

平成 12 年度
水環境における内分泌攪乱物質に関する
実 態 調 査 結 果

平成 13 年 7 月

国 土 交 通 省 河 川 局
都市・地域整備局下水道部

— 目 次 —

1. 調査の目的と経緯	1
2. 調査方針	6
2-1 調査の基本方針	6
2-2 平成 12 年度の調査方針	6
2-3 平成 12 年度の調査スケジュール	7
3. 調査概要	8
3-1 調査地点	9
3-2 調査対象物質等	9
4. 河川における調査	11
4-1 水質・底質調査	11
4-1.1 調査方法	11
4-1.2 調査結果	14
4-2 流入実態調査	40
4-2.1 調査方法	40
4-2.2 調査結果	41
4-2.3 室内実験	81
4-3 魚類調査	85
4-3.1 調査方法	85
4-3.2 調査結果	85
5. まとめ	88

1. 調査の目的と経緯

(1) 目的

本調査は、動物の生体内に取り込まれた場合に、本来、その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物質（「内分泌攪乱物質」という。）として疑いのある物質について、一級河川を対象に全国的な実態の把握を行い、今後の対策検討のための基礎資料とすることを目的として、平成10年度より調査を実施してきた。

(2) 経緯

平成10年度調査からの経緯を表1-1に示す。

表1-1 内分泌攪乱物質として疑いのある物質に関する実態調査の経緯

	水質	底質	流入実態	魚類	下水道	基本調査対象物質
平成10年度	全国一級河川109水系を対象に地点を選定。地方を代表する16水系の河川では重点的な地点選定 前期256地点 後期256地点	代表河川淡水域最下流部の代表地点 後期のみ20地点	—	代表河川のうち主要河川を中心に魚類の捕獲が可能な河川 25地点	多摩川水系及び淀川水系の主な10処理場 前期及び後期	4-n-オクチルフェノール 4-t-オクチルフェノール ノニルフェノール フタル酸ジ ^o -2-エチルヘキシル フタル酸ブ ^o チルヘ ^o ンジ ^o ル フタル酸ジ ^o -n-ブ ^o チル アジ ^o ピ ^o ン酸ジ ^o -2-エチルヘキシル ビ ^o スフェノールA スチレンモノマー スチレン2及び3量体 17β-エストラジ ^o ール
平成11年度	平成10年度の実態調査結果を考慮して地点を選定し四季調査を実施 春期27地点 夏期261地点 秋期140地点 冬期27地点	平成10年度の実態調査結果を考慮して地点を選定し四季調査を実施 春期27地点 夏期20地点 秋期11地点 冬期は実施せず	内分泌攪乱作用が疑われている物質の流域から河川への流入実態の把握を目的とし、2水系で実施 多摩川水系 淀川水系	平成10年度の実態調査結果を考慮して地点を選定 春期27地点	多摩川水系及び淀川水系の主な9処理場 夏期及び秋期	11年度の調査対象物質からスチレンモノマー、スチレン2及び3量体を削除
平成12年度	平成11年度までの実態調査結果を考慮し、選定した地点 109水系、131地点	平成11年度までの実態調査結果を考慮し、選定した地点 主要9河川、14地点	平成11年度調査結果を考慮し、内分泌攪乱物質の流域からの河川への流入実態把握と、河川における挙動解明を目的とし、2水系で実施 多摩川水系 淀川水系	平成11年度までの実態調査結果を考慮して選定 5河川、10地点	—	12年度の調査対象物質から4-n-オクチルフェノール フタル酸ジ ^o -2-エチルヘキシル フタル酸ブ ^o チルヘ ^o ンジ ^o ル アジ ^o ピ ^o ン酸ジ ^o -2-エチルヘキシルを削除

(3) 調査対象物質

内分泌攪乱物質として疑いのある物質のうち調査の対象とした基本的な物質は、表 1－2 に掲げるものである。

調査対象物質は、内分泌攪乱作用が疑われている 67 物質（環境庁「環境ホルモン戦略計画 S P E E D ‘ 9 8」<平成 10 年 5 月>中に取り上げられた物質）の中から生産量の多さや環境中での検出状況から選定し、本調査や他省庁における調査結果等を踏まえ随時見直しを行ってきた。

平成 12 年度秋期には、化学物質 4 物質に人畜由来ホルモン（人や家畜に由来する女性ホルモン(エストロゲン)）を加えた 5 物質を主な調査対象物質（以下、「基本調査対象物質」という。）として水質等の実態調査を実施した。

主要河川(平成 10 年度は 5 河川、平成 11 年度は 12 河川、平成 12 年度は 9 河川)の代表地点においては、環境省調査との整合を図る観点から、基本調査対象物質に加えて、表 1－3 に示す物質を追加調査対象物質として調査した。

表 1－2 内分泌攪乱物質に関する実態調査の基本調査対象物質

分類	物質名	リスク評価の実施	水質検出数 (検出下限値以上の地点数／調査地点数)			底質検出数 (検出下限値以上の地点数／調査地点数)			年間生産量 (千 t)		主な用途	摘要	
			H10 年度	H11 年度	H12 年度	H10 年度	H11 年度	H12 年度					
アルキルフェノール類	4-n-オクチルフェノール		0/261	1/140	—	0/20	0/11	—	53 (1995 年)	64 (1999 年)	界面活性剤の原料／分解生成物	検出割合が少ないため、12 年度調査から除いた	
			0/144	0/130		0/133	0/36					検出割合は少ないが、内分泌攪乱作用が認められる物質	
	4-t-オクチルフェノール	○	8/261	18/140	10/131	5/20	3/11	2/14					
			94/144	27/130		9/133	19/36						
	ノニルフェノール	○	135/261	19/140	17/131	18/20	9/11	10/14					
			94/144	40/130		32/133	29/36						
フタル酸エステル類	フタル酸ジ-n-エチルヘキシル	○	96/261	50/140	—	19/20	8/11	—	291 (1994 年)		プラスチックの可塑剤	内分泌攪乱作用が弱いとして、平成 12 年度調査から除いた	
			25/144	44/130		106/133	33/36						
	フタル酸ブチルベンジル	○	3/261	0/140		4/20	0/11		3 (1994 年)			内分泌攪乱作用が弱いとして、平成 12 年度調査から除いた	
			0/144	0/130		10/133	19/36						
	フタル酸ジ-n-ブチル	○	39/261	14/140	2/114	6/20	2/11	0/13	17 (1994 年)	12 (1999 年)		文献で内分泌攪乱作用が指摘されている物質	
			0/144	6/130		52/133	15/36						
アジピン酸類	アジピン酸ジ-n-エチルヘキシル	○	44/261	18/140	—	1/20	0/11	—	25 (1986 年)		プラスチックの可塑剤	検出割合が少ないため、平成 12 年度調査から除いた	
			11/144	0/130		11/144	5/36						
ビスフェノール A	ビスフェノール A		109/261	63/140	43/131	19/20	9/11	11/14	260 (1994 年)	355 (1999 年)	樹脂の原料		
			78/144	69/130		44/133	18/36						
スチレン	スチレンモノマー スチレン 2 及び 3 量体	×	2/261	—	—	5/20	—	—	2,621 (1994 年)		樹脂の原料	内分泌攪乱作用がはっきりしていないため、平成 11 年度調査から除いた	
			0/144	2/130		29/133	23/36						
人畜由来ホルモン	17β-エストラジオール (ELISA 法)		189/261	100/140	70/131	11/20	5/11	2/14	—		—		
			92/144	—	—	115/133	—	—					

注 1) リスク評価の実施の欄に○印のある物質は、環境省が平成 12 年 7 月、10 月及び平成 13 年 3 月の内分泌攪乱化学物質問題検討会において、平成 12 年度に優先してリスク評価を実施するとして選定した物質である。物質の内分泌攪乱作用の評価については、検討中である。

×印を付したスチレン 2 及び 3 量体と n-ブチルベンジルは同検討会のリスク評価の対象物質から除かれている。

注 2) 水質及び底質の検出数の数字は上段が国土交通省、下段が環境省でそれぞれ実施した調査結果を示す。

注 3) 表中における国土交通省の調査結果の検出数は、平成 10 年度は後期調査、また平成 11 年度は秋期調査の結果を表示している。

注 4) 平成 12 年度は環境省も調査しているが、結果が公表されていないので空欄としている。

注 5) 年間生産量は、環境庁「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 7 月〉及び通商産業省「化学工業統計年報」〈平成 11 年〉による。

表 1－3 内分泌攪乱物質に関する実態調査の追加調査対象物質（１）

物 質 名	リ ス ク 評 価 の 実 施	水質検出数 (検出下限値以上の地点数 ／調査地点数)			底質検出数 (検出下限値以上の地点数 ／調査地点数)			年 間 生 産 量 (千 t)	主な用途	摘要
		H10 年度	H11 年度	H12 年度	H10 年度	H11 年度	H12 年度			
4-t- ブチルフェノール		1/5	2/12	0/14	1/5	2/11	1/14	—	界面活性剤 の原料／分 解生成物	検出割合が 少ないため、 平成 12 年度 調査から除 いた
		42/144	1/130		0/133	1/36				
4-n- ペンチルフェノール		0/5	2/12	—	0/5	0/11	—	—		
		0/144	0/130		0/133	0/36				
4-n- ヘキシルフェノール		0/5	1/12	—	0/5	0/11	—	—		
		0/144	0/130		0/133	0/36				
4-n- ヘプチルフェノール		0/5	0/12	—	0/5	0/11	—	—		
		0/144	0/130		0/133	0/36				
フタル酸ジシクロ ヘキシル	○	0/5	0/12	—	0/5	0/11	—	—	プラスチックの可塑剤	
		0/144	0/130		3/133	2/36				
フタル酸ジエチル	○	0/5	0/12	—	0/5	1/11	—	—		
		0/144	5/130		1/133	0/36				
ベンゾ ピレン		0/5	0/12	0/14	4/5	5/11	12/14	—	(非意図的 生成物)	
		0/144	0/130		103/133	32/36				
2,4-ジシクロ フェノール		0/5	2/12	—	0/5	0/11	—	—	染料中間体	検出割合が 少ないため、 平成 12 年度 調査から除 いた
		12/144	25/130		2/133	0/36				
ベンゾ フェノン	○	3/5	3/12	2/14	1/5	2/11	3/14	—	医療品合成 原料、保香 剤等	
		34/144	28/130		3/133	13/36				
4- ニトロトルエン		0/5	1/12	—	0/5	1/11	—	—	2,4-ジニトロ トルエンなど の 中間体	検出割合が 少ないため、 平成 12 年度 調査から除 いた
		2/144	6/130		0/133	1/36				
オクタクロrostチレン	○	0/5	0/12	—	0/5	0/11	—	—	(有機塩素 系化合物の 副生成物)	
		0/144	0/130		0/133	0/36				
フタル酸ジペンチル		0/5	0/12	—	0/5	0/11	—	—	(我が国で は生産され ていない)	
		0/144	0/130		1/133	0/36				
フタル酸ジヘキシル		0/5	0/12	—	0/5	0/11	—	—		
		0/144	0/130		1/133	1/36				
フタル酸ジプロピル		0/5	0/12	—	0/5	0/11	—	—		
		0/144	0/130		0/133	0/36				

表 1－3 内分泌攪乱物質に関する実態調査の追加調査対象物質（２）

物 質 名	リスク評価の実施	水質検出数 (検出下限値以上の地点数 ／調査地点数)			底質検出数 (検出下限値以上の地点数 ／調査地点数)			年間生産量 (千 t)	主な用途	摘要
		H10 年度	H11 年度	H12 年度	H10 年度	H11 年度	H12 年度			
n-ブチルベンゼン	×	0/5	0/12	—	0/5	0/11	—	—	合成中間体、液晶製造用	検出割合が少ないため、平成 12 年度調査から除いた
		1/144	1/130		0/133	3/36				
ポリ臭化ビフェニル類		0/5	0/12	—	0/5	0/11	—	—	難燃剤	
		0/144	0/130		0/133	0/36				
17α-エストラジオール		—	4/12	—	—	2/11	—	—	—	内分泌攪乱作用が弱いとして、平成 12 年度調査から除いた
		—	46/130		—	17/36				
17β-エストラジオール (GC/MS 法)		—	5/11	—	—	5/11	—	—	—	平成 12 年度は測定方法を LC/MS 法へ変更した
		—	85/130		—	28/36				
17β-エストラジオール (LC/MS 法)		—	—	1/14	—	—	1/14	—	—	
		—	—		—	—				
エチニルエストラジオール		—	2/12	0/14	—	1/11	1/14	—	合成エストロゲン（ピル）	
		—	2/130		—	1/36				
エストロン		—	—	5/14	—	—	8/14		—	
トリブチルスズ	○	—	—	—	4/5	0/11	—	—	船底塗料、防汚剤	底質のみ実施
		2/144	11/130		62/133	32/36				
トリフェニルスズ	○	—	—	—	0/5	0/11	—	—		底質のみ実施
		1/144	1/130		11/133	9/36				
ポリ塩化ビフェニル類		—	—	—	3/5	3/11	—	—	コンデンサ、変圧器	底質のみ実施
		136/144	114/130		108/133	35/36				

2. 調査方針

2-1. 調査の基本方針

本調査の基本方針は、以下のとおりとした。

- ① 水環境中の内分泌攪乱作用が疑われている物質の実態の把握
- ② 内分泌攪乱作用が疑われている物質による水生生物への影響の把握
- ③ 内分泌攪乱作用が疑われている物質の流域から河川への流入実態の把握
- ④ 流域における内分泌攪乱作用が疑われている物質の発生源の推定
- ⑤ 河川及び下水道における対策の検討

なお、本調査の実施にあたっては、対象水域、対象物質、分析方法、調査時期等について、内分泌攪乱物質の全国一斉調査を実施している環境省等と連携を図り、調査を行うものとした。

2-2. 平成 12 年度の調査方針

平成 12 年度調査は、上記の基本方針をふまえ、平成 11 年度に引き続き、一級河川の直轄管理区間の水環境中において、内分泌攪乱作用が疑われている物質の実態調査を実施した。また、流域からの河川への流入実態把握と河川における挙動解明をするための調査、及び魚類（コイ）への影響調査を実施した。

調査は水質、底質調査を 9～11 月に、魚類調査を 10～11 月に実施し、流入実態調査は 12～1 月にそれぞれ実施した。

○水質調査（9～12 月実施）

今後監視方針を作成する場合の監視地点及び項目を選定する目的から、平成 10 年度及び 11 年度の全国調査において測定した項目のうち、多くの地点で検出された物質及び環境省が平成 12 年度に優先してリスク評価に取り組む物質としてかかげた物質のうちで、これまでの水質の全国調査で検出例のある 4-t-オクチルフェノールとフタル酸ジ-n-ブチルについて、全国 109 水系の代表地点において継続的な水質調査を実施した。

○底質調査（9～11 月実施）

同じ地点で底質の検出傾向及び水質、底質と魚類の関係を把握するため、主要河川 9 河川（阿武隈川、江戸川、多摩川、綾瀬川、信濃川、北陸荒川、庄内川、淀川、筑後川）の代表地点 14 地点において、水質調査と同じ調査対象物質について調査を実施した。

○流入実態調査（12～1 月実施）

内分泌攪乱物質として疑いのある物質の流域からの河川への流入実態把握と、河川における挙動解明を目的とし、平成10年度に実施した「水環境における内分泌攪乱化学物質に関する実態調査」において検出された化学物質を対象に、平成11年度には河川への流入経路を把握するとともに、河川中における動態についても検討した。その結果に基づき、平成11年度調査で対象としなかった排出源である支川、樋管の水質を新たに測定し、物質の本川に対する負荷量を把握するとともに、採水試料を室内で静置又は攪拌した場合の濃度変化を調べ、河川中における挙動の検討の基礎資料とした。

河川内における各物質の変化を把握するために、河川内での分解、溶出等による対象物質の減少、増加を確認することを目的として、①河川水のみ ②河川水＋底泥の 2 ケースの室内実験を行った。

○魚類調査（10～11 月実施）

内分泌攪乱物質の監視方針作成のための基礎資料として魚体への影響を把握する目的で、平成 10 年度と平成 11 年度の調査でビテロゲニン濃度の河川での傾向

に違いがあるため、平成 11 年度の調査結果を考慮して地点を選定し、コイの成魚を捕獲し、血清中のビテロゲニンの測定及び魚体の観察を実施した。

2-3. 平成 12 年度の調査スケジュール

本年度の調査は、以下のスケジュールで実施した。

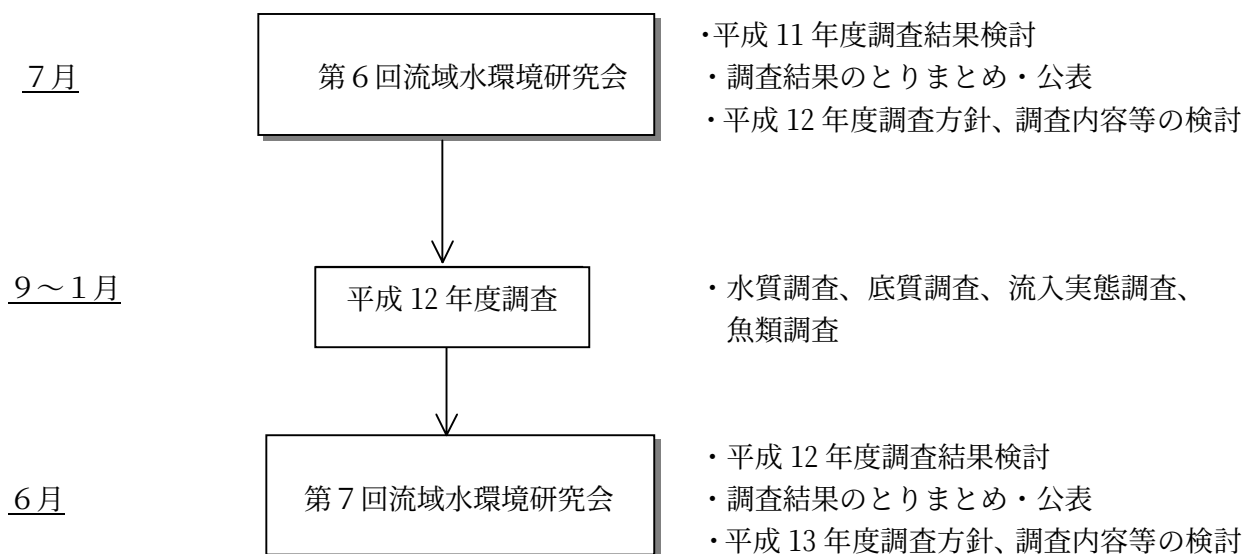


図 2 - 1 平成 1 2 年度調査スケジュール

3. 調査概要

調査の構成は、以下に示すとおりであり、概要を表3－1に示す。

- (1) 水質調査 ————— 内分泌攪乱作用が疑われている物質の実態の把握
- (2) 底質調査 ————— 内分泌攪乱作用が疑われている物質の実態の把握
- (3) 流入実態調査 ————— 内分泌攪乱作用が疑われている物質の流域から河川への流入実態の把握及び河川における挙動の解明
- (4) 魚類調査 ————— 内分泌攪乱作用が疑われている物質による水生生物への影響の把握

表3－1 平成12年度調査の概要

調査項目		調査地点等	調査内容
水質調査	基本調査対象物質	実態調査結果を考慮し、選定した地点 109水系、131地点	5物質(4- <i>t</i> -オクチルフェノール、ノニルフェノール、フタル酸ジ- <i>n</i> -ブチル、ビスフェノールA、17β-エストラジオール(ELISA法))について水質分析
	追加調査対象物質	主要9河川、14地点	6物質(4- <i>t</i> -ブチルフェノール、ベンゾ(a)ピレン、ベンゾフェノン、17β-エストラジオール(LC/MS法)、エチルエストラジオール、エストロン)の水質分析
底質調査	基本調査対象物質	主要9河川、14地点	5物質(4- <i>t</i> -オクチルフェノール、ノニルフェノール、フタル酸ジ- <i>n</i> -ブチル、ビスフェノールA、17β-エストラジオール(ELISA法))についての底質分析
	追加調査対象物質		6物質(4- <i>t</i> -ブチルフェノール、ベンゾ(a)ピレン、ベンゾフェノン、17β-エストラジオール(LC/MS法)、エチルエストラジオール、エストロン)の底質分析
流入実態調査		平成11年度の調査結果を考慮して選定 2水系(多摩川、淀川)	流域からの河川への影響の把握及び物質挙動解明のための調査を実施
魚類調査		平成10年度、平成11年度の実態調査結果を考慮して選定 5河川、10地点	コイの成魚を捕獲し、血清中のビテロゲニンの測定 同時に、水質、底質調査を実施(水質・底質ともに基本調査対象物質5物質に加え、追加調査対象物質6物質についての分析)

3-1. 調査地点

調査地点は、表 3－2 に示すとおりである。

表 3－2 調査地点総括表

全国調査 (水質調査)	109水系	河川131地点
代表河川調査 (水質・底質調査)	9河川(阿武隈川、江戸川、綾瀬川、多摩川、信濃川、北陸荒川、庄内川、淀川、筑後川)	河川 14地点
流入実態調査	2河川(多摩川、桂川)	多摩川：本川5地点 支川5地点 桂川：本川7地点 支川5地点
魚類調査	5河川(阿武隈川、綾瀬川、多摩川、北陸荒川、筑後川)	河川 10地点

3-2. 調査対象物質等

3-2.1 水質・底質調査

1) 水質基本調査対象物質

監視方針を作成する上での検出項目、頻度を検討するため、12年度の調査対象物質は、平成10年度及び11年度の全国調査において、多くの地点で検出されたビスフェノールAと17β-エストラジオール(ELISA法)、さらに環境省が平成12年度に優先してリスク評価に取り組む物質としてかかげた物質のうちで、これまでの全国調査で検出された物質である、4-t-オクチルフェノール、ノニルフェノール及びフタル酸ジ-n-ブチルを基本調査対象物質として選定した。なお、平成11年度の基本調査対象物質から、今回は4-n-オクチルフェノール、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ブチルベンジル、及びアジピン酸ジ-2-エチルヘキシルを、検出割合及び内分泌攪乱作用を考慮して削除した。

水質基本調査対象物質を表3－3に示す。

表 3－3 水質基本調査対象物質

分類	No	物質名	主な用途
アルキルフェノール類	1	4-t-オクチルフェノール	界面活性剤の原料／ 分解生成物
	2	ノニルフェノール	
フタル酸エステル類	3	フタル酸ジ-n-ブチル	プラスチックの可塑剤
ビスフェノールA	4	ビスフェノールA	樹脂の原料
人畜由来ホルモン	5	17β-エストラジオール(ELISA法) 注)	—

注) 17β-エストラジオールを基本調査対象物質とした場合の測定方法は、ELISA法と呼ばれる抗原抗体反応を利用した方法であり、17β-エストラジオール以外に抗体と反応する物質が測定値に含まれる可能性がある。

2)水質追加調査対象物質

主要9河川（阿武隈川、江戸川、多摩川、綾瀬川、信濃川、北陸荒川、庄内川、淀川、筑後川）の代表地点においては、基本調査対象物質に加えて、追加調査対象物質として、過去に実施した追加調査対象物質13物質のうち、検出された事例の多い4-t-ブチルフェノール、ベンゾ(a)ピレン及びベンゾフェノンの他に、17β-エストラジオール（LC/MS法）とエストロゲン作用を持つエチニルエストラジオールとエストロンを追加して調査した。

水質追加調査対象物質を表3-4に示す。

表3-4 水質追加調査対象物質

No	物質名	主な用途
1	4-t-ブチルフェノール	界面活性剤の原料／分解生成物
2	ベンゾ(a)ピレン	石油等燃焼生成物
3	ベンゾフェノン	医療品合成原料、保香剤等
4	17β-エストラジオール(LC/MS法) 注)	人畜由来ホルモン
5	エチニルエストラジオール	合成エストロゲン（ピル）
6	エストロン	人畜由来ホルモン

注) 17β-エストラジオールを追加調査対象物質とした場合の測定方法は、LC/MS法による方法であり、17β-エストラジオールを特定して測るものである。

3)底質調査

底質調査は、主要河川9河川（阿武隈川、江戸川、多摩川、綾瀬川、信濃川、北陸荒川、庄内川、淀川、筑後川）の代表地点14地点において実施した。調査対象物質は、基本調査対象物質に加えて、表3-4に示す6物質を追加調査対象物質として調査した。

3-2.2 流入実態調査

調査対象物質は、平成11年度流入実態調査に引き続きノニルフェノール、ビスフェノールA、17β-エストラジオール（ELISA法）、17β-エストラジオール（LC/MS法）、エストロン、及びノニルフェノールの前駆物質であるノニルフェノールエトキシレート（NPEO）の6物質を対象とした。

室内実験の調査対象物質は、ノニルフェノール（NP）・ノニルフェノールエトキシレート（NPEO）、ビスフェノールA、エストロゲンとした。実験に供与した水、底泥は多摩川3地点（拝島橋、多摩川橋および関戸橋）、桂川2地点（久我井堰、一号井堰）で採取した。

3-2.3 魚類調査

コイの血清中のビテロゲニンの測定及び魚体の観察を実施した。

4. 河川における調査

4-1. 水質・底質調査

4-1.1 調査方法

1) 採水・採泥方法

試料の採水・採泥にあたっては、調査対象物質がプラスチックの可塑剤など身の回りの製品に広く使用されている物質であるため、周辺環境の汚染に細心の注意を払う必要がある。このため、採水・採泥に用いる試料ビンは、あらかじめ分析機関において十分洗浄を行ったものを使用した。また、採水器具に合成樹脂のバケツやロートなどを用いず、ステンレス製の素材のものを用いたり、直接、試料ビンに採取するなど細心の注意を払った。

2) 分析方法

調査対象物質の分析方法は、環境省の「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(平成10年10月)」等に定める方法を原則とした。

表4-1 水質調査対象物質の分析方法の概要

物 質 名	試験方法	検出下限値 ($\mu\text{g/L}$)
4-t-オクチルフェノール	固相抽出後、酢酸メチル溶出・濃縮後ヘキサンに転溶、脱水乾固後、KOH存在下でエチル化してGC/MS-SIMで測定	0.01
ノニルフェノール		0.1
フタル酸ジ-n-ブチル	塩化ナトリウムを加えてヘキサン抽出後、窒素気流で濃縮、脱水して、GC/MS-SIMで測定	0.2
ビスフェノールA	オクチルフェノール、ノニルフェノールと同時測定	0.01
17 β -エストラジオール(ELISA法)	固相抽出後抱合体分解処理は行わず、ジメチルスルホキシド(DMSO)に転溶後ELISA法で測定	0.0002
4-t-ブチルフェノール	4-t-オクチルフェノール、ノニルフェノールと同時測定	0.01
ベンゾ(a)ピレン	塩化ナトリウムを加えてヘキサン抽出後、脱水・濃縮後、GC/MS-SIMで測定	0.01
ベンゾフェノン		0.01
17 β -エストラジオール(LC/MS法) エチルエストラジオール エストロン	固相抽出・カラムクリーンアップ後、濃縮・乾固し、メタノールに溶解させ、LC/MSで測定	0.0005

注) 17 β -エストラジオール(LC/MS法)、エチルエストラジオール、及びエストロンの分析法は別途にマニュアルを作成し定めた。

表4-2 底質調査対象物質の分析方法の概要

物 質 名	試験方法	検出下限値 ($\mu\text{g/kg}$)
4-t-オクチルフェノール	メタノール抽出後 NaCl 溶液転溶、ジクロロメタン抽出し乾固後、KOH 存在下でエチル化、ケン化後カラムクロマトグラフで精製し、GC/MS-SIM で測定	1.0
ノニルフェノール		3.0
フタル酸ジ-n-ブチル	アセトニトリル抽出後 GPC カラムで精製し、濃縮後 GC/MS-SIM で測定	25
ビスフェノール A	オクチルフェノール、ノニルフェノールと同時測定	0.2
17 β -エストラジオール (ELISA 法)	メタノール抽出後精製水を加え固相抽出、酢酸エチル・メタノールで溶出後乾固、酸分解後乾固、溶出させ ELISA 法で測定	0.3
4-t-ブチルフェノール	4-t-オクチルフェノール、ノニルフェノールと同時測定	1.0
ベンゾ(a)ピレン	アルカリ分解後、ヘキサンで抽出、脱水・濃縮後カラムクロマトで精製後、GC/MS-SIM で測定	1.0
ベンゾフェノン	水蒸気蒸留後、留出液に塩化ナトリウムを加えヘキサン抽出、シリカゲルカラムで精製後、GC/MS-SIM 測定	1.0
17 β -エストラジオール(LC/MS 法) エチニルエストラジオール エストロン	メタノール抽出しカラムクリーンアップ後、濃縮・乾固し、メタノールに溶解させ、LC/MS で測定	0.05

注) 17 β -エストラジオール(LC/MS 法)、エチニルエストラジオール、及びエストロンの分析法は別途にマニュアルを作成し定めた。

3)精度管理

本調査の対象となる物質は、非常に低濃度であるため、精度管理に細心の注意が必要となる。このため調査の実施に当たっては、下記の精度管理を行った。

精度管理の方法を表4－3に示した。

表4－3 精度管理方法

項目	平成12年度
検出下限値	各分析機関における検出下限値の統一をはかった。
操作ブランク	分析操作の改善を通じて、操作ブランク値の低減を図り、より汚染の少ない測定条件を検討した。
トラベルブランクの測定	7ヵ所において一部の地域を除き実施した。
クロスチェック	2河川各1地点の試料を用いて実施した。対象物質は基本調査対象物質及び追加調査対象物質として実施した。
二重測定	一連の試料の10％程度について二重測定を実施した。

4)測定値の表記

測定結果について、数値の表記は、検出下限値以上とし、検出下限値未満の測定値は次のように表記することとした。

ND：検出下限値未満

5)実施機関

調査の計画、実施方法の策定及び調査結果のとりまとめについては、(財)河川環境管理財団が行った。

調査の実施は国土交通省の各地方整備局単位で行い、採水及び分析は、各地方整備局から民間の採水及び分析機関に委託した。

4-1.2 調査結果

1) 水質調査

① 基本調査対象物質の水質測定結果

全国の一級河川 109 水系（131 地点）において、実施した水質調査による基本調査対象物質（5 物質）の測定結果を、表 4-4～4-7 と図 4-1～4-7 に示す。

a. 全国調査の測定結果

各調査物質の検出濃度範囲及び検出割合を、表 4-4～4-5 に示す。

調査対象物質の中では、ビスフェノール A が 3 割程度の調査地点で検出され、4-t-オクチルフェノール及びノニルフェノールは 1 割程度の地点で検出された。フタル酸ジ-n-ブチルは 2 地点以外検出されなかった。

また、人畜由来ホルモンの 17 β -エストラジオール(ELISA 法)は 5 割を超える地点で検出された。

調査地点がほぼ同じであった平成 11 年度秋期調査と比較すると、ノニルフェノールは同様の検出割合であったのに対し、ビスフェノール A、フタル酸ジ-n-ブチル、及び 17 β -エストラジオール(ELISA 法)では検出の割合に減少がみられた。

5 物質のうち最も多く検出されたのは 17 β -エストラジオール(ELISA 法)、次いでビスフェノール A でありこの傾向は平成 11 年度と同じであった。

全国 109 水系別の調査対象物質の測定結果は、表 4-6 に示すとおりである。

ビスフェノール A が 3 割程度の調査地点で検出され、4-t-オクチルフェノール及びノニルフェノールは 1 割程度の地点で検出された。フタル酸ジ-n-ブチルは 2 水系以外検出されなかった。

また、人畜由来ホルモンの 17 β -エストラジオール(ELISA 法)は 5 割程度の地点で検出され、水系別にみても同様の傾向となっている。

調査対象物質別測定結果の図（図 4-3～4-7）より明らかなように、4-t-オクチルフェノールについては、平成 12 年度に検出された地点は、過年度調査で検出された地点と同じであった。

4-t-オクチルフェノールは綾瀬川の内匠橋では、比較的高濃度の値で調査開始年度以降検出されていた。

b. 主要 9 河川の測定結果

主要 9 河川において検出下限値以上が測定された地点は表 4-7 に示すとおりである。

5 物質のうち最も多く検出されたのは 17 β -エストラジオール(ELISA 法)、次いでビスフェノール A であり、フタル酸ジ-n-ブチルは検出がみられないなど、主要 9 河川でみても検出の傾向は、全国調査の測定結果と同様の傾向となっている。

c. 考察

平成 10 年度の前期調査は、初めての全国調査であり、採水や分析について技術的に習熟されていないため、測定値の信頼性が低いということに留意して検討を行った。

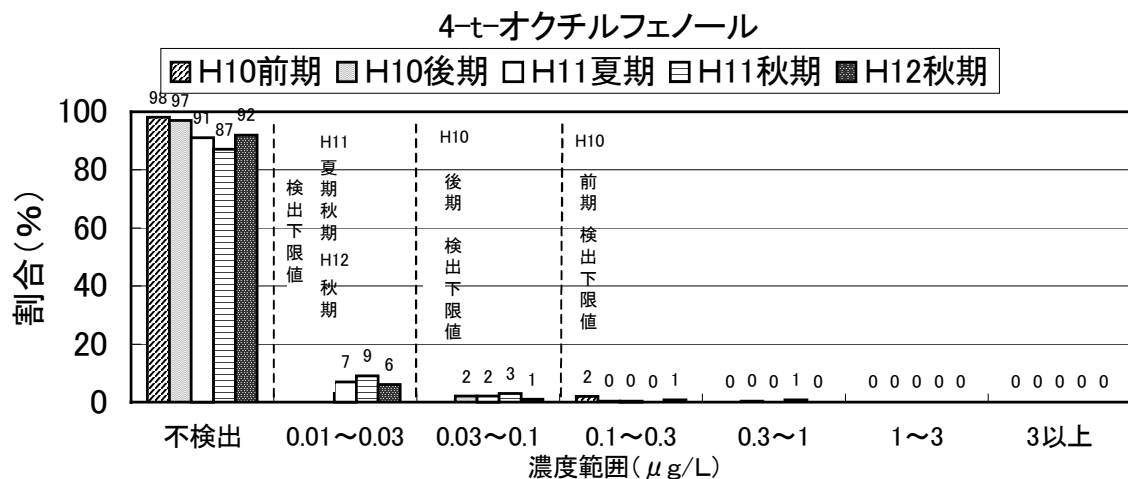
基本調査対象物質の物質の平成 10、11、12 年度の経年的な傾向を 12 年度と同じ調査地点でみると、ノニルフェノール、フタル酸ジ-n-ブチル及びビスフェノール

Aについては経年的に減少していることが示唆された。(参考資料－１、表－１．２参照)

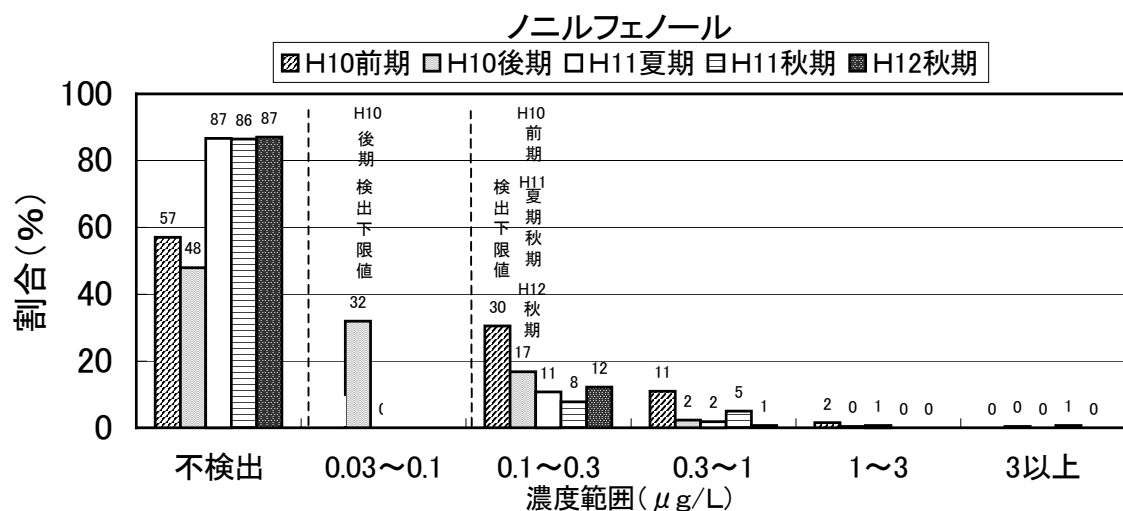
内分泌攪乱物質の検出率の減少として以下の要因が考えられる。

フタル酸ジ-*n*-ブチルの様に生産量(平成６年 17 千 t、平成 11 年 12 千 t)が減少しており、環境中への排出も少なくなったと考えられるものもあるが、ビスフェノール A の様に生産量(平成 6 年 260 千 t、平成 11 年 355 千 t)が増加している物質でも検出が減少しており、事業所内処理による排出抑制等の可能性が考えられる。

監視項目、測定頻度の設定にあたっては、使用量なども考慮して総合的に検討する必要がある。



注) 不検出 : 平成10年度前期 0.1 μg/L未満
 平成10年度後期 0.03 μg/L未満
 平成11年度夏期、秋期、平成12年度秋期 0.01 μg/L未満



注) 不検出 : 平成10年度前期、平成11年度夏期、秋期、平成12年度秋期 0.1 μg/L未満
 平成10年度後期 0.03 μg/L未満

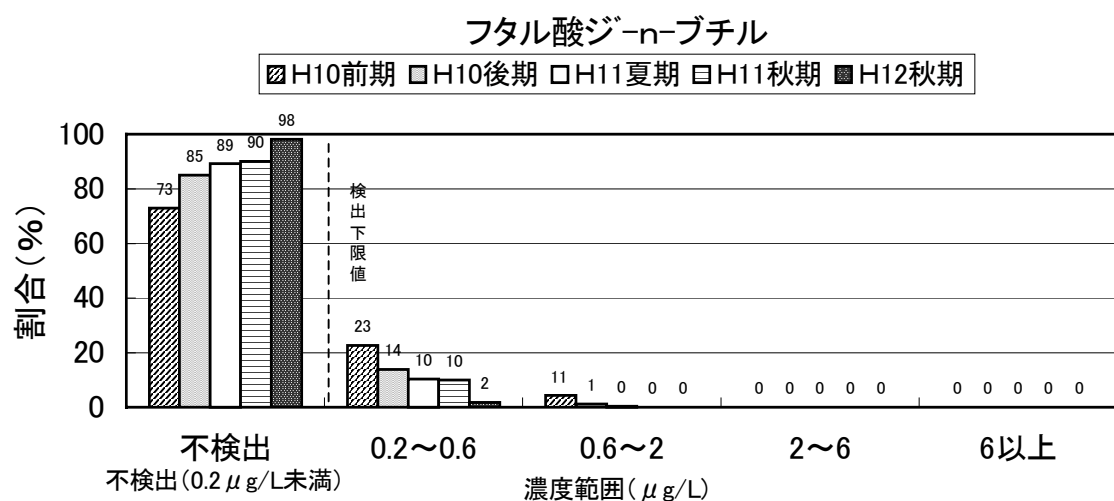


図 4-1 調査対象物質別測定結果(基本調査対象物質)(1)

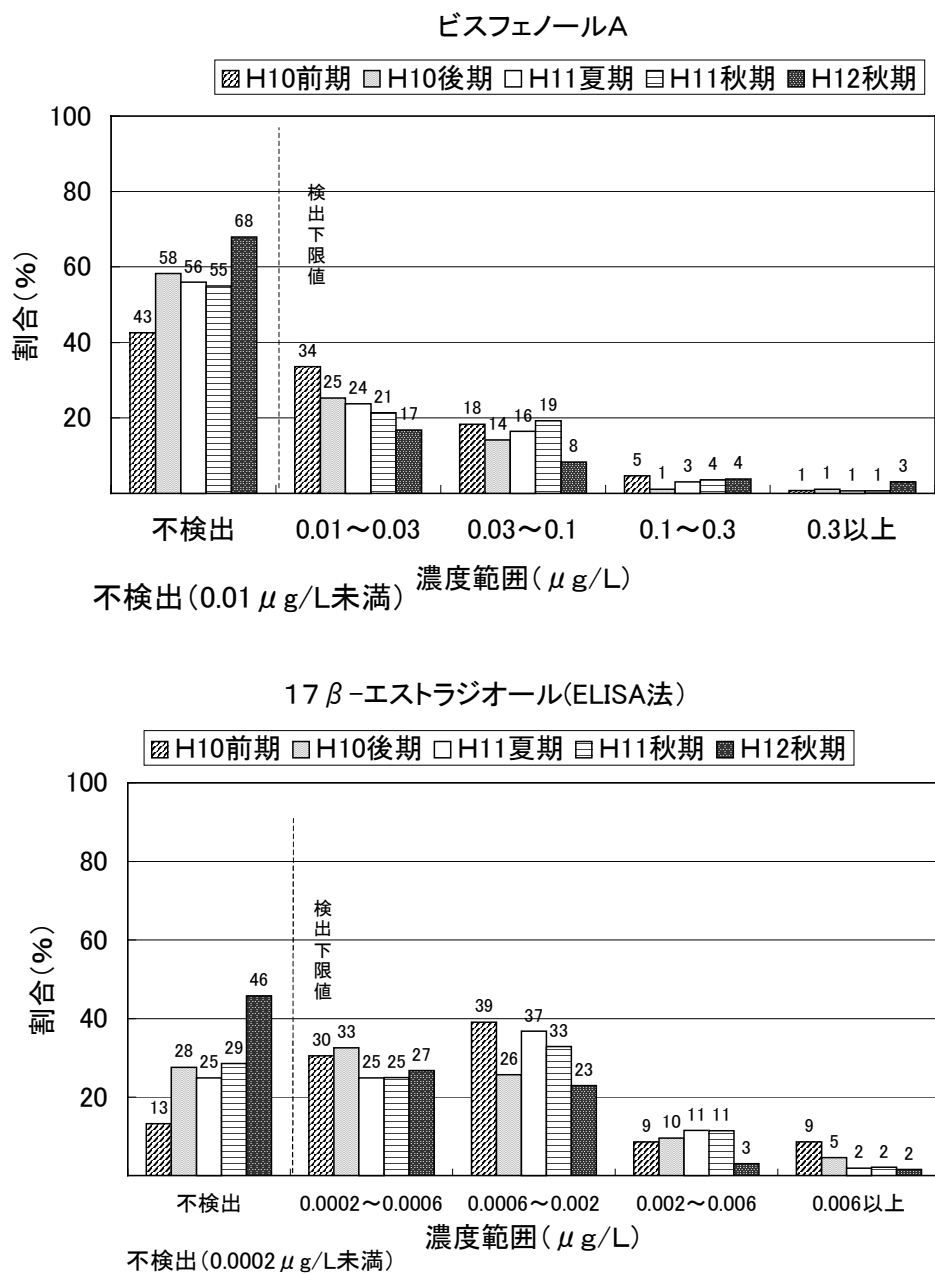
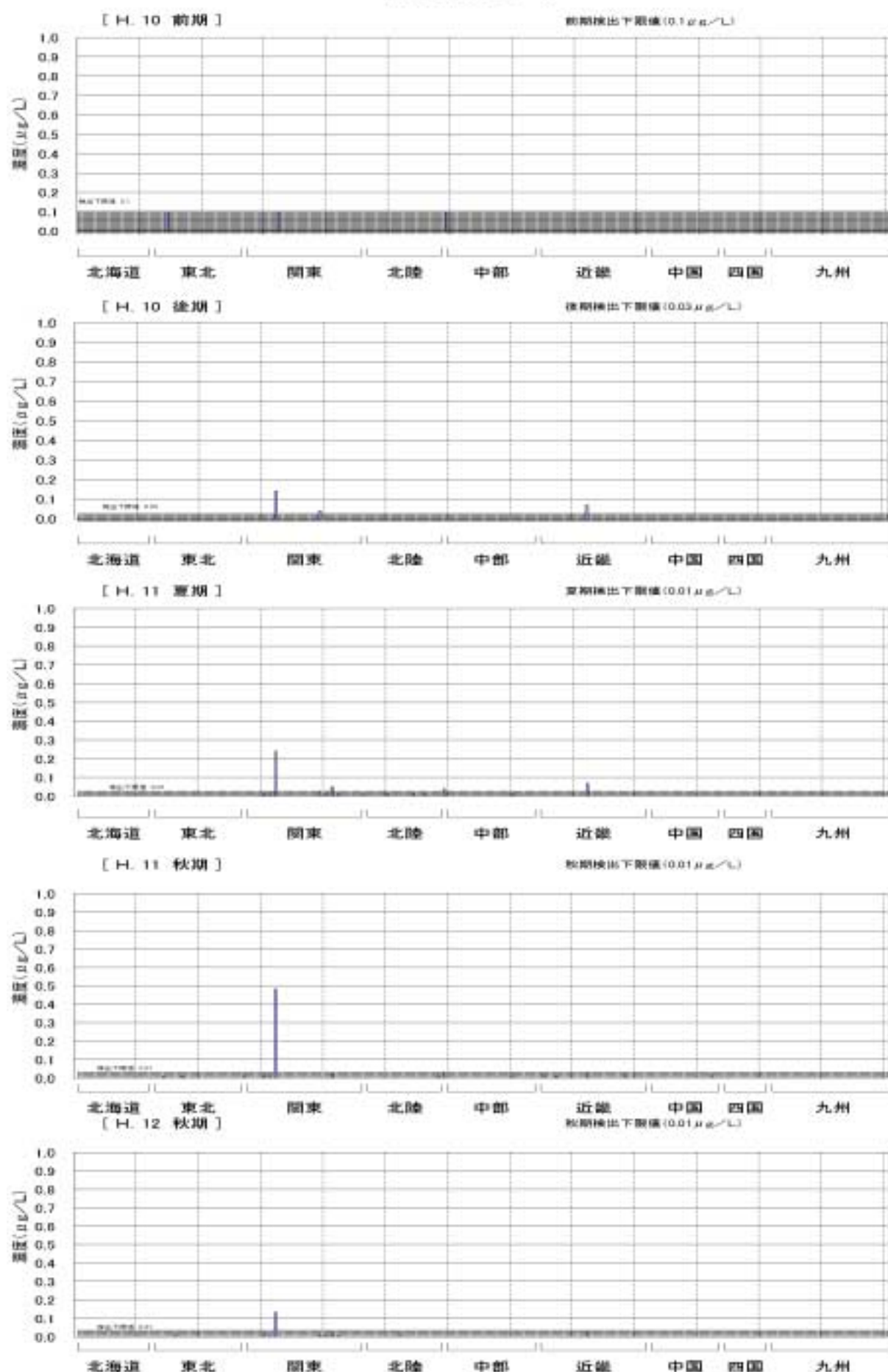


図 4-2 調査対象物質別測定結果(基本調査対象物質)(2)

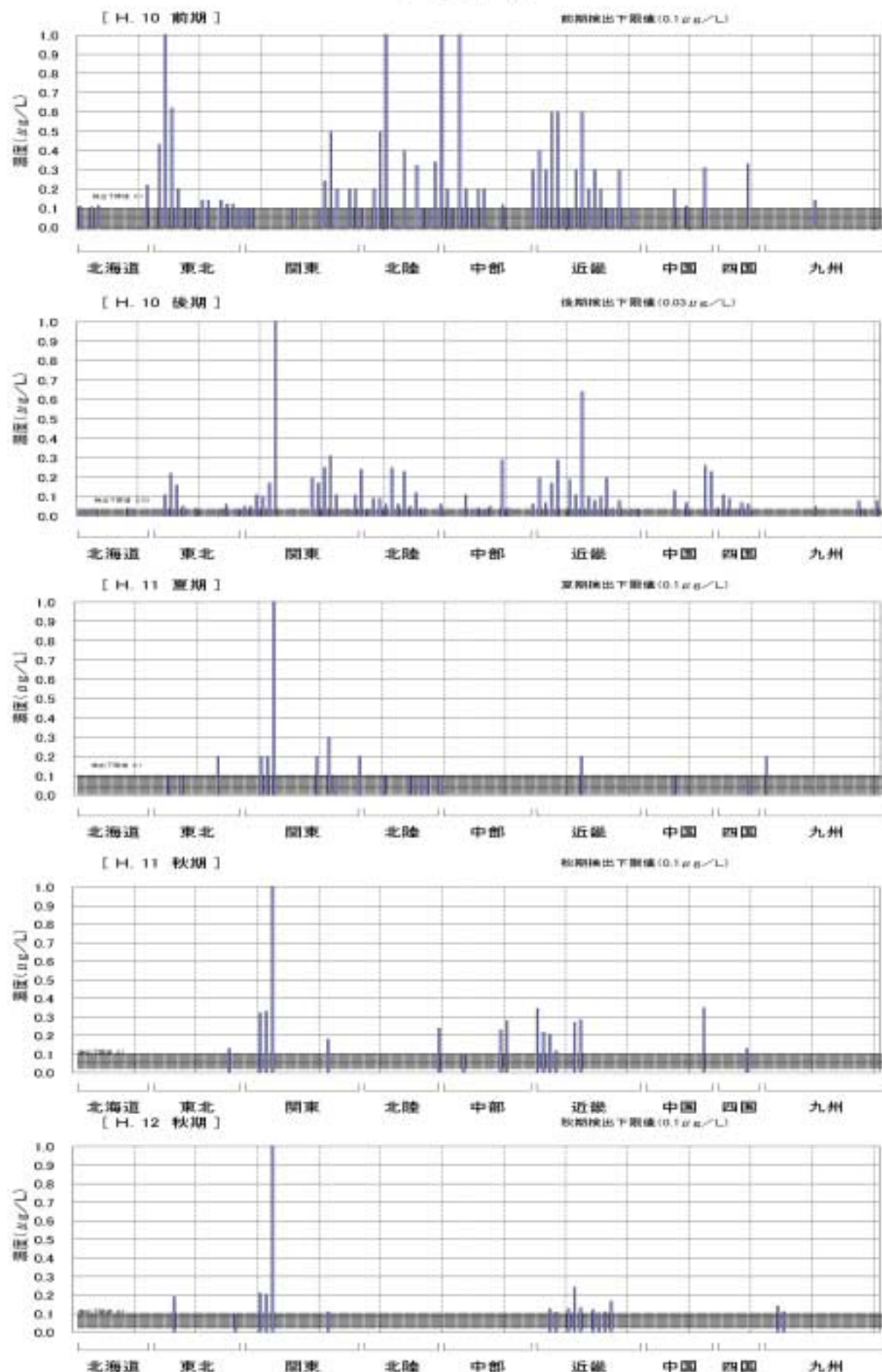
4-tert-オクチルフェノール



(注) 平成12年度秋期調査以外の分布図については平成12年度秋期調査と同じ地点のみを表示した。

図 4-3 調査対象物質別濃度分布図(4-tert-オクチルフェノール)

ノニルフェノール



(注) 平成12年度秋期調査以外の分布図については平成12年度秋期調査と同じ地点のみを表示した。

図 4-4 調査対象物質別濃度分布図(ノニルフェノール)

フタル酸ジ-n-ブチル

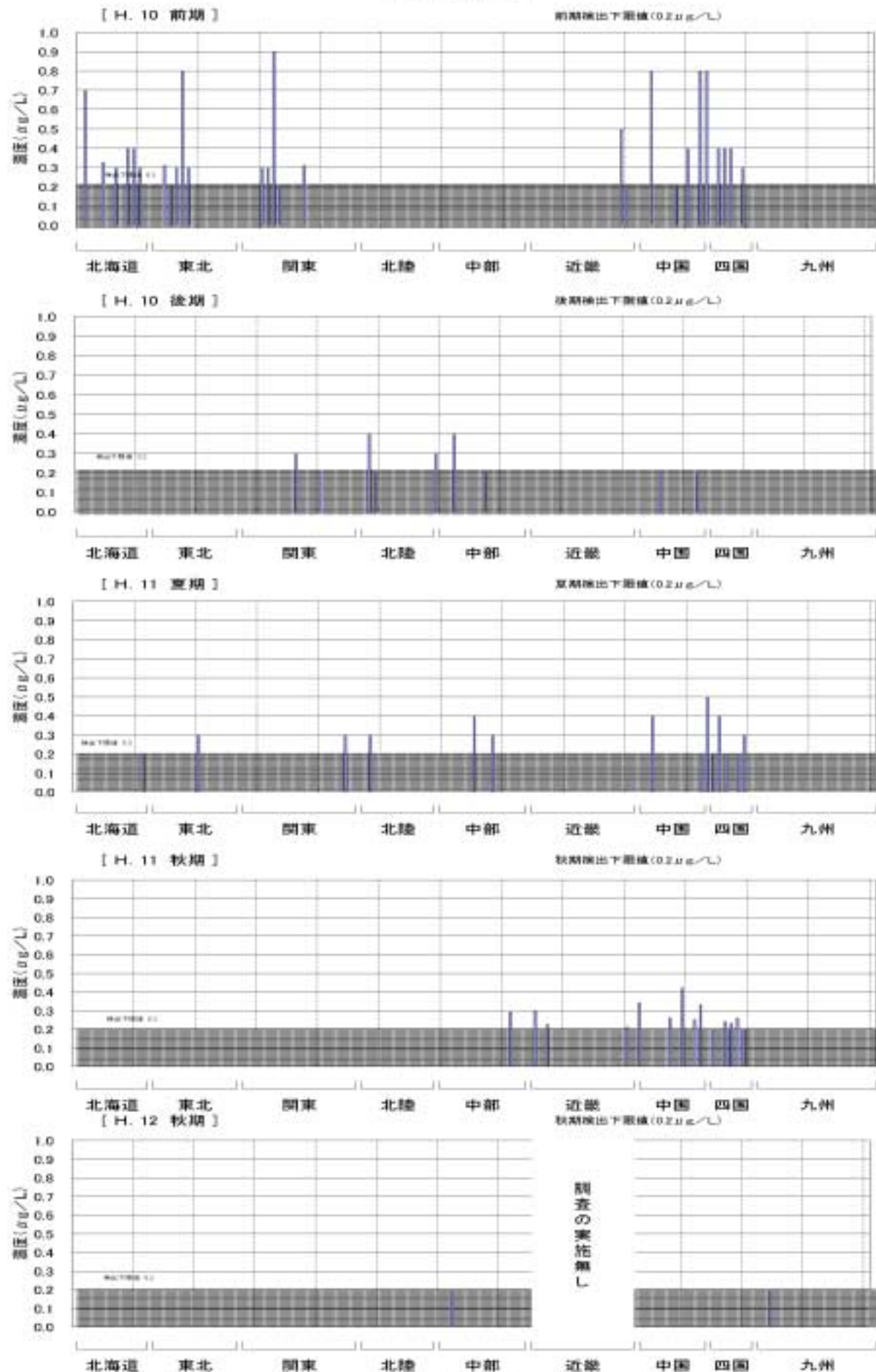
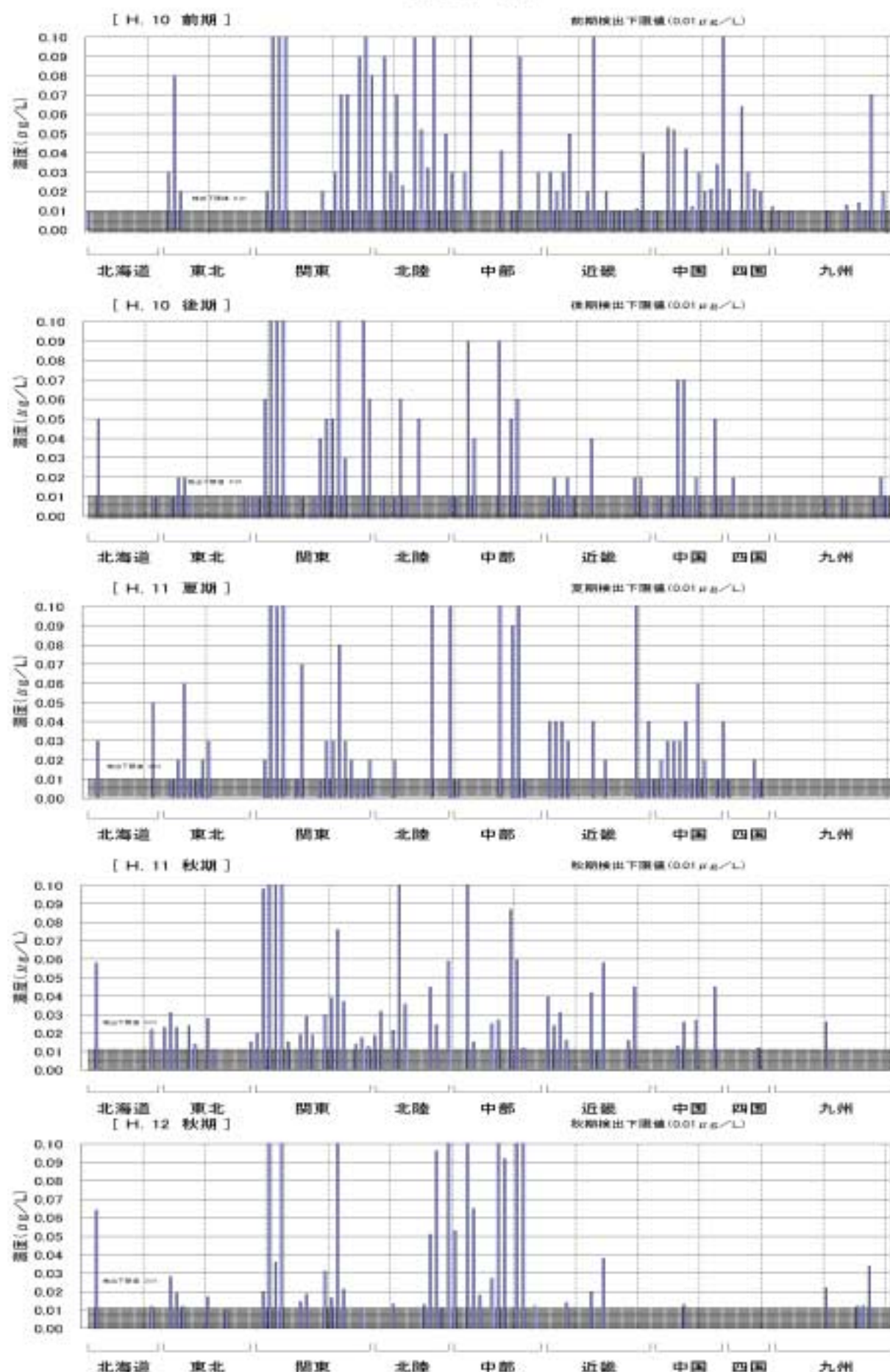


図 4-5 調査対象物質別濃度分布図(フタル酸ジ-n-ブチル)

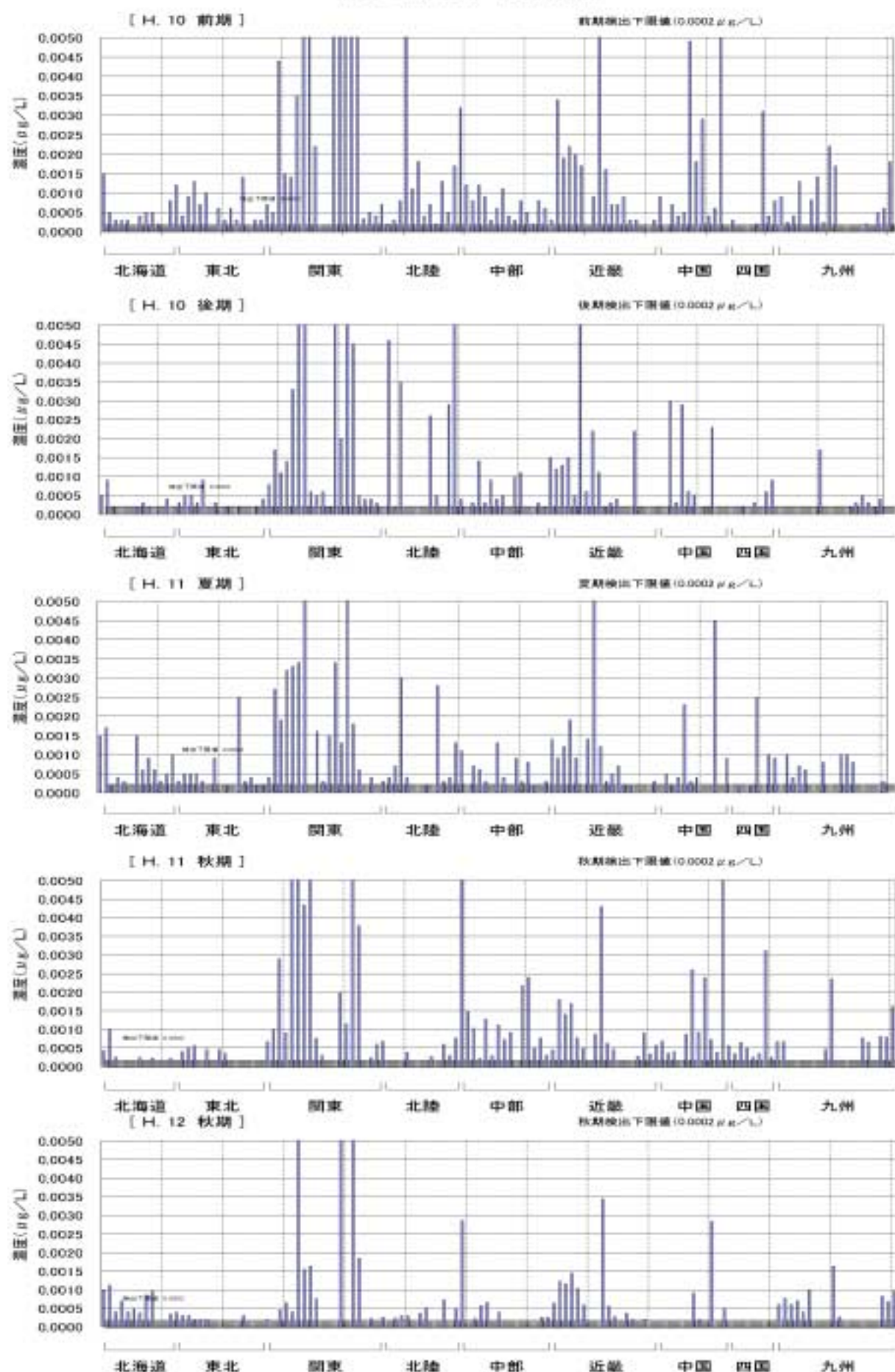
ビスフェノールA



注) 平成12年度秋期調査以外の分布図については平成12年度秋期調査と同じ地点のみを表示した。

図 4-6 調査対象物質別濃度分布図(ビスフェノールA)

17β-エストラジオール(ELISA法)



注) 平成12年度秋期調査以外の分布図については平成12年度秋期調査と同じ地点のみを表示した。

図 4-7 調査対象物質別濃度分布図(17β-エストラジオール(ELISA法))

表 4-4 全国調査における基本調査対象物質の測定結果(1)

物質名		濃度範囲(μg/L)				
		平成10年 前期	平成10年 後期	平成11年 夏期	平成11年 秋期	平成12年 秋期
1	4-t- オクチルフェノール	ND(0.1未満)～ 0.1	ND(0.03未満) ～0.7	ND(0.01未満) ～0.24	ND(0.01未満) ～0.48	ND(0.01未満) ～0.13
2	ノニルフェノール	ND(0.1未満)～ 1.9	ND(0.03未満) ～3.0	ND(0.1未満)～ 2.0	ND(0.1未満)～ 3.3	ND(0.1未満)～ 1.0
3	フタル酸ジ ^o -n-ブチル	ND(0.2未満)～ 1.3	ND(0.2未満)～ 0.8	ND(0.2未満)～ 0.6	ND(0.2未満)～ 0.4	ND(0.2未満)～ 0.2
4	ビスフェノールA	ND(0.01未満) ～1.4	ND(0.01未満) ～1.3	ND(0.01未満) ～0.64	ND(0.01未満) ～0.65	ND(0.01未満) ～1.7
5	17β-エストラジオール (ELISA法)	ND(0.0002未 満)～0.027	ND(0.0002未 満)～0.024	ND(0.0002未 満)～0.0098	ND(0.0002未 満)～0.013	ND(0.0002未 満)～0.010

- ・ND：検出下限値未満
- ・濃度範囲における()は検出下限値を示す。

表 4-5 全国調査における基本調査対象物質の測定結果(2)

物質名		検出地点数/調査地点数				
		平成10年 前期	平成10年 後期	平成11年 夏期	平成11年 秋期	平成12年 秋期
1	4-t- オクチルフェノール	5/256 (2%)	8/261 (3.1%) 〔 2/261 〕 (0.8%)	24/261 (9.2%) 〔 1/261 〕 (0.4%)	18/140 (12.9%) 〔 1/140 〕 (0.7%)	10/131 (7.6%) 〔 1/131 〕 (0.7%)
2	ノニルフェノール	110/256 (43%)	135/261 (51.7%) 〔 52/261 〕 (19.9%)	35/261 (13.4%)	19/140 (13.6%)	17/131 (13.0%)
3	フタル酸ジ ^o -n-ブチル	69/256 (27.0%)	39/261 (14.9%)	28/261 (10.7%)	14/140 (10.0%)	2/114 (1.8%)
4	ビスフェノールA	147/256 (57.4%)	109/261 (41.8%)	115/261 (44.1%)	63/140 (45.0%)	43/131 (32.8%)
5	4物質のいずれかの 検出	203/256 (79.3%)	173/261 (66.3%) 〔 132/261 〕 (50.6%)	138/261 (52.9%) 〔 137/261 〕 (52.5%)	73/140 (52.1%) 〔 72/140 〕 (51.4%)	52/131 (39.7%) 〔 51/131 〕 (38.9%)
6	17β-エストラジオール (ELISA法)	222/256 (86.7%)	189/261 (72.4%)	196/261 (75.1%)	100/140 (71.4%)	70/131 (53.4%)

注) 平成12年度は近畿地区のすべての調査地点と九州の2地点(小丸川・高城橋、大淀川・相生橋)ではフタル酸ジ^o-n-ブチルの測定を実施していない。

- ・検出地点数/調査地点数における()は検出割合を示す。
- ・4-t-オクチルフェノールについては、検出下限値が平成10年度前期から後期にかけて0.1から0.03μg/L、10年度後期から11年度夏期にかけて0.03から0.01μg/Lに下がった。表中の[]外はそれぞれの測定時における検出下限値でみた検出状況を、また[]内には平成10年度前期の検出下限値(0.1μg/L)でみた検出状況を記入した。
- ・ノニルフェノールについては、検出下限値が平成10年度後期が0.03μg/Lと、それ以外の調査時期における検出下限値(0.1μg/L)と異なるため、表中の10年度後期には[]外に検出下限値を0.03μg/Lとした検出状況を、また[]内は検出下限値を0.1μg/Lとした検出状況を記入した。

表 4－6 水系（109水系）別の測定結果

	4- <i>t</i> -オクチルフェノール	<i>o</i> -ニルフェノール	フタル酸ジ- <i>n</i> -ブチル	ビスフェノール A	4物質のいずれかの検出	17β-エストラジオール (ELISA 法)
平成10年前期	3/109	55/109	24/109	66/109	91/109	93/109
平成10年後期	4/109 [1/109]	64/109 [24/109]	13/109	46/109	76/109 [54/109]	70/109
平成11年夏期	14/109 [1/109]	22/109	18/109	42/109	53/109 [53/109]	82/109
平成11年秋期	11/109 [1/109]	12/109	13/109	42/109	52/109 [51/109]	72/109
平成12年秋期	7/109 [1/109]	14/109	2/97	35/109	44/109 [43/109]	50/109

注) 平成 12 年度は近畿地区のすべての調査地点と九州の 2 地点（小丸川・高城橋、大淀川・相生橋）ではフタル酸ジ-*n*-ブチルの測定を実施していないので 97 水系である。

- ・検出下限値以上の地点が確認された水系数／調査水系数
- ・4-*t*-オクチルフェノールについては、検出下限値が平成 10 年度前期から後期にかけて 0.1 から 0.03 μg/L、10 年度後期から 11 年度夏期にかけて 0.03 から 0.01 μg/L に下がった。表中の[]外はそれぞれの測定時における検出下限値でみた検出状況を、また[]内には平成 10 年度前期の検出下限値（0.1 μg/L）でみた検出状況を記入した。
- ・*o*-ニルフェノールについては、検出下限値が平成 10 年度後期が 0.03 μg/L と、それ以外の調査時期における検出下限値（0.1 μg/L）と異なるため、表中の 10 年度後期には[]外に検出下限値を 0.03 μg/L とした検出状況を、また[]内は検出下限値を 0.1 μg/L とした検出状況を記入した。

表4-7 主要9河川別の測定結果

上段：平成10年度前期調査
 中上段：平成10年度後期調査
 中段：平成11年度夏期調査
 中下段：平成11年度秋期調査
 下段：平成12年度秋期調査

河川名		4- <i>t</i> -オクチル フェノール	ノニルフェノール	フタル酸ジ - <i>n</i> -ブチル	ビスフェノールA	4物質のい ずれかの検出	17β- エストラジ オール (ELISA法)
主要 9 河川	阿武隈川	1/7	7/7	5/7	3/7	7/7	7/7
		0/7	4/7[3/7]	0/7	4/7	4/7	5/7
		0/7	2/7	0/7	4/7	4/7	6/7
		2/4[0/4]	0/4	0/4	4/4	4/4	4/4
		1/5[0/5]	1/5	0/5	3/5	3/5	5/5
	江戸川	1/5	0/5	5/5	5/5	5/5	5/5
		1/5[0/5]	5/5[2/5]	2/5	5/5	5/5	5/5
		2/5[0/5]	3/5	0/5	5/5	5/5	5/5
		1/1[0/1]	1/1	0/1	1/1	1/1	1/1
		1/1[0/1]	1/1	0/1	1/1	1/1	1/1
	綾瀬川	1/1	0/1	1/1	1/1	1/1	1/1
		1/1	1/1	0/1	1/1	1/1	1/1
		1/1	1/1	0/1	1/1	1/1	1/1
		1/1	1/1	0/1	1/1	1/1	1/1
		1/1	1/1	0/1	1/1	1/1	1/1
	多摩川	0/6	5/6	2/6	6/6	6/6	6/6
		2/7[0/7]	6/7[5/7]	2/7	7/7	7/7	7/7
		3/7[0/7]	2/7	0/7	6/7	6/7	7/7
		0/4	0/4	0/4	2/4	2/4	3/4
		2/3[0/3]	0/3	0/3	2/3	2/3	1/3
	信濃川	0/4	4/4	0/4	4/4	4/4	4/4
		0/4	4/4[3/4]	0/4	3/4	4/4[3/4]	4/4
		2/4[0/4]	2/4	1/4	4/4	4/4	2/4
		0/3	0/3	0/3	3/3	3/3	3/3
		0/3	0/3	0/3	1/3	1/3	2/3
	北陸荒川	0/2	1/2	0/2	2/2	2/2	2/2
		0/2	2/2[0/2]	0/2	1/2	2/2[1/2]	1/2
		0/2	1/2	0/2	0/2	1/2	1/2
		0/1	0/1	0/1	1/1	1/1	0/1
		0/1	0/1	0/1	0/1	0/1	0/1
	庄内川	1/2	2/2	0/2	2/2	2/2	2/2
		0/2	1/2[0/2]	1/2	2/2	2/2	2/2
		1/2[0/2]	1/2	0/2	1/2	1/2	2/2
		1/2[0/2]	1/2	0/2	1/2	1/2	2/2
		0/1	0/1	0/1	1/1	1/1	1/1
	淀川	0/19	18/19	0/19	15/19	18/19	19/19
1/21[0/21]		19/21[9/21]	0/21	11/21	21/21[14/21]	19/21	
0/21		2/21	0/21	10/21	10/21	17/21	
4/10[0/10]		6/10	2/10	7/10	7/10	10/10	
0/6		2/6	-	1/6	2/6	6/6	
筑後川	0/3	0/3	0/3	1/3	1/3	3/3	
	0/5	1/5[0/5]	0/5	0/5	1/5[0/5]	2/5	
	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	1/5	
	0/2	0/2	0/2	0/2	0/2	2/2	
	0/2	0/2	0/2	0/2	0/2	1/2	
主要9河川の合計		4/49 5/54[1/54] 9/54[1/54] 9/28[1/28] 5/23[1/23]	37/49 43/54[23/54] 14/54 9/28 5/23	13/49 5/54 1/54 2/28 0/17 注)	39/49 34/54 31/54 20/28 10/23	46/49 47/54[37/54] 32/54 20/28 11/23	49/49 47/54 41/54 26/28 18/23

注) 平成12年秋期は近畿地区の調査地点ではフタル酸ジ-*n*-ブチルの測定を実施していないので、主要9河川の合計は17河川である。

- ・検出下限値以上の値が確認された地点数/調査地点数
- ・網掛けの部分は、5回の調査において全て検出された水系
- ・4-*t*-オクチルフェノールについては、検出下限値が平成10年度前期から後期にかけて0.1から0.03μg/L、10年度後期から11年度夏期にかけて0.03から0.01μg/Lに下がった。表中の[]外はそれぞれの測定時における検出下限値でみた検出状況を、また[]内には平成10年度前期の検出下限値(0.1μg/L)でみた検出状況を記入した。
- ・ノニルフェノールについては、検出下限値が平成10年度後期が0.03μg/Lと、それ以外の調査時期における検出下限値(0.1μg/L)と異なるため、表中の10年度後期には[]外に検出下限値を0.03μg/Lとした検出状況を、また[]内は検出下限値を0.1μg/Lとした検出状況を記入した。

②追加調査対象物質の水質測定結果

a. 測定結果

主要9河川の14地点において実施した水質調査による追加調査対象物質の測定結果を、表4-8～4-9、図4-8に示す。

ベンゾフェノン^①は2地点で17β-エストラジオール(LC/MS法)は1地点でそれぞれ検出され、4-t-ブチルフェノール、ベンゾ(a)ピレン及びエチニルエストラジオールは不検出であった。今年度調査で追加されたエストロンは5地点で検出された。エストロンが高い値で検出された地点では、17β-エストラジオール(ELISA法)も高い値であった。

ベンゾフェノンは毎年2～3地点で検出されている。平成11年度より調査を開始した綾瀬川の内匠橋では、継続して比較的高濃度の値で検出されており、河川への産業排水の恒常的な流入が疑われる。

b. 考察

4-t-ブチルフェノール、ベンゾフェノンについては、過年度に数は少ないものの検出がみられた。検出された原因としては、これらの物質が洗剤や医療品の原料であるため、産業排水等としての流入が考えられる。

4-t-ブチルフェノールは検出される濃度は低く、平成12年度は検出されていない。このような検出率が低く、検出濃度も低い物質は、今後監視の頻度を少なくすることが可能と考えられる。

追加調査対象物質のベンゾフェノンについては、数は少ないものの毎年検出されているが、特定の河川しか調査していないので、全国的な検出状況を把握する必要がある。

ベンゾ(a)ピレンについては、自動車排ガス等、燃料の燃焼により非意図的に生成される物質で、排出源は広く分布していると考えられるが、疎水性であるため水質からは検出されにくく、実態調査結果でも検出されていないため、水質の監視項目としては選定する必要はないと考えられる。

17β-エストラジオールについてELISA法とLC/MS法の関係を見るため、LC/MS法の測定値が多い流入実態調査結果を用いこれらの相関を調べた。

17β-エストラジオールの測定値はELISA法がLC/MS法に比べ高い値であり、ELISA法での測定値には17β-エストラジオール以外の物質も含まれている可能性がある。(図4-9参照)

本来ELISA法の測定では、その測定法の原理によりエストロンは測定値に含まれないとされるが、ELISA法での17β-エストラジオールの値とエストロンの値の関係には、今回の調査結果でみる限り、ある程度の相関がみられる。(図4-10参照)

17β-エストラジオール(LC/MS法)とエストロンは特定の河川しか調査していないので、全国的な検出状況を把握する必要がある。また、これまでの17β-エストラジオール(ELISA法)の測定値を評価するためにELISA法の測定値が必要であり、さらにデータの蓄積が必要である。

エチニルエストラジオールは平成12年度は不検出であり、下水道調査でも不検出なので、当面河川での水質監視項目とする必要はないと考えられる。

表 4－8 追加調査対象物質の測定結果（１）

物質名	濃度範囲 (μg/L)				
	平成10年 前期	平成10年 後期	平成11年 夏期	平成11年 秋期	平成12年 秋期
4- <i>t</i> -ブチルフェノール	ND(0.01未満)	ND(0.01未満) ～0.01	ND(0.01未満) ～0.03	ND(0.01未満) ～0.04	ND(0.01未満)
ベンゾ ^a (a)ピレン	ND(0.01未満)	ND(0.01未満)	ND(0.01未満)	ND(0.01未満)	ND(0.01未満)
ベンゾ ^a フェノン	ND(0.01未満) ～0.01	ND(0.01未満) ～0.02	ND(0.01未満) ～0.84	ND(0.01未満) ～0.15	ND(0.01未満)～ 0.22
17β-エストラジオール (LC/MS法)	-	-	-	-	ND(0.0005未満) ～0.0013
エチルエストラジオール	-	-	-	ND(0.0001未 満)～0.0009	ND(0.0005未満)
エストロン	-	-	-	-	ND(0.0005未満) ～0.0054

- ・ND：検出下限値未満
- ・濃度範囲における()は検出下限値を示す。
- ・網掛けの部分は、検出された地点があることを示す。

表 4－9 追加調査対象物質の測定結果（２）

物質名	検出地点数／調査地点数				
	平成10年 前期	平成10年 後期	平成11年 夏期	平成11年 秋期	平成12年 秋期
4- <i>t</i> -ブチルフェノール	0/5	1/5	2/12	2/12	0/14
ベンゾ ^a (a)ピレン	0/5	0/5	0/12	0/12	0/14
ベンゾ ^a フェノン	2/5	3/5	3/12	3/12	2/14
17β-エストラジオール (LC/MS法)	-	-	-	-	1/14
エチルエストラジオール	-	-	-	2/12	0/14
エストロン	-	-	-	-	5/14

- ・網掛けの部分は、検出された地点があることを示す。

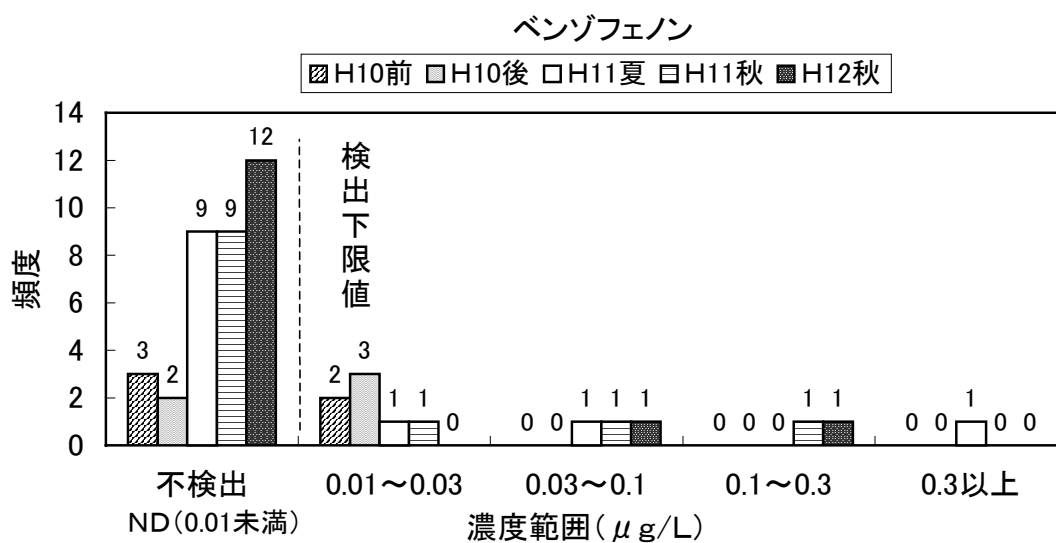
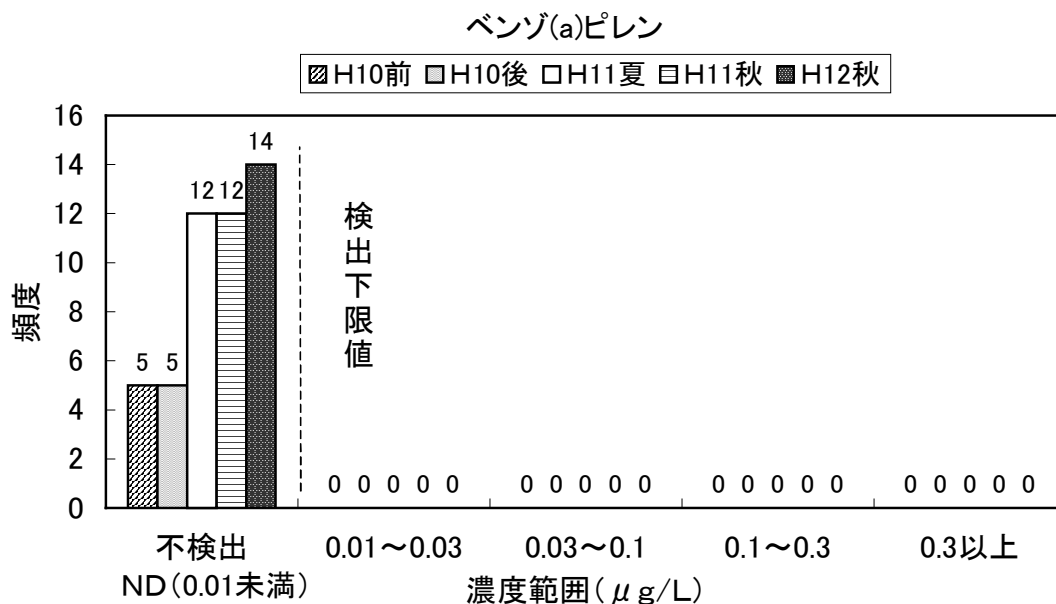
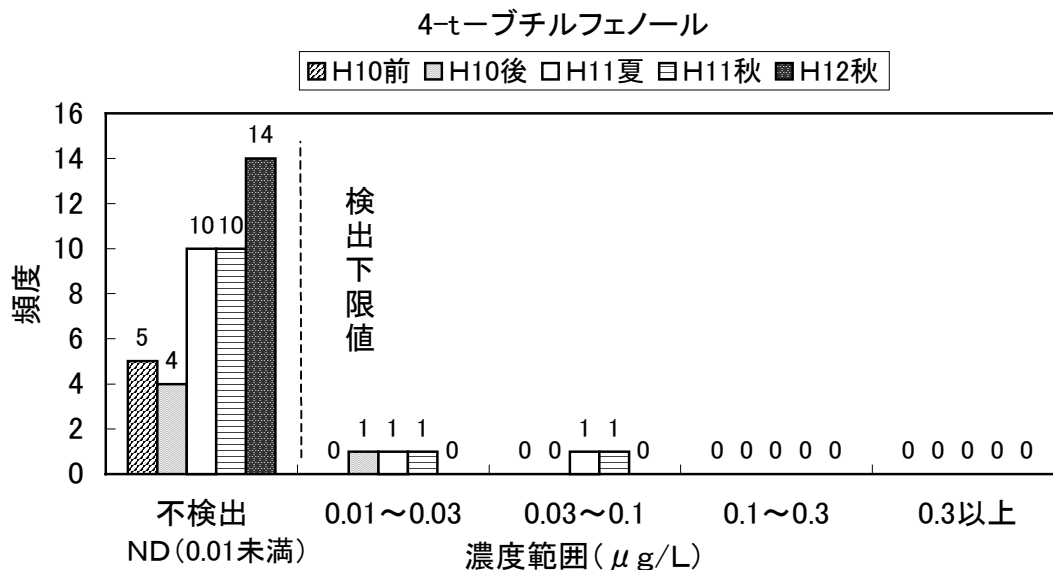
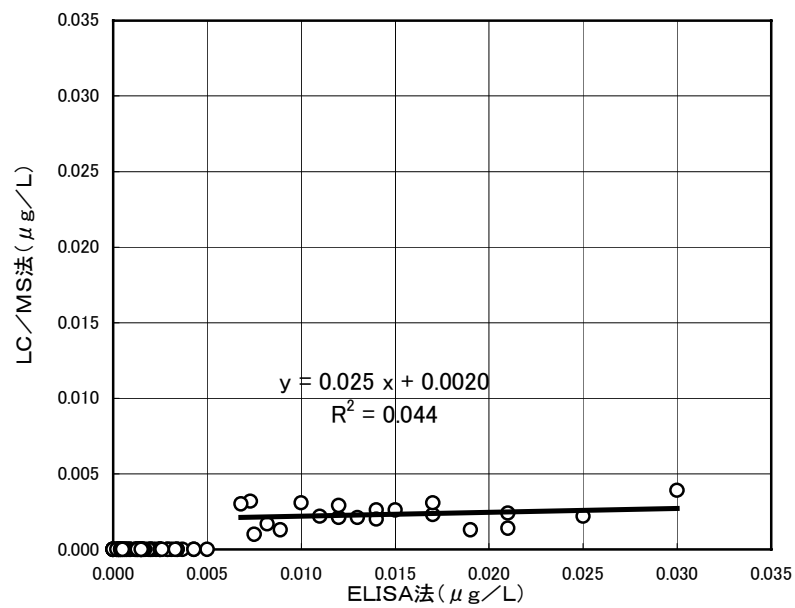
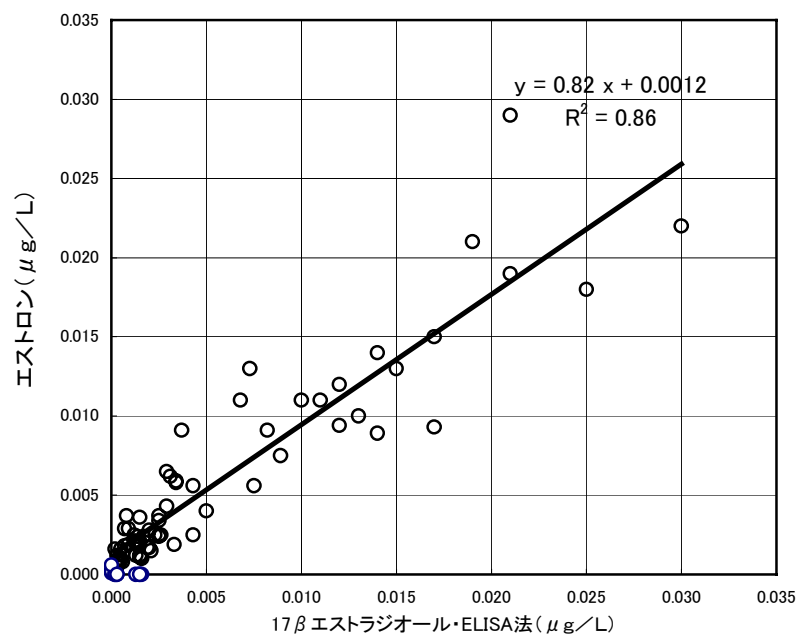


図4-8 調査対象物質別測定結果(水質:追加調査対象物質)



※ 検出下限値未満の値は0として表示

図4-9 測定法の違いによる 17β-エストラジオール測定値の相関(流入実態調査河川水)



※ 検出下限値未満の値は0として表示

図4-10 17β-エストラジオール・ELISA法とエストロンの相関(流入実態調査河川水)

2)底質調査

主要9河川の14地点において、実施した底質調査の測定結果は表4-10、表4-11、図4-11、図4-12に示すとおりである。

河川の底質は、河床の状況、出水等の流況によりその性状は大きく異なることから、今回の調査結果が、その河川の平均的な底質を示しているわけではないことに留意する必要がある。

①基本調査対象物質の底質測定結果

a.測定結果

各調査物質の検出濃度範囲及び検出割合を、表4-10～4-11に示す。

ノニルフェノールは10地点で、ビスフェノールAは11地点でそれぞれ検出され、4-t-オクチルフェノールと17β-エストラジオール(ELISA法)は2地点で検出された。フタル酸ジ-n-ブチルは不検出であった。

調査対象物質の中では、ノニルフェノール、ビスフェノールAが多くの地点で検出され、ノニルフェノールについては、一部の地点で比較的高濃度の値がみられるなど、平成10年度及び平成11年度の底質調査と同様の傾向を示した。

また、経年的に見た場合は、底質における調査対象物質別測定結果(図4-13、4-14)より明らかなように、概ね検出率と物質の濃度に減少傾向がみられる。

b. 考察

平成10年度から12年度までの調査結果において、底質と水質との関係を図4-15～4-16に示す。

今回の調査地点の中では、綾瀬川(内匠橋)で4-t-オクチルフェノール、ノニルフェノール、及びビスフェノールAが水質、底質ともに高い値を示しているが、その他の河川では水質と底質の関係は明確ではなく、監視をする上では、水質と底質はそれぞれについて測定する必要がある。

底質については、水質及び魚類調査の調査結果を監視方針の作成に反映させる上で必要なデータであるが、まだ蓄積が少なく、汚染状況の把握が出来ていないため、実態調査を継続する必要がある。

表4-10 底質調査における基本調査対象物質の測定結果(1)

物質名	濃度範囲(μg/kg)			
	平成10年 後期	平成11年 夏期	平成11年 秋期	平成12年 秋期
4-t- オクチルフェノール	ND(1未満)～ 21	ND(1未満)～ 92	ND(1未満)～ 67	ND(1未満)～ 59
ノニルフェノール	ND(3未満)～ 880	ND(3未満)～ 2700	ND(3未満)～ 1400	ND(3未満)～ 1100
フタル酸ジ-n-ブチル	ND(25未満)～ 100	ND(25未満)～ 110	ND(25未満)～ 40	ND(25未満)
ビスフェノールA	ND(0.2未満)～ 11	ND(0.2未満)～ 89	ND(0.2未満)～ 26	ND(0.2未満)～ 16
17β-エストラジオール (ELISA法)	ND(0.3未満)～ 1.3	ND(0.3未満)～ 1.0	ND(0.3未満)～ 1.2	ND(0.3未満)～ 0.4

・ND：検出下限値未満

・濃度範囲における()は検出下限値を示す。

表 4－1 1 底質調査における基本調査対象物質の測定結果（2）

物質名	検出地点数／調査地点数			
	平成10年 後期	平成11年 夏期	平成11年 秋期	平成12年 秋期
4-t- オクチルフェノール	5/20 (25%)	6/20 (30%)	3/11 (27%)	2/14 (14%)
ノニルフェノール	18/20 (90%)	16/20 (80%)	9/11 (82%)	10/14 (71%)
フタル酸ジ-n-ブチル	6/20 (30%)	4/20 (20%)	2/11 (18%)	0/13 (0%)
ビスフェノールA	19/20 (95%)	17/20 (85%)	9/11 (82%)	11/14 (79%)
17β-エストラジオール (ELISA法)	11/20 (55%)	5/20 (25%)	5/11 (45%)	2/14 (14%)

注）平成12年度の淀川枚方大橋中央ではフタル酸ジ-n-ブチルの測定を実施していない。

・検出地点数／調査地点数における()は検出割合を示す。

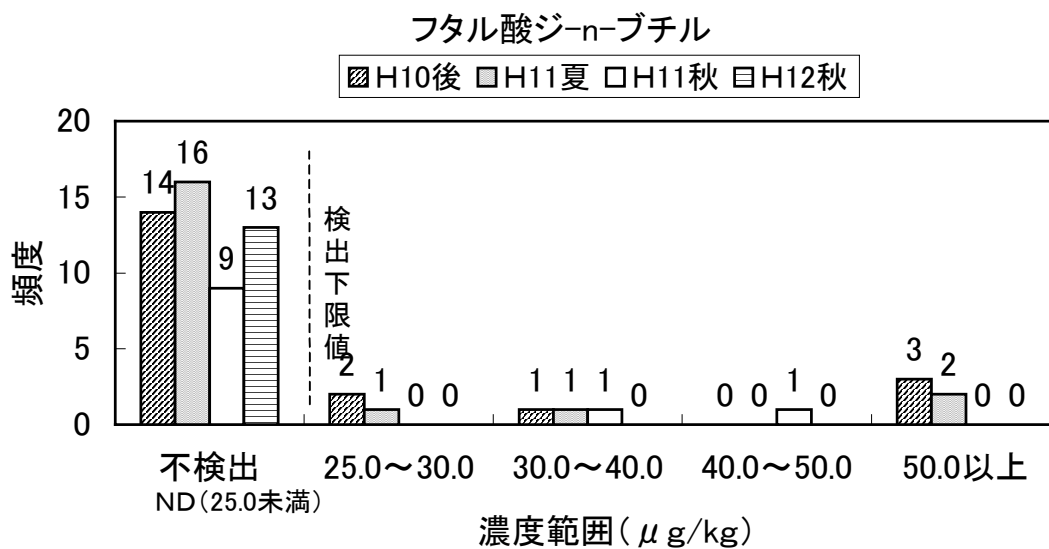
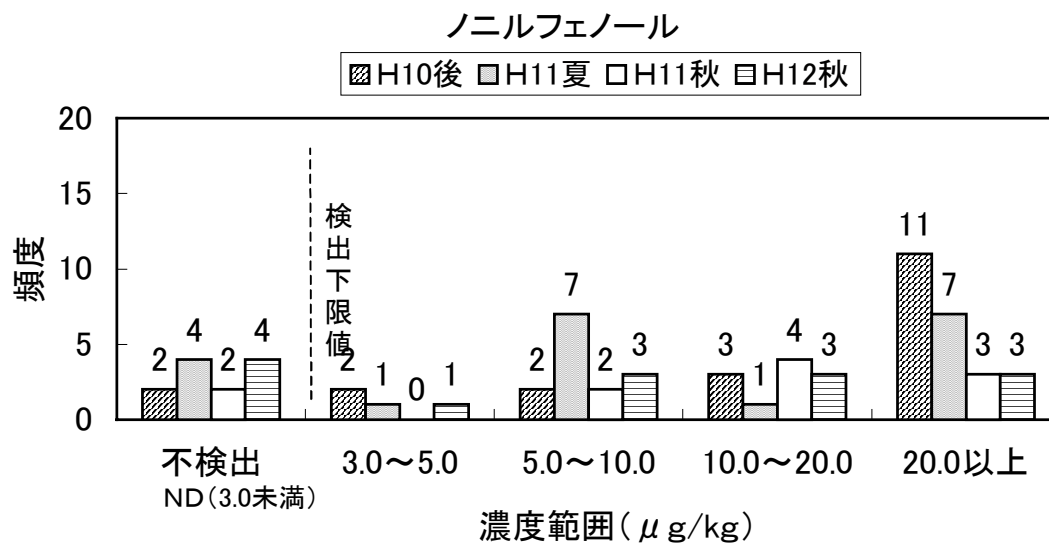
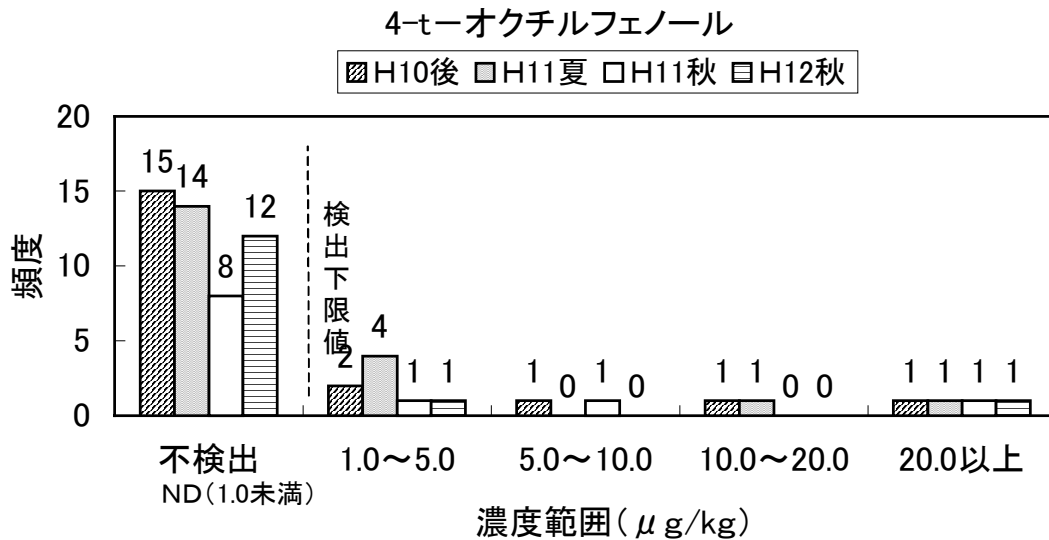


図4-11 調査対象物質別測定結果（底質：基本調査対象物質）（1）

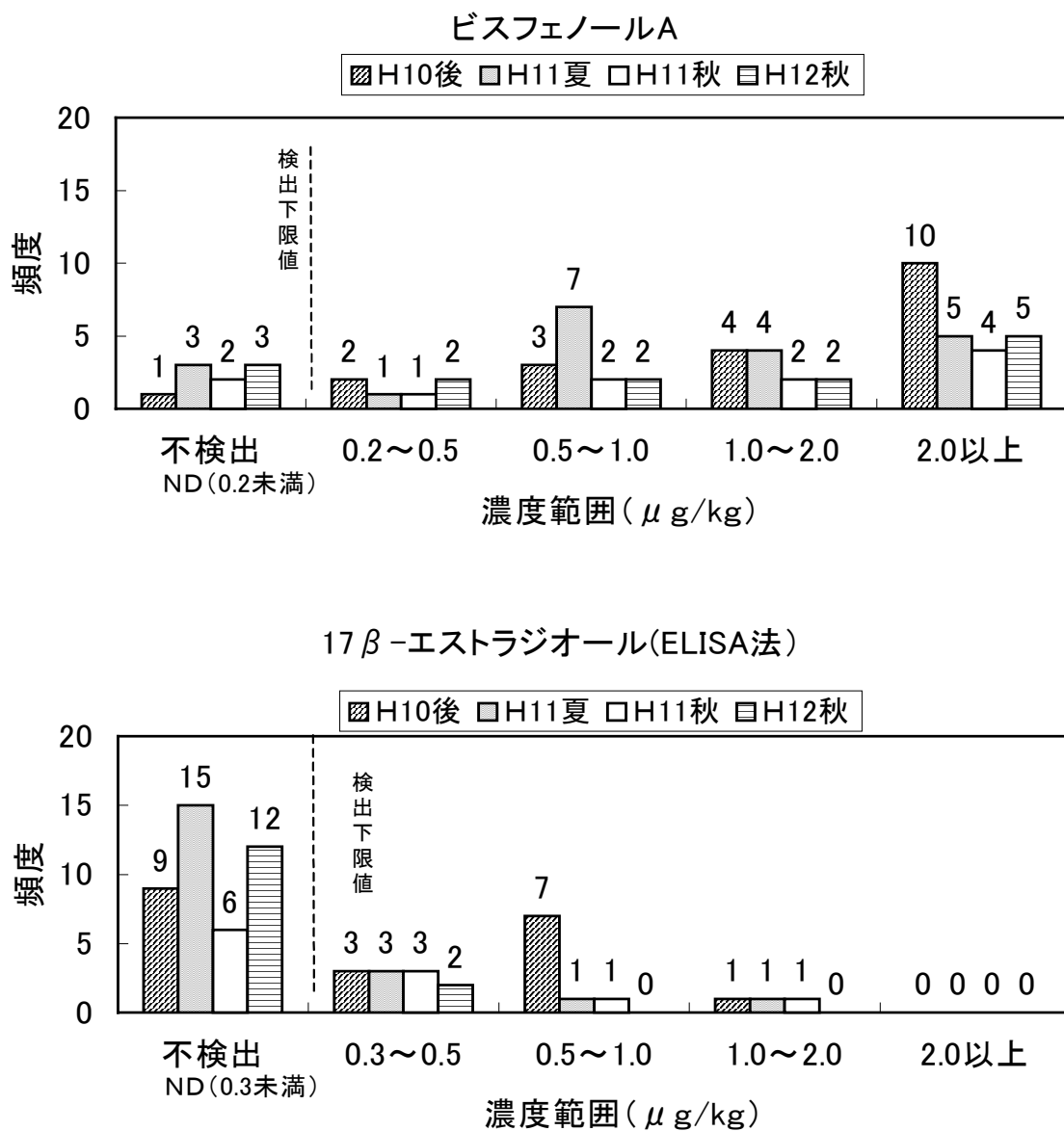


図4-12 調査対象物質別測定結果（底質：基本調査対象物質）(2)

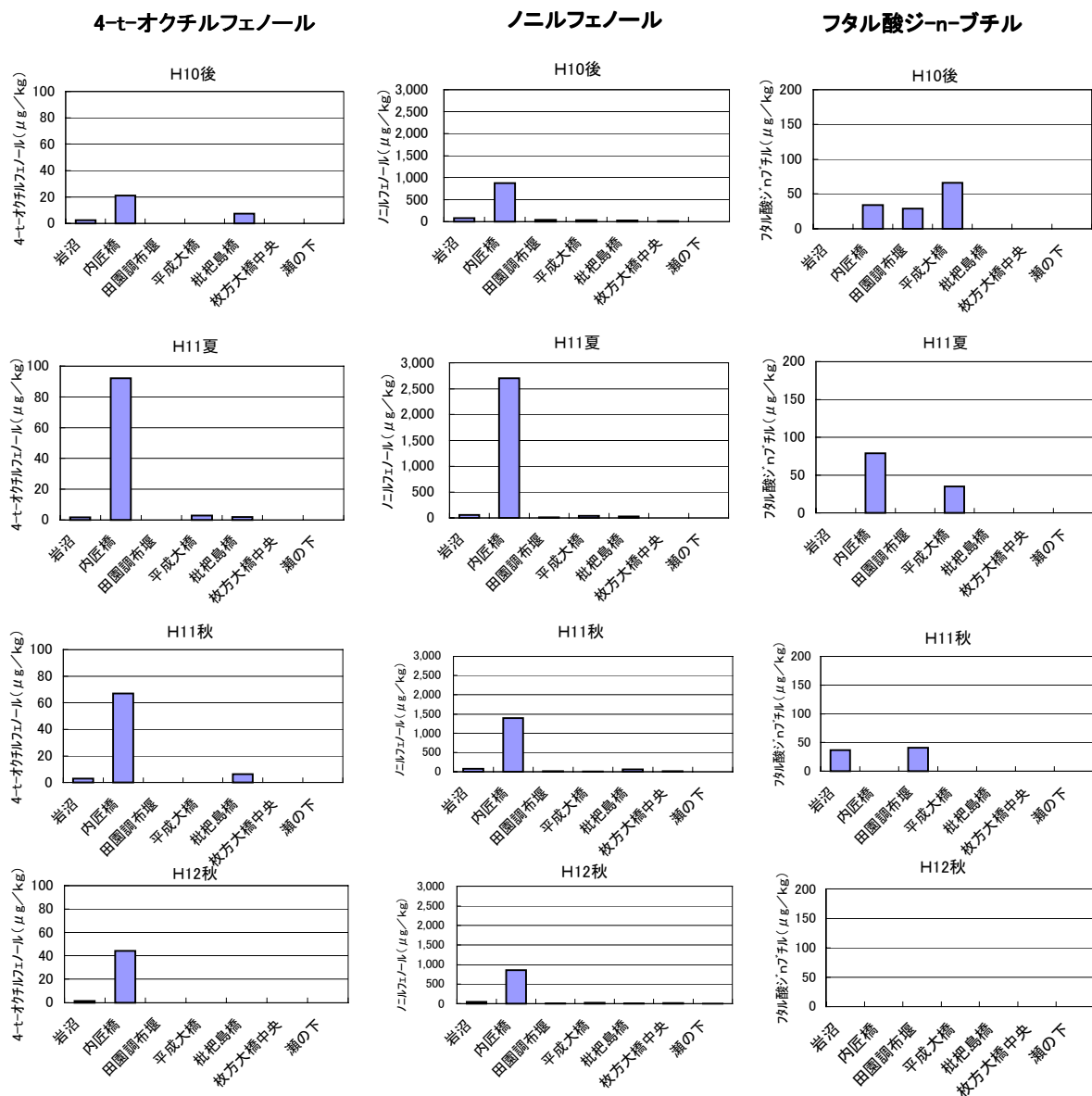


図 4-13 底質における調査対象物質別濃度分布図（基本調査対象物質）（1）

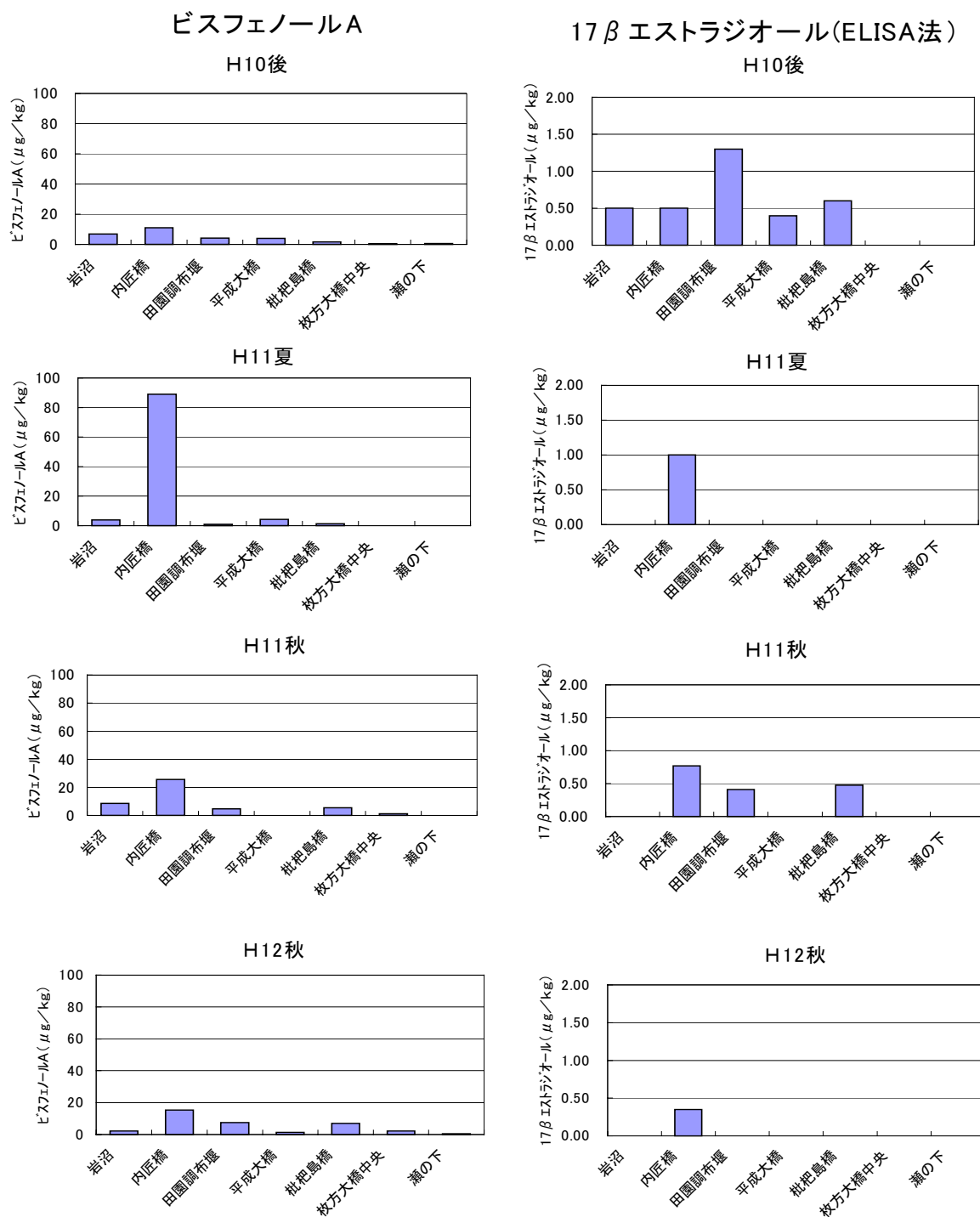
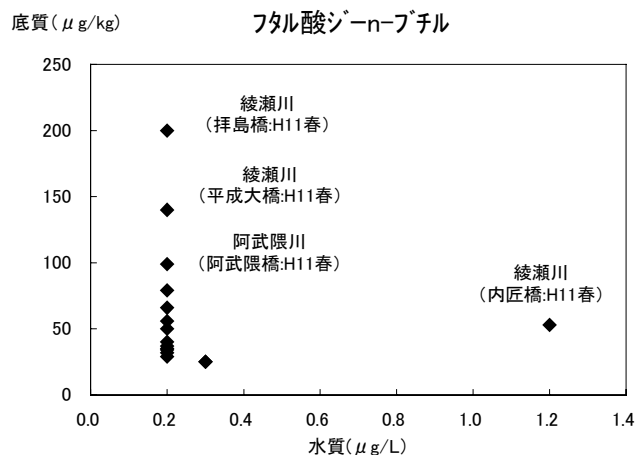
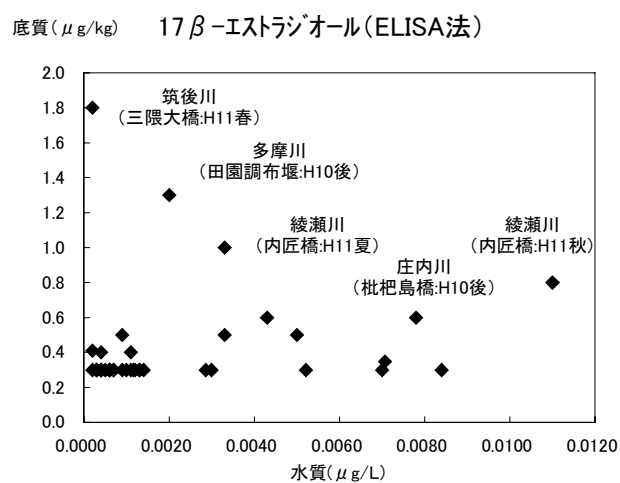
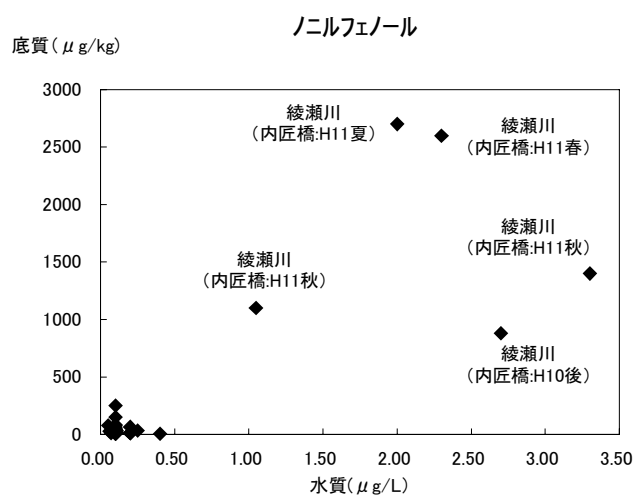
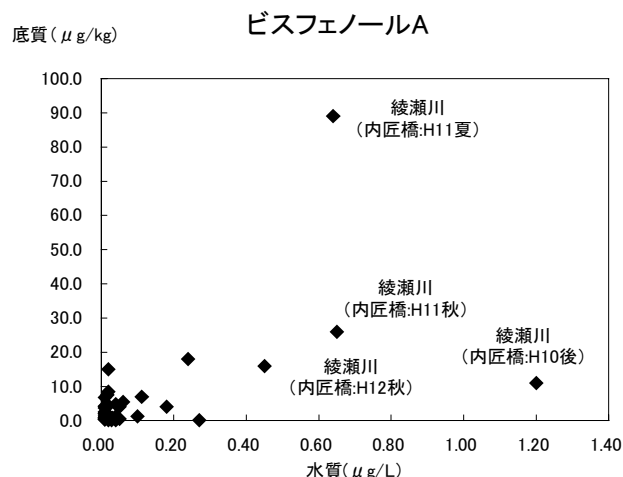
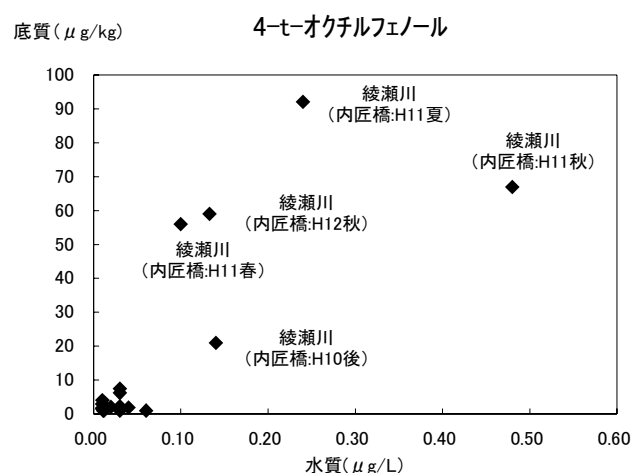
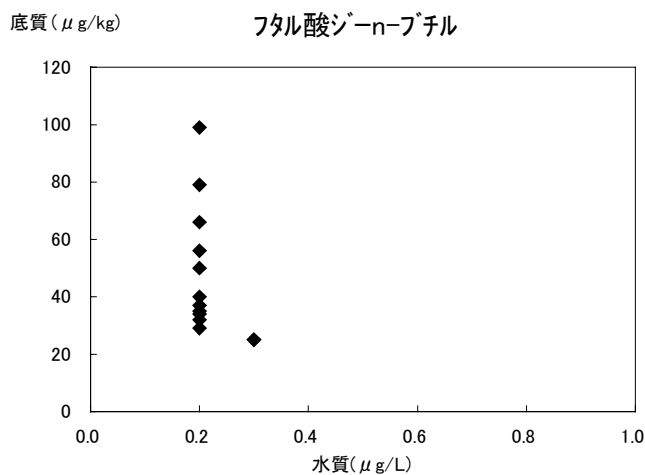
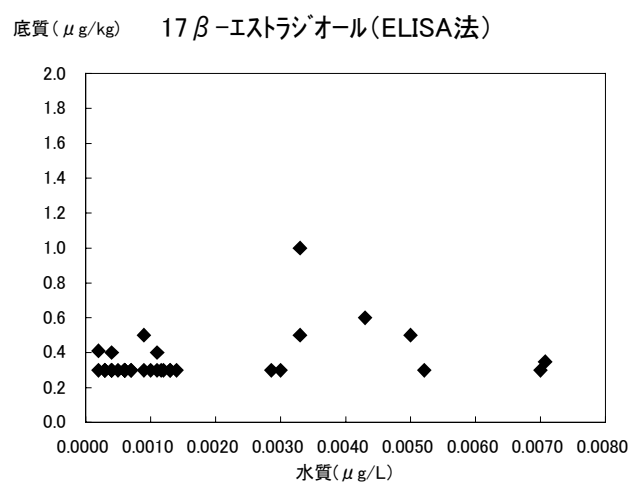
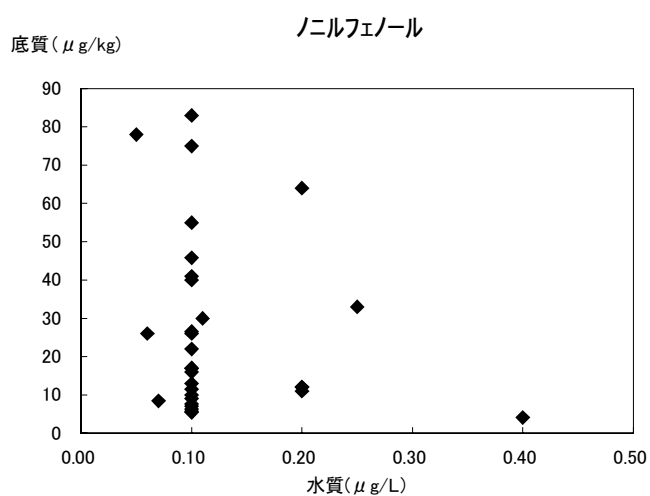
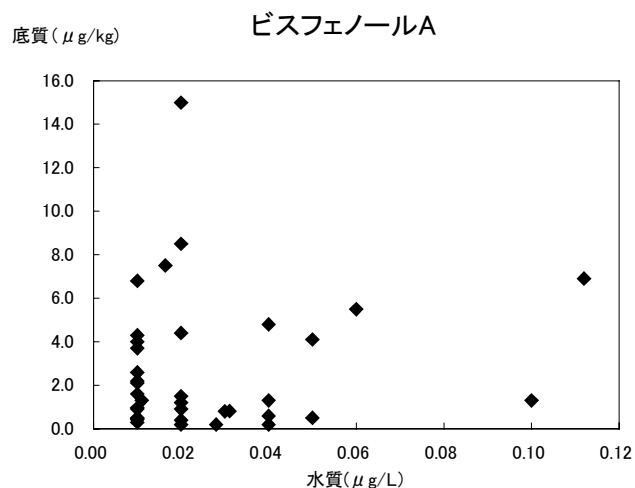
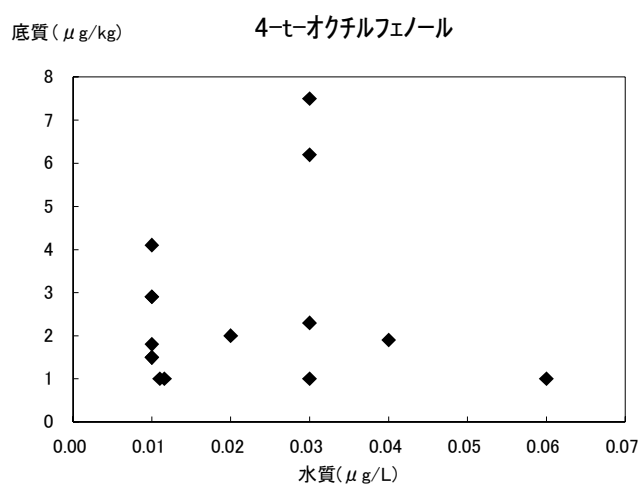


図 4-14 底質における調査対象物質別濃度分布図（基本調査対象物質）（2）



注1) 検出下限値未満の値は、検出下限値として表示
(水質・底質ともに検出下限値未満の場合は除く)

図 4-15 平成10~12年度の調査地点における水質と底質の相関 (基本調査対象物質) (1)



注1) 水質及び底質の低濃度地点を拡大した場合の分布
 注2) 検出下限値未満の値は、検出下限値として表示

図 4-16 平成10～12年度の調査地点における水質と底質の相関（基本調査対象物質）(2)

②追加調査対象物質の底質測定結果

a. 測定結果

主要9河川の14地点において実施した追加調査対象物質の測定結果は、表4-12、図4-17に示すとおりである。

ベンゾ(a)ピレンは12地点で、ベンゾフェノン3地点でそれぞれ検出され、4-t-ブチルフェノールは1地点で検出された。今年度調査で追加された、17β-エストラジオール(LC/MS法)とエチニルエストラジオールは1地点で検出され、エストロンは8地点で検出された。

調査対象物質の中では、4-t-ブチルフェノール、及びベンゾフェノンは平成10年度及び11年度と同様の低い検出率であったのに対し、ベンゾ(a)ピレンは8割以上の検出があり、平成10年度及び11年度と同様の高い検出率であった。

b. 考察

ベンゾ(a)ピレンは、燃料の燃焼により非意図的に生成される物質で、自動車排ガス等からも排出されるため環境中に広く分布していると考えられる。また、疎水性であるため、排ガス粒子に吸着したまま底質に移行し水に溶出しにくいと考えられる。底質調査結果でも検出率が高く、今後監視方針を作成する上で、全国的な調査をして実態を確認する必要がある。

4-t-ブチルフェノール、及びベンゾフェノンは頻度は低いものの毎年検出されており、これらの物質についても、さらにデータの蓄積が必要である。

表4-12 底質調査における追加調査対象物質の測定結果

物質名	濃度範囲(μg/kg)				検出地点数／調査地点数			
	平成10年後期	平成11年夏期	平成11年秋期	平成12年秋期	平成10年後期	平成11年夏期	平成11年秋期	平成12年秋期
4-t-ブチルフェノール	ND(1未満)～1.4	ND(1未満)～4.2	ND(1未満)～2.4	ND(1未満)～2.0	1/5	2/11	2/11	1/14
ベンゾ(a)ピレン	ND(1未満)～39	ND(1未満)～27	ND(1未満)～170	ND(1未満)～27	4/5	6/11	5/11	12/14
ベンゾフェノン	ND(1未満)～4.8	ND(1未満)～4.0	ND(1未満)～7.8	ND(1未満)～4.8	1/5	3/11	2/11	3/14
17β-エストラジオール(LC/MS法)	-	-	-	ND(0.05未満)～0.07	-	-	-	1/14
エチニルエストラジオール	-	-	ND(0.01未満)～0.17	ND(0.05未満)～0.07	-	-	1/11	1/14
エストロン	-	-	-	ND(0.05未満)～0.92	-	-	-	8/14

- ・ND：検出下限値未満
- ・濃度範囲における()は検出下限値を示す。
- ・網掛けの部分は、検出された地点があることを示す。

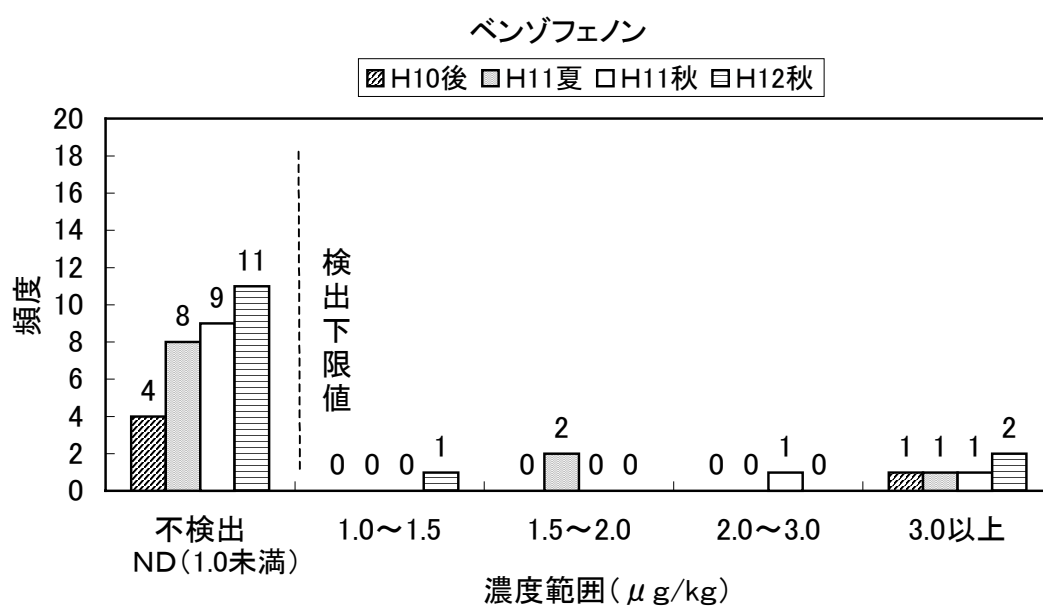
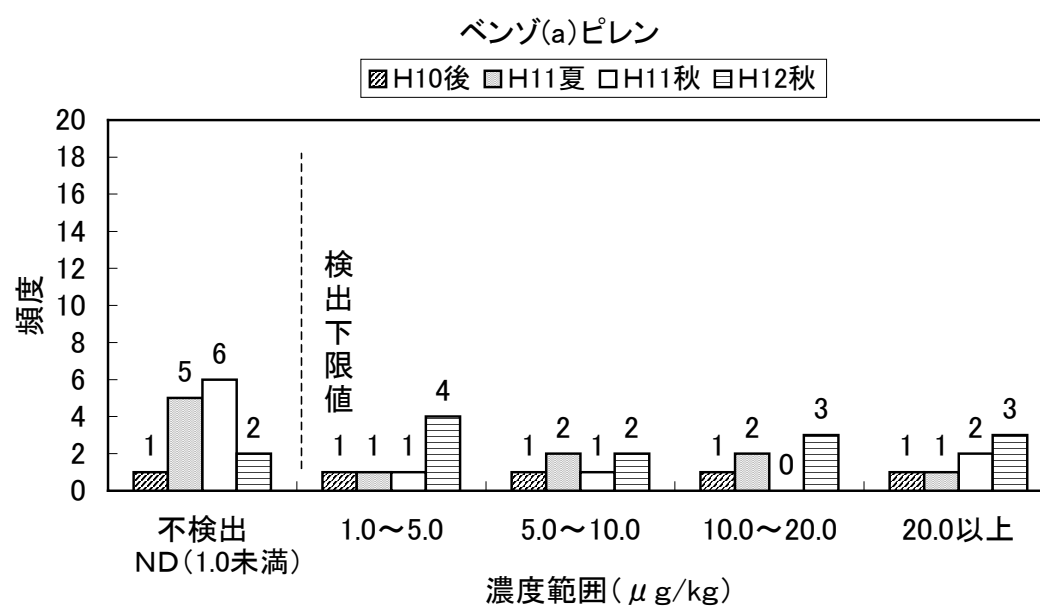
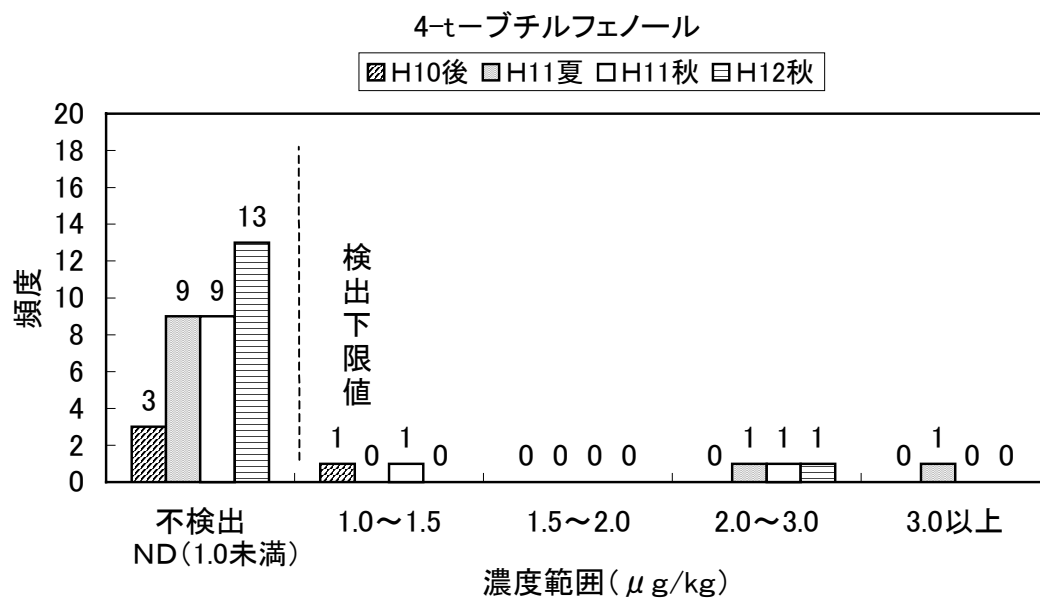


図4-17 調査対象物質別測定結果(底質:追加調査対象物質)

4-2. 流入実態調査

4-2.1 調査方法

1)調査時期

平成 12 年 12 月～平成 13 年 1 月

2)採水方法

各調査地点において 6 時間毎に 4 回採水し、各々を分析した。本川の調査地点においては、河川の横断方向に 3 あるいは 5 カ所でそれぞれ採水した試水を混合して 1 検体とした。

多摩川および桂川の調査地点を図 4－18 に示す。

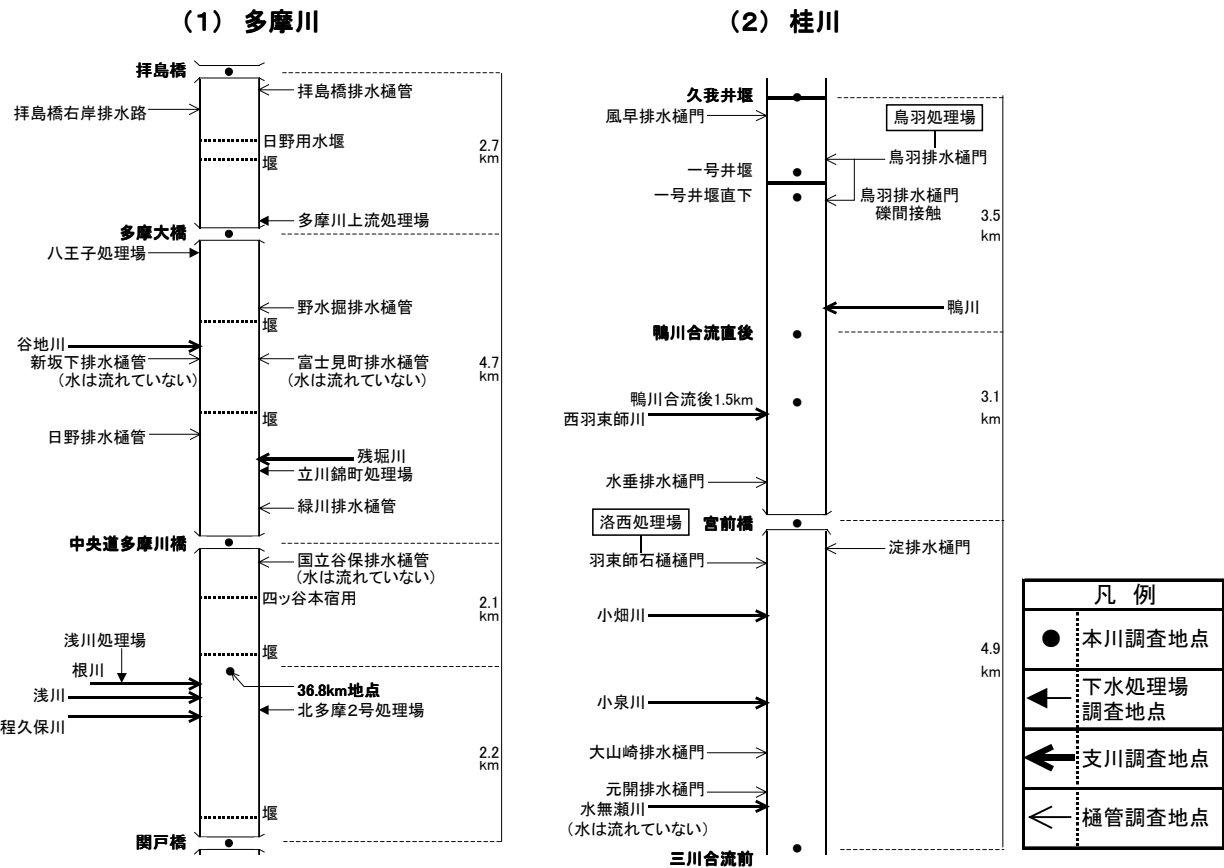


図 4－18 調査地点

3)分析方法

調査対象物質の分析方法は、環境省の「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(平成 10 年 10 月)」等に定める方法に準拠した。

ただし、ノニルフェノールの前駆物質であるノニルフェノールエトキシレートについては、表 4－13 に示す方法によって行った。また、本調査ではノニルフェノールエトキシレートの側鎖であるオキシエチレン鎖の付加数(n)の 1～8 を対象として個別分析を行った。

表 4－13 ノニルフェノールエトキシレートの分析方法

物 質 名	試験方法	検出下限値 (μg/L)
ノニルフェノールエトキシレート	固相抽出後メタノール溶出し、HPLC-FLD で測定	0.1

4-2.2 調査結果

調査結果を以下に示す。これらの調査結果は流量測定や水質分析における誤差を含むものであること、河川内での調査対象物質の変化には未解明の部分が多いという制約の下で考察を行っていることおよび調査した流域内の下水道普及率が高いことに十分留意する必要がある。

また、分析値の整理に当たっては、検出下限値未満の測定値を検出下限値の 1/2 として扱ったため、支川、樋管からの流入負荷量の割合には推測値が含まれている。なお、検出下限値未満の測定値を 0 とした場合についても検討を行ったが、流入負荷量の割合等の傾向は同様であった。

1)多摩川水系における調査

①水収支

多摩川における水収支の調査結果を図 4-19 に示す。

a. 河川流量

平成 12 年度調査における河川流量は、調査対象とした全区間(拝島橋～関戸橋)において、平成 11 年度よりやや多かった(図 4-19 i)参照)。

b. 流入水の流量と河川流量

調査対象とした全区間(拝島橋～関戸橋)および各区分での支川等からの流入水の流量の合計と、本川の各地点における流量の増加量はほぼ同一であった(図 4-19 ii)参照)。

c. 流入水量の割合

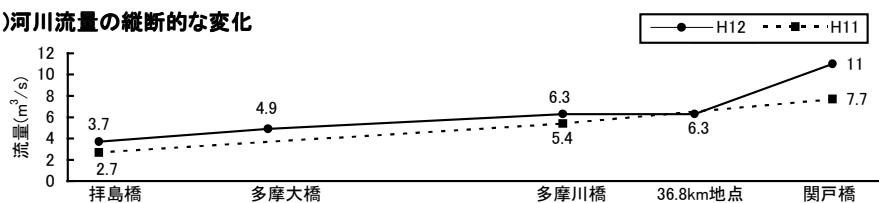
調査対象とした全区間(拝島橋～関戸橋)における流入水量のうち、下水処理場からの放流量が最も多く 50%を占め、次いで支川の 46%、樋管の 4%の順であった(図 4-19 iii)参照)。

d. 考察

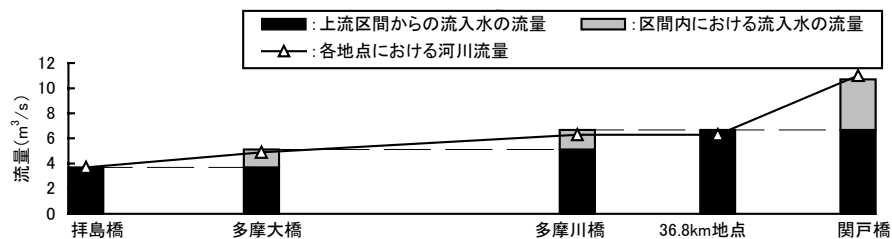
調査対象とした全区間(拝島橋～関戸橋)、各区分毎ともに、支川等からの流入水の流量の合計と本川流量の増加量はほぼ同一であり、水収支は概ねとれていると考えられた。

今回追加した樋管流入量が流入水量全体に占める割合は 4%と小さかった。

i) 河川流量の縦断的な変化



ii) 各地点の流入水の流量と河川流量



注) 上図は、支川、樋管、下水処理場の流入地点、およびその位置関係を示す。以下同様。

iii) 流入水量の割合

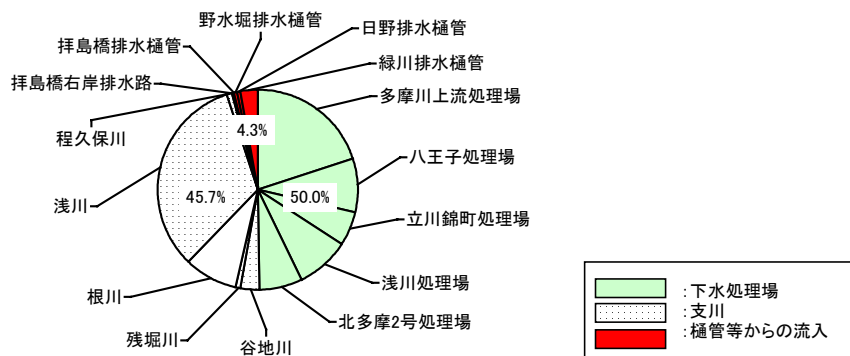


図 4-19 多摩川における流量の調査結果(水収支)

②一般水質項目(SS、TOC、TP)

多摩川における一般水質項目(SS：懸濁物質、TOC：全有機炭素、TP：全リン)の調査結果を図4-20に示す。

a. 河川濃度

SS、TOCおよびTPともに拝島橋地点の河川濃度は比較的低く、多摩大橋において比較的高くなっていた。また、流下に伴う濃度変化の傾向は項目毎に異なっていた(図4-20(1)～(3) i)参照)。

b. 流入負荷量と通過負荷量

検出下限値未満の測定値を検出下限値の1/2として算出した場合、各区分において、拝島橋通過負荷量と拝島橋より当該区分下流端までの流入負荷量の和と当該区分下流端通過負荷量とを比較すると、SS、TOCについては前者より後者が多い区分または、前者より後者が少ない区分がみられた(図4-20(1)～(2) ii)参照)。

また、TPは全区分において両者の間に良い一致がみられた(図4-20(3) ii)参照)。

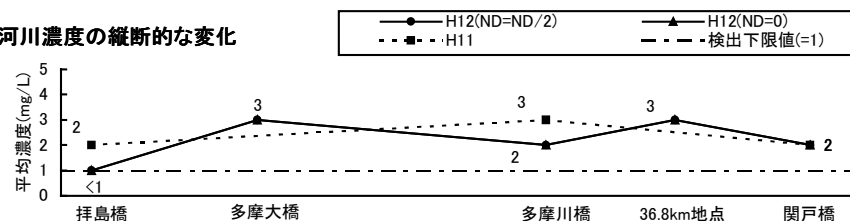
c. 流入負荷量の割合

調査対象とした全区分(拝島橋～関戸橋)における流入負荷量に占める各流入源の割合をみると、SSは支川が66%を占めており、TOC、TPについては、下水処理場からの流入負荷量が80%前後を占めていた(図4-20(1)～(3) iii)参照)。

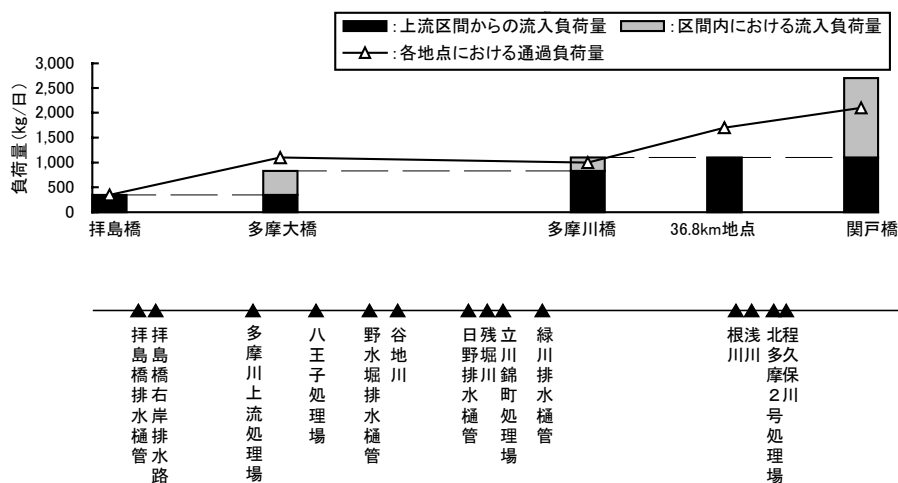
d. 考察

検出下限値未満の測定値を検出下限値の1/2で算出した場合、負荷量収支からみてSS、TOCおよびTPの河川内の増減において、各項目間の明瞭な関連はみられなかった。また、TPについては負荷量収支がとれていたものの、SSやTOCは、河川内での変化がみられ、巻き上げや沈降、分解等の影響が考えられた。

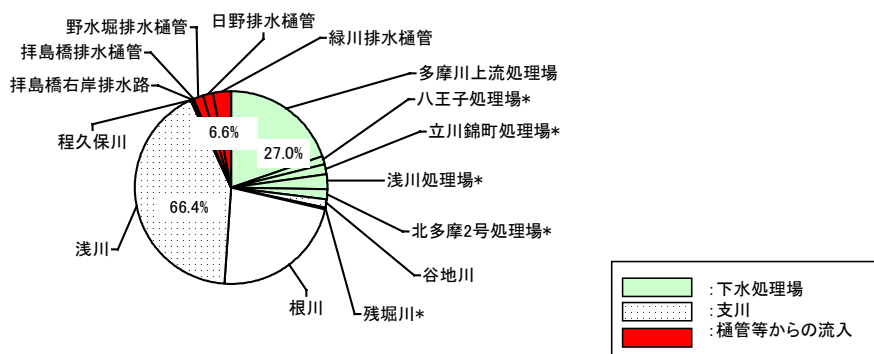
i) 河川濃度の縦断的な変化



ii) 各地点の流入負荷量と通過負荷量 (NDの扱いを検出下限値の1/2とした場合)



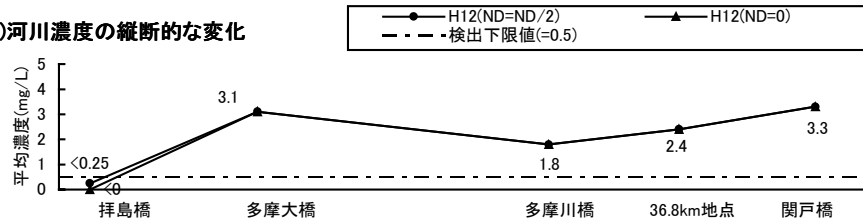
iii) 流入負荷量の割合 (NDの扱いを検出下限値の1/2とした場合)



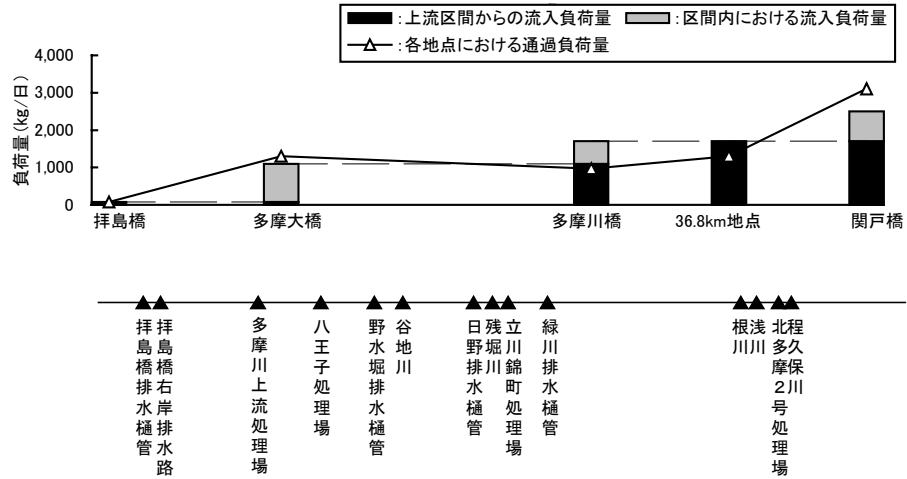
注) 測定濃度が検出下限値未満 (ND) の場合は、i) については、その値を検出下限値の1/2とした場合と、0とした場合の2ケースで算出。ii)、iii) については、その値を検出下限値の1/2として算出した。検出下限値未満の値が含まれる平均濃度には"<"を、検出下限値未満の値が含まれる負荷量には流入源名称の後に"*"をつけて示した。

図4-20 (1) 多摩川における一般水質項目の調査結果 (SS)

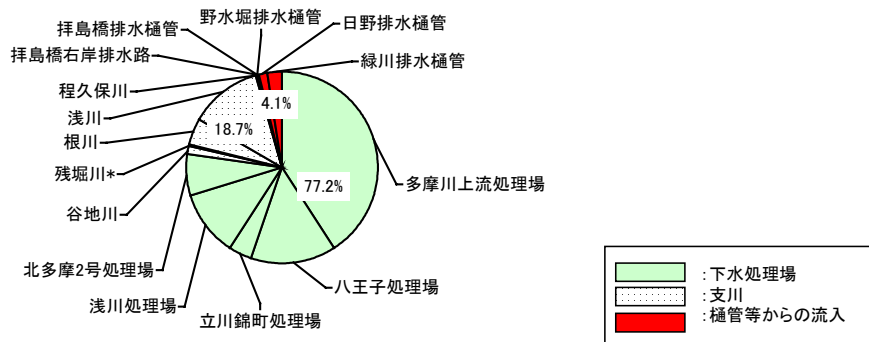
i) 河川濃度の縦断的な変化



ii) 各地点の流入負荷量と通過負荷量(NDの扱いを検出下限値の1/2とした場合)

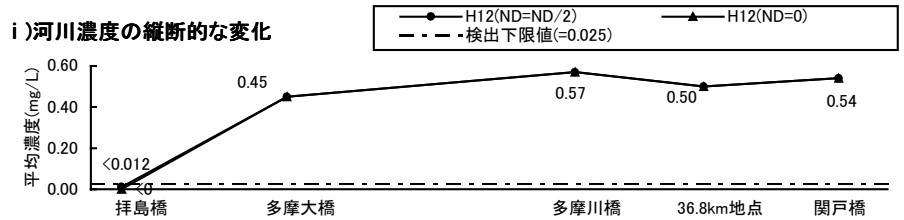


iii) 流入負荷量の割合(NDの扱いを検出下限値の1/2とした場合)

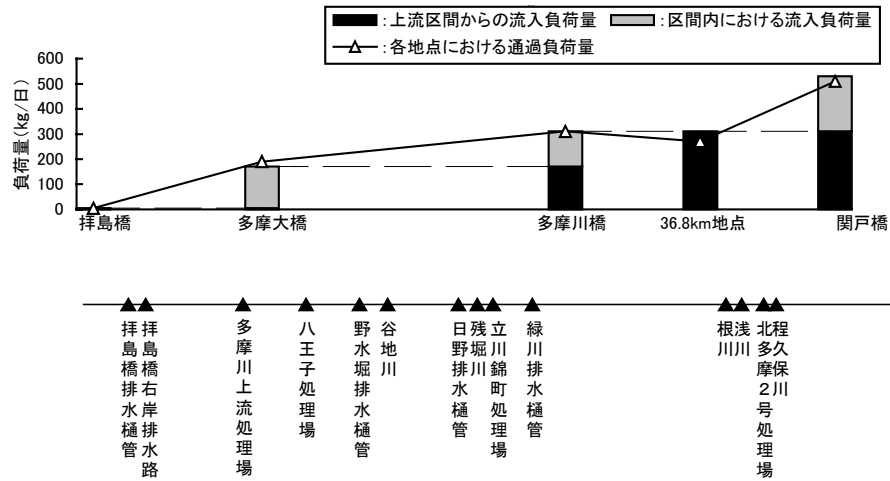


注) 測定濃度が検出下限値未満(ND)の場合は、i)については、その値を検出下限値の1/2とした場合と、0とした場合の2ケースで算出。ii)、iii)については、その値を検出下限値の1/2として算出した。検出下限値未満の値が含まれる平均濃度には"<"を、検出下限値未満の値が含まれる負荷量には流入源名称の後に"*"をつけて示した。

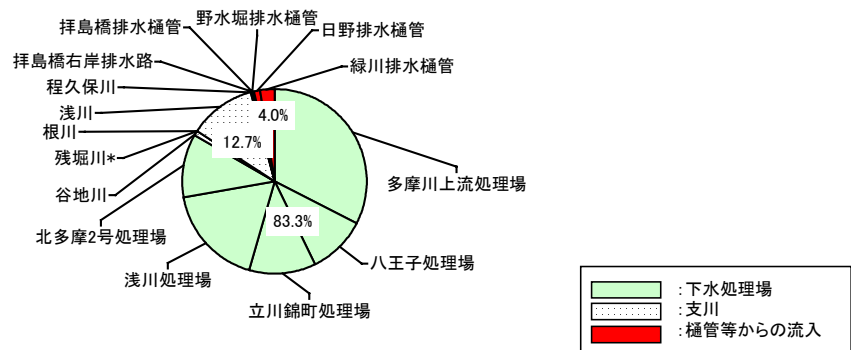
図4-20 (2) 多摩川における一般水質項目の調査結果(TOC)



ii) 各地点の流入負荷量と通過負荷量(NDの扱いを検出下限値の1/2とした場合)



iii) 流入負荷量の割合(NDの扱いを検出下限値の1/2とした場合)



注) 測定濃度が検出下限値未満(ND)の場合は、i)については、その値を検出下限値の1/2とした場合と、0とした場合の2ケースで算出。ii)、iii)については、その値を検出下限値の1/2として算出した。検出下限値未満の値が含まれる平均濃度には"<"を、検出下限値未満の値が含まれる負荷量には流入源名称の後に"*"をつけて示した。

図4-20 (3) 多摩川における一般水質項目の調査結果(T-P)

③ノニルフェノール(NP)

多摩川におけるノニルフェノール(以下、NPと略す)の調査結果を図4-21に示す。

a. 河川濃度

NPの河川濃度は、本川の全地点で検出下限値未満であった(図4-21 i)参照)。

b. 流入負荷量と通過負荷量

本川におけるNPの河川濃度が検出下限値未満であり、流入負荷量においても検出下限値未満の測定値を含んでいたことから、検出下限値未満の測定値を検出下限値の1/2の値とした場合、0とした場合の2ケースを参考値として算出するにとどめた(図4-21 ii)、iii)参照)。

c. 流入負荷量の割合

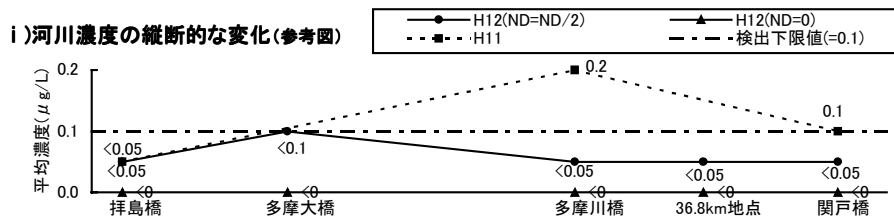
調査対象とした全区間(拝島橋～関戸橋)における流入負荷量に占める各流入源の割合をみると、検出下限値未満の測定値を検出下限値の1/2として算定した場合、下水処理場からの流入負荷量は65%を占めていた(図4-21 iv)参照)。なお、検出下限値未満の測定値を0として算出したときの下水処理場からの流入負荷量が占める割合は74%であった(図4-21 v)参照)。

また、主な流入源の濃度をみると野水堀排水樋管で $2.4\mu\text{g/L}$ と高い濃度が確認された(図4-21 vi)参照)。

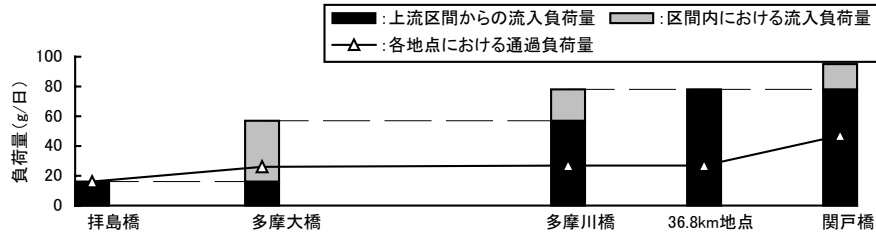
d. 考察

河川内におけるNPの濃度は、検出下限値未満の測定値のみであり、河川内での変化については不明であった。

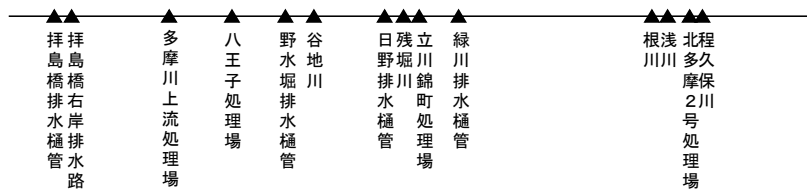
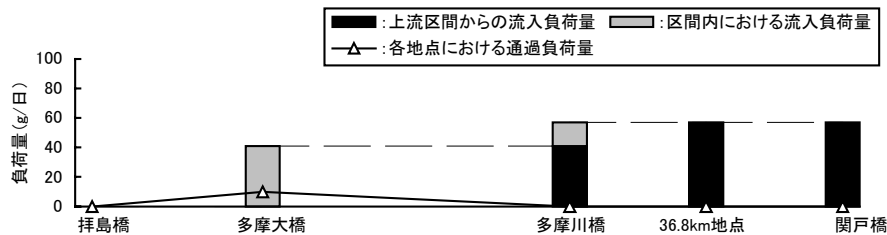
流入負荷量については、下水処理場からの負荷の他に特定の樋管において高濃度かつ大きな負荷が認められ、流入源、流域の特性等を調査する必要があると考えられた。



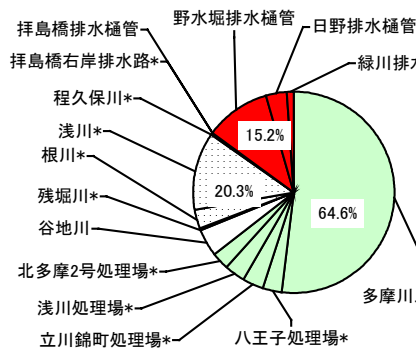
ii) 各地点の流入負荷量と通過負荷量(参考図: NDの扱いを検出下限値の1/2とした場合)



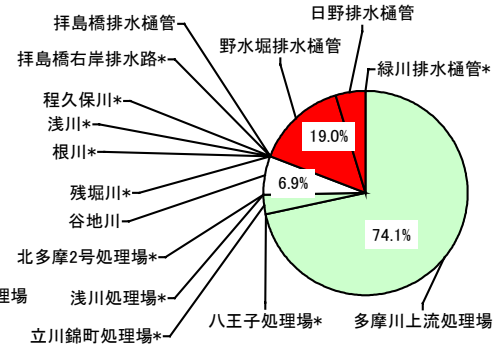
iii) 各地点の流入負荷量と通過負荷量(参考図: NDの扱いを0とした場合)



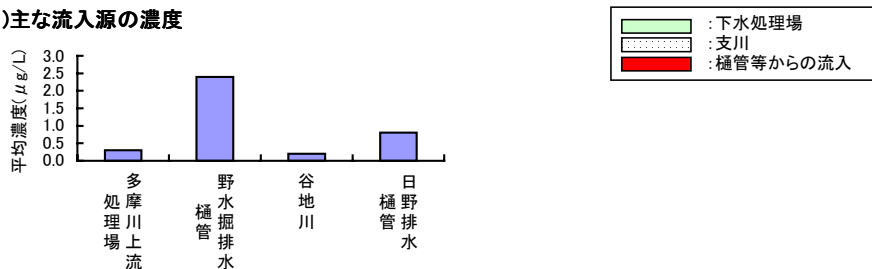
iv) 流入負荷量の割合(NDの扱いを検出下限値の1/2とした場合)



v) 流入負荷量の割合(NDの扱いを0とした場合)



vi) 主な流入源の濃度



注) 測定濃度が検出下限値未満(ND)の場合は、i)については、その値を検出下限値の1/2とした場合と、0とした場合の2ケースで算出。ii)、iv)、vi)については、その値を検出下限値の1/2として算出。iii)、v)については、0として算出した。
検出下限値未満の値が含まれる平均濃度には"<"を、検出下限値未満の値が含まれる負荷量には流入源名称の後に"*"をつけて示した。

図4-21 多摩川におけるノニルフェノール(NP)の調査結果

④ノニルフェノールエトキシレート(NPEO)

多摩川におけるノニルフェノールエトキシレート(以下、NPEOと略す)の調査結果を図4-22～4-23に示す。

a. 河川濃度

NPEOの河川濃度は、本川の全地点で検出下限値未満の測定値を含んでいた。(図4-22 i)参照)。

b. 流入負荷量と通過負荷量

本川におけるNPEOの河川濃度が検出下限値未満であり、流入負荷量においても検出下限値を含んでいたことから、検出下限値未満の測定値を検出下限値の1/2の値とした場合、0とした場合の2ケースを参考値として算出するにとどめた(図4-22 ii)、iii)参照)。

c. 流入負荷量の割合

検出下限値未満の測定値を検出下限値の1/2とした場合、調査対象とした全区間(拝島橋～関戸橋)における流入負荷量に占める各流入源の割合をみると、樋管が39%を占めており、下水処理場からの流入負荷量は38%であった(図4-22 iv)参照)。なお、検出下限値未満の測定値を0として算出したときの樋管が占める割合は55%、下水処理場からの流入負荷量が占める割合は34%であった(図4-22 v)参照)。

また、主な流入源の濃度をみるとNPと同様に野水堀排水樋管で63 µg/Lと高い濃度が確認された(図4-22 vi)参照)。

d. 考察

河川内におけるNPEOの濃度は、全地点で検出下限値未満の値を含んでおり、河川内での変化については不明であった。

検出下限値未満の測定値を検出下限値の1/2で算出した場合、流入負荷量については、NPと同様に特定の樋管において、今回調査した流入源の中では高濃度かつ大きな負荷が認められ、流入源、流域の特性等を調査する必要がある。流入負荷全体に対して下水処理場からの負荷が占める割合はNPより小さかった。

NPEOは、分解してNPに形態変化することが知られている。本調査で得られたNPEOが、河川内で全てNPに分解した(1モルのNPEOから1モルのNPが生成)と仮定してNPに換算すると、検出下限値未満の測定値を検出下限値の1/2で算出した場合、多摩川橋より下流において減少傾向がみられた(図4-23 ii)参照)。

なお、NPEOは、ノニルフェノキシエトキシ酢酸(以下、NPECと略す)にも分解していくことが知られているが、今回の調査では把握していないため、今後、NPECを含めた形態把握を行うことが必要である。

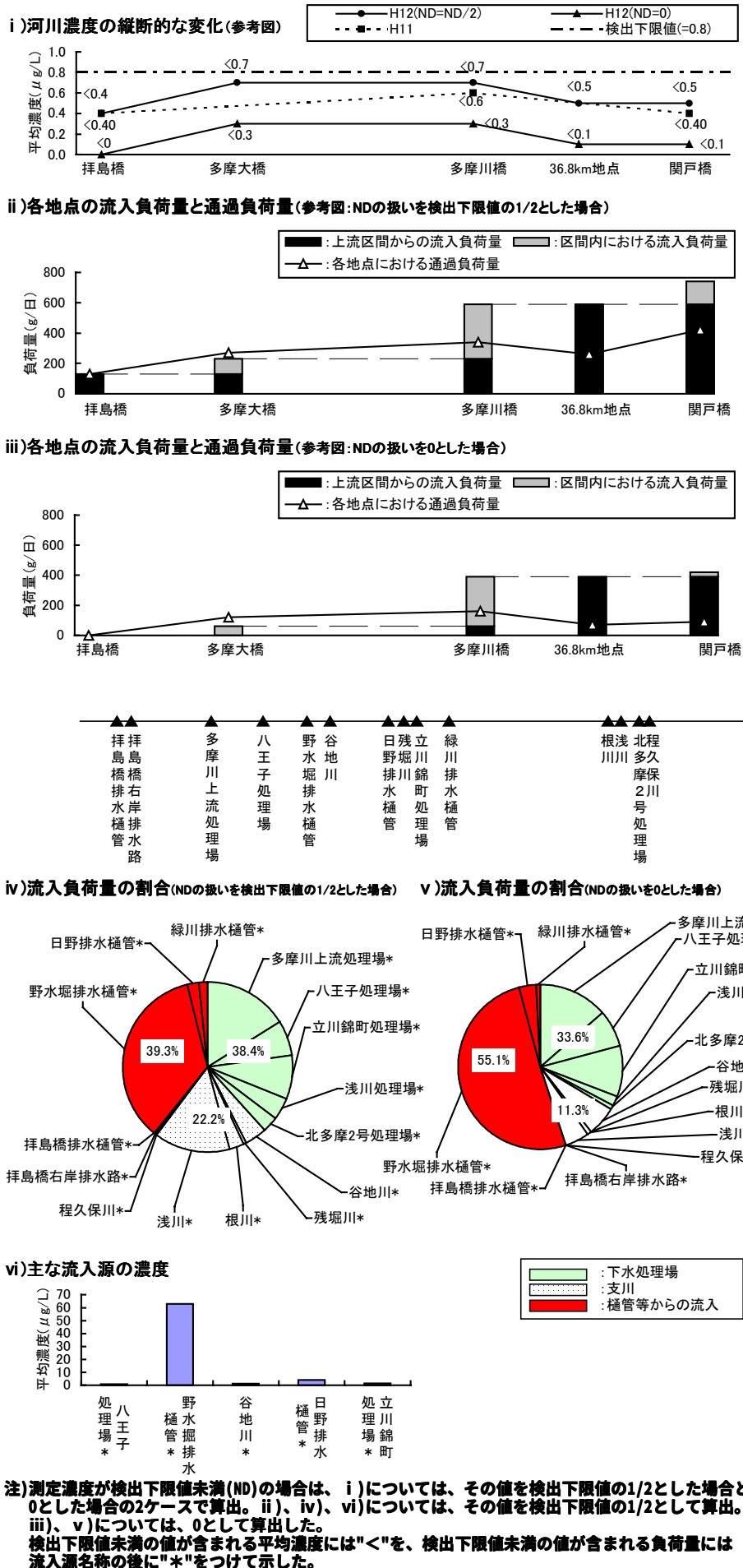
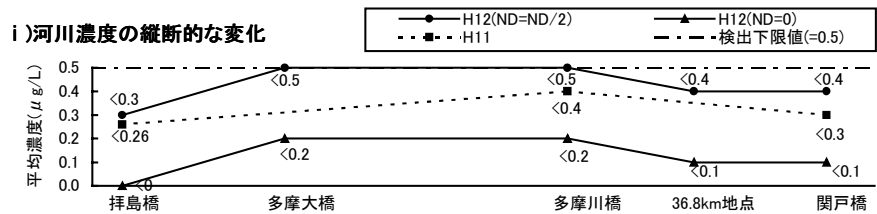
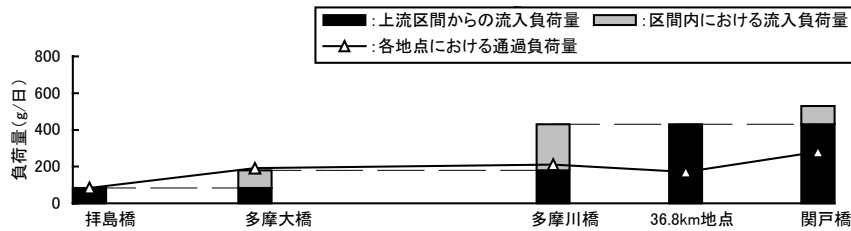


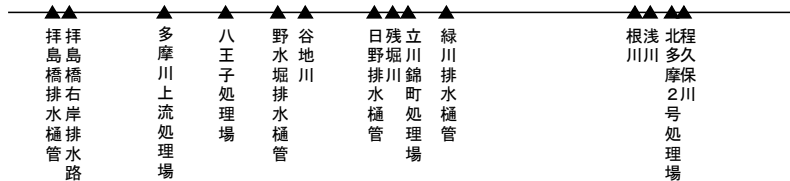
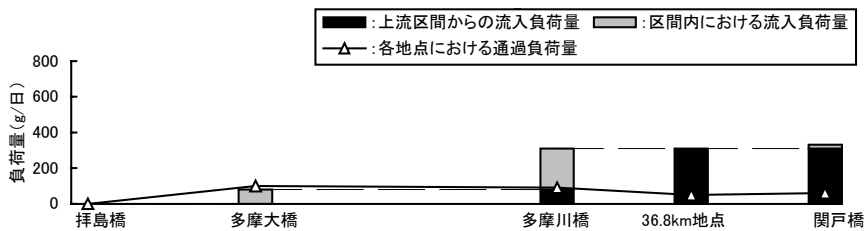
図4-22 多摩川におけるノニルフェノールエトキシレート(NPEO)の調査結果



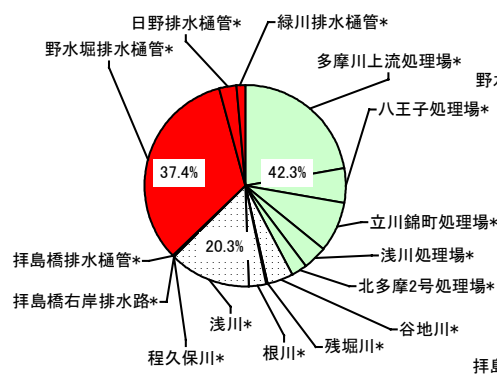
ii) 各地点の流入負荷量と通過負荷量 (NDの扱いを検出下限値の1/2とした場合)



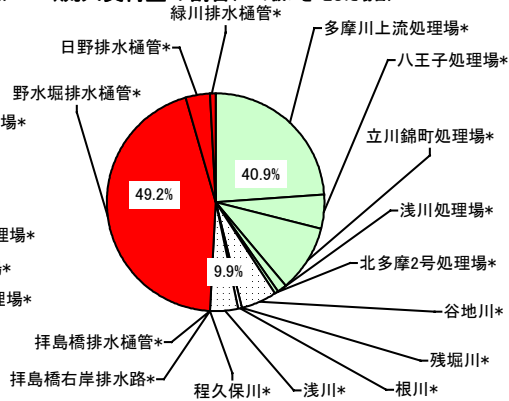
iii) 各地点の流入負荷量と通過負荷量 (NDの扱いを0とした場合)



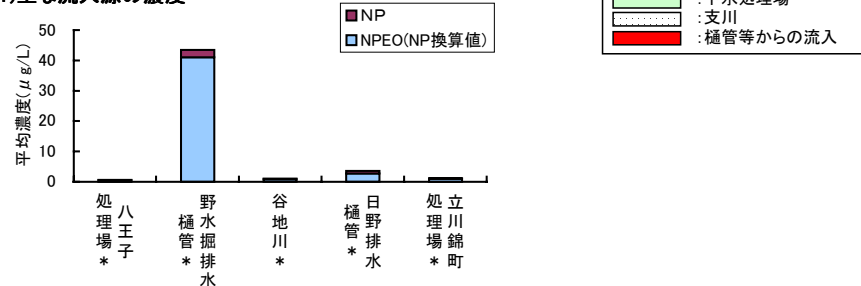
iv) 流入負荷量の割合 (NDの扱いを検出下限値の1/2とした場合)



v) 流入負荷量の割合 (NDの扱いを0とした場合)



vi) 主な流入源の濃度



注) 測定濃度が検出下限値未満 (ND) の場合は、i) については、その値を検出下限値の1/2とした場合と、0とした場合の2ケースで算出。ii), iv), vi) については、その値を検出下限値の1/2として算出。iii), v) については、0として算出した。
検出下限値未満の値が含まれる平均濃度には "<" を、検出下限値未満の値が含まれる負荷量には流入源名称の後に "*" をつけて示した。

図4-23 多摩川におけるNPEOのノニルフェノール換算値

⑤ビスフェノールA

多摩川におけるビスフェノールAの調査結果を図4-24に示す。

a. 河川濃度

平成12年度調査の濃度は平成11年度調査とほぼ同程度であった(図4-24 i)参照)。

b. 流入負荷量と通過負荷量

検出下限値未満の測定値を検出下限値の1/2として算定すると、各区分において、拝島橋通過負荷量と拝島橋より当該区分下流端までの流入負荷量の和と当該区分下流端通過負荷量とを比較すると、拝島橋、多摩川橋、36.8km 地点、関戸橋の各地点において前者より後者が小さい値を示した(図4-24 ii)参照)。

なお、検出下限値未満の測定値を0として算出した場合の負荷量収支は、検出下限値未満の測定値を検出下限値の1/2とした場合と同じ傾向であった(図4-24 iii)参照)。

c. 流入負荷量の割合

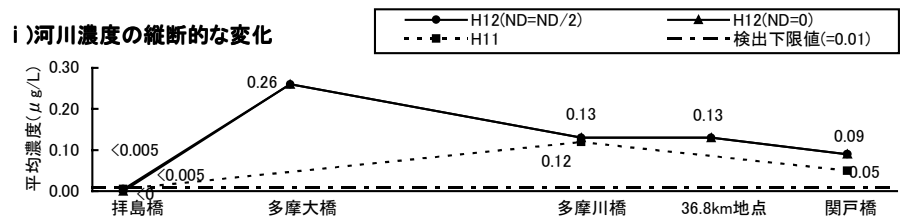
調査対象とした全区分(拝島橋～関戸橋)における流入負荷量に占める各流入源の割合をみると、下水処理場からの流入負荷量は89%を占めていた(図4-24 iv)参照)。なお、検出下限値未満の測定値を0として算出したときも下水処理場からの流入負荷量が占める割合は同じであった(図4-24 v)参照)。

主な流入源の濃度をみると多摩川上流処理場が高かった(図4-24 vi)参照)。

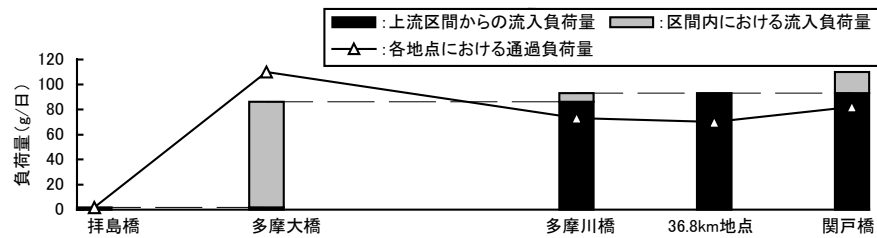
d. 考察

検出下限値未満の測定値を検出下限値の1/2で算出した場合の負荷量収支から、また、桂川の調査でも河川内で減少傾向であることを考慮すると、河川内で分解等が示唆された。

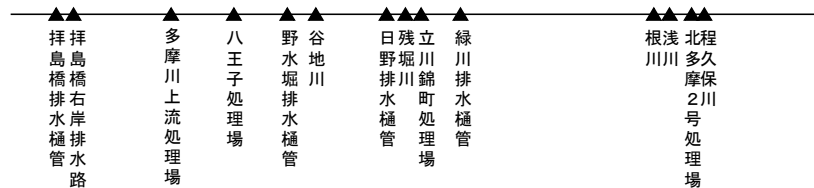
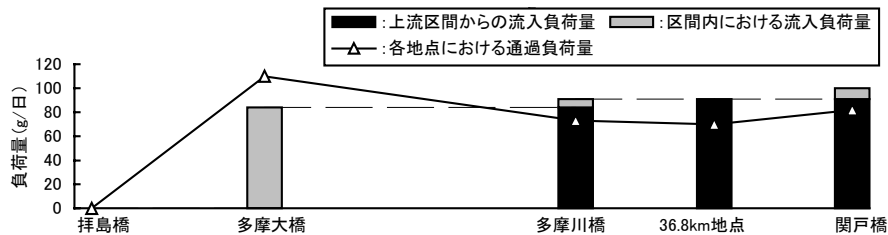
拝島橋～多摩大橋区間で流入負荷量が大きく増加したのは、流入流量が多く、放流水濃度が $0.69 \mu\text{g/L}$ と高かった多摩川上流処理場の影響と考えられたが、国土交通省が、平成10～12年度に別途行った下水処理場(延べ154処理場)の処理水の濃度範囲がND(<0.01)～ $0.52 \mu\text{g/L}$ であることから、今回の調査における下水処理場の放流状況が代表的な負荷量かどうか、確認を行っていく必要があると考えられた。



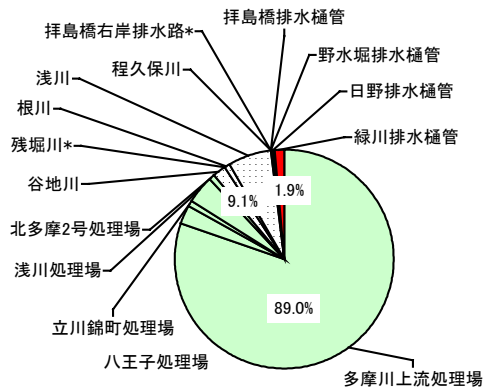
ii) 各地点の流入負荷量と通過負荷量 (NDの扱いを検出下限値の1/2とした場合)



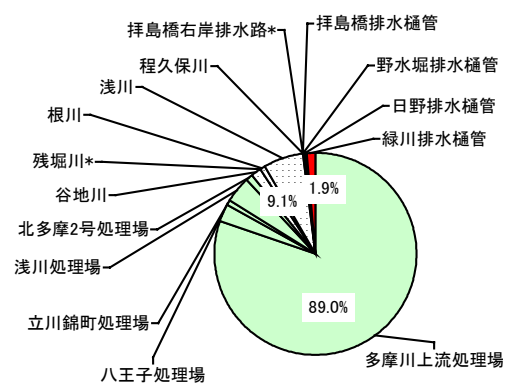
iii) 各地点の流入負荷量と通過負荷量 (NDの扱いを0とした場合)



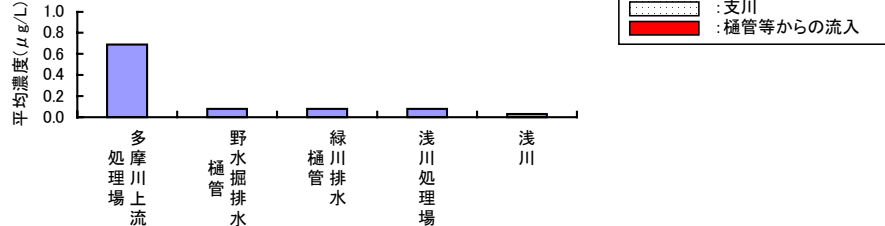
iv) 流入負荷量の割合 (NDの扱いを検出下限値の1/2とした場合)



v) 流入負荷量の割合 (NDの扱いを0とした場合)



vi) 主な流入源の濃度



注) 測定濃度が検出下限値未満 (ND) の場合は、i) については、その値を検出下限値の1/2とした場合と、0とした場合の2ケースで算出。ii)、iv)、vi) については、その値を検出下限値の1/2として算出。iii)、v) については、0として算出した。検出下限値未満の値が含まれる平均濃度には"<"を、検出下限値未満の値が含まれる負荷量には流入源名称の後に"*"をつけて示した。

図4-24 多摩川におけるビスフェノールAの調査結果

⑥エストロゲン

多摩川における 17β -エストラジオール(ELISA 法)、 17β -エストラジオール(LC/MS 法)およびエストロンの調査結果を図 4-25 (1) ~ (3) に示す。

○ 17β -エストラジオール(ELISA 法)

a. 河川濃度

拝島橋では検出下限値未満であったが、多摩川橋、関戸橋では平成 11 年度調査より高い濃度を示し、拝島橋～多摩大橋区間で濃度が高くなり、多摩大橋より下流では低くなっていく傾向がみられた(図 4-25(1) i) 参照)。

b. 流入負荷量と通過負荷量

各区間において、拝島橋通過負荷量と、拝島橋より当該区間下流端までの流入負荷量の和は、検出下限値未満の測定値を検出下限値の 1/2 として算定すると、拝島橋、多摩大橋、多摩川橋において、当該地点での通過負荷量より少なかった(図 4-25(1) ii) 参照)。なお、検出下限値未満の測定値を 0 として算出したときの傾向は、検出下限値の 1/2 とした場合と変わらなかった(図 4-25(1) iii) 参照)。

c. 流入負荷量の割合

全流入負荷量に対する下水処理場からの流入負荷量の割合が 93%を占めた。(図 4-25(1) iv) 参照)。なお、検出下限値未満の測定値を 0 として算出したときの下水処理場からの流入負荷量が占める割合は同じであった(図 4-25(1) v) 参照)。

また、主な流入源の濃度をみると、下水処理場以外の流入源では日野排水樋管、根川で比較的高濃度を示した(図 4-25(1) vi) 参照)。

d. 考察

本調査では、拝島橋、多摩大橋、多摩川橋の各区間において、拝島橋通過負荷量と、拝島橋より当該区間下流端までの流入負荷量の和より当該区間下流端通過負荷量が高い傾向を示し、河川内での増加が示唆された。この増加傾向の原因は不明であり、今後の検討が必要である。

流入負荷量については、下水処理場からの負荷が大きかったが、排水量が少ないが濃度が高く、負荷量としては小さくない樋管がみられたことから、樋管の流入源、流域の特性等を調査する必要があると考えられた。また、河川内での形態の変化についても確認が必要と考えられた。

○17β－エストラジオール(LC/MS 法)

a. 河川濃度

全体的に17β－エストラジオール(ELISA 法)より1オーダー低い濃度となっており、検出下限値未満であった拝島橋以外の、多摩大橋、多摩川橋、36.8km 地点、関戸橋の各地点では、ほぼ同じ濃度であった(図 4-25(2) i) 参照)。

b. 流入負荷量と通過負荷量

各区間において、拝島橋通過負荷量と、拝島橋より当該区間下流端までの流入負荷量の和は、検出下限値未満の測定値を検出下限値の1/2として算定すると、全区間で当該区間下流端通過負荷量より少なく、河川内での増加傾向が示唆された(図 4-25(2) ii) 参照)。なお、検出下限値未満の測定値を0として算出したときの傾向は、検出下限値未満の測定値を検出下限値の1/2とした場合と同様であった(図 4-25(2) iii) 参照)。

c. 流入負荷量の割合

検出下限値未満の測定値を検出下限値の1/2として算出した場合、下水処理場からの流入負荷量が占める割合は51%であり、次いで支川が35%を占めていた(図 4-25(2) iv) 参照)。なお、検出下限値未満の測定値を0として算出したときの下水処理場からの流入負荷量が占める割合は56%であった(図 4-25(2) v) 参照)。

また、主な流入源の濃度は、日野排水樋管で比較的高濃度を示した(図 4-25(2) vi) 参照)。

d. 考察

本調査では、各区間において、拝島橋通過負荷量と、拝島橋より当該区間下流端までの流入負荷量の和より当該区間下流端通過負荷量が高い傾向を示し、河川内での増加が示唆された。増加傾向の原因について、今後の検討が必要である。

○エストロン

a. 河川濃度

17β-エストラジオール(ELISA 法)とほぼ同じ濃度であり、拝島橋～36.8km 地点区間では17β-エストラジオール(ELISA 法)と同様の濃度変化を示したが、36.8km 地点～関戸橋区間で高くなった(図 4-25(3) i) 参照)。

b. 流入負荷量と通過負荷量

各区間において、拝島橋通過負荷量と、拝島橋より当該区間下流端までの流入負荷量の和は、検出下限値未満の測定値を検出下限値の 1/2 として算定すると、概ね全区間で当該区間下流端通過負荷量より少なく、河川内での増加傾向が示唆された(図 4-25(3) ii) 参照)。なお、検出下限値未満の測定値を 0 として算出したときの傾向は、検出下限値未満の測定値を検出下限値の 1/2 とした場合と同様であった(図 4-25(3) iii) 参照)。

c. 流入負荷量の割合

全流入負荷量に対して下水処理場からの流入負荷量が 84%を占めた(図 4-25(3) iv) 参照)。

なお、検出下限値未満の測定値を 0 として算出したときの下水処理場からの流入負荷量が占める割合は同じであった(図 4-25(3) v) 参照)。

また、主な流入源の濃度をみると、下水処理場以外の流入源では日野排水樋管、緑川排水樋管、根川で比較的高濃度を示した(図 4-25(3) vi) 参照)。

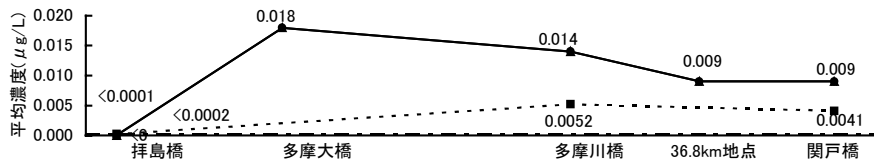
d. 考察

本調査では、17β-エストラジオール(ELISA 法)と同様に、各区間において、概ね拝島橋通過負荷量と、拝島橋より当該区間下流端までの流入負荷量の和より当該区間下流端通過負荷量が高い傾向を示し、河川内での増加が示唆された。この増加傾向について、今後の検討が必要である。

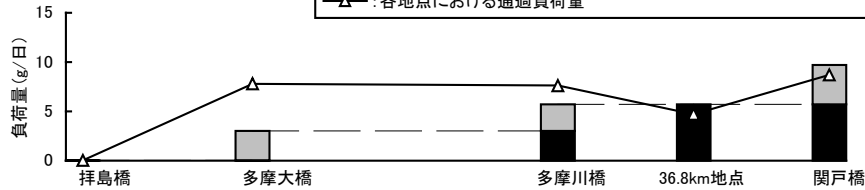
また、流入負荷量についても、17β-エストラジオール(ELISA 法)と同様の傾向がみられた。

 H12(ND=ND/2)
 H12(ND=0)

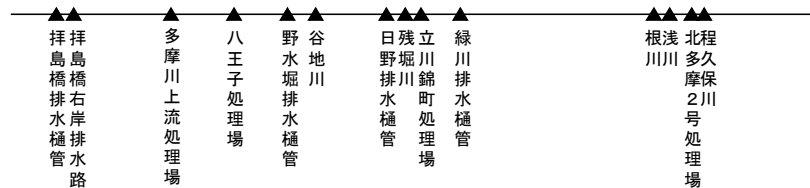
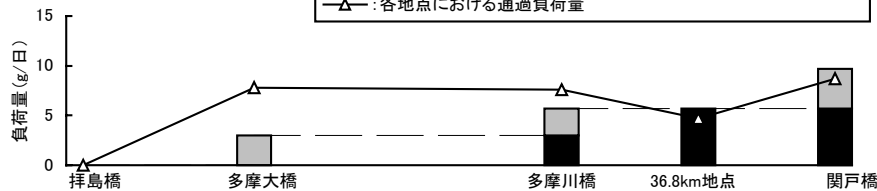
 H11
 検出下限値(=0.0002)



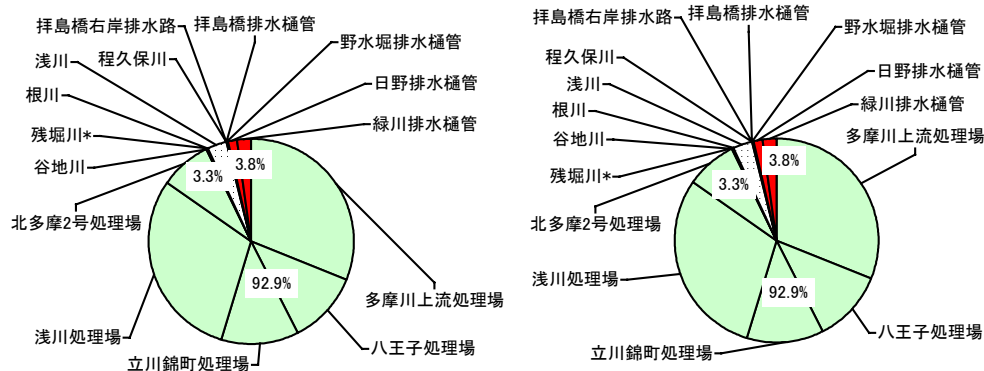
 : 上流区間からの流入負荷量 : 区間内における流入負荷量
 : 各地点における通過負荷量



 : 上流区間からの流入負荷量
 : 区間内における流入負荷量
 : 各地点における通過負荷量



Ⅴ)流入負荷量の割合(NDの扱いを0とした場合)



 : 下水処理場
 : 支川
 : 樋管等からの流入

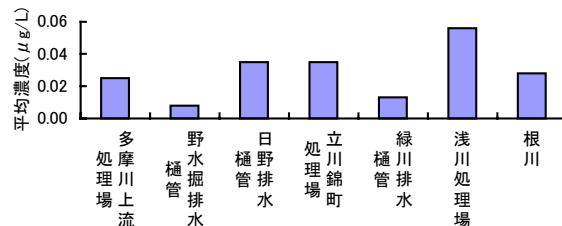
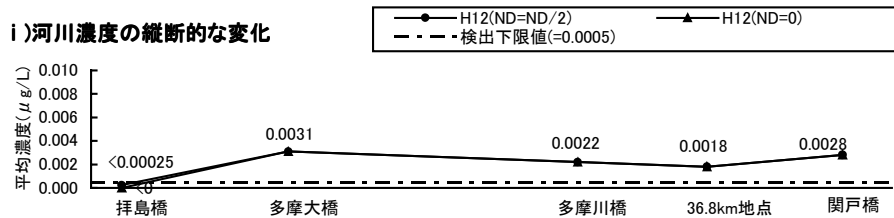
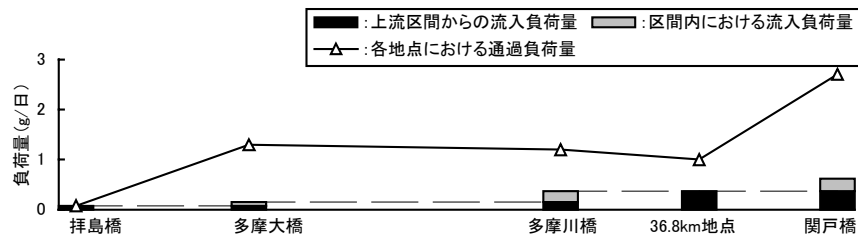


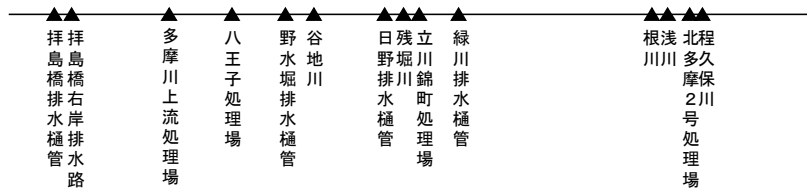
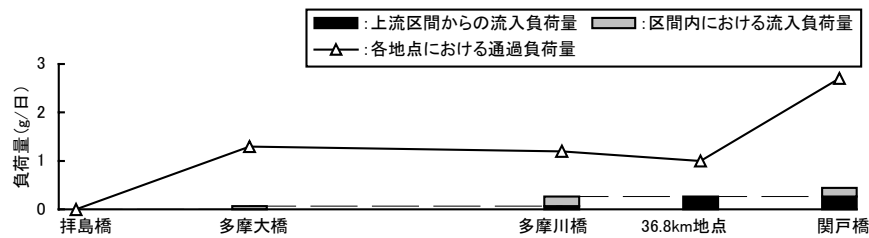
図 4-25 (1) 多摩川におけるエストロゲンの調査結果 (17β-エストラジオール(ELISA 法))



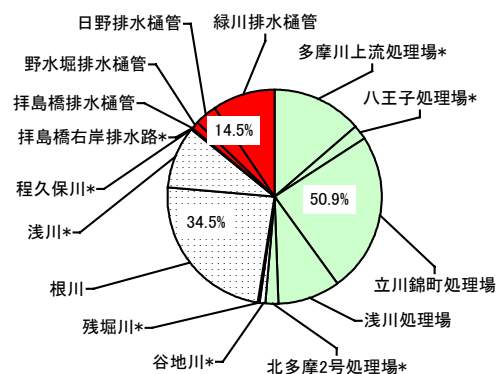
ii) 各地点の流入負荷量と通過負荷量 (NDの扱いを検出下限値の1/2とした場合)



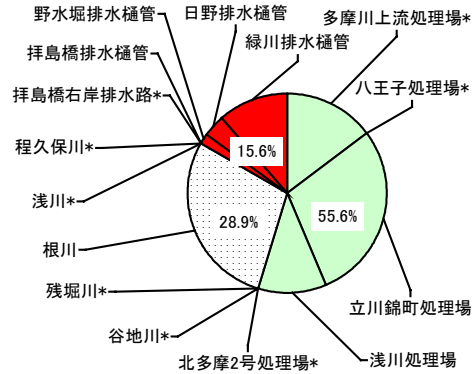
iii) 各地点の流入負荷量と通過負荷量 (NDの扱いを0とした場合)



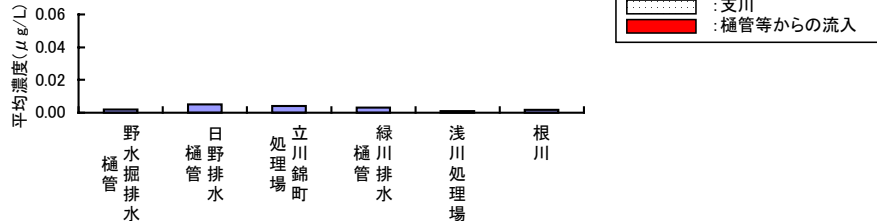
iv) 流入負荷量の割合 (NDの扱いを検出下限値の1/2とした場合)



v) 流入負荷量の割合 (NDの扱いを0とした場合)



vi) 主な流入源の濃度

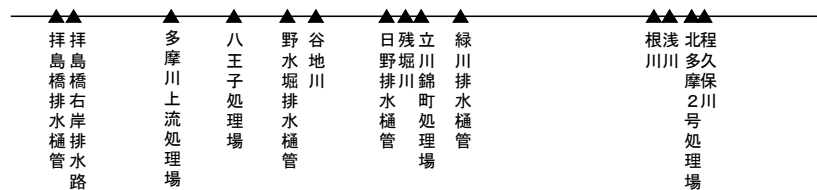


注) 測定濃度が検出下限値未満(ND)の場合は、i)については、その値を検出下限値の1/2とした場合と、0とした場合の2ケースで算出。ii)、iv)、vi)については、その値を検出下限値の1/2として算出。iii)、v)については、0として算出した。
検出下限値未満の値が含まれる平均濃度には"<"を、検出下限値未満の値が含まれる負荷量には流入源名称の後に"*"をつけて示した。

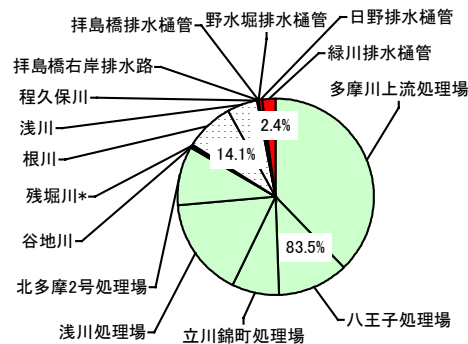
図4-25(2) 多摩川におけるエストロゲンの調査結果 (17β-エストラジオール(LC/MS法))

 H12($ND=ND/2$)
 H12($ND=0$)

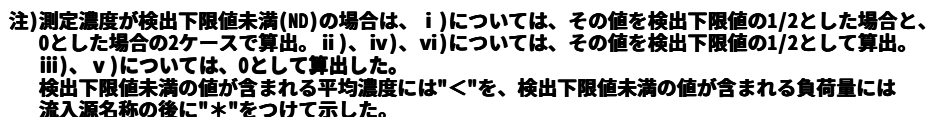
- - - 検出下限値(=0.0005)



v) 流入負荷量の割合 (NDの扱いを0とした場合)



 : 下水処理場
 : 支川
 : 樋管等からの流入



— 59 —

2) 淀川水系における調査

① 水収支

桂川における流量の調査結果を図 4-26 に示す。

a. 河川流量

平成 12 年度調査における河川流量は全区間(久我井堰～三川合流前)において、平成 11 年度よりやや多かった(図 4-26 i) 参照)。

b. 流入水の流量と河川流量

調査対象とした全区間(久我井堰～三川合流前)および各区间での支川等からの流入水の流量の合計と、本川の各地点における流量の増加量はほぼ同一であった(図 4-26 ii) 参照)。

c. 流入水量の割合

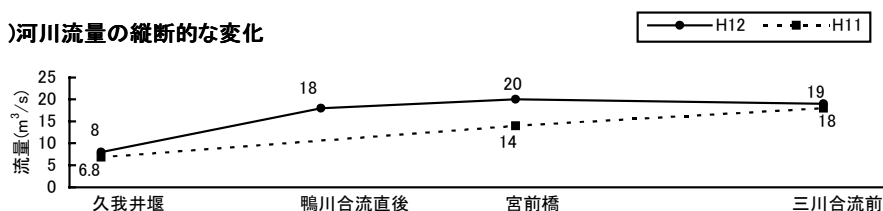
調査対象とした全区間(久我井堰～三川合流前)における流入水量のうち、下水処理場からの放流量が最も多く 53%を占め、次いで支川の 43%、樋管の 4%の順であった(図 4-26 iii) 参照)。

d. 考察

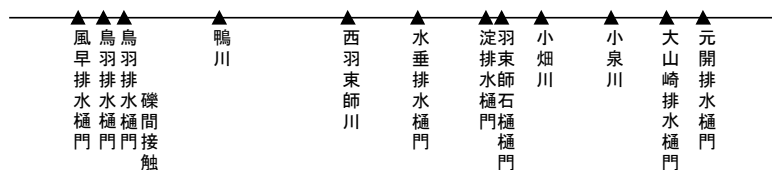
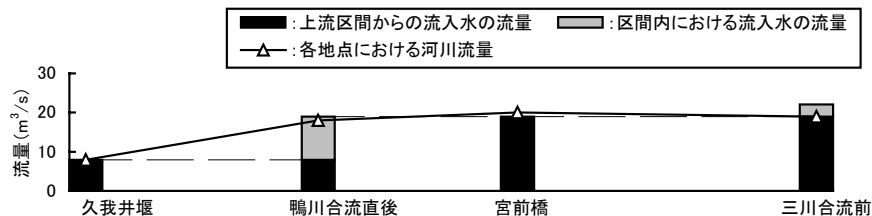
全区間(久我井堰～三川合流前)、各区间毎ともに、支川等からの流入水の流量の合計と本川流量の増加量はほぼ同一であり、水収支は概ねとれていると考えられた。

調査区間の流入水量の割合は多摩川と同様であり、下水処理場からの放流量が 5 割程度、樋管からの流入流量の割合は 4%と小さかった。

i) 河川流量の縦断的な変化



ii) 各地点の流入水の流量と河川流量



注) 上図は、支川、樋管、下水処理場の流入地点、およびその位置関係を示す。以下同様。

iii) 流入水量の割合

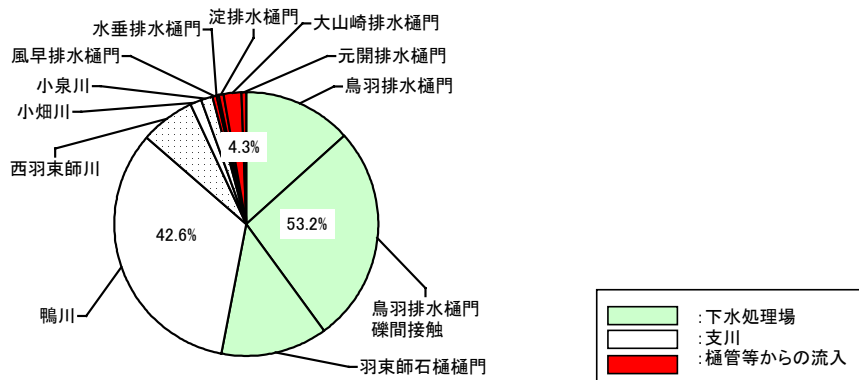


図 4-26 桂川における流量の調査結果(水収支)

②一般水質項目(SS、TOC、TP)

桂川における一般水質項目(SS、TOC、TP)の調査結果を図4-27に示す。

a. 河川濃度

SSの河川濃度は久我井堰で最も低濃度を示し、鴨川合流直後に高くなり、その後は流下に伴い低下した。TOC、TPについては、鴨川合流直後まではSSと同様の傾向を示したが、流下に伴う大きな低下はみられなかった(図4-27(1)～(3) i)参照)。

b. 流入負荷量と通過負荷量

負荷量収支では、SS、TOCおよびTPともに各区分において、久我井堰通過負荷量と久我井堰より当該区分下流端までの流入負荷量の和に対して当該区分下流端通過負荷量は小さい値を示し、特にSSはその傾向が強かった(図4-27(1)～(3) ii)参照)。

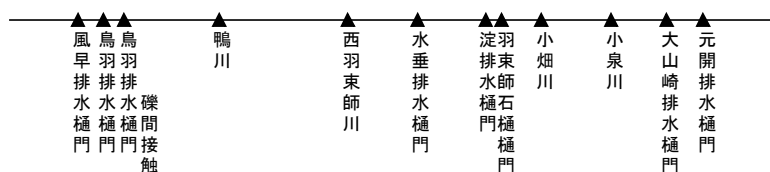
c. 流入負荷量の割合

調査対象とした全区分(久我井堰～三川合流前)における流入負荷量に占める各流入源の割合をみると、SSは支川が98%を占めており、TOC、TPについては、下水処理場からの流入負荷量が70%前後を占めていた(図4-27(1)～(3) iii)参照)。

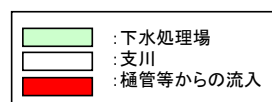
d. 考察

負荷量収支において、SS、TOCおよびTPは桂川の河川内での減少傾向が示され、特にSSは多摩川では区分によって増加、減少傾向を示したのに対し、桂川では流下に伴い減少が大きく、河川内における沈降等が考えられた。

—●— H12 - - ■ - - H11 - - - 検出下限値(=1)

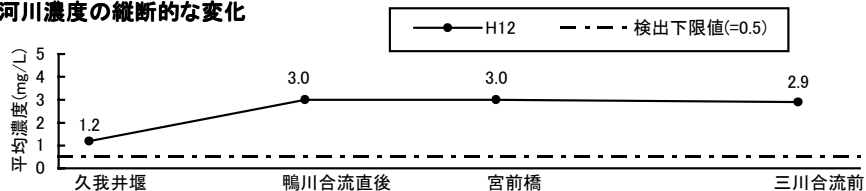


排水点	割合 (%)
鴨川	98.2
西羽束師川	1.4
水垂排水樋門	0.4
淀排水樋門	
大山崎排水樋門	
元開排水樋門	
鳥羽排水樋門	
鳥羽排水樋門	
碟間接触	
羽束師石樋門	
小泉川	
小畑川	
風早排水樋門	

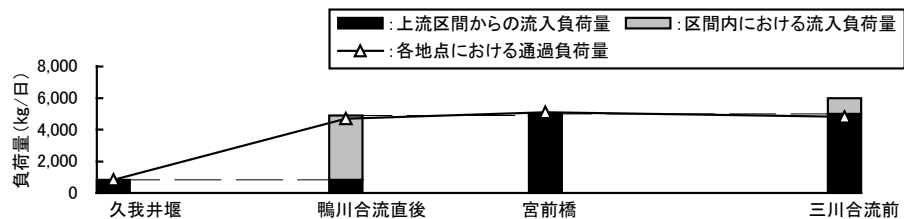


— 63 —

i) 河川濃度の縦断的な変化



ii) 各地点の流入負荷量と通過負荷量



iii) 流入負荷量の割合

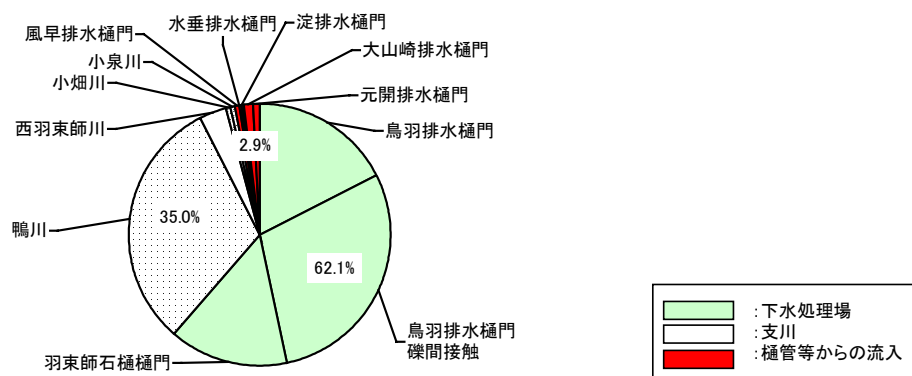
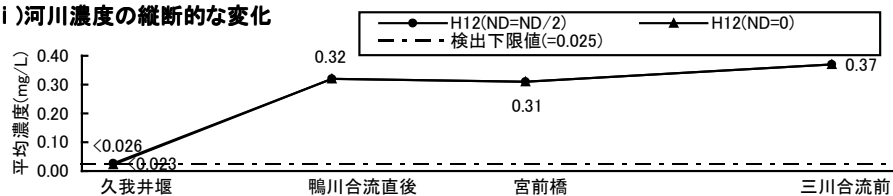
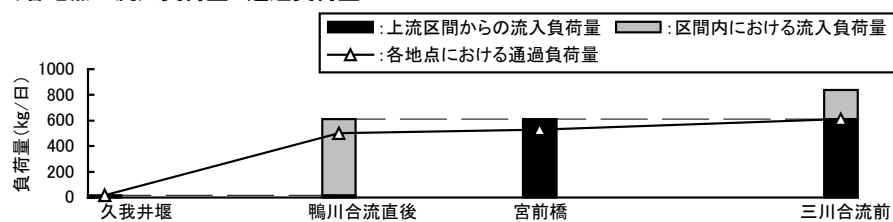


図 4-27 (2) 桂川における一般水質項目の調査結果(TOC)

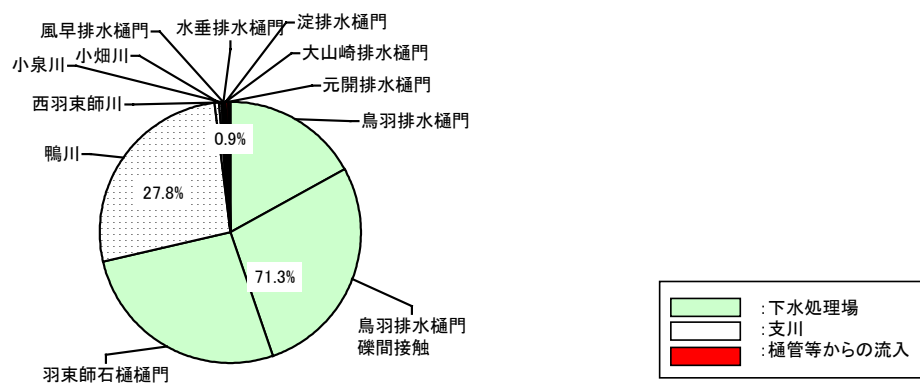
i) 河川濃度の縦断的な変化



ii) 各地点の流入負荷量と通過負荷量



iii) 流入負荷量の割合



注) 測定濃度が検出下限値未満(ND)の場合は、i)については、その値を検出下限値の1/2とした場合と、0とした場合の2ケースで算出。ii)については、その値を検出下限値の1/2として算出した。検出下限値未満の値が含まれる平均濃度には"<"をつけて示した。

図4-27 (3) 桂川における一般水質項目の調査結果(T-P)

③ノニルフェノール(NP)

桂川におけるNPの調査結果を図4-28に示す。

a. 河川濃度

平成12年度の河川濃度は、鴨川合流直後、宮前橋、三川合流前の各地点ともに平成11年度とほぼ同程度であった(図4-28 i)参照)。

b. 流入負荷量と通過負荷量

検出下限値未満の測定値を検出下限値の1/2として算出すると、各区分において、久我井堰通過負荷量と久我井堰より当該区分下流端までの流入負荷量の和と当該区分下流端通過負荷量とを比較すると、本川の全区分において前者より後者が大きい値を示した(図4-28 ii)参照)。

なお、検出下限値未満の測定値を0として算出した場合の負荷量収支は、検出下限値未満の測定値を検出下限値の1/2とした場合と同じ傾向であった(図4-28 iii)参照)。

c. 流入負荷量の割合

調査対象とした全区分(久我井堰～三川合流前)における流入負荷量に占める各流入源の割合をみると、検出下限値未満の測定値を検出下限値の1/2として算出すると、下水処理場からの流入負荷量が60%を占め、次いで支川の35%であった(図4-28 iv)参照)。なお、検出下限値未満の測定値を0としても、下水処理場からの流入負荷量、支川からの流入負荷量が占める割合はほぼ同じであった(図4-28 v)参照)。

また、主な流入源の濃度をみると、水垂排水樋門が1.6 µg/L、元開排水樋門が0.8 µg/Lと今回調査した流入源の中では高かった(図4-28 vi)参照)。

d. 考察

本調査では、各区分において、久我井堰通過負荷量と久我井堰より当該区分下流端までの流入負荷量の和より当該区分下流端での通過負荷量が高い傾向を示し、河川内での増加が示唆され、この増加傾向について、今後の検討が必要である。

検出下限値未満の測定値を検出下限値の1/2で算出した場合、全流入負荷量に対する下水処理場からの流入負荷量の割合は60%を占めており、多摩川と同程度であった。

1) 河川濃度の縦断的な変化

平均濃度 ($\mu\text{g/L}$)

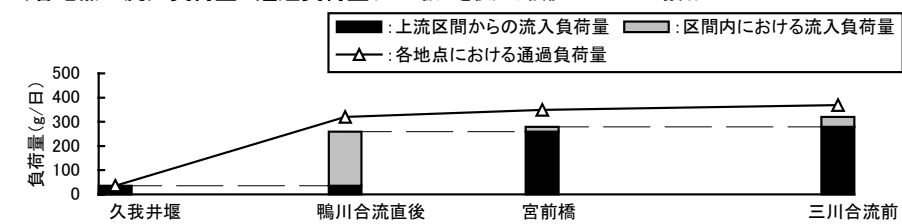
—●— H12(ND=ND/2) —▲— H12(ND=0)
- -■- - H11 - - - 検出下限値(=0.1)

0.2 0.2 0.2 0.2

0.05 0.2 0.2 0.2

0.0 0.0 0.0 0.0

久我井堰 鴨川合流直後 宮前橋 三川合流前



地点 (Location)	上流区間からの流入負荷量 (kg/day) (Inflow load from upstream interval)	区間内における流入負荷量 (kg/day) (Inflow load within interval)	各地点における通過負荷量 (kg/day) (Through load at each location)
久我井堰 (Kugaiji Weir)	0	0	~20
鴨川合流直後 (Immediately after the confluence of the Kamogawa)	0	~220	~320
宮前橋 (Miyamae Bridge)	~240	0	~360
三川合流前 (Before the confluence of the Mikawa)	~280	~60	~380

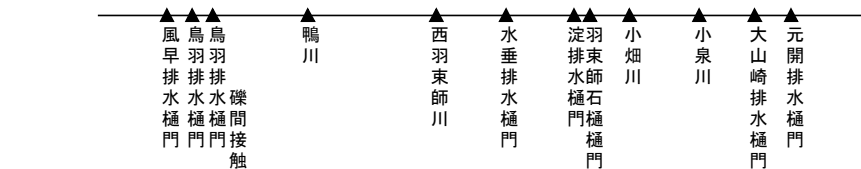


Figure 1 consists of two pie charts comparing water discharge volumes. The left chart represents the period from the start of the fiscal year to the end of March, showing a total of 5.3% for the Utsunomiya Drainage Gate area. The right chart represents the period from the start of the fiscal year to the end of March, showing a total of 4.6% for the same area. Both charts show a large portion (around 35%) for the Kamo River and Higashi-Utsunomiya Drainage Gate. The charts are divided into several categories: 水垂排水樋門 (Water Hanger Drainage Gate), 淀排水樋門* (Yodo Drainage Gate*), 大山崎排水樋門* (Oyamazaki Drainage Gate*), 元開排水樋門 (Genkai Drainage Gate), 鳥羽排水樋門 (Utsunomiya Drainage Gate), 小泉川* (Koizumi River*), 小畑川 (Kobuchi River), 西羽東師川 (Sei-Higashi-Utsunomiya River), 鴨川 (Kamo River), and 羽東師石樋門 (Higashi-Utsunomiya Drainage Gate). The '鳥羽排水樋門' category is further divided into '鳥羽排水樋門' and '磯間接触' (Isumi Contact).

Category	Percentage (Left Chart)	Percentage (Right Chart)
水垂排水樋門	5.3%	4.6%
淀排水樋門*		
大山崎排水樋門*		
元開排水樋門		
鳥羽排水樋門		
小泉川*		
小畑川		
西羽東師川		
鴨川	35.1%	35.3%
羽東師石樋門	59.6%	60.1%
鳥羽排水樋門 磯間接触		

平均濃度(μg/L)

鳥羽排水樋門
入鳥羽処理場
鳥羽排水樋門
鴨川
西羽束師川
水垂排水樋門
羽束師石樋樋
入洛西処理場
小畑川
元開排水樋門

支川
樋管等からの流入
支川

場所	平均濃度(μg/L)	流入源
鳥羽排水樋門	0.3	支川
入鳥羽処理場	0.3	支川
鳥羽排水樋門	0.2	支川
鴨川	0.1	支川
西羽束師川	0.3	支川
水垂排水樋門	1.6	支川
羽束師石樋樋	0.2	支川
入洛西処理場	0.3	支川
小畑川	0.3	支川
元開排水樋門	0.8	支川

図 4-28 桂川におけるノニルフェノール(NP)の調査結果

④ノニルフェノールエトキシレート(NPEO)

桂川におけるNPEOの調査結果を図4-29～4-30に示す。

a. 河川濃度

平成12年度調査における河川濃度は、鴨川合流直後、宮前橋では平成11年度調査結果と同じであり、久我井堰、三川合流前では平成11年度調査と比較して低い値を示した(図4-29 i)参照)。

b. 流入負荷量と通過負荷量

NPEOの負荷量収支においては、各区間において、久我井堰通過負荷量と久我井堰より当該区間下流端までの流入負荷量の和と当該区間最下流端通過負荷量とを比較するとほぼ同じであったが、分析精度を考慮して、検出下限値未満の測定値を検出下限値の1/2の値とした場合、0とした場合の2ケースについて参考値として算出するにとどめた(図4-29 ii)、iii)参照)。

c. 流入負荷量の割合

検出下限値未満の測定値を検出下限値の1/2として算定した場合、調査対象とした全区間(久我井堰～三川合流前)の流入負荷量に占める各流入源の割合をみると、下水処理場からの流入負荷量、支川からの流入負荷量がそれぞれ45%前後を占めていた(図4-29 iv)参照)。なお、検出下限値未満の測定値を0としても下水処理場からの流入負荷量、支川からの流入負荷量が占める割合はほぼ同じであった(図4-29 v)参照)。

また、主な流入源の濃度をみるとNPと同様に水垂排水樋門で53 µg/L、元開排水樋門で22 µg/Lと今回調査した流入源の中では高い値を示した(図4-29 vi)参照)。

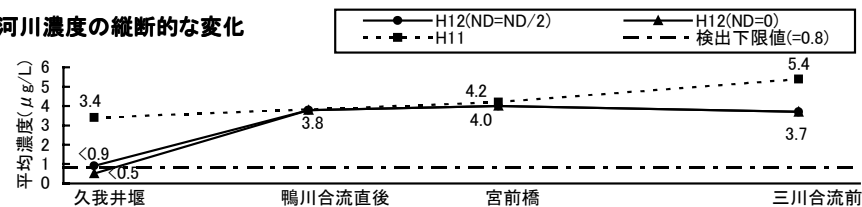
d. 考察

河川内におけるNPEOの変化は、検出下限値未満の測定値を含んでおり、その傾向については不明であった。

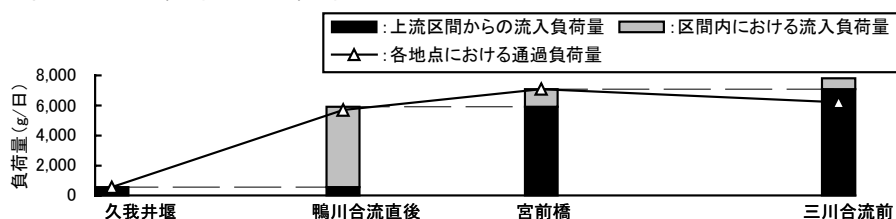
ノニルフェノキシエトキシ酢酸(NPEC)等の分解過程の中間生成体については調査を行っておらず、NPの変化については不明である。

多摩川と同様に本調査で得られたNPEOが、河川内で全てNPに分解した場合に生成するNPに換算すると、検出下限値未満の測定値を検出下限値の1/2で算出した場合では、三川合流前において減少傾向がみられた(図4-30 ii)参照)。

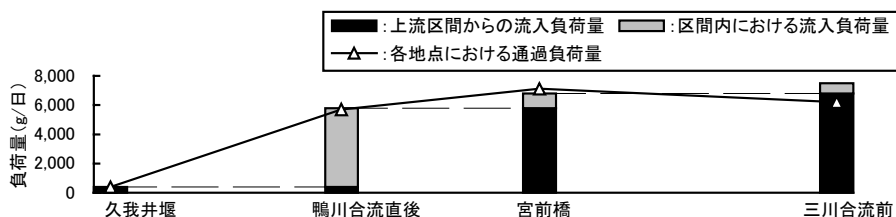
i) 河川濃度の縦断的な変化



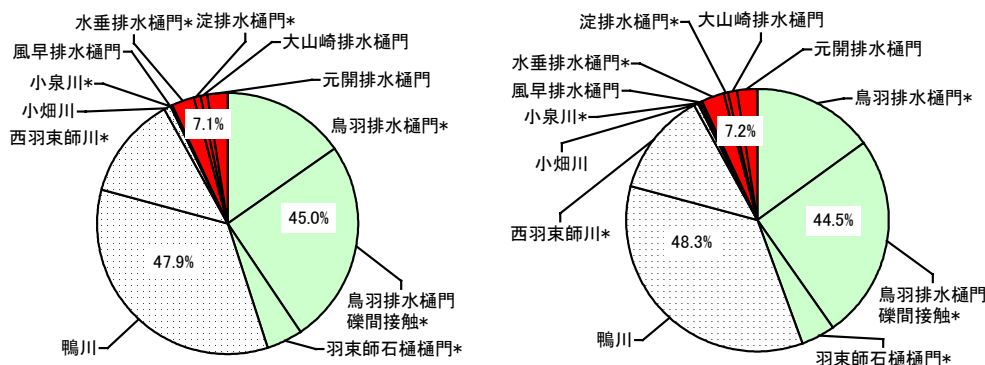
ii) 各地点の流入負荷量と通過負荷量(参考図: NDの扱いを検出下限値の1/2とした場合)



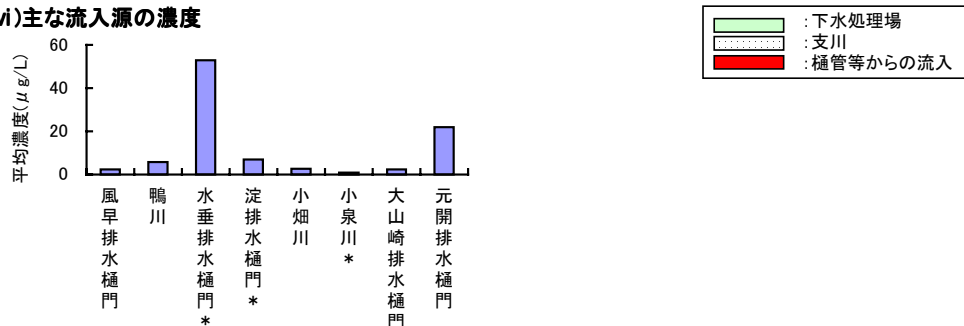
iii) 各地点の流入負荷量と通過負荷量(参考図: NDの扱いを0とした場合)



iv) 流入負荷量の割合(NDの扱いを検出下限値の1/2とした場合) v) 流入負荷量の割合(NDの扱いを0とした場合)



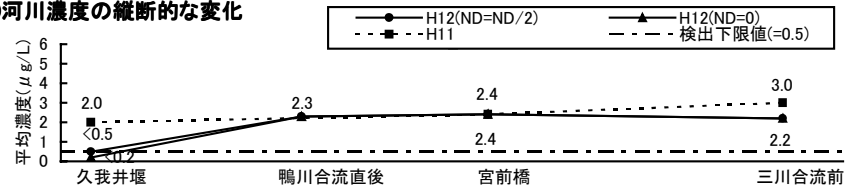
vi) 主な流入源の濃度



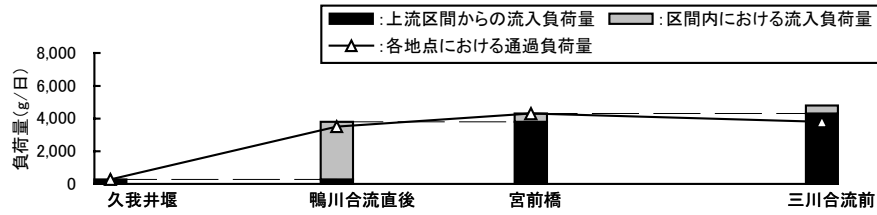
注) 測定濃度が検出下限値未満(ND)の場合は、i)については、その値を検出下限値の1/2とした場合と、0とした場合の2ケースで算出。ii)、iv)、vi)については、その値を検出下限値の1/2として算出。iii)、v)については、0として算出した。
検出下限値未満の値が含まれる平均濃度には"<"を、検出下限値未満の値が含まれる負荷量には流入源名称の後に"*"をつけて示した。

図4-29 桂川におけるノニルフェノールエトキシレート(NPEO)の調査結果

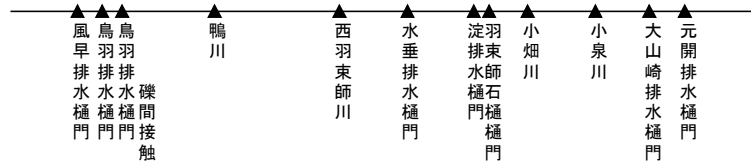
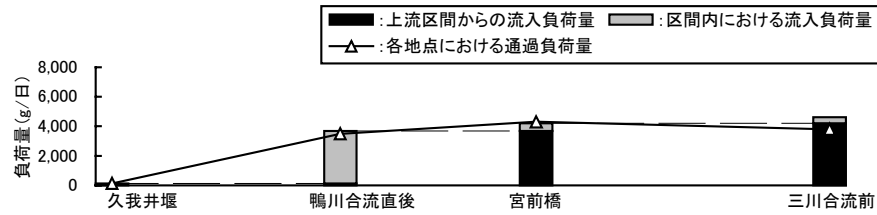
i) 河川濃度の縦断的な変化



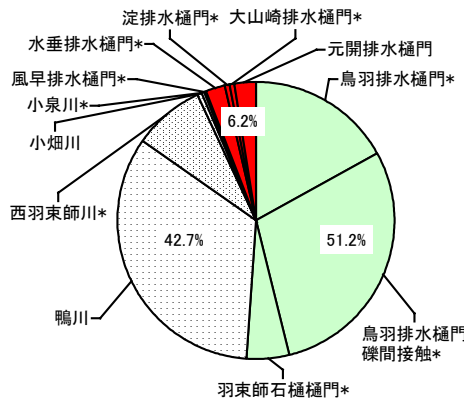
ii) 各地点の流入負荷量と通過負荷量(NDの扱いを検出下限値の1/2とした場合)



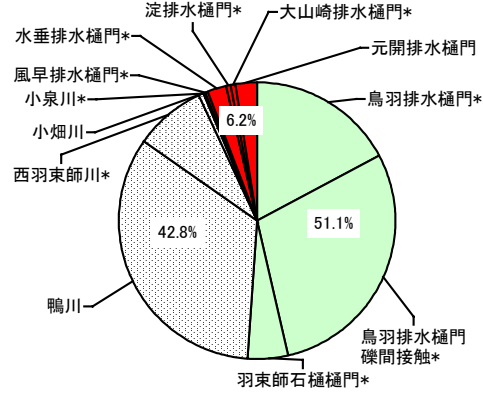
iii) 各地点の流入負荷量と通過負荷量(NDの扱いを0とした場合)



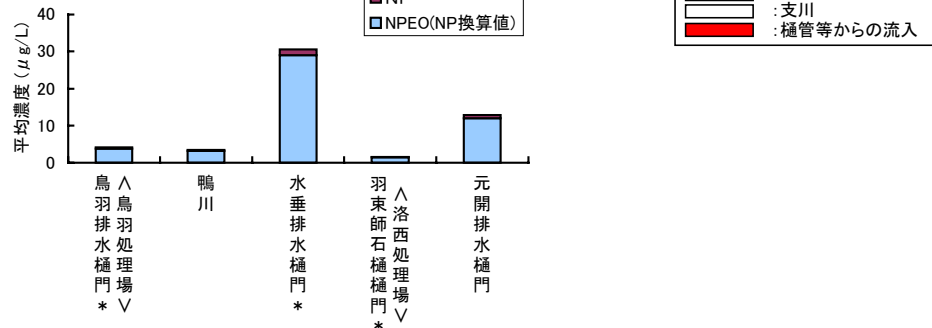
iv) 流入負荷量の割合(NDの扱いを検出下限値の1/2とした場合)



v) 流入負荷量の割合(NDの扱いを0とした場合)



vi) 主な流入源の濃度



注) 測定濃度が検出下限値未満(ND)の場合は、i)については、その値を検出下限値の1/2とした場合と、0とした場合の2ケースで算出。ii)、iv)、vi)については、その値を検出下限値の1/2として算出。iii)、v)については、0として算出した。
検出下限値未満の値が含まれる平均濃度には"<"を、検出下限値未満の値が含まれる負荷量には流入源名称の後に"*"をつけて示した。

図4-30 桂川におけるNPEOのノニルフェノール換算値

⑤ビスフェノールA

桂川におけるビスフェノールAの調査結果を図4-31に示す。

a. 河川濃度

平成12年度調査の濃度は平成11年度調査とほぼ同程度であり、流下に伴い高くなる傾向を示した(図4-31 i)参照)。

b. 流入負荷量と通過負荷量

検出下限値未満の測定値を検出下限値の1/2として算出した場合、各区分において、久我井堰通過負荷量と久我井堰より当該区分下流端までの流入負荷量の和と当該区分下流端通過負荷量とを比較すると、本川の全区分において前者より後者が小さい値を示した(図4-31 ii)参照)。

なお、検出下限値未満の測定値を0として算出した場合の負荷量収支は、検出下限値未満の測定値を検出下限値の1/2とした場合と同じ傾向であった(図4-31 iii)参照)。

c. 流入負荷量の割合

検出下限値未満の測定値を検出下限値の1/2で算出した場合、調査対象とした全区分(久我井堰～三川合流前)の流入負荷量に占める各流入源の割合をみると、下水処理場からの流入負荷量が66%を占めていた(図4-31 iv)参照)。

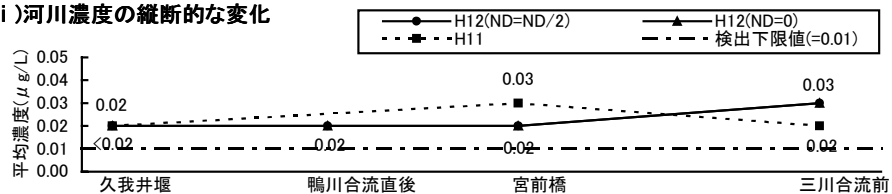
また、主な流入源の濃度をみると羽束師石樋樋門(洛西処理場の放流水が含まれる)が $0.13 \mu\text{g/L}$ と今回調査を行った流入源の中では高い値を示した(図4-31 v)参照)。

d. 考察

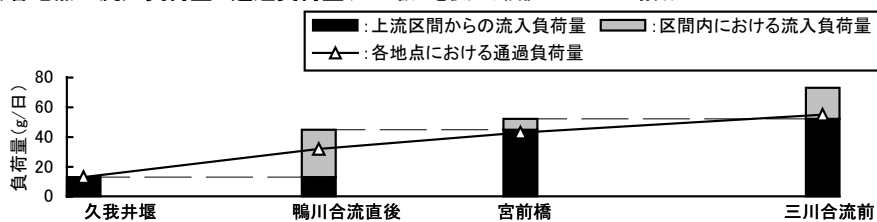
負荷量収支から、多摩川の調査結果と同様に河川内での減少傾向が示され、河川内での分解等が示唆された。

検出下限値未満の測定値を検出下限値の1/2で算出した場合、全流入負荷量に対する下水処理場からの流入負荷量の割合は66%と大きかったが、多摩川よりは低い割合を示した。

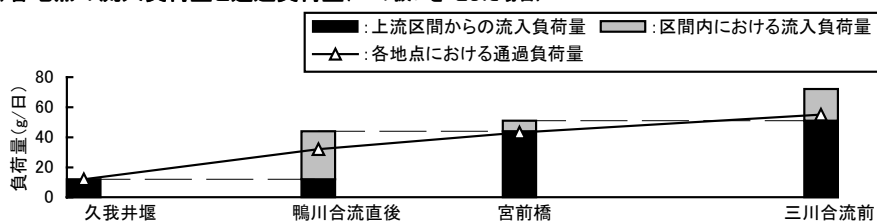
i) 河川濃度の縦断的な変化



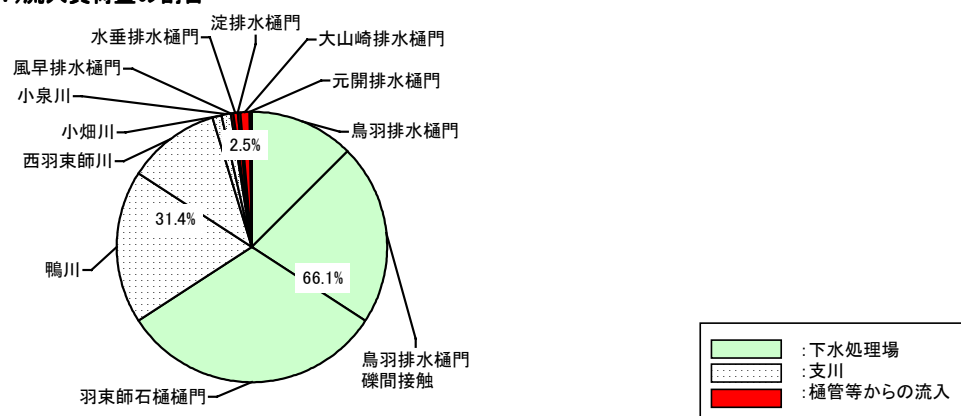
ii) 各地点の流入負荷量と通過負荷量 (NDの扱いを検出下限値の1/2とした場合)



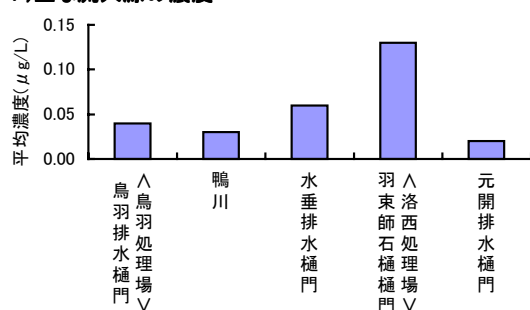
iii) 各地点の流入負荷量と通過負荷量 (NDの扱いを0とした場合)



iv) 流入負荷量の割合



v) 主な流入源の濃度



注) 測定濃度が検出下限値未満(ND)の場合は、i)については、その値を検出下限値の1/2とした場合と、0とした場合の2ケースで算出。ii)については、その値を検出下限値の1/2として算出。また、iii)については、0として算出した。
検出下限値未満の値が含まれる平均濃度には"<"をつけて示した。

図4-31 桂川におけるビスフェノールAの調査結果

⑥エストロゲン

桂川における 17β -エストラジオール(ELISA 法)、 17β -エストラジオール(LC/MS 法)およびエストロンの調査結果を図 4-32(1)～(3)に示す。

○ 17β -エストラジオール(ELISA 法)

a. 河川濃度

平成 11 年度では流下に伴い、河川濃度が低下する傾向を示したが、平成 12 年度調査は流下に伴い濃度が高くなる傾向を示した(図 4-32(1) i)参照)。

b. 流入負荷量と通過負荷量

全ての区間において、久我井堰通過負荷量と久我井堰より当該区間下流端までの流入負荷量の和が、当該区間下流端通過負荷量より多く、河川内で減少傾向を示した。(図 4-32(1) ii)参照)。

c. 流入負荷量の割合

全流入負荷量に対する下水処理場からの流入の割合は 74%を占めた(図 4-32(1) iii)参照)。

また、主な流入源の濃度をみると、今回調査を行った流入源の中では下水処理場(鳥羽排水樋門、羽束師石樋樋門)からの流入水が高かった(図 4-32(1) iv)参照)。

d. 考察

河川内で減少傾向を示し、分解等の可能性が考えられ、多摩川とは負荷量収支の傾向が逆のパターンを示した。

○17β－エストラジオール(LC/MS 法)

a. 河川濃度

本川の全地点で検出下限値未満であった(図 4-32(2) i)参照)。

b. 流入負荷量と通過負荷量

負荷量収支においては、分析精度を考慮して、検出下限値未満の測定値を検出下限値の 1/2 の値とした場合、0 とした場合について参考値として算出するに留めた(図 4-32(2) ii)、iii)参照)。

c. 流入負荷量の割合

全流入負荷量に対する下水処理場からの流入負荷量の割合は、検出下限値未満の測定値を検出下限値の 1/2 で算出すると 83%、検出下限値未満の測定値を 0 で算出するとほぼ 100%を占めていた(図 4-32(2) iv)、v)参照)。

d. 考察

河川内における変化については、本川の全地点で測定濃度が検出下限値未満であり不明であった。

○エストロン

a. 河川濃度

17β-エストラジオール(ELISA 法)とほぼ同じ濃度を示し、変化傾向も同様であった(図 4-32(3) i) 参照)。

b. 流入負荷量と通過負荷量

検出下限値未満の測定値を検出下限値の 1/2 の値とした場合、0 とした場合ともに、17β-エストラジオール(ELISA 法)と同様、全ての区間において、久我井堰通過負荷量と久我井堰より当該区間下流端までの流入負荷量の和が、当該区間下流端通過負荷量より多く、河川内で減少傾向を示した。(図 4-32(3) ii)、iii) 参照)。

c. 流入負荷量の割合

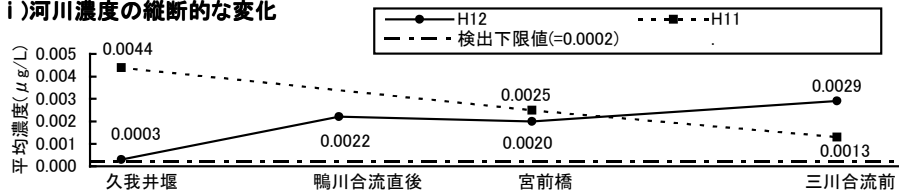
全流入負荷量に対する下水処理場からの流入負荷量の割合は、検出下限値未満の測定値を検出下限値の 1/2 の値とした場合、0 とした場合ともに、88%を占めていた(図 4-32(3) iv)、v) 参照)。

また、主な流入源の濃度をみると、今回調査を行った流入源の中では下水処理場(鳥羽排水樋門、羽束師石樋樋門)からの流入水が高かった(図 4-32(3) vi) 参照)。

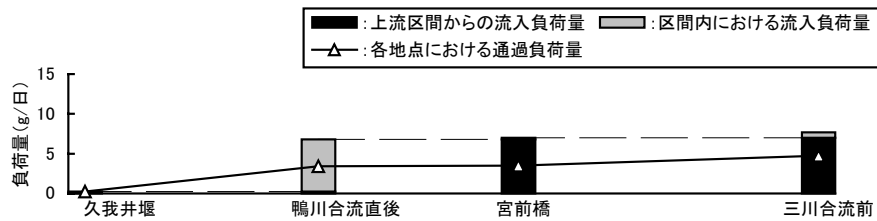
d. 考察

17β-エストラジオール(ELISA 法)同様、河川内で減少傾向を示し、河川内での分解等が示唆され、多摩川とは負荷量収支の傾向が逆のパターンを示した。

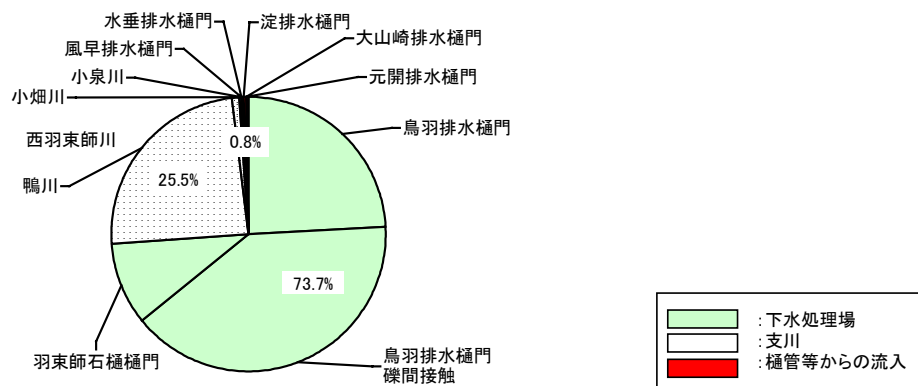
i) 河川濃度の縦断的な変化



ii) 各地点の流入負荷量と通過負荷量



iii) 流入負荷量の割合



iv) 主な流入源の濃度

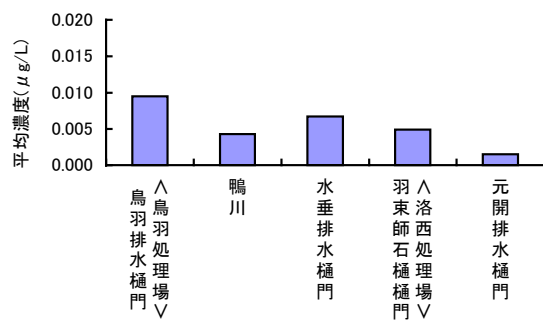
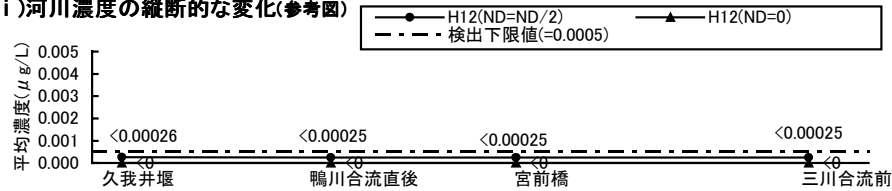
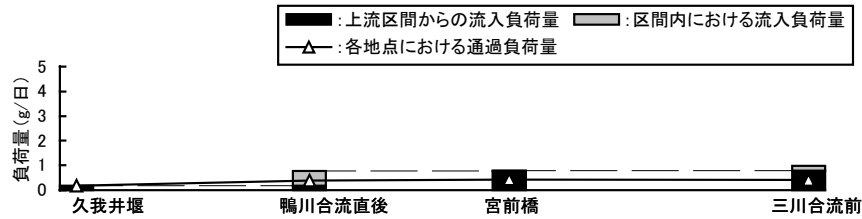


図4-32 (1) 桂川におけるエストロゲンの調査結果 (17β-エストラジオール(ELISA 法))

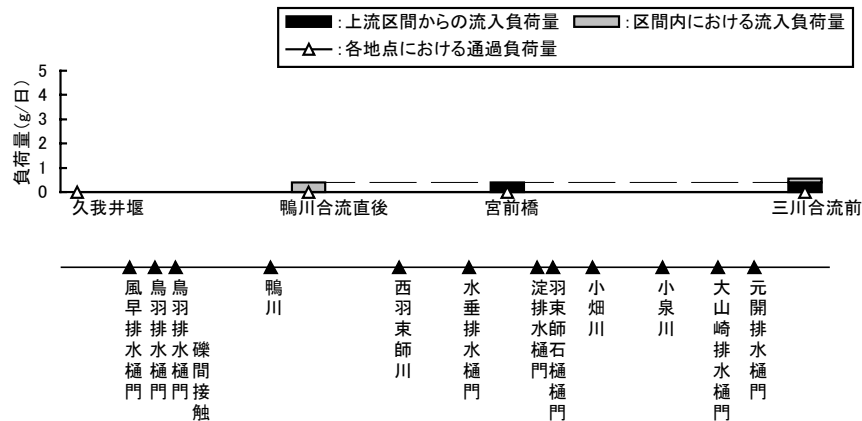
i) 河川濃度の縦断的な変化(参考図)



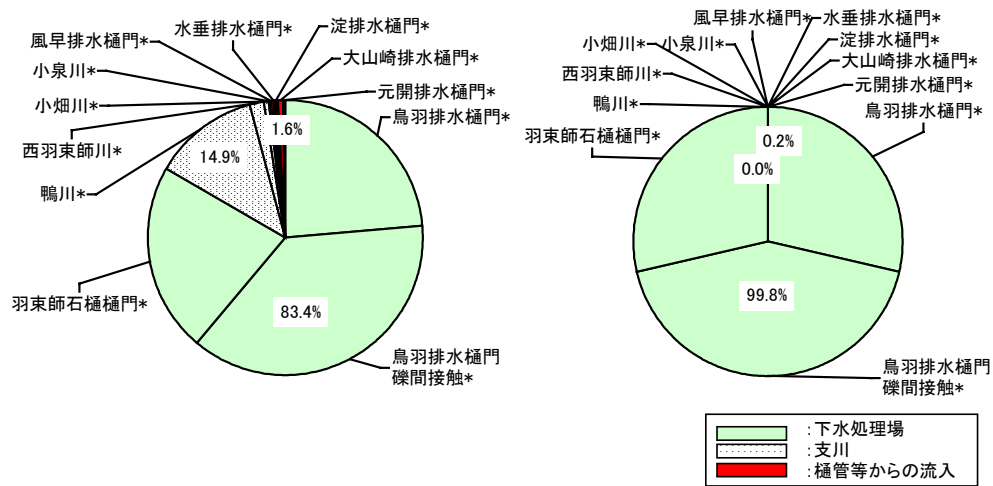
ii) 各地点の流入負荷量と通過負荷量(参考図: NDの扱いを検出下限値の1/2とした場合)



iii) 各地点の流入負荷量と通過負荷量(参考図: NDの扱いを0とした場合)



iv) 流入負荷量の割合(NDの扱いを検出下限値の1/2とした場合) v) 流入負荷量の割合(NDの扱いを0とした場合)



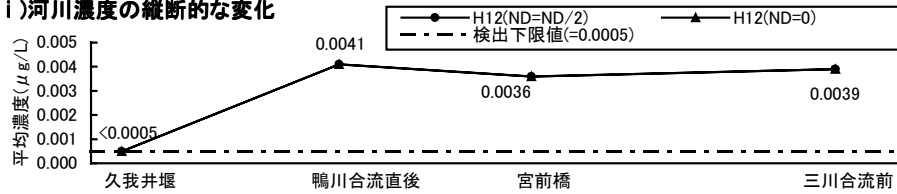
注) 測定濃度が検出下限値未満(ND)の場合は、i)については、その値を検出下限値の1/2とした場合と、0とした場合の2ケースで算出。ii)、iv)については、その値を検出下限値の1/2として算出。iii)、v)については、0として算出した。
検出下限値未満の値が含まれる平均濃度には"<"を、検出下限値未満の値が含まれる負荷量には流入源名称の後に"*"をつけて示した。

vi) 主な流入源の濃度

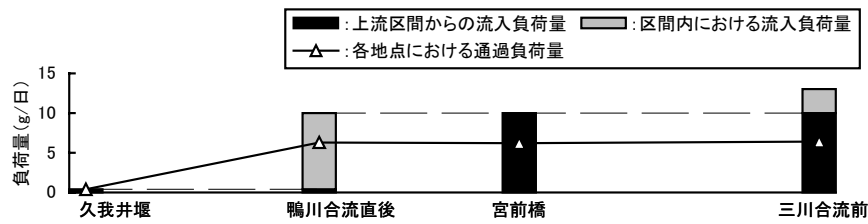
流入源の濃度は、ほとんどが検出下限値未満(ND)であった。

図4-32(2) 桂川におけるエストロゲンの調査結果(17β-エストラジオール(LC/MS法))

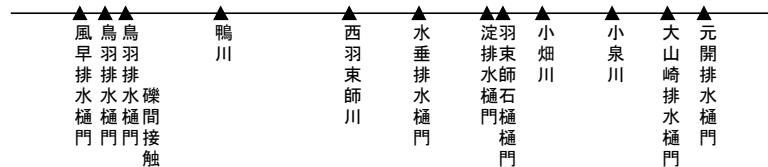
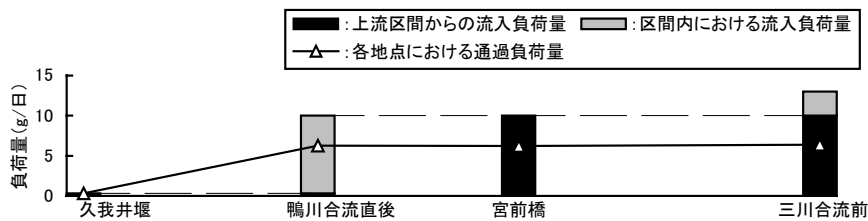
i) 河川濃度の縦断的な変化



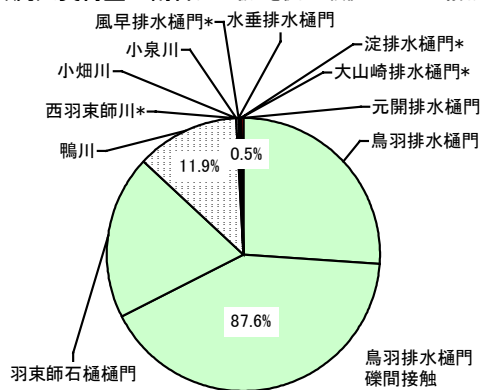
ii) 各地点の流入負荷量と通過負荷量(NDの扱いを検出下限値の1/2とした場合)



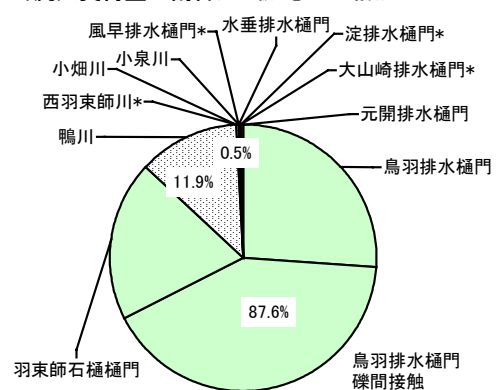
iii) 各地点の流入負荷量と通過負荷量(NDの扱いを0とした場合)



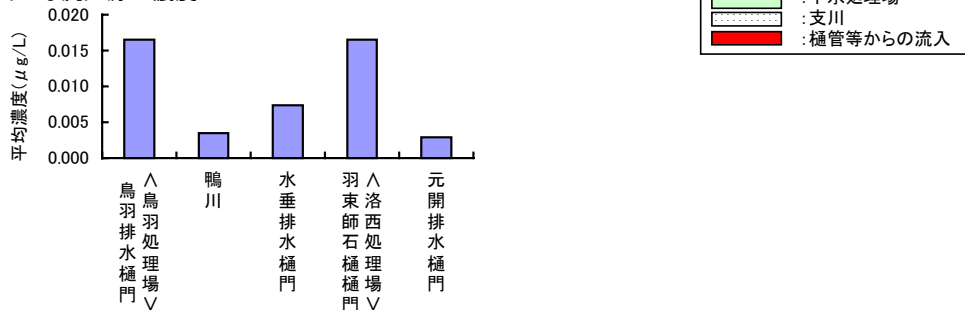
iv) 流入負荷量の割合(NDの扱いを検出下限値の1/2とした場合)



v) 流入負荷量の割合(NDの扱いを0とした場合)



vi) 主な流入源の濃度



注) 測定濃度が検出下限値未満(ND)の場合は、i)については、その値を検出下限値の1/2とした場合と、0とした場合の2ケースで算出。ii)、iv)、vi)については、その値を検出下限値の1/2として算出。iii)、v)については、0として算出した。検出下限値未満の値が含まれる平均濃度には"<"を、検出下限値未満の値が含まれる負荷量には流入源名称の後に"*"をつけて示した。

図4-32 (3) 桂川におけるエストロゲンの調査結果(エストロン)

[流入実態調査結果語句説明]

流入実態調査結果の図4－19～4－32における語句説明を下記に示す。

- 河川流量　：本川の各地点における流量。6時間毎に4回測定した流量の平均値。
- 区間　　：河川内の各調査地点とその直上流の調査地点の間をいう。
- 上流区間からの流入水の流量
　　：調査区間最上流部の河川流量と、最上流部と当該区間に挟まれる区間の全ての流入水の流量を加算したもの。
- 区間内における流入水の流量
　　：各区間内における、支川、樋管、下水処理場からの流入水の流量について6時間毎に4回測定したものの平均値。
- 上流区間からの流入負荷量
　　：調査区間最上流部の通過負荷量と、最上流部と当該区間の間の区間に流入する全ての負荷量を加算したもの。支川、樋管、下水処理場からの負荷量は6時間毎に4回測定した流量に、各物質の水中濃度を各々掛け合わせ加重平均値を求めた上で、1日当たりの量に換算し各物質の負荷量とした。
- 区間内における流入負荷量
　　：各区間内における、支川、樋管、下水処理場から流入する負荷量を合計したもの。負荷量の算定方法は上と同じ。
- 河川濃度　：本川の各地点における河川水中の各物質の濃度について、6時間毎に4回測定したものの加重平均値。
- 流入源の濃度
　　：支川、樋管、下水処理場からの流入水中の各物質の濃度について、6時間毎に4回測定したものの加重平均値。
- 通過負荷量　：本川の各地点において6時間毎に4回測定した流量に、各物質の水中濃度を各々掛け合わせ加重平均値を求めた上で、1日当たりの量に換算し各物質の通過負荷量とした。
- ＜　　：各物質の平均濃度算出に際し、4回の測定結果のうち、1回以上の検出下限値未満の測定結果を含むことを示す。
- ＊　　：支川、樋管、下水処理場から流入する各物質の負荷量算出に際し、4回の測定結果のうち、1回以上の検出下限値未満の測定結果を含むことを示す。
- 参考図　：以下の条件に該当する場合、測定精度の観点から参考図として作成した。
 - (1) 河川濃度の縦断的な変化のグラフについて、本川内において、4回の分析した測定値に検出下限値未満の値(ND)が1回以上含まれた地点が、複数点みられる場合。
 - (2) 各地点の流入負荷量と通過負荷量のグラフにおいて、対象とした物質のうち内分泌攪乱物質等について、以下の3条件のうちの1

つ以上に該当する場合。

- ①通過負荷量算定に必要な河川濃度の縦断的な変化のグラフについて、本川内において、4回の分析した測定値に検出下限値未満の値(ND)が1回以上含まれた地点が、複数点みられる場合。
- ②検出下限値未満の測定値の取り扱いを、検出下限値の1/2、0とした場合に、河川内での増加・減少の傾向が変わる場合。
- ③検出下限値の下の1桁の数値まで使って計算すると、河川内での増減の傾向が変わる場合。

4-2.3 室内実験

1) 実験方法

本実験は以下に示す2ケースの実験を行った。

- ケース 1. 河川水のみ（総量、溶存態について測定）
2. 河川水+底泥（溶存態について測定）

実験に供与した水、底泥は多摩川3地点(拝島橋、多摩川橋および関戸橋)、桂川2地点(久我井堰、一号井堰)で採取した。両ケースとも5 Lまたは10 Lの試料ビンを用いて、河川水のみまたは河川水と底泥を分注した。河川水+底泥の場合、底泥1 Lに対し河川水を4 Lの割合で泥を巻き上げないように注意しながら加えた。両ケースともに活性炭を通した空気を先細のガラス管を使用して弱く通気し、好気条件を保った。底泥があるケースでは底泥を巻き上げないように注意しながら通気した。試料は恒温(10℃および20℃)の、暗条件で一定時間後に採水・分析を行った。対象物質量のうち総量（懸濁態+溶存態）は採水試料を、溶存態はろ過試料をそれぞれ分析して算定した。ろ過には1μmのグラスファイバーフィルターを用い、ろ液をろ過試料とした。

なお、河川水のみケースについては、分解・吸着等による水中濃度の低下が予想されたので、実験期間を通じて検出下限値を下回らないよう、実験開始時に標準物質を定量下限値の10~30倍添加して実験を行った。

以下に、実験結果を示す。

2) 実験結果

① ノニルフェノール(NP)・ノニルフェノールエトキシレート(NPEO)

a. 実験結果

NP、NPEOの室内実験結果については、多摩川、桂川の各地点ともに同じ傾向を示した。河川水のみを用いたケースの実験結果例(多摩川関戸橋、桂川久我井堰)を図4-33に示す。日数の経過とともに水中のNP、NPEOの濃度は低下した。

また、河川水と底泥を用いたケースでは、供試底泥中のNP濃度は多摩川関戸橋8、桂川久我井堰18 μg/kg-dry、NPEO (n=1~8) 濃度は多摩川関戸橋82、桂川久我井堰470 μg/kg-dryであったが、実験期間中の水中濃度の増加はみられなかった。

b. 考察

小森ら：非イオン界面活性剤(NPnEO)の生分解. 第34回日本水環境学会年会講演集(平成12年)によるとNPEOは、好気的条件下でオキシエチレン鎖の重合度が小さくなり(オキシエチレン鎖(n)が減少する)、最終的にノニルフェノールモノエトキシレート、ノニルフェノキシモノエトキシ酢酸まで酸化分解する。

その後嫌気分解することでNPが生成されるとの報告もあり、実験における水中のNP、NPEOの変化からみて、水中においてNP、NPEOが分解されている可能性が考えられた。

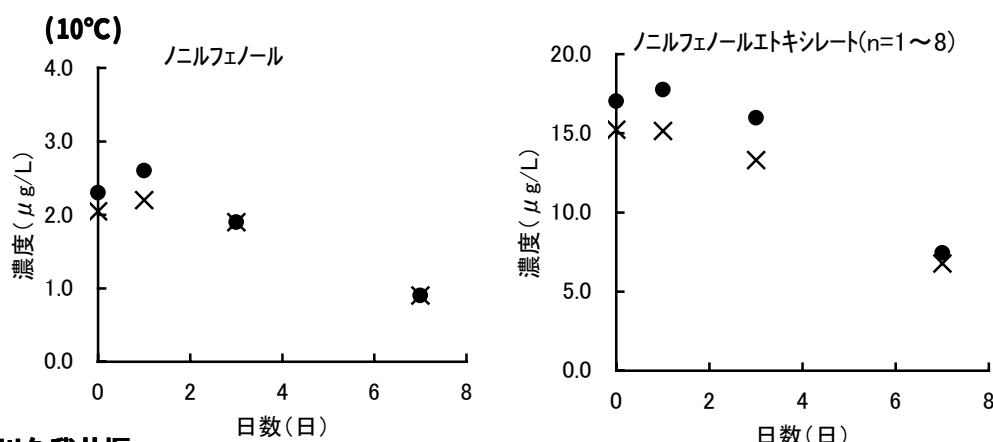
但しNPとNPEOの変化については、今回の実験では好気条件で行ったこと、ノニルフェノキシエトキシ酢酸の分析は行っていないこと等から十分な解析は困難であり、今後確認が必要と考えられた。

河川水と底泥を用いたケースでは溶出や分解、吸着が考えられるが、今回供試し

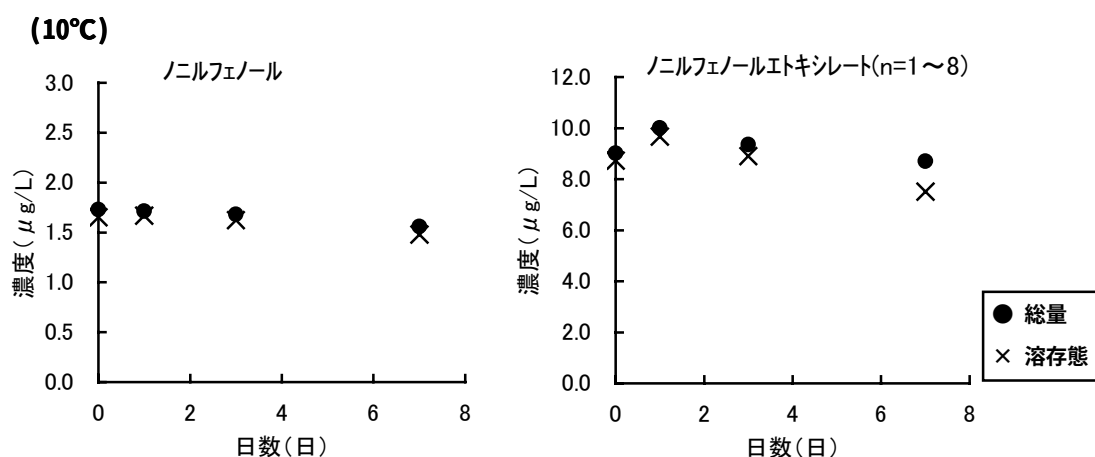
た底泥濃度では水中濃度の増加はみられなかったことから、結果として河川水中に明確な影響はないものと考えられた。

なお、今回の実験結果からは、当該物質の分解や底泥等への吸着の機構についての評価は困難であった。

(1) 多摩川関戸橋



(2) 桂川久我井堰



注) 本実験は、標準物質を添加して行っており、河川水とは初期濃度が異なる。

図4-33 室内実験結果(河川水のみ：10°C／NP、NPEO)

②ビスフェノールA

a. 実験結果

ビスフェノールAの室内実験結果については多摩川、桂川の各地点ともに同じ傾向を示した。河川水のみを用いたケースの実験結果例(多摩川関戸橋、桂川久我井堰)を図4-34に示す。日数の経過とともに水中濃度が低下する傾向がみられた。

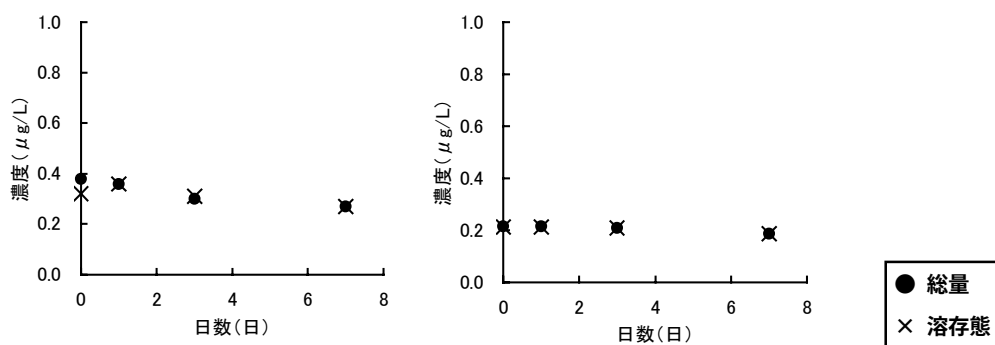
河川水と底泥を用いたケースでは、供試底泥中のビスフェノールA濃度は多摩川関戸橋 3.9、桂川久我井堰 3.4 μg/kg-dry であったが実験期間中の水中濃度の増加はみられなかった。

b. 考察

今回の実験結果からみると、日数の経過とともに濃度が低下する傾向がみられ、水中での分解等による減少の可能性が考えられた。

河川水と底泥を用いたケースでは溶出や分解、吸着が考えられるが、今回供試した底泥濃度では水中濃度の増加はみられなかったことから、結果として河川水中に

明確な影響はないものと考えられた。なお、今回の実験結果からは、底泥からの溶出、分解および底泥への吸着等の機構についての検討は困難であった。



(1) 多摩川関戸橋

(2) 桂川久我井堰

注) 本実験は、標準物質を添加して行っており、河川水とは初期濃度が異なる。

図 4-34 室内実験結果(河川水のみ：10°C/ビスフェノールA)

③エストロゲン

a. 実験結果

17 β -エストラジオール(LC/MS 法)およびエストロンの室内実験結果は、多摩川、桂川の各地点からの試料ともに同じ傾向を示した。河川水のみを用いたケースの実験結果例(多摩川関戸橋、桂川久我井堰)を図 4-35 に示す。

17 β -エストラジオール(LC/MS 法)およびエストロンともに、日数の経過とともに水中の濃度はやや低下する傾向がみられた。

なお、河川水と底泥を用いたケースでは供試底泥中の 17 β -エストラジオール(LC/MS 法)濃度は多摩川関戸橋 0.02、桂川久我井堰 0.10 $\mu\text{g/kg-dry}$ 、エストロンは多摩川関戸橋 0.06、桂川久我井堰 0.76 $\mu\text{g/kg-dry}$ であったが、実験期間中の水中濃度の明確な傾向はみられなかった。

b. 考察

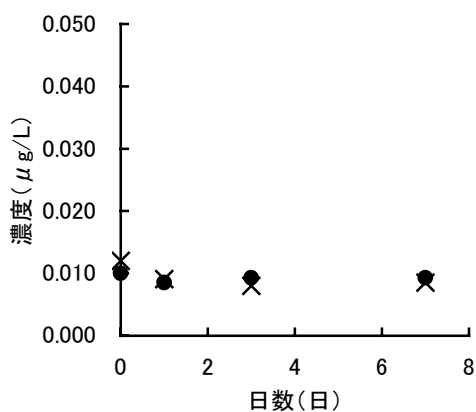
実験結果からみると、17 β -エストラジオール(LC/MS 法)、エストロンともに、水中で濃度はやや低下する傾向がみられ、分解等が示唆された。

河川水と底泥を用いたケースでは実験期間中の水中濃度の明確な傾向はみられなかった。また、今回の実験結果からは底泥からの溶出、分解および底泥への吸着等の機構についての検討は困難であった。

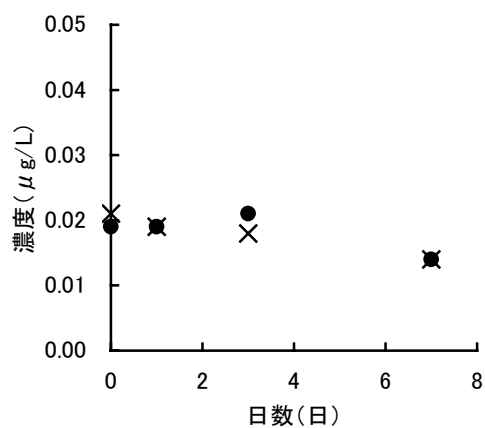
(1) 多摩川関戸橋

(10°C)

17-β-エストラジオール(LC/MS法)



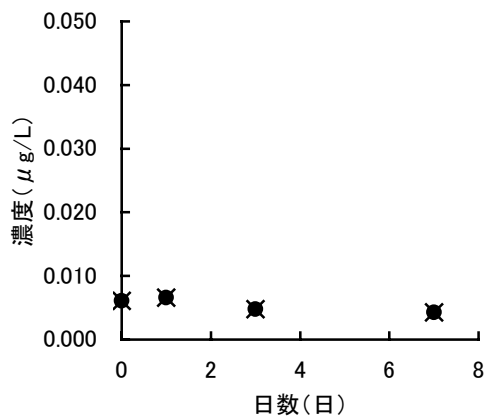
エストロン



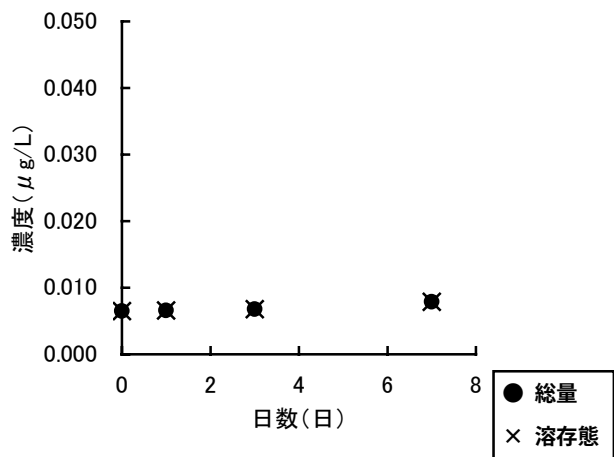
(2) 桂川久我井堰

(10°C)

17-β-エストラジオール(LC/MS法)



エストロン



● 総量
× 溶存態

注) 本実験は、標準物質を添加して行っており、河川水とは初期濃度が異なる。

図4-35 室内実験結果(河川水のみ: 10°C/17β-エストラジオール(LC/MS法)、エストロン)

4-3. 魚類調査

4-3.1 調査方法

河川等に生息する生物に対する内分泌攪乱作用が疑われている物質の影響として、女性ホルモン様作用による雄の雌性化が指摘されていることから、平成 11 年度に引き続き、今回の調査でも、雌性化の状況の目安になると言われている雄の血清中のビテロゲニンに着目した調査を実施した。

ビテロゲニンとは、卵黄タンパクの前駆物質（魚の卵に栄養源として貯えられる卵黄の基となる物質）と呼ばれるタンパク質であり、産卵に備えて体内に卵を持っている雌の血清中にはごく普通に存在する物質であるが、通常、雄の血清中にはほとんど存在しないと考えられている。一方、実験的に女性ホルモンを投与すると、雄でも血清中にビテロゲニンが誘導されることが知られており、外因性の女性ホルモン様物質による影響を受けているかどうかを知る目安となる物質である。

調査は、5 水系 10 地点において実施した。

1) 調査対象魚

調査は、コイを対象魚種として行った。これは、内分泌攪乱作用に関する研究報告のある魚種、全国の河川に広く生息する魚種、通常の成長段階では雌雄の転換が起こりにくい魚種、ビテロゲニンの測定キットが利用できる魚種であることを考慮し、選定したものである。

対象とするコイの大きさは、一般的に生殖腺の肉眼観察により、雌雄判別が可能な全長 30 cm 以上であることを原則とした。

2) 調査方法

調査は、10 月から 11 月にかけて、各調査地点あたり 1 回を基本として行った。但し、1 回の調査で必要尾数のコイが確保できなかった場合は、再度、調査を行った。

調査対象魚は、原則として調査日の 3 日前から当日までに採捕し、いけすや活魚タンクなどを利用して、血液採取まで調査地点の河川中または近傍で蓄養しておいた。調査では、生きた状態にある調査対象魚から血液を採取し、血清中のビテロゲニンの測定等を行った。

4-3.2 調査結果

1) 採捕状況

一級河川 5 水系 10 地点で、コイ 190 尾を調査対象魚として採捕した。採捕した調査対象魚の尾数を表 4-14 に示す。

調査にあたり、1 地点あたりコイ 15～20 尾の採捕を原則とした。一部に採捕できたコイの尾数が少なかった調査地点もあったが、10 調査地点のうち 8 地点で 15 尾以上のコイを採捕できた。

採捕したコイ 190 尾のうち、185 尾が全長 30 cm 以上であった。また、190 尾のうち、188 尾について雌雄の判別ができた。

表 4-14 コイの採捕尾数			(単位：尾)
雄	雌	性別不明	計
93	95	2	190

2) ビテロゲニンの測定結果

今回の調査で採捕した190尾のコイについて、血清中のビテロゲニン濃度を測定した。雄コイの血清中のビテロゲニン濃度の測定結果を表4-15に示す。

雄コイ93尾のうち、77尾は血清中のビテロゲニン濃度が0.1 μ g/mL未満であった。残りの16尾のうち、5尾が0.1 μ g/mL以上、7尾が1 μ g/mL以上、4尾が10 μ g/mL以上であった。

表4-15 雄コイの血清中のビテロゲニン測定結果

(単位：尾)

調査年度（実施時期）	ビテロゲニン濃度範囲（血清1mLあたり）				計
	0.1 μ g 未満	0.1 μ g 以上	1 μ g 以上	10 μ g 以上	
平成10年度(11～12月)	83(74.8%)	21(18.9%)	2(1.8%)	5(4.5%)	111
平成11年度(5～7月)	175(69.4%)	43(17.1%)	25(9.9%)	9(3.6%)	252
平成12年度(10～11月)	77(82.8%)	5(5.4%)	7(7.5%)	4(4.3%)	93

注) 調査地点数：平成10年度 25地点、平成11年度 27地点

3) 考察

今回の調査でも、採捕した一部の雄コイの血清中にビテロゲニンが確認された。このビテロゲニンは、雄コイの体内で生成されたと考えられる。

今回の調査で確認された雄コイの血清中のビテロゲニン濃度範囲は、平成10年度及び平成11年度調査とほぼ同様であった。また、血清中にビテロゲニンが確認された雄コイの割合は、平成10年度及び平成11年度調査の結果よりもやや低かったが、全体的には平成10年度及び平成11年度調査とほぼ類似した傾向にあった。ただし、一部に平成10年度あるいは平成11年度調査とやや異なる傾向を示す調査地点もみられた。

雄コイが体内でビテロゲニンを生成する要因としては、

- ・河川水中に存在する同じ場所に生息する雌のコイが排出する女性ホルモン
- ・餌等により摂取する女性ホルモン様作用を持つ植物性のホルモン様物質
- ・人畜由来の女性ホルモン
- ・女性ホルモン様作用を持つ化学物質など、河川環境中に存在する外因性の女性ホルモンあるいは女性ホルモン様作用を持つ物質の影響が考えられる。また、河川など自然環境下では、水温など季節的に変動する生息場所の環境、個体ごとに差がある生理的活性や成熟状況なども、ビテロゲニンの生成量や血清中のビテロゲニン濃度などを変動させる要因になっていると考えられる。このため、雄コイの血清中ビテロゲニン濃度の測定結果のみから、調査対象とした水系あるいは地点の状況を評価することは困難である。

今回の調査では、ビテロゲニンが確認された雄コイの割合が、平成10年度あるいは平成11年度調査とやや異なる傾向を示す調査地点もみられたことから、個別の地点あるいは河川ごとに傾向を把握することが必要である。また、河川環境中には人畜由来の女性ホルモンや化学物質などの調査対象物質以外にも女性ホルモン様作用を

持つ物質が存在すると考えられることから、雄コイで確認されたビテロゲニン生成と河川環境中に存在する外因性の女性ホルモン（様）作用を持つ物質の関連性を明らかにするためには、調査地点の水質や底質にどの程度の女性ホルモン作用（女性ホルモン活性量）があるかを把握し、血清中のビテロゲニン濃度との関係を検討する必要がある。

なお、今回の調査において、雄コイと同時に測定を行ったコイの雌 95 尾の血清中のビテロゲニン濃度は、 $<0.1 \sim 52,000 \mu\text{g}/\text{mL}$ であった。このうち、翌年の産卵期に向けて卵巣が発達しつつある個体（生殖腺体指数が 5 % 以上の個体）のビテロゲニン濃度は、 $1,600 \sim 52,000 \mu\text{g}/\text{mL}$ であった。

5. まとめ

平成10年度（前期7～8月、後期11～12月）、平成11年度（春期5～7月、夏期7～9月、秋期11～12月、冬期2月）並びに平成12年度（秋期9～11月）の調査を通じて、主に以下のような点が明らかとなった。

○ 水質調査

全国の一級河川109水系131地点において基本調査対象物質について水質調査を行った結果、ビスフェノールAが約3割、4-t-オクチルフェノール及びノニルフェノールが約1割、人畜由来ホルモンである17β-エストラジオール(ELISA法)が約5割の水系で検出された。フタル酸ジ-n-ブチルは2水系（2地点）で検出されたのみであった。これらの物質の平成10、11、12年度の経年的な傾向を12年度と同じ調査地点で見ると、ノニルフェノール、フタル酸ジ-n-ブチル及びビスフェノールAについては経年的に減少していることが示唆された。（参考資料－1、表－1.2参照）

検出割合の減少の原因としては、初期における分析技術上の問題もひとつの要因として考えられるが、物質の使用量の減少や事業所内対策による排出抑制の実施等が考えられ、平成13年度調査においても引き続き傾向確認を行うことが必要である。

また、主要9河川14地点においては、基本調査対象物質の他に追加調査対象物質6物質（4-t-ブチルフェノール、ベンゾ(a)ピレン、ベンゾフェノン、17β-エストラジオール(LC/MS法)、エチニルエストラジオール、エストロン）について調査を実施した。その結果、ベンゾフェノン（医療品合成原料、保香剤等）が平成10、11年度に引き続き検出され、平成12年度から追加して調査を行ったエストロン（人畜由来ホルモン）が14地点中5地点と比較的多くの地点から検出された。

なお、17β-エストラジオールについては、ELISA法及びLC/MS法により測定を行った。その結果、ELISA法での測定値はLC/MS法による17β-エストラジオールの値よりも大きく、17β-エストラジオール以外の物質も検出している可能性があることが分かった。また、エストロンの形態で存在するエストロゲンがかなりあることが明らかになった。これらのことから、今後17β-エストラジオールの測定についてはELISA法のほか、LC/MS法による測定及びエストロンの測定を含めて実施する必要がある。

○ 底質調査

主要9河川14地点において、水質調査と同じ基本調査対象物質及び追加調査対象物質について底質調査を行った。その結果、14地点中ノニルフェノールが10地点、ビスフェノールAが11地点、ベンゾ(a)ピレンが12地点と比較的多くの地点で検出された。また、平成12年度から追加して調査を行ったエストロンは14地点中8地点から検出された。

○ 流入実態調査

平成11年度にノニルフェノール、ビスフェノールA及びエストロゲン（17β-エストラジオールとエストロン）を対象として、多摩川水系及び淀川水系の一定区間における本川及び本川への流入支川、下水処理水の負荷量等の調査を行った。その結果、本川での対象物質の増減の傾向が確認され、調査対象としていない樋管等からの流入による増加や河川内での減少が示唆された。このため、平成12年度は、これら示唆される傾向を確認するために、平成11年度に引き続き、多摩川水系（多摩川／拝島橋～関戸橋）、淀川水系（桂川／久我井堰～三川合流前）において流入実態及び河川内での変化を解明するための調査を行った。その際、流下方向での濃度変化の把握の精度を上げるため、前記樋管等を含め調査地点を増やすとともに、予備調査を行い、均一な試料採取が可能

となるよう試料採取方法に配慮した。また、河川内での挙動解明を補足するための室内実験を行った。

その結果、調査区間内においては下水処理場からの流入水量が全流入水量の約 50% を占めた。また、下水処理場からはビスフェノール A 等について大きな負荷の流入が確認された。平成 11 年度に調査を行わなかった樋管、排水路等からの流入水量は、比較的少ないものの、ノニルフェノール、エストロゲンについては、流入水中の濃度が高いため比較的大きな負荷が流入していた。しかしながら、平成 11 年度及び 12 年度の 2 か年で行った流入実態調査の調査結果が、平常時の代表的なものかなお疑問が残るため、13 年度には発生源など流域特性の調査も含めた詳細な調査が必要と考えられる。

また、河川内における対象物質の変化については以下のとおりである。ノニルフェノールについては桂川においては河川内での流下に従い増加する傾向がみられたが、多摩川においては検出下限値未満の測定値を含んでいること等から、河川内の変化傾向の把握が困難であった。ビスフェノール A については、多摩川、桂川ともに河川内での流下に従い減少する傾向がみられ、室内における濃度変化実験の結果からも経時的には減少傾向がみられたことから、河川内で流下中に分解、吸着等により減少している可能性があると考えられた。17 β -エストラジオール (LC/MS 法) については多摩川では河川内での流下に従い増加傾向を示した。一方、桂川では検出下限値未満の測定値が多く、当該河川内流下方向での変化については不明であった。

○ 魚類調査

平成 11 年度までに河川に生息する雄コイの一部で、血清中からビテロゲニン（雌性化の目安となる物質）が検出されることを確認した。

平成 12 年度は、主要 5 河川 10 地点において調査を実施した。その結果、一部の雄コイの血清中からビテロゲニンが検出された。ビテロゲニンの濃度範囲は、平成 10、11 年度とほぼ同様であった。ビテロゲニンの検出された雄コイの割合は、平成 10、11 年度に比べてやや低かったが全体的にはほぼ類似した傾向にあった。

雄コイ血清中のビテロゲニン濃度を変動させる要因としては、内分泌攪乱物質以外に生息場所の環境や個体ごとの生理的活性や成熟状況なども考えられることから、ビテロゲニン濃度の測定結果のみから調査地点の状況を評価することは困難であり、個別の地点での傾向を確認するための継続的な調査を実施し、併せて酵母を活用し、水環境中の女性ホルモン活性量を把握し、雄コイ血清中のビテロゲニン濃度との関係を確認する必要がある。