都では平成10～16年度にかけて、SPEED’98⁶⁾でリストアップされた67物質の調査を行ってきたが、本報告では、検出頻度が高く、リスク評価の結果により有害性についても一定の知見が得られている6物質（ノニルフェノール（NP）、4-*t*-オクチルフェノール（OP）、ビスフェノールA（BPA）、トリブチルスズ（TBT）、トリフェニルスズ（TPT）、ベンゾ(a)ピレン（B(a)P）について水質、底質中での結果を取りまとめた。

(3) 調査地点

平成10～16年度にのべ19地点の調査を行ってきた。本報告ではデータの継続性、各地点での検出頻度を考慮し、図1の9地点について測定結果を取りまとめた。年度によって地点が異なるため、検出状況等から9箇所絞り込み、まとめることとした（図1）。なお、底質のコアサンプルは、前報⁷⁾にて報告した東京都内湾多摩川河口沖（St. 35）の試料を使用した。

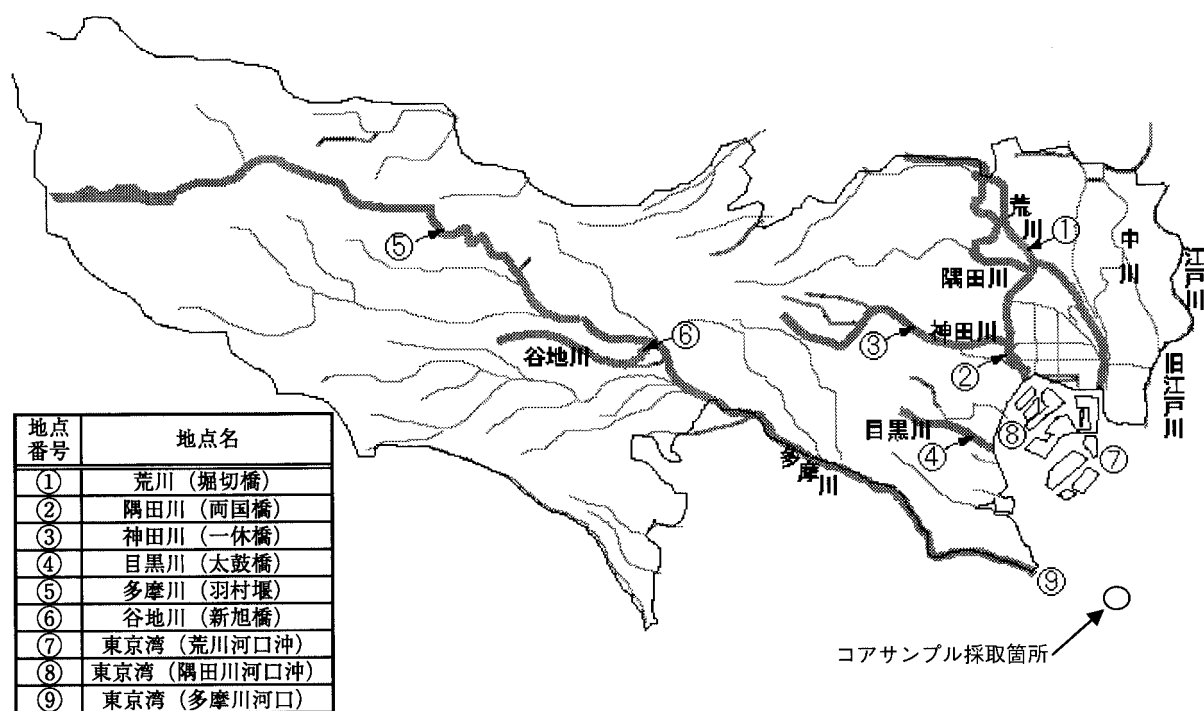


図1 調査地点

(4) 調査方法

分析は外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル⁸⁾やJISに準拠した方法で行った。なお、BPAの一部試料は前述の高速液体クロマトグラフ/電気化学検出法^{1, 2)}を用いて行った。なお、TBT濃度はTBTO換算値で示した。

3 結果及び考察

(1) 河川、都内湾の水質について

ア アルキルフェノール類、BPA

地点ごとの最大値及び最小値を表1に、比較的高濃度で検出した地点での経年変化を図2に示す。3物質のなかではNPが最も高濃度で検出され、特に荒川の堀切橋と谷地川の新旭橋において同じ年度でもかなり変動はあるが、高濃度で検出した。これらの物質は平成12年から実施しているリスク評価の結果、メダカに対し内分泌かく乱作用を有することが強く推察され、魚類への予測無影響濃度（以下「PNEC」という。）としてNP：0.608 $\mu\text{g}/\ell$ ⁹⁾、OP：0.992 $\mu\text{g}/\ell$ ¹⁰⁾、BPA：24.7 $\mu\text{g}/\ell$ または47 $\mu\text{g}/\ell$ ¹¹⁾と設定された。両地点のNPに関してはPNECを超える年

度もあったが徐々に減少する傾向にある。また、OP、BPAはPNECを大幅に下回っていた。

イ B(a)P

B(a)Pは、調査期間を通じ、河川、都内湾の水質に関しては、全地点で不検出であった。B(a)Pをはじめとする芳香族炭化水素は化石燃料が不完全燃焼したときに非意図に発生するが、B(a)Pは大気中へガス状ではなく、粒子状物質に付着した形で排出されるうえに、水/オクタノール分配係数（Log K_{ow}）が6.04～6.57¹²⁾と高い。そのため、水環境に流入した後も粒子状物質に付着したまま水に溶解せず、沈降すると考えられる。

ウ 有機スズ化合物

結果を表2、図3に示す。TBTに関しては東京湾の3地点における検出が目立ち、河川においても両国橋での濃度が高いのが特徴的であった。

TBT、TPTなどの有機スズ化合物は、船底防汚塗料や漁網防汚剤等に使用されていたが^{13, 14)}、水生生物に対する毒性が非常に強く¹⁵⁾、残留性が高いため、海棲哺乳類への蓄積も報告されている¹⁶⁾。このためわが国では、平成2年に造船業界が使用の自主規制を決め

表1 各地点におけるアルキルフェノール類及びBPAの水質中濃度範囲

単位： $\mu\text{g}/\text{L}$			
	NP	OP	BPA
① 荒川(堀切橋)	0.1～1.6	0.03～0.17	0.08～0.49
② 隅田川(両国橋)	N.D～0.7	N.D～0.13	0.009～0.28
③ 神田川(一休橋)	N.D～0.1	N.D～0.04	N.D～0.04
④ 目黒川(太鼓橋)	N.D～0.2	N.D～0.05	0.01～0.08
⑤ 多摩川(羽村堰)	N.D	N.D	N.D
⑥ 谷地川(新旭橋)	N.D～0.8	N.D～0.08	0.03～0.72
⑦ 東京湾(荒川河口沖)	N.D～0.3	N.D～0.03	0.01～0.13
⑧ 東京湾(隅田川河口沖)	N.D	N.D～0.03	0.01～0.06
⑨ 東京湾(多摩川河口)	N.D～0.1	N.D～0.01	N.D～0.1

注：BPAについては、平成10～15年度のデータ
羽村堰のデータは平成14年度以降

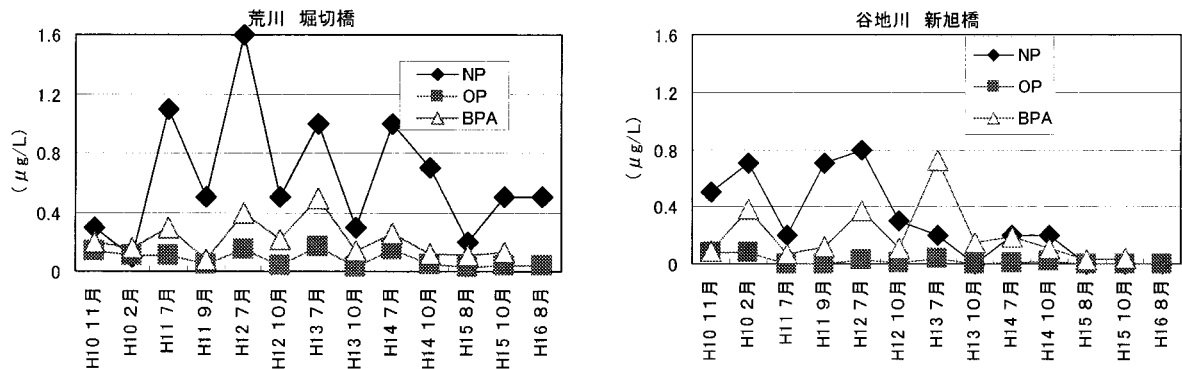


図2 高濃度地点におけるアルキルフェノール類及びBPA水質濃度の経年変化

表2 各地点における有機スズ化合物水質中濃度範囲

		単位: $\mu\text{g/L}$	
		TBT	TPT
①	荒川(堀切橋)	N.D~0.002(H10~16)	N.D(H10~13、16)
②	隅田川(両国橋)	N.D~0.007(H10~16)	N.D~0.001(H10~13、16)
③	神田川(一休橋)	N.D(H10~13、16)	N.D(H10~13、16)
④	目黒川(太鼓橋)	N.D(H10~16)	N.D(H10~14、16)
⑤	多摩川(羽村堰)	N.D(H16)	N.D(H16)
⑥	谷地川(新旭橋)	N.D(H10~13、16)	N.D(H10~13、16)
⑦	東京湾(荒川河口沖)	N.D~0.006(H10~16)	N.D(H10~13、16)
⑧	東京湾(隅田川河口沖)	N.D~0.011(H10~16)	N.D(H10~13、16)
⑨	東京湾(多摩川河口)	N.D~0.003(H10~16)	N.D(H10~13、16)

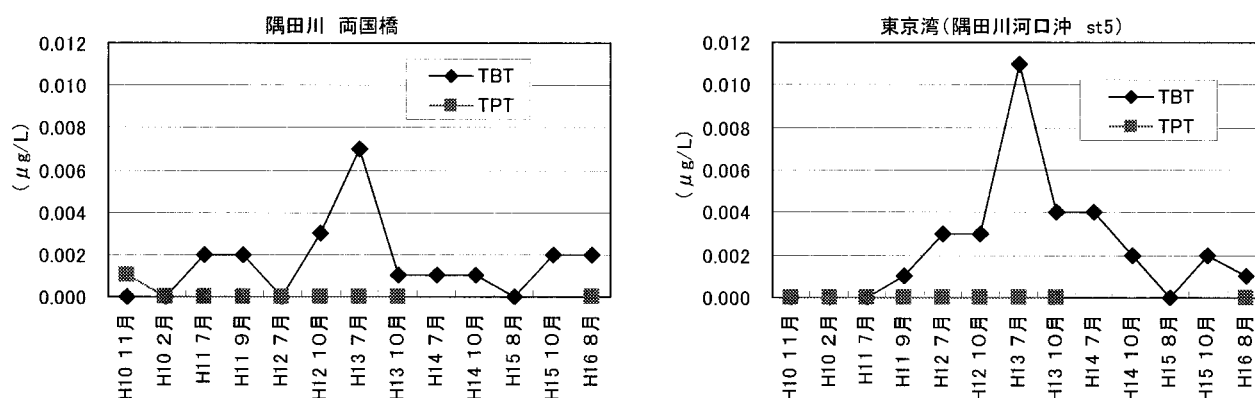


図3 高濃度地点における有機スズ化合物水質濃度の経年変化

た。さらに平成3年に環境庁が「水質評価の目安値」として、公共用水域はTBT、TPTともに $0.01 \mu\text{g/L}$ 、船舶ドック等発生源近傍水域は $0.1 \mu\text{g/L}$ と設定した。東京都では平成4年度から船舶ドック周辺及び一般公共水域の監視を行ってきたが、測定当初と比較してもTBT、TPTいずれも濃度は減少傾向にある。例えば、発生源近傍水域では平成5年度に東雲橋でTBT濃度が $0.329 \mu\text{g/L}$ と目安値を大きく超えていたのに対し、平成12年度は $0.003 \mu\text{g/L}$ と大幅に減少した。公共用水域についても、隅田川河口沖で平成4年度に同じくTBT濃度が $0.009 \mu\text{g/L}$ と目安値に近い濃度だったのに対し、平成12年度は $0.002 \mu\text{g/L}$ と減少しており、その他の地点でも同様に減少傾向にあった¹⁷⁾。ここからも規制対策効果は確実に現れていると考えることができる。

(2) 河川、都内湾の底質について

ア アルキルフェノール類、BPA

結果を表3、図4に示す。底質試料の結果を見ると、年度によって測定値のばらつきが大きく、特にNPで顕著であった。これは底質の場合は同一地点であっても汚染が偏在しやすいためと考えられる。

イ B(a)P

結果を表4、図5に示す。水質での結果と異なり、多摩川上流域を含め、全地点で検出があり、特に両国橋等幹線道路付近の地点や太鼓橋での濃度が高かった。これは、前述のようにB(a)Pのオクタノール/水分配係数が高いため、粒子状物質に付着しながら河川や東京湾に流れこんだものが堆積し、残留し続けたものと考えられる。

ウ 有機スズ化合物

結果を表5、図6に示す。TPTはわずかししか検出されていないが、TBTに関しては水質試料において検出のあった地点で高濃度を示すことが多かった。ただし目黒川の太鼓橋に関しては、水質では不検出にもかかわらず、現在は低下傾向にあるが、平成11年度に $440 \mu\text{g/kg}$ 検出するなど、かなり高い濃度で検出された。

(3) 底質コアサンプル

残留性の高いTBTとB(a)Pに着目し、東京湾の多摩川河口沖に堆積した底質のコアを分析した。結果を図7に示す。

B(a)Pの濃度は明治中期から上昇し始め、昭和40年(1965年)頃をピークとし、その後減少傾向にある。

表 3 各地点におけるアルキルフェノール類、BPA 底質濃度範囲

単位: $\mu\text{g}/\text{kg}$

		NP	OP	BPA
①	荒川(堀切橋)	19~1100	N.D~25	N.D~24
②	隅田川(両国橋)	N.D~5900	20~170	12~200
③	神田川(一休橋)	N.D~210	N.D	5.0~24
④	目黒川(太鼓橋)	11~6500	N.D~180	7.0~96
⑤	多摩川(羽村堰)	N.D	N.D	N.D
⑥	谷地川(新旭橋)	15~270	N.D	N.D~14
⑦	東京湾(荒川河口沖)	36~3500	N.D~99	12~66
⑧	東京湾(隅田川河口沖)	18~960	N.D~33	12~42
⑨	東京湾(多摩川河口)	N.D~1000	N.D~39	13~55

注: BPAについては、平成10~15年度のデータ
羽村堰のデータは平成14年度以降

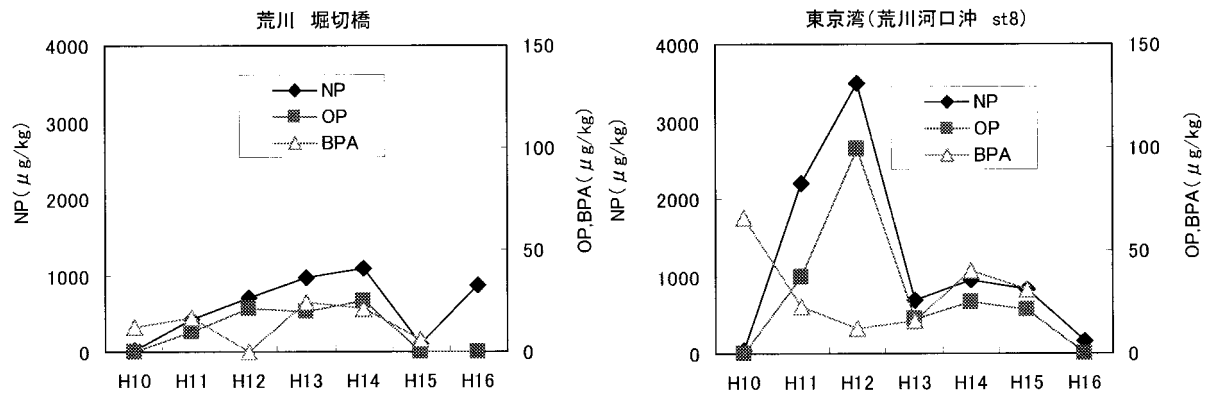


図 4 高濃度地点におけるアルキルフェノール類、BPA 底質濃度の経年変化

表 4 各地点における B(a)P 底質濃度範囲

単位: $\mu\text{g}/\text{kg}$

		B(a)P
①	荒川(堀切橋)	N.D~79
②	隅田川(両国橋)	84~230
③	目黒川(太鼓橋)	71~500
④	神田川(一休橋)	5.0~72
⑤	多摩川(羽村堰)	1.0~6.3
⑥	谷地川(新旭橋)	16~72
⑦	東京湾(荒川河口沖)	32~71
⑧	東京湾(隅田川河口沖)	39~110
⑨	東京湾(多摩川河口)	54~81

注: 羽村堰のデータは平成14年度以降

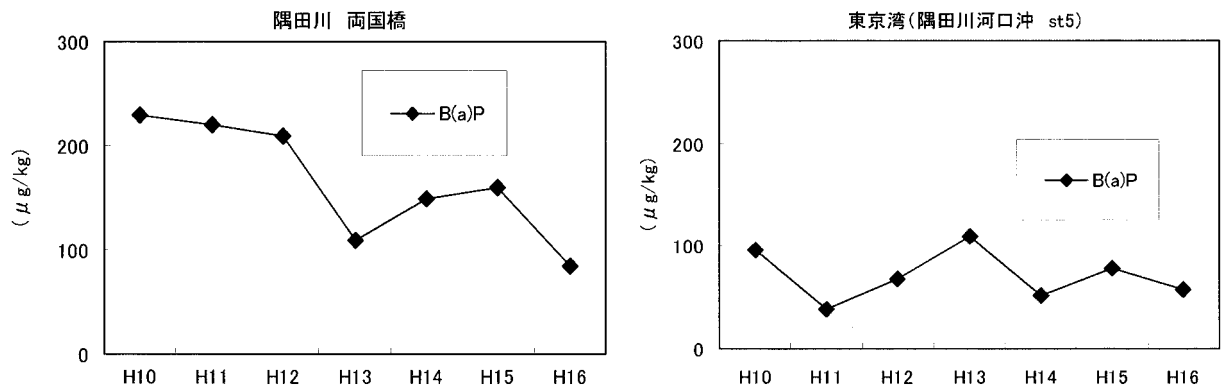


図 5 高濃度地点における B(a)P 底質濃度の経年変化

表 5 各地点における有機スズ化合物底質濃度範囲

		単位: $\mu\text{g/kg}$	
		TBT	TPT
①	荒川(堀切橋)	N.D~20(H10~16)	N.D~0.9(H10~13、16)
②	隅田川(両国橋)	30~170(H10~16)	0.3~2.5(H10~13、16)
③	神田川(一休橋)	N.D~0.5(H10~13、16)	N.D(H10~13、16)
④	目黒川(太鼓橋)	42~440(H10~16)	N.D~0.1(H10~14、16)
⑤	多摩川(羽村堰)	N.D(H16)	N.D(H16)
⑥	谷地川(新旭橋)	0.1~0.8(H10~13、16)	N.D~0.1(H10~13、16)
⑦	東京湾(荒川河口沖)	11~32(H10~16)	0.2~1.1(H10~13、16)
⑧	東京湾(隅田川河口沖)	81~140(H10~16)	1.2~6.3(H10~13、16)
⑨	東京湾(多摩川河口)	7.3~53(H10~16)	0.3~2.2(H10~13、16)

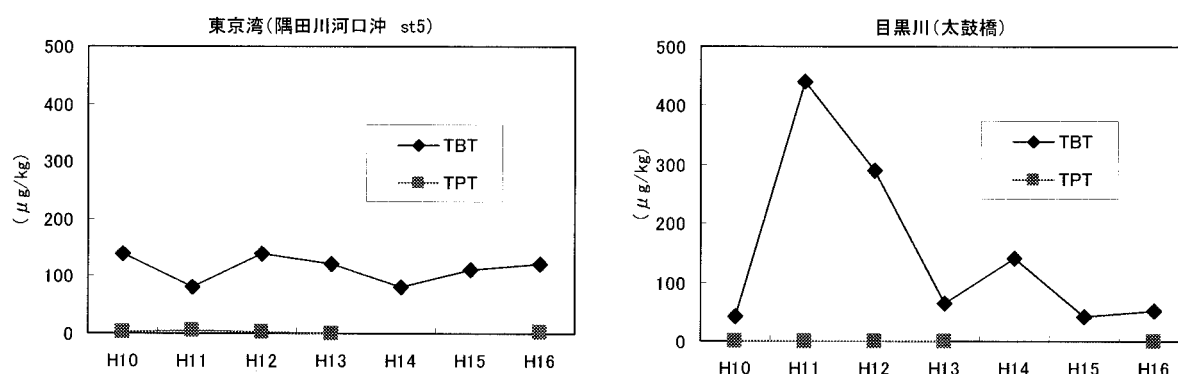


図 6 高濃度地点における有機スズ化合物底質濃度の経年変化

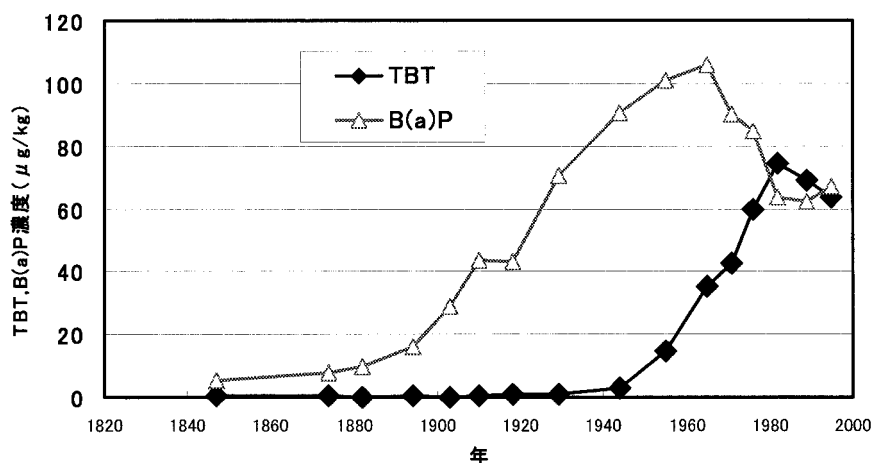


図 7 TBT、B(a)P のコアサンプル分析結果

B(a)P の主な発生源は、自動車や固定発生源など大気由来のものと考えられており、明治後期からの近代工業の発達、戦後の高度経済成長による大気汚染の深刻化、その後、昭和 45 年における大気汚染防止法の施行に伴う規制が関連していると考えられる。B(a)P については、大気中濃度を昭和 48 年から測定しているが、測定当初と比較すると明らかに減少しており¹⁸⁾、その影響が水環境にも現れていると考えられる。

TBT に関しても、有機スズが漁網防汚剤や船底塗料に使用されはじめた昭和 30 年(1955 年)頃から濃度が上昇し、昭和 55 年(1980 年)頃にピークを迎え、その後減少傾向にある。造船業界では有機スズを含んだ塗料の国内使用を平成 2 年に中止し、漁網防汚剤についても数回の自主規制を経て平成 3 年に使用禁止となった¹⁹⁾。TBT 濃度の経年変化は、これらの背景を反映しているものと考えられる。しかし、有機スズ化

合物は残留性が高く、図 7 に見られるようにピーク時よりは 10%程度濃度低下したものの、今もなお底質中には残留していることが認められた。

4 まとめ

これまでの調査結果をまとめると、NP、TBT 等の内分泌かく乱化学物質は水質に関しては、NP のように PNEC を超える物質もあったが、現在では各種対策により減少傾向にある。底質については依然として高濃度に蓄積している地点もあった。これらの物質が、底質に高濃度蓄積している場合には、水への再溶解や大雨等による巻上げ等により底質が二次汚染源となる可能性がある。また、これらの物質のなかには、B(a)P や有機スズ化合物など分解性が低く長期間残留し続けるものもある。平成 16 年 5 月に「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約)」が発効し、B(a)P も現在その候補物質として取り上げられている²⁰⁾。今後とも都内の一般環境で検出するおそれのある有害化学物質についてリスク評価の実施とリスクの高い物質の低減対策を推進するのに必要な資料を得るために環境汚染実態の調査を進めていきたい。

参考文献

- 1) 櫛島智恵子ら：HPLC によるエストロゲンとビスフェノール A の一斉分析法の検討、東京都環境科学研究所年報、pp.273-277 (2001)
- 2) 石山高ら：高速液体クロマトグラフ/電気化学検出法による水試料中エストロゲン及びビスフェノール A の簡易迅速定量、分析化学、53、pp.411-417 (2004)
- 3) 和波一夫ら：多摩川等の環境ホルモン問題に関する研究 (その 1)、東京都環境科学研究所年報、pp.212-217 (1999)
- 4) 和波一夫ら：多摩川等の環境ホルモン問題に関する研究 (その 2)、東京都環境科学研究所年報、pp.153-164 (2000)
- 5) 和波一夫ら：多摩川等の環境ホルモン問題に関する研究 (その 10)、東京都環境科学研究所年報、pp.66-73 (2002)
- 6) 環境庁：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)
- 7) 西野貴裕ら：東京湾底質中の多環芳香族炭化水素の経年変化、東京都環境科学研究所年報、pp.124-128 (2004)
- 8) 環境庁：外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル (1998)
- 9) 環境省環境政策局：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 (2001)
- 10) 環境省：魚類を用いた生態系への内分泌攪乱作用に関する試験結果について (2002)
- 11) 環境省：魚類を用いた生態系への内分泌攪乱作用に関する試験結果について (2004)
- 12) 東京都立衛生研究所：内分泌かく乱化学物質 (67 物質) データ集、pp.8 (1998)
- 13) 津田泰三、加賀爪敏明：河川及び湖沼の水質及び魚介類中の有機化合物類、環境化学、15、pp.1-25 (2005)
- 14) (独)水産総合研究センター：瀬戸内通信 No1、pp.14 (2004 年 10 月)
- 15) 堀口敏宏ほか：有機スズ汚染と腹足類の経年変化と現状、沿岸海洋研究、37、pp.89-95 (2000)
- 16) Shin TAKAHASHI et al : Butyltin Contamination in wildlife and ecosystems comprising higher trophic marine and terrestrial organisms and deep-sea species, Proceedings of International Symposium on Antifouling Paint and Marine Environment, pp.52-60 (2004)
- 17) 東京都環境局：平成 12 年度 公共用水域の水質測定結果 (総括編)、pp.323-330 (2002)
- 18) 浮遊粒子状物質等測定データ集：東京都環境科学研究所資料、pp.44-46 (平成 13 年 1 月)
- 19) 日本水産学会監修：有機スズ汚染と水生生物影響、恒星社厚生閣 (1992)
- 20) 環境省編：化学物質と環境 平成 15 年度版、pp.116 (2004)